

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

**VALUTAZIONE DELL'ADENINA COME INDURENTE DA FONTE
RINNOVABILE PER RESINE EPOSSIDICHE COMMERCIALI E PER LA
PRODUZIONE DI MATERIALI COMPOSITI**

CANDIDATO

Luca Lenzi

RELATORE

Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dott.ssa Laura Mazzocchetti

Dott. Stefano Merighi

Anno Accademico 2018-2019

Sommario

1. Introduzione.....	1
1.1. Materiali compositi	1
1.2. Matrici Polimeriche	3
1.2.1 Resine Epossidiche	4
- Sintesi del Bis Fenolo A	4
- Sintesi dell'Epicloridrina	5
- Sintesi del DGEBA.....	6
1.2.2 Reticolazione delle resine epossidiche.....	8
1.3 Gli agenti reticolanti: meccanismo e sicurezza	10
1.3.1 Agenti reticolanti commerciali.....	11
1.3.2 Indurenti amminici da fonti rinnovabili.....	13
1.3.3 L'Adenina: da amminoacido ad indurente per resine epossidiche.....	13
1.3.4 Produzione industriale di Adenina da fonte rinnovabile	15
1.4 Agenti di rinforzo: le fibre	17
1.4.1 Fibre di vetro	19
1.4.2 Fibre aramidiche.....	19
1.4.3 Fibre di carbonio.....	20
- Fibre di carbonio riciclate	22
1.4.4 Fibre naturali	24
- Le fibre di lino	25
- Le fibre di juta	26
1.5 Formatura dei materiali compositi	27
1.5.1 Laminazione manuale e con pre-impregnati.....	27
1.5.2 Filament winding.....	28
1.5.3 Infusione sottovuoto	28
1.5.4 Stampaggio a trasferimento di resina (RTM).....	29

1.5.5 Stampaggio a compressione	29
1.5.6 Poltrusione.....	30
1.6 Formulati commerciali di resine epossidiche.....	30
1.6.1 Resine commerciali per impregnazione.....	31
- <i>Impregnazione a solvente</i>	31
- <i>Impregnazione hot-melt</i>	32
1.6.2 Resine commerciali per infusione	32
1.7 I materiali compositi <i>bio-based</i>	34
2. Scopo della tesi	36
3. Risultati e discussioni	38
3.1 Studio del sistema Elan-tron® EC 157-Adenina	38
3.1.1 Analisi TGA del sistema Elan-tron® EC 157-Adenina	38
3.1.2 Analisi DSC del sistema Elan-tron® EC 157-Adenina	40
3.1.3 Produzione e caratterizzazione di materiali compositi del sistema Elan-tron® EC 157-Adenina.....	44
3.2 Studio del sistema Epikote 828-Adenina	49
3.2.1 Analisi TGA del sistema Epikote 828-Adenina.....	49
3.2.1 Analisi DSC del sistema Epikote 828-Adenina	51
3.2.3 Produzione di materiali compositi e analisi DMA del sistema Epikote 828-Adenina	55
3.3 Confronto dei formulati ELA2 ed EPA2 con sistemi commerciali.....	59
4. Conclusioni	62
5. Parte Sperimentale.....	64
6. Bibliografia.....	70

1. Introduzione

Dotati di elevate proprietà meccaniche in relazione al loro peso, i materiali compositi sono largamente impiegati al giorno d'oggi nella produzione di manufatti in ambiti in cui la leggerezza e le prestazioni hanno un'importanza cruciale: se ne fa largamente uso nel campo automobilistico, sportivo, aerospaziale, medico, bellico e nell'impiantistica. Storicamente hanno rappresentato un'alternativa all'utilizzo dei metalli in quanto a parità di peso, un materiale composito presenta proprietà simili o addirittura migliori rispetto al ferro e all'acciaio [1]. La produzione di un prodotto performante è vincolato dallo studio delle tecniche di formatura e dei costituenti di questi materiali, senza tuttavia tralasciare gli aspetti riguardanti la sicurezza per gli operatori del settore e dell'ambiente.

1.1. Materiali compositi

Con materiali compositi si intendono materiali costituiti da più fasi, separate tra loro da interfacce definite, che presentano proprietà, in particolar modo meccaniche, superiori rispetto a quelle dei singoli costituenti [1].

Essi sono composti da tre fasi principali: una fase continua (matrice) in cui è dispersa una fase discontinua (agente di rinforzo) (Figura 1) e infine una interfase, fondamentale per la stabilità strutturale di questi materiali, costituita dall'interfaccia tra la matrice ed il rinforzo.

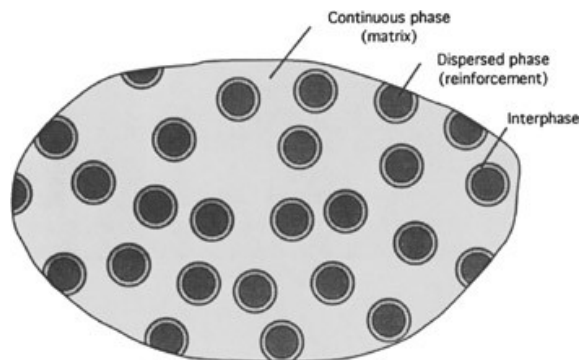


Figura 1: Struttura di un materiale composito

La **matrice** è la fase continua all'interno della quale si trova l'agente rinforzante "incapsulato", in modo tale da essere protetto da fenomeni di degradazione e usura e da consentire una trasmissione degli sforzi in maniera più uniforme [2]. Le

principali tipologie di matrice sono metallica, ceramica o polimerica e questa determinerà la forma e le proprietà finali del manufatto.

- I compositi a **matrice metallica** (MMC, *Metal Matrix Composites*) sono materiali ottenuti dalla combinazione di una fase continua deformabile (leghe in alluminio, rame, magnesio e titanio) uniti ad agenti rinforzanti di tipo particellare con elevata rigidità (carburi di silicio, tungsteno ecc.). Tali compositi a confronto con le relative matrici sprovviste di rinforzo, oltre a una maggiore resistenza all'usura e alla fatica, possiedono proprietà, quali rigidità e resistenza, notevolmente superiori, infine esibiscono una buona stabilità termica e dimensionale e mantengono una conducibilità sia elettrica che termica elevata [3]. Tali compositi trovano principalmente impiego nell'industria aerospaziale (componenti strutturali di velivoli e parti di turbine), in quella automobilistica (dischi freno e componenti dei motori), nell'industria elettronica e nello sport [4].

- I compositi a **matrice ceramica** (CMC, *Ceramic Matrix Composites*) sono i materiali d'elezione per tutti quegli impieghi che prevedono l'esposizione a temperature molto elevate, a usura o condizioni di attrito. In tali materiali, l'agente rinforzante ha l'obiettivo di aumentare la tenacità e resistenza delle relative matrici, generalmente ridotte [5]. Nonostante tali materiali non siano altrettanto diffusi come i compositi a matrice polimerica o metallica, essi trovano importanti applicazioni di nicchia nel settore automobilistico, aerospaziale (dischi di freni, barriere termiche, camere di combustione di motori a razzo o parti di post-bruciatori) e in campo militare [6] [7].

L'agente di rinforzo rappresenta la fase discontinua e può essere definito in base alle diverse geometrie: esistono rinforzi particellari sferici o cubici, dischi, fibre corte o lunghe e nano-composti. La tipologia di un rinforzo influenza le proprietà meccaniche dell'oggetto finale in quanto esso assorbe gli sforzi che vengono applicati al manufatto, scongiurando la formazione e la propagazione di cricche in seno alla matrice [2].

L'interfaccia, nonostante il volume ridotto, è la parte fondamentale per ottenere un rinforzo adeguato del materiale poiché all'aumentare dell'affinità rinforzo-matrice si ha un aumento notevole delle proprietà del composito.

1.2. Matrici Polimeriche

Le matrici polimeriche sono i materiali più sviluppati e diffusi tra differenti tipologie di matrice, in quanto possiedono interessanti proprietà meccaniche, quali elevato modulo elastico unito alla loro bassa densità [1],[3]. Le matrici di tipo polimerico possono essere suddivise in termoplastiche e termoindurenti e la scelta della matrice viene fatta sulla base delle proprietà meccaniche richieste, le condizioni di utilizzo e la tecnica di formatura. Le **matrici termoplastiche**, quali ad esempio le poliolefine (PP e PE), rappresentano una scelta a basso costo nel mondo dei materiali compositi. In base al loro grado di cristallinità, possono esibire una transizione vetrosa e/o una fusione. Per tale motivo sono riciclabili e lavorabili, ma non possono essere utilizzati ad elevate temperature. Il consolidamento del composito a matrice termoplastica avviene per semplice raffreddamento al di sotto della temperatura di transizione vetrosa T_g , senza richiedere, quindi, lunghi di tempi di polimerizzazione (cura); ciò, rappresenta un enorme vantaggio. I materiali termoplastici possono essere lavorati tramite rapidi processi a iniezione, hanno *shelf life* elevate e non richiedono particolari accorgimenti nello stoccaggio [8]. Le problematiche principali riguardanti queste matrici sono dovute alla loro alta viscosità che provoca orientamento o rottura dei rinforzi fibrosi (soprattutto quelli lunghi) con i quali vengono miscelati. La tendenza, a causa del basso prezzo e delle basse proprietà termo-meccaniche, è quella di utilizzare queste matrici con rinforzi poco performanti ma a basso costo come le fibre di vetro.

Più interessanti sono le **matrici termoindurenti**, sono costituite da polimeri opportunamente reticolati mediante un processo di cura e presentano proprietà meccaniche e termiche superiori alle matrici termoplastiche: i prodotti ottenuti risultano rigidi, insolubili ed infusibili, con modulo meccanico dell'ordine dei GPa. Grazie a queste proprietà, i polimeri termoindurenti risultano adatti per applicazioni ad alta temperatura anche se risultano non riciclabili. I precursori delle resine, prima di essere reticolati, sono allo stato liquido la cui viscosità dipende dal peso molecolare dei monomeri o oligomeri che li costituiscono. Gli svantaggi di questo tipo di matrici sono, a volte, i lunghi tempi per portare alla reticolazione completa, i bassi *shelf life* e la bassa duttilità del composto reticolato. Commercialmente sono utilizzate resine poliestere, vinil estere, cianoestere, poliuretaniche, fenoliche ed epossidiche. Quest'ultime presentano ottime proprietà per la realizzazione di manufatti in materiale composito.

1.2.1 Resine Epossidiche

Le matrici termoindurenti più utilizzate per produrre compositi polimerici sono le resine epossidiche. Esse hanno il vantaggio di essere estremamente versatili, presentano proprietà ottimali per la produzione di compositi ad alte prestazioni e consentono l'impiego di molteplici tecniche di lavorazione, oltre ad avere caratteristiche meccaniche e durezza notevoli, un'elevata resistenza agli agenti chimici, all'umidità e alla corrosione, un basso valore di sollecitazione residua e di ritiro, il tutto unito ad una buona stabilità termica [9].

Indipendentemente dal tipo di formulazione, tutte le resine epossidiche sono ottenute per reazione di prepolimeri aventi anelli epossidici in catena con un agente indurente, già miscelato al prepolimero o aggiunto in un secondo momento (miscela bicomponente), che induce la reazione di apertura degli anelli e la reticolazione del sistema [10] [11]. La quantità di gruppi epossidici presente in una determinata formulazione di resina epossidica può essere espressa attraverso la massa molare epossidica (EMM, *Epoxy Molar Mass*), che indica il peso equivalente di resina che contiene un anello epossidico, espresso in grammi. In alternativa si può esprimere come numero di gruppi epossidici per chilogrammo di resina. La rigidità del sistema è determinata dalla densità e dalla struttura dei punti di reticolazione, che rappresentano un parametro molto importante. Di norma il modulo elastico, la temperatura di transizione vetrosa (T_g), la stabilità termica e la resistenza chimica aumentano all'aumentare della densità dei punti di reticolazione, d'altra parte la resistenza a rottura e la deformazione diminuiscono, siccome reticolando il sistema si irrigidisce [10]. Modificando quindi la struttura, le funzionalità dei prepolimeri e dell'indurente, e ottimizzando il processo di cura, è possibile modulare le proprietà delle resine e di conseguenza del prodotto finale in base alle specifiche richieste. I precursori di queste resine sono solitamente il Bis-Fenolo-A e l'epicloridrina, i quali per condensazione vanno a formare l'unità fondamentale delle resine epossidiche: il diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA).

- Sintesi del Bis Fenolo A

La reazione prevede la sintesi del bisfenolo A mediante un processo catalizzato da acido cloridrico. Due molecole di fenolo vengono condensate insieme ad una molecola di acetone per dare il prodotto desiderato (Figura 2). Un fattore da non

trascurare in questo processo è il rapporto tra fenolo ed acetone, il quale deve essere 1-10, necessario per avere una buona efficienza [12].

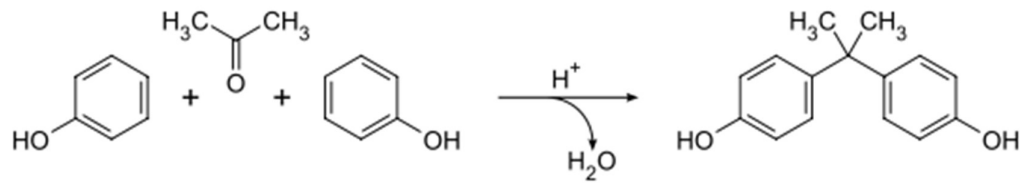


Figura 2: Sintesi del bisfenolo A

Questa sintesi porta all'ottenimento del prodotto desiderato con una bassa conversione e selettività sugli isomeri formati che incrementano i costi per la loro separazione.

Metodi alternativi di sintesi utilizzano resine solfonate a scambio ionico costituite da stirene e divinilbenzene, ottenendo una resa del 90-100% [13].

- Sintesi dell'Epichloridrina

La vecchia sintesi dell'epichloridrina prevedeva la clorurazione ad alte temperature del propene in modo da ottenere allil cloruro. L'intermedio così ottenuto veniva trattato con acido ipocloroso portando alla formazione di una miscela di due alcoli. Questi vengono trattati con NaOH formando così l'epichloridrina (Figura 3):

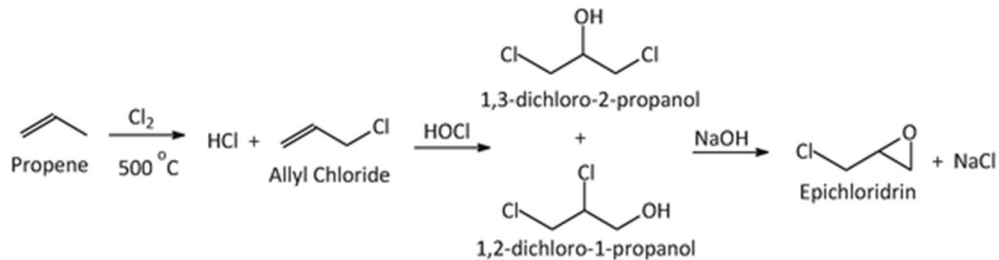


Figura 3: Sintesi dell'epichloridrina

Il processo è affetto da una bassa selettività nei passaggi di clorurazione e ipoclorurazione portando alla formazione di sottoprodotti industrialmente costosi dal punto di vista della loro separazione e smaltimento. Il processo viene eseguito su larga scala e produce oltre 800.000 tonnellate ogni anno di epichloridrina, tuttavia i rischi associati all'uso di questa molecola, le direttive intraprese dalla Commissione Europea ed il fatto che il precursore per la sua produzione ovvero il propilene provenga principalmente da risorse fossili non rinnovabili, sono a favore di una sua sostituzione con molecole o derivati meno tossici, ottenibili da fonti rinnovabili, come ad esempio il glicerolo importante sottoprodotto nella produzione di bio-diesel [13] (Figura 4):

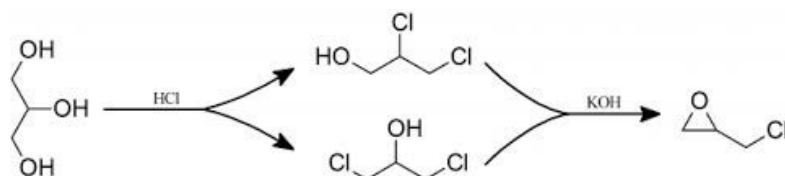


Figura 4: Sintesi epicloridrina partendo dal glicerolo

L'ente IARC (International Agency For Research on Cancer) ha classificato l'epicloridrina nel gruppo 2A (probabile cancerogeno per l'uomo). Le varie fonti di contaminazione e vie di esposizione per l'uomo sono dovute al rilascio nell'ambiente a seguito della sua esposizione, uso, raccolta, trasporto e smaltimento [14]. Questa sostanza può contaminare gli approvvigionamenti di acqua potabile, quando si utilizzano agenti flocculanti a base di epicloridrina o attraverso le tubature rivestite di resine epossidiche. È idrolizzata lentamente negli ambienti acquatici [15]. L'epicloridrina, inoltre, è assorbita facilmente e in maniera estensiva in seguito ad esposizione orale, respiratoria o cutanea. È in grado di raggiungere svariati organi quale reni, fegato, pancreas milza e ghiandole surrenali [16]. A oggi non sono stati osservati effetti embriotossici, fetotossici o teratogeni. Nei test in vitro e in vivo, l'epicloridrina si è dimostrata mutagena, e induce aberrazioni cromosomiche [17]. Studi di cancerogenesi hanno sottolineato come questa sostanza induca l'insorgenza di carcinomi a cellule squamose nella cavità nasale in seguito ad inalazione, e tumori gastrici in seguito ad esposizione orale. Nell'uomo, l'esposizione acuta all'epicloridrina causa severa irritazione locale e danni al sistema nervoso centrale [18]. L'esposizione cronica in ambiente di lavoro sembra essere tra i fattori responsabili di un aumento di tumori e malattie cardiache [19].

- Sintesi del DGEBA

La sintesi del diglicidil etere del bisfenolo-A avviene tramite un meccanismo di reazione caratterizzato da diverse fasi, nella prima si ha un attacco nucleofilo da parte dell'idrossile del bisfenolo-A deprotonato con base, sul carbonio epossidico terminale dell'epicloridrina, generando l'apertura dell'anello epossidico. La seconda fase del meccanismo è caratterizzata da una sostituzione nucleofila intramolecolare, sempre in presenza di base, eseguita dall'alcolato formato per apertura dell'eossido sul carbonio attaccato al cloro portando alla formazione del gruppo glicidilico e quindi del diglicidil etere del bisfenolo-A [13] (Figura 5).

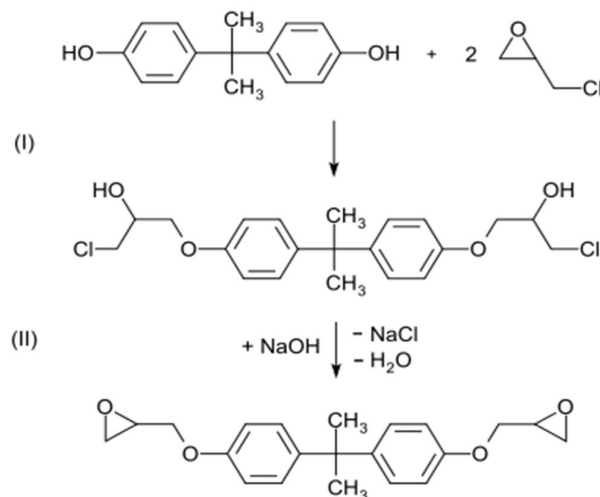


Figura 5: Reazione che porta alla formazione del DGEBA

Nel processo di produzione del DGEBA si mantiene un rapporto molare bisfenolo A-epicloridrina di 1:10. Se questo rapporto è invece unitario o con un leggero eccesso di epicloridrina si ottengono “prepolimeri solidi”, ovvero oligomeri costituiti da diverse unità ripetenti con elevata massa molecolare e maggiore viscosità. Il DGEBA è quindi la resina epossidica più semplice a base di bisfenolo A, con numero di unità ripetitive n pari a zero [10]. (Figura 6).

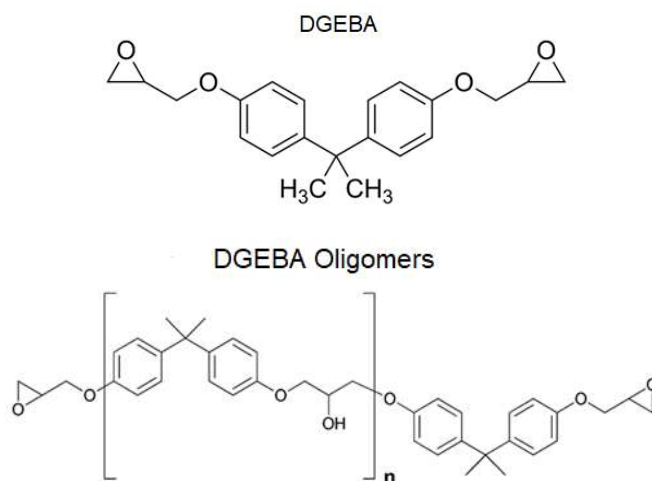


Figura 6: Molecola di DGEBA (sopra) e oligomero del bisfenolo A con $n \neq 0$ (sotto)

Il DGEBA ottenuto è l'unità fondamentale delle resine epossidiche in quanto la presenza di due gruppi epossidici lo rende una molecola molto reattiva e se aggiunti adeguati reagenti gli permette di reticolare. Solitamente viene fatto reagire con diammine le quali sono in grado di aprire i gruppi epossidici e di creare un network molecolare, ovvero la reticolazione. In Tabella 1 sono riportate le proprietà

di alcune resine epossidiche commerciali con diverso peso molecolare e quindi con $n \neq 0$.

Tabella 1: Tipiche proprietà di alcune resine epossidiche basate su bisfenolo A ed epicloridrina

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

*Viscosità di una soluzione al 40% in MEK

1.2.2 Reticolazione delle resine epossidiche

Il processo di reticolazione delle resine epossidiche, chiamato anche processo di cura, è un fenomeno complesso e comprende diversi step, come mostrato in Figura 7.

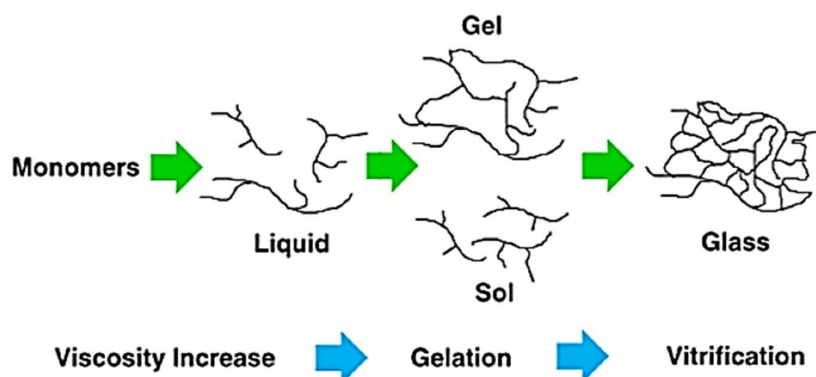


Figura 7: Fasi della reazione di reticolazione di una resina termoindurente

Durante il processo di reticolazione i gruppi epossidici reagiscono con i gruppi funzionali dell'indurente, formando degli oligomeri. All'avanzare della reazione, la dimensione delle molecole aumenta fino a formare delle strutture sempre a più alto peso molecolare. Il punto critico di questo processo è la gelificazione, ovvero il punto al quale i legami covalenti iniziano a connettere catene macromolecolari lineari, formando regioni reticolate, con un aumento istantaneo e drammatico della viscosità del sistema. Da questo punto in poi il sistema non è più in grado di fluire e non è più processabile. Al punto di gel si ha la copresenza all'interno della resina

di sol, ovvero frazioni di materiale non reticolate e quindi solubili, e di gel, cioè frazioni insolubili di materiale reticolato (Figura 8) [20].

