

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 reticolabili derivate da biomasse e filler cellulosici



Relatori

Dott.ssa Sara Dalle Vacche
Prof.ssa Roberta Maria Bongiovanni

Candidato

Alessandro Zarra

2023

Indice

1	Introduzione.....	3
1.1	Premessa.....	3
1.2	Le resine epossidiche	4
1.2.1	Sintesi di resine epossidiche.....	4
1.2.2	Reazioni di reticolazione di resine epossidiche.....	5
1.3	Resine epossidiche da biomasse.....	8
1.4	Filler cellulosici	20
1.5	Compositi da resine epossidiche biobased e cellulosa	23
2	Sezione sperimentale	28
2.1	Materiali	28
2.2	Preparazione di resine indurite e compositi	29
2.2.1	Preparazione di resine indurite	29
2.2.2	Preparazione di compositi	30
2.3	Caratterizzazione	30
2.3.1	Spettroscopia ad infrarossi FT-IR.....	30
2.3.2	Frazione insolubile	31
2.3.3	Prove gravimetriche di rigonfiamento in acqua	31
2.3.4	Prove di trazione.....	31
2.3.5	Calorimetria a scansione differenziale (DSC).....	32
2.3.6	Prova di stampa 3D.....	32
3	Risultati.....	34
3.1	Individuazione ciclo di indurimento e rapporto AH : E per la resina non rinforzata	34
3.1.1	Analisi spettroscopica e calcolo della conversione.....	34
3.1.2	Frazione insolubile	38
3.1.3	Prove gravimetriche di rigonfiamento in acqua	39
3.1.4	Prove di trazione.....	39
3.1.5	DSC.....	41
3.2	Compositi	42
3.2.1	Conversione	42
3.2.2	Frazione insolubile.....	43
3.2.3	Prove gravimetriche di rigonfiamento in acqua.....	43
3.2.4	Prove di trazione	44
3.2.5	Prova di stampa 3D	47
4	Conclusioni	49
	Lista dei simboli	51
	Bibliografia	53
	Appendice	58

1 Introduzione

1.1 Premessa

Le resine epossidiche sono polimeri termoindurenti caratterizzati da eccellente resistenza meccanica e tenacità; eccezionale resistenza agli agenti chimici, all'umidità ed alla corrosione; buone proprietà termiche, adesive ed elettriche; nessuna emissione di sostanze volatili, basso ritiro dopo l'indurimento e stabilità dimensionale: una combinazione unica di proprietà generalmente non riscontrabili in nessun altro materiale plastico (Pham and Marks, 2004). Per questo motivo le resine epossidiche sono molto utilizzate in vari settori e campi di applicazione come rivestimenti, adesivi, materiali per incapsulamento elettronico, materiali di imballaggio e compositi ad alte prestazioni, rappresentando l'8% delle resine termoindurenti utilizzate sul mercato (Baroncini et al., 2016). La maggior parte (circa il 90%) delle resine epossidiche attualmente in commercio, sono a base di bisfenolo A (BPA), il quale è dannoso per la salute umana ed inquinante. Per questo motivo si è sempre più spinti a sviluppare resine epossidiche con un minore impatto sulla salute delle persone e sull'ambiente. Una soluzione è l'utilizzo di materie prime rinnovabili (Let al., 2021), che, oltre ad essere vantaggiose dal punto di vista ambientale, sono poco costose (Baroncini et al., 2016). Tra queste è possibile utilizzare il cardanolo, ricavato dal guscio degli anacardi, un prodotto di scarto molto abbondante dell'industria alimentare. Nel seguente elaborato viene quindi presentato il lavoro di ricerca effettuato al fine di sviluppare compositi basati su un materiale polimerico in grado di rispondere a tali esigenze di sostenibilità e allo stesso tempo avere caratteristiche che lo rendano spendibile sul mercato. In particolar modo è stato individuato un ciclo di indurimento efficace nell'ottenimento di resine epossidiche a partire da una resina commerciale epossidica di tipo Novolac a base di cardanolo, la NC-547, prodotta da Cardolite Corporation. Le resine così ottenute sono state quindi caratterizzate andando a valutare il livello di reticolazione raggiunto, la resistenza all'acqua e le proprietà meccaniche. In aggiunta, poiché, come riscontrato anche in letteratura, le resine prodotte a partire da questa materia prima presentano proprietà meccaniche non competitive, sono stati ottenuti e caratterizzati dei compositi contenenti un rinforzo cellulosico per migliorarne le caratteristiche meccaniche ed identificare eventuali potenzialità o applicazioni nel campo delle resine per la stampa LDM (Liquid Deposition Modelling). Tale tecnica si basa su un sistema pneumatico in cui una pompa invia i materiali ceramici in pasta al braccio di deposizione. Con questa tecnologia, inoltre, si ha la possibilità di controllare con precisione il flusso del materiale e anche utilizzare la retrazione per interrompere la deposizione. La cellulosa è stata scelta come rinforzo poiché essa è molto reperibile in natura, ed è inoltre già stata utilizzata in studi trattanti compositi da resine a base di cardanolo e cellulosa (Dalle Vacche, Vitale and Bongiovanni, 2019).

Nel seguito di questo capitolo viene presentata un'introduzione generali alle resine epossidiche e ai filler cellulosici. Nei successivi due capitoli verrà illustrato il lavoro sperimentale, in particolare la parte relativa a materiali e metodi verrà illustrata nel secondo capitolo e la parte

relativa ai risultati e alla loro discussione nel capitolo tre. Infine nel quarto capitolo verranno illustrate le conclusioni.

1.2 Le resine epossidiche

1.2.1 Sintesi di resine epossidiche

Prendono il nome di epossidi o ossirani tutti gli eteri ciclici in cui l'ossigeno è uno degli atomi di un anello a tre termini. La formula di una molecola di un epossido è quindi del tipo $R_1R_2C(O)CR_3R_4$, i cui radicali possono essere, ad esempio, alchilici e arilici (Figura 1.1).



Figura 1.1: Struttura di un epossido, con il gruppo epossidico evidenziato in blu, tratta da Guenter Siemel, Robert Rieth, and Kenneth T. Rowbottom, 2000.

La maggior parte degli epossidi a basso peso molecolare sono gas o liquidi volatili molto infiammabili, incolore e poco polari, solubili anche in acqua (con la quale però reagiscono lentamente), oltre che nei comuni solventi organici eteri, idrocarburi o alogenati. La peculiarità di tale gruppo di sostanze è dovuta alla particolare struttura dell'anello e soprattutto alla sua tensione, nelle sue componenti angolare e torsionale. La prima dipende, infatti, dal fatto che gli angoli di legame siano a 60° , valore di gran lunga inferiore rispetto all'angolo tetraedrico ($109,5^\circ$). La seconda, invece, risulta essere inferiore a quella del ciclopropano a causa della minore quantità di atomi di idrogeno e conseguentemente del loro possibile eclissamento (spostamento fino alla minima distanza possibile tra loro), ma risulta comunque elevata. Tali tensioni possono provocare l'apertura dell'anello a causa di attacchi nucleofili ed elettrofili, conferendo agli epossidi una reattività molto elevata e schemi di sintesi molto differenti rispetto ad altri eteri (Greve, H.-H., 2000). Le resine epossidiche più rilevanti sul mercato vengono ottenute tramite un processo in due stadi: nel primo avviene la reazione di accoppiamento di composti contenenti almeno due atomi di idrogeno attivo con epichloridrina, e nel secondo una reazione di deidroalogenazione (Figura 1.2). Le resine epossidiche commerciali contengono catene dorsali alifatiche, cicloalifatiche o aromatiche e sono disponibili in un'ampia gamma di pesi molecolari differenti. Alcuni esempi di composti utilizzati per la sintesi di resine epossidiche sono polifenoli, mono e diammine, aminofenoli, immidi e ammidi eterocicliche, dioli e polioli alifatici e acidi grassi.

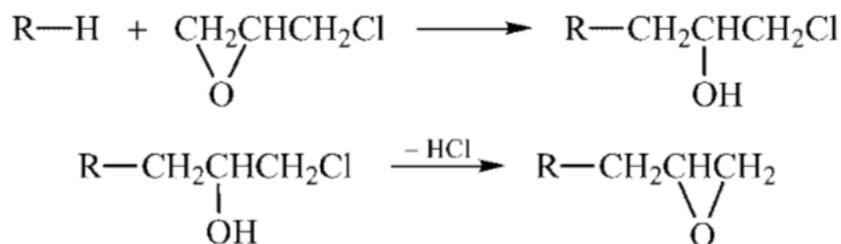


Figura 1.2: Reazione per l'ottenimento di una resina epossidica, tratta da Pham and Marks, 2004.

Per ottenere l'accoppiamento tra il precursore della resina epossidica e l'atomo di carbonio primario dell'epicloridrina è necessario un catalizzatore che ha il compito di aprire nucleofilamente l'anello. Un esempio di tale processo può essere quello che riguarda l'utilizzo del bisfenolo A (BPA) per l'ottenimento del diglicidil etere di bisfenolo A (DGEBA). L'utilizzo di NaOH come catalizzatore innesca nel modo precedentemente descritto una serie di meccanismi che permettono l'ottenimento della resina epossidica (Figura 1.3). In alternativa è possibile far avvenire separatamente la reazione di accoppiamento e la deidroclorurazione usando due catalizzatori differenti, come sali di ammonio quaternario e NaOH (Pham and Marks, 2004).

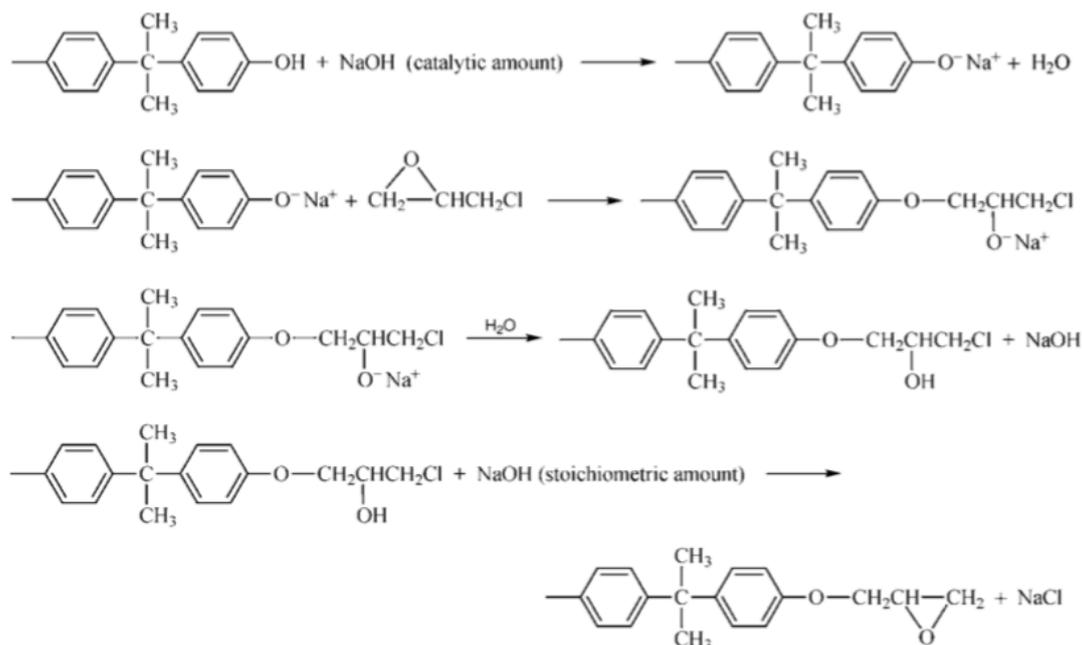


Figura 1.3: reazione per l'ottenimento di resina epossidica con soda caustica come catalizzatore, tratta da Pham and Marks, 2004.

In alternativa resine epossidiche a base di dieni alifatici o cicloalifatici sono prodotte mediante epossidazione diretta delle olefine da parte dei peracidi (Figura 1.4).

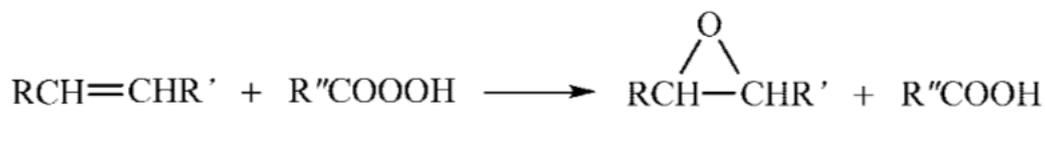


Figura 1.4 Epossidazione diretta di olefine da parte dei peracidi, tratta da Pham and Marks, 2004.

1.2.2. Reazioni di reticolazione di resine epossidiche

La reticolazione è un processo chimico durante il quale monomeri, oligomeri o catene polimeriche vanno incontro ad una reazione tramite la quale si formano legami forti, di tipo covalente o ionico, fra diverse catene a livello di gruppi funzionali reattivi (Alemán *et al.*, 2007). Le resine epossidiche possono essere reticolate in due maniere differenti: attraverso sistemi catalitici o attraverso agenti reticolanti polifunzionali, i quali collegano le molecole di

eossido fra loro. Gli agenti reticolanti polifunzionali più utilizzati per le resine epossidiche sono ammine (alifatiche, aromatiche e poliammine), acidi, anidridi, esteri di cianato, alogenuri metallici di Friedel-Crafts e alcoli. Le ammine sono composti organici contenenti azoto. Esse sono caratterizzate da un'elevata nucleofilia che le rende reattive a temperatura ambiente. Per questo motivo, come detto, le ammine ed i suoi derivati possono essere utilizzate per la polimerizzazione delle resine epossidiche come agenti indurenti (Baroncini *et al.*, 2016), con il fine di ridurre la fragilità intrinseca degli agenti epossidici (Chrysanthos, Galy and Pascault, 2011). In un processo di reticolazione di un epossido con un'ammina, La funzionalità dei derivati epossidici è definita dal suo numero di epossido, che è espresso come peso equivalente, che è il peso in grammi di reagente epossidico contenente una mole di gruppo epossidico, mentre la funzionalità dei derivati amminici è espressa come peso in grammi di indurente contenente una mole di gruppo N-H (g eq⁻¹) (Ngonnet, et al., 2017). Tra queste, ammine altamente reattive come dietilentriammina o trietilentetrammina possono indurire la resina già a temperatura ambiente mentre altre come le dimetil o dietilamminopropilammine vengono utilizzate poiché consentono una *pot-life* ragionevole (Figura 1.5).

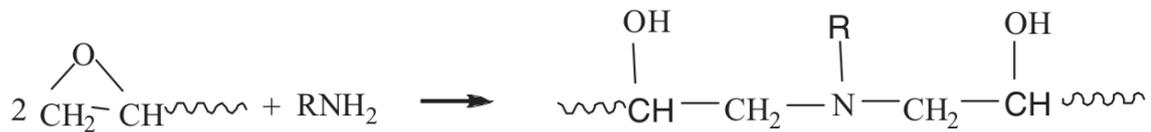


Figura 1.5 Polimerizzazione di una resina epossidica con ammina, tratta da Ray, 2011.

Anche le anidridi, come l'anidride ftalica, l'anidride esaidroftalica, l'anidride maleica e l'anidride pirometallica, possono essere utilizzate per la reticolazione degli epossidi e, rispetto agli acidi, rilasciando meno acqua, formano meno schiuma. Durante questo processo si forma un complesso ionico che apre un nuovo gruppo epossidico generando un altro ione che fa proseguire la reticolazione.

In aggiunta è possibile effettuare la reticolazione in presenza di catalizzatori, come ammine terziarie o fosfine, i sali di ammonio quaternario, fosfonio e derivati dell'imidazolo (Figura 1.6).

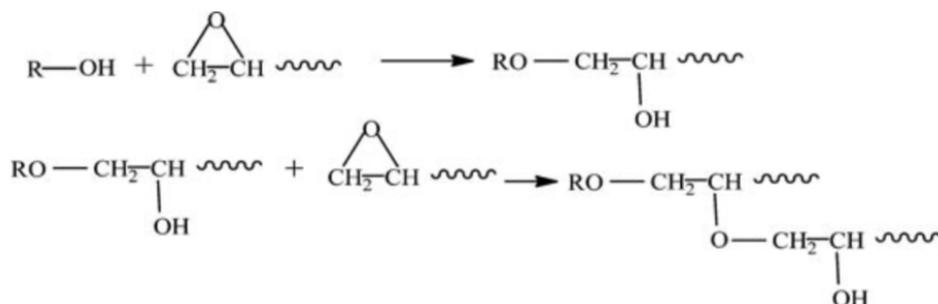


Figura 1.6: Reticolazione di un epossido con alcol ed ammina terziaria come catalizzatore, tratta da Ray, 2011.

Ci sono anche altri modi per reticolare gli epossidi, tramite l'utilizzo di agenti meno tradizionali, come ad esempio resine fenolo-formaldeide di tipo Novolac contenenti OH, NH₂, Cl come gruppi reattivi (Figura 1.7).

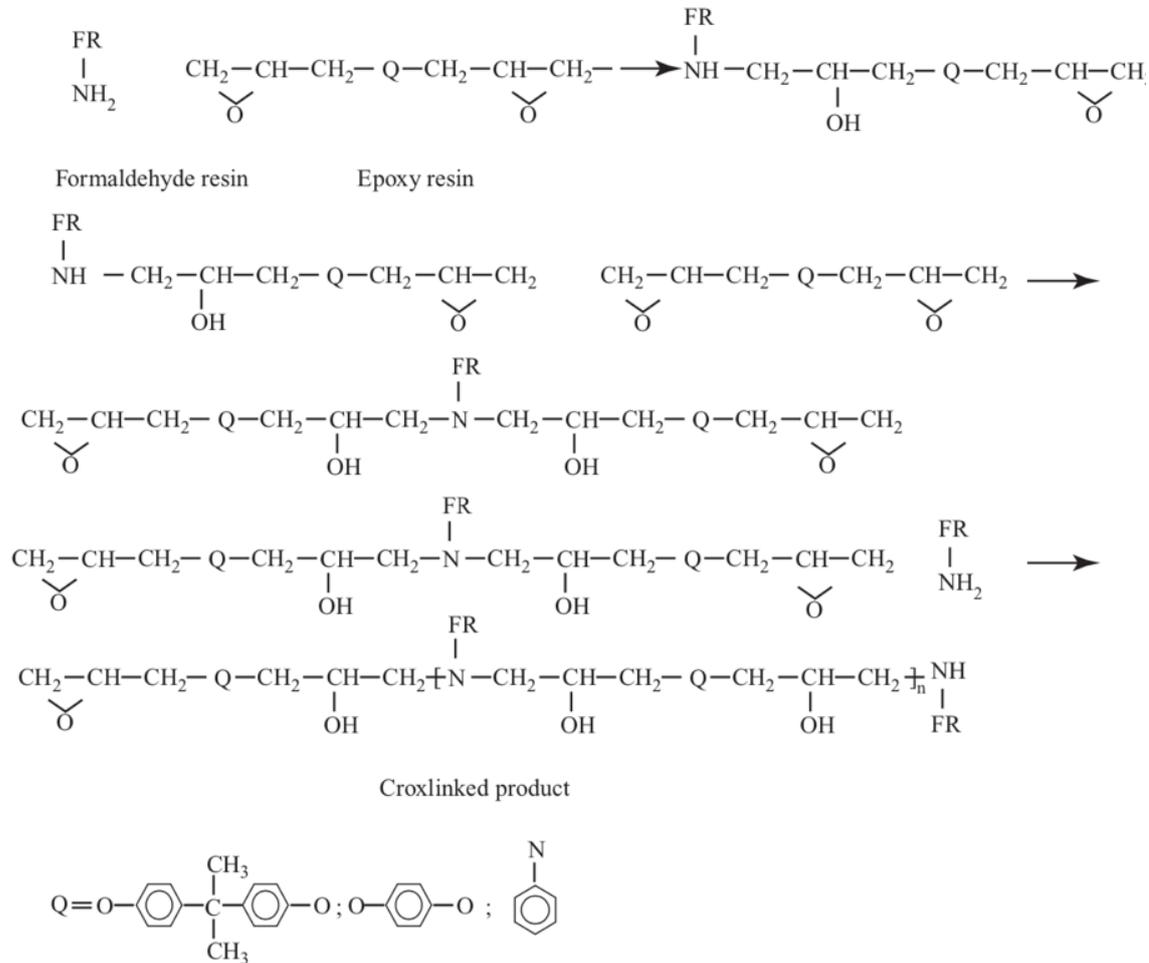


Figura 1.7: Resina fenolo-formaldeide utilizzata per la reticolazione di una resina epossidica, tratta da Ray, 2011.

Tale processo permette di ottenere prodotti dotati di migliore resistenza all'umidità, stabilità dimensionale e temperatura di transizione vetrosa più elevata (Ray, 2011). La scelta della resina e dell'agente indurente dipende dalle specifiche di processo, ad esempio la viscosità della resina prima dell'indurimento, e dalle proprietà richieste per la resina indurita, tra le quali ad esempio la temperatura di transizione vetrosa (T_g) e il modulo di Young (Ng, Couture, *et al.*, 2017). L'infiammabilità e la stabilità termica delle resine epossidiche dipendono dalla struttura chimica delle resine, dal tipo di indurente utilizzato e dalla densità di reticolazione dei prodotti finali. Ad esempio, è noto che le resine epossidiche aromatiche sono più stabili dal punto di vista termico rispetto a quelle alifatiche, per cui la presenza delle prime permette una maggiore stabilità. Inoltre, gli studi di Daykonov hanno mostrato che l'uso di indurenti monoamminici aromatici permette proprietà termiche migliori a parità di condizioni rispetto all'uso di diammine aromatiche (T. Dyakonov *et al.*, 1996). È possibile, infine, migliorare le proprietà termiche della resina tramite l'incorporazione di anelli aromatici nella rete epossidica, l'aggiunta di additivi ignifughi o la copolimerizzazione di resine epossidiche con ritardanti di fiamma reattivi (Ferdosian *et al.*, 2016).

1.3 Resine epossidiche da biomasse

Negli ultimi anni la ricerca nel campo delle resine epossidiche biobased sta permettendo di ottenere valide alternative rinnovabili al bisfenolo A. Le materie prime più utilizzate a questo scopo sono gli oli vegetali, il resveratrolo, il cardanolo, i tannini, la lignina, l'eugenolo, il guaiacolo, la vanillina e prodotti chimici furanici a base di zucchero.

