

Università degli Studi di Ferrara

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE

CICLO XXX

COORDINATORE Prof. CARLO ALBERTO BIGNOZZI

Miscela con matrici polimeriche termoplastiche e termoindurenti contenenti fibre naturali

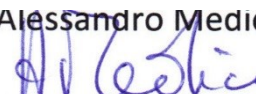
Settore Scientifico Disciplinare: CHIM/05

Dottoranda

Dottorando: JORGE BRAULIO AMAYA PINOS

Relatore

Prof. A Medici
Alessandro Medici



Corelatore Prof.M. Scoponi



aa. 2017-2018

1	INTRODUZIONE	22
1.1	Le fibre naturali	22
1.2	Polimeri termoplastici biodegradabili	22
1.2.1	Polimeri Biodegradabili.....	22
1.2.2	L'amido	38
1.2.3	Polimeri biodegradabili basati sull'acido lattico (LA)	46
1.2.4	Altri poliesteri biodegradabili.....	54
1.3	I materiali polimerici termoindurenti	60
1.4	Termoindurenti a base di resine epossidiche.....	61
1.4.1	Le resine epossidiche.....	63
1.4.2	Agenti di reticolazione.....	67
1.4.3	Diluenti reattivi.....	71
1.5	Biomolecole da risorse rinnovabili come precursori di resine termoindurenti	72
2.4.1	Monomeri e oligomeri epossidici.....	74
2.4.2	Agenti di reticolazione.....	76
2.4.3	Combinazioni di precursori di termoindurenti derivanti da fonti rinnovabili	77
1.5	Stato dell'arte	78
2	PARTE SPERIMENTALE	80
2.1	Materiali 80	
2.4.4	Fibre utilizzate	80
2.4.5	Resine termoindurenti usate	82
2.2	Analisi chimica prossimale della fibra di banana e lechuguin	83
2.3	Preparazione di fibra di banana e lechuguin.....	84
2.4	Miscele delle materiali polimerici biodegradabile	84
2.5	Análisi Granulometrica	85
2.6	Miscela delle fibre con la resina.....	87

2.7	Tecniche strumentali, metodi e condizioni sperimentali applicati alla caratterizzazione delle resine epossidiche	89
2.7.1	Cromatografia ad esclusione sterica (SEC).....	89
2.7.2	Metodi per la determinazione dei pesi molecolari con cromatografia ad esclusione sterica.....	107
2.7.3	Condizioni sperimentali per la caratterizzazione SEC-TD.....	108
2.7.4	Registrazione degli spettri via ¹ H-NMR.....	109
2.7.5	Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	109
2.7.6	Analisi termogravimetrica (TGA)	114
2.7.7	Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier	115
2.7.8	Microscopia elettronica a scansione SEM.....	117
2.7.9	Misura del Melt Flow Index (MFI)	119
2.7.10	Prova meccanica a trazione	122
2.7.11	Prova dinamico – meccanica DMTA (dynamic mechanic thermal analysis) 127	
2.7.12	Misure di durezza (SHORE).....	133
2.7.13	Nuove miscele polimeriche a base di biopolimeri da risorse rinnovabili	135
2.7.14	Condizioni operative di estrusione	142
3	RISULTATI E DISCUSSIONE	145
3.1	Analisi chimica prossimale di fibra di banana e lechuguin.....	145
3.1.1	Determinazione dell'umidità iniziale.....	145
3.1.2	Determinazione pH delle fibra di banano sulla fase acquosa dell'estratto	145
3.1.3	Determinazione delle ceneri insolubili in acido	146
3.1.4	Determinazione del contenuto totale di ceneri	146
3.1.1	Determinazione dell'analisi dell'umidità di una frazione con elevata granulometria	147
3.1.2	Analisi chimico-fisiche delle fibre naturali	147

3.2	Analisi granulometrica di fibra di banana, lechuguin e riso.....	154
3.3	Caratterizzazione delle resine epossidiche	163
3.3.1	Resina epossidica epikote 828lvel	163
3.3.2	Resina epossidica epikote 834	169
3.3.3	Resina epossidica epikote 862	175
3.3.4	Diluente reattivo Heloxy Modifier TP.....	181
3.3.5	Calcolo del EEW delle resine epossidiche.....	182
3.4	Sintesi del poliestere come agente di reticolazione	185
3.5	Caratterizzazione del poliestere come agente di reticolazione.....	186
3.6	Caratterizzazione della poliammine come agenti di reticolazione	189
3.7	Cinetiche di reticolazione	191
3.8	Cinetiche di reticolazione de Miscela LV Epikote 828 lvel e Heloxy modifier TP (riferimento).....	196
3.9	Caratterizzazione e analisi dei biopolimeri componenti puri delle miscele	197
3.9.1	Analisi TGA di PLA, PSA e PBSA di grado commerciale.....	197
3.9.2	Analisi con Calorimetro Differenziale a Scansione (DSC).....	201
3.9.3	Analisi dell' indice di fluidità (MFI)	204
3.10	Caratterizzazione e analisi delle miscele composte dai biopolimeri	205
3.10.1	Caratteristiche delle bioplastiche commerciali selezionate per le miscele.....	205
3.10.2	Condizioni di estrusione delle miscele	206
3.10.3	Analisi TGA delle miscele	207
3.10.4	Analisi DSC delle miscele PLA/PBSA	209
3.10.5	Analisi indice di fluidità (MFI)	216
3.10.6	Prove di durezza	216
3.10.7	Analisi DMTA.....	217
3.11	Caratterizzazione fisico-chimiche della fibra di banana, lechuguin e riso	218
3.11.1	Caratterizzazione della fibra di banana e lechuguin.....	218

3.11.2	Caratterizzazione della fibra di riso.....	225
3.12	Analisi Microscopio Elettronico a Scansione EDS e SEM delle fibra di banano e delle lechuguin.....	228
3.12.1	Analisi SEM della Fibre di Banana.....	228
3.12.2	Analisi SEM delle Fibre di Lechuguin.....	229
3.12.3	Analisi EDS e SEM delle Fibre di Riso.....	229
3.13	Analisi DSC delle fibra di banana e lechuguin in dosaggio con resina epossidica 233	
3.13.1	Analisi DSC della fibra di banana dosaggio con resina epossidica 828lvel a diverse granulometrie.....	233
3.13.2	Analisi DSC della fibra di Lechuguin dosaggio con resina epossidica 828lvel a diverse granulometrie.....	239
3.13.3	Analisi DSC della fibra di banana con diversi contenuti di resina epossidica 828 LV (EEW 155).....	244
3.13.4	Analisi DSC della fibra di Lechuguin dosaggio con resina epossidica 828 LV (EEW 155) a diverse percentuale.....	246
3.14	Analisi meccanica e fisica delle miscele con additivi lolla e pula.....	248
3.14.1	Formulazione delle miscele PLA con lolla e Pula.....	248
3.14.2	Prove a trazione.....	248
3.14.3	Prove di Durezza.....	249
3.15	Analisi Dinamico Meccanica DMTA della fibra con un contenuto variabile di fibre nella resine 828 LV (EEW 155).....	249
4	CONCLUSIONI.....	254
5	BIOBLOGRAFIA.....	259

INDICE DELLE TABELLE

CAPITOLO 1

<i>Tabella 1 1 Proprietà fisico-meccaniche (PLA)</i>	30
<i>Tabella 1 2 Proprietà fisico-meccaniche (PBS e PBSA)</i>	30

CAPITOLO 2

<i>Tabella 2 1 Metodologie per l'analisi chimica prossimale</i>	83
<i>Tabella 2 2 Miscela preparate per estrusione</i>	85
<i>Tabella 2 3 Setacci utilizzati per l'analisi granulometrica</i>	87
<i>Tabella 2 4 Formulazione della resina</i>	88
<i>Tabella 2 5 Miscela di la resina con le fibre di banana e lechuguin alle 6%</i>	88
<i>Tabella 2 6 Miscela di la resina con le fibre di banana e lechuguin alle 12%</i>	88
<i>Tabella 2 7 Miscela di la resina con le fibre di banana e lechuguin alle 21%</i>	88
<i>Tabella 2 8 Condizioni di misura di riferimento</i>	121
<i>Tabella 2 9 Misure provino tipo 1B ISO 527-2</i>	123
<i>Tabella 2 10 Misure provino tipo 1BA ISO 527-2</i>	124
<i>Tabella 2 11 Prova di trazione: ISO 527-2 condizioni di prova</i>	126
<i>Tabella 2 12 Prova di trazione: ISO 527-2 condizioni di prova</i>	127
<i>Tabella 2 13 Miscela resine 828 LVEL (EEW 155)</i>	133
<i>Tabella 2 14 Calcolo de EEW total de la resina</i>	133
<i>Tabella 2 15 Caratteristiche tecniche</i>	136
<i>Tabella 2 16 Profilo della vite</i>	140
<i>Tabella 2 17 Profilo di estrusione</i>	142
<i>Tabella 2 18 Condizioni di estrusione</i>	143
<i>Tabella 2 19 Profilo di estrusione miscela IGB4-8</i>	143
<i>Tabella 2 20 Condizioni di estrusione miscela IGB4-8</i>	144

CAPITOLO 3

<i>Tabella 3 1 Risultato della analisi di umidità</i>	145
<i>Tabella 3 2 Risultati della determinazione del Ph</i>	146
<i>Tabella 3 3 Determinazione delle ceneri insoluble in acido</i>	146
<i>Tabella 3 4 Determinazione delle ceneri totali</i>	147
<i>Tabella 3 5 Determinazione dell'umidità di analisi</i>	147
<i>Tabella 3 6 Determinazione dell'umidità di tutti le fibra</i>	148

<i>Tabella 3 7 Determinazione della solubilità in acqua</i>	148
<i>Tabella 3 8 Determinazione della solubilità in NaOH</i>	149
<i>Tabella 3 9 Determinazione della capacità di ritenzione di acqua</i>	149
<i>Tabella 3 10 Determinazione della capacità di assorbimento di acqua</i>	150
<i>Tabella 3 11 Determinazione di la cellulosa di la fibre.</i>	150
<i>Tabella 3 12 Determinazione dei componenti di fibre di banana</i>	151
<i>Tabella 3 13 Determinazione dei componenti di fibre di Lechuguin</i>	151
<i>Tabella 3 14 Determinazione di fibre nella lechuguin</i>	153
<i>Tabella 3 15 Setacciatura della Pula e lolla</i>	154
<i>Tabella 3 16 Primo test delle analisi granulometrica di fibra</i>	155
<i>Tabella 3 17 Secondotest delle analisi granulometrica di fibra</i>	157
<i>Tabella 3 18 Primo test delle analisi granulometrica di fibra</i>	159
<i>Tabella 3 19 Valori per le diverse concentrazioni di resina per il calcolo del dn/dc..</i>	167
<i>Tabella 3 20 Reticolazione resine con diverse anidridi e catalizzatori</i>	185
<i>Tabella 3 21 Reticolazione resine con diverse i due diversi agenti di reticolazione ...</i>	192
<i>Tabella 3 22 Confronto tra resine diverse con i due diversi agenti di reticolazione...</i>	196
<i>Tabella 3 23 Risultati delle analisi termica con TGA</i>	198
<i>Tabella 3 24 Risultati delle analisi DSC</i>	201
<i>Tabella 3 25 Misure di MFI (ISO 1133) condizione D*</i>	204
<i>Tabella 3 26 Acido poli (l-lattico) (PLA) e Poli(butilensuccianato – co- adipato)(PBSA)</i>	205
<i>Tabella 3 27 Profilo di estrusione (IGB1 alle IGB3) Tabella 3 28 Profilo di</i> <i>estrusione (IGB4 alle IGB8)</i>	206
<i>Tabella 3 29 Profilo di estrusione (IGB1 alle IGB3)</i>	206
<i>Tabella 3 30 Risultati delle analisi termica con TGA</i>	207
<i>Tabella 3 31 Risultati delle analisi termica con DSC</i>	209
<i>Tabella 3 32 Risultati delle analisi termica con DSC (refreddamento)</i>	210
<i>Tabella 3 33 Risultati delle analisi termica con DSC (Secondo riscaldamento)</i>	211
<i>Tabella 3 34 Misure di MFI</i>	216
<i>Tabella 3 35 Misure di durezza Shore D</i>	216
<i>Tabella 3 36 Campione di pula tal quale</i>	230
<i>Tabella 3 37 Campione frazione di ceneri di lolla dopo incenerimento in TGA</i>	230
<i>Tabella 3 38 Campione di lolla macinata</i>	230

<i>Tabella 3 39 Analisi elementare di lolla e pulla</i>	<i>232</i>
<i>Tabella 3 40 Valori della dosaggi di resina 828LV con li fibra di banana</i>	<i>238</i>
<i>Tabella 3 41 Valori della dosaggi di resina 828LV con le fibra di lechuguin</i>	<i>243</i>
<i>Tabella 3 42 Valori di DSC della dosaggi di resina 828LVEL – ANDFTL – N,N, DMBA con li fibra di banana</i>	<i>247</i>
<i>Tabella 3 43 Formulazione Micela PLA e riso</i>	<i>248</i>
<i>Tabella 3 44 Prove a trazione</i>	<i>249</i>
<i>Tabella 3 45 Prove di durezza Shore.....</i>	<i>249</i>

CAPITOLO 4

<i>Tabella 4 1 Confronto tra diversi agenti di reticolazione per la resina 828 e per la resina 862</i>	<i>255</i>
<i>Tabella 4 2 Confronto tra diversi agenti di reticolazione per la resina 828 e per la resina 862</i>	<i>255</i>
<i>Tabella 4 3 Composizione dell riso</i>	<i>256</i>

INDICI DEI FIGURE

CAPITOLO 1

<i>Figure 1 21 Amilopectina</i>	24
<i>Figure 1 2 Acido L-polilattico (PLA)</i>	26
<i>Figure 1 3 Polibutilene succinato (PBS)</i>	28
<i>Figure 1 40 Polibutilene succinato adipato (PBSA)</i>	29
<i>Figure 1 51 Polibutilene tereftalato-adipato (PBTA)</i>	31
<i>Figure 1 6 Alcol polivinilico (PVA)</i>	31
<i>Fig. 1 73 Poli(3-idrossibutirato) P(3HB) n=100-120, LMW; n=1000-2000, HMW; n ≥ 10000, UHMW</i>	33
<i>Fig. 1 8 Forme dell'acido lattico</i>	47
<i>Fig. 1 9 Lattide in forma racemica</i>	47
<i>Fig. 1 10 Reazione di Polimerizzazione dell'acido polilattico</i>	48
<i>Fig. 1.11 Copoliestere dell'acido glicolico e lattico</i>	54
<i>Fig. 1 12 Copoliestere alifatico-aromatico (poli (butilene adipato-co-tereftalato))</i>	54
<i>Figure 1 13 Poliesteri aromatico</i>	55

CAPITOLO 2

<i>Figure 2 1 Ilustración de los raquis del Banano</i>	80
<i>Figure 2 2 Bananera “Nueva Esperanza”</i>	81
<i>Figure 2 3 Planta del Lechuguin</i>	82
<i>Figure 2 4 lavorazione delle Raquies di Banana: Sinistra corte delle raquies di banana. Strumento giusto per molatura fibra di Banano</i>	84
<i>Figure 2 5 Meccanismo di separazione delle macromolecole in SEC</i>	90
<i>Figure 2 6 Strumentazione GPC</i>	92
<i>Figure 2 7 Schema di un rifrattometro differenziale</i>	93
<i>Figure 2 8 Rifrazione dovuta all'interfaccia liquido-liquido</i>	93
<i>Figure 2 9 polibutadiene (■) e polistirene (◆)</i>	94
<i>Figure 2 10 Segnale dell'RI nel cromatogramma</i>	95
<i>Figure 2 12 Schema di un viscosimetro differenziale</i>	97
<i>Figure 2 13 Grafico M.H.S</i>	100
<i>Figure 2 14 Confronto del volume idrodinamico in molecole a struttura diversa</i>	101
<i>Figure 2 15 Fenomeno di scattering isotropo (in alto) e anisotropo (in basso)</i>	103
<i>Figure 2 16 Rivelatore MALS</i>	104

Figure 2 17 Zimm's Plot ottenuto tramite rivelatore MALS	104
Figure 2 18 Guinier Plot.....	105
Figure 2 19 Detector LALS.....	106
Figure 2 20 Detector RALS.....	106
Figure 2 21 Detector LALS/RALS.....	107
Figure 2 22 Schema di funzionamento di un DSC(S: crogiolo campione; R: crogiolo riferimento; Δl : distanza fornace-crogiolo; T_f : temperatura fornace; F : fornace; Φ_{fs} : flusso riscaldante fornace-campione; ϕ_{fr} : flusso riscaldante fornace-riferimento; T_s : temperatura c.....	109
Figure 2 23 Schema di un DSC a flusso di calore	110
Figure 2 24 Schema di un termogramma DSC	111
Figure 2 25 Calorimetro differenziale a scansione (DSC) della TA (DSC Q 2000) ...	113
Figure 2 26 Termobilancia modello TGA Q500 della TA Instruments	115
Figure 2 27 Spettrofotometro CARY 660 FTIR (Agilent Technologies).....	117
Figure 2 28 Operazione della Microscopia elettronica a scansione SEM.....	118
Figure 2 29 Descrizione di diversi tipi di elettroni da un SEM.....	119
Figure 2 30 Analisi Sem di campione (a) immagine della superficie, (b) composizione chimica del campione	119
Figure 2 31 Melt Flow Indexer	120
Figure 2 32 Geometria e dimensioni capillare.....	120
Figure 2 33 Curve caratteristiche sforzo a trazione (\square) in funzione della deformazione (\square)	122
Figure 2 34 Prova di trazione ISO 527-2: provino tipo 1B.....	123
Figure 2 35 Prova a trazione ISO 527-2: provino tipo 1BA.....	123
Figure 2 36 Provino tipo 1BA durante lo snervamento.....	126
Figure 2 37 Provino in posizione di inizio prova	126
Figure 2 38 Deformazione sinusoidale imposta e risposta, in termini di sforzo, del materiale viscoelastico	128
Figure 2 39 Modulo elastico complesso	129
Figure 2 40 Andamento del modulo conservativo (E'), dissipativo (E'') e smorzamento ($\tan \square$) in funzione con temperatura	130

Figure 2 41 [Superiore] andamento modulo conservativo (E'), dissipativo (E'') e smorzamento ($\tan \delta$) in temperatura. [Inferiore] Strumento DMTA - Dynamic Mechanical Thermal Analysis	132
Figure 2 42 indentatore per misure di durezza in scala Shore A e Shore D	134
Figure 2 43 Estrusore bivite Twin-Screw Extruder type LTE-26-40.....	137
Figure 2 44 Estrusore bivite Twin-Screw Extruder type LTE-26-40: vite modulare .	137
Figure 2 45 Estrusore bivite Twin-Screw Extruder type LTE-26-40: alimentazione e pannello di controllo	138
Figure 2 46 Estrusore bivite Twin-Screw Extruder type LTE-26-40: disposizione termocoppie (per melt e nel settore).....	138
Figure 2 47 elementi di trasporto (TSCS).....	138
Figure 2 48 elementi di kneading (IKD)	139
Figure 2 49 Numero di identificazione degli elementi di kneading (IKD)	139
Figure 2 50 elementi di kneading (IKD): disposizione con angolo di sfasamento pari a 15°	139
Figure 2 51 Elemento di dosaggio (TSDS)	139
Figure 2 52 Profilo delle viti e localizzazione settori	141
Figure 2 53 Estrusore bivite Twin-Screw Extruder type LTE-26-40: filiera.....	141
Figure 2 54 Scientific Laboratory Pelletizer type LZ-20, Labtech Engineering Co., Ltd.	142
Figure 2 54 Configurazione schematica delle viti e dei settori	142

CAPITOLO 3

Figure 3 1 Processo di estrazione della Cellulosa. A sinistra: idrolisi di base della fibra. A destra: Cellulosa imbianchimento.....	151
Figure 3 2 Rappresentazione schematica del chicco di riso	154
Figure 3 4 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 1 delle fibra di banana	156
Figure 3 5 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 2 delle fibra di banana	156
Figure 3 6 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 3 delle fibra di banana	157
Figure 3 7 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 4 delle fibra di banana	158

Figure 3 8 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 5 delle fibra di banana	158
Figure 3 9 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 7 delle fibra di banana	158
Figure 3 10 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 1 delle fibra di Lechuguin	161
Figure 3 11 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 2 delle fibra di Lechuguin	161
Figure 3 12 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 3 delle fibra di Lechuguin	162
Figure 3 13 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 4 delle fibra di Lechugui	162
Figure 3 14 Spettro FT-MIR della resina epossidica Epikote 828lvel	164
Figure 3 15 Spettro FT-NIR della resina epossidica Epikote 828lvel	164
Figure 3 16 Termogramma TGA della resina epossidica 828lvel.....	165
Figure 3 17 Termogramma DSC della resina epossidica 828lvel.....	166
Figure 3 18 Distribuzione dei pesi molecolari della resina Epikote 828lvel	166
Figure 3 19 Area dei picchi RI in funzione delle diverse concentrazioni iniettate.....	167
Figure 3 20 Struttura resina epossidica 828lvel.....	168
Figure 3 21 Spettro ¹ H-NMR della resina epossidica Epikote 828lvel	168
Figure 3 21 Ingrandimento spettro ¹ H-NMR della resina epossidica Epikote 828lvel da 2.5 a 4.5 ppm	169
Figure 3 22 Spettro FT-MIR della resina epossidica Epikote 834	171
Figure 3 23 Spettro FT-NIR della resina epossidica Epikote 834.....	171
Figure 3 24 Termogramma TGA della resina epossidica 834.....	172
Figure 3 25 Termogramma DSC della resina epossidica 834.....	173
Figure 3 26 Distribuzione dei pesi molecolari della resina Epikote 834	173
Figure 3 27 Struttura resina epossidica 834	174
Figure 3 28 Spettro ¹ H-NMR della resina epossidica Epikote 834	174
Figure 3 29 Ingrandimento spettro ¹ H-NMR della resina epossidica Epikote 834 da 2.5 a 4.5 ppm	175
Figure 3 30 Spettro FT-IR-MIR della resina epossidica Epikote 862	176
Figure 3 31 Spettro FT-IR-NIR della resina epossidica Epikote 862.....	177

Figure 3 32 Termogramma TGA della resina epossidica Epikote 862	178
Figure 3 33 Termogramma DSC della resina epossidica 862.....	178
Figure 3 34 Distribuzione dei pesi molecolari della resina Epikote 862	179
Figure 3 35 Struttura resina epossidica 862	179
Figure 3 36 Spettro 1H-NMR della resina epossidica Epikote 862	180
Figure 3 37 Ingrandimento spettro 1H-NMR della resina epossidica Epikote 862 da 2.5 a 4.5 ppm	181
Figure 3 38 Struttura diluente reattivo Heloxy Modifier TP	182
Figure 3 39 Spettro 1H-NMR del diluente reattivo Heloxy Modifier TP	182
Figure 3 40 Anidridi utilizzate.....	183
Figure 3 41 Catalizzatori utilizzati	183
Figure 3 42 Termogramma DSC della reazione di reticolazione tra la resina 828lvel e l'anidride ftalica per il calcolo degli EEW	184
Figure 3 43 Reazione per la sintesi del poliestere HPG.....	186
Figure 3 44 Formula di struttura più probabile per il poliestere HPG	186
Figure 3 45 Spettro 1H-NMR del poliestere HPG.....	187
Figure 3 46 Distribuzione dei pesi molecolari della poliestere HPG	188
Figure 3 47 Termogramma DSC del poliestere HPG.....	188
Figure 3 48 Termogramma TGA del poliestere HPG.....	189
Figure 3 49 Formula di struttura della poliammide e del diluente reattivo TETA.....	189
Figure 3 50 Spettro 1H-NMR della poliammide.....	190
Figure 3 51 Termogramma DSC della resina 828lvel con diluente reattivo reticolata con il poliestere HPG in presenza del catalizzatore Polycat 34	191
Figure 3 52 Termogramma DSC della resina 828lvel con diluente reattivo reticolata con la poliammide in presenza del catalizzatore Polycat 34	192
Figure 3 53 Isoterma a T=80°C, raffreddamento e successivo riscaldamento mediante analisi DSC della resina 828lvel con diluente reattivo reticolata con il poliestere HPG in presenza del catalizzatore Polycat 34	193
Figure 3 54 Isoterma a T=100°C, raffreddamento e successivo riscaldamento mediante analisi DSC della resina 828lvel con diluente reattivo reticolata con il poliestere HPG in presenza del catalizzatore Polycat 34	193

Figure 3 55 <i>Isoterma a T=80°C, raffreddamento e successivo riscaldamento mediante analisi DSC della resina 828lvel reticolata con la poliammide in presenza del catalizzatore Polycat 34</i>	194
Figure 3 56 <i>Isoterma a T=100°C, raffreddamento e successivo riscaldamento mediante analisi DSC della resina 828lvel reticolata con della poliammide in presenza del catalizzatore Polycat 34</i>	194
Figure 3 57 <i>Termogramma DSC della resina 862 con diluente reattivo reticolata con la poliammide in presenza del catalizzatore Polycat 34</i>	195
Figure 3 58 <i>Termogramma DSC della resina 862 con diluente reattivo reticolata con il poliesteri HPG in presenza del catalizzatore Polycat 34</i>	195
Figure 3 59 <i>DSC della miscela LV Epikote 828 lvel e Heloxy modifier TP</i>	197
Figure 3 60 <i>TGA del PLA 4043D</i>	198
Figure 3 61 <i>TGA del PBS Bionolle 1001</i>	199
Figure 3 62 <i>TGA del PBS Bionolle 1020</i>	199
Figure 3 63 <i>TGA del PBSA Bionolle 3001</i>	200
Figure 3 65 <i>TGA del PBSA Bionolle 3020</i>	200
Figure 3 65 Grafico <i>analisi DSC del PLA Ingeo 4043D</i>	202
Figure 3 66 <i>Analisi DSC del PBS Bionolle 1001 (a bassa fluidità)</i>	202
Figure 3 67 <i>Analisi DSC del PBS Bionolle 1020 (ad alta fluidità)</i>	203
Figure 3 68 <i>Analisi DSC del PBSA Bionolle 3001 (a bassa fluidità)</i>	203
Figure 3 69 <i>Analisi DSC del PBSA Bionolle 3020 (ad alta fluidità)</i>	204
Figure 3 70 <i>TGA del PLA Ingeo 2003D</i>	208
Figure 3 71 <i>TGA del PBS Bionolle 3001</i>	208
Figure 3 72 <i>TGA miscela PLA Ingeo 2003D e PBSA Bionolle</i>	209
Figure 3 73 <i>DSC miscela IGB1</i>	212
Figure 3 74 <i>DSC miscela IGB2</i>	212
Figure 3 75 <i>DSC miscela IGB3</i>	213
Figure 3 76 <i>DSC miscela IGB4</i>	213
Figure 3 77 <i>DSC miscela IGB5</i>	214
Figure 3 78 <i>DSC miscela IGB6</i>	214
Figure 3 79 <i>DSC miscela IGB7</i>	215
Figure 3 80 <i>DSC miscela IGB8</i>	215

