

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Materiali compositi da resine epossidiche derivate da biomasse e filler cellulosici



Relatori

Dott.ssa Sara Dalle Vacche

Prof.ssa Roberta Maria Bongiovanni

Candidato

Matteo Murati

Marzo 2024

INDICE

INTRODUZIONE	1
1.1 Resine epossidiche tradizionali	1
1.2 Impatto ambientale delle resine epossidiche	4
1.3 Resine epossidiche biobased	7
1.4 Filler naturali	12
1.5 Cellulosa	12
1.5.1 Tipologie di cellulosa utilizzate come rinforzo	16
1.5.2 Nanocompositi ed argilla	19
1.6 Polimeri biobased come tenacizzanti per resine da fonti fossili	23
1.7 Compositi da resine fossili con filler da fonti rinnovabili	24
1.8 Applicazioni dei compositi biobased	26
1.9 Stampa 3D	27
1.9.1 Liquid Deposition Modeling (LDM)	29
2 MATERIALI E METODI	31
2.1 Materiali	31
2.2 Preparazione di resine e compositi	32
2.3 Processo di reticolazione	34
2.4 Studio della conversione durante il processo di reticolazione	35
2.5 Studio delle proprietà meccaniche	35
2.6 Frazione di insolubile (gel content)	35
2.7 Test di assorbimento d'acqua (swelling)	36
2.8 Reologia	36
2.9 Stampa 3D	37
3 RISULTATI	39
3.1 Studio preliminare del ciclo di indurimento	39
3.1.1 Conversione	39
3.1.2 Frazione di insolubile	44
3.1.3 Swelling in acqua	45
3.1.4 Osservazione al microscopio ottico	46
3.1.5 Proprietà meccaniche	47
3.2 Studio dell'influenza di composizione e percentuale del rinforzo sull'indurimento e sulle proprietà dei compositi	50
3.2.1 Studio della reticolazione mediante FTIR-ATR	50

3.2.2	Frazione di insolubile	54
3.2.3	Swelling	55
3.2.4	Proprietà meccaniche	57
3.3	Valutazione preliminare del possibile utilizzo in applicazioni di stampa 3D.....	61
3.3.1	Comportamento reologico dei compositi prima dell'indurimento.....	61
3.3.2	Prove di stampa 3D	66
4	CONCLUSIONI	69
	LISTA DEI SIMBOLI	71
	ABBREVIAZIONI	72
	BIBLIOGRAFIA	73
	SITOGRAFIA	75
	APPENDICE	I

INTRODUZIONE

Le resine epossidiche rappresentano una classe fondamentale di polimeri ampiamente impiegati in molteplici settori industriali, tra cui l'edilizia, l'aerospaziale, l'elettronica e l'industria automobilistica. La loro popolarità deriva dalla combinazione di eccellenti proprietà meccaniche, di resistenza chimica e di adesione superficiale (Khan *et al.*, 2022). Tuttavia, per soddisfare le crescenti esigenze di applicazioni specifiche, la modifica delle resine epossidiche è diventata essenziale. In questo contesto, l'uso di filler di origine naturale, in particolare filler derivati dalla cellulosa e da argille, ha aperto nuove prospettive nel campo della progettazione di materiali avanzati più sostenibili. I filler cellulosici, ottenuti da cellulosa vegetale, e le argille montmorillonitiche, una classe di minerali argillosi stratificati, sono stati oggetto di intensa ricerca per le loro straordinarie caratteristiche chimiche e strutturali. L'integrazione di questi filler nelle resine epossidiche può portare a un miglioramento significativo delle proprietà meccaniche e termiche, oltre a influenzare la reologia e la resistenza chimica dei compositi finali (Sigareva *et al.*, 2020).

Questa ricerca mira a valutare l'effetto dell'introduzione di questi filler sulle proprietà finali dei materiali compositi, andando a seguire una strada che permetta l'innovazione dei materiali polimerici avanzati, aprendo la strada a nuove applicazioni e soluzioni tecnologiche come quella della stampa 3D mediante la tecnica liquid deposition modeling (LDM).

1.1 Resine epossidiche tradizionali

Le resine epossidiche sono molto importanti fra le varie resine termoindurenti soprattutto per le loro proprietà uniche: basso creep, resistenza agli agenti atmosferici alla corrosione, prestazioni ad alta temperatura, proprietà elettriche adatte. Sono inoltre commercialmente disponibili in diverse forme (che vanno da liquido poco viscoso ad altamente solido) (Khan *et al.*, 2022). Le loro proprietà fisiche e meccaniche possono essere regolate raggiungendo estrema flessibilità o elevata resistenza meccanica. La resina può utilizzare come rinforzo diversi materiali come vetro, metallo, legno e fibre naturali (Khan *et al.*, 2022). Per queste sue caratteristiche, la resina epossidica è ampiamente utilizzata nei compositi ingegnerizzati, nei rivestimenti superficiali e negli adesivi strutturali. Le resine epossidiche sono polimeri termoindurenti derivati da monomeri od oligomeri che contengono almeno un gruppo epossidico od ossiranico. L'anello epossidico rappresentato in **Figura 1.1**, corrisponde a quello di una struttura generale formata da tre atomi, in cui due atomi sono di carbonio, mentre il terzo è un atomo di ossigeno (Paluvai, Mohanty and Nayak, 2014).

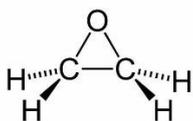


Figura 1.1 Anello ossirano, componente fondamentale della resina epossidica finale

Il più comune ed utilizzato degli epossidi è il diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA). Quasi il 90% dello sviluppo mondiale di resine epossidiche oggi è basato sulla reazione tra bisfenolo-A (BPA) ed epicheloidrina (Klose *et al.*, 2023), producendo DGEBA, come mostrato in **Figura 1.2**:

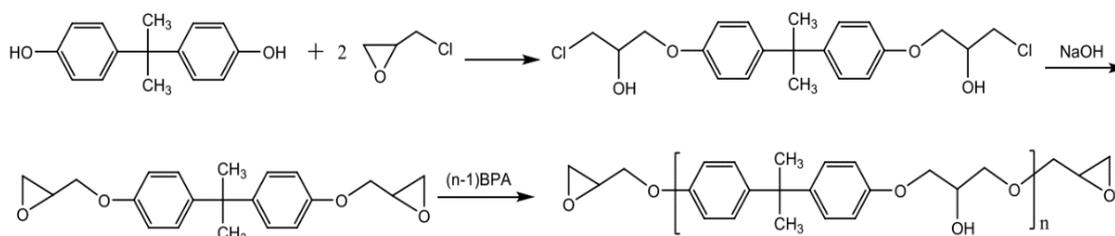


Figura 1.2 Reazione fra bisfenolo A (BPA) ed epicheloidrina, la quale porta alla formazione di 1 oligomero alla cui estremità sono collegati 2 gruppi epossidici, ossia il diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) ed utilizzata nello studio di Khan, 2022

Il bisfenolo A (BPA), un composto inizialmente sintetizzato come estrogeno chimico, è dunque oggi il precursore più utilizzato per la produzione di resine epossidiche. L'anello aromatico del BPA è particolarmente interessante poiché conferisce una buona resistenza termica e meccanica alle resine epossidiche (Jin, Li and Park, 2015). Tuttavia, questo interferente endocrino può imitare gli ormoni del corpo e può portare a diversi effetti negativi sulla salute: gli effetti includono alterazioni nella chimica e nella struttura del cervello, nel comportamento, nel sistema immunitario, nell'attività enzimatica, nel sistema riproduttivo maschile e femminile in una varietà di animali, tra cui lumache, pesci, rane e mammiferi (Schug and Birnbaum, 2014). L'impatto negativo del BPA sulla salute umana e sull'ambiente implica necessariamente l'abbandono del suo uso industriale e di conseguenza vi è un crescente interesse da parte dell'industria chimica per i composti non nocivi che consentono la sintesi di resine epossidiche senza BPA.

Gli agenti indurenti sono noti anche come reticolanti e vengono utilizzati per trasformare la resina epossidica in un network termoindurente (Khan *et al.*, 2022). Essi catalizzano la reazione di polimerizzazione e/o copolimerizzazione con monomeri epossidici. La struttura degli agenti reticolanti influenza considerevolmente le proprietà dei composti finali. Sono estremamente importanti perché sono legati alla cinetica di polimerizzazione, alla velocità di reazione, al

grado di polimerizzazione, viscosità e tempo di polimerizzazione, e quindi svolge un ruolo significativo nel determinare le caratteristiche finali dei compositi soggetti ad indurimento (Khan *et al.*, 2022). Gli indurenti principali che vengono utilizzati nelle reazioni di reticolazione comprendono composti con gruppi amminici, ammidici, ossidrilici etc. Generalmente reagiscono utilizzando reazione di poliaddizione con la resina epossidica per andare a generare legami trasversali con i gruppi epossidici presenti nelle catene principali.

Esempi di indurenti catalitici sono invece gli acidi e le basi di Lewis, come i trialidi di boro e le ammine terziarie. Il processo di polimerizzazione prevede solitamente l'applicazione di un gradiente termico che avvia la formazione di legami tra le subunità (Klose *et al.*, 2023).

Di seguito viene riportata la reazione di reticolazione tra resina epossidica ed indurente amminico (**Figura 1.3**).

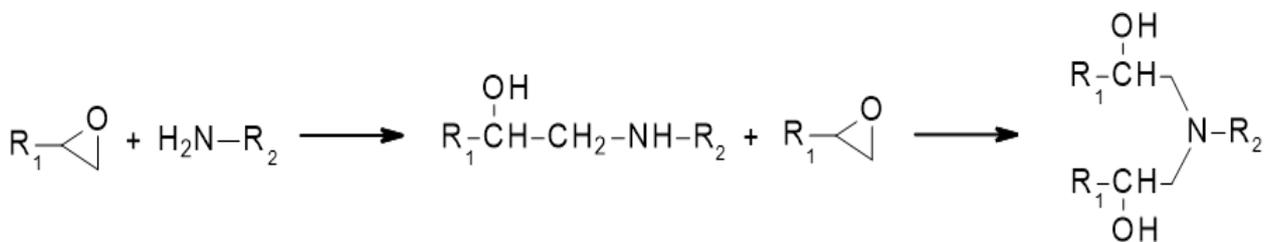


Figura 1.3 Reticolazione di componenti epossidici con indurente amminico arbitrario (tratta da Klose, 2023)

La reazione tra i gruppi epossidici e una diammina, porta alla formazione di una resina reticolata come quella rappresentata in **Figura 1.4**:

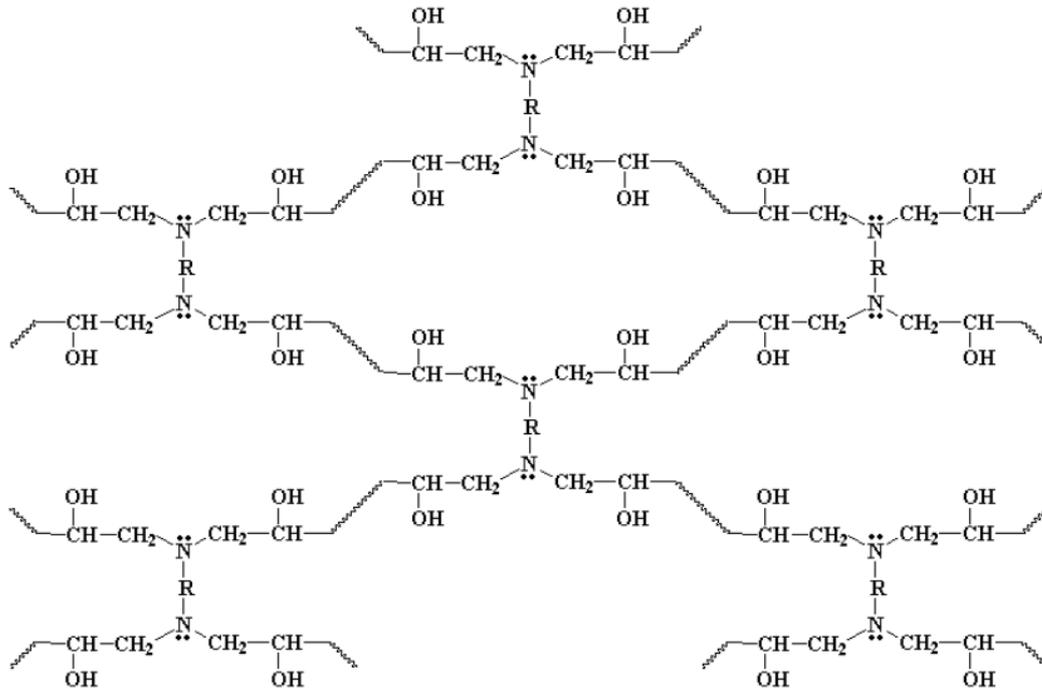


Figura 1.4 Resina epossidica risultante dal processo di indurimento con l'agente reticolante, che in questo caso è una diammina

1.2 Impatto ambientale delle resine epossidiche

I polimeri epossidici sono ampiamente utilizzati in vari settori industriali, ad esempio come rivestimenti, adesivi, grazie alle loro proprietà uniche come l'elevata resistenza meccanica, la resistenza chimica e l'adesione a varie superfici. Una delle applicazioni più importanti è il loro utilizzo come matrice nei compositi fibrorinforzati, utilizzati in varie applicazioni, tra cui il settore aerospaziale (Paluvai, Mohanty and Nayak, 2014).

Tuttavia, lo smaltimento dei polimeri epossidici e dei relativi compositi è diventato un problema significativo a causa della loro natura recalcitrante, in quanto vengono biodegradati con difficoltà da parte dei microorganismi, e a causa degli effetti ambientali negativi causati dai metodi di riciclo tradizionali (Klose *et al.*, 2023). Il riciclo della plastica si riferisce al recupero e al ritrattamento dei rifiuti plastici in nuovi prodotti, i quali non devono necessariamente tornare allo stato iniziale. Il riciclo svolge un ruolo fondamentale nel contesto di un'economia circolare, riducendo i rifiuti e conservando le risorse. In un'economia circolare, i rifiuti sono ridotti al minimo e i prodotti sono realizzati per essere riutilizzati o riciclati alla fine del loro ciclo di vita (Ignatyev, Thielemans and Vander Beke, 2014). Riciclando i materiali, si mantengono in uso risorse preziose e si riduce la necessità di estrarre nuove risorse, promuovendo la sostenibilità e riducendo l'impatto ambientale della produzione. Le attuali strategie per il riciclo della plastica possono essere suddivise in quattro categorie:

- **Riciclo primario:** è il metodo desiderato per riutilizzare i rifiuti plastici, poiché in genere è necessario trattare solo un tipo di plastica. Il riciclo, tuttavia, diventa più

impegnativo quando nei materiali sono presenti altre plastiche o additivi come pigmenti, plastificanti o fibre. Inoltre, il riciclo primario e secondario comprendono principalmente fasi di lavorazione meccanica e termica che riducono significativamente le proprietà meccaniche delle plastiche, portando a un prodotto di qualità inferiore. È applicabile a rifiuti termoplastici come polietilene (PE), polipropilene (PP), cloruro di polivinile (PVC), polistirene (PS) e polietilene tereftalato (PET). Questo è dovuto al fatto che possono essere fusi e riestrusi (Ignatyev, Thielemans and Vander Beke, 2014). I polimeri termoindurenti, come le resine epossidiche, fenolo formaldeide e benzoxazina, sono di conseguenza esclusi da queste fasi di riciclo a causa della loro natura macromolecolare reticolata che ne impedisce la fusione (Klose *et al.*, 2023).

- **Riciclo secondario e terziario:** Gli scarti vengono utilizzati per la produzione di beni di valore inferiore, e poi tramite riciclo terziario vengono riconvertiti in prodotti chimici o combustibili (Klose *et al.*, 2023).
- **Riciclo quaternario:** Gli scarti vengono utilizzati per la produzione di energia mediante incenerimento (Ignatyev, Thielemans and Vander Beke, 2014).

Inoltre, i metodi di riciclo convenzionali per le resine epossidiche includono il trattamento chimico, meccanico e termico.

- **Trattamento chimico:** prevede la scomposizione del polimero epossidico in molecole più piccole attraverso l'utilizzo di catalizzatori come NaOH, acido peracetico, acido nitrico, liquidi ionici o catalizzatori metallici. L'elevato consumo energetico e i rifiuti pericolosi generati durante il processo ne limitano la praticità e l'applicabilità (Yang *et al.*, 2012).
- **Trattamento meccanico:** Il materiale di scarto riciclato meccanicamente viene macinato in piccole particelle e può essere riutilizzato per produrre prodotti a basse prestazioni (Klose *et al.*, 2023). Le proprietà del materiale riciclato risultante sono significativamente inferiori a quelle del materiale originale, limitandone l'applicazione a prodotti di basso valore.
- **Trattamento termico:** Il materiale di scarto viene convertito in energia, e quindi avviene una sorta di valorizzazione del rifiuto. Questo processo comporta anche l'emissione di sostanze inquinanti, che possono avere un grave impatto ambientale (Klose *et al.*, 2023). Un altro metodo di riciclo termico è la pirolisi, che prevede il riscaldamento del materiale di scarto ad alte temperature in assenza di ossigeno, provocandone la scomposizione in gas e carbone. Questo metodo risulta meno inquinante, tuttavia, va comunque a produrre rifiuti pericolosi (Soni *et al.*, 2021).

Si prevede, inoltre, che la produzione complessiva di rifiuti di plastica raddoppierà entro i prossimi 20 anni, con solo il 18% attualmente riciclato, portando alla deposizione di circa 12.000 Mt di rifiuti plastici nelle discariche e nell'ambiente entro il 2050. Anche se i polimeri epossidici rappresentano solo una quota piuttosto ridotta del volume di produzione globale di plastica, pari a circa il 7,1% nel 2021, la domanda dei polimeri è in costante aumento (**Figura 1.5**) (Klose *et al.*, 2023).

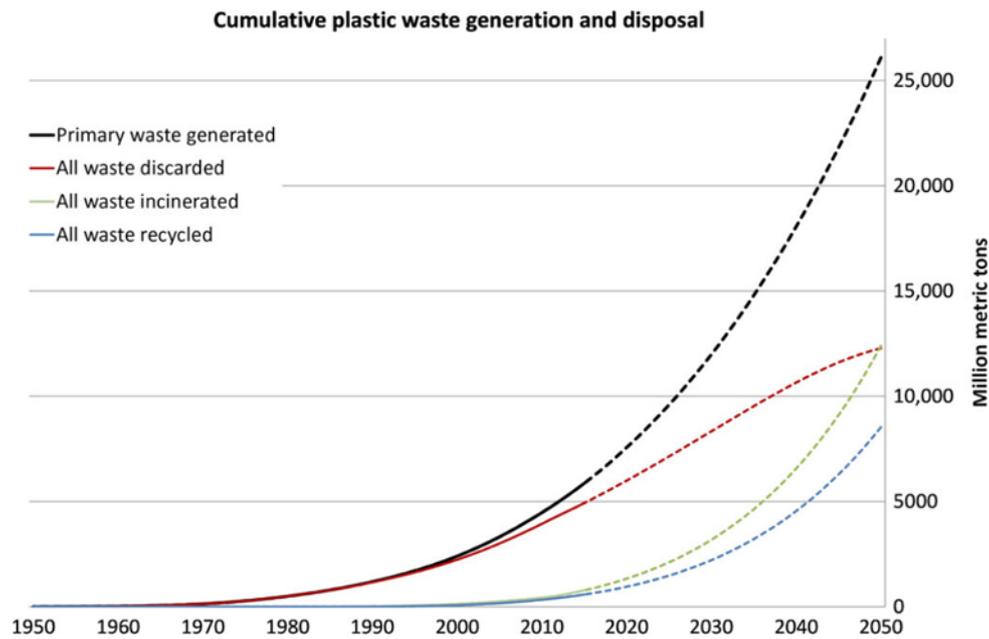


Figura 1.5 Incremento della produzione di plastica con il passare degli anni, andando a distinguere tra i rifiuti inceneriti, riciclati e scaricati

L'industria dei compositi e la riduzione dell'impatto ambientale dei rifiuti epossidici accumulati rendono quindi urgente lo sviluppo di metodi di riciclo sostenibili. Inoltre, i metodi di riciclo per i polimeri epossidici, come la solvolisi, la pirolisi o il trattamento con acido nitrico, comportano l'uso di sostanze chimiche aggressive e l'utilizzo di temperature e pressioni elevate (Soni *et al.*, 2021). Ciò comporta non solo l'emissione di grandi quantità di CO₂ e di altri inquinanti, ma anche una riduzione delle proprietà del materiale nel caso in cui si voglia andare a riciclarlo per il successivo riutilizzo. In particolare, per quanto riguarda i compositi, le fibre spesso risentono delle condizioni estreme di reazione, con conseguente riduzione della loro qualità. Per le questioni sopracitate è divenuto necessario sviluppare dei metodi di riciclo sostenibili, come ad esempio l'utilizzo di biocatalizzatori (Klose *et al.*, 2023). I biocatalizzatori per la degradazione della plastica hanno attirato un'attenzione crescente grazie alle loro proprietà vantaggiose, ottenendo un impatto ambientale complessivamente ridotto (Klose *et al.*, 2023). Eliaz *et al.* hanno investigato la crescita di microbi in campioni di due resine epossidiche (Araldite® LY 5052, Huntsman Corp., The Woodlands, TX, USA; EPON™ 815C, Hexion, Columbus, OH, USA). Essi hanno individuato che i batteri *Rhodococcus rhodochrous* e *Ochrobactrum anthropi* riescono a crescere in resine a base di bisfenolo A come la LY 5052 e sono stati testati per 5 settimane. È stato osservato un effetto sinergico, dal momento che i microorganismi non riuscivano a metabolizzare la resina da soli, e nello specifico la degradazione andava a completamento mediante l'azione di due o più enzimi che entravano in gioco solo quando tutte le due specie erano presenti (Klose *et al.*, 2023). Wang *et al.* invece hanno investigato la resistenza alla corrosione di rivestimenti derivanti da resine epossidiche a base di bisfenolo A. È stato possibile osservare la diminuzione della resistenza alla corrosione in campioni contenenti *P. putida* e la crescita di un biofilm, che indicava l'abilità del

microorganismo di vivere nel rivestimento epossidico. Analisi mediante spettroscopia infrarosso (IR) a trasformata di Fourier (FTIR) hanno rivelato la diminuzione dell'intensità della banda associata ai gruppi idrossilici, ipotizzando che sia avvenuta l'ossidazione di questi ultimi gruppi nei carbonili corrispondenti (Klose *et al.*, 2023).

1.3 Resine epossidiche biobased

L'uso di fonti rinnovabili come materie prime nella produzione di compositi è di grande interesse in diversi campi industriali a causa di questioni ambientali come il global warming e smaltimento dei rifiuti, ma anche per alcuni vantaggi quali i bassi costi di produzione dei polimeri (Jin, Li and Park, 2015).

Lo smaltimento dei rifiuti è ovviamente motivo di grande preoccupazione poiché l'incenerimento dei rifiuti non degradabili comporta un aumento delle emissioni di CO₂ e di gas tossici. Ricorrendo alle fonti rinnovabili è possibile minimizzare le emissioni di CO₂ in quanto come spiegato in precedenza la parte naturale del polimero viene biodegradata e si riduce la frazione di rifiuti non biodegradabili proveniente da fonti fossili che porterebbe poi, per incenerimento, alle emissioni di gas serra (Klose *et al.*, 2023). Le motivazioni per il crescente utilizzo di polimeri naturali includono la loro potenziale biodegradabilità, carattere biocompatibile ed elevata disponibilità. Negli ultimi anni, diversi produttori hanno cercato di sostituire il Bisfenolo A con alternative più ecologiche a causa delle preoccupazioni ambientali (Kumar, Samal, *et al.*, 2018).

Le resine epossidiche biobased, spesso ottenute da oli vegetali, derivati del furano, tannini, lignina e resine a base di colofonia, possono presentare miglioramenti in termini di flessibilità, tenacità e resistenza all'impatto rispetto alle loro controparti fossili (Kumar, Samal, *et al.*, 2018). Questo è dovuto alla struttura unica dei materiali di origine naturale, che può introdurre maggiore elasticità o capacità di assorbimento dell'energia nei compositi (Kumar, Krishnan, *et al.*, 2018). Inoltre, la possibilità di funzionalizzare o modificare chimicamente questi materiali biobased offre l'opportunità di ottimizzare le proprietà meccaniche per specifiche applicazioni, rendendo le resine epossidiche biobased competitive e persino superiori in certi contesti rispetto alle tradizionali resine epossidiche derivanti da fonti fossili (Kumar, Samal, *et al.*, 2018).

L'olio di soia è una fonte rinnovabile ed è una risorsa economica, disponibile al giorno d'oggi con una produzione di 45 milioni di tonnellate, ed è ampiamente utilizzata come idea alternativa a composti a base di petrolio per sintetizzare resine epossidiche biobased. Esso è un trigliceride che deriva da acidi insaturi, come acido oleico per il 22%, acido linoleico per il 55%, acido linolenico per il 7%. (Kumar, Samal, *et al.*, 2018). Un metodo per l'ottenimento dell'olio di soia epossidato è stato quello di utilizzare, nello studio di Thulasiraman *et al.*, un ossidante che è l'acido meta-cloro perossi-benzoico. L'agente ossidante è stato aggiunto all'olio di soia (SO) dissolto in diclorometano mantenendo una temperatura di 10 °C fino ad ottenere la conversione dei doppi legami in gruppi epossidici (Kumar, Samal, *et al.*, 2018) (**Figura 1.6**).

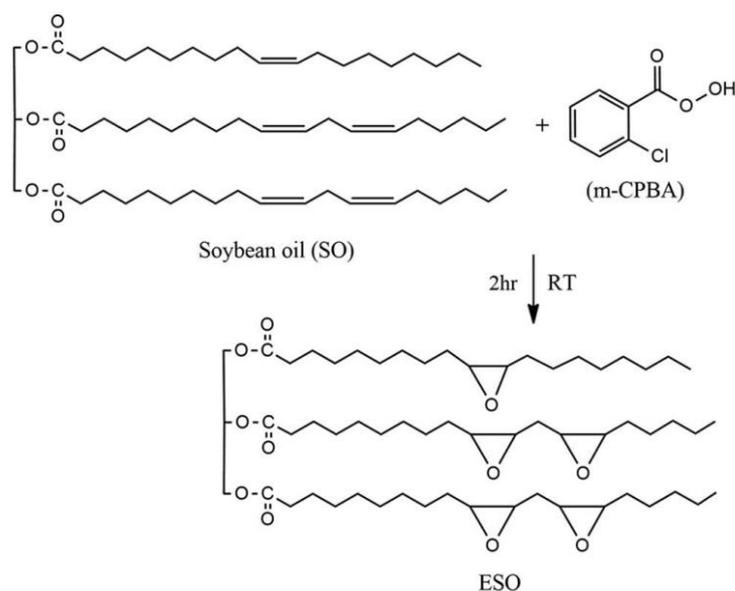


Figura 1.6 Schema di reazione per l'ottenimento di olio di soia epossidato ESO dall'acido meta-cloro-perossi-benzoico (m-CPBA) tratto da *Kumar, Samal, 2018*

La colofonia è una sostanza disponibile naturalmente nei pini e conifere. Essa ha un 90% di parte acidica e un 10% di parte naturale. Gli acidi della colofonia sono una miscela di acidi primari (9-27%), acido abietico (40-60%) e questo dipende dal peso totale della colofonia. Colofonia e derivati sono utilizzati maggiormente come adesivi, rivestimento e coloranti. Essa presenta una struttura ad anello idrogenato di fenantrene e la sua rigidità è comparabile con i composti aromatici e cicloalifatici di derivazione petrolchimica (Maiti, Ray and Kundu, 1989). Deng *et al.* hanno sintetizzato l'acido pimarico il quale possiede una struttura ad anello fuso, e il suo triglicidil estere (FPAE). Quest'ultimo è stato ottenuto mediante la reazione di condensazione a partire dall'acido pimarico stesso con epicloridrina in presenza di un idrossido di potassio, ottenendo la formazione dei gruppi epossidici (**Figura 1.7**) (Kumar, Samal, *et al.*, 2018).

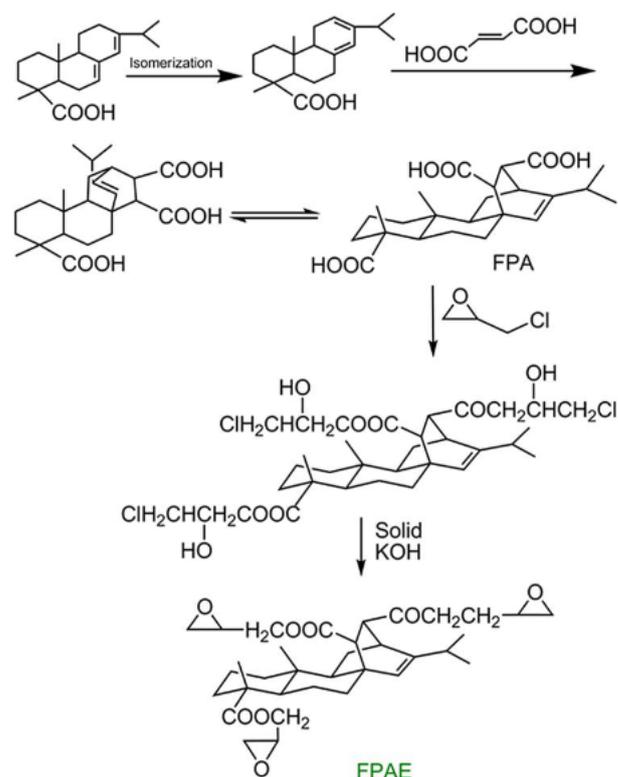


Figura 1.7 Schema di sintesi dell'acido pimarico (FPA) e del suo estere (FPAE) tratto da *Kumar, Samal, 2018*

I risultati indicano che la resina epossidica a base di colofonia (FPAE) polimerizzata con l'indurente MHPA (anidride metilesaidroftalica) presenta valori elevati T_g a causa dell'esistenza di una struttura ad anello nell'FPAE, la quale limita mobilità della catena molecolare. L'anello presente nel FPAE ha dotato i materiali di buone proprietà termiche, resistenza all'acqua, all'acetone e proprietà meccaniche. Ciò viene osservato bene in **Tabella 1.1** dove viene comparata la resina epossidica a base di colofonia (FPAE) con una resina epossidica di derivazione petrolifera (E44) (Kumar, Samal, *et al.*, 2018).