Gli oli vegetali sono sostanze in forma liquida costituite da trigliceridi, a loro volta composti da glicerolo legato a tre acidi grassi. Le proprietà di ciascun olio dipenderanno proprio dai tre specifici acidi grassi che si legano al glicerolo e dall'eventuale presenza di gruppi funzionali legati ad essi. Alcuni esempi sono l'acido linoleico, l'acido linolenico e l'acido oleico presenti nell'olio di lino e l'acido ricinoleico, presente nell'olio di ricino, che si differenzia dall'acido oleico, per la presenza di un gruppo ossidrilico (Figura 1.8) (B. Matthaues and M. Ozcan, 2015).

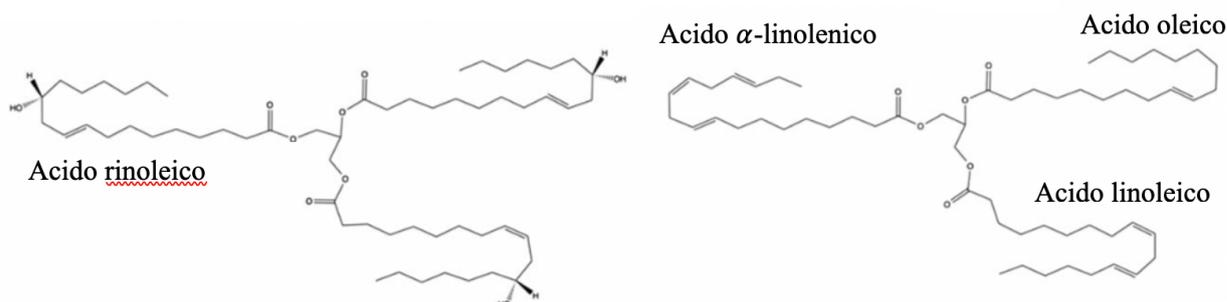


Figura 1.8: Struttura di oli vegetali in cui sono evidenziati gli acidi caratteristici, tratta da Baroncini et al., 2016.

La presenza e la concentrazione di tali acidi all'interno della struttura dell'olio dipendono dal tipo di pianta e dalle condizioni di crescita della stessa, influenzando alcune proprietà come la viscosità, la densità e la solubilità in acqua. In generale possiamo individuare in queste strutture un'abbondante presenza di doppi legami carbonio-carbonio, caratteristica fondamentale per rendere gli oli vegetali così vantaggiosi come materia prima per l'ottenimento di resine termoindurenti, essendo i doppi legami possibili inneschi per l'avvio di processi di polimerizzazione. Dunque, una prima distinzione che può essere fatta tra i vari oli vegetali è relativa al grado di insaturazione, indicato tramite il numero di iodio, ovvero la quantità consumata di iodio per aprire i doppi legami della molecola in esame. Essi si dividono in oli essiccati, aventi numero di iodio superiore a 150, oli semiessiccanti, aventi numero di iodio compreso tra 100 e 150 ed oli non essiccanti, aventi numero di iodio inferiore a 100. Tra i primi possiamo trovare gli oli di lino e tung, utilizzabili nella pittura e negli smalti, tra i secondi troviamo gli oli di soia, girasole e mais, utilizzabili nell'industria alimentare, mentre tra i terzi troviamo gli oli di ricino, palma e colza. Dell'intera quantità di oli vegetali prodotti, il 75% viene utilizzato come fonte alimentare, mentre solo il restante 25% viene utilizzato per applicazioni industriali. (N. Karak, 2012).

Per l'ottenimento di polimeri commerciali utilizzabili sul mercato, gli oli vegetali possono essere trattati in uno dei seguenti modi: attraverso la polimerizzazione diretta dei doppi legami presenti nell'acido grasso (L. M. de Espinosa and M. A. R. Meier, 2011), attraverso la trasformazione dei doppi legami in gruppi funzionali che possono poi essere polimerizzati o attraverso la trasformazione degli oli in acidi grassi semplici o digliceridi, che possono poi essere utilizzati come monomeri di base per sintesi di polimeri (A. Dotan, 2014). Nonostante i prodotti che si ottengono con le resine derivate da oli vegetali abbiano generalmente caratteristiche meccaniche peggiori dei competitori da fonti fossili, il prezzo molto basso e l'utilizzo di fonti rinnovabili li rende competitivi sul mercato.

L'olio vegetale maggiormente utilizzato nella sintesi di polimeri è l'olio di soia. L'olio di soia epossidato (ESO) è un prodotto disponibile in commercio e notevolmente promettente come sostituto dei polimeri a base di petrolio (Figura 1.9).

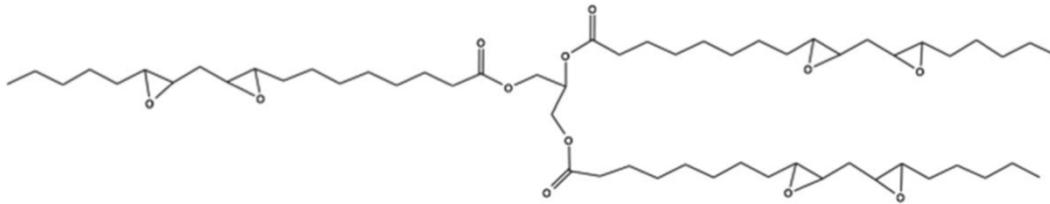


Figura 1.9: Struttura della linoleina, il maggior componente dell'olio di soia epossidato. Una volta epossidato, l'olio presenta dei gruppi epossidici al posto dei doppi legami presenti nella catena acida. Figura tratta da Baroncini et al., 2016.

Tale prodotto può essere combinato con diversi materiali indurenti e diluenti, rendendo possibile un'elevata personalizzazione delle proprietà specifiche dei polimeri così ottenuti. Ad esempio, in un lavoro del 2015 l'ESO è stato polimerizzato con semiesteri di maleato di resoli solubili in olio, p-butilfenolo terziario (p-TBP) o p-nonilfenolo (p-NP) al fine di produrre polimeri meccanicamente resistenti (J. G. Sung, Y. H. Li, and J. S. X. Sun, 2015). Tale resina è stata utilizzata anche nell'industria della carta. Essa, infatti, a seguito di una reazione catalizzata dall'eterato di dietil trifluoruro di boro diminuisce la permeabilità al vapore acqueo ed aumenta la resistenza termica della carta stessa. In aggiunta, è stata reticolata insieme ad un polimero biodegradabile, il policaprolattone (PCL), tramite polimerizzazione catalizzata da acido per creare compositi polimerici a memoria di forma. Un polimero a memoria di forma viene definito come un materiale avanzato che può tornare alla sua forma originale se indotto da un trigger esterno, come un cambiamento di temperatura o pH, e capace di sopportare elevati stress meccanici (pari a 12,3 MPa) (M. D. Hager *et al.*, 2015).

Anche l'olio di semi di lino viene spesso epossidato, ottenendo così l'olio di semi di lino epossidato (ELO), a causa della grande quantità di doppi legami disponibili sulle sue catene di acido linolenico (Figura 1.10).

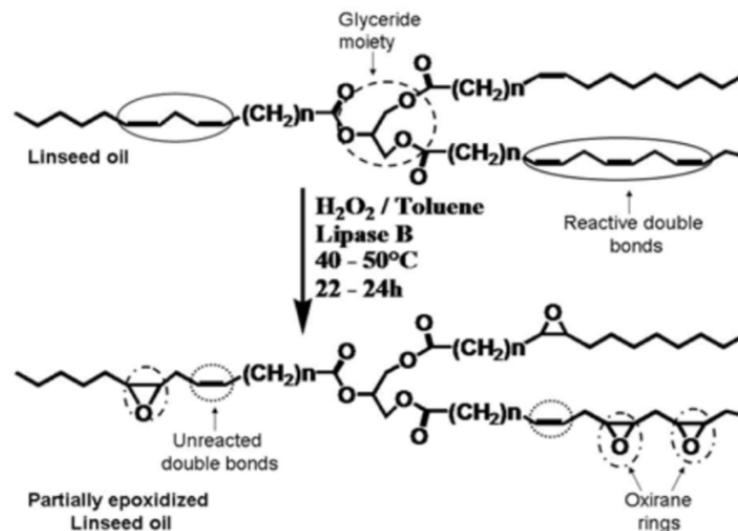


Figura 1.10: Reazione di epossidazione dell'olio di lino, tratta da Téllez, Viguera-Santiago and Hernández-López, 2009.

Per questo motivo tale materiale viene utilizzato principalmente per rendere più tenaci le matrici polimeriche. Per l'indurimento dell'ELO vengono spesso utilizzati agenti come gli acidi carbossilici e le anidridi, le quali permettono di ottenere reti altamente reticolate e quindi favorevoli all'uso in applicazioni industriali (Guermazi, N. *et al.*, 2014). Con l'utilizzo di tali agenti è possibile lo stampaggio a trasferimento di resina. (Cardona, F *et al.*, 2016). Ad esempio, un'ammide grassa amminata (AFA) è stata utilizzata come indurente nella reticolazione dell'olio di lino epossidato. Il processo permette l'ottenimento di un campione reticolato al 98%, caratterizzato da una densità maggiore rispetto ad altri epossidi biobased aventi simili applicazioni, come priammina-ELO e olio amminato-ELO, ed elevate prestazioni termomeccaniche (Stemmelen *et al.*, 2015).

Negli ultimi anni sono state effettuate numerose ricerche riguardanti il possibile utilizzo dell'olio di canola come sostanza chimica di base per le resine epossidiche da biomassa, ottenendo l'olio di canola epossidato (ECO). Nonostante la fase di ricerca sia ancora arretrata rispetto a quella degli oli vegetali precedentemente trattati, sono stati già effettuati diversi esperimenti con l'utilizzo di solfati come catalizzatori e anidride ftalica come agente indurente al fine di ottenere lubrificanti polimerici lineari (Somidi, A. K. R., Sharma, R. V., and Dalai, A. K., 2014). Da tali esperimenti sono state ottenute informazioni che potrebbero risultare utili anche per quanto riguarda ulteriori materie prime. Un esempio riguarda un materiale termindurente a base di ECO ed anidride ftalica (Omonov, T. S. and Curtis, J. M., 2014). In questo caso la T_g delle resine indurite non variava molto con la temperatura di indurimento, ma aumentava con l'aumentare della quantità di anidride ftalica; per tutti i polimeri in questo studio, il modulo di conservazione al di sotto della T_g era inversamente proporzionale alla quantità di anidride ftalica utilizzata. L'uso di una maggiore quantità di agente indurente provoca una maggiore reticolazione e conseguentemente una riduzione della mobilità segmentale da cui deriva un maggiore accumulo di energia nella regione gommosa. Nella regione vetrosa, invece, un maggiore accumulo di energia è stato esibito con un contenuto di anidride ftalica inferiore a causa del rilassamento locale del monomero epossidico non reagito, il quale può sostenere un maggiore accumulo di energia nella regione vetrosa. Al contrario delle proprietà termomeccaniche, la velocità di reazione è stata influenzata sia dall'aumento della temperatura,

sia dall'aumento del rapporto molare di anidride ftalica; in particolare è diventata maggiore all'aumentare di entrambe le variabili. Dalle informazioni ottenute da tali prove sperimentali è stato dedotto che i termoindurenti basati su ECO e anidride ftalica potrebbero rivelarsi industrialmente validi con specifiche proprietà termiche e meccaniche personalizzate in base alla temperatura di indurimento e alla quantità di agente indurente e che quindi l'olio di canola epossidato offre una strada per la ricerca futura nello sviluppo di resine da biomassa a basso costo (Omonov, T. S. and Curtis, J. M., 2014).

Un'ultima tipologia di olio vegetale che è stata utilizzata al fine di produrre polimeri tramite ottenimento di resine epossidiche è l'olio di Karanja (Figura 1.11). Esso è un olio non commestibile che può essere ottenuto dai semi dell'albero di Karanja, un vegetale che cresce lungo le coste e le rive dei fiumi dell'India, dello Sri Lanka e del Giappone (Kadam, A. *et al.*, 2015). Il motivo che ha spinto l'inizio delle ricerche riguardanti tale prodotto vegetale è il fatto che esso si trova in copiose quantità in quelle regioni.

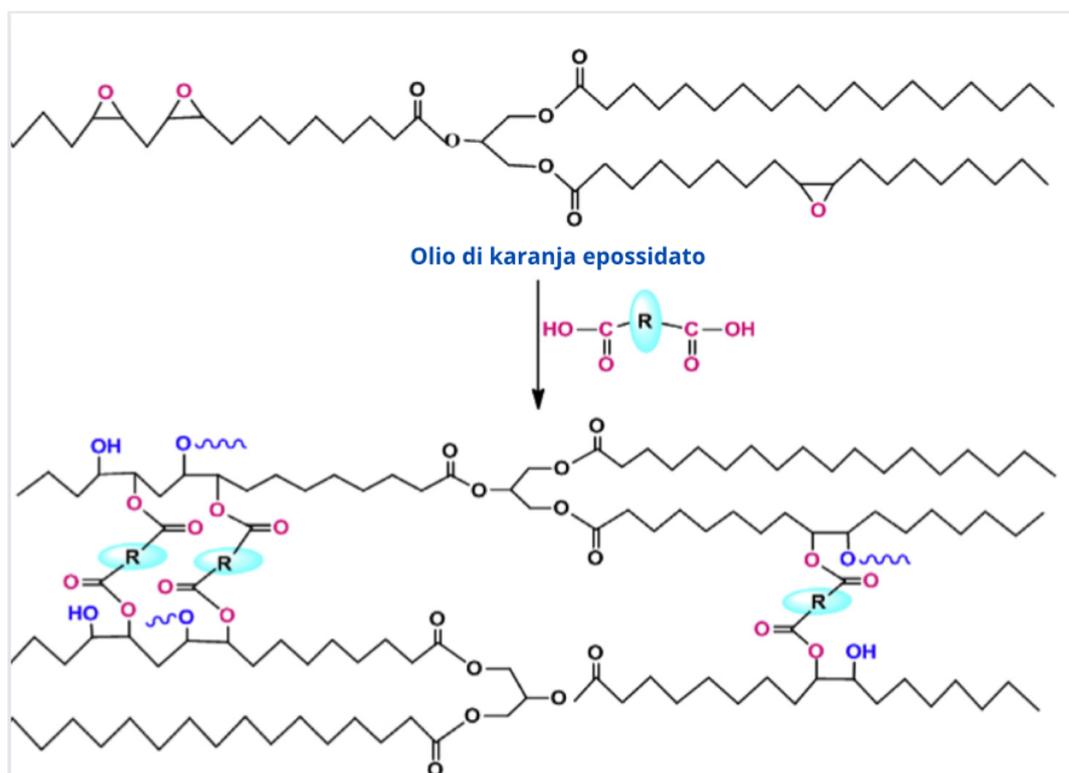


Figura 1.11: Schema sintetico della sintesi di un biopolimero da olio di karanja.

Nonostante la ricerca, al pari dell'olio di canola, non sia ancora in uno stadio notevolmente avanzato, buoni risultati sono stati ottenuti epossidando tale olio con acido solforico o, più efficacemente, con acidi perossiformico (Gorla, G. *et al.*, 2013). Tramite tale processo è stato possibile ottenere una resina epossidica avente capacità meccaniche tali per cui possa essere utilizzata per la lavorazione dei metalli e nel campo dei fluidi idraulici e come sostitutivo di laminati e rivestimenti di carta. Essa è inoltre dotata di una buona stabilità termica, superiore a quella delle resine non bio-based utilizzate negli stessi campi applicativi. Un ultimo ma fondamentale vantaggio dell'utilizzo di questa resina è che essa è un efficiente agente disinfestante per la sua attività larvicida nei confronti delle zanzare, che, soprattutto in zone come l'India, rappresentano un grande pericolo per la popolazione (Baroncini *et al.*, 2016).

Nonostante tutte queste possibilità nell'ambito della sintesi di polimeri, la problematica comune a tutti gli oli, ovvero le lunghe catene alifatiche e conseguentemente le non alte prestazioni dei reticoli polimerici, hanno spinto i ricercatori a trovare ulteriori materie prime per ottenere resine epossidiche biobased (Chrysanthos, Galy and Pascault, 2011).

I carboidrati o saccaridi sono delle molecole contenenti unicamente idrogeno, ossigeno e carbonio, i quali si legano tra loro formando una o più unità ripetitive aventi dai tre ai sette atomi di carbonio ed un gruppo carbonilico (aldeidico o chetonico). Essi sono la fonte primaria di energia per la maggior parte di piante e animali (Gurunathan, T., Mohanty, S., and Nayak, S. K., 2015) e, in base alla lunghezza della catena, possono essere divisi in: monosaccaridi, come il glucosio o il fruttosio, disaccaridi, cioè composti da due monosaccaridi condensati fra loro, come il saccarosio o il lattosio, oligosaccaridi, che sono combinazioni di fino a 10 monosaccaridi e polisaccaridi, catene lunghe e complesse di carboidrati, come cellulosa, amido ed emicellulosa (Dotan, A. *et al.*, 2014).

Da molti anni questa tipologia di molecole viene utilizzata per numerosi scopi che trascendono dal campo alimentare, ad esempio come biopolimeri adsorbenti nel trattamento di acque reflue e idrogeli. Oltre a questo, è stato scoperto che alcuni dei loro derivati, come ad esempio isosorbidi e furani, permettono di ottenere resine epossidiche polimerizzate in maniera efficiente e con ottime proprietà fisiche, utilizzabili in campo industriale come adesivi, rivestimenti e compositi.

Più specificamente, l'isosorbide è una molecola derivata dallo zucchero, quindi altamente disponibile, solubile in acqua e non tossica. Per ottenere l'isosorbide è necessario in primis ottenere il glucosio dall'amido, successivamente viene effettuata l'idrogenazione dello stesso e la disidratazione del sorbitolo (Fleche, G. and Huchette, M., 1986). La molecola così ottenuta sarà caratterizzata dalla possibilità di ottenere reti polimeriche rigide e stabili termicamente grazie alla sua struttura chimica (Figura 1.12). Per questo motivo si è pensato di utilizzare sorbitolo e isosorbide epossidati come co-reagenti epossidici in resine a base di cardanolo epossidato, ottenendo polimeri aventi caratteristiche meccaniche paragonabili ai materiali a base di bisfenolo A.

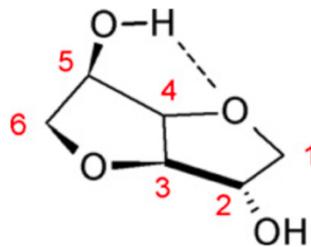


Figura 1.12: Struttura semplificata dell'isosorbide in cui vengono mostrati i legami a idrogeno intermolecolari, tratta da (Łukaszczyk, Janicki and Kaczmarek, 2011).

Ad esempio, è stato possibile ottenere una resina epossidica reticolata con l'utilizzo di diversi agenti indurenti, come anidride ftalica, anidride tetraidroftalica, trietilentetramina e isofofonodiamina. Le resine ottenute sono caratterizzate da proprietà meccaniche comparabili o addirittura migliori di quelle della resina commerciale a base di bisfenolo A (DGEBA), ma presentano un'elevata idrofilia, per cui non sono resistenti a mezzi acquosi acidi e basici. Tali caratteristiche la rendono una valida alternativa non tossica a tale materiale in assenza di acqua (Łukaszczyk, Janicki and Kaczmarek, 2011).

Le resine epossidiche a base di carboidrati possono essere indurite con ammine. Un esempio può essere la resina a base di isosorbide diglicidil etere (DGEDAS): in un recente studio sono stati confrontati tre diversi monomeri epossidici, bisfenolo A diglicidil etere (DGEBA), DGEDAS₀ (un liquido viscoso con un peso equivalente epossidico di 143 g/eq) e DGEDAS_n (un liquido viscoso con un peso equivalente epossidico di 184 g/eq) induriti con la stessa ammina cicloalifatica, l'isoforone diammina (IPD) (Figura 1.13) (Galy and Pascault, 2011). Il tempo di gelificazione è risultato molto più lento per DGEDAS_n rispetto a DGEDAS₀. Questo probabilmente accade perché in primo luogo la reazione epossido-ammina può essere catalizzata dai gruppi ossidrilici di questo oligomero, in secondo luogo la funzionalità di questo composto è probabilmente superiore a 2 a causa delle molecole ramificate. Tutti i polimeri, inoltre, si sono rivelati stabili termicamente a temperature inferiori ai 350 °C. Questi risultati suggeriscono che i precursori epossidici a base di isosorbide potrebbero essere buoni candidati per sostituire i prepolimeri epossidici a base di bisfenolo A. Nonostante ciò la difficoltà nell'utilizzo di tali materie prime è dovuta allo stoccaggio dei prepolimeri, poiché esso deve essere effettuato in condizioni asciutte, essendo questi composti igroscopici e quindi sensibili alla presenza di acqua che può deteriorare le proprietà dei reticoli polimerici (Galy and Pascault, 2011).

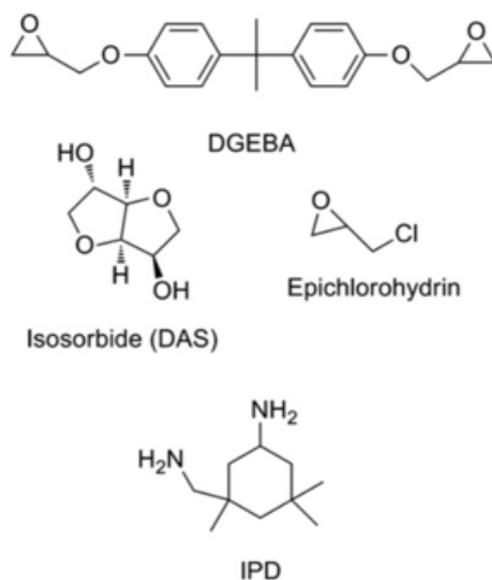


Figura 1.13: Strutture dei reagenti utilizzati nello studio di Chrysanthos, Galy and Pascault, 2011.

Ulteriori esperimenti sono stati effettuati su resine epossidiche a base di isosorbide in combinazione con indurenti isosorbide-diammina per creare resine polimerizzate completamente a base biologica. Le resine epossidiche completamente isosorbidiche avevano una buona resistenza alla trazione e all'impatto, ma risultavano essere poco resistenti durante le prove di rigonfiamento in acqua.

I risultati ottenuti non sono dunque al momento del tutto soddisfacenti, ma le interessanti proprietà meccaniche e termiche dei prodotti fanno presagire che sia possibile ottenere delle resine vantaggiose a base di isosorbide (Lorenzini, C. *et al.*, 2015).