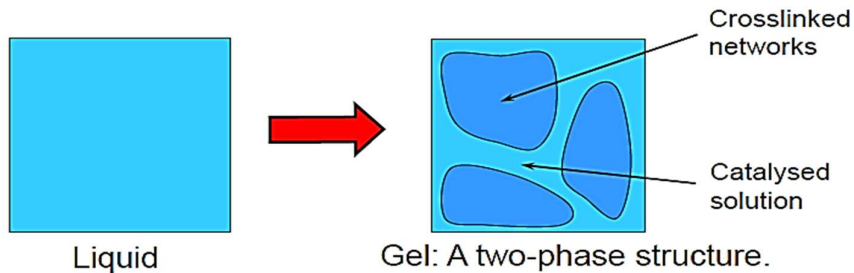


Figura 8: Gelificazione di polimeri termoindurenti

Il processo irreversibile di gelificazione rappresenta la prima formazione di un network tridimensionale ma non rappresenta la fine di esso. Dopo la gelazione, la temperatura di transizione vetrosa T_g , continua ad aumentare; nel momento in cui essa supera la temperatura a cui sta avvenendo il processo di cura della resina, avviene la vetrificazione, cioè il “congelamento” della conformazione delle macromolecole. In queste condizioni, la velocità di reticolazione è significativamente ridotta, in quando si è instaurato un regime diffusivo all’interno del sistema, dovuto proprio all’impossibilità delle catene macromolecolari di muoversi liberamente e poter reagire venendo in contatto tra loro. La vetrificazione, è però un fenomeno reversibile; è sufficiente aumentare la temperatura del sistema al di sopra della T_g raggiunta della resina, per portare il materiale nuovamente allo stato “gommoso”, eliminando in questo modo, i vincoli diffusivi creati in precedenza. Da ciò si deduce, che per poter avere una reticolazione completa del sistema, è necessario che il processo di cura della resina, avvenga ad una temperatura superiore alla T_g della resina. La comprensione dei complessi fenomeni che accompagnano la reazione di cura di una resina termoindurente è mostrata nei TTT (diagrammi Tempo-Temperatura-Trasformazione) (Figura 9).

Si possono identificare tre temperature caratteristiche:

T_{go} : rappresenta la temperatura al di sotto della quale non avviene la reazione tra la resina e l’indurente, è la temperatura alla quale si può conservare il sistema.

$T_{g_{gel}}$: temperatura alla quale la gelificazione e la vetrificazione possono avvenire contemporaneamente

$T_{g\infty}$: temperatura di transizione vetrosa del materiale completamente reticolato

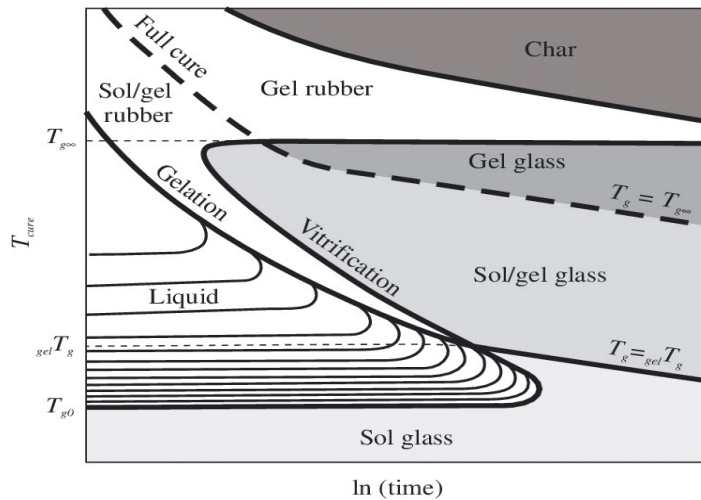


Figura 9: Grafico TTT del processo di cura

Tra T_{g0} e $T_{g\text{gel}}$ la resina reagisce fino alla gelazione ed oltre a questo punto il sistema continuerà a reagire formando un reticolo sempre più rigido fino a quando la T_g coincide con la temperatura del processo di cura. Dopo questa fase si può notare una diminuzione nella velocità di reazione siccome qui è governata da processi diffusivi e si osserva il fenomeno di vetrificazione. Una frazione di gruppi epossidici ed amminici può non avere reagito e quindi può essere necessario un trattamento di post-cura per ottenere una reticolazione completa.

Tra $T_{g\text{gel}}$ e $T_{g\infty}$ il liquido parzialmente reticolato diventa un fluido viscoelastico, poi una gomma ed infine un vetro. Se la temperatura di cura supera la temperatura di transizione vetrosa del materiale completamente curato, cioè $T_{g\infty}$, il materiale non può vetrificare alla temperatura di cura e rimane allo stato gommoso dopo la gelazione, per cui la reazione di cura può procedere fino a completamento [9].

1.3 Gli agenti reticolanti: meccanismo e sicurezza

Il processo di cura delle resine epossidiche viene condotto normalmente mediante l'utilizzo di composti ad idrogeni mobili come ammine, anidridi, fenoli, acidi carbossilici, alcoli [21]. Le ammine secondarie, più precisamente diammine, sono le più comunemente utilizzate a livello industriale e possono essere aggiunte in un secondo momento o essere già presenti nella formulazione. L'utilizzo di questi composti è dovuto al fatto che essi aumentano la velocità di reazione di

reticolazione (che potrebbe anche avvenire in maniera autocatalitica sebbene con risultati, a livello di proprietà finali del materiale e di tempistiche, peggiori) grazie alla doppia funzionalità presente in ogni gruppo funzionale amminico. Come si può osservare in Figura 10, ogni gruppo amminico è in grado di reagire con due gruppi epossidici e, siccome di questi gruppi funzionali ce ne sono due in ogni molecola di indurente, si può formare così il sistema reticolato.

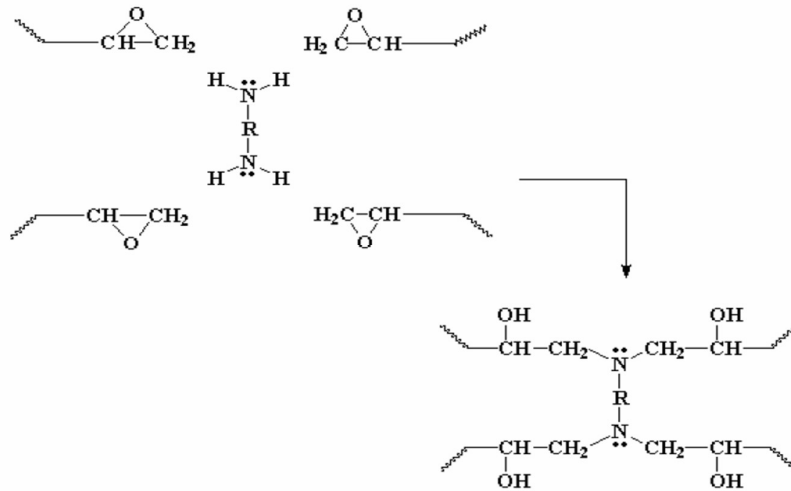


Figura 10: reazione di reticolazione tra una diammina e un prepolimero epossidico

Spesso, commercialmente, i sistemi reticolanti contengono agenti acceleranti che abbassando l'energia di attivazione della reazione riducono i tempi e le temperature di cura. La reazione di reticolazione di una resina epossidica è un processo di natura esoterma, quindi il calore generato dalla reazione può portare alla formazione di un processo autocatalitico. In particolare laddove vi siano degli spessori significativi nel materiale, la conducibilità del calore attraverso esso, essendo bassa, può favorire l'insorgere di *hot spot* nel materiale, ciò può portare a livello localizzato, al superamento della temperatura di degradazione della resina, con conseguente diminuzione delle proprietà del prodotto finale [22]. Per ovviare a questo problema è fondamentale ottimizzare il processo di cura studiando i tempi di reticolazione e le temperature coinvolte per evitare una reticolazione non omogenea che può portare a tensioni residue nel materiale o causarne addirittura la degradazione.

1.3.1 Agenti reticolanti commerciali

Come detto in precedenza, gli agenti reticolanti più utilizzati a livello industriale sono diammine: esse possono essere di tipo alifatico come ad esempio il DETA e

il TETA (dietilentriammina e trietilentriammina) o aromatico come il DDS (diamminodifenilensolfone) o l' MPDA [23] (Figura 11).

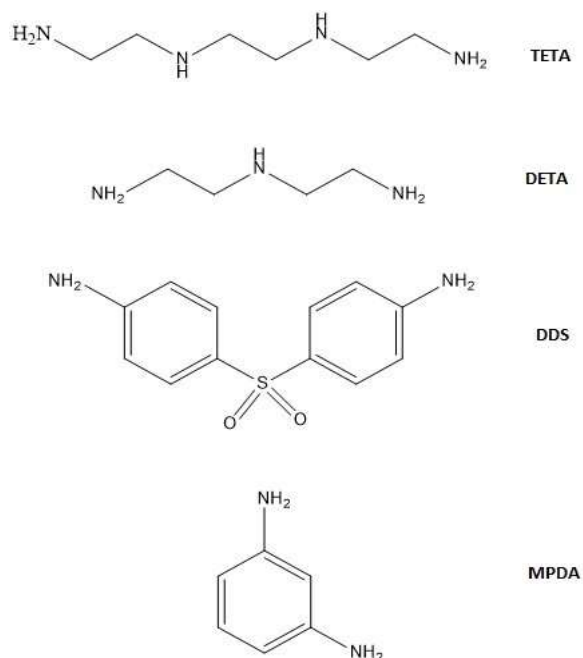


Figura 11: Indurenti amminici

Variando la tipologia e struttura dell'indurente è possibile modulare le proprietà meccaniche del composito finale [24]. La scelta di un indurente dipende dai requisiti di processo (come la viscosità, il tempo di cura, metodo di applicazione, temperatura di cura e reattività) oltre che dalle proprietà termomeccaniche che si vogliono ottenere [25].

Uno dei problemi principali delle resine epossidiche è rappresentato dalla tossicità degli agenti reticolanti prima che essi reagiscano, prima della reazione di reticolazione infatti possono essere pericolosi sia per l'ambiente che per l'uomo. Le ammine alifatiche e cicloalifatiche possono causare irritazione o danni alla pelle, occhi ed ai polmoni. Le ammine aromatiche non sono forti irritanti ma possono comunque creare problemi cutanei e possono essere assorbite dalla pelle causando danni ad organi come il fegato e possono interferire con la capacità di trasporto dell'ossigeno del sangue oltre che sospetti cancerogeni per l'uomo. Anche per le resine epossidiche curate che possono sembrare sicure, è comunque possibile riscontrare un'inaspettata tossicità a causa della presenza di indurente non completamente reagito [25]. Per questo è fondamentale cercare alternative più sicure, atossiche, rinnovabili e green alle attuali formulazioni potendo così agevolare l'utilizzo e la produzione dei materiali compositi.

1.3.2 Indurenti amminici da fonti rinnovabili

La struttura e la funzionalità dell'indurente influiscono fortemente sulle proprietà finali del materiale e quindi avere una vasta gamma di indurenti con varie strutture, funzionalità e reattività per modulare le proprietà dei termoindurenti epossidici, è di fondamentale importanza. In letteratura, le informazioni riguardanti gli indurenti amminici basati su varie bio-risorse, come amminoacidi (triptofano, lisina), olii vegetali, isosorbide o chitosano, sono scarse [25], [26]. Le ammine alifatiche vengono largamente usate grazie alla facilità con la quale reagiscono anche a basse temperatura. Le ammine cicloalifatiche presentano invece un ottimo compromesso tra reattività a proprietà conferite al materiale. Le ammine aromatiche, invece, presentano una reattività inferiore alle altre ma migliorano notevolmente le proprietà meccaniche come si può riscontrare da un aumento sensibile della T_g nei compositi curati con questi agenti. Al giorno d'oggi esistono poche applicazioni industriali di indurenti amminici bio-based siccome sono poco conosciuti gli effetti che questi hanno sul prodotto finale. Esistono principalmente due tipologie di ammine derivanti da fonte rinnovabile: le prime sono sintetizzate da composti modificati come acidi grassi, derivati degli zuccheri, e altro, mentre le seconde sono costituite da bio-risorse aventi gruppi amminici, come il chitosano, o contenenti ammine come gli amminoacidi.

1.3.3 L'Adenina: da amminoacido ad indurente per resine epossidiche

Peptidi e amminoacidi, sono forse tra le bio-molecole più importanti che possiedono gruppi amminici. Si possono distinguere amminoacidi già contenenti gruppi amminici e amminoacidi modificati, mediante decarbossilazione per ottenere prodotti contenenti mono- o diammine [27], o attraverso deamminazione, per ottenere altri amminoacidi (Figura 12) [28]; questa reazione è utilizzata ad esempio per la lisina o per i diacidi come l'acido glutammico.

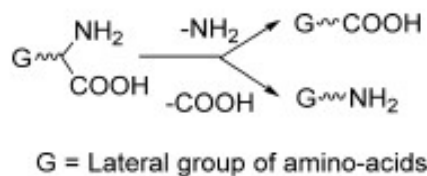


Figura 12: Possibile deamminazione o decarbossilazione di un amminoacido

Come possibili indurenti amminici in letteratura ci si focalizza proprio su questa classe di composti, in quanto i pochi esempi disponibili di ammine rinnovabili sono limitati proprio agli amminoacidi, essi infatti, dopo la loro decarbossilazione, sono un'enorme fonte di ammine naturali. La chimica biologica (enzimi e batteri) consente la trasformazione della biomassa in diversi amminoacidi di base, in un modo specifico e mirato per produrre determinate molecole [29]. Tuttavia, l'indurente ideale per applicazioni industriali dovrebbe avere almeno due funzioni amminiche o una funzione amminica e un'altra funzione reattiva per partecipare al processo di reticolazione della resina epossidica. Gli amminoacidi più studiati per questo scopo sono lisina, acido glutammico e triptofano [30], noti per essere degli agenti indurenti *ecofriendly* per resine epossidiche, in cui sia il gruppo amminico che quello carbossilico sono capaci di aprire un gruppo epossidico. Dai dati riportati in letteratura però, si evince che resine epossidiche ottenute da DGEBA e reticolate con lisina o acido glutammico esibiscono T_g e temperature di degradazione termica ragionevolmente inferiori rispetto a quelle reticolate con triptofano. Questo fenomeno può essere spiegato considerando che il triptofano è composto da un sistema parzialmente eterociclico che rende il prodotto finale più rigido e termicamente stabile. Polimeri costituiti quasi interamente da sistemi aromatici, hanno infatti ricevuto molta attenzione negli ultimi tempi per via delle loro proprietà uniche come stabilità termica, proprietà meccaniche e resistenza chimica superiori [31]. Anche se sono stati ottenuti grandi progressi, la combinazione di buone proprietà termiche e chimiche e funzionalità uniche per polimeri ad alte prestazioni, rappresenta ancora una grande sfida.

In un elaborato di tesi precedente è stato studiato il comportamento dell'Adenina come agente di cura per resine epossidiche. L'Adenina, è una purina ammino-sostituita, conosciuta per essere un importante tassello del DNA. Questa molecola ha ottenuto molte attenzioni per la sua spiccata bio-attività e bio-compatibilità unica. Grazie alla sua struttura eterociclica stabile, alla presenza sia di donatori di protoni (-NH-, =CH-), che di proton accettori (=N-) e ai legami a idrogeno, l'Adenina rappresenta un potenziale indurente da fonte rinnovabile, per il design di polimeri ad elevate prestazioni [32]. Questa base azotata ha tre idrogeni mobili (Figura 13) che sono in grado di aprire i gruppi epossidici della resina e reticolare il sistema polimerico.

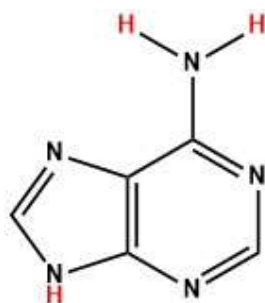


Figura 13: Struttura chimica dell'Adenina. In rosso sono evidenziati gli idrogeni mobili responsabili dell'apertura dei gruppi epossidici

1.3.4 Produzione industriale di Adenina da fonte rinnovabile

I processi di produzione dell'Adenina per via chimica (Figura 14) risultano meno interessanti e meno sostenibili (a causa dei reagenti e dalle condizioni utilizzate) dei processi microbici ed enzimatici. Diversi studi, hanno dimostrato che l'Adenina può essere facilmente ottenuta su scala industriale anche da processi fermentativi attraverso la produzione di adenosina (Figura 15) [30], [33].

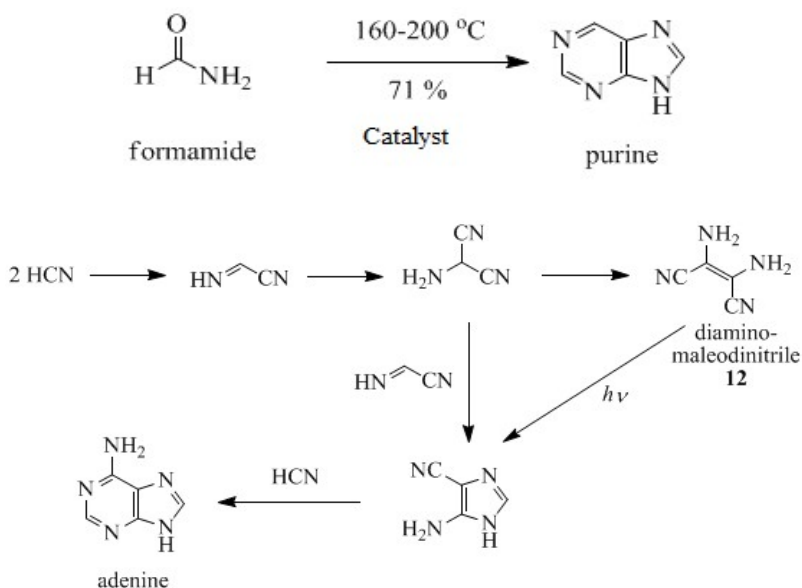


Figura 14: Due strade per la sintesi chimica dell'Adenina

Il *Bacillus subtilis* è uno dei candidati per la produzione industriale di adenosina; esso è anche conosciuto per essere un produttore sicuro e stabile di inosina, guanosina e altri preziosi enzimi coinvolti in processi commerciali [34]. Gli attuali ceppi produttori di adenosina utilizzati nell'industria biotecnologica sono stati principalmente ottenuti per mutagenesi casuale, indotta attraverso radiazioni ultraviolette, trattamento con dietil solfato, o con ioni a bassa energia. Tuttavia, questi metodi convenzionali, fanno affidamento sulla chance di trovare i mutanti

desiderati tra le colonie risultanti che però, inevitabilmente accumulano numerose modifiche non identificabili e indesiderate.

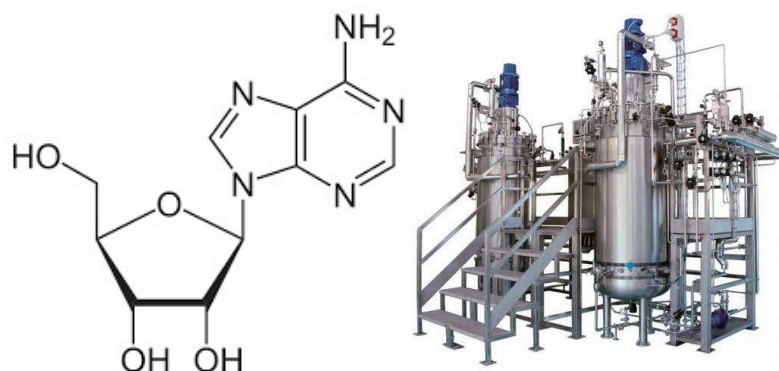


Figura 15: Struttura chimica dell'adenosina e biofermentatore di scala industriale

Inoltre, possono verificarsi cambiamenti indesiderati nella fisiologia e ritardi nella crescita. Quindi, per poter incrementare la produzione di adenosina, bisogna adottare delle apposite strategie basate ad esempio sull'analisi trascrizionale dei geni chiave coinvolti nella sintesi dell'adenosina o sull'analisi del pool di metaboliti, in modo da indentificare i principali ostacoli metabolici alla produzione di adenosina [35]. La quantità di adenosina prodotta in questi processi viene solitamente misurata tramite cromatografia ad alta prestazione (HPLC) ma ciò richiede purificazioni costose e difficili per potere quantificare esattamente la concentrazione di prodotto. Da studi riportati in letteratura [34], un metodo più efficace per l'analisi dopo la mutagenesi cellulare è l'analisi enzimatica che oltretutto permette di analizzare più campioni simultaneamente.

L'Adenina può essere prodotta dall'adenosina (Figura 16) sia per via chimica mediante riduzione sia mediante l'uso di opportuni batteri, con rese fino a 2,88 g/L [30].

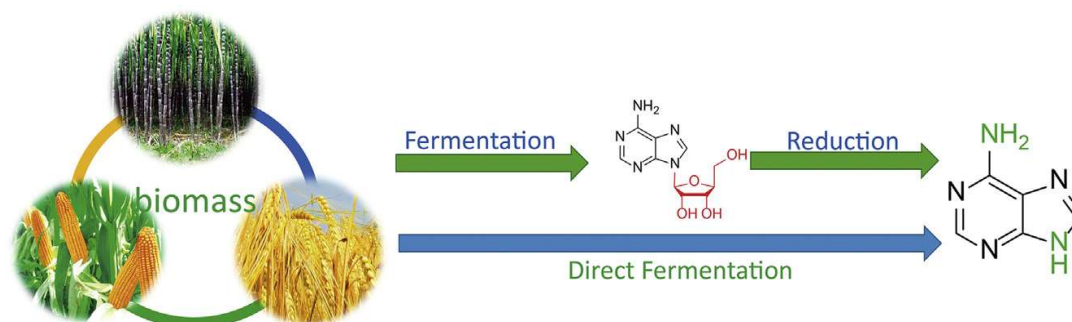


Figura 16: Produzione di Adenina partendo da fonti rinnovabili

L'enzima responsabile di tale trasformazione è l'adenosina fosforilasi. Questo enzima è in grado di catalizzare sia la formazione di adenosina da Adenina e ribosio 1-fosfato, sia la reazione inversa, cioè la formazione di Adenina da adenosina. L'adenosina fosforilasi è apparentemente comune ai *Mycoplasmatales*. L'attività di questi batteri è di fondamentale importanza perché le cellule dei mammiferi non possiedono gli enzimi necessari per formare la base libera, l'Adenina, da adenosina.

1.4 Agenti di rinforzo: le fibre

Gli agenti rinforzanti devono avere una maggiore rigidità rispetto alla matrice polimerica ma mantenerne le qualità, preferibilmente avere un basso costo e devono avere dimensione, forma e caratteristiche superficiali per ottenere un accoppiamento ottimale con la matrice (compatibilità). Il parametro fondamentale è infatti l'adesione fibra-matrice: se lo sforzo di taglio all'interfaccia tra polimero e rinforzo supera la forza di coesione avviene lo slittamento della fibra sulla matrice, questo significa che lo sforzo non viene più trasferito al rinforzo in maniera efficiente. Il parametro che caratterizza l'efficacia del rinforzo è il rapporto Area/Volume (A/V) che deve essere il più elevato possibile. Questo rapporto viene spesso confrontato con un altro fattore geometrico molto importante, ovvero il *rapporto di aspetto (a)*:

$$a = \frac{\text{lunghezza}}{\text{diametro}}$$

Per valori di $a \gg 1$ e $a \ll 1$ si ha ottimizzazione dell'interfaccia mentre, per $a \approx 1$ si otterrà la minore interazione tra polimero e rinforzo possibile. Le varie forme di agenti rinforzanti hanno ovviamente valori di A/V e di a differenti siccome questi parametri dipendono dalla geometria del sistema. Dal confronto di questi due parametri si può valutare che interazione all'interfaccia fibra-matrice avrà un rinforzo (Figura 17): per fibre ($a \gg 1$) e particelle piatte ($a \ll 1$) si ottengono valori elevati di A/V mentre per rinforzi sferici ($a \approx 1$) si hanno valori bassi di A/V e quindi poca interazione all'interfaccia.

