Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

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 DELL’ADENINA COME INDURENTE PER RESINE EPOSSIDICHE E PRODUZIONE DI MATERIALI COMPOSITI DA FONTI RINNOVABILI

CANDIDATO

Riccardo Zanini

RELATORE

Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dott.ssa Laura Mazzocchetti

Dott. Stefano Merighi

Anno Accademico 2018-2019

Indice

1. Introduzione 1

1.1 I materiali compositi 1

1.2. Matrici polimeriche 2

1.2.1. Le matrici termoplastiche 3

1.2.2. Le matrici termoindurenti 3

1.3. Resine epossidiche 4

1.3.1 Meccanismo di reazione di resine epossidiche 5

1.3.2. Processo di reticolazione di una resina epossidica 7

1.3.3. Cinetica di reticolazione di una resina epossidica 10

1.4. Tipologie di rinforzo per i materiali compositi 11

1.4.1. Le proprietà dei compositi fibro-rinforzati 11

1.4.2. Fibre di vetro 13

1.4.3. Fibre di carbonio 13

1.4.5. Fibre di carbonio riciclate 14

1.4.6. Fibre naturali 16

1.4.7. Struttura e caratteristiche delle fibre vegetali 17

1.4.8. Fibre di lino 18

1.4.9. Fibre di juta 19

1.5. Metodi di produzione per i materiali compositi 20

1.5.1. Laminazione manuale e con pre-impregnati 20

1.5.2. Filament winding 21

1.5.3. Infusione sottovuoto 21

1.5.4. Stampaggio a trasferimento di resina (RTM) 22

1.5.5. Poltrusione 23

1.5.6. Stampaggio a compressione in pressa 23

1.6. Applicazioni dei materiali compositi 24

1.7. Green chemistry.....24

1.8. Biocompositi 25

1.8.1 Resine a base di bisfenolo A ed eplicoridrina: salute, sicurezza e impatto ambientale.....26

1.8.2. Agenti indurenti: salute, sicurezza, impatto ambientale.....28

1.8.3. Resine termoindurenti bio-based: presente e futuro 28

1.8.4. Monomeri epossidici ottenuti da bio-epicloridrina.....29

1.8.5. Monomeri epossidici da derivati della lignina 30

1.8.6. Monomeri epossidici da derivati di amido e zuccheri.....32

1.8.7. Indurenti amminici e reticolanti epossidici da fonti rinnovabili ..33

1.8.8. Purine come agenti reticolanti per resine epossidiche.....34

1.9. Produzione industriale di Adenina da fonte rinnovabile 35

3. Discussione dei risultati 40

3.1. Studio del meccanismo di reazione tra precursore epossidico e Adenina.....41

3.2. Studio dei formulati CA1 CA2 e CA3.....48

3.2.1. TGA di Adenina, CLR e formulati CA1, CA2 e CA3.....49

3.2.2. Analisi DSC dinamiche sul le formulazioni CA1, CA2 e CA3.....51

3.2.3. Analisi DSC isoterme sulle formulazioni CA1, CA2 e CA3 53

3.2.4 Confronto formulati CLR-CLV e CA2 mediante analisi DSC.....58

3.3. Produzione e caratterizzazione di materiali compositi bio-based 59

4. Conclusioni 65

5. Parte sperimentale 68

5.1 Reagenti e materiali 68

5.2 Caratterizzazione strumentale 68

5.4. Preparazione dei formulati CA1, CA2, CA3.....70

5.5. Preparazione dei materiali compositi.....71

6. Bibliografia.....73

1. Introduzione

1.1 I materiali compositi

I materiali compositi sono per definizione materiali caratterizzati dalla presenza di più fasi, separate da un'interfaccia ben definita, in grado di garantire proprietà generali, ma in particolare meccaniche, superiori rispetto ai singoli componenti.[1] Le prime applicazioni in età moderna sono relative all'ambito militare e datate alla Seconda Guerra Mondiale, tuttavia lo sviluppo successivo dei processi produttivi ha permesso di estendere la loro applicazione ad un numero maggiore di settori di interesse industriale: tra questi spiccano l'ambito edilizio, sportivo, navale, aerospaziale e aeronautico. I materiali compositi sono composti da tre fasi distinte: una continua, ovvero la matrice, una discontinua, ovvero la fase di rinforzo dispersa; ed infine una zona d'interfaccia tra le due precedentemente elencate (Figura 1). La natura e le proprietà di ciascuna fase unite alla geometria con cui si dispongono reciprocamente determinano le caratteristiche del composito.

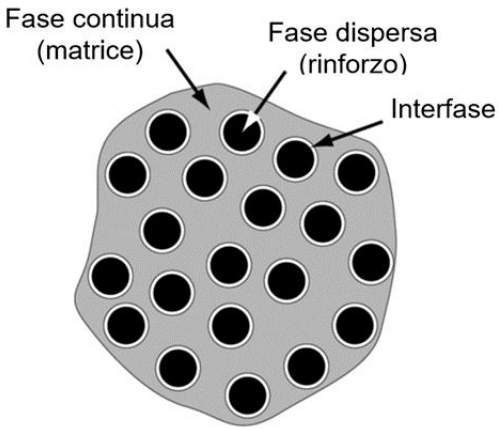


Figura 1: Diverse fasi di un materiale composito

La fase continua è necessaria per dare una struttura al materiale, proteggere da eventuali fenomeni di degradazione l'agente di rinforzo disperso al suo interno e garantire la propagazione omogenea degli sforzi meccanici. Il suo scopo è determinare la forma finale del prodotto, oltre che delineare le condizioni operative necessarie per le successive lavorazioni e definire l'utilizzo finale del materiale. La fase discontinua, invece, è atta a rinforzare la matrice e quindi ad assorbire gli sforzi applicati, contrastando la formazione e la propagazione di cricche [2]. L'interfaccia, pur essendo la fase meno estesa in superficie, ha un ruolo chiave nel delineare le proprietà di rinforzo effettive

del manufatto: è, infatti, necessario che vi sia un'adesione il più possibile ottimale tra matrice e rinforzo per evitare il verificarsi di un distacco tra queste che renderebbe, quindi, inutilizzabile il prodotto. I materiali compositi sono classificati in base alla natura della fase continua in metallici, ceramici e polimerici.

I **compositi a matrice metallica** (MMC, *Metal Matrix Composites*) sono materiali ottenuti dalla combinazione di una matrice deformabile, come una lega di alluminio, rame, titanio o magnesio, con agenti rinforzanti dotati di notevole rigidità, come carburi di silicio, tungsteno, ecc. Se confrontati con le matrici prive di rinforzo, questi compositi mostrano maggiore resistenza ad usura e fatica, una rigidità e resistenza notevolmente superiori ed esibiscono una buona stabilità termica e dimensionale mantenendo conducibilità termiche ed elettriche elevate.[3] Sono per lo più impiegati nell'industria aerospaziale, come componenti strutturali di velivoli e turbine, in quella automobilistica per dischi dei freni e componenti di motori, nell'industria elettronica e nello sport.[4]

I compositi a matrice ceramica (CMC, *Ceramic Matrix Composites*) sono materiali atti ad impieghi che prevedono l'esposizione a temperature elevate, ad usura o condizioni di attrito. In tali compositi, lo scopo dell'agente rinforzante è di aumentare la tenacità e la resistenza delle matrici che sono generalmente ridotte [5]. Pur non trovando applicazione in una vasta gamma di impieghi come i compositi a matrice metallica o polimerica, questi materiali hanno importanti applicazioni di nicchia in settori come quello automobilistico, aerospaziale e militare [6] [7]. In genere, tuttavia, sono più diffuse matrici polimeriche rispetto alle metalliche e ceramiche.

1.2. Matrici polimeriche

Le matrici polimeriche sono costituite da polimeri che vengono utilizzati per impregnare l'agente di rinforzo al fine formare il materiale composito desiderato. Il loro scopo è dunque quello di tenere adeso il rinforzo e di propagare lo sforzo all'interno del materiale e sono caratterizzate da un elevato modulo elastico unito a una bassa densità relativa [1][2]. Le matrici polimeriche si possono classificare considerando diversi criteri: la natura delle materie prime (naturali, sintetiche), la natura delle unità fondamentali (omo- o copolimeri), il meccanismo di polimerizzazione (poliaddizione o policondensazione), il peso molecolare, la tatticità (isotassia, atassia, sindiotassia), l'organizzazione strutturale (amorfo, cristallino, semicristallino), la temperatura di transizione vetrosa e di fusione, ed

infine il comportamento al calore. La scelta della matrice è anche effettuata sulla base delle proprietà meccaniche richieste, le condizioni di utilizzo e la tecnica di formatura adottata. Le matrici polimeriche sono suddivise in termoplastiche e termoindurenti.

1.2.1. Le matrici termoplastiche

Le matrici termoplastiche sono una tipologia di polimeri la cui principale caratteristica è quella di diventare malleabili sotto l'effetto del calore fino a fondere. Grazie a questa loro caratteristica possono essere lavorati e modellati ottenendo così prodotti dalla forma ben definita. I polimeri termoplastici possiedono una struttura molecolare lineare costituita da macromolecole che interagiscono attraverso legami intermolecolari secondari quali forze di Van der Waals o legami a idrogeno [2][8]. Si possono suddividere in due tipologie principali: totalmente amorfi e semicristallini. Si definiscono amorfi i polimeri composti da catene disposte in modo casuale e caratterizzati da solo una transizione di fase nella quale passano gradualmente da uno stato solido ad uno stato di fluido viscoso. Per questa ragione tali materiali sono riciclabili e lavorabili, tuttavia non è possibile il loro utilizzo ad elevate temperature. La stabilizzazione del composito a matrice termoplastica avviene tramite raffreddamento al di sotto della temperatura di transizione vetrosa (T_g), senza necessità, di lunghi di tempi di polimerizzazione. L'alta viscosità dei fusi polimerici rappresenta tuttavia, 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 [2]. Le matrici termoplastiche maggiormente utilizzate sono poliammidi (PA), polipropilene (PP), policarbonati (PC), polietilentereftalato (PET), polietereimmide (PEI), polietere etere chetone (PEEK) e polifenilensolfuro (PPS) [10].

1.2.2. Le matrici termoindurenti

Le matrici termoindurenti sono una tipologia di materiali la cui caratteristica principale è quella di essere infusibili e insolubili grazie alla presenza di un network di reticolazione tridimensionale, ottenuto mediante processi in situ [8]. Tali materiali polimerici sono costituiti da una struttura molecolare reticolata costituita da legami covalenti. Generalmente le resine termoindurenti possono reagire per mezzo di irraggiamento UV, IR, calore o attraverso la combinazione di calore e pressione e

in alcuni casi a temperatura ambiente (termoindurenti a freddo). Questi materiali non possono essere riutilizzati o riciclati e sono adatti all'utilizzo a temperature più elevate rispetto alle matrici termoplastiche. I precursori delle resine termoindurenti possiedono l'aspetto di un liquido viscoso costituito da molecole a basso peso molecolare, il che facilita l'impregnazione degli agenti rinforzanti [8]. I vantaggi delle materie plastiche termoindurenti per applicazioni tecnologiche sono l'elevata stabilità termica, rigidità e stabilità dimensionale, la resistenza al creep e alla deformazione sotto carico, il basso peso e un'elevata proprietà di isolamento elettrico e termico. Lo svantaggio principale nell'utilizzo di questi materiali è la necessità di lunghi tempi per l'ottenimento della completa reticolazione del sistema, in particolare per pezzi di grandi dimensioni. Le matrici termoindurenti più comunemente utilizzate sono le resine epossidiche, poliestere, vinil o cianato estere, poliuretaniche e fenoliche.

1.3. Resine epossidiche

Le resine epossidiche fanno parte della famiglia dei materiali termoindurenti, possiedono perciò una vasta gamma di proprietà fisiche [11] e hanno il vantaggio di essere estremamente versatili consentendo l'impiego di molteplici tecniche di lavorazione. Vengono utilizzate per la preparazione di laminati e come matrici nei compositi rinforzati con fibre. La loro bassa viscosità da non reticolate conferisce loro una mobilità eccezionalmente elevata durante il processo produttivo. Questa proprietà permette alla resina epossidica liquida di bagnare le superfici velocemente e completamente. Le proprietà di bagnabilità sono importanti quando vengono utilizzate in materiali rinforzati e come adesivi. La resina è ottenuta per reazione tra un precursore avente anelli epossidici in catena e un agente indurente, che induce la reticolazione [8][12]. L'indurente può essere già miscelato al pre-polimero, oppure aggiunto in un secondo momento prima dell'utilizzo, come nelle miscele bicomponenti [13]. Inoltre, nelle formulazioni possono essere presenti acceleranti, che velocizzano il processo di reticolazione, diluenti, per modificare la viscosità, plastificanti, per conferire tenacità al composito, ed altri additivi in funzione dell'utilizzo finale del materiale. Le resine epossidiche sono contraddistinte da una molecola includente due o più gruppi epossidici e modificando la struttura, le funzionalità dei pre-polimeri e dell'indurente si possono variare le proprietà del prodotto finale in base alle specifiche richieste. La notevole

reattività del gruppo epossidico fornisce un alto grado di reticolazione e quindi prodotti solidi che posso presentare elevata durezza, resistenza meccanica e chimica. Una delle resine epossidiche bifunzionali più utilizzate è a base di diglicidileteri del bisfenolo A (DGEBA), ottenuta tramite reazione di bisfenolo A ed epicloridrina[14]: si tratta di una reazione di policondensazione che libera HCl tramite una sostituzione nucleofila in ambiente basico. Gli oligomeri formati hanno un numero di unità ripetenti n tipicamente compreso tra 0 e 12, che corrisponde ad un peso molecolare che va da 340 a 4000. In particolare, il DGEBA è la resina epossidica più semplice a base di bisfenolo A, con numero di unità ripetitive n pari a zero [15] (Figura 2). Il numero di reticolazioni ottenibili dipenderà dal numero di gruppi epossidici contenuti all'interno della resina, all'aumentare del peso molecolare degli oligomeri, corrisponde una diminuzione del numero delle funzionalità epossidiche, ottenendo una riduzione delle proprietà meccaniche, una minore rigidità e una minore temperatura di transizione vetrosa T_g [16].

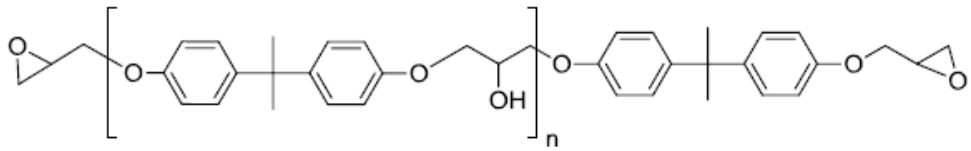


Figura 2: struttura molecolare DGEBA

1.3.1 Meccanismo di reazione di resine epossidiche

Nelle resine epossidiche la reticolazione viene promossa da agenti reticolanti, che reagendo vanno ad aprire gli anelli epossidici presenti nel precursore polimerico e costituiscono una parte del network tridimensionale della resina. Tipici indurenti per le resine epossidiche sono ammine, fenoli, acidi carbossilici, alcoli [17], anidridi e altri composti con idrogeni mobili [18]. La tipologia di indurente utilizzata maggiormente a livello industriale sono le diammine, esse possono essere caratterizzate da una catena alifatica che divide i due gruppi amminici, come ad esempio il DETA (dietilentriammina), oppure da una catena aromatica come l'MPDA (metafenilendiammina) [19]. La tipologia dell'indurente risulta fondamentale perché va ad influenzare le proprietà finali del composito [20] variando la rigidità e la robustezza. La reazione tra il precursore epossidico e la diammina è una sostituzione nucleofila sul carbonio dell'epossido che può avvenire già a temperatura ambiente, come mostrato in Figura 3 [17][20]. Nel primo step di

reticolazione la diammina reagisce con i gruppi epossidici alle estremità del precursore.

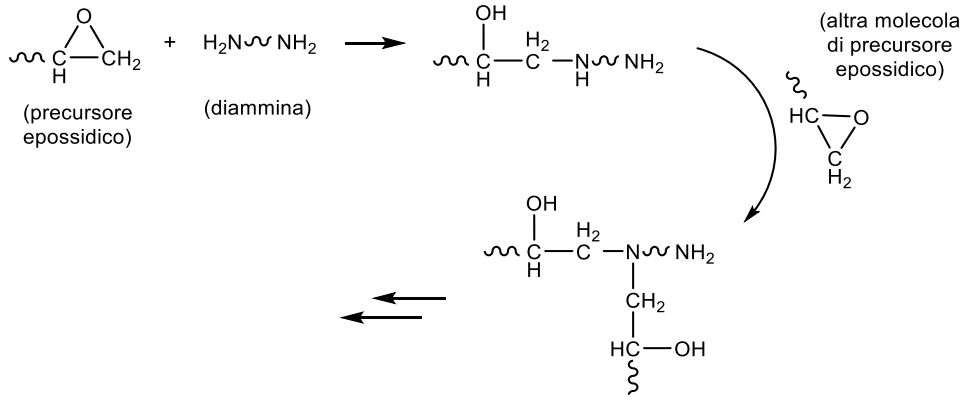


Figura 3: Rappresentazione della reazione di reticolazione di pre-polimeri epossidici con una diammina

Anche il gruppo amminico sull'altra parte terminale della diammina può reagire con due gruppi epossidici, si ottengono così quattro pre-polimeri epossidici legati ad una molecola di diammina. Vista la presenza di almeno un secondo gruppo epossidico nel pre-polimero si ottiene infine un reticolo tridimensionale simile a quello riportato in Figura 4. Una caratteristica importante di questa reazione è quella che non si forma alcun sottoprodotto.

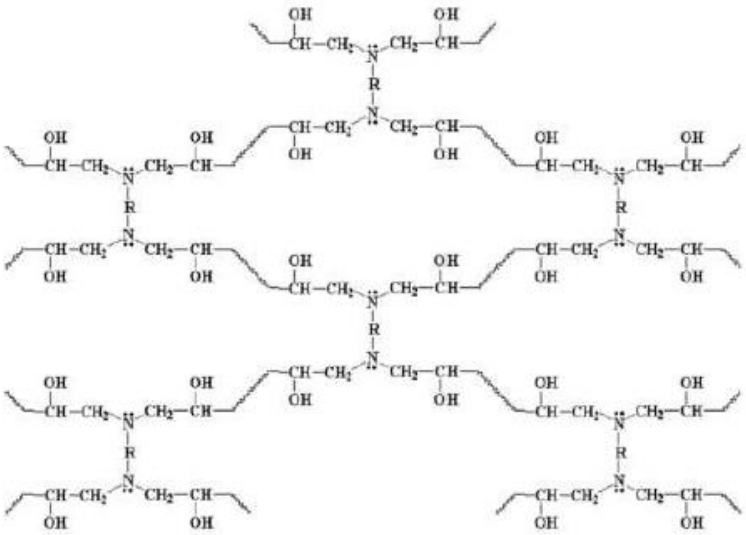


Figura 4: Rappresentazione di una resina epossidica reticolata con diammine

Il processo di reticolazione di una resina epossidica è di natura esoterma, perciò il calore generato dalla reazione di reticolazione può autocatalizzare la reazione di apertura dei gruppi epossidici. I problemi che possono insorgere sono formazioni di hotspot all'interno del materiale essendo i polimeri pessimi conduttori

termici. Potenziali zone calde generate dalla reazione esotermica possono portare, a livello localizzato, al superamento della temperatura di degradazione della resina. Tale fenomeno, essendo limitato a regioni molto ridotte e specifiche, costituisce un problema non trascurabile e molto complesso da identificare poiché causa l'insorgenza di difetti con una conseguente diminuzione delle proprietà meccaniche del manufatto finale [10]. La soluzione migliore per limitare questa problematica è l'ottimizzazione dei tempi e le temperature del processo di cura. Per questo motivo, il precursore epossidico e l'indurente dovranno essere perfettamente miscelati, evitando così una reticolazione disomogenea della resina, senza avere la formazione di tensioni residue nel materiale.

1.3.2. Processo di reticolazione di una resina epossidica

Il processo di reticolazione di una resina epossidica è un fenomeno abbastanza complesso e comprende diversi step, come mostrato in Figura 5.

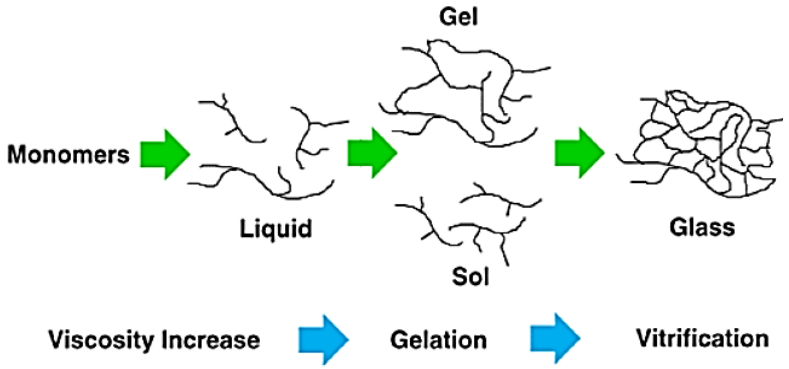


Figura 5: Rappresentazione del fenomeno della reticolazione di resine termoindurenti

Nel processo di reticolazione i gruppi epossidici e i gruppi funzionali dell'indurente reagiscono tra loro andando a formare catene di tipo oligomerico. Con il proseguire della reazione, i gruppi funzionali dei vari oligomeri formati continuano a reagire tra loro generando molecole sempre più reticolate e con pesi molecolari elevati, fino ad arrivare al fenomeno della gelificazione. Una volta raggiunto questo particolare punto critico, i legami covalenti delle macromolecole iniziano a connettere catene macromolecolari lineari, formando regioni sempre più reticolate, con un aumento istantaneo della viscosità del sistema. Da questo momento in poi, il sistema non è più in grado di fluire e non è più processabile essendo estremamente viscoso. Al gel point si osserva la presenza di due stadi differenti dello stesso polimero: si trovano, infatti, regioni in cui si ha materiale

polimerico non reticolato e ancora solubile, e altre regioni di materiale insolubile reticolato (Figura 6) [21].

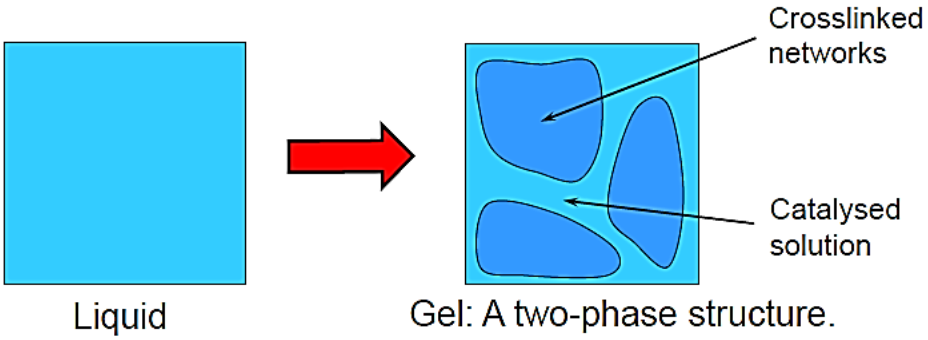


Figura 6: Processo di gelificazione di polimeri termoindurenti

Il fenomeno della gelificazione è un fenomeno irreversibile e lo si può considerare come la prima evidenza della formazione di un reticolo tridimensionale; non assegna 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 [22][23]. Successivamente alla gelificazione, la temperatura di transizione vetrosa T_g continua ad aumentare. Nel momento in cui questa supera la temperatura a cui avviene il processo di cura della resina, si verifica la vetrificazione, cioè il "congelamento" della conformazione delle macromolecole. La velocità del processo di reticolazione, in queste condizioni, viene significativamente ridotta in quanto si è instaurato un regime diffusivo all'interno del sistema, dovuto all'impossibilità delle catene macromolecolari di muoversi liberamente e poter reagire venendo in contatto tra loro. La vetrificazione è un fenomeno reversibile e aumentando semplicemente la temperatura del polimero al di sopra della T_g è possibile ottenere nuovamente un materiale allo stato gommoso in grado di reagire, eliminando i vincoli e le tensioni create precedentemente. Il processo di cura della resina dovrà avvenire a una temperatura maggiore rispetto a quella della sua T_g. Tutti gli step che avvengono durante la reazione di cura di una resina termoindurente sono mostrati nei TTT (diagrammi Tempo-Temperatura-Trasformazione) in Figura 7. Il grafico mostra i fenomeni che avvengono durante il processo di cura, come la gelazione, la vetrificazione, la cura completa e la degradazione del polimero [11].

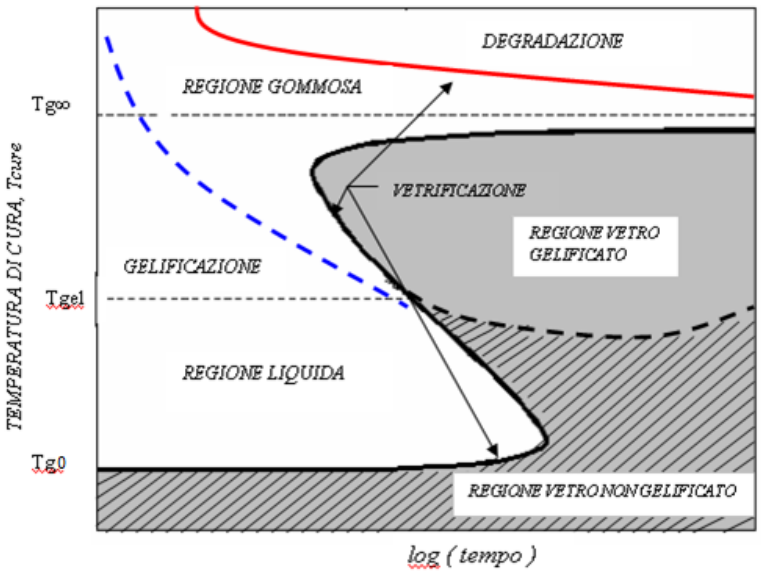


Figura 7: Diagramma di transizione tempo-temperatura per il processo di cura di una resina termoindurente

È possibile distinguere tre diverse temperature critiche durante il processo:

- **T_{g0}**: temperatura al di sotto della quale non avviene nessun tipo di reazione fra resina ed indurente e può essere considerata come temperatura di conservazione dei precursori della resina e dell'indurente.
- **$T_{g\ gel}$**: temperatura alla quale possono avvenire contemporaneamente il fenomeno di gelazione e di vetrificazione
- **$T_{g\infty}$**: temperatura di transizione vetrosa del sistema termoindurente completamente curato.