Sample	T_g (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	Tensile strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation (%)
E-44	140	342.2	408.95	56.25	0.29	12.35
FPAE1C	167	328.5	402.19	48.54	0.471	13.37

Tabella 1.1 Modulo di Young, sforzo in trazione ed allungamento della resina epossidica a base di furano (FPAE) e la resina di derivazione petrolifera (E-44) tratta da *Kumar, Samal, 2018*

L'acido itaconico (IA) è prodotto dalla fermentazione di carboidrati, ad esempio glucosio, in presenza del microorganismo *Aspergillus terreus*. L'IA ha un enorme potenziale per sostituire il bisfenolo A nell'industria chimica grazie alla presenza di due legami carbossilici, uno C=C, una catena molecolare corta ma non presenta nessun anello aromatico (Robert and Friebel, 2016). È stato effettuato uno studio da parte di Ma *et al.*, i quali hanno sintetizzato una nuova resina epossidica a base di acido itaconico, il cui schema di reazione è visibile in **Figura 1.8** mediante esterificazione dell'acido itaconico ed epicloridrina in presenza di bromuro di tetrabuttil ammonio ed idrossido di sodio.

La resina epossidica a base di acido itaconico ha mostrato valori di T_g più elevati, maggiore resistenza alla trazione, maggiore resistenza alla flessione e maggior modulo rispetto alla resina epossidica a base di bisfenolo A (DGEBA) (Kumar, Samal, *et al.*, 2018).

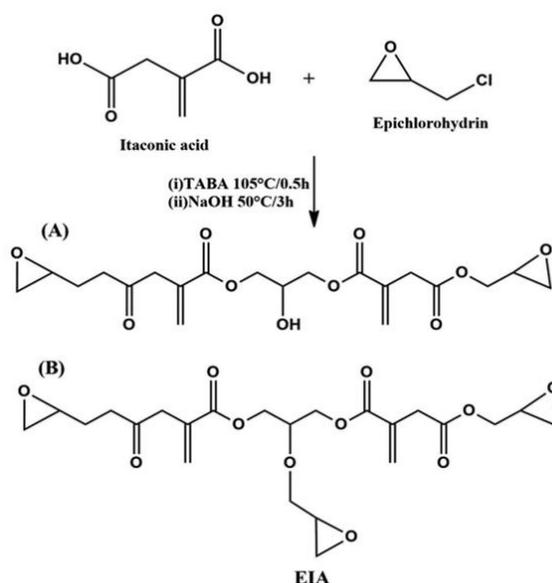


Figura 1.8 Schema di produzione dell'acido itaconico epossidato con bromuro di tetrabuttil ammonio (TBAB) e NaOH utilizzati come catalizzatori.

Il cardanolo, estratto dal liquido dei gusci di anacardi (CNSL), è una promettente fonte aromatica rinnovabile. Il CNSL viene estratto direttamente dal guscio dell'anacardo, frutto dell'anacardo, *Anacardium occidentale*. Questo albero originario del Brasile è coltivato principalmente in India, Africa orientale e Brasile. La produzione totale di CNSL si avvicina a un milione di tonnellate all'anno e CNSL è una delle poche fonti importanti ed economiche di fenoli naturali (Jaillet *et al.*, 2014). Il CNSL può essere considerato una materia prima versatile e preziosa per la produzione di polimeri e rappresenta una buona alternativa naturale ai fenoli derivati da prodotti petrolchimici (Jin, Li and Park, 2015). Il CNSL costituisce quasi il 25% del peso totale della noce ed è composto da acido anacardico (3-N-acido pentadecilsalicilico) e quantità minori di cardanolo (3-N-pentadecilfenolo), cardolo (5-N-pentadecilresorcinolo) e metilcardolo (2-metil-5-N-pentadecilresorcinolo), la lunga catena laterale alifatica è satura, monoolefinica (8), diolefinica (8, 11) o triolefinica (8, 11, 14) con un valore medio di due doppi legami per molecola (Jaillet *et al.*, 2014). Di seguito vengono mostrati i componenti del CNSL (**Figura 1.9**):

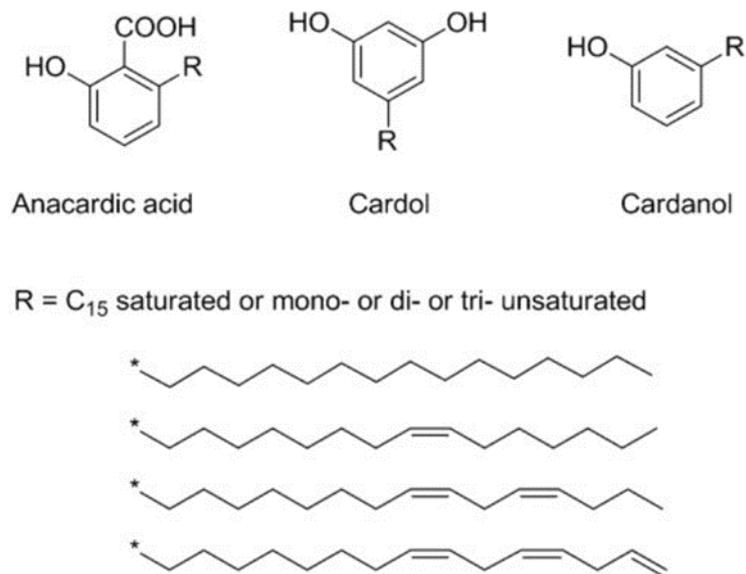


Figura 1.9 Componenti principali dell'olio di guscio di anacardo, tratti dallo studio di *Jaillet, 2014*

Tipicamente i gusci di anacardo subiscono un trattamento termico che induce la decarbossilazione dell'acido anacardico per convertirlo in cardanolo, e poi si procede per distillazione. Il risultato è un cardanolo di produzione industriale, sotto forma di olio giallo (*Jia et al., 2019*) contenente maggiormente cardanolo (per circa il 90%), con minore percentuali di cardolo e metilcardolo. Il cardanolo contiene tipicamente l'8.4% di catene saturate, 48.5% catene di monolefiniche, 16.8% di catene diolefiniche, 29.33% di catene triolefiniche (*Jaillet et al., 2014*). K.P. Unnikrishnan *et al.* hanno sintetizzato il cardanolo epossidato mediante reazione con epichelidrina e idrossido di sodio come catalizzatore (*Kumar, Samal, et al., 2018*). Sono attualmente disponibili in commercio alcune resine epossidiche a base di cardanolo. Ad esempio, *Cardolite* offre diversi tipi di resine mono e poli epossidiche, utilizzate come comonomeri o diluenti reattivi. *Cardolite Corporation* è un leader nell'industria delle resine epossidiche, rinomato per la sua innovazione e sostenibilità. La società si distingue per l'utilizzo pionieristico del liquido di guscio di anacardo (CNSL) come base per le sue soluzioni avanzate. Essa offre una gamma diversificata di prodotti, da resine epossidiche ad additivi, contribuendo in modo significativo a settori come rivestimenti, adesivi e compositi. Tra le resine commercializzate da *Cardolite* possiamo trovare la resina NC-514, la quale è un cardanolo epossidato ottenuto mediante fenolazione della catena alifatica e dalla reazione dei gruppi idrossilici fenolici con epichelidrina (*Jaillet et al., 2014*). Ricerche recenti hanno mostrato che la stabilità termica di resine epossidiche biobased a base di cardanolo NC-514 è leggermente inferiore rispetto ai materiali in resina epossidica derivante da bisfenolo A ed epichelidrina a causa della probabile presenza di catene non reticolate. (**Figura 1.10**)

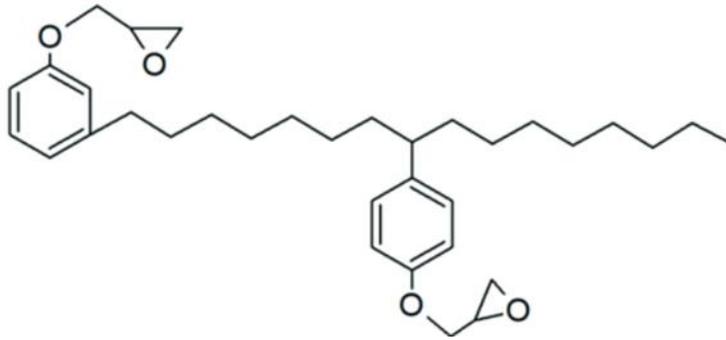


Figura 1.10 Struttura chimica della resina epossidica NC-514, derivata da cardanolo tratta dallo studio di Jaillet, 2014

1.4 Filler naturali

Negli ultimi anni, la richiesta di materiali sostenibili e rispettosi dell'ambiente ha portato ad un crescente interesse per lo sviluppo di materiali compositi utilizzando resine epossidiche come matrici combinate con vari filler (Khan *et al.*, 2022).

Le fibre naturali si dividono in tre categorie principali secondo la loro origine: fibre minerali, animali e vegetali. Le fibre animali sono costituite da proteine e sono preferite soprattutto per le alte prestazioni. La fibra di seta può fornire un'elevata resistenza, ma i suoi svantaggi sono il suo costo elevato e la poca disponibilità. Il composito rinforzato con fibra di seta presenta capacità di deformazione alla frattura molto più elevate rispetto ai compositi in fibra di vetro e vengono selezionati per venire utilizzati in situazioni in cui è richiesta un'elevata deformabilità (Shah, Porter and Vollrath, 2014).

Le fibre vegetali sono più forti e rigide delle fibre animali, rendendole ideali per applicazioni strutturali. Le fibre vegetali possono essere classificate come fibre di legno, semi, foglie e frutti, a seconda della porzione di pianta da cui vengono estratti. Le fibre vegetali comunemente usate sono *cotone, iuta, canapa, kenaf, lino, bambù, cocco e cellulosa* (Cagrl Uyanik and Tamer Erturk, 2023). Le fibre minerali sono state messe fuori legge in molti paesi a causa della loro proprietà cancerogene; quindi, sono meno comunemente usati in applicazioni tecniche ad alte prestazioni (Turci, Tomatis and Pacella, 2017).

Le proprietà delle fibre naturali dipendono dal tipo di fibra, dal tempo di raccolta, dalle condizioni di crescita, dal tempo di estrazione, dalla composizione chimica e struttura, trattamento e procedure di conservazione. Il tipo di fibra è un parametro fondamentale nella definizione delle proprietà d'insieme dei compositi (Khan *et al.*, 2022).

1.5 Cellulosa

La cellulosa è il polimero naturale più abbondante sulla Terra, presente nelle pareti cellulari delle piante. Possiede diverse proprietà uniche, tra cui biodegradabilità, rinnovabilità, basso costo e ampia disponibilità. L'incorporazione della cellulosa come filler nelle matrici di resina

epossidica rappresenta una strada intrigante per migliorare le prestazioni (Sigareva *et al.*, 2020) e la sostenibilità dei compositi che derivano da epossidi.

Il termine cellulosa fu registrato per la prima volta nel 1839 da tre membri dell'Accademia francese delle scienze che scrivevano un rapporto sul lavoro svolto dal chimico francese Anselme Payen nel 1838 sulla composizione dei tessuti delle piante e del materiale legnoso. La struttura polimerica della cellulosa fu successivamente postulata e determinata da Staudinger nel 1920. La cellulosa è un polisaccaride e come tale è un carboidrato, cioè, appartiene a quel gruppo di composti organici formati da carbonio, idrogeno e ossigeno. La cellulosa è costituita da una molecola più complessa di quella di altri polisaccaridi, come l'amido. È formata da lunghe catene di molecole di glucosio, da trecento a tremila circa, unite una di seguito all'altra da legami beta 1-4 glucosidici (tra il sito 1 di una molecola di glucosio e il sito 4 di quella successiva), la sua formula generale è: $C_6H_{10}O_5$ (Atalla, 1990). Due molecole di glucosio unite da questo particolare legame ne formano una di cellobiosio, che rappresenta l'unità ripetitiva della cellulosa. Quindi si tratta di un polimero del glucosio le cui molecole si uniscono per condensazione eliminando molecole d'acqua: unendosi n molecole di glucosio, si eliminano $n-1$ molecole d'acqua.

Essa costituisce le pareti delle cellule vegetali, gran parte del legno delle piante, ed è il componente principale di prodotti come il cotone, il lino, la canapa e la carta. La cellulosa non è digeribile dall'organismo umano, perché questo non possiede enzimi in grado di demolire i legami beta 1-4 glucosidici, e nell'intestino forma una massa che stimola le contrazioni della muscolatura liscia delle pareti del tubo digerente (peristalsi) facilitando il movimento del cibo ingerito, durante i vari stadi della sua demolizione. La struttura chimica viene riportata in **Figura 1.11**:

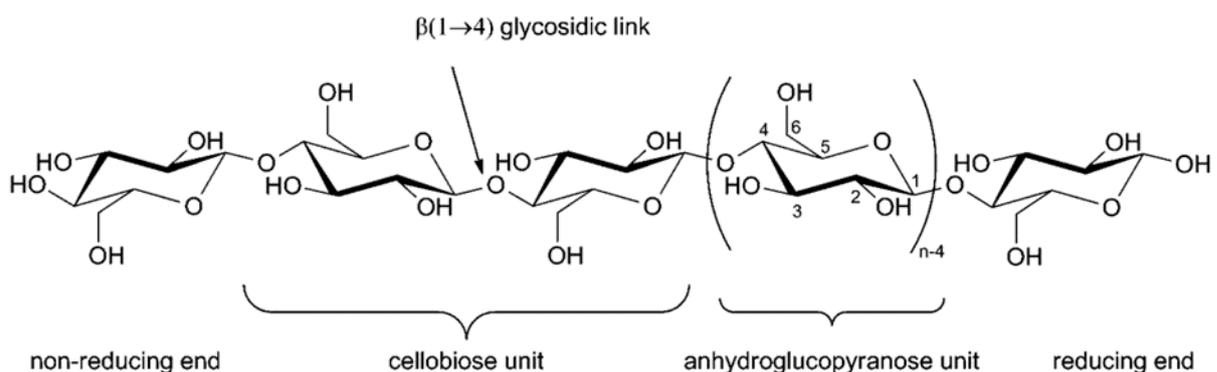


Figura 1.11 Struttura chimica della cellulosa, evidenziando il legame glicosidico e le unità di cellobiosio tratta da Atalla, 1990

L'origine delle fibre vegetali o del legno va a determinarne la morfologia strutturale, ma le parti principali delle pareti cellulari del legno e delle fibre vegetali sono simili. La struttura morfologica tipica della cellulosa del legno tenero è mostrata nella **Figura 1.12**, che illustra l'organizzazione della parete cellulare. La parete cellulare è composta da quattro gruppi di lamelle: la lamella centrale, la parete primaria, la parete secondaria e il lume (Chen and Hu, 2021).

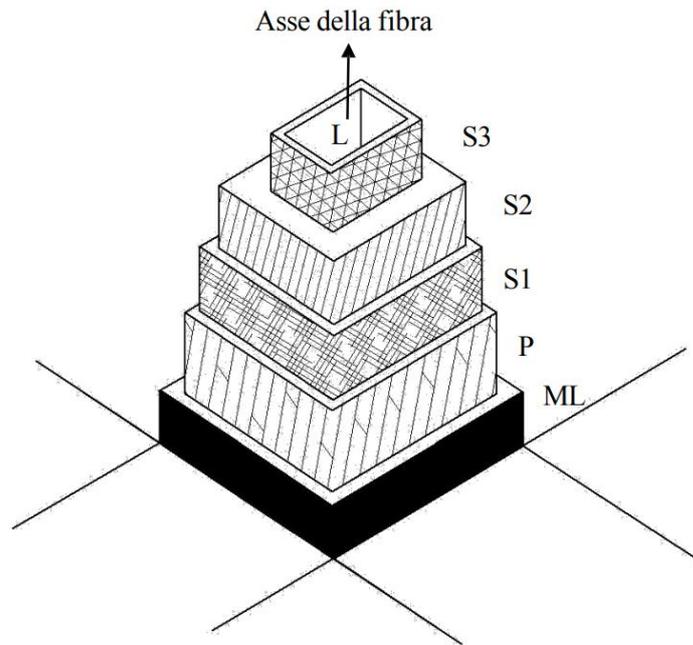


Figura 1.12 Schema di una tracheide di conifera: ML è la lamella centrale, P è la parete primaria, S1, S2, S3 sono rispettivamente lo strato esterno, strato intermedio, e strato interno della parete secondaria, L invece è il lume, o cavità centrale della fibra tratta da *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1996*

Una tracheide è costituita da una parete primaria e da tre pareti secondarie, dove la parete primaria è un sottile strato di copertura impermeabile e la parete secondaria è la parte principale della parete cellulare. La lamella centrale unisce due tracheidi contigue. Contiene emicellulosa, ma in prevalenza lignina (Chen and Hu, 2021).

La parete secondaria è composta da tre strati: lo strato esterno (S1), lo strato intermedio (S2) e lo strato interno o parete terziaria (S3). Gli spessori di S1 e S3 sono rispettivamente dell'ordine di 100-200 μm e 100 μm , strati relativamente sottili rispetto allo strato S2, che ha uno spessore compreso tra 2 e 10 μm . Lo strato S2 costituisce il corpo principale della fibra, poiché contiene circa l'80-90% dei materiali della parete.

Inizialmente, le tracheidi vengono isolate dal tessuto lignificato della conifera. Questo può essere realizzato attraverso una combinazione di taglio del legno, trattamenti meccanici e chimici. La lignina è una componente importante della parete cellulare, ma per ottenere fibrille di cellulosa pure è necessario rimuoverla. Trattamenti chimici, come l'uso di alcali o perossidi,

possono essere impiegati per solubilizzare o eliminare la lignina (Chen and Hu, 2021). Dopo il trattamento chimico, la parete cellulare può essere sottoposta a processi di disgregazione meccanica. Questi processi coinvolgono l'uso di forze meccaniche, come frantumazione o triturazione, per separare le componenti della parete cellulare e ridurre le dimensioni delle fibrille di cellulosa.

Le microfibrille di cellulosa sono composte da regioni cristalline e amorfè, e ciò lo si può vedere bene in **Figura 1.13**. Le catene di cellulosa che si trovano nelle regioni cristalline, o ordinate, sono impaccettate insieme in cristalliti e sono stabilizzate da una forte e complessa rete di legami idrogeno intra- e intermolecolari.

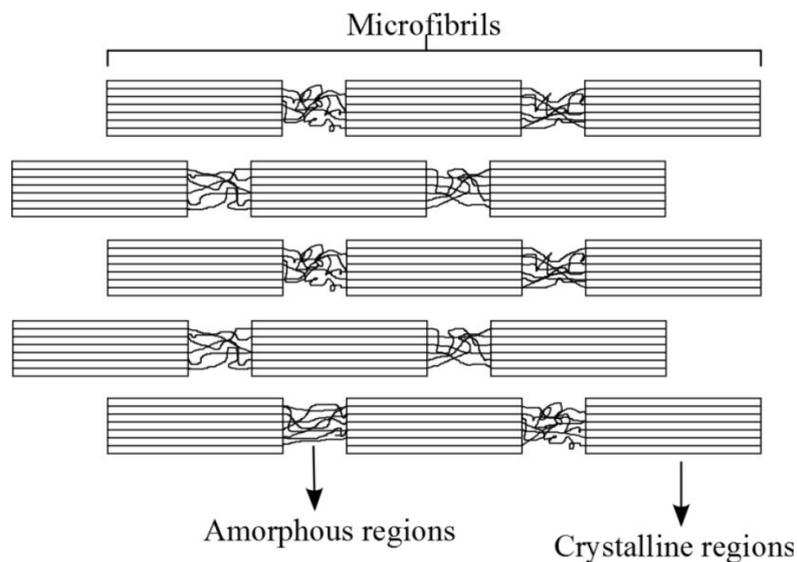


Figura 1.13 Schema di una microfibrilla: regione cristallina (piu' ordinata) e regione amorfa (meno ordinata)

Le proprietà fisiche della cellulosa sono fortemente influenzate dalla sua cristallinità e dall'orientamento cristallino, ed esistono 4 forme cristalline differenti: cellulosa I, II, III e IV. Quella di nostro interesse è la cellulosa-I, ossia la cellulosa nativa, la quale comprende 2 polimorfi, denominati I_α e I_β (Atalla and VanderHart, 1984). I_α si trova generalmente nelle alghe e nei batteri e ha una struttura cellulare unitaria triclina con una catena polisaccaridica; al contrario, I_β , si trova tipicamente nel cotone, nel ramiè e nel tunicato, che ha una struttura cellulare unitaria monoclinica con due catene polisaccaridiche. Le catene polisaccaridiche in I_α e I_β hanno la stessa disposizione strutturale, ma lo schema dei loro legami idrogeno è diverso. Ciò suggerisce che ogni polimorfo adotta una struttura cristallina diversa, come mostrato in **Figura 1.14** con parametri di cella unitaria diversi (Atalla and VanderHart, 1984).

Confrontando le stabilità, I_α è una forma metastabile e può essere convertita in I_β mediante ricottura ad alta temperatura in vari mezzi. Questo processo è irreversibile poiché I_β è una forma termodinamicamente stabile, cioè, è più stabile di I_α .

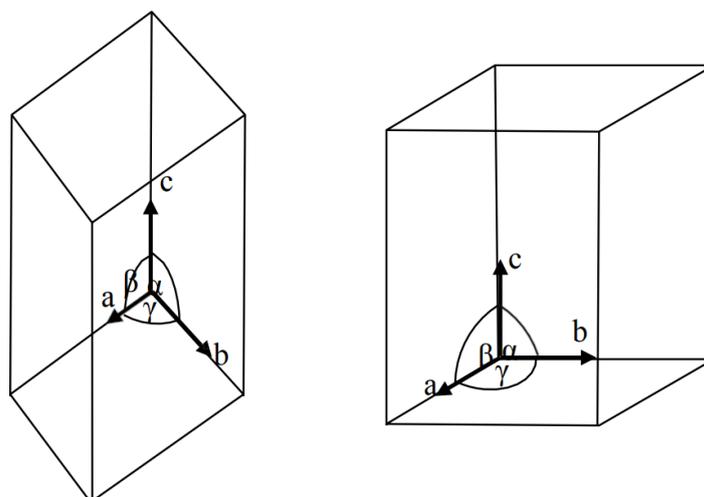


Figura 1.14 A sinistra struttura triclina (I_α) e a destra struttura monoclinica (I_β)

1.5.1 Tipologie di cellulosa utilizzate come rinforzo

Le fibre naturali presentano molti vantaggi, come sostenibilità, rinnovabilità, riciclabilità, ampia disponibilità, bassa densità, biodegradabilità e, ultimo ma non meno importante, basso costo, che offrono maggiori opportunità per sviluppare una nuova classe di compositi strutturali leggeri e rispettosi dell'ambiente (Kumar, Samal, *et al.*, 2018). Tra i vari tipi di cellulosa identifichiamo i nanocristalli di cellulosa, detti anche nanowhiskers, che risultano da una combinazione di lavorazione meccanica e idrolisi acida di risorse naturali ricche di cellulosa, come animali marini e piante (Lu, Askeland and Drzal, 2008). Per quanto riguarda la cellulosa nanocristallina (NCC) essa può essere estratta da diverse fonti come piante (legno, cotone, canapa, lino, paglia di grano), alghe e batteri e animali (tunicati) (Omran *et al.*, 2021). A seconda della loro origine, questi nanowhiskers hanno diametri compresi tra 2 e 20 nm e la loro lunghezza può raggiungere diverse decine di micron. Poiché sono privi di pieghe sulla catena e contengono solo un numero limitato di difetti, il loro modulo di Young è stato stimato essere intorno a 130 GPa e la resistenza a trazione generalmente è dell'ordine di 7 GPa (Lu, Askeland and Drzal, 2008). Un altro tipo di cellulosa di dimensioni nanometriche che può essere fatta risalire ai primi anni '80, è chiamata microfibrille di cellulosa (MFC). Le MFC sono ottenute attraverso un semplice processo meccanico che comprende la raffinazione e l'omogeneizzazione ad alta pressione. Le forze di taglio meccaniche durante la lavorazione promuovono la fibrillazione delle fibre di cellulosa, producendo microfibrille con diametri compresi tra 10 e 100 nm, ma la struttura rimane ancora simile ad un network. La facile lavorazione e il basso costo per la produzione di MFC le rendono un'alternativa ai nanocristalli di cellulosa nel rinforzare la matrice polimerica. (Omran *et al.*, 2021). Uno svantaggio delle microfibrille di cellulosa per la loro applicazione nell'industria è la forte natura idrofila della loro superficie, che inibisce la dispersione omogenea nella maggior parte delle matrici polimeriche non polari e genera un'interfaccia debole, riducendo così le proprietà meccaniche dei compositi (Medronho *et al.*, 2012).

Sono stati condotti sforzi significativi per modificare chimicamente le fibre naturali per renderle compatibili con matrici polimeriche idrofobiche. Infatti, una buona dispersione delle fibre nella matrice polimerica e una buona adesione sono un prerequisito importante per ottenere buone proprietà meccaniche dei compositi finali (Khan *et al.*, 2022).

Le fonti di nanofibrille di cellulosa (NFC) o di microfibrille di cellulosa (MFC) sono legno, barbabietola da zucchero, tubero di patata, canapa e lino. Il diametro medio è 20–50 nm. Un altro tipo di nanocellulosa che può essere prodotta da fonti non vegetali è la nanocellulosa batterica (BNC). L'utilizzo di microrganismi nell'industria dei biopolimeri è vitale perché tali microrganismi mostrano una rapida crescita, consentendo rese elevate e disponibilità del prodotto tutto l'anno (Omran *et al.*, 2021).

In generale i nanocristalli di cellulosa e la cellulosa microcristallina sono ottenuti tramite trattamenti chimici che isolano le regioni cristalline, come è possibile notare dalla **Figura 1.15**, mentre micro e nano fibrille di cellulosa sono prodotti mediante trattamenti meccanici che sfilacciano le fibre di cellulosa in fibrille mantenendo sia le regioni cristalline sia quelle amorfe. La scelta tra queste diverse forme di cellulosa dipende dalle specifiche proprietà meccaniche, chimiche o di superficie richieste per l'applicazione finale. Le fibre naturali che derivano dalle piante sono costituite principalmente da materiale celluloso ma anche di materiale non celluloso come la lignina, emicellulosa, pectine ed estrattivi. Quindi per far sì che la cellulosa venga estratta in micro o nano scala, è necessario che il materiale non celluloso venga rimosso (Chen and Hu, 2021). Vi sono due metodi comuni per rimuovere la parte non cellulosa: uno consiste nel trattamento acido e l'altro nel trattamento alcalino. Di conseguenza in base alle condizioni di processo e dalla tecnica di estrazione, la regione cristallina della cellulosa può variare sensibilmente in dimensione. Alla fine, vengono ottenute delle fibrille cristalline oppure delle particelle che possono avere dimensioni micrometriche o nanometriche (Omran *et al.*, 2021).

Si possono usare diversi tipi di trattamento, tra i quali ricordiamo:

- **Estrazione meccanica:** Viene chiamata anche omogenizzazione ad alta pressione, e viene utilizzata per la produzione in larga scala di nanocellulosa. La cellulosa viene fatta passare in modo forzato attraverso un canale od orifizio molto stretto utilizzando un pistone in condizione di elevata pressione (50-2000 MPa). C'è la possibilità che con l'utilizzo di questo metodo si verifichi un danneggiamento meccanico della regione cristallina della cellulosa (Islam *et al.*, 2014).
- **Estrazione chimica:** Principalmente vengono utilizzati i trattamenti alcalini ed acidi (Islam *et al.*, 2014). Questo metodo genera meno danni durante l'estrazione della fibra, però il trattamento meccanico è meno costoso e anche più ecologico.