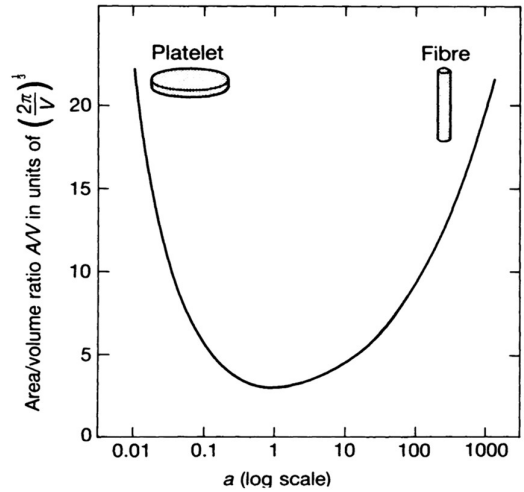


Figura 17: Rapporto A/V su log a delle diverse geometrie di rinforzo

Per i materiali ad alte prestazioni vengono tipicamente usate fibre come agente di rinforzo: esse possono essere lunghe o corte a seconda delle proprietà che deve avere l'oggetto finale e in base al metodo con il quale il composito viene formato (vedi paragrafo 1.5). Anche il posizionamento di esse è funzione delle proprietà del manufatto: l'orientamento finale delle fibre determina l'isotropia o l'anisotropia del materiale composito. Possono infatti essere disposte casualmente (sia nel piano che nello spazio tridimensionale), allineate, intrecciate in una trama specifica o si possono accoppiare diversi strati con fibre orientate in varie direzioni (Figura 18).

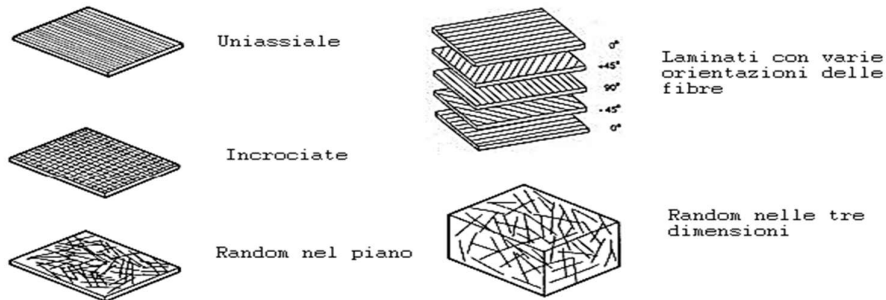


Figura 18: Possibili orientazioni delle fibre nei materiali compositi

Esistono rinforzi fibrosi di varia natura (Tabella 2 e Figura 19) e vengono scelti in base al chimismo della matrice, al prezzo e alle proprietà meccaniche come modulo (σ), allungamento relativo allo sforzo applicato (ϵ), densità e resistenza.

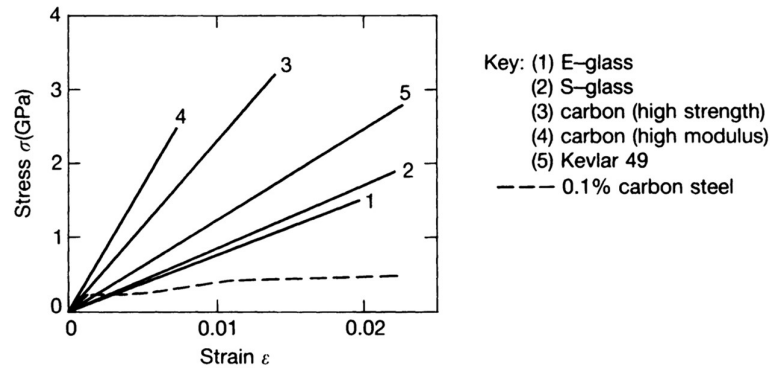


Figura 19: modulo e allungamento di diversi tipi di fibre

Tabella 2: modulo e allungamento di diversi tipi di fibre

<i>Fibra/materiale</i>	<i>Densità (g/cm³)</i>	<i>E (Gpa) Modulo elastico</i>	<i>σ_t (Mpa) Resistenza a trazione</i>	<i>ε (%) Allungamento a rottura</i>
<i>Fibra di carbonio</i>	1,7-1,9	200-600	2000-3000	≤1
<i>Fibra di vetro</i>	2,5	70-85	3000-4500	0.4
<i>Fibra aramidiche</i>	1,45	60-130	2700-3000	0.2
<i>Acciaio</i>	7,8	200-210	500-2000	0.2
<i>Alluminio</i>	2,8	75	500	10
<i>Titanio</i>	4,5	110	1200	14

1.4.1 Fibre di vetro

Le fibre di vetro sono fibre a base principalmente di ossido di silicio e di altri ossidi inorganici. Sono le più utilizzate in quanto presentano delle buone proprietà meccaniche e un costo basso. Vengono prodotte per estrusione con stiramento ad alta velocità seguito da un quench per la solidificazione. È molto importante che le fibre prodotte siano amorfe poiché la cristallinità causa un indebolimento di esse. Variando i costituenti, si possono produrre fibre di diverso tipo: le **fibre E** sono le più utilizzate, le **fibre S** presentano modulo e resistenza maggiori e le **fibre C** hanno una buona resistenza all'attacco di acidi e solventi. Il colore tipico di questa fibra è bianco, che diventa trasparente in seguito a impregnazione con la resina, inoltre le fibre di vetro sono elettricamente isolanti e il diametro di un singolo filamento è compreso tra i 12 e 17 μm [36].

1.4.2 Fibre aramidiche

Le fibre aramidiche sono conosciute per la loro tenacità, resistenza e rigidità insieme ad una bassa densità. Grazie alle loro proprietà meccaniche e alla leggerezza vengono spesso utilizzate per protezioni balistiche e antitaglio. I cavi in fibre aramidiche, vengono impiegati come funi poiché assicurano una

resistenza notevolmente superiore a quella dell'acciaio e di altre fibre polimeriche, ma sono caratterizzate da una densità nettamente inferiore a quella dell'acciaio e simile a quella di altre fibre polimeriche (poliammidi e poliestere ad esempio).

Queste fibre, come il KEVLAR® o il NOMEX®, hanno una lavorazione complicata in quanto il polimero di cui sono costituite possiede una temperatura di fusione maggiore della temperatura alla quale esso si degrada per cui vengono solitamente filate in vasche di acido solforico.

1.4.3 Fibre di carbonio

Attualmente, i polimeri rinforzati con fibre di carbonio (CFRPs) sono tra i materiali più usati per applicazioni strutturali per via delle incredibili proprietà meccaniche associate a una bassa densità, il basso coefficiente di espansione termica (CTE), elevata rigidità e resistenza agli sforzi applicati. Questi materiali multifunzionali sono largamente usati non solo in ambito aerospaziale e militare, ma il loro utilizzo sta esponenzialmente crescendo per applicazioni ingegneristiche come nell'industria dell'automotive, in campo sportivo, medico, nella produzione di serbatoi, nella costruzione di impianti eolici e nei trasporti. Le fibre di carbonio posseggono un'eccezionale resistenza a trazione e modulo meccanico che vanno da 20-1000 GPa e 1-7 GPa rispettivamente che rappresentano i valori più alti tra le fibre di rinforzo disponibili in commercio [37], [38]. Attualmente le fibre di carbonio sono prodotte principalmente (circa il 90%) da fibre di PAN e, di conseguenza, il loro costo è strettamente correlato dal prezzo e dalla disponibilità delle fonti fossili e dell'energia richiesta per la loro lavorazione. Le fibre di carbonio sono ottenute mediante la pirolisi di fibre di poliacrilonitrile (PAN) o di Rayon (Figura 20). Dal processo si ottengono cristalli di grafite che mantengono l'orientazione delle fibre dalle quali sono prodotte.

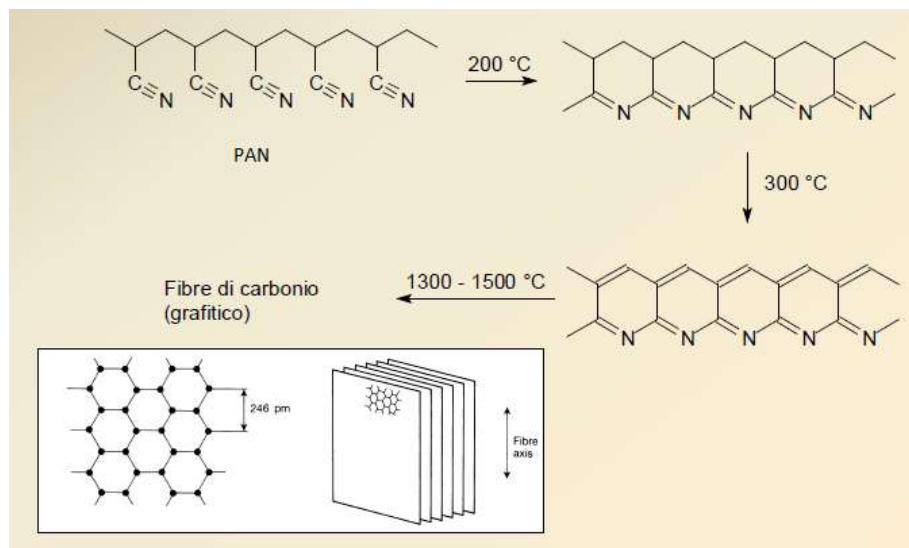


Figura 20: Pirolisi del poliacrilonitrile per ottenere fibre di carbonio

Esse hanno un costo più elevato rispetto alle fibre di vetro [22], in quanto sono in gioco costi di produzione maggiori dovuti alle elevate temperature di processo ($> 1500^{\circ}\text{C}$) e al costo delle fibre utilizzate come precursori. Le fibre di carbonio hanno un modulo elastico molto elevato (da 210 a 800 GPa) e la fibra è fortemente anisotropa; le proprietà meccaniche come rigidità e resistenza [8], sono direttamente influenzate dalle temperature adoperate nel processo di carbonizzazione e grafitizzazione [22] e si possono distinguere quattro classi di fibre: quelle a **modulo standard (SM)**, quelle a **modulo intermedio (IM)**, quelle **ad alto modulo (HM)**, e infine le fibre a **ultra-alto modulo (UHM)**. All'aumentare della rigidità della fibra ne consegue un aumento significativo del costo. Queste fibre hanno un'elevata conduttività termica ed elettrica e sono di colore nero; il diametro tipico di un singolo filamento è di 7-8 μm [36]. Alternative rinnovabili al PAN come precursore sono state studiate sin dalla prima commercializzazione delle fibre di carbonio ma, per via della dei costi elevati o per le proprietà meccaniche non comparabili a quelle ottenute dal PAN, non sono state ancora commercialmente sviluppate. Commercialmente, le fibre sono solitamente rivestite superficialmente da uno strato costituito da materiali polimerici chiamato sizing. Il sizing altera le proprietà della fibra fornendo protezione dall'ossidazione e dall'abrasione meccanica, favorisce l'allineamento e ne aumenta la bagnabilità oltre che ad aumentare l'interazione tra fibra e matrice. L'adesione interfacciale dipende dalle proprietà della fibra quali la porosità, la rugosità e dai gruppi funzionali presenti su di essa [39]. Per il trattamento superficiale delle fibre sono

disponibili tecniche non ossidative come la polimerizzazione mediante l'utilizzo di plasma e l'aggraffaggio di un polimero sulla superficie. Vapori di composti organici polimerizzabili come poliammidi, organosilani, propilene e monomeri stirenici si possono legare chimicamente mediante l'uso di plasma aggiungendo dei gruppi polari sulla superficie della fibra e migliorandone di conseguenza l'affinità con la matrice [40]. Il sizing viene più comunemente ottenuto mediante la deposizione di polimeri da una soluzione. Le fibre passano attraverso un bagno di soluzione organica. La scelta della soluzione dipende dal tipo di fibra e dalla matrice poiché deve permettere alla resina di penetrare nel bundle di fibre ed interagire con la superficie di essa. I materiali più tipicamente utilizzati sono resine epossidiche, poliestere e uretani. Solitamente lo strato così ottenuto ha uno spessore di qualche centinaio di nanometri. Studi effettuati sull'effetto del sizing sull'adesione interfacciale tra fibra e matrice hanno riscontrato che le fibre di carbonio non trattate presentano una minor polarità dovuta ad una bassa concentrazione di atomi di ossigeno e di azoto, con una conseguente diminuzione dell'adesione tra le due fasi [40]. In alternativa, per massimizzare l'interazione tra rinforzo e matrice sono state sviluppate tecniche ossidative che mediante ambienti di reazione differenti (in aria o con agenti ossidanti come acido nitrico) e trattamenti termici riescono a funzionalizzare la fibra generando gruppi polari su di essa senza danneggiarla.

- *Fibre di carbonio riciclate*

Per molti anni, gli scarti di materiali compositi non hanno sviluppato interesse nella comunità scientifica per cui si stanno accumulando nell'ambiente numerosi rifiuti non biodegradabili di compositi in fibra di carbonio (Figura 21). Negli ultimi anni, per la protezione dell'ambiente e per favorire lo smaltimento ed il recupero di questi materiali, sono state introdotte nuove leggi ed agevolazioni economiche.



Figura 21: Cimitero di aerei militari negli USA

La produzione mondiale di fibre di carbonio ha infatti raggiunto le 60.000 milioni di tonnellate annue [41] e, secondo le ultime stime, la domanda mondiale di carbonio raggiungerà, nel 2022, le 117.000 tonnellate [42]. Oltre ad un problema per quanto riguarda l'impatto ambientale, questi "cimiteri" rappresentano uno spreco notevole di un materiale molto costoso: le fibre di carbonio. Il riciclo di questi materiali è uno dei metodi per ridurre la dispersione nell'ambiente di sostanze tossiche e per preservare le risorse naturali in quanto le fibre di carbonio vengono prodotte da derivati del petrolio e non da fonti rinnovabili. Il riciclo delle fibre di carbonio implica il consumo elevato di energia dovuto all'eterogeneità dei materiali compositi, alla natura della matrice che li costituisce (che non è riciclabile) oltre che alla presenza di additivi, fillers e metalli. Negli ultimi decenni sono state sviluppate nuove tecnologie, convenienti da un punto di vista economico ed ambientale, per recuperare le fibre di carbonio. Gli ostacoli maggiori sono rappresentati dai costi comunque elevati e dall'impossibilità di reintegrare le fibre recuperate in prodotti con le medesime performance siccome le proprietà dopo il processo di riciclo subiscono variazioni. Le fibre di carbonio possono essere separate dalla matrice termoindurente e reimpiegate comunque per la produzione di materiali compositi. Negli ultimi vent'anni sono state sviluppate diverse tecniche per il riciclo quali: il riciclo meccanico, la pirolisi ed altri processi termici e chimici come la solvolisi e l'ossidazione in letto fluidizzato.

La pirolisi, attuata in un reattore a letto fluido, è l'unico processo in grado di rigenerare le fibre nella loro forma originale (lunghe o corte) ottenendo così un

prodotto che mantiene un alto valore aggiunto, buone proprietà meccaniche e la facilità di applicazione. La pirolisi avviene ad elevate temperature in presenza di ossigeno o in ambiente inerte, con la degradazione della matrice termoindurente ad alte temperature (450-500°C) e la sospensione delle fibre con una corrente di aria. Le fibre vengono infine separate mediante l'utilizzo di un ciclone. In ambiente inerte si producono fibre con la presenza di char a livello superficiale (rimuovibile con uno step successivo di ossidazione) e si ha la degradazione a prodotti a basso peso molecolare della parte polimerica con la possibilità di utilizzarli come fuel o come combustibile per il recupero energetico. Nei processi che utilizzano aria già dai primi step, si ottengono le fibre prive di char ma si rischia di danneggiare o ossidare in maniera eccessiva le fibre stesse [43]. Le fibre che si ottengono dall'impianto di pirolisi presentano un modulo generalmente inferiore del 20% rispetto alle fibre vergini. Altre tecniche di riciclo sono quella per via chimica utilizzando fluidi supercritici, ma non sono ancora applicate industrialmente [43]. Il riciclo meccanico avviene mediante l'utilizzo di macinatori come mulini a martello o frantumatori ad alta velocità ottenendo, da scarti di materiale composito, delle polveri (separate con cicloni o per setacciatura) utilizzate come riempitivi per altri compositi: l'utilizzo di queste ha portato a buoni risultati anche se, siccome la polvere ottenuta ha una capacità maggiore di assorbire la resina con conseguente aumento di viscosità, si hanno costi di lavorazione più alti [43]. Le fibre riciclate possono essere miscelate alle vergini o utilizzate tali, spesso, come fibre corte con applicazioni dalle notevoli proprietà meccaniche: l'azienda automobilistica BMW ha infatti reso pubblico l'utilizzo di fibre di carbonio riciclate per parti della componentistica dei modelli *i3* e *i7-Series* [41].

1.4.4 Fibre naturali

Nel mercato attuale, il ruolo di prodotti provenienti da fonti rinnovabili e biodegradabili è sempre più importante. Anche nel mondo dei materiali compositi si sta avendo una tendenza verso questo tipo di attitudine. Mentre lo sviluppo di matrici polimeriche (come quelle ricavate dalla lignina) sta avanzando lentamente, per quanto riguarda i rinforzi si studiano attualmente formulati di resine con fibre da fonti vegetali. Le fibre naturali possono essere suddivise in fibre vegetali, animali o minerali. Tutte le fibre vegetali sono composte da tre principali polimeri: cellulosa, lignina e resine a base di polisaccaridi, pectina e emicellulosa. Le fibre

possono essere considerate come compositi costituiti da milioni di unità fibrose chiamate microfibrille. Le microfibrille presentano una struttura simile ad un composito rinforzato con fibre di Kevlar: il rinforzo è composto dai cristalli di cellulosa mentre la matrice da lignina, emicellulosa ed altri polisaccaridi. Le microfibrille sono disposte in forma lamellare entro la parete cellulare. La parte centrale della parete cellulare, anche conosciuta come parete cellulare secondaria, è suddivisa in ulteriori tre strati, S1, S2 ed S3 in Figura 22, con lo strato S2 che costituisce la maggior parte della parete.

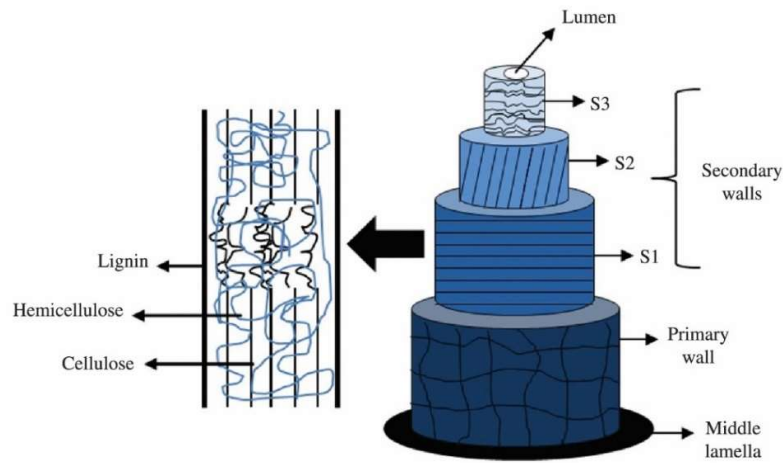


Figura 22: Strati della parete cellulare di fibra che mostrano l'orientamento primario della fibrilla (a destra) e le conformazioni dei costituenti nello strato S1 (a sinistra)

Le microfibrille nella parete cellulare secondaria sono arrangiate in maniera elicoidale. Fibre con un elevato contenuto di cellulosa e alto grado di polimerizzazione presentano maggiori valori di resistenza alla trazione e modulo di Young (rigidità) [44]. Infine, le fibre naturali possono essere trattate chimicamente o enzimaticamente per essere funzionalizzate e migliorarne l'affinità con la matrice polimerica.

- *Le fibre di lino*

Le fibre di lino hanno una lunga storia nell'industria tessile. Il lino è stata una delle più importanti fonti di fibre in Europa tra il 1200 ed il 1700 ed i primi utilizzi di esso risalgono all'8000 AC nell'antico Egitto [45]. I bundle di fibre ottenuti dalla lavorazione della pianta consistono in diverse fibre elementari tenute insieme da lignina, emicellulosa e pectina. Le fibre sono costituite da microfibrille molto orientate con un elevato grado di polimerizzazione (65-85%). La cellulosa che costituisce le fibre presenta numerosi gruppi ossidrilici in grado di creare legami ad

idrogeno con la matrice epossidica mentre, l'emicellulosa (amorfa) forma una matrice che supporta le microfibrille ed è fortemente idrofobica come la lignina. Vari studi sono stati svolti per determinare la composizione chimica delle fibre di lino ma i valori variano notevolmente a seconda che le fibre siano elementari o tecniche. In Tabella 3 sono presentate le percentuali dei componenti e le proprietà meccaniche di fibre di lino [46]:

Tabella 3: Composizione e proprietà meccaniche di una fibra di lino

Flax Fiber	
Dimensions L (mm)/D (μm)	750–900/50–150
Cellulose (%)	62–72
Lignin (%)	2–5
Young's modulus (GPa)	60–80
Ultimate tensile strength (MPa)	780–1500
Elongation at break (%)	1.2–2.4

- *Le fibre di juta*

Le fibre di juta, come le altre fibre naturali, sono totalmente biodegradabili e riciclabili. Esse presentano un buon isolamento termico ed acustico oltre, un moderato assorbimento dell'umidità e non risultano irritanti per la pelle. La produzione mondiale è di circa 3.2 milioni di tonnellate annue. Hanno svariate applicazioni ma il consumatore più importante è l'industria tessile. Le buste di juta rappresentano una valida alternativa a quelle non biodegradabili polimeriche e a quelle di carta che richiedono il consumo di legno. Ogni anno grandi quantità di queste fibre raggiungono le discariche sotto forma di scaglie o di tessuto. Questo materiale può essere recuperato ed utilizzato come agente di rinforzo nei materiali compositi siccome le fibre presentano anche ottime proprietà meccaniche [47], [46].

Le fibre di juta sono una complessa miscela di componenti chimici derivanti dai processi naturali che avvengono durante la crescita della fibra nello stelo della pianta. La composizione di queste fibre, come in tutte le fibre naturali, non è uniforme: le condizioni del suolo, il clima e la maturazione delle piante generano variazioni considerevoli dei costituenti della fibra. La composizione media e le proprietà meccaniche di una fibra di juta sono presentate in Tabella 4 [46]:

Tabella 4: composizione media e proprietà meccaniche di una fibra di juta

Juta Fiber	
Dimensions L (mm)/D (μm)	120/25–30
Cellulose (%)	59–71
Lignin (%)	11.8–12.9
Young's modulus (GPa)	10–30
Ultimate tensile strength (MPa)	400–800
Elongation at break (%)	1.5–1.8

1.5 Formatura dei materiali compositi

Le tecniche di lavorazione dei materiali compositi si differenziano in tecnologie a stampo aperto ed a stampo chiuso. Le prime comprendono la laminazione manuale, il filament winding e quelle con pre-impregnanti. Quelle a stampo chiuso sono invece lo stampaggio a trasferimento di resina, la poltrusione, la compressione e l'infusione sottovuoto [2].

1.5.1 Laminazione manuale e con pre-impregnati

Nella laminazione manuale, il rinforzo viene disposto nello stampo nelle direzioni spaziali volute e viene impregnato con il polimero e l'agente di cura mediante infusione od iniezione. Grazie a questa tecnologia si ottengono manufatti notevolmente rinforzati (fino al 50%) ma la produzione consiste in pochi lotti di prodotto. Un miglioramento di questa tecnica si ottiene mediante la laminazione con tessuti di fibre pre-impregnati con la resina ed il reticolante (prepregs): l'impregnazione con certe quantità di formulato reticolante garantiscono la costanza nel rapporto fibra-matrice che consente di ottenere prodotti di qualità durante la produzione, infatti, questa tecnologia è largamente utilizzata nel campo automobilistico ed aerospaziale. I prepregs sono disponibili con percentuali variabili in volume di fibra e di matrice oltre che diverse orientazioni delle fibre (sia orientate unidirezionalmente che tessute). La natura delle fibre utilizzate può essere varia (fibre di vetro, aramidiche, naturali o di carbonio). Durante il processo di produzione dei prepreg la resina viene parzialmente pre-reticolare così da incrementarne la viscosità e la stabilità del prodotto. Infine i prepregs vengono stoccati a temperature inferiori a 0°C così da evitare un'ulteriore reticolazione prima del loro impiego. Essendo stati pre-reticolati, i prepregs presentano caratteristiche adesive che agevolano il processo di laminazione [48] ma è necessario ricoprirli con un foglio di materiale termoplastico (solitamente PE o PP) per evitare che durante lo stoccaggio essi si incollino tra di loro. Dopo la

laminazione dei prepregs, il laminato viene posto in un sacco a vuoto e posizionato in un'autoclave nella quale avviene il processo di cura. Le condizioni operative di queste apparecchiature sono solitamente pressioni di circa 5-6 bar e temperature che variano a seconda delle caratteristiche della matrice polimerica e dell'agente reticolante (di solito tra i 120°C ed i 180°C). I compositi ottenuti presentano una quantità di rinforzo elevata, fino al 65% [36].

