

---

SCUOLA DI SCIENZE  
Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in  
**Chimica Industriale**  
Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Tesi di laurea sperimentale

**STUDIO DELLE PROPRIETA' DI RESINE EPOSSIDICHE  
RETICOLATE CON INDURENTI AMMINICI DA FONTE  
RINNOVABILE**

**CANDIDATO**

Mariafederica Parisi

**RELATORE**

**Prof.** Loris Giorgini

**CORRELATORE**

**Dott.ssa** Laura Mazzocchetti

**Dott.** Stefano Merighi

---

Anno Accademico 2017-2018

---



# Sommario

<b>Capitolo 1. INTRODUZIONE</b> .....	<b>1</b>
1.1. Materiali compositi .....	1
1.2. Matrici polimeriche .....	3
1.2.1. Resine epossidiche .....	4
1.2.2. Sistemi reticolanti .....	6
1.2.3. Processo di reticolazione di una resina termoindurente .....	8
1.2.4. Cinetica di reticolazione di una resina epossidica .....	11
1.3. Tipologie di rinforzo per i materiali compositi .....	12
1.3.1. Fibre di vetro .....	14
1.3.2. Fibre di carbonio .....	15
1.3.3. Fibre aramidiche .....	15
1.3.4. Fibre naturali .....	15
1.4. Metodi di produzione per i materiali compositi .....	16
1.4.1. Laminazione manuale e con pre-impregnati .....	16
1.4.2. Filament winding .....	17
1.4.3. Infusione sottovuoto .....	17
1.4.4. Stampaggio a trasferimento di resina (RTM) .....	17
1.4.5. Stampaggio a compressione .....	17
1.4.6. Pultrusione .....	18
1.5. Applicazione dei materiali compositi .....	18
1.6. Prodotti epossidici: salute, sicurezza e impatto ambientale .....	19
1.6.1. Resine a base di bisfenolo A .....	19
1.6.2. Agenti indurenti .....	20
1.7. Resine termoindurenti <i>bio-based</i> : presente e futuro .....	21
1.7.1. Monomeri epossidici ottenuti da epiclorigrina da fonte rinnovabile .....	22
1.7.2. Monomeri epossidici da derivati dei polifenoli .....	22
1.7.2.1. Monomeri epossidici ottenuti da tannini .....	23
1.7.2.2. Monomeri epossidici ottenuti da cardanolo .....	24

1.7.3. Monomeri epossidici derivati da lignina .....	26
1.7.4. Monomeri epossidici da derivati di vanillina e acido levulinico .....	28
1.7.5. Monomeri epossidici derivati di amido e zucchero .....	29
1.8. Indurenti amminici e reticolanti epossidici da fonti rinnovabili.....	31
1.8.1. Ammine <i>bio-based</i> da olii vegetali e derivati degli zuccheri .....	32
1.8.2. Ammine <i>bio-based</i> da chitosano .....	34
1.8.3. Ammine <i>bio-based</i> da amminoacidi .....	35
1.8.4. Impiego di purine come agenti reticolanti per resine epossidiche .....	37
1.8.4.1. Produzione industriale di adenina da fonte rinnovabile .....	38
<b>Capitolo 2 - SCOPO DELLA TESI .....</b>	<b>42</b>
<b>Capitolo 3 - RISULTATI E DISCUSSIONE .....</b>	<b>46</b>
3.1. Studio del comportamento del sistema DGEBA-adenina .....	46
3.1.1. TGA di adenina, DGEBA e formulati DA1, DA2 e DA3 .....	47
3.1.2. Analisi DSC dinamiche sulle formulazioni DA1, DA2 e DA3 .....	49
3.1.3. Analisi DSC isoterme sulle formulazioni DA1, DA2 e DA3.....	52
3.1.4. Simulazione dei processi di cura industriale in muffola e analisi dinamico-meccaniche sui formulati DA1, DA2 e DA3 .....	56
3.2. Studio del comportamento del sistema Elan-tron® EC157-adenina .....	60
3.1.1. TGA di confronto tra Elan-tron® EC157 e formulati EA1 e EA2 .....	60
3.1.2. Analisi DSC dinamiche sulle formulazioni EA1 e EA2 .....	62
3.1.3. Analisi DSC isoterme sulle formulazioni EA1 e EA2 .....	64
3.1.4. Simulazione dei processi di cura industriale in muffola e analisi dinamico-meccaniche sui formulati EA1 e EA2 .....	67
<b>Capitolo 4 - CONCLUSIONI .....</b>	<b>70</b>
<b>Capitolo 5 - PARTE SPERIMENTALE .....</b>	<b>73</b>
5.1. Reagenti e materiali .....	73
5.2. Strumenti e metodi .....	73
5.2.1. Analisi termogravimetriche TGA .....	73
5.2.2. Analisi calorimetriche DSC .....	73

5.2.3. Analisi dinamico-meccaniche .....	74
5.3. Preparazione formulati.....	74
5.3.1. Preparazione dei formulati DA1, DA2, EA1 e EA2 .....	74
5.4. Preparazione dei campioni per le analisi dinamico-meccaniche.....	75
5.4.1. Preparazione dei provini per test DMA .....	75
<b>Capitolo 6 - BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>76</b>



# 1. Introduzione

## 1.1 Materiali compositi

Con materiali compositi si intendono materiali costituiti da più fasi, separate tra loro da interfacce definite, che presentano proprietà, in particolar modo meccaniche, superiori rispetto a quelle dei singoli costituenti [1]. Storicamente l'utilizzo di materiali compositi ha origini molto antiche: già nell'Antico Egitto, si miscelevano fango e paglia per ottenere mattoni più resistenti [2]. Le prime applicazioni industriali moderne, risalgono alla seconda guerra mondiale, in ambito militare. In seguito, lo sviluppo delle tecnologie nei processi produttivi e il conseguente abbassamento dei prezzi, hanno fatto in modo di estendere il loro campo applicativo ad altri settori dell'industria, come quello edilizio, sportivo, navale, aeronautico e aerospaziale.

In genere i materiali compositi sono costituiti da una fase continua (matrice) e da una discontinua ovvero l'agente di rinforzo; infine vi è una terza fase all'interfaccia tra il rinforzo e la matrice (Figura 1.1).

- La **matrice** è la fase continua all'interno della quale vi è l'agente rinforzante incapsulato, in modo tale da essere protetto da fenomeni di degradazione e usura e da consentire una trasmissione degli sforzi in maniera uniforme [3]. Essa inoltre, determina la forma finale del manufatto, oltre alle condizioni operative per l'impiego del materiale e per le sue successive lavorazioni.
- Il **rinforzo** assorbe gli sforzi che vengono applicati al manufatto, scongiurando la formazione e la propagazione di cricche in seno alla matrice [3].
- L'**interfase**, nonostante sia la parte più ridotta del composito, ha un ruolo estremamente importante per quanto concerne le proprietà del prodotto finale. Per avere un rinforzo efficace è necessario che matrice e rinforzo abbiano un'ottima adesione, per evitare un possibile distacco tra la matrice e l'agente rinforzante, ciò infatti comporterebbe il fallimento del composito.

Le caratteristiche del composito dipendono dalla natura e dalle proprietà di ogni costituente, dal modo in cui sono distribuite le fasi e dalla geometria del sistema.

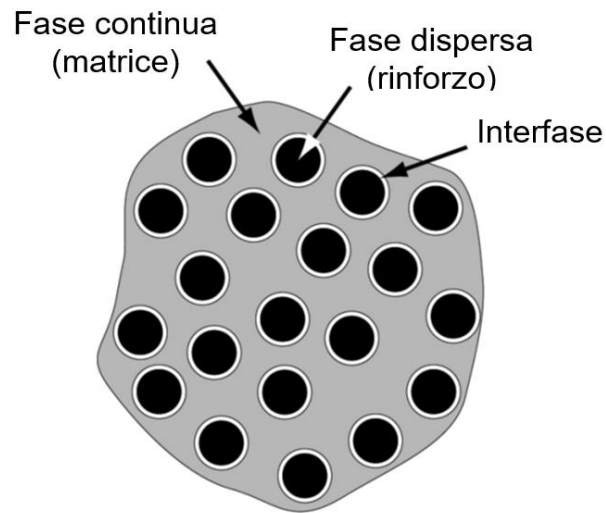


Figura 1.1 Diverse fasi di un materiale composito

I materiali compositi possono essere classificati in base alla natura della fase continua: a tal proposito, vengono distinti compositi metallici, ceramici e polimerici. Un'ulteriore distinzione può essere fatta sulla base della morfologia del rinforzo: compositi particellari, compositi continui (rinforzo con fibre lunghe), compositi discontinui (rinforzo a fibre corte), nanocompositi, ecc. Infine, un'ultima suddivisione può essere fatta in funzione della natura chimica del rinforzo: compositi in fibre di vetro, di carbonio ecc. In genere, le matrici di natura inorganica più diffuse sono quelle ceramiche e metalliche.

I **compositi a matrice metallica** (MMC, *Metal Matrix Composites*) sono materiali ottenuti dalla combinazione di una fase continua deformabile (leghe in alluminio, rame, magnesio e titanio) uniti ad agenti rinforzanti di tipo particellare con elevata rigidità (carburi di silicio, tungsteno ecc.). Tali compositi a confronto con le relative matrici sprovviste di rinforzo, oltre a una maggiore resistenza all'usura e alla fatica, hanno delle proprietà, quali rigidità e resistenza notevolmente superiori, infine esibiscono una buona stabilità termica e dimensionale e mantengono una conducibilità sia elettrica che termica elevata [4]. Tali compositi trovano principalmente impiego nell'industria aerospaziale (componenti strutturali di velivoli e parti di turbine), in quella automobilistica (dischi freno e componenti dei motori), nell'industria elettronica e nello sport [5].



I **compositi a matrice ceramica** (CMC, *Ceramic Matrix Composites*) sono i materiali d'elezione per tutti quegli impieghi che prevedono l'esposizione a temperature molto elevate, a usura o condizioni di attrito. In tali materiali, l'agente rinforzante ha l'obiettivo di aumentare la tenacità e resistenza delle relative matrici, generalmente ridotte [6]. Nonostante tali materiali non siano altrettanto diffusi come i compositi a matrice polimerica o metallica, essi hanno delle importanti applicazioni di nicchia in particolare nel settore automobilistico, aerospaziale (dischi di freni, barriere termiche, camere di combustione di motori a razzo o parti di post-bruciatori) e in campo militare [7][8].

## 1.2 Matrici polimeriche

Sono senza dubbio i materiali più sviluppati e diffusi, in virtù delle loro proprietà, quali elevato modulo elastico unito alla loro relativa bassa densità. [1][3]. Le matrici di tipo polimerico possono essere suddivise in termoplastiche e termoindurenti. Chiaramente, la scelta della matrice viene fatta sulla base delle proprietà meccaniche richieste, le condizioni di utilizzo e la tecnica di formatura.

**Le matrici termoplastiche** in genere sono costituite da macromolecole che interagiscono attraverso legami intermolecolari secondari quali forze di Van der Waals o legami a idrogeno [3][9]. In base al loro grado di cristallinità, possono esibire una transizione vetrosa e/o una fusione. Per tale motivo sono riciclabili e lavorabili, ma non possono essere utilizzati ad elevate temperature. Il consolidamento del composito a matrice termoplastica avviene per semplice raffreddamento al di sotto della temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , senza richiedere, quindi, lunghi tempi di polimerizzazione (cura); ciò, rappresenta un enorme vantaggio. I materiali termoplastici possono essere lavorati tramite processi a iniezione molto rapidi, hanno *shelf life* elevate e non richiedono particolari accorgimenti nello stoccaggio [10]. Sfortunatamente l'alta viscosità dei fusi polimerici rappresenta un problema verso l'impregnazione di fibre lunghe e ad oggi la bassa temperatura di esercizio rappresenta uno dei maggiori ostacoli per l'applicazione di matrici termoplastiche nei compositi [3]. Tuttavia, grazie alla riduzione dei costi e ai tempi di formatura si sta andando incontro ad una crescita dei settori di impiego [11]. Le matrici termoplastiche più utilizzate sono a base di poliammidi (PA), polipropilene (PP), policarbonati (PC), polietilentereftalato (PET),

polietereimmide (PEI), polietere etere chetone (PEEK) e polifenilensolfuro (PPS) [12].

Molto differenti dalle matrici termoplastiche sono quelle **termoindurenti**. Queste sono infusibili e insolubili, grazie ad un network di reticolazioni tridimensionale, ottenuto mediante processi di reticolazione *in situ* (processo di cura), che gli conferisce rigidità e resistenza chimica [9]. Per tali ragioni, i polimeri termoindurenti non possono essere riprocessati né riciclati, ma sono idonei ad essere utilizzati a temperature più elevate rispetto alle matrici termoplastiche. In genere, le resine termoindurenti prima che avvenga la reticolazione, hanno l'aspetto di un liquido a bassa viscosità costituito da molecole a basso peso molecolare; ciò rende più facile il processo di impregnazione degli agenti rinforzanti [9]. Tra gli svantaggi nell'utilizzo di questi materiali, vi sono senza dubbio, i lunghi tempi talvolta necessari per ottenere la completa reticolazione del sistema (in particolare per pezzi di grandi dimensioni), la bassa *shelf life* in condizione ambiente dei precursori polimerici e la ridotta deformazione a rottura. Le matrici termoindurenti più comunemente utilizzate sono le resine epossidiche, poliestere, vinil estere, poliuretaniche, fenoliche, cianato ed estere.

### 1.1.1. Resine epossidiche

Le matrici termoindurenti più utilizzate per produrre compositi polimerici sono le resine epossidiche. Esse hanno il vantaggio di essere estremamente versatili, offrono una vasta gamma di proprietà e consentono l'impiego di molteplici tecniche di lavorazione, oltre ad avere caratteristiche meccaniche e durezza notevoli, un'elevata resistenza agli agenti chimici, all'umidità e alla corrosione, un basso valore di sollecitazione residua e di ritiro, il tutto unito ad una buona stabilità termica [13].

Attualmente in commercio, vi sono un elevato numero di formulazioni di resine epossidiche; in generale la resina è ottenuta per reazione di prepolimeri aventi anelli epossidici in catena con un agente indurente, che induce la reticolazione [9][14]. L'indurente può essere già miscelato al prepolimero, oppure aggiunto in un secondo momento, prima dell'utilizzo (miscele bicomponenti) [15]. Nelle formulazioni possono, inoltre, essere presenti **acceleranti**, che velocizzano il processo di reticolazione, **diluenti**, per modificare *ad hoc* la viscosità,

**plastificanti**, per conferire tenacità al composito, ed altri additivi in funzione dell'utilizzo finale del materiale.

La rigidità del sistema è determinata dalla densità e dalla struttura dei punti di reticolazione, che rappresentano un parametro molto importante. Di norma il modulo elastico, la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , la stabilità termica e la resistenza chimica aumentano all'aumentare della densità dei punti di reticolazione, d'altra parte la resistenza a rottura e la deformazione diminuiscono [9]. Di conseguenza è possibile, modificando la struttura, le funzionalità dei prepolimeri e dell'indurente, e ottimizzando il processo di cura, modulare le proprietà delle resine e di conseguenza del prodotto finale in base alle specifiche richieste.

La quantità di gruppi epossidici presente in una determinata formulazione di resina epossidica può essere espressa attraverso la massa molare epossidica (EMM, *Epoxy Molar Mass*), che indica il peso equivalente di resina che contiene un anello epossidico, espresso in grammi. In alternativa si può esprimere come numero di gruppi epossidici per chilogrammo di resina.

Una delle resine epossidiche bifunzionali più utilizzate è a base di diglicidileteri del bisfenolo A (DGEBA), ottenuta a tramite la reazione tra bisfenolo A ed epichloridrina [16]. La reazione è una policondensazione che libera HCl, si tratta di una sostituzione nucleofila che avviene in ambiente basico. Gli oligomeri formati hanno un numero di unità ripetitive  $n$  tipicamente compreso tra 0 e 12, che corrisponde ad un peso molecolare che va da 340 a 4000; il DGEBA è la resina epossidica più semplice a base di bisfenolo A, con numero di unità ripetitive  $n$  pari a zero [10]. (Figura 1.2).

Tabella 1.1 Tipiche proprietà di alcune resine epossidiche basate su bisfenolo A ed epichloridrina

Nome resina Shell	Stato fisico	Viscosità a 25°C	Densità [g cm <sup>-3</sup> ]	Massa molare epossidica	Peso molecolare medio	Contenuto gruppi epossidici [mmol kg <sup>-1</sup> ]
<b>828</b>	Liquido	12-14 Pa s	1,16	182-194	380	5260-5420
<b>834</b>	Semi-solido	2,1-2,3* mPa s	1,18	225-280	470	3800-4250
<b>1001</b>	Solido	6,3-7,79* mPa s	1,19	450-500	900	2000-2220
<b>1010</b>	solido	200-300* mPa s	1,20	4000-6000	-	210-330

\*Viscosità di una soluzione al 40% in MEK

Il numero massimo di reticolazioni possibili che si possono ottenere è direttamente proporzionale al numero di gruppi epossidici contenuti all'interno della resina. All'aumentare del peso molecolare degli oligomeri, corrisponde una diminuzione del numero delle funzionalità epossidiche nella resina, e quindi conseguenzialmente un abbassamento delle proprietà meccaniche e una minore temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ . [17]. In Tabella 1.1 sono indicate le proprietà di alcune formulazioni commerciali di resine epossidiche.

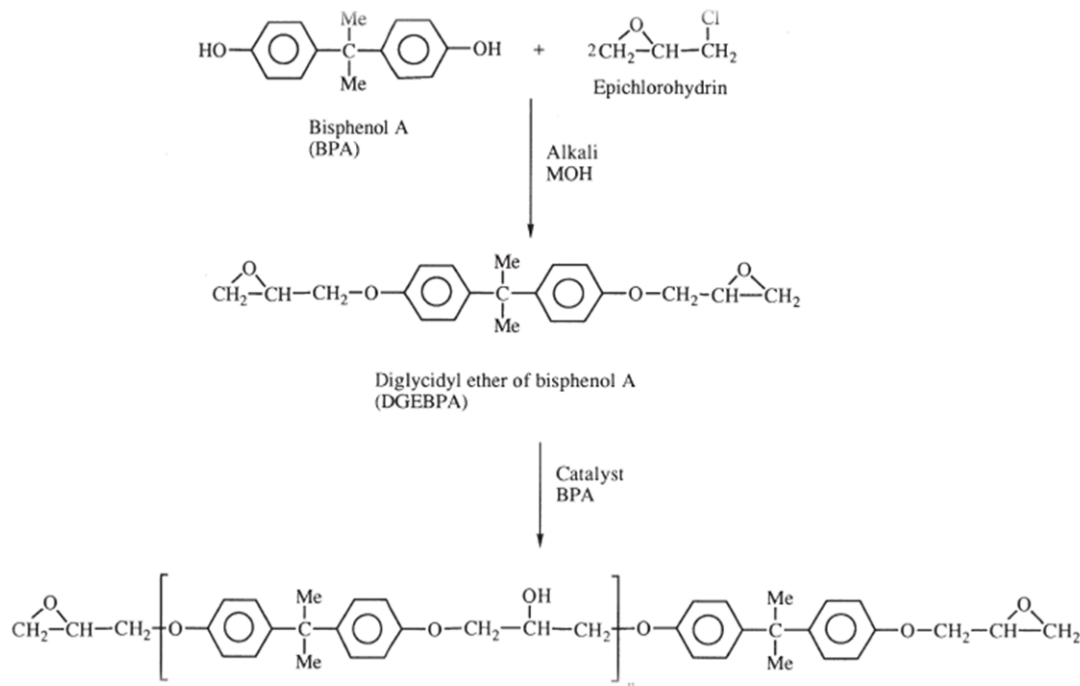


Figura 1.2: Prepolimeri epossidici a base di bisfenolo A ed epichloridrina

## 1.2.2 Sistemi reticolanti

La reticolazione delle resine epossidiche è promossa da agenti reticolanti, o indurenti, che reagiscono aprendo gli anelli epossidici presenti nei precursori polimerici, e costituiscono parte del network tridimensionale. Le condizioni operative del processo di cura e le proprietà finali del composito, sono fortemente influenzate dalla natura chimica dell'indurente, dalla sua struttura, dalla sua concentrazione, oltre che dal numero di gruppi funzionali che esso possiede; infatti, più funzionalità sono presenti, maggiore sarà il numero di punti di reticolazioni generati per ogni molecola di indurente, permettendo di ottenere un sistema più rigido.

In genere gli indurenti più utilizzati per le resine epossidiche sono ammine, anidridi, fenoli, acidi carbossilici, alcoli [18] ed altri composti con idrogeni mobili

[19]. Oltre agli indurenti i sistemi reticolanti possono contenere degli agenti acceleranti, che hanno lo scopo di abbassare l'energia di attivazione del processo di reticolazione, diminuendo, quindi, i tempi e le temperature di cura necessari. Industrialmente, la classe di indurenti più utilizzata sono le diammine. Esse possono essere di tipo alifatico come ad esempio il DETA (dietilentriammina) o aromatico come il DDS (diamminodifenilensolfone) o l' MPDA (metafenilendiammina)[20]. Variando la tipologia e struttura dell'indurente è possibile modulare le proprietà meccaniche del composito finale [21]. La reazione di reticolazione è una sostituzione nucleofila ad opera della diammina sul carbonio dell'epossido che può avvenire anche a temperatura ambiente, come mostrato in Figura 1.3 [10][21].

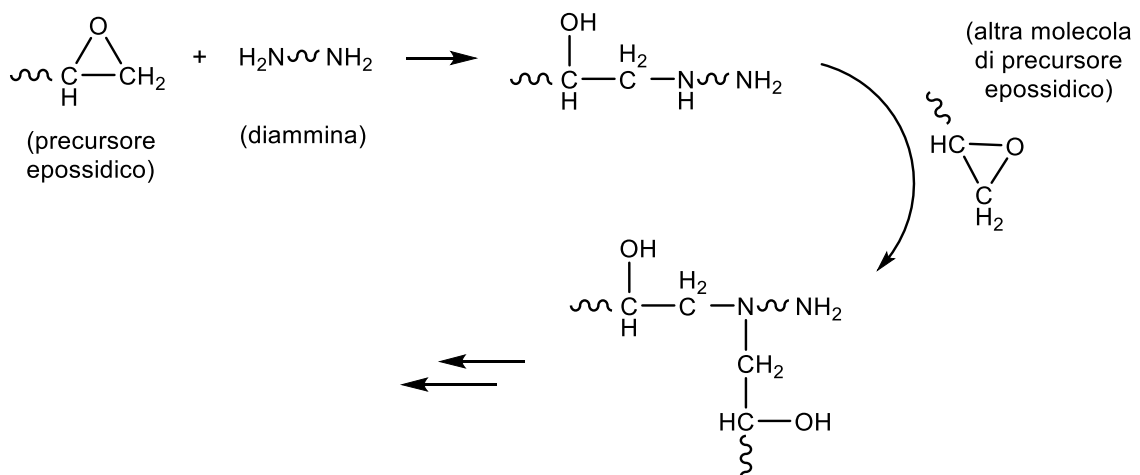


Figura 1.3: Rappresentazione della reazione di reticolazione di prepolimeri epossidici con una diammina

Un'altra classe di indurenti molto utilizzata è quella dei *latent curing agent*, ovvero sistemi resina-indurente che sono stabili a temperatura ambiente e la cui reticolazione può essere rapidamente innescata da fattori quale calore, luce, pressione ecc [20]. Per questo motivo sono molto utilizzati nella produzione di prepregs [10][22], infatti tali sistemi indurenti, evitando reticolazioni a basse temperature, assicurano una *shelf life* dei prepregs elevata [23]. A livello industriale, sono molto utilizzati complessi di ammine con trifluoruro di boro, il DICY (diacianimmide) e idrazidi di acidi organici [20].

La reazione di reticolazione di una resina epossidica è un processo di natura esoterma, quindi il calore generato dalla reazione può autocatalizzare la reazione stessa. In particolare laddove vi siano degli spessori significativi nel materiale, la

conducibilità del calore attraverso esso essendo bassa, può favorire l'insorgere di *hot spot* nel materiale, ciò può portare a livello localizzato, al superamento della temperatura di degradazione della resina, con conseguente diminuzione delle proprietà del prodotto finale [11]. Tale fenomeno, può essere molto complesso da identificare e costituisce un problema in quanto è limitato a regioni specifiche e ridotte del manufatto, tuttavia le conseguenze legate a questo fattore, possono essere molto gravi. La soluzione migliore per ovviare a tale inconveniente, è ottimizzare i tempi e le temperature del processo di cura; affinché questo avvenga nel miglior modo possibile, è necessaria una miscelazione omogenea del prepolimero epossidico con l'indurente, perché si potrebbe verificare una reticolazione non omogenea della resina, con presenza di punti in cui la velocità di reazione è più elevata rispetto ad altri, e ciò porterebbe alla formazione di tensioni residue nel materiale.

### 1.2.3 Processo di reticolazione di una resina termoindurente

Il processo di reticolazione di una resina termoindurente, è un fenomeno abbastanza complesso e comprende diversi step, come mostrato in Figura 1.4.

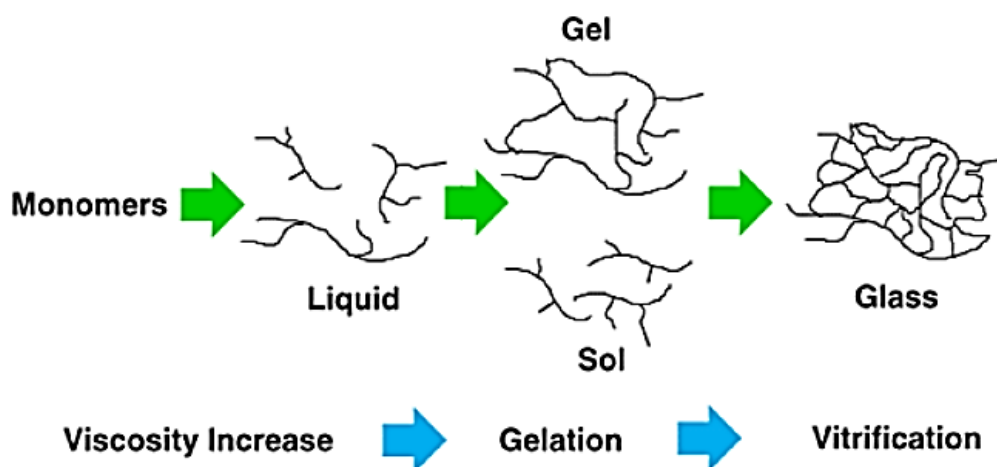


Figura 1.4: Rappresentazione del fenomeno della reticolazione di resine termoindurenti

Durante il processo di reticolazione i gruppi epossidici reagiscono con i gruppi funzionali dell'indurente, formando degli oligomeri. All'avanzare della reazione, la dimensione delle molecole aumenta fino a formare delle strutture sempre a più alto peso molecolare; il punto critico di questo processo è la gelificazione, ovvero il punto al quale i legami covalenti iniziano a connettere catene macromolecolari lineari, formando regioni reticolate, con un aumento istantaneo e drammatico della

viscosità del sistema. Da questo punto in poi il sistema non è più in grado di fluire e non è più processabile.

Al punto di gel si ha la copresenza all'interno della resina di sol, ovvero frazioni di materiale non reticolate e quindi solubili, e di gel, cioè frazioni insolubili di materiale reticolato (Figura 1.5)[24].