Figure 3 81 Andamento moduli E' in funzione delle temperatura per le miscele IGB1, 2 e 3 ottenuto con analisi DMTA.....	217
Figure 3 82 Andamento della $\tan \delta$ in funzione della temperatura per le miscele IGB1, 2 e 3 ottenuto con analisi DMTA.....	218
Figure 3 83 Analisi termogravimetrica TGA della fibre di Banana per il Analisis No. 1	219
Figure 3 84 Calorimetria differenziale a scansione (DSC) delle fibre de Banano per il analisi N° 1	219
Figure 3 85 Análisi d Espectroscopia FT - IR delle fibre de Banano per il anlisi N° 1	220
Figure 3 86 Analisi termogravimetrica TGA della fibre di Banana per il Analisis No.2	221
Figure 3 87 Calorimetria differenziale a scansione (DSC) delle fibre de Banano per il analisi N° 2	222
Figure 3 88 Análisi d Espectroscopia FT - IR delle fibre de Banano per il anlisi N° 1 y N°2	222
Figure 3 89 Análisi Termogravimétrico TGA delle fibre di Lechuguin	223
Figure 3 90 Calorimetria differenziale a scansione (DSC) delle fibre di Lechuguin.	224
Figure 3 91 Análisi de Espectroscopia FT - IR per le fibre di Lechuguin.....	224
Figure 3 92 TGA su campione di lolla estratto	226
Figure 3 93 TGA su campione di pula estratto.....	226
Figure 3 94 TGA Campione di pula di riso	227
Figure 3 95 TGA Campione di lolla di riso	227
Figure 3 96 a. Espectro SEM della fibra di banano; b. Micrografia SEM estesa dell fibra di banano a 50 μm	228
Figure 3 97 a. Espectro SEM della fibra di banano; b. Micrografia SEM estesa dell fibra di Lchuguin a 50 μm	229
Figure 3 98 Spettri EDS analisi lolla: tal quale, macinata e dopo incenerimento.....	230
Figure 3 99 Osservazione al microscopio elettronico della pula macinata ingrandita 2000X.....	231
Figure 3 100 Osservazione al microscopio elettronico della lolla macinata, ingrandita 2000X.....	231
Figure 3 101 Análisi DSC della resina 828Lvel – HPG – POLICAT.....	233

Figure 3 102 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 7% (25um)	233
Figure 3 103 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 14% (25um)	234
Figure 3 104 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (50 um)	234
Figure 3 105 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (50 um) – ISOTERMA 75 °C	235
Figure 3 106 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (50 um) – ISO 75 °C	
Riscaldamento	235
Figure 3 107 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (300 um) – ISOTERMA 75 °C	
.....	236
Figure 3 108 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (300 um) – ISO 75 °C	
Riscaldamento	236
Figure 3 109 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (300 um) – ISOTERMA 90 °C	
.....	237
Figure 3 110 Miscela -828ld-HPG - polycat-fibra 28% (300 um) – ISO 90 °C	
Riscaldamento	237
Figure 3 111 Miscela -828lv-HPG - polycat-lechuguin 7% (25um)	239
Figure 3 112 Miscela -828lv-HPG - polycat-lechuguin 14% (25um)	240
Figure 3 113 Miscela -828lv-HPG - polycat-lechuguin 28% (50um)	240
Figure 3 114 Miscela -828lv-HPG - polycat-lechuguin -iso 75° C lechuguin 25um (7%)	
.....	241
Figure 3 115 Miscela II riscaldamento dopo iso 75°C (25 um) lechuguin.....	241
Figure 3 116 Miscela -iso 90° C lechuguin 25 um (7%).....	242
Figure 3 117 Miscela - II riscaldamento dopo iso 90°c (25 um) Lechuguin	242
Figure 3 118 Analisi DSC d lla Resina 828 LveL con fibra di banano al 7 %.....	245
Figure 3 119 Analisi DSC della Resina 828 LveL con fibra di banano al 15 %.....	245
Figure 3 120 Analisi DSC della Resina 828 LveL con fibra di Lechuguin al 7 %.....	246
Figure 3 121 Analisi DSC della Resina 828 LveL con fibra di Lechuguin al 15 %....	247
Figure 3 122 Resina miscela (RIFERIMENTO).....	250
Figure 3 123 Resina miscela con fibra di banana al 7%.....	251
Figure 3 124 Resina miscela con fibra di banana al 15 %.....	252
Figure 3 125 Resina miscela con fibra di LECHUGUIN AL 7%.....	253
Figure 3 126 Resina miscela con fibra di LECHUGUIN AL 15%.....	253

CAPITOLO 4

<i>Figure 4 1 Sintesi dell'anidride esaidroftalica da biomasse derivanti da furano e anidride maleica</i>	254
---	-----

ASTRATTO

Una delle grandi ricerche della scienza dei polimeri consiste nel trovare nuove materie plastiche con caratteristiche migliori o uguali ai polimeri ottenuti da fonti non rinnovabili. Questo approccio ha diversi obiettivi, uno dei quali è la biodegradabilità di tali materiali, il costo accessibile nell'industria e i costi di produzione. Attualmente, vengono condotte ricerche sull'incorporazione di fibre naturali in matrici polimeriche, il cui obiettivo è aumentare la degradabilità e diminuire i costi.

L'obiettivo di questa ricerca è studiare il comportamento di tre fibre naturali, come sono: fibra di banana, Lechuguin e Riso nel dosaggio con polimeri termoindurenti e biodegradabili, nonché di determinare quali sono i dosaggi che rappresentano le migliori proprietà del nuovo biopolimero prodotto. Lo studio è stato condotto con polimeri termoindurenti, selezionando le resine epossidiche come: 828 LVEL, 862 e 834, inoltre, come agenti reticolanti, sono state analizzate diverse anidridi come Ftálica, MHEHPA (metilossidroftalico anidride), HHPA (anidride esahidroftalica) e seguenti come catalizzatori alcuni ammine come: NN DMBA (N,N-dimetilbenzoammina), POLYCAT34 (ammina terziaria alifatica); è stata studiata la reticolazione della resina con diversi catalizzatori e agenti reticolanti al fine di analizzare la cinetica di ciascuna reazione. Per la caratterizzazione delle resine, agenti reticolanti e catalizzatori, è stato utilizzato lo spettroscopia infrarossa FT-IR che è una spettroscopia di assorbimento oltre all'analisi della cromatografia di esclusione sterica (SEC) per la determinazione del peso molecolare del polimero utilizzando il metodo assoluto di triplo rivelatore (TD). Per la morfologia del polimero e dei materiali, è stata utilizzata la tecnica di microscopia elettronica a scansione SEM, dove si poteva essere osservata la struttura fisica del materiale solido con una risoluzione di 3 nm e per lo studio della cinetica di reazione è stata utilizzata dall'analisi differenziale a scansione (DSC) e l'analisi termogravimetrica (TGA), dove è stato possibile apprezzare la reticolazione dei materiali e la degradazione. Per quanto riguarda i test meccanici, si è fatto prova per determinare l'indice di fluidità del polimero utilizzando il Melt Flow Index (MFI) seguendo il norma ISO 11_33 metodo A e lo standard ASTM D 1238 a temperatura e pressione costanti, i test meccanici dinamici DM - TA in dove è stato apprezzato il comportamento di deformazione del polimero sottoposto ad un'oscillazione di 1,10 Hz di frequenza, nonché un metodo di controllo o misura della durezza Shore per i polimeri formati, seguendo lo standard 868 e l'ASTM D 2240, questi procedure, per la determinazione della durezza eseguita a 23 ° C. Una volta

che la miscela è stata preparata con le migliori condizioni, è stata dosata con fibra di Banano e Lechuguin; Questa nuova miscela è stata studiata la sua cinetica attraverso i test DSC e il suo comportamento meccanico mediante test DMTA.

Anche di studiare questi polimeri termoindurenti, si è stato realizzato il studio meccanico con polimeri biodegradabili come l'acido polilattico poliestere (PLA) dosato con poliputylene succinato adipato (PBSA) c'è un altro polimero biodegradabile derivato da risorse rinnovabili. Il dosaggio del PLA in PBSA era diverso percentuali e per la sua caratterizzazione mediante analisi di scansione differenziale (DSC) utilizzando un estrusore a dieci settori e il modello Twin-Screw LTE-26-40. Anche a queste stesse miscele, sono stati effettuati test meccanici dinamici (DMTA), test di durezza shore e analisi dell'indice di fluenza; a questa miscela sono stati dosati i componenti della fibra di riso denominata "pula" e "lolla" e successivamente sono stati effettuati test di trazione e prove di durezza.

Di tutte le analisi che sono state realizzate, possiamo notare in primo luogo che la fibra di banana influenza nella reticolazione della miscela; di tutti i dosaggi che sono stati realizzati, è stato osservato che la migliore reticolazione ha presentato il test con una fibra al 6% a 25 µm, risultando in una reticolazione di 272,3 J / g, per il dosaggio con fibra di Lechuguin il migliore era con il 6 % e con una granulometria di 25 µm, risultante in una reticolazione di 240,9 J / g. In quanto ai test del riso possiamo dire che, questa fibra naturale, come agenti di rinforzo possono essere applicati solo con miscele polimeriche con un indice MFI alto aventi una fluidità di circa 20-30 dg/min anche se aggiunti in bassa concentrazione (5-10 %).

Parole Chiave: Fibre, miscela, polimeri, reticolazione,

ABSTRACT

One of the great investigations of the science of polymers is to find new plastics that have better or equal characteristics than polymers obtained from non-renewable source. This approach has various objectives, one of them is of the biodegradability of said materials, the accessible cost in the industry and production costs. Actuality, is being research in the incorporation of natural fibers into polymer matrices, whose objective is to increase the degradability and reduce costs.

The objective of this research is to study the behavior of three natural fibers, such as: banana fiber, Lechuguin and Riso in dosing with thermosetting and biodegradable polymers, as well as determining which are dosages that represent the best properties of the new biopolymer elaborate. The study was been carried out with thermosetting polymers, selecting the epoxy resins such as: 828 LVEL, 862 and 834, in addition, as crosslinking agents, were analyzed different anhydrides such as Ftálica, MHEHPA (methylexahydroftalic anhydride), HHPA (anhydride exahydroftalica) and the following amines: NN DMBA (N, N-Dimethylbenzoamine), POLYCAT34 (Tertiary aliphatic amine), was carried out the cross-linking of the resin with different catalysts and cross-linking agents was studied in order to analyze the kinetics of each reaction. For the characterization of the resins, crosslinking agents and catalysts, it was used by infrared spectroscopy FT-IR which is an absorption spectroscopy in addition to the analysis of steric exclusion chromatography (SEC) for the determination of the molecular weight of the polymer using the absolute method of triple detector (TD). For the morphology of the polymer and materials, was used the technique microscopy scanning electron SEM where could be observed the physical structure of the solid material at a resolution of 3 nm and for the study of the reaction kinetics it was used by the differential analysis of sweep (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), where it was possible to appreciate the reticulation of the materials and the degradation.

Regarding the mechanical tests, were chosen to determine the melt flow rate of the polymer using the Melt Flow Index (MFI) following the ISO 11_33 method A and the ASTM D 1238 standard at constant temperature and pressure; the tests dynamic mechanical DM - TA, where was appreciated the deformation behavior of the polymer, subjected to an oscillation of 1.10 Hz of frequency , as well as, a method of control or measurement of the Shore hardness for the polymers formed following the 868 standard and the ASTM D 2240, these procedures are for the determination of hardness made at

23 ° C. Once was made the mixture with the best conditions, it was dosed with Banano and Lechuguin fiber; This new mixture was studied its kinetics through DSC tests and its mechanical behavior through DMTA tests.

In addition to studying these thermosetting polymers, was carried out the mechanical study with biodegradable polymers such as polyester polylactic acid (PLA) dosed with polybutylene succinate adipate (PBSA) that is another biodegradable polymer derived from renewable resources. The dosage of the PLA in PBSA was different percentages, and for its characterization by differential scanning analysis (DSC) using a ten-sector extruder and Twin-Screw model LTE-26-40. In addition to these same mixtures were carried out dynamic mechanical tests (DMTA), shore hardness tests and the fluency index; to this mixture was dosed with the components of the riso fiber called "pula" and "lolla" and subsequently were carried out tensile tests and hardness tests

Of all the analyzes that have been carried out, we can said first that the banana fiber influences the cross-linking of the mixture; of all the dosages that were carried out, it was observed that the best reticulation presented the test with 6% fiber at 25 μm , resulting in a crosslinking of 272.3 J / g, for the dosage with the Lechuguin fiber the best was with the 6 % and with a granulometry of 25 μm , resulting in a reticulation of 240.9 J / g; Also for the tests of the riso we can say that, this natural fiber, as reinforcing agents can be applied only with polymer blends with a high MFI index having fluidity of about 20-30 dg / min even if added at low concentration (5-10%)

Key words: Fiber, dosage, polymers, reticulation

1 INTRODUZIONE

1.1 Le fibre naturali

Le fibre naturali hanno diverse origini a seconda delle parti delle piante dai cui provengono come le foglie, i semi, le radici, i frutti e i semi. Le piante sono molto abbondanti in Ecuador, per cui le fibre naturali da esse ricavate possono essere considerate come agenti di rinforzo per i materiali polimerici (1).

Pertanto, l'impiego di fibre naturali come agenti di rinforzo nei polimeri sono di vitale importanza per la produzione di nuovi materiali polimerici in quanto forniscono un miglioramento delle proprietà chimico fisiche e meccaniche per l'aggiunta di fibre cellulosiche.

1.2 Polimeri termoplastici biodegradabili

1.2.1 Polimeri Biodegradabili

In passato, molti ricercatori hanno studiato lo sviluppo e la produzione di polimeri in grado di resistere alla degradazione dovuta agli agenti naturali (come la radiazione UV, il calore, ecc.), producendo polimeri come polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene (PS) e polietilentereftalato (PET). (2) Tuttavia, la durabilità delle plastiche convenzionali crea non pochi problemi quando vengono utilizzate in applicazione in cui il riciclo di questi materiali è molto basso o molto costoso. Quindi, negli ultimi 30 anni, sono aumentati gli sforzi e le ricerche per la produzione di materiali polimerici ideati per poter essere smaltiti e biodegradati in particolari condizioni. (3-5).

La ricerca industriale si è concentrata, in particolare, sulla scoperta e la produzione di polimeri biodegradabili che posseggono, inoltre, ottime facilità di lavorazione e costi competitivi con i polimeri convenzionali.

I nuovi materiali polimerici biodegradabili devono avere caratteristiche tali per cui sia possibile riciclarli, come nel caso di materiali utilizzati per il confezionamento dei cibi. Il metodo più usato per biodegradare i materiali polimerici è il compostaggio. Inoltre, durante il compostaggio si ha anche la prova che dimostra l'effettiva biodegradabilità del materiale polimerico. Infatti, se un materiale polimerico non è degradabile tramite questo metodo, allora non può essere biodegradato in condizioni più blande. (6-10)

Questi materiali polimerici non devono essere, tuttavia, visti come un'alternativa alle plastiche tradizionali, bensì come un'opportunità di riprogettare l'intero sistema, concentrando l'attenzione su un uso efficiente e sul recupero delle risorse.

1.2.1.1 Meccanismo di Biodegradazione dei polimeri

La biodegradazione di polimeri avviene attraverso due fasi principali; la prima fase consiste nella scissione di catena (depolimerizzazione), nella quale le catene polimeriche lunghe sono scisse in frammenti oligomerici più piccoli. In questa fase intervengono principalmente processi biochimici di idrolisi e/o ossidazione, che rompono i legami molecolari tra le varie parti della catena polimerica. Inoltre, possono agire anche enzimi extracellulari, intervenendo in maniera endo (rottura casuale sui legami interni dei polimeri) o eso (rottura sequenziale dei monomeri terminali). (11-15)

La seconda fase, nota come mineralizzazione, avviene all'interno della cellula di biodegradazione, e consiste nella conversione dei frammenti oligomerici, ottenuti nella prima fase, in biomasse, minerali, sali, acqua e gas come anidride carbonica (CO₂) e metano (CH₄). (15)

Per misurare l'effettivo andamento della biodegradazione solitamente si usano i metodi respirometrici, che permettono di misurare la produzione e l'aumento della CO₂ durante il tempo di biodegradazione.

I substrati polimerici si comportano come una fonte di carbonio per il metabolismo e la biodegradazione microbica, producendo così CO₂, in condizioni aerobiche, o CH₄, in condizioni anaerobiche.

Le plastiche convenzionali sono resistenti a questi processi di biodegradazione per via, principalmente, della dimensione molecolare, della struttura chimica e della composizione. Tra i polimeri sintetici solo i poliesteri alifatici e alcuni copoliesteri aromatici/alifatici sono stati scoperti essere biodegradabili. Il polivinile alcol (PVA) è probabilmente l'unico polimero sintetico formato da catene di carbonio ad essere completamente biodegradabile. (15-19).

1.2.1.2 Classi di polimeri biodegradabili

I polimeri biodegradabili più importanti commercialmente si suddividono in tre grandi classi:

1. Polimeri naturali biodegradabili
2. Polimeri sintetici biodegradabili

3. Polimeri naturali biodegradabili modificati (con additivi e altri polimeri in miscela)

1.2.1.3 Polimeri biodegradabili naturali

Le macromolecole naturali contenenti legami idrolizzabili, come proteine o polisaccaridi come cellulosa e amido, sono solitamente suscettibili alla biodegradazione in mezzi acquisiti tramite l'azione di enzimi idrolitici dei microorganismi. Le caratteristiche idrofiliche/idrofobiche dei polimeri naturali influenzano e la loro biodegradabilità, così come le loro performance e la loro durabilità in condizioni di umidità. (20-22)

Amido

L'amido è un polimero naturale composto da α -amilosi e amilopectina, che sono due catene di glucosio disposte in maniera differente nello spazio. L' α -amilosi è una catena lineare per via del legame α (1-4) tra i monomeri di D-glucosio [Fig. 1.1], mentre l'amilopectina è ramificata, per via dei legami α (1-6) e α (1-4) [Fig. 1.2]

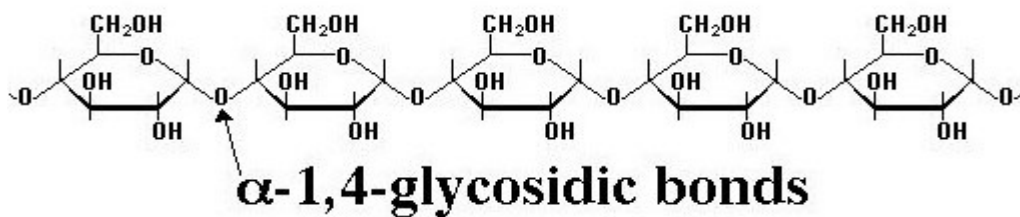


Figure 1 1 α -Amilosi

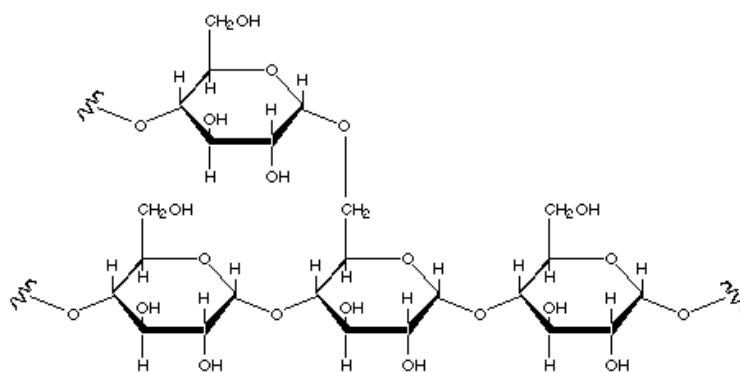


Figure 1 21 Amilopectina

La composizione dell'amido dipende solitamente dalla sua origine, ed è composto principalmente dal 20-30% di amilosio e dal 70-80% di amilopectina idrosolubile.

Nelle piante l'amido è contenuto in forma cristallina ed è quindi necessario modificarne la struttura originale per poterlo usare nella produzione dei polimeri, in modo che possa essere trattato come un polimero termoplastico, tramite un processo definito come destrutturazione. (23-25)

L'amido termoplastico così ottenuto si può utilizzare come schiuma nel packaging, in sostituzione del polistirene espanso, come isolante termico e acustico.

Poliidrossialcanoati

Un'altra importante classe di polimeri biodegradabili naturali sono i poli-idrossialcanoati (PHA), che sono poliesteri alifatici e rappresentano alcuni dei polimeri più facilmente biodegradabili che si trovano in natura. Essi vengono prodotti tramite la fermentazione di risorse rinnovabili ad opera di numerosi batteri come riserva di energia e carbonio. (26).

Il più diffuso tra questi polimeri, e quello con maggiori applicazioni, è il prodotto della fermentazione dello zucchero, ovvero il poliesteri alifatico poliidrossibutirrato (PHB) [Fig. 1.3]. Solitamente vengono utilizzati anche i copolimeri a base di acidi idrossibutirrico e idrossivalerico, chiamati poli(idrossibutirato-co-idrossivalerato) (PHBV) [Fig. 1.4], prodotti con certi batteri variando le risorse di carbonio accessibili ai microorganismi. (26-27)

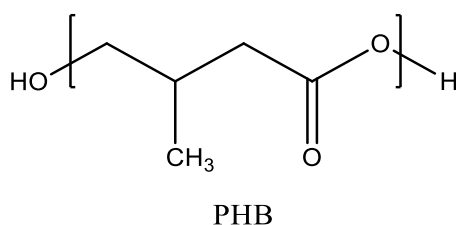


Figure 1 3 PHB- poliidrossibutirato

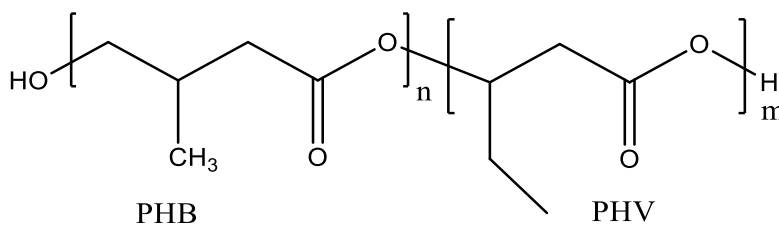


Figure 1 4 PHBV - poli(idrossibutirato-co-idrossivalerato)

Le potenziali applicazioni di questi polimeri sono soprattutto nell'industria del packaging. Siccome esistono bioplastiche biodegradabili più economiche e con proprietà, quali trasparenza, durezza, stabilità termica e ambientale, migliori dei PHA, (29) occorre

un'identificazione dei settori che possano dare un valore alle proprietà distintive e specifiche dei PHA. Uno di questi settori è quello che sfrutta la grande capacità di questi polimeri di fornire una barriera all'ossigeno, che previene la degradazione ossidativa dei prodotti alimentari. Altre possibili applicazioni includono l'uso dei PHA come componenti dei dispositivi biomedicali o come componenti di miscele biodegradabili, come prodotti per l'igiene, come pannolini, ecc. e come film per la pacciamatura in agricoltura. (30)

1.2.1.4 Polimeri biodegradabili sintetici

Con polimeri sintetici biodegradabili si intende la categoria di materiali polimeri prodotti dall'uomo partendo da monomeri di origine naturale o da monomeri di origine petrolchimica.

Acido polilattico e acido poliglicolico

I più semplici poliesteri alifatici che si possono sintetizzare partendo dai monomeri naturali sono l'acido polilattico (PLA) [Fig. 1.5] e l'acido poliglicolico (PGA) [Fig. 1.6].

Per via della loro biodegradabilità e biocompatibilità, i polimeri e i copolimeri trovano varie applicazioni utili in campo medico per il rilascio controllato dei medicinali, le suture chirurgiche biodegradabili e gli impianti per la riparazione di fratture ossee, come viti, placche e stampelle, poiché dopo aver effettivamente assicurato le protesi ortopediche, esse si degradano e vengono assorbite dal corpo umano. (30-33)

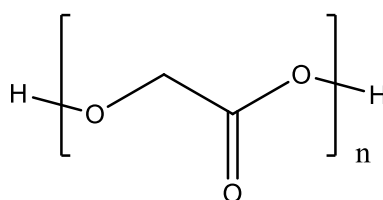


Figure 1 5 Acido poliglicolico (PGA)

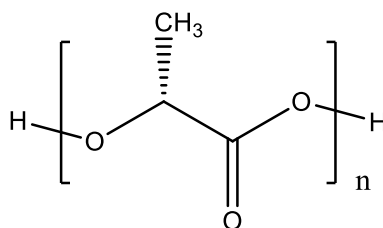


Figure 1 2 Acido L-polilattico (PLA)

Il PLA è un biopolimero di origine vegetale in grado di sostituire i polimeri termoplastici come il PET. Questo materiale ha eccellenti proprietà fisiche e meccaniche, che lo rendono il miglior candidato per la sostituzione di polimeri termoplastici da fonte petrolchimica. Le innovazioni recenti nella tecnologia di fermentazione dell'acido lattico hanno aperto le possibilità per la produzione del polimero su larga scala. Il PLA è l'unica bioplastica attualmente prodotta in un impianto su scala industriale mondiale (*NatureWorks*, Nebraska).

Per la natura chirale dell'acido lattico e del corrispondente lattide, sono possibili diverse forme enantiomeriche. La temperatura di fusione è variabile, a seconda della miscela tra la forma destrogira (D), semi-opaca (L) e quella levogira, trasparente.