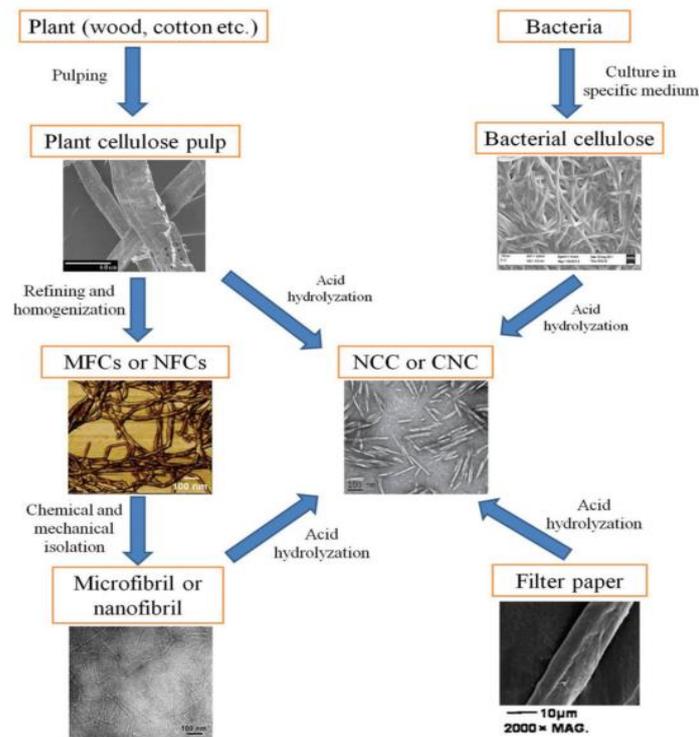


Figura 1.15 Schema in cui viene mostrata la relazione fra i vari tipi di cellulosa tratto da *Omran, Mohammed, 2021*

Vengono inoltre effettuate delle modificazioni superficiali sui vari tipi di cellulosa che vengono estratti per andare ad aumentare le proprietà finali del composito che viene prodotto, ed essi vengono anche utilizzati come pretrattamenti per migliorare ulteriormente l'efficienza di estrazione. Tra questi metodi ne ricordiamo alcuni relativi alla preparazione delle microfibrille di cellulosa:

- **Trattamento chimico/enzimatico:** I trattamenti chimici sono utilizzati per ottenere fibre meno rigide e coese prima del trattamento meccanico. Ciò può essere ottenuto limitando i legami idrogeno, aggiungendo una carica repulsiva o diminuendo i legami amorfi tra le singole fibre. Nel pretrattamento enzimatico, le cellulasi isolate vengono utilizzate per modificare la cellulosa. L'interazione tra i legami idrogeno delle microfibrille è limitata dalle cellulasi, che sono classificate in due gruppi: le cellobioidrolasi e le endoglucanasi. Sia le cellobioidrolasi che le endoglucanasi hanno forti effetti sinergici. Le cellobioidrolasi sono attive sulla cellulosa altamente cristallina, mentre le endoglucanasi sono attive nelle regioni amorfe della struttura per degradare la cellulosa (Horn *et al.*, 2012).
- **Trattamento chimico mediato da TEMPO:** L'ossidazione delle fibre di cellulosa si ottiene con l'aggiunta di un ossidante primario, l'ipoclorito di sodio (NaClO) in presenza di catalizzatori 2,2,6,6-tetrametil-1-ossipiperidinile (TEMPO) e bromuro di sodio (NaBr). Il gruppo ossidrilico primario del C6 viene convertito in gruppi carbossilati attraverso gruppi funzionali aldeidici e la reazione va a consumare anche NaClO e NaOH. Di conseguenza, la superficie delle microfibrille si carica

negativamente e le forze repulsive dei gruppi carbossilati ionizzati superano i legami idrogeno e facilitano la fibrillazione (Nieminen *et al.*, 2022) (**Figura 1.16**).

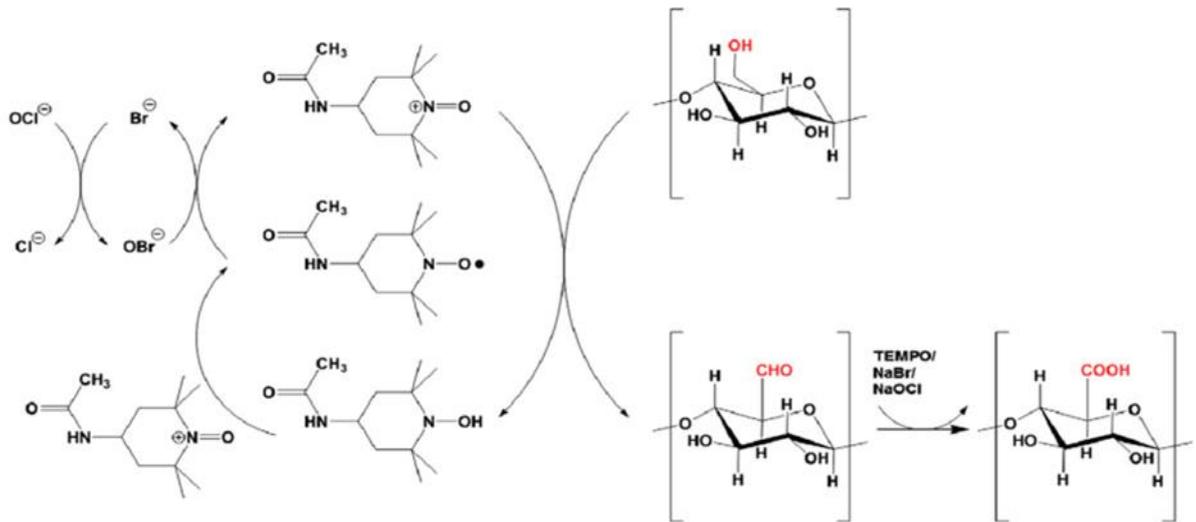


Figura 1.16 Reazione di ossidazione dei gruppi ossidrilici in gruppi carbossilati della cellulosa microfibrillata (MCF) tratto da *Paquin, 2013*

1.5.2 Nanocompositi ed argilla

Un nanocomposito viene definito come materiale composito in cui almeno una dimensione di almeno un componente è nella scala dei nanometri (<100 nm). Sebbene il termine nanocomposito rappresenti un campo nuovo ed entusiasmante nella scienza e nella tecnologia dei materiali, i nanocompositi sono in realtà utilizzati da secoli dalla natura stessa. Difatti esistono “nanocompositi” come ossa, conchiglie o legno che vengono realizzati a partire da carboidrati, lipidi e proteine, e quindi sostanze presenti in natura (Theng, 2012).

La tecnologia dei nanocompositi è emersa come strategia efficiente per andare a migliorare le proprietà strutturali e funzionali dei polimeri sintetici. Le argille fanno parte del gruppo dei nanofiller e recentemente è cresciuto l’interesse per lo sviluppo di nanocompositi polimero/argilla in quanto permettono di incrementare le proprietà fisiche e termiche del composito rispetto al polimero puro (Theng, 2012). I primi studi sui nanocompositi hanno coinvolto l’utilizzo delle nanoargille nella produzione di nanocompositi esfoliati, dove queste ultime sono state distribuite bene all’interno della matrice polimerica, a partire da nylon-6. La scienza dei nanocompositi consente di migliorare un ampio spettro di proprietà di polimeri, come quelle meccaniche, termiche, di barriera, di stabilità chimica e resistenza alla fiamma. Le proprietà finali dei nanocompositi dipendono tipicamente dalla composizione, dalla morfologia del nanofiller in questione e dalle interazioni interfacciali che si creano fra quest’ultimo e il polimero.

Si possono immaginare le argille come costituite da fogli di tetraedri e fogli di ottaedri. I tetraedri hanno una disposizione esagonale, se non distorta dalla sostituzione dei cationi, i quali tipicamente sono la Si^{4+} ma in alcuni casi è possibile avere pure Al^{3+} . I fogli ottaedrici invece comprendono due piani di ossigeno ravvicinati con cationi che occupano i siti ottaedrici tra i due piani. I cationi più comunemente utilizzati sono Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} . Lo strato composto formato collegando un foglio tetraedrico e uno ottaedrico è noto come strato 1:1, e invece se uno strato ottaedrico viene inserito tra due strati tetraedrici viene formato uno strato del tipo 2:1. Se questi strati non sono elettricamente neutri, a causa della sostituzione di cationi trivalenti con cationi bivalenti, la carica deve essere neutralizzata per mezzo di cationi interstrato che possono essere K^+ , NH_4^+ oppure cationi idrati come Mg^{2+} , Na^+ o fogli ottaedrici di gruppi ossidrilici. Le superfici di questi strati presentano delle cariche e quindi ioni e molecole, tra cui l'acqua, sono attratti ad esse e vengono legati debolmente agli strati di argilla. Nella maggior parte dei casi i cationi vengono attratti nei layers superficiali, mentre gli anioni vengono attratti agli angoli degli strati. Tipicamente le argille vengono classificate in base al tipo di layer, e la carica dei vari layer viene utilizzata per andare a definire le suddivisioni, e quindi le varie specie dei gruppi principali (Al Ani and Sarapää, 2008).

Le argille sono suddivise in vari gruppi:

- **Serpentino e Caolinite:** La Berthierine è un'argilla che fa parte di questo gruppo, ricca di ferro Fe^{2+} , che viene trovata principalmente nelle rocce sedimentarie. L'ordinite invece è la sua controparte, ricca di Fe^{3+} , la quale è situata principalmente nei sedimenti giovani. I minerali di Kandite sono ottaedri di allumina e tetraedri di silice, che vengono sostituiti occasionalmente da Fe^{3+} o Alluminio. Queste argille sono del tipo 1:1 (Al Ani and Sarapää, 2008).
- **Talco e pirofillite:** Talco e pirofillite sono argille 2:1 dove non vi è la presenza di cationi interstrato (Al Ani and Sarapää, 2008).
- **Smectite:** Sono argille con strati 2:1. Esse hanno la capacità di espandersi e contrarsi in presenza o meno di acqua e qualche molecola organica. Le smectiti vengono identificate mediante trattamenti con calore o solvatazione mediante glicerolo. La Montmorillonite è una smectite diottaedrica con la carica principalmente nel foglio ottaedrico, mentre la Beidelite e Nontronite sono diottaedrici con la carica principalmente nel foglio tetraedrico. L'Ectorite è un'argilla simile alla Montmorillonite ma è tri ottaedrica con Mg^{2+} e Li^{2+} (Al Ani and Sarapää, 2008).
- **Vermiculite:** È un'altra argilla in cui sono presenti cationi interscambiali. Ha una struttura simile al talco dove parte del Fe^{3+} è stato sostituito con Mg^{2+} , e alcuni Al^{3+} al posto di Si^{4+} , con carica bilanciata da cationi interstrato idratati (tipicamente Mg^{2+}). Essa viene distinta dalla smectite mediante analisi ai raggi X dopo solvatazione con glicerolo. Essi si formano principalmente dall'alterazione di rocce ignee (Al Ani and Sarapää, 2008).
- **Mica e Illite:** Nella Mica avviene una sostituzione di un Si^{4+} con un Al^{3+} , dovendo quindi bilanciare la carica negativa (pari a 1) con un catione monovalente, che in questi casi è principalmente K^+ . Illite e glauconite invece hanno la stessa struttura, solo che nella

prima argilla vi è il ferro Fe^{2+} , mentre nella seconda il ferro Fe^{3+} , e presentano una carica di strato di -0.8 (Al Ani and Sarapää, 2008).

- **Clorito:** È costituita da uno strato del tipo 2:1 con carica negativa, e bilanciato dalla carica positiva di un foglio ottaedrico. Il clorito è ricco di Mg (clinocloro) generalmente è metamorfico (alta temperatura), mentre il clorito ricco di Fe (chamosite) è tipicamente diagenetico (bassa temperatura). La maggior parte dei cloriti è triottaedrica in entrambi gli strati (Al Ani and Sarapää, 2008).

In **Figura 1.17** vengono riportate le strutture cristalline della Montmorillonite e della Vermiculite che rispettivamente presentano cationi fra le varie lamelle che sono Na^+ e Mg^{2+} .

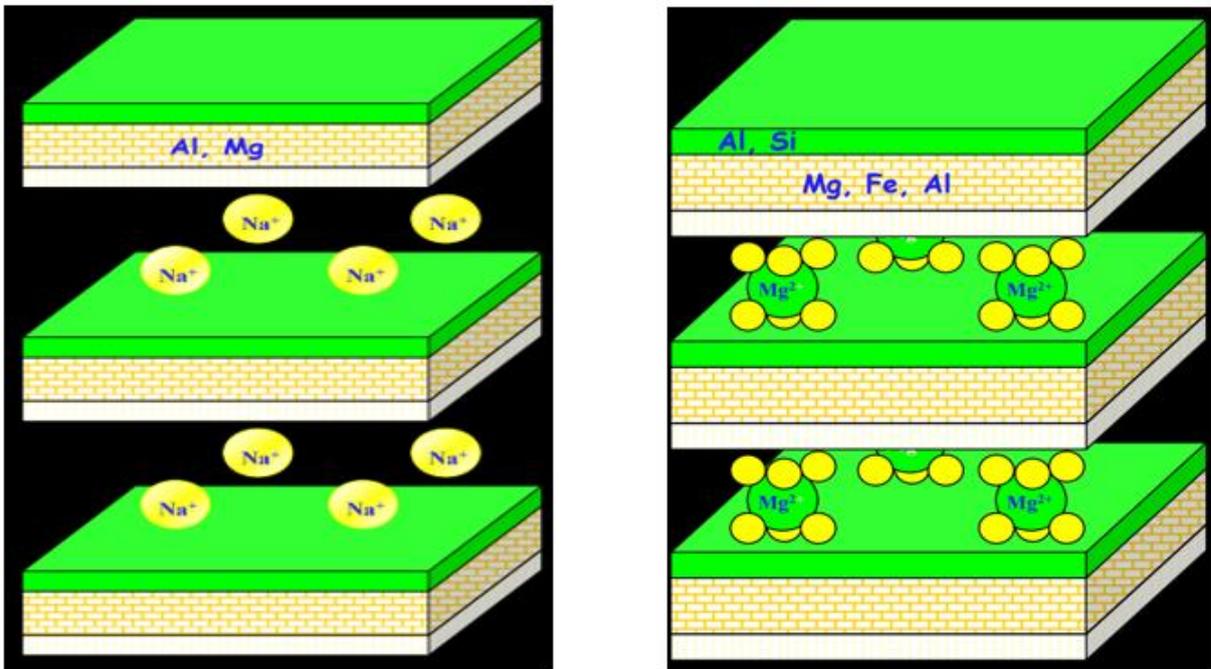


Figura 1.17 Struttura cristallina della Montmorillonite (a sx); Struttura cristallina della Vermiculite (a dx)

La composizione delle particelle di argilla (di natura ionica e polare), in generale, le rende idrofile, cioè poco compatibili con i polimeri organici. Pertanto, è necessario modificare la loro superficie in organofila prima del loro utilizzo (Theng, 2012). Ioni organici come ammonio o fosfonio sono comunemente usati per modificare le argille. In questo caso la modificazione organica aumenta lo spazio fra i vari layer delle nanoargille all'incirca di 2 nm (Theng, 2012).

Esiste una classificazione (**Figura 1.18**) relativa ai compositi che vengono formati andando ad aggiungere le argille nei polimeri:

- **Compositi convenzionali:** Lo spazio tra i layer di argilla non aumenta durante la miscelazione con il polimero, e quindi la matrice polimerica non riesce a penetrare all'interno degli strati di argilla.
- **Compositi intercalati:** I polimeri penetrano i layer di argilla, andando a incrementare ulteriormente la spaziatura.
- **Compositi esfoliati:** I layer di argilla sono distribuiti in maniera omogenea all'interno della matrice polimerica.

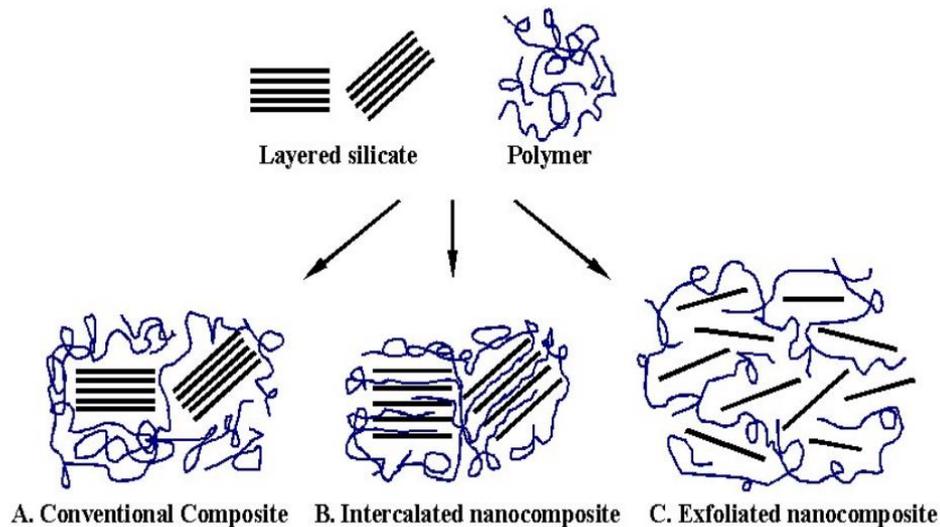


Figura 1.18 Struttura dei compositi derivanti dall'intercalazione di silicati e polimeri stratificati

In generale, esistono tre metodi per miscelare e disperdere le nanoargille nei polimeri: (1) miscelazione diretta di polimero e nanoargilla, (2) polimerizzazione in situ in presenza di nanoargille e (3) formazione in situ delle nanoparticelle (Theng, 2012).

1. **Polimerizzazione in situ:** Tecnica usata inizialmente per la preparazione di nanocompositi di argilla con una matrice polimerica di nylon 6, realizzata a partire dal monomero caprolattame. In generale con questo metodo i nanolayer di argilla vengono fatti disperdere all'interno del monomero o in una soluzione monomerica. Il monomero viene fatto polimerizzare mediante utilizzo di calore e tende a diffondere nel sistema attraverso i nanolayer di argilla. La crescita delle catene polimeriche porta alla formazione di una struttura ordinata ed esfoliata (Theng, 2012).
2. **Miscelazione diretta di polimero e nanoargilla:** Con questa tecnica il polimero viene dissolto in un solvente e i nanolayer di argilla vengono dispersi nello stesso solvente (come acqua, acetone e toluene). L'argilla rigonfia nel solvente e le catene polimeriche intercalano tra gli strati. Vengono ottenuti dunque nanocompositi intercalati tramite rimozione del solvente per mezzo di vaporizzazione o precipitazione (Theng, 2012).

3. **Formazione in situ dei nanolayer di argilla:** Con questo metodo i nanolayer di argilla sono sintetizzati in situ. In generale sostanze di partenza come idrossido di magnesio, silice, e fluoruro di litio sono miscelati con il polimero in un solvente. La nucleazione e la crescita di layer di argilla si realizza sulle catene polimeriche e queste ultime vengono dunque intrappolate fra i vari strati. Questa tecnica sfrutta elevate temperature e dunque è svantaggioso in quanto causa la decomposizione di alcuni polimeri (Theng, 2012).

1.6 Polimeri biobased come tenacizzanti per resine da fonti fossili

A causa del rapido esaurimento delle risorse fossili e della crescente preoccupazione per le questioni ambientali, l'interesse per lo sfruttamento di materie prime basate su risorse rinnovabili ha portato allo sviluppo di materiali biobased, tentando di non compromettere le proprietà come la resistenza alla trazione, la frattura, tenacità e resistenza agli urti (Kumar, Samal, *et al.*, 2018). La sostituzione parziale o totale del DGEBA può andare a compromettere le caratteristiche di rigidità per puntare ad un maggiore comportamento tenace (Kumar, Samal, *et al.*, 2018). Il DGEBA, infatti, dimostra un comportamento rigido e una piccola resistenza alla propagazione delle cricche a causa dell'elevato grado di cross-linking, e quindi questo ne riduce le potenzialità di utilizzo per diverse applicazioni ingegneristiche. Quindi quello che è possibile fare per aumentare il valore della tenacità a rottura è quello di aggiungere additivi naturali quali oli, lignina, cardanolo ecc (Kumar, Samal, *et al.*, 2018). Il K_{Ic} noto anche come fattore di intensità di tensione alla rottura o tenacità a rottura, è una misura della resistenza di un materiale alla propagazione di una cricca. È uno dei parametri più importanti nella meccanica della frattura, in quanto fornisce informazioni quantitative sulla capacità di un materiale di sopportare lo sviluppo di cricche sotto carico prima di fratturarsi. Un valore elevato di K_{Ic} indica che un materiale ha una maggiore resistenza alla propagazione della cricca (Pereira *et al.*, 2017), rendendolo più tenace e, quindi, più adatto per applicazioni che richiedono elevata integrità strutturale sotto carichi critici.

Nel contesto dello studio condotto da Sahoo *et al.*, l'impiego dell'olio di soia epossidato (ESO) emerge come strategia innovativa per il miglioramento delle proprietà meccaniche delle resine epossidiche DGEBA. L'integrazione di ESO, in particolare in proporzioni del 20%, ha significativamente migliorato sia lo sforzo a impatto che la tenacità alla frattura delle miscele DGEBA/ESO, sfruttando le innate proprietà plasticizzanti dell'ESO. Tale miglioramento è attribuibile alla presenza delle lunghe catene alifatiche dell'ESO, che conferiscono al composto una maggiore duttilità. È interessante notare che, oltre tali concentrazioni ottimali, si registra una riduzione delle suddette proprietà, evidenziando un equilibrio tra il miglioramento della tenacità e la preservazione delle caratteristiche meccaniche come lo sforzo in trazione e il modulo di Young. Questa dinamica sottolinea un trade-off tra la flessibilità e la rigidità del materiale, rivelando l'importanza di calibrare accuratamente la percentuale di ESO per massimizzare le prestazioni meccaniche del materiale (Kumar, Krishnan, *et al.*, 2018).

La lignina è uno dei principali componenti di base per la sintesi di polimeri ecocompatibili, ottenuta da fonti rinnovabili quali alberi, erbe e coltivazioni agricole. Si tratta sostanzialmente di un materiale polifenolico con una struttura amorfa, risultato della polimerizzazione

deidrogenativa attivata da enzimi degli alcoli p-coumarilico, coniferilico e sinapilico. La resistenza delle matrici DGEBA può essere incrementata tramite l'inserimento covalente di segmenti macromolecolari rigidi all'interno della rete del DGEBA, che porta ad una riduzione della densità di cross-linking, anche se ciò causa una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa e dello sforzo in trazione. *Liu et al.* hanno esterificato i gruppi idrossilici della lignina in presenza di anidride (Aradur 917), utilizzando il metodo "one-pot" per mescolarla direttamente con la matrice epossidica, per ottenere così una resina epossidica migliorata. Il metodo "one-pot" implica l'aggiunta e l'incorporazione efficace della lignina funzionalizzata direttamente alla resina epossidica in una singola fase operativa. Questo approccio semplifica notevolmente il processo di produzione, riducendo i tempi e i costi associati alla preparazione dei compositi. La matrice epossidica arricchita con lignina dimostra ottime proprietà meccaniche ed in confronto all'epossidica pura, l'aggiunta di solo 1% in peso di lignina funzionalizzata con acido carbossilico ha portato a un incremento del suo fattore di intensità di stress critico (K_{ic}) del 68% (Kumar, Krishnan, *et al.*, 2018).

La cellulosa, essendo biodegradabile e facilmente disponibile, offre un'opzione a basso costo ed ecocompatibile per la produzione di materiali sostenibili. Tuttavia, la sua insolubilità in acqua e nella maggior parte dei solventi organici ha limitato la sua combinazione con polimeri termoindurenti come le resine epossidiche. *N. Hamed et al.* sottolineano l'utilizzo di liquidi ionici (in particolare BMIM [Cl], o cloruro di 1-butil-3-metilimidazolio) come mediatori per superare questa sfida, consentendo la dissoluzione e la miscelazione della cellulosa con la resina epossidica. L'aggiunta di cellulosa alla resina epossidica ha dimostrato di migliorare le proprietà meccaniche della miscela, in particolare la tenacità a rottura (Hameed *et al.*, 2015). Questo miglioramento è attribuito alla formazione di legami idrogeno intermolecolari tra la cellulosa e la resina epossidica con la presenza del liquido ionico, che porta a una parziale miscibilità tra i due polimeri. Le miscele contenenti basse concentrazioni di cellulosa sono otticamente trasparenti, indicando la miscibilità a queste composizioni. Un'altra caratteristica fondamentale è che l'uso di liquidi ionici non solo facilita la miscelazione di cellulosa e resina epossidica ma modifica anche la matrice polimerica della resina epossidica, rendendola più flessibile e meno fragile. Questo è un aspetto cruciale, poiché le resine epossidiche curate tendono ad essere altamente fragili a causa della loro struttura altamente reticolata (Jin, Li and Park, 2015). L'introduzione della cellulosa migliora quindi la resistenza all'impatto del materiale finale, senza compromettere le altre proprietà meccaniche della resina epossidica (Hameed *et al.*, 2015).

1.7 Compositi da resine fossili con filler da fonti rinnovabili

L'aggiunta della silice derivata dalla lolla di riso (rice husk silica, RHS) nelle matrici epossidiche porta a miglioramenti significativi nelle proprietà meccaniche del composito, grazie alla buona adesione interfacciale tra il filler e la matrice polimerica. L'aumento dell'affinità tra la matrice e il filler è cruciale per aumentare la resistenza e la tenacità del materiale finale. La silice di lolla di riso, con la sua struttura porosa e la grande area superficiale, contribuisce all'efficacia del rinforzo nel composito epossidico. Questi aspetti migliorano la distribuzione degli sforzi e consentono ai compositi di assorbire e dissipare meglio l'energia

sotto sforzo, risultando in un aumento della tenacità alla frattura (Pham, Vu and Choi, 2017) e della resistenza all'impatto. Inoltre, aggiungere l'RSH come filler non solo migliora le proprietà meccaniche come la tenacità alla frattura e la resistenza all'impatto delle resine epossidiche, ma contribuisce anche ad altre proprietà rilevanti, come la stabilità termica e la resistenza chimica. L'introduzione di RHS può influenzare positivamente la resistenza termica del composito, grazie alla natura stabile e inerte della silice a temperature elevate. Ciò può estendere l'uso di questi compositi epossidici in applicazioni che richiedono una maggiore resistenza al calore o all'esposizione a sostanze chimiche aggressive. Inoltre, l'incorporazione di RHS nei compositi epossidici può contribuire a una migliore sostenibilità del materiale. Questi miglioramenti complessivi offerti dall'aggiunta di RHS nei compositi epossidici garantiscono il suo utilizzo in una vasta gamma di applicazioni che vanno dall'aerospaziale all'edilizia, dai dispositivi elettronici agli imballaggi (Kumar, Krishnan, *et al.*, 2018).

Una serie di nanocompositi a base di argilla e resina epossidica è stata preparata e sottoposta a test da *Q.X. Zhang et al.* per esplorare l'effetto potenziale delle nanoargille sulle proprietà meccaniche delle resine epossidiche (DGEBA). Nelle condizioni di processo, si è osservato che l'integrazione di nanoargille migliora notevolmente il modulo elastico delle resine epossidiche DGEBA (Qi *et al.*, 2006). Tuttavia, questa aggiunta tende a ridurre significativamente lo sforzo massimo in trazione e la deformabilità all'aumentare del contenuto di argilla. Questo potrebbe essere dovuto a:

- Vuoti creati dall'aria intrappolata durante la miscelazione, risultato dell'incremento di viscosità della miscela, soprattutto ad elevate concentrazioni di argilla.
- Formazione di agglomerati di argilla all'interno della resina, causata da una dispersione insufficiente.
- Concentrazioni elevate di stress che possono manifestarsi all'interfaccia tra l'argilla e la matrice. In condizioni di trazione, le cricche possono originarsi in questi punti e provocare la rottura del campione anche con sforzi relativamente bassi.

I materiali analizzati hanno mostrato un grado di esfoliazione disomogeneo, con la presenza di alcuni agglomerati. Questi ultimi sono stati identificati come la causa principale tra quelle sopracitate della diminuzione di sforzo in trazione e deformabilità osservate. Di conseguenza, risulta fondamentale sviluppare metodi che consentano di ottenere una struttura omogenea con un elevato grado di esfoliazione. Dai test effettuati è emerso che i moduli di elasticità dei campioni erano principalmente influenzati dalla frazione volumetrica di argilla piuttosto che dal grado di esfoliazione ed inoltre si è osservato che le prestazioni dei nanocompositi argilla/resina epossidica non dipendano in maniera determinante dal tipo di argilla impiegato nella ricerca ed infatti l'aggiunta di MMT-Na⁺ ha mostrato proprietà simili a quelle delle altre argille (Qi *et al.*, 2006).

L'aggiunta di particelle di cellulosa, sia nella forma di microcellulosa che di nanocellulosa, ai compositi in resina epossidica ha dimostrato di apportare miglioramenti sostanziali alle loro proprietà meccaniche e termiche, oltre a mantenere una resistenza chimica comparabile (Sigareva *et al.*, 2020). In particolare, l'incorporazione di cellulosa ha aumentato il modulo elastico, indicando un incremento nella rigidità dei compositi. Mentre la presenza di

microcellulosa ha portato a un aumento dello sforzo in trazione, interessante notare come la nanocellulosa, e in particolare la microcellulosa modificata, non abbia modificato significativamente questa proprietà (Sigareva et al., 2020). Questo suggerisce che le dimensioni e il trattamento superficiale delle particelle di cellulosa influenzano in maniera diversificata le caratteristiche meccaniche del materiale finale. Dal punto di vista termico, i compositi rinforzati con cellulosa hanno mostrato una ridotta resistenza al calore, evidenziata da una diminuzione della temperatura di decomposizione termica. In termini di resistenza chimica, l'introduzione di cellulosa nei compositi non ha alterato significativamente la loro capacità di resistere agli ambienti aggressivi (Sigareva *et al.*, 2020). Tuttavia, i compositi contenenti nanocellulosa hanno dimostrato una maggiore resilienza, specialmente contro agenti ossidanti e in condizioni neutre. La scelta della dimensione e del trattamento delle particelle di cellulosa è cruciale per ottimizzare le proprietà meccaniche e termiche dei compositi, aprendo nuove vie per lo sviluppo di materiali avanzati adatti a una vasta gamma di applicazioni.