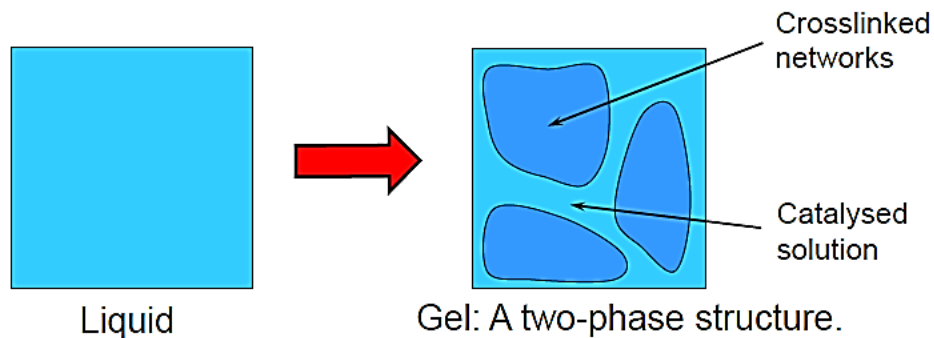


Figura 1.5: Gelificazione di polimeri termoindurenti

Il fenomeno della gelazione è da considerarsi come la prima vera e propria manifestazione della formazione di un reticolo tridimensionale; si tratta di un fenomeno irreversibile, che non determina però, la fine del processo di cura di una resina, in quanto la cinetica di reazione non è alterata, e quindi in presenza di condizione opportune, la reazione di reticolazione può andare fino a compimento[25][26]. Dopo la gelazione, la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ , continua ad aumentare; nel momento in cui essa supera la temperatura a cui sta avvenendo il processo di cura della resina, avviene la vetrificazione, cioè il “congelamento” della conformazione delle macromolecole. In queste condizioni, la velocità di reticolazione è significativamente ridotta, in quando si è instaurato un regime diffusivo all'interno del sistema, dovuto proprio all'impossibilità delle catene macromolecolari di muoversi liberamente e poter reagire venendo in contatto tra loro. La vetrificazione, è però un fenomeno reversibile; è sufficiente aumentare la temperatura del sistema al di sopra della  $T_g$  raggiunta della resina, per portare il materiale nuovamente allo stato “gommoso”, eliminando in questo modo, i vincoli diffusivi creati in precedenza. Da ciò si deduce, che per poter avere una reticolazione completa del sistema, è necessario che il processo di cura della resina, avvenga ad una temperatura superiore alla  $T_g$  della resina. La comprensione dei complessi fenomeni che accompagnano la reazione di cura di una resina termoindurente è mostrata nei TTT (diagrammi Tempo-Temperatura-Trasformazione) (Figura 1.6).

Il grafico mostra, i fenomeni che avvengono durante il processo di cura, come la gelazione, la vetrificazione, la cura completa e la degradazione[13].

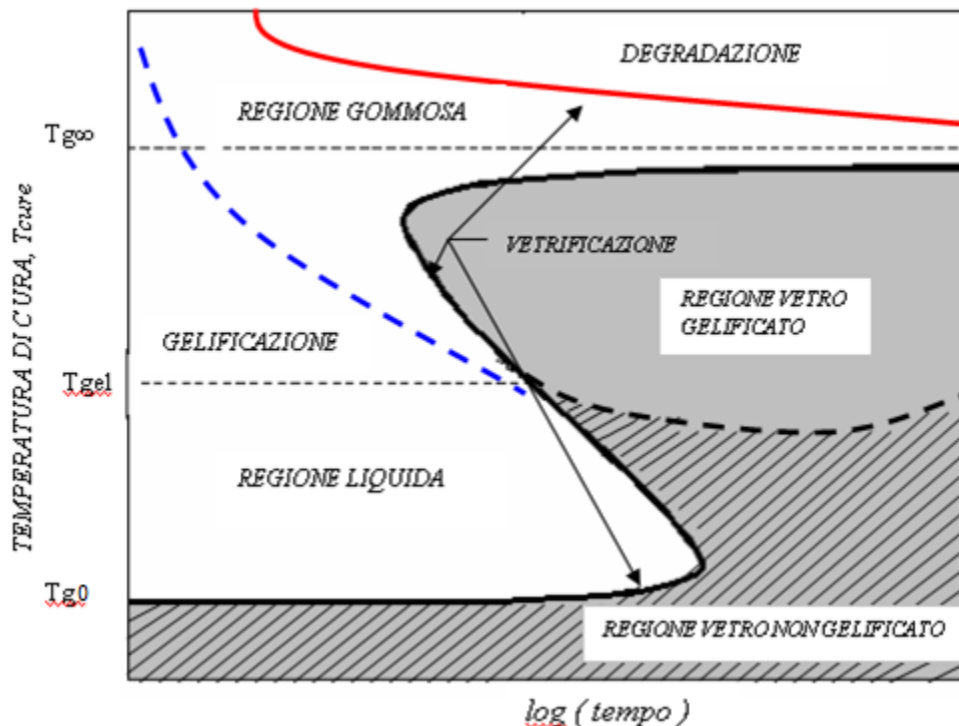


Fig 1.6 Diagramma di transizione tempo-temperatura per il processo di cura di una resina termoindurente

Si possono distinguere tre temperature critiche durante questo processo:

- $T_{g0}$  è la temperatura al di sotto della quale non avviene reazione fra resina ed indurente e può essere considerata la temperatura di conservazione della miscela non curata.
- $T_{g_{gel}}$  è la temperatura alla quale la gelazione e la vetrificazione possono avvenire contemporaneamente.
- $T_{g\infty}$  è la temperatura di transizione vetrosa del sistema termoindurente completamente reticolato.

Tra  $T_{g0}$  e  $T_{g_{gel}}$ , la resina liquida reagisce fino al punto di gelazione; oltre, il sistema continuerà a reagire formando un reticolo sempre più rigido fino a quando la temperatura di transizione vetrosa verrà a coincidere con la temperatura di cura. Dopo questo punto è possibile osservare il fenomeno della vetrificazione, la velocità di reazione viene ridotta notevolmente in quanto non più controllata da un regime chimico ma dai processi diffusivi delle specie reagenti. È chiaro quindi che al raggiungimento della vetrificazione la resina non sarà necessariamente reticolata al 100%. Una frazione di gruppi funzionali non reagiti potrebbe quindi



essere ancora presente e, in funzione delle condizioni di lavoro o post-trattamento, questi gruppi potranno continuare a reagire. A  $T_{g\text{ gel}}$  il fenomeno di gelazione e vetrificazione possono avvenire in contemporanea mentre tra  $T_{g\text{ gel}}$  e  $T_{g\infty}$ , il liquido viscoso e parzialmente reticolato diviene un fluido viscoelastico, poi una gomma ed infine un vetro. Se la temperatura di cura supera la temperatura di transizione vetrosa del materiale completamente curato, cioè  $T_{g\infty}$ , il materiale non può vetrificare alla temperatura di cura e rimane allo stato gommoso dopo la gelazione, per cui la reazione di cura può procedere fino a completamento[13].

#### 1.2.4 Cinetica di reticolazione di una resina epossidica

Le condizioni ideali in cui svolgere il processo di cura di una resina, vengono definite sulla base di studi cinetici. Il metodo più largamente utilizzato è quello della calorimetria a scansione differenziale (DSC). A tal proposito, si assume che tutto il calore liberato dalla reazione è direttamente proporzionale al grado di reticolazione della resina ( $\alpha$ ), ovvero che il calore liberato dipende solo ed esclusivamente dalla reazione esotermica di apertura dell'anello epossidico. [27][28]. Grazie a tale assunzione, si ha un approccio semplificato riguardo la cinetica di reticolazione, che considera l'insieme di reazioni che avvengono come un unico evento da studiare attraverso parametri che definiscono l'avanzamento del processo, come, appunto, il calore liberato. [29].

Per determinare il grado di reticolazione istantaneo della resina ( $\alpha_t$ ), è possibile effettuare delle analisi DSC in condizioni di riscaldamento isoterma.

Il rapporto tra il calore di reazione liberato fino all'istante  $t$ , cioè  $\Delta H_t$  e il calore totale liberato a reticolazione completa  $\Delta H_{tot}$ , rappresenta il grado di reticolazione istantaneo. (Equazione 1.1):

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{tot}} \quad \text{Equazione 1.1}$$

La velocità di avanzamento della reazione di reticolazione  $d\alpha/dt$  è funzione sia della conversione che della temperatura  $T$ , secondo quanto descritto dall'Equazione 1.2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad \text{Equazione 1.2}$$

Nell'Equazione 1.2 il termine  $k(T)$  è la costante cinetica, che può essere descritta dall'equazione di Arrhenius (Equazione 1.3):

$$\text{Equazione 1.3}$$

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

In cui il termine  $A$  è un fattore pre-esponenziale,  $E_a$  è l'energia di attivazione della reazione di reticolazione,  $R$  rappresenta la costante dei gas, e  $T$  è la temperatura assoluta. Lavorando in modalità isoterma il fattore temperatura diventa costante e l'equazione si semplifica ulteriormente [30].

### 1.3 Tipologie di rinforzo per i materiali compositi

L'obiettivo dell'agente rinforzante è quello di conferire rigidità e ostacolare la propagazione di cricche nel manufatto assorbendone gli sforzi applicati ad esso, impartendo al composito maggiori proprietà meccaniche. Essi possono essere classificati per forma, dimensione, orientazione, distribuzione spaziale, composizione chimica e per la capacità di interagire con la matrice. I materiali di rinforzo sono suddivisi in particelle, fiocchi e fibre (figura 1.7). Tali componenti devono avere almeno una dimensione di  $1\mu\text{m}$ [3].

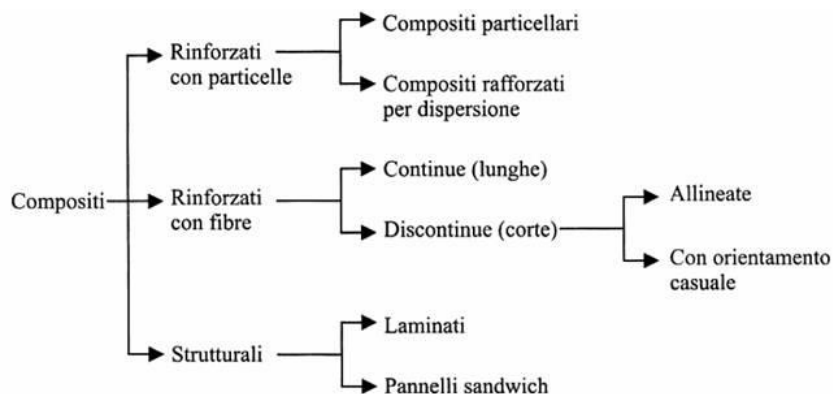


Figura 1.7 Classificazione dei materiali compositi

L'efficacia del rinforzo è direttamente proporzionale al rapporto superficie/ volume dell'agente rinforzante; da ciò si deduce che la tipologia più efficace di questo, è quella di tipo fibroso, perché permette di modulare la lunghezza delle fibre da pochi decimi di millimetro fino, teoricamente, all'infinito; proprio la forma e le dimensioni degli agenti rinforzanti influenzano l'isotropia e l'anisotropia delle proprietà meccaniche del materiale finale. Le proprietà dei compositi fibro-rinforzati, dipendono quindi, oltre che dal tipo e dalla lunghezza, anche dal contenuto e orientamento delle fibre. Nel caso in cui in un composito siano presenti fibre tutte orientate nella stessa direzione queste verranno definite monodirezionali o

unidirezionali (UD). Il prodotto ottenuto presenta un incremento delle proprietà meccaniche solo lungo la direzione delle fibre, ortogonalmente a questa invece si osservano proprietà inferiori. Per compensare tale effetto, noto come anisotropia, diversi strati di fibre unidirezionali, o anche di tessuti, possono essere sovrapposti in modo tale da formare incroci tra loro e rendere così le proprietà più uniformi nel prodotto finale. (Figura 1.8). Il tipo di laminato più semplice di questo tipo è il *cross-ply*, nel quale le fibre sono orientate a strati alterni in maniera perpendicolare tra di loro; eventualmente possono essere aggiunti ulteriori strati aventi differenti orientazioni, in modo tale da ottenere un materiale quanto più possibile isotropo[31].

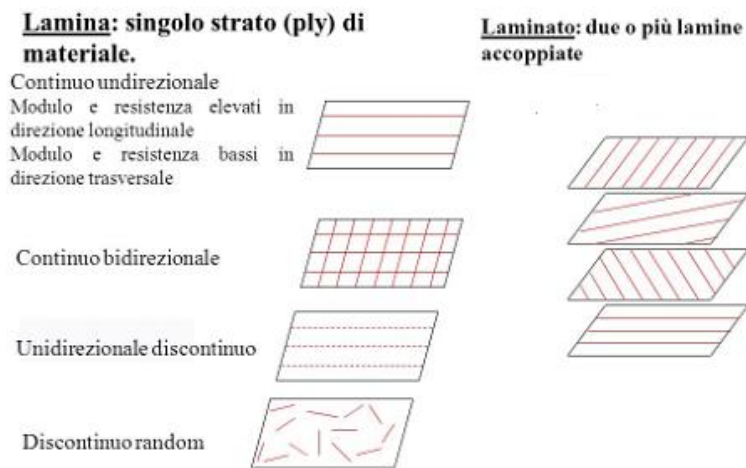


Figura 1.8 Possibili orientazioni delle fibre in un composito

Le fibre sono suddivise in fibre corte[9], che possiedono una lunghezza dell'ordine del millimetro o inferiore e sono impiegate soprattutto per matrici termoplastiche stampate ad iniezione, e in fibre lunghe o continue, le quali possiedono una lunghezza pari a quella componente da fabbricare. Le fibre continue, nonostante siano più complesse da utilizzare, permettono di ottimizzare la struttura del composito in virtù delle loro proprietà, della frazione volumetrica immessa in matrice e della possibilità di gestirne l'orientazione. Un altro modo in cui le fibre possono essere suddivise è in base al materiale che le costituiscono. I rinforzi fibrosi più importanti sono le fibre di vetro, quelle di carbonio e le fibre aramidiche; a seguire sono riportate le curve sforzo/deformazione [9] per alcune tipologie di rinforzi fibrosi (Figura 1.9) e le relative proprietà a confronto (Tabella 1.2).

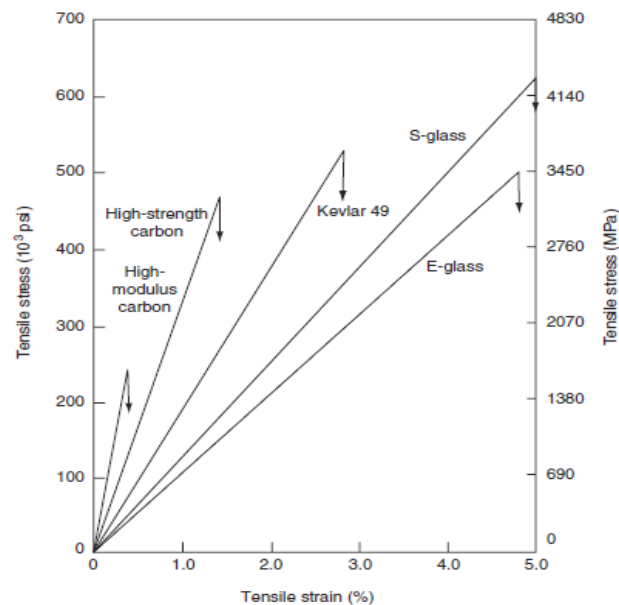


Figura 1.9 Curve sforzo/deformazione per alcune tipiche fibre di rinforzo

Tabella 1.2 Proprietà dei principali materiali di rinforzo

<b>Fibra/materiale</b>	<b>Densità</b>	<b>E (Gpa) Modulo elastico</b>	<b><math>\sigma_t</math> (Mpa) Resistenza a trazione</b>	<b><math>\epsilon</math> (%) Allungamento a rottura</b>
<b>Fibra di carbonio</b>	1,7-1,9	200-600	2000-3000	$\leq 1$
<b>Fibra di vetro</b>	2,5	70-85	3000-4500	0.4
<b>Fibra di arammide</b>	1,45	60-130	2700-3000	0.2
<b>Acciaio</b>	7,8	200-210	500-2000	0.2
<b>Alluminio</b>	2,8	75	500	10
<b>Titanio</b>	4,5	110	1200	14

### 1.3.1 Fibre di vetro

Le fibre di vetro sono le fibre più utilizzate in quanto hanno un costo inferiore rispetto alle altre fibre e alle stesse matrici; esse possiedono una rigidità paragonabile a quella dell'alluminio ma una resistenza nettamente superiore. Sono ottenute per filatura del vetro fuso attraverso dei crogioli di platino. Si distinguono diverse tipologie di fibre di vetro: quelle di tipo E, che sono le più comunemente usate, le fibre di tipo S per alte prestazioni meccaniche e le fibre di tipo C, in grado di resistere agli agenti chimici. Il colore tipico di questa fibra è bianco, che diventa trasparente in seguito a impregnazione con la resina, inoltre le fibre di vetro sono elettricamente isolanti e il diametro di un singolo filamento è compreso tra i 12 e 17  $\mu\text{m}$ [31].

### **1.3.2 Fibre di carbonio**

Le fibre di carbonio sono ottenute dalla pirolisi delle fibre polimeriche come rayon, PAN o pece. Da questo processo si ricavano dei cristalli di grafite già orientati nella direzione longitudinale della fibra. Esse hanno un costo più elevato rispetto alle fibre di vetro[11], in quanto sono in gioco costi di produzione maggiori dovuti alle elevate temperature di processo ( $> 1500^{\circ}\text{C}$ ) e al costo delle fibre utilizzate come precursori. Le fibre di carbonio hanno un modulo elastico molto elevato (da 210 a 800 GPa) e la fibra è fortemente anisotropa; le proprietà meccaniche come rigidità e resistenza[10], sono direttamente influenzate dalle temperature adoperate nel processo di carbonizzazione e grafitizzazione[11] e si possono distinguere quattro classi di fibre: quelle ad alta resistenza o a modulo standard (SM), quelle a modulo intermedio (IM), quelle ad alto modulo (HM), e infine le fibre a ultra-alto modulo (UHM). All'aumentare della rigidità della fibra ne consegue un aumento significativo del costo. Queste fibre hanno un'elevata conduttività termica ed elettrica e sono di colore nero; il diametro tipico di un singolo filamento è di 7-8  $\mu\text{m}$ [31].

### **1.3.3 Fibre aramidiche**

Il terzo gruppo significativo per quanto riguarda le fibre di rinforzo è costituito dalle fibre aramidiche; tra queste la più conosciuta è il KEVLAR<sup>®</sup>, sviluppato da DuPont negli anni '50. Le fibre aramidiche sono caratterizzate da un'alta resistenza e rigidità, nonché notevole tenacità insieme ad una bassa densità. Per tale motivo, esse vengono utilizzate come materiali per protezioni balistiche, o per protezione anti-taglio. I cavi in fibre aramidiche, vengono impiegati come funi poiché assicurano una resistenza notevolmente superiore a quella dell'acciaio e di altre fibre polimeriche, ma sono caratterizzate da una densità nettamente inferiore a quella dell'acciaio e simile a quella di altre fibre polimeriche (poliammidi e poliestere ad esempio).

### **1.3.4 Fibre naturali**

Queste fibre rappresentano una tipologia interessante di fibre di rinforzo, che di recente ha trovato impiego nei materiali compositi, per via del loro basso impatto ambientale unito al peso contenuto. Sono principalmente suddivise in tre gruppi: vegetali, animali e minerali. Tra queste, si utilizzano principalmente come rinforzo

nei materiali compositi, le fibre vegetali, costituite per la maggior parte da cellulosa; a seconda della loro provenienza si suddividono in fibre vegetali da seme, da fusto, da foglia, da frutto e da legno. Le fibre da fusto, come il lino, la canapa e il bambù, sono le più indicate per la fabbricazione dei compositi[31].

#### **1.4 Metodi di produzione per i materiali compositi**

I metodi tradizionali di lavorazione dei compositi si suddividono in tecnologie a stampo aperto e tecnologie a stampo chiuso. Le prime comprendono la laminazione manuale, quella con pre-impregnati e il filament winding, le seconde invece, l'infusione sottovuoto, lo stampaggio a trasferimento di resina, e quello a compressione e la pultrusione[3].

##### **1.4.1 Laminazione manuale e con pre-impregnati**

Nella laminazione manuale, il materiale di rinforzo è disposto nello stampo femmina nelle direzioni volute e viene impregnato con il polimero già miscelato all'indurente, tramite ad esempio, processo di infusione o iniezione. Con questo metodo si ottengono manufatti con piccoli lotti di produzione, e con un'alta percentuale di fibre, fino a circa il 50% in volume. La versione avanzata di questo metodo è la laminazione con pre-impregnati (*prepregs*) [9], utilizzati nell'industria automobilistica e aeronautica; in tale semilavorati le fibre lunghe sono già impregnate dell'esatta quantità dei precursori della resina richiesta, e pertanto garantiscono ottimamente la costanza del rapporto tra la quantità di fibra e matrice, requisito indispensabile per garantire la qualità e la riproducibilità di un processo di produzione di compositi [16]. I prepregs sono disponibili con percentuali variabili di volume di matrice, con fibre sia orientate unidirezionalmente che tessute. Possono essere costituiti da fibre di carbonio, di vetro ed aramidiche [11] e vengono lavorati in specifici ambienti controllati (clean room). Tali materiali vanno stoccati a temperature inferiori a 0°C per evitarne una pre-reticolazione, in quanto hanno  $T_g$  relativamente basse paragonabili alla temperatura dell'ambiente esterno, quindi a tali temperature hanno caratteristiche adesive, le quali agevolano il processo di laminazione[15].

Dopo questa fase, il laminato viene posto all'interno di un sacco a vuoto e lo stampo è inviato ad un'autoclave, all'interno della quale si sviluppa il processo di cura; le condizioni di processo più comuni sono pressioni di circa 5-6 bar e

temperature intorno ai 120-180°C. I compositi così ottenuti, hanno contenuti in fibre elevati, tra il 50 e il 65%[31].

#### **1.4.2 Filament winding**

In questa tecnologia, le fibre sono impregnate facendole passare attraverso la resina posta in un bagno, e in seguito vengono avvolte attorno ad uno stampo rotante detto mandrino e infine reticolate in autoclave. Così, vengono realizzati tubazioni e serbatoi per l'industria chimica e delle costruzioni, e nello specifico per il contenimento di carburanti liquidi o solidi dei razzi spaziali[3].

#### **1.4.3 Infusione sottovuoto**

L'infusione sottovuoto è simile alla laminazione manuale, in questa tecnologia l'agente rinforzante è posto in uno stampo e in seguito è applicato il sacco da vuoto. La sostanziale differenza è che la resina non è applicata prima, ma è iniettata nello stampo dopo l'applicazione del sacco da vuoto, per merito di un tubo che aspira grazie al vuoto venutosi a creare all'interno del sacco[31]. Questa tecnologia permette di limitare eventuali emissioni di sostanze nocive nell'ambiente e assicura migliori proprietà meccaniche del composito, in quanto si ha un maggiore contenuto dell'agente rinforzante.

#### **1.4.4 Stampaggio a trasferimento di resina (RTM)**

Questa tecnologia è molto simile allo stampaggio per iniezione dei polimeri termoplastici. In questo caso la resina liquida è iniettata sotto pressione all'interno dello stampo comunemente metallico. Il rinforzo è posto nello stampo prima che questo venga chiuso e la resina sia iniettata[32]. Il metodo RTM è largamente utilizzato per la lavorazione dei polimeri termoindurenti e permette una produttività maggiore rispetto alle precedenti tecniche, ma la dimensione dei prodotti è limitata dalla disponibilità degli stampi e delle unità di iniezione.

#### **1.4.5 Stampaggio a compressione**

In questo metodo un pre-impregnato è posto all'interno di uno stampo e compresso, così da riempire ogni cavità sotto l'azione di una pressione. La polimerizzazione della resina è indotta dal contatto con le pareti riscaldate dello stampo[31]. Questa tipologia di stampaggio è utilizzata per manufatti di grandi

dimensioni, usati ad esempio nell'industria automobilistica o nella realizzazione di chassis di apparecchiature medicali.

#### **1.4.6 Pultrusione**

Nella pultrusione le fibre vengono bagnate dalla resina, mediante trascinamento in un bagno contenente la resina, e in seguito vengono fatte indurire in uno stampo riscaldato[10]. Si tratta di un processo continuo, in cui il materiale di rinforzo impregnato entra all'interno della macchina ed esce sotto forma di solido[33], avente forma a seconda della sezione trasversale dello stampo, dal lato opposto. Con questo metodo possono essere realizzati diversi manufatti da piccoli a grandi, in quanto il profilo continuo durante il processo di lavorazione può essere tagliato in pezzi della lunghezza voluta.

#### **1.5 Applicazione dei materiali compositi**

I materiali compositi o ibridi, essendo dotati di proprietà meccaniche notevoli in relazione al loro peso, vengono impiegati in tutti quei campi in cui è di fondamentale importanza il peso del materiale. L'uso dei compositi si estende dalla costruzione degli autoveicoli e dei loro accessori, alle industrie aerospaziale[9] e bellica, dove si utilizzano per realizzare le componenti strutturali di stazioni di lancio e di veicoli spaziali e alle sempre più frequenti applicazioni biomediche. In campo sportivo i materiali compositi vengono scelti per la realizzazione di attrezzi quali sci, bob, racchette da tennis, biciclette, canne da pesca, riser per il tiro con l'arco, aste per il salto in alto e molto altro ancora. In medicina sono impiegati per la costruzione di protesi; nel settore dell'impiantistica, tubazioni e serbatoi in composito trasportano e contengono, ad esempio, liquidi anche corrosivi. I materiali compositi rivestono un ruolo importante per gli *smart material*, cioè i materiali intelligenti che si ottengono in seguito all'aggiunta nel composito, in fase di laminazione, trasduttori – come fibre ottiche – che, connessi a un computer, formano dei sensori capaci di comunicare, in tempo reale delle informazioni. La combinazione di nuove funzionalità nei compositi è notevolmente più facile che con i metalli e l'unico ostacolo sono i confini dell'immaginazione; è possibile migliorare materiali e processi produttivi in modo da renderli sempre più performanti sia meccanicamente che per ritorno dell'investimento.



## **1.6 Prodotti epossidici: salute, sicurezza e impatto ambientale**

### **1.6.1 Resine a base di bisfenolo A**

La maggior parte delle resine epossidiche è ottenuta dalla reazione tra un precursore epossidico (pre-polimero), e un indurente. Il 75% delle resine epossidiche prodotte nel mondo, si basa sul diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA), prodotto a partire dal bisfenolo A ed epicloridrina in presenza di idrossido di sodio. L'anello aromatico del bisfenolo A è particolarmente adatto in quanto conferisce una buona resistenza termica al prodotto finale[34].

Sfortunatamente, il bisfenolo A non è solo classificato come sostanza R2 reprotossica; ma è anche un composto che inizialmente veniva sintetizzato come estrogeno chimico [33]. In effetti, questo interferente endocrino può mimare gli ormoni del corpo portando a diversi effetti negativi sulla salute[36], incluse alterazioni sia del sistema immunitario che di quello riproduttivo insieme a modifiche del sistema neurologico[36].

D'altro canto, lo IARC (International Agency For Research on Cancer) ha classificato l'epicloridrina nel gruppo 2A (probabile cancerogeno per l'uomo); le varie fonti di contaminazione e vie di esposizione per l'uomo sono dovute al rilascio nell'ambiente a seguito della sua esposizione, uso, raccolta, trasporto e smaltimento[37]. Questa sostanza può contaminare gli approvvigionamenti di acqua potabile, quando si utilizzano agenti flocculanti a base di epicloridrina o attraverso le tubature rivestite di resine epossidiche. È idrolizzata lentamente negli ambienti acquatici[38]. L'epicloridrina è assorbita facilmente e in maniera estensiva in seguito ad esposizione orale, respiratoria o cutanea. È in grado di raggiungere svariati organi quale reni, fegato, pancreas milza e ghiandole surrenali[39]. Non sono stati osservati effetti embriotossici, fetotossici o teratogeni. Nei test in vitro e in vivo, l'epicloridrina si è dimostrata mutagena, e induce aberrazioni cromosomiche[40]. Studi di cancerogenesi hanno sottolineato come questa sostanza induca l'insorgenza di carcinomi a cellule squamose nella cavità nasale in seguito ad inalazione, e tumori gastrici in seguito ad esposizione orale. Nell'uomo, l'esposizione acuta all'epicloridrina causa severa irritazione locale e danni al sistema nervoso centrale[41]. L'esposizione cronica in ambiente di lavoro sembra essere tra i fattori responsabili di un aumento di tumori e malattie cardiache[42].