Il PLA mostra proprietà, come la durezza, resistenza all'urto ed elasticità simili a quelle del PET, che sono molto importanti per le applicazioni quali i contenitori per bevande e cibi. Queste proprietà, come l'alto modulo a flessione e l'elevata trasparenza, fanno del film in PLA un materiale paragonabile al film di cellophane (acetato di cellulosa). Oggi il 70% del PLA prodotto è utilizzato nel settore dell'imballaggio, dove trova applicazione in particolare nel confezionamento degli alimenti, grazie alla sua trasparenza, alle buone proprietà meccaniche e ad un'idonea permeabilità all'umidità e barriera all'ossigeno. Rispetto ai polimeri a base amido, il PLA ha infatti una migliore barriera all'umidità. Ha inoltre proprietà di resistenza chimica a grassi ed oli

La produzione del PLA avviene solitamente in due fasi, ovvero prima il monomero acido lattico che forma catene lineari a basso peso molecolare rimuovendo l'acqua e con la formazione dominante del dimero corrispondente, meglio noto come lattide (ciclico a sei atomi). Nella seconda fase il lattide è soggetto ad una polimerizzazione tramite reazione di apertura dell'anello per produrre PLA ad alto peso molecolare > di 50000. (33-36)

Inizialmente il PLA era un materiale molto costoso rispetto ai polimeri termoplastici convenzionali e i suoi utilizzi commerciali erano limitati. Sviluppi recenti, soprattutto riguardanti la produzione di acido lattico, hanno permesso al PLA di raggiungere prezzi di mercato ragionevoli. (37)

A seconda delle percentuali degli enantiomeri D e L in miscela, le proprietà fisiche dei polimeri di PLA variano molto tra di loro, da prodotti semicristallini ($P_f = 130-180^\circ\text{C}$) a polimeri vetrosi amorfi ($T_g = 60^\circ\text{C}$), che ha effetto anche sulla lavorabilità e sulla biodegradabilità. (38)

Il PLA è stato utilizzato per la produzione di fibre, di film per packaging, per contenitori termoformati, per dispositivi elettronici, o come componenti di miscele polimeriche con un ampio campo di utilizzo. Inoltre, il PLA viene utilizzato per produrre pellicole flessibili, tramite l'aggiunta di un componente plastificante. (37-41)

Poli (ϵ -caprolattone)

Il primo poliesteri alifatico sintetico biodegradabile commercializzato è stato il poli-(ϵ caprolattone) (PCL) [Fig. 1.7]. Questo polimero è stato sottoposto a diversi studi sulla biodegradabilità e utilizzato inizialmente per suture mediche e poi come componente in miscele biodegradabili poliesteri/amido. Il PCL è un polimero semicristallino flessibile,

Il prodotto tramite la polimerizzazione per apertura di anello del ϵ -caprolattone [Fig. 1.8]. Per via del suo basso punto di fusione (circa 60°C) e del suo alto costo di produzione, il suo utilizzo è molto ridotto. (42-45)

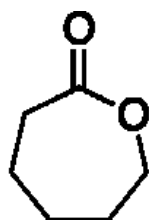


Figure 1.8 ϵ -caprolattone

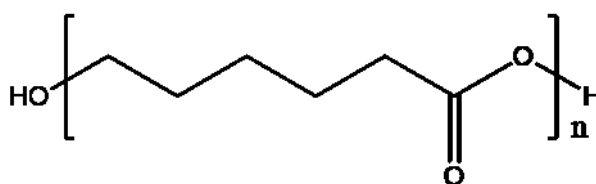


Figure 1.7 poli(ϵ -caprolattone) (PCL)

Poliesteri alifatici da dioli e diacidi

A questa categoria appartengono tutti i polimeri ottenuti tramite la policondensazione dei dioli con gli acidi dicarbossilici alifatici, e sono un'altra importantissima classe di polimeri a cui appartengono prodotti, sintetizzati dalla Bionolle[®], ottenuti dal butandiolo e dall'acido succinico, ovvero il polibutilene succinato (PBS) [Fig. 1.9], e il copolimero polibutilene succinato adipato (PBSA) [Fig. 1.10], ottenuto da butandiolo, acido succinico e acido adipico. (46-88)

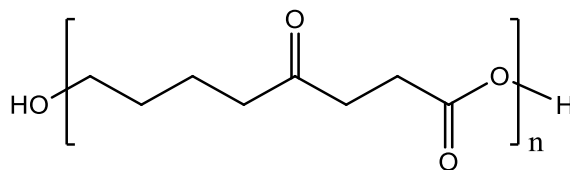


Figure 1.3 Polibutilene succinato (PBS)

Il PBS è un polimero semicristallino ottenuto per polimerizzazione del 1,4-butandiolo e acido succinico. È un poliestere sintetico alifatico con proprietà simili al PET. È generalmente miscelato con altri prodotti (amido, adipati) e rinforzato con fibre. Presenta notevoli proprietà meccaniche, termomeccaniche e di permeabilità.

Nel gennaio 2012, 18 aziende europee hanno aderito al progetto SUCCIPACK (“Development of active, intelligent and sustainable food PACKaging using Polybutylenesuccinate”), finanziato dall’UE, per creare materiali innovativi destinati all’imballaggio degli alimenti, ed eliminare progressivamente quelli a base di polimeri di origine fossile.

Il PBS biologico si può produrre facilmente a partire da materiale celluloso e fonti rinnovabili di biomassa vegetale (piante, scarti da potatura e rifiuti vegetali). Le confezioni realizzate in PBS sono al 100% biodegradabili e riciclabili.

È possibile utilizzarlo per produrre film, vassoi e sacchetti con le stesse tecnologie che si usano attualmente per i materiali di imballaggio tradizionali – iniezione, termoformatura, estrusione film soffiato e termoformatura – senza necessità di cambiare il processo produttivo. Il PBS è un polimero cristallino con un alto punto di fusione (circa 114°C) e le sue proprietà lo rendono adatto per la termoformatura e la presso-iniezione. Infatti, il suo uso principale in Giappone, paese in cui è maggiormente prodotto, è quello di componente per film per la pacciamatura e per i sacchetti compostabili. (49-50)

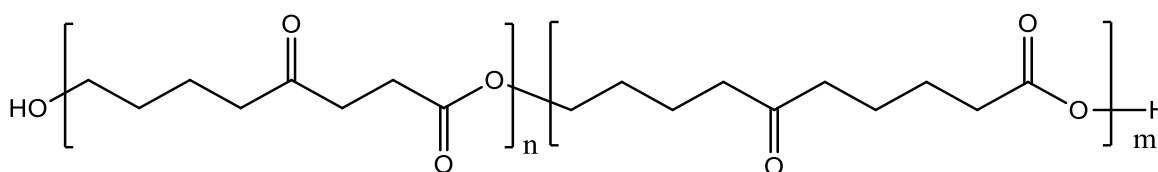


Figure 1 40 Polibutilene succinato adipato (PBSA)

Il poli(butilene succinato-co-adipato) PBSA si ottiene da monomeri 1,4-butandiolo, acido succinico e acido adipico. È completamente biodegradabile e compostabile, e degrada più rapidamente rispetto al PBS. Il PBSA possiede inoltre un minor grado di cristallinità rispetto al PBS, il che lo rende più idoneo ad essere utilizzato nella produzione di film. Le principali proprietà fisico-meccaniche di alcune bioplastiche di grado commerciale sono state riportate nelle Tabella 1.1 e 1.2

Tabella 1 1 *Proprietà fisico-meccaniche (PLA)*

ACIDO POLILATTICO (PLA)	
<i>Nome commerciale /grado</i>	<i>Ingeo 4043D</i>
<i>Produttore</i>	<i>Nature works</i>
<i>Densità (ASTM D1505)</i>	<i>1.24 g/cm³</i>
<i>Viscosità relativa (ASTM D5225)</i>	<i>4.0</i>
<i>Haze (ASTM D1003)</i>	<i>2.1 %</i>
<i>Gloss 20 °C (ASTM D1003)</i>	<i>90</i>
<i>Tensile strenght (ASTM D882)</i>	<i>MD 110 Mpa TD 145 Mpa</i>
<i>Tensile modulus (ASTM D882)</i>	<i>MD 3312 Mpa TD 38 64 Mpa</i>
<i>Elongation at break (ASTM D882)</i>	<i>MD 160 % TD 100 %</i>

Tabella 1 2 *Proprietà fisico-meccaniche (PBS e PBSA)*

	POLIBUTILEN SUCCINATO (PBS)		POLIBUTILEN SUCCINATO ADIPATO (PBSA)	
	Bionolle 1001	Bionolle 1020	Bionolle 3001	Bionolle 3020
Nome commerciale/grado	Bionolle 1001		Bionolle 3001	
Produttore	Showa Denko		Showa Denko	
Densita	1.26 g/cm ³		1.26 g/cm ³	
Calore di combustione	23.6 KJ/g		23.6 KJ/g	
Grado di cristallinita	35-45%		35-45%	
Haze (ISO 13468-1)	42%		20%	
HDT a 0.45 Mpa	97°C		69°C	
Tensile Stress at Yield (ISO 527-3)	MD 31 mPa TD 31 mPa		MD 18 mPa TD 18 mPa	
Tensile Stress at Break (ISO 527-3)	MD 62 mPa TD 59 mPa		MD 40 mPa TD 45 mPa	
Young's Modulus (ISO 527-3)	MD 470 mPa TD 540 mPa		MD 320 mPa TD 340 mPa	
Elongation at break (ISO 527-3)	MD 660 % TD 710 %		MD 780 % TD 970 %	
Tear Strenght (ISO 6383-2)	MD 3.6 N/mm TD 11 N/mm		MD 4.4 N/mm TD 23 N/mm	
Impact Strenght (ASTM 03420)	24 KJ/m		29 KJ/m	

Copoliesteri alifatici-aromatici

Siccome polimeri aromatici come il PET posseggono proprietà eccellenti, rispetto ai poliesteri alifatici, facilmente degradabili, sono stati ricercati e sviluppati un diverso numero di copoliesteri aromatici-alifatici, per poter produrre materiali che combinassero buone proprietà meccaniche e con la biodegradabilità.

Il copoliestere più studiato è il polibutilene adipato-tereftalato (PBTA) [Figure 1.11], che viene sintetizzato tramite la condensazione dell'1,4-butendiolo con l'acido tereftalico e l'acido adipico. Questi copolimeri possono anche essere sintetizzati tramite copolimerizzazione random o a blocchi. I copoliesteri random sono maggiormente biodegradabili di quelli con lunghi blocchi aromatici (47-49).

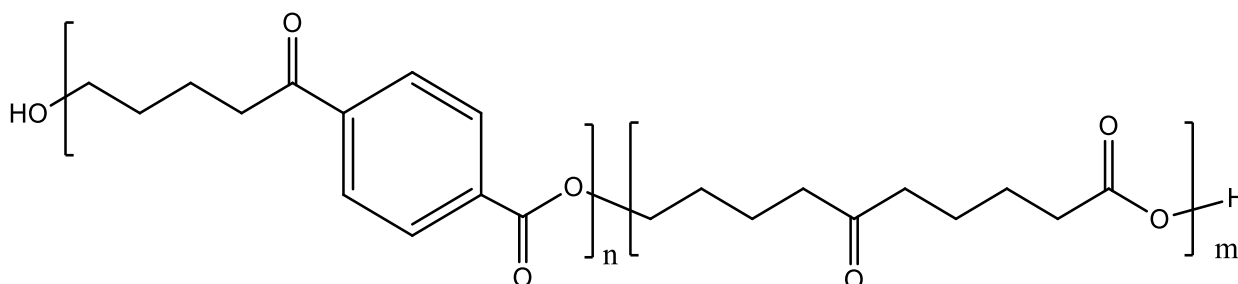


Figure 1 51 Polibutilene tereftalato-adipato (PBTA)

I copoliesteri sono molto versatili e hanno vari utilizzi. Infatti, possono sostituire polimeri termoplastici come il PP e l'LDPE, in base alla loro composizione, ovvero a seconda del contenuto di acido tereftalico, per esempio nel caso del PBTA.

Alcol polivinilico

L'alcol polivinilico (PVA) [Figure 1.12] è un polimero idrosolubile ottenuto tramite idrolisi del polivinile acetato (PVAc). È un polimero facilmente biodegradabile tramite microorganismi e enzimi, a seconda del suo peso molecolare e del suo grado di idrolisi, così come variano le sue proprietà fisiche. (50-53)

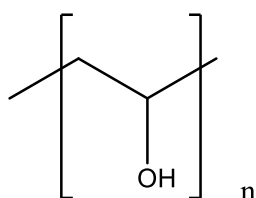


Figure 1 6 Alcol polivinilico (PVA)

Per via del suo alto grado di cristallinità, il PVA non può essere lavorato come nel caso dei polimeri termoplastici, poiché degrada a circa 150°C, al di sotto del suo punto di fusione (180-240°C), rilasciando acqua e formando doppi legami. Pertanto, per produrre

film di PVA è necessario un costoso procedimento di filmatura con PVA in soluzione acquosa. (53-58)

Per poter utilizzare il PVA nei procedimenti per la produzione delle termoplastiche, l'EPG (Environmental Polymers Group) ha brevettato un processo di estrusione con una formulazione del PVA che permette di produrre pellet di polimeri termoplastici in PVA, (59-62) che possono essere utilizzati per la produzione di film.

1.2.2.1 Produzione dei poli-idrossialcanoati

I microorganismi in natura sono capaci di sintetizzare vari tipi di PHA, a seconda delle risorse di carbonio di cui dispongono. Ad oggi è possibile sintetizzare vari tipi di omopolimeri e copolimeri di PHA con una determinata composizione monomerica utilizzando culture batteriche specifiche. (63)

La produzione del PHA prevede due fasi, la prima consiste nell'iniettare i batteri in una soluzione sterile con tracce di nutrienti metallici e risorse e nutrienti utilizzabili a base di carbonio. Nella seconda fase vengono limitati determinati nutrienti (come azoto, fosforo o ossigeno) in modo tale da interrompere la produzione di PHA e iniziare il suo accumulo. Il polimero prodotto ha proprietà diverse a seconda dei nutrienti che togliamo o inseriamo nella fase di accumulo. (63-68)

Esiste un altro metodo di produzione del PHA, basato su colture miste e aperte, che è stato sviluppato per via dei costi di produzione minori. In questo processo non è necessario sterilizzare il reattore e la coltura è in grado di adattarsi a vari complessi (più economici) di nutrienti. Gli organismi con grandi capacità di immagazzinamento del PHA sono favoriti da questo procedimento, infatti questo metodo consiste in vari cicli che rimuovono ogni volta una parte dell'agglomerato batterico e gli organismi in grado di accumulare carbonio nella condizione di nutrizione. Dopodiché si utilizza il carbonio accumulato per far aumentare la crescita durante le condizioni in cui vengono rimossi i nutrienti. Il vantaggio di questo procedimento è che si possono usare veri rifiuti fermentati come nutrimento, come prodotti di scarto dell'industria alimentare e agricola, al contrario di substrati come acetati, propionati, acidi grassi, butirrati e valerati che sono molto più costosi. (69-74)

1.2.2.2 Tipologie di Poliidrossialcanoati

I PHA possono essere suddivisi in due gruppi principali in base al numero di atomi di carbonio che sono contenuti nelle loro unità monomeriche, ovvero i PHA a catena corta (SCL), che contengono monomeri con 3-5 atomi di carbonio, e quelli a catena di media lunghezza (MCL), che contengono monomeri con 6-14 atomi di carbonio.

I PHA SCL più comuni sono il poli-(3-idrossibutirato) (P(3HB)) e il copolimero poli(3-idrossibutirato-*co*-3-idrossivalerato) (P(3HB-*co*-3HV)). Essi hanno proprietà meccaniche simili a polipropilene e al polietilene. (75-78)

I PHA MCL sono, invece, maggiormente flessibili, con bassa cristallinità, resistenza a trazione e punto di fusione.

Il Poli(3-idrossibutirato) (P-3HB)

Il P(3HB) [Fig. 1.13] è stato il primo PHA ad essere identificato ed è il più comune in natura. In base al peso molecolare della biosintesi possono essere divisi in tre gruppi distinti: P(3HB) a basso peso molecolare (79-82)

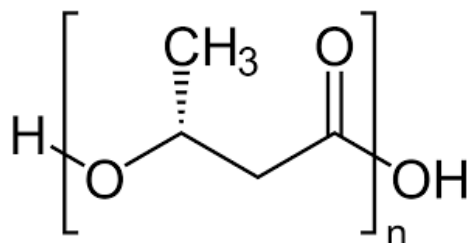


Fig. 1 73 Poli(3-idrossibutirato) P(3HB) $n=100-120$, LMW; $n=1000-2000$, HMW; $n \geq 10000$, UHMW

L' LMW P-3HB viene prodotto dalle cellule come canale di trasporto per gli ioni calcio attraverso membrane di cellulosa, inoltre può anche facilitare il trasporto extracellulare del DNA. L'HMW P-3HB, a differenza dell'LMW, viene sintetizzato e accumulato in forma di agglomerati idrosolubili che servono come riserva di energia e carbonio per i microorganismi. Questi polimeri sono stati studiati industrialmente per via delle loro proprietà termoplastiche. (83-88)

L'UHMW P-3HB viene prodotto utilizzando il ricombinante *Escherichia coli*, coltivato in specifiche condizioni di fermentazione. Questi polimeri sono fibre molto forti con una grande resistenza a trazione. (89)

Nonostante abbiano proprietà simili al PP, gli omopolimeri di P(3HB) prodotti dai microorganismi sono piuttosto fragili e termicamente instabili. La loro fragilità è probabilmente dovuta al fatto che, per via della sintesi e della loro eccessiva purezza, si accumulano in grandi cristalli sferolitici. Tuttavia, questa fragilità, non adatta agli usi commerciali, può essere ridotta modificando il processo di sintesi, aggiungendo al polimero alcuni plastificanti, che permettono di produrre film duttili. (90-94)

Poli(3-idrossibutirato-co-3-idrossivalerato) P(-3HB-co-3HV)

Una delle soluzioni più dirette per modificare il P(3HB) e migliorarne le proprietà meccaniche è l'introduzione di un secondo monomero nella sequenza del 3HB, ovvero, in questo caso, il 3-idrossivalerato (3HV).

Confrontato con il P(3HB), il copolimero P(3HB-co-3HV) [Fig. 1.14] ha una rigidità e una fragilità minori, un maggiore allungamento a rottura e una maggiore resistenza tensile e durezza. A seconda del quantitativo di comonomero 3-HV nelle catene del polimero abbiamo una diminuzione del punto di fusione e una differenziazione maggiore tra il punto di fusione e il punto di degradazione termica, permettendo un miglioramento delle condizioni di lavorazione del polimero. (95-99)

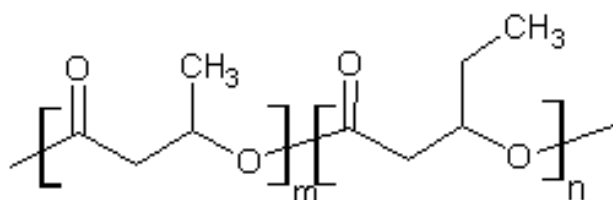


Fig. 1 14 *Poli(3-idrossibutirato-co-3-idrossivalerato) P(3HB-co-3HV)*

Producendo questo copolimero, è stato possibile per la prima volta modificare le proprietà dei PHA, controllando la concentrazione del secondo monomero, 3HV, contenuti nella catena polimerica. Il modo più semplice per ottenere un contenuto specifico di unità 3HV nel copolimero P(3HB-co-3HV) è modificare la concentrazione di carbonio nelle risorse che contribuiscono alla formazione delle unità di 3HV, tramite una determinata combinazione di acidi pentanoici e butirrici, che possono fornire carbonio sufficiente a produrre il copolimero con ampio range di contenuto di 3HV (variabile tra 0-85 mol%). (100-105)

Poli(3-idrossibutirato-co-4-idrossibutirato) (P(3HB-co-4HB))

Un altro tipo di copolimero PHA che mostra proprietà fisiche utili è il Poli(3-idrossibutirato-co-4-idrossibutirato) (P(3HB-co-4HB)). Aumentando il quantitativo di 4HB nel P(3HB-co-4HB), le proprietà fisiche del copolimero cambiano da un polimero con alta cristallinità a un polimero che diventa un elastomero. Inoltre, se il contenuto di 4HB è circa il 70 mol%, aumenta la sua degradazione enzimatica. (106-110)

Poliidrossialcanoati contenenti monomeri con catene a media lunghezza

Questi copolimeri sono composti da unità di P(3HB) intervallate da unità C₆-C₁₄ 3HA di MCL PHA. Gli MCL PHA sono elastomeri termoplastici con punto di fusione basso (45-60°C) e temperature di transizione vetrosa intorno ai -40°C.

I copolimeri composti da SCL PHA e MCL PHA sono relativamente rari e difficili da produrre, a meno che non si utilizzi uno specifico substrato dell'enzima polimerizzante PHA sintetasi. I copolimeri prodotti da questo specifico enzima hanno proprietà fisiche piuttosto interessanti, ovvero grande resistenza a trazione e all'allungamento a rottura, che aumentano e all'aumentare della componente di MCL PHA nel copolimero. (111-114)

Un esempio di questa tipologia di copolimeri commerciali è il P(3HB-co-3HHx), prodotto dalla Kaneka Corporation.

Componenti non comuni dei Poliidrossialcanoati

A parte i componenti comuni menzionati precedentemente, sono stati identificati vari costituenti monomerici, in totale 150 differenti HA che sono riconosciuti come membri della famiglia dei PHA.

Un'aggiunta interessante alla famiglia dei PHA è l'identificazione di una nuova classe di PHA che contengono zolfo con legami tioesteri. (115-119)

Le combinazioni possibili di PHA sono molto varie, poiché l'enzima che li sintetizza ha un centro catalitico molto versatile, ciò permette di ottenere copolimeri con vari HA.

1.2.2.3 Applicazioni dei Poli-idrossialcanoati

I PHA microbiologici sono stati scoperti per la prima volta negli anni 70 per sostituire le plastiche di origine fossile, per via della crisi del petrolio. I PHA oltre ad essere polimeri termoplastici con proprietà simili al PE, essi sono anche completamente biodegradabili. Inoltre, l'abilità di produrre PHA da fonti di carbonio rinnovabili assicura un processo produttivo completamente ecosostenibile (green chemistry). Inizialmente questi polimeri furono utilizzati per produrre oggetti per l'imballaggio, come bottiglie e materiali per il packaging. La scoperta di nuovi monomeri, oltre il 3HB, per produrre altri PHA ha permesso di sviluppare nuovi materiali con caratteristiche e proprietà fisiche e termiche interessanti e di conseguenza c'è stato un incremento delle possibili applicazioni con questi polimeri. (120-124)

Applicazioni biomediche

I PHA sono stati impiegati per applicazioni mediche, quali il rilascio controllato a lungo termine di farmaci, graffette chirurgiche, suture e come rimpiazzo per ossa e vasi sanguinei, perché il 3HB è presente in tutti gli animali nel plasma sanguineo.

Il principale problema, tuttavia, consiste nel costo di questi polimeri, che è circa 5-10 volte maggiore rispetto alle plastiche di origine fossile attualmente in uso. Nelle applicazioni in campo medico, però la performance ha una priorità maggiore rispetto al costo di produzione, perciò sono state comunque studiate le varie applicazioni mediche. (125-133)

Per applicazioni come protesi artificiali di tessuti, i materiali compatibili devono avere proprietà come la biocompatibilità verso la crescita cellulare, che permettano ai tessuti di crescere e che poi si degradino poi senza rilasciare prodotti tossici. A differenza dei PHA estratti per applicazioni come bioplastiche, quelli per applicazioni biomediche devono avere un elevato grado di purezza, poiché quelli estratti possono contenere endotossine batteriche e altre sostanze indesiderate. Per ottenere PHA adatti alle applicazioni biomediche, si utilizzano metodi di estrazione e di purificazione differenti, come l'ossidazione con perossido di idrogeno e il trattamento con fluidi supercritici, come il CO₂ supercritico. Con questi metodi si ottengono PHA adatti a produrre protesi cardiovascolari, per la circolazione polmonare e graffette vascolari. (133-137)

Siccome è possibile agire sulla composizione dei PHA in maniera specifica e con vari monomeri, questo permette di modificare indirettamente i tempi di degradazione del

polimero, permettendo di controllare l'arco di tempo di rilascio controllato dei farmaci all'interno del corpo umano.

Il P(3HB-co-4HB) e il P(4HB) hanno anche loro un potenziale di applicazione biomedica, soprattutto le unità di 4HB sono composti farmacologicamente attivi nel trattamento di disturbi, quali astinenza da alcool, narcolessia, schizofrenia cronica e catatonica, psicosi atipiche, astinenza da droghe, morbo di Parkinson e numerose altre malattie neurologiche. (138-144)

Applicazioni Industriali

I PHA sono una fonte considerevole di composti enantiomericamente puri, poiché l'enzima che produce i PHA genera solo l'enantiomero R, in questo modo è possibile ricavare composti puri dal polimero, siccome ha diversi monomeri che possono essere inseriti in catena, tramite depolimerizzazione con metodi sia chimici che biologici. (141-143)

La depolimerizzazione chimica, in particolare, del P(3HB) per produrre esteri metilici del (R)-3HB viene effettuata tramite l'alcolisi acida con acido solforico o acido cloridrico, che è molto più efficace come metodo.

Il metodo biologico di depolimerizzazione usa enzimi depolimerasi extra e intracellulari. Il meccanismo di questa depolimerizzazione, in particolare quella intracellulare, è stato dimostrato che può essere effettuato in vivo su SCL PHA e MCL PHA accumulati da diversi batteri.

Il lattice di PHA può essere utilizzato per sintetizzare copertine o cartoni per produrre superfici resistenti all'acqua in sostituzione alla combinazione di cartone e alluminio attualmente in uso, che non è biodegradabile. (144-147)

I PHA possono essere anche usati con processi a iniezione, per produrre articoli come pettini e penne. Inoltre, l'impermeabilità ai gas del P(-3HB) è utile per applicazioni come il packaging alimentare o per film resistenti all'umidità per pannolini e fazzoletti. Il P3HB può anche essere combinato con altri polimeri biodegradabili in utilizzi come per la produzione di sacchetti e buste per l'imballaggio.

Applicazioni in agricoltura

I PHA possono essere utilizzati nel rilascio controllato di insetticidi, che possono essere integrati e sparsi nelle colture delle fattorie. L'insetticida viene rilasciato ad un

quantitativo che dipende dal livello di attività dei parassiti, che indeboliscono il polimero, generando il rilascio del prodotto. (148) I PHA possono essere anche utilizzati come inoculanti batterici per aumentare l'assorbimento dell'azoto nelle piante.

1.2.2 L'amido

L'amido è un prodotto da fonti rinnovabili, che durante la fotosintesi, è generato come riserva di cibo per piante e vegetali. Questo polimero è la seconda biomassa più abbondante in natura e si trova in radici, steli e nei semi di numerose piante. Le più importanti fonti di amido sono colture come mais, patate, tapioca, grano, riso e altri. Tuttavia, in tutto il mondo, la maggiore fonte di amido è il mais (82%), seguito dal grano (8%), dalle patate (5%) e la tapioca (5%). A parte le applicazioni in campo alimentare, farmaceutico e dell'industria cartiera, l'amido, per via della sua rinnovabilità, ha riscosso sempre maggiore attenzione nel settore dei polimeri, infatti può essere usato in alternativa a polimeri di origine fossile o come sciroppo di glucosio per la produzione di monomeri rinnovabili attraverso la biofermentazione. La prima alternativa, che impiega l'amido per la sua struttura polimerica naturale, permette di minimizzare l'impatto ambientale e allo stesso tempo di preservare le proprietà biodegradabili dell'amido in varie condizioni, come terreno, compostaggio e acqua. Perciò, i prodotti a base di amido, sono particolarmente indicati per le applicazioni in cui il rischio di dispersione ambientale è alto o dove vi è un inquinamento dovuto ai rifiuti biodegradabili, come nel caso di rifiuti alimentari e organici. Nelle bioplastiche a base di amido, questo materiale è molto utilizzato, con percentuali vicine al 100%, mentre nelle bioplastiche derivate dall'amido, sintetizzate da monomeri prodotti dalla biofermentazione dello sciroppo di glucosio, la sua percentuale è generalmente minore del 45% e sono coinvolti processi molto complessi e un uso meno efficiente delle risorse. Le proprietà peculiari dell'amido limitano il numero e le possibilità di applicazioni, poiché l'uso di bioplastiche a base di amido non è raccomandato se sono richieste buone prestazioni meccaniche e lunga durata. Questo significa che queste bioplastiche non possono essere pensate come sostituti delle plastiche tradizionali, ma rappresentano l'opportunità perfetta per ridisegnare i sistemi con attenzione particolare all'uso efficiente delle risorse. (149)

1.2.3.1 Metodi per la produzione dell'amido

L'amido è ottenuto dalle colture tramite rifinitura in vari step, a seconda della fonte. Per esempio, l'amido di mais viene estratto dal seme tramite fresatura umida per separazione del seme e rimuovendo il contenuto oleoso. Una fresatura più fine, poi, separa le fibre dall'endosperma, che viene poi centrifugato per separare le proteine meno dense, dall'amido più denso. (150)

L'amido è composto principalmente da due componenti principali, amilosio e amilopectina (vedi Figure 1.1 e 1.2). Le molecole lineari di amilosio hanno un peso molecolare (0,2-2 MDa) molto minore rispetto alle catene ramificate di amilopectina (100-400 MDa). Queste due macromolecole sono sistemate in granuli di dimensioni da 2 a 100 μm , a seconda della fonte (mais, patate e così via) e del genotipo.