1.8 Applicazioni dei compositi biobased

I campi che prevedono l'utilizzo delle resine epossidiche sono molteplici, come si può osservare in **Figura 1.19**. Le resine epossidiche biobased rinforzate con filler naturali rappresentano una scelta sostenibile e performante per diversi settori, tra cui il settore automobilistico, medico e edile. Queste resine combinano la robustezza e la durabilità delle epossidiche tradizionali con la sostenibilità dei materiali rinforzati da risorse naturali.

Settore Automobilistico

Nel settore automobilistico, le resine epossidiche biobased trovano applicazione in componenti strutturali e non strutturali, offrendo vantaggi in termini di riduzione del peso, miglioramento della resistenza meccanica e alla corrosione. I filler naturali come fibre di cellulosa, lino o canapa possono essere utilizzati per rinforzare parti interne, pannelli di carrozzeria, contribuendo alla realizzazione di veicoli più leggeri e quindi più efficienti in termini di consumo di carburante (Khan *et al.*, 2022).

Settore Medico

Nel settore medico, le resine epossidiche biobased rinforzate con filler naturali possono essere impiegate per la produzione di dispositivi medici, come componenti di apparecchiature diagnostiche o contenitori biocompatibili per farmaci (Khan et al., 2022). La biocompatibilità e la resistenza chimica delle resine epossidiche le rendono ideali per applicazioni che richiedono sterilità e resistenza a sostanze aggressive, mentre l'aggiunta di filler naturali aumenta la sostenibilità del prodotto finale.

Settore Edilizia

Nell'edilizia, le resine epossidiche biobased rinforzate trovano applicazione in pavimentazioni, sistemi di rivestimento e componenti strutturali come travi o pannelli isolanti. Offrono prestazioni elevate in termini di resistenza meccanica, durabilità e resistenza agli agenti

atmosferici, rendendole adatte per l'uso in ambienti esterni e interni. I filler naturali possono contribuire a migliorare le proprietà isolanti dei materiali, riducendo così il consumo energetico degli edifici (Khan *et al.*, 2022). In tutti questi settori, l'uso di resine epossidiche biobased rinforzate con filler naturali non solo migliora le prestazioni dei materiali ma promuove anche la sostenibilità ambientale, riducendo la dipendenza da risorse fossili e l'impatto ambientale associato alla produzione e allo smaltimento dei materiali compositi epossidici (Khan *et al.*, 2022).

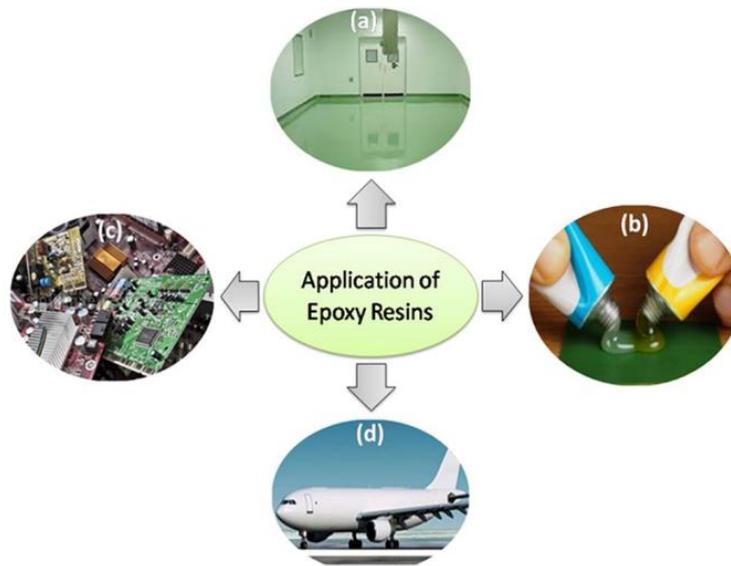


Figura 1.19 Applicazione delle resine epossidiche; a) Vernici, b) Adesivi, c) elettronica, d) aerospaziale

1.9 Stampa 3D

Il 3D printing, o produzione additiva, è un processo che va a generare solidi tridimensionali generalmente aggiungendo più layers su sé stessi. La stampa 3D offre una serie di vantaggi notevoli in vari settori. In primo luogo, permette una personalizzazione senza precedenti, consentendo la creazione di oggetti su misura per esigenze specifiche dei singoli clienti o applicazioni (Systèmes, 2023). Questa flessibilità è particolarmente preziosa nel settore medicale, dove protesi e impianti possono essere progettati su misura per i pazienti. La riduzione degli sprechi è un altro vantaggio chiave: la stampa 3D utilizza solo il materiale necessario, riducendo gli scarti e contribuendo alla sostenibilità ambientale. Inoltre, la produzione su richiesta elimina la necessità di mantenere inventari di grandi dimensioni, riducendo i costi di stoccaggio (Systèmes, 2023). Tuttavia, ci sono anche sfide associate alla stampa 3D. La velocità di produzione può essere un problema, specialmente per oggetti di grandi dimensioni o complessità. Alcuni materiali tradizionali di produzione, come l'acciaio ad alta resistenza, non sono ancora facilmente replicabili con la stampa 3D. La finitura superficiale degli oggetti può richiedere ulteriori lavorazioni per ottenere una qualità estetica accettabile

(Systèmes, 2023). Inoltre, le stampanti 3D richiedono una certa competenza tecnica per essere operate e mantenute correttamente. Infine, l'impatto sociale ed economico della sostituzione dei lavoratori umani con stampanti 3D è oggetto di dibattito con preoccupazioni riguardo alla perdita di posti di lavoro in alcuni settori industriali (Systèmes, 2023).

Il futuro della stampa 3D si prospetta comunque entusiasmante e rivoluzionario. Grazie a continue innovazioni, si osserverà una maggior diversificazione dei materiali stampabili, compresi biopolimeri e materiali compositi avanzati. La stampa 3D su larga scala potrebbe trasformare settori come l'edilizia, rendendo possibile la costruzione rapida ed economica di edifici complessi (Parupelli and Desai, 2019). La medicina potrebbe beneficiare ulteriormente della produzione di organi stampati in 3D, riducendo le liste di attesa per i trapianti. Inoltre, la personalizzazione su vasta scala diventerà la norma, con prodotti stampati su misura per le esigenze individuali dei consumatori (Parupelli and Desai, 2019). La stampa 3D potrebbe anche rivoluzionare l'industria aerospaziale, consentendo la produzione di componenti leggeri e complessi, migliorando l'efficienza e riducendo il peso delle automobili (Parupelli and Desai, 2019). Inoltre, essa potrebbe essere utilizzata per creare dispositivi medici personalizzati e protesi, migliorando la qualità di vita per molte persone.

Esistono diverse tipologie di tecniche di stampa 3D, e quelle maggiormente utilizzate sono:

- **Stereolitografia (SLA):** produce resine fotoindurenti mediante un raggio di luce focalizzato (laser) con un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 300 nm e 700 nm. Questa luce attraversa la lente posta su uno strato di resina. Tali resine fotosensibili presentano scarse qualità meccaniche e deterioramento precoce, soprattutto se esposte a raggi solari o all'umidità (Parupelli and Desai, 2019).
- **Digital Light Processing (DLP):** il metodo DLP utilizza un fascio di luce proveniente da proiettori o schermi LCD. Il processo prevede anche in questo caso la fotopolimerizzazione di una resina fotosensibile, che si trova inizialmente allo stato liquido, tramite dei flash ad alta luminosità. Mentre nella tecnologia SLA il laser si muove sulla parte superficiale della resina, arrivando a solidificare lo strato interessato punto per punto, la tecnologia DLP solidifica uno strato intero alla volta, proiettando un fascio di luce su tutta la superficie da lavorare.
- **Material Jetting:** Goccioline di materiale vengono depositate in modo controllato e polimerizzate su un piano di stampa. Solitamente si tratta di fotopolimeri o goccioline di cera che polimerizzano se esposte alla luce. Il processo consente di stampare materiali diversi nel singolo oggetto, aggiungendo anche colori e trame. Si tratta di un processo con buona finitura superficiale ed estetica, usato per produrre prototipi a colori e multimateriale (Parupelli and Desai, 2019).
- **Powder bed fusion:** La stampa 3D a fusione di polveri è un processo in cui una fonte di energia termica induce selettivamente la fusione tra particelle di polvere (plastica, metallo o ceramica) all'interno di un'area di stampa, così da creare l'oggetto solido strato dopo strato. Con questa metodologia, le macchine posizionano un sottile strato di materiale in polvere sul letto di stampa, in genere con una lama, su cui poi agisce la fonte di calore che fonde le particelle tra di loro. In seguito, un altro strato di materiale

viene depositato e a sua volta fuso. Il processo si ripete fino a fine lavoro (Parupelli and Desai, 2019).

- **Modellazione a deposizione fusa (FDM):** Un filamento di materiale, generalmente un polimero, viene riscaldato da una resistenza e spinto attraverso un ugello il quale, spostandosi all'interno del volume di lavoro, va a depositare il materiale strato su strato. Comunemente, si dice che la tecnologia FDM viene utilizzata anche per realizzare edifici stampati in 3D estrudendo argilla o cemento, dolci e cibo stampati 3D estrudendo cioccolato, organi stampati in 3D estrudendo cellule vive in un gel biologico, ecc. In questo caso si parla di **Liquid Deposition Modelling (LDM)**.

1.9.1 Liquid Deposition Modeling (LDM)

In generale la Liquid Deposition Modeling viene utilizzata per il 3D printing di ceramiche, argille oppure paste di legno/cellulosa. Essa prevede principalmente due steps che avvengono in contemporanea e prevedono prima l'estrusione del materiale, e poi la deposizione andando a formare un layer sottile. Il processo di stampa va avanti fino a formare l'oggetto 3D raggiungendo le caratteristiche dimensionali desiderate.

Rosenthal et al. sono riusciti a sfruttare la modellazione a deposizione liquida (LDM) per la stampa 3D di compositi di legno, utilizzando metilcellulosa come agente legante a diverse concentrazioni. Sono stati preparati tre tipi di compositi basati su due classi di dimensioni di particelle di legno: la classe A con particelle più fini (sotto i 0.25mm) e la classe B con particelle leggermente più grosse (tra 0.25mm e 0.4mm). Questi compositi sono stati identificati come M1, M2 e M3, variando il rapporto metilcellulosa/acqua e la concentrazione di legno, mirando a ottimizzare la stabilità e le proprietà meccaniche degli oggetti stampati (Rosenthal *et al.*, 2018). Il comportamento della pasta risultante da queste miscele è critico: diventa fluida sotto sforzo elevato e solida in assenza di sforzo, con la forza di estrusione che aumenta esponenzialmente all'aumentare del contenuto di legno e che è influenzata significativamente dalla dimensione dell'ugello dell'estrusore. (un ugello più piccolo offre una maggiore resistenza al passaggio del materiale). È stata inoltre investigata la stabilità dimensionale degli oggetti stampati, misurando le variazioni di altezza post-stampa e post-essiccamento (Rosenthal *et al.*, 2018). I risultati hanno mostrato che una maggiore viscosità del mezzo di dispersione porta ad una maggior coesione di particelle di legno che con dimensioni ridotte portano ad ottenere un composto più omogeneo, una migliore trasmissione degli sforzi, ed in definitiva ad un miglioramento delle proprietà meccaniche come lo sforzo a rottura ed il modulo di Young (Rosenthal *et al.*, 2018).

Nello studio di *Bongiovanni et al.* per la stampa è stata utilizzata cellulosa dispersa in una matrice di cardanolo epossidato (NC-514S) indurito con il reticolante PRIPOL 1040, utilizzando come catalizzatore $Zn(Ac)_2$, e ciò che viene ottenuto è un vitrimero (Dalle Vacche *et al.*, 2021). Un vitrimero è un tipo di polimero termoindurente che possiede una matrice polimerica in grado di riorganizzarsi attraverso reazioni di scambio covalente senza degradarsi. Questa proprietà consente ai vitrimeri di combinare la resistenza chimica e termica dei termoindurenti con la possibilità di essere rielaborati come i termoplastici. Come detto in precedenza la LDM utilizza step consecutivi di estrusione e di deposizione, e alla fine della

stampa l'oggetto 3D deve essere sottoposto a reticolazione. Tuttavia, per poter estrarre la resina deve esibire un comportamento shear-thinning, mentre per la fase di deposizione, la resina deve mantenere la sua forma. Il comportamento reologico del vitrimero si è mostrato da solo non adatto per la stampa con la tecnica LDM, e quindi è stato aggiunto un filler biobased a basso costo, come la cellulosa, che è andata a variarne la viscosità (Dalle Vacche *et al.*, 2021). Quindi è stato formulato un composito al 37% di cellulosa, il quale ha riscontrato successo nella fase di stampa. Sono stati ottenuti due solidi tridimensionali: un cubo 20x20 mm², e un cilindro di altezza 20 mm e diametro 20 mm. Dopo la fase di reticolazione la forma del composito era rimasta praticamente invariata. (**Figura 1.20**)

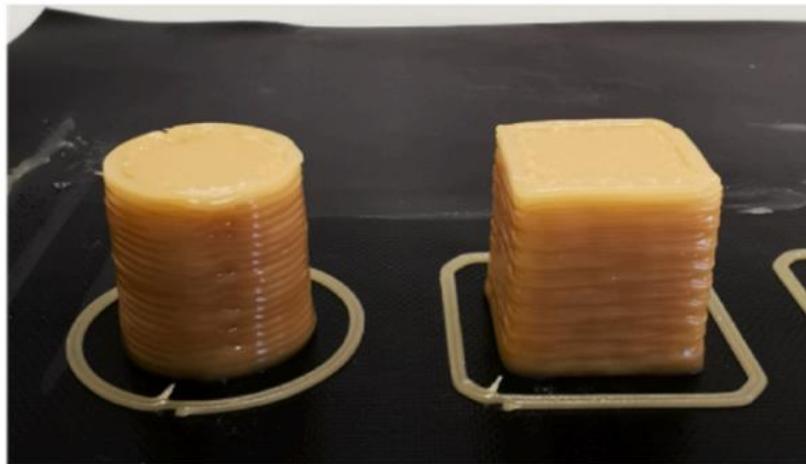


Figura 1.20 Campione cubico e cilindrico, ottenuti preparando una formulazione al 37 wt% di cellulosa utilizzando cardanolo epossidato NC-514S tratto dallo studio di *Dalle Vacche Sara, Roberta Bongiovanni, 2021*

2 MATERIALI E METODI

Nella seguente sezione verranno descritti i prodotti chimici utilizzati per questo lavoro e i metodi applicati per analizzare i materiali prodotti dal punto di vista chimico, termico e meccanico.

2.1 Materiali

È stata utilizzata una resina epossidica derivata dal cardanolo (Cardolite NC-514S) prodotta da Cardolite Corp. (US). Il certificato di analisi per il batch utilizzato (AU-1710) riporta una viscosità di 2000 cps (misurata a 25 °C secondo la norma ASTM D2196) e un peso equivalente epossidico (EEW) di 426 g/eq (misurato seguendo la norma ASTM D1652). La struttura chimica viene raffigurata in **Figura 2.1**. L'agente reticolante utilizzato è la polieterammina Jeffamine ED-900 (Aldrich), una diammina alifatica derivata da un polietilenglicole. Essa è solubile in acqua, con un peso molecolare approssimativo di 900 g/mol, un peso equivalente amminico (AHEW) di 227 g/eq e un punto di fusione vicino alla temperatura ambiente. Le polieterammine di questo tipo sono utili in una varietà di polimeri grazie al comportamento idrofilo e la flessibilità conferite dalla catena del polietilenglicole. La struttura chimica dell'ammina viene riportata in **Figura 2.2**.

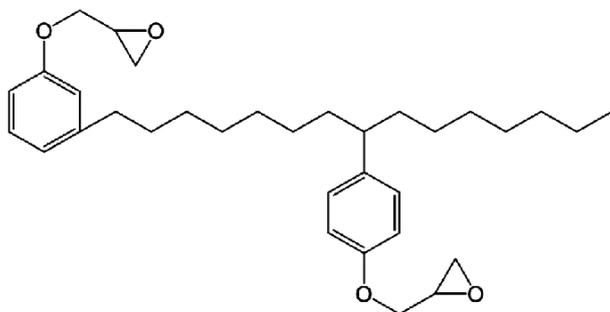


Figura 2.1 Struttura chimica di NC-514S

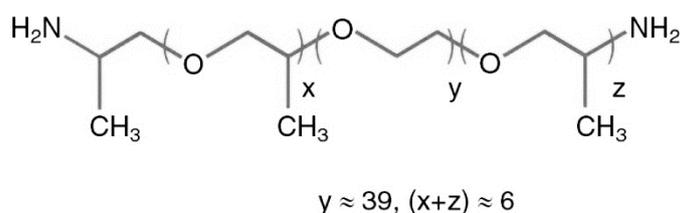


Figura 2.2 Struttura chimica di Jeffamine ED-900

Come rinforzo vengono utilizzate cellulosa e argilla. In particolare, sono state inserite nella matrice epossidica: polvere di cellulosa (PC) “Technocel FM8” fornita da CFF GmbH & Co. KG., microfibrille di cellulosa (MFC) “Celova” fornite da Weidmann Fiber Technology (Svizzera) al 20 wt% di peso secco e argilla Cloisite Na⁺ fornita da BYK Additives & Instruments.

2.2 Preparazione di resine e compositi

Viene preparata una resina miscelando l’epossido NC-514S con l’agente reticolante Jeffamine ED-900 in quantità tali da avere un rapporto fra gruppi epossidici e idrogeni amminici pari a 1. Ciò dovrebbe comportare che ogni gruppo epossidico presente nella resina reagisca con un idrogeno amminico dell’agente reticolante, portando ad un buon grado di reticolazione. Le quantità in massa di ciascun componente da utilizzare per ottenere un rapporto 1:1 tra i gruppi epossidici e gli idrogeni amminici, sono state calcolate a partire dai valori di EEW ed AHEW riportati dai certificati di analisi. Essendo EEW la massa in grammi di epossido contenente un equivalente di gruppi epossidici, ed AHEW la massa di ammina contenente un equivalente di gruppi amminici, il rapporto molare fra idrogeni amminici e di gruppi epossidici, che sarà indicato come “AH: E”, è dunque calcolato come segue (eq.1):

$$AH:E = \frac{m_{JED-900}}{AHEW} : \frac{m_{NC-514S}}{EEW} \quad (\text{eq.1})$$

da cui si ricava

$$m_{JED-900} = AH:E \cdot \frac{AHEW}{EEW} \cdot m_{NC-514S} \quad (\text{eq.2})$$

dove $m_{JED-900}$ e $m_{NC-514S}$ sono le masse in grammi rispettivamente di ammina ed epossido.

All'inizio, si impiega polvere di cellulosa (PC) come unico agente di rinforzo all'interno della matrice epossidica. La polvere viene integrata con cura nella resina per garantire una distribuzione uniforme, stabilendo una base di riferimento per valutare l'effetto del rinforzo della cellulosa sulle caratteristiche complessive dei compositi. Successivamente sono state preparate formulazioni sostituendo una parte della polvere di cellulosa con microfibrille di cellulosa (MFC) oppure argilla (A). Si è scelto di mantenere invariata la frazione in volume del filler ibrido rispetto al riferimento con sola polvere di cellulosa. Dunque, nel caso di sostituzione con MFC si è mantenuta la stessa quantità totale di rinforzo sia in termini di peso che di volume, considerando uguale densità per i due materiali. Invece nella serie di compositi in cui una frazione del filler cellulosico viene sostituita con un equivalente in volume di argilla, la massa totale del rinforzo risulta più elevata avendo l’argilla una densità maggiore rispetto alla densità della cellulosa. In appendice vengono riportati i pesi di ciascun componente (resina e rinforzo) utilizzati per la preparazione di ciascun composito.

I codici utilizzati nell'identificazione dei compositi preparati sono riportati di seguito:

- PC30: Composito con il 30 wt% di polvere di cellulosa
- PC37: Composito con il 37 wt% di polvere di cellulosa
- PC39: Composito con il 39 wt% di polvere di cellulosa
- PC36-1A: Composito con il 36 wt% di polvere di cellulosa ed un volume di argilla pari a quello di 1 wt% di polvere di cellulosa
- PC36-1MFC: Composito al 36 wt% di polvere di cellulosa e 1 wt% di microfibrille di cellulosa
- PC36-3A: Composito al 36 wt% di polvere di cellulosa ed un volume di argilla pari a quello di 3 wt% di polvere di cellulosa
- PC36-3MFC: Composito al 36 wt% di polvere di cellulosa e 3 wt% di microfibrille di cellulosa

La cellulosa e l'argilla vengono miscelate alla resina all'interno di un contenitore rigido attraverso l'utilizzo del miscelatore Thinky Mixer AR-250. Dopodiché viene aggiunta la polvere di cellulosa e l'agente reticolante e miscelata nuovamente tramite Thinky Mixer: ciò viene fatto per aumentare la dispersione di microfibrille di cellulosa ed argilla. Il Thinky Mixer usa un'azione di miscelazione "planetaria": una combinazione di rotazione e rivoluzione. All'interno il materiale è sottoposto a una circolazione intensiva, andando a raggiungere una forza di 400 G, ottenendo una miscelazione, dispersione e degasaggio del materiale in pochi minuti. Le formulazioni preparate in questo modo vengono quindi conservate a bassa temperatura in un congelatore per inibire la reazione di reticolazione. Per la reticolazione le formulazioni vengono versate in stampi di silicone fino ad ottenere provini dalla classica forma ad osso di cane.

I parametri utilizzati per la miscelazione con il Thinky Mixer per ciascun materiale per ottimizzare l'omogenizzazione della sospensione e ottenere un buon degasaggio sono riportati nella **Tabella 2.1**:

COMPOSITI	Velocità di rotazione [rpm]	Degasaggio [rpm]
Resina	1000 rpm per 2 minuti	400 per 1 minuto
PC30	1000 rpm per 2 minuti	400 per 1 minuto
PC37	2000 rpm per 2 minuti	400 per 1 minuto
PC39	2000 rpm per 2 minuti	400 per 1 minuto
PC36-1A	2000 rpm per 2 minuti	400 per 1 minuto
PC36-3A	2000 rpm per 2 minuti	400 per 1 minuto
PC36-1MFC	2000 rpm per 3 minuti	400 per 1 minuto
PC36-3MFC	2000 rpm per 3 minuti	400 per 1 minuto

Tabella 2.1 Tempi e velocità di rotazione e degasaggio impostati nel Thinky Mixer per ciascun materiale

2.3 Processo di reticolazione

Il processo di reticolazione viene condotto in un forno classico (Mod 2100. High Performance Oven). Sono stati condotti esperimenti utilizzando cicli di indurimento differenti:

- C1: 16h 40 °C, 2h 80°C, 2h 120°C, 2h 140 °C
- C2: 2h a 80 °C, 2h a 120 °C e 2h a 140 °C
- C3: 2h a 120 °C e 2h a 140 °C

I cicli di indurimento C2 e C3, più brevi, sono stati investigati per verificare se si potesse abbreviare il tempo di reticolazione evitando gli step a bassa temperatura, mantenendo invariate le proprietà meccaniche del composito finale. Per questi due cicli di indurimento sono state studiate due casistiche:

- Campioni preparati a forno freddo: ciò indica che i compositi preparati sono stati inseriti dentro il forno a temperatura ambiente. Questo significa che i campioni hanno seguito tutta la rampa di temperatura fino ad arrivare alla temperatura stabilita per lo step iniziale del ciclo di indurimento scelto, e sono stati poi induriti con il ciclo di indurimento C2 o C3
- Aggiunta di un ulteriore step di reticolazione (post-curing) di 1h a 140 °C al ciclo di indurimento C3

La valutazione della conversione è stata eseguita al termine di ciascuno step isoterma dei cicli di indurimento studiati. In Figura 2.3 sono raffigurati i cicli termici che sono stati utilizzati per l'indurimento.

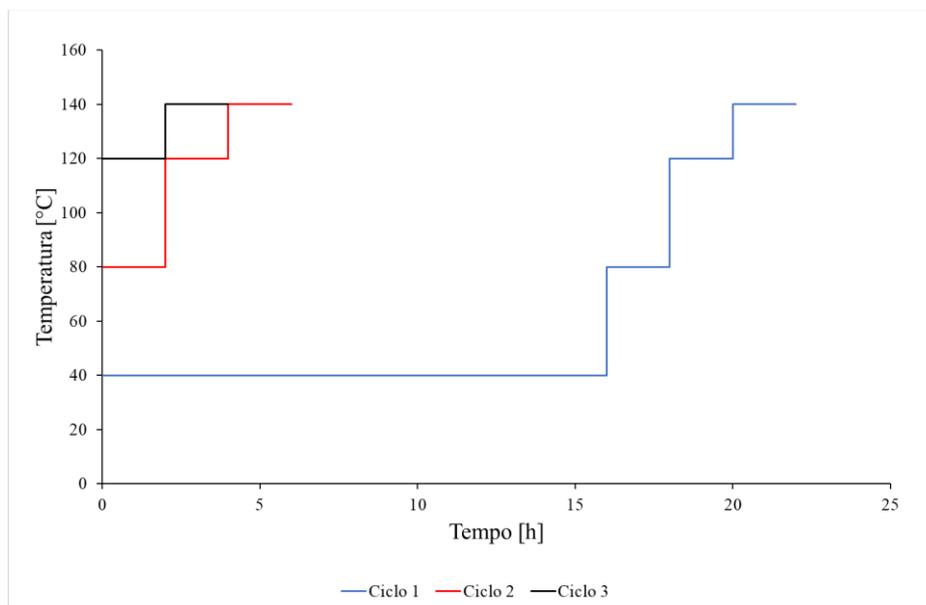


Figura 2.3 Nella figura vengono mostrati i cicli termici di indurimento utilizzati: *ciclo 1 (C1)*: 16h 40C, 2h 80C, 2h 120C, 2h 140C; *ciclo 2 (C2)*: 2h 80C, 2h 120C, 2h 140C; *ciclo 3 (C3)*: 2h 120C, 2h 140C

2.4 Studio della conversione durante il processo di reticolazione

Lo studio del processo di reticolazione avviene per mezzo di un'analisi spettroscopica a infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR), tramite uno spettrometro Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA), in modalità ATR, nell'intervallo 600-4000 cm^{-1} con 32 scansioni e una risoluzione di 4 cm^{-1} . Questo permette di seguire la variazione di intensità del picco relativo al gruppo epossidico a 910-915 cm^{-1} , durante il ciclo di indurimento. La conversione del gruppo epossidico viene calcolata mediante l'equazione 3 (eq. 3):

$$\alpha = 1 - \frac{\frac{A_t^{\text{epossido}}}{A_t^{\text{rif}}}}{\frac{A_0^{\text{epossido}}}{A_0^{\text{rif}}}} \quad (\text{eq. 3})$$

dove A_t^{epossido} ed A_0^{epossido} sono le aree del picco relativo al gruppo epossidico al tempo t ed al tempo 0, rispettivamente, mentre A_t^{rif} e A_0^{rif} sono le aree del picco di riferimento al tempo t ed al tempo 0. Il picco caratteristico del gruppo epossidico viene individuato nel range 910-915 cm^{-1} mentre quello di riferimento viene individuato nel range 1580-1585 cm^{-1} ed è caratteristico del legame C=C dell'anello aromatico.

2.5 Studio delle proprietà meccaniche

Per le prove meccaniche è stato utilizzato il dinamometro Instron Series 2710-11x Screw Action Grips (Illinois Tool Work Inc., USA) in modalità di trazione con una velocità di trazione di 50 mm/min. Dalle curve sforzo-deformazione sono stati calcolati il modulo di Young (E), il carico a rottura (σ) e la deformazione massima (ϵ). I provini per le prove meccaniche sono stati preparati sotto forma di osso di cane, con lunghezza del tratto utile pari a 65 mm e larghezza pari a 6 mm; per mezzo di un calibro digitale è stato misurato lo spessore di ciascun provino. I campioni vengono inseriti nei morsetti in direzione perpendicolare allo strumento, evitando la formazione di angoli.

2.6 Frazione di insolubile (gel content)

La frazione di insolubile della resina e dei compositi viene misurata dopo immersione in un solvente in grado di dissolvere la frazione non reticolata. In questo caso è stato utilizzato acetone. I campioni vengono inseriti in una rete di metallo ed immersi nel solvente per 24 ore. In seguito, i campioni vengono lasciati per altre 24 ore sotto cappa per evaporare l'acetone residuo. Vengono prima pesati i campioni, poi la rete metallica ed infine il l'insieme "campione+rete", tenendo in considerazione che per il calcolo della frazione d'insolubile è necessario il peso del campione prima e dopo il test senza contare la rete metallica. La frazione di insolubile viene calcolata utilizzando l'equazione 4 (eq. 4):

$$\text{frazione di insolubile} = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (\text{eq. 4})$$

Dove m_1 è la massa del campione dopo il test e m_0 è la massa del campione prima del test. Sono stati analizzati i materiali indicati in **Tabella 2.1** induriti con il ciclo C1 ed inoltre compositi al 37 wt% di polvere di cellulosa (PC37) induriti con i cicli C2 e C3.

2.7 Test di assorbimento d'acqua (swelling)

I campioni sono stati introdotti all'interno di un beaker pieno d'acqua, previa misura della massa iniziale mediante una bilancia analitica. All'inizio i campioni vengono pesati ogni 10-15 minuti per rilevare la variazione della massa con più accuratezza. In seguito, l'intervallo di tempo fra due misure diventa più lungo. Si ottengono dunque dei valori crescenti che teoricamente devono raggiungere un asintoto per tempi lunghi, il quale indica il raggiungimento del massimo assorbimento di acqua. L'assorbimento d'acqua viene calcolato mediante l'equazione 5 (eq.5):

$$\text{Swelling} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{eq. 5})$$

Dove m_1 è la massa del campione dopo il test e m_0 è la massa del campione prima del test.