1.5.2 Filament winding

Questa tecnica prevede il passaggio delle fibre attraverso un bagno di resina al quale segue l'avvolgimento delle fibre impregnate attorno ad uno stampo rotante chiamato mandrino (Figura 23).

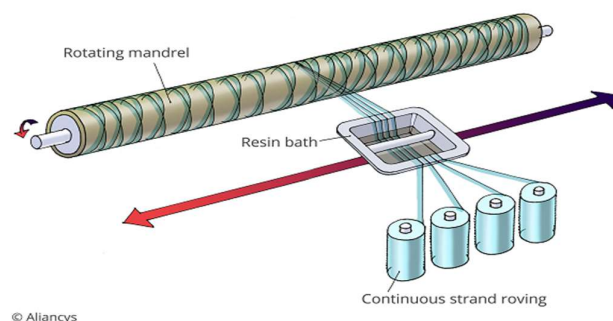


Figura 23: Tecnologia per filament winding

Successivamente, il prodotto ottenuto viene curato in autoclave. Mediante questa tecnologia vengono realizzati tubazioni e serbatoi per l'industria chimica e delle costruzioni, e nello specifico per il contenimento di carburanti liquidi o solidi dei razzi spaziali [2].

1.5.3 Infusione sottovuoto

Questa tecnica è simile alla laminazione manuale ma con questa tecnologia si pone l'agente rinforzante in uno stampo ed in seguito viene applicato il sacco a vuoto. La resina viene iniettata nello stampo dopo l'applicazione dello stampo a vuoto (Figura 24). Così facendo si limitano le emissioni di sostanze pericolose e si ottengono manufatti con elevate prestazioni grazie al maggior contenuto di agente rinforzante. Tramite questa tecnica si riescono ad ottenere oggetti complessi e di dimensioni notevoli come scafi di imbarcazioni e parti di velivoli commerciali.

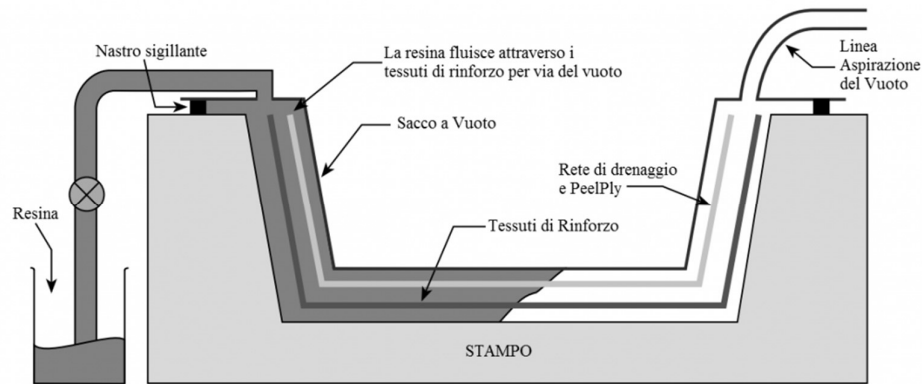


Figura 24: Impianto di infusione sottovuoto

1.5.4 Stampaggio a trasferimento di resina (RTM)

La tecnica RTM (*Resin Transfer Moulding*) è analoga allo stampaggio per iniezione per i polimeri termoplastici. La resina liquida è iniettata sotto pressione all'interno dello stampo dopo aver posto all'interno di esso il rinforzo [49]. In seguito alla chiusura dello stampo avviene il riscaldamento per ottenere la reticolazione del manufatto. Mediante l'utilizzo di questa tecnologia è possibile aumentare la produttività rispetto alle precedenti tecniche ma la dimensione dei prodotti è vincolata dalla grandezza dello stampo e dal numero di ugelli che iniettano la resina. Per ottenere un manufatto di buona fattura è, spesso, necessaria la presenza di più unità di iniezione ed il posizionamento di esse in punti diversi dello stampo così da avere una distribuzione uniforme della resina e di conseguenza una buona impregnazione dell'agente rinforzante.

1.5.5 Stampaggio a compressione

Con questa tecnologia le fibre pre-impregnate di resina vengono poste in uno stampo e che viene scaldato e mantenuto in pressione durante tutto il processo di cura. Il posizionamento del materiale nello stampo è fondamentale in quanto esso determina le proprietà finali dell'oggetto. Ottimizzando la pressione applicata si è in grado di riempire uniformemente ogni cavità del pezzo prodotto. Le pareti dello stampo vengono riscaldate dalle piastre facenti parte della pressa, attivando così il processo di reticolazione (Figura 25). Terminato il processo di cura, il prodotto viene fatto raffreddare nella pressa, a temperatura ambiente, sotto pressione. Questo accorgimento è importante per ottenere un raffreddamento controllato e uniforme ed evitare tensioni residue. Mediante lo stampaggio a compressione si riescono ad ottenere elevati volumi di produzione e la qualità superficiale degli

oggetti prodotti è molto alta, anche se necessitano di ulteriori lavorazioni dopo il processo di formatura. Si ottengono manufatti di grandi dimensioni come componentistica per l'industria automobilistica o per la realizzazione di apparecchiature medicali.

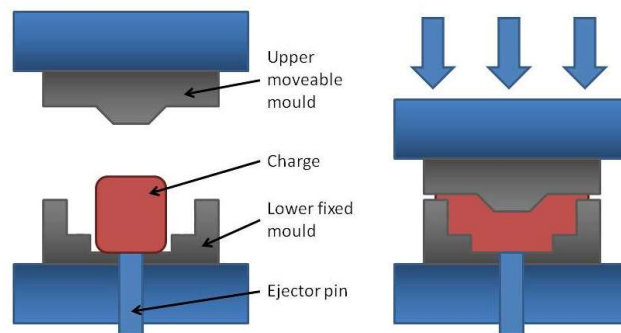


Figura 25: Schematizzazione della tecnologia per lo stampaggio a compressione

1.5.6 Poltrusione

Nella poltrusione le fibre passano in un bagno contenente la resina ed in seguito poste in uno stampo riscaldato [8]. Si tratta di un processo continuo, in cui il materiale di rinforzo impregnato entra all'interno della macchina ed esce sotto forma di solido [50], avente forma della sezione trasversale dello stampo, dal lato opposto (Figura 26). Con questo metodo possono essere realizzati diversi manufatti da piccoli a grandi, in quanto il profilato continuo può essere tagliato durante il processo di lavorazione in pezzi della lunghezza voluta.

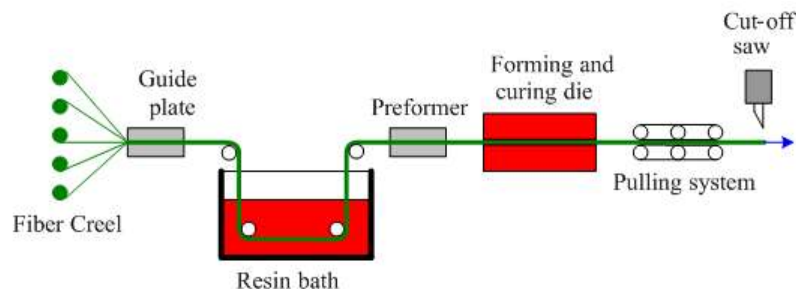


Figura 26: Schema di un processo di poltrusione

1.6 Formulati commerciali di resine epossidiche

Commercialmente esistono diversi tipi di resine epossidiche per la produzione di materiali compositi formulate specificamente in modo da ottenere le desiderate proprietà finali del manufatto. Due dei principali tipi utilizzati industrialmente sono le resine da impregnazione e le resine da infusione.

1.6.1 Resine commerciali per impregnazione

Per quanto riguarda le resine da impregnazione, le principali tecnologie per la produzione di prepregs utilizzano processi di impregnazione delle fibre a caldo (*hot-melt*) o mediante l'utilizzo di un solvente (*solvent casting*). Queste tecniche si differenziano nella metodologia per diminuire la viscosità intrinseca della resina non reticolata e come, una volta che le fibre sono impregnate, aumentare la viscosità dell'impregnato.

L'avanzamento della reazione di reticolazione di una resina termoidurente può essere descritto attraverso i seguenti step [10], [8]:

- A-stage: i componenti della resina sono stati miscelati sebbene la reazione di reticolazione non sia ancora iniziata.
- B-stage: la reticolazione è avvenuta tipicamente per un 15-25%, e ciò comporta un aumento di viscosità del sistema, sebbene non sia stato ancora raggiunto lo stadio di gelificazione. È possibile bloccare l'avanzamento della reticolazione vetrificando il sistema, portandolo cioè ad una temperatura inferiore rispetto alla temperatura di transizione vetrosa T_g attualmente raggiunta.
- C-stage: la reticolazione è completa.

- *Impregnazione a solvente*

Nei processi di impregnazione a solvente, ai precursori delle resine, liquidi o solidi, viene addizionato un solvente (tipicamente acetone o metiletilchetone MEK), che ha il ruolo di diminuire la viscosità del sistema, migliorando le capacità di impregnazione della resina e la bagnabilità delle fibre (A-stage). Una volta che le fibre sono sufficientemente bagnate di resina, il sistema viene mandato in un forno dove avviene l'evaporazione del solvente ed, eventualmente, una parziale cura della resina (B-stage). Mediante questo processo, l'aumento di viscosità ottenuto nel passaggio nel forno favorisce il mantenimento della struttura del prepreg. È fondamentale la totale evaporazione del solvente che altrimenti, durante il processo di cura, può generare vuoti e bolle nel manufatto andando a comprometterne le proprietà finali. Questi formulati sono ideali per la produzione di prepregs. Le variabili operative sono la temperatura del forno, la quantità e il tipo di solvente aggiunto, la velocità di scorrimento delle fibre (in genere 0,5-2 m/min) e la viscosità di resina. Il grado di reticolazione ottenuto durante il processo

di impregnazione ha effetti sulle proprietà fondamentali del prepreg; in particolare, generalmente, all'aumentare del grado di reticolazione preliminare del B-stage si verifica una diminuzione dell'adesività del prepregs e una riduzione della *drapability*, cioè della deformabilità del prepreg e della sua capacità di assumere facilmente forme anche complesse.

- *Impregnazione hot-melt*

Mediante questo processo di impregnazione, l'aumento della viscosità del sistema si ottiene mediante il rapido riscaldamento della resina e presenta il vantaggio di non avere la dispersione di componenti volatili nell'aria, generati dalla presenza di solventi. In seguito al processo di impregnazione delle fibre, che vengono passate nella resina calda e il passaggio in forno, il consolidamento del prepreg, viene ottenuto abbassando la temperatura, diminuendo i valori di viscosità del sistema. È importante non ottenere elevati valori di pre-reticolazione della resina all'interno del forno per non rischiare di danneggiare le apparecchiature di impregnazione.

1.6.2 Resine commerciali per infusione

Le resine per infusione sono utilizzate nei processi in cui la resina liquida è iniettata, mediante l'applicazione di una pressione esterna, in uno stampo in cui è già stato disposto il rinforzo. Grazie all'utilizzo della pressione, i laminati ottenuti mediante infusione presentano un elevato contenuto di fibra rispetto a quelli laminati manualmente. Ciò consente di produrre prodotti più rigidi, più resistenti e più leggeri se progettati correttamente [51]. La produzione mediante laminazione manuale è limitata da fattori associati al chimismo della resina. A causa dell'esotermia della reazione di cura, se viene disposto troppo materiale reticolante si possono verificare episodi di ritiro o di degradazione dovuta alla presenza di hot spot. Oltretutto, con questa tecnica, si creano tempi di attesa durante gli stadi della laminazione quando gli strati stanno reticolando. Le resine per infusione, invece, permettono un ottimo controllo del processo di la cura del laminato, in particolare dell'esotermia della reazione, in quanto viene impiegato un minor quantitativo di resina. L'uso di queste resine permette un'alta riproducibilità del processo di produzione senza dover far affidamento sull'esperienza dell'operatore. Le variabili di processo come la pressione di iniezione, la viscosità della resina e la temperatura di processo possono essere misurate e ottimizzate per ottenere le proprietà desiderate nel manufatto finale.

Una resina, per essere definita da infusione, deve presentare una bassa viscosità per essere iniettata, come si può vedere in Tabella 5. La viscosità rappresenta la resistenza interna del fluido al flusso. Le resine utilizzate per il processo di infusione sono specificatamente formulate per avere una bassa viscosità (200 centipoise = 200 mPa s) per permettere di fluire tra le fibre e per riempire lo stampo con tempistiche tali da massimizzare la produttività [51].

Tabella 5: Confronto tra valori di viscosità a 20°C di diversi liquidi

Viscosità di vari liquidi a 20°C	
Liquido	Viscosità (cP)
<i>Acqua</i>	1
<i>Olio vegetale</i>	80
<i>Resina da infusione</i>	150-250
<i>Resina da impregnazione</i>	500

La viscosità è fortemente influenzata dalla temperatura di processo (infatti variazioni di 5/10°C possono raddoppiare/dimezzare il valore) e dalla composizione chimica della resina; all'aumentare del numero delle unità aromatiche presenti negli oligomeri costituenti la resina, la viscosità aumenta rendendola non adatta ai processi per infusione. Un altro parametro di processo fondamentale nella produzione di compositi per infusione è la temperatura di gel point. Scaldando una resina epossidica, si può notare come la viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura fino ad un minimo, il gel point. La bassa viscosità ottenuta è ottimale per poter iniettare la resina e assicurarsi il completo riempimento dello stampo. Il valore di questo parametro è influenzato sia dalla struttura chimica della resina sia dalla reattività dell'agente indurente, che andranno prese in considerazione per di modulare la temperatura a cui iniettare la resina. Come si può osservare in Figura 27, scaldando ulteriormente il sistema oltre la temperatura di gel point si ottiene un aumento della viscosità dovuto alla reticolazione della resina.

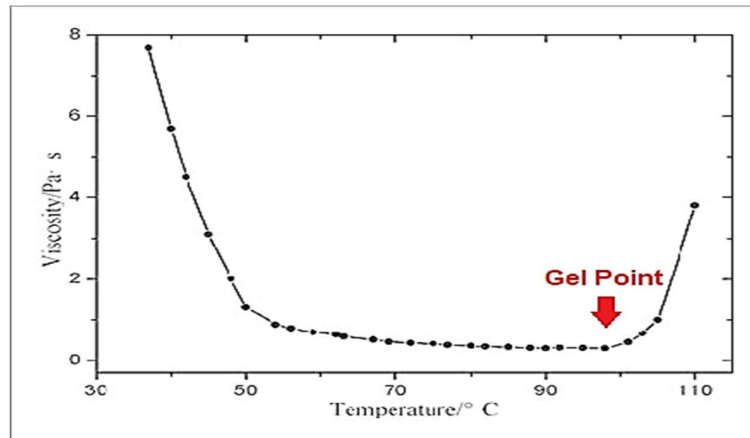


Figura 27: Esempio dell'andamento della viscosità con la temperatura di una resina epossidica. In rosso è evidenziato il gel point

1.7 I materiali compositi *bio-based*

Globalmente, le resine epossidiche costituiscono il 70% del mercato delle resine termoindurenti [52], [53]. La produzione di polimeri termoindurenti epossidici globale è stata stimata 2 milioni di tonnellate nel 2010 e si prevede che raggiungerà 3 milioni di tonnellate entro il 2018. Il loro mercato globale era stimato a circa 18 miliardi di dollari nel 2012 e ha raggiunto \$ 21,5 miliardi nel 2015 [54]. Più del 60% della produzione globale è utilizzata nell'industria dei rivestimenti [55]. Il controllo delle proprietà finali del prodotto e l'intero processo sono in genere basati sulla selezione di precursori epossidici appropriati o combinazione di monomeri, sulla selezione degli agenti indurenti e il meccanismo di reazione associato, e sull'aggiunta di cariche organiche o inorganiche e altri componenti.

In termini di prezzo e disponibilità del petrolio, in aggiunta alle politiche globali e alle tendenze istituzionali verso i principi di uno sviluppo sostenibile, è necessario guidare l'industria chimica verso una chimica sostenibile e in particolare verso l'uso di risorse rinnovabili al fine di sintetizzare prodotti chimici da fonte bio, cioè prodotti realizzati a partire da risorse rinnovabili (vegetali, animali o fungine), ma ciò non significa che siano materiali biodegradabili [52]. La biodegradabilità è una funzionalità speciale conferita ad un materiale, da fonte bio o meno. La tendenza del mercato oggi, è verso l'opposto: c'è una crescente domanda di materiali da fonte bio e sostenibile, dove l'accento è posto sulle prestazioni e resistenza, e non sulla biodegradabilità. Così resine epossidiche parzialmente o totalmente da fonte bio sono oggi il reale obiettivo e anche la vera sfida sia dal punto di vista accademico che industriale. L'uso di risorse rinnovabili per la sintesi dei monomeri

epossidici si traduce in una riduzione degli impatti ambientali, come il consumo di risorse non rinnovabili. Anche i rischi che comportano le sostanze chimiche dovrebbero essere presi in considerazione, vista l'influenza negativa del bisfenolo A, dell'epicloridrina e degli indurenti sulla salute umana e sull'ambiente [56]. Ciò implica necessariamente una ricerca che punti alla sostituzione di queste sostanze, specialmente da quando alcuni Paesi hanno vietato l'uso di alcuni di queste in materiali a contatto con il cibo. Recentemente ad esempio, il bisfenolo A è stato vietato nella produzione di resine epossidiche usate per biberon o inchiostri da stampa, e anche in rivestimenti di lattine e di tubi per acqua potabile. A oggi, sono stati condotti parecchi studi, sia da parte del mondo accademico che da quello industriale, per produrre resine epossidiche usando reagenti meno tossici o del tutto non tossici [57].

2. Scopo della tesi

Le resine più utilizzate industrialmente per la produzione di materiali compositi sono quelle epossidiche a base di diglicidil etere del bisfenolo A. Per ottenere queste matrici termoindurenti si utilizzano agenti reticolanti (agenti di cura), tipicamente diammine. Questi agiscono aprendo gli anelli epossidici presenti nella resina e, insieme ad essa, vanno a costituire il caratteristico network tridimensionale. Per questo motivo, la scelta dell'agente di cura è fondamentale per l'ottenimento di un manufatto con elevate proprietà meccaniche e per ottimizzare i parametri di processo. Variando la struttura chimica delle diammine e il numero di gruppi funzionali presenti si possono modulare le proprietà termomeccaniche in modo da rendere il prodotto adatto all'applicazione a cui è destinato. Tipicamente, a livello industriale vengono utilizzate diammine di tipo alifatico o aromatico, a seconda che il manufatto debba essere più duttile o più rigido, se deve resistere ad elevate temperature e dai tempi del processo di cura dipendente dalla reattività dell'indurente. Una delle problematiche principali delle resine epossidiche è che sono sintetizzate da precursori tossici per l'ambiente e per l'uomo come il DGEBA (*diglicidil etere del bisfenolo A*), molecola in grado di alterare il sistema immunitario [50] e l'epicloridrina è una sostanza notoriamente cancerogena [19]. Tipicamente anche gli indurenti, soprattutto quelli di natura aromatica, risultano cancerogeni ed inquinanti [58]. Prendendo atto dell'intrinseca pericolosità di questi sistemi, sono state valutate delle alternative per rendere il processo di produzione dei materiali compositi più sostenibile e sensibile verso l'ambiente e la salute degli operatori. In commercio esistono già resine prodotte da fonti rinnovabili a base di lignina [59] o che utilizzano precursori ottenuti da fonti rinnovabili [13]. Attualmente le alternative non tossiche agli agenti reticolanti sono poche e scarsamente utilizzate nella produzione industriale. Questo progetto di tesi di laurea sperimentale è il proseguimento di un lavoro precedentemente svolto dal gruppo di ricerca che ha individuato l'**Adenina** come un'alternativa non tossica e *bio-based* agli attuali agenti reticolanti [60]. L'Adenina è una molecola eterociclica aromatica, priva di catene alifatiche che costituisce un tassello importante del DNA. La struttura eterociclica stabile, la presenza sia di donatori di protoni (-NH-, =CH-), che di proton-accettori (=N-) e la possibilità di formare legami a idrogeno, rappresentano un potenziale punto di partenza per la produzione di

materiali compositi ad elevate prestazioni, da fonte rinnovabile, in quanto questa è prodotta soprattutto per via fermentativa diretta, o indiretta attraverso la riduzione chimica dell'adenosina e suoi derivati [30], [33]. In un lavoro precedente [60], l'Adenina è stata testata con il DGEBA per studiare il processo di reticolazione con il precursore polimerico più semplice. Le resine così ottenute hanno dato luogo a problematiche di controllo di temperatura in caso di scale up e non risultano utilizzabili industrialmente in quanto troppo rigide e fragili a causa dell'elevata reticolazione chimica. Per queste ragioni, nel presente lavoro di tesi, sono stati effettuati studi di formulazione e reticolazione dell'Adenina con formulati commerciali di resine epossidiche, a maggiore peso molecolare e quindi capaci di dare luogo a un minor grado di reticolazione, da infusione e da impregnazione già utilizzate a livello industriale. I sistemi epossidici presi in esame sono la Elan-tron® EC 157 (Elantas) come resina da infusione e Epikote 828 (Hexion) come resina da impregnazione (Figura 28). L'obbiettivo è comunque quello di ottenere formulati di resina e Adenina capaci di dare un prodotto completamente reticolato, utilizzabile commercialmente e con elevati valori di T_g . Le formulazioni più promettenti così ottenute per ogni tipo di resina sono state utilizzate insieme a fibre di carbonio (vergini e riciclate), fibre di lino e di juta per la produzione di materiali compositi a fibra corta. L'utilizzo di fibre di carbonio riciclato e di fibre naturali è stato eseguito per poter ottenere materiali compositi rinforzati con fibre da fonti rinnovabili.

Le formulazioni di resina e i compositi ottenuti sono stati caratterizzati mediante Analisi Termogravimetrica (TGA), Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) e Analisi Dinamico Meccanica (DMA).

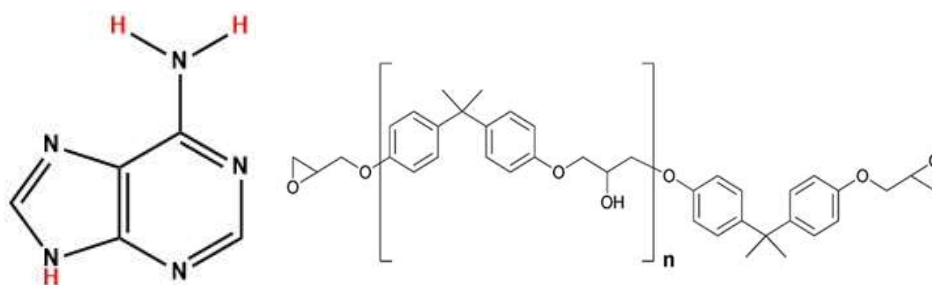


Figura 28: A sinistra è rappresentata la struttura chimica dell'Adenina, a destra quella del precursore epossidico.

3. Risultati e discussioni

Con l'obiettivo finale di verificare la possibilità di utilizzare l'Adenina come agente reticolante per resine epossidiche utilizzabile a livello industriale, inizialmente sono stati svolti studi utilizzando una resina da infusione e una resina da impregnazione. Le caratteristiche salienti di queste due resine sono riportate nella Tabella 6 sotto riportata.