La percentuale di questi due polisaccaridi varia a seconda dell'origine botanica dell'amido. Gli amidi sono chiamati cerosi, normali e con contenuto elevato di amilosio se contengono rispettivamente meno del 15%, tra il 20-35% e con più del 40% di amilosio.

La temperatura di fusione della forma cristallina dell'amido è circa 257°C, il che corrisponde anche a quella di degradazione delle macromolecole di amilosio e di amilopectina, perciò prima di essere usato come polimero, l'amido deve essere trasformato per cambiare la sua struttura originale e per poter essere trattato come polimero termoplastico. Oltre alle modifiche strutturali, l'amido può essere sottoposto a modifiche chimiche, che possono modificarne le caratteristiche idrofiliche, reologiche, ecc. In conclusione, i materiali derivati dall'amido vengono convertiti in polimeri termoplastici a base di amido (TPS).

1.2.3.2 Plastiche contenenti amido

L'amido era usato come filler nelle plastiche tradizionali, come per es. le poliolefine. Quando le poliolefine sono miscelate con granuli di amido, i film di PE si deteriorano rapidamente dopo l'esposizione ad un ambiente simile al terreno, per via della biodegradazione dell'amido in contenuti in essi. Infatti, l'aggiunta di amido accresce la porosità del polimero, causando una perdita di stabilità. Per questo motivo, per evitare questo effetto, all'amido è aggiunto in piccole quantità (6-15%) un insieme a composti di metalli di transizione, solubili della matrice termoplastica, come additivi pro-ossidanti

che catalizzano i processi di foto- e termo-ossidazione. Questi polimeri venivano spesso utilizzati in passato in agricoltura per la pacciamatura, come shoppers e nel packaging.

È stato dimostrato che, in adeguate condizioni, è possibile degradare questi materiali, invece che in centinaia di anni come le plastiche normali, in un tempo ridotto, ovvero dai 3 ai 6 anni, riducendo di parecchio l'impatto ambientale. Tuttavia, la non compatibilità di questi materiali con le condizioni standard di biodegradabilità, l'aumento dei residui soprattutto in mare, di questi materiali dovuto alla loro elevata tendenza a frammentarsi, hanno avuto un impatto negativo sull'ambiente, che ha causato il progressivo abbandono di queste tecnologie nella produzione industriale.

Sono stati sperimentati altre plastiche contenenti amido, come per es. il PCL, PVC, ecc., e in tutti questi casi l'amido viene usato per aumentare la superficie utilizzabile per l'attacco dei microorganismi. (151)

1.2.3.3 Modifiche strutturali dell'amido

La modifica strutturale dell'amido avviene tramite procedimenti meccanici e termici, dove il quantitativo di acqua presente ha un ruolo fondamentale. Ovvero, quando l'amido viene riscaldato in presenza al 90% di acqua, avviene un procedimento di gelificazione (e in seguito di gelificazione e retrogradazione). (152)

Gelificazione e retrogradazione dell'amido

La gelificazione dell'amido avviene quando una sospensione acquosa di granuli di amido naturale vengono scaldati ad una temperatura specifica (detta temperatura di gelificazione). È un processo irreversibile nel quale i granuli si rigonfiano, con conseguente perdita di ordine molecolare e cristallinità, che è dimostrato da diminuzione della birifrangenza della fase cristallina di birifrangenza.

Il procedimento di gelificazione può essere osservato tramite la tecnica DSC, poiché, a seconda del quantitativo di acqua presente in soluzione, vengono individuati diversi picchi endotermici. Questi picchi si riducono di intensità proporzionalmente al quantitativo di acqua contenuta. Principalmente si individuano due picchi che corrispondono alla destabilizzazione dei cristalliti e alla loro fusione. Maggiore è il volume di acqua presente in soluzione, minore è la temperatura di fusione che viene rilevata. Quando l'amido gelificato è raffreddato, è stato osservato un aumento di viscosità dovuto alla riassociazione delle molecole di amido. Questo fenomeno è detto

retrogradazione ed è caratterizzato dall'aumento di rigidità e da una fase di separazione tra il solvente e le catene polimeriche.

La retrogradazione dell'amido dipende da diversi fattori come la fonte dell'amido, la sua concentrazione, la velocità di cottura e di raffreddamento, il pH e la presenza di soluti (per es. lipidi, elettroliti o zuccheri).

Un effetto pratico della retrogradazione si riscontra nei prodotti da cottura: la ricristallizzazione dell'amilopectina ha un ruolo importante nella degradazione di questi prodotti durante la conservazione. Siccome la cristallizzazione dell'amilopectina dipende dalla temperatura di transizione vetrosa (T_g), che dipende dal contenuto di acqua nel prodotto, la degradazione può essere ridotta aumentando la T_g nella miscela. Invece, maggiore è il quantitativo di amilosio presente, minore è la velocità di biofermentazione da parte degli enzimi.

Trattamento termico dell'amido con Jet cooking

Questo procedimento di modifica dell'amido consiste nel distruggere la cristallinità dell'amido in un eccesso di acqua, tramite l'iniezione di vapore in una soluzione di amido, si aumenta rapidamente la sua temperatura. Per iniezione di vapore in una sospensione di amido con acqua si ha una miscelazione simultaneo riscaldamento della miscela. Questo sistema permette di raggiungere rapidamente le temperature necessarie per fondere e distruggere i granuli di amido. Solitamente vengono raggiunte temperature maggiori di 120°C e vengono usate sospensioni con il 30% di amido. La concentrazione finale del 2-14% viene raggiunta aggiungendo acqua preriscaldata. (153)

L'applicazione industriale di questo amido è nell'industria cartiera per il dimensionamento della carta.

Trattamento termico dell'amido tramite estrusione

Una forma differente di gelazione dell'amido è la cottura tramite estrusione. Questo tipo di lavorazione è caratterizzato da un determinato lavoro e riscaldamento applicato ad un prodotto a base di cereali, sufficiente a cuocere tutte le componenti e ottenere una schiuma rigida.

Gli effetti di questo processo sull'amido e su molti altri prodotti estrusi, sono stati studiati in maniera approfondita ed è stato dimostrato che, un amido ottenuto tramite trattamento termico con estrusione, può essere solubilizzato senza formazione di

maltodestrine. Le schiume di amido estruso mostrano differenti viscosità, solubilità in acqua. Questo dipende dalla temperatura di estrusione, dalla miscela e dalla percentuale di amilosi e amilopectina. Estrusori con bassi valori di L/D sono specificatamente costruiti per questo scopo.

Destutturazione dell'amido in assenza di polimeri sintetici

Il termine amido destrutturato si riferisce ad una forma di amido termoplastico (TPS) descritto come molecole disperse. Questo procedimento consiste nella fusione e nella successiva perdita di ordine della struttura molecolare dei granuli di amido con formazione di una dispersione molecolare.

Per ottenere l'effetto di dispersione e scomparsa della struttura molecolare, si deve riscaldare l'amido a temperature maggiori della temperatura di transizione vetrosa e/o alla temperatura di fusione dei suoi componenti, finché non subiscono transizioni endotermiche di scissione, a temperatura, pressioni adeguate in condizioni di flusso per sollecitazione meccanica tangenziale in estrusore per un tempo sufficiente a distruggere la struttura granulare dell'amido.

L'amido può essere destrutturato tramite estrusione solo in determinate condizioni sperimentali. Fornendo calore e un tempo di lavorazione sufficiente in estrusore in presenza di plastificanti, è possibile destrutturare gli amidi derivati dai cereali. Il miglior plastificante per l'amido è l'acqua, in quantitativi minori del 45%, ma altri plastificanti possono essere glicoli come glicerolo e sorbitolo.

L'amido è lavorabile come un polimero termoplastico (TPPS) e è definito come (TPS) quando è privo di acqua. Esso è una forma di amido destrutturato ottenuto senza acqua, poiché vengono usati plastificanti ad alto punto di ebollizione.

Se non si rimuovono i plastificanti dal TPS (o il TPPS) per evitare che la T_g diventi più alta, questi tipi di amido possono essere lavorati come plastiche, siccome la loro viscosità durante la lavorazione in estrusore è comparabile con i polimeri tradizionali.

Questo aspetto permette le trasformazioni dell'amido destrutturato nei possibili prodotti finiti attraverso le tecnologie di lavorazione tradizionali per le plastiche in assenza di acqua. Per via della loro sensibilità all'umidità, il TPS e il TPPS non sono compatibili con molte applicazioni.

Destutturazione dell'amido in presenza di polimeri sintetici

L'amido può subire una trasformazione termoplastica fino alla destrutturazione in presenza di differenti polimeri sintetici per soddisfare un'ampia gamma di bisogni di mercato per applicazione con le plastiche tradizionali.

La complessazione dell'amido tramite macromolecole può dare origine a complessi sempre più stabili che giocano un importante ruolo sulle proprietà finali dei polimeri a base di amido. A differenza dell'amilosio, la maggioranza dell'amilopectina non interagisce con gli agenti complessanti e rimane nel suo stato amorfo. (154)

Copolimero acido acrilico-etilene

Sono state studiate le interazioni tra il copolimero etilene-acido acrilico (EAA) e l'amido gelatinizzato sin dal 1977. In queste formulazioni, un ulteriore effetto è stato dimostrato che una frazione dell'amido interagisce con l'EAA, dopo la neutralizzazione con ammonio idrossido o altre basi, nella fase di gelazione nel processo di estrusione, fornendo non solo una miscibilità parziale tra i due polimeri, ma anche un aumento della formazione di complessi molecolari tra le due fasi di EEA e TPS.

Le formulazioni con amido termoplastico (TPS), EAA e PE in differenti percentuali tra loro, sono state utilizzate per la produzione di film. Infatti, un complesso di queste formulazioni, con almeno il 50% di amido, mostrano ottime proprietà a trazione.

Per evitare l'uso dell'ammonio idrossido, sono stati usati formulati prodotti con il 40% di amido rispetto all'EAA (con acido acrilico al 20%) e estrusi con un contenuto di acqua inferiore al 2%, migliorando così la lavorabilità e le proprietà dei film estrusi.

Osservando questi materiali tramite analisi microscopiche, sono state trovate 3 fasi: l'amido destrutturato, il polimero sintetico da solo e un sistema interpenetrato, caratterizzato da una forte interazione tra le due componenti.

In alternativa, come base, è stata usata anche l'urea, migliorando la resistenza alla propagazione della lacerazione e riducendo i fenomeni di invecchiamento causati dai segmenti di amido amorfo. Sfortunatamente questi prodotti con queste composizioni, non rispettano i parametri internazionali di biodegradabilità, quindi non possono essere utilizzati nella maggior parte delle applicazioni di packaging.

Copolimeri etilene-alcol vinilico

Il sistema composto da TPS e copolimeri etilene-alcol vinilico (EVOH), a seconda delle condizioni di lavorazione, del tipo di amido e della composizione del copolimero, possono generare un'ampia varietà di morfologie e proprietà. Questi prodotti mostrano proprietà meccaniche compatibili per le esigenze di specifiche applicazioni industriali. Infatti, la loro lavorabilità nei tradizionali processi tecnologici industriali è comparabile con quella delle plastiche tradizionali come il polistirene (PS), il copolimero acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) e il polietilene a bassa densità (LDPE). La maggiore limitazione di questi materiali, tuttavia, consiste nella loro sensibilità elevata all'umidità, con conseguente perdita delle proprietà meccaniche per fragilimento del materiale.

Per migliorare le caratteristiche termo-meccaniche, come il fenomeno di migrazione e di invecchiamento fisico, vengono aggiunti plastificanti, come per es. acido borico (borax) o altri composti salini per migliorarne la trasparenza. In questo modo è possibile ottenere prodotti finali adatti con i processi di lavorazione industriale convenzionali delle plastiche.

La biodegradazione di questi materiali è stata testata in vari ambienti. I risultati dei test hanno mostrato che i due componenti si degradano diversamente:

- L'amido subisce l'idrolisi tramite gli enzimi extracellulari, nonostante la sua struttura interpenetrata che forma uno scudo resistente
- Il copolimero EVOH viene biodegradato attraverso un assorbimento specifico dei microorganismi facilitato dall'incremento della superficie accessibile come conseguenza all'idrolisi dell'amido

La presenza dell'amido aumenta la percentuale di biodegradazione di questi polimeri, dove gioca un ruolo fondamentale anche la disposizione e la dimensione dei blocchi di etilene del copolimero.

Alcol polivinilico (PVA)

La combinazione tra amido e copolimeri idrosolubili, come il PVA (o il polialchilglicoli) sono stati largamente studiati sin dal 1970. Negli anni 90 questi composti sono stati studiati principalmente come prodotti di riempimento, in sostituzione del polistirolo espanso, usando l'acqua al posto del gas di espansione. Per questo tipo di prodotti possono essere utilizzati anche gli amidi modificati, non naturali, specialmente per migliorare l'elasticità della schiuma e la densità.

Poliesteri alifatici

L'amido può anche essere destrutturato in presenza di più polimeri idrofobici totalmente incompatibili con esso, come i poliesteri alifatici (APE). Per via del loro basso punto di fusione, gli APE sono difficilmente lavorabili usando le tecniche convenzionali per i materiali termoplastici, inoltre è stato scoperto che la miscelazione con l'amido migliora la loro lavorabilità e la loro biodegradabilità.

Tra i poliesteri particolarmente compatibili con TPS sono stati studiati il policaprolattone (PCL) e i suoi copolimeri. Tuttavia, i film ottenuti con TPS e PCL ottenuti per estrusione sono viscosi, rigidi e hanno una bassa resistenza a temperature sopra i 130°C. Inoltre, per via della loro lenta cristallizzazione, il processo di raffreddamento completo ha bisogno di molto tempo dopo la produzione degli oggetti finiti, che porta ad un cambiamento indesiderato delle proprietà con il tempo. Altri APE con punti di fusione maggiori possono essere usati, e sono tutti i prodotti derivati dalle reazioni del glicole, ovvero come 1,4-butandiolo con acido succinico, sebacico, adipico, azelaico, dodecandioico o brassilico.

La presenza di compatibilizzanti tra l'amido e li APE è consigliata per la formazione di alcuni complessi tra amilosio e EVOH e i poliesteri a innesto di amido. Questi materiali sono caratterizzati da un'eccellente compostabilità, proprietà meccaniche e ridotta sensibilità all'acqua.

Poliesteri alifatici-aromatici

Nei recenti anni i risultati più importanti nel settore delle tecnologie sull'amido modificato sono stati la creazione di composti micro- e nanostrutturati di TPS con differenti tipologie di poliesteri, come i poliesteri alifatici-aromatici. In questa famiglia di poliesteri, il TPS fornisce un valido contributo all'aumento delle proprietà meccaniche dei prodotti, come la resistenza all'impatto e alla stabilità delle proprietà termomeccaniche con la temperatura e l'umidità. Questi prodotti possono ricoprire un vasto numero di applicazioni nel settore dei film e poi a fine vita mostrano compostabilità e la biodegradazione.

Una delle principali applicazioni di questa tipologia di prodotti è relativa agli shoppers, infatti la plastica tradizionale viene sostituita da questi polimeri biodegradabili per ridurne notevolmente l'impatto ambientale. Inoltre, il loro utilizzo per separare la

raccolta di rifiuti organici può aiutare a migliorare la qualità della frazione umida convertendoli in compost di alta qualità. Questi prodotti possono essere usati anche per la pacciamatura in ambito agricolo. Infatti, per via di questo utilizzo, in Europa è stata sviluppata la prima bioraffineria, che ricava l'amido e i poliesteri alifatici dalle piante.

Altri polimeri

L'amido TPS può anche essere legato con altri polimeri come le poliolefine. In questo tipo di legame, può essere usato un compatibilizzante, come il copolimero etilene-anidride maleica, per far sì che i gruppi idrossilici dell'amido reagiscano con l'anidride del copolimero creando legami esterei. Questo tipo di esterificazione aiuta a compatibilizzare l'amido (idrofilo) con le poliolefine (lipofile).

Altre ricerche sono state effettuate su copolimeri con poliammide/amido con alto contenuto di amilosio e relativi copolimeri acrilici. Tuttavia, la loro non compatibilità con le norme di biodegradabilità e compostaggio internazionali ne hanno impedito la loro crescita sul mercato.

1.2.3 Polimeri biodegradabili basati sull'acido lattico (LA)

La formazione di diesteri ciclici ottenuta per combinazione di due α -idrossiacidi era già nota agli inizi del 1900. La storia delle macromolecole e dei polimeri a base di acido lattico comincia prima della Seconda guerra mondiale, con documenti che riportano la formazione di macromolecole tramite la polimerizzazione ad apertura di anello di esteri ciclici con anello a sei atomi, inclusi i dimeri ciclici dell'acido lattico e dell'acido glicolico, chiamati lattide e glicole. Tuttavia, la massa molare di quei prodotti era ancora troppo bassa e le proprietà di quei materiali non avevano interesse pratico. (155)

Più tardi, la scoperta delle condizioni per ottenere l'acido polilattico (PLA) ad alto peso molecolare ha permesso di sviluppare polimeri con ottime proprietà. Inoltre, fu riconosciuto l'interesse per questi polimeri come impianti chirurgici per via della loro capacità di venir degradati facilmente tramite idrolisi iniziata dalle radiazioni.

Per la presenza di atomi di carbonio asimmetrici nelle molecole di acido lattico esistono due forme principali di lattidi con una configurazione L (S) e una D (R), chiamati L- e D-lattidi, e la forma meso-lattide (M) (vedi Fig. 1.16-1.17).

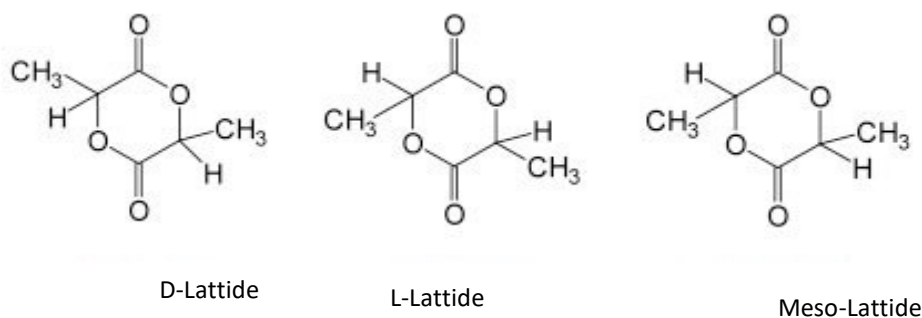


Fig. 1 8 Forme dell'acido lattico

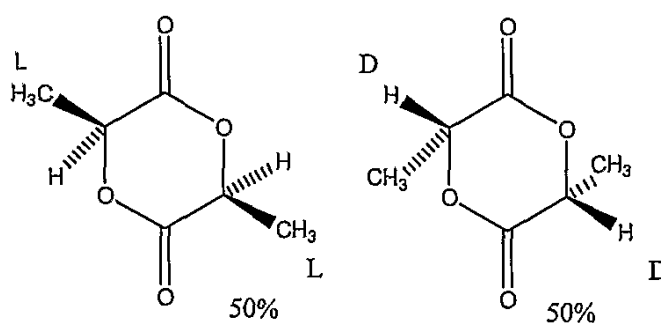


Fig. 1 9 Lattide in forma racemica

La presenza di due centri chirali in monomeri ciclici è piuttosto rara, ciò permette notevoli possibilità di creare differenti macromolecole lineari di poliesteri con la stessa composizione, ma con differente struttura configurazionale, a seconda del contenuto e della distribuzione delle unità chirali lungo la catena (stereoblocchi). La chiralità è utilizzata per la formazione di stereocopolimeri, che hanno il compito di modulare il tempo di vita della degradazione in dispositivi medici, come per es. le viti durante una frattura ossea. (156-163)

Il PLA e i relativi stereoblocchi sono stati studiati per applicazioni farmacologiche come matrici per il trasporto dei farmaci all'interno del corpo umano.

La degradazione idrolitica del PLA fu identificata all'inizio come risultato della idrolisi chimica dei legami esterei, per autocatalisi causata dai gruppi acidi finali generati dall'idrolisi. Più tardi si scoprì che la degradazione dipendeva dalle dimensioni e dalla forma dei dispositivi medici, le parti più spesse degradano più in fretta di quelle meno spesse, come risultato della combinazione dell'autocatalisi e della velocità di diffusione dei gruppi acidi a basso peso molecolare derivati dalla degradazione che generano lo sfaldamento dei legami esterei. Nonostante alcuni enzimi microbici possono degradare il PLA e gli stereocopolimeri in vitro, la biodegradazione in vivo è stata esclusa, poiché gli esseri umani non hanno gli enzimi adatti a degradare PLA ad alto peso molecolare. (164)

Dopo il miglioramento delle condizioni di sintesi, la selezione dei catalizzatori e lo studio della degradazione in vivo, sono stati sviluppati vari sistemi di PLA per uso specifico in chirurgia, farmacologia, ortodonzia e così via. Gli ultimi sviluppi in campo della sintesi di questi polimeri, hanno permesso di produrre PLA economici che possano essere utilizzati come risorse per il packaging, tessuti, parti di auto e altre applicazioni, a seconda delle necessità di produzione. (165)

1.2.4.1 Principali caratteristiche strutturali degli stereocopolimeri dell'acido lattico

L' L-acido lattico è un intermedio metabolico, che può essere ottenuto a basso costo dalla fermentazione di prodotti agricoli e alimentari contenenti carboidrati, come il mais e lo zucchero. L'acido lattico racemico, invece, è prodotto da derivati petrolchimici o per racemizzazione dell'enantiomero L. (166-167)

Come precedentemente menzionato, il principale vantaggio dei lattidi è una versatilità eccezionale per via della loro chiralità e alla reazione di copolimerizzazione. Esistono varie differenze tra le strutture macromolecolari dei vari PLA e dei loro stereocopolimeri, che dipendono dal procedimento di sintesi. Da un punto di vista generale, ci sono due vie principali per sintetizzare il PLA: la policondensazione o la polimerizzazione a stadi (o policondensazione), che procede tramite l'eliminazione dell'acqua dalla soluzione di acido lattico e la successiva polimerizzazione per apertura di anello dei lattidi ciclici. In parallelo, i macromonomeri ottenuti da uno dei metodi precedenti possono essere combinati usando reagenti per accrescere la massa molecolare [vedi Fig. 1.10].

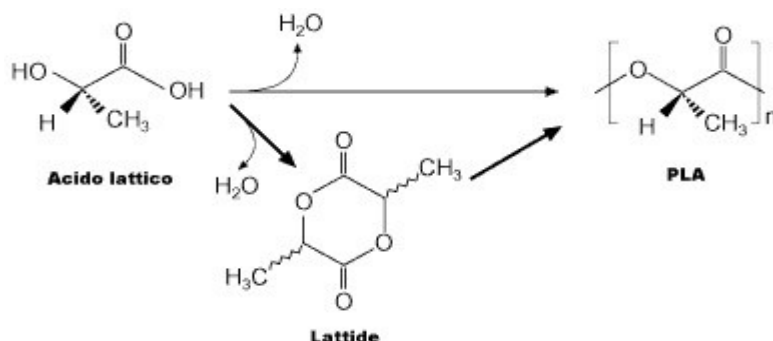


Fig. 1 10 Reazione di Polimerizzazione dell'acido polilattico

Le abbreviazioni maggiormente usate per indicare le macromolecole formate dai lattidi e dai loro stereo isomeri, come PDLLA, poli (D, L-lattide) e DL-PLA non sono sufficienti per indicare tutte le strutture delle macromolecole dipendenti dalla configurazione che possono essere formate e che portano alla produzione di materiali con le stesse composizioni chimiche e chirali, ma con differenti architetture molecolari con diverse proprietà chimico-fisiche e di degradazione. (168-170)

Sintesi dei polimeri a base di acido lattico

Indipendentemente dai metodi usati per sintetizzare i polimeri a base di acido lattico, i monomeri devono essere purificati. La polimerizzazione per apertura di anello dei lattidi può essere catalizzata da vari composti agendo attraverso diversi meccanismi. Differenti composti, come gli acidi protici (acido bromidrico, cloridrico, ecc.), gli acidi di Lewis, gli agenti alchilanti o acilanti, generano siti attivi per la propagazione della catena. Questo perché è preferita la reazione di apertura d'anello con iniziatori che portano alla crescita del PLA con un meccanismo cationico per l'apertura d'anello dei diversi lattidi. (171-172)

Esistono altri metodi per la propagazione della catena e la sintesi del polimero, che sono la polimerizzazione anionica, il meccanismo di coordinazione con inserzione, ecc., ma in tutti i casi, la catena si espande tramite l'apertura del lattide ciclico e conseguente addizione a coppie.

Gli stereo copolimeri del PLA sono ottenuti tramite la policondensazione di L- e D-acidi lattici e le unità chirali sono distribuite in modo random in catena seguendo una statistica Bernoulliana. Tuttavia, la distribuzione delle unità chirali può essere perturbata da reazioni di transesterificazione, che generano polimeri e stereocopolimeri completamente random. (173)

Le varie tipologie di sintesi influenzano le proprietà del polimero, permettendo di ottenere polimeri con degradabilità, forme fisiche e la massa molecolare differenti. Siccome diversi tipi di complessi possono iniziare la reazione di apertura dell'anello attaccando il lattide sul carbonio chirale, causano racemizzazione e quindi l'impossibilità di ottenere omo-stereoblocchi. Per questo motivo la sintesi viene generalmente condotta a temperatura di fusione (110°-150°C) per evitare l'uso di solventi. Un catalizzatore usato, che non causa racemizzazione, è lo stagno ottanoato, che è oltretutto approvato come additivo alimentare. Si è tentato di sostituire questo catalizzatore, poiché lascia

residui ottanoici al termine della catena, per via del meccanismo di catalisi, ma non si sono trovati catalizzatori ugualmente efficienti, fino all'utilizzo dello zinco lattato, che è meno efficace, ma non lascia altro che lattati al termine della crescita delle catene. (174-175)

Principali proprietà del PLA

I polimeri di PLA sono di solito attentamente purificati e la loro cristallinità dipende dalla composizione delle loro unità chirali e dalla storia termica del polimero. Inoltre, la distribuzione delle unità chirali è all'occorrenza anche dal riarrangiamento delle unità chirali dovuto alla transesterificazione che durante la polimerizzazione influenza in modo significativo le proprietà del polimero.