Un'alternativa all'isosorbide sono i furani, composti organici eterociclici aromatici a cinque termini, contenenti un atomo di ossigeno. Per la loro struttura aromatica e per l'elevata disponibilità essi sono alternative favorevoli ai derivati del fenile per resine termoindurenti commerciali (Gandini, A., 2010). Le prime ricerche si sono focalizzate sull'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) e l'alcol furfurilico (FA), noti precursori dei polimeri biobased a base di furano, ottenuti a partire dal furfurolo (F) e dal 5-(idrossimetil)2,2-furfurolo (HMF), a loro volta ricavati da zuccheri o polisaccaridi pentosi ed esosi. La problematica nell'utilizzo di tali sostanze risiede nel fatto che questi precursori non hanno la capacità di essere reticolati efficacemente. Nonostante ciò, risultano comunque di interesse grazie alla capacità di agire come modificatori di rete in cui gli anelli furani diventano gruppi pendenti della rete polimerica. Risultati più soddisfacenti sono stati ottenuti con resine epossidiche multifunzionali a base di furanile, che hanno la capacità di formare reticoli termoindurenti per varie applicazioni. Ad esempio è stata effettuata una fotopolimerizzazione su due monomeri epossidici a base di furano, un diepossido di monofurano (2,5-bis[(2-ossiranilmetossi)metil]-furano (BOF)) e un diepossido di bis-furano, usando come fotoiniziatore un sale di trifenilsolfonio esafluoroantimonato, ottenendo degli adesivi (Hu, F. S. et al., 2014). Inoltre, per valutare quanto effettivamente tali sostanze possano sostituire i corrispettivi non ottenuti da fonti rinnovabili, sono state confrontate le proprietà delle resine epossidiche a base di furanile e delle loro controparti a base di fenile dopo essere state indurite con gli stessi agenti indurenti amminici. I risultati sono stati abbastanza soddisfacenti, poiché, per la presenza di gruppi carbossilici adiacenti all'anello furanico, i furani presentavano una migliore resistenza meccanica alla rottura, per quanto fossero meno flessibili (Deng, J. et al., 2015).

Un'altra categoria di composti naturali di interesse per la sintesi di polimeri è quella dei (poli)fenoli naturali. Essi sono generalmente grandi molecole contenenti strutture fenoliche multiple classificabili a seconda dell'origine, della funzione biologica o della struttura chimica. Una prima divisione può essere quella in flavonoidi e non flavonoidi (Tsao, R., 2010). I primi, sintetizzati dalle piante, sono composti da due anelli fenilici e un anello eterociclico, mentre i secondi hanno origine e struttura differenti e possono a loro volta essere divisi in fenoli semplici, acidi fenolici, tannini idrolizzabili e benzofenoni. Numerosi studi sono stati effettuati su tale classe di sostanze grazie alla loro capacità di conferire resistenza chimica e termica e stabilità strutturale alla rete polimerica. Tra questi suscitano particolare interesse tannini e cardanolo.

I tannini sono composti fenolici derivati dalle piante (Zhu, J. et al., 2015). Essi possono essere ricavati da diverse fonti biodegradabili, in maggioranza da cortecce degli alberi, ma possono essere estratti anche da altre biomasse, come noci, foglie e alcuni fiori come la mimosa. Nonostante la maggiore reattività dei primi, entrambi possono essere utilizzati per la preparazione di monomeri epossidici. Tra i possibili derivati di tali sostanze, uno di quelli di maggiore interesse è la catechina, ricavata dal tè verde. La catechina può essere estratta in due modi, tramite essiccazione a caldo e liofilizzazione (Benyahya, S. et al., 2014) e può essere successivamente epossidata.

La catechina epossidata è stata, ad esempio, polimerizzata utilizzando lignina solubile in metanolo estratta dall'eucalipto come agente indurente naturale. Sono state ottenute resine caratterizzate da una buona stabilità termica con resistenza termica di circa 169° C, simile a quella di resine a base di BPA polimerizzate con lignina (Basnet, S. et al., 2015) e temperatura di transizione vetrosa elevata, pari a 178° C, che mostra il potenziale per l'uso in applicazioni avanzate, oltre ad avere proprietà meccaniche confrontabili con resine ottenute in maniera simile a partire dal BPA. La resina epossidica derivata dalla catechina liofilizzata ha inoltre mostrato una stabilità termica superiore rispetto a quella derivata da catechina essiccata a caldo,

indicando che il metodo di estrazione è un aspetto importante per ulteriori indagini sui polimeri avanzati a base di catechina.

Il cardanolo è un composto estratto dall'olio del guscio di anacardo (CNSL) (Darroman, E. *et al.*, 2015). Essendo quest'ultimo un prodotto di scarto non commestibile derivato da un alimento abbondantemente prodotto, si stimano infatti circa 2,7 milioni di tonnellate di anacardi con guscio consumati nel 2014, il cardanolo è un composto da fonte rinnovabile molto abbondante e, conseguentemente, è sempre stato di elevato interesse nell'industria dei polimeri, in particolar modo nei poliuretani, come le resine Novolac e nelle resine epossidiche, comprese le resine epossidiche a base biologica (Taiwo, E. A. and Patel, V., 2015). La struttura del cardanolo, un liquido di colore giallo, è una miscela di alchilfenoli con vari gradi di insaturazione (Figura 1.14). I primi tentativi di produzione di resine epossidiche a partire dal cardanolo hanno portato a prodotti con basse proprietà termomeccaniche, avendo i prodotti una T_g inferiore a 50°C e densità di reticolazione circa cinque volte inferiori rispetto alle resine DGEBA indurite nelle stesse condizioni (Jaillet, F. *et al.*, 2014). Un altro esempio di resina epossidica biobased indurita con ammina può essere quella a base di cardanolo epossidato (NC514) indurita con diciandiamide (DICY) che permette di ottenere un materiale adatto come rivestimento per il vetro a contatto con gli alimenti. Tale ammina è stata scelta essendo una delle poche ammine polifunzionali non tossiche, nonostante il fatto che tale sostanza agisca sia come catalizzatore sia come agente indurente, rispettivamente attraverso reazioni di omopolimerizzazione e poliaddizione, rendendo il processo di complessa compressione e la sua processabilità molto delicata. Tale ammina è inoltre insolubile in molte sostanze, inclusi gli epossidi, rendendo il prodotto molto stabile termicamente: questo è un vantaggio per la stabilità delle formulazioni, ma uno svantaggio per la reattività. I test effettuati hanno dimostrato le potenzialità di rivestimenti per contatto con alimenti ottenuti dalla resina epossidica biobased a base di cardanolo epossidato (NC-514) indurita con diciandiamide (DICY) (Ng, Bonnet, *et al.*, 2017).

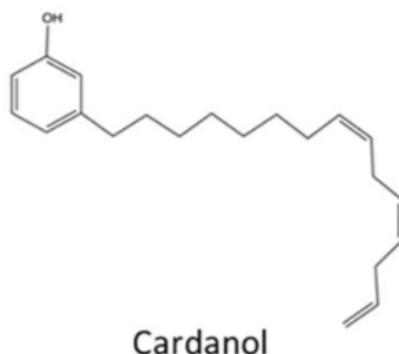


Figura 1.14: Struttura del cardanolo, tratta da Baroncini *et al.*, 2016.

Infine, con il termine di resina naturale viene indicato il liquido viscoso che viene prodotto dalle piante in speciali celle di resina e secreto attraverso la corteccia, i fiori e le gemme. È composta da terpeni, composti dall'odore forte, caratterizzati dalla presenza di una o più unità isopreniche ed eventualmente di acidi resinici (Breitmaier, E., 2006). Tali terpeni, da sempre utilizzati in campo alimentare e cosmetico per il loro forte odore e sapore, vengono classificati in base al numero di unità isopreniche in emiterpeni (un singolo isoprene), monoterpeni (due isopreni), sesquiterpeni (tre isopreni), diterpeni (quattro isopreni), etc., oppure in base alla struttura: monoterpeni aciclici, monoterpeni monociclici, monoterpeni biciclici... A partire da queste

sostanze è possibile ottenere molti derivati che vengono impiegati in varie applicazioni industriali. Tra questi particolare interesse è stato riscontrato dall'estere terpene-maleico (TME), sintetizzato dalla trementina e utilizzabile per preparare rivestimenti compositi con poliuretano caratterizzati da trasparenza, flessibilità, una buona stabilità termica e buone proprietà antivegetative, che rendono tali prodotti una potenziale alternativa ai rivestimenti attuali (Wu, G. M. *et al.*, 2015). Sono stati effettuati anche dei tentativi per l'ottenimento di compositi competitivi sul mercato su resine epossidiche a base di una dispersione acquosa di TME (WTME), ma i reticoli polimerici ottenuti non hanno proprietà meccaniche adeguatamente comparabili a quelle delle resine epossidiche a base di BPA. Al contrario particolarmente interessante è l'utilizzo di nanowhisker di cellulosa (CNW) da incorporare con i WTME per realizzare nanocompositi termoindurenti polimerizzati con un agente indurente amminico alifatico idrofilo. Tali prodotti si sono rivelati, infatti, molto stabili e resistenti dal punto di vista meccanico (Wu, G. M. *et al.*, 2015).

Anche il D-limonene, un terpene stabile utilizzato nelle industrie di fragranze e rivestimenti, può essere utilizzato nell'industria bio-polimerica: sono state sintetizzate resine epossidiche a base di D-limonene/naftolo indurite con dicianodiammide come sostituto biologico delle resine DGEBA convenzionali, mostrando una maggiore resistenza a temperature elevate con una riduzione nella perdita di peso in aria (Delancey, J. M. *et al.*, 2011).

Un'altra fonte naturale per resine epossidiche è la colofonia, un'abbondante risorsa naturale derivata da pini e conifere o ricavata dagli scarti delle industrie della cellulosa e della carta. Dal punto di vista chimico essa è una miscela complessa di acidi di colofonia ad alto peso molecolare e alcuni composti neutri. Tale sostanza è da sempre stata utilizzata in campo industriale per produrre saponi, inchiostri, rivestimenti e adesivi e, una volta individuata nella sua struttura la presenza dell'anello fenantrenico rigido e i suoi risvolti vantaggiosi nell'ambito della reticolazione, c'è stato un recente interesse nell'uso della colofonia e dei suoi derivati come materia prima per prodotti chimici e polimeri. Ad esempio i derivati della colofonia sono stati epossidati e quindi polimerizzati con un reticolante a base di rosina per produrre polimeri con proprietà paragonabili a quelle delle resine DGEBA commerciali, mentre la colofonia stessa è stata utilizzata come coadditivo per DGEBA per migliorarne le proprietà termiche (Mantzaridis, C. *et al.*, 2013).

Anche la gomma naturale può essere utilizzata come fonte naturale per resine bio-based. Essa viene raccolta dall'albero della gomma brasiliano, che è originario del Sud America, ma viene ora coltivato anche in luoghi come il sud-est asiatico e l'Africa (Mooibroek, H. and Cornish, K., 2000) Essa è già molto utilizzata, ad esempio, per cementi, adesivi, pneumatici e isolanti. Per quanto riguarda la gomma epossidata, essa è utilizzata per l'ottenimento di polimeri biobased, compositi polimerici, come modificanti per le resine epossidiche e come rinforzante in nanocompositi epossidici. Ad esempio la gomma naturale epossidata (ENR) è stata esaminata come modificante di resine epossidiche a base di BPA al fine di migliorare la stabilità termica della resina stessa, mentre la gomma naturale epossidata liquida (LENR) è stata utilizzata come tenacizzante della matrice di compositi epossidici rinforzati con fibre per migliorarne le proprietà meccaniche (Baroncini *et al.*, 2016), (Greve, H.-H., 2000), (Hamzah, R. *et al.*, 2012).

La lignina è la più grande fonte rinnovabile di composti aromatici sulla terra, costituendo dal 15 al 40% del peso secco delle piante terrestri. È stata quindi considerata uno dei sostituti più interessanti del BPA. Le difficoltà relative a questa materia prima sono però la complessa struttura chimica e composizione della stessa, la bassa reattività e la scarsa solubilità in solventi,

per cui l'impiego di tale sostanza è stato fortemente limitato e viene ancora oggi considerata principalmente come rifiuto o utilizzata come combustibile a basso costo (Terry and Taylor, 2021). Per ovviare a tali problematiche vengono utilizzate tecniche di bioingegneria per recuperare e trasformare chimicamente la lignina in condizioni di bioraffineria in modo che la lignina isolata possa essere utilizzata in prodotti di alto valore, come polimeri e schiume. I processi utilizzati sono diversi fra loro e possono produrre risultati molto differenti. Per esempio il processo Kraft prevede il trattamento dei trucioli di legno con idrossido di sodio e solfuro di sodio che rompe i legami tra la lignina e la cellulosa, mentre il processo Organosolv utilizza un solvente organico per separare la lignina ed è un metodo che risulta meno inquinante (Torre, J. *et al.*, 2013). Entrambi i processi permettono di ottenere a seguito di ulteriori trattamenti prodotti di alto valore come bitume, carbone attivo, fibre di carbonio, derivati fenolici, fenoli, resine e vanillina (Smolarski, N., 2012). Trattando nello specifico le resine epossidiche da lignina, una prima tipologia è quella ottenuta utilizzando lignina derivata dalla biomassa sia come materia prima per l'ottenimento della resina da indurire, sia come agente indurente per creare polimeri quasi completamente a base di lignina, ottenendo un polimero con caratteristiche meccaniche e termiche leggermente inferiori, ma comunque simili a quelle DGEBA indurito con lo stesso agente (Asada, C. *et al.*, 2015). Un'altra possibilità è utilizzare derivati della lignina disponibili a livello industriale, come la vanillina. Da essa, infatti, è possibile ricavare il metossiidrochinone, che epossidato, oligomerizzato e reticolato con un agente diamminico IPDA ha dato luogo a un termoindurente epossidico caratterizzato da ottime proprietà termiche, ma proprietà meccaniche non ottimali (Fache, M. *et al.*, 2015). Con la vanillina è stato inoltre possibile ottenere compositi vitrimerici epossidici induriti con isoforonediammina e rinforzati con due strati di fibre di carbonio (CF). Essi mostrano una resistenza alla trazione ed un modulo di Young più elevati rispetto a quelli del bisfenolo A epossidico (E51)/CF e altri compositi vitrimerici epossidici/CF. Tutti i vitrimeri epossidici ottenuti sono, inoltre, facilmente degradabili a temperatura ambiente in soluzione acida. La morfologia superficiale e la struttura chimica del CF non vengono alterate dopo la degradazione. È importante sottolineare che i vitrimeri epossidici a base di vanillina completamente riciclabili sono ottenuti mediante reazione di scambio di immina; è stato quindi dimostrato che i vitrimeri epossidici a base di vanillina sono desiderabili per lo sviluppo di materiali funzionali a base di lignina (Wang *et al.*, 2022). Altre resine epossidiche a base di lignina sono state ottenute utilizzando due diversi agenti di polimerizzazione, il 4,4-diaminodifenilmetano (DDM) e la dietilenetriamina (DETA), i quali influenzano notevolmente sia il processo di produzione, sia la resa finale. Ad esempio l'ammina aromatica è quella più vantaggiosa poiché ha un'attività migliore dell'ammina alifatica in questi sistemi di resina derivati dalla lignina, mentre le resine a base di lignina polimerizzate con DDM hanno mostrato temperature nelle quali si assisteva alla massima velocità di decomposizione più elevate rispetto a quelle polimerizzate con DETA. Infine il diidroeuigenolo (DHE) ricavato dalla lignina ed epossidato, è stato utilizzato per l'ottenimento di nanocompositi epossidici (Ferdosian, F. *et al.*, 2015).

Oltre ad alcuni già citati, è possibile ottenere indurenti per resine epossidiche a partire da altre fonti biologiche. Ad esempio gli acidi carbossilici, comuni agenti indurenti per resine epossidiche solitamente derivati da materie prime petrolchimiche (Ding, C. and Matharu, A. S., 2014), possono essere ricavati anche da fonti naturali come succhi di frutta o acidi grassi al fine di ottenere acido citrico, acido malico, acido tartarico, acido malonico, acido ossalico e acido glutarico, mantenendo caratteristiche competitive sul mercato (Ma, S. Q. and Webster, D. C., 2015). Anche gli oli vegetali possono essere utilizzati come fonti naturali per preparare agenti indurenti acidi. Ad esempio l'olio di soia è stato utilizzato per ricavare un poliacido, usato a sua volta come indurente per resine epossidiche a base di lignina (Qin, J. L., Wolcott, M., and

Zhang, J. W., 2014), (Jaillet, F. *et al.*, 2014). Al contrario gli agenti indurenti a base di anidride, ricavate da terpeni, generalmente richiedono condizioni particolarmente severe per l'indurimento, ma sono ottimi per le applicazioni elettriche in combinazione con, ad esempio, l'olio di soia epossidato (Hara, O., no date). Tra i fenoli e i polifenoli, invece, le sostanze più utilizzate come fonte biologica sono l'acido tannico ed il cardanolo. Il primo, è stato studiato per l'uso come agente indurente a base biologica con resine epossidiche a base di polioli alifatici naturali glicerolo e sorbitolo, olio di soia epossidato, il secondo viene prima convertito in fenalcamina e successivamente usato nell'indurimento delle resine DGEBA.

Un riassunto di quanto illustrato in questo paragrafo è presentato nella tabella 1.1

Tabella 1.1: Una guida illustrativa alle resine epossidiche a base biologica o ottenute con agenti polimerizzanti biologici trattati insieme alle potenziali applicazioni delle resine epossidiche polimerizzate.

Resina epossidica	Agenti indurenti, iniziatori e acceleratori	Potenziali applicazioni	Riferimenti
olio di semi di soia epossidato	Benzilsolfonio esafluoroantimonato , trifluoruro di boro dietil etere, agente a base di terpeni anidridi (TPAn), acido tannico	Polimeri a memoria di forma , carta resistente all'acqua, biocompositi	(Tsujiimoto, T., Takayama, T., and Uyama, H., 2015), (Miao, S. D. <i>et al.</i> , 2015), (T. Takahashi <i>et al.</i> , 2008), (M. Shibata, N. Teramoto, and K. J. Makino, 2011)
olio di lino epossidato	-anidride ftalica -benzofenone - dianidride tetracarbossilica	Compositi, adesivi e laminati	(Pin, J. M., Sbirrazzuoli, N, and Mija, A., 2015)
olio di canola epossidato	Anidride ftalica	Compositi con cellulosa e pannelli di fibra	(Omonov, T. S. and Curtis, J. M., 2014)
olio di karana epossidato	- Acido citrico - Acido tartarico	Carta patinata/laminazione e larvicidi per zanzare	(Kadam, A. <i>et al.</i> , 2015)
Isosorbide diepossidico (DGEDAS)	Sale aril iodonio (I250)	Rivestimenti fotoreticolati	(Lorenzini, C. <i>et al.</i> , 2015)
Diglicidil eteri di isosorbide (DGEI)	Isosorbide diammina indurente (ISODA)	Resine epossidiche per il packaging alimentare	(Hong, J. <i>et al.</i> , 2014)
Furano diepossidico di 2,5- bis(idrossimetil)-furano (BHMF)	- IRGACURE 250 - sale trifenilfosfonio esafluoroantimonato	Adesivi	(Cho, J. K. <i>et al.</i> , 2013)
Furano diepossidico di 2,5- bis[(2-ossiranilmetossi)-metil]-furano (BOF)	- metilene -bicicloesanamina (PACM) - Dietil toluene diammina (EPICURE W)	compositi polimerici, materiali isolanti, rivestimenti e adesivi	(Hu, F. S. <i>et al.</i> , 2014)
Catechina epossidica	- Lignina solubile in metanolo - Isoforone diammina (IPD)	Sostituzioni DGEBA in rivestimenti, laminati, adesivi, pavimenti, pavimentazioni, compositi, elettronica	(Basnet, S. <i>et al.</i> , 2015), (Benyahya, S. <i>et al.</i> , 2014)
Cardanolo epossidato	- IPD - Jeffammine D400 diammina - Jeffammine T403	Rivestimenti	(Darroman, E. <i>et al.</i> , 2015), (Jaillet, F. <i>et al.</i> , 2014)

Estere terpene-maleico (TME)	esametilene diisocianato (HDI)	Poliuretano a base acquosa, resina epossidica, rivestimenti compositi	(Wu, G. M. <i>et al.</i> , 2014)
Glicidil etere di limonene. naftolformaldeide alchilata	- Dicianodiammide - Bisfenolo A -formaldeide	Sostituzioni DGEBA nell'elettronica	(Xu, K. <i>et al.</i> , 2004)
Derivati di colofonia epossidica (tetra- glicidil dimaleopi- marylchetone) (TGK)	- reticolante a base di colofonia	Sostituzioni per BPA nei rivestimenti	(El-Ghazawy, R. A. <i>et al.</i> , 2015)
liquido di gomma naturale epossidato (LENR)	Epikure d230	Fibra rinforzata, compositi epossidici nell'automotive	(Muhammad, Y. H. <i>et al.</i> , 2015)
derivati epossidici da cedro, eucalipto e bambù	- Polimerizzazione a base di lignina come agente - Stagionatura commerciale agente TD2131	Elettronica	(Asada, C. <i>et al.</i> , 2015)
Versioni epossidiche di lignina depolimerizzata organosolv (DOL) e lignina depolimerizzata (DKL)	- Diamminodifenile metano (DDM) - Dietilentriammina	Adesivi, compositi, rivestimenti e elettronica	(Ferdosian, F. <i>et al.</i> , 2015)
2,5-bis[(2-ossiranil-metossi)metil]- furano (BOF)	- Metilendifurfurilammina (DFDA) - etilidendifurfirilammina (CH3- DFDA)	Rivestimenti, adesivi e compositi	(F. S. Hu <i>et al.</i> , 2015)
DGMHQ (diglycidyl ether of methoxyhydroquinone) a base di vanillina	- Bis(furfurilammina)-A	industria nautica, automobile o industria alimentare	(Fache, M. <i>et al.</i> , 2015)
Saccarosio epossidato soiato (ESS)	Acidi biobased (acido citrico, acido malico, tartarico acido, acido malonico, ossalico e glutarico acido)	Rivestimenti e film	(Ma, S. Q. and Webster, D. C., 2015)
DGEBA	- Indurente poliacido derivato dall'olio di soia , fenalcammia derivata dal cardanolo (PKA)	Rivestimenti e legature , leganti, vernici	(Jaillet, F. <i>et al.</i> , 2013), (R. Panda <i>et al.</i> , 2015)

1.4 Filler cellulosici

La struttura della maggior parte degli organismi pluricellulari vegetali, come piante verdi ed alghe, e degli oomiceti, è composta da cellulosa ed emicellulosa legate insieme tramite la lignina. tra queste sostanze, quella più presente è la cellulosa, che risulta essere, infatti, il polimero organico più abbondante in natura. La cellulosa ha una formula generale $(C_6H_{10}O_5)_n$, e può esistere nelle sue forme derivate, vale a dire rayon, acetato di cellulosa, nitrato di cellulosa ed etilcellulosa (Alejandro Rodríguez Pascual and María E. Eugenio Martín, 2019). Analizzando la sua struttura, la cellulosa è un polimero aventi parti amorfe e cristalline, composto da unità di anidroglucosio (AUG). Il rapporto tra i volumi delle parti amorfe e cristalline varia a seconda dell'organismo vegetale da cui la cellulosa è stata estratta. Ogni unità

contiene un gruppo funzionale primario e due secondari. Le catene composte da AUG sono legate fra loro tramite legami covalenti molto forti, formando una struttura cristallina che prende il nome di fibrilla elementare ed ostacolando la rotazione delle catene. Tali fibrille si legano fra loro in maniera più o meno ordinata, andando a formare delle zone cristalline e delle zone amorse. La presenza in proporzione di zone amorse o cristalline sarà fondamentale al fine di stabilire le proprietà meccaniche della cellulosa che risulterà, infatti, maggiormente flessibile in caso di maggioranza delle prime. Dall'analisi a raggi X sono state individuate quattro forme polimorfiche (Figura 1.15), composte da catene di cellulosa parallele legate fra loro (Hanieh Kargarzadeh *et al.*, 2017).