Tra T_{g0} e $T_{g\ gel}$, la resina liquida reagisce formando un reticolo sempre più rigido, fino a quando la temperatura di transizione vetrosa non coincide con la temperatura di cura, giungendo dunque al punto in cui comincia il processo di vetrificazione. Raggiunta la vetrificazione, la resina potrebbe non essere reticolata al 100% ma avere una frazione di gruppi funzionali reattivi non reagiti ancora presenti. Portando il sistema alla temperatura di $T_{g\ gel}$, i fenomeni di gelazione e vetrificazione avvengono contemporaneamente. A temperature ancora maggiori, comprese tra $T_{g\ gel}$ e $T_{g\infty}$, il sistema appare invece come liquido viscoso e, se parzialmente reticolato, diviene un fluido viscoelastico. Curando il sistema a tali temperature si ottiene una gomma ed infine un vetro. Se si utilizza un processo di cura la cui la temperatura è superiore alla temperatura di transizione vetrosa del materiale completamente curato, cioè $T_{g\infty}$, nel materiale non si verifica il fenomeno

vetrificazione e rimane gommoso dopo la gelificazione, per cui la reazione di cura può arrivare fino a completamento. [11].

1.3.3. Cinetica di reticolazione di una resina epossidica

Per poter studiare le cinetiche di reticolazione dei vari sistemi resina e indurente, tipicamente si utilizza il metodo della calorimetria a scansione differenziale (DSC) che permette, quindi, di valutare le migliori condizioni in cui svolgere il processo di cura. Si assume che tutto il calore liberato dalla reazione sia direttamente proporzionale al grado di reticolazione della resina (*α)* e quindi che tutto il calore liberato durante il processo di cura della resina derivi esclusivamente dalla reazione esoterma di apertura degli anelli epossidici [24]. Definito ciò, si riesce ad ottenere una semplificazione riguardo l'approccio allo studio della cinetica di reticolazione poiché si può prendere in considerazione l'insieme di reazioni avvenute come un unico stadio. Questo viene analizzato attraverso parametri che definiscono l'avanzamento del processo, come, appunto, il calore liberato. [25] Per determinare il grado di reticolazione istantaneo della resina (α_t), è possibile effettuare delle analisi DSC in condizioni di riscaldamento isotermo.

Il rapporto tra il calore di reazione liberato tra t_0 e t, cioè ΔH_t e il calore totale liberato a reticolazione completa ΔH_{tot}, rappresenta il grado di reticolazione istantaneo a tempo t. (Equazione 1.1):

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{tot}} \qquad \textit{Equazione 1.1}$$

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:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\, f(\alpha) \qquad \textit{Equazione 1.2}$$

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

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \textit{Equazione 1.3}$$

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

espressa in Kelvin. Lavorando in modalità isoterma il fattore temperatura diventa costante e l'equazione si semplifica ulteriormente [26].

1.4. Tipologie di rinforzo per i materiali compositi

L'agente rinforzante viene utilizzato come fase dispersa per la costruzione di materiali compositi. Ha come obbiettivo primario quello migliorare le proprietà della matrice e quindi di conferire una maggior rigidità e resistenza al sistema, ostacolando la propagazione di cricche nel manufatto e sopportando i carichi applicati su di esso. Maggiore è la percentuale di rinforzo contenuto nel materiale composito maggiore è dunque la sua rigidità e robustezza. Questi possono essere suddivisi per forma, dimensione, orientazione e distribuzione spaziale e per la capacità di interagire con la fase continua, i rinforzi possono garantire differenti proprietà al composito. I materiali di rinforzo posso essere classificati come particelle, fiocchi e fibre [2]. Un'ultima distinzione si basa sulla natura chimica del rinforzo che può, dunque, generare compositi in fibre di vetro, di carbonio, ecc. (Figura 8).

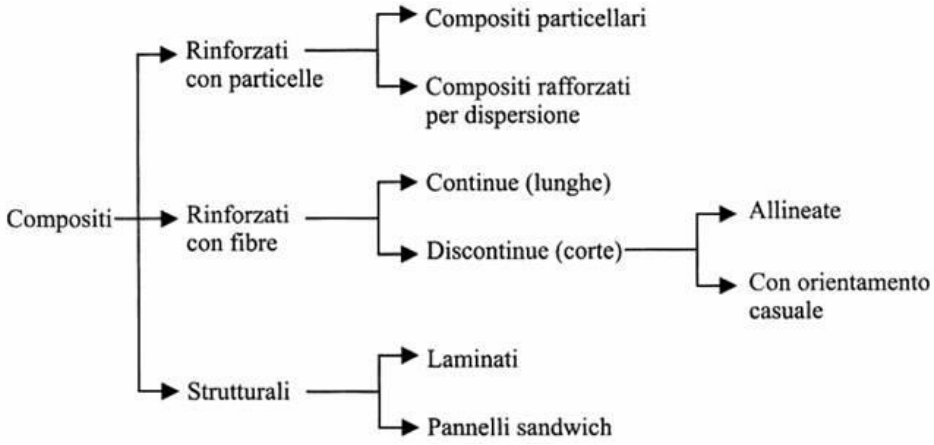


Figura 8: Classificazione dei materiali compositi

1.4.1. Le proprietà dei compositi fibro-rinforzati

Le proprietà dei compositi rinforzati da fibre cambiano a seconda dalla forma e del rapporto superficie/volume dell'agente rinforzante: maggiore è il rapporto maggiore sarà l'area interfacciale utile per permettere l'adesione tra la matrice e la fibra. Un' altro parametro che influenza le proprietà del composito è la disposizione spaziale del rinforzo che determina l'isotropia o l'anisotropia delle proprietà meccaniche del materiale finale. Le caratteristiche del manufatto finale quindi dipenderanno oltre che dal tipo, dalla forma e dalle dimensioni del rinforzo

anche dall' orientamento. Esempi di materiali anisotropi sono i materiali definiti monodirezionali o unidirezionali (UD) in cui i rinforzanti di tipo fibroso sono stati orientati tutti nella stessa medesima direzione, conferendo proprietà meccaniche rilevanti solamente lungo l'asse delle fibre. Ortogonalmente alla direzione delle stesse le proprietà saranno notevolmente inferiori. Per compensare tale effetto, diversi strati di fibre unidirezionali, o anche di tessuti, possono essere sovrapposti in modo tale da formare una trama e rendere così le proprietà più uniformi nel prodotto finale (Figura 9). 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; a questo possono essere aggiunti ulteriori strati aventi differenti orientazioni per limitare l'anisotropia [27].

Materiali compositi con caratteristiche isotrope si possono ottenere andando a posizionare agenti rinforzanti in posizione casuale: le prestazioni che si otterranno saranno minori, se confrontate alle proprietà lungo l'asse della fibra di compositi con fibre rinforzanti unidirezionali, ma saranno maggiori nel caso lo sforzo sia orientato ortogonalmente.

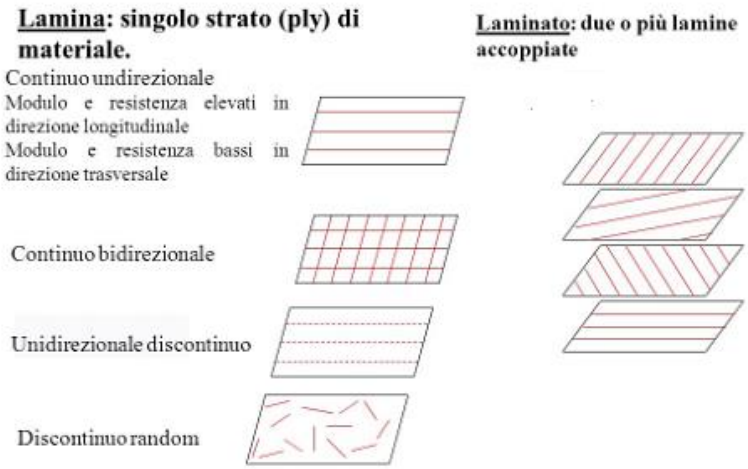


Figura 9: Possibili orientazioni delle fibre in un composito

Le fibre vengono suddivise in fibre corte [8], con lunghezza dell'ordine del centimetro o inferiore, impiegate soprattutto per matrici termoplastiche stampate ad iniezione; ed in fibre lunghe, le quali possiedono una lunghezza pari a quella del componente da fabbricare. Le fibre lunghe sono più complesse da utilizzare ma 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. I rinforzi fibrosi possono essere costituiti da diversi materiali: i più

comuni sono le fibre di vetro, quelle di carbonio e le fibre arammidiche. Nelle figure sottostanti sono riportate le curve sforzo/deformazione [8] per alcune tipologie di rinforzi fibrosi (Figura 10).

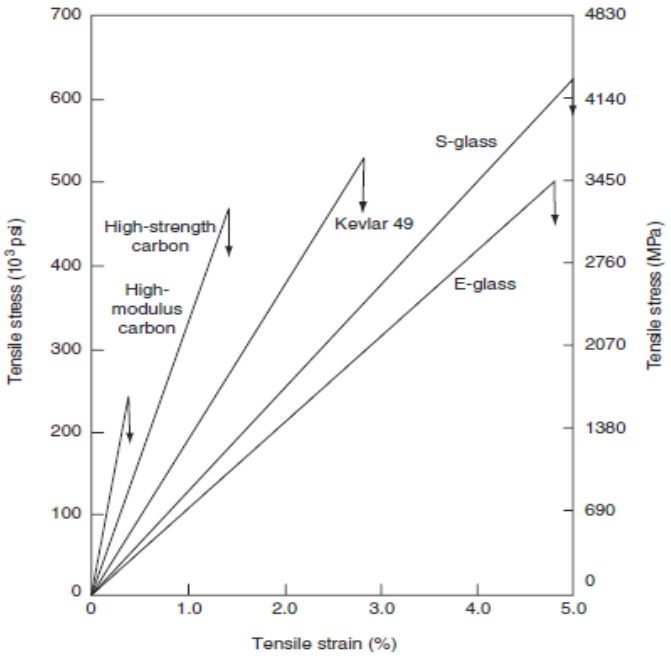


Figura 10: Curve sforzo/deformazione per alcune tipiche fibre di rinforzo

1.4.2. Fibre di vetro

Le fibre di vetro sono i rinforzi fibrosi più utilizzati, hanno una rigidità paragonabile a quella dell'alluminio ma una resistenza a rottura nettamente superiore. Hanno un valore di densità relativamente alto ma mantengono un rapporto resistenza su peso molto elevato. Vengono usate frequentemente grazie al loro costo relativamente basso che le rende più economiche rispetto alle altre tipologie di fibre e a volte anche rispetto alle matrici utilizzate. Esistono tre tipologie di fibre di vetro differenti: fibre di tipo E, le più frequentemente usate, fibre di tipo S, per alte prestazioni meccaniche, e le fibre di tipo C. Il vetro è in grado di mantenere le sue proprietà meccaniche fino al 50% della sua capacità di resistenza ad una temperatura di 375°C e fino al 25% a 538°C. È, inoltre, in grado di resistere agli agenti chimici, il suo colore tipico è bianco e diventa trasparente in seguito all' impregnazione con la resina. Le fibre di vetro sono elettricamente isolanti e il diametro di un singolo filamento è compreso tra i 12 e 17 µm [27].

1.4.3. Fibre di carbonio

La struttura atomica delle fibre di carbonio è composta da atomi di carbonio inorganico ibridato sp^2 planari legati tra loro attraverso legami covalenti che creano

celle di forma esagonale. Questa struttura è molto simile a quella tipica del carbonio grafitico. La grafite è un materiale cristallino composto da piani paralleli in cui ogni strato è tenuto insieme da legami secondari ed in cui la distanza tra i piani è maggiore della distanza tra gli atomi adiacenti dentro ogni singolo esagono. Lo scorrimento dei piani conferisce alla grafite proprietà lubrificanti ed esiste una forte anisotropia di proprietà meccaniche e fisiche lungo i piani e in direzione ortogonale ad essi. La pirolisi in seguito all'ossidazione del poliacrilonitrile (PAN) è uno dei metodi più comunemente utilizzati per l'ottenimento dei filamenti di carbonio. Da questo processo si ricavano dei cristalli di grafite già orientati nella direzione longitudinale della fibra ottenendo un materiale con contenuto di carbonio variabile in genere tra il 93-95%. Fibre con minori qualità possono essere prodotte da precursori come pece o rayon, evitando quindi l'utilizzo di PAN. Le fibre di carbonio hanno un costo più elevato rispetto alle fibre di vetro [10], in quanto hanno costi di produzione maggiori per via delle elevate temperature di processo (> 1500°C) e del costo materiali utilizzati come precursori. Inoltre, hanno un modulo elastico molto elevato (da 210 a 800 GPa), elevata resistenza specifica a trazione, bassissimo coefficiente di espansione termica lineare e forte anisotropia. Si possono discriminare quattro tipologie di fibre con differenti proprietà: 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). Le proprietà meccaniche come rigidità e resistenza sono direttamente influenzate dalle temperature adoperate nel processo di carbonizzazione e grafitizzazione. Gli svantaggi che presentano sono la bassa resistenza ad impatto, l'elevata conducibilità termica ed elettrica, il loro colore nero e l'elevato costo. Inoltre, devono venire smaltite in modo corretto e non possono venire disperse nell'ambiente essendo tossiche, con potenziale bio-accumulo e non biodegradabili.

1.4.5. Fibre di carbonio riciclate

Un problema di interesse comune che si è presentato negli ultimi anni sono stati gli scarti dei materiali compositi. Inizialmente non era stata presa in considerazione questa problematica dalla comunità scientifica con un conseguente accumulo nell'ambiente di rifiuti non biodegradabili di materiale composito di fibre di carbonio. Solo negli ultimi decenni, per la salvaguardia

dell’ambiente sono state introdotte nuove leggi ed agevolazioni economiche che rendono obbligatorio lo smaltimento e il recupero di questi rifiuti. Oltre ad essere un problema di impatto ambientale vi era un enorme spreco di un materiale molto costoso e dalle ottime proprietà meccaniche. Il riciclo delle fibre di carbonio però non è un processo green e oltre i costi elevati vi è l’impossibilità di riutilizzare le fibre recuperate in prodotti con le medesime performance siccome le proprietà di esse subiscono variazioni nel processo di recupero. Dopo essere state recuperate in genere le fibre di carbonio ottenute sono corte con una diminuzione delle proprietà rispetto alle fibre vergini lunghe di partenza perciò, un metodo per ottenere un ottimo compromesso tra proprietà e costi è l’utilizzo e la miscelazione di fibre vergini e riciclate per la formazione di un nuovo manufatto. I principali metodi per il riciclo che sono stati sviluppati sono: il riciclo meccanico, la pirolisi ed altri processi termici e infine il riciclo chimico come la solvolisi e l’ossidazione in letto fluidizzato. L’unico metodo per ottenere le fibre nella loro forma originale è utilizzare il processo di pirolisi in un reattore a letto fluidizzato riuscendo ad ottenere così un prodotto rigenerato con un alto valore aggiunto. Il processo di pirolisi prevede la degradazione completa della matrice termoindurente ad alte temperature (450-500°C) e la successiva separazione delle fibre, ad esempio, mediante l’utilizzo di un ciclone. Solitamente il processo di pirolisi avviene inizialmente in ambiente inerte in cui si ottengono fibre e char a livello superficiale che successivamente viene rimosso in uno step in ambiente ossidante [28]. Industrialmente si stanno studiando metodologie green per il riciclo delle fibre di carbonio. Uno di questi metodi prevede l’utilizzo di fluidi supercritici anche se non sono ancora stati adottati per produzioni industriali avendo ancora un costo troppo elevato [28]. Il riciclo meccanico avviene mediante l’utilizzo di macinatori industriali come mulini o frantumatori ad alta velocità ottenendo, da scarti di materiale composito, delle polveri che vengono poi utilizzate come riempitivi per altri compositi. L’utilizzo di questa tecnologia ha portato a buoni risultati anche se, a causa della maggiore capacità della polvere di assorbire la matrice, dovuta alla sua morfologia con una altissima area superficiale, vi è un conseguente aumento di viscosità con maggiori costi di lavorazione [28].

1.4.6. Fibre naturali

Le fibre naturali rappresentano un'interessante tipologia di fibre di rinforzo, e di recente hanno trovato impiego nei materiali compositi, grazie al loro basso impatto ambientale. Le fibre naturali provengono solitamente da sottoprodotti dell'industria agricola, possiedono un basso costo di produzione e presentano un bilancio di emissione di CO_2 e di gas serra nell'ambiente che può essere anche negativo poiché ne consumano più di quello utilizzato nella loro produzione. In passato, le fibre naturali non venivano prese in considerazione come agenti rinforzanti per la costruzione di materiali compositi a causa di alcune problematiche connesse al loro utilizzo:

- la fibra può dare degradazione ed emissione di prodotti volatili durante il ciclo di lavorazione e di formatura del composito, a causa di una bassa stabilità termica.
- La natura idrofila, che causa instabilità dimensionale (rigonfiamento), e una minore adesione all'interfaccia poiché si ha un'interazione molto debole tra la superficie della fibra ligno-cellulosica e il polimero idrofobo (come il poliestere, esteri del vinile e resina epossidica) che porta ad una diminuzione della compatibilità con le matrici polimeriche con cui sono mescolate nei compositi.
- La variabilità di proprietà e quantità a seconda della qualità del raccolto, dell'età e dell'organo della pianta da cui sono estratte, delle tecniche di estrazione, delle condizioni ambientali, della località, ecc. [29]

Attualmente, a causa di una sempre maggiore necessità di sostenibilità ambientale, la ricerca scientifica si è spinta in direzione di una chimica green con un minore impatto ambientale, trovando e sviluppando metodi che permettano l'utilizzo di fibre naturali in sostituzione di quelle sintetiche. Nei paesi in via di sviluppo spesso non è possibile e non è economicamente sostenibile l'utilizzo di fibre ad alto valore tecnologico per produzioni su scala industriale e quindi le fibre naturali si pongono come soluzione a basso contenuto di energia, largamente disponibili e con costi di produzione contenuti. Sono principalmente suddivise in tre gruppi: animali, minerali e vegetali. A seconda della loro provenienza, queste ultime 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 la juta, sono le più indicate per la produzione di materiali compositi. Tra quelle provenienti da legno, invece, spiccano le fibre lignocellulosiche, particolarmente simili alle sintetiche, per la loro capacità di rinforzi di compositi a matrice polimerica (PMC) [30].

1.4.7. Struttura e caratteristiche delle fibre vegetali

Le caratteristiche fisiche e meccaniche derivano dalla struttura delle pareti cellulari.

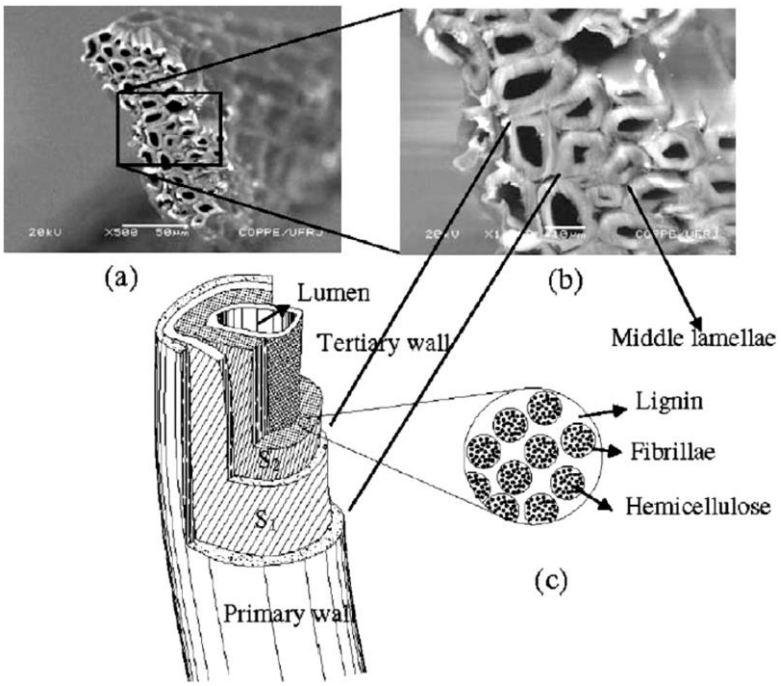


Figura 11: Struttura microscopica di una fibra naturale

La componente essenziale delle fibre naturali di origine vegetale è la cellulosa. La cellulosa è un composto costituito da unità ripetenti cicliche derivanti dal monomero di glucosio che forma lunghe catene polimeriche poste parallelamente fra di loro unite da legami a idrogeno. Altro componente presente all'interno delle fibre, è l'emicellulosa che è costituita da differenti monomeri pentosi ed esosi e non presenta un carattere cristallino e regolare come la cellulosa perciò è un polimero amorfo dal carattere adesivo, con tendenza a cementificare le catene cellulosiche e a rendere il sistema più compatto. Parallelamente alla cellulosa e alla emicellulosa, vi è la lignina, un polisaccaride composto da lunghe catene di composti fenolici. La lignina costituisce l'involucro esterno ricoprendo interamente le fibre conferendo ed esaltando la compattezza e la resistenza della pianta. Fornisce quindi rigidità alle pareti cellulari e permette la connessione tra le diverse cellule, creando una struttura molto resistente agli urti, alle compressioni e alle flessioni [30]. Le fibre vegetali si differenziano a loro volta tra loro per numerosi fattori. A seconda della pianta di origine può cambiare la quantità di cellule per ogni fibra, la dimensione delle cellule, lo spessore delle loro pareti ed una forma geometrica non regolare. Tutti questi fattori conferiscono proprietà meccaniche

proprie e diverse: per questi motivi, le fibre vegetali hanno differenti valori di resistenza alla trazione e modulo di Young; entrambi fattori che comportano una complessa caratterizzazione delle proprietà meccaniche [30]. Ulteriori criteri per la scelta di fibre di rinforzo adatte sono, ad esempio, allungamento a rottura, stabilità termica, adesione fibra/resina, forma di fibra (tessuto, filato, non tessuto, etc.), comportamento dinamico e a lungo termine, morbidezza, resistenza ad abrasione, prezzo e costi di lavorazione. Considerando il potenziale per i compositi e confrontando la resistenza a trazione specifica e la rigidità, l'elasticità e l'allungamento a rottura delle fibre naturali rispetto alle fibre sintetiche, è chiaro che canapa, ramia e fibre di lino possono potenzialmente competere con le fibre di vetro comunemente usate che fungono da riferimento per via della loro grande importanza nella tecnologia dei compositi. Le fibre generalmente hanno un diametro ridotto (da 5 a 10 um) e sono eccellenti in tensione. Tuttavia, non mantengono le stesse proprietà in compressione; se pressate assialmente, si piegano e si allacciano facilmente. Se sottoposte a sforzi in flessione, possono deformare creando difetti e riducendo la loro massima resistenza. La struttura elicoidale dei filati naturali, a differenza dei filamenti di norma lineari come quelli delle fibre sintetiche, è una caratteristica importante nella prospettiva di rinforzo del composito. Il beneficio di una struttura ritorta del filato nei compositi è giustificato da una maggiore resistenza al taglio assiale. La struttura interna dei filati può essere valutata con osservazioni trasversali: la sua forma è pressappoco circolare; la distribuzione delle fibre all'interno del filato è praticamente uniforme ed esse hanno dimensioni variabili e sezioni più vicine a quelle di forma poligonale che circolare; inoltre si notano fibre raggruppate in fasci con la presenza di piccole cavità.

1.4.8. Fibre di lino

Le fibre di lino, che provengono da risorse naturali, sono un'interessante alternativa alle fibre sintetiche. Il loro basso costo insieme alla loro bassa densità, elevata rigidità specifica e la riciclabilità costituisce il principale incentivo per il loro uso nei compositi. Tuttavia, le loro proprietà chimico-fisiche così come il loro comportamento meccanico devono essere studiate per poter ottimizzare le loro prestazioni. La densità è correlata alla natura porosa delle fibre, le fibre con una porosità, ad esempio, del 10% mostrano una densità apparente di 1.38 g/cm^3 e

una densità reale di 1.54 g/cm^3 [31]. Vi è una grande diffusione del modulo di Young misurato in relazione al diametro della fibra, come visibile in Figura 12. Dai risulti si nota una diminuzione del modulo con il diametro.

Tabella 1: proprietà meccaniche delle fibre di lino

Modulo di young (GPa)	Massimo allungamento (%)	Carico a rottura (MPa)
12-85	1-4	600-2000

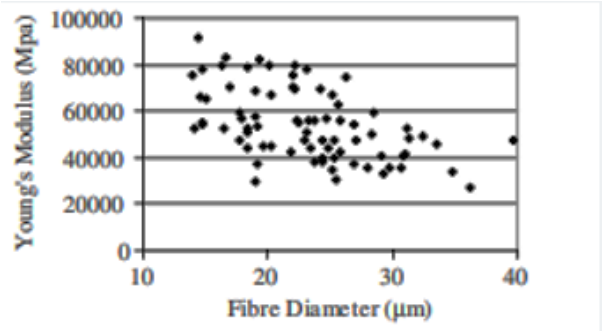


Figura 12: grafico del modulo di Young in funzione del diametro della fibra

1.4.9. Fibre di juta

Le fibre di juta sono materiali totalmente biodegradabili e riciclabili, che hanno buone proprietà isolanti sia per le energie termiche che per quelle acustiche. Occorre considerare alcuni fattori che influenzano maggiormente la distribuzione delle proprietà tensili: il tipo di fibra, ovvero la specie di juta utilizzata secondo la sua origine (juta bianca, juta grigia, ecc.), il maneggio ed il processo meccanico subito dalla fibra. A partire dall'estrazione delle fibre grezze dalle piante fino alla separazione dei filamenti, le fibre sono state assoggettate ad un gran numero di trattamenti manuali, a logorio e lacerazioni e talora a processi meccanici. Tutto ciò può incrementare il contenuto originario di difetti nella fibra, cosicché, in generale, minore è il maltrattamento maggiore è la sua resistenza.