### 1.6.2 Agenti indurenti

La produzione di resine epossidiche prevede anche l'utilizzo di agenti indurenti, quali anidridi o ammine. Le anidridi usate come indurenti ad esempio l'anidride trimellitica, sono forti irritanti per pelle, occhi e tratto respiratorio. Molte di esse possono causare ustioni[43].

Le ammine invece, possono essere di tipo alifatico o aromatico. Le prime, come la dietilentriammina (DETA) o la trietilendiammina (TETA), sono basi forti dal basso peso molecolare. Sono moderatamente tossiche per ingestione, inalazione o per contatto con cute, inoltre sono agenti irritanti per occhi e pelle e sono corrosivi in forma non diluita al punto da poter causare severi danni ai tessuti della pelle e mucose. Il rischio dell'esposizione ai vapori fortemente irritanti di tali sostanze aumenta con la volatilità delle ammine e con le alte temperature del processo di cura[44]. Le ammine aromatiche come ad esempio la metilendianilina (MDA) sono meno corrosive, irritanti e sensibilizzanti delle ammine alifatiche. Tuttavia, in questo gruppo di composti vi sono sostanze identificate come cancerogene per animali ed esseri umani. Se ingerite, queste possono causare danni severi ad organi interni specialmente a fegato e reni, oltre a poter ridurre la capacità del sangue di trasportare ossigeno, dovuta alla formazione di metaemoglobina. È importante evitare rigorosamente l'esposizione a questa classe di indurenti tramite inalazione e in particolare per via dermica[45].

In termini di impatto ambientale, va evidenziato che le resine epossidiche liquide e alcuni diluenti reattivi non sono facilmente biodegradabili, sebbene le funzioni epossidiche vengano idrolizzate a contatto con l'acqua, esse hanno un potenziale di bio-accumulo e sono moderatamente tossiche verso gli organismi acquatici.

Tali prodotti sono generalmente classificati come dannosi per l'ambiente in accordo con i criteri di classificazione dell'Unione Europea[46]. Resine solide non curate, d'altro canto non sono facilmente biodisponibili, né biodegradabili o tossiche verso organismi terrestri e acquatici ma sono idrolizzabili. Non rappresentano un pericolo significativo per l'ambiente e non richiedono precauzioni speciali.

I rifiuti ottenuti dalla produzione di resine epossidiche devono essere trattati come rifiuti pericolosi in conformità con le normative nazionali[47]. La fuoriuscita accidentale di resine, agenti indurenti e le loro formulazioni, dovrebbe essere

contenuta e assorbita da speciali materiali assorbenti di origine minerale, per impedirne l'ingresso nell'ambiente. Gli articoli finiti realizzati con resine epossidiche completamente polimerizzate, sono solidi duri e infusibili che non presentano alcun rischio per l'ambiente[48]. Articoli realizzati con resine epossidiche, come altri termoindurenti, possono essere riciclati attraverso la loro frantumazione e usati come filler in altri prodotti. Un'altra tipologia di smaltimento e recupero di tali prodotti è la combustione con recupero di energia.

### **1.7 Resine termoindurenti *bio-based*: presente e futuro**

I materiali termoindurenti rappresentano meno del 20% della produzione di plastiche. Globalmente, le resine epossidiche costituiscono il 70% del mercato delle resine termoindurenti[49][50]. La produzione di polimeri termoindurenti epossidici globale è stata stimata 2 milioni di tonnellate nel 2010 e si prevede che raggiungerà 3 milioni di tonnellate entro il 2018. Il loro mercato globale era stimato a circa 18 miliardi di dollari nel 2012 e ha raggiunto \$ 21,5 miliardi nel 2015[51]. Più del 60% della produzione globale è utilizzata nell'industria dei rivestimenti[52]. Il controllo delle proprietà finali del prodotto e l'intero processo sono in genere basati sulla selezione di precursori epossidici appropriati o combinazione di monomeri, sulla selezione degli agenti indurenti e il meccanismo di reazione associato, e sull'aggiunta di cariche organiche o inorganiche e altri componenti. In termini di prezzo e disponibilità del petrolio, in aggiunta alle politiche globali e alle tendenze istituzionali verso i principi di uno sviluppo sostenibile, è necessario guidare l'industria chimica verso una chimica sostenibile e in particolare verso l'uso di risorse rinnovabili al fine di sintetizzare prodotti chimici da fonte bio, cioè prodotti realizzati a partire da risorse rinnovabili (vegetali, animali o fungine), ma ciò non significa che siano materiali biodegradabili[49]. La biodegradabilità è una funzionalità speciale conferita ad un materiale, da fonte bio o meno. La tendenza del mercato oggi, è verso l'opposto: c'è una crescente domanda di materiali da fonte bio e sostenibile, dove l'accento è posto sulle prestazioni e resistenza, e non sulla biodegradabilità. Così resine epossidiche parzialmente o totalmente da fonte bio sono oggi il reale obiettivo e anche la vera sfida sia dal punto di vista accademico che industriale. L'uso di risorse rinnovabili per la sintesi dei monomeri epossidici si traduce in una riduzione degli impatti ambientali, come il consumo di risorse non rinnovabili. Anche i rischi che comportano le sostanze chimiche

dovrebbero essere presi in considerazione, vista l'influenza negativa del bisfenolo A, dell'epicloridrina e degli indurenti sulla salute umana e sull'ambiente[53]. Ciò implica necessariamente una ricerca che punti alla sostituzione di queste sostanze, specialmente da quando alcuni Paesi hanno vietato l'uso di alcune di queste in materiali a contatto con il cibo. Recentemente ad esempio, il bisfenolo A è stato vietato nella produzione di resine epossidiche usate per biberon o inchiostri da stampa, e anche in rivestimenti di lattine e di tubi per acqua potabile. A oggi, sono stati condotti parecchi studi, sia da parte del mondo accademico che da quello industriale, per produrre resine epossidiche usando reagenti meno tossici o del tutto non tossici[54].

### 1.7.1 Monomeri epossidici ottenuti da bio-epicloridrina

L'epicloridrina è convenzionalmente usata per ottenere monomeri epossidici in seguito a reazione con composti idrossilici[55]. Tuttavia, l'epicloridrina è classificata come una sostanza cancerogena. Solitamente, questa era ottenuta dalla cloridratazione dell'allile cloruro, che veniva sintetizzato dalla reazione tra cloro e propilene. Oggi, l'epicloridrina viene prodotta industrialmente da glicerolo da fonte bio (Figura 1.10)[49][56].

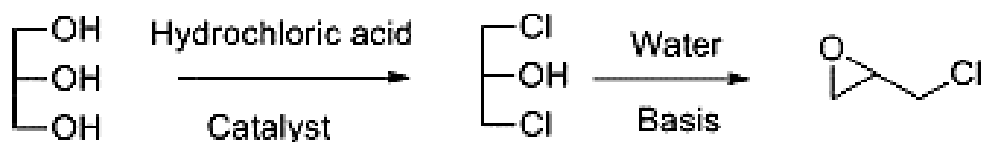


Figura 1.10 Sintesi dell'epicloridrina da fonte bio

Questo processo fornisce circa 100 kt all'anno di prodotto[57], inoltre la conversione di glicerolo in epicloridrina è economicamente conveniente. Il contenuto in peso di DGEBA da fonte bio è circa il 25% se la sintesi è fatta a partire da questo reagente di origine bio[58].

### 1.7.2 Monomeri epossidici da derivati dei polifenoli

Come menzionato in precedenza i monomeri epossidici possono essere comunemente ottenuti, senza l'utilizzo di epicloridrina, anche dall'ossidazione di un doppio legame carbonio-carbonio. Tuttavia, vengono impiegate due strategie differenti, a seconda della tipologia del doppio legame nei prodotti naturali: quando

i prodotti naturali contengono già doppi legami nella catena alifatica, come olii vegetali, la reazione di epossidazione è condotta in presenza di  $H_2O_2$ [58]; in quanto il perossido di idrogeno è probabilmente il migliore agente ossidante contenente  $O_2$ , sia da un punto di vista economico che ambientale. Invece, nel caso di doppi legami di tipo allilico, cioè quando gli atomi di ossigeno sono spesso in posizione beta rispetto al doppio legame, vanno utilizzati agenti ossidanti più forti del perossido di idrogeno per ottenere i gruppi epossidici[59].

### 1.7.2.1 Monomeri epossidici ottenuti dai tannini

I tannini sono composti non pericolosi con proprietà antiallergiche e antimicrobiche. Questi effetti positivi per la salute umana possono essere associati alle proprietà antiossidanti di questi composti[60]. I tannini sono composti poli (fenolici) naturali e si possono trovare come tannini idrolizzati, tannini condensati, tannini complessi e florotannini. Entrambi i tannini idrolizzati e condensati sono impiegati per la preparazione di monomeri epossidici. In particolare, la catechina e l'acido gallico sono i derivati dei tannini più studiati.

La **catechina** può essere epossidata mediante reazione con epicloridrina o per alchilazione con un composto insaturo alogenato seguito dalla sua ossidazione[61]. La caratterizzazione dei composti ottenuti mostra la presenza di sottoprodotti, che diminuiscono la funzionalità epossidica media. Questi sottoprodotti derivano da una reazione di ciclizzazione interna tra alcool fenolico ed epicloridrina dopo la sua aggiunta attraverso un meccanismo  $SN_2$  (Figura 1.11)[49][62].

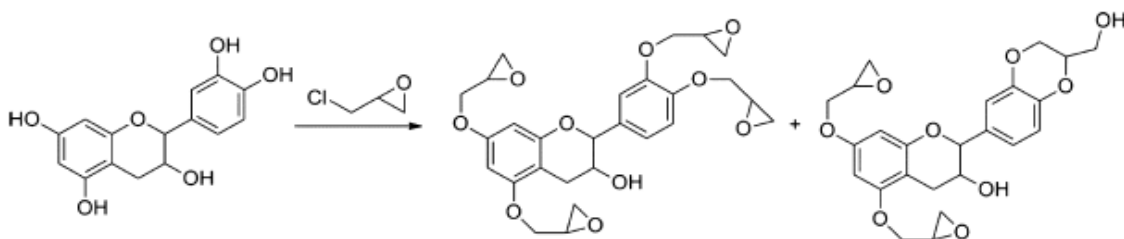


Figura 1.11 Monomero epossidico e sottoprodotto della reazione di epossidazione della catechina

**L'acido gallico**, che si trova nella maggior parte in verdure e soprattutto nelle noci galliche, può essere combinato con una struttura tannica. L'eossidazione dell'acido gallico con l'epicloridrina o con altre aloidrine in genere, si verifica attraverso l'aggiunta di questa sia sul gruppo acido carbossilico che su almeno un

gruppo fenolico in presenza di un catalizzatore a trasferimento di fase di tipo ammonio, in un mezzo anidro (Figura 1.12)[49][63].

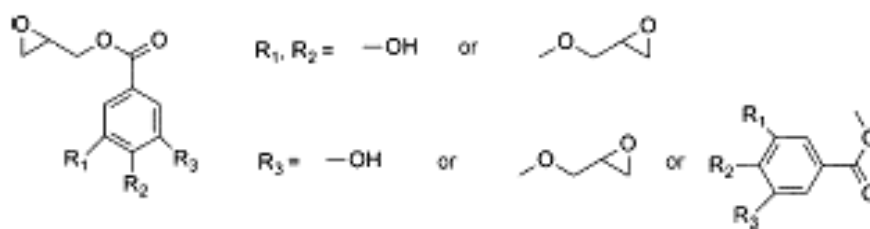


Figura 1.12 Reagenti epossidici ottenuti dall'acido gallico

### 1.7.2.2 Monomeri epossidici ottenuti da cardanolo

Un'altra fonte ricca di polifenoli, è rappresentata dal liquido contenuto all'interno delle noci di anacardio (*Anacardium occidentale*), una risorsa naturale rinnovabile ottenuta come sottoprodotto durante il processo di rimozione del nocciolo di anacardo dalla noce[64].

La produzione totale di questo liquido si avvicina a 1 milione di tonnellate ogni anno, ed è una delle fonti più importanti ed economiche di fenoli naturali. Il liquido delle noci di anacardio può essere considerato come una materia prima versatile e preziosa per la produzione di polimeri e rappresenta una buona alternativa naturale ai derivati fenolici petrolchimici. Esso costituisce quasi il 25% della massa totale della noce ed è composto principalmente da acido anacardico con la lunga catena laterale alifatica saturata, con un valore medio di due doppi legami per molecola[65]. Il trattamento termico del liquido contenuto nelle noci di anacardio e delle noci stesse induce la parziale decarbossilazione dell'acido anacardico, che è portata a compimento con la successiva purificazione per distillazione. Il risultato è un cardanolo industriale, sotto forma di un olio giallo contenente principalmente cardanolo (circa il 90%), con percentuali minori di cardolo e metilcardolo. Il cardanolo stesso è una miscela di quattro m-alchilfenoli che differiscono dal grado di insaturazione della catena alifatica, con conformazione prevalentemente cis (Figura 1.13)[49][66]. Grazie alle sue strutture aromatiche e alifatiche, il cardanolo sembra essere un candidato promettente per la sostituzione dei derivati del fenolo a base di petrolio. Inoltre, il cardanolo migliora le proprietà di rivestimento sia dal punto di vista della resistenza meccanica e chimica, che da quello dell'anticorrosione e flessibilità[67].

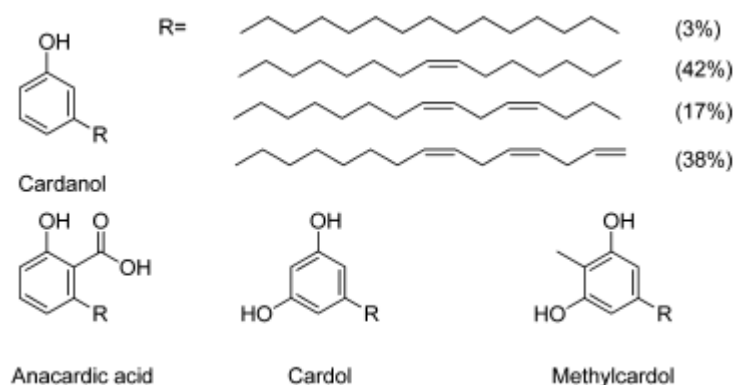


Figura 1.13 Strutture del cardanolo e altri composti estratti dal liquido della noce di anacardio

I monomeri epossidici sono sintetizzati dal cardanolo principalmente mediante due metodi: il primo è l'eossidazione del doppio legame in presenza di enzimi (lipasi) e acido acetico in toluene, con aggiunta di  $H_2O_2$  durante la reazione, per epossidare i doppi legami reattivi a livello quantitativo; in seguito il composto così epossidato, viene polimerizzato con  $H_2O_2$  in presenza di 2-propanolo a temperatura ambiente (Figura 1.14)[49].

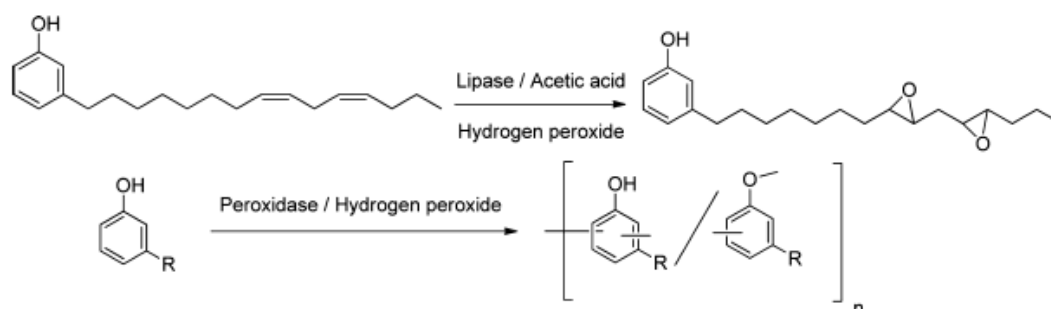


Figura 1.14 eossidazione e polimerizzazione del cardanolo

Il secondo metodo è invece, una fenolazione del cardanolo seguita da una reazione con epichelidrina del risultante difenolo (Figura 1.15).

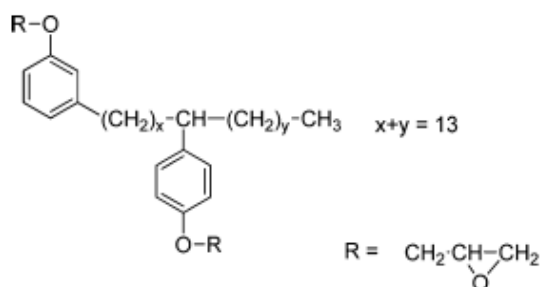


Figura 1.15 Struttura del diepoxi-cardanolo

### 1.7.3 Monomeri epossidici da derivati della lignina

Polimeri naturali, tra cui cellulosa, emicellulosa, polisaccaridi, lignina, chitina e chitosano, sono considerati come materie prime abbondanti e a basso costo. La lignocellulosa comprende lignina, cellulosa ed emicellulosa, che sono legati covalentemente[68]. Il primo passo per ottenere le molecole utilizzabili come nuove fonti di resine epossidiche, consiste nella destrutturazione del legno. Tale destrutturazione può essere effettuata attraverso processi fisici o chimici, cioè vapore ad alta temperatura, acidi, basi, fenoli o ozono, seguiti da un'estrazione in acqua o metanolo. Al termine di questi processi di purificazione è possibile isolare la lignina (Figura 1.16), un polimero complesso altamente reticolato costituito da fenoli sostituiti.

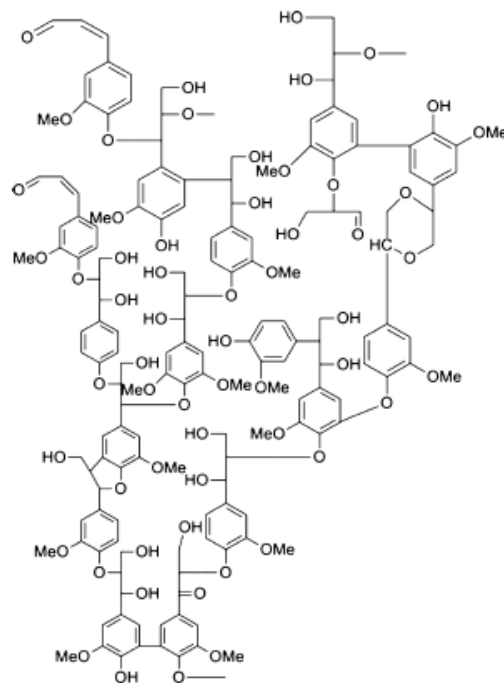


Figura 1.16 Struttura della lignina ottenuta da legno tenero

I principali gruppi funzionali della lignina sono l'idrossile, il metossile e unità di fenilpropano che consentono l'innesto di copolimeri. Le singole unità sono collegate da legami aril-alchil-etero per formare una rete tridimensionale [49]. La presenza di una struttura aromatica e reticolata conferisce relativamente buona termostabilità e buone proprietà meccaniche [69].

La lignina può essere estratta mediante diversi processi, mirando al frazionamento della biomassa per ridurre gli oligomeri. Il processo solfito con  $\text{SO}_2$ , solfiti e acido solforico, consente l'idrolisi di legami etero ed estere in ambiente acido. Questa tecnica, applicata ad alte temperature e sotto alta pressione, porta alla



frammentazione della lignina, che diventa così degradata alla fine del processo diventando lignosolfato. Il processo Kraft, che rende possibile la produzione di lignina contenente tioli alifatici, consiste nell'idrolisi in ambiente basico in presenza di  $\text{Na}_2\text{S}$ . Un ulteriore processo si basa sull'uso dell'antrachinone come catalizzatore in presenza di  $\text{NaOH}$ . Entrambi i processi hanno consentito di ottenere una lignina dalla struttura modificata[70]. Un altro processo è quello con cellulosa, utilizzato principalmente per la preparazione di carta da rivestimento, e consiste in un'estrazione mediante solvolisi; tale metodo è basato sulla solubilizzazione della lignina in solventi organici, che porta ad un'organosolvolisi, ciò consente di ottenere una lignina con un alto grado di purezza. L'ultimo processo, cioè il processo CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale), consente la destrutturazione della materia vegetale a pressione atmosferica grazie ad un sistema catalizzatore-solvente a base di acido formico / acido acetico / acqua, per produrre una lignina bianca[71]. Altri processi chimici e fisici (come estrazione con solvente) sono stati sviluppati, ma raramente su scala industriale[72].

La lignina in seguito alla sua estrazione e purificazione, viene epossidata principalmente attraverso tre processi. Il primo mira principalmente ad aumentare il contenuto dei gruppi fenolici nella lignina[73]; si adopera acetone per creare in situ, dei ponti interfenolici. La lignina fenolata reagisce con l'epicloridrina, portando alla lignina epossidata[74]. Il valore ideale di massa molare numerica media per la lignina si trova in un range che va da 300 a 10 000 g / mol. Al di sotto di 300 g / mol, il prepolimero non possiede abbastanza gruppi reattivi (idrossile, carbonile o acido), e oltre i 10 000 g / mol il materiale perderà la sua solubilità nei solventi organici. La temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ , della resina epossidica risultante basata sulla lignina, è superiore a 180 °C[75].

Nel secondo processo, la lignina reagisce con un composto diepossidico alifatico in DMF a 80° C al fine di ottenere una lignina avente dei gruppi epossidici.

Il terzo processo è basato sulla ossipropilazione della lignina in modo tale da ottenere una funzionalizzazione della lignina con gruppi idrossilici[87]. Questi gruppi idrossilici vengono poi convertiti in gruppi epossidici in seguito alla reazione con epicloridrina, e la reticolazione si verifica in presenza di diammine.

### 1.7.4 Monomeri epossidici da derivati di vanillina e acido levulinico

Un ulteriore modo per ottenere precursori epossidici da fonti rinnovabili coinvolge la degradazione chimica e la trasformazione di polimeri naturali. La biomassa lignocellulosica rappresenta una materia prima abbondante e sostenibile oltre ad essere fonte di molteplici composti aromatici. La lignocellulosa è costituita da lignina, cellulosa ed emicellulosa. In particolare, la cellulosa è costituita principalmente da zuccheri C6 e C5 (polimerizzazione del glucosio), mentre l'emicellulosa è un polimero di glucosio e xilosio. Diversi processi utilizzati nelle bioraffinerie portano alla produzione di sintoni primari come vanillina, 2-pirone, acido 4,6-dicarbossilico, acido p-coumarilico, acido coniferico, acido sinapico e muconico[77]. Diversi gruppi di ricerca hanno già utilizzato la vanillina per sintetizzare monomeri epossidici *bio-based* mediante un processo chemoenzimatico con la lipasi della *Candida Antartica* (Figura 1.17)[49]; le resine epossidiche ottenute hanno mostrato proprietà termiche interessanti.

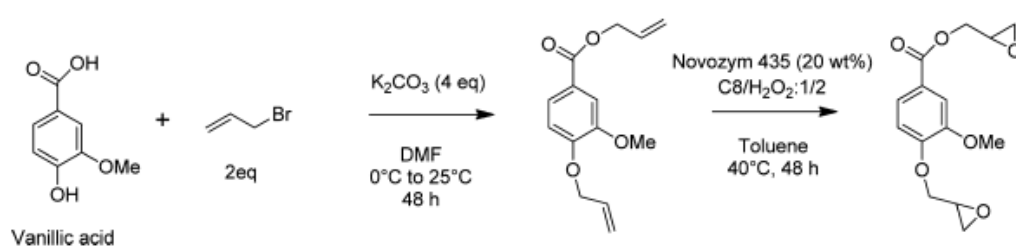


Figura 1.17 Epossidazione dell'acido vanillico via processo chemoenzimatico

È stato riportato in letteratura un ulteriore processo, sulla sintesi di monomeri epossidici a partire dalla vanillina (Figura 1.18)[49]. Il bisfenolo intermedio mostra un punto di fusione di  $175^\circ C$ . È stato dimostrato che le interazioni tra gruppi metossi e ossidrilici migliorano la forza di impatto e resistenza alla trazione e allungamento[78].

In diversi studi è stata proposta la conversione nello stesso reattore e in un singolo step delle materie prime lignocellulosiche in intermedi. Ad esempio, il *Processo Biofine*[79] ha sviluppato un processo di idrolisi acida diluita, ad alta temperatura che converte la biomassa cellulosica in zuccheri solubili che sono poi trasformati in una miscela, di cui il componente principale (50%) è acido levulinico, che può reagire sia come un acido carbossilico che come un chetone[80].

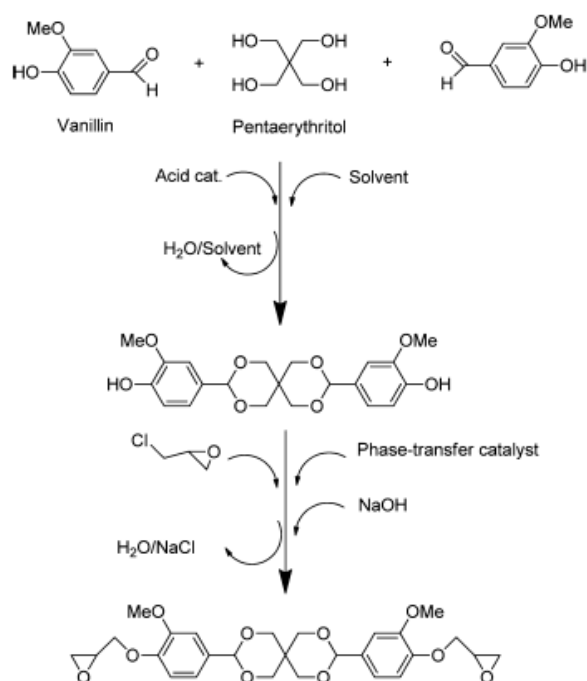


Figura 1.18 Sintesi di un monomero epossidico difunzionale a partire dalla vanillina

L'idrossialchilazione catalizzata di questo composto, porta alla formazione di un difenolo *bio* (Figura 1.19)[49], il quale un tempo era utilizzato commercialmente in varie formulazioni epossidiche, prima che fosse sostituito dal derivato petrolchimico bisfenolo A che è fornito ad un prezzo inferiore. Tuttavia, una riduzione dei costi di produzione dell'acido levulinico potrebbe consentire all'acido difenolico ottenuto, di ricattare parte della quota di mercato.

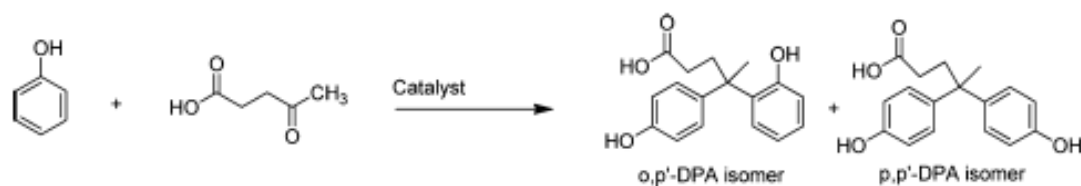


Figura 1.19: Sintesi dell'acido difenolico

### 1.7.5 Monomeri epossidici da derivati di amido e zuccheri

I carboidrati derivanti dalle biomasse, sono le risorse rinnovabili più abbondanti, dal momento che il glucosio è prodotto dall'amido, ma anche dalla cellulosa o dalla biomassa legnosa mediante trasformazione chimica. Molti prepolimeri poli-(epossidici), ottenuti da polioli da fonte bio, come glicerolo e sorbitolo, sono commercialmente disponibili e sono principalmente di tipo etere glicidilico

alifatico[81]. Alcuni studi riportano la sintesi di prepolimeri poli-(epossidici) da glicerina (Figura 1.20)[49].