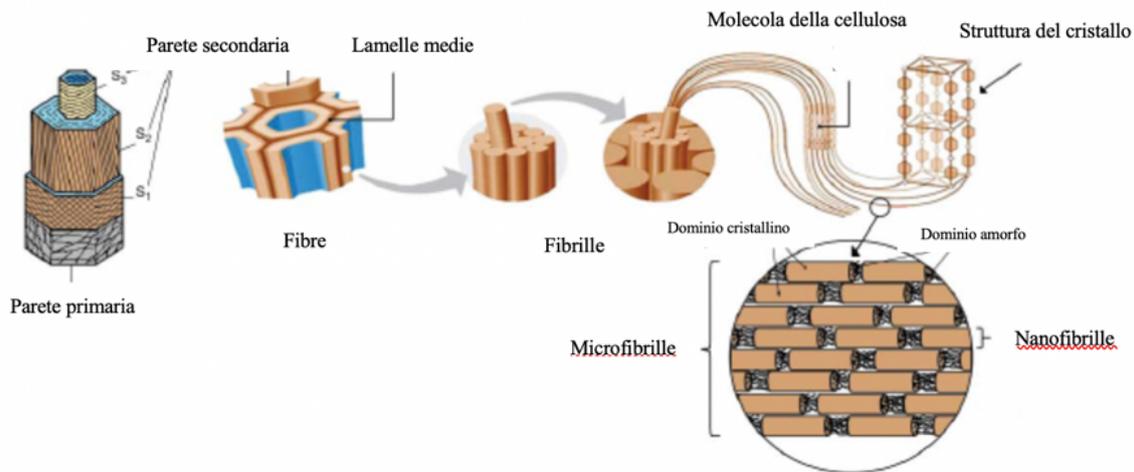


Figura 1.15: Modello della parete della cellula di fibra cellulosa, tratta da Hanieh Kargarzadeh *et al.*, 2017.

La cellulosa si può isolare da una varietà di fonti, tra le quali possiamo trovare piante come cotone, canapa, iuta, bagassa di canna da zucchero, paglia di riso, guscio di arachidi e gambo di sorgo (Alejandro Rodríguez Pascual and María E. Eugenio Martín, 2019), invertebrati marini come i tunicati, alghe verdi, rosse, grigie e rosse, e batteri che la producono durante il metabolismo primario (Hanieh Kargarzadeh *et al.*, 2017). La cellulosa viene storicamente utilizzata principalmente nell'industria nella carta e del cartone, ma negli ultimi decenni è stata impiegata anche in altri settori come l'industria farmaceutica, sotto forma di filler, la produzione di biopolimeri, l'industria alimentare e la produzione di biocarburanti (Alejandro Rodríguez Pascual and María E. Eugenio Martín, 2019). La cellulosa, a seguito della sua estrazione e del conseguente isolamento può essere utilizzata, ad esempio, come rivestimento per forme di dosaggio solide comprese pillole, compresse, granuli, pellet, microcapsule e sferule che possono essere rivestite, di solito con l'obiettivo di proteggere il farmaco da fattori ambientali avversi come umidità, ossigeno, degradazione enzimatica o acida e per facilitare i sistemi di somministrazione di farmaci con meccanismi di rilascio alterati come rilascio ritardato, rilascio prolungato, rilascio graduale, rilascio pulsatile e rilascio prolungato. La nanocellulosa (Figura 1.16), ricavata ad esempio dal *gluconacetobacter xylinus*, caratterizzata da un'affinità molto elevata con l'acqua e conseguentemente da proprietà simili a quelle degli idrogel, può essere utilizzata per contribuire alla formazione di nuovi tessuti funzionali per scopi medici fornendo il microambiente.

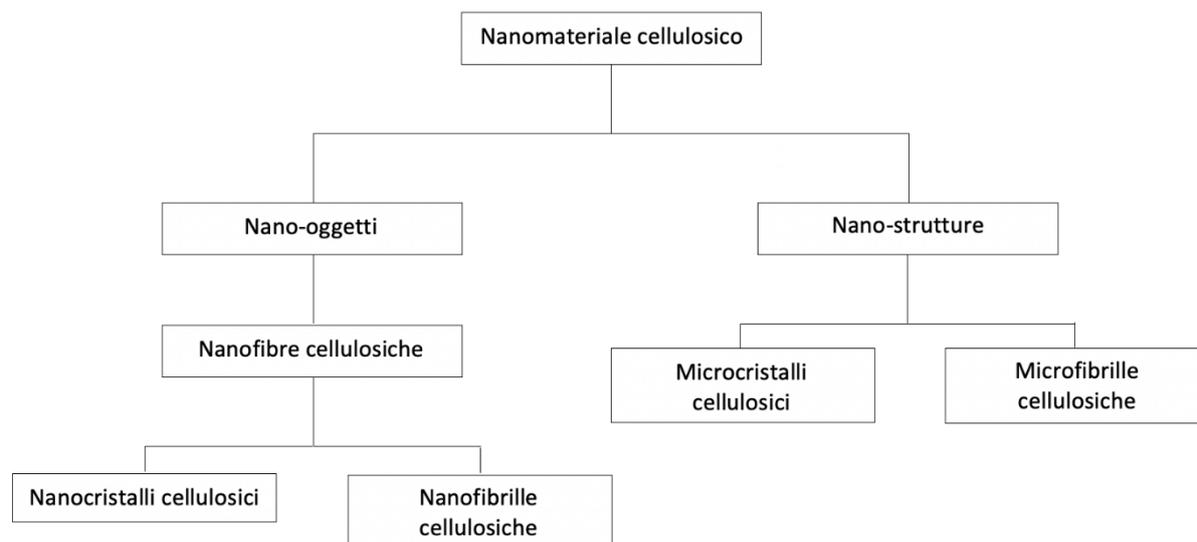


Figura 1.16 : Nanomateriali cellulosici, tratta da Hanieh Kargarzadeh et al., 2017.

La nanocellulosa ha anche importanti applicazioni nell'ambito biomedico, potendo essere utilizzata per l'ottenimento di impianti cardiovascolari artificiali con una bassa tendenza a trombosi ed occlusioni o per la riparazioni di ossa e del tessuto connettivo. Tra le varie nanocellulose possiamo individuare diverse tipologia in base alla dimensione. Prima di ottenere i vari tipi di nanocellulosa, la cellulosa può essere pretrattata, tramite alcuni processi come il pulping, il bleaching, il trattamento alcalino-acido-alcalino, il trattamento enzimatico, la ionizzazione, l'ossidazione, e l'esplosione con vapore (Hanieh Kargarzadeh *et al.*, 2017). La cellulosa microcristallina (MCC) è un materiale di particolato cellulosico ottenuto tramite l'idrolisi della cellulosa con acido minerale diluito, al fine di ottenere una serie di aggregati di dimensione diverse legate fra loro. Tale prodotto può avere forma sferica o bastoncellare. Le microfibrille di cellulosa (CMF), invece, vengono prodotte a partire da polpa di cellulosa purificata che viene successivamente raffinata meccanicamente in maniera intensiva. Molto spesso vengono indicate come CMF anche le nanofibrille di cellulosa (CNFs), costituite da fasci allungati aggregati di nanofibrille alimentari, che formano un dominio alternato cristallino e amorfo. Tale conformazione viene ottenuta a partire da polpa prelevata dal legno e omogeneizzata ad elevata pressione, pretrattata o meno a seconda delle esigenze produttive. Tale processo permette di ottenere un gel acquoso viscoso a bassa concentrazione. L'energia per rompere la cellulosa ed ottenere la nanocellulosa, di per se molto elevata, viene ridotta tramite l'uso del radicale 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-ossile (TEMPO) -mediato ossidazione, carbossimetilazione, lieve idrolisi acida o enzimatica della cellulosa e di alcuni altri pretrattamenti. Le problematiche relative all'utilizzo di questo materiale sono la lenta disidratazione, problematica nell'industria della carta e la scarsa compatibilità con polimeri idrofobici. I CNF possono comunque essere modificati al fine di ridurre i gruppi idrossilici idrofili e risolvere tali problematiche. I nanocristalli di cellulosa (CNC), noti anche come cellulosa nanocristallina, nanowhisker, nanorods e cristalli di cellulosa a bastoncino, sono particelle bastoncellari generate dalla scissione di domini amorfi e dalla rottura dei contatti cristallini locali tra nanofibrille tramite idrolisi con acidi altamente concentrati. Il prodotto che si ottiene, trattato meccanicamente e con ultrasuoni ad alta potenza, risulta essere molto cristallino e conseguentemente meno flessibile rispetto al CNF. I CNC hanno però delle eccellenti proprietà meccaniche. La nanocellulosa amorfa (ANC) viene ottenuta attraverso l'idrolisi acida della cellulosa rigenerata e successiva disintegrazione ad ultrasuoni, fino ad

ottenere particelle di forma ellittica e struttura amorfa. Tale sostanza è caratterizzata da un maggiore contenuto di gruppi funzionali, un'elevata accessibilità, un maggiore assorbimento e una maggiore capacità di addensamento. Nonostante le scarse proprietà meccaniche non le rendono adatte all'uso come nanofiller rinforzanti, la ANC trova applicazione come vettore di sostanze bioattive, agente addensante in vari sistemi acquosi e così via. Il nanofilato celluloso (CNY) viene prodotto mediante elettrofilatura di una soluzione composta da cellulosa o derivati della cellulosa. Il CNY è caratterizzato da una bassa cristallinità ed è poco stabile termicamente, oltre al fatto che sono stati ancora effettuati pochi studi in merito alle possibili applicazioni (Hanieh Kargarzadeh *et al.*, 2017).

Anche i derivati della cellulosa hanno diversi impieghi. Ad esempio l'Idrossipropilmetilcellulosa (HPMC), un derivato della cellulosa, viene utilizzato in campo farmaceutico. Esso è, infatti, un interessante agente filmogeno, addensante, bloccante, agente di rilascio prolungato, agente di miscelazione e agente sospendente in molte forme di dosaggio, essendo sicuro, non tossico, non aumentando l'energia degli alimenti e non venendo assorbito per via orale. Oltre a questo tale sostanza può essere utilizzata come matrice, adesivo, materiale per cornici, materiale per la produzione di film o di microcapsule e pellet a rilascio prolungato o controllato. Anche la CMC (Sodium carboxymethyl cellulose) e l'idrossietilcellulosa, altri due derivati, vengono utilizzati in diversi campi. Il primo viene utilizzato come stabilizzante per emulsioni utilizzati in campo medico e per materiali di adesione e filmogeni che si sono dimostrati efficaci nel controllo delle infezioni delle ferite e possono ridurre gli edemi postoperatori ed i fenomeni di stimolazione della ferita; il secondo invece viene usato come stabilizzante per prolungare la durata di conservazione ed evitare lo straboccamento nelle bevande a base di latte congelato e come stabilizzante della schiuma di birra. (Alejandro Rodríguez Pascual and María E. Eugenio Martín, 2019).

1.5 Compositi da resine epossidiche biobased e cellulosa

Grazie all'elevata resistenza specifica, al modulo e al rapporto di aspetto, la cellulosa può migliorare le proprietà meccaniche dei compositi. La sua bassa densità, la natura rinnovabile, la biodegradabilità e la non tossicità fanno sì che la cellulosa sia molto promettente per l'ottenimento di compositi con resine epossidiche. Un esempio possono essere i nanocompositi termoindurenti, preparati da una resina epossidica di tipo terpene-estere maleico a base acquosa (WTME) e nanowhiskers di cellulosa (CNW) (Figura 1.17). Una prima difficoltà in questo tipo di applicazione è stata riscontrata a causa dell'elevata superficie specifica, della natura idrofila e dell'agglomerazione dei CNW, che complicano la dispersione omogenea nella matrice polimerica.

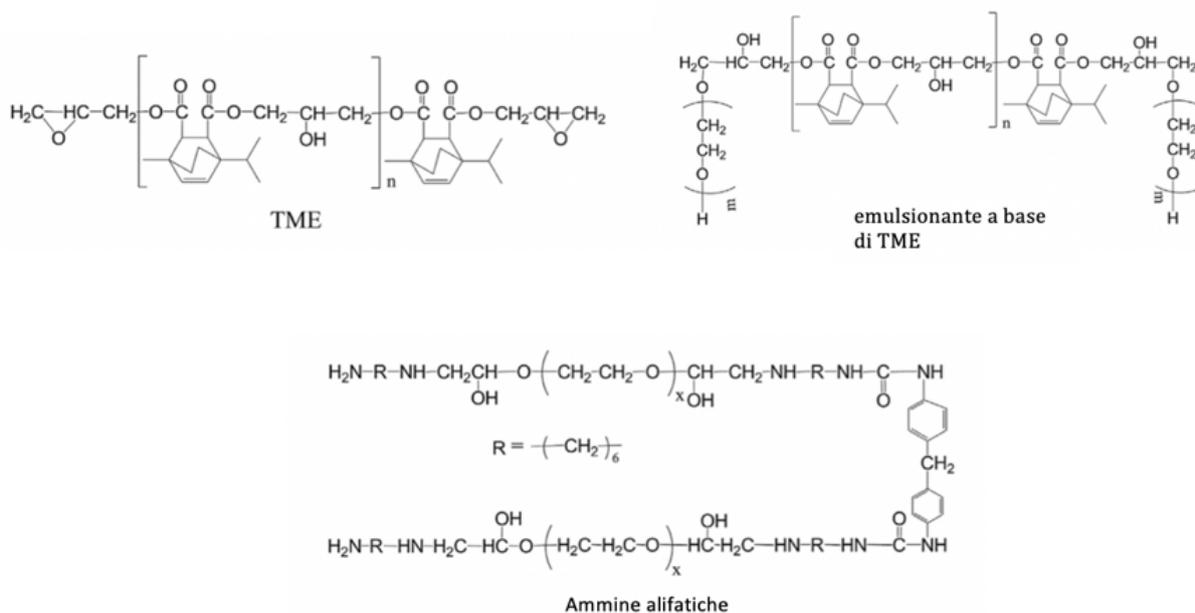


Figura 1.17: strutture chimiche di TME, emulsionante a base di TME e ammina alifatica, tratta da Wu *et al.*, 2015

Per risolvere tale problematica i CNW possono essere incorporati in polimeri termoplastici a base acquosa come il WTME. È stato determinato che l'aggiunta di CNW nella resina epossidica WTME ha permesso un miglioramento nelle proprietà meccanica, ma un peggioramento nelle proprietà termiche, dovuto alla separazione in microfase tra il nano-riempitivo CNW e la matrice WTME che causa un complicato meccanismo di dissipazione dell'energia dei materiali che risulta essere poco impattante (Wu *et al.*, 2015).

Anche le proprietà delle resine epossidiche sostenibili derivate da oli vegetali possono essere migliorate tramite l'utilizzo della cellulosa. Ad esempio gli omopolimeri di soia epossidati (PESBMA), sono stati utilizzati come base per la produzione di compositi con nanocristalli di cellulosa (CNC) per ottenere polimeri a memoria di forma. A tal proposito, i CNC sono caratterizzati da una cristallinità ed un'elevata resistenza tali da renderli molto promettenti in questo campo. Il PESBMA, è stato ottenuto a partire dal monomero metacrilato di soia epossidato (ESBMA), a suo volta ricavato trasformando l'olio di soia in un alcol grasso che viene epossidato e fatto reagire con anidride metacrilica con un catalizzatore (Figura 1.18).

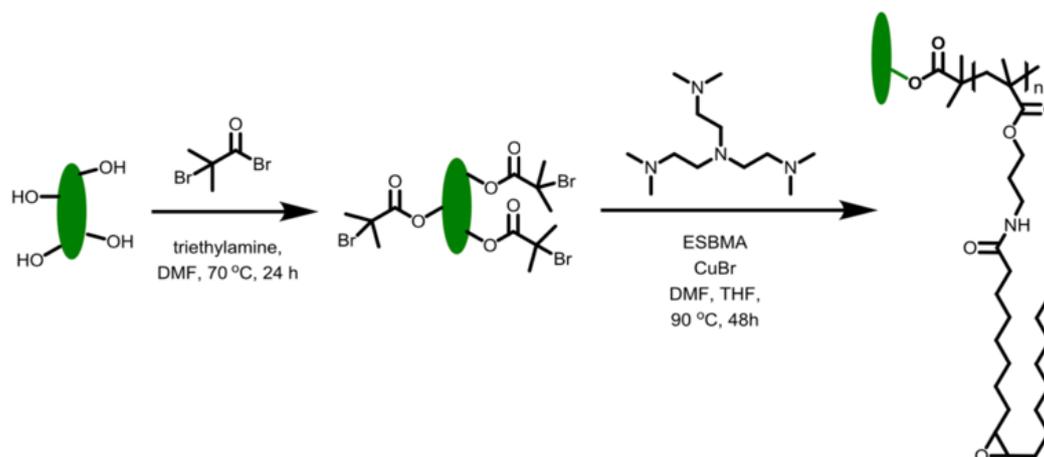


Figura 1.18: Sintesi di CNC-g-PESBMA di SI-ATRP utilizzando CNC-Br come iniziatore, tratta da Lamm et al., 2018.

Dopo vari test si è riscontrato che le migliori proprietà meccaniche si ottenevano con un rapporto tra epossido e anidride 2 : 1. Il prodotto, rispetto alla controparte senza CNC, presenta una notevole riduzione della tenacità, a causa dell'aumento dei reticolanti epossidici ed una diminuzione dell'elasticità a causa di un aumento della reticolazione. La percentuale di cellulosa presente, scelta a seguito di test meccanici, è pari allo 0,6% in peso, quantità che permette di ottenere un materiale che non si rompe prima di raggiungere un plateau gommoso e mantiene un modulo di conservazione più elevato a temperatura aumentata. Tramite DSC e DMA, si è evinto come la temperatura di transizione vetrosa aumentasse con l'inserimento di cellulosa nel polimero, mentre la stabilità termica non variava sensibilmente, risultando comunque accettabile per le richieste del mercato. L'ultima analisi effettuata è stata relativa alle proprietà di memoria di forma, durante la quale è stato evidenziato come la struttura ottenuta permettesse una continua modifica della struttura al variare della temperatura, con le catene che si bloccano a temperature più basse ed i legami ad idrogeno che si rompono a temperature più elevate, offrendo proprietà termoreattive interessanti al prodotto. In aggiunta si è riscontrato che il polimero, dopo uno stress meccanico, è in grado di recuperare una forma molto simile a quella iniziale. Possiamo quindi concludere che gli omopolimeri di soia epossidati utilizzati come base per la produzione di compositi con nanocristalli di cellulosa permettono di ottenere materiali con memoria di forma sia termo che chemio-reattiva facilmente caratterizzabili per determinare le proprietà meccaniche e termiche, stabili termicamente e dotati di un'eccellente resistenza delle resine epossidiche finali. Nel complesso, tali risultati per queste resine epossidiche sostenibili dimostrano un utilizzo promettente come materiali intelligenti (Lamm et al., 2018).

Un ultimo esempio riportato di compositi resine epossidiche-cellulosa è quello relativo a quelli ottenuti per polimerizzazione fotoindotta a partire da cardanolo epossidato e cellulosa microfibrillata (MFC), usata come rinforzo grazie alle sue proprietà meccaniche e di barriera (Figura 1.19).

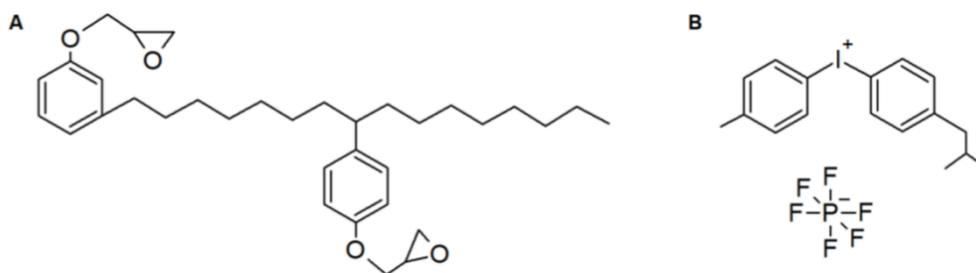


Figura 1.19: Strutture del cardanolo epossidato NC-514S (**UN**) e del fotoiniziatore (**B**), tratta da Dalle Vacche, Vitale and Bongiovanni, 2019.

In tale studio è stato ipotizzato e successivamente confermato tramite analisi sperimentale come l'EC possa essere polimerizzato con radiazioni UV tramite l'utilizzo di un fotoiniziatore cationico ottenendo un film trasparente e gommoso; inoltre, tale materiale, quando viene polimerizzato in presenza di MFC, risulta essere maggiormente trasparente, flessibile ed idrorepellente (Dalle Vacche, Vitale and Bongiovanni, 2019). Infine, le proprietà di tale prodotto, soprattutto relativamente alla temperatura di transizione vetrosa, è ipotizzabile che possano essere ulteriormente migliorate tramite copolimerizzazione con altre resine epossidiche polifunzionali biobased.