Tabella 2: Proprietà fisiche fibra di Juta

Proprietà fisiche	Fibra di juta
Densità (g/cm^3)	1.4
Allungamento a rottura (%)	1.8
Contenuto di cellulosa (%)	50-70
Contenuto di lignina (%)	8-10
Tensione di allungamento (mpa)	400-800
Modulo di young (gpa)	10-30
Diametro (µm)	160-185
Dimensione cavità (µm)	12

Un ulteriore fattore che può influenzare le proprietà meccaniche è il tipo di modifica chimica: la resistenza della fibra, infatti, varia significativamente quando la fibra è sottoposta a trattamenti chimici perciò questo aspetto è di primaria importanza. Occorre, inoltre, tener conto del fatto che il diametro in generale non è uniforme lungo la fibra, né la sezione rigorosamente circolare. I filamenti di juta, quando vengono caricati in tensione, presentano generalmente un diagramma sforzo/deformazione quasi lineare fino alla frattura e ciò indica che le fibre di juta si rompono in maniera fragile [32]. Le fibre di juta, infatti, come la maggior parte delle fibre cellulosiche, sono costituite da lunghe fibrille cellulari che impartiscono un comportamento marcatamente anisotropo: quando tali fibre vengono tirate in tensione fino al loro punto di rottura, la frattura riflette la natura cellulare del materiale, che evidenzia la separazione delle fibrille.

1.5. Metodi di produzione per i materiali compositi

I processi di lavorazione dei compositi si suddividono in due differenti tipologie: da stampo aperto e da stampo chiuso. La prima comprende la laminazione manuale, quella con pre-impregnati e il filament winding, la seconda invece, l'infusione sottovuoto, lo stampaggio a trasferimento di resina, e quello a compressione e la pultrusione [2].

1.5.1. Laminazione manuale e con pre-impregnati

Nella laminazione manuale si applica il materiale di rinforzo con un'alta percentuale di fibre, fino a circa il 50% in volume già impregnato con il precursore polimerico miscelato all'indurente in uno stampo femmina nelle direzioni volute [8]. La tecnica permette di applicare la resina con il rinforzo su uno stampo per un primo strato seguito dalla rimozione di bolle d'aria tramite appositi rulli [14]. Successivi strati di resina e rinforzo vengono aggiunti sino ad arrivare allo spessore desiderato con un ultimo strato applicabile per migliorare la finitura superficiale. Dopo questa fase, il laminato viene inserito all'interno di un sacco a vuoto e lo stampo viene posto in un'autoclave, in cui verrà condotto il processo di cura utilizzando le opportuni condizioni di processo, le più comuni sono pressioni di 5-6 bar e temperature di 120-180°C. I compositi ottenuti generalmente possiedono percentuali di fibre elevate, tra il 50 e il 65% [27]. Questo metodo è largamente utilizzato e si ottengono manufatti semplici ed economici ma con piccoli lotti di produzione.

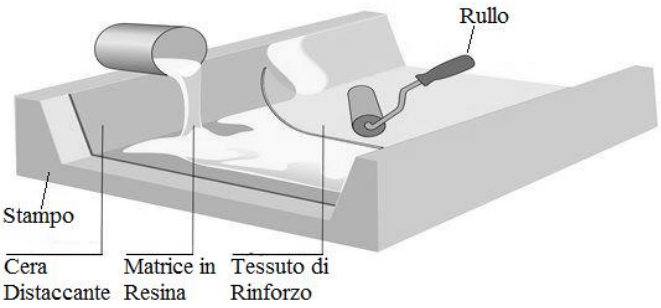


Figura 13: Schematizzazione della tecnica della laminazione manuale

1.5.2. Filament winding

Questa tecnica di produzione viene utilizzata quando l'oggetto da realizzare ha simmetria cilindrica. Si realizzano per lo più tubazioni e serbatoi per l'industria chimica e, nello specifico, per il contenimento di carburanti liquidi, grazie all'intrinseca inerzia chimica ai solventi dei materiali polimerici con cui sono costruiti. Le fibre vengono impregnate facendole passare attraverso la resina posta in un bagno e, in seguito, avvolte attorno ad un mandrino e reticolate in autoclave facendo avvenire la polimerizzazione [3].

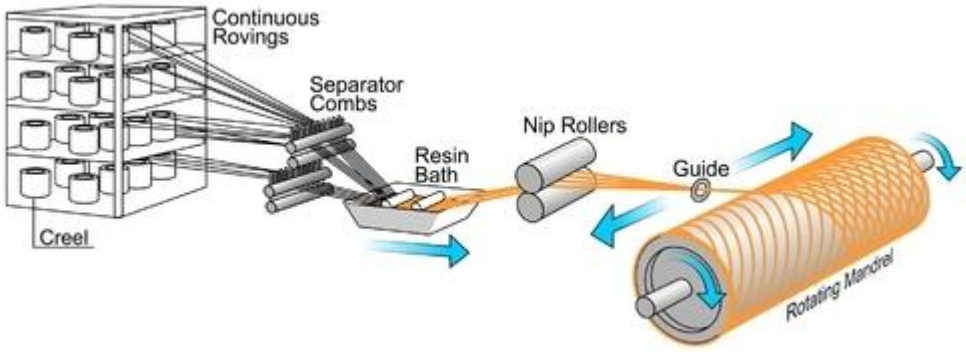


Figura 14: schematizzazione processo filament winding

1.5.3. Infusione sottovuoto

L'infusione sottovuoto, simile alla laminazione manuale, consiste nell' inserire inizialmente l'agente rinforzante in uno stampo all'interno di un sacco da vuoto [27]. La resina viene iniettata direttamente nello stampo mentre il sacco da vuoto crea una depressurizzazione favorendo un'impregnazione ottimale del rinforzo da parte della resina. Lo stampo verrà poi posto all'interno di un'autoclave in cui terminerà il processo di cura. Questa tecnologia permette di limitare eventuali emissioni di

sostanze nocive nell'ambiente e assicura migliori proprietà meccaniche al composito grazie, all'alta percentuale di rinforzo che si può inserire.

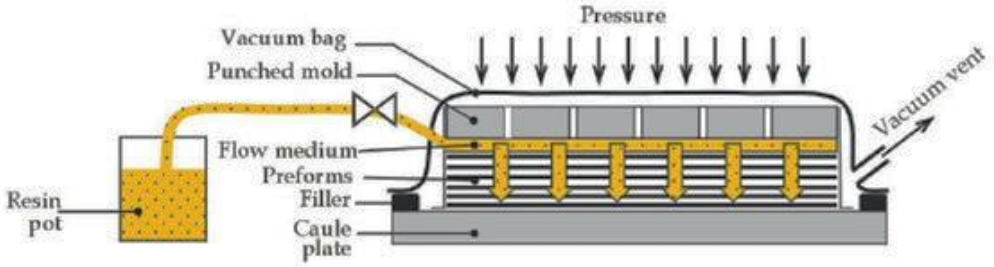


Figura 15: Schema del processo di Bag Molding

1.5.4. Stampaggio a trasferimento di resina (RTM)

Questo processo consiste nell' iniettare all'interno di uno stampo rigido e chiuso, contenente una preforma rinforzante, due o più componenti reattivi premiscelati. È un processo molto simile allo stampaggio per iniezione dei polimeri termoplastici: la resina liquida è iniettata sotto pressione all'interno dello stampo metallico [33]. Utilizzando questa tecnica è necessario valutare in modo opportuno diverse variabili fondamentali come la geometria dello stampo e quindi del pezzo finito, la scelta dei punti di iniezione, la pressione di iniezione, la tipologia del rinforzo e la sua disposizione nello spazio.

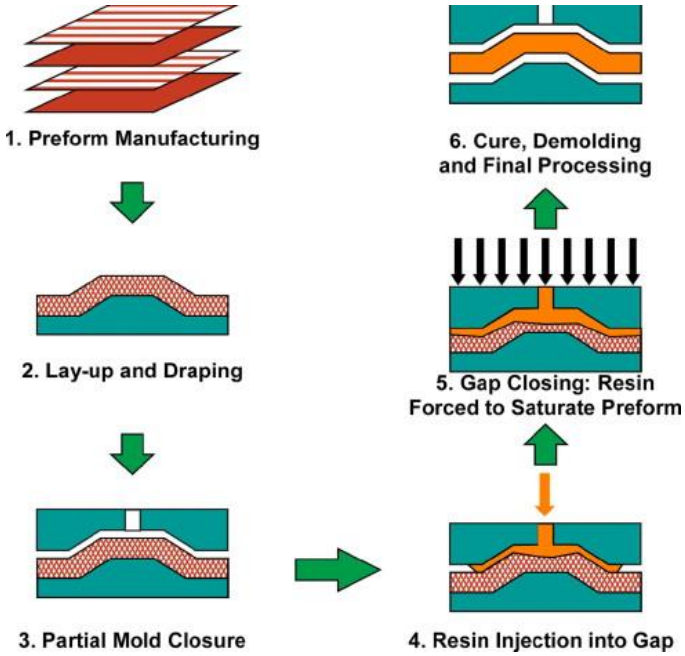


Figura 16: Fasi costruttive del processo di RTM

1.5.5. Poltrusione

La poltrusione è un processo automatizzato e continuo. Le fibre sono trasportate in una vasca di impregnazione preriscaldata mediante un motore e in seguito vengono fatte indurire all'interno di uno stampo riscaldato [15]. Con questo metodo si possono realizzare diversi manufatti di svariate dimensioni, in quanto il profilo continuo durante il processo di lavorazione può essere tagliato in pezzi della lunghezza voluta [34].

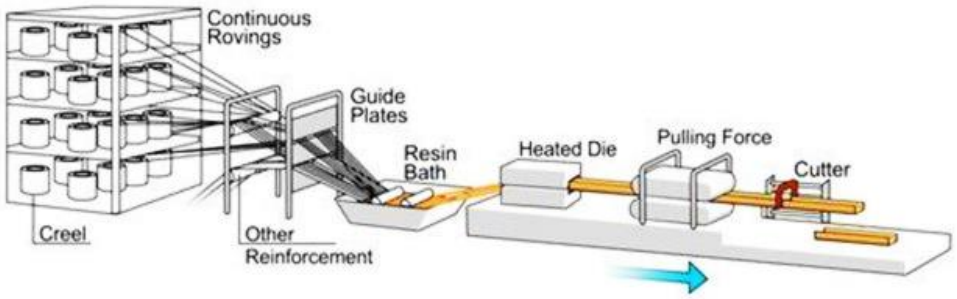


Figura 17: schema del processo di pultrusione

1.5.6. Stampaggio a compressione in pressa

Lo stampaggio a compressione in pressa è un processo a stampo chiuso che permette di realizzare compositi di diverse forme, spessore e prestazioni. Questa tecnologia viene utilizzata solitamente per rinforzanti che vengono impregnati con polimeri termoindurenti prima di essere inseriti nello stampo. Il processo di stampaggio a compressione solitamente necessita di uno stampo metallico per poter raggiungere e controllare ottimamente la temperatura di reticolazione della resina e mantenere alte pressioni per tutto il ciclo di cura [27]. La qualità della superficie del composito ottenuto è ottima e rispetto a processi più costosi come l'autoclave si riescono ad ottenere prodotti con caratteristiche meccaniche assolutamente paragonabili, se non identiche, con costi inferiori a partire da un certo volume di produttività. Il processo di stampaggio si divide in diverse fasi:

- applicazione della agente distaccante;
- impregnazione e posizionamento dei tessuti di rinforzo;
- chiusura dello stampo;
- polimerizzazione
- estrazione del pezzo dallo stampo

In base alla tipologia di resina utilizzata è necessario identificare il miglior distaccante che non vada ad interferire nel processo di cura e a reagire con la resina. Il rinforzo, dopo esser stato impregnato, viene inserito nello stampo e assume un'orientazione casuale in tutte le direzioni. Per questo tipo di tecnologia è fondamentale l'uniformità della distribuzione delle fibre all'interno dello stampo. I tempi di reticolazione del manufatto dipendono dalla miscela resina indurente e, durante tutto il processo, il pezzo deve rimanere nello stampo a temperatura e pressione controllata e costante. Una volta terminato il ciclo di cura e raffreddato lo stampo, il pezzo può essere estratto con facilità senza il rischio di venir danneggiato.

1.6. Applicazioni dei materiali compositi

I materiali compositi, avendo notevoli proprietà meccaniche in proporzione a un peso ridotto, vengono utilizzati in campi ingegneristici dove il parametro fondamentale richiesto è un minor peso a parità di prestazioni meccaniche. Inizialmente i compositi venivano applicati solo come strutture terziarie, senza dover sopportare forze rilevanti o pressioni continue. Attualmente, invece, sono stati studiati e prodotti materiali, principalmente a base di fibre di carbonio e resine epossidiche, per impieghi strutturali e sono stati fatti apprezzabili miglioramenti. I materiali compositi vengono utilizzate nelle industrie di automotive, aerospaziale [8] e bellica, dove sono utilizzati per realizzare componenti strutturali di stazioni di lancio e di veicoli spaziali. Sempre più frequenti applicazioni biomediche in cui i compositi sono impiegati per la costruzione di protesi, sono applicati nel settore dell'impiantistica in tubazioni e serbatoi per il trasporto e il contenimento di liquidi e sostanze pericolose e corrosive. I compositi rivestono anche 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. La combinazione di nuove funzionalità nei compositi è estremamente elevata e la possibilità di migliorare materiali e processi produttivi in modo da renderli sempre più performanti ed eco-firendly sta diventando un obbiettivo fondamentale da perseguire.

1.7. Green chemistry

La Green Chemistry è un approccio tecnologico, con un interesse sempre maggiore, che applica principi innovativi eco-friendly nella progettazione di

processi chimici industriali e che oggi costituisce uno strumento fondamentale per il conseguimento di uno sviluppo industriale sostenibile. I limiti imposti dalla tutela ambientale e la necessità di garantire la salute e il benessere all'uomo, rappresentano un nuovo stimolo per l'innovazione tecnologica che possa soddisfare criteri di bio-compatibilità ed eco sostenibilità. Fino ai primi anni '70 il capitale naturale non ha mai posseduto un valore monetario poiché costituito da risorse abbondanti e facilmente disponibili, e per questo motivo era considerato un bene libero privo di qualsiasi valore economico. Dal momento che le materie prime da fonti petrolifere cominciano a scarseggiare è risultato necessario attribuire un valore ai beni ambientali. Lo sviluppo sostenibile propone un radicale cambiamento dei modelli di consumo e la riduzione degli sprechi di materia ed energia nella produzione dei beni, con conseguente riduzione di rifiuti e di emissioni nell'ambiente. Anche a livello normativo sono state introdotte numerose strategie e misure per ridurre i consumi di energia e di materie prime attraverso il risparmio delle risorse naturali e l'utilizzo di energie rinnovabili. L'approccio utilizzato nella green chemistry è di prevenzione e non di protezione. Si cercherà, perciò, di sviluppare processi che non generino rifiuti, di produrre composti non tossici e facilmente smaltibili, usare materie prime rinnovabili e processi intrinsecamente sicuri minimizzando il consumo energetico, i prodotti ottenibili dovranno non essere persistenti nell'ambiente e progettati in modo tale che i loro derivati di degradazione siano innocui. Non sempre processi che utilizzano materie prime rinnovabili o che sono a basso impatto ambientale risultano essere facilmente applicabili a livello industriale, a causa di tecnologie che possono essere troppo complesse o a causa dell'utilizzo di reagenti green troppo costosi e quindi economicamente svantaggiosi. Il concetto di green, infatti, è insufficiente: un processo oltre che essere sostenibile, ovvero virtuoso dal punto di vista ambientale (sistemi di riciclo, mercato per gran parte dei sottoprodotti, pochi prodotti di scarto ecc), deve essere efficiente dal punto di vista economico.

1.8. Biocompositi

A causa di sempre maggiori preoccupazioni ambientali si sta cercando di sostituire ai classici compositi, in resina da fonte fossile rinforzati con fibre sintetiche, biocompositi che presentano metodi di produzione più sostenibili ed un ridotto consumo di energia. I materiali biocompositi sono materiali in cui almeno una fase

ha origine da fonte rinnovabile. La ricerca su questo tipo di prodotto si è concentrata in particolare sulla componente fibrosa costituita da fibre corte di origine naturale [30]. Nonostante siano molteplici i fattori che concorrono a determinare le proprietà di un materiale composito, le caratteristiche fisiche sono dettate principalmente dalle proprietà intrinseche dei costituenti, ovvero struttura della fibra e l'interfaccia tra fibra e matrice. La struttura della fibra, che è definita dalla geometria, l'ordinamento, il reticolo, e il volume percentuale di fibra, determinano le proprietà dei compositi ed in particolare quelle meccaniche. Il volume percentuale di fibra è probabilmente il fattore più importante e dipende dall'orientazione e dalla struttura, ed è fondamentale nel determinare il processo produttivo. Infine, l'interfaccia tra fibra e matrice, essenziale a garantire una buona adesione tra fase dispersa e continua, è fondamentale in quanto garantisce un trasferimento ottimale degli sforzi dalla matrice alla fibra, evitando così lo snervamento e lo sfaldarsi del manufatto senza essere arrivato al carico limite [30]. I biocompositi posso trovare utilizzo in una grande varietà di applicazioni industriali come nel campo dell'automotive, nel campo aeronautico, nel campo militare, nelle costruzioni e negli imballaggi.

1.8.1 Resine a base di bisfenolo A ed eplicoridrina: salute, sicurezza e impatto ambientale

Solitamente le resine epossidiche si ottengono attraverso una polimerizzazione a stadi tra un precursore epossidico (pre-polimero), e un indurente. Il 75% delle resine epossidiche prodotte nel mondo, si basa sul diglicidil-etere del bisfenolo A (DGEBA). Il precursore polimerico viene sintetizzato utilizzando il bisfenolo A e l'epicloridrina in presenza di idrossido di sodio. Il vantaggio principale nell'utilizzare una molecola aromatica come precursore della resina è l'ottima resistenza termica conferita al prodotto finale grazie alla stabilità dell'anello [35]. Lo svantaggio nell'utilizzo del bisfenolo A è il fatto di essere classificato come sostanza R2 reprotossica, oltre che essere un composto utilizzato come estrogeno chimico [34] perché può mimare gli ormoni portando a diversi effetti negativi sulla salute[36], incluse alterazioni sia del sistema immunitario che di quello riproduttivo insieme a modifiche del sistema neurologico. Altro problema sorge per il secondo precursore della resina: l'epicloridrina, infatti, è stata classificata dall'International Agency For Research on Cancer (IARC) possibile cancerogeno per l'uomo e le possibili contaminazioni per l'uomo sono dovute all'esposizione, all'uso, al trasporto e

smaltimento [37]. L'epicloridrina è assorbita facilmente e in maniera estensiva in seguito ad esposizione orale, respiratoria o cutanea ed è in grado di raggiungere svariati organi quale reni, fegato, pancreas milza e ghiandole surrenali [38]. Fino ad oggi non sono stati osservati effetti embriotossici, fetotossici o teratogeni e nei test in vitro e in vivo, l'epicloridrina si è dimostrata mutagena, e induce aberrazioni cromosomiche[39]. 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 causa severa irritazione locale e danni al sistema nervoso centrale[40]. L'esposizione cronica in ambiente di lavoro sembra essere tra i fattori responsabili di un aumento di tumori e malattie cardiache[41]. È estremamente tossica anche a livello ambientale, vi è il rischio di contaminazione degli approvvigionamenti di acqua potabile attraverso l'utilizzo agenti flocculanti a base di epicloridrina o attraverso le tubature rivestite di resine epossidiche. In termini di impatto ambientale, le resine epossidiche non sono biodegradabili, sebbene le funzioni epossidiche vengano facilmente idrolizzate a contatto con l'acqua. Esse tendono a bio-accumularsi nei terreni e sono moderatamente tossiche per gli organismi acquatici. Tali prodotti sono generalmente classificati come dannosi per l'ambiente in accordo con i criteri di classificazione dell'Unione Europea [42]. Le resine solide non reticolate, d'altro canto, non sono facilmente biodisponibili né biodegradabili o tossiche verso organismi terrestri e acquatici ma, se poste a contatto con acqua, possono idrolizzare. Il prodotto d'idrolisi è da considerarsi come pericoloso per l'ambiente e presenta tossicità per gli organismi acquatici con la possibilità di provocare a lungo termine effetti negativi. I rifiuti ottenuti dalla produzione di resine epossidiche devono essere trattati come rifiuti pericolosi in conformità con le normative nazionali [43]. La loro dispersione accidentale dovrebbe essere contenuta e assorbita da speciali materiali di origine minerale. Gli articoli finiti realizzati con resine epossidiche completamente polimerizzate sono solidi duri ed infusibili quindi non presentano alcuna controindicazione per l'ambiente [44]. Alcuni prodotti realizzati tramite l'utilizzo di questi materiali, possono essere riciclati attraverso la loro frantumazione e usati come filler in altri manufatti. La restante parte della produzione è, invece, destinata alla termovalorizzazione.

1.8.2. Agenti indurenti: salute, sicurezza, impatto ambientale

Per la produzione di polimeri termoindurenti si utilizzano in genere agenti indurenti e in particolare le resine epossidiche prevedono l'utilizzo di sostanze come anidridi o ammine. Le anidridi non sono molto reattive e sono caratterizzate da reazioni con una esotermia facilmente controllabile, perciò, necessitano di un accelerante, spesso un'ammina terziaria. I processi di cura con anidridi sono solitamente condotti ad alta temperatura e per tempi molto lunghi in modo da conferire al manufatto finale una buona stabilità termica, ottime proprietà di isolamento elettrico e buona resistenza chimica. Dal punto di vista della sicurezza per l'uomo le anidridi sono classificate come forti irritanti per pelle, occhi e tratto respiratorio e molte di esse possono causare ustioni[45]. Le ammine, invece, possono essere di tipo alifatico o aromatico. Le prime, come DETA (*Di-Etilen-Tri-Ammina*) o TETA (*Tri-Etilen-Tri-Ammina*), permettono reazioni veloci con i gruppi epossidici e conducibili anche a temperatura ambiente, in più i prodotti finali sono caratterizzati da buone proprietà fisiche e buona resistenza ad agenti chimici e solventi. 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. Essendo sostanze volatili, il rischio di inalazione di vapori fortemente irritanti aumenta in funzione della volatilità delle ammine e della temperatura del processo di cura [46].

Le ammine aromatiche hanno il vantaggio di conferire, a fronte di una minore reattività rispetto alle ammine alifatiche, migliori proprietà meccaniche e termiche, maggiore resistenza chimica e al calore e un aumento della temperatura di transizione vetrosa (T_g). Tuttavia, possono essere estremamente nocive: sono sospette cancerogene, tossiche se inalate o ingerite e possono provocare alterazioni genetiche. Possono, inoltre, provocare danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta. È fondamentale evitare l'esposizione a questa classe di indurenti in particolare per via dermica[47].

1.8.3. Resine termoindurenti bio-based: presente e futuro

La richiesta globale di materiali polimerici è in continuo aumento ed attualmente la loro produzione industriale rappresenta uno dei maggiori mercati dell'economia mondiale. Sono, però, sorti negli ultimi decenni problemi di inquinamento legati all'impatto ambientale della fase produttiva e alla fase di smaltimento.

I materiali termoindurenti rappresentano a livello produttivo meno del 20% di materie plastiche e in particolare le resine epossidiche costituiscono il 70% del mercato dei polimeri termoindurenti [48][49]. Il loro mercato globale era stimato a circa 18 miliardi di dollari nel 2012 e ha raggiunto $ 21,5 miliardi nel 2015 [50].

A causa dei problemi di grave impoverimento delle risorse e delle materie di origine fossile e degli ingenti danni ambientali, sta aumentando fortemente la consapevolezza di dover cambiare la via percorsa finora instaurando una sempre maggior tendenza alla produzione di materiali plastici da fonte green. L'utilizzo di risorse rinnovabili (vegetali, animali o fungine) non significa, però, che si riescano a sintetizzare prodotti biodegradabili [48]. L'applicazione di biodegradabilità ad ogni biopolimero è un problema complesso in cui vanno presi in considerazione numerosi parametri: le fonti naturali di partenza, l'energia consumata durante il processo di conversione, l'analisi del suo ciclo di vita, dalla produzione all'ultimo utilizzo o riciclo. Attualmente la tendenza del mercato vede una crescente domanda di materiali da fonte rinnovabile e sostenibile ma non sulla biodegradabilità. Le resine epossidiche totalmente o parzialmente da fonte naturale sono oggigiorno il reale obiettivo e anche la vera sfida sia dal punto di vista accademico che industriale. Esse rimangono sempre un materiale non biodegradabile ma l'utilizzo di risorse rinnovabili per la sintesi dei monomeri epossidici si traduce comunque in una riduzione dell'impatto ambientale. Utilizzando materie prime naturali si abbattono anche i rischi per la salute di chi tratta sostanze pericolose come il bisfenolo A, dell'epicloridrina e degli indurenti sulla salute umana e sull'ambiente [51]. 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, evitando così il contatto diretto con il consumatore. Ad oggi, si stanno conducendo parecchi studi, sia da parte del mondo accademico che da quello industriale, per produrre resine epossidiche da fonte 100% rinnovabile [52].

1.8.4. Monomeri epossidici ottenuti da bio-epicloridrina

L'epicloridrina è convenzionalmente usata per ottenere monomeri epossidici in seguito a reazione con composti idrossilici [55], tuttavia è classificata come una sostanza cancerogena. Il processo standard prevede l'utilizzo di propilene per ottenere il cloruro di allile che poi reagirà con il cloro molecolare ad ottenere i due prodotti. Questi, trattati con soda, generano NaCl, acqua e l'epicloridrina. Partendo

da bio-glicerolo è possibile arrivare agli stessi due prodotti che si otterrebbero trattando il cloruro di allile con cloro molecolare, rendendo il processo più sicuro e più economico del precedente. La reazione richiede 2 moli di HCl per ogni mole di glicerolo: due gruppi ossidrilici vengono sostituiti con due cloruri ed il coprodotto della reazione è acqua. Il processo è molto recente ed attualmente sta per divenire operativo in Francia.(Figura 18) [53][54].