Tabella 6: Proprietà delle resine commerciali utilizzate

<i>Resina</i>	<i>Densità (kg/L)</i>	<i>Massa Molare (g/mol)</i>	<i>Viscosità 25°C (Pa*s)</i>
<i>Epikote 828</i>	1,16	374	13
<i>Elan-tron® EC 157</i>	1,16	700	0,6

3.1 Studio del sistema Elan-tron® EC 157-Adenina

La resina per infusione presa in esame è la Elan-tron® EC 157, che possiede un peso molecolare medio circa doppio rispetto a quello del DGEBA e, per lo stesso quantitativo in peso di resina, possiede metà dei gruppi funzionali epossidici rispetto a quest'ultimo. Inoltre, le molecole che compongono la catena polimerica non sono totalmente aromatiche. Per questa ragione si formeranno meno punti di reticolazione all'interno del materiale e perciò si avrà un minor calore di reticolazione, una T_g minore, una reazione più controllabile ma cineticamente più lenta ed il materiale prodotto presenterà una rigidità intrinseca inferiore ad un composito in cui la matrice è costituita da solo DGEBA. Lo step preliminare dello studio è stato quello di preparare e studiare differenti rapporti in peso di Elan-tron® EC 157 e Adenina, in particolare ELA1 e ELA2 contenenti, rispettivamente, il 2.3 e il 4.5% wt di agente reticolante.

3.1.1 Analisi TGA del sistema Elan-tron® EC 157-Adenina

Sono state svolte analisi TGA preliminari sul precursore epossidico Elan-tron® EC 157 e sui formulati ELA1 ed ELA2 per poterne valutare la stabilità termica e la possibilità di rilascio di composti volatili. Le analisi sono state eseguite usando un riscaldamento di 10°C/min in azoto da temperatura ambiente fino a 600°C al quale seguono 20 minuti di isoterma dopo aver cambiato l'atmosfera in aria così da rimuovere tutti gli eventuali residui carboniosi. Le curve termogravimetriche per le tre formulazioni sono riportati in Figura 29 e in Tabella 7.

La curva in nero inerente alla resina commerciale Elan-tron® EC 157 presenta due perdite di peso: la prima è probabilmente associata al rilascio di sostanze

volatile a basso peso molecolare come additivi o solventi, la seconda invece è dovuta alla degradazione della resina. I valori di onset associati alle perdite di peso sono rispettivamente 247°C, 384 °C ed il residuo finale a 600°C che corrisponde al 10% wt viene completamente degradato durante lo step isoterma in aria (atmosfera ossidante).

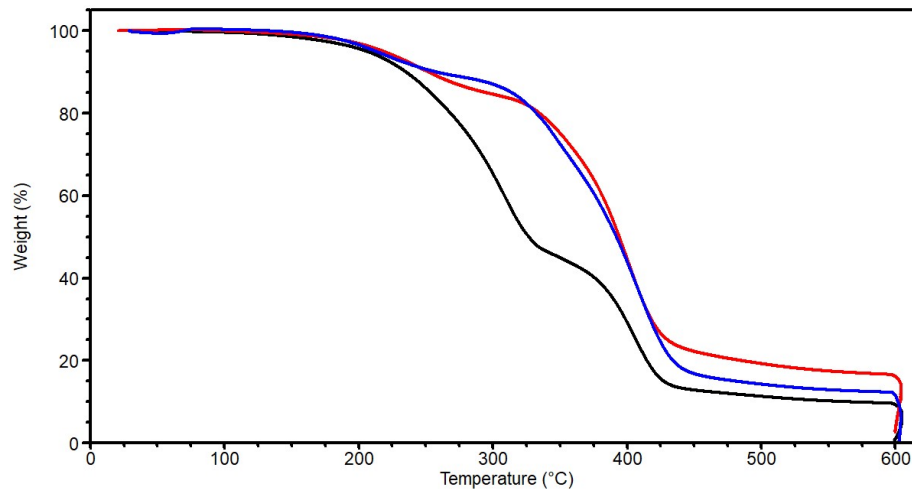


Figura 29: Curve TGA in azoto e successivamente in aria di Elan-tron® EC 157 (---), e delle formulazioni ELA1 (---) e ELA2 (---)

La formulazione ELA1, invece, presenta tre perdite di peso; la prima, con valore di onset di 178°C, è probabilmente riferita al rilascio di composti a basso peso molecolare, le altre due, associabili alla degradazione della frazione reticolata, presentano onset a 329°C ed a 382°C. La formulazione ELA2 presenta anch'essa tre perdite molto simili alla formulazione ELA1; le prime due hanno onset a 189 ed a 321 °C mentre l'ultima a 383°C. Sia ELA1 che ELA2 presentano meno del 20% di residuo carbonioso dopo il riscaldamento in azoto e sono completamente degradate nello step isoterma in aria a 600°C. Le formulazioni ELA1 ed ELA2 presentano quindi temperature di degradazione maggiori rispetto alla sola resina pura. Questo è dovuto al fatto che la resina Elan-tron® EC 157, durante il riscaldamento in TGA, reticola parzialmente con l'Adenina incrementando l'intrinseca stabilità termica del formulato.

Tabella 7: Risultati delle analisi TGA dei campioni Elan-tron® EC 157, ELA1 ed ELA2

Campione	I perdita (wt/wt %)	II perdita (wt/wt%)	I Onset (°C)	II Onset (°C)	III Onset (°C)	Residuo (wt/wt %)
Elan-tron® EC 157	59	32	247	384	-	9
ELA1	17	67	178	329	382	16
ELA2	13	75	189	321	383	12

3.1.2 Analisi DSC del sistema Elan-tron® EC 157-Adenina

A seguito dei risultati ottenuti dalle analisi termogravimetriche, la reazione di reticolazione della resina Elan-tron® EC 157 con l'Adenina è stata studiata mediante Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) in modalità dinamica ed isoterma, usando 280°C come temperatura massima per evitare la degradazione del campione.

Inizialmente, i due formulati ELA1 ed ELA 2 sono stati sottoposti in dinamica a una prima rampa di riscaldamento di 1°C/min (per la reticolazione) e successivamente a una seconda rampa di riscaldamento di 20°C/min (per verificare la completa reticolazione e determinare le Tg dei materiali); i termogrammi DSC così ottenuti sono riportati in Figura 30 e i principali risultati in Tabella 8.

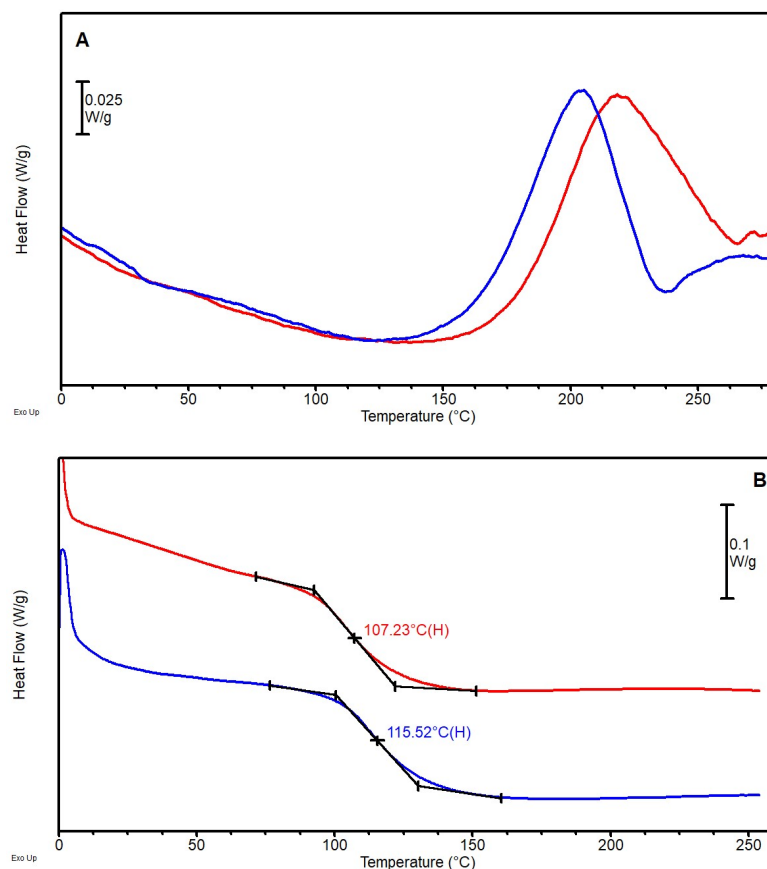


Figura 30: termogrammi del primo riscaldamento ad 1°C/min (A) e del secondo riscaldamento a 20°C/min (B) per il formulato ELA1 (---) ed ELA2 (---).

Tutte le formulazioni analizzate mostrano una chiara transizione esotermica attribuibile alla reticolazione che sviluppa un calore di reazione tra 240-250 J/g. La presenza di un singolo picco suggerisce la presenza di una cinetica con un singolo step di reazione. Entrambi i campioni ELA1 ed ELA2 mostrano un'entalpia di reticolazione simile e i valori di T_g mostrano, come aspettato un andamento crescente con il quantitativo di indurente utilizzato.

Tabella 8: Dati ricavati da analisi DSC dei campioni di Elan-tron® EC 157/Adenina (ELA)

<i>Campione</i>	ΔH (J/g)	$T_{v\ max}$ (°C)	T_g (°C)
ELA1	250	218,13	108
ELA2	246	203,18	116

^a ΔH , è il calore generato dalla reazione di reticolazione del precursore epossidico della resina con l'indurente, ^b $T_{v\ max}$, è la temperatura corrispondente alla cinetica di reticolazione più veloce

Questi risultati sono dovuti ad un quantitativo maggiore di indurente nel campione E2, che porta il materiale ad avere un numero di punti di reticolazione maggiore con conseguente aumento della T_g . Sia i picchi esotermici che i corrispondenti valori di T_g che vanno da 108-116°C, suggeriscono la possibilità di utilizzare l'Adenina come agente di cura per la resina commerciale Elan-tron® EC 157.

Basandosi sui dati ottenuti dalle analisi dinamiche DSC, sono state eseguite analisi isoterme DSC a 160, 180 e 200°C. Le analisi isoterme sono fondamentali per poter individuare l'entalpia di reazione, il tempo richiesto per ottenere la massima velocità di reazione e il tempo necessario per reticolare completamente la resina, parametro essenziale per la simulazione del processo di cura industriale. I risultati ottenuti con le analisi isoterme DSC sono mostrati in Tabella 9 ed in Figura 31; gli esempi riportati presentano gli andamenti di ELA1 ed ELA2 in condizioni isoterme a 200°C.

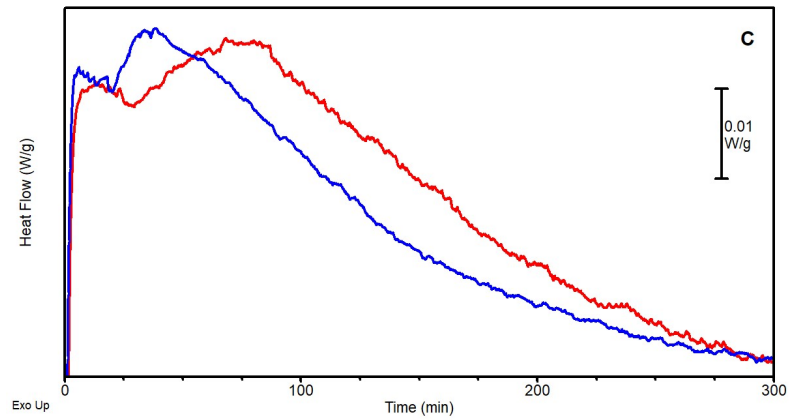
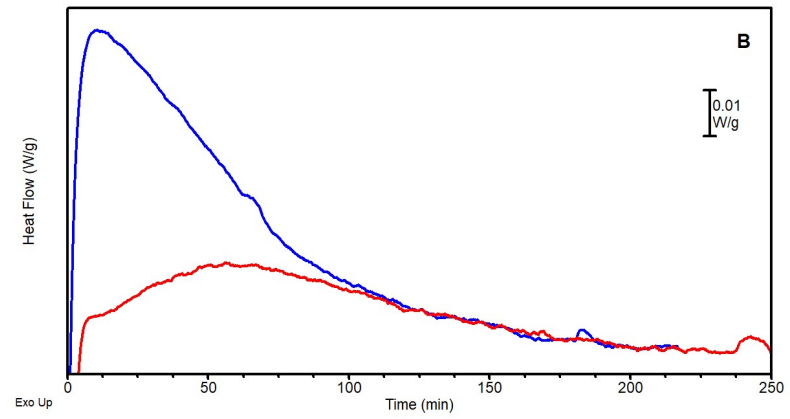
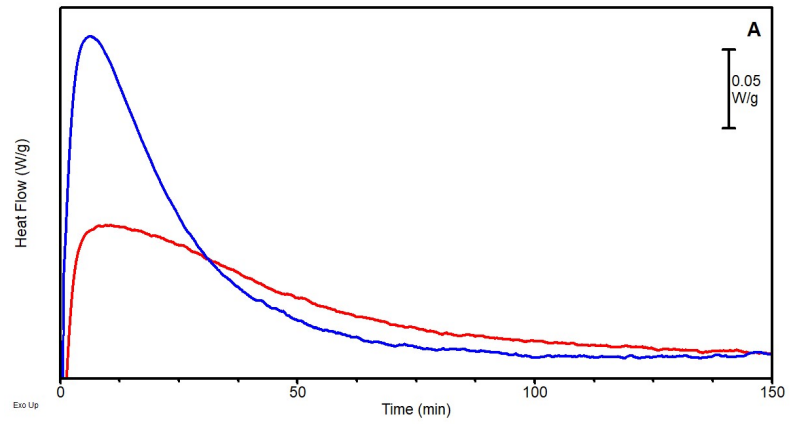
Tabella 9: Valori fondamentali ricavati dalle analisi isoterme DSC dei campioni di ELA1 ed ELA2 a 160-180-200°C

<i>Campione</i>	<i>T iso (°C)</i>	<i>Tempo picco (min)</i>	<i>Tempo tot (min)</i>	<i>ΔH (J/g)</i>	<i>T_g (°C)</i>
ELA1	160	82	286	145	68
ELA2	160	38,18	293	280	103
ELA1	180	55,93	258	157	74
ELA2	180	10,42	203	282	114
ELA1	200	10,5	194	273	93
ELA2	200	6,31	122	324	122

^a T iso è la temperatura scelta per il processo di cura, ^b t picco è il tempo corrispondente alla massima velocità della reazione di reticolazione, ^c t tot è il tempo necessario per ottenere la completa reticolazione del sistema, ^d ΔH, è il calore generato dalla reazione di reticolazione del precursore della resina con l'indurente.

E' possibile evidenziare, all'aumentare della temperatura isoterma, un chiaro spostamento a tempi brevi (tempo picco in minuti) sia della velocità di reticolazione, che diventano sempre più alti e stretti, sia del tempo necessario a completare la reticolazione. Nell'isoterma a 160°C si osserva che il tempo totale di reazione del formulato ELA2 è maggiore di quello relativo ad ELA1. Questo dipende dal fatto che a 160°C la temperatura non è sufficientemente elevata per attivare la completa reticolazione del formulato ELA1, che di conseguenza necessita di tempi di cura minori. Entrambi gli eventi sono dipendenti dalle differenti temperature usate nei processi isotermi; infatti, all'aumentare della temperatura l'indurente reagisce più velocemente con la resina per infusione. Inoltre, può essere osservato che il ΔH di reazione (vedi Tabella 8), si abbassa sia

quando la temperatura di isoterma diminuisce sia quando si riduce la concentrazione di reticolante presente nel sistema.



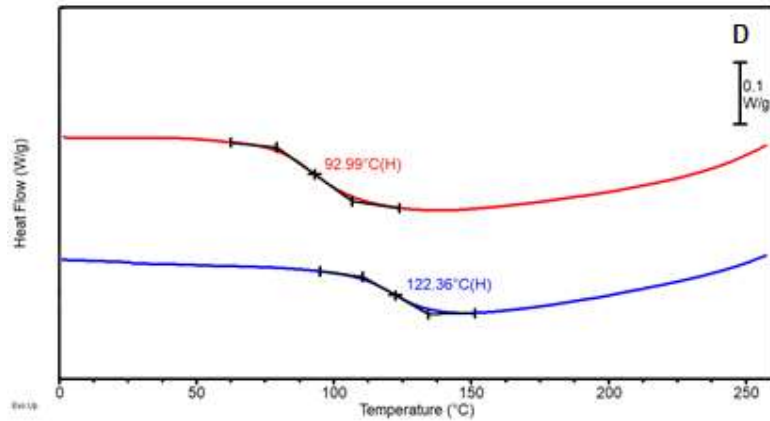


Figura 31: Termogrammi DSC degli step isotermini di tutte le formulazioni a 200°C (A), 180°C (B) 160°C (C) e delle rampe di riscaldamento a 20°C/min dei campioni trattati a 200°C (D) dei campioni ELA1(---), ELA2 (---).

A 160°C la reticolazione è molto lenta, il formulato ELA2 reagisce con una velocità doppia rispetto all'ELA1 ma, per entrambi i sistemi, il picco di reazione appare allargato e si osservano bassi valori di T_g . Questi due fenomeni possono indicare che la reazione di cura, per entrambi i formulati, non sia completa. A 180°C, ELA2 mostra una velocità di reazione cinque volte superiore rispetto all'ELA1 e, in queste condizioni, valori di ΔH e T_g sono più alti di quelli ottenuti a 160°C, suggerendo un maggior avanzamento della reazione di reticolazione anche se non completa. Infine, a 200°C entrambe le formulazioni presentano entalpie di reazione e T_g maggiori, indicando il completamento della reazione di cura. In generale, in questi sistemi l'entalpia e la T_g sono più bassi rispetto a quelli ottenuti precedentemente con la sola resina a base di DGEBA. Questo è dovuto al loro minor numero di gruppi epossidici per unità di massa a disposizione per la reticolazione.

3.1.3 Produzione e caratterizzazione di materiali compositi del sistema Elantron® EC 157-Adenina

Per testare la possibilità di usare la resina commerciale per infusione con l'Adenina, la formulazione ELA2 (che mostra caratteristiche migliori rispetto a ELA1) è stata testata come matrice per la produzione di materiali compositi, mediante la tecnica di stampaggio a compressione a caldo, utilizzando differenti tipi di fibre corte come agente rinforzante.

In particolare, sono state utilizzate fibre di carbonio (vergini CV e riciclate CR), di lino (F) e di juta (J) con l'obiettivo di produrre compositi da fonti rinnovabili e più ecosostenibili.

I prodotti a fibre di carbonio corte (SCFRPs, *short carbon fiber products*) trovano svariati tipi di applicazione, siccome presentano proprietà isotropiche e permettono un processo produttivo più semplice rispetto ai compositi con fibre lunghe [61], [62]. Le proprietà finali dei SCFRPs dipendono da numerosi parametri come la tecnologia di lavorazione scelta, il tipo di matrice e fibra usata, la lunghezza delle fibre e la loro orientazione, il rapporto fibra/matrice e l'adesione tra esse [63], [64], [65], [66]. Le fibre naturali sono state utilizzate siccome rappresentano un potenziale punto di partenza per il design e la produzione di materiali compositi ad alte prestazioni ottenuti da fonti rinnovabili [67].

I materiali compositi sono stati realizzati utilizzando uno stampo di acciaio specificatamente progettato per questo studio e, il processo di cura è stato eseguito mediante lo stampaggio a compressione a caldo. In particolare il processo di cura, utilizzato per i materiali rinforzati in fibra di carbonio, è stato: iniziale riscaldamento veloce a 140°C seguito da step isoterma per 45 minuti con una pressione applicata di 1 bar; successivamente la temperatura è aumentata a 180°C e sono stati applicati 50 bar di pressione. Il campione è mantenuto in queste condizioni per 200 minuti. Per i campioni in fibra naturale invece lo stampo è stato inizialmente scaldato a 160°C e tenuto in condizioni isoterme per 45 minuti con una pressione applicata di 1 bar. Dopo lo step isoterma, la temperatura è aumentata a 190°C e si applicano 50 bar di pressione. Il campione è mantenuto in queste condizioni per 200 minuti. Infine, per tutti i campioni prodotti, prima di aprire i piatti della pressa, lo stampo è raffreddato alla temperatura ambiente e, solo una volta raggiunte queste condizioni, la pressione viene diminuita e lo stampo rimosso.

Il contenuto medio di resina dei compositi in fibra di carbonio è risultato essere circa il 24 %wt, mentre nei compositi a base di fibra naturale è compreso tra il 26% ed il 34%. I compositi in fibra di carbonio posseggono densità medie simili, con valori che vanno da 1,45 a 1,51 g/cm³ (Tabella 10), in accordo con la densità stimata per un CFRP epossidico quasi isotropo (1.55 g/cm³) [10].

Tabella 10: Risultati e contenuto di fibra dei compositi prodotti con il sistema ELA2.

Campione	Contenuto di fibra (w%)	Contenuto di resina (w%)	Densità (g/cm³)
ELA2-CV	77	23	1,45
ELA2-CR	74	26	1,51
ELA2-F	74	26	0,92
ELA2-J	66	34	0,94

I compositi ottenuti con fibre naturali presentano sempre valori di densità minori rispetto ai campioni con fibre di carbonio più pesanti. Risultati analoghi sono stati ottenuti in questo studio per le fibre di lino e juta, in particolare 0.94 e 0.92 g/cm³, rispettivamente, rispetto ai campioni ELA-C. I valori di densità ottenuti suggeriscono che, anche mediante un processo manuale su scala di laboratorio, in assenza di *sizing* sulle fibre di carbonio, lino e juta, si riescono ad ottenere compositi compatti ad altamente rinforzati.

Per determinare le proprietà termo-meccaniche finali dei prodotti, i materiali compositi ottenuti sono stati testati mediante Analisi Dinamico Meccanica (*DMA, Dynamic Mechanical Analysis*). I risultati ottenuti sono riportati in Figura 32 ed in Tabella 11.

Per quanto riguarda i materiali compositi rinforzati con fibre di carbonio, il modulo E' a 30°C (Figura 32 A e Tabella 11), conferma le buone proprietà fornite al materiale dalle fibre di rinforzo. In particolare è interessante notare come i campioni contenenti fibre di carbonio riciclato presentino modulo E' confrontabile con quello dei campioni rinforzati con fibre vergine, confermando la possibilità di ottenere fibre di buona qualità in seguito al processo di riciclo.

I compositi rinforzati con fibre naturali presentano un interessante modulo E' , anche se, come aspettato, minore di quello ottenuto con le fibre di carbonio. I risultati migliori sono stati ottenuti con le fibre di lino che presentano un modulo doppio rispetto a quello ottenuto con le fibre di juta.

Tabella 11: Risultati ottenuti dalle analisi DMA dei compositi ottenuti con il formulato ELA2

Campione	E'(MPa)	E' onset (°C)	Picco Tan δ (°C)
ELA2-CV	34500±10100	90	113
ELA2-CR	34600±4800	94	120
ELA2-F	16100±300	85	101
ELA2-J	8900±1500	83	100

Analizzando i valori di temperatura di onset relativi alla caduta del modulo E' (E' onset) dei compositi, i prodotti con fibre di carbonio vergini e riciclate mostrano circa gli stessi valori fra loro, così come i risultati delle fibre di lino sono simili a

quelli della juta. Il valore di temperatura di onset relativo alla caduta di E' maggiore è ottenuto per i prodotti a base di fibre di carbonio siccome, probabilmente, questi materiali conducono parzialmente e quindi presentano una migliore distribuzione del calore alla resina durante il processo di cura se comparate alle fibre naturali. Le relative curve di $\tan \delta$ in funzione della temperatura sono riportate in Figura 32 B. Tutti i compositi analizzati mostrano dopo il processo di cura un rilassamento principale (α) attribuito alla T_g , la cui posizione dipende dal tipo di sistema fibra-resina. I risultati migliori sono stati ottenuti con le fibre di carbonio i cui prodotti mostrano picchi di $\tan \delta$ superiori a 100°C .