2 Sezione sperimentale

2.1 Materiali

È stata utilizzata la resina epossidica NC-547 prodotta da Cardolite Corporation composta in quantità maggiore del 99% da cardanolo epossidato e in quantità minore all'1% da xileni. La resina NC-547 è un etere poliglicidilico di una resina di tipo Novolac alchenilfenolo-formaldeide (Figura 2.1), caratterizzata da una temperatura di transizione vetrosa relativamente bassa ed una buona flessibilità, proprietà dovute alle lunghe catene laterali alcheniliche. In aggiunta essa è caratterizzata da un gruppo epossidico altamente reattivo. Il certificato di analisi riporta per questa resina un peso equivalente epossidico EEW (epoxy equivalent weight) pari a 790 g eq^{-1} .

Come indurente è stata utilizzata l'ammina polifunzionale Jeffamine ED-900 (O,O'-Bis(2-aminopropyl) polypropylene glycol-block-polyethylene glycol-block-polypropylene glycol, JED900), di marchio Aldrich (Figura 2.2). L'ammina JED900 presenta un punto di fusione prossimo alla temperatura ambiente ed una buona solubilità in acqua. Le polieterammine di questo tipo sono utili in una varietà di polimeri a causa dell'idrofilia e della flessibilità conferite dalla catena del polietilenglicole. Dal certificato di analisi si evince per questo indurente un peso equivalente di idrogeno amminico AHEW (amine hydrogen equivalent weight) pari a 227 g eq^{-1} .

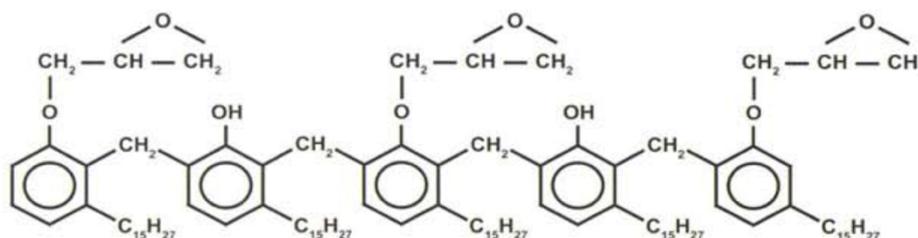


Figura 2.1: Struttura chimica della resina epossidica di tipo Novolac NC-547

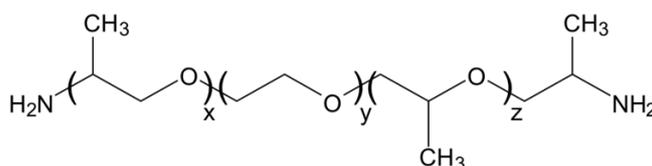


Figura 2.2: Struttura chimica di Jeffamine ED-900.

Per ottenere i materiali compositi è stata utilizzata come rinforzo polvere di cellulosa (Technocel FM8, CFF GmbH & Co. KG), composta da fibre ultrafini di pura cellulosa, con lunghezza di $6-12 \mu\text{m}$.

2.2 Preparazione di resine indurite e compositi

2.2.1 Preparazione di resine indurite

Le resine indurite sono state ottenute miscelando la resina NC-547 con l'indurente JED-900 in proporzioni differenti e sottoponendola a differenti cicli di indurimento in un forno ad alte prestazioni (Laiss, Mod. 2100) come illustrato nella tabella 2.1.

Per determinare il rapporto in massa fra indurente e resina epossidica da utilizzare viene considerato il rapporto molare fra idrogeni amminici e di gruppi epossidici, a partire dai valori di AHEW ed EEW noti. Nel dettaglio, l'AHEW viene definito come il rapporto tra il peso molare dell'indurente e il numero di atomi di idrogeno attivi dalla funzione amminica e mentre l'EEW viene definito come la massa in grammi di resina epossidica contenente 1 mole di gruppi epossidici. Il rapporto molare fra idrogeni amminici e gruppi epossidici, che sarà indicato nel testo come "AH : E", è dunque calcolato come segue:

$$AH : E = \frac{\text{massa JED-900}}{AHEW} : \frac{\text{massa NC-547}}{EEW} \quad (2.1)$$

Una volta dunque stabilito il rapporto molare AH : E desiderato, è possibile calcolare le masse di indurente e resina epossidica da utilizzare tramite l'equazione 2.1.

I cicli tempo-temperatura utilizzati per l'indurimento delle resine sono i seguenti:

- 1) 2h a 80° C, 2h a 120° C, 2h a 130° C
- 2) 2h a 80° C, 2h a 120° C, 30min a 170° C
- 3a) 2h a 120° C, 3h a 140° C, 2h e 30 min a 150° C
- 3b) 2h a 120° C, 3h a 140° C, 4h a 150° C.

Tabella 2.1: Sintesi dei dati relativi alle masse, i rapporti AH : E ed i cicli di indurimento effettuati.

Campione	Massa totale (g)	NC-547 (g)	JED-900 (g)	Rapporto AH : E	Ciclo di indurimento
JN1_1	12,4235	9,5755	2,721	1 : 1	1
JN1,1_1	13,1703	10,0023	3,168	1,1 : 1	1
JN1,3_1	13,8057	10,0007	3,805	1,3 : 1	1
JN1,1_2	13,1722	10,0022	3,1700	1,1 : 1	2
JN1,3_2	13,8012	10,0002	3,801	1,3 : 1	2
JN1_3a	12,8224	10,0175	2,8049	1 : 1	3a
JN1,1_3a	13,4154	10,1956	3,2198	1,1 : 1	3a
JN1,3_3a	14,7333	10,6722	4,0611	1,3 : 1	3a
JN1_3b	12,8224	10,0175	2,8049	1 : 1	3b
JN1,1_3b	13,4154	10,1956	3,2198	1,1 : 1	3b
JN1,3_3b	14,7333	10,6722	4,0611	1,3 : 1	3b

2.2.2 Preparazione di compositi

I compositi sono stati ottenuti utilizzando due tecniche differenti per la miscelazione di resina e rinforzo: (1) mescolando manualmente con una bacchetta di vetro le quantità desiderate di cellulosa in polvere e di JED-900 e successivamente aggiungendo la quantità desiderata di NC-547, miscelando sempre manualmente; (2) utilizzando un miscelatore planetario centrifugo (Thinkymixer ARE-250 CE, Thinky Corporation, Giappone), in cui tutti i composti sono introdotti contemporaneamente e miscelati con una velocità di rivoluzione in modalità miscelazione di 2000 rpm per 2 minuti seguiti da un defoaming con velocità di rivoluzione di 500 rpm per 2 minuti. Le miscele così ottenute sono state quindi sottoposte al ciclo di indurimento 3b nel medesimo forno utilizzato per le resine indurite, come illustrato nella tabella 2.2.

Tabella 2.2: Sintesi dei dati relativi alle masse ed i corrispondenti rapporti AH : E utilizzati per i compositi, induriti con il ciclo termico 3b.

Nome campione	Rapporto AH : E	Cellulosa (% in massa)	NC-547 (g)	JED-900 (g)	Cellulosa (g)
JN1_C10_3b	1 : 1	10%	14,04	3,93	1,87
JN1,1_C10_3b	1,1 : 1	10%	20	6,32	2,92
JN1,3_C10_3b	1,3 : 1	10%	20	7,61	3,07
JN1_C20_3b	1 : 1	20%	15	4,2	4,8
JN1_C30_3b	1 : 1	30%	15	4,2	8,23

2.3 Caratterizzazione

2.3.1 Spettroscopia ad infrarossi FT-IR

Per l'analisi FT-IR è stato utilizzato lo spettrometro ad infrarossi Nicolet iS50 della ThermoFisher Scientific (Intertek), in modalità trasmissione ed ATR (Attenuated Total Reflectance). Per le analisi in trasmissione i campioni sono stati depositati su wafer di silicio utilizzando una barra stendifilm con spessore nominale di 10 micron. I campioni sono stati analizzati prima dell'indurimento, al termine di ogni step intermedio ed alla fine del ciclo di indurimento. Per le analisi in ATR, le resine ed i compositi non induriti sono stati depositati direttamente sul cristallo ATR, mentre i materiali induriti sono stati preparati in stampi di silicone o alluminio. Per ogni materiale sono stati analizzati almeno due campioni, al fine di valutare la ripetibilità.

Per analizzare l'andamento del processo di indurimento è stato necessario anzitutto individuare dei segnali FT-IR relativi a legami non interessati dalla reazione di reticolazione, che quindi non variassero durante il processo, da utilizzare come riferimento interno. Come segnali costanti sono stati ipotizzati quello a 1575 cm^{-1} , relativo al legame carbonio-carbonio nell'anello aromatico caratteristico della resina NC-547 ed il segnale a 2925 cm^{-1} , relativo al legame carbonio-idrogeno. Per verificare che i segnali scelti fossero effettivamente costanti durante la misura, si è calcolato il rapporto fra i due, verificando che rimanesse costante, e simile per ogni campione analizzato, come mostrato nelle tabelle 5.1, 5.2 e 5.3 in appendice. Come segnale da monitorare per seguire l'avanzamento della reazione è stato individuato quello a 910 cm^{-1} caratteristico dell'anello epossidico. È stata quindi calcolata la conversione, in percentuale, tramite la formula:

$$\alpha = \left(1 - \frac{A_t^{epox} / A_t^{ref}}{A_{t=0}^{epox} / A_{t=0}^{ref}} \right) * 100 \quad (2.2)$$

In cui α rappresenta la conversione, A_t^{epox} rappresenta l'area del picco a 910 cm^{-1} al tempo t , A_t^{ref} rappresenta l'area del picco a 1575 cm^{-1} al tempo t , $A_{t=0}^{epox}$ rappresenta l'area picco a 910 cm^{-1} al tempo 0 e $A_{t=0}^{ref}$ rappresenta l'area del picco a 1575 cm^{-1} al tempo 0.

2.3.2 Frazione insolubile

I campioni sottoposti ai cicli termici di indurimento presentati nel paragrafo 2.2.1 sono stati tagliati in piccoli pezzi per aumentarne la superficie specifica, avvolti in delle retine dalla massa nota e immersi per 24h in un quantitativo specifico di acetone, pari a 0,3 L, in contenitori in vetro chiusi sotto cappa aspiratrice. Al termine di questo passaggio i campioni sono stati riscaldati in forno fino alla completa evaporazione dell'acetone, verificata tramite l'ottenimento di una massa costante. La percentuale di resina ancora solubile è stata calcolata come la differenza tra la massa della retina con all'interno la resina e la stessa massa nell'istante iniziale, divisa per la massa iniziale del campione e moltiplicata per cento. La percentuale di insolubile è, quindi, il suo completamento a 100.

Tabella 2.3: Campioni sottoposti al test per la percentuale di insolubile.

Campione	Rapporto AH : E	Ciclo effettuato
JN1_1	1 : 1	2h a 80° C, 2h a 120° C, 2h a 130° C
JN1,3_1	1,3 : 1	2h a 80° C, 2h a 120° C, 2h a 130° C
JN1_3a	1 : 1	2h a 120° C, 3h a 140° C, 2h 30 min a 150° C
JN1_3b	1 : 1	2h a 120° C, 3h a 140° C, 4h a 150° C
JN1,1_3a	1,1 : 1	2h a 120° C, 3h a 140° C, 2h 30 min a 150° C
JN1,1_3b	1,1 : 1	2h a 120° C, 3h a 140° C, 4h a 150° C
JN1,3_3a	1,3 : 1	2h a 120° C, 3h a 140° C, 2h 30 min a 150° C
JN1,3_3b	1,3 : 1	2h a 120° C, 3h a 140° C, 4h a 150° C

2.3.3 Prove gravimetriche di rigonfiamento in acqua

La quantità di acqua assorbita dalle resine e dai compositi induriti è stata stimata per via gravimetrica. Campioni del peso di circa 400 mg sono stati immersi in un volume pari a circa 10 mL di acqua distillata e sono stati rimossi dal bagno e pesati periodicamente per diverse ore fino all'ottenimento di una massa costante. La massa assorbita è stata quindi calcolata come differenza tra la massa finale e la massa iniziale di ogni campione, mentre la massa relativa in percentuale è stata calcolata dividendo la massa assorbita per la massa iniziale del campione e moltiplicando per cento.

2.3.4 Prove di trazione

I provini di resine e compositi induriti da usare nelle prove di trazione sono stati ottenuti tramite l'utilizzo di stampi avente la classica forma a "osso di cane", con due teste di afferraggio a sezione maggiore al fine di non cedere e trasmettere il carico, una parte più sottile lunga 65 cm e con uno spessore di circa 4 cm utile per le misurazioni e dei raccordi per evitare la concentrazione degli sforzi. I provini così ottenuti dopo indurimento sono stati sottoposti a

prove meccaniche di trazione tramite lo strumento Instron 3366, con una velocità di trazione pari a 50 mm/min. Il modulo di Young (E) è stato determinato dalla pendenza della parte lineare della curva sforzo-deformazione a trazione. I valori del modulo di Young e del massimo sforzo a trazione per ogni materiale sono stati calcolati come media dei valori ottenuti per almeno 5 provini.

Sono stati sottoposti ai test di trazione i campioni di resina ottenuti con il ciclo di indurimento 3b, identificati con i codici JN1_3b, JN1,1_3b, JN1,3_3b, ed i compositi preparati anch'essi preparati con lo stesso ciclo di indurimento.

2.3.5 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

I termogrammi DSC sono stati registrati utilizzando un calorimetro DSC Q20 (TA Instruments) in atmosfera di azoto. Questo gas è stato utilizzato anche come gas di spurgo. I campioni, JN1_3b, aventi una massa intorno ai 10-15 mg, sono stati sigillati in vaschette ermetiche di alluminio. Per ogni campione sono state eseguite tre rampe di temperatura per determinare la temperatura di transizione vetrosa (T_g). È stata eseguita una prima scansione della temperatura fra -70 a 180°C con due cicli di riscaldamento ed uno di raffreddamento, con una velocità di riscaldamento/raffreddamento di 10°C/min.

2.3.6 Stampa 3D

La stampante 3D Artillery Sidewinder-X2, prodotta dall'Artillery3D e con software 3DPrinterOS è stata utilizzata per la stampa 3D della pasta composita JN1_C30. La stampante è stata modificata per la stampa di paste cellulose equippaggiandola con una siringa azionata da aria compressa ad una pressione impostabile al valore desiderato. È stata utilizzata una pressione pari a 3 bar, scelta in modo da ottenere una velocità di deposizione del campione adeguata alla stampa. L'ago aveva un diametro di 1,5 mm.

La forma da stampare, ovvero un cubo di lato 2 cm, è stata disegnata tramite il programma Solidworks, ed il programma Prucaslicer è stato usato per impostare i parametri di stampa e ottenere il file .gcode utilizzato dalla stampante.

I parametri di stampa sono:

- altezza del layer: 0,4 mm;
- percentuale di riempimento: 60%;
- velocità di stampa: 500 mm/min;
- riempimento "rectangular" con angoli 45/-45.

Una volta stampato, il cubo è stato sottoposto al ciclo di indurimento 3b.

3 Risultati

In questa sezione vengono presentati i risultati relativi alla caratterizzazione delle resine indurite e dei compositi preparati, al fine di individuare il ciclo di indurimento ed il rapporto AH : E che presentino le migliori proprietà, e valutare possibili campi applicativi.

3.1 Individuazione ciclo di indurimento e rapporto AH : E per la resina non rinforzata

In questo paragrafo vengono presentati i risultati dei test effettuati al fine di individuare quale ciclo di indurimento e quale rapporto AH : E permettano di ottenere il grado di reticolazione più elevato. Sono stati esaminati a questo scopo la conversione dei gruppi epossidici determinata tramite spettroscopia ad infrarossi, la frazione insolubile (contenuto di gel), l'assorbimento di acqua e le proprietà meccaniche in trazione di campioni ottenuti tramite cicli di indurimento e rapporti indurente-epossido differenti.

3.1.1 Analisi spettroscopica e calcolo della conversione

Misure di spettroscopia FT-IR sono state condotte come spiegato nel capitolo 2, al fine di calcolare la conversione dei gruppi epossidici. Inizialmente sono state effettuate misure spettroscopiche sulla resina NC-547 e sull'indurente amminico JED900, per identificare i segnali caratteristici dei due composti. Gli spettri ottenuti sono presentati nelle figure 3.1 e 3.2, dove sono anche indicati i principali segnali utilizzati nelle analisi successive.

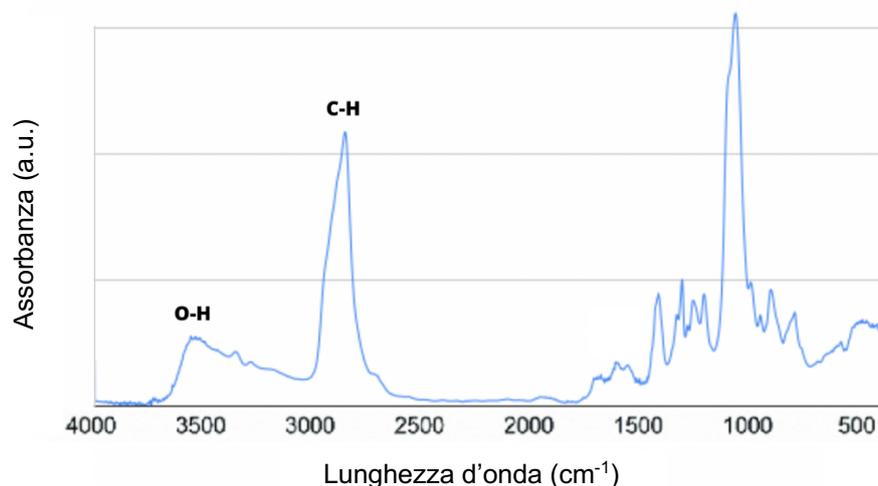


Figura 3.1: Spettro di assorbimento IR di JED-900

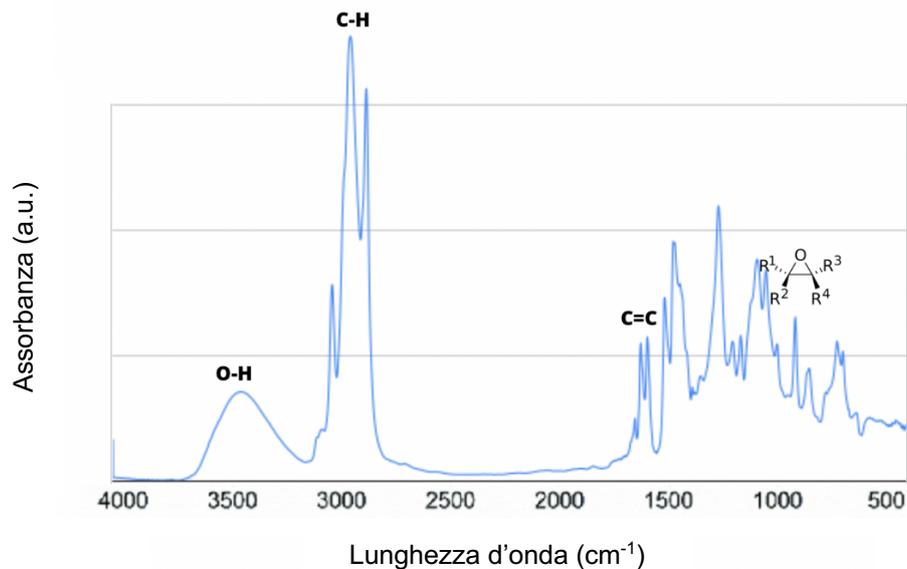


Figura 3.2: Spettro di assorbimento IR della resina NC-547

Possiamo notare come lo spettro dell'ammina presenti una banda di assorbimento intorno ai 2925 cm⁻¹ relativa alla vibrazione del legame C-H, un picco intorno ai 3450 cm⁻¹ relativo alla vibrazione del legame O-H. Lo spettro della resina NC-547, oltre alle bande appena descritte, presenta una banda intorno ai 910 cm⁻¹, corrispondente alla vibrazione dell'anello epossidico ed una banda intorno ai 1575 cm⁻¹ relativa alla vibrazione del legame C=C nell'anello aromatico. Nella figura 3.3, come esempio, sono riportati gli spettri in trasmissione di una miscela di JED-900 e NC-547 con rapporto AH : E = 1 : 1.

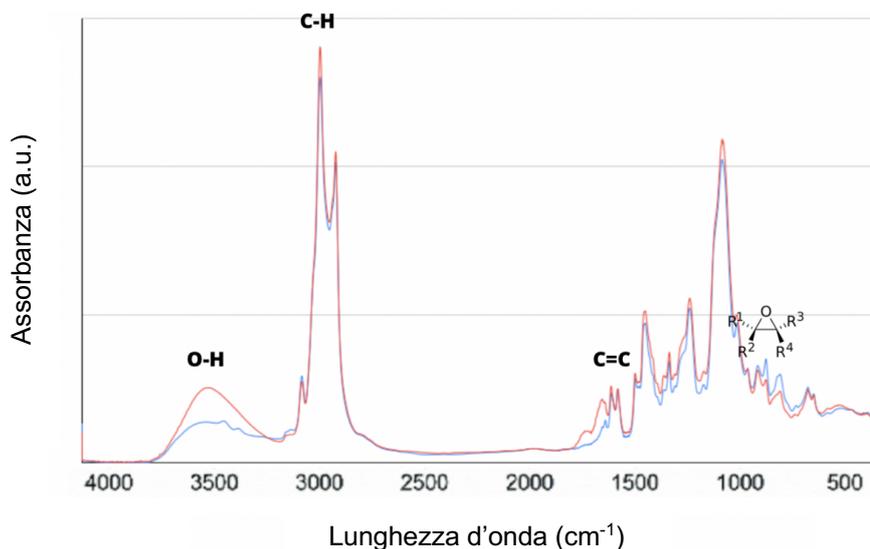


Figura 3.3: spettro di assorbanza della resina prima dell'indurimento in blu ed al termine di esso in rosso

Possiamo notare come il picco intorno ai 910 cm⁻¹ si abbassi dopo il ciclo di indurimento, mentre quello intorno ai 3450 cm⁻¹ aumenti, dimostrando l'apertura dell'anello epossidico e la conseguente formazione di ossidrili.

Gli spettri IR sono stati quindi utilizzati al fine di calcolare la conversione, come illustrato nel capitolo 2, ottenendo i risultati tramite valori medi dopo i diversi step isotermi di ogni ciclo di indurimento presentati nelle figure 3.5, 3.6 e 3.7. Tutti i dati ottenuti sono presentati in appendice nelle tabelle 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7.

I risultati di conversione finale sono riassunti nella figura 3.8.