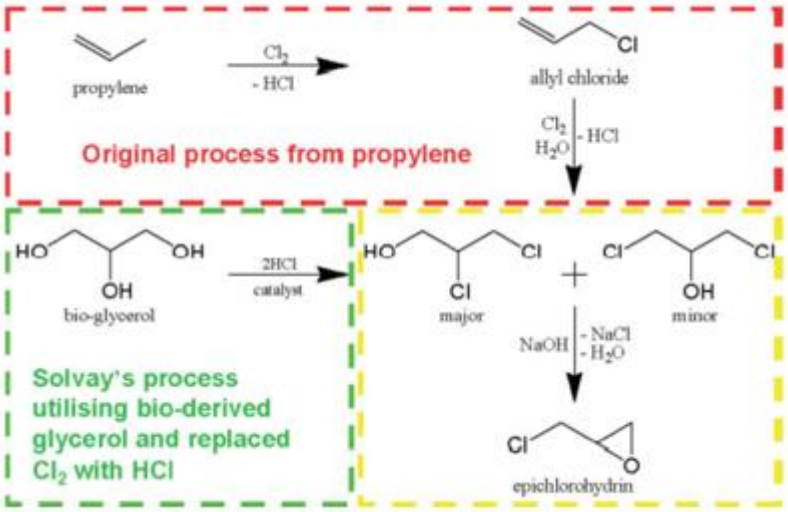


Figura 18. Sintesi dell'epicloridrina da fonte bio

La conversione di bio-glicerolo in epicloridrina è economicamente conveniente, essendo il glicerolo un prodotto di scarto della produzione del biodiesel, derivato dalla trans-esterificazione oli vegetali o animali, molto utile come molecola piattaforma per la produzione di una grande varietà di prodotti. In questo modo, si rispettano i principi della green economy andando ad utilizzare un prodotto di avanzo come nuovo reagente per sintetizzare un precursore polimerico non producendo scarti industriali (waste). Il bio-glicerolo ottenuto dalla produzione di bio-diesel contiene un grande quantitativo di impurezze tra cui alcoli, sali, metalli pesanti e una grande quantità di acqua perciò il processo di purificazione non è ancora economicamente ed ecologicamente vantaggioso.

1.8.5. Monomeri epossidici da derivati della lignina

Partendo da materie prime rinnovabili come le biomasse è possibile ottenere molecole piattaforma mediante processi come idrolisi, fermentazione ed estrazione. Utilizzando prodotti di scarto come paglia o legno dall'industria cartaria è possibile ottenere la lignocellulosa che è formata da lignina, cellulosa ed emicellulosa legati covalentemente[54]. Un primo approccio per l'ottenimento di molecole utilizzabili come nuove fonti di resine epossidiche consiste nella

destrutturazione del legno. L'involucro è costituito dalla lignina, mentre all'interno è presente la matrice cellulosica (molto ordinata e ben impaccata con alto grado di cristallinità) e la matrice emicellulosica (molto più disordinata e minor grado di cristallinità). Il risultato della depolimerizzazione della lignina è l'ottenimento di una miscela complessa, composta da fenoli funzionalizzati (Figura 19). I principali gruppi funzionali sono l'idrossile, il metossile e le unità di fenilpropano che consentono l'innesto di copolimeri. Le singole unità sono collegate da legami aril-alchil-eterei per formare una rete tridimensionale. La presenza di una struttura aromatica e reticolata conferisce relativamente buona termostabilità e buone proprietà meccaniche[55].

I metodi tradizionali di degradazione della lignina hanno un forte impatto ambientale in quanto utilizzano solventi, come CS_2 ad alta temperatura, difficili da riutilizzare e recuperare che generano molto prodotto di scarto. Ultimamente sono stati sviluppati molti processi di degradazione più ecologici, tra cui ci sono sia trattamenti biologici che chimici. Per decomporre la lignina è necessario rompere sia dei legami C-C che dei legami C-O mediante reazione di idrogenolisi.

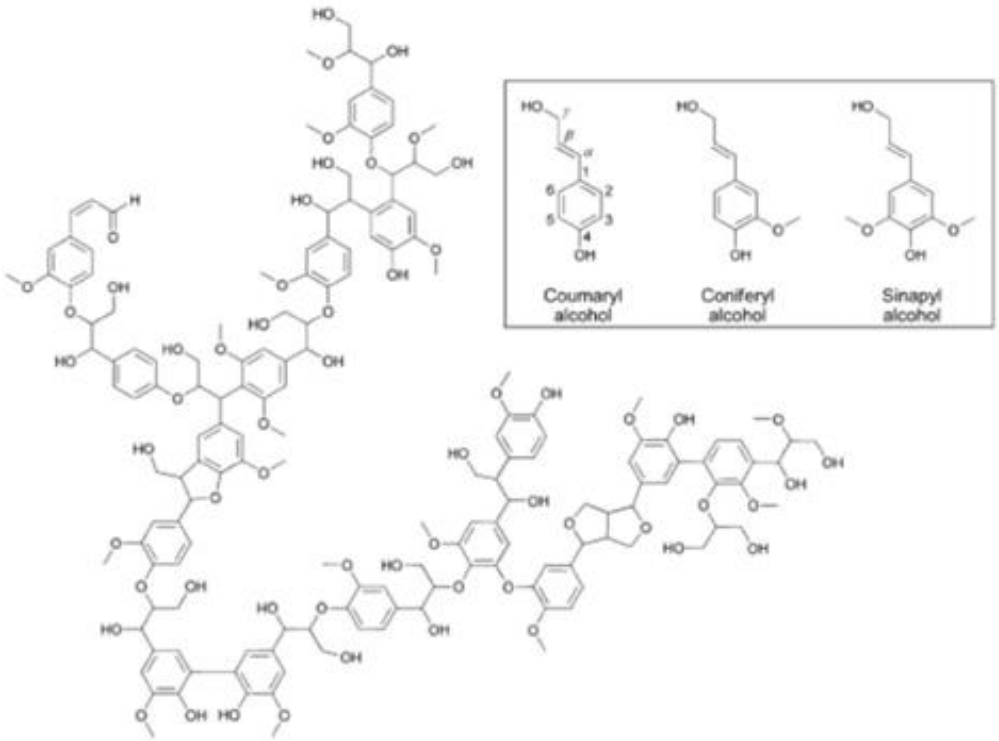


Figura 19: Struttura della lignina ottenuta da legno.

La lignina può essere estratta mediante diversi processi, mirando al frazionamento della biomassa per ridurre gli oligomeri (Figura 19). Solitamente si adopera una lavorazione fisica come pretrattamento per la degradazione, che ovviamente è meno impattante rispetto l'utilizzo di solventi. Impiegando una girante meccanica la lignina viene polverizzata e allo stesso tempo parte della cristallinità della cellulosa viene ridotta rendendo il tutto più facilmente trattabile e lavorabile.
Un altro esempio di tecnica innovativa è la steam-explosion, ovvero l'utilizzo di vapore acqueo ad alta pressione per distruggere il guscio esterno di lignina. La biomassa viene scaldata mediante vapore saturo secco e mantenuta alla temperatura desiderata (180-230°C) per un breve periodo (1-10 minuti). Alla fine di questo intervallo di tempo, la pressione viene rapidamente ridotta e riportata al valore atmosferico, ottenendo una decompressione esplosiva che sfibra la biomassa. Altri esempi interessanti sono l'attacco acido o basico: infatti, steam explosion e attacco acido spesso lavorano in coppia ed in tal caso quest'ultimo serve a rompere i legami glicosidici, per arrivare agli oligomeri o a monomeri.
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[56]; si adopera acetone per creare in situ dei ponti interfenolici. La lignina fenolata reagisce con l'epicloridrina, portando alla formazione di lignina epossidata [56]. Il valore ideale di massa molare numerica media per la lignina si trova in un range che va da 300 a 10000 g/mol. Al di sotto di 300 g/mol, il precursore polimerico non possiede abbastanza gruppi reattivi (idrossili, carbonili o acidi), mentre oltre i 10000 g/mol il materiale perderà la sua solubilità nei solventi organici. La temperatura di transizione vetrosa, T_g di resine epossidiche ottenute da lignina è superiore a 180 °C [57]. Nel secondo processo, la lignina reagisce con un composto di-epossidico alifatico in DMF (*Di-Metil-Formammide*) 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 [58]. Questi gruppi idrossilici vengono poi convertiti in gruppi epossidici in seguito alla reazione con epicloridrina e, infine, la reticolazione si verifica in presenza di diammine.

1.8.6. Monomeri epossidici da derivati di amido e zuccheri

Dalle biomasse è possibile ricavare una grande quantità di amido e zuccheri che,sebbene non forniscano gli stessi prodotti chimici ottenibili dal petrolio,

permettono comunque di ottenere una grande varietà di chemicals. Dal momento che il glucosio è prodotto dall'amido, molti precursori polimerici ottenuti da polioli da fonte bio, come glicerolo o sorbitolo, sono commercialmente disponibili e sono principalmente di tipo etere glicidilico alifatico[59]. Alcuni studi riportano la sintesi di pre-polimeri poli-(epossidici) da glicerina (Figura 20)[52].

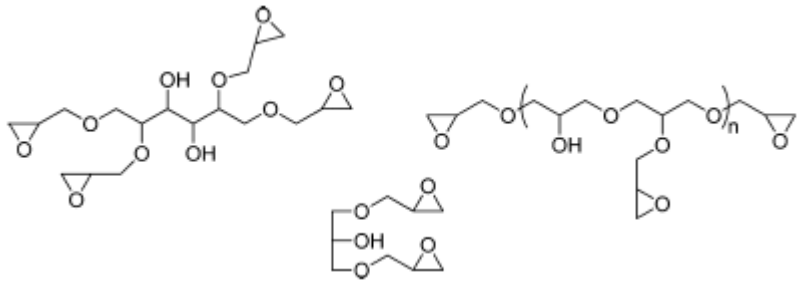


Figura 20: Monomeri epossidici basati su glicerina e sorbitolo

La reazione dell'epicloridrina con poli-oli alifatici naturali genera nuovi gruppi alcolici, che mostrano reattività abbastanza simile a quella dei poli-oli di partenza. Un'ulteriore via per ottenere pre-polimeri 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 pre-polimeri epossidici lineari che iper-ramificati, a seconda delle condizioni di processo utilizzate [52]. 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 (*Acido Meta-Cloro-Perossi-Benzoico*) 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 [60].

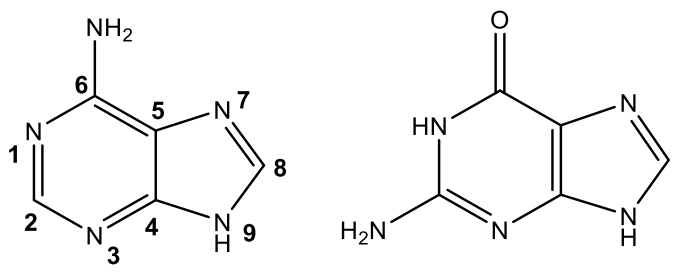
1.8.7. Indurenti amminici e reticolanti epossidici da fonti rinnovabili

Ad oggi, esistono solo poche soluzioni commerciali basate su fonti rinnovabili. 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. 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 [61]. In recenti studi, la lisina e il (L)triptofano sono stati proposti come nuovi indurenti amminici green per le resine epossidiche: si è osservato, tuttavia, che la reticolazione di resine a base di DGEBA con il triptofano fornisce risultati migliori, probabilmente dovuti alla sua struttura aromatica intrinsecamente più rigida sebbene la temperatura di cura risulti comunque essere di 200 °C, difficilmente raggiungibile in una produzione industriale. Dunque, inizialmente sono stati addizionati altri agenti indurenti (Late Curing Agents-LCA), come il 2-Undecil-1H-Imidazolo, a delle miscele di (L)triptofano e DGEBA per migliorare le proprietà di reticolazione della resina, aumentare la temperatura di transizione vetrosa e per abbassare l'energia di attivazione dell'intero processo. Successivamente, con lo stesso scopo sono stati aggiunti a tali miscele diversi composti amminici bio-derivati, come urea, teobromina, teofillina e melamina [30]. Infine, con l'idea di rendere il sistema indurente della resina monocomponente, sono state selezionate strutture etero-aromatiche con funzionalità amminiche, come la guanina: questa, infatti, presenta una funzionalità amminica aromatica e una primaria e dunque ha la possibilità di velocizzare la reazione di reticolazione.

1.8.8. Purine come agenti reticolanti per resine epossidiche

Le purine sono molecole organiche eterocicliche aromatiche, composte da un anello pirimidinico fuso con un anello di imidazolo. In particolare, sono di interesse come agenti indurenti *bio-based* la guanina e l'Adenina (Figura 21), due molecole puriniche bio-compatibili in quanto basi azotate del DNA ma presentanti una bio-attività notevole.



Adenina Guanina

Figura 21: Struttura chimica dell'Adenina e della guanina

In passato, gli studi svolti su queste molecole sono stati prevalentemente in ambito medico [62], recentemente però, per via della particolare struttura aromatica eterociclica, hanno attratto molti ricercatori a studiarne le applicazioni in materiali compositi. Infatti, grazie alla loro 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 e la guanina rappresentano un potenziale indurente da fonte rinnovabile, per il design di polimeri ad elevate prestazioni [63]. Le temperature di cura per quanto riguarda la guanina sono molto elevate, circa 260-280 °C, probabilmente dovute alle piccole dimensioni della molecola rispetto a molecole come il triptofano che possedendo una catena alifatica laterale permette l'attivazione della reazione di reticolazione a temperature inferiori. Il vantaggio, tuttavia, nell'utilizzo della guanina, e più in generale delle purine, è l'ottenimento di una maggiore rigidità con un'aggiunta in peso dell'indurente all'interno del sistema resina [64].

1.9. Produzione industriale di Adenina da fonte rinnovabile

I processi e i prodotti biotecnologici green trovano sempre più applicazioni in vari settori come nella produzione e di alimenti, nelle sintesi di chemicals e di principi attivi farmaceutici, nei detergenti, nel trattamento delle fibre tessili e nella lavorazione della carta e molte altre applicazioni. I biocatalizzatori sono costituiti da enzimi liberi o immobilizzati. Questo tipo di catalisi è molto selettiva rispetto al substrato per la sua conversione con elevata chemio-, regio- e stereoselettività e attiva per lunghi periodi di tempo, ampiamente applicabile, intrinsecamente sicuri nella produzione di chemicals [65]. L'Adenina può essere prodotta per via chimica, da fonte non rinnovabile, partendo da reagenti come la formammide, che però presenta notevoli rischi ad esempio può nuocere alla fertilità e sospettato di nuocere al feto, è anche un sospetto cancerogeno.

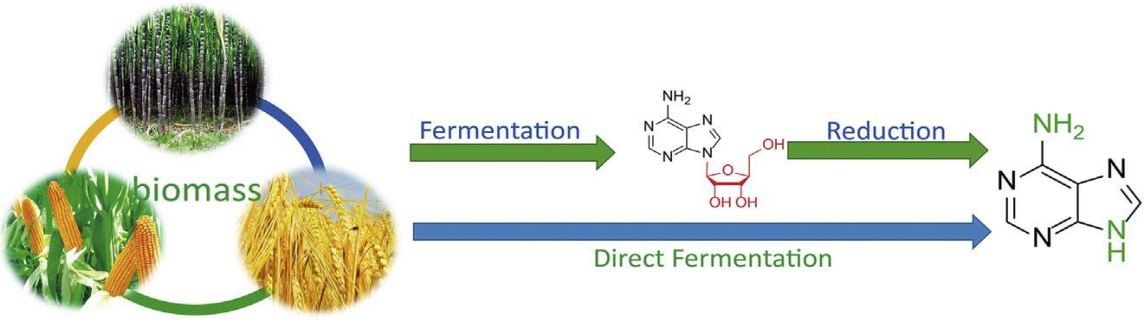


Figura 22: Preparazione di Adenina bio-based via processo fermentativo diretto e indiretto

Dall’acido cianidrico che se non puro o stabilizzato, polimerizza spontaneamente con violenza esplosiva, può dare reazioni pericolose e può formare miscele esplosive con l'aria, può sviluppare gas irritanti, corrosivi e/o estremamente tossici. Per via fermentativa, l’adenina viene prodotta attraverso la produzione di Adenosina, la quale avviene principalmente su scala industriale attraverso la fermentazione microbica (Figura 22). 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. L’enzima responsabile di tale trasformazione è l’Adenosina fosforilasi. 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[66].

2. Scopo della tesi

In questo particolare periodo storico in cui le materie prime da fonte fossile cominciano a scarseggiare è risultato necessario attribuire un valore economico e culturale alle risorse naturali. Lo sviluppo sostenibile propone un radicale cambiamento dei modelli di consumo e la riduzione degli sprechi di materia ed energia nella produzione dei beni, con conseguente riduzione di rifiuti e di emissioni nell'ambiente. Anche a livello normativo sono state introdotte numerose strategie e misure per ridurre i consumi energetici e di materie prime attraverso il risparmio delle risorse naturali e l'utilizzo di energie rinnovabili. A livello mondiale si sta cercando, perciò, di sviluppare processi che non generino rifiuti, di produrre composti non tossici e facilmente smaltibili, di usare materie prime rinnovabili e processi intrinsecamente sicuri minimizzando il consumo energetico e limitando la loro persistenza nell'ambiente. Non sempre però, i processi che utilizzano materie prime rinnovabili o a basso impatto ambientale risultano essere facilmente applicabili a livello industriale, a causa di tecnologie troppo complesse o dell'utilizzo di reagenti green troppo costosi che rendono i processi green economicamente svantaggiosi. Il concetto di ecosostenibilità, infatti, è insufficiente: un processo oltre che essere virtuoso dal punto di vista ambientale deve essere efficiente dal punto di vista economico ottenendo prodotti con uguali o migliori proprietà rispetto a quelli derivanti materie prime o energia da fonte fossile. Per ragioni di prevenzione ambientale la ricerca si sta muovendo verso la sostituzione dei classici compositi, in resina da fonte fossile rinforzati con fibre sintetiche verso prodotti maggiormente eco-compatibili che presentano metodi di produzione più sostenibili a partire da risorse rinnovabili. I materiali compositi tradizionali sono costituiti da resine e rinforzi da fonte petrolifera che consentono di ottenere manufatti con ottime prestazioni meccaniche e termiche. Solitamente, per ottenere proprietà fisiche e resistenze elevate si utilizzano resine epossidiche di natura aromatica con indurenti amminici o a base di anidridi rinforzati con fibre di carbonio. Le parte aromatica di queste resine, oltre a risultare tossica, possiede una stabilità intrinseca elevata con forte tendenza a bio-accumularsi nei terreni. Queste problematiche impongono un corretto smaltimento degli scarti di lavorazione che essendo tossici e non biodegradabili non possono venire dispersi nell'ambiente. In questo contesto, il presente progetto di tesi sperimentale,

collegato a precedenti lavori del gruppo di ricerca [67], riguarda lo studio e la caratterizzazione di nuovi materiali compositi *bio-based* e l'ottimizzazione di un processo efficiente di reticolazione che porti alla produzione di prodotti con proprietà termo-meccaniche comparabili a compositi di derivazione commerciale. Questo lavoro di tesi si inserisce come continuazione di uno studio, eseguito precedentemente dal gruppo di ricerca, in cui è stato testato il comportamento di vari composti amminici da fonte rinnovabile come indurenti per resine epossidiche. In particolare, sono stati eseguiti test su varie xantine metilate, come teobromina e teofillina, melammina e basi puriniche come la citosina, guanina e Adenina. Come precursore epossidico era stato utilizzato il diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) in quanto questo sistema è in grado di fornire indicazioni preliminari circa il comportamento e la stechiometria della reazione di reticolazione. Nel presente lavoro, come indurente amminico atossico e derivante da fonte rinnovabile sarà utilizzata l'Adenina, mentre come rinforzanti saranno utilizzate fibre di lino, juta, carbonio sia commerciali che riciclate. A tale fine, differentemente dagli studi precedentemente svolti, nel presente lavoro la componente epossidica utilizzata sarà una resina epossidica *bio-based*, di cui sarà necessario ottimizzare il ciclo di cura e caratterizzare le proprietà termiche e fisiche, quando reticolata con Adenina come sistema indurente. 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 questo contesto, il lavoro di tesi ha previsto una prima indagine esplorativa in cui si è studiato il meccanismo di reazione tra l'indurente e precursore epossidico. Come molecola modello del meccanismo di reticolazione dell'adenina è stato utilizzato il Glidil 2-metilfenil etere, poiché possiede una struttura molto simile al DGEBA, ma presenta solo una funzionalità epossidica. L'adenina sarà poi utilizzata, in diverse concentrazioni in peso, come agente reticolante di una resina epossidica da fonte bio la *SUPER SAP® CLR*, allo scopo di individuare la formulazione che garantisca le migliori proprietà termiche, controllando l'esotermia della reazione e quindi mettere a punto il miglior ciclo di cura per poi produrre il materiale composito tramite stampaggio in pressa. Con questa formulazione verranno prodotti compositi utilizzando le quattro tipologie di rinforzi precedentemente descritti. I manufatti così ottenuti saranno poi caratterizzati mediante DSC (*Differential*

Scanning Calorimetry), DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) e TGA (*Termo-Gravimetric-Analysis*) per verificare la qualità del materiale ottenuto.

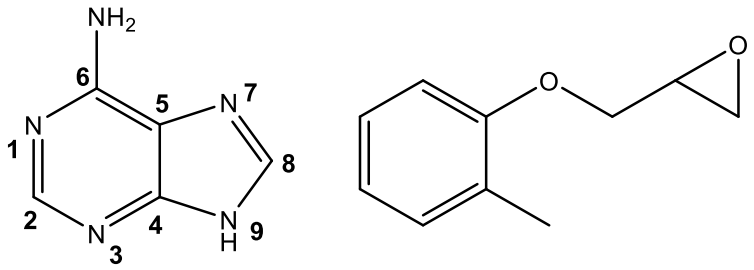
3. Discussione dei risultati

Precedenti lavori sono stati condotti al fine di valutare la capacità reticolante di composti tutti derivanti da fonti bio come le xantine metilate, la teobromina e teofillina, la melammina e basi puriniche come la citosina, guanina e Adenina. I risultati migliori in termini di interazione e capacità di reticolante del bio-indurente con la resina (il precursore era il diglicidil etere del Bisfenolo-A, DGEBA), stechiometria della reazione, condizioni di utilizzo e tempi necessari a un completo cross-linking del sistema erano stati ottenuti con l'Adenina. Infatti, grazie alla sua struttura aromatica eterociclica stabile, che possiede sia di gruppi donatori di protoni (-NH-, = CH-), sia di accettori di protoni (= N-) e di legami idrogeno, l'Adenina rappresenta un potenziale agente indurente per resine epossidiche, ottenuto da fonti rinnovabili. La sua particolare struttura non presenta alcun gruppo carbonile al contrario delle altre purine (Guanina) e, anche se possiede una sola ammina primaria, la molecola potrebbe essere maggiormente reattiva e la reazione di apertura dell'anello epossidico potrebbe essere facilitata. L'indagine preliminare di screening effettuata precedentemente (citazione a lavoro del TOP) ha offerto interessanti suggerimenti riguardanti la reazione di reticolazione e le migliori proprietà ottenibili per ciascun sistema indurente-resina in termini di calore di reazione e T_g finale. I polimeri aventi un'alta frazione di residui aromatici, infatti, mostrano proprietà uniche di stabilità termica, proprietà meccaniche e resistenza chimica.

Inizialmente, al fine di ottenere maggiori informazioni sul sistema Adenina/DGEBA e sulle proprietà ottenibili nella produzione di materiali compositi, è stato investigato il meccanismo di reazione tra l'Adenina e il precursore epossidico. In particolare, è stato studiato il meccanismo di reazione per comprendere come i gruppi amminici dell'Adenina reagissero con l'epossido e determinare il tempo totale il completamento della reazione di reticolazione sui potenziali tre siti reattivi dell'Adenina.