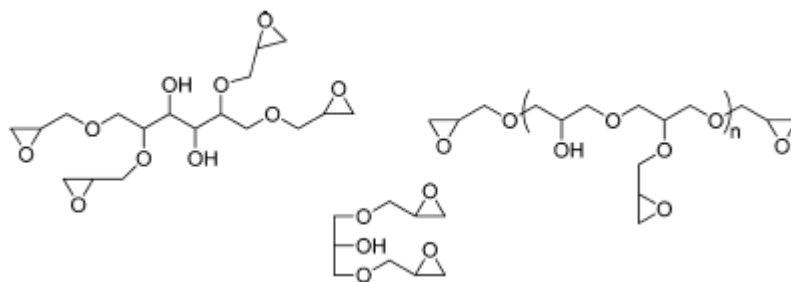


Figura 1.20: Monomeri epossidici basati su glicerina e sorbitolo

La reazione dell'epicloridrina con polioli alifatici naturali, genera nuovi gruppi alcolici, che mostrano reattività abbastanza simile a quella dei polioli di partenza. Vi è un forte interesse verso gli 1,4:3,6-dianidroesitoli, per la sintesi di nuovi polimeri da fonte rinnovabile, dovuto principalmente alle potenziali applicazioni industriali che questi possono avere. A tal proposito, in questa classe di composti una molecola che ha riscosso un moderato successo è l'isosorbide, il quale è ottenuto dalla disidratazione del sorbitolo; si tratta di una molecola chirale e non tossica che conferisce anche rigidità alle catene polimeriche come poliesteri, policarbonati e poliuretani. Diversi processi consentono la sintesi di diglicidil eteri dell'isosorbide così come gli eteri oligoglicidilici dell'isosorbide. Inoltre, due metodi portano al monomero o agli oligomeri di isosorbide epossidata per reazione con epicloridrina[94]. Il primo, abbastanza simile alla sintesi di DGEBA, è basato sulla reazione tra un diolo, l'epicloridrina e una base forte in ambiente acquoso (figura 1.21)[49]. Questo metodo spesso genera anche oligomeri epossidici di isosorbide.

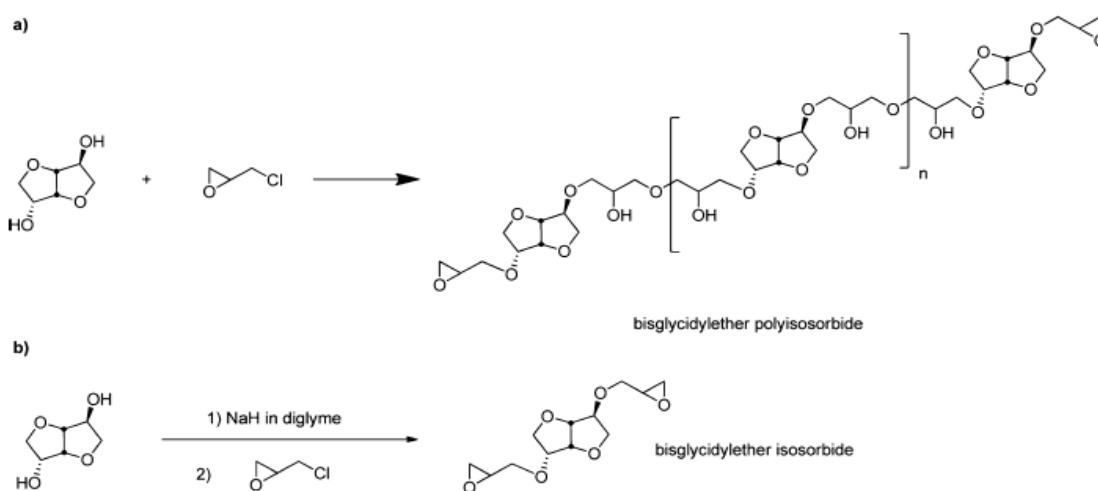


Figura 1.21: Sintesi del diglicidil etere dell'isosorbide e struttura della diisosorbide

Il secondo metodo è una reazione in due fasi, in ambiente anidro, tra epiclorigidrina e isosorbide. Il primo step consiste nel generare l'alcolato di isosorbide in presenza di NaH, che porta all'apertura dell'anello dell'epiclorigidrina. Il secondo step corrisponde alla formazione dell'ossirano in presenza di una base forte. Questo metodo è selettivo poiché porta solo al diglicidil etere disosorbide[83]. Infine l'isosorbide in forma epossidata, è stata anche ottenuta anche attraverso un metodo basato sull'uso di allile bromuro tramite la reazione mostrata in Figura 1.22[49].

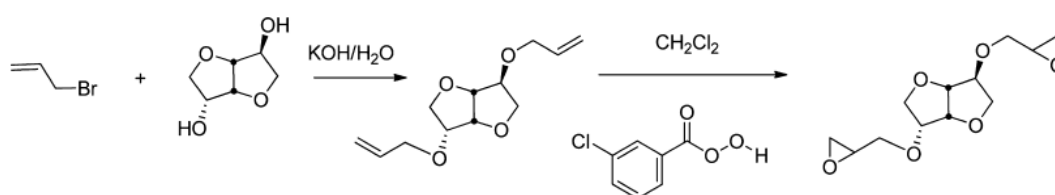


Figura 1.22 Sintesi del diglicidil etere dell'isosorbide mediante reazione di ossidazione

Un'ulteriore via per ottenere prepolimeri epossidici utilizza come base amido e zucchero dai quali possono essere estratti acidi comuni compreso l'acido lattico, l'acido succinico, l'acido itaconico ecc. L'acido lattico, usato come lattide e glicidolo, può dare sia prepolimeri epossidici lineari che iper-ramificati, a seconda delle condizioni di processo utilizzate[49]. I monomeri epossidici prodotti a partire da zuccheri si ottengono solitamente per ossidazione del doppio legame, che richiede l'uso di forti agenti ossidanti come il MCPBA in grande eccesso. In letteratura è riportata l'ossidazione del saccarosio che possiede sia gruppi allilici che crotonici; l'impiego di acido peracetico acquoso consente di eseguire una reazione di epossidazione efficiente[84].

Da quanto fin'ora detto, si può dedurre che la versatilità è uno dei punti di forza dei polimeri epossidici e che esistono diversi metodi per ottenere prepolimeri epossidici partendo da materiali di scarto o in generale da fonte rinnovabile.

### 1.8 Indurenti amminici e reticolanti epossidici da fonti rinnovabili

Anche gli indurenti svolgono un ruolo importante per migliorare le proprietà meccaniche e termiche delle resine epossidiche. I principali reticolanti epossidici sono: i mercaptani, gli acidi carbossilici, le anidridi, le ammine e i fenoli. Le ammine sono le più usate[85], e sono impiegate per scopi diversi a seconda delle loro strutture e delle proprietà finali del prodotto desiderate. Le ammine alifatiche sono

molto reattive e possono reagire anche a temperatura ambiente durante il processo di cura[86]. Il vantaggio principale delle ammine cicloalifatiche invece, è la loro versatilità: mostrano un buon equilibrio tra reattività e proprietà finali. Le ammine aromatiche sono le meno reattive ma forniscono migliori proprietà meccaniche ( $T_g$  elevate), oltre ad una più elevata resistenza al calore e alle sostanze chimiche. La struttura e la funzionalità dell'indurente influiscono fortemente sulle proprietà finali del materiale e quindi avere una vasta gamma di indurenti con varie strutture, funzionalità e reattività per modulare le proprietà dei termoindurenti epossidici, è di fondamentale importanza. In letteratura, le informazioni riguardanti gli indurenti amminici basati su varie bio-risorse, come amminoacidi (triptofano, lisina)[87][88], olii vegetali, isosorbide o chitosano, sono scarse. Ad oggi, esistono solo poche soluzioni commerciali basate su fonti rinnovabili, e inoltre queste lo sono solo parzialmente. Per essere accettate come soluzioni valide, le formulazioni *bio-based* devono offrire la stessa versatilità dei prodotti convenzionali. Per poter modulare le proprietà finali dei termoindurenti epossidici tanto quanto oggi è fatto con gli indurenti da fonte fossile, è necessario aumentare la gamma di indurenti amminici da fonte bio-disponibili, tra cui scegliere. Inoltre, è anche della massima importanza confrontare le proprietà che questi nuovi indurenti forniscono con i sistemi attualmente esistenti. A oggi si possono evidenziare principalmente due tipologie di ammine da fonte rinnovabile; le prime sono sintetizzate da composti modificati come acidi grassi, derivati degli zuccheri, e altro, mentre le seconde sono costituite da bio-risorse aventi gruppi amminici, come il chitosano, o contenenti ammine come gli amminoacidi.

### **1.8.1 Ammine *bio-based* da olii vegetali e derivati degli zuccheri**

Le reazioni di derivatizzazione per produrre indurenti amminici da fonte rinnovabile, vengono realizzate con reagenti contenenti azoto. Nel caso in cui le molecole non contengano azoti l'aggiunta di una funzione amminica può avvenire quando nelle strutture sono presenti funzioni esteriche/acide e doppi legami [89]. In letteratura vengono riportati due metodi per sintetizzare  $\omega$ -amminoacidi da olii vegetali[90]. Il primo prevede l'uso di acido linoleico purificato che è trasformato in poli-aloacido e infine in poli-amminoacido per reazione con ammoniaca liquida, mentre nel secondo metodo il doppio legame degli acidi grassi viene fatto reagire con tetranitrometano seguito da una successiva reazione di riduzione[91]–[93].

Esistono anche altri tipi di processi produttivi, che portano alla formazione di ammine mono o di-funzionali, come la riduzione catalitica di nitrili, l'amminazione diretta o l'amidificazione con diammine a partire da dimeri degli acidi grassi. Diammine come l'1,4-butandiammina possono essere ottenute a partire da acido succinico. L'acido succinico da fonte rinnovabile è ottenuto attraverso diversi tipi di processi di fermentazione dei carboidrati, principalmente dal glucosio[94]. L'1,6-esametilendiammina ad esempio, è prodotta dall'adipodinitrile, ottenuto dall'acido adipico, che può essere convertito in 1,6-esandiolo e adipodinitrile attraverso l'ammidazione e la disidratazione. L'acido adipico può anche essere prodotto attraverso un processo green da carboidrati mediante fermentazione[95]. Esistono anche altre vie che prevedono l'uso di altri acidi grassi come l'acido azelaico, estratto dall'olio di colza, per sintetizzare ad esempio l'1,9-nonan-diammina, solitamente prodotta con butadiene da fonte fossile[96]. Vi sono in letteratura, anche alcuni processi di amminazione catalitica di alcoli da fonte rinnovabile, mediante catalizzatori di rutenio o iridio. Recentemente è stato proposto un sistema catalitico in grado di convertire selettivamente vari bio-alcoli e dioli in ammine primarie utilizzando ammoniaca ad alte temperature. *Evonik*, ha brevettato un processo per produrre isosorbide amminato per semplice amminazione di questo, con ammoniaca[97]. L'isosorbide è l'unico prodotto su larga scala commerciale, tra dioli come gli 1,4:3,6-dianidroexitoli, noti sotto i nomi di isosorbide, isoideide e isomanide. I dianidroexitoli sono composti eterociclici che vengono ottenuti per disidratazione del doppio legame del corrispondente exitolo[98].

Vanno menzionati anche i derivati dell'amminometil-idrossimetilfuranolo, ben noti per le loro proprietà farmacologiche. Tali strutture sono generalmente prodotte sia da alcol furfurilico che dal furfurale. Tuttavia, le procedure per convertire i pentosani o i pentosi in furfurilammina, richiedono delle condizioni di reazione difficili, con bassa selettività, in un processo in due step, che coinvolge la deidratazione acido-indotta per ottenere furfurale seguita da un'amminazione riduttiva. In letteratura è riportato un esempio di amminazione riduttiva in due step in assenza di catalizzatore, che ha inizio con la formazione di un'immina, seguita dall'aggiunta di  $\text{NaBH}_4$  in eccesso, che genera una grossa quantità di scarti unitamente all'uso di un costoso reagente di idrogenazione.

Esistono altre strategie di sintesi, che prevedono ad esempio, l'amminazione riduttiva diretta del 5-idrossimetilfurfurale catalizzata con rutenio (II); reazioni simili vengono condotte anche tra furfurilammina e formaldeide (Figura 1.23), tra aldeidi e chetoni, per ottenere ammine in forma dimera[99].

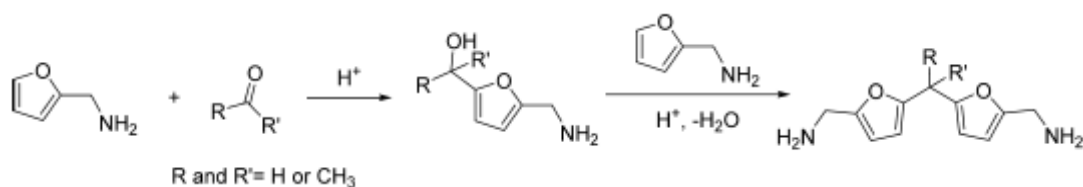


Figura 1.23 Meccanismo di reazione tra furfurilammina e un'aldeide

### 1.8.2 Ammine *bio-based* da chitosano

Il chitosano è ottenuto dalla deacetilazione della chitina (Figura 1.24), che è il polimero naturale più abbondante al mondo dopo la cellulosa. Esso è presente nei gusci dei crostacei, insetti e pareti fungine. La disponibilità globale della chitina è stimata 10<sup>9</sup> tonnellate.

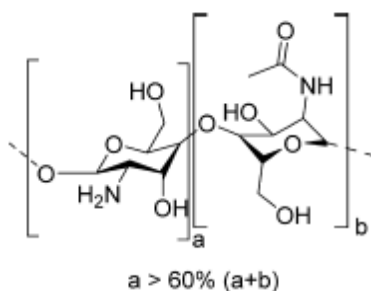


Figura 1.24 struttura del chitosano

Questo bio-polimero è a buon mercato e ha delle proprietà interessanti: è bio-compatibile, bio-degradabile, bio-riassorbibile, atossico e antibatterico. Il chitosano è insolubile nei comuni solventi organici e in soluzioni acquose neutre e a pH basico, mentre è solubile in soluzioni acide. La reazione di deacetilazione è condotta in ambiente basico, in presenza di un agente riducente, in atmosfera inerte e ad una temperatura di circa 110°C. Esso è un acido debole e possiede diverse funzioni lungo la sua catena: alcol primario, secondario, ammina e ammidi, se il processo di deacetilazione non è completo. Per via della sua alta massa molecolare, è difficile utilizzare il chitosano direttamente come ammina reattiva. Sono necessari quindi, delle modifiche chimiche, fisiche o enzimatiche per incrementare la solubilità di tale polimero. In letteratura vengono riportati



diversi metodi a tal proposito; ad esempio il chitosano può essere depolimerizzato per ridurre la sua massa molecolare e migliorarne così la solubilità. Un altro metodo, consiste nel far reagire questo con l'idrossibenzotriazolo (HOBt) al fine di solubilizzarlo in acqua. HOBt, forma un complesso con i gruppi amminici del chitosano, e quindi forma un sale organico solubile in acqua (Figura 1.25).

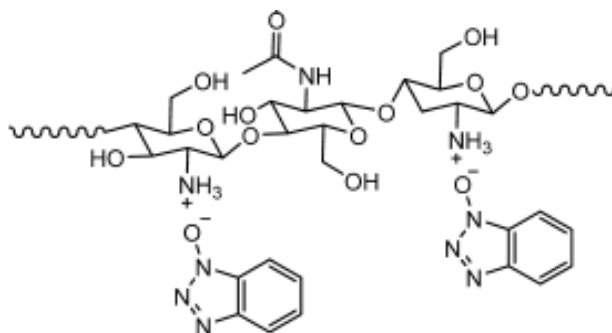


Figura 1.25 Chitosano complessato con HOBt

### 1.8.3 Ammine *bio-based* da aminoacidi

Peptidi e aminoacidi, sono forse tra le bio-molecole più importanti che possiedono gruppi amminici. Si possono distinguere aminoacidi già contenenti gruppi amminici e aminoacidi modificati, mediante decarbossilazione per ottenere prodotti contenenti mono- o diammine[100], o attraverso deamminazione, per ottenere altri aminoacidi (Figura 1.26)[99]; questa reazione è utilizzata ad esempio per la lisina o per i diacidi come l'acido glutammico.

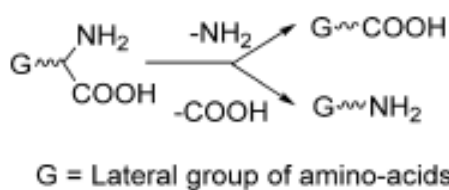


Figura 1.26 Possibile deamminazione o decarbossilazione di un aminoacido

Come possibili indurenti amminici in letteratura ci si focalizza proprio su questa classe di composti, in quanto i pochi esempi disponibili di ammine rinnovabili sono limitate proprio agli aminoacidi, essi infatti, sono un'enorme fonte di ammine naturali dopo la loro decarbossilazione. La chimica biologica (enzimi e batteri) consente la trasformazione della biomassa in diversi aminoacidi di base, in un modo specifico e mirato per produrre determinate molecole. Attraverso processi biochimici di decarbossilazione, si possono ottenere una grande varietà di

ammine[101]. Tuttavia, l'indurente ideale per applicazioni materiali dovrebbe avere almeno due funzioni amminiche o una funzione amminica e un'altra funzione reattiva per partecipare al processo di apertura dell'epossido.

Gli aminoacidi più studiati per questo scopo sono lisina, acido glutammico e triptofano (figura 1.27)[102], noti per essere degli agenti indurenti *ecofriendly* per resine epossidiche, in cui sia il gruppo amminico che quello carbossilico sono capaci di aprire un gruppo epossidico.

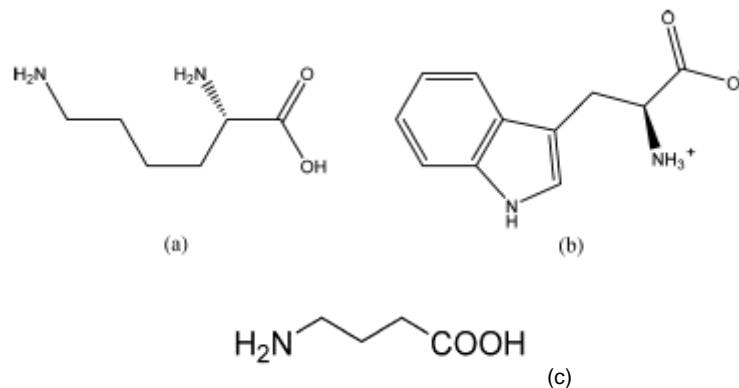


Figura 1.27 Struttura chimica di (a) lisina, (b) triptofano e (c) acido glutammico

L'acido glutammico ha una produzione superiore rispetto alla lisina e al triptofano, ed è anche il principale componente degli scarti di produzione di bio-combustibili come il bio-etanolo; esso rappresenta un buon punto di partenza per la creazione di differenti ammine e altri prodotti utili, come l'*N*-vinil-2-pirrolidone (NVP) o l'acrilonitrile, che è una molecola interessante per la sintesi di ammine a partire da alcoli[99]. Dai dati riportati in letteratura però, si evince che resine epossidiche ottenute da DGEBA e reticolate con lisina o acido glutammico esibiscono  $T_g$  e temperature di degradazione termica ragionevolmente inferiori rispetto a quelle reticolate con triptofano [103]; questo fenomeno può essere spiegato considerando che il triptofano è composto da un sistema parzialmente eterociclico che rende il prodotto finale più rigido e termicamente stabile. Polimeri costituiti quasi interamente da sistemi aromatici, hanno infatti ricevuto molta attenzione negli ultimi tempi per via delle loro proprietà uniche come stabilità termica, proprietà meccaniche e resistenza chimica superiori[104]. Anche se sono stati ottenuti grandi progressi, la combinazione di buone proprietà termiche e chimiche e funzionalità uniche per polimeri ad alte prestazioni, rappresenta ancora una grande sfida.

#### 1.8.4 Impiego di purine come agenti reticolanti per resine epossidiche

Un tentativo di approccio per ottenere le proprietà combinate, citate in precedenza, potrebbe essere l'introduzione di molecole totalmente eterocicliche aventi dei gruppi funzionali[105]. Partendo come base dal triptofano, si può giungere a risultati analoghi e addirittura più soddisfacenti, prendendo in considerazione anche altri sistemi eterociclici azotati, ma privi di catene alifatiche laterali, come le purine, in particolare le basi azotate come ad esempio l'adenina (Figura 1.28).

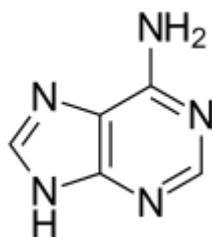


Figura 1.28 Struttura chimica dell'adenina

L'adenina, è una purina ammino-sostituita, conosciuta per essere un importante tassello del DNA. Questa molecola ha ottenuto molte attenzioni per la sua spiccata bio-attività e bio-compatibilità unica[106]. Diversi studi, hanno inoltre dimostrato che l'adenina può essere facilmente ottenuta su scala industriale anche da processi fermentativi[107]. In passato, gli studi svolti su questa molecola sono stati prevalentemente in ambito medico[108] recentemente però, per via della particolare struttura aromatica eterociclica, l'adenina ha attratto molti ricercatori a studiarne le applicazioni in materiali compositi. Infatti, grazie alla sua struttura eterociclica stabile, alla presenza sia di donatori di protoni (-NH-, =CH-), che di proton accettori (=N-, C=O) e ai legami a idrogeno, l'adenina rappresenta un potenziale indurente da fonte rinnovabile, per il design di polimeri ad elevate prestazioni[105].

#### 1.8.4.1 Produzione industriale di adenina da fonte rinnovabile

L'adenina può essere prodotta oltre che per via chimica, anche per degradazione del DNA e soprattutto per via fermentativa attraverso la produzione di adenosina (Figura 1.29), la quale avviene principalmente su scala industriale attraverso la fermentazione microbica (Figure 1.30-1.31), con rese fino a 16,4 g/L [102].

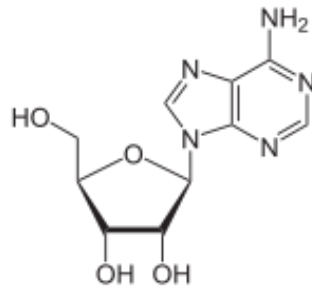


Figura 1.29 struttura chimica dell'adenosina



Figura 1.30 Bio-reattore industriale per funzionamento in batch



Figura 1.31 Bio-reattore industriale per funzionamento in continuo

La produzione microbica di questa molecola, ha attirato molta attenzione per via della sua economicità e per via del processo di produzione rispettoso dell'ambiente, a confronto con i processi di produzione per via chimica di tale sostanza (Figura 1.32).

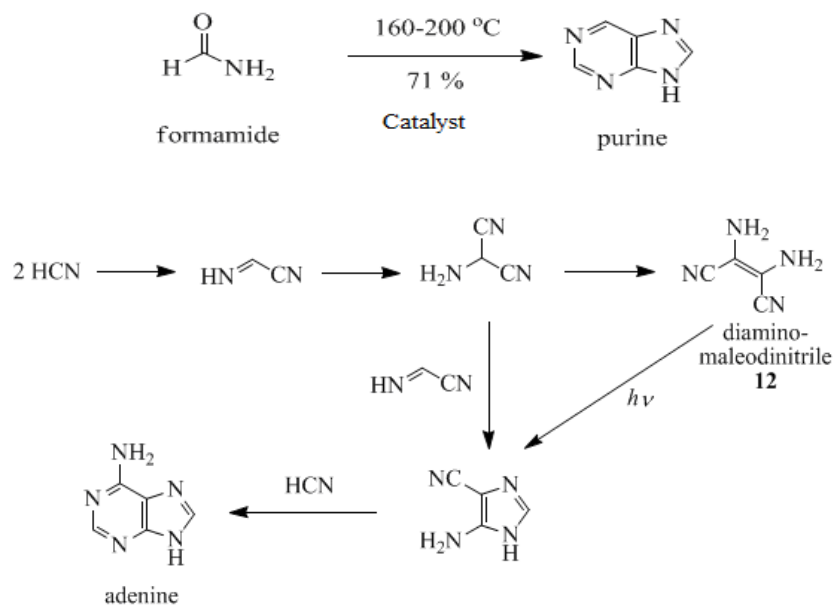


Figura 1.32 Alcuni processi di produzione chimica dell'adenina

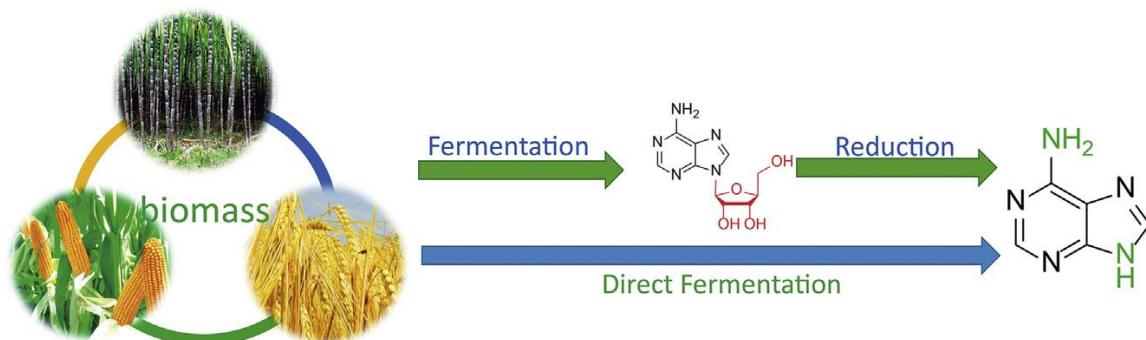
Il *Bacillus subtilis* è uno dei candidati per la produzione industriale di adenosina; esso è anche conosciuto per essere un produttore sicuro e stabile di inosina, guanosina e altri preziosi enzimi coinvolti in processi commerciali[109]. Gli attuali ceppi produttori di adenosina utilizzati nell'industria biotecnologica sono stati principalmente ottenuti per mutagenesi casuale, indotta attraverso radiazioni ultraviolette, trattamento con dietil solfato, o con ioni a bassa energia. Tuttavia, questi metodi convenzionali, fanno affidamento sulla chance di trovare i mutanti desiderati tra le colonie risultanti che però, inevitabilmente accumulano numerose modifiche non identificabili e indesiderate. Inoltre, possono verificarsi cambiamenti indesiderati nella fisiologia e ritardi nella crescita. Quindi, per poter incrementare la produzione di adenosina, bisogna adottare delle apposite strategie basate ad esempio sull'analisi trascrizionale di geni chiave coinvolti nella sintesi dell'adenosina o sull'analisi del pool di metaboliti, in modo da identificare i principali ostacoli metabolici alla produzione di adenosina[110].

La concentrazione di adenosina prodotta attraverso questi processi, viene generalmente misurata attraverso la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC), che è in grado di quantificare tracce di adenosina in modo accurato ma

richiede pretrattamenti per rimuovere le proteine e altre molecole prima dell'analisi. Quindi, sono necessari strumenti costosi e voluminosi e i campioni dovrebbero essere misurati uno dopo l'altro.

Un metodo di screening accurato e rapido dopo la mutagenesi cellulare, sembrerebbe essere quello basato sull'analisi enzimatica[109], perché può analizzare molteplici campioni simultaneamente senza alcuno strumento specializzato, ingombrante o costoso. A tal proposito, in letteratura sono riportati diversi lavori basati sul dosaggio enzimatico con adenosina deaminasi, per determinare l'adenosina nel brodo di produzione del *Bacillus subtilis* e migliorare l'efficienza dello screening di ceppi ad alto rendimento produttori di questa sostanza.

L'adenina può essere prodotta dall' adenosina oltre che per via chimica mediante riduzione, anche attraverso batteri(Figura 1.33), con rese fino a 2,88 g/L [102]. Questa attività è stata rilevata ad esempio, in un elevato numero di *Mycoplasmatales*, cresciuti in brodi o in colture cellulari.