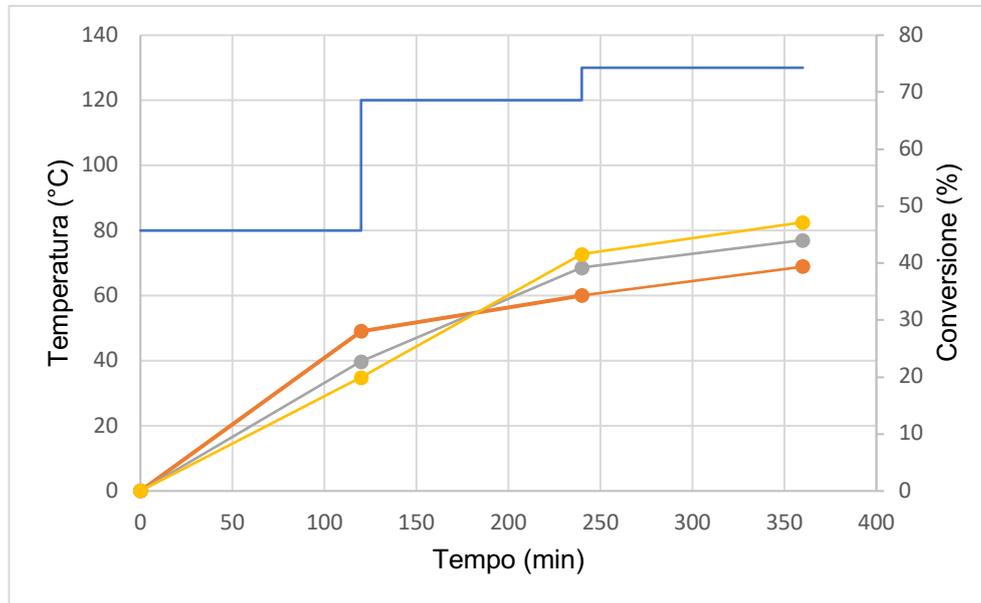


Figura 3.5: Conversione di film sottili sottoposti al ciclo 1 (in blu), aventi rapporto AH : E 1 : 1 (in arancione), a 1,1 : 1 (in grigio) ed a 1,3 : 1 (in giallo).

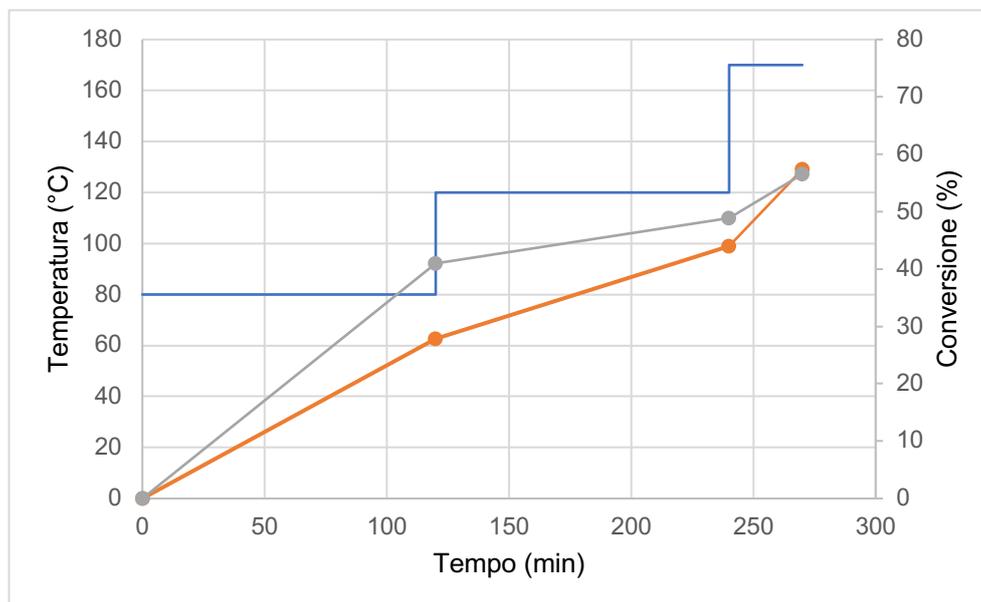


Figura 3.6: Conversione di film sottili sottoposti al ciclo 2 (in blu), aventi rapporto AH : E 1,1 : 1 (in arancione) ed a 1,3 : 1 (in grigio).

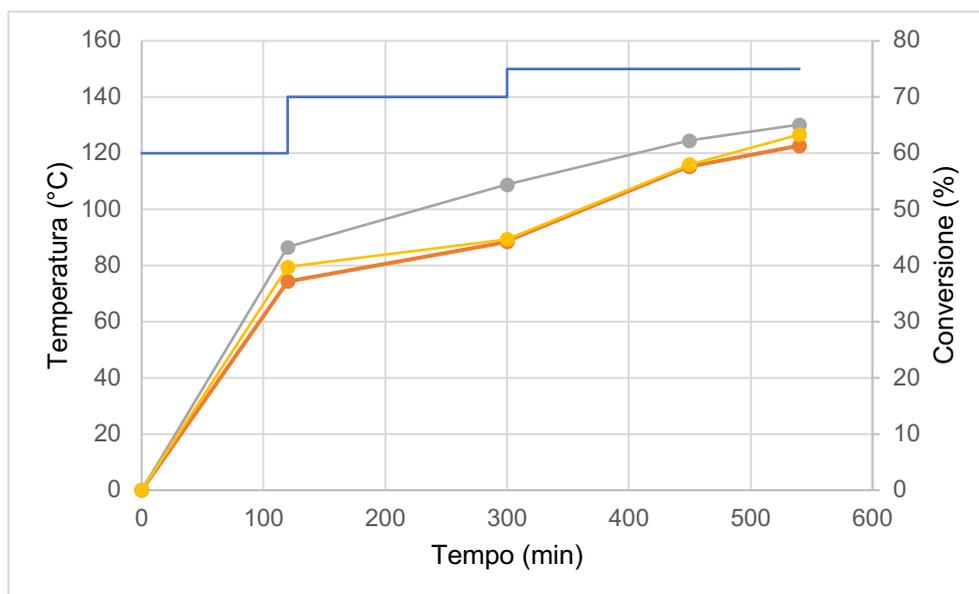


Figura 3.7: Conversione di film sottili sottoposti al ciclo 3b (in blu) aventi rapporto AH : E 1 : 1 (in arancione), a 1,1 : 1 (in grigio) ed a 1,3 : 1 (in giallo).

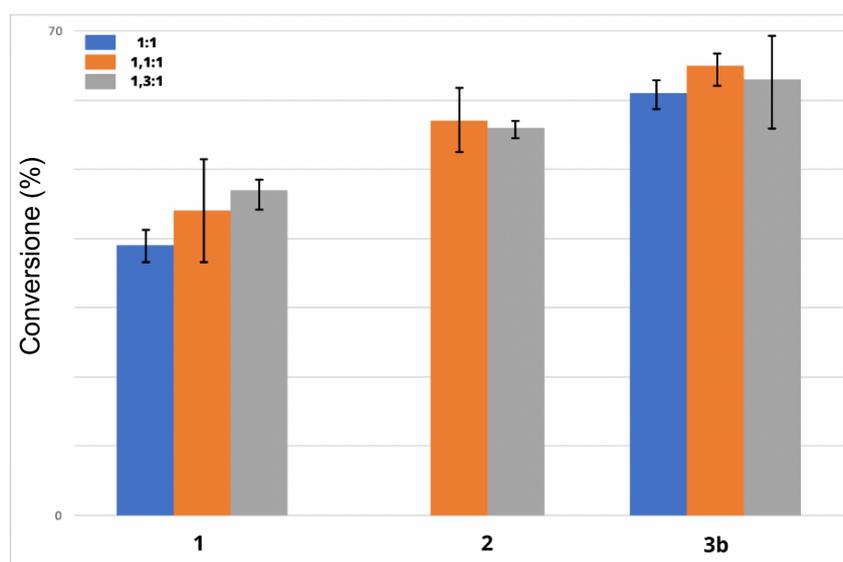


Figura 3.8: Conversione media di film sottili sottoposti ai cicli 1, 2 e 3b e con rapporto AH : E pari a 1 : 1 (in blu), a 1,1 : 1 (in arancione) ed a 1,3 : 1 (in grigio).

Il ciclo di indurimento n. 1 con temperatura massima pari a 130 °C ha presentato valori bassi, inferiori al 50% , di conversione. Dunque, sulla base di risultati di letteratura per un sistema simile (Gour, Kodgire and Badiger, 2016), si è provato a sostituire lo step di 2 h a 130 °C con uno step a temperatura più elevata, 170 °C, per una durata inferiore, 30 min. Nonostante i valori di conversione incoraggianti per tutti i rapporti indurente-epossido testati, questo ciclo è stato però scartato poiché presentava reazioni secondarie indesiderate, rilevabili dall'analisi FT-IR e testimoniate dall'odore pungente dei campioni induriti, e dal loro colore scuro (Figura 3.8) .



Figura 3.8: Campioni sottoposti a due differenti cicli di indurimento, fino a 130° C a sinistra e fino a 170° C a destra.

È stato dunque ritenuto opportuno implementare un ciclo termico (n. 3a) con un innalzamento di temperatura più graduale, con una temperatura massima meno elevata e tempi più lunghi. Per non rendere eccessiva la durata del ciclo di indurimento, si è scelto inoltre di eliminare lo step di 2h a 80 C. I risultati ottenuti con il ciclo n. 3a sono stati ritenuti migliori di quelli relativi ai campioni ottenuti con il ciclo 1. Un'ulteriore riscaldamento per 90 minuti a 150° C ha aumentato ulteriormente la conversione (ciclo 3b).

Nonostante i campioni ottenuti al termine di questo ciclo di indurimento presentassero delle conversioni migliori rispetto ai precedenti, esse risultavano ancora avere un valore assoluto abbastanza basso. Questo può essere dovuto a due possibili motivi: 1) che la struttura tridimensionale della resina NC-547 sia tale da non permettere conversioni più elevate a causa dell'ingombro sterico intorno ai gruppi epossidici 2) che i doppi legami presenti sulle catene laterali diano segnali che si sovrappongono a quelli del picco epossidico a 910 cm^{-1} anche a seguito di una completa conversione dei gruppi epossidici.

Per questo motivo tale analisi non è stata ritenuta per valutare la conversione effettiva, ma utile per ottenere valori confrontabili tra campioni diversi.

3.1.2 Frazione insolubile

Poiché la conversione ottenuta da misure FT-IR risultava non soddisfacente, è stata verificata la frazione di insolubile delle resine indurite, come descritto nel capitolo 2, al fine di verificare il livello di reticolazione ottenuto durante il ciclo di indurimento a prescindere dalla presenza o meno di anelli epossidici residui e se quindi i materiali fossero comunque utilizzabili. Non sono stati sottoposti a questo test i materiali induriti a 170 °C poiché non considerati idonei a causa della degradazione. I risultati sono riassunti nella tabella 3.1.

Tabella 3.1: Frazione insolubile di resine indurite con diversi cicli termici

Campione	Rapporto AH : E	Ciclo di indurimento	Frazione insolubile (%)
JN1_1	1 : 1	1	86,30±0,04 %
JN1,1_1	1,1 : 1	1	86,72±0,01 %
JN1,3_1	1,3 : 1	1	74,45±0,08 %
JN1_3a	1 : 1	3a	88,91 ±0,02 %.
JN1_3b	1 : 1	3b	89,88 ±0,03 %.
JN1,1_3a	1,1 : 1	3a	89,28 ±0,04 %.
JN1,1_3b	1,1 : 1	3b	91,19 ±0,04 %.
JN1,3_3a	1,3 : 1	3a	88,45 ±0,014 %.
JN1,3_3b	1,3 : 1	3b	89,80 ±0,03 %.

Analizzando i risultati è possibile notare come per i campioni JN1_1, JN1,1_1 e JN1,3, essi hanno confermato come il primo ciclo preso in esame, che aveva come temperatura massima 130 °C, non fosse sufficiente per ottenere una reticolazione sufficiente. Inoltre, i dati relativi ai campioni induriti con i cicli 3a e 3b hanno evidenziato che la percentuale di insolubile aumentasse con l'aumentare del rapporto AH : E da 1 : 1 a 1,1 : 1, suggerendo una maggiore conversione. La percentuale di insolubile invece è diminuita quando il rapporto era pari a 1,3 : 1, suggerendo la presenza, in questo caso, di ammina in eccesso. In aggiunta essa aumentava con l'aumentare della durata di indurimento a 150° C, ma con delle variazioni non troppo elevate, suggerendo come fosse non conveniente prolungare ulteriormente la durata del ciclo. A questo punto è stato stabilito che il ciclo termico di indurimento più vantaggioso fra quelli esaminati fosse quello caratterizzato da 2h a 120 °C, 3h a 140 °C e 4h a 150 °C, il quale, al netto di un valore di conversione non del tutto definito, garantisce una reticolazione molto elevata.

3.1.3 Prove gravimetriche di rigonfiamento in acqua

Poiché una caratteristica importante per l'uso di resine in ambienti umidi è la resistenza all'acqua, i campioni induriti con ciclo 3b sono stati sottoposti ad un test per determinare la massima massa d'acqua che essi sono in grado di assorbire, mostrando i seguenti risultati (Tabella 3.2):

Tabella 3.2: Assorbimento di acqua.

Campione	Durata test (h)	Massa campione iniziale (g)	Massa campione finale (g)	Massa d'acqua assorbita (g)	Percentuale d'acqua assorbita rispetto alla massa iniziale (%)
JN1_3b	t=23h	0,1238	0,1308	0,007	5,7
JN1,1_3b	t=23h	0,1408	0,1569	0,0161	11,5
JN1,3_3b	t=23h	0,1401	0,1613	0,0212	15,1

Possiamo notare come per questo test sia il campione contenente meno ammina ad avere risultati migliori, come era prevedibile considerando la presenza di una catena idrofilica all'interno dell'ammina e la sua conseguente solubilità in acqua.

3.1.4 Prove in trazione

I campioni ritenuti più interessanti sono stati sottoposti a test meccanici di trazione (figure 3.6, 3.7 e 3.8). I valori medi di modulo di Young e massimo sforzo, ottenuti come descritto nel paragrafo 2.2.3 sono presentati in Tabella 3.3, mentre nelle tabelle 5.7, 5.8 e 5.9 in appendice sono tabulati tutti i valori ottenuti nelle singole prove.

Tabella 3.3: Valori medi del modulo di Young e del massimo sforzo per campioni aventi diversi rapporti AH : E.

CAMPIONE	Modulo di Young (MPa)	Massimo sforzo in trazione (MPa)
JN1_3b	$3,2 \pm 0,9$	$0,32 \pm 0,07$
JN1,1_3b	$3,1 \pm 0,4$	$0,30 \pm 0,02$
JN1,3_3b	$3,7 \pm 0,4$	$0,31 \pm 0,04$

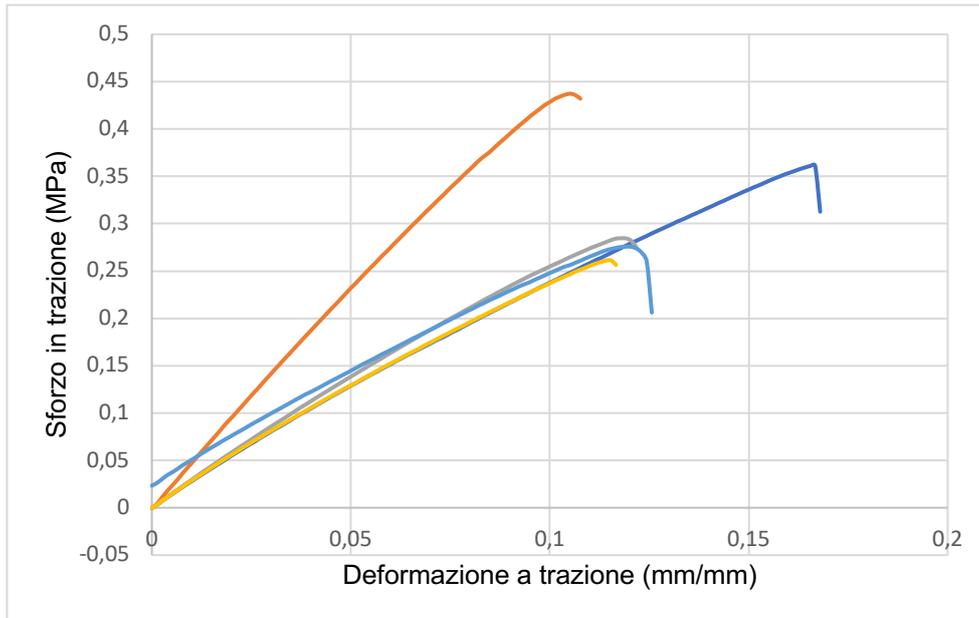


Figura 3.9 Sforzo in trazione in funzione della deformazione a trazione per cinque campioni aventi rapporto AH : E pari a 1 : 1 sottoposto a ciclo di indurimento 3b.

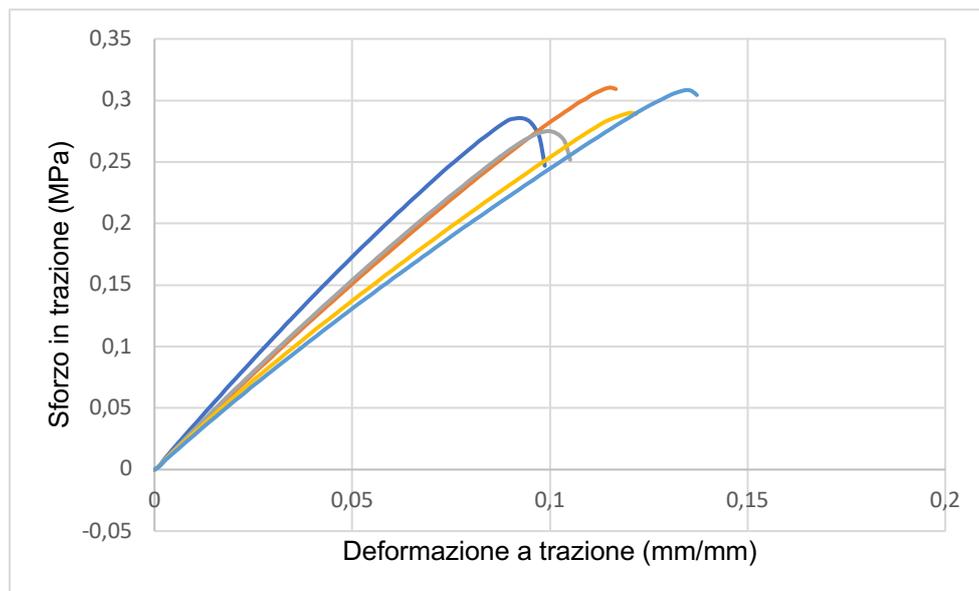


Figura 3.10: Sforzo in trazione in funzione della deformazione a trazione per cinque campioni aventi rapporto AH : E pari a 1,1 : 1 sottoposto a ciclo di indurimento 3b.



Figura 3.11: Sforzo in trazione in funzione della deformazione a trazione per cinque campioni aventi rapporto AH : E pari a 1,3 : 1 sottoposto a ciclo di indurimento 3b.

3.1.4 DSC

Il risultato del test DSC è riportato nella figura 3.12. Per tale materiale era attesa una temperatura di transizione vetrosa inferiore alla temperatura ambiente. Possiamo notare come nell'intervallo di temperature esaminato non sia presente il tipico flesso in corrispondenza della transizione vetrosa. È ipotizzabile che la transizione vetrosa del materiale avvenga in una regione di temperatura molto ampia, dunque non sia rilevabile tramite analisi DSC.

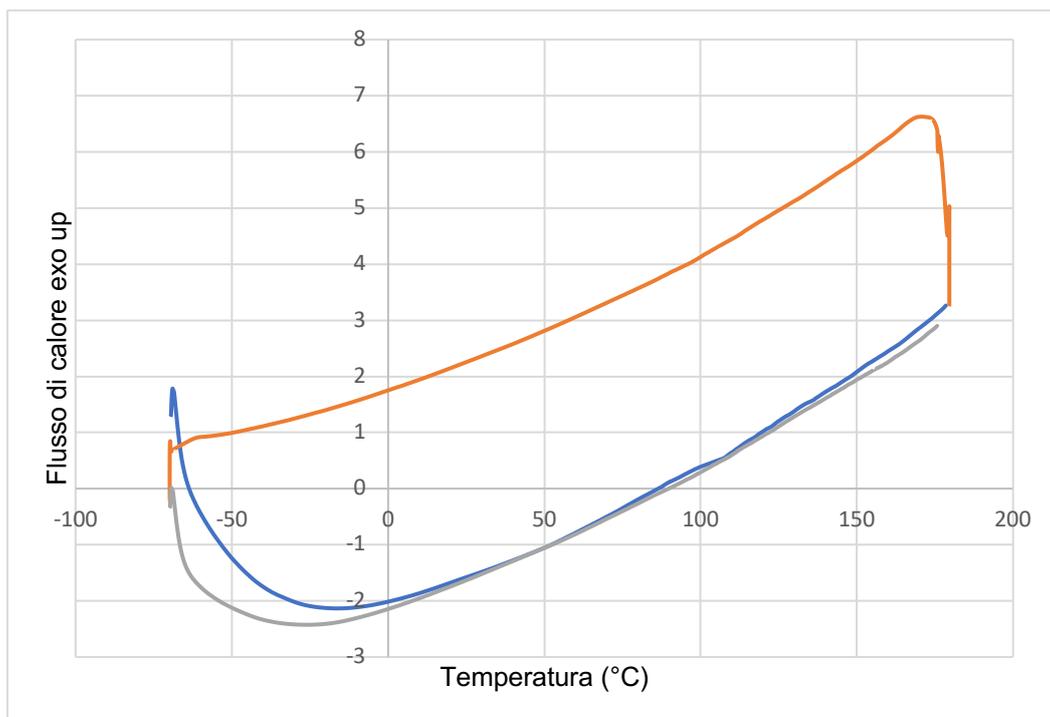


Figura 3.12: termogramma ottenuto tramite DSC del campione JN1,3_3a): primo riscaldamento in blu, raffreddamento in arancione, secondo riscaldamento in grigio.