3.1. Studio del meccanismo di reazione tra precursore epossidico e Adenina

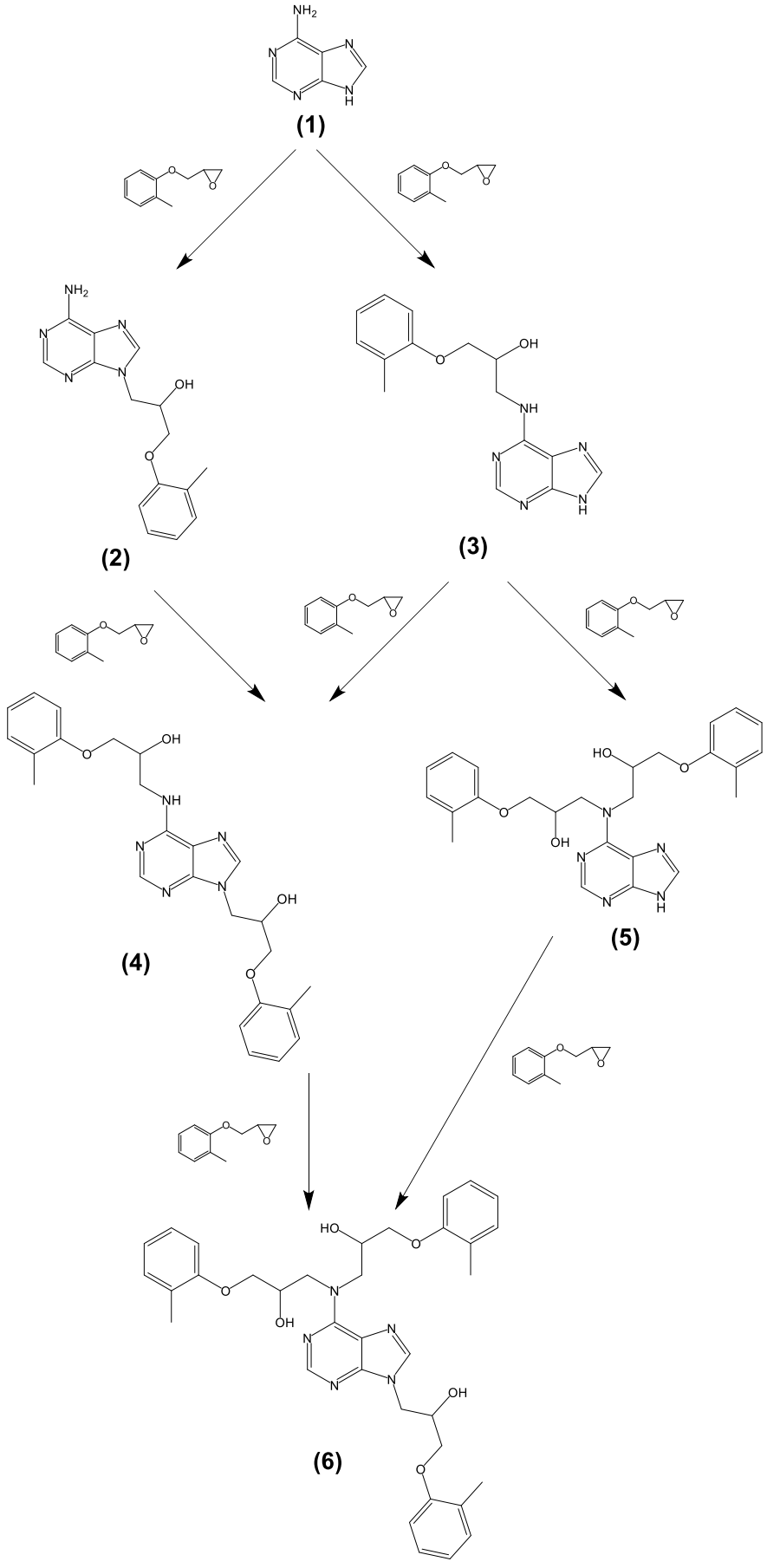
Allo scopo di comprendere meglio il meccanismo di reticolazione dell'Adenina con i prepolimeri epossidici, è stato effettuato lo studio di tale reazione nel tempo mediante analisi ^{1}H-NMR. Per semplificare il più possibile il sistema e per ottenere un prodotto finale non ramificato e quindi ancora solubile, al posto di un prepolimero epossidico multifunzionale, è stato utilizzato come molecola modello il Glicidil 2-Metilfenil Etere (G2MPE) che, come mostrato in Figura 23. Questo composto è molto simile al GDEBA, ma avendo una sola funzionalità epossidica consente l'ottenimento, a fine reazione, di un prodotto non reticolato e quindi facilmente analizzabile mediante spettroscopia NMR.



Adenina Glicidil 2-metilfenil etere

Figura 23: Struttura chimica dell'Adenina e del G2MPE.

A causa della bassa solubilità dell'Adenina nei comuni solventi, la reazione è stata effettuata in DMSO-d_6 variando il rapporto molare tra i due reagenti. In particolare, si è lavorato in quantità equimolari (Adenina / G2MPE 1:1) e in eccesso di composto epossidico (Adenina/G2MPE 1:4 e 1:8). Le miscele ottenute dopo 24 ore di reazione sono state chiamate, rispettivamente, GA1, GA4 e GA8. Tutte le reazioni sono state eseguite in DMSO a 90°C per 24 ore. Nello schema 1 sono riportati i possibili prodotti di reazione.



Schema 1: Possibili prodotti di reazione tra Adenina e G2MPE.

In Figura 24 sono riportati gli spettri ^{1}H-NMR dell'Adenina, della miscela Adenina / G2MPE in rapporto molare 1 a 4 prima della reazione (GA4 bianco) e dopo 24 ore a 90°C a vari rapporti molari dei due reagenti (GA1, GA4 e GA8).

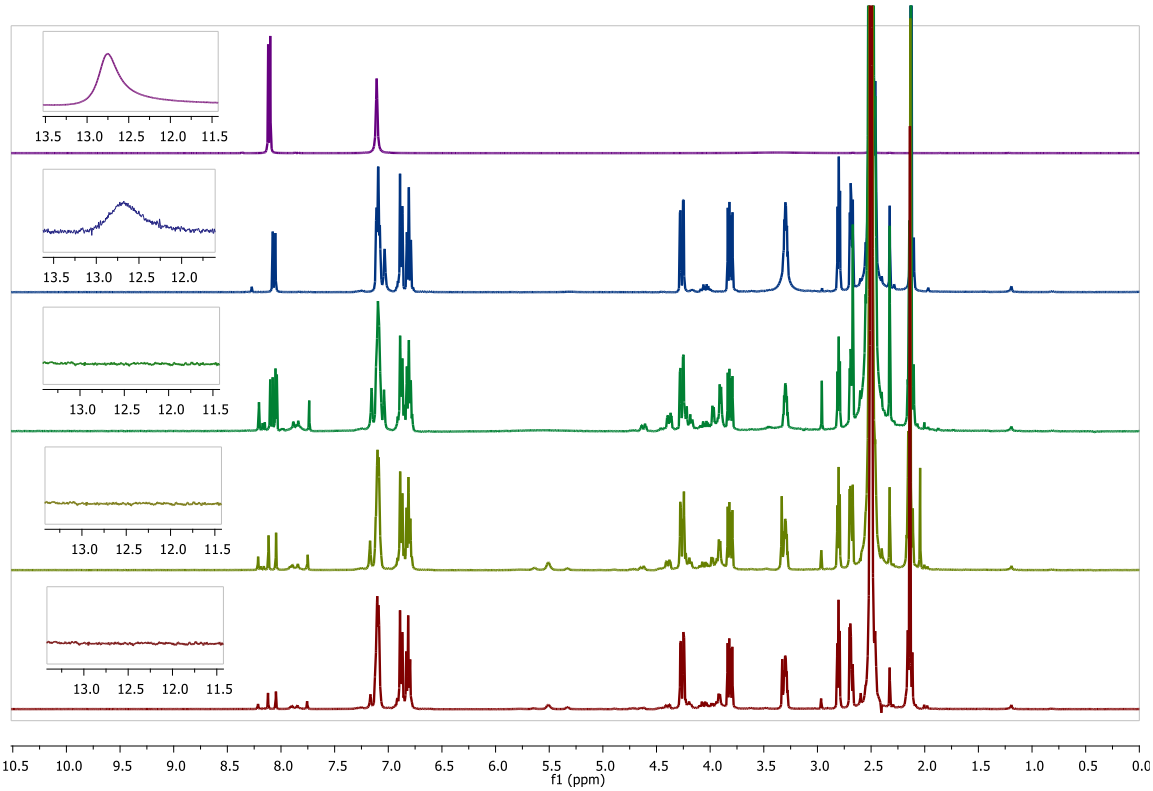


Figura 24: spettri ^{1}H-NMR di Adenina (---), GA4 bianco (---) e GA1(---), GA4 (---), GA8 (---) dopo 24 ore di reazione a 90°C.

Lo spettro ^{1}H-NMR dell'Adenina mostra tre segnali caratteristici: il protone più acido della molecola è quello legato all'azoto pirrolico che risuona a campi bassi e produce un segnale a 12.8 ppm. Si osservano inoltre i segnali corrispondenti ai due protoni aromatici CH [C(2) e C(8) vedi figura 23] intorno a 8 ppm e, infine, il segnale appartenente al gruppo amminico che cade a 7.0 ppm. La miscela prima della reazione (GA4 bianco) mostra, oltre ai segnali dell'Adenina, quelli tipici di G2MPE; in particolare si osservano i segnali dei protoni aromatici che cadono intorno a 7 ppm e i segnali caratteristici dei CH alifatici dell'anello epossidico tra 3.5 e 2.5 ppm. Dopo 24 ore di reazione (GA1) si nota la comparsa dei segnali tra 4.2 e 3.70 ppm in accordo con la presenza di gruppi CH-OH e CH_2-N, rispettivamente. Ciò conferma la reazione tra l'Adenina ed il gruppo epossidico. L'avvenuta reazione è confermata anche dalle variazioni subite dai segnali nella zona aromatica (Figura 24): si nota in particolare che i due singoletti corrispondenti

ai due protoni aromatici dell'adenina, ben visibili prima della reazione intorno a 8 ppm (GA4 bianco), dopo 24 ore diminuiscono in intensità dando luogo ad altri due segnali nella stessa zona.

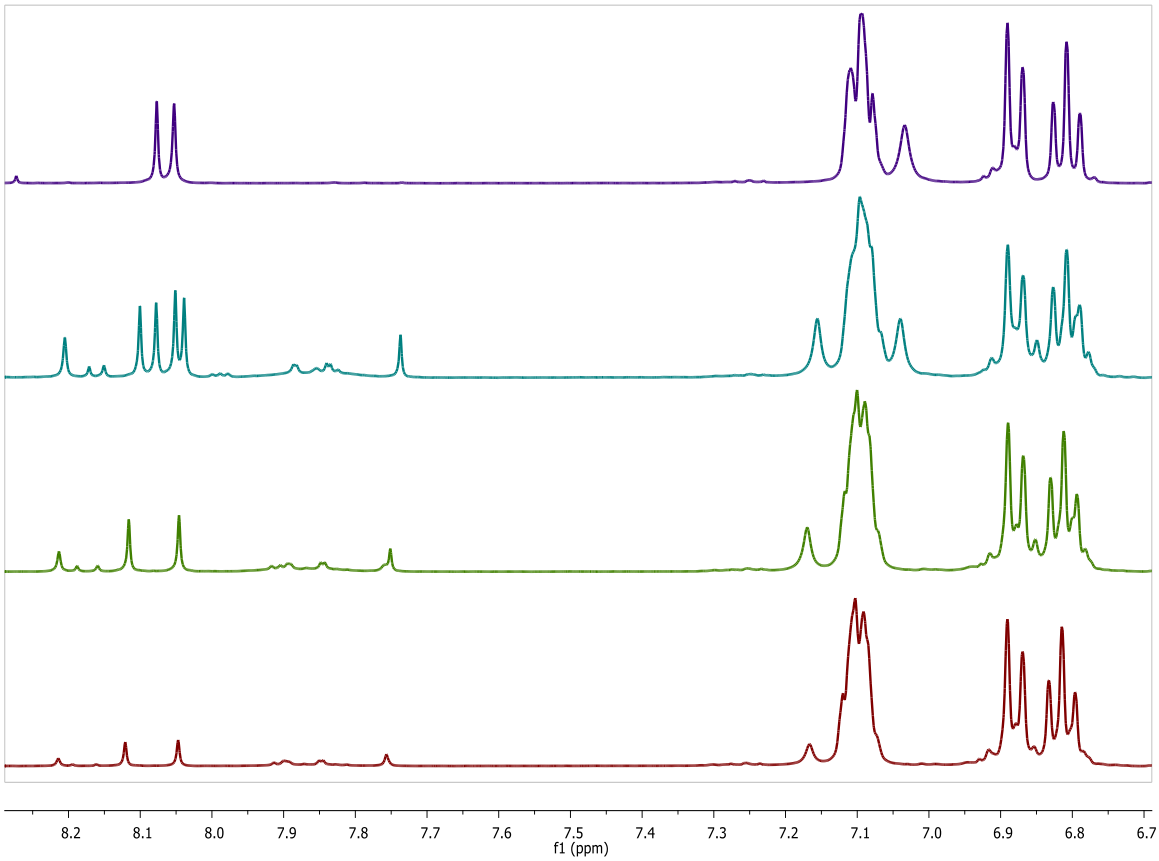


Figura 25: spettri ^{1}H-NMR dei campioni GA bianco (---), GA1(---), GA4 (---) e GA8 (---) dopo 24 ore di reazione a 90°C.

Dopo 24h di reazione, inoltre si ha la completa scomparsa del segnale a 12.8 ppm (Figura 25), mentre continua a vedersi quello a 7.1 ppm. Questo suggerisce che la reazione di sostituzione nucleofila coinvolga principalmente l'atomo di azoto imidazolico. Ciò è in accordo con quanto già riportato in letteratura per la reazione tra adenina ed etilen ossido [69]. Si nota inoltre che il picco corrispondente all'ammina primaria sull'anello pirimidinico (7.1 ppm) dell'adenina cala di intensità in presenza di quantità equimolari dei due reagenti, per poi scomparire del tutto in eccesso di reagente epossidico. Contemporaneamente, si ha la formazione di un nuovo segnale a 7.2 ppm: ciò potrebbe essere dovuto alla reazione del gruppo amminico in C(6) (vedi Schema 1) con un gruppo epossidico con conseguente formazione di un'ammina secondaria (prodotto 4). Queste evidenze suggeriscono

che la reazione di attacco nucleofilo dell'Adenia sull'anello epossidico sia in competizione tra l'azoto imidazolico con carattere piridinico e l'ammina primaria.
Al fine di valutare più in dettaglio il meccanismo, la reazione tra Adenina e G2MPE, in rapporto molare 1:4, è stata monitorata nel tempo mediante analisi ^{1}H-NMR. In particolare, la reazione è stata condotta a 90 e 95°C registrando gli spettri NMR a diversi tempi di reazione: dopo 1, 3, 5, 7 e 9 ore. In Figura 26 sono riportati gli spettri ^{1}H-NMR così ottenuti nel range spettrale degli aromatici.

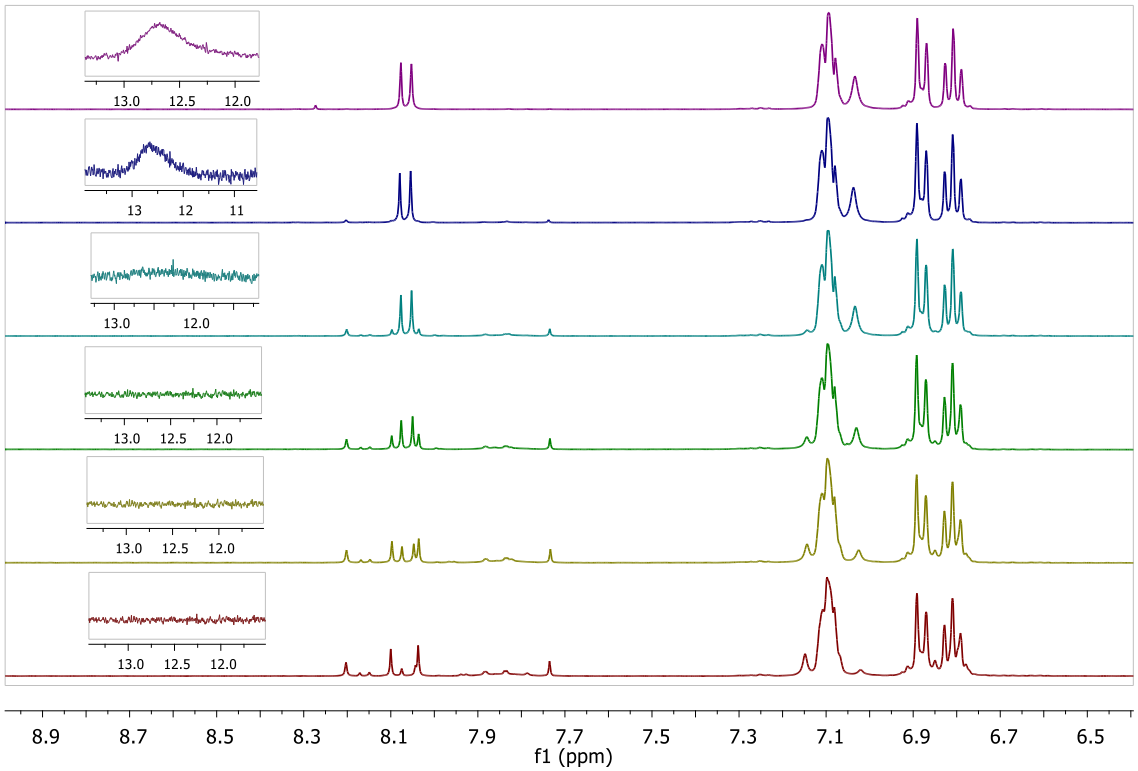


Figura 26: ^{1}H-NMR del campione GA4 a 90°C a 0 (---) - 1 (---) - 3 (---) - 5 (---) - 7 (---) - 9 (---) ore dall'inizio della reazione.

Tra la prima e la terza ora di reazione si osserva la diminuzione di intensità della banda caratteristica dell'azoto pirrolico intorno a 12.5 ppm fino a sua completa scomparsa. Ciò indica che il G2MPE reagisce con l'ammina secondaria sull'anello imidazolico; il segnale a 7 ppm corrispondente ai protoni dell'NH_2 rimane invece pressoché inalterato. La sostituzione dell'azoto imidazolico con carattere piridinico risulta essere completata già dopo tre ore di reazione dando luogo al composto (2). Tra 3 e 9 ore di reazione si osserva la diminuzione dell'intensità del picco dell'ammina primaria a 7.0 ppm con la comparsa di una nuova banda a campi leggermente più bassi (7.2 ppm). Ciò suggerisce che l'ammina primaria dell'adenina reagisce con il composto epossidico con conseguente formazione

dell'ammina secondaria pirimidinica dando luogo al composto (4). Per quanto riguarda il segnale a 8.1 ppm, associato a gruppi CH aromatici dell'adenina, si osserva già a 3 ore la formazione di un multipletto dovuto al cambiamento dell'intorno chimico della molecola che dopo 9 ore di reazione si risolve nuovamente in due singoletti a campi leggermente diversi. Dagli spettri ottenuti si evince una completa sostituzione del protone del gruppo pirrolico sull'anello imidazolico, ma non si osserva una completa sostituzione del gruppo amminico primario, essendo probabilmente troppo ingombrato per poter reagire nuovamente con un anello epossidico per formare il prodotto trisostituito (6). Presumibilmente si ha quindi la sola formazione di un prodotto di reazione bisostituito (4), come confermato dal confronto degli integrali del CH_2-O dell'anello epossidico e dei CH-CH_2-O del residuo epossidico reagito.

Allo scopo di velocizzare la reazione e di spingerla fino alla possibile formazione del prodotto trisostituito (6), la reazione è stata effettuata anche alla temperatura di 95°C. Gli spettri NMR ottenuti con la miscela Adenina/G2MPE 1:4 sono riportati in Figura 28.

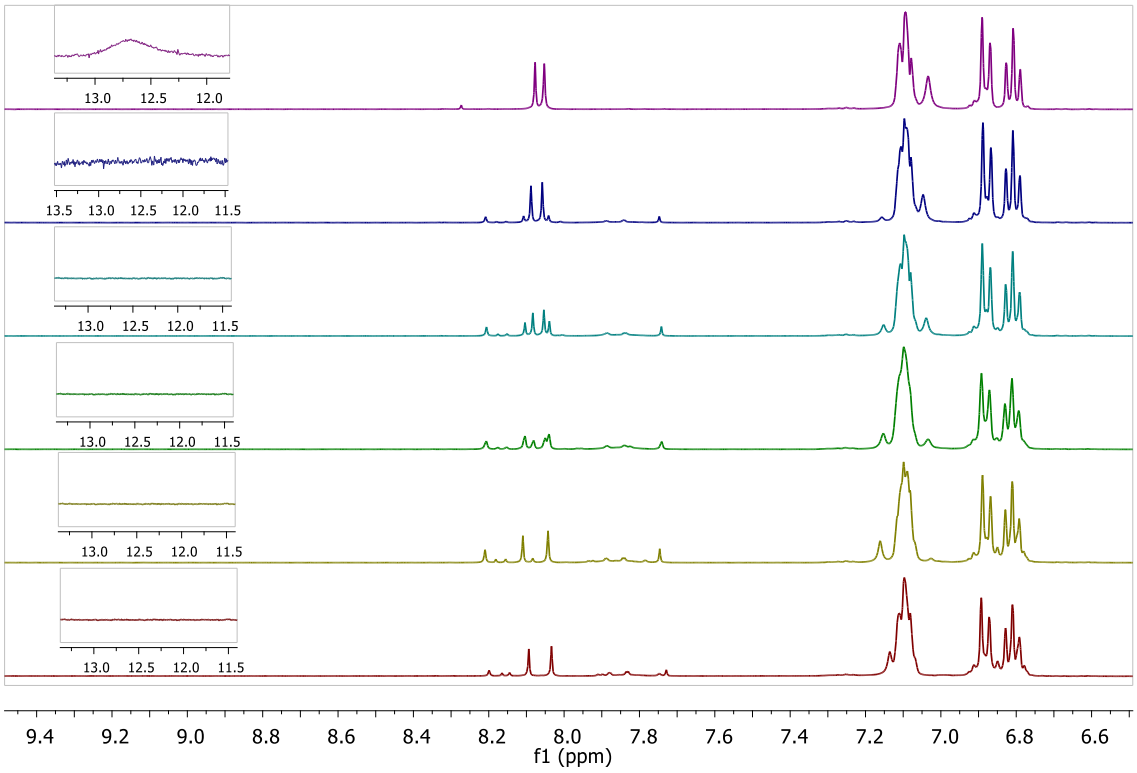
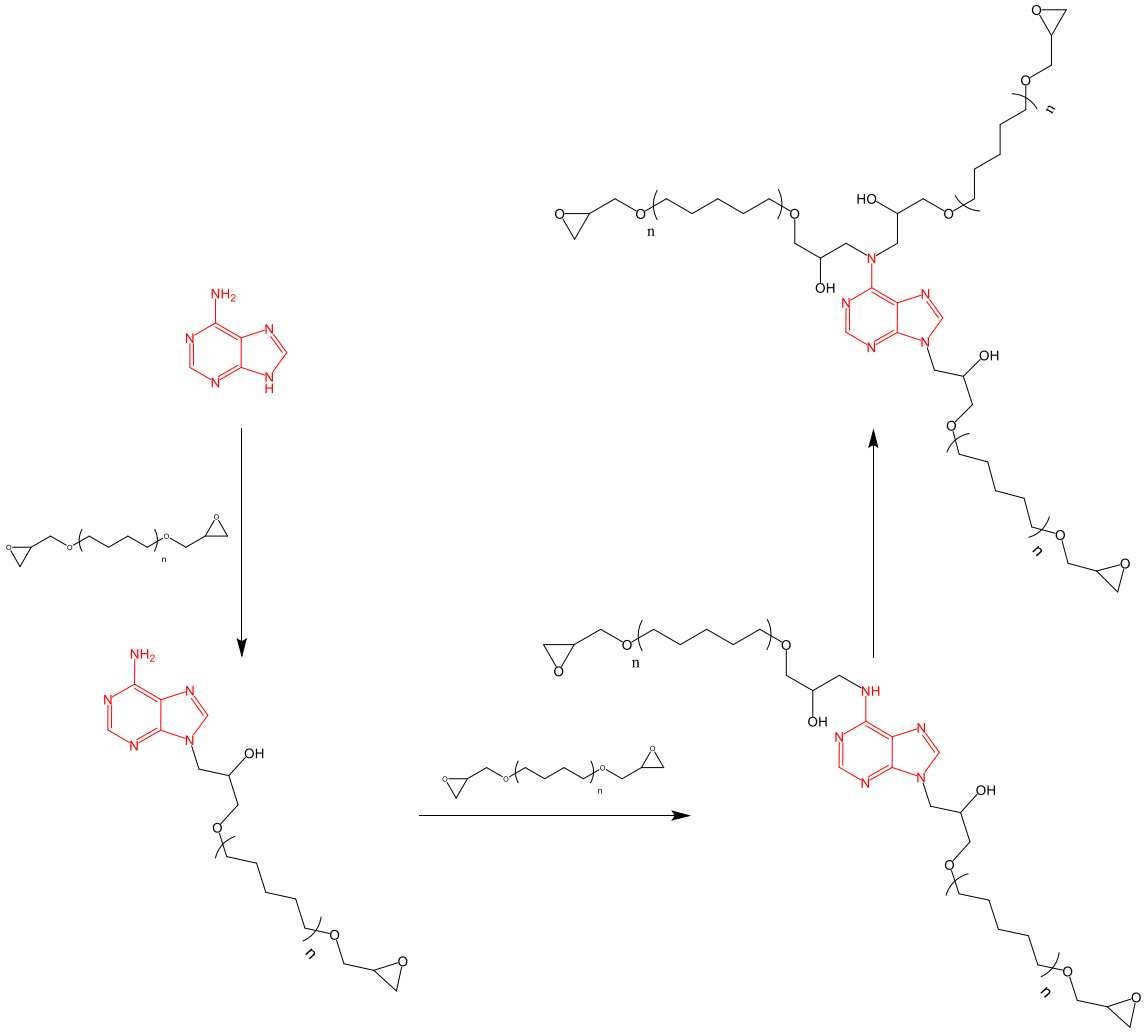


Figura 28: ^{1}H-NMR del campione GA4 a 95°C a 0 (---) - 1 (---) - 3 (---) - 5 (---) - 7 (---) - 9 (---) ore dall'inizio della reazione.

A 95 °C, dopo un'ora di reazione, si osserva la scomparsa del picco a 12.8 ppm,

corrispondente alla completa sostituzione del gruppo amminico secondario, e si nota una diminuzione del picco relativo all'ammina primaria. Anche a 95 °C si osserva una variazione di chemical shift del segnale associato ai CH aromatici (8.1 ppm) e già dopo un'ora si nota la formazione di un multipletto. Con l'avanzare del tempo di reazione si constata una evidente diminuzione dell'intensità del segnale a 7.1 ppm, fino alla sua totale scomparsa, e la formazione di una nuova banda a 7.2 ppm. Questi eventi sono associati alla parziale sostituzione dell'NH_2 che da luogo ad un'ammina secondaria pirimidinica. Dopo nove ore di reazione si osserva un diverso chemical shift dei segnali relativi ai CH aromatici dell'Adenina ed è possibile ipotizzare la formazione del prodotto bi-sostituito (4). Anche in queste condizioni, l'analisi NMR non mette in evidenza la formazione del prodotto trisostituito (6), probabilmente a causa dell'ingombro sterico presente sulla molecola.