1.33 Preparazione di adenina bio-based via processo fermentativo diretto e indiretto

L'enzima responsabile di tale trasformazione è l'adenosina fosforilasi. Questo enzima è in grado di catalizzare sia la formazione di adenosina da adenina e ribosio 1-fosfato, sia la reazione inversa, cioè la formazione di adenina da adenosina. L'adenosina fosforilasi è apparentemente comune ai *Mycoplasmatales* ma non è universale, pertanto, gli organismi appartenenti a tale ordine possono essere classificati in tre gruppi(Tabella 1.3)[110], in base al loro uso di adenosina come substrato.

Tabella 1.3 Reazione dei *Mycoplasmatales* con l'adenosina

<b><i>Mycoplasmatales</i> (species)</b>	<b>Adenosine converted to</b>
<i>Acholeplasma laidlawii</i>	Adenine
<i>Spiroplasma citri</i>	
<i>Mycoplasma arginini</i>	
<i>M. hominis</i>	
<i>M. salivarum</i>	
<i>M. orale</i>	
<i>M. buccale</i>	
<i>M. faucium</i>	
<i>M. fermentans</i>	
<i>M. hyorhinis</i>	
<i>M. gallisepticum</i>	
<i>M. agalactiae</i> var. <i>bovis</i>	
<i>M. sp</i>	
<i>M. lipophilium</i>	
<i>M. pneumoniae</i>	None
<i>M. sp.</i>	

Dalla questa tabella, si può constatare che solo tredici tipi di *Mycoplasma* tra cui *Acholeplasma* e *Spiroplasma*, esibiscono l'attività dell'adenosina fosforilasi. *M. lipophilium* differisce dagli altri micoplasmi e possiede l'abilità di convertire l'adenosina in adenina per deamminazione, e infine *M. pneumoniae* e *M. sp* mostrano nessuna reazione con l'adenosina.

L'attività di questi batteri è di fondamentale importanza perché le cellule dei mammiferi hanno gli enzimi per convertire l'adenosina in inosina per deamminazione e inosina a ipoxantina per fosforilasi, ma non possiedono gli enzimi necessari per formare la base libera, l'adenina, da adenosina.

## 2. Scopo della tesi

Una resina *bio-based*, è una resina polimerica che è composta parzialmente o totalmente da molecole di origine naturale o sintetica, che derivano da fonti rinnovabili alternative a quelle petrolchimiche e fossili. I prodotti derivanti dalle molteplici risorse naturali, o generati da scarti provenienti da attività umane, sottoposti ad eventuali modifiche chimiche o biochimiche dei gruppi funzionali di partenza, costituiscono infatti un ottimo punto di partenza per la produzione di resine da fonti rinnovabili.

Le resine principalmente utilizzate nell'industria, sono quelle di tipo epossidico; le più diffuse sono quelle a base di diglicidil etere del bisfenolo A; la reticolazione di tali resine, è promossa da agenti reticolanti o indurenti, che reagiscono aprendo gli anelli epossidici presenti nei precursori polimerici, e costituiscono parte del network tridimensionale di questa. Le proprietà finali del materiale, nonché le condizioni operative del suo processo di cura sono fortemente influenzate dalla natura chimica dell'indurente, dalla sua struttura e dal numero di gruppi funzionali che esso possiede. Industrialmente, la classe di agenti reticolanti più utilizzata è quella delle diammine che possono essere di tipo alifatico o aromatico.

Sfortunatamente, le resine epossidiche sono sintetizzate a partire da reagenti tossici sia per l'ambiente che per l'uomo; il DGEBA è una sostanza in grado di alterare il sistema immunitario [33] e di influire negativamente sul sistema nervoso [36], mentre l'epicloridrina è notoriamente una sostanza cancerogena [42]. Inoltre, anche gli indurenti adoperati, quali le ammine aromatiche, sono solitamente cancerogeni e fortemente inquinanti [45]. Preso atto dell'influenza negativa che hanno tali composti, è necessario investire su una ricerca che punti alla sostituzione di queste sostanze. Ad oggi, esistono solo poche soluzioni commerciali basate su materiali atossici da fonte rinnovabile, ed inoltre del formulato sono una frazione spesso risponde a questi parametri. Il pensiero alla base di questo progetto è la possibilità di produrre resine epossidiche da fonte rinnovabile usando reagenti meno tossici o del tutto atossici. In particolare, l'obiettivo di questo lavoro di tesi, riguarda l'utilizzo di indurenti amminici atossici e derivanti da fonte rinnovabile da utilizzare per la formulazione, e produzione di resine epossidiche. Sebbene infatti sia emersa fortemente l'esigenza di rivolgersi verso fonti rinnovabili, la ricerca industriale ha recepito questa necessità



rivolgendosi soprattutto allo studio di sistemi prepolimerici epossidici, probabilmente perché questi rappresentano, gravimetricamente, la frazione preponderante della formulazione. Meno enfasi è invece rivolta allo studio di nuovi sistemi indurenti, che sono però componenti chiave, non solo per il miglioramento della qualità ambientale delle resine, ma soprattutto sono un fattore indispensabile per un processo efficiente di reticolazione che porti ad una resina con buone proprietà termo-meccaniche.

Per essere utilizzabili a livello industriale e rimpiazzare indurenti tossici e non *bio-based*, le nuove formulazioni prodotte devono dunque offrire le stesse proprietà e versatilità dei materiali convenzionali. In letteratura [102], si trovano studi eseguiti su lisina e il triptofano utilizzati come indurenti amminici per resine epossidiche in quanto non tossici ed ambientalmente compatibili. Da risultati ottenuti, si osserva che resine epossidiche a base di DGEBA e reticolate con lisina esibiscono  $T_g$  e temperatura di degradazione significativamente inferiori rispetto a quelle reticolate con triptofano, in quanto con quest'ultimo si è in presenza di un sistema parzialmente eterociclico, e quindi intrinsecamente più rigido. Polimeri costituiti quasi interamente da sistemi aromatici, hanno infatti ricevuto molta attenzione negli ultimi tempi per via delle loro proprietà uniche come stabilità termica, proprietà meccaniche e resistenza chimica superiori. Un tentativo di approccio per ottenere tali proprietà combinate in un unico prodotto, potrebbe essere l'introduzione di molecole totalmente eterocicliche aventi dei gruppi funzionali amminici. Prendendo come base gli aminoacidi sopracitati, si può giungere a risultati analoghi e addirittura più soddisfacenti, prendendo in considerazione anche altri sistemi eterociclici azotati, ma privi di catene alifatiche laterali, come le purine (basi azotate come ad esempio l'**adenina**; conosciuta per essere un importante tassello del DNA) (Figura 1.33).

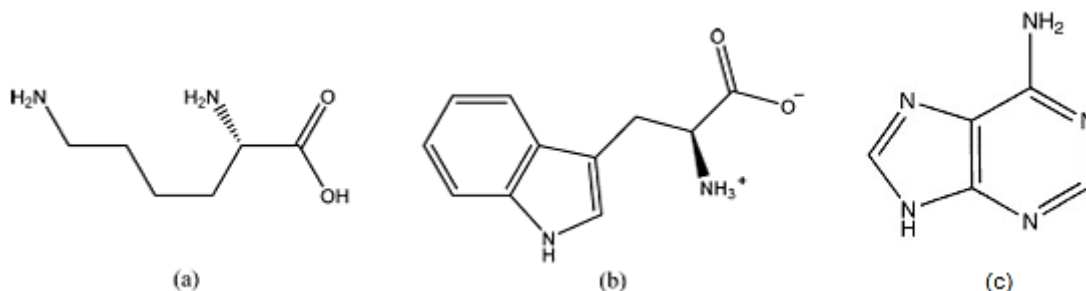


Figura 1.27 Struttura chimica di lisina (a), triptofano (b) e adenina (c)

Questa molecola ha ottenuto molte attenzioni per la sua bio-attività e biocompatibilità unica. Per via della particolare struttura aromatica eterociclica, l'adenina ha attratto molti ricercatori a studiarne le applicazioni in materiali funzionali. Infatti, grazie alla sua struttura eterociclica stabile, alla presenza sia di donatori di protoni (-NH-, =CH-), che di proton-accettori (=N-, C=O) e alla possibilità di formare legami a idrogeno, l'adenina rappresenta un potenziale punto di partenza per il design di polimeri ad elevate prestazioni, da fonte rinnovabile, in quanto questa è prodotta soprattutto per via fermentativa diretta, o indiretta attraverso la riduzione chimica dell'adenosina e suoi derivati.

In questo lavoro di tesi, quindi, si è partiti dal sistema precursore epossidico più semplice, ovvero una formulazione di resina epossidica a base di diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) ed è stato studiato il comportamento dell'adenina utilizzata come indurente. Questo sistema è in grado di fornire indicazioni preliminari circa il comportamento e la stechiometria della reazione di reticolazione; il sistema però è estremamente rigido e fragile se ben reticolato e non trova quindi applicazioni reali. Successivamente, quindi, è stato modificato il sistema precursore epossidico, passando dalla singola molecola di DGEBA ad una formulazione commerciale composta da prepolimeri epossidici a diverse lunghezze di catena utilizzabile in processi di infusione, e mantenendo invece invariato l'utilizzo l'adenina come reticolante.

In questo contesto, il lavoro di Tesi ha previsto una prima indagine esplorativa condotta osservando il comportamento di vari formulati DGEBA-adenina in piccole quantità, per avere delle informazioni preventive, finalizzate alla modifica delle formulazioni d'interesse. Sono state eseguite analisi DSC in modalità dinamica (in rampa di temperatura), per stimare il calore totale di reazione e come differenti quantità di indurente influenzassero la cinetica di reazione. Le formulazioni che in questa modalità hanno mostrato le prestazioni migliori, sono state successivamente studiate mediante analisi DSC in modalità isoterma, a temperature simili a quelle utilizzate in comuni processi di cura industriale. In questo modo è stato possibile ottenere informazioni sulla velocità di reticolazione della resina e sul tempo impiegato per completare la reazione di reticolazione. Infine, per avere un reale riscontro con quelli che sono i processi oggi utilizzati nell'industria, si è proceduto con le simulazioni dei processi di cura su quantitativi di resina più rilevanti in muffola. Le resine così prodotte, sono state

caratterizzate, studiandone le proprietà viscoelastiche, mediante analisi dinamico-meccanica.

Una volta terminato lo studio sul sistema con DGEBA, lo stesso tipo di analisi è stato eseguito su formulati contenenti come precursore epossidico una resina commerciale da infusione. Anche in questo caso sono state eseguite analisi DSC dinamiche e isoterme e una caratterizzazione delle proprietà meccaniche dei formulati mediante analisi dinamico-meccanica.

I risultati ottenuti dalle analisi sui due sistemi di resina epossidica, hanno permesso di ottenere importanti informazioni su una nuova classe di indurenti amminici da fonte rinnovabile. Questo lavoro si prefigura quindi come una base per lo sviluppo di nuovi materiali, ottenuti completamente utilizzando risorse naturali e rinnovabili, dalle prestazioni comparabili a quelli realizzati con materie prime tradizionali.

### 3. Risultati e discussioni

#### 3.1 Studio del comportamento del sistema DGEBA-adenina

Le resine principalmente utilizzate nell'industria, sono quelle di tipo epossidico, la cui reticolazione è promossa soprattutto da indurenti di tipo amminico. Tali reagenti, hanno notevoli impatti negativi sia sulla salute umana che sull'ambiente. Il pensiero alla base di questo progetto è la possibilità di produrre resine epossidiche da fonte rinnovabile usando reagenti meno tossici o del tutto atossici. In particolare, l'obiettivo di questo lavoro, riguarda lo studio di nuovi sistemi indurenti amminici, componenti chiave sia per il ridurre l'impatto ambientale dei prodotti a base di resine epossidiche, sia per ottenere un processo efficiente di reticolazione che porti alla produzione di una resina con buone proprietà termo-meccaniche. In questo contesto, il presente lavoro di tesi è rivolto all'utilizzo di indurenti amminici atossici e derivanti da fonte rinnovabile da utilizzare per la formulazione, e produzione di resine epossidiche. A tale scopo, si è partiti dallo studio del sistema precursore epossidico più semplice, ovvero una formulazione di resina epossidica a base di diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) ed è stato testato in via preliminare il comportamento di vari composti amminici da fonte rinnovabile come indurenti. In particolare, sono stati eseguiti test su varie xantine metilate, come teobromina e teofillina, melammina e basi puriniche come la citosina, guanina e adenina. I risultati migliori in termini di comportamento dell'indurente con la resina, stechiometria della reazione, condizioni di utilizzo e tempi necessari a un completo crosslinking del sistema sono stati ottenuti per il sistema adenina-DGEBA. Sempre in via preliminare sono stati studiati vari rapporti tra DGEBA-adenina e i migliori risultati sono stati ottenuti con percentuali di adenina comprese tra il 3 e il 7% in massa riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Formulati di resina per il sistema DGEBA-adenina

<b>Campione</b>	<b>DGEBA (wt/wt%)</b>	<b>Adenina (wt/wt%)</b>	<b>DGEBA (mol)</b>	<b>Adenine (mol)</b>	<b>Rapporto mol</b>
<b>DA1</b>	96,5	3,5	0,01469	0,00136	10,800
<b>DA2</b>	95,3	4,7	0,01469	0,00181	8,110
<b>DA3</b>	93,2	6,8	0,01469	0,00271	5,420

### 3.1.1 TGA di adenina, DGEBA e formulati DA1, DA2 e DA3

Prima di procedere con la preparazione delle formulazioni contenenti resina e indurente, è stato condotto uno screening preliminare sulla stabilità termica di adenina e DGEBA e il possibile rilascio di composti volatili. A tale scopo, è stata condotta in primo luogo un'analisi termogravimetrica (TGA), su questi due composti (Figura 3.1- 3.2). Il programma utilizzato per effettuare le analisi TGA prevede un riscaldamento in atmosfera di inerte (azoto) alla velocità di 10°C/min fino a 600°C, un passaggio in atmosfera ossidante (aria) e uno step isoterma di 20 minuti necessario a eliminare eventuali residui carboniosi.

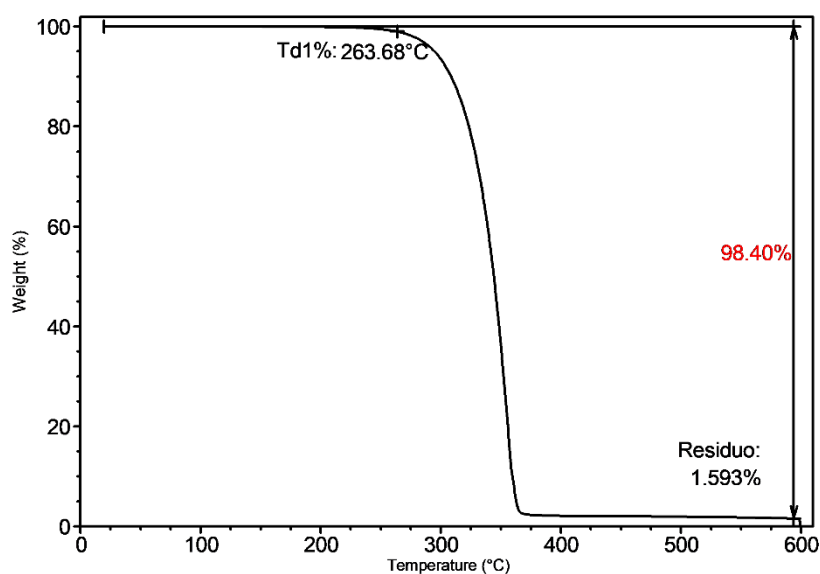


Figura 3.1 Analisi TGA dell'adenina (in rosso sono indicate le perdite di peso)

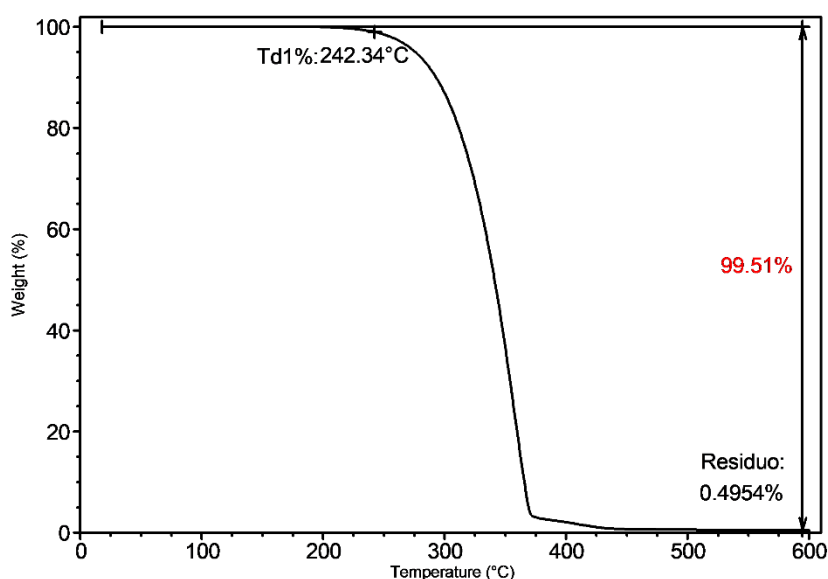


Figura 3.2 Analisi TGA del DGEBA (in rosso sono indicate le perdite di peso)

Dai grafici riportati sopra è possibile osservare, che l'adenina e il DGEBA presentano una singola perdita di peso associabile alla loro degradazione, rispettivamente a 264°C e 242°C; nello specifico, il valore  $T_{d1\%}$  (indica la temperatura alla quale si verifica la perdita dell'1% della massa iniziale del campione in seguito a degradazione). Entrambi i campioni non presentano altre perdite fino a 600°C prima del passaggio in atmosfera ossidante e si osservano residui prossimi all'1% per l'adenina e il DGEBA. Entrambi i campioni degradano poi completamente durante lo step isoterma in aria. Questi due andamenti dimostrano che sia il precursore epossidico che l'indurente sono stabili fino a massimo 260°C.

Terminato lo studio del precursore epossidico e dell'indurente, si è proceduto con l'analisi dei formulati DA1, DA2 e DA3. Questi, sono stati analizzati tramite TGA, con lo stesso metodo applicato per l'adenina e il DGEBA, per valutarne la stabilità termica a seguito della miscelazione e le rispettive curve sono poste a confronto in Figura 3.3.

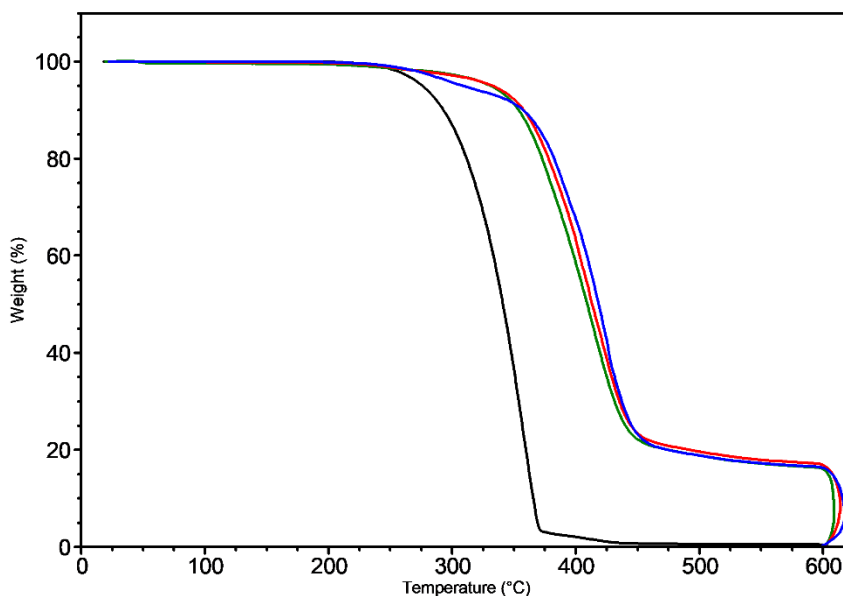


Figura 3.3 Analisi TGA di confronto tra DGEBA (---) e formulati DA1(---), DA2 (---) e DA3(---)

Tabella 3.2 Risultati analisi TGA di DGEBA e formulati DA1, DA2 e DA3

<b>Campione</b>	<b>Perdita atmosfera inerte (wt/wt %)</b>	<b>Onset (°C)</b>	<b>Residuo (wt/wt %)</b>
<b>DGEBA</b>	99	253	1
<b>DA1</b>	84	357	16
<b>DA2</b>	83	356	16
<b>DA3</b>	84	351	16

Dal grafico e dai dati riportati in Tabella 3.2, è possibile constatare che tutti e tre i campioni (DA1 in blu, DA2 in rosso e DA3 in verde), presentano una singola perdita di peso nello step di riscaldamento con residui simili tra loro intorno al 16%, che vengono completamente degradati nello step isoterma in aria (atmosfera ossidante) a 600°C. Si osserva, per tutti i campioni, un incremento nella temperatura di degradazione di circa 60-70°C verso temperature superiori rispetto al DGEBA puro. Questo incremento di stabilità termica è ascrivibile al fatto che il DGEBA, in seguito alla reazione con l'adenina durante la fase di riscaldamento nel corso della misura stessa, ha formato un sistema reticolato che garantisce al sistema polimerico una maggiore stabilità termica. In seguito ai risultati ottenuti da queste analisi, si è scelto di eseguire le analisi in calorimetria differenziale a scansione (DSC), utilizzando come temperatura massima 280°C, al fine di evitare fenomeni degradativi del sistema all'interno dello strumento.

### **3.1.2 Analisi DSC dinamiche sulle formulazioni DA1, DA2 e DA3**

La caratterizzazione termica dei formulati DA1, DA2 e DA3 è stata eseguita mediante analisi DSC in modalità di riscaldamento a velocità controllata e costante (a seguire definite "dinamiche"), effettuando prove con velocità di riscaldamento a 1°C/min (a cui ci si riferirà di seguito come R1), seguite da un riscaldamento in seconda scansione a 20°C/min per verificare la  $T_g$  ottenuta durante il primo scan e la presenza di un'eventuale reticolazione residua, osservabile come segnale esotermico presente a temperature maggiori della  $T_g$  ottenuta[111] [1].

La temperatura massima impostata in tali prove è stata 280°C, temperatura alla quale una preventiva analisi TGA ha dimostrato che non avvenissero fenomeni degradativi. I risultati del primo e del secondo scan di riscaldamento sono riportati in Figura 3.5 A e B e in Tabella 3.3.

Analizzando il primo riscaldamento (Figura 3.5 A) si osserva in tutti e tre i campioni un flesso a circa -20°C associabile alla  $T_g$  del sistema precursore epossidico-indurente non reticolato. In tutti i formulati è presente un evento esotermico, dovuto alla reazione di reticolazione tra i componenti della miscela. Tale evento, è caratterizzato dalla presenza di picchi multipli di diversa forma e intensità, in funzione della quantità di adenina aggiunta, ed è possibile osservare uno spostamento verso valori di temperatura più bassi, in funzione di una maggior percentuale di indurente aggiunto. La transizione esoterma, relativa al formulato

DA3, è caratterizzata dalla presenza di una spalla iniziale seguita da due picchi di diversa intensità; tale fenomeno è possibilmente ascrivibile alla presenza di più reazioni consecutive, con energia di attivazione crescente; in letteratura è riportato uno studio sulla reazione dell'adenina con l'etilene ossido [112] secondo lo schema mostrato in Figura 3.4:

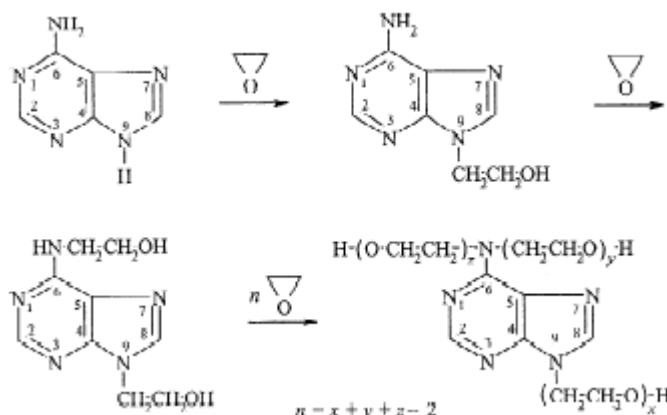


Figura 3.4 Schema di reazione dell'adenina con l'etilene ossido

Sulla base di questo schema, è stato possibile ipotizzare un meccanismo di reazione analogo dell'adenina con altri composti aventi gruppi funzionali di tipo epossidico come il DGEBA. Nello specifico, analizzando i termogrammi in Figura 3.5 per il formulato DA3, si potrebbe attribuire il primo picco esotermico, alla reazione di apertura dell'eossido ad opera dei due gruppi amminici presenti sull'adenina, mentre il secondo potrebbe dipendere dalla reazione auto-catalitica della resina ad opera dei gruppi idrossili creatisi in seguito ai primi due step, che sono noti contribuire all'attivazione della reazione dell'anello epossidico[113]. Il formulato DA2 invece, mostra un picco iniziale e una spalla, possibilmente dovuti alla reazione dell'indurente con i gruppi epossidici del DGEBA, seguiti da un picco ad intensità maggiore rispetto al primo, ascrivibile alla reazione auto-catalitica dei gruppi ossidrilici formatisi in precedenza. Infine, per il formulato DA1, si osservano un primo picco esotermico, a bassa intensità, che in analogia alle precedenti attribuzioni potrebbe essere ascrivito alla reazione tra adenina e DGEBA, seguito poi, da un picco singolo dovuto alla reazione auto-catalitica degli ossidrilici, di intensità maggiore del primo e allargato, in quanto è presente una minor quantità di indurente. Una minore quantità di indurente infatti comporta una minore formazione di gruppi idrossilici dovuti all'apertura degli epossidi: ciò ha come effetto sia una bassa intensità del primo picco di reazione rispetto al secondo sia,



avendo meno gruppi idrossilici a disposizione per la reazione autocatalitica, tempi di reazione più lunghi e a temperature più alte.

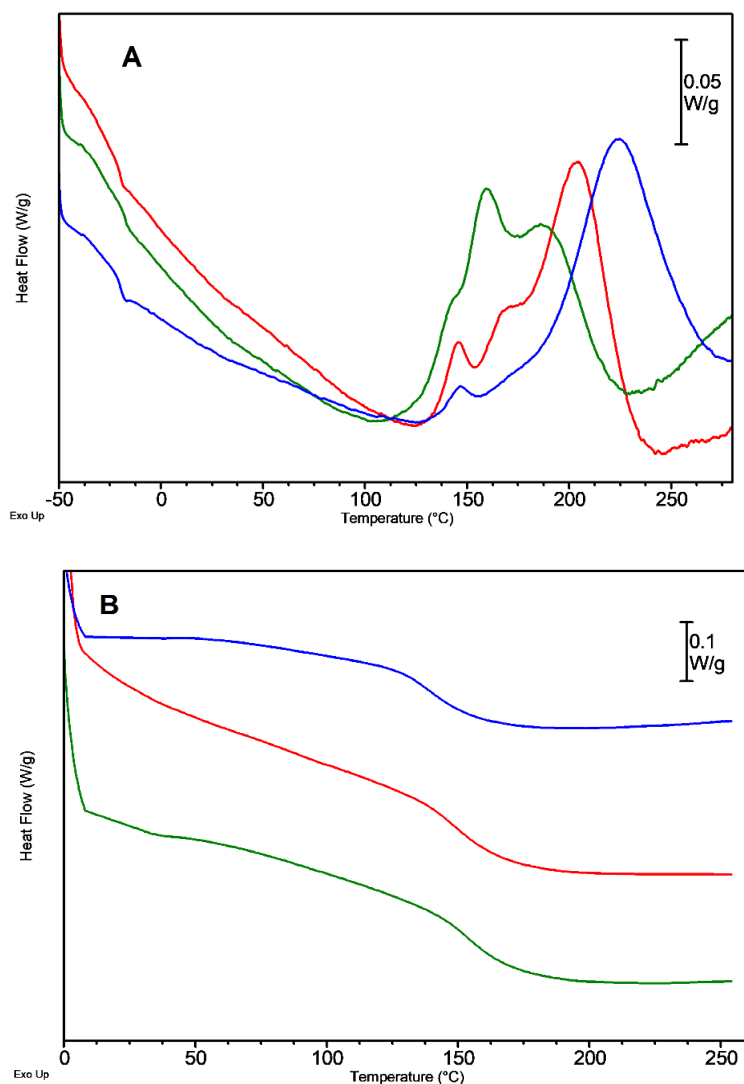


Figura 3.5 Analisi DSC dinamica R1 dei formulati DA1(---), DA2 (---) e DA3(---) in primo scan (A) e in secondo scan (B)

Tabella 3.3 Risultati ottenuti in seguito alle analisi DSC delle formulazioni DA1, DA2 e DA3 in modalità dinamica R1

<b>Campione</b>	<b><math>\Delta H</math> (J/g)</b>	<b><math>T_{vmax}</math>(°C)</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
<b>DA1</b>	362	225	137
<b>DA2</b>	402	204	152
<b>DA3</b>	422	159	158

I valori relativi all'entalpia di reticolazione totale per i formulati DA1, DA2 e DA3 (Tabella 3.3), mostrano un trend crescente all'aumentare della quantità di adenina presente e allo stesso modo in seconda scansione si nota uno spostamento delle  $T_g$  verso valori maggiori, con un andamento crescente rispettivamente per i

formulati DA1, DA2 e DA3. L'incremento di  $T_g$  e di calore di reazione è dato dall'entità della reticolazione nel sistema, in quanto una maggior quantità di indurente comporta un numero più elevato di gruppi amminici reattivi in grado di aprire gli anelli epossidici del DGEBA e ciò si traduce in un calore sviluppato maggiore, un numero di punti di reticolazione del sistema più elevato, a cui corrisponderà un più elevato valore di  $T_g$  e una rigidità intrinseca del materiale superiore.