3.2 Compositi

I compositi contenenti cellulosa sono stati caratterizzati tramite test FT-IR, frazione di insolubile in acetone, test di rigonfiamento in acqua e prova a trazione come illustrato nel capitolo 2. La scelta di aggiungere la cellulosa è stata effettuata al fine di migliorare le proprietà meccaniche della resina ed, inoltre, di ottenere una pasta cellulosica stampabile. Sono stati esaminati in partenza campioni aventi diversi rapporti fra indurente e epossido e uguale frazione massica di cellulosa (10%) al fine di individuare eventuali differenze e similitudini con quanto osservato per i campioni privi di cellulosa. Successivamente sono stati esaminati i compositi con diverse frazioni di cellulosa e uguale rapporto AH : E.

3.2.1 Conversione

Per i compositi, è stata calcolata la conversione tramite spettroscopia FT-IR in modalità ATR. Anche in questo caso ci si è concentrati sugli stessi segnali utilizzati in precedenza, mentre la presenza di cellulosa nel composito è evidenziata dai picchi a 998 cm^{-1} e 1024 cm^{-1} (Figura 3.13). È stata calcolata come riferimento la conversione dagli spettri FT-IR in ATR della resina con rapporto AH : E = 1 : 1 e indurita tramite il ciclo 3b.

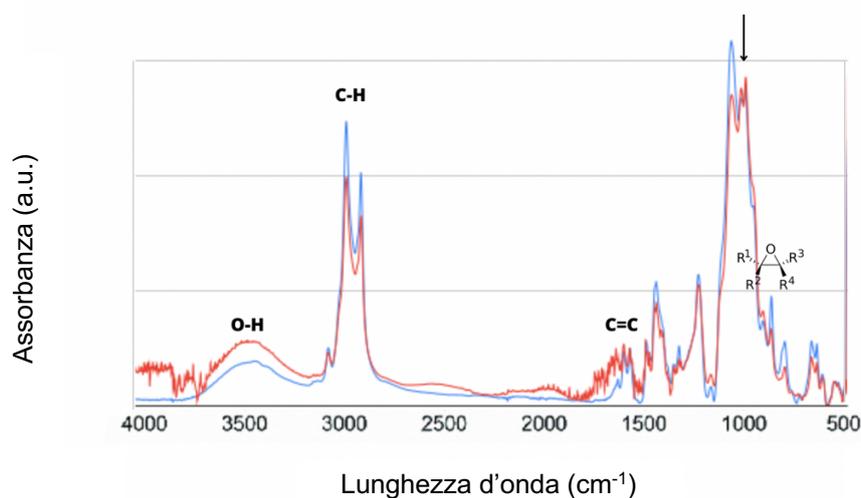


Figura 3.13: Spettro FT-IR in ATR di un composito contenente NC-547, JED-900 e cellulosa non indurito (in blu) e sottoposto al ciclo 3b (in rosso).

È stato quindi possibile confrontare i valori di conversione riscontrati (tabella 3.6). Si può notare come i valori di conversione siano simili fino a un contenuto di cellulosa pari al 20% in massa, mentre si nota una leggera diminuzione per il composito contenente il 30% di cellulosa.

Tabella 3.6: conversione calcolata a partire dai test ATR.

Campione	Lato	Conversione (%)
JN1_3b	Stampo	52,3
JN1_3b	Aria	46,0
JN1_3b_C10	Stampo	50,7
JN1_3b_C10	Aria	49,1
JN1,1_3b_C10	Stampo	51,2
JN1,1_3b_C10	Aria	49,7
JN1,3_3b_C10	Stampo	51,0
JN1,3_3b_C10	Aria	49,6
JN1_3b_C20	Stampo	51,7
JN1_3b_C20	Aria	50,8
JN1_3b_C30	Stampo	46,7
JN1_3b_C30	Aria	44,6

3.2.2 Frazione insolubile

Tali campioni sono stati inoltre sottoposti a test di immersione in solvente (acetone) per calcolare la percentuale di insolubile, come fatto per le resine indurite (tabella 3.7).

Tabella 3.7: Frazione insolubile di compositi.

Campione	Rapporto AH : E	Percentuale cellulosa	Frazione insolubile
JN1_3b_C10	1 : 1	10%	90,01 %.
JN1,1_3b_C10	1,1 : 1	10%	92,89 %.
JN1,3_3b_C10	1,3 : 1	10%	93,08 %.
JN1_3b_C20	1 : 1	20%	92,25 %.
JN1_3b_PC30	1 : 1	30%	93,44 %.

È possibile notare che la percentuale di insolubile aumenta all'aumentare della cellulosa, come prevedibile considerando che essa non è solubile in acetone. In aggiunta la percentuale di insolubile aumenta all'aumentare del rapporto AH : E, ma non significativamente.

3.2.3 Prove gravimetriche di rigonfiamento in acqua

Su tali compositi sono poi stati effettuati i test di assorbimento di acqua (Tabella 3.8).

Tabella 3.8: risultati dei test di assorbimento dell'acqua distillata.

Campione	Percentuale cellulosa	Massa d'acqua assorbita rispetto alla massa iniziale (%)
JN1_3b_C10	10%	15,6
JN1,1_3b_C10	10%	19,5
JN1,3_3b_C10	10%	21,3
JN1,3_3b_C20	20%	17,1
JN1_3b_C30	30%	19,7

La percentuale d'acqua assorbita aumenta all'aumentare del rapporto AH : E e all'aumentare della percentuale di cellulosa, ma è la prima variabile ad avere un peso notevolmente maggiore, confermando la scelta del rapporto AH : E = 1:1.

3.2.4 Prove di trazione

Sono stati eseguiti i test meccanici di trazione al fine di verificare l'effettivo miglioramento nelle proprietà meccaniche. Come per le resine indurite nella tabella 3.9 sono rappresentati tutti i valori medi ottenuti mentre nella tabella 5.10 in appendice sono presenti tutti i valori trovati. In aggiunta, nelle figure 3.14, 3.15, 3.16, 3.17 e 3.18 è rappresentato lo sforzo in trazione rispetto alla deformazione a trazione.

Tabella 3.9: Valori medi del modulo di Young e del massimo sforzo per campioni aventi diversi rapporti indurente-epossido e diverse percentuali massiche di cellulosa.

Campione	Rapporto AH : E	Cellulosa (% in massa)	Modulo di Young (MPa)	Massimo sforzo in trazione (MPa)
JN1_3b_C10	1 : 1	10%	4,7± 0,4	0,4±0,07
JN1_3b_C10	1,1 : 1	10%	4,1± 0,2	0,4± 0,02
JN1_3b_C10	1,3 : 1	10%	3,9± 0,1	0,3± 0,02
JN1_3b_C20	1 : 1	20%	7,8±1,11	0,4± 0,16
JN1_3b_C30	1 : 1	30%	13,8±1,53	1,0±0,24

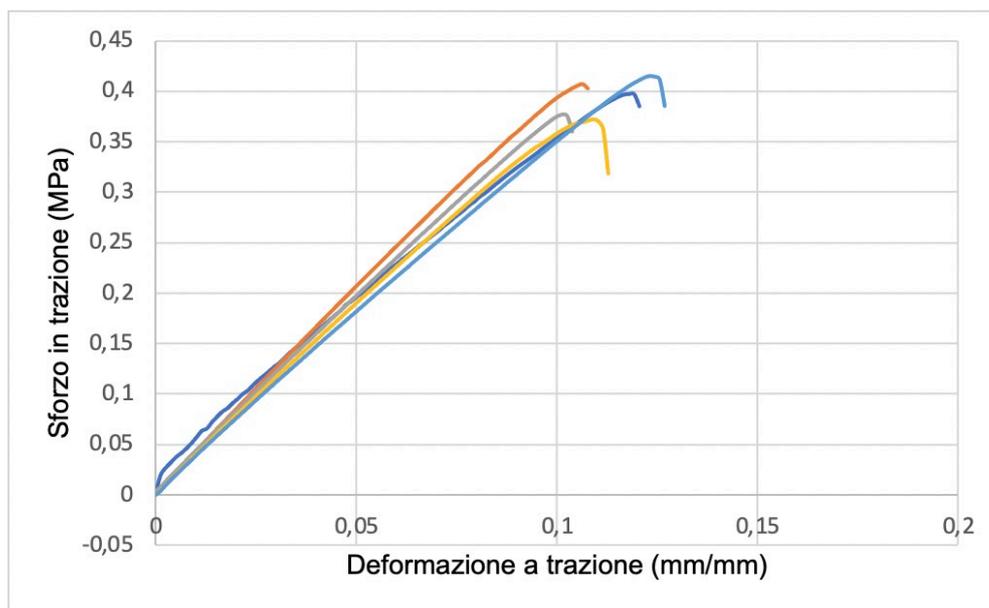


Figura 3.14: Deformazione a trazione in funzione dello sforzo in trazione per cinque campioni aventi rapporto AH : E pari a 1:1 e una frazione in peso del 10% di cellulosa

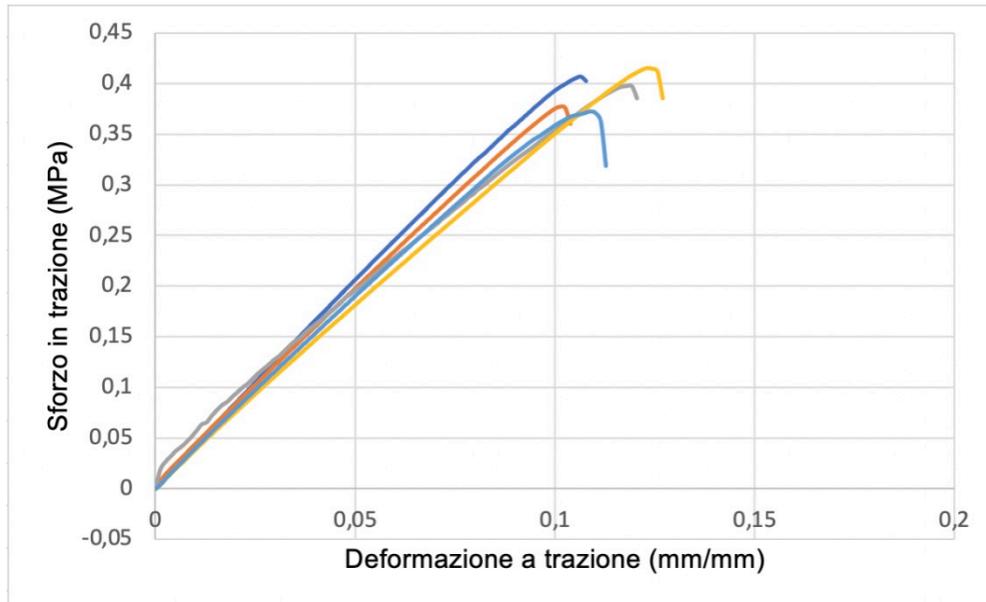


Figura 3.15: Sforzo in trazione in funzione della deformazione a trazione per cinque campioni aventi rapporto AH : E pari a 1,1:1 e una frazione in peso del 10% di cellulosa sottoposto a ciclo di indurimento 3b.

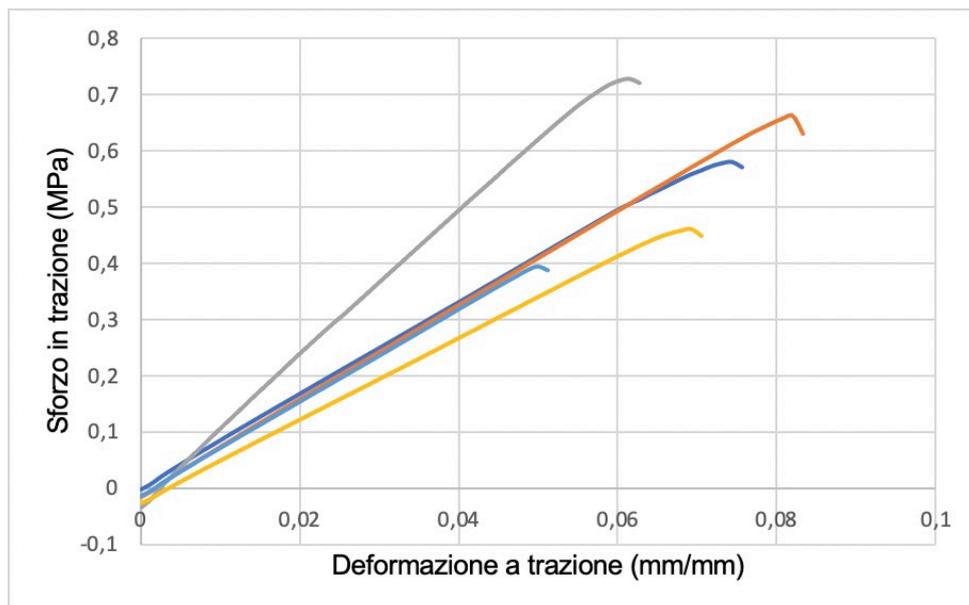


Figura 3.16: Sforzo in trazione in funzione della deformazione a trazione per cinque campioni aventi rapporto AH : E pari a 1,3:1 e una frazione in peso del 10% di cellulosa sottoposto a ciclo di indurimento 3b.

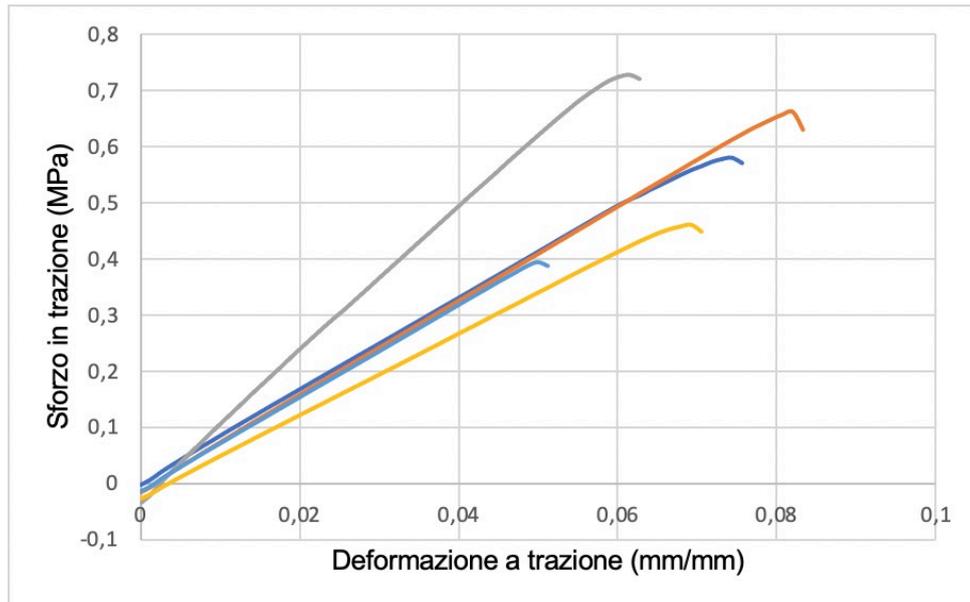


Figura 3.17: Sforzo in trazione in funzione della deformazione a trazione per cinque campioni aventi rapporto AH : E pari a 1:1 e una frazione in peso del 20% di cellulosa sottoposto a ciclo di indurimento 3b.

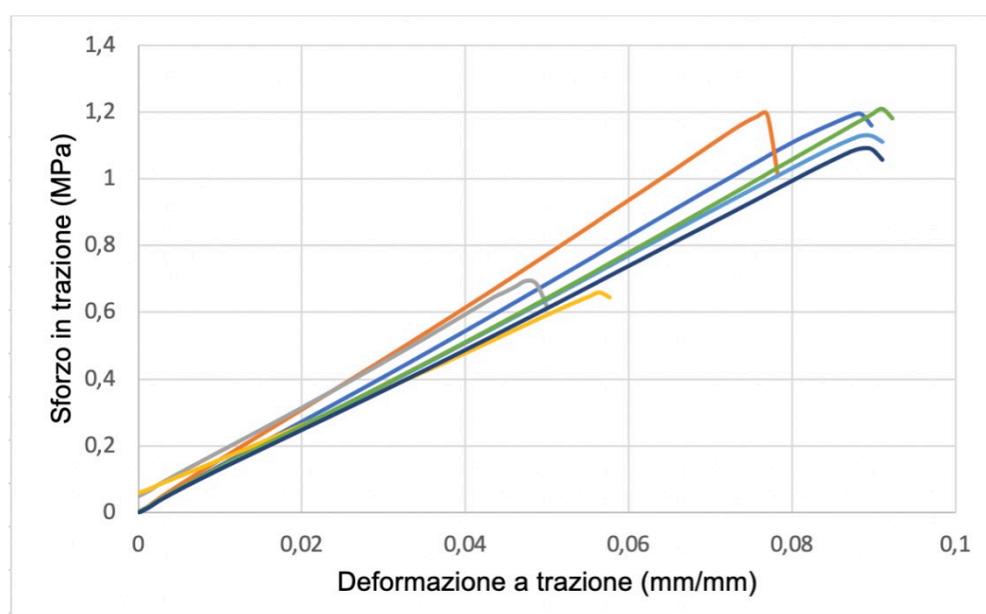


Figura 3.18: Sforzo in trazione in funzione della deformazione a trazione per sette campioni aventi rapporto AH : E pari a 1:1 e una frazione in peso del 30% di cellulosa sottoposto a ciclo di indurimento 3b.

Possiamo notare come le proprietà meccaniche migliorino notevolmente all'aumentare della percentuale di cellulosa, come era lecito aspettarsi. In particolar modo essi aumentano fino a circa 4 volte per la frazione massica della cellulosa del 30%, rispetto alle resine indurite prive della stessa.

3.2.5 Prova di stampa 3D

La pasta composita JN1_C30 è stata usata in una prova preliminare di stampa, per verificare se il comportamento reologico fosse compatibile con il processo di stampa 3D. È stato dunque verificato che una pressione applicata alla siringa di 3 bar era sufficiente per ottenere il flusso della pasta attraverso l'ago scelto. Durante il processo di stampa sono stati riscontrati dei momenti in cui il flusso di pasta in uscita non fosse costante, dovuto ai parametri di stampa non ottimizzati e alla presenza di qualche bolla d'aria nella pasta. La prova di stampa effettuata ha permesso l'ottenimento di un oggetto di forma approssimativamente cubica, ma con un'imprecisione rilevabile ad occhio nudo (figura 3.19).



Figura 3.19: stampa di un oggetto di forma cubica tramite 3D printing della pasta composita JN1_C30 (a sinistra) e oggetto ottenuto al termine di tale stampa e reticolato tramite il ciclo di indurimento 3b (a destra).

Nonostante ciò, l'oggetto si presentava compatto e di forma stabile. L'imprecisione nella riproduzione della forma non sarebbe quindi da imputare ad una non sufficiente stabilità dopo la stampa, ma piuttosto all'uso in questo test di parametri di stampa non ottimizzati per il composito utilizzato. Non si è inoltre notata una variazione rilevabile della forma in seguito al processo di reticolazione. Questo test, quindi, conferma le potenzialità di tale materiale ma dimostra la necessità di ulteriori studi sulle proprietà reologiche dello stesso, e dell'ottimizzazione del processo di stampa.

4 Conclusioni

Nell'elaborato sono stati esaminate le resine ottenute a partire dalla resina epossidica NC-547 derivata dal cardanolo e dall'indurente amminico Jeffamine ED900 e i compositi ottenuti con l'aggiunta di cellulosa in polvere. Dall'analisi è stato possibile capire che il ciclo di indurimento più vantaggioso fosse quello caratterizzato da 2 ore a 120 °C, tre ore a 140 °C e quattro ore a 150 °C, come evidenziato dal calcolo della conversione fatto tramite FT-IR e dalla percentuale di insolubili, intorno al 90% in peso. In aggiunta è stata scelta un rapporto molare fra idrogeni amminici e gruppi epossidici pari a 1:1 poiché esso permetteva di ottenere proprietà meccaniche e percentuali di insolubile molto simili alle resine con maggiori percentuali di indurente, ma un rigonfiamento in acqua nettamente inferiore, segnale di una resistenza alla stessa superiore. I materiali ottenuti presentano inoltre proprietà meccaniche notevolmente inferiori rispetto ad altre resine epossidiche tradizionali. Infatti il modulo di Young ottenuto è intorno ai 3 MPa e il massimo sforzo a trazione intorno ai 0,3 MPa. L'aggiunta di cellulosa in polvere, fino al 30% in massa, permette di aumentare notevolmente le proprietà meccaniche, con un modulo di Young intorno ai 13 MPa e un massimo sforzo a trazione intorno a 1,3 MPa senza andare ad inficiare le altre proprietà analizzate, se non la percentuale di acqua assorbita e dunque la resistenza alla stessa. Nonostante ciò, i valori del modulo di Young e del massimo sforzo sopportabile rimangono inferiori rispetto ad altri epossidi tradizionali in commercio oppure derivati da altri monomeri biobased come l' isosorbide (Fleche, G. and Huchette, M., 1986). Il prodotto, come confermato dalla prova di stampa, risulta di possibile utilizzo nel campo applicativo della stampa tridimensionale LDM, per la quale saranno necessarie, comunque, ulteriori prove reologiche al fine di verificare l'eventuale comportamento pseudoplastico. In aggiunta, considerando l'elevata reperibilità sul mercato del cardanolo e la sempre maggiore e crescente attenzione all'economia circolare, unite al fatto che i compositi ottenuti presentano proprietà meccaniche molto superiori rispetto alla resina di partenza senza andare ad inficiare le altre caratteristiche suggerisce che l'utilizzo di materiali di rinforzo con proprietà meccaniche migliori della cellulosa in polvere qui utilizzata, ad esempio la cellulosa microfibrillata, renda possibile ottenere materiali competitivi anche in altri ambiti.

Lista dei simboli

T_g	Temperatura di transizione vetrosa ($^{\circ}\text{C}$)
T_{Ss}	Temperature di resistenza al calore ($^{\circ}\text{C}$)
E	Modulo di Young (MPa)
α	Conversione (%)
A_t^{epox}	Area picco a 910 cm^{-1} al tempo t
A_t^{ref}	Area del picco a 1575 cm^{-1} al tempo t
$A_{t=0}^{epox}$	Area picco a 910 cm^{-1} al tempo 0
$A_{t=0}^{ref}$	Area del picco a 1575 cm^{-1} .