2.8 Reologia

L'analisi reologica permette la definizione delle proprietà viscoelastiche dei materiali in fase liquida/solida; la caratterizzazione di tali proprietà è stata effettuata tramite il reometro modulare MCR 302 (Anton Paar. GmbH) con geometria a piatti paralleli del diametro di 25 mm con gap di 1 mm utilizzata per i compositi con polvere di cellulosa oppure piatti da 8 mm con gap di 2 mm per i compositi con filler ibridi. Le misure reologiche sono state gentilmente eseguite dalla Prof.ssa L. Tsantilis, Dipartimento di Ingegneria dell'Ambiente, del Territorio e delle Infrastrutture (DIATI), Politecnico di Torino. La classificazione dei fluidi avviene tramite i test di flusso che permettono di correlare la viscosità alla velocità di taglio applicata e di definire così il comportamento del materiale in funzione della relazione tra shear rate e shear stress (eq.6) possono essere individuati comportamenti caratteristici in cui ricadono tutti i materiali.

$$\text{Viscosity} = \frac{\text{Stress}}{\text{Shear rate}} \quad (\text{eq.6})$$

Sono state effettuate rampe di velocità di deformazione da 0,01 a 100 s⁻¹ e da 1 a 0,001 s⁻¹, e step curves con velocità di deformazione che varia ciclicamente tra 2 livelli: 1 oppure 0,1 s⁻¹ e 0,01 s⁻¹.

La viscoelasticità dei materiali viene studiata tramite dei test in oscillazione (curve strain sweep), basati sull'applicazione di oscillazioni sinusoidali (Stress o deformazioni) di 1 Hz e delle deformazioni che vanno da 0,001 a 100 %. Per questo lavoro di tesi si è definito il comportamento viscoelastico del materiale e la sua variabilità in dipendenza dell'ampiezza di sollecitazione, o deformazioni percentuali. Nell'ottenimento di queste curve viene misurata la variazione del modulo complesso del materiale, che ne definisce il comportamento generale e la resistenza alla deformazione, in funzione delle deformazioni percentuali, a temperatura (25 °C) ed a frequenza costante.

2.9 Stampa 3D

Per le prove di stampa delle paste composite preparate è stata utilizzata la stampante 3D *Artillery Sidewinder-X2*, prodotta da Artillery 3D, opportunamente modificata per la stampa con metodo FDM, insieme ad un software 3DPrinterOS. La stampante è stata equipaggiata di siringa per l'alimentazione in continuo, mediante un sistema pneumatico ad aria compressa, della pasta all'interno di un estrusore a vite che ruota per mezzo di un motore elettrico posto nella parte superiore dell'estrusore. La pressione applicata alla siringa per la movimentazione delle paste è circa 4 bar: la scelta di questa pressione è stata critica nell'evitare fermate frequenti nel processo di stampa in quanto garantisce di alimentare in continuo la pasta stessa all'interno dell'estrusore. La pasta movimentata passa attraverso un restringimento e viene estrusa sotto forma di un filamento il cui spessore dipende dal foro in uscita dall'ugello, che in questo caso era di 0,7 mm. La forma da stampare è stata disegnata tramite il programma *Solidworks*, ed il programma *PrusaSlicer* è stato utilizzato per impostare i parametri di stampa che permettessero l'ottenimento del materiale in 3D. I parametri di stampa settati nel programma sono:

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

La forma stampata viene poi sottoposta al ciclo di indurimento C1 in forno.

3 RISULTATI

In questa sezione di tesi si espongono e si esaminano i risultati derivanti dall'indagine sulle caratteristiche meccaniche e chimiche di compositi costituiti da resine epossidiche derivate da fonti biologiche e rinforzate con filler cellulosici ed argillosi. Attraverso un'accurata metodologia sperimentale, sono stati elaborati vari campioni, modificando il tipo ed il contenuto di filler (polvere di cellulosa, microfibrille di cellulosa e argilla Cloisite Na⁺), allo scopo di valutare l'impatto di tali variazioni sulle proprietà finali dei materiali. Le tecniche utilizzate per la caratterizzazione comprendono la spettroscopia FTIR-ATR e test meccanici standard, come la valutazione della resistenza alla trazione e del modulo di elasticità. L'obiettivo è stato quello di determinare se l'inclusione di filler potesse migliorare le prestazioni delle resine epossidiche biobased, in particolare riguardo le loro proprietà meccaniche, termiche e la conversione relativa al processo di reticolazione.

3.1 Studio preliminare del ciclo di indurimento

In questa sezione sono illustrate le prove sperimentali condotte al fine di definire il ciclo di cura da utilizzare nel seguito del lavoro per l'indurimento dei materiali compositi. Lo studio preliminare è stato effettuato su compositi contenenti il 37 wt% di polvere di cellulosa (indicati con la sigla PC37) ottenuti mediante indurimento con tre diversi cicli termici:

C1: 16h 40°C, 2h 80°C, 2h 120°C, 2h 140°C

C2: 2h 80°C, 2h 120°C, 2h 140°C

C3: 2h 120°C, 2h 140°C

3.1.1 Conversione

Di seguito viene riportato come riferimento lo spettro FTIR acquisito in modalità ATR per campioni di resina, prima e dopo la reticolazione con il ciclo di indurimento C1 (**Figura 3.1**):

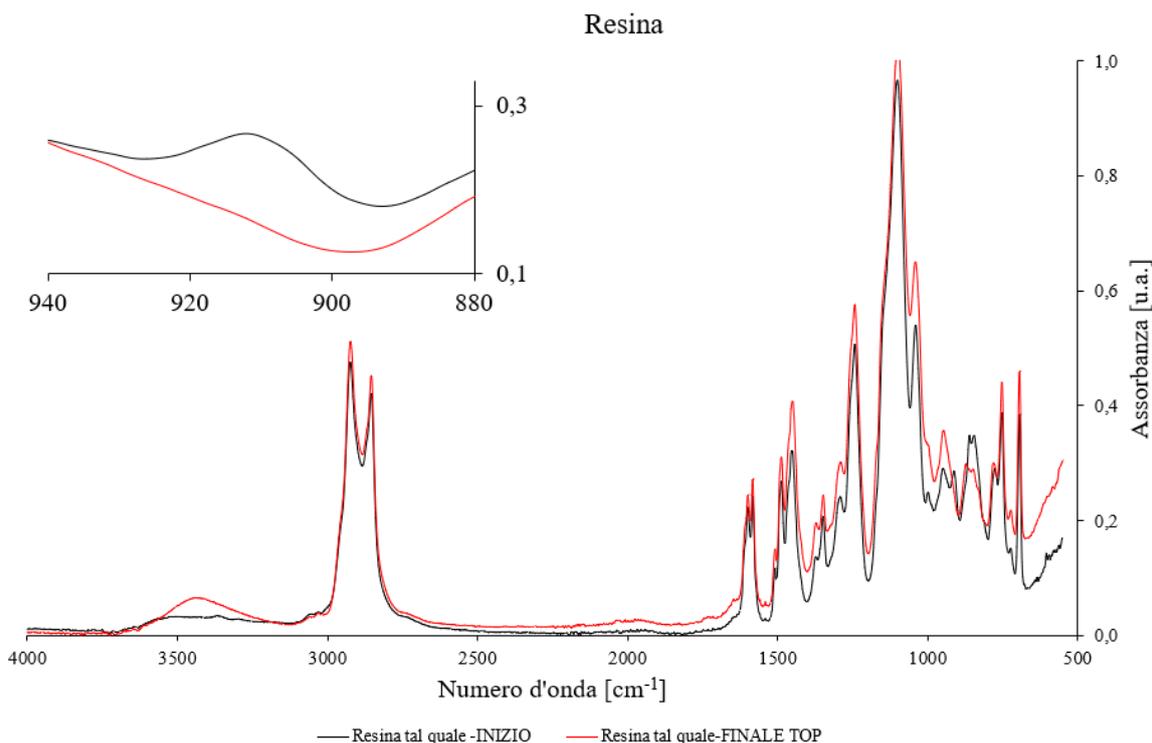


Figura 3.1 Comparazione tra gli spettri FTIR presi all' inizio ed alla fine del ciclo di indurimento (C1) per i campioni di resina

Nel riquadro in alto a sinistra viene riportato il picco relativo al gruppo epossidico all'inizio ed alla fine del ciclo di indurimento: si può notare la sparizione del picco, indicativa quindi di una conversione totale. Si verifica inoltre un aumento dell'intensità del picco relativo allo stretching di legami O-H in quanto con il processo di reticolazione gli epossidi si aprono formando ossidrilici. Si nota infine un aumento dell'intensità dei segnali a 1220 cm^{-1} relativi allo stretching di legami C-O di eteri, formatisi dopo il processo di reticolazione.

In **Figura 3.2** viene riportato come esempio lo spettro FTIR acquisito in modalità ATR del composito con il 37 wt% (PC37) di polvere di cellulosa, prima e dopo la reticolazione con il ciclo di cura C1. Risultati analoghi si sono ottenuti con i cicli di indurimento C2 e C3.

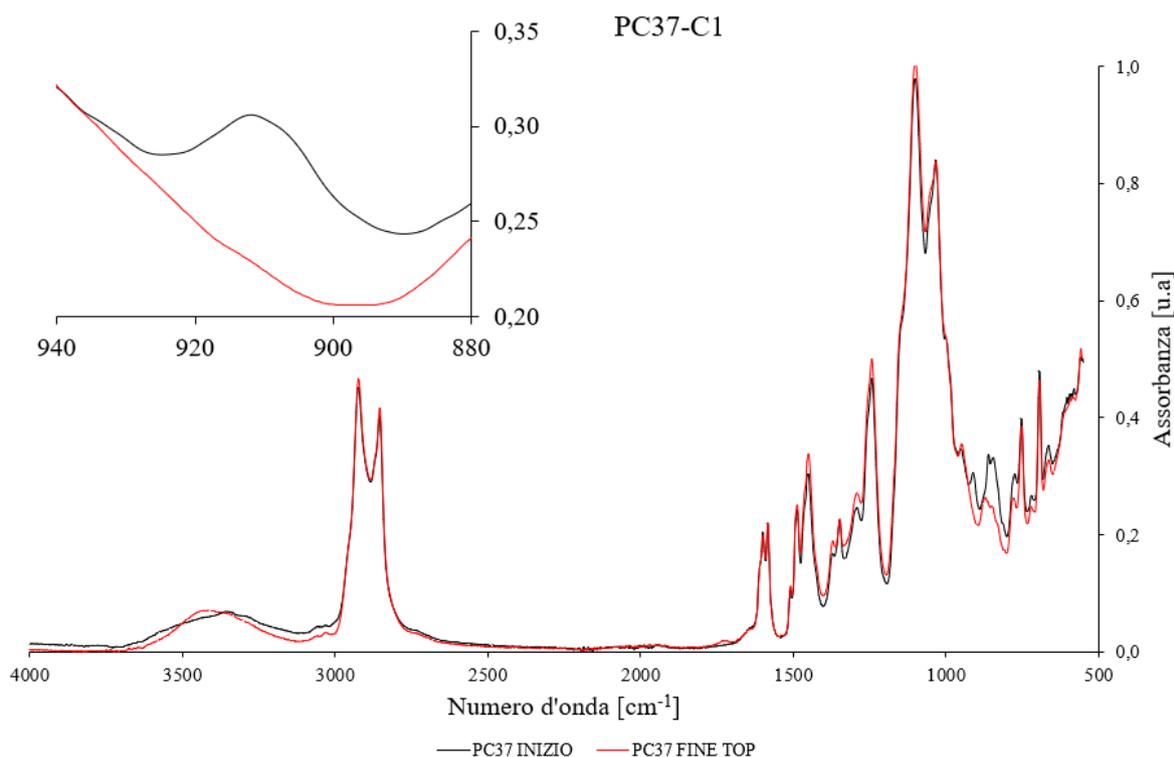


Figura 3.2 Comparazione tra gli spettri FTIR rilevati all'inizio ed alla fine del ciclo di indurimento C1 per i compositi al 37 wt% di polvere di cellulosa

Come è possibile osservare nella figura sovrastante, il picco del gruppo epossidico scompare al termine del ciclo di indurimento C1. Si osserva che prima della reticolazione la banda degli ossidrili assume una certa forma determinata dalla presenza dei legami O-H nella cellulosa. Dopo la reticolazione invece il picco degli ossidrili si sposta a valori di numeri d'onda più grandi probabilmente perché durante la reticolazione si ha la conversione dei gruppi epossido in gruppi ossidrili. La conversione del gruppo epossidico, calcolata come spiegato nella sezione sperimentale, valutata al termine di ciascuno step isoterma dei cicli di cura per la resina indurita con il ciclo C1 e il composito PC37, contenente il 37 % in peso di polvere di cellulosa indurito con i cicli di cura C1, C2 e C3 è riportata in **Tabella 3.1**.

Materiali	CONVERSIONE			
	[%]			
	16h 40 °C	2h 80 °C	2h 120 °C	2h 140 °C
Resina (C1)	63	69	92	99
PC37 (C1)	80	90	100	100
PC37 (C2)		77	99	100
PC37 (C3)			97	100

Tabella 3.1 Conversione al termine di ciascuno step isoterma dei cicli di cura per la resina indurita con il ciclo C1 e il composito PC37, contenente il 37 % in peso di polvere di cellulosa indurita con i cicli di cura C1, C2 e C3

La conversione per il composito PC37 valutata per i 3 cicli di indurimento è riportata in **Figura 3.3**. Per i tre cicli di indurimento si è ottenuta o una conversione del gruppo epossidico del 100 %: la velocità con la quale la conversione tende al 100% è differente in relazione alle temperature e quindi al ciclo termico. Maggiore è la temperatura maggiore è la velocità con la quale il sistema reticola.

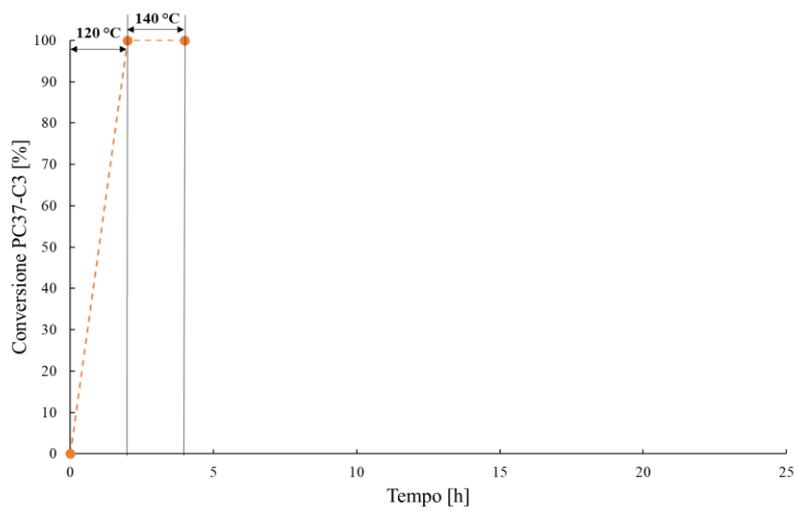
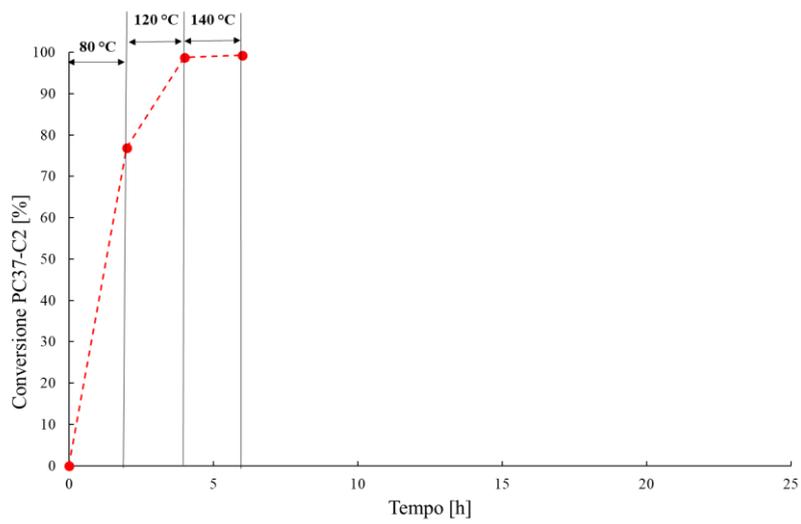
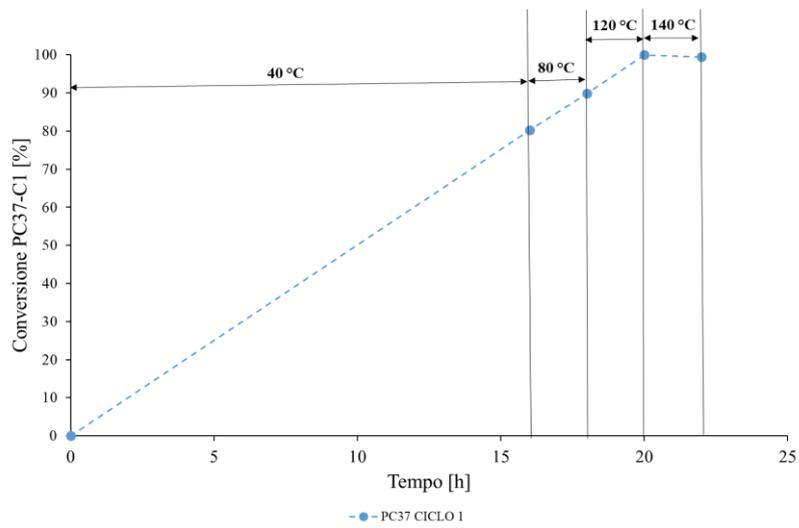


Figura 3.3 Conversione ottenuta per i compositi al 37 wt% di polvere di cellulosa (PC37) dei vari cicli di indurimento, misurata al termine di ciascuno step isoterma: ciclo C1, C2, C3

3.1.2 Frazione di insolubile

La frazione insolubile dopo immersione per 24 h in acetone è stata valutata come descritto nella sezione sperimentale. I risultati sono riassunti in **Tabell 3.2**. La frazione di insolubile della resina indurita è del 72%, nonostante l'analisi spettroscopica abbia rilevato una conversione completa: ciò è probabilmente dovuto al fatto che la resina epossidica (NC-514S) è una resina in teoria bifunzionale, ma si è sperimentalmente verificato un grado di funzionalizzazione inferiore; dunque, possono esser presenti degli oligomeri monofunzionali, che quindi contenendo solo un gruppo epossidico non riescono formare un reticolo. Si ha dunque la formazione di una struttura con un basso grado di reticolazione in cui possono essere presenti catene lineari o microgel solubili. La frazione di insolubile dei compositi è maggiore di quella della resina, poiché il rinforzo cellulosico non è solubile in acetone. Come già visto per la conversione, non si notano grandi differenze nella frazione di insolubile al variare del ciclo di indurimento, pur essendo visibile un leggero trend di diminuzione. Sono stati studiati i 3 cicli indurimento ed in aggiunta anche le 2 casistiche descritte in precedenza nella sezione sperimentale: i campioni inseriti a “forno freddo” che come osservato sono i campioni che subiscono tutta la rampa del primo step di reticolazione del ciclo di indurimento C2 e C3, ed i campioni preparati con il ciclo di indurimento C3 che sono sottoposti ad un ultimo step di post-curing, o post-reticolazione, di 1h a 140 °C.

	Massa gabbia [g]	Massa iniziale [g]	Massa Finale [g]	Frazione di insolubile [%]
Resina	0,8553	0,1835	0,9881	72
PC37-C1	0,3456	0,4554	0,4458	91
PC37-C2	0,3950	0,5725	0,5545	90
PC37-C2-a freddo	0,3455	0,513	0,4963	90
PC37-C3	0,3785	0,6419	0,6134	89
PC37-C3-a freddo	0,3954	0,5584	0,5406	89
PC37-C3- post-curing	0,3011	0,437	0,4235	90

Tabella 3.2 Massa iniziale e finale e frazione d'insolubile dei compositi PC37 preparati con cicli di cura C1, C2, C3 alla fine di ogni test

I risultati riportati in **Tabell** vengono rappresentati graficamente mediante un diagramma a barre (**Figura 3.4**).

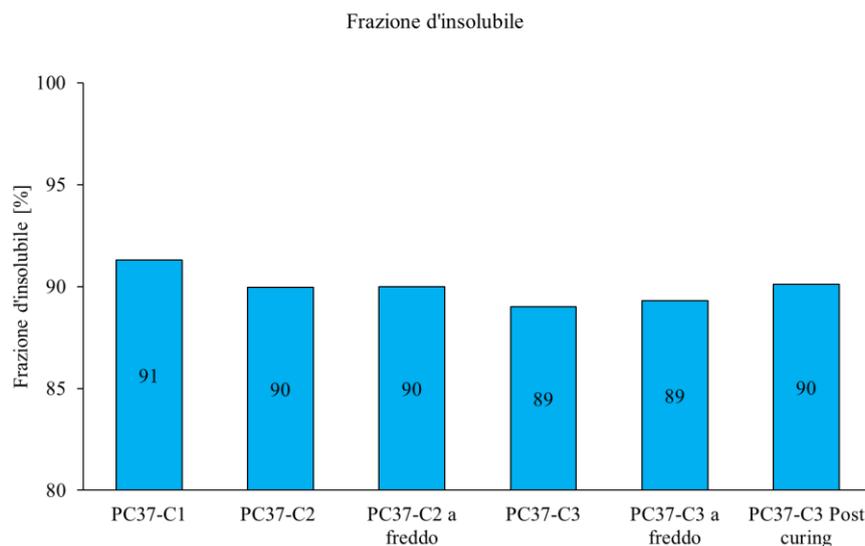


Figura 3.4 Comparazione dei vari cicli di indurimento utilizzando il composito PC37

Per quanto riguarda i campioni che sono stati messi a “forno freddo” non si è osservato un cambiamento sostanziale relativo alla frazione d’insolubile anche se hanno subito l’innalzamento di temperatura da temperatura ambiente fino alla temperatura d’inizio ciclo. Infine, è possibile notare come la frazione di insolubile nel caso del ciclo C3 rimanga all’incirca costante anche in aggiunta di un ulteriore step di reticolazione (post-curing).

3.1.3 Swelling in acqua

La resina ha ottenuto un valore di assorbimento d’acqua alto (48%), dovuto probabilmente ad un basso grado di reticolazione ed alla presenza dell’ammina idrofila nel reticolo. Andando a comparare i valori di swelling in acqua relativi a compositi con il 37 % in peso di cellulosa induriti con i tre cicli di indurimento, inferiori a quello della resina, non sono state rilevate tendenze significative con la durata del ciclo di indurimento. Utilizzando il ciclo C1 si ottiene un assorbimento d’acqua del 37% il quale è comparabile con il risultato ottenuto con il ciclo C2 (39%), mentre per il ciclo C3 il valore osservato è del 33% di acqua assorbita. I risultati del test di assorbimento d’acqua vengono raccolti in **Tabella 3.3**:

CAMPIONI	Massa iniziale	Massa finale	Swelling
	t = 0	t = 1 settimana	t = 1 settimana
	[mg]	[mg]	[%]
Resina	284,9	420,7	48%
PC37-C1	286,7	391,5	37%
PC37-C2	312,6	434,0	39%
PC37-C3	222,8	296,0	33%

Tabella 3.3 Risultati del test di swelling per la resina e per il composito PC37 preparato con i 3 cicli di indurimento

3.1.4 Osservazione al microscopio ottico

In **Figura 3.5** vengono riportate le immagini al microscopio di sezioni trasversali dei campioni PC37-C1 e PC37-C2 e PC37-C3.

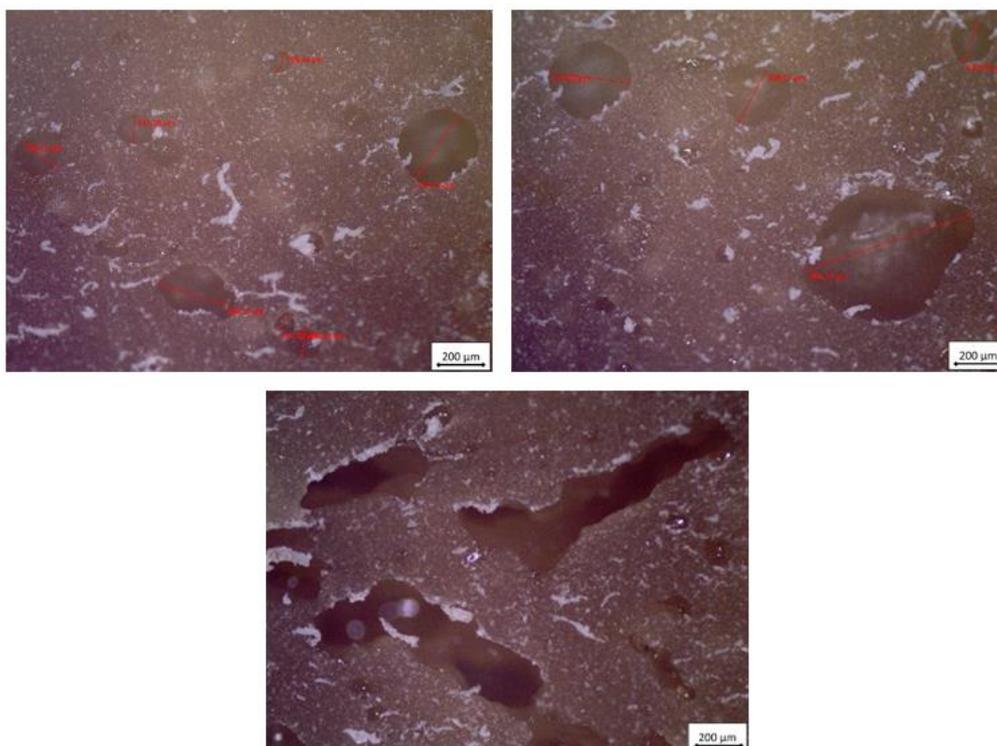


Figura 3.5 Sezioni del composito al 37 wt% di polvere di cellulosa indurito con tre cicli differenti: ciclo di cura C1 in alto a sx (PC37-C1), ciclo di cura C2 in alto a dx (PC37-C2) e ciclo di cura C3 in basso (PC37-C3)

È possibile notare la variazione significativa della dimensione dei pori all'interno della struttura: in alto a sinistra è stato utilizzato il ciclo C1 e i pori, nel range micrometrico, hanno forma circolare. In alto a destra è stato usato il ciclo C2 per la reticolazione dei campioni e come risultato le porosità hanno assunto una dimensione maggiore. Con il ciclo C3 invece si sono individuati dei pori che presentano una forma molto allungata e non vi è la possibilità di effettuare alcuna misurazione perché non presentano una forma isometrica. Questo può essere causato dal fatto che scegliendo un ciclo con reticolazione più lenta a bassa temperatura come il ciclo C1, soffermandoci soprattutto sulla permanenza del materiale a 40 °C per 16h, si sia garantito all'acqua eventualmente assorbita nelle fibre cellulosiche e ad eventuale aria ancora intrappolata di lasciare la matrice polimerica.

3.1.5 Proprietà meccaniche

Di seguito sono state condotte delle prove meccaniche utilizzando compositi preparati con il ciclo termico C1, C2 e C3. Questo è stato fatto per determinare se fosse possibile andare a minimizzare il tempo di indurimento, mantenendo frazione di insolubile e moduli di Young invariati. I dati relativi allo sforzo massimo in trazione, alla deformazione massima in trazione, e al modulo di Young sono raccolti in **Tabella 3.4**. Con il ciclo C1 si ottiene un modulo di 6.7 MPa. Anche andando a scegliere il ciclo di indurimento C2 sia inserendo i campioni nel forno a "freddo" (e quindi subendo tutta la rampa di temperatura relativa al primo step del ciclo di indurimento) sia nel forno caldo (e quindi partendo da temperature di inizio del ciclo di indurimento) il modulo di Young finale è risultato essere di circa 7 MPa. È possibile notare come il modulo di Young ottenuto con il ciclo C3 sia invece diminuito di circa 1 MPa rispetto al valore ottenuto utilizzando il ciclo di cura C1. Con lo step aggiuntivo ad 1h 140 °C (post-curing) utilizzato unicamente nel ciclo C3 si è ottenuto un aumento del modulo di Young raggiungendo il modulo ottenuto alla fine del ciclo termico C1. Lo sforzo in trazione ottenuto per i cicli C2 e C3 è diminuito del 40% rispetto al valore ottenuto con il ciclo C1, mentre la deformazione è rimasta invariata. Lo sforzo in trazione e la deformazione rimangono all'incirca gli stessi nel caso dei campioni messi a forno caldo ed a forno freddo, mentre nel caso del post-curing la deformazione tende a diminuire. Utilizzando il ciclo C3 il tempo di reticolazione è così breve da non permettere all'acqua di liberarsi e di non formare bolle all'interno della struttura, cosa che determina la diminuzione dello sforzo in trazione.

CAMPIONI	Modulo di Young [MPa]	Stress massimo [MPa]	Deformazione massima [mm/mm]
PC37-C1	6,75 ±0,36	1,33±0,08	0,25±0,02
PC37-C2	7,00±0,13	0,89±0,12	0,22±0,01
PC37-C2-a freddo	7,02±0,03	0,79±0,02	0,21±0,01
PC37-C3	5,50±0,46	0,86±0,10	0,23±0,03
PC37-C3-a freddo	6,08±0,17	0,83±0,03	0,19±0,01
PC37-C3-postcuring	7,07±0,12	0,84±0,14	0,18±0,02

Tabella 3.4 Modulo di Young, stress massimo e deformazione massima per ogni campione al 37 wt% di PC, realizzati con il ciclo di cura C1, ciclo di cura C2 e ciclo di cura C3

Le curve sforzo-deformazione dei compositi al 37 wt% di polvere di cellulosa preparati utilizzando i 3 cicli di indurimento e i compositi PC37 inseriti nel forno a freddo, con il ciclo di indurimento C2 e C3, utilizzando nel caso del ciclo C3 anche il post-curing (**Figura 3.6**).