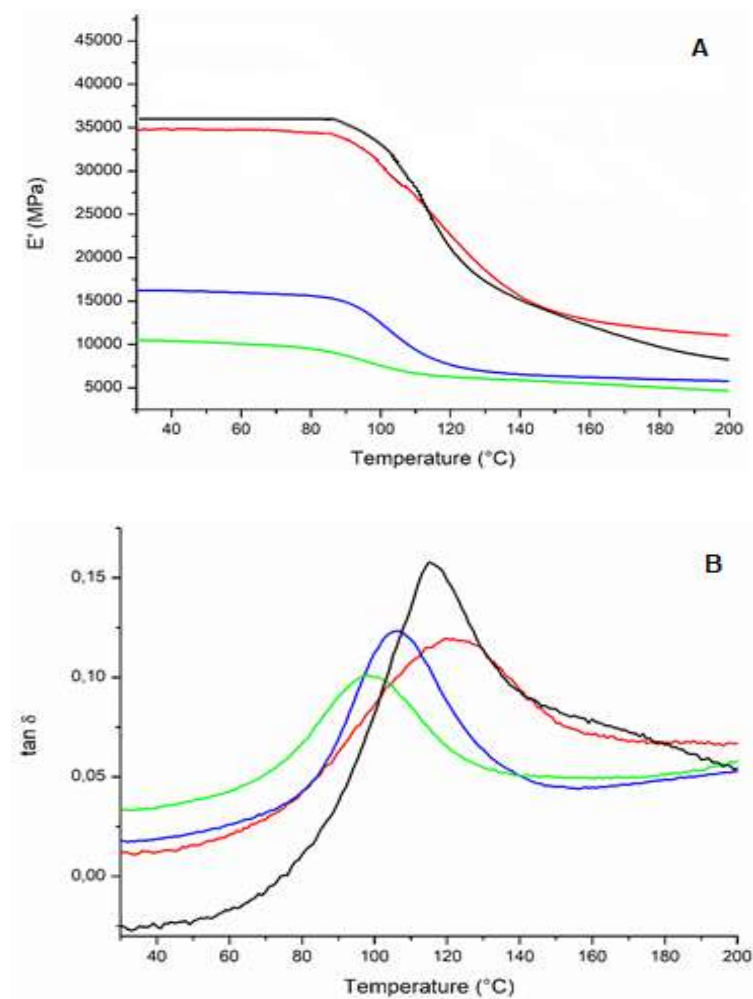


Figura 32: Risultati DMA relativi al modulo E' (A) e $\tan \delta$ (B) dei campioni ELA2-CV (---), ELA2-CR (---), ELA2-F (---) ed ELA2-J (---).

In generale, è stata ottenuta una buona adesione ed interazione tra i vari tipi di fibra ed il sistema ELA2 ed è stata dimostrata la possibilità di produrre materiali compositi con ottimi valori di T_g ed elevate proprietà meccaniche.

Per valutare il comportamento ad elevate temperature dei compositi prodotti, sono state condotte analisi TGA da temperatura ambiente a 600°C in atmosfera inerte (azoto) con riscaldamento di 10°C/min, seguito da uno step isoterma di 20 minuti in atmosfera ossidante (aria). Queste analisi sono state utili per verificare la stabilità termica dei materiali prodotti, identificando la temperatura di decomposizione e la presenza l'eventuale residuo dopo la degradazione. I valori ed i termogrammi ottenuti sono riportati in Figura 33 ed in Tabella 12.

Tabella 12: Valori ricavati dalle analisi TGA dei materiali compositi con i diversi tipi di fibre ed il formulato ELA

<i>Campione</i>	<i>T onset (°C)</i>	<i>I perdita di peso (wt/wt%)</i>	<i>II perdita di peso (600°C) (wt/wt%)</i>	<i>Residuo (%)</i>
ELA2-CV	339	17,3	4,49	78,21
ELA2-CR	336	21,21	15,14	63,65
ELA2-F	309	80,18	19,82	0
ELA2-J	308	80,83	19,17	0

I compositi in fibra di carbonio, presentano una perdita principale in un range di temperatura compreso tra i 336 ed i 339 °C corrispondente alla degradazione della resina. Durante lo step isoterma in aria, si può apprezzare un'ulteriore perdita dovuta alla combustione del residuo carbonioso della resina prodotto durante il riscaldamento in atmosfera inerte. Per quanto riguarda i compositi rinforzati con fibre naturali, si osserva una perdita principale (corrispondente circa all'80% del peso totale del campione) alla temperatura di circa 309°C, attribuibile alla degradazione della resina e delle fibre, mentre durante lo step isoterma in aria si ha la completa combustione del residuo carbonioso.

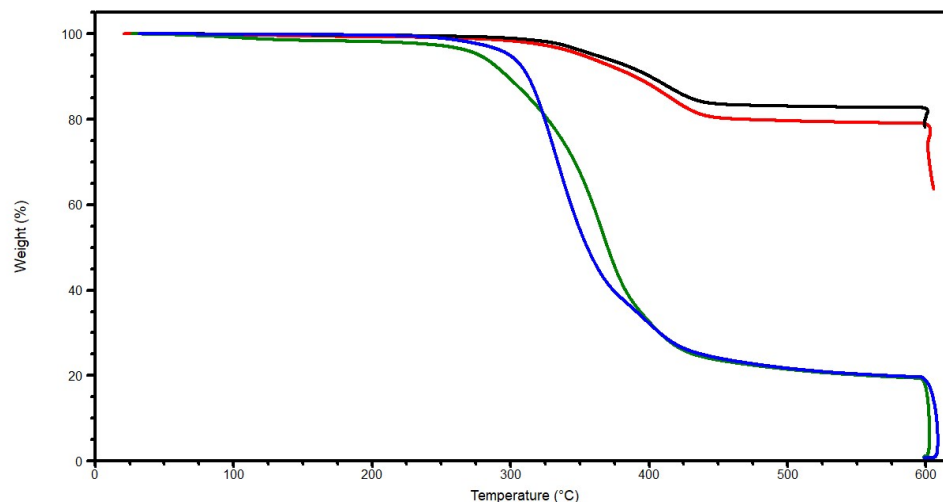


Figura 33: Termogrammi TGA dei campioni ELA2-CV (---), ELA2-CR (---), ELA2-F (---) ed ELA2-J (---).

I prodotti a base di fibre di carbonio mostrano una maggiore stabilità termica rispetto a quelli in fibra naturale, in quanto queste ultime iniziano a degradare a temperature sensibilmente inferiori rispetto alla resina ELA. Questo abbassa la Temperatura di inizio degradazione totale. L'effetto è particolarmente evidente per la resina contenente fibre di Juta che presenta una prima perdita di peso tra i 280 e i 320°C che si sovrappone con quella della resina che parte proprio verso i 320°C (Figura 33). Mentre il contenuto di fibra ottenuto per i campioni con fibra vergine (circa il 23% in peso) è in linea con i valori determinati per densità, i campioni con fibre riciclate sono maggiormente degradati nello step in atmosfera ossidante e perdono circa un 10% in peso rispetto a quelle vergini. Questo comportamento è probabilmente dovuto al fatto che queste hanno subito già parziale ossidazione causata dal precedente processo di recupero (vedi Capitolo 1.4.3). In conclusione, in base alle analisi condotte, è possibile affermare che i materiali compositi prodotti possiedono ottime proprietà meccaniche e buona resistenza ad alta temperatura, in quanto sono stabili fino a oltre 300°C.

3.2 Studio del sistema Epikote 828-Adenina

Visti gli ottimi risultati ottenuti con la resina commerciale per infusione Elan-tron® EC 157, è stata investigata la possibilità di utilizzare l'Adenina come agente indurente per una resina commerciale da impregnazione. In particolare, è stata selezionata la resina da impregnazione Epikote 828 (Hexion). Questa resina presenta un peso molecolare medio ed una viscosità simile al DGEBA, caratteristiche fondamentali per la produzione di prepregs. Anche se la reazione di reticolazione della resina da impregnazione è meno controllabile, è possibile ottenere un calore di reticolazione e valori di T_g maggiori. Lo step preliminare dello studio è stato quello analizzare differenti rapporti di Epikote 828 e Adenina preparando differenti formulazioni, in particolare EPA1 (2.3% wt), EPA2 (4,5% wt) ed EPA3 (7.5% wt) sono state selezionate per analisi successive (Tabella 22).

3.2.1 Analisi TGA del sistema Epikote 828-Adenina

Come per il sistema precedente, sono state condotte analisi TGA preliminari delle formulazioni EPA e della resina pura per valutarne la stabilità termica ed il possibile rilascio di composti volatili a basso peso molecolare. Le analisi TGA, condotte nelle medesime condizioni riportate nel paragrafo 3.1.1 sono state

eseguite sul precursore epossidico Epikote 828 e sulle formulazioni EPA1, EPA2 ed EPA3. Le curve termogravimetriche e i risultati principali delle tre formulazioni EPA e della Epikote 828 sono riportate in Figura 34 ed in Tabella 13.

Tabella 13: Risultati ottenuti mediante analisi TGA per il campione di Epikote 828 e le formulazioni EPA1, EPA2 ed EPA3

Campione	I Perdita di peso (wt/wt %)	II Perdita di peso (wt/wt%)	Onset I (°C)	Onset II (°C)	Residuo (wt/wt %)
Epikote 828	86	12	293	365	2
EPA1	5	81	314	371	14
EPA2	5	80	313	374	14
EPA3	3	80	336	372	17

Le formulazioni di EPA presentano quindi temperature di degradazione maggiori rispetto alla sola resina pura. Questo è dovuto al fatto che la resina Epikote 828, durante il riscaldamento in TGA, reticola parzialmente con l'Adenina incrementando l'intrinseca stabilità termica del formulato.

La curva in nero, inerente alla resina commerciale Epikote 828, mostra due perdite di peso associate alla degradazione della resina. La prima perdita di peso si osserva a 293°C (valore di onset) mentre la seconda si ha intorno ai 365°C. Dopo la degradazione isoterma in aria (atmosfera ossidante) il residuo presente è meno del 3% in peso.

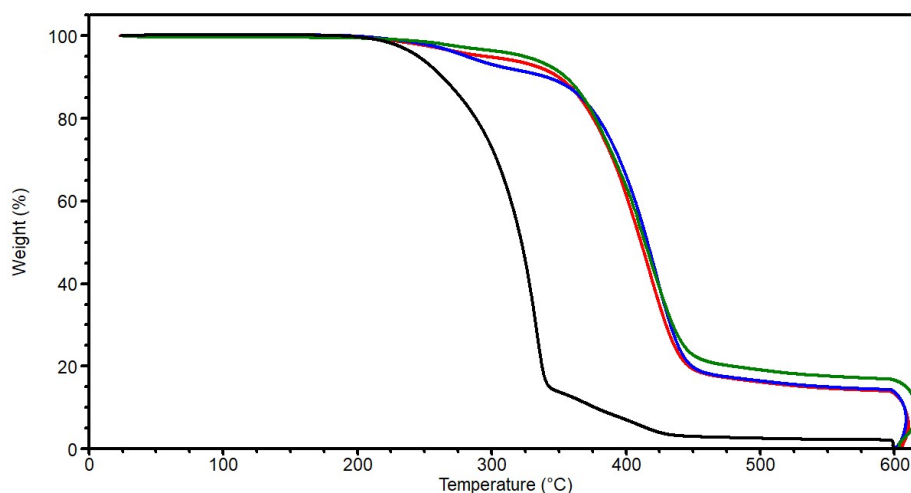


Figura 34: Curve TGA in azoto e successivamente in aria di Epikote 828 (---) e delle formulazioni EPA1 (---), EPA2 (---) ed EPA3 (---).

Le formulazioni EPA1, EPA2 ed EPA3 mostrano due perdite di peso, la prima con valori di onset compresi tra i 250 e i 360°C, mentre la seconda a circa 371-374°C (valore di onset). La prima perdita è probabilmente dovuta al rilascio di composti

a basso peso molecolare mentre la seconda è associabile alla degradazione della frazione reticolata della resina.

3.2.1 Analisi DSC del sistema Epikote 828-Adenina

Inizialmente e in analogia con i campioni precedenti a base ELA, le tre formulazioni EPA1, EPA2 ed EPA3 sono state sottoposte in dinamica a una prima rampa di riscaldamento di 1°C/min (per la reticolazione) e successivamente a una seconda rampa di riscaldamento di 20°C/min (per verificare la completa reticolazione e determinare le T_g dei materiali); i termogrammi DSC ed i relativi dati sono riportati in Figura 35 ed in Tabella 14.

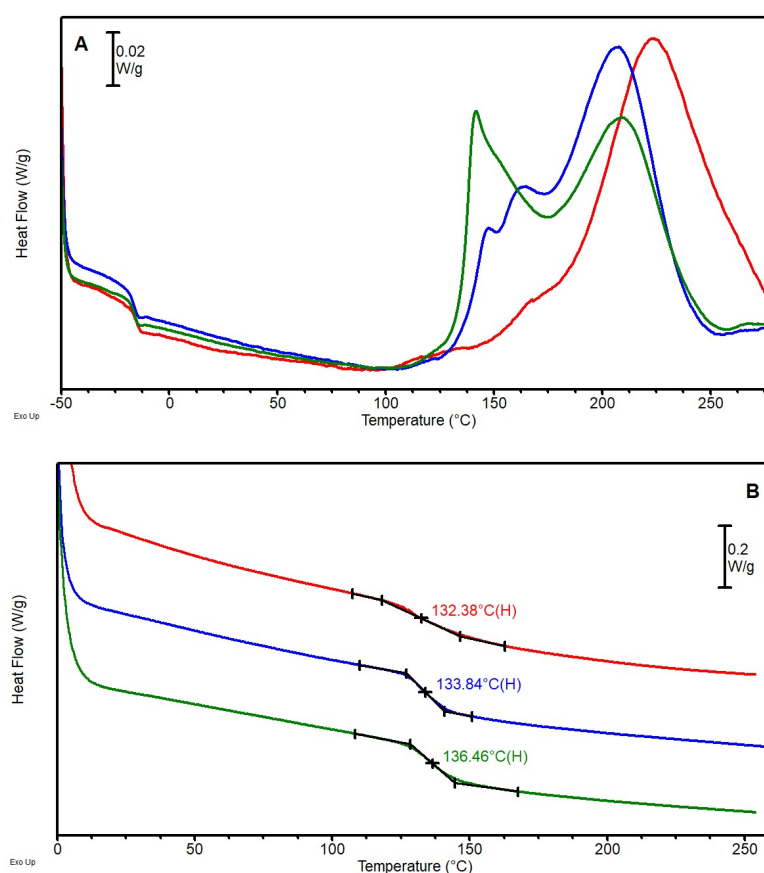


Figura 35: Termogrammi DSC del primo scan di riscaldamento (1°C/min) (A) e del secondo scan di riscaldamento (20°C/min) (B) per i sistemi EPA1(---), EPA2(---) ed EPA3(---)

Nel primo scan di riscaldamento, tutte le formulazioni mostrano una chiara transizione esotermica attribuibile alla reazione di reticolazione del precursore epossidico con l'Adenina, con calore di reazione tra i 376 ed i 424 J/g che incrementa all'aumentare del contenuto di Adenina. Le transizioni esotermiche dei campioni EPA sono caratterizzate dalla presenza di picchi multipli di differente

forma ed intensità dipendenti dal quantitativo di Adenina presente nel sistema; ciò suggerisce la presenza di diverse reazioni (con diversa cinetica) durante il processo di cura. Contemporaneamente la reazione di reticolazione appare partire a temperature più basse rispetto all'incremento della quantità di induritore.

Tabella 14: Dati DSC dei campioni di Epikote 828/Adenina (EPA)

Campione	ΔH (J/g)	$T_{v\ max}$ (°C)	T_g (°C)
EPA1	376	224	134
EPA2	408	207	134
EPA3	424	210	136

^a ΔH , è il calore generato dalla reazione di reticolazione del precursore epossidico della resina con l'indurente, ^b $T_{v\ max}$, è la corrispondente temperature della cinetica più veloce di reticolazione.

Nel secondo scan i campioni presentano valori di T_g crescente all'aumentare del contenuto di Adenina. All'aumentare del reticolante, più gruppi amminici sono in grado di reagire con la resina commerciale, portando ad un elevato calore di reazione, dovuto all'apertura di un maggior numero di gruppi epossidici e alla formazione di molti punti di reticolazione nel sistema, che danno poi luogo a valori di T_g superiori.

I risultati ottenuti con le analisi DSC isoterme a 160, 180 e 200°C sono mostrati in Tabella 15 ed in Figura 36; All'aumentare della temperatura di isoterma e a parità di composizione, si ha uno spostamento verso tempi più brevi sia della velocità massima di reticolazione che del tempo necessario per completare la reazione. Entrambi questi eventi dipendono dalle diverse temperature a cui vengono condotti i processi isotermi; infatti, più aumenta la temperatura, più la reazione tra indurente e resina è veloce. A 160°C la reticolazione è lenta, la forma dei picchi di reazione per tutte le formulazioni appare allargata e, solo per il campione EPA3 è possibile osservare in secondo riscaldamento una T_g . Entrambe le formulazioni EPA1 ed EPA2 mostrano un basso calore esotermico e tempi di cura brevi siccome la reazione di reticolazione non va a completamento. È possibile osservare che il tempo totale di reazione relativo al formulato EPA3 è maggiore di quello relativo ad EPA1 e EPA2. Questo dipende dal fatto che a 160°C la temperatura non è sufficientemente elevata per attivare la completa reticolazione dei formulati EPA1 e EPA2, che di conseguenza necessitano di tempi di cura minori.

A 180°C, il campione EPA1 mostra nuovamente un basso calore di reazione e un basso valore finale di T_g , mentre, entrambi i formulati EPA2 ed EPA3 mostrano

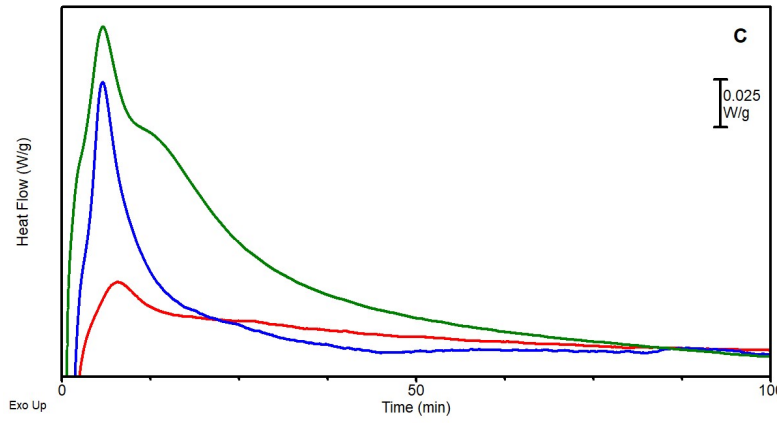
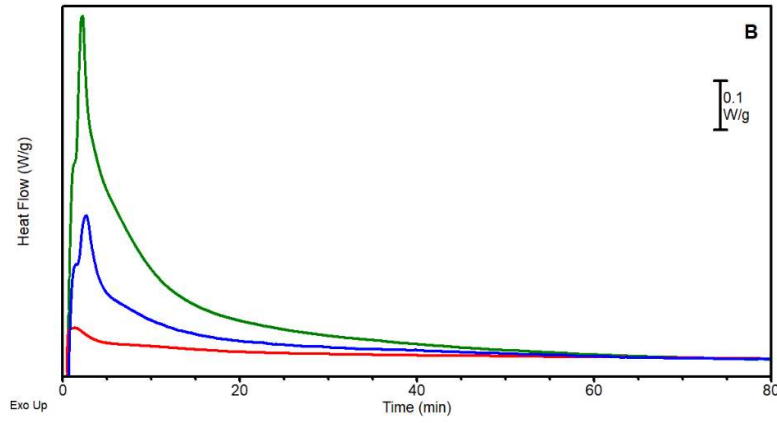
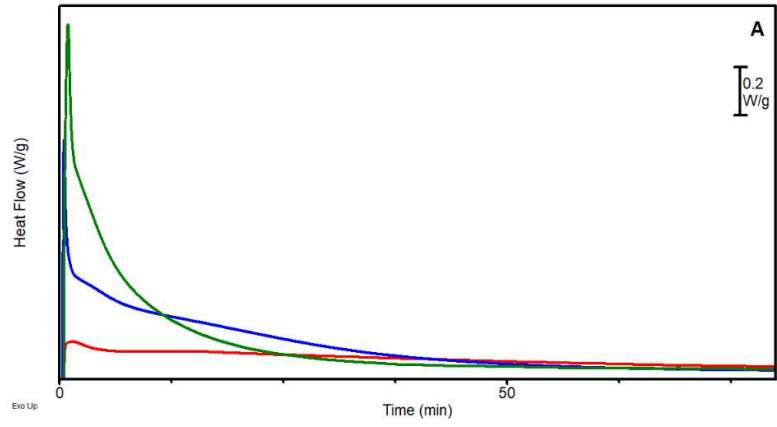
entalpie di reazione e T_g maggiori, indice di un processo di cura molto più completo. Anche a 180°C si osserva che il campione EPA2 necessita più tempo del campione EPA1 per terminare il processo di cura, in quanto quest'ultimo non reticola completamente e di conseguenza richiede un tempo di reticolazione minore. Finalmente, a 200°C, tutte le formulazioni mostrano valori elevati sia di entalpia di reazione che di T_g , confermando la completa reticolazione del materiale.

Tabella 15: Valori ricavati dalle analisi DSC isoterme per i campioni di EPA1, EPA2 ed EPA3 a 160,180 e 200°C

<i>Campione</i>	<i>T iso (°C)</i>	<i>Tempo di picco (min)</i>	<i>Tempo tot (min)</i>	<i>ΔH (J/g)</i>	<i>T_g(°C)</i>
EPA1	160	7,82	168	81,53	/
EPA2	160	5,81	106	90,62	/
EPA3	160	5,77	181	320,8	110
EPA1	180	1,37	143	106	52
EPA2	180	1,74	186	373	168
EPA3	180	2,27	129	391	187
EPA1	200	1,45	165	313	102
EPA2	200	0,53	133	514	153
EPA3	200	0,96	133	563	164

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

Le T_g delle formulazioni EPA2 ed EPA3 curate a 200°C sono maggiori di quelle ottenute a 180°C. Questo porta a ritenere che a 200°C con queste notevoli quantità di indurente possano aver luogo reazioni secondarie o consecutive che modificano la struttura chimica della resina. Una di queste reazioni secondarie è l'apertura dell'anello aromatico dell'Adenina presente e non reagita che incrementa la mobilità macromolecolare in catena principale e di conseguenza abbassa la T_g del sistema finale. Questo fenomeno, infatti, non è osservabile nella formulazione di EPA1 che avendo un quantitativo inferiore di Adenina non presenta al termine della reticolazione quantità libere di Adenina non reagita. In generale, i sistemi (EPA) presentano quindi entalpie di reazione e T_g maggiori rispetto a quelli ottenuti con la resina Elan-tron® EC 157 e similari ai sistemi che utilizzano il solo DGEBA come precursore epossidico.



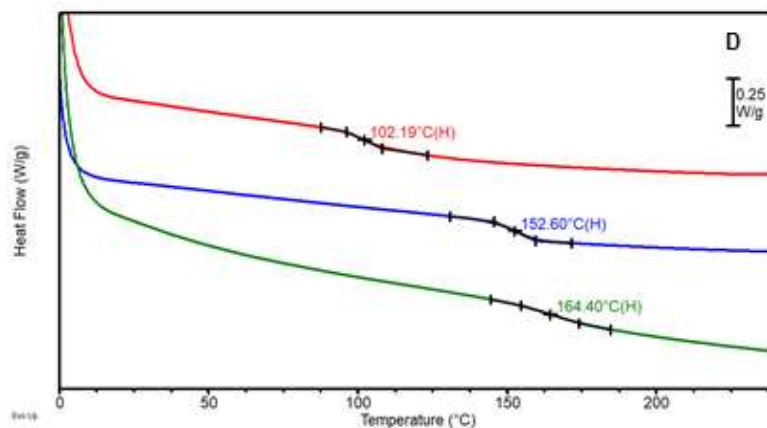


Figura 36: Termogrammi DSC degli step isotermi di tutte le formulazioni a 200°C (A), 180°C (B) 160°C (C) e delle rampe di riscaldamento a 20°C/min dei campioni trattati a 200°C (D) dei campioni EPA1(---), EPA2 (---) ed EPA3 (---).