La cristallinità può anche generarsi durante la degradazione a causa dei composti cristallizzabili, come risultato di un rilassamento della catena o da un composto intrinsecamente amorfo, per via della sua rottura preferenziale in zone casuali.

La cristallinità, come si può facilmente intuire, è il componente che da maggior contributo alle proprietà specifiche dei materiali appartenenti alla categoria dei composti a base di acido lattico, come la complessità della catena, l'influenza nell'equilibrio idrofilico/idrofobico, ecc.

In genere il terminale della catena ha una piccola influenza sulle proprietà del materiale, essa è molto lontana dall'essere influente durante la degradazione per idrolisi. (176-179)

Degradazione dei polimeri a base di acido lattico

I polimeri a base di acido lattico possono essere degradati chimicamente o con enzimi. Sebbene alcuni rari enzimi possano degradare gli stereocopolimeri dell'acido lattico in vitro e occasionalmente alcuni microorganismi anche nell'ambiente, queste catene di poliesteri alifatici sono principalmente degradate tramite azione idrolitica delle molecole d'acqua assorbite, e i terminali di catena carbossilici o qualunque additivo acido o basico o impurità agiscono come catalizzatori. Nel caso di catalisi tramite terminali di catena, si può parlare di autocatalisi, un ben noto fenomeno nella chimica organica, che ha conseguenze particolarmente complesse nel caso dei polimeri. (180)

Dunque, ogni volta che un polimero di PLA è messo in contatto con un mezzo acquoso, l'acqua penetra nel materiale e da inizio alla rottura idrolitica dei legami esteri. In questi materiali l'assorbimento dell'acqua è un fattore importante per la

biodegradazione. Ogni rottura idrolitica dei legami esterei genera un nuovo gruppo carbossilico terminale, che può catalizzare la reazione idrolitica degli altri legami esterei, come nel caso della degradazione omogenea. Per un periodo iniziale le macromolecole parzialmente degradate rimangono insolubili nel mezzo acquoso che le circondano, indipendentemente dalla loro natura, e la degradazione procede omogeneamente senza perdita di peso. Tuttavia, appena il peso molecolare di alcune delle macromolecole parzialmente degradate diventa basso a sufficienza da permettere la dissoluzione nel mezzo acquoso, la diffusione della degradazione è iniziata lungo l'intera massa del polimero, dove i componenti solubili si muovono lentamente sopra e fuori la superficie iniziano la perdita di peso. Questo processo, che combina la velocità della diffusione, delle reazioni chimiche e della dissoluzione, ha come risultato una differenziazione tra le velocità di degradazione in superficie e all'interno della matrice. Infatti, gli oligomeri in superficie finiscono in soluzione prima di venire totalmente degradati, mentre quelli più all'interno del polimero raggiungono la superficie quando ormai sono totalmente degradati. Ci sono quattro diverse vie che influenzano il fenomeno di diffusione-reazione-dissoluzione:

- (i) la costante di velocità di idrolisi del legame estere;
- (ii) il coefficiente di diffusione dell'acqua nella matrice;
- (iii) il coefficiente di diffusione dei frammenti di catena nella matrice polimerica;
- (iv) la solubilità dei prodotti della degradazione, generalmente oligomeri, nel mezzo liquido che circonda il polimero, dal quale penetra l'acqua.

Altri fattori, come temperatura, il pH, la presenza di additivi, le dimensioni del polimero, ecc. hanno un effetto sul bilanciamento generale della biodegradazione attraverso l'effetto che ha sui quattro fattori precedentemente elencati. (181)

La scoperta del meccanismo della degradazione eterogenea ha aiutato nella comprensione degli effetti di questi fattori sulle caratteristiche di degradazione, per esempio, la forma e le dimensioni del polimero ha un grande effetto sul processo di degradazione, poiché minore è la dimensione dell'oggetto, minore è la velocità del processo degradativo, in quanto la maggiore è stabilità delle parti più piccole del polimero deriva dal fatto che gli oligomeri acidi con basso peso molecolare possono uscire dalla superficie prima della degradazione totale. Questo non contribuisce all'autocatalisi del processo, ma dopo l'eliminazione degli oligomeri, il processo di degradazione procede in maniera omogenea. (182-184)

L'interazione elettrostatica tra la matrice di PLA e le molecole acide, basiche o anfoteriche, che possono essere presenti in soluzione, agiscono anch'esse sulla velocità di degradazione, poiché può cambiare l'equilibrio acido-base della matrice a causa della presenza di terminali di catena carbossilici. Invece, in presenza di composti basici, si sono due effetti riscontrati: *i*) la catalisi basica della rottura dei legami esteri, con il composto basico in eccesso rispetto all'acido; *ii*) una diminuzione della velocità di degradazione quando il composto basico non è in eccesso.

In conclusione, ogni proprietà del PLA può avere effetto sulla velocità di idrolisi che porta alla rottura dei legami esterei e/o alla solubilità dei prodotti degradati: questo porta anche effetto sulla degradazione a livello macroscopico. (185-186)

1.2.4.2 I Copolimeri a base di acido lattico

La polimerizzazione della catena di PLA, permette di sintetizzare nuove macromolecole, usando la copolimerizzazione con altri monomeri ciclici o macromonomeri, tramite il meccanismo di apertura d'anello. Un ruolo importante in questo tipo di copolimerizzazione, come iniziatori, lo svolgono gli alcoli polifunzionali che offrono la possibilità sintetizzare copolimeri ramificati, a stella e dendrimeri. I copolimeri maggiormente studiati sono quelli contenenti glicolide, caprolattone, trimetilene carbonato, 1,5-diossipano-2-one, butirrolattone e PEG. Nella maggior parte dei casi questi composti sono correlati ad applicazioni di interesse in campo biomedico e farmacologico. Tuttavia, solo alcuni di questi copolimeri hanno ricevuto attenzione nello studio della degradazione, specialmente in vivo, e della loro morfologia. Durante la degradazione, i copolimeri contenenti frammenti biostabili possono rilasciare residui non degradabili, come, per esempio, segmenti di polietilene ossido. (187)

Applicazioni in ambito biomedico

Le applicazioni terapeutiche che sono sul mercato includono: suture fatte con PLA e poli(lattide-co-glicolide) (PLA-co-GA), punti metallici, perni, oggetti per la riparazione delle fratture ossee fatti di diversi stereocopolimeri di PLA-X e copolimeri di PLA-co-GA, viti a interferenza per protesi di riparazione del crociato anteriore e membrane per guidare la rigenerazione dei tessuti.

Per tutte le applicazioni sfruttate o prospettate, la complessità delle strutture di catena e la degradazione idrolitica dei polimeri a base di acido lattico fanno sorgere i maggiori problemi nell'aggiustamento, nel controllo e nella riproduzione delle caratteristiche

desiderate. In parallelo, le possibili formazione di piccoli residui cristallini per via dei polimeri di spegnimento o per la degradazione eterogenea intracatena possono causare una infiammazione drammatica ed è una fonte di preoccupazione. Come conseguenza, vengono osservate spesso molte successive reazioni infiammatorie, che vengono smaltite nel tempo a seconda del tipo di tessuto.

In alcuni casi le infiammazioni sono dovute al rilascio di composti acidi per via della degradazione, che spesso, in vivo, si prolungano per settimane o mesi, o addirittura anni, e solitamente è troppo lento per causare localmente infiammazioni drammatiche immediate. (188)

1.2.4.3 Polimeri biodegradabili nell'ambiente

Il PLA è un polimero degradabile sviluppato per applicazioni a tempo limitato nell'ambiente, tentando di sostituire alcuni dei polimeri biostabili che generano rifiuti o rifiuti pubblici ingombranti, che per questo sono spesso immagazzinati in discariche o inceneriti. Inizialmente i PLA sviluppati per le applicazioni per imballaggi flessibili a breve tempo di vita non erano del tutto biodegradabili. Infatti, solo gli oligomeri con basso peso molecolare possono essere bioassimilati, perciò, i PLA ad alto peso molecolare devono essere prima idrolizzati per formare oligomeri solubili che possano essere successivamente essere bioassimilati.

Siccome l'assorbimento di acqua e la degradazione sono maggiori a temperature simili a quella della transizione vetrosa, il compostaggio richiede temperature in un intervallo di 55-65°C per essere efficiente. Queste temperature possono essere raggiunte tramite strutture industriali per il compostaggio. Perciò, il compostaggio del PLA non rispetta i criteri imposti dall'agenzia regolatrice, specialmente nel caso degli stereocopolimeri e degli stereocomplessi, che sono molto resistenti alla degradazione idrolitica. La loro degradazione tramite prodotti che sono biodegradabili con microorganismi e persino vermi è in accordo con la bioassimilazione. (189)

I PLA prodotti dalla Natureworks® sono formulati con additivi nucleanti e stabilizzanti che possano essere tossici quando rilasciati nel corpo umano, quindi sono sconsigliati per le applicazioni biomediche. Siccome l'L-acido lattico è il risultato della fermentazione dell'amido o dello zucchero, i polimeri basati sull'acido lattico sono stati a poco a poco considerati come polimeri degradabili, e sempre di più come polimeri generati da risorse rinnovabili capaci di sostituire alcuni polimeri biostabili in alcuni dei

loro utilizzi, come il polietilene, il polistirene, il polietilentereftalato, il polimetilmetacrilato ecc che hanno aumentato l'inquinamento a livelli preoccupanti (190). Una delle prospettive interessanti è la possibilità di produrre PLA ad alto peso molecolare usando un processo con solo due fasi di policondensazione dell'L-acido lattico.

1.2.4 Altri poliesteri biodegradabili

Fin dall'inizio dello sviluppo dei polimeri biodegradabili, i poliesteri hanno avuto un ruolo fondamentale e contribuito molto all'evoluzione di questo campo di studi. Generalmente i poliesteri possono essere divisi in due grandi famiglie: poliesteri alifatici e copoliesteri alifatici-aromatici [vedi Fig 1.19 e 1.20].

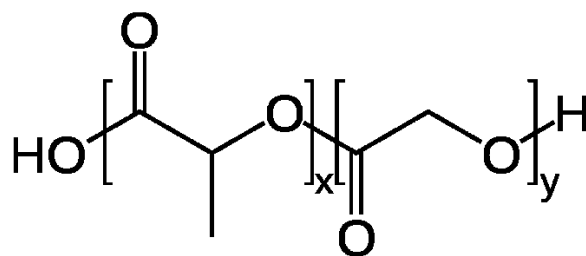


Fig. 1.11 Copoliestere dell'acido glicolico e lattico

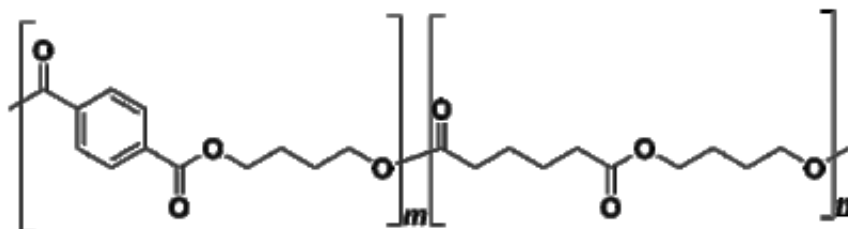


Fig. 1 12 Copoliestere alifatico-aromatico (poli (butilene adipato-co-tereftalato))

Infatti, questa classe di polimeri in estrusore ha condizioni di lavorazione molto più vicine a quelle dei polimeri tradizionali (es. le poliolefine) rispetto alle altre classi di polimeri biodegradabili. Per un gran numero di poliesteri alifatici è stato dimostrato essere biologicamente degradabili, tuttavia, a parte le caratteristiche interessanti, i poliesteri alifatici mostrano sia costi di produzione sia bassi punti di fusione (spesso al di sotto, di 80°C), che possono limitare il loro utilizzo nelle applicazioni. (191)

I poliesteri aromatici [Figure1.21], come il polibutilene tereftalato (PBT), sono stati molto utilizzati nelle applicazioni che interessano le plastiche tradizionali (es. il PET

nelle bottiglie di plastica), ma questi poliesteri sono comunemente considerati come biologicamente inerti e, quindi, non possono essere considerati come biodegradabili.

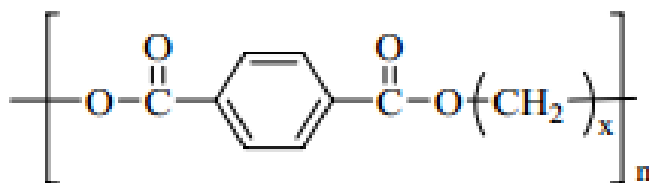


Figure 1 13 Poliestere aromatico

Per tentare di combinare le proprietà eccellenti dei poliesteri aromatici con la biodegradabilità dei poliesteri alifatici, sono stati sviluppati diversi copoliesteri alifatici-aromatici e sono ora, insieme con il poliestere alifatico PLA, alcune delle resine biodegradabili più comuni sul mercato. Il prezzo relativamente basso del prodotto, le sue ottime proprietà materiali e le sue condizioni di lavorazione, mostrano un futuro promettente a questo tipo di materiali. Però, a causa della struttura complessa di questi tipi di copoliesteri, sono necessari studi dettagliati sulla loro biodegradabilità. (192-193)

1.2.5.1 Poliesteri alifatici biodegradabili

I poliesteri biodegradabili sono stati suddivisi in due gruppi. Nel primo gruppo l'unità ripetitiva del polimero è costituita da una unità di idrossiacido, mentre nel secondo gruppo l'unità ripetitiva è costituita da un diolo e un acido dicarbossilico.

Questi polimeri possono essere ottenuti sia per sintesi microbica, sia tramite sintesi convenzionale, quest'ultimi sono i più comuni e sono generalmente noti per essere suscettibili ad attacco biologico.

La sintesi e le proprietà di questi poliesteri sono state studiate sin dagli anni 30, ma è dagli anni 70 che è stata studiata la loro biodegradabilità.

Poliidrossiacidi a lunga catena

Un'altra nuova famiglia di poliesteri biodegradabili contenenti unità ripetitive di idrossiacidi sono i poli-idrossiacidi a lunga catena. Questi prodotti, anche da un punto di chimico possono essere considerati appartenenti alla famiglia dei PHA, ma a causa delle loro proprietà chimico-fisiche e della loro metodo di sintesi sono di solito stati classificati separatamente. Grazie alle modificazioni genetiche è possibile condurre la sintesi, tramite biofermentazione, di idrossiacidi a lunga catena satura o di acidi dicarbossilici da fonti

rinnovabili. Questo tipo di sintesi evita il processo di purificazione tramite conversione chimica. (194-196)

Diversamente dai PHA, dove l'attività microbica da origine al polimero finale, il processo di fermentazione usato con i ω -idrossiacidi a lunga catena satura porta alla produzione di monomeri che possono essere copolimerizzati in un ampio intervallo con altri monomeri per produrre copolimeri con differenti proprietà. La sintesi dei poliidrossiacidi a lunga catena può essere effettuata perfino in massa tramite reazioni di condensazione o di apertura di anello di lattoni/macrolattoni ottenuti dalla ciclizzazione dei ω -idrossiacidi grassi. (197)

Questa tipologia di poliesteri alifatici mostrano una T_f di circa 90°C, che è ottima per numerose applicazioni industriali, e un peso molecolare elevato che va da 45.000 a 65.000 Da ai 105.000-120.000 Da.

Poliesteri alifatici biodegradabili con unità ripetitiva a base di dioli/acidi dicarbossilici.

Sono stati studiati numerosi di poliesteri alifatici e aliciclici biodegradabili ottenuti per policondensazione dei dioli (principalmente 1,4-butandiolo, 1,3-propandiolo e cicloesandimetano) e degli acidi dicarbossilici (principalmente succinico, adipico, sebacoico, azelaico e dodecandioco). I poliesteri derivati dall'acido succinico mostrano un punto di fusione basso, che può variare tra 40° e 70°C, a seconda del diolo. I poliesteri e copolimeri dell'acido succinico sono i prodotti industriali più comuni, perché hanno caratteristiche termo-meccaniche simili alle poliolefine.

Due esempi di questo tipo di polimeri sono il polibutilene succinato (PBS) e il copolimero polibutilene (succinato-co-adipato) (PBSA) [vedi Fig. 1.9 e 1.10]. Il polibutilene succinato (PBS) è un polimero con un'alta cristallinità, con una T_g vicina a -30°C e una T_f vicina a 115°C.

Il PBSA è un copolimero random di PBS contenente acido adipico con una percentuale molare di circa il 20% in catena. Se confrontato con l'omopolimero PBS, il PBSA mostra sia una T_g (circa -40°C) e una T_f più bassa (circa 93°C). Inoltre, esso è meno rigido con una resistenza a trazione più bassa e un allungamento a rottura maggiore rispetto al PBS. La biodegradazione è soggetta alla presenza delle unità di adipato, infatti è stato dimostrato che la biodegradazione del PBSA aumenta all'aumentare del butilenadipato. (198-200)

La biodegradabilità dei prodotti della famiglia Bionolle è certificata secondo gli standard delle norme europee con EN 13432 e di quelle giapponesi.

Oltre alla Bionolle esistono altre industrie produttrici di PBS e PBSA, come la Mitsubishi Chemicals e la Samsung Fine Chemicals, che producono PBS e PBSA con differenti gradi di fluidità adatti per differenti applicazioni.

1.2.5.2 Biodegradazione dei poliesteri alifatici

I poliesteri alifatici possono essere degradati tramite microorganismi presenti nell'ambiente. La degradazione enzimatica è un processo complesso che coinvolge diversi fattori come : l'assorbimento dell'acqua da parte dei poliesteri, l'attacco enzimatico sulla superficie del polimero, la rottura del legame estere delle catene macromolecolari, la formazione di frammenti oligomerici a causa dell'idrolisi, l'erosione di superficie a causa della solubilizzazione dei frammenti oligomerici nell'ambiente circostante, la diffusione degli oligomeri solubili in acqua tramite i batteri e, infine, il consumo degli intermedi idrosolubili e la formazione di CO₂, H₂O. Per esempio, l'acido ε-idrossicaproico è stato rilevato come prodotto della degradazione del PCL, e l'acetato, il propionato e il butirrato dopo la fermentazione anaerobica di PHB. (201-203)

La biodegradazione dei poliesteri è influenzata anche dalla struttura chimica, dal bilancio dei contenuti idrofilico/idrofobico all'interno della catena, dal peso molecolare e dalla cristallinità, che agisce come un impedimento alla biodegradabilità. Infatti, la biodegradazione ha luogo inizialmente nella zona amorfa del polimero, dove la velocità di bioerosione è più alta rispetto ai domini cristallini.

La misurazione della perdita di peso in condizioni controllate, con il polimero all'interno nel terreno, fornisce un test realistico della biodegradabilità di materiali polimerici. Il terreno utilizzato per il test, solitamente, è una miscela 1:1 di terreno fertile nero e foglie e ramaglie di giardinaggio, incubato a temperatura ambiente (23-30°C). L'acqua viene aggiunta ogni 2 giorni per mantenere il terreno bagnato. In queste condizioni P(3HB-co-3HV), PBS e PLA mostrano una perdita di peso per biodegradazione. (204-206)

Copolyesteri alifatici-aromatici biodegradabili

Con poliesteri aromatici modificati per essere resistenti alla degradazione idrolitica in specifiche condizioni fisiologiche. Parte del lavoro riportato in letteratura

tratta di meccanismi di degradazione idrolitica che non coinvolge la catalisi enzimatica (idrolisi chimica). Questo tipo di degradazione è spesso presente nelle applicazioni mediche dei poliesteri, come per esempio nell'impianto nei tessuti viventi. L'idrolisi enzimatica, invece, è solitamente connessa alla degradazione microbica sia nell'ambiente che nelle condizioni di compostaggio. (207)

I copoliesteri random composti da 1,4-butandiolo, acido tereftalico e acido adipico (BTA-copoliestere, vedi Figure 1.11) si sono rivelati essere il primo materiale promettente per le applicazioni industriali, non solo per il loro comportamento nella degradazione e le loro proprietà materiali, ma anche per la reperibilità dei monomeri e il loro basso costo. Se confrontato con il polietilene a bassa densità, un copoliestere PBTA con una percentuale in massa di acido tereftalico vicino al 40% mostra, non solo, una resistenza meccanica a trazione comparabile, ma anche una buona resistenza all'allungamento a rottura. Tuttavia, per potere aumentare la massa molecolare del poliestere e le proprietà meccaniche, è stata presa in considerazione un'estensione di catena con di-isocianati per raggiungere pesi molecolari di 230.000 Da.

Nei copoliesteri BTA alifatici-aromatici reperibili sul mercato, il quantitativo di acido aromatico nella catena del polimero viene sempre mantenuto sempre sotto il 49%, per via della significativa diminuzione della biodegradabilità del poliestere attribuita alle sequenze di BTA con lunghezza uguale o maggiore di tre.

Negli ultimi anni è stata sviluppata una famiglia di copoliesteri alifatici-aromatici con i componenti alifatici a base di acidi dicarbossilici predominanti, costruiti su una lunga catena di acidi dicarbossilici di origine naturale (acido sebacico, acido azelaico e acido brassilico). Questi copoliesteri, come il per il PBTA, non mostrano una diminuzione delle proprietà di biodegradazione con gli acidi aromatici al di sopra del 49%. Questo permette di sviluppare copoliesteri alifatici-aromatici con una percentuale molare maggiore di acidi aromatici in confronto al BTA, ottenendo così un bilanciamento maggiore tra le proprietà meccaniche e quelle di biodegradazione. Al contrario dei poliesteri alifatici, che possono essere facilmente classificati in base alle differenti unità ripetitive, i copoliesteri alifatici-aromatici sono tutt'oggi formati da acido tereftalico, acido adipico (o lunghe catene di acido dicarbossilico) e 1,4-butandiolo. I produttori di questi copoliesteri sono: (208-209)

- 1) BASF AG (Germania), con nome commerciale Ecoflex. Il tipo standard dell'Ecoflex è basato sul copoliestere derivato da acido tereftalico, acido adipico e 1,4 butandiolo. Il contenuto di acido tereftalico nel polimero è

- approssimativamente del 42-47%. Questi copoliesteri sono materiali flessibili adatti alle applicazioni nella produzione di film. (209)
- 2) L'Ecoflex può essere usato per la produzione di shoppers per i rifiuti organici e diverse applicazioni per film (per esempio packaging, pacciamatura, prodotti per l'igiene e applicazioni domestiche). La biodegradazione dell'Ecoflex è stata studiata sotto le condizioni di compostaggio e come risultato del test, si è potuto concludere che questo polimero è biodegradabile. Inoltre, si può concludere anche che gli oligomeri aromatici sono soggetti alla degradazione sotto le condizioni presenti nel processo di compostaggio.
 - 3) Novamont (Italia) con nome commerciale Origo-Bi produce una famiglia di poliesteri alifatici e copoliesteri alifatici-aromatici principalmente composti da acido tereftalico, catene lunghe di acidi dicarbossilici da risorse rinnovabili e 1,4-butandiolo. A seconda dell'utilizzo dell'acido dicarbossilico, la percentuale dell'acido tereftalico può variare, per poter soddisfare i criteri di biodegradabilità e di performance specifiche.
 - 4) Zhejiang Hangzhou Xinfu Pharmaceutical Co. Ltd produce con il marchio commerciale Biocosafe 2003F. Il Biocosafe è una famiglia di poliesteri biodegradabili sia alifatici (basati sull'acido succinico) che alifatici-aromatici. In particolare, il Biocosafe 2003F è basato su un copoliestere composto da acido tereftalico, acido adipico e 1,4-butandiolo. Il contenuto di acido tereftalico nel polimero è approssimativamente 42-45%.
 - 5) Samsung Fine Chemicals produce con marchio commerciale S-EnPol. Nel 2011 la Samsung Fine Chemicals acquisisce la tecnologia e il brevetto della IRE Chemicals per la produzione dell'EnPol, una resina poliestere biodegradabile. La serie originale EnPol G8000 è basata su un gruppo di poliesteri alifatici composti da acido adipico, acido succinico, 1,2-etandiolo e/o 1,4-butandiolo. (463-464) La biodegradazione dei polimeri EnPol è stata studiata in laboratorio per il compostaggio controllato e ha dimostrato che in 45 giorni è stata rilevata un'evoluzione in CO₂ maggiore del 90% del carbonio presente nel poliestere. La Samsung Fine Chemicals ha leggermente cambiato il nome del brand in S-EnPol che ora comprende sia poliesteri alifatici basati sull'acido succinico (serie G4000) che i copoliesteri alifatici-aromatici basati su una composizione di acido tereftalico, acido adipico e 1,4-butandiolo (serie PBG7000), modificati rispetto la

serie precedente G8000. L'S-EnPol PBG7000 può essere usato in diverse applicazioni, come film per la pacciamatura, le sportine del supermercato (shoppers) e per i rifiuti organici, per prodotti usa e getta, come guanti sanitari e coperture per bicchieri di carta.

1.3 I materiali polimerici termoindurenti

Il termine termoindurente si riferisce a un gruppo di polimeri con un alto grado di reticolazione tridimensionale, che viene prodotta quando il polimero termoindurente (prepolimero) viene sottoposto ad una cura o una reazione di reticolazione (210). Originariamente il termine “polimeri termoindurenti” o “resine termoindurenti” era usato per resine liquide che diventavano solide per riscaldamento (al contrario dei termoplastici che diventano liquidi con il calore). Oggi termoindurente è usato generalmente per sistemi che diventano irreversibilmente rigidi, indipendentemente dal fatto che questo processo avvenga con l’ausilio di calore, esposizione alla luce UV o per addizione di componenti reattivi. In tutti questi i casi avviene una reazione chimica di reticolazione irreversibile (210-212)

La prima produzione su larga scala di materiale polimerico termoindurente (Bakelite) fu agli inizi del ventesimo secolo. nel 1907 Leo Baekeland voleva creare un isolante, invece inventò la prima plastica. La bakelite, un termoindurente a base di fenolo-formaldeide. La commercializzazione fu un grandissimo successo e la Bakelite fu a lungo sinonimo di plastica, perché il materiale rendeva possibile molti nuovi processi di stampaggio e nuove applicazioni e incoraggiò ampiamente lo sviluppo di altre resine

Le resine sono la materia di partenza per la produzione di termoindurenti e consistono in oligomeri lineari con due o più gruppi funzionali che sono in grado di subire una reazione di reticolazione. Il processo di cura solitamente richiede anche altri componenti reattivi come agenti di reticolazione (chiamati anche agenti induritori) e catalizzatori. Componenti come diluenti reattivi, fibre di rinforzo, additivi, inibitori e stabilizzanti sono solitamente aggiunti al fine di ottimizzare le proprietà del materiale (213-214)

La densità e la natura delle interconnessioni dipendono dalle condizioni di polimerizzazione e dalla natura dei precursori: generalmente essi sono sistemi liquidi, o basso fondenti, costituiti da composti organici a basso peso molecolare, spesso multifunzionali, chimicamente reattivi, a volte in presenza di iniziatori o catalizzatori.