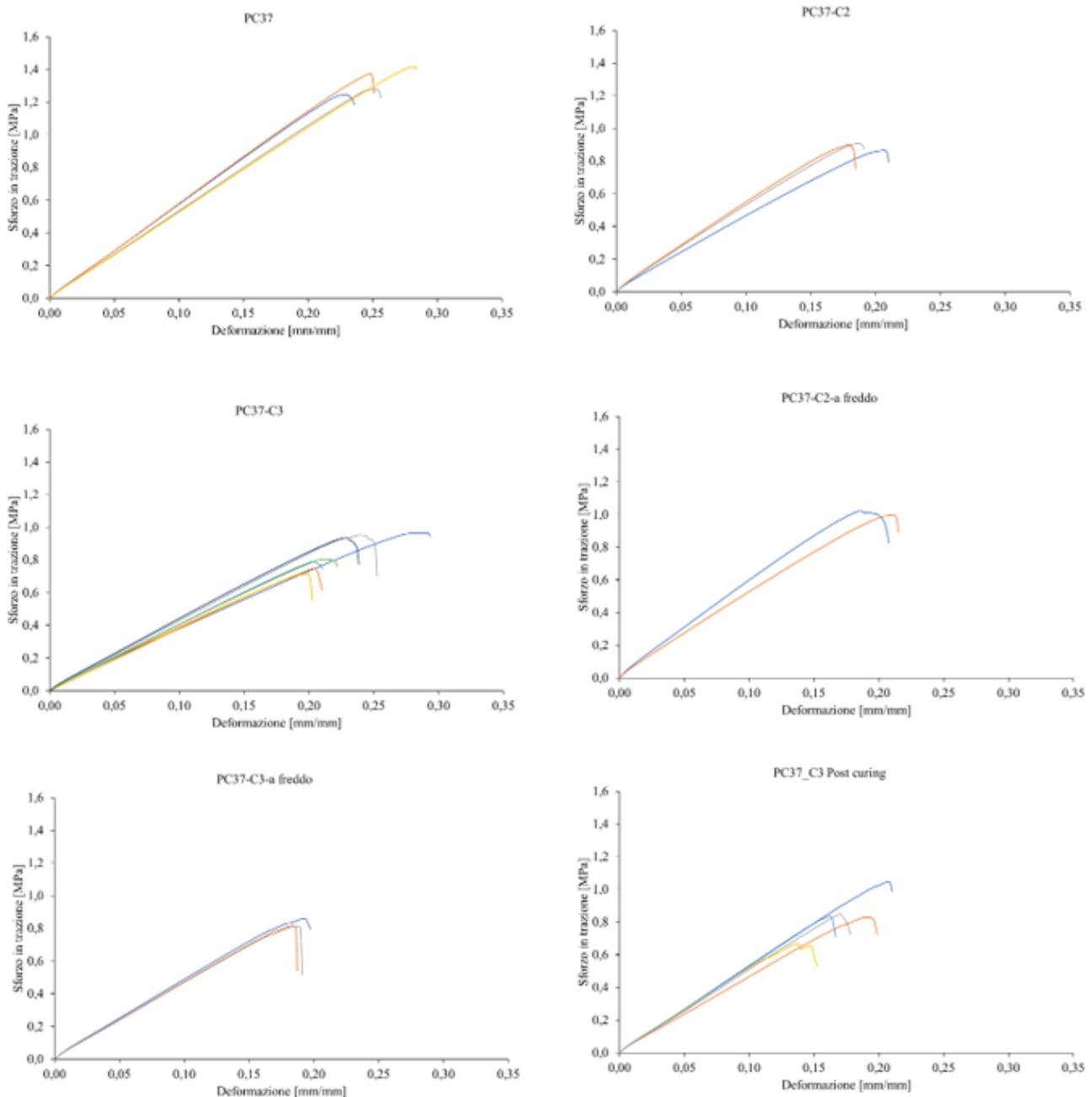


Figura 3.6 Grafici sforzo-deformazione per il composito PC37 utilizzando il ciclo di indurimento C1, C2, C3. Nel caso del ciclo C2 e C3 i campioni sono stati inseriti nel forno a freddo; solo per il ciclo C3 è stato introdotto un nuovo step di reticolazione (post-curing)

Per riassumere, vengono riportati i risultati delle prove a trazione distinguendo tra sforzo a trazione massimo, deformazione massima, e modulo di Young, andando a rappresentarli graficamente sempre per il composito PC37 utilizzando i cicli termici C1, C2 e C3. Lo sforzo

a trazione, deformazione massima, modulo di Young dei compositi PC37 viene rappresentato graficamente in **Figura 3.7**.

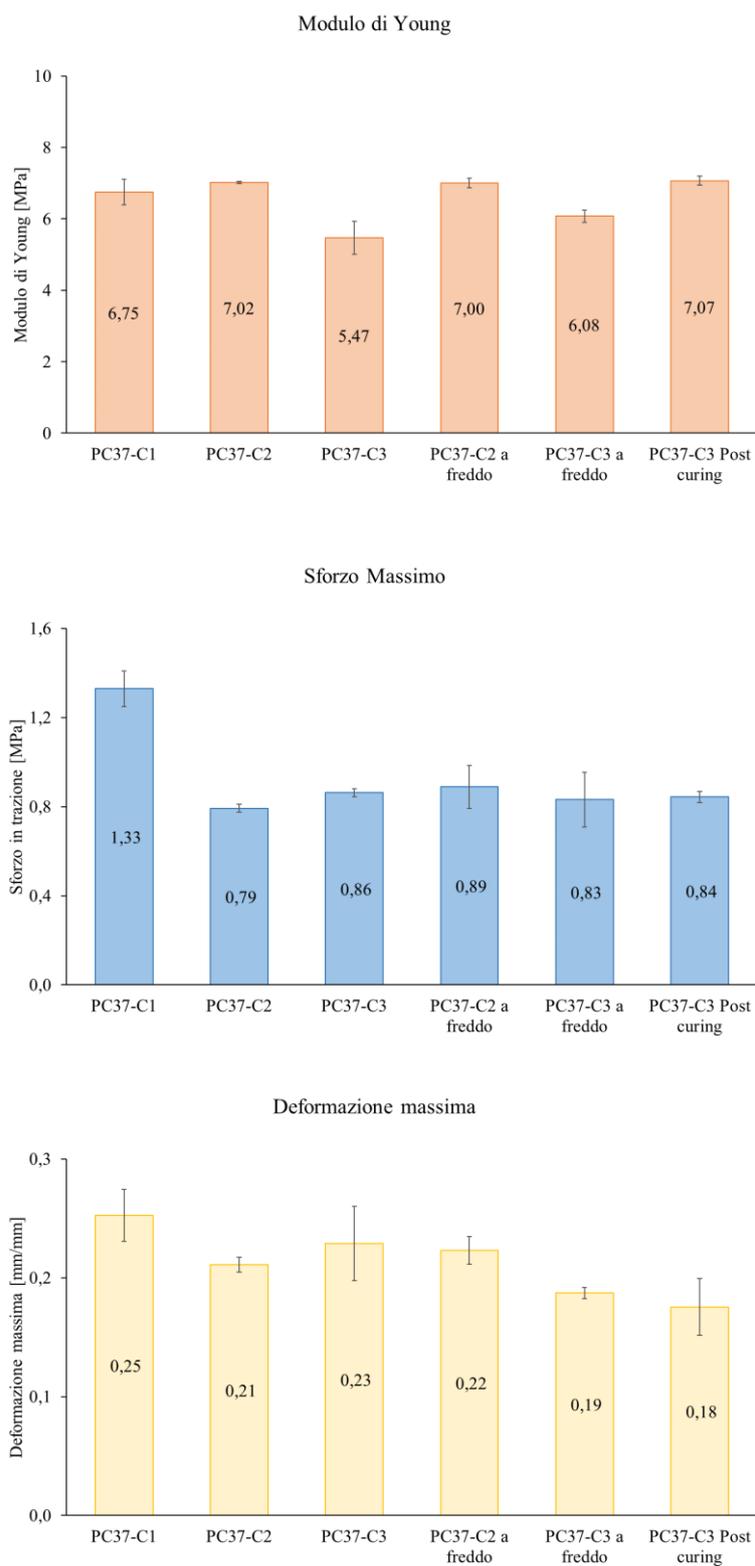


Figura 3.7 Modulo di Young Sforzo in trazione e deformazione massima dei compositi PC37 preparati con diversi cicli di indurimento

3.2 Studio dell'influenza di composizione e percentuale del rinforzo sull'indurimento e sulle proprietà dei compositi.

Dopo aver effettuato le analisi sperimentali relative al composito PC37 è stato osservato che il ciclo di indurimento ottimale corrispondeva al ciclo C1: la frazione d'insolubile, lo swelling e la conversione relative al composito PC37 preparato con i cicli termici C2 e C3 hanno riportato risultati analoghi con il composito PC37 preparato con il ciclo di indurimento C1, mentre analisi al microscopio ottico e soprattutto i test meccanici hanno riportato risultati differenti. Il microscopio ottico ha evidenziato il cambiamento morfologico delle porosità all'interno del materiale composito, che si è tradotto poi in un cambiamento nelle proprietà meccaniche: il modulo di Young (E) del composito PC37 preparato con il ciclo C3 (5,50 MPa) è diminuito se comparato con il modulo di Young del composito PC37 preparato con il ciclo di cura C1 (6,75 MPa). Nella sezione sottostante, per le motivazioni appena citate, vengono studiati una serie di compositi utilizzando il ciclo di indurimento C1 andando ad analizzarli mediante i test che sono stati introdotti nella sezione sperimentale. Si vuole specificamente valutare quale composizione porti alle proprietà meccaniche migliori, e valutare la possibilità di applicazione in stampa 3D. Questo viene fatto andando a sostituire in parte la polvere di cellulosa (PC) con argilla (Montmorillonite Na⁺ non modificata) o con microfibrille di cellulosa (MFC).

3.2.1 Studio della reticolazione mediante FTIR-ATR

Sono state calcolate le conversioni a partire dai grafici ottenuti mediante spettroscopia FTIR-ATR, relative all'apertura dell'anello epossidico, indicatore dell'avanzamento della reazione di reticolazione utilizzando il ciclo di cura C1. I risultati vengono rappresentati in **Figura 3.8**.

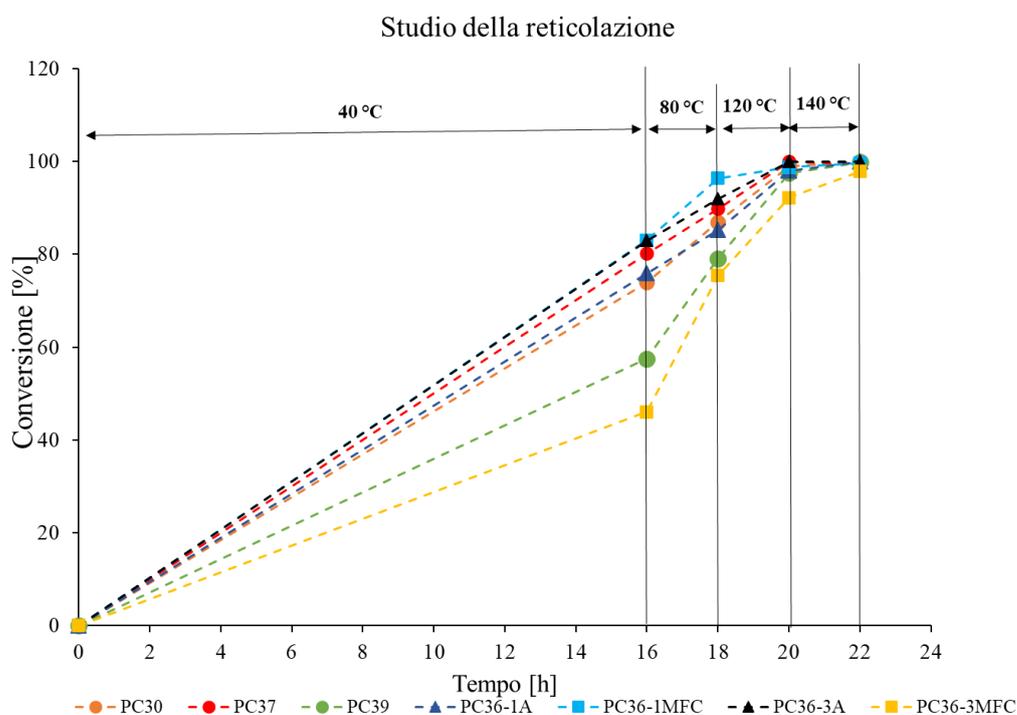


Figura 3.8 Conversioni dei compositi analizzati in questo studio

È possibile notare come alla fine del ciclo di indurimento per ogni composito si raggiunga il 100% di conversione del gruppo epossidico: ciò significa che la reazione di reticolazione è avvenuta completamente, e quindi l'agente reticolante ha reagito stechiometricamente con la resina epossidica. Al termine del primo stadio del ciclo, ossia dopo 16h a 40 °C, si notano conversioni simili per tutti i compositi con contenuti di cellulosa par al 37 wt% o meno. Invece con i compositi contenenti il 39 wt% di cellulosa complessivo, ovvero PC39 e PC36-3MFCsi è rilevata una conversione, dopo il primo stadio del ciclo di indurimento, minore. Indipendentemente dal tipo di filler, alla fine della reticolazione, è stato raggiunto il 100% di conversione per i compositi studiati (**Figura 3.8**). I valori di conversione ricavati dall'analisi degli spettri raccolti mediante spettroscopia FTIR-ATR vengono raccolti in **Tabella 3.5**.

COMPOSITI	CONVERSIONE			
	[%]			
	16h 40 °C	2h 80 °C	2h 120 °C	2h 140 °C
Resina	63	69	92	99
PC30	74	87	99	100
PC37	80	90	100	100
PC39	54	79	97	100
PC36-1A	76	85	98	100
PC36-1MFC	83	96	99	100
PC36-3A	83	92	100	100
PC36-3MFC	46	75	95	100

Tabella 3.5 Conversione per i compositi preparati utilizzando il ciclo di indurimento C1.

Di seguito viene riportato lo spettro ottenuto mediante spettroscopia FTIR in modalità ATR per i compositi PC39 (**Figura 3.9**), PC36-1A (**Figura 3.10**), PC36-1MFC (**Figura 3.11**), PC36-3MFC (**Figura 3.12**) preparati utilizzando il ciclo termico C1:

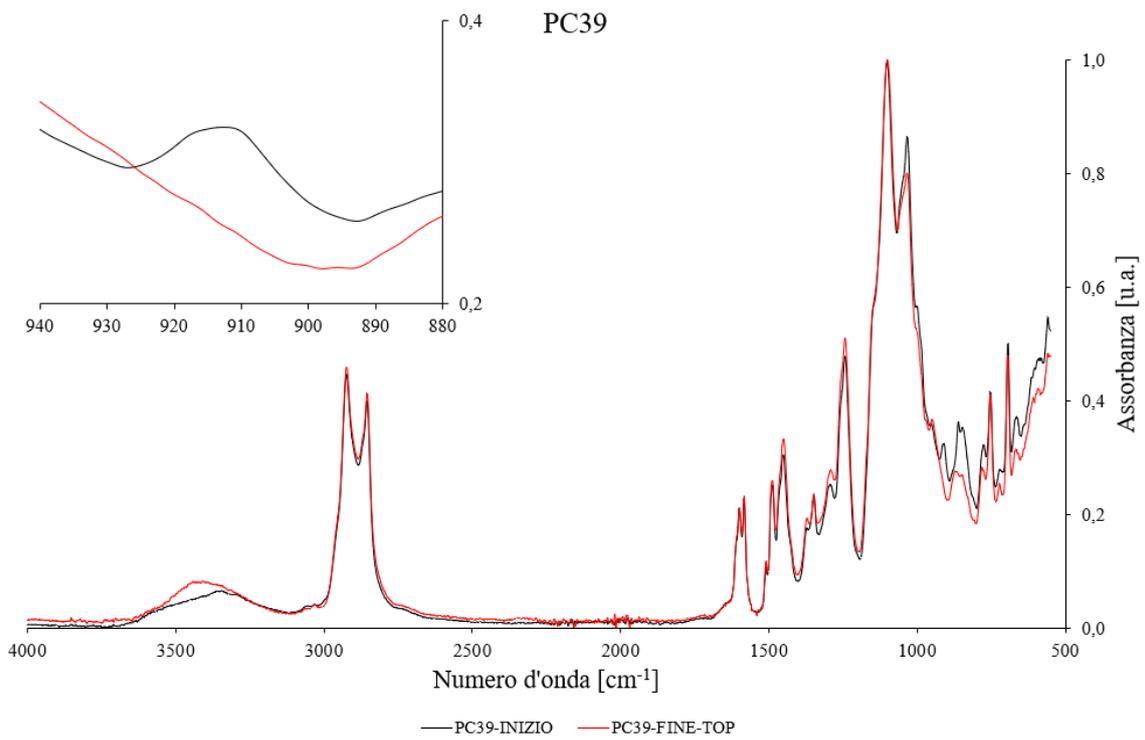


Figura 3.9 Comparazione tra inizio e fine del ciclo termico per i compositi al 39 wt% di polvere di cellulosa

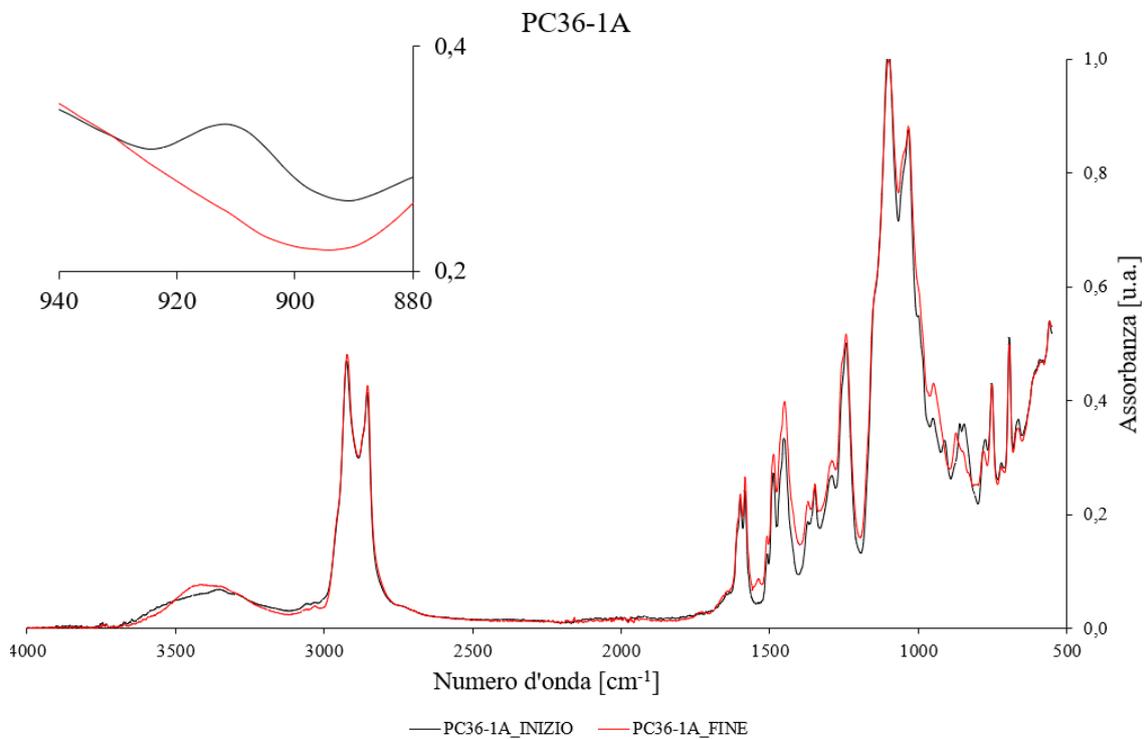


Figura 3.10 Comparazione tra inizio del ciclo e fine del ciclo di indurimento per i compositi al 36 wt% di polvere di cellulosa insieme all' 1wt% di argilla

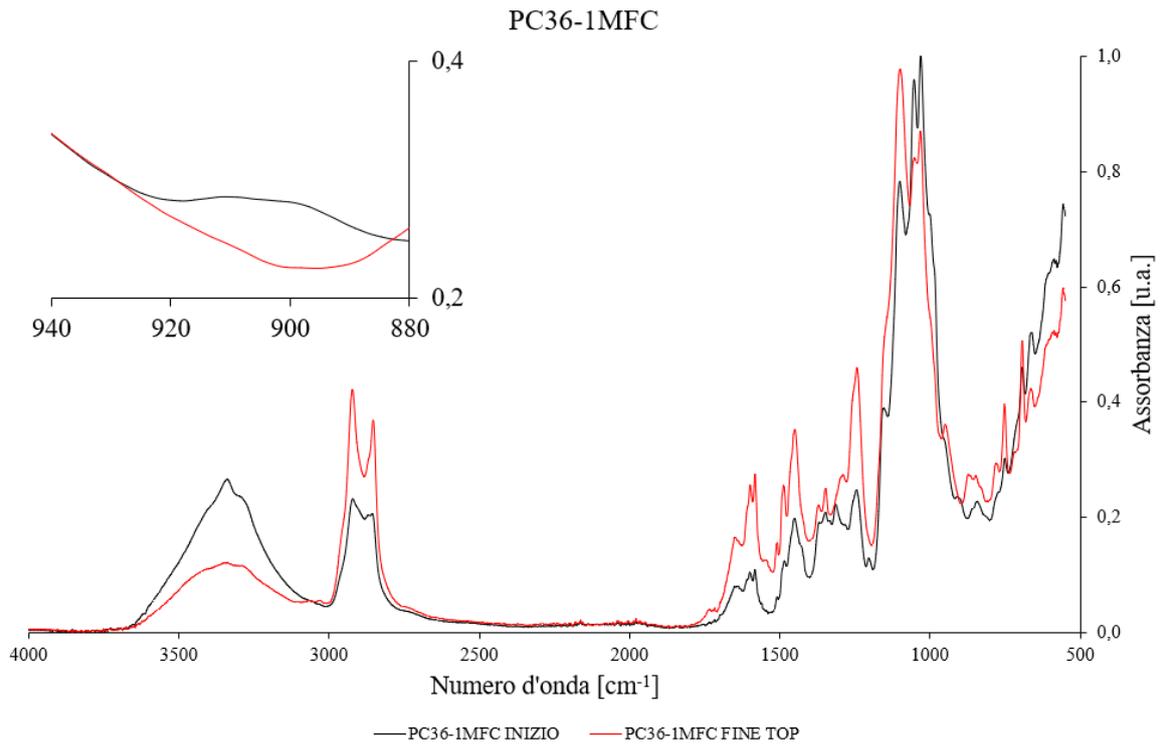


Figura 3.11 Comparazione tra inizio del ciclo e fine del ciclo (C1) per i compositi al 36 wt% di polvere di cellulosa insieme all' 1wt% di MFC

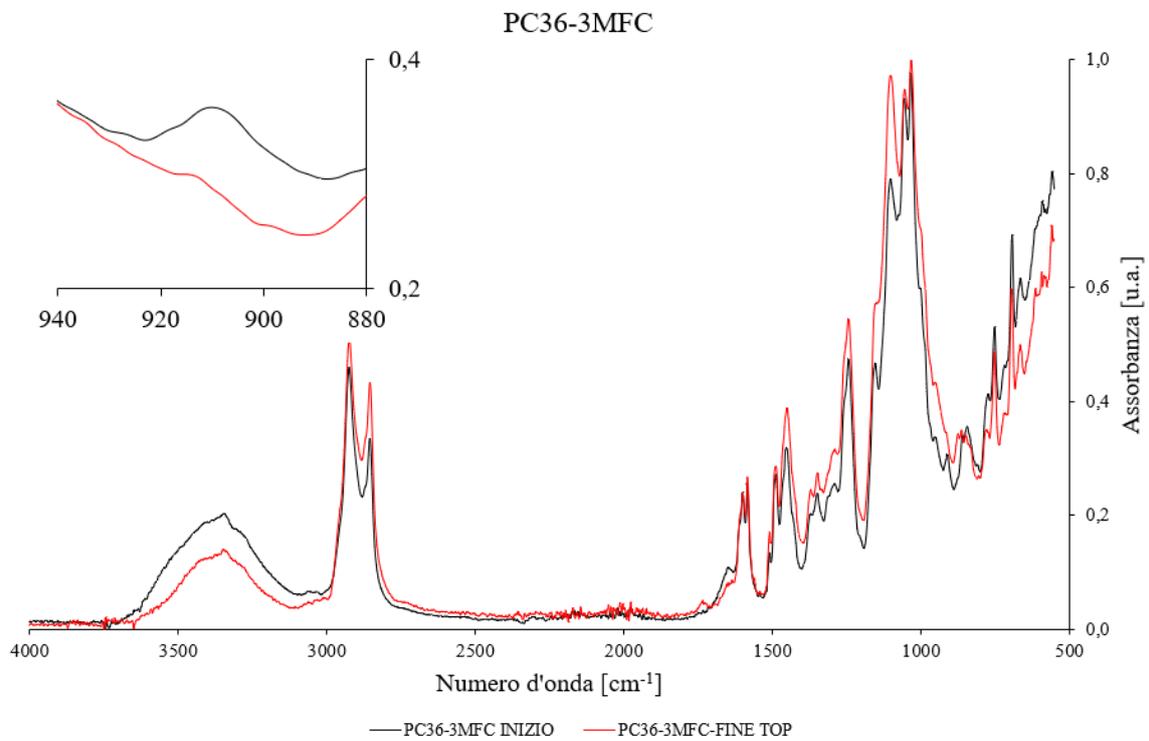


Figura 3.12 Comparazione tra inizio e fine del ciclo di indurimento (C1) per i compositi al 36 wt% di cellulosa insieme al 3 wt% di MFC

È possibile notare in ogni composito, cambiamenti principalmente nel picco dell'epossido, che come previsto diminuisce, a numeri d'onda di 910-915 cm^{-1} . Si osserva, nei compositi che contengono polvere di cellulosa e nei compositi che contengono sia polvere di cellulosa ed argilla, che prima della reticolazione la banda degli ossidrili assume una certa forma determinata dalla presenza dei legami O-H nella cellulosa. Dopo la reticolazione invece il picco degli ossidrili si sposta a valori di numeri d'onda più grandi probabilmente perché durante la reticolazione si ha la conversione dei gruppi epossido in gruppi ossidrili. La sostituzione di una quantità di PC pari all' 1wt% con uguale volume di argilla o MFC non ha effetto sulla conversione finale. Mentre l'introduzione di una piccola quantità di argilla non implica variazioni visibili dello spettro IR. Lo spettro con MFC presenta variazioni dovute all'aumento di gruppi OH presenti sulla superficie delle MFC e alla presenza di acqua residua. È possibile verificare la diminuzione del picco nel range di lunghezze d'onda da 3200-3500 cm^{-1} sia nel caso con 1 wt% che con 3 wt% di MFC, causato probabilmente dal processo di evaporazione dell'acqua presente nelle microfibrille durante il processo di reticolazione. In entrambi i casi si nota l'incremento di picchi a lunghezze d'onda C-O che fanno riferimento alcoli.

3.2.2 Frazione di insolubile

La frazione d'insolubile per i compositi dopo immersione per 24h in acetone viene riportata in **Tabella 3.6**.

CAMPIONI	Frazione di insolubile dei compositi	Frazione di insolubile della matrice
	[%]	[%]
Resina	72	72
PC30	90	86
PC37-C1	91	81
PC39	92	87
PC36-1A	91	81
PC36-1MFC	90	81
PC36-3A	95	92
PC36-3MFC	93	90

Tabella 3.6 Massa iniziale e finale di ogni campione e frazione d'insolubile alla fine di ogni test

I risultati sono riportati graficamente in **Figura 3.13**.

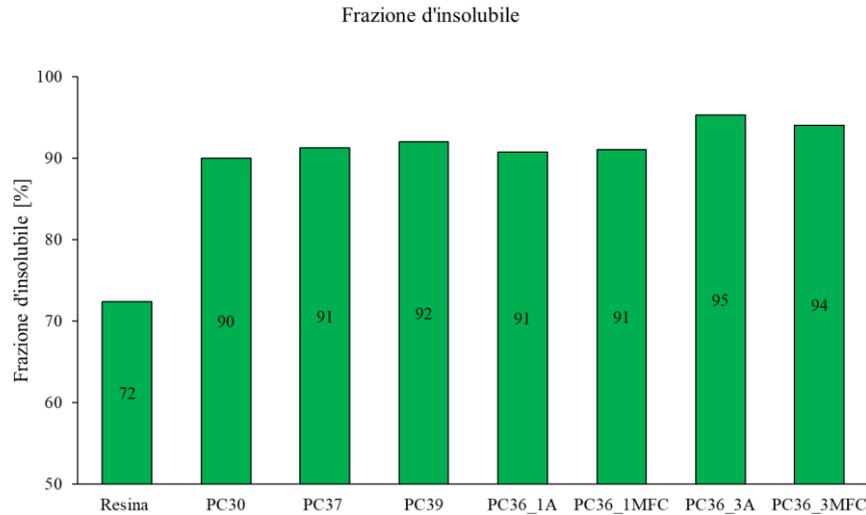


Figura 3.13 Frazione d'insolubile della resina e dei compositi induriti con il ciclo C1

Si osserva che in tutti i campioni la frazione di insolubile è molto elevata, e supera il 90% in ogni composito, mentre la resina, come già visto, arriva ad avere un gel content di circa 72%. In generale un aumento del contenuto di filler si traduce in un aumento della frazione d'insolubile, e le frazioni di insolubile più elevate si sono per i compositi PC36-3A e PC36-3MFC che hanno raggiunto una frazione d'insolubile del 94-95%. Considerando il filler insolubile, e quindi attribuendo la perdita di massa solo alla solubilizzazione della matrice polimerica, si può valutare la frazione insolubile della resina nel composito. Il trend è molto simile: aumentando il contenuto di filler aumenta anche la frazione d'insolubile. Alla fine, anche in questo caso si evidenzia che il valore massimo di frazione d'insolubile (91,8%) corrisponde al composito PC36-3A.