In queste blande condizioni di sintesi (bassa temperatura inferiore ai 100°C) non è stato quindi possibile arrivare a completamento della reazione (trisostituzione dei tre siti reattivi dell'Adenina) a causa della temperatura di ebollizione del reagente modello epossidico utilizzato. Incrementando la temperatura, e quindi nelle reali condizioni di cura delle resine epossidiche tra i 120 e i 180°C si avrebbe anche la successiva reazione dell'ammina secondaria con formazione del desiderato prodotto (6). Tuttavia, le blande condizioni sintetiche utilizzate hanno permesso di determinare, per la prima volta, la sequenza di reazioni consecutive che portano alla formazione del reticolo tridimensionale di una generica resina epossidica in presenza di Adenina. Questa è rappresentata nello Schema 2 seguente.



Schema 2: meccanismo sintetico generale di reazione dell'Adenina con derivati epossidici.

3.2. Studio dei formulati CA1 CA2 e CA3

Dopo aver studiato e determinato il meccanismo di reazione tra una resina epossidica e l'Adenina, e avere ottenuto informazioni sul comportamento a livello molecolare, il progetto si è incentrato sul successivo studio del comportamento dell'Adenina come agente indurente con un precursore epossidico *bio-based* per la realizzazione di materiali compositi. Per questo scopo è stata utilizzata una resina commerciale da fonte rinnovabile: in particolare, è stato scelto il *SUPER SAP® CLR (Entropy Resin)*. In questo contesto è stato inizialmente effettuato uno studio del sistema resina-indurente con lo scopo di determinare il rapporto in peso ottimale per ottenere le migliori proprietà termiche e meccaniche possibili e successivamente, sulla formulazione ottimale, una fase di produzione di materiali compositi con l'aggiunta di fibre rinforzanti di lino, juta, carbonio vergine e riciclato. Il lavoro finale di caratterizzazione termica e meccanica ha previsto il confronto tra

materiali compositi da fonte rinnovabile, sia per quanto riguarda la matrice che per la parte rinforzante, e materiali compositi con matrice *bio-based* e rinforzo sintetico, per poter studiare la possibilità futura di produrre, su scala industriale, materiali compositi completamente da fonti rinnovabili. Le formulazioni e i relativi prodotti compositi così ottenuti sono stati testati mediante analisi termogravimetrica (TGA), calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi dinamico-meccanica (DMA). Come continuazione di un progetto, precedentemente iniziato dal gruppo di ricerca in cui era stato studiato il comportamento dell'Adenina come indurente per resine epossidiche, Per determinare il rapporto ottimale tra precursore epossidico *bio-based SUPER SAP® CLR* (denominato d'ora in poi CLR) e Adenina che garantisca ottime proprietà termiche e meccaniche sono state preparate diverse formulazioni dei due mediante mescolamento a caldo a 75°C. I migliori risultati di omogeneizzazione sono stati ottenuti con percentuali di Adenina comprese tra il 2% e il 7% in massa. In particolare, i campioni preparati e testati successivamente sono riportati in Tabella 3 e da qui in poi saranno chiamati CA1, CA2 e CA3.

Tabella 3. Formulati di resina per il sistema CLR-Adenina

Campione	***CLR (w%)***	***Adenina (w%)***	***CLR (g)***	***Adenina (g)***
CA1	97,7	2,3	10	0,2350
CA2	95,5	4,5	10	0,4712
CA3	92,5	7,5	10	0,8108

3.2.1. TGA di Adenina, CLR e formulati CA1, CA2 e CA3

È stato condotto uno screening preliminare TGA dell'Adenina, della resina da fonte green e delle loro formulazioni CA1, CA2 e CA3 allo scopo di valutare la loro stabilità termica, il possibile rilascio di composti volatili e definire le condizioni operative dei parametri da utilizzare nelle simulazioni del ciclo di cura (Figura 29 e Tabella 4). Il metodo adoperato per eseguire 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 isotermo di 20 minuti necessario a eliminare eventuali residui carboniosi.

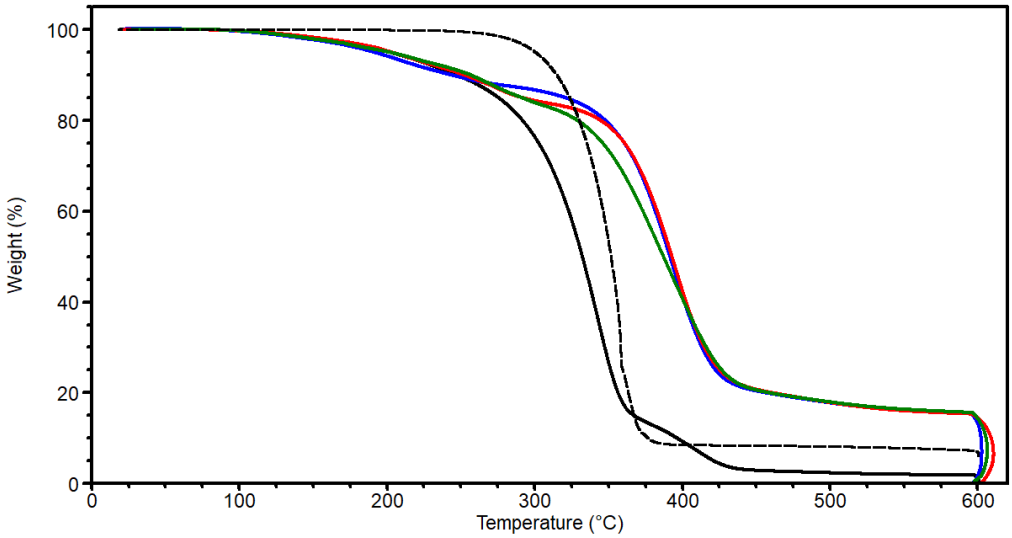


*Figura 29: curve TGA in azoto e poi in aria della Adenina (---), della resina CLR (**---**) e delle formulazioni CA1(**---**), CA2 (**---**) CA3 (**---**).*

Il termogramma registrato per l'Adenina mostra una singola perdita di peso, pressoché totale, associabile alla degradazione dell'Adenina (Figura 29) e centrata a 264 °C; nello specifico è stato considerato il valore ($T_{d1\%}$) di temperatura alla quale si verifica la perdita dell'1% della massa iniziale del campione in seguito a degradazione. Dopo essere passati in atmosfera ossidante a 600°C, il campione degrada completamente con residuo prossimo all'1%.

Il termogramma della resina CLR pura (Figura 29) mostra una prima perdita di peso tra i 120 e i 250°C dovuta al rilascio di sostanze volatili, e due perdite di peso con onset a 295°C e a 393°C dovute alla degradazione della resina, al termine dello step di riscaldamento si osserva un residuo inferiore al 3%. Dopo lo step isotermo in atmosfera ossidante, si nota la degradazione completa della parte carboniosa residua, a significare che il precursore epossidico non contiene additivi inorganici in quantità significativamente rilevabili.

In analogia, i tre formulati di resina CA1, CA2 e CA3, riportati in Figura 29 e in Tabella 4, mostrano il medesimo comportamento fino a 250°C e una seconda perdita di peso con un onset compreso tra 347 e 364°C associata alla degradazione dei componenti. La posizione di quest'ultima è shiftata di circa 100°C a temperature superiori. Questo importante aumento della stabilità termica è dovuto alla reazione di reticolazione tra il precursore epossidico e l'Adenina durante la fase di riscaldamento nel corso della misura stessa che garantisce al sistema polimerico una maggiore stabilità termica.

Tabella 4: Risultati dell'analisi TGA del campione CLR e delle formulazioni CA1, CA2, CA3

Campione	*Perdita peso I (wt/wt %)*	*Perdita peso II (wt/wt%)*	*Onset I (°c)*	*Onset II (°c)*	*Residuo (wt/wt %)*
CLR	86	12	295	393	2
Adenina	93	/	321	/	7
CA1	16	68	187	364	16
CA2	12	72	194	359	15
CA3	16	68	210	347	16

Tutti i formulati CA mostrano un residuo carbonioso minore del 16% dopo il riscaldamento in atmosfera inerte fino a 600°C. Successivamente, alla stessa temperatura, vengono totalmente degradati nello step isotermo in atmosfera ossidante.

3.2.2. Analisi DSC dinamiche sul le formulazioni CA1, CA2 e CA3

La caratterizzazione DSC dei formulati CA1, CA2 e CA3 non ancora reticolati è stata eseguita mediante analisi DSC in modalità di riscaldamento a velocità controllata e costante (a seguire definite “condizioni dinamiche”), con velocità di primo riscaldamento pari a 1°C/min (cui ci si riferirà di seguito come R1) per determinare la temperatura di massima reticolazione e il range di temperatura in cui avviene, seguito da un raffreddamento veloce fino a 0 °C e da un ulteriore riscaldamento in seconda scansione a 20°C/min per verificare la T_g ottenuta durante il processo di reticolazione e la presenza di un’eventuale reticolazione residua, osservabile come segnale esotermico presente a temperature maggiori della T_g ottenuta. I risultati ottenuti dalle analisi DSC in modalità dinamica sono riportati in Figura 30 (A e B) e in Tabella 5.

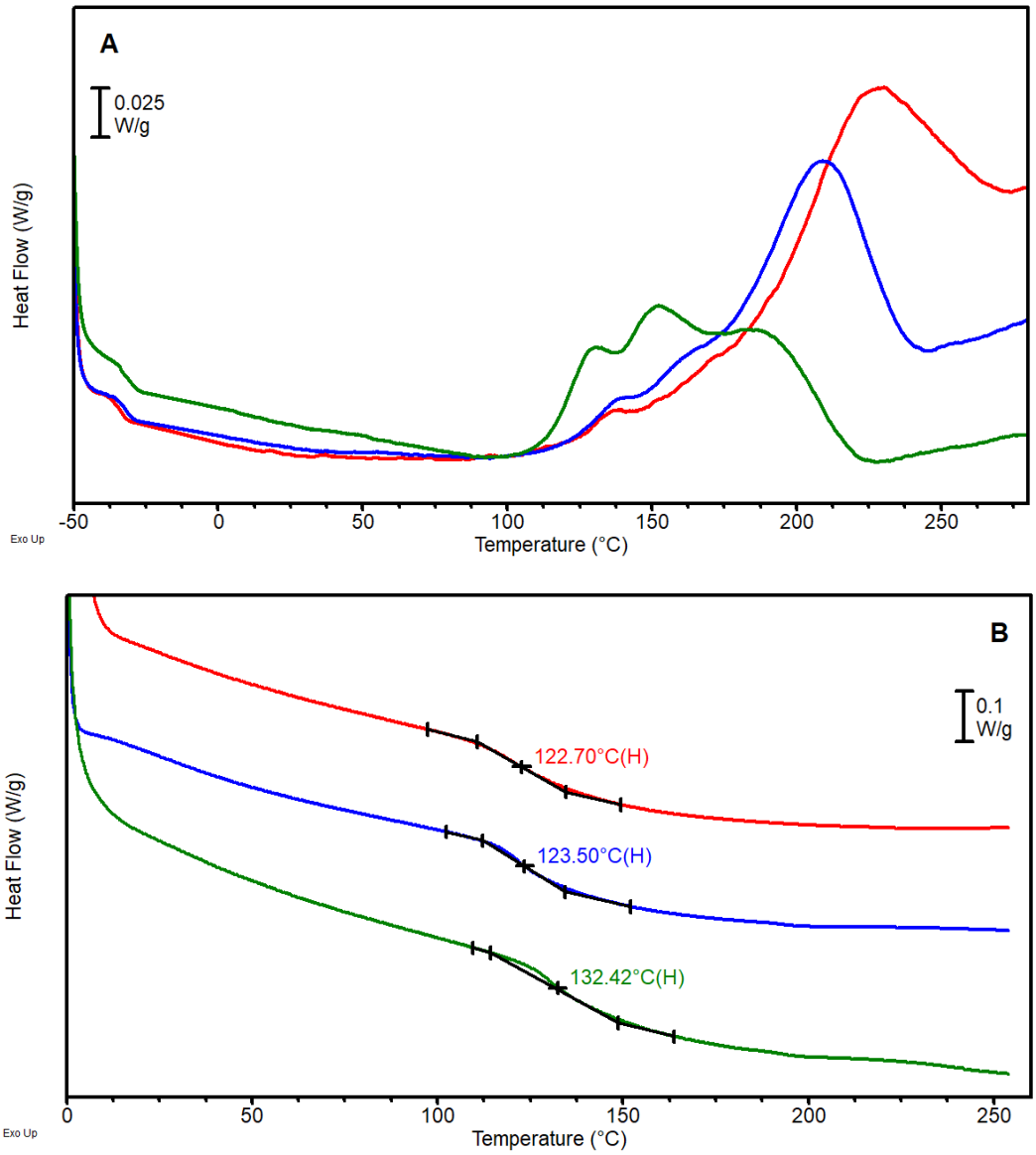


Figura 30: Analisi DSC della prima scansione di riscaldamento (1°C/min) (A) e della seconda scansione di riscaldamento (20°C/min) (B) per il CA1(---), CA2 (---), CA3 (---).

In primo riscaldamento è sempre presente una transizione esotermica causata dalla reazione di reticolazione tra i componenti della miscela, con uno sviluppo di calore tra i 315-350 J/g che aumenta all'incrementare della quantità di indurente. Inoltre, è possibile osservare uno spostamento verso valori di temperatura più bassi dei picchi relativi alla massima velocità di reazione, in funzione di una maggior percentuale di Adenina aggiunta. La transizione esoterma dei campioni analizzati è caratterizzata dalla presenza di picchi di diversa forma e intensità in base alle differenti quantità di indurente aggiunto. Analizzando i formulati CA2 e CA1, si osserva, per entrambi, un solo segnale di reticolazione di differente intensità dovuto probabilmente alla diversa quantità di Adenina presente nei

diversi sistemi. Il formulato CA3 è, invece, caratterizzato da una transizione esoterma in cui sono presenti diversi segnali. Tale fenomeno è causato dalla presenza di più reazioni consecutive, con una energia di attivazione differente e sensibilmente inferiore rispetto alle altre due formulazioni. In Tabella 5 sono riportati i relativi valori di entalpia di reticolazione totale, i valori di temperatura corrispondente alla massima velocità di reazione e le T_g per i formulati CA1, CA2 e CA3.

Tabella 5: Risultati ottenuti in seguito alle analisi DSC delle formulazioni CA1, CA2 e CA3 in modalità dinamica R1

Campione	***ΔH (J/g)***	***$T_{v\,max}$ (°C)***	***T_g (°C)***
CA1	316	217	123
CA2	325	207	124
CA3	350	142	*132*

[a] ΔH, è il calore generato dalla reazione di reticolazione tra il precursore epossidico e l'indurente. [b] $T_{v\,max}$, è la temperatura corrispondente alla massima velocità di reazione del Sistema.

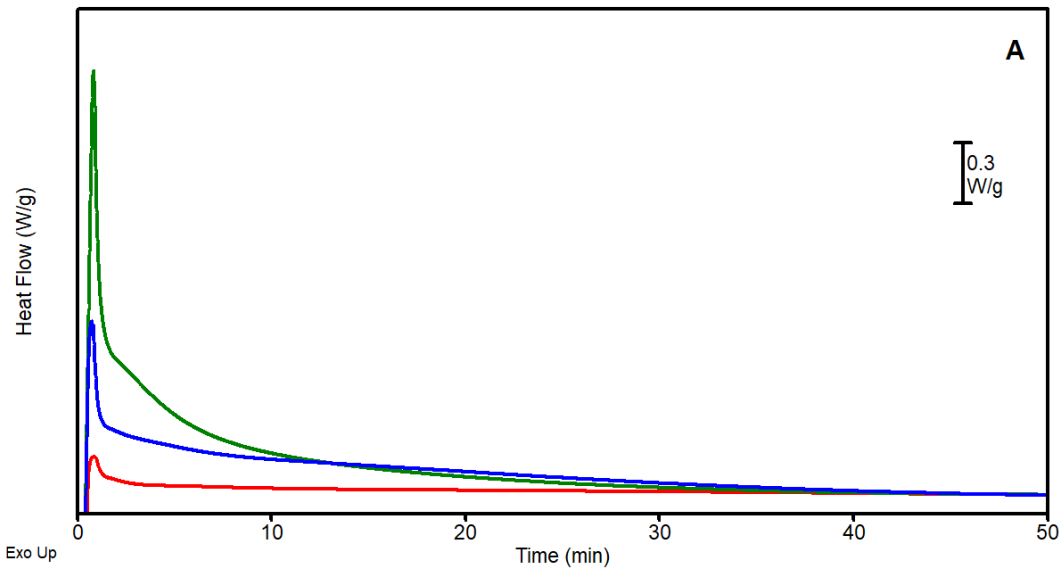
Si evince un andamento crescente dei calori di reazione e delle T_g all'aumentare della quantità di Adenina, con un trend crescente rispettivamente per i formulati CA1, CA2 e CA3. L'incremento di T_g e di calore di reazione è dovuto dall'entità della reticolazione nel sistema, in quanto una maggior quantità di indurente comporta un numero più elevato di gruppi amminici reattivi in grado di aprire gli anelli epossidici del precursore polimerico. Ciò si traduce in un maggiore calore sviluppato, 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. In generale, in base ai valori di calore generato e alle T_g ottenute, è possibile confermare l'utilizzo dell'Adenina come nuovo promettente indurente per il sistema epossidico *SUPER SAP® CLR.*

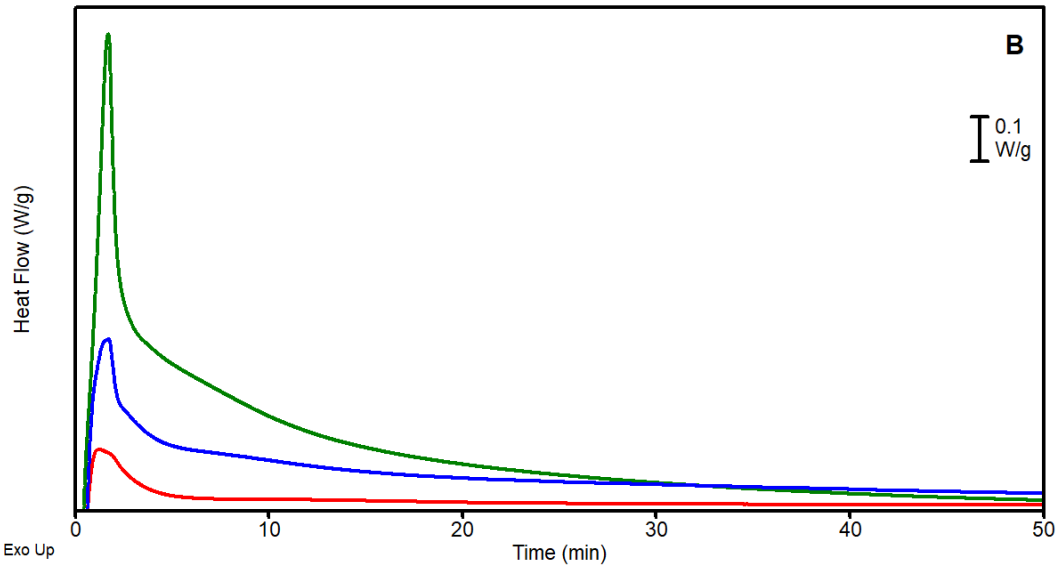
3.2.3. Analisi DSC isoterme sulle formulazioni CA1, CA2 e CA3

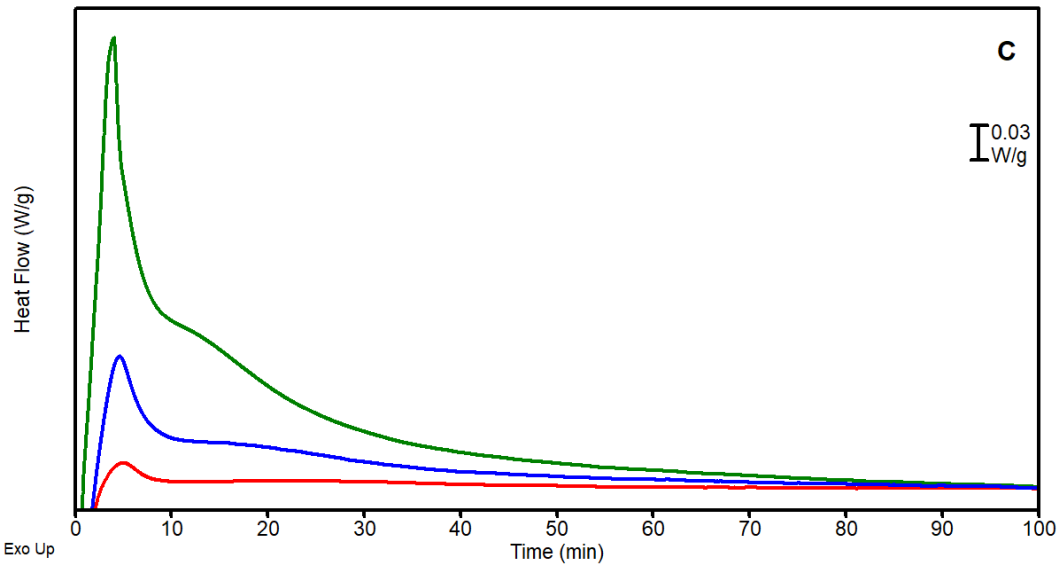
In base ai risultati ottenuti dalle analisi DSC in modalità dinamica, è stato possibile determinare un range di temperature nel quale effettuare analisi DSC isoterme dei campioni CA1, CA2 e CA3 studiare e ottimizzare il ciclo di cura. La scelta delle temperature di analisi è stata eseguita in base alla posizione del picco esotermico delle DSC dinamiche, che rappresenta la massima velocità di reazione. Sono, per questo, state selezionate tre temperature: 160 e 180°C che rientrano nel range ottimale di stabilità termica del materiale mentre 200°C perché rappresenta la

massima velocità di picco di reticolazione delle formulazioni a minor contenuto di Adenina. Questa tipologia di analisi è fondamentale per definire l'entalpia di reazione, la velocità e il tempo richiesto per l'ottenimento della reticolazione completa in condizioni prossime a quelle di produzione industriale. Una volta terminata la fase di isoterma alla temperatura selezionata, i campioni sono stati sottoposti a un raffreddamento veloce e successivamente a un riscaldamento costante a 20°C/min da 0 a 260°C per determinare T_g della resina raggiunta dopo lo step isotermo e di verificare la presenza di una eventuale reticolazione residua. Tutte queste informazioni sono necessarie per ottimizzare i parametri del processo di cura industriale dei formulati e della successiva parte di produzione dei compositi. I risultati delle analisi DSC isoterme relative ai formulati CA1, CA2 e CA3 sono riportati in Tabella 6 e in Figura 31 (A, B, C, D).

Come mostrato in Tabella 6, aumentando la temperatura del processo isotermo si verifica sia una diminuzione dei tempi e del picco di reticolazione che si alza e si restringe, indicazione dell'avvicinamento alla velocità massima di reticolazione, sia del tempo impiegato dal segnale a tornare alla normale linea di base, fenomeno che viene associato al completamento della reazione di reticolazione. Entrambi questi eventi sono causati dalle diverse temperature a cui sono stati eseguiti i processi isotermi. Maggiore sarà la temperatura applicata per lo step isotermo, maggiore sarà la velocità con cui i gruppi funzionali dell'indurente reagiscono con la resina epossidica. Si può, inoltre, osservare un incremento del ΔH di reazione in funzione della concentrazione di indurente presente nella resina, mantenendo costante la temperatura di isoterma. Questo è causato, come già citato in precedenza, dalla dipendenza dell'energia di attivazione e della velocità di reticolazione della resina dalla quantità di gruppi amminici che possono reagire con i gruppi epossidici alla temperatura di processo selezionata.


A
0.3
W/g
Heat Flow (W/g)
Exo Up
0
10
20
30
40
50
Time (min)


B
0.1
W/g
Heat Flow (W/g)
Exo Up
0
10
20
30
40
50
Time (min)


C
0.03
W/g
Heat Flow (W/g)
Exo Up
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Time (min)

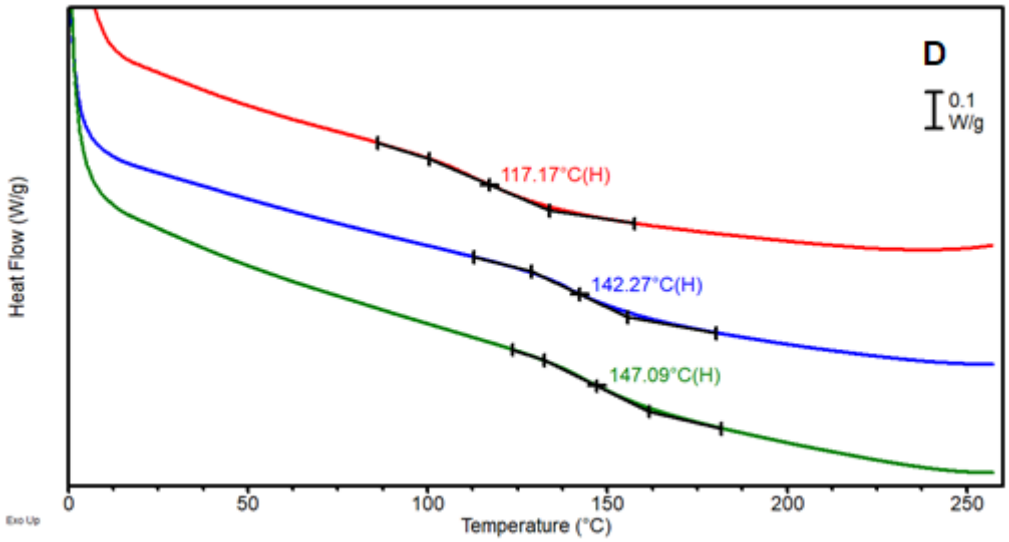


Figura 31: Termogrammi DSC della fase isotermica dei sistemi a 200 (A), 180 (B) 160 °C (C) e la seconda scansione di riscaldamento (velocità di riscaldamento 20°C/min) (D) per CA1(---), CA2 (---), CA3 (---).