3.2.3 Produzione di materiali compositi e analisi DMA del sistema Epikote 828-Adenina

Anche in questo caso, la formulazione più promettente (EPA2) è stata utilizzata per produrre *short fiber reinforced polymers* (SFRPs), in pressa a caldo. Il processo utilizzato per la produzione di materiali compositi è lo stesso utilizzato per i campioni di resina ELA2 (vedi paragrafo 3.1.3). La scelta è ricaduta su EPA2 perché il formulato EPA1 ha mostrato basse proprietà termiche mentre il formulato EPA3 ha presentato alcune problematiche nel processo di miscelazione della gran quantità di indurente nel precursore epossidico.

Il rapporto reale di fibra/resina è stato determinato sul pannello finale prodotto e risulta essere circa il 42% wt per le fibre di carbonio e compreso tra il 28% ed il 36% per le fibre naturali (Tabella 16).

I compositi in fibra di carbonio prodotti possiedono densità simili, che variano da 1.34 a 1.36 g/cm³. I valori ottenuti sono inferiori rispetto ai compositi di ELA2 e alla densità stimata per un CFRP a base epossidica quasi isotropo (1.55 g/cm³) [10] e, probabilmente, ciò è dovuto a possibili difetti o non omogeneità ottenuti nel processo di produzione.

Le densità dei campioni a base di lino e juta, 1.13 e 1.01 g/cm³, rispettivamente, sono invece simili a quelle ottenute precedentemente con l'altra resina.

Tabella 16: Composizione e densità dei materiali compositi prodotti con il sistema di resina EPA2.

<i>Campione</i>	<i>Contenuto di fibra (w%)</i>	<i>Contenuto di resina (w%)</i>	<i>Densità (g/cm³)</i>
EPA2-CV	58	42	1,34
EPA2-CR	58	42	1,36
EPA2-F	72	28	1,13
EPA2-J	64	36	1,01

I risultati ottenuti suggeriscono la possibilità di ottenere, anche tramite un processo manuale su scala di laboratorio, materiali compositi con elevato quantitativo di rinforzo fibroso ed una buona interazione tra la matrice e le fibre.

I risultati ottenuti per tutti i compositi in DMA sono riportati in Figura 37 ed in Tabella 17.

Tabella 17: Risultati delle analisi DMA dei compositi ottenuti con il sistema EPA2 con i vari tipi di fibra.

<i>Campione</i>	<i>E' (MPa)</i>	<i>E' onset (°C)</i>	<i>Picco di tan δ (°C)</i>
EPA2-CV	22934±1800	166	188
EPA2-CR	23343±3100	136	177
EPA2-F	10893±2500	119	142
EPA2-J	5631±700	135	152

I compositi ottenuti con fibre di carbonio vergini e di riciclo presentano un modulo conservativo simile. Questo comportamento suggerisce che quest'ultime possano essere promettenti per un loro utilizzo industriale anche senza sizing. I materiali rinforzati con le fibre naturali mostrano un modulo E' (Figura 37 A) incoraggiante ma, come aspettato, minore rispetto a quelli ottenuti per i compositi in fibra di carbonio.

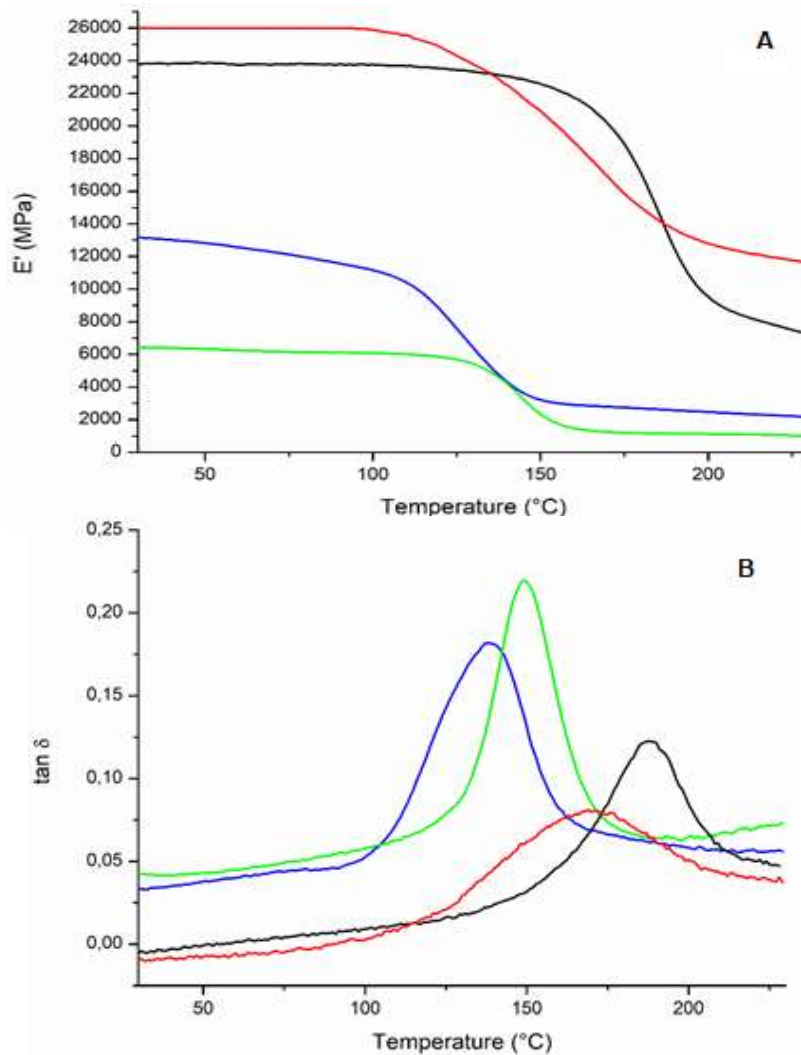


Figura 37: Risultati DMA relativi al modulo E' (A) e $\tan \delta$ (B) per i campioni EPA2-CV (---), EPA2-CR (---), EPA2-F (---) ed EPA2-J (---)

Anche per la formulazione EPA2, le fibre di lino portano a un modulo doppio rispetto a quello ottenibile con la Juta. Analizzando i valori di temperatura di onset relativi alla caduta del modulo E' (E' onset) dei compositi, le fibre di carbonio vergini mostrano valori più alti rispetto alle fibre riciclate mentre, tra quelle naturali, i valori di onset più elevati si ottengono con le fibre di lino. I valori più elevati di temperatura di onset relativi alla caduta di E' sono stati ottenuti con i prodotti a base di fibre di carbonio, probabilmente per la loro capacità di condurre parzialmente il calore alla resina durante il processo di cura rispetto alle fibre naturali. Le relative curve di $\tan \delta$ sono riportate in funzione della temperatura in Figura 37 B. Tutti i compositi mostrano, dopo il processo di cura, un rilassamento (α) corrispondente alla T_g , la cui posizione dipende dal tipo di sistema fibra-resina.

Anche in questo caso, i migliori risultati si ottengono con le fibre di carbonio e tutti i prodotti mostrano picchi di $\tan \delta$ a temperature superiori a 140°C.

In generale, i risultati ottenuti confermano una buona adesione ed interazione tra tutti i tipi di fibre ed il sistema EPA2 e quindi dimostrano la possibilità di produrre materiali compositi con alti valori di T_g ed elevate proprietà meccaniche.

Comparando i compositi ottenuti con EPA2 ed ELA2, si possono evidenziare due andamenti: i prodotti con ELA2 mostrano modulo E' maggiore mentre i campioni con EPA2 presentano i valori di temperatura di onset relativi alla caduta del modulo E' e picchi di $\tan \delta$ più elevati. Questi dati sono probabilmente dovuti ai diversi tipi di resina utilizzati. Presumibilmente, con la formulazione ELA2 si ottiene una migliore interazione fibra-matrice che porta a proprietà meccaniche più elevate mentre, la presenza in percentuale molare di più gruppi aromatici nel sistema EPA2 porta ad ottenere proprietà e stabilità termica maggiori.

I principali risultati dell'analisi TGA dei campioni di composito prodotti utilizzando la resina EPA2 sono riportati in Figura 38 ed in Tabella 18.

Tabella 18: Valori ricavati dalle analisi TGA dei materiali compositi con i diversi tipi di fibre ed il formulato EPA2

<i>Campione</i>	<i>T onset (°C)</i>	<i>I perdita di peso (wt/wt%)</i>	<i>II perdita di peso(600°C) (wt/wt%)</i>	<i>Residuo %</i>
EPA2-CV	374	15,57	14,03	70,4
EPA2-CR	374	19,12	18,65	62,23
EPA2-F	324	80,36	19,64	0
EPA2-J	321	79,28	20,72	0

Per quanto riguarda i compositi con fibra di carbonio, si può osservare una perdita principale centrata a 374°C corrispondente alla degradazione della resina e un'ulteriore perdita durante l'isoterma a 600°C in ambiente ossidante. Le fibre di carbonio riciclate mostrano, come precedentemente discusso, una parziale degradazione in ambiente ossidativo maggiore rispetto a quella riscontrata per le fibre vergini. Questo è probabilmente dovuto ai precedenti trattamenti di recupero delle stesse (vedi Capitolo 1.4.3).

Per quanto riguarda i compositi rinforzati con fibre naturali, si osserva una perdita principale (corrispondente circa all'80% del peso totale del campione) nel range di temperatura compresa tra i 280 ed i 420°C, corrispondente alla degradazione delle fibre che avviene prima di quella della resina. Durante lo step isoterma in aria, si osserva la completa combustione del residuo carbonioso.

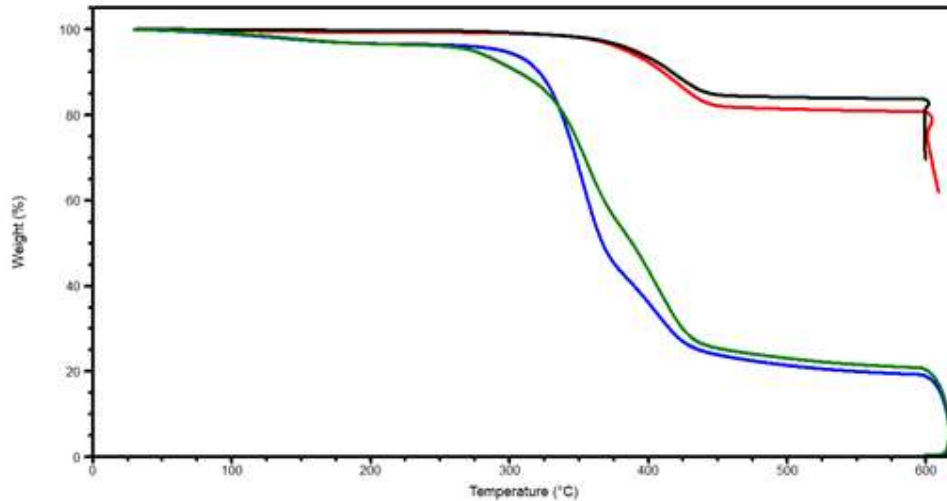


Figura 38: Termogrammi TGA dei campioni EPA2-CV (---), EPA2-CR (---), EPA2-F (---) ed EPA2-J (---).

In conclusione, in base alle analisi condotte, è possibile affermare che i materiali compositi prodotti possiedono ottime proprietà meccaniche e una buona resistenza ad alta temperatura, in quanto risultano stabili fino a circa 300°C.

3.3 Confronto dei formulati ELA2 ed EPA2 con sistemi commerciali

Infine, per confermare la possibilità di utilizzare l'Adenina come agente reticolante per la produzione industriale di compositi, sono state svolte analisi DSC per confrontare il comportamento dei sistemi ELA2 ed EPA2 scelti per questo studio, rispetto ai formulati di resina Elan-tron® EC 157 ed Epikote 828 reticolati con i relativi indurenti commerciali, W61 e DYHARD MCA10, rispettivamente. I rapporti resina/indurente delle formulazioni commerciali sono stati mantenuti costanti a quelli riportate nelle rispettive schede tecniche; in particolare il sistema Elan-tron® EC 157-W61 (ELW61) contiene il 16% wt di indurente, mentre il sistema Epikote 828-DYHARD MCA10 (EPMCA10) ne contiene il 4.5% wt.

Per un confronto diretto con le analisi già svolte, le analisi DSC dinamiche sono state svolte con una prima rampa di riscaldamento di 1°C/min da -50 a 280°C in modo da avere la completa reticolazione del sistema, seguita da una rampa di riscaldamento di 20°C/min da 0 a 260°C per poter valutare la T_g del prodotto curato. I risultati ottenuti per il sistema di resina Elan-tron® EC 157 confrontati con il sistema ELA2 sono riportati in Figura 39 ed in Tabella 19.

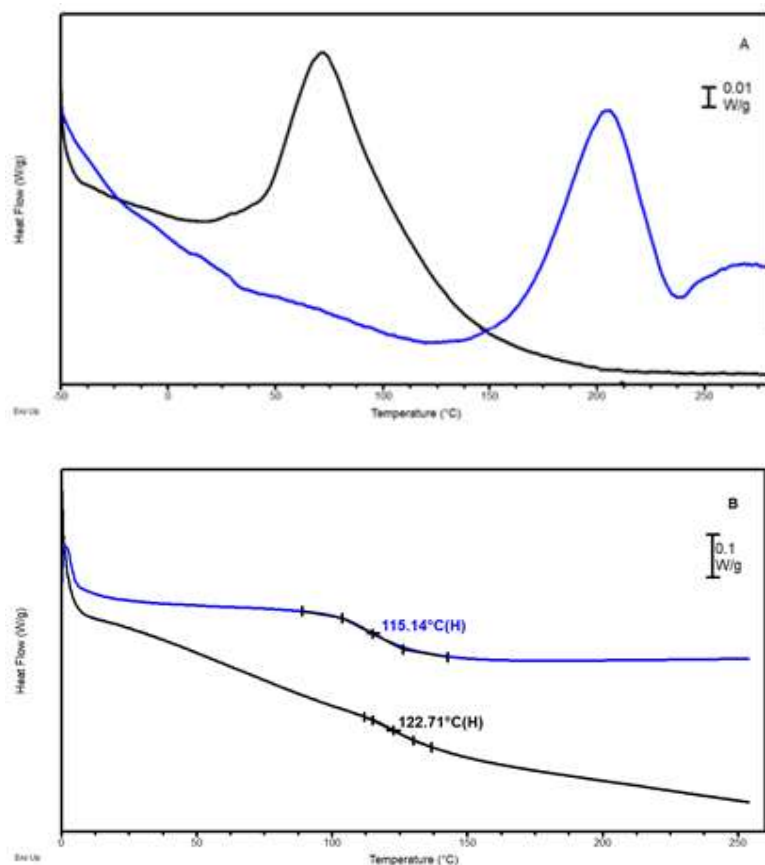


Figura 39: Termogrammi DSC delle rampe di riscaldamento a 1°C/min (A) e delle rampe di riscaldamento a 20°C/min (B) dei campioni ELW61(---) ed ELA2 (---)

La resina commerciale presenta T_g di 122°C, poco maggiore di quella di ELA2 e soprattutto reticola a temperature nettamente inferiori, di 130°C, rispetto a quella con Adenina. Questo comportamento è probabilmente dovuto alla presenza, all'interno del formulato di indurente commerciale, di acceleranti che abbassano l'energia di attivazione della reazione di reticolazione che, per questo motivo, avviene a temperature più basse. Inoltre, non è da trascurare il fatto che il sistema ELW61 contiene ben il 16% wt di indurente, mentre ELA2 solo il 4,5 % di Adenina. Questo permette una maggiore facilità di apertura degli anelli epossidici e un incremento del calore di reazione, che infatti risulta di 93 J/g maggiore.

Tabella 19: Valori ricavati dalle analisi DSC dinamiche per i campioni ELA2 ed ELW61

Campione	ΔH (J/g)	$T_{v\ max}$ (°C)	T_g (°C)
ELW61	339	73	123
ELA2	246	203	116

I risultati ottenuti con la resina Epikote 828 sono riportati in Figura 40 ed in Tabella 20.

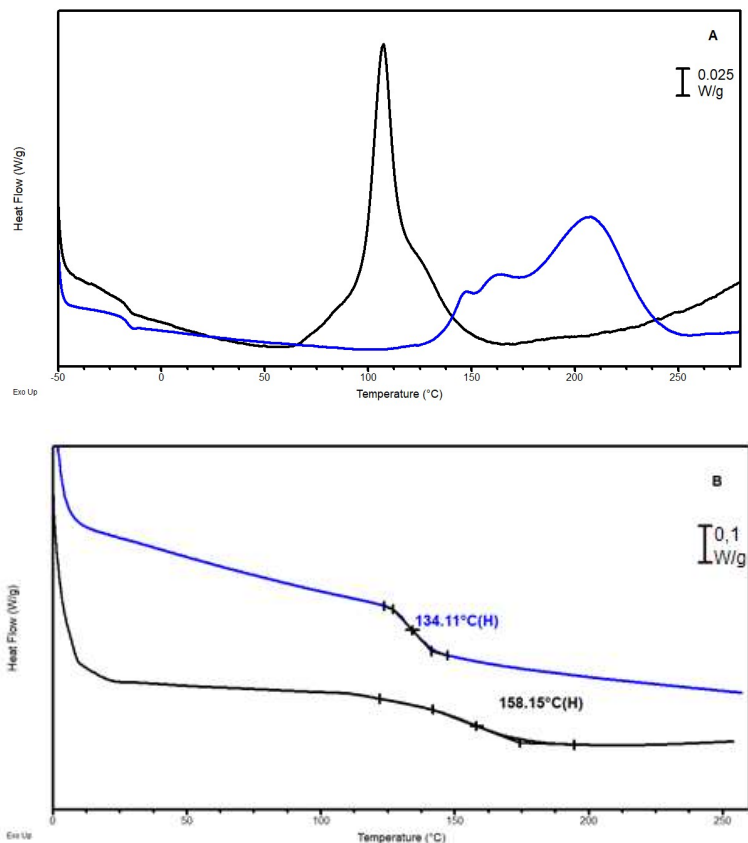


Figura 40: Termogrammi DSC delle rampe di riscaldamento a 1°C/min (A) e delle rampe di riscaldamento a 20°C/min (B) dei campioni EPMCA10(---) ed EPA2 (---)

Anche in questo caso, è possibile osservare come le miscele di resine ed indurenti commerciali portano all'ottenimento di proprietà termiche migliori rispetto a quelle ottenute mediante l'utilizzo dell'Adenina (incremento di 20°C di T_g). I valori di calore di reazione sono comparabili con quelli ottenuti per il sistema bio-based mentre quelli che più si discostano sono quelli della temperatura alla quale si ha la massima velocità di reazione (differenza di circa 100°C). Quest'ultimo comportamento è probabilmente dovuto alla presenza di acceleranti che abbassano l'energia di attivazione della reazione di reticolazione che, per questo motivo, avviene a temperature più basse come nel caso del formulato commerciale precedente.

Tabella 20: Valori ricavati dalle analisi DSC dinamiche per i campioni ELA2 ed ELW61

Campione	ΔH (J/g)	$T_{v\ max}$ (°C)	T_g (°C)
EPMCA10	371	107	158
EPA2	376	204	134

4. Conclusioni

I due sistemi di resine epossidiche commerciali, una da infusione e una da impregnazione, sono state reticolate con successo mediante l'utilizzo dell'Adenina come agente reticolante bio-based.

Entrambe le resine, Elan-tron® EC 157 ed Epikote 828, hanno confermato la possibilità di utilizzare l'Adenina come agente di cura per produrre sistemi reticolati di resina epossidica con elevate proprietà termiche.

Sono state eseguite analisi TGA sulle formulazioni ottenute, chiamate ELA (Elan-tron® EC 157 – Adenina) ed EPA (Epikote 828 - Adenina), per constatarne la stabilità termica per il ciclo di cura successivo. A seguito, sono state svolte analisi DSC sia in modalità dinamica che isoterma. Le analisi DSC dinamiche sono state fondamentali per valutare il calore totale di reazione e come diverse quantità di indurente influenzano la cinetica di reazione mentre, dalle analisi DSC in modalità isoterma è stato possibile ottenere informazioni sulla velocità di reticolazione della resina, il tempo necessario per l'ottenimento della reticolazione completa a diverse condizioni di temperatura e determinare la T_g ottenibile dopo il processo cura. I sistemi a base di ELA mostrano interessanti valori di calore di reazione (250J/g) e di T_g , che vanno da 108 a 116°C, suggerendo la possibilità di utilizzare l'Adenina come un innovativo agente di cura per il formulato commerciale di resina epossidica Elan-tron® EC 157. Anche per la resina Epikote 828, è stata confermata la possibilità di utilizzare l'Adenina come agente reticolante considerando l'elevato calore di reazione e la T_g finale ottenuta con i formulati testati, superiore a 130°C.

In generale, i nuovi sistemi risultato molto promettenti siccome l'Adenina è una molecola biocompatibile, non tossica ed ecosostenibile; inoltre, anche solo aggiungendo il 2,3% in peso di indurente, si sono ottenuti risultati soddisfacenti.

E' stata successivamente valutata la possibilità di abbinare i sistemi di resina commerciale, reticolati con l'Adenina, con diversi tipi di rinforzi fibrosi. In particolare, sono state utilizzate fibre di carbonio (vergini e riciclate, come scelta maggiormente ecosostenibile), fibre di lino e di juta (come fibre naturali da fonti rinnovabili) per ottenere materiali compositi sostenibili mediante stampaggio a compressione.

Per determinare le proprietà termo-meccaniche dei compositi, i campioni prodotti con i sistemi ELA2 ed EPA2 con le fibre di carbonio vergini, riciclate, di lino e di juta, sono state testate attraverso analisi DMA. Tutti i compositi sono stati ottenuti con un elevato quantitativo di fibra, buona stabilità termica e T_g superiore a 100°C per la resina da infusione e 140°C per quella da impregnazione.

In particolare, per quanto riguarda il modulo E' , i risultati migliori sono stati ottenuti con i compositi a base di ELA2 e fibre di carbonio, i quali mostrano valori superiori del 30% rispetto alle formulazioni con EPA2. Invece, la temperatura relativa al crollo del modulo conservativo E' e la temperatura corrispondente al picco di $\tan \delta$, risultano migliori con il sistema EPA2. Questo è probabilmente dovuto alla differente struttura chimica delle resine e alle interazioni fibra-matrice ottenute nei diversi compositi.

È stato quindi dimostrato il promettente uso dell'Adenina come agente reticolante per materiali compositi a matrice termoindurente e in generale per le resine epossidiche in diversi campi applicativi (compositi, adesivi, vernici, ecc). Potrebbe risultare interessante, per studi futuri, la ricerca di un agente accelerante bio-based per ottimizzare il processo di cura con l'Adenina e spostare quindi la produzione di tali materiali termoindurenti verso un approccio sempre più ecosostenibile e con meno problematiche di tossicità legate agli agenti di cura amminici commerciali. Inoltre, i risultati ottenuti con le fibre di carbonio di riciclo e con le fibre naturali avvalorano questi rinforzi come efficaci alternative alle fibre sintetiche per materiali ad alte prestazioni e per applicazioni ad elevata temperatura.

5. Parte Sperimentale

Materiali

La resina Elan-tron® EC 157, con un peso molecolare di 700 g/mol, e l'indurente commerciale Elan-tron® W61 sono stati gentilmente forniti da ELANTAS Europe S.r.l.. La resina Epikote 828 (Hexion), con un peso molecolare medio di 377 g/mol, e l'indurente commerciale AlzChem DYHARD MCA10 sono stati gentilmente forniti da Reglass S.r.l.. Entrambe le resine sono state utilizzate senza ulteriori purificazioni.

L'Adenina (pura al 99%) è stata acquisita da Alfa Aesar ed usata nello stesso stato in cui è stata ricevuta.