3.2.3 Swelling

L'analisi dello swelling è di fondamentale importanza nello studio dei vari cicli di indurimento. È espressa come percentuale di acqua assorbita, rispetto alla massa iniziale del composito stesso. È possibile notare come nel corso della prima ora vengano effettuate più misurazioni, in quanto all'inizio la massa totale varia sensibilmente. Il test termina quando le masse relative a 2 tempi adiacenti si attestano ad uno stazionario. I risultati del test vengono riportati graficamente in **Figura 3.14**.

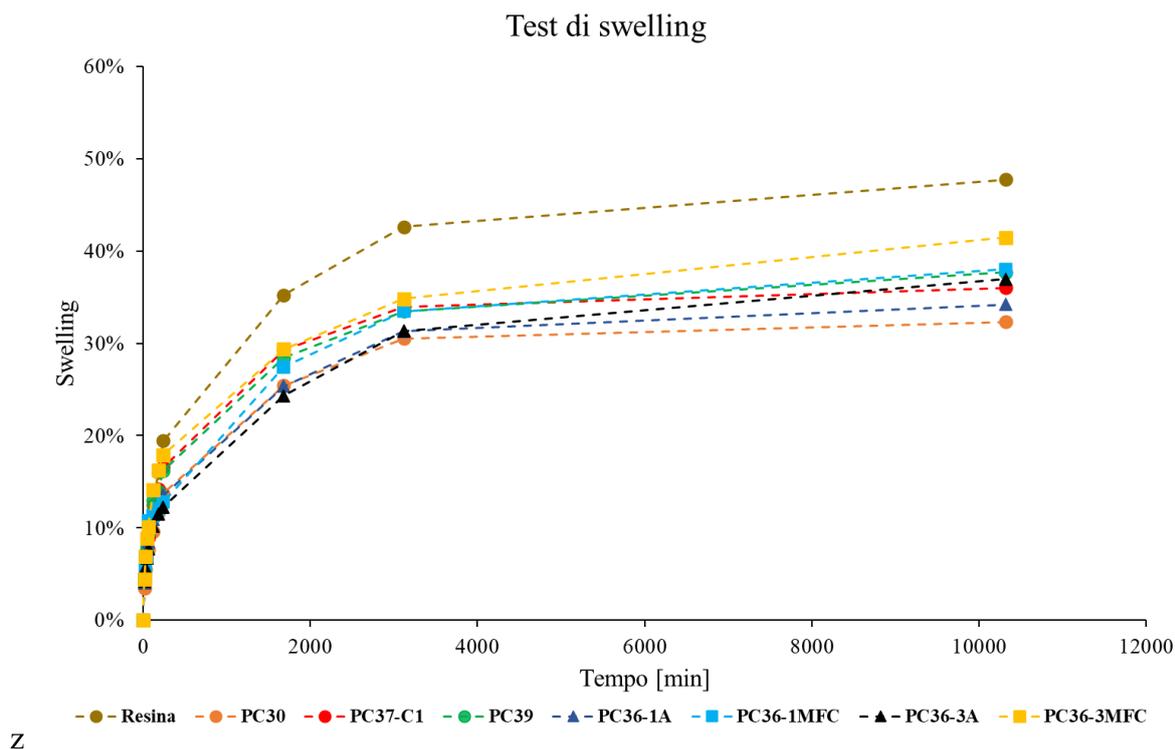


Figura 3.14 Rappresentazione grafica dello swelling nei compositi

Comparando i compositi contenenti argilla e microfibrille di cellulosa, le differenze più significative rispetto ai compositi con sola polvere di cellulosa sono stati ottenuti con le microfibrille, probabilmente a causa della loro forte natura idrofila e quindi alla maggior tendenza a trattenere l'acqua rispetto all'argilla. Si ottengono alla fine dei valori intorno al 41% nel caso del composito PC36-3MFC rispetto al 37% risultante dal composito PC36-3A. I risultati del test di assorbimento d'acqua relativo ai compositi preparati con il ciclo termico C1 vengono raccolti in **Tabella 3.7**.

CAMPIONI	Massa iniziale	Massa finale	Swelling
	t = 0	t = 1 settimana	t = 1 settimana
	[mg]	[mg]	[%]
Resina	284,9	420,7	48%
PC30	314,1	415,6	32%
PC37	286,7	391,5	37%
PC39	268,2	369,3	38%
PC36-1A	248,9	334,0	34%
PC36-3A	241,7	331,0	37%
PC36-1MFC	273,9	378,0	38%
PC36-3MFC	226,5	320,4	41%

Tabella 3.7 Risultati del test di swelling

3.2.4 Proprietà meccaniche

Di seguito vengono riportate le curve di sforzo vs deformazione per ogni campione. Da queste curve si ottengono i valori delle proprietà meccaniche del materiale: modulo di Young (E), resistenza a trazione (σ) e deformazione massima (ϵ). I dati relativi allo sforzo massimo in trazione, alla deformazione massima in trazione, e al modulo di Young dei campioni preparati utilizzando il ciclo C1 sono raccolti in **Tabella 3.8**. Il modulo di Young del composito PC37 è aumentato del 76% rispetto a quello del composito PC30. Lo sforzo in trazione è aumentato del 66% e la deformazione massima invece è risultata essere simile alla deformazione trovata per il composito PC30. Comparando il composito PC36-1A rispetto al composito PC37 si è riscontrato un leggero incremento del modulo di Young; invece, rispetto al composito PC30 l'incremento è stato dell'89%, mentre lo sforzo in trazione è aumentato rispettivamente del 13% e dell'88% rispetto ai compositi PC37 e PC30 rispettivamente. La deformazione massima invece non è variata in maniera significativa. Con le microfibrille di cellulosa (composito PC36-1MFC) il modulo di Young è incrementato rispetto al composito PC37 e PC36+1A ed è risultato essere circa 3 volte il modulo del composito PC30. Lo stress massimo è diminuito leggermente rispetto al valore ottenuto per PC37. È possibile notare come il modulo di Young per il campione PC36-3A sia comparabile a quello del composito PC36-1MFC. Questo evidenzia come l'aggiunta di MFC porti a un maggiore aumento delle proprietà meccaniche generali rispetto all'aggiunta di argilla, o all'aggiunta di uno stesso contenuto di polvere di cellulosa. Lo sforzo in trazione rimane in linea con quello ottenuto dai compositi PC36-1A. È possibile notare in generale che con il 3 wt% di MFC il modulo di Young risulta essere 3 volte più grande rispetto al modulo dei compositi PC36-3A e PC36-1MFC. Lo sforzo in trazione raggiunge il valore massimo (1,7 MPa) per il campione PC36-3MFC.

CAMPIONI	Modulo di Young [MPa]	Stress massimo [MPa]	Deformazione massima [mm/mm]
PC30	3,84±0,88	0,80±0,17	0,24±0,03
PC37	6,75±0,36	1,33±0,08	0,25±0,02
PC39	7,78±0,65	0,90±0,09	0,17±0,02
PC36-1A	7,24±0,34	1,50±0,18	0,25±0,04
PC36-1MFC	9,79±1,00	1,25±0,16	0,18±0,02
PC36-3A	10,50±0,70	1,50±0,28	0,17±0,03
PC36-3MFC	28,90±2,63	1,70±0,18	0,13±0,01

Tabella 3.8 Modulo di Young, stress massimo e deformazione massima per i campioni preparati utilizzando il ciclo termico C1

Le curve sforzo-deformazione dei compositi con polvere di cellulosa vengono riportate in **Figura 3.15**.

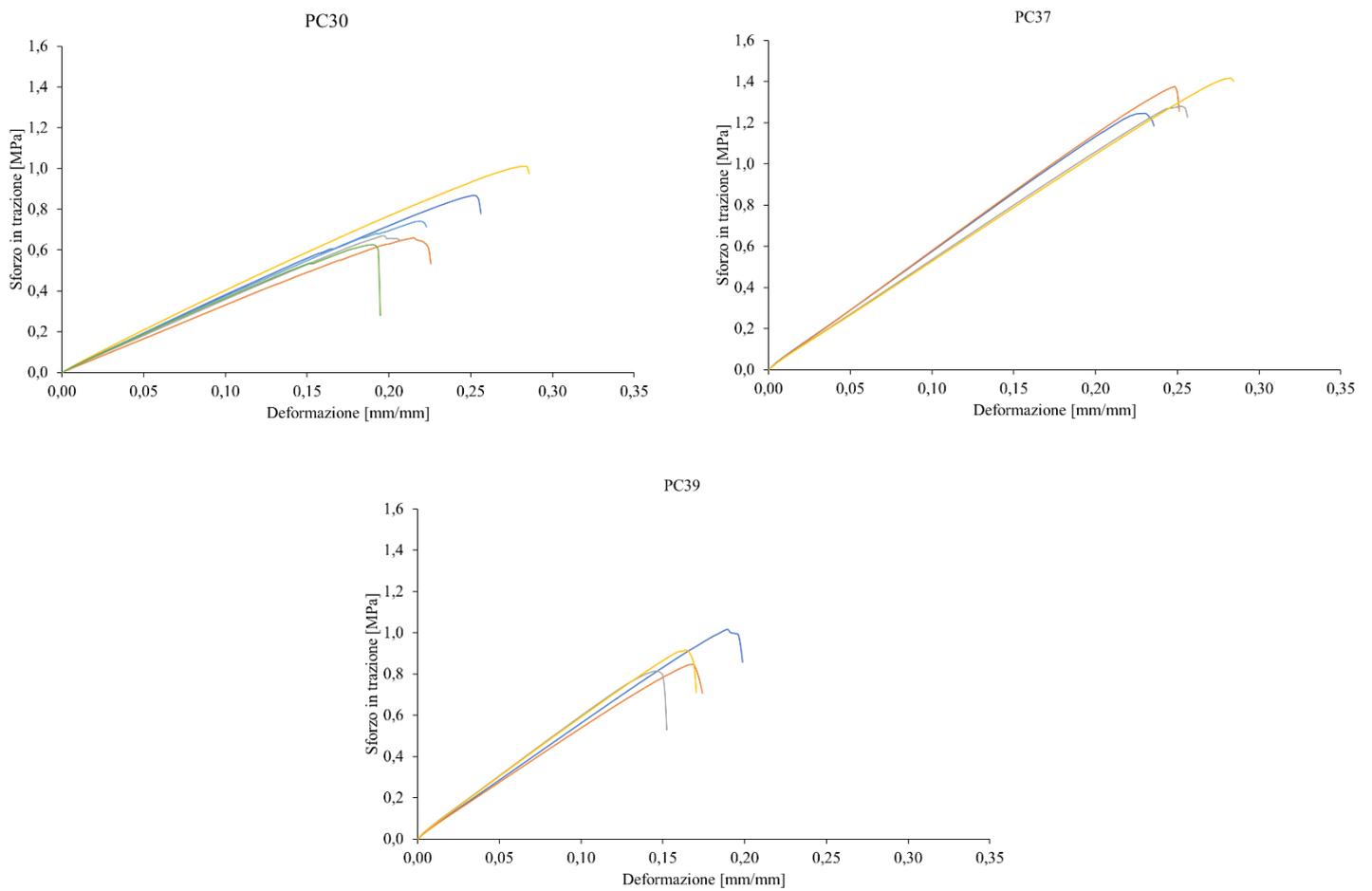


Figura 3.15 Grafici sforzo-deformazione per i compositi:
PC30; PC37; PC39

Le curve sforzo-deformazione dei compositi con polvere di cellulosa insieme ad argilla o microfibrille di cellulosa vengono rappresentati graficamente in **Figura 3.16**.

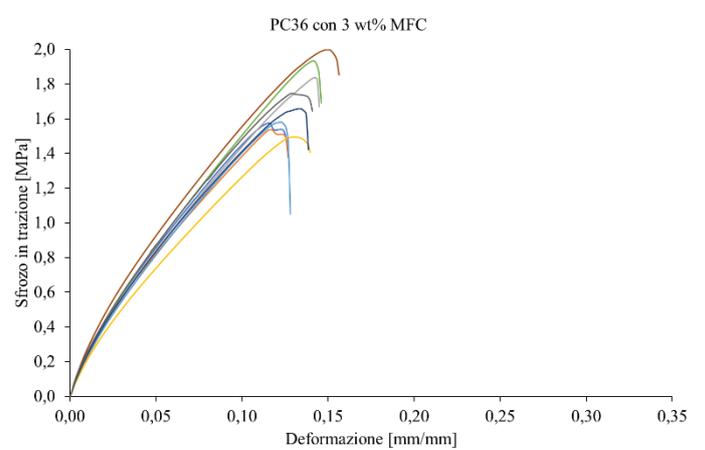
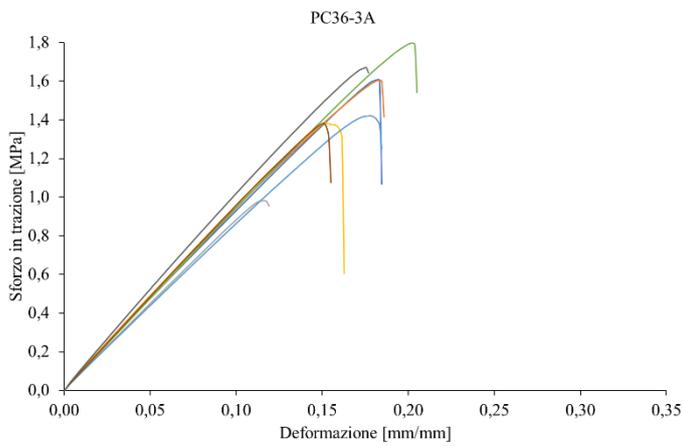
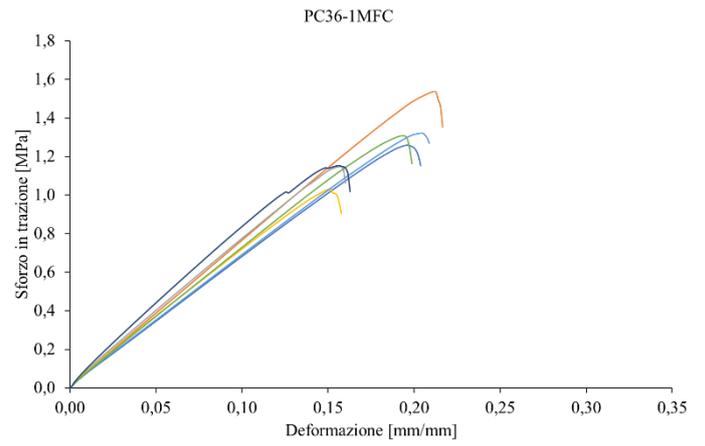
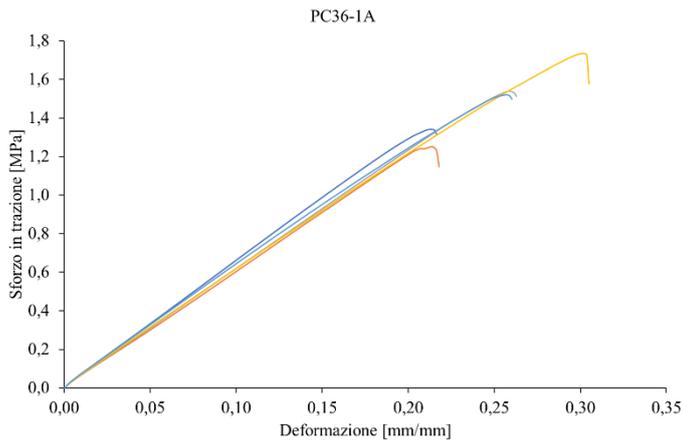


Figura 3.16 Grafici sforzo-deformazione per i compositi: PC36-1A; PC36-1MFC; PC36-3A; PC36-3MFC

Lo sforzo in trazione massimo, deformazione massima, modulo di Young per i compositi preparati con il ciclo di indurimento C1 viene riportato nei diagrammi a barre sottostanti. **(Figura 3.17)**

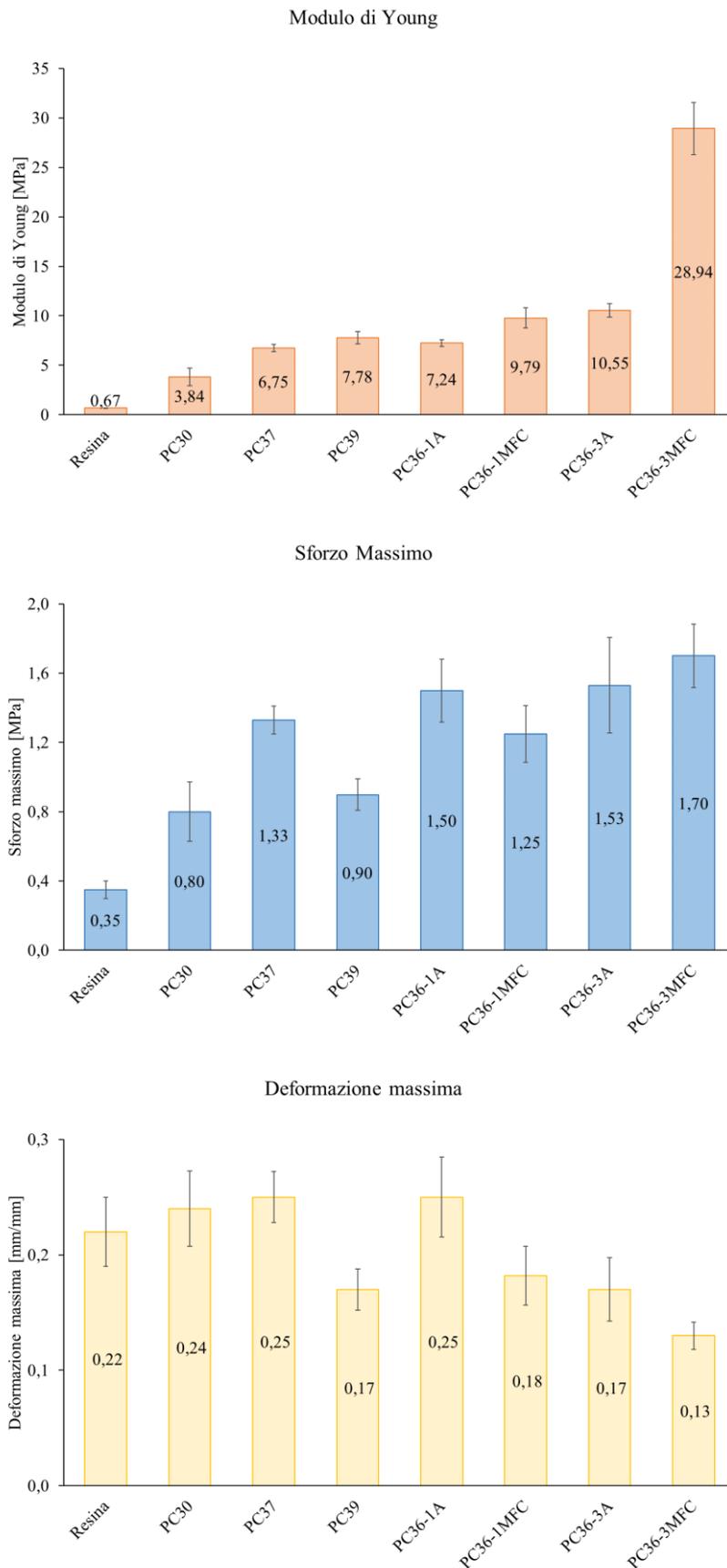


Figura 3.17 Modulo di Young Sforzo in trazione massimo, deformazione massima

3.3 Valutazione preliminare del possibile utilizzo in applicazioni di stampa 3D

Sono state condotte alcune valutazioni di tipo preliminare sulle paste composite prima della reticolazione, per stimarne la possibile compatibilità con l'utilizzo in stampa 3D con metodo LDM (liquid deposition modelling). È infatti fondamentale per questa applicazione trovare una pasta estrudibile che esibisca un comportamento reologico di tipo *shear-thinning*, e che assuma le proprietà di un liquido viscoso se sottoposto a sforzo, e le proprietà di un solido in condizioni di assenza di sforzo. Ciò perché durante la fase di estrusione il materiale deve poter fluire con facilità ed invece nella fase di deposizione il materiale deve mantenere la sua forma e non collassare.

3.3.1 Comportamento reologico dei compositi prima dell'indurimento

Per le paste composite non indurite sono state realizzate innanzi tutto delle misure reologiche in regime continuo. La prima metodologia usata è del tipo "flow curve": in questo caso viene valutata la viscosità applicando una velocità di deformazione crescente. Le curve ottenute con metodologia flow curve per le paste composite PC37 e PC39 sono riportate in **Figura 3.18**:

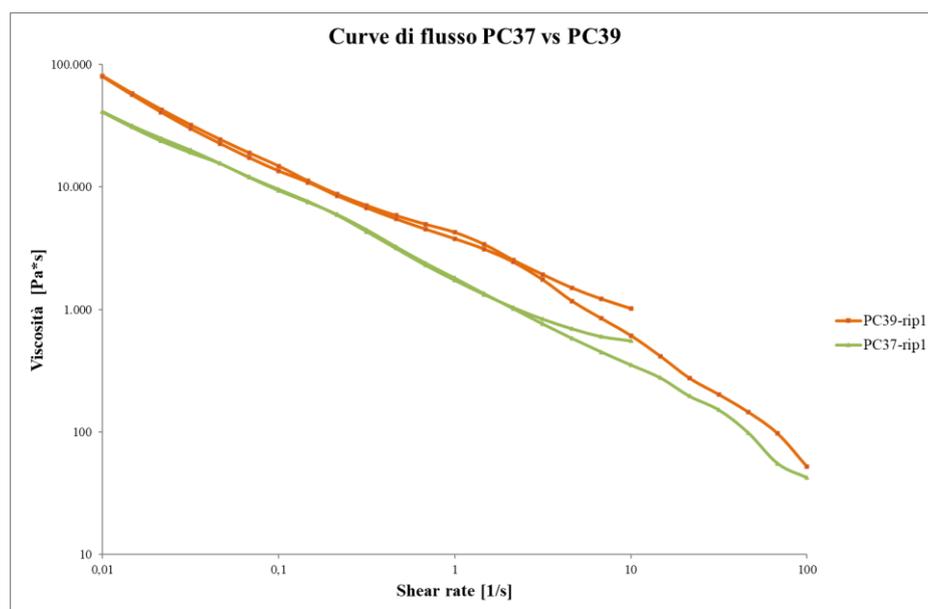


Figura 3.18 Curve di flusso relative ai compositi PC37 e PC39

Si osserva come all'aumentare dello shear rate diminuisca la viscosità, e quindi il materiale fluisce più facilmente, mentre al diminuire dello shear rate si verifica il comportamento opposto. Il comportamento si è dimostrato ripetibile andando da alte a basse velocità e da basse ad alte velocità. Le analisi reologiche con la stessa metodologia vengono realizzate per i compositi PC36-1A (**Figura 3.19**) e per i compositi PC36-1MFC e PC36-3MFC (**Figura 3.20**).

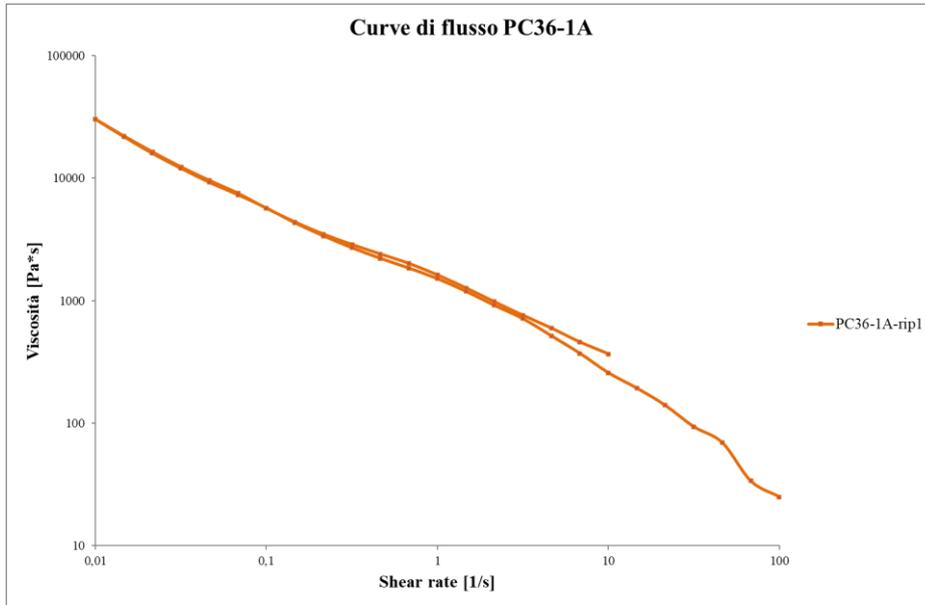


Figura 3.19 Curve di flusso relative ai compositi PC36-1A

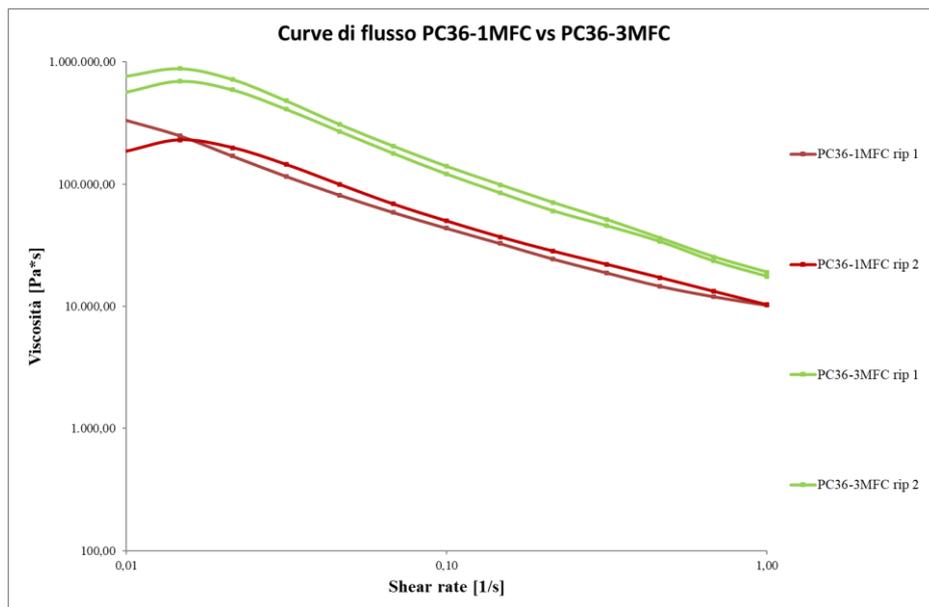


Figura 3.20 Curve di flusso relative ai compositi PC36-1MFC e PC36-3MFC

Anche per PC36-1A all'aumentare dello shear rate diminuisce la viscosità, e viceversa. I valori di viscosità al variare dello shear rate che si osservano sono comparabili con i valori ottenuti per i compositi precedenti.

Per i compositi PC36-1MFC e PC36-3MFC Si può osservare come le curve di viscosità seguano un trend simile alle curve analizzate per i compositi precedenti: all'aumentare dello shear rate

diminuisce la viscosità, e viceversa. Tuttavia, le viscosità sono in questo caso molto più elevate, e non è stato inoltre possibile estendere la misura fino a velocità superiori a 1 s^{-1} ,

Le paste composite vengono analizzate con una seconda metodologia, sempre in regime continuo (*step curves*): in questo caso le paste sono deformate a due diversi shear rates, con una variazione a gradino. I risultati ottenuti per PC37, PC39 e PC36-1A vengono raccolti in **Figura 3.21**, mentre per PC36-1MFC e PC36-3MFC vengono raccolti in **Figura 3.22**.