A 160°C la reazione di reticolazione è lenta, la forma del picco di reazione appare allargata e solo il formulato CA3 presenta una T_g e un valore di entalpia di reazione che corrispondono al completamento del processo di cura. I formulati CA1 e CA2 mostrano un basso calore di reticolazione che indica la non completezza del processo di reticolazione a causa di una temperatura troppo bassa per promuovere la completa reticolazione del sistema. Durante la seconda scansione, che parte da 0°C, non si rileva alcun valore di T_g per CA1, mentre per CA2, si osserva un valore di T_g di 57 °C. La presenza di reticolazione residua per questi due formulati conferma un minimo grado di reticolazione per entrambi i campioni a 160°C, in quanto la temperatura risulta essere troppo bassa per ottenere una cura completa di sistemi con un contenuto così esiguo di indurente. A 180°C, il campione CA1 mostra ancora una bassa entalpia di reazione e una bassa T_g, anche se i risultati ottenuti sono migliori rispetto a valori raggiunti a 160°C. La presenza di reticolazione residua nella seconda scansione, inoltre, dimostra che il campione CA1 non è ancora completamente curato nelle condizioni di analisi. I formulati CA2 e CA3, invece, mostrano un calore di reazione in primo riscaldamento e T_g elevate, indicazione della completezza del processo di reticolazione. L'entalpia di reazione mostra un andamento crescente in funzione della maggiore quantità di indurente presente nel sistema resina. Per quanto riguarda i tempi di reazione, si osserva una diminuzione sia del tempo necessario

ad arrivare alla massima velocità di reticolazione che di quello per ritornare alla linea di base, in funzione di un aumento di concentrazione di indurente nel sistema.

Tabella 6: Dati isotermici DSC di campioni CA1, CA2 e CA3 a 160-180-200 °C

Campione	***T iso (°C)***	***Tempo picco (min)***	***Tempo tot (min)***	***ΔH (J/g)***	***T_g (°C)***
CA1	160	5,33	137	62	/
CA2	160	4,73	111	93,5	57
CA3	160	4	240	391	168
CA1	180	1,54	232	161	68
CA2	180	1,71	198	345	152
CA3	180	1,70	104	424	147
CA1	200	0,81	289	339	117
CA2	200	0,73	107	425	142
CA3	200	0,83	84	443	147

[a] T iso, è la temperatura scelta per simulare il processo di cura, [b] t picco, è il tempo corrispondente alla massima velocità della reazione di reticolazione, [c] Ttot, è il tempo necessario per completare la reticolazione del sistema resina indurente, [d] ΔH, è il calore generato dalla reazione di reticolazione tra il precursore epossidico e l'indurente.

A 200°C, infine, tutti e tre i formulati mostrano dati di entalpia di reazione e T_g associabili a una completa reazione di reticolazione della resina. Anche in questo caso si osserva la presenza di una dipendenza della T_g e del calore di reazione dalla quantità di indurente presente all'interno dei formulati. È interessante notare come per il formulato CA2, alle temperature di 180° e 200°C, si osserva un decremento di 10°C della T_g che potrebbe derivare da reazioni secondarie parassite. Allo stesso modo, il formulato *CA3* presenta una diminuzione della T_g all'aumentare della temperatura di cura da 160 a 180°C probabilmente dovuto allo stesso fenomeno sopra discusso.

In conclusione, a 160°C la resina non reticola completamente e a 200°C si possono formare punti caldi (hot-spot) che possono dare luogo alla attivazione di reazioni parassite della resina e dell'indurente, che possiedono energia di attivazione maggiore rispetto alla reazione principale. Si può verificare, ad esempio la perdita dell'aromaticità dovuta all'apertura degli anelli dell'Adenina, che porterebbe a una diminuzione rilevante di rigidità e ad una diminuzione di T_g del sistema [70]. La formazione di eventuali punti caldi, inoltre, può andare ad intaccare

la struttura delle fibre soprattutto quelle naturali che sono termolabili, andando ad influenzare in modo negativo le proprietà termiche e meccaniche del manufatto. A 180°C la reazione avviene più lentamente rispetto ai 200°C, con minor possibilità di formazione di hot-spot ed un migliore controllo sul processo di reticolazione esotermo. Quest'ultima temperatura è stata selezionata come ottimale per il processo di cura.

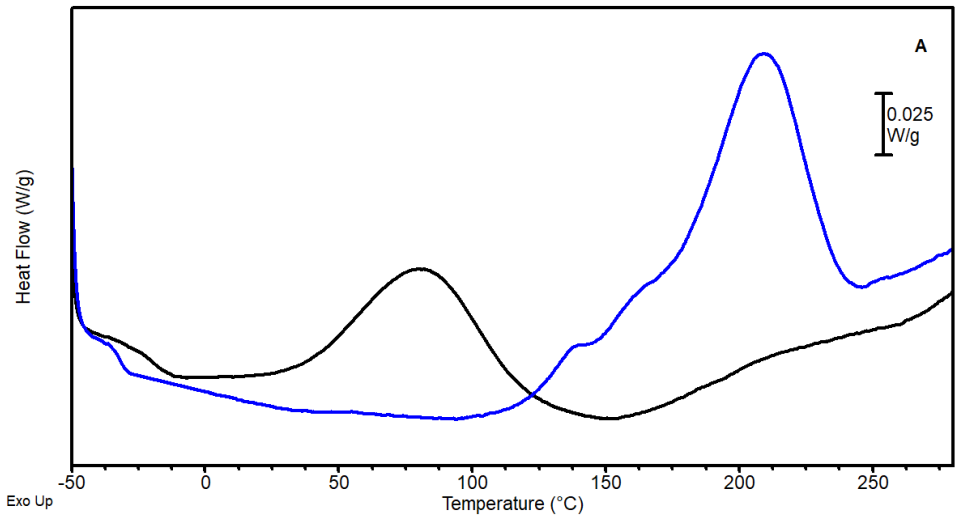
3.2.4 Confronto formulati CA2 e il commerciale CLR-CLV mediante analisi DSC

Il formulato CA2, che possiede ottime proprietà termiche a tutte le temperature analizzate è stato utilizzato per la produzione dei materiali compositi. Per confrontare le sue proprietà è stato effettuato uno studio comparativo con l'analogo sistema commerciale della resina da fonte bio SUPER SAP® con il corrispettivo indurente da fonte fossile (SUPER SAP® CLV Hardener). Il formulato commerciale è stato denominato CLR-CLV.

I risultati ottenuti dalle analisi DSC in modalità dinamica di quest'ultimo sono riportati in Figura 32 (A, B) e in Tabella 7.

Tabella 7: Risultati ottenuti in seguito alle analisi DSC delle formulazioni CLR-CLV e CA2 in modalità dinamica R1

Campione	*ΔH (J/g)*	*$T_{v\,max}$ (°C)*	*T_g (°C)*
CLR-CLV	179	82	120
CA2	325	207	123



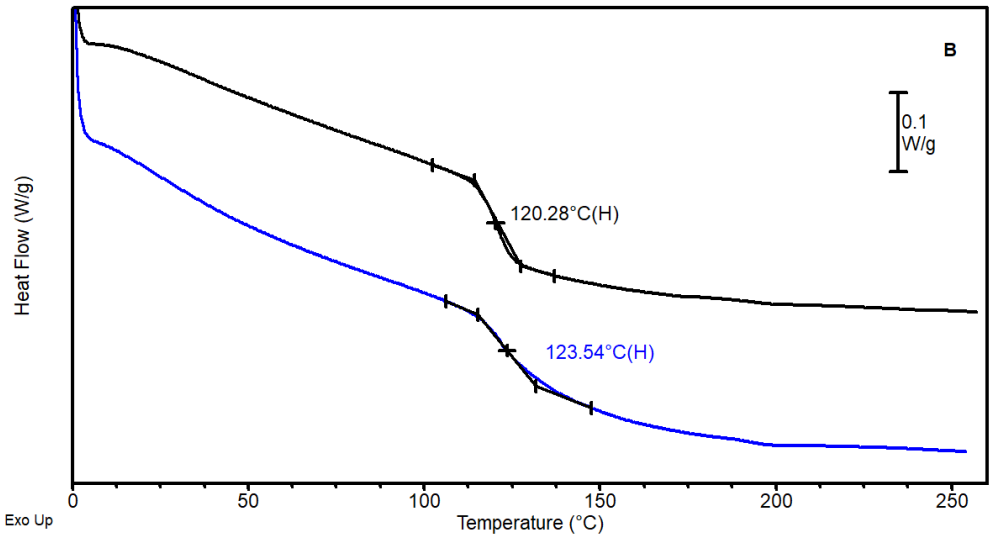


Figura 32: Analisi DSC della prima scansione di riscaldamento (1°C/min) (A) e della seconda scansione di riscaldamento (20°C/min) (B) per CLR-CLV (---) e CA2 (---)

Dai dati ottenuti si evince una T_g molto simile per entrambi i formulati a dimostrazione del fatto che l'Adenina utilizzata come indurente conferisce ottime proprietà di stabilità termica al sistema resina reticolato. L'entalpia e le temperature di picco dell'indurente commerciale risultano avere dei valori nettamente inferiori rispetto al sistema completamente *bio-based*; questo può essere dovuto al fatto che nella miscelazione dell'indurente commerciale siano presenti acceleranti, i quali sono utilizzati per abbassare l'energia di attivazione della reazione di reticolazione diminuendo di conseguenza sia l'entalpia totale di reazione sia la temperatura di massima velocità di reazione. La possibilità di additivare e modificare la cinetica di reazione del sistema con Adenina, al momento senza acceleranti, resta comunque una valida possibilità per sviluppi futuri del progetto.

3.3. Produzione e caratterizzazione di materiali compositi bio-based

I compositi rinforzati con fibre corte (SFRPs) vengono applicati in svariati campi, poiché mostrano proprietà isotrope e consentono un processo di fabbricazione più semplice rispetto ai compositi a fibra lunga. Le proprietà finali dei SFRPs dipendono da vari fattori quali processo di produzione, tipo di matrice e fibra utilizzata, concentrazione di fibre, lunghezza delle fibre, orientamento delle fibre e adesione alla matrice. In base ai risultati ottenuti nello studio precedente, si è scelto di procedere con la produzione di materiali compositi rinforzati da fibre, in modo da confermare il possibile utilizzo del sistema resina *bio-based*/Adenina a

fini industriali. In particolare, sono state utilizzate, fibre di carbonio (riciclate CR, e vergini CV per confronto), fibre di lino (L) e di juta (J) per ottenere nuovi compositi sostenibili. Le fibre naturali sono state utilizzate in quanto rappresentano un potenziale punto di partenza per la progettazione e la produzione di materiali compositi ad alte prestazioni, ottenuti da fonti rinnovabili. I materiali compositi sono stati prodotti utilizzando uno stampo di acciaio, appositamente fabbricato per questo studio, e il processo di cura è stato eseguito mediante stampaggio a caldo in pressa. In particolare, dei tre sistemi analizzati in precedenza, solo la formulazione CA2 è stata testata come matrice per materiali compositi poiché CA1 presenta basse proprietà termiche mentre per CA3 sono stati riportati alcuni problemi nel processo di miscelazione della resina e un basso controllo della reazione di reticolazione. Poiché è noto che parte della resina presente in alimentazione può essere espulsa dallo stampo a seguito dell'applicazione della pressione prima che possa raggiungere la reticolazione che ne blocca il flusso, al fine di determinare l'effettivo rapporto fibra/resina reale, dopo il processo di indurimento ogni pannello composito è stato pesato. Assumendo che la frazione di fibra non possa allontanarsi dallo stampo, e il peso del rinforzo rimane quindi costate, per i pannelli compositi in fibra di carbonio è stato stimato un contenuto medio di resina intorno al 24-26 % in peso, corrispondente a un contenuto di fibre di circa il 75-77%. Per i compositi in fibre naturali invece il contenuto medio di fibra è di circa 60-70% con una rispettiva percentuale di resina circa del 30-40%. Al fine di verificare la qualità dei campioni, è stata calcolata la densità di ogni pannello secondo il principio di Archimede. I compositi rinforzati con fibra di carbonio prodotti (vergine e riciclato) possiedono densità medie vicine a valori in un range da 1.45 a 1.49 g/cm^3, in accordo con la densità attesa per un CFRP epossidico quasi isotropo (1.55 g/cm^3). Per i manufatti in fibra naturale le densità calcolate sono inferiori rispetto ai loro analoghi con rinforzo sintetico con un valore di 1,15 g/cm^3 (lino) e 1,03 g/cm^3 (juta), come peraltro atteso. I valori di densità ottenuti indicano che anche con un processo manuale in scala di laboratorio, con un'alta percentuale di frazione rinforzante, senza una perfetta disposizione delle fibre si riescono comunque ad ottenere materiali compositi con un'ottima compattezza.

Tabella 8: Risultati e percentuale di fibre contenuta nei materiali compositi prodotti con il sistema resina CA2.

Campione	***Contenuto fibre (w%)***	***Contenuto resina (w%)***	***Densità apparente (g/cm^3)***
CA2-CV	77	23	1,45
CA2-CR	75	25	1,49
CA2-F	70	30	1,15
CA2-J	62	38	1,03

Al fine di determinare le proprietà termomeccaniche finali dei prodotti, i materiali compositi prodotti sono stati testati mediante DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*). I risultati DMA ottenuti per tutti i materiali compositi prodotti sono riportati in Figura 33 (A e B) e Tabella 9.

Tabella 9: Risultati dell'analisi DMA dei materiali compositi prodotti con il sistema resina CA2 e fibre di carbonio vergini, riciclate, lino e juta.

Campione	***E'(MPa)***	***E' onset (°C)***	***Picco tan δ (°C)***
CA2-CV	33800±1600	119	144
CA2-CR	25900±1500	120	147
CA2-F	7200±1500	95	116
CA2-J	8700±2100	101	120

I materiali rinforzati con fibre di carbonio mostrano un modulo elastico (E'), a 30°C, maggiore di un ordine di grandezza rispetto al sistema resina indurente senza agente di rinforzo, confermando le ottime proprietà di rinforzo delle fibre aggiunte. In particolare, il valore più alto del modulo E' è stato ottenuto per le fibre di carbonio vergini. I campioni contenenti le fibre riciclate presentano un modulo inferiore questo è dovuto alla presenza del sizing (o apprettatura) sulle fibre vergini, che non è invece stato riapplicato sulla superficie delle fibre riciclate. Gli agenti di sizing sono infatti generalmente impiegati per facilitare la maneggiabilità delle fibre e promuoverne l'adesione verso matrici polimeriche. Il possibile uso del sizing anche sulle fibre di riciclo permetterebbe quindi di ipotizzare un miglioramento delle prestazioni del composito. Nonostante ciò, I risultati ottenuti possono essere ritenuti soddisfacenti per l'applicazione di fibre da riciclo come agenti rinforzanti. I materiali rinforzati con fibre naturali mostrano un modulo elastico E' promettente, anche se, come atteso, inferiore alle fibre di carbonio. I migliori risultati sono stati ottenuti con fibre di juta, i cui compositi mostrano un modulo con valore maggiore rispetto a quello ottenuto dagli analoghi a base di lino. Analizzando le temperature di onset dell'E' (E' onset) dei compositi, i prodotti con fibre di carbonio vergini e

riciclate mostrano un comportamento analogo, allo stesso modo i risultati ottenuti con le fibre di lino sono simili a quelli ottenuti con le fibre di juta. Le temperature di onset più elevate di E' (Tabella 9) sono state ottenute con materiali in fibra di carbonio (Figura 33, A). Questo è dovuto probabilmente a una maggiore efficienza nella distribuzione del calore alla resina durante il processo di indurimento rispetto alle fibre naturali (le fibre di carbonio sono buoni conduttori di calore, a differenza delle fibre cellulosiche come juta e lino). Le curve di tan δ sono state riportate in funzione della temperatura in (Figura 33, B).

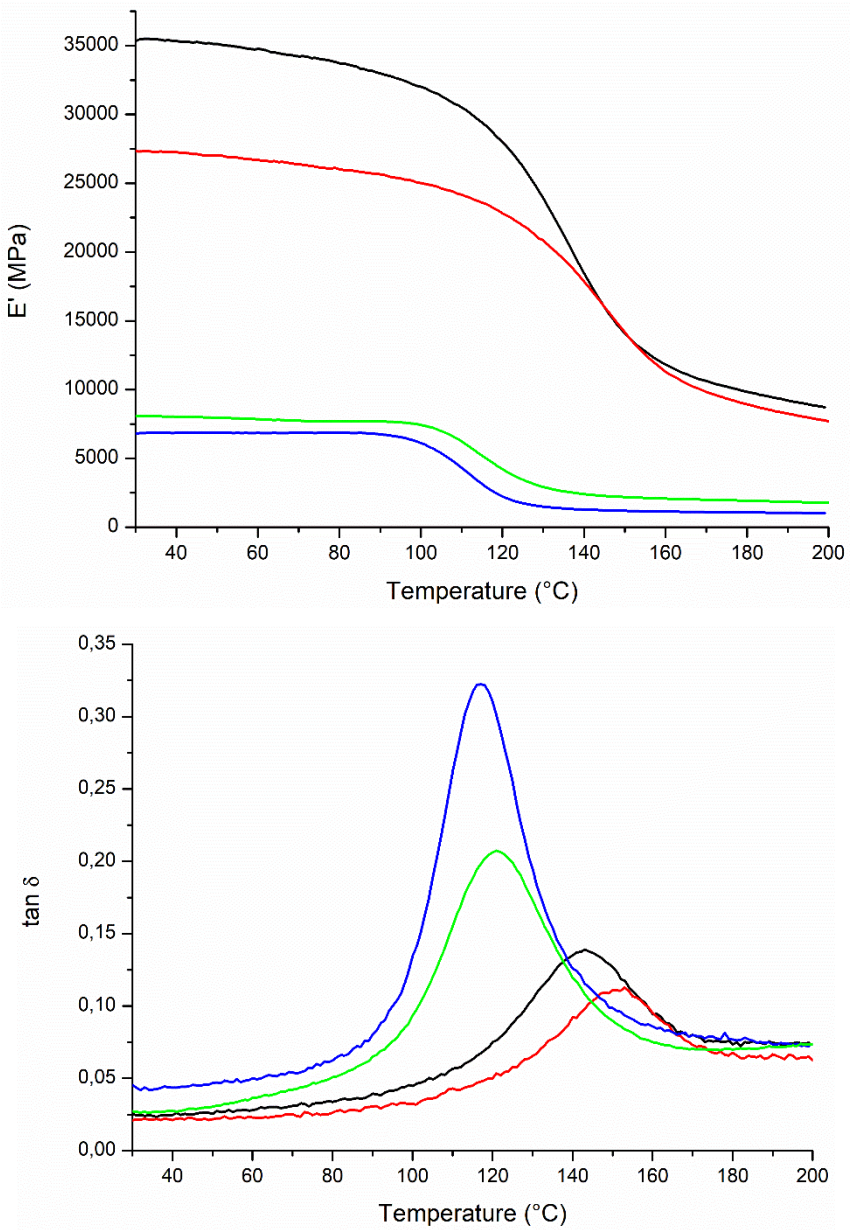


Figura 33: analisi DMA dei campioni CA2-CV (---), CA2-CR (---), CA2-F (---) e CA2-J (---). Modulo in funzione della temperatura (A), picco di Tan δ (B).

Tutti i compositi analizzati mostrano un unico processo di rilassamento (T_α) associabile alla transizione vetrosa della resina (T_g), la cui posizione dipende dal tipo di sistema fibra/resina. Ancora una volta i risultati migliori sono stati ottenuti quando sono state utilizzate le fibre di carbonio vergini e riciclate, i due prodotti derivanti da fibre sintetiche mostrano un picco di tan δ di 144 °C (CA2-CV) e 147 °C (CA2-CR) mentre i manufatti con fibre naturali mostrano un picco di tan δ superiore a 115 °C (Tabella 9).

Complessivamente, i risultati ottenuti confermano una buona adesione e interazione tra tutti i tipi di fibre e CA2, inoltre, confermano la possibilità di produrre materiali compositi con una buona T_g ed elevate proprietà meccaniche.

Infine, tutti i materiali compositi preparati, sono stati analizzati tramite TGA per valutarne la stabilità termica (Figura 34 e Tabella 10).

Tabella 10: risultati dell'analisi TGA del campione CLR e delle formulazioni CA1, CA2, CA3

Campione	***Perdita h_2o a 100°C***	***Perdita peso I (wt/wt %)***	***Onset I (°c)***	***Perdita peso II (wt/wt %)***	***Residuo (wt/wt %)***
CA2-CV	/	15	359	6	78
CA2.CR	/	25	356	18	56
CA2-L	3	80	316	16	1
CA2-J	3	78	318	18	1

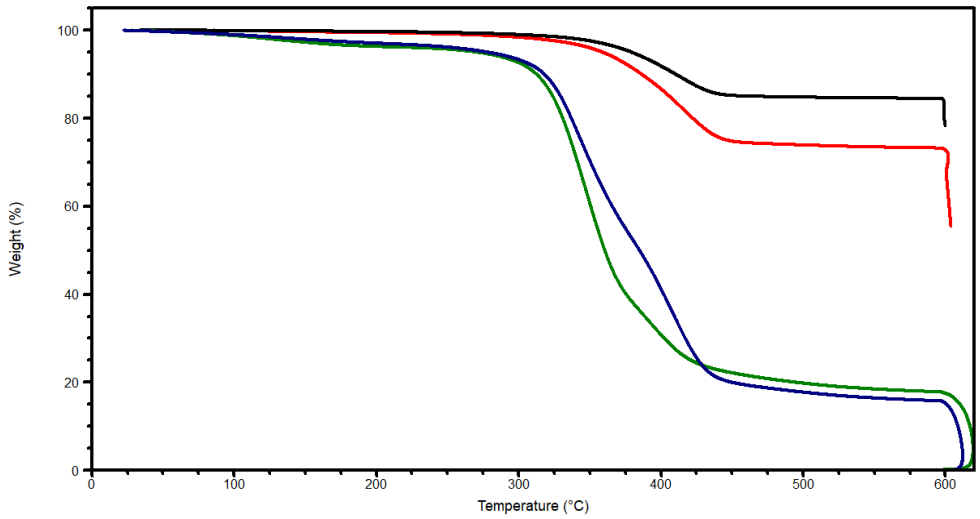


Figura 34: curve TGA in azoto e aria dei compositi CA2-CV (---), CA2-CR (---), CA2-F (---), CA2-J (---).

Le curve mostrano differenti perdite di peso a diverse temperature a seconda della tipologia di rinforzo utilizzata (naturale o carbonioso). Analizzando per primi i campioni con rinforzo fibroso di lino e juta si osserva un iniziale perdita di peso

(circa del 3%) a temperatura di 100 °C, riconducibile alla perdita di umidità assorbita dalla fibra naturale che presenta gruppi idrofili. La successiva perdita in ambiente non ossidante a temperatura di 316 °C (lino) e 318 °C (juta) è dovuta alla degradazione della fibra (prima) e della resina (poi) e, con una diminuzione di peso circa dell'80%, mentre l'ultima perdita di peso è dovuta alla degradazione del residuo carbonioso in ambiente ossidante fino a circa 1%. Per i compositi rinforzati con fibre di carbonio, non si osserva l'iniziale perdita di umidità a 100°C: infatti, la prima diminuzione di peso avviene a temperature di 356°C (CR) e 359 °C (CV) con un calo rispettivo del 25 e 15%w causato dalla sola degradazione della resina. In ambiente ossidante a 600 °C, il rinforzo mostra comportamento diverso: per il composito con parte fibrosa di carbonio vergine, è presente solamente la degradazione del residuo carbonioso della matrice senza mostrare deterioramento della fibra di carbonio; mentre per il composito con fibra riciclata si osserva una perdita di peso più considerevole. Questo comportamento può essere dovuto alla storia termica subita dalle fibre di carbonio nel processo di pirolisi per la loro rigenerazione e il loro riutilizzo.

I manufatti rinforzati con fibra naturale, rispetto agli analoghi rinforzati con fibre di carbonio, presentano una minore stabilità termica e questa caratteristica può essere attribuita al fatto che il composito sia intrinsecamente meno stabile al calore. Ad esempio, le T_g sono inferiori poiché la fibra di carbonio oltre a poter essere più compatibile con la matrice epossidica, possiede una migliore conducibilità termica che permette di evitare la formazione di hotspot localizzati. Anche la proprietà intrinseca delle fibre naturali di assorbire umidità potrebbe sfavorire la stabilità termica dell'intero manufatto andando a dare possibili problemi di rigonfiamento del materiale composito, ciò potrebbe comportare una peggiore adesione fibra matrice. Lavorando in ambiente anidro o con umidità controllata si potrebbero riscontrare dei miglioramenti per quanto riguarda i materiali rinforzati con fibre cellulosiche.

4. Conclusioni

Questo progetto si configura all'interno di un'attività più ampia, con cui si è voluto estendere il panorama applicativo dei compositi, cercando di produrre materiali totalmente *bio-based* in linea con le politiche ambientali introdotte negli ultimi decenni. Il primo obiettivo di questo lavoro di tesi sperimentale consiste nello studio del meccanismo di reazione tra l'Adenina e il DGEBA, per avere maggiori informazioni sulla possibilità di utilizzo di tale indurente *bio-based*. Successivamente, sono stati prodotti diversi materiali compositi con fibre da fonte naturale e di carbonio riciclato con la resina commerciale da fonte bio e Adenina.

Per la determinazione del meccanismo di reticolazione dell'Adenina con resine epossidiche è stato utilizzato il Glicidil 2-Metilfenil Etere e l'avanzamento di reazione è stato studiato mediante spettroscopia ^{1}H-NMR. Inizialmente, si è individuato il rapporto stechiometrico opportuno per verificare che tutti i possibili gruppi N-H dell'Adenina potessero reagire e si arrivasse all'ottenimento della reazione completa con la formazione del prodotto bi o tri-sostituito ipotizzato. Solamente con un rapporto stechiometrico tra Adenina e G2MPE uguale o superiore a 1:4 è stato possibile ottenere in 24 ore a 90 °C un prodotto almeno sostituito. Successivamente, è stata studiata la cinetica di reazione della soluzione GA4 per diversi tempi (1-3-5-7-9 ore) e in diverse condizioni di temperatura (90-95 °C) attraverso la spettroscopia ^{1}H-NMR. Dagli spettri ottenuti si osserva l'avanzamento della reazione nel tempo. Il G2MPE reagisce inizialmente in modo selettivo con l'azoto imidazolico mentre l'attacco sull'ammina primaria parte in seguito, nonostante sia meno ingombrata stericamente. Ciò è causato dalla maggiore predisposizione all'attacco nucleofilo all'epossido da parte dell'azoto del residuo piridinico che risulta quindi più basico rispetto all'ammina primaria dell'Adenina, avente il doppietto elettronico maggiormente delocalizzato sul ciclo aromatico. Altro motivo per cui l'N imidazolico con carattere piridinico risulta più reattivo potrebbe essere dovuto alla maggiore capacità del sistema eterociclico aromatico a stabilizzare la carica positiva che si forma nell'intermedio di reazione all'interno dei due anelli aromatici.