Le fibre di carbonio vergini sono state tagliate manualmente ad una lunghezza di 25 mm, e sono state ottenute da un tessuto unidirezionale UC 301 Toray T700S 12k. Queste fibre sono state etichettate come "CV". Le fibre di carbonio riciclate (etichettate come "CR") (25 mm) sono state ottenute mediante in scala di laboratorio mediante pirolisi di fibre di carbonio Toray T700S 12k, con un post trattamento a 500°C per 60 minuti in atmosfera ossidante. Sia le fibre vergini che quelle riciclate sono state usate senza ulteriori trattamenti.

Le fibre di lino e juta sono state gentilmente fornite dall'Università di Assen (Netherlands) e sono state tagliate ad una lunghezza di 25 mm e sono state utilizzate senza ulteriori trattamenti.

Preparazione dei formulati

Sistema Elan-tron® EC 157 - Adenina: quantità differenti di Adenina (2.32 e 4.54 %w) sono state aggiunte alla resina Elan-tron® EC 157 in un pallone. Le formulazioni ottenute sono state agitate meccanicamente alla velocità di 300 rpm a 75°C fino alla completa omogeneizzazione dell'indurente con la resina. Quando la soluzione si presentava completamente omogenea, il pallone veniva raffreddato per la preparazione dei campioni DSC e TGA. Sono state prodotte ed etichettate diverse miscele in accordo con la lista riportata in Tabella 21.

Tabella 21: Composizione delle diverse formulazioni termoindurenti di Elan-tron® EC 157 ed Adenina analizzate.

<i>Campione</i>	<i>Elan-tron (w%)</i>	<i>Adenina (w%)</i>	<i>Elan-tron (mol)</i>	<i>Adenina (mol)</i>	<i>Rapporto Molare</i>
ELA1	97,68	2,3	0,0143	0,0018	8,11
ELA2	95,46	4,5	0,0143	0,0035	4,05

Sistema Epikote 828 - Adenina: diverse quantità di Adenina (2.3-4.5-7.5 %w) sono state aggiunte alla resina Epikote 828.

Le formulazioni ottenute sono state agitate meccanicamente con una velocità di 300 rpm alla temperatura di 85°C fino alla completa omogenizzazione dell'indurente con la resina. Quando la soluzione si presentava completamente omogenea, il pallone veniva raffreddato per la preparazione dei campioni DSC e TGA. Sono state prodotte ed etichettate diverse miscele in accordo con la lista riportata in Tabella 22.

Tabella 22: Composizione delle diverse formulazioni termoindurenti di Epikote 828 ed Adenina analizzate.

<i>Campione</i>	<i>Epikote 828 (w%)</i>	<i>Adenina (w%)</i>	<i>Epikote 828 (mol)</i>	<i>Adenina (mol)</i>	<i>Rapporto Molare</i>
EPA1	97,7	2,3	0,0265	0,0017	15,25
EPA2	95,5	4,5	0,0265	0,0035	7,61
EPA3	92,5	7,5	0,0265	0,0060	4,42

Sistemi commerciali:

La resina Epikote 828 è stata miscelata con il 4,5% wt di indurente amminico DYHARD MCA10, mentre la resina Elan-tron® EC 157 con un rapporto 100:16 con l'indurente amminico Elan-tron® W61. Entrambi i sistemi sono stati miscelati a temperatura ambiente mediante agitatore meccanico per un'ora.

Produzione di materiali compositi in fibra di carbonio con ELA2 ed EPA2:

I sistemi di resina epossidica ELA2 ed EPA2 sono stati preparati in considerevole quantità (50g) aggiungendo e mescolando un quantitativo selezionato di Adenina alle resine Elan-tron® EC 157 ed Epikote 828 rispettivamente.

Successivamente, sono stati aggiunti 15g di fibre di carbonio vergini (V) e riciclate (R) ed accuratamente mescolate a mano con il sistema mantenuto a 75°C per

ottenere la completa impregnazione delle fibre ed evitando l'aumento della viscosità della resina durante la fase di miscelazione.

In Tabella 23 sono riportati i rapporti in peso di fibra-resina per i compositi rinforzati con fibre di carbonio.

Tabella 23: Rapporti fibra/resina usati per la produzione dei compositi.

<i>Campione</i>	<i>Contenuto di fibra (w%)</i>	<i>Contenuto di resina (w%)</i>
<i>ELA2-CV</i>	55	45
<i>ELA2-CR</i>	55	45
<i>EPA2-CV</i>	62	38
<i>EPA2-CR</i>	62	38

Ogni miscela di resina/fibre di carbonio con orientamento random (33g per i prodotti ELA2 e 40g per quelli EPA2) sono stati trasferiti in uno stampo di acciaio (Figura 41) che presenta una cavità di 60 x 60 x 10 mm, la quale viene chiusa con un contro-stampo appositamente progettato per permettere alla resina in eccesso di uscire tramite attraverso i bordi.



Figura 41: Da sinistra a destra sono mostrati lo stampo, lo stampo contenente le fibre naturali impregnate ed infine con le fibre di carbonio impregnate

A questo punto, il sistema fibra-resina viene chiuso nello stampo, posizionato nella pressa a caldo e curato mediante il seguente ciclo di cura: lo stampo è inserito nella pressa i cui piatti sono preventivamente scaldati a 140°C e tenuto in condizioni isoterme per 45 minuti con una pressione applicata di 1 bar. Dopo lo step isoterma, la temperatura è aumentata a 180°C e si applicano 50 bar di pressione. Il campione è mantenuto in queste condizioni per 200 minuti. Infine, prima di aprire i piatti della pressa, lo stampo è raffreddato alla temperatura ambiente e, solo una volta raggiunte queste condizioni, la pressione viene diminuita e lo stampo rimosso. Il processo di cura è stato eseguito in una piastra riscaldante (modello DAN12T4CPT) prodotta da Monti Sistemi, con piastre riscaldabili (fino a 400°C) e dotate di sistema di raffreddamento ad acqua. Dopo il

raffreddamento a temperatura ambiente, si può rimuovere dallo stampo il pannello di composito prodotto che avrà dimensioni di 50 x 60 x 4 mm (Figura 42).



Figura 42: Da sinistra a destra sono mostrati i campioni di materiale composito ottenuti con le fibre di carbonio vergini, riciclate e quelle naturali

E' stato così possibile ottenere materiali compositi contenenti fibre di carbonio (vergini e riciclate) utilizzando resine da impregnazione e da infusione con l'Adenina. Ogni lastra di composito è successivamente tagliata per la preparazione dei campioni per la caratterizzazione termo-meccanica (Figura 43). Per ogni campione sono stati preparati tre provini su cui è calcolata la deviazione standard riportata in Tabella 11 e in Tabella 17.



Figura 43: Provini DMA per i campioni in fibra di carbonio ed in fibra naturale

Produzione di materiali compositi in fibra naturali con ELA2 ed EPA2:

I sistemi di resina epossidica ELA2 ed EPA2 sono stati preparati in grande quantità (40g) aggiungendo e mescolando un quantitativo selezionato di Adenina alle resine Elan-tron® EC 157 ed Epikote 828 rispettivamente.

Successivamente sono state addizionate fibre di lino (F) e di juta (J) (10g), accuratamente mescolate manualmente e premiscelate con il sistema

termoindurente mantenuto alla temperatura di 75°C per ottenere l'impregnazione uniforme delle fibre ed evitare l'aumento della viscosità della resina durante la fase di miscelazione.

In Tabella 24 sono riportati i rapporti in peso di fibra/resina per i compositi rinforzati con fibre naturali.

Tabella 24: Rapporti fibra/resina usati per la produzione dei compositi.

<i>Campione</i>	<i>Contenuto di fibra (w%)</i>	<i>Contenuto di resina (w%)</i>
<i>ELA2-F</i>	50	50
<i>ELA2-J</i>	50	50
<i>EPA2-F</i>	57	43
<i>EPA2-J</i>	57	43

Ogni miscela di resina/fibre di carbonio con orientamento random (20g per i prodotti ELA2 e 23g per quelli EPA2) sono stati trasferiti in uno stampo di acciaio che presenta una cavità di 60 x 60 x 10 mm, la quale viene chiusa con un contro-stampo appositamente progettato per permettere alla resina in eccesso di uscire tramite attraverso i bordi. A questo punto, il sistema fibra-resina viene chiuso nello stampo, posizionato nella pressa a caldo e curato mediante il seguente ciclo di cura: lo stampo è inserito nella pressa i cui piatti sono preventivamente scaldati a 160°C e tenuto in condizioni isoterme per 45 minuti con una pressione applicata di 1 bar. Dopo lo step isoterma, la temperatura è aumentata a 190°C e si applicano 50 bar di pressione. Il campione è mantenuto in queste condizioni per 200 minuti. Infine, prima di aprire i piatti della pressa, lo stampo è raffreddato alla temperatura ambiente e, solo una volta raggiunte queste condizioni, la pressione viene diminuita e lo stampo rimosso. Il processo di cura è stato eseguito in una piastra riscaldante (modello DAN12T4CPT) prodotta da Monti Sistemi, con piastre riscaldabili (fino a 400°C) e dotate di sistema di raffreddamento ad acqua. Dopo il raffreddamento a temperatura ambiente, si può rimuovere dallo stampo il pannello di composito prodotto che avrà dimensioni di 60 x 60 x 4 mm. Ai prodotti ottenuti si applica un ciclo di post-cura a 180°C per 120 minuti per completare il processo di reticolazione della resina. E' stato così possibile ottenere materiali compositi contenenti fibre di lino e juta utilizzando resine da impregnazione e da infusione con l'Adenina. Ogni lastra di composito è successivamente tagliata per la preparazione dei campioni per la caratterizzazione termo-meccanica.

Caratterizzazione

- Le analisi termogravimetriche sono eseguite con lo strumento TA instruments SDT Q600 in atmosfera inerte di azoto (portata:100 ml/min) scaldando da temperatura ambiente a 600°C a 10°C/min, seguito da uno step isoterma per 20 minuti in atmosfera ossidante (aria).
- Il comportamento termico della miscela è stato valutato mediante Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC, Q2000 TA instruments) in modalità dinamica ed isoterma. Le analisi DSC dinamiche sono state eseguite, in flusso di azoto, scaldando i campioni da -50 a 280°C con una rampa a 1°C/min. Dopo il primo riscaldamento, i campioni sono stati raffreddati a 0°C e nuovamente riscaldati a 20°C/min da 0 a 260°C per la stima della T_g . Le analisi DSC isoterme sono state eseguite a 160, 180 e 200°C inserendo il campione nella fornace già alla temperatura di analisi. Dopo lo step isoterma, i campioni sono stati raffreddati a 0°C e nuovamente riscaldati a 20°C/min da 0 a 260°C per la stima della T_g .
- Le analisi Dinamico Meccaniche (DMA) sono state effettuate con lo strumento NIETZCH 242 E Artemis in modalità Three Point Bending con porta campione da 20mm, in controllo misto. Durante le analisi sono state utilizzate le seguenti condizioni:
 - Rampa di riscaldamento a 3°C/min da temperatura ambiente a 250°C
 - Frequenza 1 Hz
 - Ampiezza massima $\pm 10 \mu\text{m}$
 - Forza dinamica massima 10 N
 - Fattore proporzionale 1.1
 - Precarico 0.5 N

6. Bibliografia

- [1] I. D. a. O. Ishai, *Engineering Mechanics of Composite Materials*, 2nd ed., Oxford University Press, 2006.
- [2] L. C. Dorworth, G. L. Gardiner e G. M. Mellema, *Essentials of Advanced Composite Fabrication & Repair*, Newcastle WA: 1st ed. Aviation Supplies & Academics, 2009.
- [3] A. Llorca e J. Mortensen, «Metal Matrix Composites,» *Annual Review of Materials Reserch*, vol. 40, pp. 243-270, 2010.
- [4] D. Huda, M. El Baradie e M. Hashmi, «Metal-matrix composites: Manufacturing aspects.,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 37, n. 6, pp. 513-528, 1993.
- [5] k. K. Plucknett, «Ageing of Glass-Ceramic Matrix Composites.,» *Ageing of Composites*, pp. 34-70, 2008.
- [6] F. Christin, *CMC Materials for Space and Aeronautical Applications.*, Barcelona: Wiley, 2008..
- [7] T. Abraham, «“The U.S. Ceramic-Matrix Composites Market in the 1990s”,» *JOM*, vol. 44, n. 6, pp. 44-45, 1992.
- [8] P. Morgan, *Carbon Fibers and their Composites*, Boca Raton: Taylor and Francis, 2005..
- [9] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins.*, London: Springer-Science + Business Media, 1993.
- [10] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design*, Boca Raton: 3rd ed. CRC Press, 2007.
- [11] Williams e J. Pascault, *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*, 1st ed. Wiley.
- [12] A. Ibrahim, «Production of Bisphenol A (BPA) By Green Technology,» *Engineering Technology*, vol. 1, n. 3, pp. 1-16, 2018.
- [13] D. Caretti, J. Ertl e S. Oradei, «Sostituzione dell'epicloridrina con derivati del glicerolo nellapreparazione di prepolimeri per resine epossidiche bio-based,» Bologna, 2012-2013.

- [14] «Ministero della Salute, “Acque potabili- Parametri; Epicloridrina,” pp. 1–3, 2016.».
- [15] A. P. Fomin, «“Biological effect of epichlorohydrin and its hygienic significance as an atmospheric contamination factor”,» *Gig. Sanit.*, vol. 31, p. 7–11, 1966.
- [16] D. Picciano, «“Cytogenic investigation of occupational exposure to epichlorohydrin”,» *Mutat. Res.*, vol. 66, p. 169–173, 1979..
- [17] A. Perocco, P. Rocchi, P. Ferreri e A. Capucci, «“Toxic, DNA-damaging and mutagenic activity of epichlorohydrin on human cells cultured in vitro.”»,» *Tumori*, vol. 69, p. 191–194, 1983.
- [18] B. A. Šrám, R. Tomatis, L. Clemmesen e J. Bridges, «“An evaluation of the genetic toxicity of epichlorohydrin. A report of an expert group of the International Commission for Protection against Environmental Mutagens and Carcinogens.”»,» *Mutat. Res.*, vol. 87, pp. 299-319, 1981.
- [19] N. P. Šrám, R. Zudova e Z. Kuleshov, «“Cytogenetic analysis of peripheral lymphocytes in workers occupationally exposed to epichlorohydrin.”»,» *Mutat. Res.*, vol. 70, p. 115–120, 1980.
- [20] P. J. Halley, M. Mackay e G. A. George, «“Determining the gel point of an epoxy resin by various rheological methods”,» *High Performance Polym*, vol. 6, n. 4, pp. 405-414, 1994.
- [21] K. M. Sanjay, “Composites Manufacturing Materials, Product, and Process Engineering”, Boca Raton: CRC Press, 2002.
- [22] I. Crivelli Visconti, G. Caprino e A. Langella, *Materiali compositi: tecnologie, progettazione, applicazioni*, Milan: Hoepli Print Replica, 2009.
- [23] W. R. Ashcroft, «“Curing agents for epoxy resins”,» *Three Bond Tech. News*, vol. 32, p. 1–10, 1990.
- [24] L. Shechter, J. Wynstra e R. P. Kurkijy, «“Glycidyl Ether Reactions with Amines”,» *Ind. Eng. Chem.*, vol. 48, n. 1, p. 94–97, Jan. 1956..
- [25] Y. LI, F. XIAO e C. P. WONG, «Novel, Environmentally Friendly Crosslinking System of an Epoxy Using an Amino Acid: Tryptophan-Cured Diglycidyl Ether of Bisphenol A Epoxy»,» *Wiley InterScience*, 2006.

- [26] P. S. Metkar, M. Scialdone e K. Moloy, «“Lysinol: a renewably resourced alternative to petrochemical polyamines and aminoalcohols”,» *Green. Chem.*, vol. 16, p. 4575–4586, 2014.
- [27] E. J. Scott, F. Peter e Sanders, «Biomass in the manufacture of industrial products-the use of proteins and amino acids.,» *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 75, p. 751–762, 2007.
- [28] V. Froidevaux, C. Negrell, S. Caillol, J. P. Pascault e B. Boutevin, «Biobased Amines: From Synthesis to Polymers; Present and Future,» *Chem. Rev.*, vol. 116, n. 22, p. 14181–14224, 2016.
- [29] R. A. Medici, P. Dominguez de Maria, L. G. Otten e S. a. J. J., «A high-throughput screening assay for amino acid decarboxylase activity,» *Adv. Synth. Catal.*, vol. 353, p. 2369–2376, 2011.
- [30] C. D. a. A. S. Matharu, « “Recent developments on biobased curing agents: A review of their preparation and use”,» *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, n. 10, pp. 2217-2236, 2014.
- [31] P. J. García, F. García e F. Serna, «Prog. Polym. Sci.,» vol. 35, p. 623–686, 2010..
- [32] J. Hu, Z. Wang, Z. Lu, C. Chen, M. Shi, Wang, Z. Erjin, K. Zeng e G. Yang, «“Bio-based adenine-containing high performance polyimide”,» *Polym. (United Kingdom)*, vol. 119, p. 59–65, 2017.
- [33] K. Ajinomoto, «“Preparation of Adenine by Fermentation (In Japanese)”,» vol. 9, p. 21, 1985.
- [34] H. Dong, X. Zu, P. Zheng e D. Zhang, «“A rapid enzymatic assay for high-throughput screening of adenosine-producing strains”,» *Microb. Biotechnol.*, vol. 8, n. 2, pp. 230-238, 2015.
- [35] C. Zhang, S. Du, Y. Liu, X. Xie, Q. Xu e N. Chen, «“Strategy for enhancing adenosine production under the guidance of transcriptional and metabolite pool analysis”,» *Biotechnol. Lett.*, vol. 37, n. 7, p. 1361–1369, 2015.
- [36] A. I. C. & A. Assocompositi, “*Materiali compositi*”, n. c, p. 1–9, 2018.
- [37] E. J. Barbero, Introduction to Composite Materials Design, Boca Raton: CRC Press, 2011.

- [38] E. Frank, L. M. Steudle, D. Ingildeev, J. M. Spörl e M. R. Buchmeiser, «Carbon fibers: Precursor systems, processing, structure, and properties,» *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, n. 21, p. 5262–5298, 2014.
- [39] Z. Dai, F. Shi, B. Zhang, M. Li e Z. Zhang, «Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion,» *Applied Surface Science*, vol. 257, n. 15, pp. 6980-6985, 2011.
- [40] J. Zhang, Different surface treatments of carbon fibers and their influence on the interfacial prop-erties of carbon fiber/epoxy composites Materials, Paris: Ecole Centrale , 2012.
- [41] F. Barnes, «Composites World: Recycled carbon fiber: Its time has come,» 29 6 2016. [Online].
- [42] E. Witten, M. Sauer e M. Kuhnel, «Composites Market Report 2017,» *AVK*, pp. 1-54, 2017.
- [43] S. Melendi Espina, C. Morris, T. A. Turner e J. Stephen Pickering, «Recycling of carbon fibre composites,» Penn State University, State College, United States, 2016.
- [44] D. Kalita e A. N. Netravali, «Thermoset Resin Based Fiber,» in *Fiber-Reinforced Composites*, Ithaca, NY, USA, Department of Fiber Science & Apparel Design, Cornell University, 2017, pp. 425-484.
- [45] J. De Prez, A. W. Van Vuure, J. Ivens, G. Aerts e I. Van de Voorde, «Enzymatic treatment of flax for use in composites,» *Elsevier*, vol. 20, p. E00294, 2018.
- [46] K. G. Satyanarayana, G. G. Arizaga e F. Wypych, «Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview,» *Progress in Polymer Science*, n. 34, p. 982–1021, 2009.
- [47] M. Alam e M. Morshed, *Comprehensive Materials Processings*, Colorado : Elsevier, 2014.
- [48] K. Kamal, *Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations.*, Berlin: Springer, 2009.
- [49] C. Chang, «Modeling and Evaluation of the Filling Process of Vacuum-Assisted Compression Resin Transfer Molding,» *J. Polym. Eng.*, vol. 3, n. 33, pp. 211-219, 2013.

- [50] A. Langella, R. Carbone e M. Durante, «Step Pultrusion,» *Applied Composite Material*, vol. 19, n. 6, pp. 901-912, 2013.
- [51] N. Popham, «Resin infusion for the manufacture of large composite structures,» *Sunseeker Poole Limited*, n. 8, pp. 227-268, 2019.
- [52] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin e J. P. Pascault, «Biobased thermosetting epoxy: Present and future,» *Chem. Rev.*, vol. 114, n. 2, p. 1082–1115, 2014.
- [53] I. Hamerton, «High performance polymers,» *Polymer International* , vol. 41, n. 2, pp. 101-102, 1996.
- [54] E. M. Petrie, *Epoxy Adhesive Formulations*, New York: McGraw-Hill, 2006.
- [55] G. Bogdal, D. Pielichowski, J. Penczek, P. Gorczyk e J. Kowalski, «Polimery,» n. 47, p. 842, 2002.
- [56] R. Muelhaupt, «Catalytic Polymerization and post polymerization catalysis Fifty years after the discovery of Ziegler's Catalysts,» *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, p. 159, 2013.
- [57] R. J. J. Pascault, J. Williams e V. Wiley, *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*, Lyon: Wiley, 2010.
- [58] «Testing for Worker Protection,» *ECETOC Tech. Rep. 59*, vol. 59, 1994.
- [59] S. Ma, T. Li, X. Liu e J. Zhu, «Research progress on bio-based thermosetting resins,» *Polymer International*, vol. 65, n. 2, pp. 164-173, 2015.
- [60] M. Parisi, «Studio delle proprietà di resine epossidiche reticolate con indurenti amminici da fonte rinnovabile,» 2018.
- [61] M. S. K., «Composites Manufacturing Materials, Product, and Process Engineering.,» *Boca Raton: CRC Press*, 2001.
- [62] P. Feraboli, E. Peitso, F. Deleo, T. Cleveland e P. B. Stickler, «Characterization of prepreg-based discontinuous carbon fiber/epoxy systems,» *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 28, n. 10, p. 1191–1214, 2009.
- [63] L. Giorgini, T. Benelli, L. Mazzocchetti, C. Leonardi, G. Zattini, G. Minak, E. Dolcini, M. Cavazzoni e I. Montanari, «Recovery of Carbon Fibers From Cured and Uncured Carbon Fiber Reinforced Composites Wastes and Their

- Use as Feedstock for a New Composite Production,» *Polym. Compos.*, vol. 36, p. 1084–1095, 2015.
- [64] S. Pinho e S. T. Pimenta, «The effect of recycling on the mechanical response of carbon fibres and their composites,» *Compos. Struct.*, vol. 94, n. 12, p. 3669–3684, 2012.
- [65] K. K. Chawla, *Composite Materials: Science and Engineering*, vol. 3rd ed. Springer, Birmingham (USA): Springer, 2012.
- [66] C. Capela, S. E. Oliveira e J. A. M. Ferreira, «Mechanical behavior of high dosage short carbon fiber reinforced epoxy composites,» *Fibers Polym.*, vol. 18, n. 6, p. 1200–1207, 2017.
- [67] K. L. Bahners e T. Mittal, *Textile Finishing: Recent Developments and Future Trends.*, Hoboken: Wiley, 2017.
- [68] G. C. a. A. L. I. Crivelli Visconti, *Materiali compositi: tecnologie, progettazione, applicazioni*, HOEPLI, 2009.
- [69] Y. Li, F. Xiao e C. Wong, «“Novel, environmentally friendly crosslinking system of an epoxy using an amino acid: tryptophan-cured diglycidyl ether of bisphenol A epoxy”,» *J. Polym. Sci.*, vol. 45, p. 181–190, 2007.
- [70] C. Matharu e A. S. Ding, «Recent developments on biobased curing agents: A review of their preparation and use,» *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, n. 10, p. 2217–2236, 2014.
- [71] L. F. Yang, K. D. Yao e W. Koh, «Kinetics Analysis of the Curing Reaction of Fast Cure Epoxy Prepregs,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 73, n. 8, p. 1501–1508, 1999.
- [72] G. C. L. Zhang, R. Li e P. Tong, «“Chem. J.”,» *Chemical Journal*, vol. 21, p. 1437–1439, 2005.