Nella maggior parte dei casi essi subiscono una polimerizzazione in situ mediante reazioni di policondensazione o poliaddizione, che li trasformano in complesse strutture reticolate tridimensionali vetrose, insolubili nei solventi più comuni e degradabili se riscaldate ad altissime temperature. In generale, i termoindurenti sono amorfi, cioè non fondono ma rammolliscono a temperature superiori della temperatura di transizione vetrosa, la quale rappresenta normalmente la temperatura limite per le applicazioni.

La reazione di reticolazione, o cura, inizia con la formazione e la crescita di catene polimeriche che presto iniziano a ramificare. Man mano che la cura procede il peso molecolare cresce rapidamente e le dimensioni molecolari aumentano; molte catene iniziano a formare legami covalenti tra di loro creando un network di peso molecolare infinito. Il polimero termoindurito, se propriamente formulato e processato, risulta densamente reticolato formando un network tridimensionale dimensionalmente infinito, che gli conferisce una buona stabilità dimensionale e termica, buona resistenza chimica, buone proprietà elettriche, elevata rigidità, alta resistenza meccanica, bassa tendenza al creep.

In generale i termoindurenti rappresentano circa il 20% della produzione di plastiche. Una grande varietà di questi è usata industrialmente e possono essere classificati in base alla natura chimica del gruppo funzionale della resina coinvolto nel processo di reticolazione. Questo include un ampio range di resine come epossidiche, poliestere, fenoliche, amminiche, poliuretatiche e acriliche. Le resine epossidiche contano circa per il 70% del mercato dei polimeri termoindurenti (ad esclusione dei poliuretani) (212).

1.4 Termoindurenti a base di resine epossidiche

Le prime produzioni di resine epossidiche avvennero contemporaneamente in Europa e negli Stati Uniti tra la fine degli anni Trenta e l'inizio degli anni Quaranta. Il merito fu attribuito allo svizzero Pierre Castan e all'americano S.O. Greenlee, che studiarono sulla reazione tra bisfenolo-A e epichloridrina. Le famiglie di resine epossidiche, che commercializzarono furono inizialmente utilizzate per creare composti per colata e per rivestimenti (215)

Da liquide, a bassa viscosità, a solide, con alto punto di fusione, i termoindurenti a base di resine epossidiche sono adatti ad un ampio range di processi e applicazioni. Dal 1947 hanno così trovato ampia applicazione in rivestimenti protettivi, materiali isolanti, adesivi strutturali, materiali compositi e materiali da costruzione. Trovano impiego come

rivestimenti per metalli, semiconduttori, adesivi, circuiti stampati, compositi strutturali e laminati (Fig 1.22).

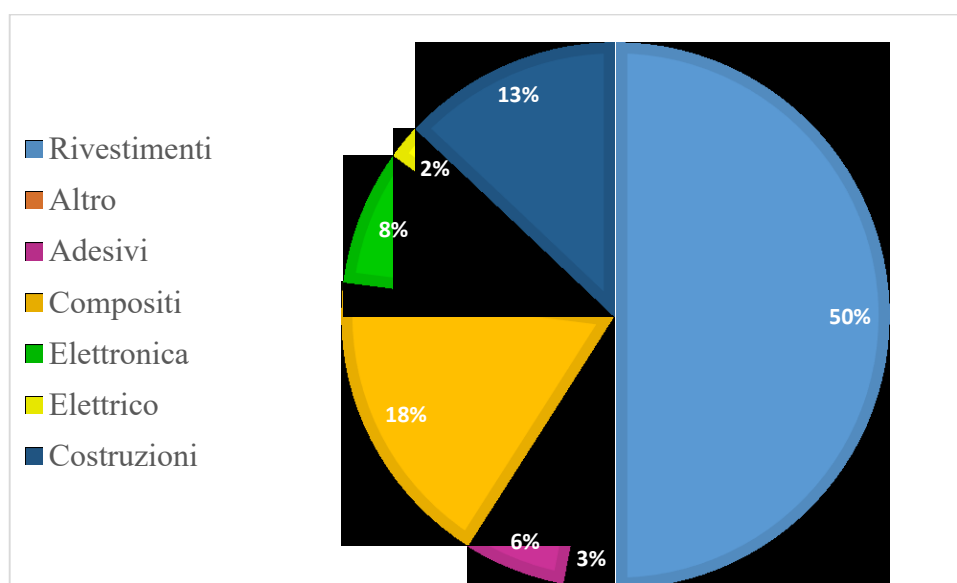


Fig 1 22 Domanda globale di resine epossidiche suddivisa per settori (Matharu, *Recent Developments on Biobased Curing Agents: A Review of Their Preparation and Use*, 2014)

Negli ultimi anni sono inoltre stati impiegati nell'industria automobilistica come adesivi strutturali per l'assemblaggio delle macchine. Per esempio, nell'industria automobilistica è applicato un gel, a base di resine epossidiche prereticolate, che ha la funzione di incollare temporaneamente alcuni pannelli costituenti la carrozzeria (216). Alcune delle più interessanti applicazioni sono presenti nell'industria aerospaziale, dove le resine con delle fibre sono combinate per produrre strutture composite complesse. Questa stessa chimica, sviluppata per applicazioni aerospaziali, è ora utilizzata per produrre oggetti di uso comune ma molto più leggeri come: biciclette, mazze da golf, snowboard, macchine da corsa e strumenti musicali (217). Questa varietà di applicazioni è principalmente dovuta alle loro interessanti proprietà quali: eccellente resistenza chimica, proprietà meccaniche elevate, eccellente adesione, basso ritiro, buon isolamento elettrico, disponibilità a una varietà di formulati, applicabilità altamente versatile (213,217)

Sono inoltre chimicamente compatibili con la maggior parte di substrati e tendono a bagnare le superfici facilmente, rendendole adatte specialmente per la produzione di materiali compositi. Le resine epossidiche sono quindi una classe di materiali termoindurenti che offrono una combinazione di proprietà irraggiungibili rispetto ad altre

resine termoindurenti, e a seconda delle esigenze, possono essere create formulazioni diverse per soddisfare le diverse richieste del mercato (218).

Mentre la più facile formulazione combina una singola resina epossidica con un agente reticolante, miscele più complesse includono più resine epossidiche, modificatori per la resistenza, per la flessibilità o per il ritardo di fiamma/fumo, interni riempitivi per il controllo del flusso o la colorazione e un pacchetto di agenti reticolanti, che controllano la reazione in modo specifico (215).

I termoindurenti a base di resina epossidica possono essere formulati in molti modi per modificare caratteristiche come: stabilità chimica, cinetica di reticolazione, forma fisica, transizione vetrosa, prestazioni meccaniche e resistenza chimica (216, 218).

In generale gli elementi base per la formulazione di un termoindurente sono la resina base, il termoindurente (o agente reticolante) e i modificatori. Formulando una resina epossidica per un particolare uso, è necessario sapere come ognuno di questi componenti contribuisce alle proprietà fisiche e meccaniche durante e dopo la fabbricazione.

1.4.1 Le resine epossidiche

In generale una resina epossidica può essere considerata come una molecola contenente un anello a tre centri con un atomo di ossigeno e due di carbonio. Il gruppo epossidico definisce il tipo di resina, ma la catena al quale è attaccato può notevolmente cambiare, formando così un range ampio di resine epossidiche.

Le resine epossidiche commerciali possono essere formate da catene alifatiche, cicloalifatiche o aromatiche e sono disponibili in un ampio intervallo di pesi molecolari variabile da alcune centinaia ad alcune decine di migliaia.

I più importanti materiali di partenza per la produzione di resine epossidiche (approssimativamente il 90% della “quota di mercato”) sono l’epicloridrina (ECH), usata come precursore per quasi tutte le resine epossidiche disponibili in commercio, e il bisfenolo A (BPA) (vedi fig. 1.23)

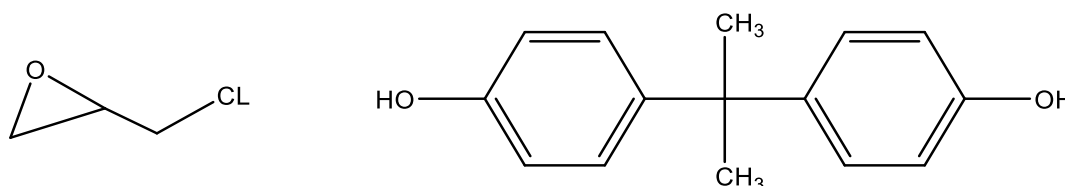


Fig. 1 23 Struttura dell'epicloridrina e bisfenolo A

L'epicloridrina (1-cloro-2,3 dieossi propano) è comunemente preparata a partire dal propilene per clorurazione dell'allil cloruro seguito dal trattamento con acido ipocloroso. Questa reazione produce la glicerol-dicloridrina, la quale è deidroclorurata con idrossido di sodio o di calcio (Fig. 1.24) (219)

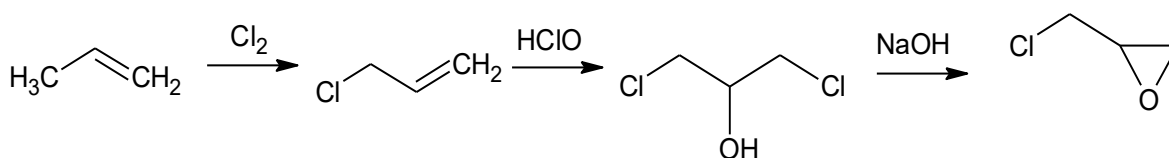


Fig. 1 24 Reazione di sintesi dell'epicloridrina

In ambito industriale l'epicloridrina viene preparata dalla reazione diretta di cloroidrogenazione dell'allil cloruro in cloro e acqua.

Il bisfenolo-A, o 2,2bis(p-idrossifenil)propano, può essere ottenuto per reazione di 2 moli di fenolo e 1 mole di acetone (Fig. 1.25) (220)

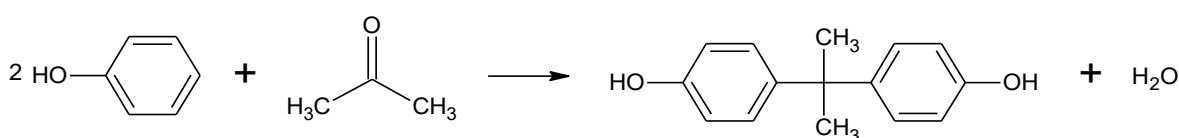


Fig. 1 25 Reazione di sintesi del bisfenolo A (BPA)

L'anello aromatico del BPA è particolarmente adatto in quanto conferisce una buona resistenza termica al network epossidico (211).

La reazione tra bisfenolo A e epicloridrina avviene in tre stadi successivi. Inizialmente il BPA reagendo con l'idrossido di sodio forma il fenato di sodio corrispondente Fig. 1.26 (220):

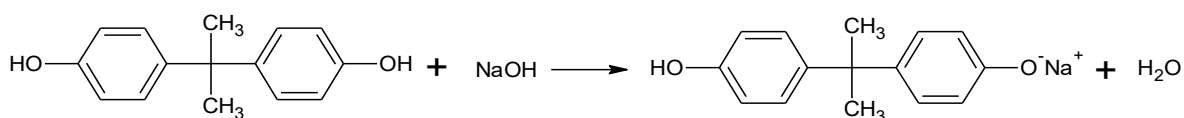


Fig. 1 26 Formazione anione fenato

Come riportato in letteratura (213,221) la reazione tra l'anione fenato e l'epicloridrina può seguire 2 diversi meccanismi: una sostituzione nucleofila in un unico step (meccanismo S_N2) attraverso la rottura del legame C-Cl oppure un meccanismo in 2 steps basato sull'apertura dell'anello dell'epicloridrina con l'anione fenato, seguita da una ciclizzazione intramolecolare (meccanismo S_N1) del corrispondente alcolato, contenente un atomo di Cl in posizione β, formato in situ (Fig. 1.27):

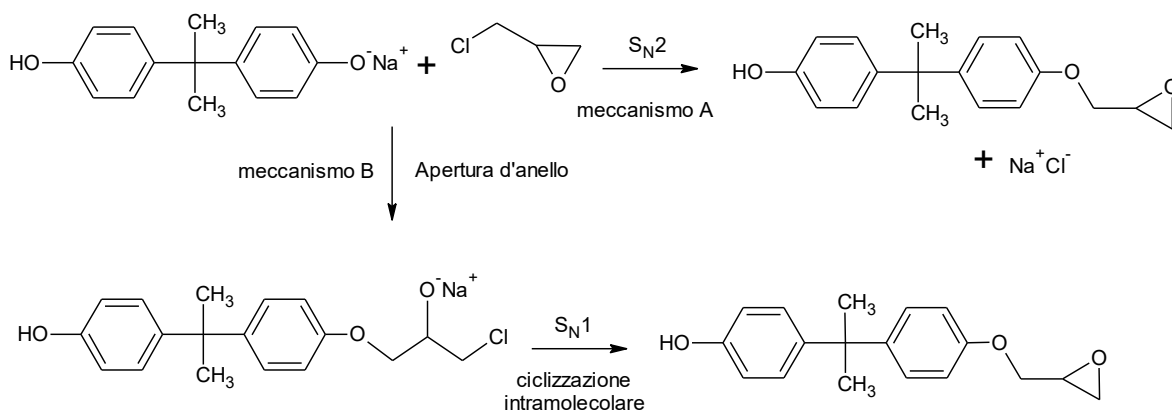


Fig. 1.27 Reazione ione fenato con epicloridrina

Il meccanismo B, se non vi è un eccesso di epicloridrina, può procedere anche aggiungendo alla molecola una nuova molecola di BPA rigenerando, così, lo ione fenato e una glicerolcloridrina (Fig. 1.28).

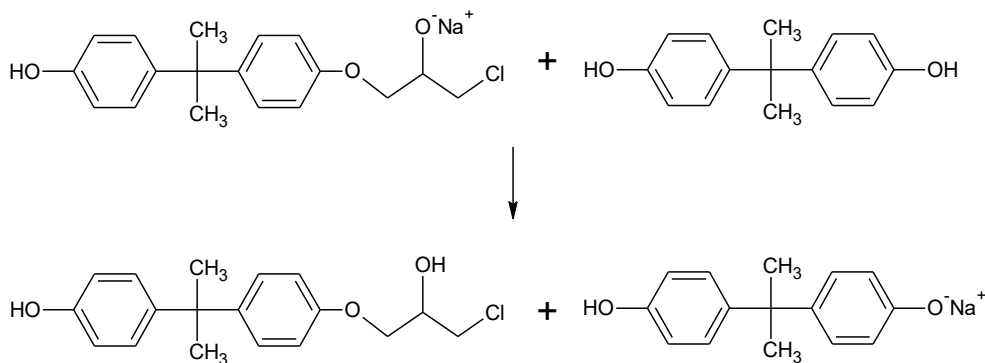


Fig. 1.28 Reazione sintesi della glicerolcloridrina

La glicerolcloridrina è instabile in soluzione alcalina e si decompone rapidamente formando un gruppo epossidico e il cloruro di sodio (Figure 1.29).

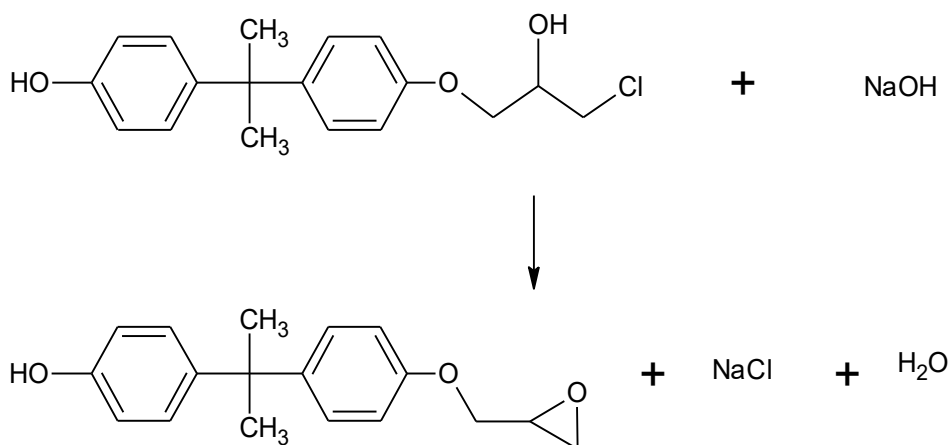


Fig. 1.29 Reazione di decomposizione della glicerolcloridrina

Questa molecola può reagire con un'altra molecola di epicloridrina dando origine al diglicidil etere del BPA (DGEBA), resina bifunzionale contenente due gruppi epossidi terminali (221) (Fig. 1.30).

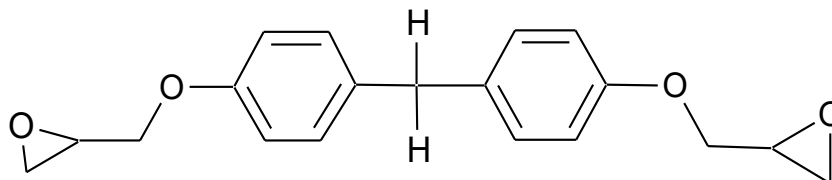


Fig. 1 30 Struttura DGEBA

A seconda del rapporto molare di bisfenolo A/epicloridrina e dalle condizioni di sintesi, il peso molecolare di DGEBA può variare da 340 Da, puro bisfenolo A diglicidil etere, a diversi migliaia di Dalton per oligomeri glicidilbisfenolo A-co-epicloridrina. Gli anelli aromatici del bisfenol-A conferiscono buone proprietà termiche e di resistenza meccanica anche ad alte temperature, mentre i gruppi idrossilici e quelli alifatici in catena forniscono rispettivamente proprietà adesive e flessibilità.

Il rapporto di epicloridrina e di bisfenolo A determina il grado di polimerizzazione medio degli oligomeri (cioè il valore di 'n'). Aumentando 'n' aumenta anche il punto di rammollimento della resina e si ha una variazione del numero di gruppi epossidici e ossidrilici contenuti nelle catene macromolecolari (Fig 1.31).

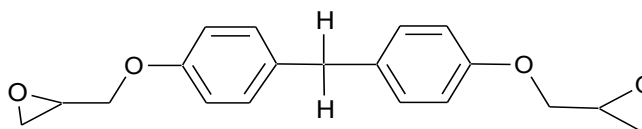


Fig. 1 31 Struttura resina epossidica bisfenola A- epicloridrina

Esistono molti termini utilizzati per indicare il numero di gruppi epossidici per molecola, il più comune è il peso equivalente epossidico EEW (epoxide equivalent weight) definito come il peso di resina che contiene un grammo equivalente di gruppi epossidi. Il peso equivalente epossidico viene utilizzato per calcolare la quantità di co-reagente (induritore) da utilizzare per la polimerizzazione di resine epossidiche. Le resine epossidiche sono tipicamente curate con quantità stechiometriche o quasi stechiometriche di agente di cura per ottenere il massimo delle proprietà fisiche.

1.4.2 Agenti di reticolazione

Le resine epossidiche contengono due gruppi funzionali chimicamente reattivi: epossidi e idrossidi. Le reazioni di reticolazione coinvolgono sia i gruppi epossidici sia i gruppi idrossilici secondari e possono essere di due diversi tipi:

1. Reazione del gruppo epossido e del gruppo idrossilico con un reticolante come ammine, anidridi o diacidi carbossilici;
2. Reazione di copolimerizzazione con altri monomeri/oligomeri epossidici.

Gli agenti reticolanti possono essere:

- Catalizzatori, cioè si comportano come iniziatori di omopolimerizzazione della resina epossidica o come accelerante in presenza di un altro agente induritore (reticolante). Sono un gruppo di composti che promuovono sia le reazioni di apertura d'anello dei gruppi epossidici sia la reazione di reticolazione. La maggior parte degli epossidi vengono reticolati attraverso un meccanismo di apertura d'anello con un iniziatore anionico, che avviene in presenza di un nucleofilo. Catalizzatori dei processi di 'cura' sono, invece, acidi e basi di Lewis.
- Induritori, cioè agiscono come un comonomero nel processo di reticolazione. Sono composti con atomi di idrogeno attivi come le ammine primarie e secondarie, aldeidi e acidi carbossilici.

La presenza di altri gruppi funzionali nella resina epossidica possono influenzare il processo di reticolazione. Gruppi elettron-attrattori vicini all'anello epossidico aumentano la reattività della resina per i reagenti nucleofili, mentre per quelli elettrofili si ha una diminuzione della velocità di reticolazione (222-223).

I gruppi epossidici della resina reagiscono con un agente indurente per formare una rete tridimensionale altamente reticolata. La reazione avviene rapidamente e facilmente, e a seconda della scelta dell'agente di cura la reazione di reticolazione può avvenire da 5 a 260°C (215). Durante questa reazione di poliaddizione non vi è l'eliminazione di nessun componente a basso peso molecolare.

Le ammine alifatiche costituiscono il più grande gruppo di agenti di cura per le epossidiche (215). Il meccanismo di reticolazione per ammine alifatiche primarie e secondarie procede attraverso un'addizione dove un gruppo azoto-idrogeno reagisce con un gruppo epossidico (Fig.1.32). 1. Le ammine primarie, avendo due atomi di idrogeno attivi, possono reagire con due gruppi epossidici, mentre le ammine secondarie solamente con uno. Le ammine primarie reagiscono più velocemente di quelle secondarie (211,224).

La reazione del gruppo epossidico con un'ammina primaria inizialmente produce un alcol secondario e un'ammina secondaria, che a sua volta è in grado di reagire con un altro gruppo epossidico per dare un'ammina terziaria e due gruppi idrossilici secondari (225). Nella maggior parte dei casi, quando vengono utilizzati quantità stechiometriche di resina epossidica e di induritore amminico, non avviene alcuna reazione collaterale. Quando vi è un eccesso di gruppi epossidici, la reazione presente in figura 1.32 può avvenire dopo che la maggior parte degli atomi di idrogeno amminici ha reagito (211).

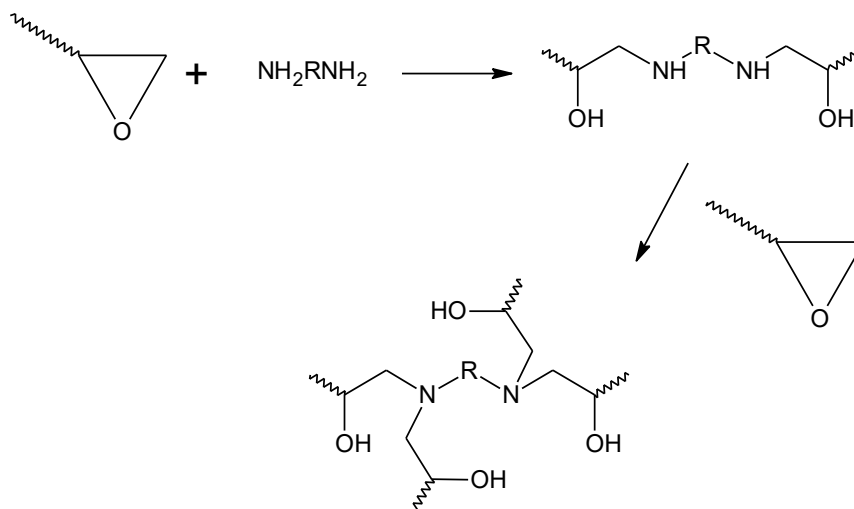


Fig 1 33 Reazione con agente induritore

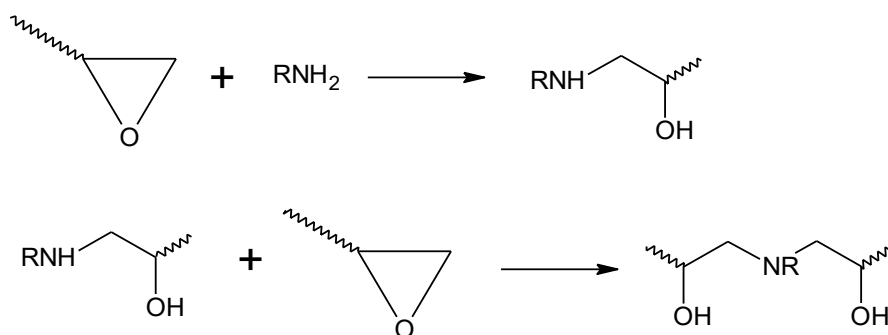


Figure 1 32 Reazione delle ammine con gruppo epossido e gruppo idrossilico

Da un punto di vista generale, gli indurenti amminici portano a reti epossidiche con buone proprietà elettriche eccellente resistenza chimica, in particolare alle basi. Le ammine alifatiche reagiscono con monomeri epossidica temperatura ambiente e sono utilizzate per formulazioni come adesivi e rivestimenti. Dopo reticolazione con una resina epossidica producono una temperatura di transizione vetrosa che varia tra i 5 e i 60 °C. Lo scopo per le loro modifiche è quello di migliorare la lavorabilità: estendere il pot life, controllare (aumento o diminuzione) della velocità di cura, migliorare la compatibilità

con monomeri epossidici e ridurre la tossicità. Un altro punto è di limitare la reattività delle ammine alifatiche, poiché reagendo con anidride carbonica atmosferica e acqua possono formare i carbammati. Durante le reazioni a basse temperature, i carbammati possono portare alla formazione di blush sulla superficie, che ha un effetto negativo sulle prestazioni del rivestimento. Per tutti questi motivi, i produttori di agenti di polimerizzazione hanno sviluppato un'ampia gamma di addotti amminici modificati adatti a svariate applicazioni.

La reazione invece con ammine terziarie avviene con il doppietto di elettroni non condiviso sull'azoto. Le ammine terziarie, infatti, non avendo idrogeni attivi non sono in grado di reagire con il gruppo epossidico, ma possono agire come catalizzatori (Fig 1.33), attraverso polimerizzazione catalitica anionica. La reattività delle ammine terziarie varia ampiamente dalla densità elettronica attorno all'atomo di azoto.

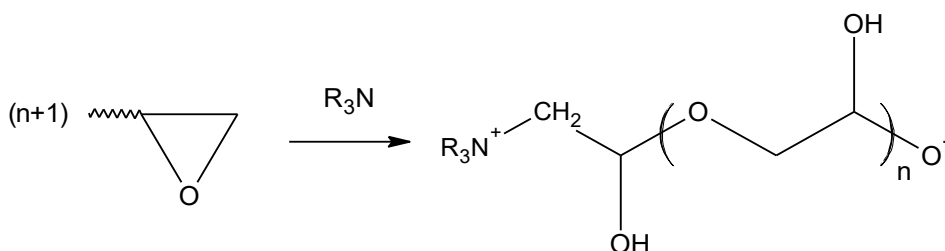


Figure 1 33 Reazione di omo polimerizzazione di epossidi in presenza di un ammina terziaria come catalizzatore

Gli epossidi reticolati con le ammine aromatiche hanno una migliore resistenza chimica e termica rispetto a quelle trattate con ammine alifatiche o cicloalifatiche. La reticolazione avviene però ad elevate temperature a causa della bassa nucleofilicità e soprattutto per fattori sterici (215). Inoltre, data la tossicità di questi composti aromatici, classificati come CMR (cancerogene, mutagene, tossiche per la riproduzione) (211) il loro utilizzo rimane uno svantaggio.