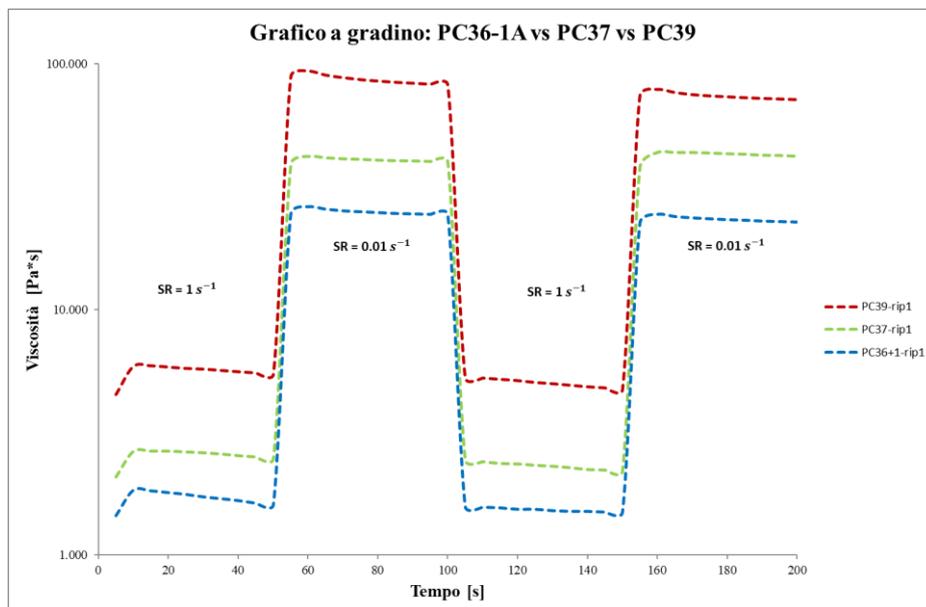


Figura 3.21 Grafici a gradino relativo ai compositi PC39, PC37, PC36-1A

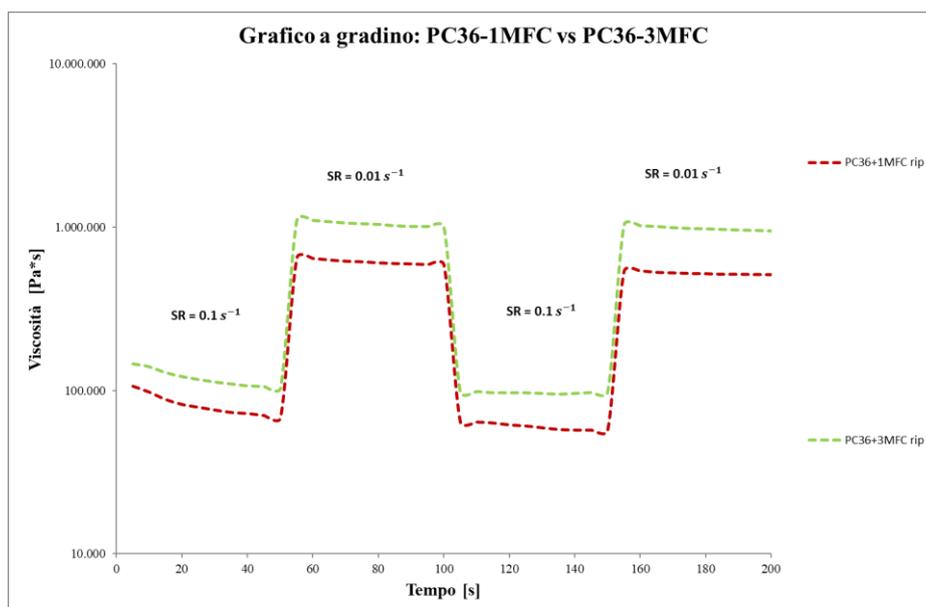


Figura 3.22 Grafici a gradino relativo ai compositi PC36-1MFC e PC36-3MFC

Viene rappresentato il profilo di viscosità relativo a due livelli di shear rate, uno “alto” ed uno “basso”: precisamente ad 1 s^{-1} oppure $0,1 \text{ s}^{-1}$ (alto) ed a $0,01 \text{ s}^{-1}$ (basso). Si evidenzia che ad una

brusca variazione di shear rate corrisponde un cambiamento repentino di viscosità. Questi grafici vanno a modellare il comportamento della pasta all'interno ed all'esterno dell'estrusore e dunque sono utili nella scelta della formulazione ottimale per il processo di stampa.

Risulta utile inoltre osservare i risultati da analisi reologiche in regime oscillatorio con metodologia *strain sweep* dove si vanno ad ottenere due parametri G' e G'' . Questi parametri descrivono le proprietà viscoelastiche di un materiale e vengono ottenute applicando, mediante un reometro, una deformazione percentuale ciclica. G' si riferisce alla quantità di energia immagazzinata durante la deformazione ciclica del materiale. Un valore elevato di G' indica che il materiale si comporta più come un solido elastico, ovvero è in grado di conservare l'energia applicata sotto forma di deformazione elastica. G'' invece indica la quantità di energia dissipata sotto forma di calore durante la deformazione ciclica. Un valore elevato di G'' suggerisce che il materiale si comporta più come liquido viscoso, dissipando un maggior contenuto di energia ed indica la tendenza di un materiale a deformarsi irreversibilmente se viene applicato uno sforzo. Le curve ottenute con metodologia *strain sweep* per i compositi PC37 e PC39 sono riportate in **Figura 3.23**.

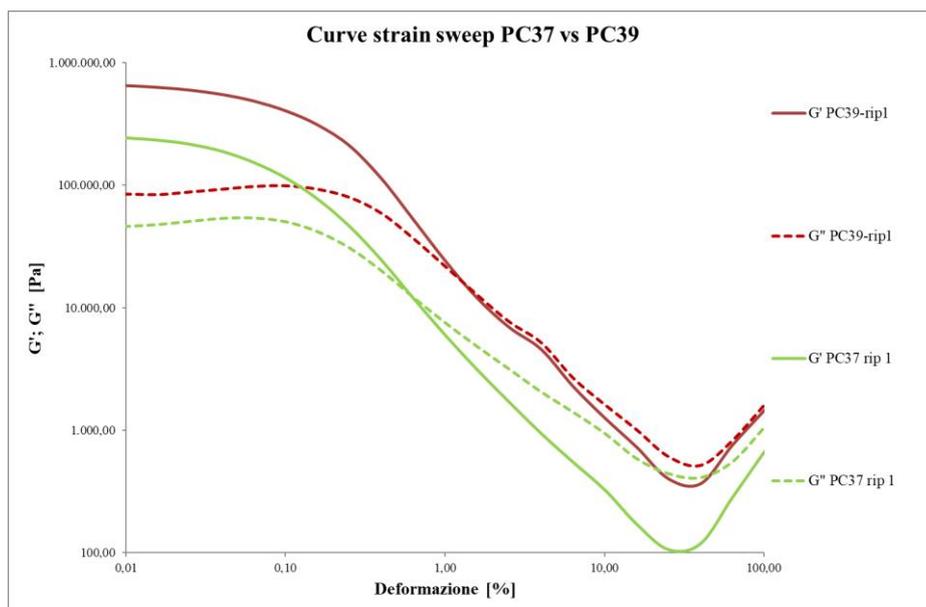


Figura 3.23 Curve *strain sweep* relative ai compositi PC37 e PC39

Le analisi reologiche con la stessa metodologia vengono svolte per i compositi PC36-1A (**Figura 3.24**) e per i compositi PC36-1MFC e PC36-3MFC (**Figura 3.25**).

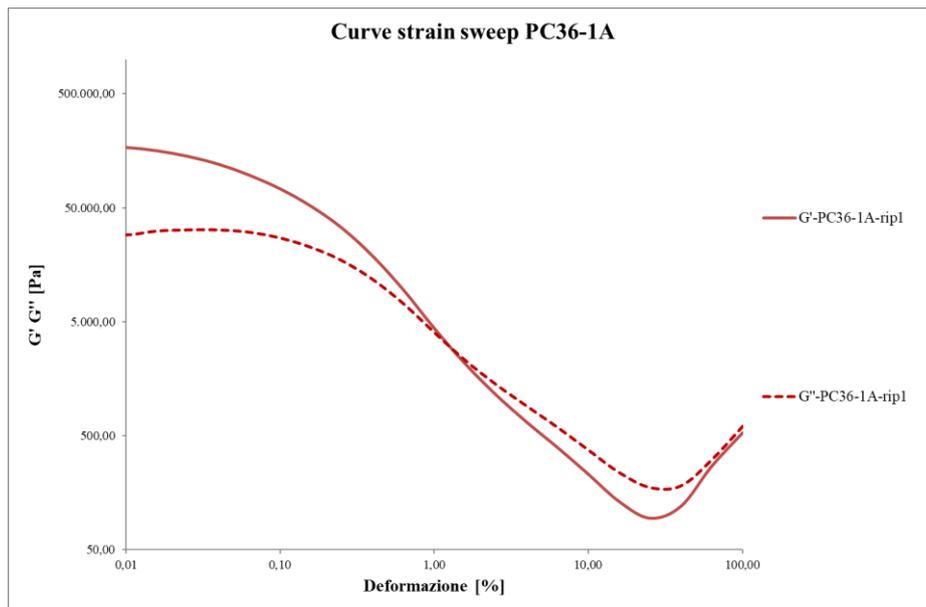


Figura 3.24 Curve *strain sweep* relative al composito PC36-1A

Si ottengono due curve relative a G' e G'' e l'intersezione fra queste due curve fornisce informazioni critiche sul comportamento reologico del materiale: prima dell'intersezione il comportamento è prevalentemente elastico ed infatti G' presenta valori superiori rispetto alla curva G'' e quindi il materiale è assimilabile ad un solido, mentre dopo l'intersezione il comportamento è prevalentemente viscoso in quanto i valori di G'' sono maggiori rispetto ai valori di G' , ed il materiale è assimilabile ad un liquido viscoso. Nel caso dei compositi PC37, PC39 e PC36-1A l'intersezione avviene attorno a deformazioni percentuali dell'1%: questo indica che i materiali sono potenzialmente stampabili poiché esibiscono un comportamento che passa da liquido viscoso a solido quando la deformazione applicata si riduce.

Nella figura seguente (**Figura 3.25**) vengono rappresentate le curve *strain sweep* per i compositi PC36-1MFC e PC36-3MFC: in entrambi i casi non si osserva un'intersezione fra le due curve nel range di deformazione percentuale esplorato e dunque il materiale tende ad assumere un comportamento elastico assimilabile a quello di un solido, di conseguenza la pasta in base a questo risultato non dovrebbe essere stampabile. Si nota, comunque, che le curve risultano molto vicine all'intersezione attorno al 100% di deformazione.

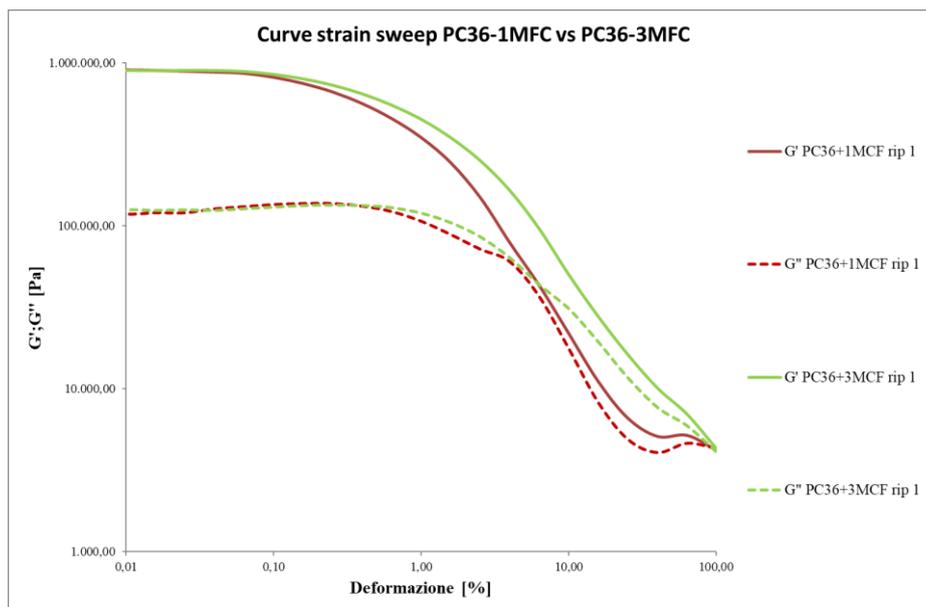


Figura 3.25 Curve *strain sweep* relative ai compositi PC36-1MFC e PC36-3MFC

3.3.2 Prove di stampa 3D

Le analisi reologiche realizzate hanno permesso di capire dalle curve strain sweep a quale deformazione percentuale si avesse il passaggio da un materiale assimilabile ad un solido ed un materiale assimilabile ad un liquido viscoso, e dalle curve di flusso se le paste composite avessero un potenziale comportamento shear-thinning. Le paste con polvere di cellulosa e con argilla hanno mostrato dei risultati positivi se si osservano le curve strain sweep, le curve di flusso, e i grafici a gradino, mentre per le paste con MFC i risultati ottenuti in regime oscillatorio hanno sollevato dubbi quanto alla stampabilità.

Inizialmente è stata estrusa la pasta composita al 37 wt% di polvere di cellulosa (PC37): quest'ultima è risultata estrudibile ma nella fase di deposizione gli strati inferiori tendevano a collassare a causa del peso degli strati superiori. Dunque, con questa pasta non è stato possibile portare a termine il processo di stampa e realizzare un oggetto in 3D. Altri test hanno coinvolto l'utilizzo di paste contenenti MFC: l'una con l'1 wt% di MFC (PC36-1MFC), l'altra con il 3 wt% di MFC (PC36-3MFC). In questi due casi è stato riscontrato un problema differente, coerente con quanto osservato nelle misure reologiche: la pasta non riusciva ad essere estrusa in quanto non arrivava all'interno dell'estrusore stesso e si fermava a monte del connettore a gomito, il quale collega siringa (per l'alimentazione in continuo della pasta) ed estrusore. La pasta PC36-3MFC da un punto di vista qualitativo risultava molto simile ad un "pongo", mentre la pasta PC36-1MFC molto granulosa, anche se il quantitativo di microfibrille addizionato non era elevato. La pasta composita contenente il 36 wt% di polvere di cellulosa ed un volume di argilla pari a quello dell'1 wt% di cellulosa da questa sostituito (PC36-1A), è risultata la migliore fra quelle provate nel processo di stampa. Quindi in definitiva questa pasta è risultata stampabile, tuttavia, è stato osservato che, una volta raggiunta una certa altezza dell'oggetto stampato 3D (**Figura 3.26**), gli strati di materiale inferiore tendevano a collassare parzialmente a causa del peso degli strati di materiale superiore. Alla fine del processo di stampa l'oggetto

stampato è stato introdotto nel forno per l'indurimento; tuttavia, non è riuscito a mantenere la forma originale costruita mediante il programma SolidWorks.

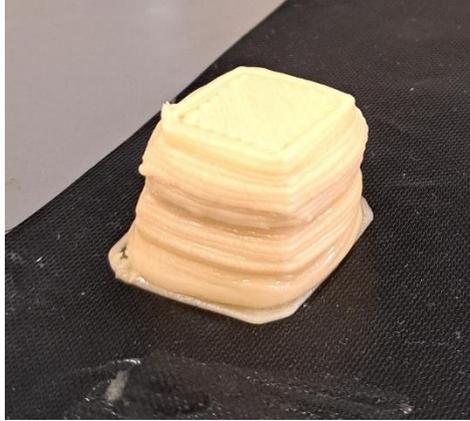


Figura 3.26 Prova di stampa con il composito PC36-1A non indurito

Le prove preliminari di stampa hanno quindi indicato la potenziale stampabilità delle paste composite con filler di cellulosa e/o argilla; tuttavia, un lavoro ulteriore di sviluppo è necessario per trovare una formulazione ottimale per il processo di stampa.

4 CONCLUSIONI

In conclusione, questa tesi ha cercato di esplorare l'incorporazione di filler cellulosici ed argillosi in resine biobased derivanti dall'olio del guscio di anacardo, andando a concentrarsi sulle proprietà meccaniche, sulla stabilità termica e sulle proprietà chimiche dei compositi che sono stati preparati. L'obiettivo è stato quello di utilizzare una resina epossidica derivante da fonti naturali come il cardanolo (Cardolite NC-514S) reticolato con un indurente amminico come la Jeffamine-ED900 per andare a superare le problematiche relative allo smaltimento dei polimeri epossidici tradizionali (derivanti da risorse fossili) a causa della loro natura recalcitrante e degli effetti ambientali negativi determinati dai metodi di riciclo tradizionali, i quali comportano non solo l'emissione di grandi quantità di CO₂ e di altri inquinanti, ma anche una riduzione delle proprietà del materiale nel caso venisse riciclato per il suo successivo riutilizzo. L'analisi sperimentale ha mostrato che l'aggiunta di filler (cellulosici ed argillosi) porta ad un miglioramento notevole del modulo di Young, con dei valori che variano significativamente sulla base della composizione del composito e della natura del filler stesso. Sono stati evidenziati aumenti di modulo di Young fino a 28,9 MPa per compositi rinforzati con 3 wt% di microfibrille di cellulosa (MFC) insieme al 36 wt% di cellulosa, i quali sono risultati essere 3 volte rispetto al modulo rilevato dal composito all'1 wt% di argilla insieme al 36 wt% di cellulosa. Lo sforzo a trazione sempre con lo stesso composito ha raggiunto un picco di 1,7 MPa: questo ha sottolineato l'efficacia del rinforzo fornito da questo tipo di filler. In termini di assorbimento d'acqua sono stati ottenuti valori più grandi in funzione della percentuale di filler cellulosici ed argillosi, con valori che raggiungono il 41% per compositi che contengono il 36 wt% di cellulosa insieme al 3 wt% di MFC. Analisi FTIR in modalità ATR hanno permesso la valutazione della conversione del gruppo epossidico, indicatore diretto del grado di polimerizzazione della resina, ed hanno mostrato una completa reticolazione e quindi la scomparsa totale del picco alla fine del ciclo C1. Mediante il test della frazione di insolubile, il quale riflette anch'esso il grado di reticolazione della matrice epossidica, si sono ottenuti dei valori superiori al 90% per quasi tutti i compositi, andando ad evidenziare l'elevato grado di cross-linking mediato dal processo di reticolazione.

Queste misure hanno dunque garantito l'ottenimento di una struttura complessa altamente interconnessa ed hanno confermato la potenzialità dei filler cellulosici ed argillosi nel rinforzo delle resine epossidiche biobased. Queste ultime aprono nuove prospettive nello sviluppo di materiali compositi più sostenibili le cui proprietà, anche se diverse rispetto alle resine tradizionali, vengono migliorate dall'aggiunta di questi rinforzi e possono comunque essere utilizzate in un ampio range di applicazioni, determinando un trade off tra comportamento tenace e comportamento rigido.

Futuri studi dovranno focalizzarsi sull'ulteriore esplorazione di filler naturali alternativi, ampliando così il ventaglio di applicazioni possibili, inclusa la stampa 3D, dove le proprietà meccaniche avanzate e la sostenibilità ambientale sono di cruciale importanza. La presente ricerca ha quindi gettato le basi per sviluppi futuri nel campo dei materiali compositi ecosostenibili, sottolineando l'importanza di un approccio innovativo e sostenibile nello sviluppo di nuovi materiali avanzati.

LISTA DEI SIMBOLI

EEW	Peso equivalente di gruppi epossidici
AHEW	Peso equivalente di gruppi amminici
A_t^{epossido}	Area dell'epossido al tempo t
A₀^{epossido}	Area dell'epossido al tempo 0
A_t^{rif}	Area del picco di riferimento al tempo t
A₀^{rif}	Area del picco di riferimento al tempo 0
E	Modulo di Young
σ	Carico a rottura
ε	Deformazione massima
K_{ic}	Tenacità a rottura
I_{α/β}	Forme cristalline della cellulosa

ABBREVIAZIONI

BPA	Bisfenolo A
ECH	Epicloridrina
DGEBA	Diglicidil etere del bisfenolo A
SO	Olio di soia
m-CPBA	Acido metacloro perossi benzoico
ESO	Olio di soia epossidato
FPA	Acido pimarico
FPAE	Resina epossidica a base di colofonia
MHHA	Anidride metil esaidroftalica
IA	Acido itaconico
CSNL	Liquido del guscio di anacardo
NCC	Nanocristalli di cellulosa
NFC	Nanofibrille di cellulosa
MCC	Microcristalli di cellulosa
MFC	Microfibrille di cellulosa
BMIM	1-butil 3-metilimidazolo
MMT-Na⁺	Montmorillonite con atomi di sodio interstrato
LDM	Modellazione a deposizione liquida
FDM	Modellazione a deposizione fusa
SLA	Stereolitografia

BIBLIOGRAFIA

Al Ani, T. and Sarapää, O. (2008) 'Clay and clay mineralogy', *Geochemical survey of finland* [Preprint], (January 2008).

Atalla, R.H. (1990) 'The Structures of Cellulose', *MRS Proceedings*, 197. Available at: <https://doi.org/10.1557/proc-197-89>.

Atalla, R.H. and VanderHart, D.L. (1984) 'Native cellulose: A composite of two distinct crystalline forms', *Science*, 223(4633). Available at: <https://doi.org/10.1126/science.223.4633.283>.

Cagrı Uyanık, M. and Tamer Erturk, A. (2023) 'Recent Developments of Natural Fibres: Natural Fibre Biocomposites, Treatments, and Characterizations', in *Journal of Physics: Conference Series*. Available at: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2549/1/012001>.

Chen, C. and Hu, L. (2021) 'Nanoscale Ion Regulation in Wood-Based Structures and Their Device Applications', *Advanced Materials*. Available at: <https://doi.org/10.1002/adma.202002890>.

Dalle Vacche, S. *et al.* (2021) 'Nanocellulose from unbleached hemp fibers as a filler for biobased photocured composites with epoxidized cardanol', *Journal of Composites Science*, 5(1). Available at: <https://doi.org/10.3390/jcs5010011>.

Hameed, N. *et al.* (2015) 'Thermally flexible epoxy/cellulose blends mediated by an ionic liquid', *RSC Advances*, 5(65). Available at: <https://doi.org/10.1039/c5ra05900c>.

Horn, S.J. *et al.* (2012) 'Novel enzymes for the degradation of cellulose', *Biotechnology for Biofuels*. Available at: <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-45>.

Ignatyev, I.A., Thielemans, W. and Vander Beke, B. (2014) 'Recycling of polymers: A review', *ChemSusChem*. Available at: <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>.

Islam, M.T. *et al.* (2014) 'Preparation of nanocellulose: A review', *AATCC Journal of Research*. Available at: <https://doi.org/10.14504/ajr.1.5.3>.

Jaillet, F. *et al.* (2014) 'New biobased epoxy materials from cardanol', *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(1). Available at: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201300193>.

Jia, P. *et al.* (2019) 'Recent development of cardanol based polymer materials-a review', *Journal of Renewable Materials*. Available at: <https://doi.org/10.32604/jrm.2019.07011>.

Jin, F.L., Li, X. and Park, S.J. (2015) 'Synthesis and application of epoxy resins: A review', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.

Khan, F.M. *et al.* (2022) 'A Comprehensive Review on Epoxy Biocomposites Based on Natural Fibers and Bio-fillers: Challenges, Recent Developments and Applications', *Advanced Fiber Materials*. Springer, pp. 683–704. Available at: <https://doi.org/10.1007/s42765-022-00143-w>.

- Klose, L. *et al.* (2023) 'Towards Sustainable Recycling of Epoxy-Based Polymers: Approaches and Challenges of Epoxy Biodegradation', *Polymers*. MDPI. Available at: <https://doi.org/10.3390/polym15122653>.
- Kumar, S., Samal, S.K., *et al.* (2018) 'Recent Development of Biobased Epoxy Resins: A Review', *Polymer - Plastics Technology and Engineering*. Taylor and Francis Inc., pp. 133–155. Available at: <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1253742>.
- Kumar, S., Krishnan, S., *et al.* (2018) 'Toughening of Petroleum Based (DGEBA) Epoxy Resins with Various Renewable Resources Based Flexible Chains for High Performance Applications: A Review', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(8). Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04495>.
- Lu, J., Askeland, P. and Drzal, L.T. (2008) 'Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications', *Polymer*, 49(5). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.028>.
- Maiti, S., Ray, S.S. and Kundu, A.K. (1989) 'Rosin: a renewable resource for polymers and polymer chemicals', *Progress in Polymer Science*. Available at: [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(89\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0079-6700(89)90005-1).
- Medronho, B. *et al.* (2012) 'Rationalizing cellulose (in)solubility: Reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions', *Cellulose*, 19(3). Available at: <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9644-6>.
- Nieminen, J. *et al.* (2022) 'TEMPO-mediated oxidation as surface modification for cellulosic ultrafiltration membranes: Enhancement of ion rejection and permeability', *Journal of Membrane Science*, 659. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120786>.
- Omran, A.A.B. *et al.* (2021) 'Micro-and nanocellulose in polymer composite materials: A review', *Polymers*. Available at: <https://doi.org/10.3390/polym13020231>.
- Paluvai, N.R., Mohanty, S. and Nayak, S.K. (2014) 'Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review', *Polymer - Plastics Technology and Engineering*. Available at: <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.919658>.
- Parupelli, S.K. and Desai, S. (2019) 'A Comprehensive Review of Additive Manufacturing (3D Printing): Processes, Applications and Future Potential', *American Journal of Applied Sciences*, 16(8). Available at: <https://doi.org/10.3844/ajassp.2019.244.272>.
- Pereira, A.C. *et al.* (2017) 'Charpy impact tenacity of epoxy matrix composites reinforced with aligned jute fibers', *Journal of Materials Research and Technology*, 6(4). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.08.004>.
- Pham, T.D., Vu, C.M. and Choi, H.J. (2017) 'Enhanced fracture toughness and mechanical properties of epoxy resin with rice husk-based nano-silica', *Polymer Science - Series A*, 59(3). Available at: <https://doi.org/10.1134/S0965545X17030026>.
- Qi, B. *et al.* (2006) 'Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives', *Composite Structures*, 75(1–4). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2006.04.032>.

Robert, T. and Friebel, S. (2016) 'Itaconic acid-a versatile building block for renewable polyesters with enhanced functionality', *Green Chemistry*. Available at: <https://doi.org/10.1039/c6gc00605a>.

Rosenthal, M. *et al.* (2018) 'Liquid Deposition Modeling: a promising approach for 3D printing of wood', *European Journal of Wood and Wood Products*, 76(2). Available at: <https://doi.org/10.1007/s00107-017-1274-8>.

Schug, T.T. and Birnbaum, L.S. (2014) 'Human Health Effects of Bisphenol A', in *Molecular and Integrative Toxicology*. Available at: https://doi.org/10.1007/978-1-4471-6500-2_1.

Shah, D.U., Porter, D. and Vollrath, F. (2014) 'Can silk become an effective reinforcing fibre? A property comparison with flax and glass reinforced composites', *Composites Science and Technology*, 101. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.015>.

Sigareva, N. V. *et al.* (2020) 'INFLUENCE OF CELLULOSE PARTICLES ON CHEMICAL RESISTANCE, MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITES', *Biophysical Bulletin*, 43, pp. 57–70. Available at: <https://doi.org/10.26565/2075-3810-2020-43-07>.

Soni, V.K. *et al.* (2021) 'Thermochemical Recycling of Waste Plastics by Pyrolysis: A Review', *Energy and Fuels*. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01292>.

Theng, B.K.G. (2012) 'Polymer-clay nanocomposites', in *Developments in Clay Science*. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53354-8.00007-4>.

Turci, F., Tomatis, M. and Pacella, A. (2017) 'Surface and bulk properties of mineral fibres relevant to toxicity', in *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*. Available at: <https://doi.org/10.1180/EMU-notes.18.6>.

Yang, P. *et al.* (2012) 'Highly efficient solvolysis of epoxy resin using poly(ethylene glycol)/NaOH systems', *Polymer Degradation and Stability*, 97(7). Available at: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.007>.

SITOGRAFIA

Pro e contro della stampa 3D. (s.d.). Dassault Systèmes.

<https://www.3ds.com/it/make/solutions/blog/pros-and-cons-3d-printing>

APPENDICE

Nella tabella sottostante vengono riportate le masse dei singoli materiali utilizzati per la preparazione dei compositi:

	Massa [g]							
	Resina tal quale	PC30	PC37	PC39	PC36- 1A	PC36- 3A	PC36- 1MFC	PC36- 3MFC
NC-514S	32,6	22,8	20,5	19,9	20,5	19,9	20,5	19,9
Jeffamina ED-900	17,4	12,2	11,0	10,6	11,0	10,6	11,0	10,6
Resina + Ammina	50,0	35,0	31,5	30,5	31,5	30,5	31,5	30,5
Polvere di cellulosa	0	15,0	18,5	19,5	18,0	18,0	18,0	18,0
MFC secca	0	0	0	0	0	0	0,5	1,5
MFC umida (al 20 wt% secca)	0	0	0	0	0	0	2,5	7,5
Argilla	0	0	0	0	0,95	2,86	0	0
Massa totale pesata	50,0	50,0	50,0	50,0	50,45	51,36	51,5	56,0

Tabella 3.6 Massa iniziale e finale di ogni campione e frazione d'insolubile alla fine di ogni test

CAMPIONI	Massa gabbia	Massa iniziale	Massa Finale	Frazione di insolubile
	[g]	[g]	[g]	[%]
Resina	0,8553	0,1835	0,9881	72
PC30	0,8220	0,1665	0,9171	90
PC37-C1	0,3456	0,4554	0,4458	91
PC36-1A	0,3016	0,5402	0,5181	91
PC36-1MFC	0,8264	1,0079	0,9893	90
PC39	0,7042	0,9291	0,9111	92
PC36-3A	0,8008	0,9565	0,9491	95
PC36-3MFC	0,8005	0,1798	0,9677	93

Nella tabella sottostante vengono riportata le masse iniziale e alla fine del test della frazione d'insolubile per ogni composito studiato. Alla fine, viene calcolata la frazione d'insolubile della matrice polimerica:

	Massa [g]							
	Resina	PC30	PC37	PC39	PC36-1A	PC36-3A	PC36-1MFC	PC36-3MFC
Massa iniziale	100	100	100	100	100	100	100	100
Massa post test	72	90	91	92	91	95	91	94
Massa senza filler	100	70	67	61	67	61	67	61
Massa senza filler post test	72	60	54	53	54	56	54	55
Frazione d'insolubile matrice	72	85,7	80,6	86,9	80,6	91,8	80,6	90,16