Bibliografia

- A. Dotan (2014) 'In Handbook of Thermoset Plastics'.
- Alejandro Rodríguez Pascual and María E. Eugenio Martín (2019) *Cellulose*. IntechOpen.
- Alemán, J.V. *et al.* (2007) 'Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007)', *Pure and Applied Chemistry*, 79(10), pp. 1801–1829. Available at: <https://doi.org/10.1351/pac200779101801>.
- Asada, C. *et al.* (2015) 'Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials', *International journal of biological macromolecules*, 74, pp. 413–419.
- B. Matthaus and M. Ozcan (2015) 'Oil Content, Fatty Acid Composition and Distributions of Vitamin-E-Active Compounds of Some Fruit Seed Oils', *Antioxidants*, 4(1), pp. 124–133. Available at: <https://doi.org/10.3390/antiox4010124>.
- Baroncini, E.A. *et al.* (2016) 'Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents', *Journal of Applied Polymer Science*, 133(45), p. app.44103. Available at: <https://doi.org/10.1002/app.44103>.
- Basnet, S. *et al.* (2015) 'Biorefinery System of Lignocellulosic Biomass Using Steam Explosion'.
- Benyahya, S. *et al.* (2014) 'Tannin-Ca Complex as Green Thermal Stabilizer Additive for PVC: Viscoelastic Properties', *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 3, pp. 296–307.
- Breitmaier, E. (2006) 'Terpenes Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones', *Wiley-VCH, Weinheim*, p. 214. Available at: <https://doi.org/10.1021/np078143n>.
- Cardona, F. *et al.* (2016) 'Interpenetrating polymer network (IPN) with epoxidized and acrylated bioresins and their composites with glass and jute fibres', *BioRes*, 11, pp. 2820–2838.
- Cho, J. K. *et al.* (2013) 'Surface Plasmon Resonance: A Versatile Technique for Biosensor Applications', *Yeshaiahu Fainman*, 15, pp. 10481–10510. Available at: <https://doi.org/10.3390/s150510481>.
- Chrysanthos, M., Galy, J. and Pascault, J.-P. (2011) 'Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether', *Polymer*, 52(16), pp. 3611–3620. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.06.001>.
- Dalle Vacche, S., Vitale, A. and Bongiovanni, R. (2019) 'Photocuring of Epoxidized Cardanol for Biobased Composites with Microfibrillated Cellulose', *Molecules*, 24(21), p. 3858. Available at: <https://doi.org/10.3390/molecules24213858>.
- Darroman, E. *et al.* (2015) 'New cardanol/sucrose epoxy blends for biobased coatings', *Progress in Organic Coatings*, pp. 47–54.
- Delancey, J. M. *et al.* (2011) 'J. Polym. Sci.: Pol. Chem.'
- Deng, J. *et al.* (2015) 'Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA)', *RSC Advances*, 5, p. 15930.
- Ding, C. and Matharu, A. S. (2014) 'ACS Sustain. Chem. Eng.', pp. 7318–7327.
- Dotan, A. *et al.* (2014) *Handbook of Thermoset Plastics*. Terza edizione. San Diego: Elsevier.
- El-Ghazawy, R. A. *et al.* (2015) 'Rosin based epoxy coating: Synthesis, identification and characterization', *Eur. Polym. J.*, 69, p. 403.
- F. S. Hu *et al.* (2015) 'Preparation and Characterization of Fully Furan-Based Renewable Thermosetting Epoxy-Amine Systems', *Macromol. Chem. Phys.*, 216, p. 1441. Available at: <https://doi.org/10.1002/macp.201500142>.
- Fache, M. *et al.* (2015) 'Biobased epoxy thermosets from vanillin-derived oligomers', *European Polymer Journal*, 68, pp. 526–535.
- Ferdosian, F. *et al.* (2015) 'Sustainable lignin-based epoxy resins cured with aromatic and

- aliphatic amine curing agents: Curing kinetics and thermal properties', *Thermochimica Acta*, 618, pp. 48–55.
- Ferdosian, F. *et al.* (2016) 'Thermal performance and thermal decomposition kinetics of lignin-based epoxy resins', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 119, pp. 124–132. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.009>.
- Fleche, G. and Huchette, M. (1986) 'Isosorbide. Preparation, Properties and Chemistry', *Starch-Starke*, 38, p. 26. Available at: <https://doi.org/10.1002/star.19860380107>.
- Gandini, A. (2010) 'Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress', *Polymer Chemistry*, p. 245.
- Gorla, G. *et al.* (2013) 'Preparation and Properties of Lubricant Base Stocks from Epoxidized Karanja Oil and Its Alkyl Esters', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(47), pp. 16598–16605. Available at: <https://doi.org/10.1021/ie4024325>.
- Gour, R.S., Kodgire, V.V. and Badiger, M.V. (2016) 'Toughening of epoxy novolac resin using cardanol based flexibilizers', *Journal of Applied Polymer Science*, 133(16), p. n/a-n/a. Available at: <https://doi.org/10.1002/app.43318>.
- Greve, H.-H. (2000) *In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Guermazi, N. *et al.* (2014) 'Investigations on the fabrication and the characterization of glass/epoxy, carbon/epoxy and hybrid composites used in the reinforcement and the repair of aeronautic structures', *Materials and design*, 56, pp. 714–724.
- Gurunathan, T., Mohanty, S., and Nayak, S. K. (2015) 'A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives', 77, pp. 1–25.
- Hamzah, R. *et al.* (2012) 'A Structural Study of Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) and Its Cyclic Dithiocarbonate Derivative Using NMR Spectroscopy Techniques', *Molecules*, 17(9), pp. 10974–10993.
- Hanieh Kargarzadeh *et al.* (2017) *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites*. John Wiley & Sons, Incorporated.
- Hara, O. (no date) *Curing Agents for Epoxy Resin*, *In Three Bond Technical News*. Available at: <https://www.threebond.co.jp/en/technical/technicalnews/pdf/tech32.pdf>.
- Hong, J. *et al.* (2014) 'Advanced materials from corn: isosorbide-based epoxy resins', *Polymer Chemistry*, p. 5360.
- Hu, F. S. *et al.* (2014) 'Synthesis and Characterization of Thermosetting Furan-Based Epoxy Systems', *Macromolecules*, 47(10), pp. 3332–3342.
- J. G. Sung, Y. H. Li, and J. S. X. Sun (2015) *Appl. Polym. Sci.*, p. 132. Available at: <https://doi.org/DOI: 10.1002/app.41773>.
- Jaillet, F. *et al.* (2013) 'New biobased carboxylic acid hardeners for epoxy resins', *European Journal of Lipid Science*, 115, p. 698.
- Jaillet, F. *et al.* (2014) 'New biobased epoxy materials from cardanol', *European Journal of Lipid Science*, 116, p. 63.
- Kadam, A. *et al.* (2015) 'Biodegradable biobased epoxy resin from karanja oil', *Polymer*, 72, pp. 82–92.
- L. M. de Espinosa and M. A. R. Meier (2011) 'Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!', *European Polymer Journal*, 47, p. 837.
- Lamm, M.E. *et al.* (2018) 'Sustainable epoxy resins derived from plant oils with thermo- and chemo-responsive shape memory behavior', *Polymer*, 144, pp. 121–127. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.04.047>.
- Liu, G. *et al.* (2021) 'Preparation and properties of novel bio-based epoxy resin thermosets from lignin oligomers and cardanol', *International Journal of Biological Macromolecules*, 193, pp. 1400–1408. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.203>.
- Lorenzini, C. *et al.* (2015) 'Renewable epoxy networks by photoinitiated copolymerization of poly(3-hydroxyalkanoate)s and isosorbide derivatives', *Reactive and Functional Polymers*,

93, pp. 95–100.

Łukaszczyk, J., Janicki, B. and Kaczmarek, M. (2011) ‘Synthesis and properties of isosorbide based epoxy resin’, *European Polymer Journal*, 47(8), pp. 1601–1606. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.05.009>.

M. D. Hager *et al.* (2015) ‘Shape memory polymers: Past, present and future developments’, *Progress in Polymer Science*, 49–50, pp. 3–33.

M. Shibata, N. Teramoto, and K. J. Makino (2011) ‘Preparation and Properties of Biocomposites Composed of Epoxidized Soybean Oil, Tannic Acid, and Microfibrillated Cellulose’, *Journal of Applied Polymer Science*, 120(1), pp. 273–278.

Ma, S. Q. and Webster, D. C. (2015) ‘Naturally Occurring Acids as Cross-Linkers To Yield VOC-Free, High-Performance, Fully Bio-Based, Degradable Thermosets’, *Macromolecules*, 48(19), pp. 7127–7137.

Mantzaridis, C. *et al.* (2013) ‘Rosin acid oligomers as precursors of DGEBA-free epoxy resins’, *Green Chemistry*, 15, p. 3091.

Miao, S. D. *et al.* (2015) ‘Preparation and characterization of epoxidized soybean oil-based paper composite as potential water-resistant materials’, *journal of applied polymer science*, 132, p. 45175.

Mooibroek, H. and Cornish, K. (2000) ‘Alternative sources of natural rubber’, *Applied Microbiology and Biotechnology volume*, 53, pp. 355–365.

Muhammad, Y. H. *et al.* (2015) ‘Prediction of delamination growth in carbon/epoxy composites using a novel acoustic emission-based approach’, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 34, pp. 868–878.

N. Karak (2012) *Vegetable Oil-Based Polymers Properties, Processing and Applications*. Woodhead: Cambridge, UK; Philadelphia.

Ng, F., Couture, G., *et al.* (2017) ‘Bio-Based Aromatic Epoxy Monomers for Thermoset Materials’, *Molecules*, 22(1), p. 149. Available at: <https://doi.org/10.3390/molecules22010149>.

Ng, F., Bonnet, L., *et al.* (2017) ‘Novel biobased and food contact epoxy coatings for glass toughening applications’, *Progress in Organic Coatings*, 109, pp. 1–8. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.008>.

Omonov, T. S. and Curtis, J. M. (2014) ‘Biobased epoxy resin from canola oil’, p. 131.

Pham, H.Q. and Marks, M.J. (2004) ‘Epoxy Resins’, in John Wiley & Sons, Inc. (ed.) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., p. pst119. Available at: <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst119>.

Pin, J. M., Sbirrazzuoli, N. and Mija, A. (2015) ‘From epoxidized linseed oil to bioresin: an overall approach of epoxy/anhydride cross-linking’, *Chemsuschem*, 8(7), pp. 1232–1243.

Qin, J. L., Wolcott, M., and Zhang, J. W. (2014) ‘Use of polycarboxylic acid derived from partially depolymerized lignin as a curing agent for epoxy application’, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2, pp. 188–193.

R. Panda *et al.* (2015) ‘Effect of alkyl phenol from cashew nutshell liquid on mechanical and dry sliding wear behavior of epoxy resin’, *Bioresources*, 10(3), pp. 4126–4136.

Ray, P. (2011) ‘Polymer Cross-Linking’, in John Wiley & Sons, Inc. (ed.) *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., p. pst400. Available at: <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst400>.

Smolarski, N. (2012) ‘High Value Opportunities for Lignin Unlocking its Potential Market Insights, Frost and Sullivan Market Research’.

Somidi, A. K. R., Sharma, R. V., and Dalai, A. K. (2014) ‘Synthesis of Epoxidized Canola Oil Using a Sulfated-SnO₂ Catalyst’, *Chem. Res.*, 53, p. 18668.

Stemmelen, M. *et al.* (2015) ‘Plant oil-based epoxy resins from fatty diamines and epoxidized vegetable oil’, *European Polymer Journal*, 68, pp. 536–545. Available at:

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.062>.

T. Dyakonov *et al.* (1996) 'Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems—II: residues of degradation', *Polymers degradation*, pp. 67–83.

T. Takahashi *et al.* (2008) 'Biocomposites composed of epoxidized soybean oil cured with terpene-based acid anhydride and cellulose fibers', *Appl. Polym. Sci.*, 108, p. 1596.

Taiwo, E. A. (2015) *Advances in Petrochemicals*.

Téllez, G.L., Viguera-Santiago, E. and Hernández-López, S. (2009) 'Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages'.

Terry, J.S. and Taylor, A.C. (2021) 'The properties and suitability of commercial bio-based epoxies for use in fiber-reinforced composites', *Journal of Applied Polymer Science*, 138(20), p. 50417. Available at: <https://doi.org/10.1002/app.50417>.

Torre, J. *et al.* (2013) 'Organosolv lignin for biofuel', *Industrial Crops and Products*, 45, pp. 58–63.

Tsao, R. (2010) 'Chemistry and biochemistry of dietary polyphenols', *Nutrients*, 2(12), pp. 1231–1246.

Tsujimoto, T., Takayama, T., and Uyama, H. (2015) 'Biodegradable Shape Memory Polymeric Material from Epoxidized Soybean Oil and Polycaprolactone', *Polymers*, 7(10), pp. 2165–2174.

Wang, Y. *et al.* (2022) 'Fully recyclable carbon fiber reinforced vanillin-based epoxy vitrimers', *European Polymer Journal*, 162, p. 110927. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110927>.

Wu, G. *et al.* (2015) 'Thermoset nanocomposites from waterborne bio-based epoxy resin and cellulose nanowhiskers', *Carbohydrate Polymers*, 127, pp. 229–235. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.078>.

Wu, G. M. *et al.* (2014) 'Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpene-based polyol dispersion', *progress in organic coatings*, 77, p. 315.

Wu, G. M. *et al.* (2015) 'Thermoset nanocomposites from waterborne bio-based epoxy resin and cellulose nanowhiskers', *Carbohydr. Polym.*, 127, pp. 229–235.

Xu, K. *et al.* (2004) 'Curing Behavior and Heat Resistance of Epoxy Resin Cured by Diamine with Heterocyclic Ring', *Polymer*, 45, p. 1133.

Zhu, J. *et al.* (2015) 'Improving mechanical properties of novel flax/tannin composites through different chemical treatments', *Industrial Crops and Products*, 67, pp. 346–354.

Appendice

Tabella 5.1: Aree del picco a 1575 cm^{-1} .

Picco 1575 cm^{-1}	Campione 1 rapporto 1 : 1	Campione 2 rapporto 1 : 1	Campione 1 rapporto 1,1 : 1	Campione 2 rapporto 1,1 : 1	Campione 1 rapporto 1,3 : 1	Campione 2 rapporto 1,3 : 1
Uncured	0,592	2,133	0,731	2,576	0,604	1,082
80° C	1,161	1,238	0,529	5,834	1,360	2,410
120° C	0,4636	1,027	0,578	6,749	1,078	0,803
130° C	1,049	0,998	0,823	6,011	0,732	2,854

Tabella 5.2: Aree del picco a 2925 cm^{-1} .

Picco 2925 cm^{-1}	Campione 1 rapporto 1 : 1	Campione 2 rapporto 1 : 1	Campione 1 rapporto 1,1 : 1	Campione 2 rapporto 1,1 : 1	Campione 1 rapporto 1,3 : 1	Campione 2 rapporto 1,3 : 1
Uncured	27,824	106,415	13,310	33,494	6,469	11,778
80° C	61,311	85,104	8,519	243,446	16,272	21,015
120° C	37,744	68,107	10,462	79,138	14,529	3,860
130° C	60,790	76,138	15,832	65,052	13,057	34,887

Tabella 5.3: Rapporti tra le aree dei picchi a 1575 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} .

Rapporti Picchi $1575\text{ cm}^{-1}/2925\text{ cm}^{-1}$	Campione 1 rapporto 1 : 1	Campione 2 rapporto 1 : 1	Campione 1 rapporto 1,1 : 1	Campione 2 rapporto 1,1 : 1	Campione 1 rapporto 1,3 : 1	Campione 2 rapporto 1,3 : 1
Uncured	0,021	0,020	0,055	0,077	0,093	0,092
80° C	0,019	0,014	0,062	0,024	0,083	0,115
120° C	0,012	0,015	0,055	0,085	0,074	0,208
130° C	0,017	0,013	0,052	0,092	0,056	0,082

Tabella 5. 4: Conversioni relative ai cicli di indurimento illustrato per differenti rapporti indurente:epossido per il ciclo 1.

Conversione	Campione 1 rapporto 1 : 1 (%)	Campione 2 rapporto 1 : 1 (%)	Campione 1 rapporto 1,1 : 1 (%)	Campione 1 rapporto 1,1 : 1 (%)	Campione 1 rapporto 1,3 : 1 (%)	Campione 1 rapporto 1,3 : 1 (%)
Uncured	0	0	0	0	0	0
80° C	31,0	25,4	20,9	24,5	25,0	14,9
120° C	31,5	37,7	42,0	36,4	37,4	45,7
130° C	40,9	38,4	48,7	39,4	46,3	47,2

Tabella 5.5: Conversioni relative ai cicli di indurimento illustrato per differenti rapporti indurente:epossido per il ciclo 2.

Conversione	Campione 1 rapporto 1,1 : 1 (%)	Campione 2 rapporto 1,1 : 1 (%)	Campione 1 rapporto 1,3 : 1 (%)	Campione 1 rapporto 1,3 : 1 (%)
Uncured	0	0	0	0
80° C	27,4	28,2	51,2	30,7
120° C	45,0	42,9	53,9	43,8
170° C	54,1	60,6	56,9	56,0

Tabella 5.6: Conversioni relative ai cicli di indurimento illustrato per differenti rapporti indurente:epossido per il ciclo 3b.

Conversione	Campione 1 rapporto 1 : 1 (%)	Campione 2 rapporto 1 : 1 (%)	Campione 1 rapporto 1,1 : 1 (%)	Campione 1 rapporto 1,1 : 1 (%)	Campione 1 rapporto 1,3 : 1 (%)	Campione 1 rapporto 1,3 : 1 (%)
Uncured	0	0	0	0	0	0
120° C	31,7	42,7	47,0	39,5	35,0	44,4
140° C (2h)	42,4	46,1	60,5	48,3	42,2	47,1
150° C (2h30min)	58,8	56,4	62,6	62,0	51,5	64,6
150° C (4h)	60,2	62,4	63,8	66,4	59,4	67,2

Tabella 5.7: Modulo di Young e massimo sforzo in trazione di campioni spessi con rapporto AH : E 1:1.

Campione	Velocità (mm/min)	Modulo di Young (MPa)	Massimo sforzo in trazione (MPa)	Larghezza (mm)	Lunghezza (mm)	Spessore (mm)
JN1_3b.1	50	4,83	0,437	6	65	2,5
JN1_3b.2	50	2,93	0,285	6	65	3,47
JN1_3b.3	50	2,8	0,261	6	65	3,247
JN1_3b.4	50	2,68	0,276	6	65	3,093
JN1_3b.5	50	2,7	0,361	6	65	3,14

Tabella 5.8: Modulo di Young e massimo sforzo in trazione di campioni spessi con rapporto AH : E 1,1 : 1.

Campione	Velocità (mm/min)	Modulo di Young (MPa)	Massimo sforzo in trazione (MPa)	Larghezza (mm)	Lunghezza (mm)	Spessore (mm)
JN1,1_3b.1	50	2,95	0,29	6	65	3,373
JN1,1_3b.2	50	2,75	0,308	6	65	3,367
JN1,1_3b.3	50	2,71	0,32	6	65	3,663
JN1,1_3b.4	50	3,66	0,286	6	65	2,5
JN1,1_3b.5	50	3,16	0,31	6	65	3,8
JN1,1_3b.6	50	3,25	0,275	6	65	4,08

Tabella 5.9: Modulo di Young e massimo sforzo in trazione di campioni spessi con rapporto AH : E 1,3 : 1.

Campione	Velocità (mm/min)	Modulo di Young (MPa)	Massimo sforzo in trazione (MPa)	Larghezza (mm)	Lunghezza (mm)	Spessore (mm)
JN1,1_3b.1	50	3,97	0,292	6	65	3,24
JN1,1_3b.2	50	3,96	0,294	6	65	3,525
JN1,1_3b.3	50	3,62	0,35	6	65	4,05
JN1,1_3b.4	50	3,28	0,249	6	65	3,93
JN1,1_3b.5	50	3,18	0,299	6	65	3,32
JN1,1_3b.6	50	4,24	0,341	6	65	2,57
JN1,1_3b.7	50	3,38	0,363	6	65	2,71

Tabella 5.10: Modulo di Young e massimo sforzo in trazione per compositi sottoposti a test in trazione.

Campione	Rapporto AH : E	Percentuale cellulosa (%)	Velocità (mm/min)	Modulo di Young (MPa)	Massimo sforzo in trazione (MPa)	Spessore (mm)
JN1_3b_C10.1	1 : 1	10	50	5,28	0,341	3,825

JN1_3b_C10.2	1 : 1	10	50	4,64	0,509	4,05
JN1_3b_C10.3	1 : 1	10	50	5,05	0,368	3,57
JN1_3b_C10.4	1 : 1	10	50	4,77	0,438	4,43
JN1_3b_C10.5	1 : 1	10	50	4,74	0,465	4,8
JN1_3b_C10.6	1 : 1	10	50	4,11	0,507	3,597
JN1_3b_C10.7	1 : 1	10	50	4,21	0,372	3,537
JN1,1_3b_C10.1	1,1 : 1	10	50	4,01	0,398	4,67
JN1,1_3b_C10.2	1,1 : 1	10	50	4,27	0,407	3,74
JN1,1_3b_C10.3	1,1 : 1	10	50	4,15	0,424	3,95
JN1,1_3b_C10.4	1,1 : 1	10	50	4,37	0,437	4,1
JN1,1_3b_C10.5	1,1 : 1	10	50	3,89	0,387	3,99
JN1,3_3b_C10.1	1,3 : 1	10	50	3,95	0,372	4,08
JN1,3_3b_C10.2	1,3 : 1	10	50	3,76	0,415	4,59
JN1,3_3b_C10.3	1,3 : 1	10	50	4,02	0,377	3,79
JN1,3_3b_C10.4	1,3 : 1	10	50	3,95	0,372	4,08
JN1,3_3b_C10.5	1,3 : 1	10	50	3,76	0,415	4,59
JN1_3b_C20.1	1 : 1	20	50	8,57	0,581	4,08
JN1_3b_C20.2	1 : 1	20	50	7,34	0,461	4,79
JN1_3b_C20.3	1 : 1	20	50	8,64	0,662	4,1
JN1_3b_C20.4	1 : 1	20	50	6,04	0,252	4,19
JN1_3b_C20.5	1 : 1	20	50	8,42	0,434	4,42
JN1_3b_C30.1	1 : 1	30	50	16,36	1,195	4,98
JN1_3b_C30.2	1 : 1	30	50	14,24	1,195	5,82
JN1_3b_C30.3	1 : 1	30	50	14,39	0,694	4,73
JN1_3b_C30.4	1 : 1	30	50	11,46	0,659	5,6
JN1_3b_C30.5	1 : 1	30	50	13,19	1,13	4,897
JN1_3b_C30.6	1 : 1	30	50	13,99	1,231	4,55
JN1_3b_C30.7	1 : 1	30	50	12,72	1,092	5,02