### **3.1.3 Analisi DSC isoterme sulle formulazioni DA1, DA2 e DA3**

In base ai risultati ottenuti dalle analisi DSC in modalità dinamica, è stato possibile definire un range di temperature all'interno del quale effettuare le analisi DSC isoterme per i campioni DA1, DA2 e DA3. In particolare, prendendo come riferimento la temperatura a cui si posiziona il picco esotermico nelle analisi dinamiche (che rappresenta la maggiore evoluzione di calore, quindi la massima velocità di reazione) del formulato DA2, a metà tra le altre due formulazioni per la quantità di indurente, le formulazioni sono state sottoposte ad analisi DSC isoterme alle temperature di 160, 180 e 200°C. Questo tipo di analisi è stata eseguita così da individuare i calori di reazione, i tempi di massima velocità di reticolazione e il tempo necessario a ottenere una reticolazione completa della resina, parametri necessari per la simulazione del processo di cura industriale dei formulati in muffola. Nel metodo di analisi eseguito, dopo esser terminata la fase di riscaldamento isoterma, il campione è stato sottoposto a un raffreddamento veloce e in seguito è stato riscaldato 20°C/min da 0 a 260°C per poter determinare la  $T_g$  della resina raggiunta dopo lo step isoterma, e individuare se fosse presente una eventuale reticolazione residua. I risultati di tali prove sono riportati in Tabella 3.4 e nelle Figure 3.6.

Come evidenziato in Figura 3.6 (A, B e C), all'aumentare della temperatura di isoterma si ha uno spostamento verso tempi più brevi sia del picco associabile alla reticolazione, che diviene sempre più alto e stretto, sia del tempo necessario al segnale a tornare alla linea di base, fenomeno a cui corrisponde la conclusione del processo di reticolazione. Entrambi questi eventi sono causati dalle diverse temperature a cui sono stati eseguiti i processi isotermi, infatti più le temperature aumentano più i gruppi funzionali dell'indurente reagiscono sempre più velocemente con il DGEBA (come anche suggerito dal profilo della DSC dinamica

in Figura 3.5 A. Il massimo del picco esotermico, indica il tempo necessario a raggiungere la massima velocità di reazione, sotto l'assunzione che il calore liberato dalla reazione dipenda solo dalla reazione di apertura dei singoli anelli epossidici della resina che reagisce durante la reticolazione. Inoltre, si può osservare che il  $\Delta H$  di reazione diminuisce sia al diminuire della temperatura di isoterma utilizzata, sia al diminuire della concentrazione di indurente presente nella resina. Questo è causato, come già spiegato in precedenza, dalla dipendenza dell'energia di attivazione e della velocità della cinetica di reticolazione dalla quantità di gruppi che posso reagire e dalla temperatura di processo.

Tabella 3.4: Risultati ottenuti in seguito alle analisi DSC delle formulazioni DA1, DA2 e DA3 a in modalità isoterma a 160-180-200°C

<b>Campione</b>	<b>T iso (°C)</b>	<b>Tempo picco (min)</b>	<b>Tempo tot (min)</b>	<b><math>\Delta H</math> (J/g)</b>	<b>T<sub>g</sub>(°C)</b>
<b>DA1</b>	160	4,99	84	65	11
<b>DA2</b>	160	4,61	68	90	51
<b>DA3</b>	160	3,53	159	375	182
<b>DA1</b>	180	2,16	180	199	117
<b>DA2</b>	180	1,55	137	357	173
<b>DA3</b>	180	1,39	128	495	198
<b>DA1</b>	200	0,70	151	442	153
<b>DA2</b>	200	0,70	117	474	166
<b>DA3</b>	200	0,68	120	562	170

Osservando i risultati a 160°C per i formulati DA1, DA2 e DA3 (vedi Tabella 3.4), si osservano entalpie di reazione aventi un andamento decrescente in funzione di una minor quantità di indurente presente in grado di reagire. Nello specifico, i formulati di resina DA1 e DA2, mostrano un'entalpia di reazione molto bassa, rispetto a quella del formulato DA3; questo comportamento è ascrivibile al fatto che i due formulati, avendo una concentrazione di indurente inferiore rispetto al campione DA3, necessitano di una temperatura maggiore, affinché possa avvenire la reticolazione del sistema. Quanto appena detto, si riflette anche sullo spostamento verso tempi più lunghi del picco associabile alla massima velocità di reticolazione.

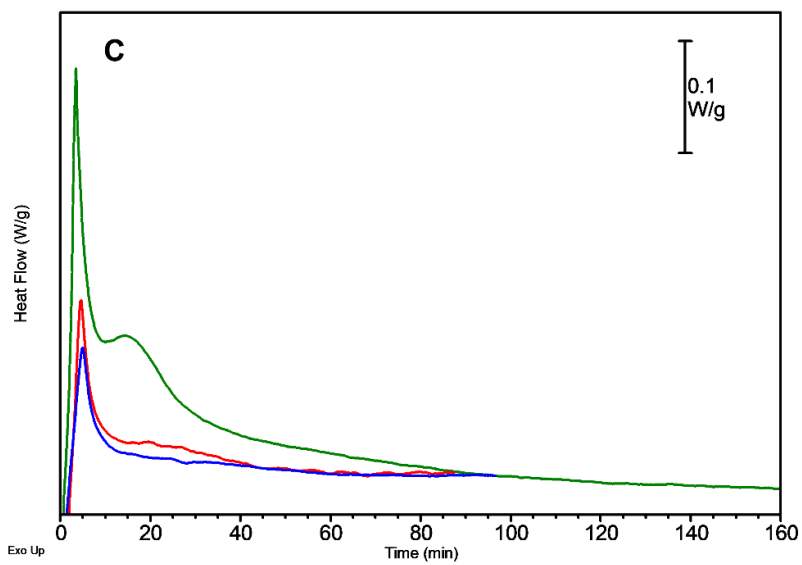
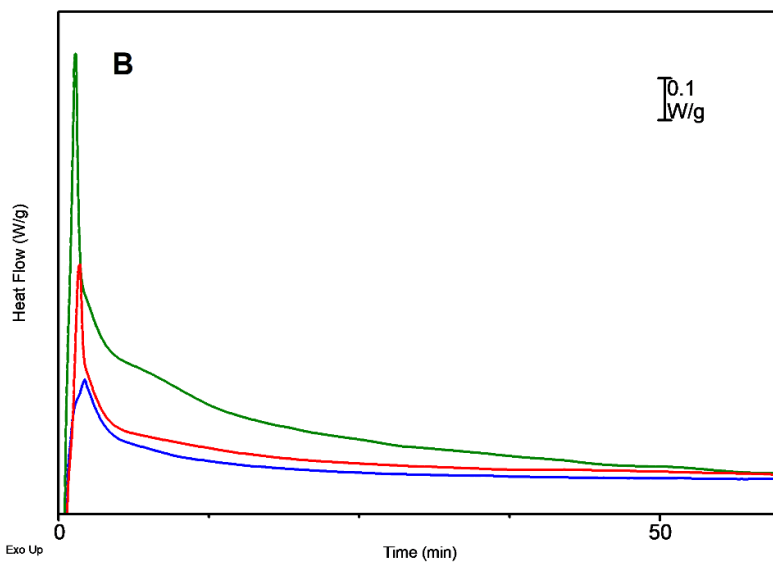
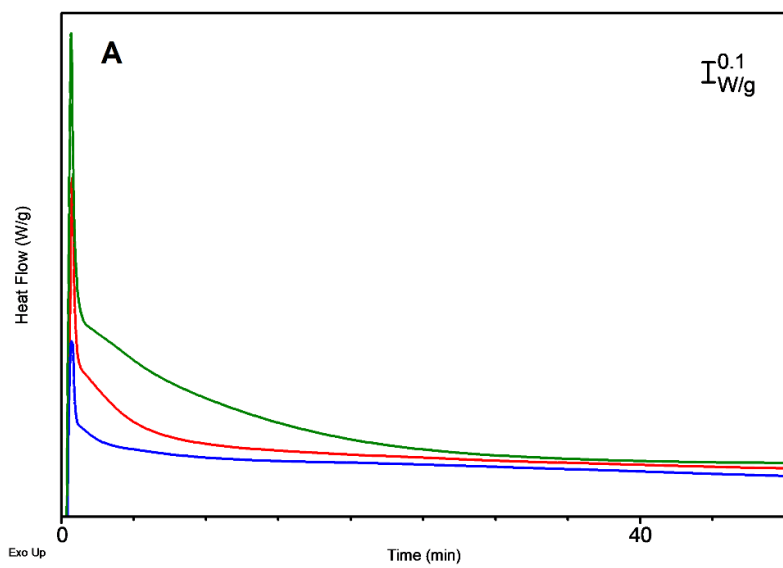


Figura 3.6 Analisi DSC in modalità isoterma dei formulati DA1(---), DA2(-.-) e DA3(-.-) a 200°C (A), 180°C (B) e 160°C (C)

Va evidenziato, che i formulati DA1 e DA2 mostrano tempi associabili al picco di reticolazione simili, perché da quanto si evince dai rispettivi calori di reazione, dalle  $T_g$  e la presenza di reticolazione residua in secondo scan, questi due formulati mostrano una minima reticolazione a 160°C, in quanto hanno concentrazioni troppo basse di indurente, per poter reagire a tale temperatura. Per quanto riguarda il tempo totale di reazione si osserva che il campione DA3 è l'unico che, essendo in grado di reagire, mostra un valore più elevato, a differenza dei formulati DA1 e DA2, che non trovandosi in condizioni idonee tali da poter reagire in quantità apprezzabile, mostrano un segnale che ritorna alla linea di base in tempi molto più brevi.

A 180°C i formulati DA1, DA2 e DA3 mostrano, come nei casi precedenti, entalpie di reazione con un andamento crescente in funzione di una maggior quantità di indurente presente in grado di reagire. Per quanto riguarda i tempi di reazione si osserva un aumento sia del tempo necessario ad arrivare alla massima velocità di reticolazione, che del tempo necessario a ritornare alla linea di base quando meno indurente è aggiunto al sistema. In questo caso si osserva una reticolazione completa per i formulati DA2 e DA3 mentre il calore di reazione, la  $T_g$  e la presenza di reticolazione residua in secondo scan dimostrano che il campione DA1 non è ancora completamente curato nelle condizioni di analisi.

Infine, a 200°C i formulati, mostrano sia in termini di entalpie di reazione che di  $T_g$  una reticolazione completa per tutti e tre i campioni. Anche in questo caso si osserva una dipendenza del calore di reazione,  $T_g$  e tempi totali di reazione alla quantità di adenina presente nel formulato.

È interessante notare, guardando i dati ottenuti nel loro insieme, le  $T_g$  ottenute per i vari campioni. In seconda scansione (vedi Tabella 3.4) a 160°C i formulati mostrano  $T_g$  con un andamento in linea rispetto a quanto atteso sulla base dei valori dell'entalpia di reticolazione. Il formulato DA3 essendo in sostanza l'unico a dare reazione in queste condizioni, ha  $T_g$  con valori superiori rispetto a quanto ottenuto se confrontato agli altri due formulati, che al contrario mostrano valori di  $T_g$  molto bassi, indice di una reticolazione del sistema che non è avanzata significativamente.

A 180° e 200°C i formulati DA1, DA2 e DA3, mostrano  $T_g$  del tutto in linea con le entalpie di reticolazione; tuttavia, osservando l'andamento della  $T_g$  per i formulati di resina DA2 e DA3, si osserva che questa da 180 a 200°C subisce un

decremento. Una spiegazione plausibile per tale fenomeno, potrebbe essere che a temperature così elevate, e per campioni contenenti una maggiore quantità di adenina, è possibile che avvengano reazioni parassite o secondarie, che hanno energia di attivazione più alta rispetto a quella della reazione principale, come ad esempio l'apertura del ciclo aromatico dovuto alla presenza di adenina libera, che potrebbe portare a una perdita di rigidità e quindi ad un abbassamento di  $T_g$  del sistema. Questo fenomeno infatti, non è riscontrato nel formulato DA1, le cui  $T_g$  sono crescenti all'aumentare della temperatura di isoterma utilizzata, in quanto avendo una minor percentuale di adenina presente, anche a temperature elevate non vi è indumento libero tale, da poter comportare reazioni secondarie di alcun tipo.

#### **3.1.4 Simulazione dei processi di cura industriale in muffola e analisi dinamico-meccaniche dei formulati DA1, DA2 e DA3**

Una volta terminata la caratterizzazione termica dei formulati mediante analisi DSC dinamiche e isoterme si è proceduto con la produzione di quantitativi di formulazione più rilevanti per eseguirne la reticolazione in muffola (dai pochi mg necessari per la DSC fino ai g delle prove in muffola). L'obiettivo di tale processo, è quello di ottenere dei campioni di resina reticolata adatti da poter essere utilizzati per un'analisi dinamico-meccanica necessaria per studiare il comportamento viscoelastico del materiale. A tale scopo, è stato indispensabile, per produrre i campioni, utilizzare una quantità di materiale dell'ordine dei grammi e degassare preventivamente la resina per evitare la formazione di bolle durante la cura.

Sulla base dei dati ottenuti in modalità isoterma, le formulazioni DA1, DA2 e DA3 sono state sottoposte ad una simulazione preliminare del processo di cura industriale in muffola applicando tutte le temperature investigate in precedenza e, per determinare le migliori condizioni di reticolazione, i campioni così ottenuti sono stati studiati mediante analisi DSC. È stato però osservato che i campioni trattati a 180 e 200°C presentavano bolle in tutto il provino e quelli a 200°C anche una parziale degradazione del materiale. Per questo motivo alla fine è stata scelta come temperatura di cura 160°C, anziché 180 o 200°C, nonostante le isoterme effettuate sui campioni a queste temperature, mostrassero  $T_g$  più elevate. La motivazione per cui i campioni trattati a 180 e 200°C sono risultati inutilizzabili dipende da vari fattori; in primo luogo per ragioni di dimensioni e inerzia termica,

in quanto risulta impossibile eseguire dei riscaldamenti in muffola paragonabili a quelli condotti comunemente in una cella DSC. Occorre infatti ricordare, che l'efficienza dello scambio termico e della trasmissione del calore all'interno della fornace DSC per un campione di pochi milligrammi di materiale è molto più elevata di quanto potrà mai avvenire in muffola, in cui il quantitativo di resina è sull'ordine dei grammi. Il controllo esatto della temperatura all'interno della muffola è quindi molto difficile da ottenere, per questo motivo sono stati necessari riscaldamenti particolarmente lenti per raggiungere la temperatura di cura designata. In più va considerato che la reticolazione è una reazione esotermica, nel caso del presente sistema lo è particolarmente, ed è quindi possibile che a 180 e 200°C si siano creati degli *hot-spot* all'interno del materiale. In questi punti è possibile che la temperatura, essendo cresciuta molto rispetto a quella impostata per il processo di cura, abbia portato a una perdita di controllo della reazione di reticolazione con formazione di irregolarità fino ad arrivare a una degradazione localizzata della resina. Il programma di temperatura impostato, ha previsto quindi, un primo riscaldamento da temperatura ambiente fino a 100°C in 2 ore, un altro da 100°C fino a 160°C in 12 ed infine un'isoterma di 3 ore. In queste condizioni, è stato comunque possibile ottenere dei provini reticolati per i tre formulati di resina, idonei per l'analisi DMA.

Poiché la determinazione tramite DSC della  $T_g$  delle resine, presenta spesso transizioni termiche poco marcate, le resine sono state analizzate anche tramite Analisi Dinamico Meccanica (DMA) per poter misurare il valore di questo importante parametro. Le misure dinamico meccaniche permettono di determinare con precisione la  $T_g$  del polimero, e di osservare inoltre eventuali ulteriori transizioni che, dato il basso calore in gioco, non sono rivelabili mediante tecniche come l'analisi calorimetrica. In DMA, si misura quindi la risposta di un materiale, quando esso è sottoposto ad una sollecitazione oscillatoria sinusoidale di tipo meccanico. In queste condizioni un materiale perfettamente elastico risponde a tale stimolo deformandosi perfettamente in fase con il periodo della sollecitazione meccanica applicata. In un materiale viscoelastico invece la deformazione avviene sempre con andamento sinusoidale, ma si presenta con determinato ritardo rispetto alla sollecitazione e con un certo smorzamento. La misura di questo ritardo permette all'analizzatore dinamico-meccanico di interpretare la risposta del materiale ad una sollecitazione oscillatoria in termini di componente elastica

(Conservativa) e viscosa (Dissipativa) del suo comportamento. La prima indica la rigidità del materiale (Modulo Conservativo  $E'$ ), mentre la seconda indica la tendenza del materiale a dissipare energia sotto forma di calore (Modulo Dissipativo  $E''$ ). Sui campioni DA1, DA2 e DA3 ottenuti dal processo di cura in muffola a 160°C, sono state eseguite analisi dinamico-meccaniche in modalità *three point bending (TPB)* in rampa di temperatura 3°C/min da temperatura ambiente fino a 250°C utilizzando le seguenti condizioni di analisi: lunghezza del tratto utile di 20 mm, frequenza di oscillazione 1Hz, ampiezza massima di oscillazione di  $\pm 20 \mu\text{m}$ , forza statica addizionale di 0.001 N e fattore di proporzionalità ( $F_{\text{stat}}/F_{\text{din}}$ ) pari a 1. I risultati di tale analisi sono illustrati in Figura 3.7.

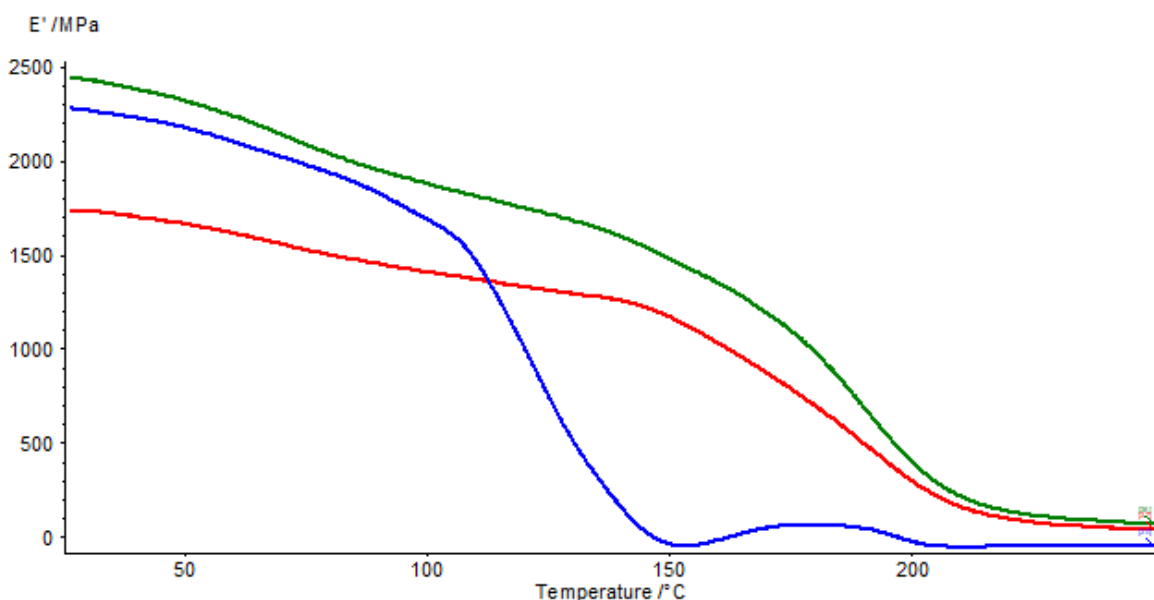


Figura 3.7 Analisi DMA dei campioni DA1(---), DA2 (---) e DA3(---)

Il grafico in Figura 3.7, mostra l'andamento del modulo conservativo  $E'$  dei campioni DA1, DA2 e DA3 in funzione della temperatura. Com'è possibile osservare, in corrispondenza della  $T_g$  del materiale si verifica la caduta del modulo conservativo, che è spostato verso temperature più alte per i sistemi che hanno una maggiore quantità di indurente e che durante il processo di cura hanno subito una maggiore reticolazione. Il campione DA1, mostra dopo i 160 °C un leggero aumento del modulo  $E'$ , ascrivibile alla presenza di una reticolazione residua nel materiale, in quanto essendo il campione con la minore quantità di indurente, la cura a 160°C in muffola non è stata sufficiente per ottenere una reticolazione completa del sistema. I valori di  $T_g$  post cura ottenuti in DMA per i tre campioni,



sono stati confrontati con quelli determinati mediante analisi DSC in modalità dinamica con rampa di 20°C/min da 0 a 260°C. In Tabella 3.5 sono riportate le temperature di onset relative alla caduta del modulo E' per i campioni DA1, DA2 e DA3.

Tabella 3.5 Risultati ottenuti dall'analisi DMA sui campioni DA3, DA2 e DA1

<b>Campioni</b>	<b>Modulo (MPa)</b>	<b>T<sub>g</sub> DMA (°C)</b>	<b>T<sub>g</sub> DSC (°C)</b>
<b>DA1</b>	2300	107	106
<b>DA2</b>	1750	156	154
<b>DA3</b>	2450	165	162

Dai dati si evince, che a differenza di quanto accaduto per campioni di pochi milligrammi analizzati in DSC in modalità isoterma a 160°C, i quali mostravano reticolazione incompleta e valori di T<sub>g</sub> molto bassi, lavorando su un quantitativo di resina superiore è possibile ottenere nelle medesime condizioni di temperatura dei sistemi reticolati con dei buoni valori di T<sub>g</sub>. I dati finora ottenuti dalle diverse tipologie di analisi e dalle simulazioni del processo di cura su scala industriale per il sistema DGEBA-adenina, dimostrano quindi che è possibile ottenere dei sistemi epossidici reticolati con indurenti amminici completamente atossici e da fonte rinnovabile anche per processi di cura effettuati a 160°C e con percentuali in massa di indurente comprese tra il 3 e il 7%, con proprietà meccaniche del tutto paragonabili a quelle di resine epossidiche commerciali derivanti da fonte fossile. I sistemi di resina ottenuti, basati su adenina e DGEBA, in virtù degli ottimi valori di T<sub>g</sub> raggiunti, potrebbero essere il punto di inizio per la progettazione di nuovi interessanti materiali *bio-based* dalle performance elevate anche a temperature particolarmente alte. Queste resine però, hanno una rigidità intrinseca molto elevata dovuta all'alta capacità reticolante del DGEBA con l'adenina, quindi si ottengono dei materiali molto fragili che non possono essere impiegati in applicazioni strutturali. Per tale motivo in seguito ai promettenti risultati ottenuti, si è pensato di studiare un sistema di resina basato su una formulazione epossidica commerciale con un minor numero di gruppi reattivi per unità di massa a disposizione.

### 3.2 Studio del comportamento del sistema Elan-tron® EC 157- adenina

Data l'altissima capacità reticolante delle resine a base di DGEBA, come già detto in precedenza, sono stati ottenuti formulati difficili da controllare termicamente in caso di scale up e molto rigidi e fragili e quindi non applicabili in campo industriale. Per questo motivo al termine dello studio sul possibile utilizzo di adenina come indurente per il sistema a base di DGEBA, questa formulazione, è stata utilizzata come termine di paragone nonché base, per una successiva implementazione del sistema, sostituendo la componente epossidica impiegata. In particolare, è stato deciso di utilizzare come precursore polimerico epossidico la resina commerciale da infusione Elan-tron® EC 157, mantenendo l'adenina come indurente studiato in percentuali comprese tra l'2% e il 5% in massa, come riportato in Tabella 3.6. Tale resina avendo un peso molecolare medio circa doppio rispetto al DGEBA, a parità di peso possiede circa la metà dei gruppi funzionali epossidici rispetto a quest'ultimo. Per questo si avranno minor punti di reticolazione all'interno del materiale e quindi un minor calore di reticolazione e una  $T_g$  inferiore, una cinetica di reazione più lenta e controllabile e una minor rigidità intrinseca del sistema rispetto a quelli a base di DGEBA. D'altro canto, le capacità di rapida reticolazione dimostrate dall'adenina quanto utilizzata come indurente potrebbero essere di particolare utilità in un sistema che, come per l' Elan-tron® EC 157 è utilizzato per processi di infusioni e quindi potenzialmente anche per reticolazioni rapide in pressa a caldo (dove il tempo di reticolazione è il vincolo per l'apertura dello stampo).

Tabella 3.6 Formulati di resine EA1 e EA2

<b>Campione</b>	<b>Elan-tron (wt/wt%)</b>	<b>Adenina (wt/wt%)</b>	<b>Elan-tron (mol)</b>	<b>Adenina (mol)</b>	<b>Rapporto mol</b>
<b>EA1</b>	97,7	2,3	0,0143	0,0018	8,110
<b>EA2</b>	95,5	4,5	0,0143	0,0035	4,055

#### 3.2.1TGA di confronto tra Elan-tron® EC 157 e formulati EA1 e EA2

La viscosità di questa resina commerciale (componente prepolimerico epossidico) da infusione è notevolmente inferiore rispetto a quella del DGEBA, per cui è stato più semplice ottenere un sistema perfettamente omogeneo. Prima di procedere con la preparazione delle formulazioni contenenti resina e indurente, è stato

condotto uno screening preliminare sulla stabilità termica della resina Elan-tron® EC 157 per valutarne il possibile rilascio di composti volatili. A tale scopo, è stata condotta in primo luogo un'analisi termogravimetrica (TGA), su questo composto (Figura 3.6). Il programma utilizzato per effettuare le analisi TGA è lo stesso utilizzato per i campioni DA1, DA2, DA3, DGEBA e adenina e prevede un riscaldamento in atmosfera di inerte alla velocità di 10°C/min fino a 600°C, un passaggio in atmosfera ossidante e uno step isoterma di 20 minuti. Terminato lo studio del prepolimero, si è proceduto con l'analisi dei formulati EA1 e EA2 al fine di valutarne la stabilità termica a seguito della miscelazione. Le rispettive curve sono poste a confronto in Figura 3.8.