La seconda classe di agenti di cura più importante per gli epossidi è quella delle anidridi e degli acidi carbossilici. Il sistema che viene a crearsi offre un lungo pot life, reazioni

con bassa esotermia, eccellente adesione e proprietà dielettriche e una temperatura di transizione vetrosa sopra dei 60°C, tuttavia la cura richiede elevate temperature.

Il meccanismo di reazione delle anidridi è complesso a causa della possibilità di molte reazioni competitive. La reazione non catalizzata delle resine epossidiche con anidridi acide procede difficilmente al di sotto dei 50°C e si possono verificare sia l'esterificazione che l'eterificazione. Il gruppo idrossilico dell'eossido reagisce con l'anidride per dare un estere in grado di reagire con un altro gruppo epossidico formando un di-estere (Fig. 1.34).

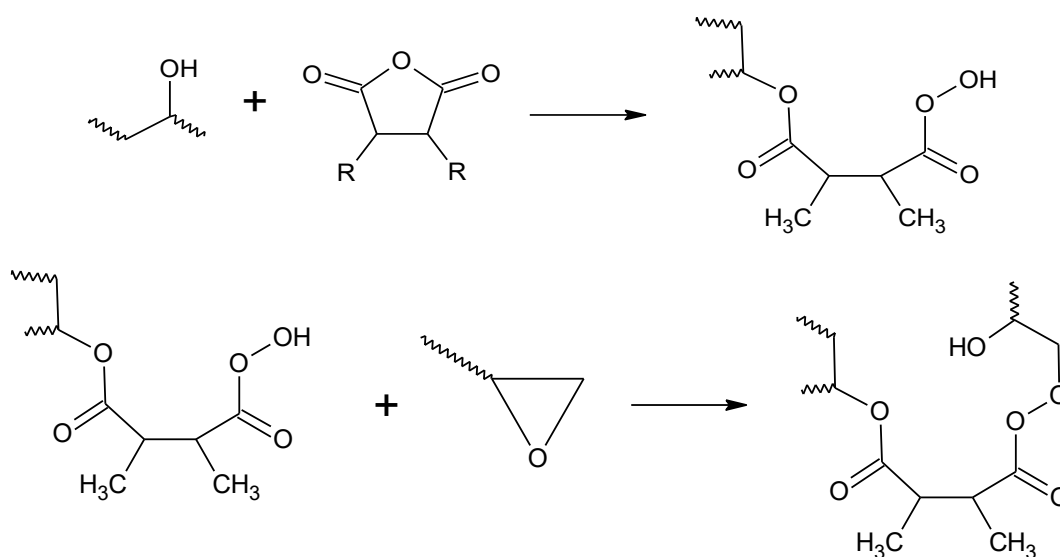


Figure 1.34 Reazione esterificazione del gruppo idrossilico con l'anidride

Una reazione competitiva è l'eterificazione dell'eossido con il gruppo idrossilico secondario, che si trova lungo la catena o con quello che si forma durante l'esterificazione, formando un β-idrossietere (Fig. 1.35).

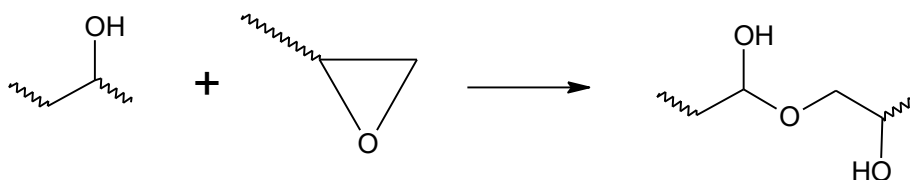


Figure 1.35 Reazione di eterificazione del gruppo epossidico con il gruppo idrossilico

Per catalizzare la reazione tra epossidi e anidridi viene utilizzata una base di Lewis, come un'ammina terziaria. Il meccanismo di reazione è costituito da uno stadio iniziale in cui il catalizzatore basico reagisce con l'anidride per formare un sale interno. Lo stadio di propagazione della reticolazione consiste nella reazione tra l'anione carbossilato con il gruppo epossidico, per generare un alcossido. L'alcossido può reagire con un'altra

anidride dando origine ad un altro carbossilato che è in grado di continuare la reazione di propagazione della reticolazione reagendo con un altro epossido. Il risultato è la formazione di un poliestere reticolato. In pratica è stato osservato che le proprietà ottimali dei materiali reticolati si ottengono quando vengono utilizzate quantità stechiometriche degli equivalenti di gruppi epossidici e di anidride.

1.4.3 Diluenti reattivi

I diluenti reattivi sono addizionati alla reazione di polimerizzazione della resina epossidica con l'agente indurente. La maggior parte dei diluenti reattivi sono mono, bi o polifunzionali. Sono fatti per reazione tra epichloridrina con un alcool, un fenolo o un poliolo per produrre una resina di mono etere o poliglicidilica. Tuttavia, sono utilizzati anche alcuni diluenti reattivi non epossidici. Questi diluenti generalmente reagiscono con l'agente di indurimento o con altri gruppi funzionali della catena epossidica.

Oltre alla riduzione della viscosità, la presenza di un diluente reattivo comporta generalmente una maggiore velocità di polimerizzazione e una densità di reticolazione superiore rispetto ad una resina non diluita. Questo è dovuto al fatto che abbassando la viscosità, le molecole diventano più mobili nella prima fase di cura.

I diluenti epossidici monofunzionali a basso peso molecolare possono essere utilizzati ad alta concentrazione con scarso effetto sulle proprietà di cura. Questi diluenti sono però inibitori di catena in quanto inibiscono il crosslinking. La misura in cui vengono modificate le proprietà del materiale indurito è direttamente proporzionale alla concentrazione del diluente aggiunto alla resina epossidica. L'effetto generale è quello di ridurre la viscosità e la resistenza agli shock termici in combinazione ad una lieve diminuzione della resistenza termica. L'espansione termica della resina indurita viene aumentata, come è anche con diluenti non reattivi. I più comuni diluenti monofunzionali sono butilglicidil etere e il fenilglicidiletere. Poiché i diluenti monofunzionali riducono la densità di reticolazione, essi sono utilizzati a basse concentrazioni per evitare la riduzione della resistenza chimica o di altre proprietà di adesione.

La reazione di polioli con epichloridrina produce eteri poliglicidilici, come butandiolo-diglicidil etere. Questi sono solo leggermente meno efficaci nel ridurre la viscosità ma sono meno volatili. Essi producono anche una minore perdita di proprietà fisiche nel termoindurente. I diluenti epossidiche bi o poli funzionali mostrano comunque una bassa

viscosità. Questi diluenti possono essere utilizzati a concentrazioni molto elevate, e non influenzano le proprietà della resina indurita. (216).

In generale, i composti con il più basso peso molecolare sono più efficaci come diluenti reattivi ma tendono ad essere volatili e solitamente irritanti, quindi, devono essere utilizzati in ambienti controllati. I materiali con più alto peso molecolare sono meno tossici e con minore impatto sulle proprietà, ma sono generalmente usati in maggiori quantità poiché non modificano molto la viscosità. (215).

1.5 Biomolecole da risorse rinnovabili come precursori di resine termoidurenti

I composti derivati da risorse rinnovabili hanno recentemente acquistato un forte interesse nell'industria chimica potenziando la ricerca accademica esistente verso nuove formulazioni di termoidurenti epossidici a minor impatto ambientale.

Le tendenze recenti riguardanti sia i monomeri per resina epossidica che gli agenti di reticolazione, riguardano: polifenoli, derivati della lignina, carboidrati e zuccheri, oli vegetali e terpeni.

Tra i polifenoli naturali che sono stati studiati troviamo il cardanolo, derivante dall'olio di guscio di anacardo (*cashew nut shell liquid*, CNSL), resina naturale che riempie gli spazi interstiziali della struttura a nido d'ape del guscio di anacardo. Questo materiale, prodotto di scarto della lavorazione alimentare e di difficile smaltimento a causa della causticità, si è trasformato col tempo in una vera e propria materia prima secondaria rinnovabile. La produzione totale di CNSL si avvicina a 1 milione di tonnellate ogni anno (226) e CNSL è una delle poche, grandi ed economiche fonti di fenoli naturali. Il CNSL costituisce quasi il 25% della massa totale della noce e si compone di acido anacardico e piccole quantità di cardanolo, cardolo e metilcardolo. Il trattamento termico del CNSL induce una parziale decarbossilazione dell'acido anacardico, che porta ad un olio giallo contenente principalmente cardanolo (circa il 90%), con piccole percentuali di cardolo e metilcardolo (227). Il cardanolo è una miscela di quattro alchil-fenoli che differiscono nel grado di insaturazione della catena alifatica (228) (Figura 1.36).

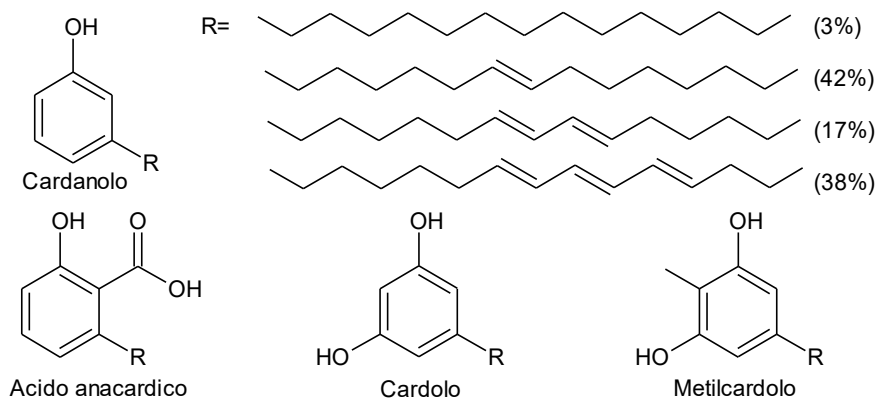


Figure 1.36 Struttura del cardanolo e dei componenti estratti dal CNSL

Altra materia biomassa abbondante e a basso costo è il legno (229), la cui destrutturazione, attraverso sia processi fisici che chimici, porta ad ottenere l'accesso ad una ampia gamma di molecole tra cui: lignina, cellulosa, e emicellulosa (230). La lignina è un composto polimerico altamente reticolato costituito da fenoli sostituiti. La lignina ha un elevato peso molecolare, e si ottiene dall'unione di differenti acidi e alcoli fenilpropilici (cumarilico, coniferilico e sinapilico). Queste unità sono collegate da legami aril-alchil-etero e formano una rete tridimensionale (Figura 1.37) (231). La sua struttura aromatica conferisce relativamente buona termostabilità e buone proprietà meccaniche (233). L'eterogenea struttura della lignina può variare a seconda della risorsa vegetale e della modalità di estrazione (234) volta spesso ad un frazionamento della biomassa necessario ad abbassare la massa molecolare degli oligomeri (235).

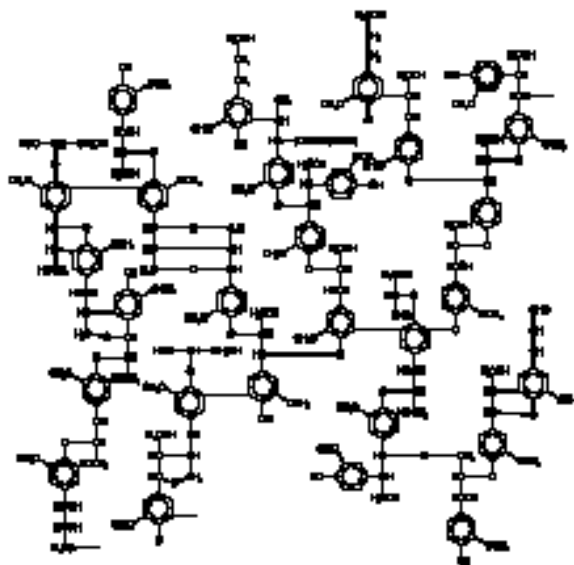


Figure 1.37 Struttura della lignina

Un'ingente quantità di risorse rinnovabili è quella proveniente da carboidrati e zuccheri. Infatti, il glucosio è prodotto da amido, ma anche da cellulosa, o da biomassa legnosa per trasformazione chimica, dove i carboidrati provenienti da biomasse sono le più abbondanti risorse rinnovabili esistenti.

Tra le biomasse naturali, gli oli vegetali sono materiali liquidi a temperatura ambiente, e sono attualmente la risorsa rinnovabile più impiegata nella chimica industriale (236). I componenti principali di questa importante classe sono i trigliceridi, che possono essere idrolizzati per formare glicerolo e tre acidi grassi. Gli acidi grassi pesano circa il 95% sul totale di trigliceridi. Gli acidi grassi degli oli vegetali hanno differenti composizioni, ma la maggior parte ha gruppi funzionali come i doppi legami, i gruppi idrossili e a volte gruppi epossidici, come per l'olio Vernonia (211).

Terpeni, terpenoidi, e acidi resinici sono altra biomassa abbondante in natura. Il limonene è un terpene costituito da un anello a sei termini (236) ed è presente nei rifiuti agricoli derivanti da bucce di agrumi e può essere estratto mediante distillazione, senza decomposizione. Viene utilizzato come profumo e come solvente per rivestimenti. La sua produzione mondiale è stimata essere tra i 40 e i 60 milioni di kg/anno. Il limonene è relativamente stabile ed ha due doppi legami: uno all'interno dell'anello e uno sulla catena laterale (211).

1.5.1 Monomeri e oligomeri epossidici

La modalità più semplice per poter creare una molecola contenente la funzionalità epossidica è quella di legare molecole di epichloridrina. È interessante notare che, l'epichloridrina è ora industrialmente prodotta dal glicerolo prodotto da risorse rinnovabili, processo economicamente attrattivo (238-239) (Figure 1.39) in quanto offre circa 100 kt all'anno (240). Utilizzando questo processo, il contenuto in peso proveniente da fonti rinnovabili di DGEBA è circa il 25%.

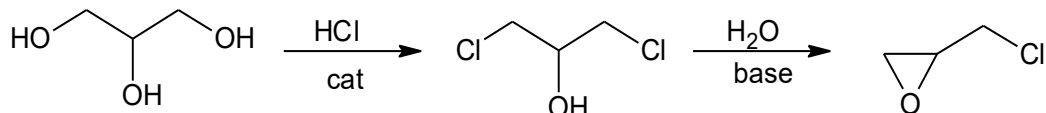


Figure 1.39 Sintesi dell'epichloridrina da risorse rinnovabili

Oltre alla possibilità di legare ECH ad altri monomeri per formare strutture tridimensionali, i monomeri epossidici possono essere anche comunemente ottenuti dall'ossidazione del doppio legame. Tuttavia, due diverse strategie vengono generalmente

impiegate a seconda del tipo di doppio legame presente nei prodotti naturali. Quando il prodotto naturale contiene già doppi legami nelle catene alifatiche, solo con alcheni ricchi di elettroni, per esempio gli oli vegetali, la reazione di epossidazione viene effettuata in presenza di perossido di idrogeno (H_2O_2), che è probabilmente il migliore agente ossidante insieme all'ossigeno molecolare considerando sia l'aspetto ambientale che quello economico. Quando invece atomi di ossigeno sono in posizione β rispetto al doppio legame, forti reagenti ossidanti devono essere utilizzati per formare gruppi epossidici.

Di seguito sono riportati alcuni esempi di monomeri epossidici ottenuti da fonti rinnovabili.

La sintesi di cardanolo epossidato è ottenuta dalla reazione diretta con ECH, ma è possibile altresì un'eossidazione enzimatica in presenza di enzimi (lipasi) e acido acetico in toluene e continue aggiunte di H_2O_2 per epossidare quantitativamente i doppi legami reattivi. Il composto epossidato viene poi polimerizzato con H_2O_2 in presenza di 2-propanolo a temperatura ambiente (241).

Ad oggi esistono poche pubblicazioni che riportano modifiche della lignina da utilizzare come monomero epossidico (242). Il processo di maggior rilievo mira principalmente ad aumentare il contenuto di gruppi fenolici in lignina (243). In quanto la lignina tal quale offre un tasso di reticolazione alquanto basso. I fenoli utilizzati sono fondamentalmente fenolo e bisfenolo A, ma è utilizzato anche acetone per creare ponti interfenolici nella lignina. La lignina fenolata viene quindi fatta reagire con ECH, per formare lignina epossidata.

Monomeri epossidici da zuccheri sono ottenuti per ossidazione del doppio legame, che richiede l'uso di forti agenti ossidanti quali MCPBA (acido m-cloroperbenzoico) in grande eccesso. È tuttavia importante ricordare che questa sintesi non è stata sviluppata industrialmente a causa dell'elevato contenuto richiesto di MCPBA. Altri prepolimeri epossidici ottenuti da polioli a base biologica, come glicerolo e sorbitolo, sono principalmente glicidil eteri alifatici (211). Alcuni studi riportano la sintesi di prepolimeri epossidici da glicerina (244). La reazione tra ECH con polioli naturali alifatici, tenendo entrambi i gruppi alcolici primari terminali e i gruppi alcolici secondari nella catena, non è banale. Infatti, questa reazione genera nuovi gruppi alcolici, che sono anch'essi reattivi verso ECH e a differenza della reazione tra i gruppi fenolici e ECH, i gruppi ossidrilici risultanti dalla reazione tra i polioli e ECH mostrano reattività abbastanza simile a quella dei polioli di partenza. Questo implica pertanto multiple aggiunte di ECH sullo stesso

alcol, che non è quindi in grado di sottoporsi a intracicizzazione. E' importante quindi ricordare, a causa di questa non cicizzazione, che la maggior parte di questi prodotti contengono circa il 10-20% in peso Cl e come conseguenza si ha che le formulazioni epossidiche diventano più difficili e le reazioni di reticolazione possono portare a formazione di HCl.

Gli oli vegetali epossidati sono generalmente utilizzati sia come plastificanti o stabilizzanti per la sintesi di PVC o per pitture e coatings (245). Questi vengono anche utilizzati per sostituire poliepossidi convenzionali, come DGEBA. Un'altra alternativa consiste nel modificare l'olio vegetale incorporandone chimicamente il gruppo epossidico all'estremità della catena dei trigliceridi (246). Infatti, avendo il gruppo epossidico in ω -posizione mostrano una reattività simile a quella di monomeri epossidici convenzionali, in particolare quando vengono reticolati con anidridi.

L'ossidazione del limonene consente di ottenere limonene monoepossido e diepossido che sono utilizzati come diluenti reattivi in per applicazioni con resine epossidiche (Figura 1.40).

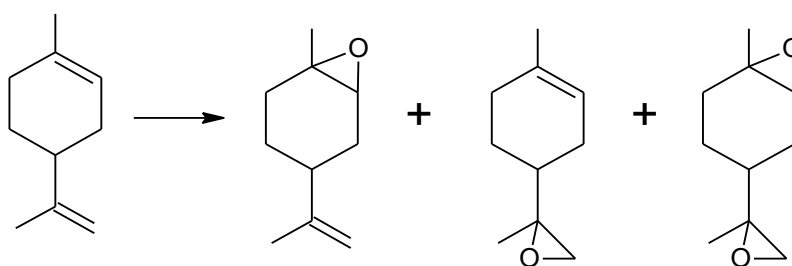


Fig 1.40 Limonene e derivati epossidici

1.5.2 Agenti di reticolazione

E' stata riportata la rassegna degli sviluppi recenti degli agenti di reticolazione derivanti da fonti rinnovabili che contribuiscono in modo significativo alla formazione di una resina epossidica. L'attenzione è data ai polifenoli provenienti da fonti rinnovabili, oli vegetali modificati, acidi e anidridi provenienti da fonti rinnovabili, ammine e loro derivati come agenti indurenti provenienti da fonti rinnovabili per la resina epossidica o principalmente sistemi di resine epossidiche a base biologica (247).

La reazione di Mannich tra cardanolo con formaldeide e ammine appropriate porta a fenilalchilamina da origine rinnovabile (227). La polimerizzazione tra basi di Mannich e resine epossidiche è vantaggiosa per la velocità, la cura a bassa temperatura e per le

eccellenti proprietà chimiche e fisiche. A seconda del tipo di ammina essi possono avere durata diversa nel tempo di cura.

Gli acidi dicarbossilici provenienti da fonti naturali, possono anch'essi contribuire ad aumentare il contenuto di resine termoindurenti epossidiche da risorse rinnovabili. Gli acidi a catena corta possono essere ottenuti da fermentazione o trasformazione chimica dei carboidrati, mentre quelli a catena lunga sia mediante trasformazioni chimiche che attraverso metodi enzimatici utilizzando come materia di partenza oli vegetali (245). Da questi ne derivano le poliammidi, prodotti di condensazione tra acido dicarbossilico con varie ammine, vale a dire, la dietilene tetrammina (DETA), tetraetile tetrammina (TETA) e la pentaetile tetrammina (PETA). Le poliammidi, reagiscono con il gruppo epossidico attraverso il gruppo amminico presente come terminale di catena. I gruppi ammidici (polari) della catena inoltre conferiscono buone proprietà meccaniche (215). Altra classe di indurenti è quella delle amidoammine o poliammidoammine, che contengono sia il gruppo ammidico che quello amminico. Entrambe sono prodotti dalla reazione di condensazione tra il diacido e le poliammine, e contengono ammine primarie e secondarie. Essi sono utilizzati per reagire con il DGEBA monomero a temperatura ambiente.

Aminoacidi e loro omopolimeri, ad esempio, polilisina, rappresentano un'importante classe di ammine provenienti da fonti rinnovabili. Attualmente, gli aminoacidi sono principalmente realizzati mediante fermentazione o metodi enzimatici. Lisina e triptofano sono due aminoacidi usati come agenti di reticolazione ecofriendly per resine epossidiche. Sia il gruppo funzionale amminico che quello carbossilico sono in grado di portare all'apertura dell'anello epossidico, con il primo che è leggermente meno reattivo per l'assenza di un idrogeno attivo. La polilisina ottenuta per fermentazione batterica aerobica è stata anch'essa sfruttata come agente di reticolazione per epossidiche (248)..

1.5.3 Combinazioni di precursori di termoindurenti derivanti da fonti rinnovabili

Se monomeri, oligomeri, e indurenti sono i componenti principali che definiscono un sistema polimerico termoindurente, gli iniziatori, i catalizzatori, le cariche, le fibre e i pigmenti possono essere anch'essi parte importante per la costituzione del materiale. Ciò significa che, la sintesi di monomeri provenienti da fonti rinnovabili è solo il primo passo per la preparazione di materiali totalmente o parzialmente a base biologica per una ben

definita classe di applicazioni. Così ogni formulazione è un compromesso tra prestazioni complesse, uniche, lavorazione e anche gli aspetti di costo. Non è quindi facile ottimizzare tutti i requisiti per una data formulazione e quindi lo sviluppo di formulazioni epossidiche completamente provenienti da fonti rinnovabili è una strada ancora lunga.

C'è stata poca letteratura sulla combinazione sia di monomero epossidico provenienti da fonti rinnovabili e indurente. Poiché ci sono pochi indurenti provenienti da fonti rinnovabili, la maggior parte della letteratura è focalizzata su come aumentare la proprietà iniziali (bassa Tg) dei sistemi reticolati basate solamente su monomeri epossidici da fonti rinnovabili. Lo sviluppo di termoindurenti epossidici a base biologica avente una Tg paragonabile a quella di un convenzionale sistema di polimerizzazione epossidica (DGEBA con anidridi o ammine) è una vera sfida.

Oli epossidici da fonti rinnovabili vengono spesso usati come diluenti reattivi e/o flessibilizzanti (236), mentre i fenoli hanno strutture più rigide e più possibilità di aumentare la Tg del polimero reticolato. Essi possono essere scelti come indurenti, ma anche come precursori epossidici (dopo una reazione di epossidazione). Tuttavia, essi sono solidi, mentre una formulazione liquida consente a temperatura ambiente una miscelazione più facile e una trasformazione senza l'ausilio di solventi.

1.6 Stato dell'arte

Nel medio periodo l'uso delle fibre naturali è aumentato nel mondo, così come in Ecuador, dove secondo un rapporto del Ministero dell'Agricoltura, delle Pesca e Acquacultura (SINAGAP) (2002) si stima di coltivare 180.331 ettari per produrre 5.274.232 tonnellate/anno di banane (*Musa paradisiaca L.*).

Le resine termoindurenti rappresentano materiali a tutt'oggi insostituibili in una grande varietà di impieghi. Infatti, la produzione globale di polimeri termoindurenti epossidici è stato stimato essere di 2 milioni di tonnellate nel 2010 e si prevede di raggiungere 3 milioni di tonnellate entro l'anno 2017. Il loro mercato globale è stato stimato in 18 miliardi USD nel 2012 e 22 miliardi USD nel 2015 (249). Tuttavia data la loro infusibilità e insolubilità, le resine termoindurenti risultano essere scarsamente riciclabili, attraverso i comuni procedimenti di ritrasformazione a caldo, come avviene per i polimeri termoplastici.

L'incertezza in termini di prezzo e di disponibilità di petrolio, nonché le tendenze politiche e istituzionali globali verso i principi dello sviluppo sostenibile, stanno

sollecitando l'industria chimica verso una chimica sostenibile e in particolare verso l'uso di risorse rinnovabili.

L'utilizzo della biomassa rappresenta una straordinaria opportunità per materie prime di nuova generazione per l'industria chimica. Secondo Pike Research, i mercati delle biomasse hanno rappresentato un'opportunità di mercato di 2,8 miliardi USD nel 2011 e si prevede raggiungano i 98,5 miliardi USD entro il 2020. Un uso oculato dei 12 principi della green chemistry (250) prevede di poter far risparmiare all'industria chimica 65,5 miliardi USD entro il 2020.

I termoindurenti epossidici parzialmente o completamente biobased diventano oggi, pertanto, un vero e proprio bersaglio e una sfida per ottenere il minor impatto ambientale possibile e, anche se la natura fornisce già molti materie prime provenienti da fonti rinnovabili, quali oli vegetali e acidi dicarbossilici, è essenziale nel futuro che tutti i componenti della formulazione siano o rinnovabili e sostenibili (250) Pertanto, è di grande importanza sviluppare agenti indurenti che in primo luogo siano meno pericolosi di quelli esistenti attualmente e inoltre che derivino da materiali rinnovabili, piuttosto che da materiali derivati dal petrolio per produrre reti epossidiche di generazione biobased, ma con le stesse proprietà eccellenti che offrono le resine epossidiche derivanti da fonti petrolchimiche.

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 Materiali

2.1.1 Fibre utilizzate

Fibra di banano

“La banana è definita come una pianta erbacea con pseudosteli provenienti da rizomi carnososi, in cui molti germogli laterali o "figli" sono sviluppati. Le foglie hanno una distribuzione elicoidale (filotaxia spirale) e basi foglia circondano lo stelo (o corm) dando luogo a pseudostem. Il terminale infiorescenza e cresce attraverso il centro del pseudofusto per raggiungere la superficie” (Soto, 1985).