Una volta studiato e ipotizzato il meccanismo di reazione si è passati alla parte di sperimentazione per lo sviluppo di un sistema resina completamente green e la formatura di materiali compositi con varie tipologie di agenti rinforzanti fibrosi. La

formulazione di resina epossidica commerciale *bio-based* utilizzata è stata la *SUPER SAP® CLR* con Adenina come indurente. Sono stati testati tre formulati, nominati CA1 (2,3 % di adenina), CA2 (4,5 % di adenina) e CA3 (7,5 % di adenina) e sono state eseguite analisi DSC in modalità dinamica, per stimare il calore di reazione totale e in che modo le differenti concentrazioni di indurente influenzassero la velocità di reazione. Dai dati estrapolati da questa analisi, si è osservato che all'aumentare della quantità di Adenina aumenta la cinetica di reazione, l'entalpia di reticolazione e le T_g. Tale andamento è legato al maggior grado di reticolazione ottenibile che da luogo alla formazione di un reticolo tridimensionale maggiormente compatto e rigido. Sulla base dei risultati ottenuti dalle analisi dinamiche sono state scelte le condizioni per le DSC in modalità isoterma e in particolare le formulazioni sono state trattate alle temperature di 160, 180 e 200°C. Con questo metodo, è stato possibile ricavare informazioni sulla velocità di reticolazione della resina e sul tempo impiegato per completare la reazione di reticolazione. A 160 °C i formulati CA1 e CA2, mostrano una reticolazione minima con bassi valori di calore di reazione e di T_g. A 180°C si osserva una reticolazione completa per i formulati CA2 e CA3 mentre il campione CA1 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, ma presentano problematiche di hot-spot e di bassa omogeneizzazione dell'indurente nella resina.

Sono infine, stati realizzati i compositi di CA2 con fibre di carbonio vergini e riciclate e fibre di juta e lino, mediante il processo di formatura in pressa a caldo. Le fibre di carbonio vergini sono state utilizzate per avere un riferimento di valore massimo raggiungibile con questo tipo di sistema resina essendo le fibre con prestazioni meccaniche maggiori. Le fibre di carbonio riciclate sono state testate poiché rappresentano una scelta più sostenibile ed ecologica trattandosi di una materia prima seconda rispetto alle loro analoghe vergini mentre le fibre di lino e juta rappresentano un potenziale punto di partenza per la progettazione di materiali compositi ad alte prestazioni, ottenute da fonti totalmente rinnovabili. Per produrre i pannelli è stata scelta come temperatura di cura 180°C per i compositi in fibra di carbonio e 190°C con un successivo trattamento post cura isotermo a 180 °C per quelli in fibra naturale, questa scelta di utilizzare una diversa procedura è stata dettata dal fatto che non si era raggiunta la completa reticolazione del

sistema resina-indurente nelle condizioni iniziali stabilite. L'andamento del modulo elastico (E') e le T_g di tutti i compositi prodotti sono state studiate mediante analisi DMA. Dai dati ottenuti è stata confermata la possibilità di ottenere manufatti con buone proprietà meccaniche e ottimi valori di T_g. Per quanto riguarda il modulo E', i migliori risultati sono stati ottenuti con i compositi in fibra di carbonio in quanto queste mostrano una migliore interazione tra fibra e matrice e possiedono intrinsecamente una rigidità maggiore rispetto alle fibre naturali cellulosiche. Per migliorare le proprietà dei materiali completamente *bio-based*, in futuro, potrebbe essere condotto uno studio per evitare il naturale assorbimento di acqua delle fibre cellulosiche con la conseguente diminuzione delle proprietà termiche e meccaniche del manufatto. Considerando tutti i dati ottenuti dalle varie tecniche di analisi, si può affermare che il sistema Adenina / *SUPER SAP® CLR* è adatto per la produzione di materiali compositi resistenti ad alte temperature e con buone proprietà meccaniche completamente ottenuti da fonte rinnovabile e che quindi rappresenta una valida alternativa ai materiali compositi tradizionali. Inoltre, è stato dimostrato che l'adenina possa rappresentare in futuro, una valida alternativa come indurente da fonte rinnovabile per resine epossidiche.

5. Parte sperimentale

5.1 Reagenti e materiali

I reagenti e i materiali utilizzati in questo lavoro di tesi sono stati i seguenti:

- SUPER SAP® CLR (Entropy Resin)
- Adenina 99% Alfa Aesar (indurente)
- SUPER SAP® CLV Hardener (fast hardner for epoxy resins)
- Fibre di carbonio vergini (CV) tagliate manualmente con una lunghezza media di 25 mm. Ottenute da un tessuto unidirezionale UC 301, Toray 12K.
- Fibre di carbonio riciclate (CR) tagliate manualmente con una lunghezza media di 25 mm. Derivate da fibre di carbonio Toray T700S 12K prodotte mediante trattamento di pirolisi e post trattamento a 500 °C per 60 minuti in atmosfera ossidante.
- Fibre di lino tagliate manualmente con una lunghezza media di 25 mm.
- Fibre di juta tagliate manualmente con una lunghezza media di 25 mm.
- Glicidil 2-metilfenil etere (G2MPE) 90%, Sigma Aldrich.
- Dimetil solfossido (DMSO) 99,5%, Carlo Erba.

Tutti i solventi, i reagenti e le resine sono state utilizzate senza ulteriori purificazioni.

5.2 Caratterizzazione strumentale

-Analisi termogravimetriche (TGA): sono state eseguite con uno strumento della TA Instruments modello STD Q600. È stata utilizzata una rampa di riscaldamento di 10 °C/min da temperatura ambiente fino a 600°C in atmosfera inerte (azoto) con successivo step isotermo di 20 minuti in atmosfera ossidante (aria).

-Analisi calorimetriche (DSC): il comportamento termico di tutti i campioni è stato analizzato con un calorimetro differenziale a scansione modulato (Q2000 TA Instruments) collegato a un sistema di raffreddamento RCS. Tutte le misure sono state effettuate utilizzando crogioli di alluminio con chiusura ermetica o standard contenenti circa 1,00-3,00 mg di campione. Sono state condotte 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 isoterma (T_{iso}= 160°, 180°C e 200°C) e mantenuti a temperatura costante con diverse tempistiche, a seconda del campione e della temperatura di analisi. 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 (DMA): sono state condotte con lo strumento *NIETZCH 242 E Artemis* in modalità *three point bending,* in controllo misto con rampa da temperatura ambiente a 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 ± 10 µm, forza statica di precarico 0,500 N, forza dinamica 10,0 N e fattore di proporzionalità (F_{stat}/F_{din}) pari a 1,1.

-**Risonanza magnetica nucleare (NMR):** La caratterizzazione ^{1}H-NMR è stata eseguita utilizzando lo strumento Varian Mercury Plus VX400 (^{1}H, 399,9 MHz). Tutti i valori di chemical shift sono stati riportati in ppm (scala δ) ricorrendo, al residuo non deuterato: DMSO-*d*^{6} (2,5 ppm) e usando il TMS come riferimento interno.

Adenina: ^{1}H-NMR (DMSO-*d*^{6}): δ = 12.75 (s, 1H, -N(9)**H**), 8.08 (s, 1H, C(8)**H** aromatico), 8.05 (s, 1H, C(2)**H** aromatico), 7.03 (s, 2H, -N**H$_2$**) ppm.

GA4 0h: ^{1}H-NMR (DMSO-*d*^{6}): δ= 12.75 (s, 1H, -N(9)**H**-), 8.08 (s, 1H, C(8)**H** aromatico Adenina) 8.05 (s, 1H, C(2)**H** aromatico Adenina), 7.15 (m, 2H, C**H** aromatici G2MPE), 7.03 (s, 2H, -N**H$_2$**), 6.88 (d, 1H, C**H** aromatico G2MPE), 6.81 (m, 1H, C**H** aromatico G2MPE), 4.26 e 3.80 (2 m, 2H, (CH-C**H$_2$**-O-Ar G2MPE), 3.30 (m, 1H, -C**H**-O epossidico), 2.80 e 2.52 (2dd, 2H, C**H$_2$**-O epossidico), 2.13 (s, 3H, -C**H$_3$**) ppm.

GA4 24h: ^{1}H-NMR (DMSO-*d*^{6}): δ = 8.12 (s, 1H, C(8)**H** aromatico Adenina) 8.03 (s, 1H, C(2)**H** aromatico Adenina), 7.30-6.75 (m, 4H, C**H** aromatici G2MPE reagito e non), 4.50 e 3.50 (m, 8H, (C**H$_2$**-O-Ar, C**H$_2$**-N, C**H**-OH, CH-O epossido non reagito), 2.80 e 2.52 (2dd, 2H, C**H$_2$**-O epossido non reagito) 2.13 (s, 3H, -C**H$_3$**) ppm.

5.3 Preparazione dei formulati GA1 - GA4 - GA8

Tutte le reazioni sono state condotte in fiale di vetro (15 ml) dotate di tappo sigillato e agitatore magnetico. Sono state preparate quattro soluzioni con differente rapporto molare Adenina / G2MPE (1:1; 1:4; 1:8) in 1 ml di DMSO (tabella 11). Inizialmente, l'Adenina è stata completamente solubilizzata in DMSO a 110 °C sotto agitazione. La temperatura dei vial è stata poi portata a 90 °C e successivamente aggiunto il G2MPE, la reazione procede tenuta a temperatura costante per 24 ore. L'andamento della reazione è stato monitorato tramite spettroscopia ^{1}H-NMR. È stata selezionata la formulazione con rapporto molare 1:4 (GA4) per lo studio del meccanismo di reazione. Il campione GA4 è stato preparato utilizzando 7 ml di DMSO. Le prove per la determinazione del meccanismo di reazione sono state condotte a due differenti temperature (90 e 95 °C) e sono state prese campioni a differenti tempi di reazione (1, 3, 5, 7 e 9 ore). Ogni soluzione è stata raffreddata dopo il prelievo con un quenching in acqua fredda con l'obbiettivo di valutare tramite spettroscopia ^{1}H-NMR l'avanzamento di reazione in funzione del tempo.

Tabella 11: Rapporti soluzioni analizzate di Adenina / G2MPE in 1 ml di DMSO.

Campione	***G2MPE 90% (g)***	***Adenina (g)***	***G2MPE 90% (mol)***	***Adenina (mol)***	***Rapporto molare***
GA1	0,068	0,050	$3{,}70\times10^{-4}$	$3{,}70\times10^{-4}$	1
GA4	0,270	0,050	$1{,}48\times10^{-3}$	$3{,}70\times10^{-4}$	4
GA8	0,540	0,050	$2{,}96\times10^{-3}$	$3{,}70\times10^{-4}$	8

5.4. Preparazione dei formulati CA1, CA2, CA3

Sono state preparate tre formulazioni CA1, CA2 e CA3 utilizzando come precursore polimerico a base epossidica la resina commerciale da fonte bio SUPER SAP® CLR (Entropy Resin). L'adenina è stata utilizzata come indurente nei tre campioni a diverse concentrazioni (2,3 %; 4,5 %; 7,5 %). Le formulazioni preparate, indicate in Tabella 12, sono state mantenute sotto agitazione a 75°C in modo da ottenere una completa solubilizzazione e omogeneizzazione dell'Adenina nel precursore epossidico *bio-based.* Successivamente, le miscele sono state raffreddate e analizzate mediante analisi TGA e DSC.

Tabella 12: Composizioni dei differenti formulati preparati CA1, CA2 e CA3

Campione	CLR (w%)	Adenina (w%)	CLR (g)	Adenina (g)
CA1	97,7	2,3	10	0,2350
CA2	95,5	4,5	10	0,4712
CA3	92,5	7,5	10	0,8108

5.5. Preparazione dei materiali compositi

Il sistema di resina epossidica *bio-based* CA2 è stato preparato in maggiori quantità (50 g) aggiungendo la percentuale selezionata di Adenina a SUPER SAP@ CLR. Per la perfetta omogeneizzazione del campione la soluzione è stata mantenuta per 24 ore sotto agitazione meccanica a 75 °C mentre le fibre sono state poste in stufa per eliminare le tracce di umidità assorbita. Successivamente, le fibre di carbonio vergini (CV), riciclate (CR), fibre di lino e juta sono state accuratamente impregnate e mescolate a mano a caldo con la resina per ottenere una dispersione uniforme delle fibre ed evitare un aumento della viscosità della resina durante la fase di miscelazione. Ognuna delle miscele di resina / fibra, con orientazione casuale, è stata trasferita in uno stampo di ferro con cavità di 60 x 60 x 10 mm (Tabella 13), il quale è chiuso da un controstampo progettato appositamente per consentire l'uscita dai bordi dei gas, una volta che si inizia il processo di riscaldamento, e della resina in eccesso quando si applica la pressione. Il sistema, chiuso all'interno dello stampo, è stato posto in una pressa a caldo e polimerizzato secondo la seguente procedura e ciclo di polimerizzazione: lo stampo è stato inserito nella pressa con le piastre già riscaldate a 140 °C, dove viene mantenuto in modalità isoterma per 45 minuti con una pressione applicata di 1 bar. In seguito, la temperatura è stata aumentata a 180 °C per le fibre di carbonio e 190 °C per le fibre di lino e juta applicando una pressione di 50 bar. Il campione viene mantenuto in queste condizioni per 200 minuti. Infine, prima di aprire le piastre della pressa a caldo, lo stampo è stato raffreddato a temperatura ambiente e quindi la pressione è stata ridotta e lo stampo rimosso dalla pressa. Il processo di cura è stato eseguito in una pressa a caldo con piastre riscaldate (fino a 400 °C) e dotate di un sistema di raffreddamento ad acqua (Termopressa modello DAN12T4CPT, prodotta da monti sistemi). Dopo la fase di raffreddamento il manufatto è stato rimosso dallo stampo, i manufatti rinforzati con fibre naturali infine, sono stati poi trattati in

muffola a 180 °C per 2 ore in questo modo è stato possibile ottenere il materiale composito. Ogni pannello di composito è stato poi tagliato per la preparazione dei campioni al fine di eseguire la caratterizzazione termica e meccanica.

Tabella 13: Rapporto in peso tra fibra/resina nello stampo premiscelate prima della produzione dei compositi.

Campione	***Contenuto fibra (w%)***	***Contenuto resina (w%)***
CA2-CV	55	45
CA2-CR	55	45
CA2-F	50	50
CA2-J	50	50

6. Bibliografia

[1] I.M. Daniel and O. Ishai, “Engineering Mechanics of Composite Materials, 2nd ed. Oxford University Press, **2006**.

[2] L.C. Dorworth, G.L. Gardiner, and G.M. Mellema, Essentials of Advanced Composite Fabrication & Repair, 1st ed. Aviation Supplies & Academics, **2009**.

[3] A. Mortensen and J. Llorca, “Metal Matrix Composites”, *40, 243-270*, **2010**.

[4] D. L. Erich, “Metal-Matrix Composites: Problems, Applications, and Potential in the PM Industry,” *Met. Powder Rep.*, *43*,*6*, **1988**.

[5] K. K. Plucknett, “Ageing of Glass-Ceramic Matrix Composites”, *Ageing of composites, 34-70,* **2008**.

[6] F. Christin, “CMC Materials for Space and Aeronautical Applications”. **2008**.

[7] T. Abraham, “The U.S. Ceramic-Matrix Composites Market in the 1990s,” *JOM*, *44*, *6, 44-45*, **1992**.

[8] P. K. Mallick, “Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design”, 3rd ed. CRC Press, **2007**.

[9] P. Morgan, “Carbon Fibers and their Composites”, 1st ed. CRC Press, **2005**.

[10] K. K. Chawla, “Composite Materials: Science and Engineering”, 3nd ed. Springer, Birmingham (USA): Springer, **1998**.

[11] B. Ellis, “Chemistry and Technology of Epoxy Resins”, London: Springer-Science + Business Media, **1993**.

[12] J. Pascault and R. J. J. Williams, “Epoxy Polymers: New Materials and Innovations”, 1st ed. Wiley,**2009**.

[13] K.K. Kamal, “Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations”, Springer, **2009**.

[14] D. Gay, S.V. Hoa, and S.W. Tsai, “Composite Materials: Design and Applications”, CRC Press, **2003**.

[15] P. Morgan, “Carbon Fibers and their Composites”, 1st ed. CRC Press, **2005**.

[16] G. C. Stevens and M. J. Richardson, “Factors Influencing the Glass Transition of DGEBA-Anhydride Epoxy Resins,” Polymer (Guildf)., *24, 7, 851–858*, **1983**.

[17] M. Sanjay K., “Composites Manufacturing Materials, Product, and Process Engineering,” CRC Press, Boca Raton, **2001**.

[18] C. Manas and R. Salil," Plastics Technology Handbook", 4th ed. CRC Press, Boca Raton, **2006**.

[19] W. R. Ashcroft, "Curing agents for epoxy resins," *Three Bond Tech. News, 32,1–10*, **1990**.

[20] L. Shechter, J. Wynstra, and R. P. Kurkjy, "Glycidyl Ether Reactions with Amines," *Ind. Eng. Chem*., *48*, *1*,*94–97*, Jan. **1956**.

[21] G. A. G. P. J. Halley, M. E. Mackay, "Determining the gel point of an epoxy resin by various rheological methods," *High Permormance Polym.,6,4*, **1994**.

[22] B. Dobinson, W. Hofmann and B. P. Stark, "The determination of epoxide groups: Monographs in Organic Fuctional Group Analysis", Oxford, New York: Pergamon Press, **2013**.

[23] 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.,19,8,931-933*, **1978**.

[24] 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,*111-154*,**1985**.

[25] 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).*,*51,24,5833–5845*, **2010**.

[26] M. Ghaemy, M. Barghamadi, and H. Behmadi, "Cure kinetics of epoxy resin and aromatic diamines," *J. Appl. Polym. Sci.,94,3,1049–1056,* Nov. **2004**.

[27] A. I. C. & A. Assocompositi, "Materiali compositi,", *c,1–9*, **2018**.

[28] Melendi-Espina, S., Morris, C.N., Turner, T.A. and Pickering, S.J. "Recycling of carbon fibre composites", Penn State University, State College, United States, **2016**.

[29] G.Cristaldi, G.Cicala, C.Truppi, "Sviluppo di materiali compositi rinforzati per l'ingegneria civile", Università di Catania,Facoltà di Architettura di Siracusa, Dipartimento di Ingegneria Industriale e Meccanica, **2011**.

[30] D. Kalita and A. N. Netravali, "Thermoset Resin Based Fiber Reinforced Biocomposites", Department of Fiber Science & Apparel Design, Cornell University, Ithaca, NY, USA, **2017**.

[31] K. Charlet, C. Baley, C. Morvan, J.P. Jernot, M. Gomina, J. Bre´ard,

”Characteristic of Hermès flax fibres as function of their location in the stem and properties of the derived unifirectional composites*”, Composites Part a: Applied Science and Manufacturing, 38, 8 ,1912.1921,* **2007**.

[32] M. Ramesh, K. Palanikumar, K. Hemachandra Reddy, "Mechanical property evaluation of sisal–jute–glass fiber reinforced polyester composites" *Composites Part B: Engineering, 48, 1-9,* **2013**.

[33] C.-Y. Chang, “Modeling and Evaluation of the Filling Process of Vacuum-Assisted Compression Resin Transfer Molding,” *J. Polym. Eng.,33,3,* **2013**.

[34] A. Langella, R. Carbone, and M. Durante, “Step Pultrusion,” *Appl. Compos. Mater.,19,6,* **2012**.

[35] M. Fache, C. Montérémal, B. Boutevin, and S. Caillol, “Amine hardeners and epoxy cross-linker from aromatic renewable resources*,” Eur. Polym. J.,73,344–362,* **2015**.

[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.,75,2003 IUPAC,2099–2123,* **2003**.

[37] Ministero della Salute, “Acque potabili- Parametri; Epicloridrina,” *1-3*, **2016**.

[38]D. Picciano, “Cytogenic investigation of occupational exposure to epichlorohydrin,” *Mutat. Res.,66,169–173*, **1979**.

[39] A. Perocco, P., Rocchi, P., Ferreri, A.M. & Capucci, “Toxic, DNA-damaging and mutagenic activity of epichlorohydrin on human cells cultured in vitro.,” *Tumori,69,191–194,* **1983**.

[40] 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.,87,299–319*, **1981**.

[41] N. P. Šrám, R.J., Zudova, Z. & Kuleshov, “Cytogenetic analysis of peripheral lymphocytes in workers occupationally exposed to epichlorohydrin.,” *Mutat. Res.,70,115–120,* **1980**.

[42]A. composite M. Association, “Safe Handling of Advanced Composite Materials,” **1991**.

[43] European Resin Manufacturer’s Association, “Guidelines for Safe Manufacture of Resins with Particular Reference to Fire and Explosion,” *Oil Colour Chem.*

Assoc.

[44] L. L. Marsh ; R. Lasky ; D. P. Seraphim ; G. S. Springer, "Moisture solubility and diffusion in epoxy and epoxy-glass composites*", IBM Journal of Research and Develoment, 12, 3, 373-386,* **1989**.

[45] M. W. and W. T. S. T.H. Gardiner, J.M.Waechter, Jr., "Glycidyloxy Compounds Used in Epoxy Resin Systems: A Toxicological Review Sponsored by The Society of the Plastics Industry, Inc.," *Epoxy Resin Syst. Task Gr.*,15,1, S1-S77, **1992**.

[46] A. composite M. A. (SACMA), "A Guide to the Prevention of Dermatitis," **1991**.

[47] E. C. For Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC), "Testing for Worker Protection," *ECETOC Tech. Rep.,59.*

[48] I. Hamerton, " Molecular modelling of high performance polymers", *Polym. Int., 41,2,151-157*, **1996**

[49] E. M. Petrie, "Epoxy Adhesive Formulations," **2006**.

[50] G. Bogdal, D.; Pielichowski, J.; Penczek, P.; Gorczyk, J.; Kowalski, "Synthesis of elevated molecular weight epoxy resins with aid of microwaves", Polimery, *47*,842, **2002**.

[51] K. M. Wollin, M. Bader, M.Müller, W. Lilienblum, M. Csicsaky, " Assessment of long-term health risks after accidental exposure using haemoglobin adducts of epichlorohydrin", *Toxicologic Letters, 231, 3, 378-386*, **2014**.

[52] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, and J. P. Pascault, "Biobased thermosetting epoxy: Present and future," *Chem. Rev.,114,2,1082–1115,* **2014**.

[53] S. Krafft, P.; Gilbeau, P.; Gosselin, B.; Classens, "Use of renewable resources for manufacture of chlorinated organic compounds.," **2005**.

[54] M. N. Gandini, A.; Belgacem, "In Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources," vol. 11, **2008**.

[55] D. S. Cui, C.; Sadeghifar, H.; Sen, S., "BioResources*", Argyropoulos*, *8, 864*, **2013**.

[56] H. Okabe, Y.; Kagawa, "Biomass-derived epoxy compound and anufacturing of epoxy based varnish," **2010**.

[57] H. Okabe, Y.; Kagawa, "Biomass-derived epoxy resin composition.", *US Patente 8, 420, 766*, **2013**.

[58] 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.,45,181–190*, **2007**.

[59] E. Krivanek, J.; Kolarova, "Advances in Coatings Technology", International Conference, 3rd, Katowice, Poland, *24/1,* **1998**.

[60] A. Gandini, "Green Chem," *13, 1061,* **2011**.

[61] I.Dellidovich, P.J.C. Hausoul, L. Deng, R. Pfützenreuter, M.Rose, "Alternative Monomers Based on Lignocellulose and Their Use for Polymer Production," *Chem.Rev., 1541-1542-1582*, **2015**.

[62] T. Huang, "The New Synthetic Process of Adenine, Master's Dissertation", Wuhan Inst. Technol. Wuhan, Hubei, China.

[63] J. Hu *et al.*, "Bio-based adenine-containing high performance polyimide," *Polym. (United Kingdom),119,59–65,* **2017**.

[64] S. Merighi, L. Mazzocchetti, T. Benelli, A. D'Amore, L. Giorgini, "Evaluation Of Novel Bio-Based Amino Curing Agent Systems For Epoxy Resins: effect of Tryptophan and Guanine," *Pol. Eng. Scie, 1-7,14*, **2018**.

[65] J. M. Blamey, F. Fischer, H.P. Meyer, F. Sarmiento and M. Zinn, "Enzymatic Biocatalysis in Chemical Transformations: A Promising and Emerging Field in Green Chemistry Practice", *Biotechnology of Microbioal Enzymes, 347-403,* **2017**.

[66] H. Dong, X. Zu, P. Zheng, and D. Zhang, "A rapid enzymatic assay for high-throughput screening of adenosine-producing strains," *Microb. Biotechnol.,8,2,230–238,* **2015**.

[67] C. Ding and A. S. Matharu, "Recent developments on biobased curing agents: A review of their preparation and use," *ACS Sustain. Chem. Eng., 2,10,2217–2236,* **2014**.

[68] T.H. Gardiner, J.M.Waechter Jr., M.A.Wiedow, W.T.Solomon, "Glycidyloxy Compounds Used in Epoxy Resin Systems: A Toxicological Review", *Regulatory Toxicologu and Pharmacology, vol. 15,1, S1-S77,* **1992**.

[69] R. Lubczak, J. Duliban "A study of the reaction of adenine with ethylene oxide or with ethylene carbonate", Reactive & Functional Polymers 52, 127 –134, **2002**.

[70 F. Turecˇek and X. Chen "Protonated Adenine: Tautomers, Solvated Clusters, and Dissociation Mechanisms" *American Society for Mass Spectrometry, American Society for Mass Spectrometry*., 16, 1713–1726, **2005**.