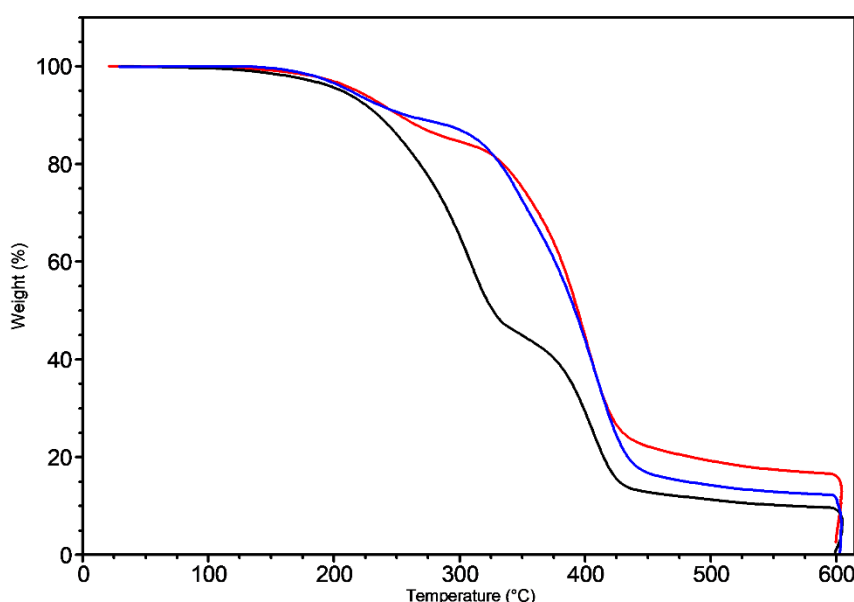


Figura 3.8 Analisi TGA di confronto tra la resina Elan-tron® EC 157(---) e i formulati EA1(---) e EA2(---)

Tabella 3.8 Risultati analisi TGA della resina Elan-tron® EC 157 e dei formulati EA1 e EA2

Campione	I Perdita (wt/wt %)	II Perdita (wt/wt%)	T <sub>d1%</sub> (°C)	T <sub>d1%</sub> (°C)	Residuo (wt/wt %)
<b>Elan-tron® EC 157</b>	59	32	135	371	9

Campione	I Perdita (wt/wt %)	II Perdita (wt/wt%)	I Onset (°C)	II Onset (°C)	III Onset (°C)	Residuo (wt/wt %)
<b>EA1</b>	17	67	178	329	382	16
<b>EA2</b>	13	75	189	321	383	12

Dal grafico riportato sopra e dalla Tabella 3.8 si osserva, che i termogrammi relativi ai formulati EA1 e EA2 (curva rossa e blu rispettivamente) sono spostati verso temperature di degradazione, più elevate rispetto alla resina pura; ciò è ascrivibile al fatto che la formulazione epossidica commerciale Elan-tron® EC 157 in seguito alla reazione con l'adenina, ha formato un sistema reticolato, e quindi più rigido, con un conseguente aumento intrinseco della stabilità termica del materiale.

La curva nera inerente alla resina commerciale Elan-tron® EC 157, mostra a differenza del DGEBA, due perdite di peso anziché una; la prima, associabile probabilmente al rilascio di sostanze volatili (additivi o solventi) a basso peso molecolare presenti, e la seconda relativa alla degradazione vera e propria della resina. Il valore di  $T_{d1\%}$  relativo a tali perdite, è 135 e 371°C rispettivamente, con un residuo a 600°C inferiore al 10%, che viene completamente degradato nello step isoterma in aria (atmosfera ossidante). Il formulato EA1, mostra tre perdite di peso; le prime due con onset posizionato rispettivamente a 178 e 329°C probabilmente riferite al rilascio dei composti a più basso peso molecolare, mentre l'ultima perdita di peso, con onset a 382°C, è ascrivibile alla degradazione della frazione di resina reticolata. Anche il formulato EA2 mostra tre perdite, molto simili al formulato EA1, di cui le prime due con onset posizionato a 189 e 321°C e l'ultima a 383°C. I residui carboniosi presenti nei due formulati sono in entrambi i casi, inferiori al 20% e vengono completamente degradati nello step isoterma in aria a 600°C.

In seguito ai risultati ottenuti da queste prove, si è scelto di compiere le analisi DSC in modalità dinamica ad una temperatura massima di 280°C, in quanto al di sotto di tale valore, non si corre il rischio di degradare il sistema.

### **3.2.2 Analisi DSC dinamiche sulle formulazioni EA1 e EA2**

La caratterizzazione termica dei formulati EA1 e EA2, come per i campioni contenenti DGEBA, è stata eseguita inizialmente mediante analisi DSC dinamiche, utilizzando una velocità di riscaldamento di 1°C/min, seguite da un riscaldamento in seconda scansione a 20°C/min per verificare la  $T_g$  post reticolazione e la presenza di un'eventuale reticolazione residua[111][111][1][1]. La temperatura massima impostata in tali prove è stata 280°C, temperatura necessaria per la completa reticolazione dei due sistemi studiati. I termogrammi

del primo e del secondo scan di riscaldamento sono riportati in Figura 3.9 A e B e in Tabella 3.9.

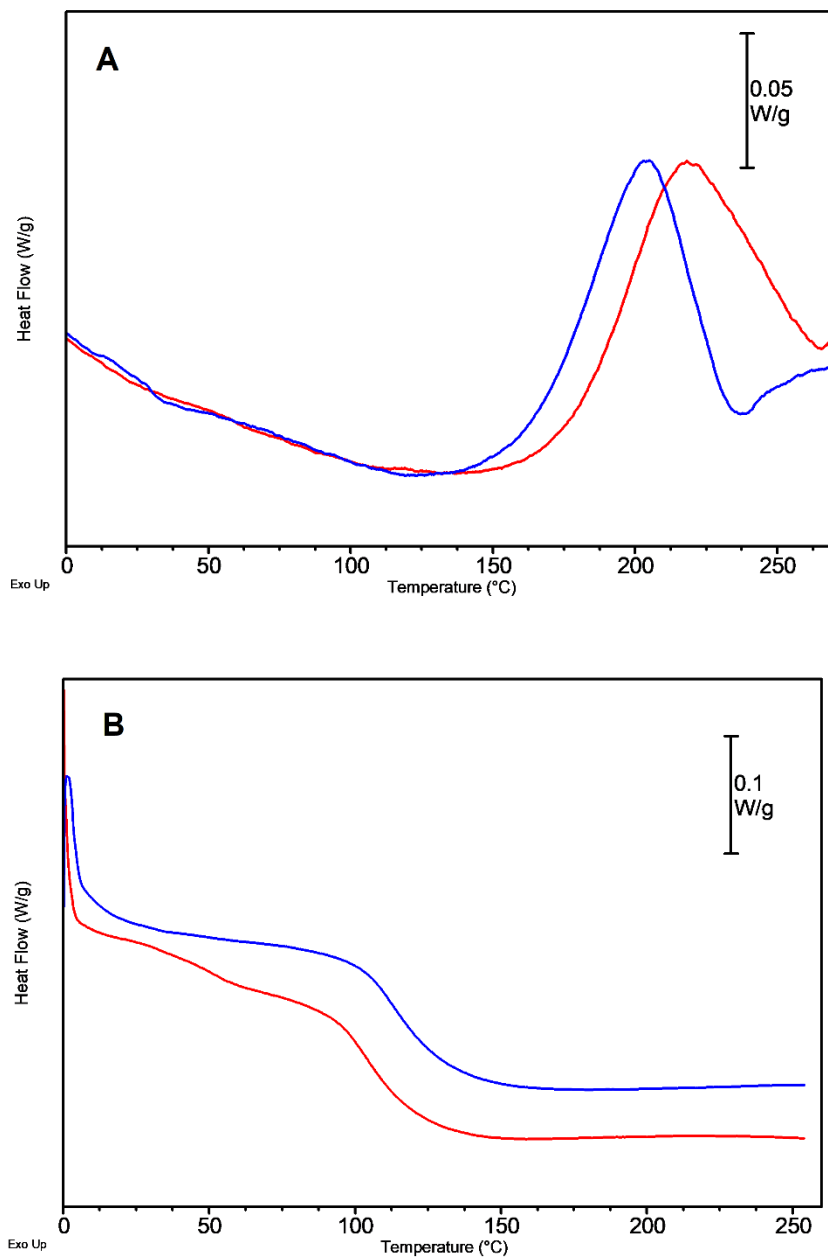


Figura 3.9 Analisi DSC dinamica R1 dei formulati EA1(---) e EA2(---) in primo scan (A) e in secondo scan (B)

Tabella 3.9 Risultati ottenuti in seguito alle analisi DSC delle formulazioni EA1 e EA2 in modalità dinamica R1

<b>Campione</b>	<b><math>\Delta H</math> (J/g)</b>	<b><math>T v max</math> (°C)</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>
<b>EA1</b>	249,6	218,13	107
<b>EA2</b>	245,5	203,18	116

Analizzando i termogrammi si osserva per tutti e due i campioni un flesso a circa  $-30^{\circ}\text{C}$  associabile alla  $T_g$  del sistema precursore polimerico-indurente non reticolato. In tutti i formulati è presente un evento esotermico, dovuto alla reazione di reticolazione tra i componenti della miscela. Nel formulato di resina EA2, tale evento, è caratterizzato dalla presenza di un picco singolo e ben definito (non si osservano picchi multipli o spalle); il formulato EA1 mostra anch'esso un singolo picco di reticolazione ma più allargato rispetto a quello del formulato EA2, e spostato verso temperature più alte. Tale fenomeno è attribuito al fatto che il formulato EA1, avendo una quantità minore di indurente rispetto al campione EA2, ha una velocità di reazione più bassa e quindi il relativo picco di reticolazione sarà spostato verso temperature più alte.

I valori relativi all'entalpia di reazione per i formulati EA1 e EA2 sono simili tra loro (Tabella 3.7) e in seconda scansione, si osserva una  $T_g$  con un andamento crescente, per i formulati EA1 e EA2; tale andamento come spiegato in precedenza è dovuto alla maggiore quantità di indurente nel campione EA2 che porta a una maggiore numero di reticolazioni nel materiale, con conseguente innalzamento della  $T_g$ .

Va osservato, che i sistemi a base del formulato epossidico commerciale Elan-tron<sup>®</sup> EC 157 a differenza di quelli a base di DGEBA mostrano entalpie e  $T_g$ , notevolmente più basse, perché la resina Elan-tron<sup>®</sup> EC 157 rispetto al DGEBA a parità di peso molecolare medio, ha circa la metà di gruppi reattivi, quindi a parità di percentuali in peso dello stesso indurente, si formano meno punti di reticolazione nel sistema, e quindi una reazione meno esotermica e valori di  $T_g$  più bassi. Precedenti studi[114], hanno messo in luce che quando Elan-tron<sup>®</sup> EC 157 è reticolato con la sua controparte commerciale ElanTech W61 come indurente, la formulazione raggiunge  $T_g$  pari a circa  $100^{\circ}\text{C}$ .

### **3.2.3 Analisi DSC isoterme sulle formulazioni EA1 e EA2**

Per avere un reale confronto con i dati ottenuti in DSC in modalità isoterma per il sistema DGEBA-adenina, sono state utilizzate anche per questo sistema le medesime condizioni operative impostando le stesse temperature di isoterma. I risultati di tali prove sono riportati nella Figura 3.10 e in Tabella 3.10.

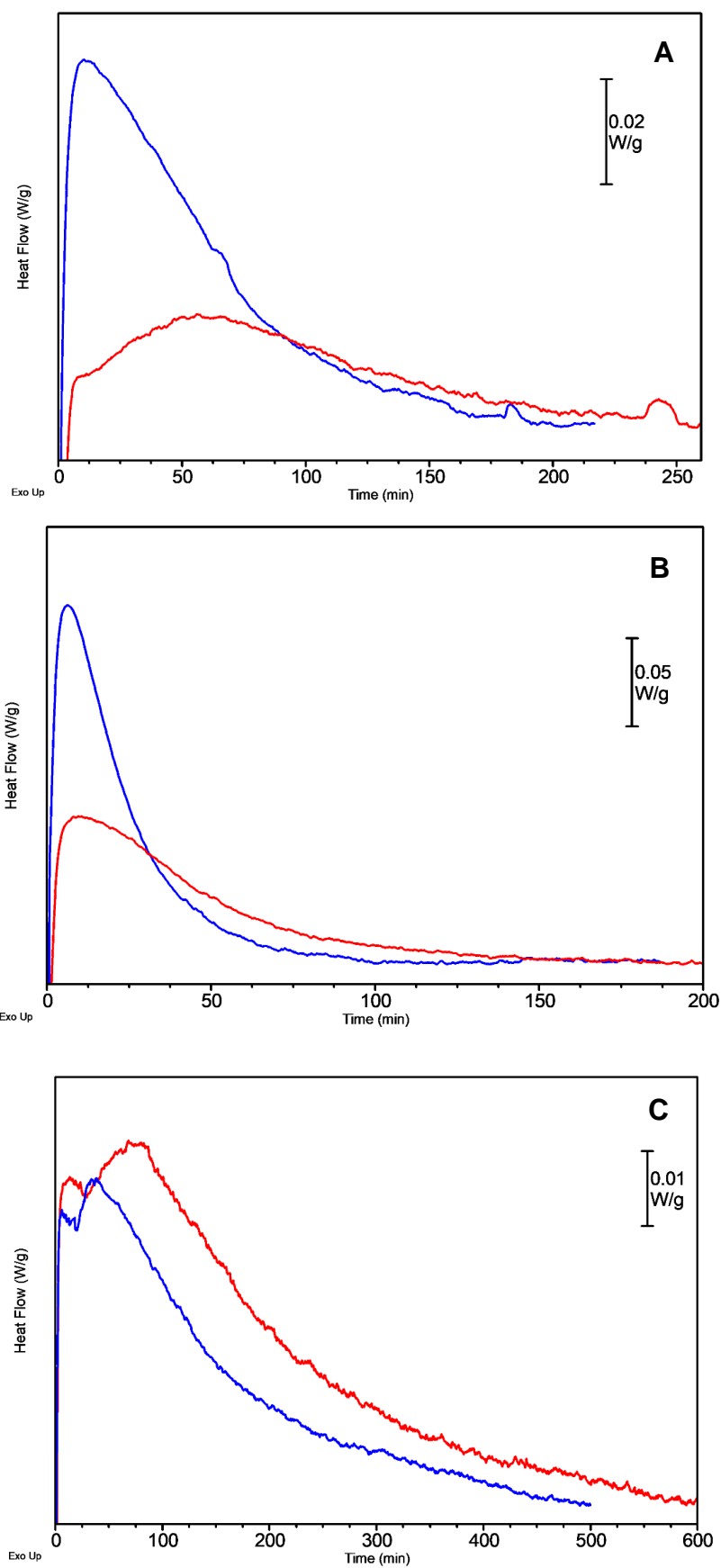


Figura 3.10 Analisi DSC in modalità isoterma dei formulati EA1 (---) e EA2(---) a 200°C (A), 180°C (B) e 160°C (C)

Tabella 3.10 Risultati ottenuti in seguito alle analisi DSC delle formulazioni EA1 e EA2 in modalità isoterma

<b>Campione</b>	<b>T iso (°C)</b>	<b>Tempo picco (min)</b>	<b>Tempo tot (min)</b>	<b><math>\Delta H</math> (J/g)</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>EA1</b>	160	82	286	144,7	68
<b>EA2</b>	160	38,18	293	279,8	103
<b>EA1</b>	180	55,93	258	156,5	74
<b>EA2</b>	180	10,42	203	282,4	114
<b>EA1</b>	200	10,5	194	273,5	95
<b>EA2</b>	200	6,31	122	324,2	122

Come evidenziato in Figura 3.10 (A, B e C), all'aumentare della temperatura di isoterma si ha uno spostamento verso tempi più brevi sia del picco associabile alla reticolazione, che diviene sempre più alto e stretto, sia del tempo necessario al segnale a tornare alla linea di base. Entrambi questi eventi sono causati dalle diverse temperature a cui sono stati eseguiti i processi isotermi infatti più le temperature aumentano più i gruppi funzionali dell'indurente reagiscono sempre più velocemente con la resina. Inoltre, si può osservare che il  $\Delta H$  di reazione (vedi Tabella 3.10), diminuisce sia al diminuire della temperatura di isoterma utilizzata, sia al diminuire della concentrazione di indurente presente nella resina. Questo è causato, come già spiegato in precedenza, dalla dipendenza dell'energia di attivazione e della velocità della cinetica di reticolazione dalla quantità di gruppi reagiti e dalla temperatura di processo.

A 160°C il formulato EA2 reagisce circa due volte più velocemente rispetto al formulato EA1, per via della maggiore percentuale di indurente presente. La forma dei picchi di reazione per entrambi i formulati appare comunque molto allargata e scodata, in quanto il processo di reticolazione a 160°C è molto lento, motivo per cui i due formulati non riescono a reticolare in maniera completa. A 180°C il campione EA2 ha una velocità di reazione 5 volte superiore rispetto al formulato EA1, che mostra un picco esotermico ancora allargato e di bassa intensità, con un calore di reazione poco più alto di quello ottenuto a 160°C, indice del fatto che anche in queste condizioni, non si è ancora avuta una reticolazione completa per tale sistema.



Infine, a 200°C entrambi i formulati mostrano entalpie di reazione più alte, in quanto i due sistemi hanno reticolato in maniera più completa.

Analizzando i dati ottenuti in seconda scansione per le varie temperature di isoterma utilizzate (vedi Tabella 3.10), i formulati EA1 e EA2, mostrano  $T_g$  in linea con i valori dell'entalpia di reticolazione. A 160°C l'andamento delle  $T_g$  per i formulati EA1 e EA2 è crescente, con valori molto bassi per entrambi i campioni, indice del fatto che in queste condizioni i due campioni non sono in grado di reticolare in maniera completa. A 180 e 200°C i valori di  $T_g$  sono più alti rispetto ai precedenti e indicano una più completa reticolazione della resina.

In generale questo sistema, a differenza di quello a base di DGEBA, presenta entalpie e  $T_g$ , notevolmente più basse, data la differente quantità di gruppi epossidici disponibili per la reticolazione, e non vengono osservate reazioni parassite o secondarie, aventi energia di attivazione più alta rispetto a quella della reazione principale che erano presenti nei formulati DA2 e DA3. Le reazioni parassite non sono state probabilmente riscontrate in quanto non raggiungendo i calori elevati di reazione del sistema DGEBA-adenina non vi sono le condizioni per attivare reazioni secondarie di alcun tipo. Un dato di estremo interesse è invece, che in pressoché tutte le condizioni di reazione la  $T_g$  ottenuta dalla formulazione EA2 raggiunge valori superiori a quelli ottenuti presso lo stesso gruppo di ricerca utilizzando la controparte commerciale della resina (Sistema Elantas EC157/W61).

### **3.2.4 Simulazione dei processi di cura industriale in muffola e analisi dinamico-meccaniche dei formulati EA1 e EA2**

Come per i campioni contenenti DGEBA, sulla base dei dati ottenuti in modalità isoterma, le formulazioni EA1 e EA2 sono state sottoposte ad una simulazione del processo di cura industriale all'interno di una muffola con l'obiettivo di produrre campioni utilizzabili per lo studio delle proprietà viscoelastiche del materiale mediante DMA. Anche in questo caso sono stati effettuati inizialmente test a tutte e tre le temperature studiate in isoterma ma è stato osservato che il campione EA2 mostrava bolle in tutto il provino già a 160°C mentre il formulato EA1 era stabile a 160 e 180°C ma se trattato a 200°C presentava bolle in tutto il provino e anche una parziale degradazione. Per questo motivo non è stato possibile ottenere alcun provino dal formulato EA2 per le analisi DMA e solo il campione EA1 si è ritenuto

idoneo per tale analisi. Come temperatura di cura è stata scelta inizialmente quella a 160°C, a causa degli stessi motivi elencati per il precedente sistema e poi è stato studiato il comportamento del formulato a 180°C. Il programma di temperatura impostato all'interno della muffola, è stato lo stesso di quello usato per i formulati a base di DGEBA. Sui campioni del formulato EA1 così ottenuto, sono state eseguite analisi dinamico-meccaniche in modalità *three point bending* utilizzando le medesime condizioni operative scelte per il precedente sistema. I risultati di tale analisi sono mostrati in Figura 3.10, che descrive l'andamento del modulo conservativo E' in funzione della temperatura applicata ai campioni EA1 curato a 160°C (curva rossa) e 180°C (curva bordeaux). Com'è possibile osservare (vedi Figura 3.11), il campione curato a 160°C mostra una caduta del modulo conservativo ad una temperatura molto bassa con onset posizionato a 46°C, indicativa del fatto che il processo di cura per tale campione in queste condizioni, non è stato completo, e ciò si riflette infatti su un valore di T<sub>g</sub> molto basso.

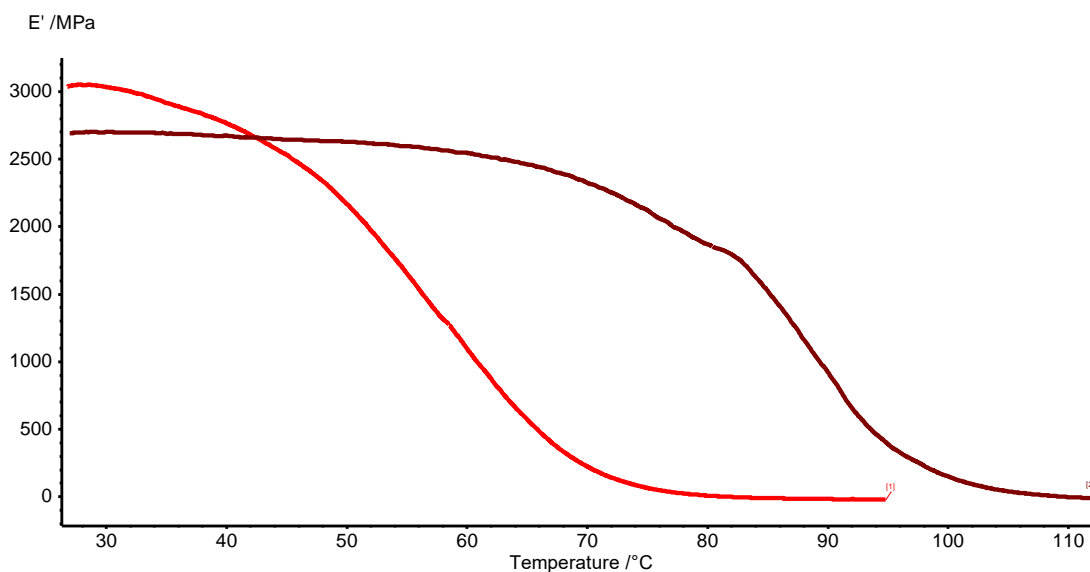


Figura 3.11 Analisi DMA di confronto sul campione EA1 curato a 160(---) e 180°C (---)

La resina curata a 180°C, presenta una T<sub>g</sub> più alta, se confrontata con quella dei campioni trattati a 160°C, dovuta alla maggiore reticolazione del sistema e quindi una rigidità intrinseca più elevata. Anche per questo sistema, i valori di T<sub>g</sub> post cura ottenuti in DMA, sono stati confrontati con quelli determinati mediante analisi DSC in modalità dinamica con rampa di 20°C/min da 0 a 260°C. I risultati di tali prove sono riportati in Tabella 3.11

Tabella 3.11 Risultati ottenuti dall'analisi DMA sul campione EA1 dopo il processo di cura a 160 e 180°C

<b>Campioni</b>	<b>T<sub>cura</sub> (°C)</b>	<b>Modulo (MPa)</b>	<b>T<sub>g</sub> in DMA (°C)</b>	<b>T<sub>g</sub> in DSC (°C)</b>
<b>AD1</b>	160	2700	46	51
<b>AD1</b>	180	3000	80	82

Considerando tutti i dati ottenuti dalle varie tecniche di analisi e dalle simulazioni industriali del processo di cura, si può affermare che il sistema Elan-tron® EC 157-adenina rispetto al sistema di resina basato sul DGEBA presenta una reticolazione molto meno esotermica e quindi più controllabile, e ciò lo rende più facilmente processabile. Tale sistema, sottoposto già ad un processo di cura a 180°C con percentuali in massa di indurente del 4%, mostra valori di T<sub>g</sub> molto soddisfacenti, anche in confronto ad analoghi indurenti commerciali. Queste osservazioni suggeriscono che l'adenina possa rappresentare un valido compromesso in qualità di indurente da fonte rinnovabile tra flessibilità di processo e buone proprietà meccaniche, tale da renderla adatta soprattutto per applicazioni strutturali, in cui sono richiesti materiali dalle performance elevate anche ad alte temperature ma che al contempo riescano a mantenere un'adeguata flessibilità.

## 4. Conclusioni

Il pensiero alla base di questo progetto, è nato dalla possibilità di utilizzare indurenti amminici derivanti da fonte rinnovabile per la formulazione, e produzione di resine epossidiche. In questo studio, è stata studiata una formulazione a base di diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) utilizzando l'adenina come indurente in percentuali in peso comprese tra il 3 e il 7%. Sui formulati così ottenuti, nominati DA1 (3,5 % di adenina), DA2 (4,7 % di adenina) e DA3 (6,8 % di adenina), sono state eseguite analisi DSC in modalità dinamica, per stimare il calore totale di reazione e come differenti quantità di indurente influenzassero la cinetica di reazione. Da questa analisi, si è osservato che all'aumentare della quantità di adenina presente nei tre formulati aumenta la cinetica di reazione, l'entalpia di reticolazione e le  $T_g$ . In base ai risultati ottenuti dalle analisi DSC dinamiche sono state scelte le condizioni di analisi per le DSC in modalità isoterma e in particolare le formulazioni sono state trattate alle temperature di 160, 180 e 200°C. In questo modo è stato possibile ottenere informazioni sulla velocità di reticolazione della resina e sul tempo impiegato per completare la reazione di reticolazione. A 160° i formulati DA1 e DA2, mostrano una reticolazione minima con bassi calori di reazione e di  $T_g$ . A 180°C si osserva una reticolazione completa per i formulati DA2 e DA3 mentre il campione DA1 risulta non ancora completamente curato. Infine, a 200°C i formulati, mostrano sia in termini di entalpie di reazione che di  $T_g$  una reticolazione completa per tutti e tre i campioni. Si è poi proceduto con le simulazioni dei processi di cura in muffola per i formulati DA1, DA2 e DA3, per produrre provini adatti a studiarne le proprietà viscoelastiche dei formulati mediante analisi DMA. È stata scelta come temperatura di cura 160°C, perché a 180 e 200°C sono stati ottenuti dei provini di resina inutilizzabili e parzialmente degradati. In DMA, è stato studiato l'andamento del modulo conservativo  $E'$  e sono state determinate le  $T_g$  per i tre campioni. Dai dati si evince che a livello industriale è possibile ottenere sistemi reticolati con dei buoni valori di  $T_g$ . I dati ottenuti dalle diverse tipologie di analisi eseguite sui formulati DGEBA-adenina, dimostrano che è possibile ottenere dei sistemi epossidici reticolati con indurenti amminici completamente atossici e da fonte rinnovabile, con proprietà meccaniche del tutto paragonabili a quelle di resine epossidiche commerciali derivanti da fonte fossile.

I sistemi di resina ottenuti, basati su adenina e DGEBA, in virtù degli ottimi valori di  $T_g$  raggiunti, potrebbero essere il punto di inizio per la progettazione di nuovi interessanti materiali *bio-based* dalle performance elevate anche a temperature particolarmente alte. Queste resine però, hanno una rigidità intrinseca molto elevata dovuta all'alta capacità reticolante del DGEBA, quindi si ottengono dei materiali molto fragili che non possono essere impiegati in applicazioni strutturali. Per tale motivo in seguito ai promettenti risultati ottenuti, si è pensato di studiare un sistema di resina basato su una formulazione epossidica commerciale con un minor numero di gruppi reattivi a disposizione. Per questo motivo il DGEBA è stato sostituito con una resina commerciale da infusione Elan-tron® EC 157, mantenendo l'adenina come indurente. In particolare, sono stati studiati sistemi contenenti adenina in percentuali in massa del 2,3 % per il formulato EA1 e del 4,5% per il formulato EA2. La resina Elan-tron® EC 157, avendo un peso molecolare medio circa doppio rispetto al DGEBA, a parità di peso possiede circa la metà dei gruppi funzionali epossidici. Per questo motivo si avranno minor punti di reticolazione all'interno del materiale e quindi un minor calore di reticolazione e una  $T_g$  inferiore, una cinetica di reazione più lenta e controllabile e una minor rigidità intrinseca del sistema rispetto ai formulati a base di DGEBA. Seguendo lo stesso iter di analisi per il precedente sistema, sono state eseguite analisi DSC in modalità dinamica, in cui si osserva che il formulato EA1 avendo una quantità minore di indurente rispetto al campione EA2, ha una velocità di reazione più bassa e una  $T_g$  inferiore. Per confrontare i dati ottenuti in DSC in modalità isoterma per il sistema DGEBA-adenina, sono state utilizzate anche per questo sistema le medesime condizioni operative impostando le stesse temperature di isoterma. A 160°C i due formulati presentano una reticolazione incompleta, mentre a 180 e 200°C entrambi i campioni mostrano una più completa reticolazione con calori di reticolazione e  $T_g$  più alte. Successivamente anche le formulazioni EA1 e EA2 sono state sottoposte ad una simulazione del processo di cura industriale all'interno di una muffola alle stesse temperature utilizzate per il sistema a base di DGEBA. Non è stato possibile ottenere alcun provino dal formulato EA2, a nessuna delle tre temperature per gli stessi motivi elencati per il precedente sistema. Solo con il formulato EA1 a 160°C e 180°C sono stati prodotti provini idonei per le successive analisi. In DMA si osserva un onset di temperatura relativo alla caduta del modulo  $E'$  più alto per il provino E2 curato a 180°C, rispetto a quello

curato a 160°C, in quanto in quest'ultimo non si era ottenuta una reticolazione completa.

Considerando tutti i dati ottenuti dalle varie tecniche di analisi e dalle simulazioni industriali del processo di cura, si può affermare che il sistema Elan-tron® EC 157-adenina rispetto al sistema di resina basato sul DGEBA presenta una reticolazione molto meno esotermica è quindi più controllabile, e ciò lo rende più facilmente processabile. Tale sistema, sottoposto già ad un processo di cura a 180°C con percentuali di indurente di circa 4% in massa, mostra valori di  $T_g$  molto soddisfacenti, anche in confronto ad analoghi indurenti commerciali. Queste osservazioni suggeriscono che l'adenina possa rappresentare in futuro, un valido compromesso in qualità di indurente da fonte rinnovabile tra flessibilità di processo e buone proprietà meccaniche, tale da renderla adatta soprattutto per applicazioni strutturali, in cui sono richiesti materiali dalle performance elevate anche ad alte temperature ma che al contempo riescano a mantenere un'adeguata flessibilità.

## 5. Parte sperimentale

### 5.1 Reagenti e materiali

I reagenti (resina e indurente), utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati i seguenti:

- DGEBA (Diglicidil etere del bisfenolo A, Sigma – Aldrich) (resina)
- Elan-tron® EC 157 ELANTAS (resina)
- Adenina 99% Alfa Aesar (indurente)
- MOLD WIZ 249- Carbon Compositi (distaccante)

Tutti i reagenti sono stati conservati a temperatura ambiente.

### 5.2 Strumenti e metodi

**-Analisi termogravimetriche (TGA)**, sono state eseguite con uno strumento della TA Instruments modello STD-600. Le misure sono state effettuate tutte in crogioli di platino con una quantità di campione di circa 20 mg. La rampa di riscaldamento utilizzata è stata di 10 °C/min da temperatura ambiente fino a 600°C in atmosfera inerte (azoto) seguita da uno step isoterma di 20 minuti in atmosfera ossidante (aria).

**-Analisi calorimetriche** sono state condotte con un calorimetro differenziale a scansione modulato, TA Instruments Q2000 collegato a un sistema di raffreddamento RCS. Tutte le misure sono state effettuate utilizzando crogioli di alluminio con chiusura ermetica o con chiusura standard contenenti circa 1,50-3,00 mg di campione. Sono state eseguite analisi in condizioni dinamiche e isoterme. Le analisi dinamiche consistono in un primo ciclo di riscaldamento, eseguito a velocità 1°C/min, partendo da -50°C e arrivando a una temperatura massima di 280°C, un raffreddamento veloce da 280 a 0°C e infine un riscaldamento con velocità di 20°C/min fino a 260°C.

Le analisi isoterme sono state effettuate inserendo i pan contenenti i campioni nella fornace preriscaldata alla temperatura desiderata Tiso (Tiso= 160°, 180°C e 200°C) e mantenuti a temperatura costante per tempi differenti, a seconda del campione e della temperatura Tiso. Successivamente il campione è stato raffreddato velocemente a 0°C e riscaldato ad una velocità di 20°C/min fino a 260°C.

**-Analisi dinamico-meccaniche** sono state condotte con lo strumento *NIETZCH 242 E Artemis* in modalità *three point bending* in rampa di temperatura RT-250°C (3°C/min) utilizzando le seguenti condizioni di analisi: lunghezza del tratto utile di 20 mm, frequenza di oscillazione 1Hz, ampiezza massima di oscillazione di  $\pm 20 \mu\text{m}$ , forza statica addizionale di 0,001 N e fattore di proporzionalità ( $F_{\text{stat}}/F_{\text{din}}$ ) pari a 1,5.

### 5.3 Preparazione dei formulati

#### 5.3.1 Preparazione dei formulati DA1, DA2, DA3, EA1 e EA2

Le formulazioni DA1, DA2 e DA3 sono state preparate utilizzando come precursore polimerico a base epossidica il DGEBA, mentre per i formulati EA1 e EA2 è stata usata la resina commerciale da infusione Elan-tron® EC 157. L'adenina è stata utilizzata come indurente per tutte le formulazioni. In palloni da 100 ml, sono stati pesati una quantità di resina costante e una quantità variabile di indurente secondo rapporti molari (resina-indurente) crescenti. Ogni formulato è stato mescolato mediante un agitatore meccanico alla velocità di 350 rpm a 90°C, per 48 ore nel caso dei formulati a base di DGEBA, mentre nel caso della resina Elan-tron® EC 157, per 24 ore a 350rpm, fino ad ottenere un campione omogeneo.

I formulati preparati sono elencati in Tabella 5.1 e 5.2

Tabella 5.1 Formulati di resina DA1, DA2 e DA3.

<b>Campione</b>	<b>DGEBA (wt/wt%)</b>	<b>Adenina (wt/wt%)</b>	<b>DGEBA (mol)</b>	<b>Adenine (mol)</b>	<b>Rapporto mol</b>
<b>DA1</b>	96,5	3,5	0,01469	0,00136	10,800
<b>DA2</b>	95,3	4,7	0,01469	0,00181	8,110
<b>DA3</b>	93,2	6,8	0,01469	0,00271	5,420

Tabella 5.2 Formulati di resine EA1 e EA2

<b>Campione</b>	<b>Elan-tron (wt/wt%)</b>	<b>Adenina (wt/wt%)</b>	<b>Elan-tron (mol)</b>	<b>Adenina (mol)</b>	<b>Rapporto mol</b>
<b>EA1</b>	97,7	2,3	0,0143	0,0018	8,110
<b>EA2</b>	95,5	4,5	0,0143	0,0035	4,055



## **5.4 Preparazione dei campioni per le analisi dinamico-meccaniche**

### **5.4.1 Preparazione dei provini per test DMA**

Dai formulati di resina preparati in precedenza, sono stati realizzati i campioni per le analisi in DMA come descritto di seguito.

Sono stati prelevati circa 3 mL di resina per porli in un pallone da 50 mL sotto agitazione alla temperatura di 90°C; il pallone quindi è stato collegato ad una pompa da vuoto, così da effettuare il degassaggio della resina prima della fase di cura in muffola. In seguito, con una pipetta Pasteur è stata prelevata una quantità di campione sufficiente a riempire uno stampo di metallo su cui precedentemente era stato posto del distaccante, per evitare che la resina durante il processo di cura potesse aderire irreversibilmente a questo. Per i campioni così preparati, sono stati simulati dei processi di cura industriale all'interno di una muffola. Il programma di temperatura impostato, prevede per il ciclo di cura a 160°C, un primo riscaldamento da temperatura ambiente fino a 100°C in 3 ore, un secondo riscaldamento da 100°C fino a 160°C in 12 ore, mentre per il processo a 180°C un primo riscaldamento da temperatura ambiente fino a 100°C in 2 ore, poi un secondo fino a 180°C in 16 ore ed infine un'isoterma di 3 ore. Dal processo di cura in muffola sono stati ricavati provini con lunghezza pari a 30mm, larghezza 5 mm, e spessore compreso tra 10 e 20 mm.

## 6. Bibliografia

- [1] I.M. Daniel and O. Ishai, *Engineering Mechanics of Composite Materials*, 2nd ed. Oxford University Press, 2006.
- [2] S. Laske and A. Witschnigg, *New developments in polymer composites research*. 2013.
- [3] L.C. Dorworth, G.L. Gardiner, and G.M. Mellema, *Essentials of Advanced Composite Fabrication & Repair*, 1st ed. Aviation Supplies & Academics, 2009.
- [4] A. Mortensen and J. Llorca, *Metal Matrix Composites*, vol. 40. 2010.
- [5] D. L. Erich, "Metal-Matrix Composites: Problems, Applications, and Potential in the PM Industry," *Met. Powder Rep.*, vol. 43, no. 6, 1988.
- [6] K. Plucknett Kevin., *Ageing of Glass-Ceramic Matrix Composites*. 2008.
- [7] F. Christin, *CMC Materials for Space and Aeronautical Applications*. 2008.
- [8] T. Abraham, "The U.S. Ceramic-Matrix Composites Market in the 1990s," *JOM*, vol. 44, no. 6, 1992.
- [9] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design*, 3rd ed. CRC Press, 2007.
- [10] P. Morgan, *Carbon Fibers and their Composites*, 1st ed. CRC Press, 2005.
- [11] I. Crivelli Visconti, G. Caprino, and A. Langella, *Materiali compositi: tecnologie, progettazione, applicazioni*. HOEPLI, 2009.
- [12] Krishan K. Chawla, *Composite Materials: Science and Engineering*, 2nd ed. Springer-Verlag New York, 1998.
- [13] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. 1993.
- [14] J. Pascault and R. J. J. Williams, *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*, 1st ed. Wiley.
- [15] K.K. Kamal, *Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations*. Springer, 2009.

- [16] D. Gay, S.V. Hoa, and S.W. Tsai, *Composite Materials: Design and Applications*. CRC Press, 2003.
- [17] G. C. Stevens and M. J. Richardson, "Factors Influencing the Glass Transition of DGEBA-Anhydride Epoxy Resins," *Polymer (Guildf)*., vol. 24, no. 7, pp. 851–858, 1983.
- [18] M. Sanjay K., "Composites Manufacturing Materials, Product, and Process Engineering," *CRC Press*, 2001.
- [19] C. Manas and R. Salil, *Plastics Technology Handbook*, 4th ed. CRC Press, 2006.
- [20] W. R. Ashcroft, "Curing agents for epoxy resins," *Three Bond Tech. News*, vol. 32, pp. 1–10, 1990.
- [21] L. Shechter, J. Wynstra, and R. P. Kurkijy, "Glycidyl Ether Reactions with Amines," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 94–97, Jan. 1956.
- [22] T. Pascal, J. L. Bonneau, N. Biolley, R. Mercier, and B. Sillion, "Approach to Improving the Toughness of TGMDA/DDS Epoxy Resin by Blending with Thermoplastic Polymer Powders," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 6, no. 4, pp. 219–229, 1995.
- [23] S. G. Hong and C. S. Wu, "DSC and FTIR Analysis of the Curing Behaviors of Epoxy/DICY/Solvent Open Systems," *Thermochim. Acta*, vol. 316, no. 2, pp. 167–175, 1998.
- [24] G. A. G. P. J. Halley, M. E. Mackay, "Determining the gel point of an epoxy resin by various rheological methods," *High Performance Polym.*, vol. 6, no. 4, 1994.
- [25] B. Dobinson 1936-, *The determination of epoxide groups [by] B. Dobinson, W. Hofmann and B. P. Stark*. Oxford, New York: Pergamon Press, 1969.
- [26] and K. D. S. Luňak, J. Vladyka, "Effect of diffusion control in the glass transition region on critical conversion at the gel point during curing of epoxy resins," *Polym.*, vol. 19, no. 8, 1978.

- [27] J. M. Barton, "The Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to the Study of Epoxy Resin Curing Reactions," in *Epoxy Resins and Composites I*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985, pp. 111–154.
- [28] J. Galy, A. Sabra, and J. Pascault, "Characterisation of Epoxy Thermosetting Systems by Differential Scanning Calorimetry," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 21, pp. 1514–1523, 1986.
- [29] S. Corezzi, D. Fioretto, and J. M. Kenny, "Modeling Diffusion-Control in the Cure Kinetics of Epoxy-Amine Thermoset Resins : An Approach Based on Configurational Entropy," *Polymer (Guildf)*., vol. 51, no. 24, pp. 5833–5845, 2010.
- [30] M. Ghaemy, M. Barghamadi, and H. Behmadi, "Cure kinetics of epoxy resin and aromatic diamines," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 3, pp. 1049–1056, Nov. 2004.
- [31] A. I. C. & A. Assocompositi, "Materiali compositi," no. c, pp. 1–9, 2018.
- [32] C.-Y. Chang, "Modeling and Evaluation of the Filling Process of Vacuum-Assisted Compression Resin Transfer Molding," *J. Polym. Eng.*, vol. 33, no. 3, 2013.
- [33] A. Langella, R. Carbone, and M. Durante, "Step Pultrusion," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 19, no. 6, 2012.
- [34] M. Fache, C. Mont  r  mal, B. Boutevin, and S. Caillol, "Amine hardeners and epoxy cross-linker from aromatic renewable resources," *Eur. Polym. J.*, vol. 73, pp. 344–362, 2015.
- [35] W. SNEADER, "The discovery of oestrogenic hormones," *Br. Menopause Soc. J.*, vol. 6.4, pp. 129–133, 2000.
- [36] R. E. C. John C. O'Connor, "Critical evaluation of observed adverse effects of endocrine active substances on reproduction and development, the immune system, and the nervous system," *Pure Appl. Chem.*, vol. 75, no. 2003 IUPAC, pp. 2099–2123, 2003.

- [37] Ministero della Salute, "Acque potabili- Parametri; Epichelidrina," pp. 1–3, 2016.
- [38] A. P. Fomin, "Biological effect of epichlorohydrin and its hygienic significance as an atmospheric contamination factor," *Gig. Sanit.*, vol. 31, pp. 7–11, 1966.
- [39] D. Picciano, "Cytogenic investigation of occupational exposure to epichlorohydrin," *Mutat. Res.*, vol. 66, pp. 169–173, 1979.
- [40] A. Perocco, P., Rocchi, P., Ferreri, A.M. & Capucci, "Toxic, DNA-damaging and mutagenic activity of epichlorohydrin on human cells cultured in vitro.," *Tumori*, vol. 69, pp. 191–194, 1983.
- [41] B. A. Šrám, R.J., Tomatis, L., Clemmesen, J. & Bridges, "An evaluation of the genetic toxicity of epichlorohydrin. A report of an expert group of the International Commission for Protection against Environmental Mutagens and Carcinogens.," *Mutat. Res.*, vol. 87, pp. 299–319, 1981.
- [42] N. P. Šrám, R.J., Zudova, Z. & Kuleshov, "Cytogenetic analysis of peripheral lymphocytes in workers occupationally exposed to epichlorohydrin.," *Mutat. Res.*, vol. 70, pp. 115–120, 1980.
- [43] M. W. and W. T. S. T.H. Gardiner, J.M.Waechter, Jr., "Glycidylxy Compounds Used in Epoxy Resin Systems: A Toxicological Review Sponsored by The Society of the Plastics Industry, Inc.," *Epoxy Resin Syst. Task Gr.*, vol. 15, no. 2, 1992.
- [44] A. composite M. A. (SACMA), "A Guide to the Prevention of Dermatitis," 1991.
- [45] E. C. For and Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC), "Testing of Worker Protection," *ECETOC Tech. Rep.*, vol. 59.
- [46] A. composite M. Association, "Safe Handling of Advanced Composite Materials," 1991.
- [47] European Resin Manufacturer's Association, "Guidelines for Safe Manufacture of Resins with Particular Reference to Fire and Explosion," *Oil Colour Chem. Assoc.*

- [48] Epoxy Resins Committee, "Epoxidharz-Systeme sicher handhaben. Leitfaden zum sicheren Umgang mit Epoxidharz-Systemen in der Bauindustrie und verwandten Anwendungsbereichen."
- [49] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, and J. P. Pascault, "Biobased thermosetting epoxy: Present and future," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 2, pp. 1082–1115, 2014.
- [50] I. Hamerton, *Polym. Int.* 1996.
- [51] E. M. Petrie, *Epoxy Adhesive Formulations*. 2006.
- [52] G. Bogdal, D.; Pielichowski, J.; Penczek, P.; Gorczyk, J.; Kowalski, "Polimery," in 47, 2002, p. 842.
- [53] R. Muelhaupt, "Macromol. Chem. Phys.," vol. 214, p. 159, 2013.
- [54] R. J. J. Pascault, J.-P.; Williams, "Epoxy Polymers: New Materials and Innovations," Wiley-VCH., E. Pascault, J. P., Williams, R. J. J., Ed. 2010.
- [55] F. Grunchard, "Process for the manufacture of epichlorohydrin.," 1993.
- [56] S. Krafft, P.; Gilbeau, P.; Gosselin, B.; Classens, "Use of renewable resources for manufacture of chlorinated organic compounds.," 2005.
- [57] R. A. . P. M. Tuck, C. O.; Perez, E.; Horvath, I. T.; Sheldon, "Science," 2012, pp. 337, 695.
- [58] M. Shen, L.; Worrell, E.; Patel, "Biofuels, Bioprod. Biorefin.," vol. 4, p. 25, 2010.
- [59] K. Lane, B. S.; Burgess, "Chem. Rev.," vol. 103, p. 2457, 2003.
- [60] C. Manach, A. Mazur, and A. Scalbert, "Polyphenols and prevention of cardiovascular diseases," *Curr. Opin. Lipidol.*, vol. 16, no. 1, pp. 77–84, 2005.
- [61] H. . Boutevin, B.; Caillol, S.; Burguiere, C.; Rapior, S.; Fulcrand and H. Nouailhas, "Novel method for producing thermosetting epoxy resins," 2010.

- [62] S. . B. Nouailhas, H.; Aouf, C.; Le Guerneve, C.; Caillol and H. B.; Fulcrand, "J. Polym. Sci.," *Polym. Chem.*, vol. Part A, pp. 49, 2261, 2011.
- [63] K. Tomita, H.; Yonezawa, "Epoxy resin.," 1983.
- [64] A. J. Campaner, P.; D'Amico, D.; Longo, L.; Stifani, C.; Tarzia, "Appl. Polym. Sci.," p. 114,3585, 2009.
- [65] P. V. Kumar, P. P.; Paramashivappa, R.; Vithayathil, P. J.; Rao and A. S. S.; Rao, "J. Agric. Food Chem.," p. 50,4705, 2002.
- [66] S. G., "Degradable Polymers: Principles and Applications," no. 2, 2002.
- [67] G. J. Fenn, D. R.; Webster, G. R.; McCollum, "Modified epoxy resins comprising the reaction product of a biomass derived compound and an epoxy resin, and aqueous dispersions and coatings comprising such resins.," 2009.
- [68] M. N. Gandini, A.; Belgacem, "In Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources," vol. 11, 2008.
- [69] D. S. Cui, C.; Sadeghifar, H.; Sen, S.; Argyropoulos, "BioResources," pp. 8, 864, 2013.
- [70] D. Edel, E.; Feckl, J.; Grambow, C.; Huber, A.; Wabner, "Recovery of lignin from alkaline lignin solutions," 1985.
- [71] A. Nimz, H. H.; Berg, "Process for delignification of cellulose pulps," 1989.
- [72] M. S. Steltenkamp, "Pulp cooking liquor giving an increased yield of kraft pulp.," 1984.
- [73] H. Okabe, Y.; Kagawa, "Biomass-derived epoxy compound and manufacturing of epoxy based varnish," 2010.
- [74] H. Okabe, Y.; Kagawa, "Biomass-derived epoxy resin composition.," 2011.
- [75] M. N. Gandini, A.; Belgacem, "Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources," vol. 12, 2008.
- [76] H. Hirose, S.; Kobayashi, M.; Kimura, H.; Hatakeyama, "Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers," 2011.

- [77] J. F. Holladay, J. E.; Bozell, J. J.; Johnson, D.; White, "Top Value Added Chemicals from Biomass: Vol. 2-Results of Screening for Potential Candidate from Biorefinery Lignin;," 2007.
- [78] E. . F. Aouf, C.; Lecomte, J.; Villeneuve, P.; Dubreucq and H., "Green Chem.," p. 14,2328, 2012.
- [79] J. R. H. Hayes, D. J.; Fitzpatrick, S.; Hayes, M. H. B.; Ross, "Biorefineries: Ind. Processes Prod.," vol. 1, p. 139, 2006.
- [80] J. L. . Elliott, D. C.; Fitzpatrick, S. W.; Bozell, J. J.; Jarnefeld, G. Bilski, R. J.; Moens, L.; Frye, J. G., Jr.; Wang, Y.; Neuenschwander, and G., "Proceedings of the Biomass Conference of the Americas, 4th, Oakland, CA, Aug 29–Sept 2, 1999," p. 595, 1999.
- [81] E. Krivanek, J.; Kolarova, "Advances in Coatings Technology, ACT '98, International Conference, 3rd, Katowice, Poland," p. 24/1.
- [82] R. Acierno, D.; Russo, P.; Savarese, "Polymer Processing Society," 2008.
- [83] I. . Sachinvala, N. D.; Winsor, D. L.; Menescal, R. K.; Ganjian and M. H. Niemczura, W. P.; Litt, "J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.," pp. 36, 2397, 1998.
- [84] A. Gandini, "Green Chem.," pp. 13, 1061, 2011.
- [85] M. J. M. H.Q. Pham, "Epoxy Resins," *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, 2002.
- [86] G. R. P. F. Hu, J.J. La Scala, J.M. Sadler, "Synthesis and characterization of thermosetting furan-based epoxy systems," *Macromolecules*, vol. 47, pp. 3332–3342, 2014.
- [87] C. P. W. Y. Li, F. Xiao, "Novel, environmentally friendly crosslinking system of an epoxy using an amino acid: tryptophan-cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy," *J. Polym. Sci.*, vol. 45, pp. 181–190, 2007.
- [88] K. G. M. P.S. Metkar, M.A. Scialdone, "Lysinol: a renewably resourced alternative to petrochemical polyamines and aminoalcohols," *Green. Chem.*, vol. 16, pp. 4575–4586, 2014.



- [89] J. McDonald, R. N.; Gruger, E. H., "New products from fish oils. II. Polyamino fatty acids derived from fish oils," *Comm. Fish. Rev.*, vol. 18, pp. 7–11, 1956.
- [90] J. O. Biermann, U.; Furmeier, S.; Metzger, "Oleochemical Manufacture and Applications," *New Chem. Oils Fats*, vol. 9, pp. 266–299, 2001.
- [91] J.-P. Dubois, J.-L.; Gillet, "Coproducts of cyclic carbonates and fatty nitriles and/or fatty amines from natural oils," *Arkema, Fr.*, 2008.
- [92] J.-L. . Mekki-Berrada, A.; Bennici, S.; Gillet, J.-P.; Couturier and A. Dubois, J.-L.; Auroux, "Ammoniation-Dehydration of Fatty Acids into Nitriles: Heterogeneous or Homogeneous Catalysis?," *ChemSusChem*, vol. 6, pp. 1478–1489, 2013.
- [93] P. Jeol, S.; Decampo, F.; Li, "Tetrahydrofuran-containing polyamide, preparation methods and applications," *Rhodia Oper. Solvay China Co., Ltd., Fr.*, 2014.
- [94] M. K. Cok, B.; Tsiropoulos, I.; Roes, A. L.; Patel, "Succinic acid production derived from carbohydrates: An energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical toward a bio-based economy," *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, vol. 8, pp. 16–29, 2014.
- [95] H. . Voit, G.; Fischer, R.; Bassler, P.; Ansmann, A.; Luyken and A. Merger, M.; Ohlbach, F.; Rehfinger, "Hydrogenation process and catalysts for producing aliphatic  $\alpha,\omega$ - diamines from the corresponding dinitriles," *BASF A.-G., Ger.*, 1999.
- [96] H. G. Elias, "Synthesis, Materials, and Technology," *Macromolecules*, vol. 2, pp. 1015–1051, 2013.
- [97] D. L. Elbert and J. A. Hubbell, "Conjugate addition reactions combined with free-radical cross-linking for the design of materials for tissue engineering," *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 2, pp. 430–441, 2001.
- [98] J. A. Elbert, D. L.; Hubbell, "Conjugate Addition Reactions Combined with Free-Radical Cross-Linking for the Design of Materials for Tissue Engineering. *Biomacromolecules*," vol. 2, pp. 430–441, 2001.

- [99] V. Froidevaux, C. Negrell, S. Caillol, J. P. Pascault, and B. Boutevin, "Biobased Amines: From Synthesis to Polymers; Present and Future," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 22, pp. 14181–14224, 2016.
- [100] J. Scott, E.; Peter, F.; Sanders, "Biomass in the manufacture of industrial products-the use of proteins and amino acids.," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 75, pp. 751–762, 2007.
- [101] A. Medici, R.; Dominguez de Maria, P.; Otten, L. G.; Straathof and J. J., "A high-throughput screening assay for amino acid decarboxylase activity.," *Adv. Synth. Catal.*, pp. 353, 2369–2376, 2011.
- [102] C. Ding and A. S. Matharu, "Recent developments on biobased curing agents: A review of their preparation and use," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 10, pp. 2217–2236, 2014.
- [103] C. P. Li, Y.; Xiao, F.; Moon, K.-S.; Wong, "Novel curing agent for lead-free electronics: Amino acid.," *J. Polym. Sci.*, vol. 44, no. 2, pp. 1020–1027, 2006.
- [104] J. L. de la P. J.M. García, F.C. García, F. Serna, "Prog. Polym. Sci.," vol. 35, pp. 623–686, 2010.
- [105] J. Hu *et al.*, "Bio-based adenine-containing high performance polyimide," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 119, pp. 59–65, 2017.
- [106] G. C. L. Zhang, R. Li, P. Tong, "Chem. J.," vol. 21, pp. 1437–1439, 2005.
- [107] K. Ajinomoto, "Preparation of Adenine by Fermentation (In Japanese)," vol. 09, p. 21.
- [108] T. Huang, "The New Synthetic Process of Adenine, Master's Dissertation," *Wuhan Inst. Technol. Wuhan, Hubei, China*.
- [109] H. Dong, X. Zu, P. Zheng, and D. Zhang, "A rapid enzymatic assay for high-throughput screening of adenosine-producing strains," *Microb. Biotechnol.*, vol. 8, no. 2, pp. 230–238, 2015.

- [110] C. Zhang, S. Du, Y. Liu, X. Xie, Q. Xu, and N. Chen, "Strategy for enhancing adenosine production under the guidance of transcriptional and metabolite pool analysis," *Biotechnol. Lett.*, vol. 37, no. 7, pp. 1361–1369, 2015.
- [111] L. A. Carlsson, D. F. Adams, and R. B. Pipes, *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, 4th ed. CRC Press, 2014.
- [112] R. Lubczak and J. Duliban, "A study of the reaction of adenine with ethylene oxide or with ethylene carbonate," *React. Funct. Polym.*, vol. 52, no. 3, pp. 127–134, 2002.
- [113] N. Uthaman, A. Majeed, and Pandurangan, "Impact Modification of Polyoxymethylene (POM)," *E-Polymers*, pp. 1–9, 2006.
- [114] L. Mazzocchetti *et al.*, "Managing heat phenomena in epoxy composites production via graphenic derivatives: Synthesis, properties and industrial production simulation of graphene and graphene oxide containing composites," *2D Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–25, 2017.