Le fibre di banana è stato ottenuto dalla pianta di banana noto anche come *Musa paradisiaca*, questa pianta viene prodotto nella regione della Ecuador particolare nella regione della costa. Tra le caratteristiche principali di questa pianta è che esso consiste di rachide (pseudostem) o anche chiamato *Raquis* (Figura 2.1) che è il gambo asse o fiore che contiene il gruppo di frutta.



Figure 2 1 Illustrazioni dei raquis del Banano.



Figure 2 2 Bananera "Nueva Esperanza"

La caratteristica fisica di questi raquies, è che essi sono costituiti da fibra, a sua volta composto da cellulosa, emicellulosa e lignina; che sono utili biopolimeri naturali nello sviluppo di nuovi materiali, a causa della sua elevata compatibilità con altri polimeri sintetici

Questa ricerca utilizza questa pianta come rinforzo di fibre in dosaggio con polimero termoindurente allo scopo di rinforzare il materiale. Questa fibra è molto simile alla fibra di vetro che conferisce una migliore resistenza giù polimero e diminuisce il suo costo.

Come spiegato sopra, la presente indagine si basa sull'impiego di rachis (pseudostem) fibra di banano e gli steli del lechuguin pianta. Per lo sviluppo di questa procedura di raccolta del raquies di le bananera "Nueva Esperanza" che si trova nella provincia di El Oro, Canton Santa Rosa si è tenuta e la raccolta di raquies e pseudotallos delli banano situato in le bananara "Garaicoa" provincia di El Oro, Canton Pasaje.

Fibra di lechuguin

Le "*Eichhornia crassipes*" è una pianta acquatiche di radici sommerse molto estese, è più comunemente conosciuto con il nome di "lechuguin". Questo pianta è stato sviluppato in modo abbondante in fiume Paute collocato nella provincia di Azuay - Ecuador, questo crea una serie di inconvenienti ripresi da Daniel Palacios, situato in questa zona. Soprattutto l'uso di questa pianta è il bioassorbimento di metalli pesanti nelle acque reflue, tuttavia, e per la sua struttura è stata presa per l'estrazione della fibra per la presente indagine.



Figure 2 3 Planta del Lechuguin.

La pianta ha la capacità di riprodurre un rapido e ampio, per questo motivo è stata la possibilità di utilizzare lo stesso per estrarre fibre e il suo uso nella forma di dosaggio degli stessi con un polimero. In questo studio stato condotto uno studio fisico-chimiche della sua struttura e anche le caratteristiche della fibra.

Queste fibre indicate, saranno studiate dal punto di vista fisico e chimico, con lo scopo di stabilire il migliore rapporto fibra – polimero.

2.1.2 Resine termoindurenti usate

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati i seguenti materiali, dove non altrimenti specificato non sono state eseguite purificazioni o trattamenti.

- Resina epossidica a base di bisfenolo A Epikote 8281vel (**Hexion**)
- Resina epossidica a base di bisfenolo A Epikote 834 (**Hexion**)
- Resina epossidica a base di bisfenolo F Epikote 862 (**Hexion**)
- Diluente reattivo Eloxy modifier TP (**Hexion**)
- Anidride ftalica al 95% di purezza (**Polynt S.p.A.**)
- Anidride metilesaidroftalica (**Polynt S.p.A.**)
- Anidride esaidroftalica (**Polynt S.p.A.**)
- N,N-Dimetilbenzilamina (**Sigma-Aldrich**)
- Ammina terziaria alifatica, Polycat 34 (**Air Products**)
- Glicerina **origine vegetale derivata dalla produzione di biodisel**
- 1,2 propilenglicole (**Sigma-Aldrich**)

IL tetraidrofurano (Chromasolv™ Sigma-Aldrich) utilizzato per le misure di GPC analitica è di grado cromatografico.

2.2 Analisi chimica prossimale della fibra di banana e lechuguin

Per il analisi chimiche sono stati usati li norme dalla Associazione Tecnica della pasta e della carta degli Stati Uniti, (Associazione Tecnica del Pulp and Paper Industry, TAPPI) e anche altri metodi di analisi. Allora le regole e i processi eseguiti per queste analisi sono state riportate nella Tab. 2.1

Tabella 2 1 Metodologie per l'analisi chimica prossimale

ANALISIS	NORMA	METODO
Determinazione dell'umidità	T – 264	Preparation of wood for chemical analysis
Determinazione delle ceneri	T – 211	<i>Ash in wood, pulp and paperboard: combustion at 525°C</i>
Determinazione della solubilità in acqua	T 207 om-93	<i>Determination of content of soluble substances in water at 95 ° C</i>
Determinazione della solubilità in NaOH 1% p/p	T 212 om-93	<i>Determination of content of soluble substances in 1% NaOH</i>
Capacità di ritenzione di acqua (WRC)		<i>Método de filtración propuesto por Robertson y Eastwood (1981)</i>
Capacità di assorbimento d'acqua (WAC)		Centrifugation of a sample in aqueous solution
Capacità adsorbente d'acqua (WDA)		Centrifugation of a sample in sulfate saturated solution in water and with Aw=0,98
Determinazione della quantità di fibra di cellulosa	T 203 os 74 - ASTM D1695 - 07(2012)	Standard Terminology of Cellulose and Cellulose Derivatives
Determinazione della lignina nella fibra	ASTM – D 1106 – 96	Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood

Norme e metodologie eseguite per il analisi chimica della fibra di banana e lechuguin

2.3 Preparazione di fibra di banana e lechuguin

Il Rachis o banane pseudostem sono stati tagliati in lunghezze di circa 10 cm (Figura 2.4) e poi sbriciolato con dimensioni più piccole per facilitare l'asciugatura di queste raquies. L'essiccazione di questi raquies è stata eseguita in un forno ad una temperatura di 70 °C fino ad un contenuto di umidità del 5%, che è stato ottenuto circa 24 ore.



Figure 2.4 lavorazione delle Raquies di Banana: Sinistra corte delle raquies di banana. Strumento giusto per molatura fibra di Banano

Il campione della fibra di banano seccato è stato tritato in un mulino per 5 minuti per ridurre le sue dimensioni. Successivamente questi campioni sono stati sottoposti ad analisi granulometrica.

La fibra di lechuguin, ottenuta da gli steli della pianta, è stata trattata allo stesso modo della fibra del banano prima dell'analisi granulometrica.

2.4 Miscela delle materiali polimerici biodegradabile

Nel presente lavoro di tesi sono stati caratterizzati biopolimeri, che sono state impiegati per la miscelazione in estrusore bivate per creare miscele polimeriche sia con matrici polimerica di origine fossile contenete sia con matrici da fonti rinnovabili come il PBSA, il PBS e il PLA di grado commerciale. Dalle miscele sono state ricavate dei granuli e successivamente per stampaggio a compressione a 190°C per 5 min lastre di

dimensioni 170x170mm con spessore 4 mm. Dalle lastre sono stati ricavati per fustellazione i provini per le prove meccaniche. Per la formulazione delle miscele sono state scelte due bioplastiche a bassa fluidità, e in particolare acido polilattico e poli(butilensuccinato-co-adipato) a basso MFI (Melt Flow Index). Il PLA 2003D - è stato impiegato per la preparazione di cinque diverse miscele rispettivamente il 22, il 30, il 40, il 60 e l'80% di PBSA 3001. Nelle formulazioni è stato aggiunto lo 0,5% di lubrificante Crodamide VRX.

Tabella 2 2 Miscele preparate per estrusione

Miscela	PLA Ingeo 2003D	PBSA Bionolle 3001	Crodamide VRX
IGB1	94.5%	5%	0.5%
IGB2	89.5%	10%	0.5%
IGB3	84.5%	15%	0.5%
IGB4	77.5%	22%	0.5%
IGB5	69.5%	30%	0.5%
IGB6	59.5%	40%	0.5%
IGB7	40%	59.5%	0.5%
IGB8	20%	79.5%	0.5%

Dove PLA (polibutilene succinato) e PBSA (polibutilene succinato adipato)

2.5 Analisi Granulometrica

L'analisi granulometrica per determinare le particelle di fibre di banano e di lechuguin è stata eseguita seguendo la norma ASTM D 1921-06 "Metodi di prova standard per la dimensione delle particelle di Materie Plastiche" (metodo A). Su un campione di fibra di 10 g è stata determinata la distribuzione granulometria media utilizzando setacci a maglia quadrata con dimensioni variabili da 1 mm a <100 µm.

Queste analisi sono importanti perché è necessario conoscere la dimensione delle particelle che sono disperse nelle matrici sia di tipo termoplastico che termoindurente, perché possono influenzare in modo significativo le proprietà termomeccaniche delle matrici polimeriche utilizzate. La strumentazione necessaria per la determinazione della granulometria è composta da un setacciatore a vibrazione:

- Una serie di almeno 11 setacci, con dimensioni e specifiche descritte nella norma ISO 3310-1 [11], devono essere disposti in ordine decrescente, dall'alto verso il basso, secondo la dimensione delle maglie (variabili da 100 a 1250 micron);
- Una bilancia con precisione ± 0.1 g;

La norma consiglia l'uso di almeno 50 g di polvere, che viene versata nel primo setaccio senza essere compattata. Il sistema viene quindi vincolato al vibratore per almeno 10 minuti. Al termine della setacciatura la polvere sarà suddivisa nei diversi setacci, laddove la dimensione della maglia non permette alla particella di passare attraverso di essa. Si procede quindi a pesare ogni singolo filtro e noto il peso del setaccio vuoto è possibile determinare:

$$P_i = \frac{w_t - w_s}{100} \quad (2.1)$$

dove

P_i percentuale in peso contenuta nell'*i*-esimo setaccio [%]

w_t peso in [g] del setaccio e della polvere dell'*i*-esimo setaccio

w_s peso in [g] *i*-esimo setaccio vuoto

Affinché la prova sia valida è necessario che $\sum P_i \geq 0,98 \cdot P_{tot}$, dove P_{tot} è il peso della polvere caricata ($P_{tot} \sim 40$ g).

La dimensione media delle particelle è pari a:

$$D_m = \frac{\sum (P_i \cdot D_i)}{100} \quad (2.2)$$

dove

D_m dimensione media delle particelle in [μm]

P_i frazione in peso della polvere contenuta nell'*i*-esimo setaccio [%]

D_i media del lato della maglia dell'*i*-esimo setaccio [μm] come da ASTM D1921-06 [10] [vedi Tab. 2.3]

La norma ISO 3310-1 indica le caratteristiche che devono avere i setacci, che in base alla dimensione nominale delle maglie, D_i così definita:

$$D_i = \frac{d_i + d_{i-1}}{2} \quad (2.3)$$

dove

D_i è il valore medio del lato della maglia dell'*i*-esimo setaccio [μm] [10]

d_i dimensione nominale del lato della maglia dell'*i*-esimo setaccio [μm]

d_{i-1} dimensione nominale del lato della maglia dell' i -esimo setaccio [μm]
 successivo a quello con dimensioni d_i .

Tabella 2.3 Setacci utilizzati per l'analisi granulometrica

Setacci utilizzati per l'analisi granulométrica		
Numero del setaccio (i) (ordine decescente)	Dimensione nominale (d) del lato della maglia [μm]	Dimensione media (D) del lato della maglia [μm]
	UNI 3310-1	ASTM D 1921-06
1	710	710
2	600	655
3	500	550
4	425	463
5	355	390
6	300	328
7	250	275
8	212	231
9	150	181
10	100	125
11	50	75
12	0	25

Lo strumento impiegato per la determinazione della distribuzione granulometrica è il setacciatore a vibrazione **RETSCH AS 200 basic**. L'ampiezza di vibrazione applicata era pari a 8.5 mm ed il tempo di setacciatura di 60 min. La massa di campione utilizzata durante la setacciatura variava da 30 fino a 50g.

2.6 Miscela delle fibre con la resina.

Nella tabella sotto 2.4 sono state riportate le miscele con la resina e il contenuto e il tipo di fibre utilizzato.

Tabella 2 4 Formulazione della resina

Formulazione della resina	
POLIESTER HPG	65.6%
RESINA 828LEV	33.0%
POLICAT	1,3%

Formulazione è stata utilizzata per l'analisi con fibre di banana e Lechuguin

Per l'analisi della miscela, in primo luogo è stato condotto uno studio con e senza fibre, al fine di valutare l'effetto delle fibre sulla proprietà delle matrici polimeriche. Nelle tabelle 2.5-2.7 sono state riportate le formulazioni utilizzate.

Tabella 2 5 Miscela di la resina con le fibre di banana e lechuguin al 6%

Formulazione (Banano 6,7 %)		Formulazione (Lechuguin 6,5 %)	
POLIESTER HPG	65.6%	POLIESTER HPG	65.6%
RESINA 828LEV	33.0%	RESINA 828LEV	33.0%
POLICAT	1,3%	POLICAT	1,3%
FIBRE DI BANANO	6.7%	FIBRE DI LECHUGUIN	6.5%

Formulazioni di le fibre di banana e lechuguin con le resina alle 6,7% e 6,5% rispettivamente

Tabella 2 6 Miscela di la resina con le fibre di banana e lechuguin al 12%

Formulazione (Banano 12,1 %)		Formulazione (Lechuguin 12,2 %)	
POLIESTER HPG	65.6%	POLIESTER HPG	65.6%
RESINA 828LEV	33.0%	RESINA 828LEV	33.0%
POLICAT	1,3%	POLICAT	1,3%
FIBRE DI BANANO	12.1%	FIBRE DI LECHUGUIN	12.2%

Formulazioni di le fibre di banana e lechuguin con le resina alle 12,1% e 12,2% rispettivamente

Tabella 2 7 Miscela di la resina con le fibre di banana e lechuguin al 21%

Formulazione (Banano 21,3 %)		Formulazione (Lechuguin 21,6 %)	
POLIESTER HPG	65.6%	POLIESTER HPG	65.6%
RESINA 828LEV	33.0%	RESINA 828LEV	33.0%

POLICAT	1,3%	POLICAT	1,3%
FIBRE DI BANANO	21.3%	FIBRE DI LECHUGUIN	21.6%

Formulazioni di le fibre di banana e lechuguin con le resina alle 21,3% e 21,6% rispettivamente

2.7 Tecniche strumentali, metodi e condizioni sperimentali applicati alla caratterizzazione delle resine epossidiche

2.7.1 Cromatografia ad esclusione sterica (SEC)

La cromatografia ad esclusione sterica (SEC), conosciuta comunemente con il nome “*Gel Permeation Chromatography*” (*GPC*), è una delle tecniche analitiche maggiormente usate per la determinazione dei pesi molecolari di polimeri (siano essi naturali o sintetici) e delle loro distribuzioni. Il termine “cromatografia di permeazione su gel” si riferisce al principio stesso su cui si basa la tecnica, ovvero la separazione di macromolecole di sintesi su un gel poroso contenuto in colonne riempite con particelle rigide (251). Tale tecnica è recente, poiché le prime pubblicazioni risalgono alla seconda metà del XX secolo.

Era il 1959 quando Porath e Flodin a seguito dei loro studi pubblicarono un articolo riguardante l’uso di un gel di polidestranò semirigido reticolato e privo di gruppi ionici per analizzare polimeri di diversa natura e solubili in acqua (252). Moore, nel 1964, per separare polimeri sintetici disciolti in solventi organici fece uso di una fase stazionaria di polistirene reticolato (253).

Negli anni seguenti la SEC è stata migliorata, da essa si possono ora ottenere informazioni aggiuntive come la viscosità intrinseca, il raggio idrodinamico e il grado di ramificazione dei polimeri, potendo contare su detector avanzati quali i rivelatori a luce diffusa (*light scattering*) e i rivelatori viscosimetrici (254).

Questa tecnica cromatografica non basa la separazione delle macromolecole sulla diversa affinità di esse con fase stazionaria e fase mobile e nemmeno sul peso molecolare, bensì sul volume idrodinamico. La separazione avviene all’interno di colonne impaccate con gel poroso di polistirene, gel di silice o su un copolimero di stirene-divinilbenzene reticolato, con dimensione dei pori ben definita.

Le colonne impaccate disponibili in commercio sono di due tipi:

- Colonne “*a letto singolo*” con fase stazionaria avente distribuzione ristretta e omogenea dei pori.

- Colonne “*a letto misto*” più recenti, aventi un range variabile delle dimensioni dei pori.

Il campione che entra in colonna dopo l’iniezione viene sospinto in essa da un solvente comunemente il tetraidrofurano (THF), il diclorometano (CH₂Cl₂) o il dimetilsolfossido (C₂H₆SO), oppure da un solvente acquoso, a seconda della natura del polimero e della colonna stessa. Come anticipato in precedenza la ritenzione in colonna non dipende dalla competizione soluto-solvente sui pori della fase stazionaria, ma il solvente assolve l’unico scopo di trasportatore. Non vi è inoltre variazione della forza di esso durante le analisi; quest’ultime vengono effettuate in condizioni isocratiche, con una velocità di flusso costante, generalmente da 0,7 mL/min a 1,2 mL/min. Le colonne sono mantenute termostate a temperatura intorno ai 35°C. Le molecole aventi un volume idrodinamico maggiore della dimensione dei pori non riuscendo a penetrare in essi (occupano solo il volume interparticellare, V₀), vengono eluite dalla colonna in tempi brevi per prime con un volume pari a quello di esclusione totale; mentre quelle aventi un volume idrodinamico pari o inferiore alla dimensione dei pori usciranno dalla colonna a tempi più lunghi, penetrando nei pori, percorrono quindi un cammino più lungo. In figura 2.5 riportata di seguito, è rappresentata schematicamente il meccanismo appena descritto.

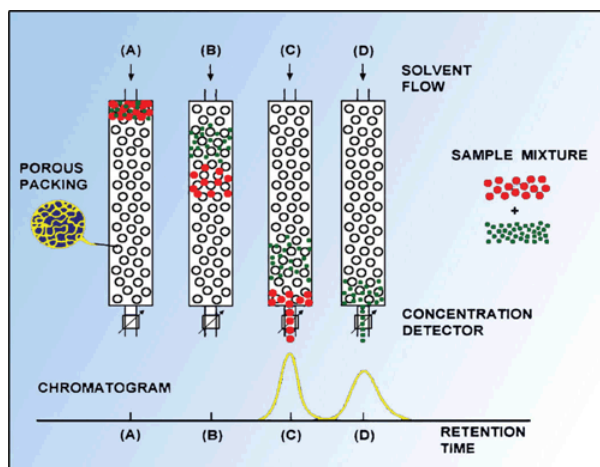


Figura 2 5 Meccanismo di separazione delle macromolecole in SEC

Il volume di eluizione V_e può essere definito attraverso la formula:

$$V_e = V_0 + V_A \quad (2.4)$$

V₀ e V_A si definiscono rispettivamente il volume interparticellare e il volume dei pori accessibile alle macromolecole. Si può descrivere un coefficiente di ripartizione K_{SEC}, il

quale indica la frazione di pori sul totale accessibile per un dato soluto, di seguito si riporta l'equazione:

$$K_{SEC} = \frac{V_A}{V_P} \quad (2.5)$$

Dove V_P indica il volume totale dei pori (il coefficiente varia tra 0 e 1). Poiché V_A compare in entrambe le due precedenti equazioni si può sostituire e giungere all'equazione seguente:

$$V_e = V_0 + K_{SEC}V_P \quad (2.6)$$

Si ottiene così una diretta proporzionalità tra il volume di eluizione e la K_{SEC} . Se $K_{SEC}=0$ la molecola uscirà in tempi brevi dalla colonna, per cui $V_e=V_0$; se invece $K_{SEC}=1$ $V_e=V_0+V_P$ e si ha la permeazione totale nei pori. Vi sono alcune eccezioni in cui K_{SEC} è maggiore di 1, in questi casi la ritenzione dipenderà non solo dal volume idrodinamico, ma anche da interazioni chimiche come l'adsorbimento o lo scambio ionico in colonna. Elaborando la teoria della ritenzione in colonna da un punto di vista termodinamico (255) si può scrivere che l'energia libera varia come riportato di seguito:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \quad (2.7)$$

Si tengono costanti nell'equazione pressione e temperatura, ΔH^0 è la variazione di entalpia, ΔS^0 è la variazione di entropia e K è il coefficiente di ripartizione. Se la ritenzione dipende unicamente dal volume idrodinamico e non da interazioni chimiche si può assumere che $\Delta H^0=0$ e per K_{SEC} vale la seguente equazione:

$$K_{SEC} = e^{\frac{\Delta S^0}{R}} \quad (2.8)$$

La variazione entropica assume in questo caso un ruolo fondamentale. Quando le macromolecole permeano nei pori diminuisce la loro mobilità e proporzionalmente anche l'entropia, per questo K_{SEC} è minore di 1.

La strumentazione GPC è classica di una tipica cromatografia liquida. Dalla riserva dell'eluente il solvente attraversa un degassatore per ottimizzare il rapporto segnale/rumore, viene poi mandato verso la colonna termostata da una pompa isocratica. Il campione viene iniettato in colonna sospinto dal flusso prodotto dalla pompa. Risulta di particolare importanza l'utilizzo di precolonne per salvaguardare la

colonna e impedirne la diminuzione del tempo di vita, causata spesso da interazioni chimiche tra il polimero iniettato e la colonna stessa. Uscito dalla colonna il campione attraversa uno o più rivelatori per poi terminare la sua corsa nello scarico.

Il segnale prodotto dai rivelatori viene elaborato attraverso un computer. In figura 2.6 è rappresentata la configurazione di una SEC di base, con un singolo rivelatore.

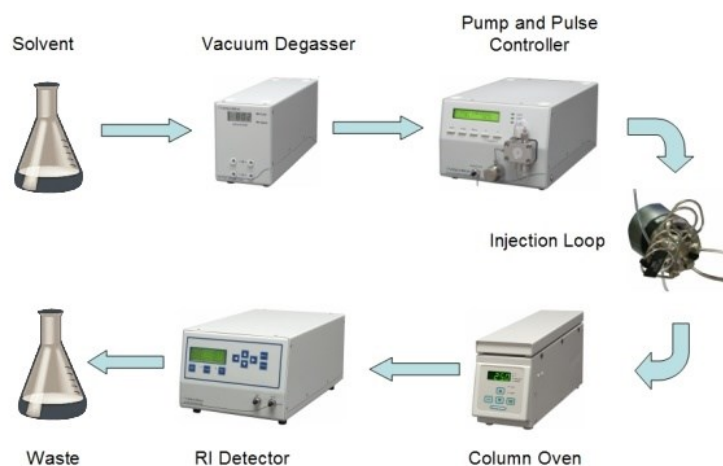


Fig. 2 6 Strumentazione GPC

E' fondamentale scegliere un solvente tale per cui il polimero sia solubile in esso, controllare costantemente velocità di flusso e temperatura delle colonne. Inoltre, bisogna preparare il campione accuratamente in modo che la concentrazione di esso nella vial, prima di iniettarlo, sia la più accurata possibile. La scelta dei rivelatori e i metodi di calibrazione applicabili sono importanti al fine di ottenere più informazioni possibili dall'analisi GPC.

2.7.1.1 Rivelatore a indice di rifrazione (RI)

Il rivelatore più comune per l'analisi GPC è il rivelatore a indice di rifrazione, esso è un detector universale che opera monitorando in continuo la differenza di indice di rifrazione tra l'eluente e il campione che esce dalla colonna disciolto nell'eluente stesso. In figura 2.7 si riporta schematicamente il funzionamento di un detector RI:

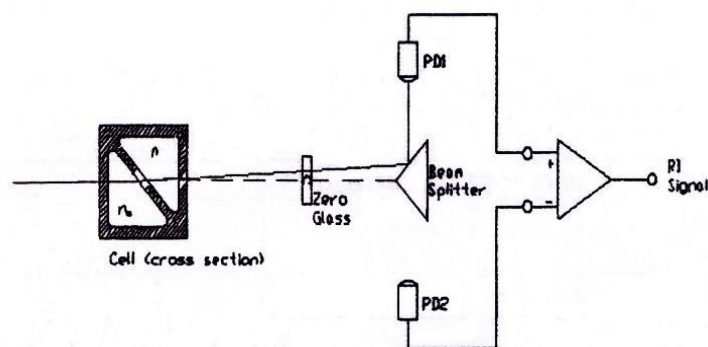


Figure 2.7 Schema di un rifrattometro differenziale

L'analisi si basa sul principio che un soluto disciolto in un dato solvente ne varia l'indice di rifrazione proporzionalmente alla sua concentrazione, per questo motivo l'RI viene chiamato rivelatore a concentrazione. Dal punto di vista strumentale vi è una cella a flusso dotata di due compartimenti, che viene colpita da un fascio di luce proveniente da un diodo. Un compartimento è quello di riferimento nel quale vi è il solvente puro che presenta un indice di rifrazione n_0 , nell'altro compartimento fluisce in continuo dalla colonna l'analita disciolto nel solvente avente indice di rifrazione n (256) In maniera semplificata si passa ad analizzare di seguito la rifrazione dovuta all'interfaccia liquido-liquido, trascurando la rifrazione del fascio incidente dovuta alle interfacce liquido-vetro e vetro-aria. In figura 2.8 viene riportato lo schema applicativo della rifrazione presa in esame.

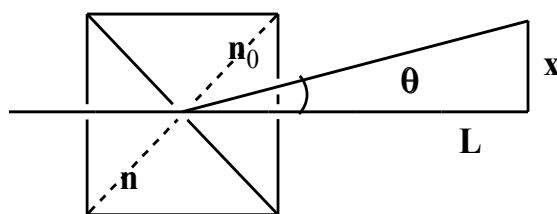


Figure 2.8 Rifrazione dovuta all'interfaccia liquido-liquido

Matematicamente è possibile applicare la legge di Snell, di seguito riportata:

$$n_0 \sin(45^\circ) = n \sin \theta = n \sin(45^\circ - \theta) \quad (2.9)$$

Gli angoli sono misurati rispetto alla normale. E' possibile approssimare l'espressione precedente quando gli angoli di deflessione sono molto piccoli, nel modo seguente:

$$\sin(45^\circ - \theta) = \sin(45^\circ) - \tan \theta = \sin(45^\circ) - \frac{x}{L} \quad (2.10)$$

Si giunge quindi all'equazione finale:

$$\frac{n - n_0}{n} = \frac{x}{L \sin(45^\circ)} \quad (2.11)$$

La variazione dell'indice di rifrazione ($n - n_0$) è proporzionale alla deflessione del fascio di luce incidente (x).

E' di interesse inoltre lo studio di come varia l'RI rispetto alla concentrazione (dn/dC).

Per far ciò si costruisce un grafico bidimensionale, in ascissa si riportano diverse concentrazioni del campione da caratterizzare e in ordinata le risposte strumentali (aree dei picchi) che corrispondono alle variazioni dell'indice di rifrazione.

Si riporta nel grafico in figura 2.9 un esempio nel quale i campioni sono polistirene e polibutadiene.

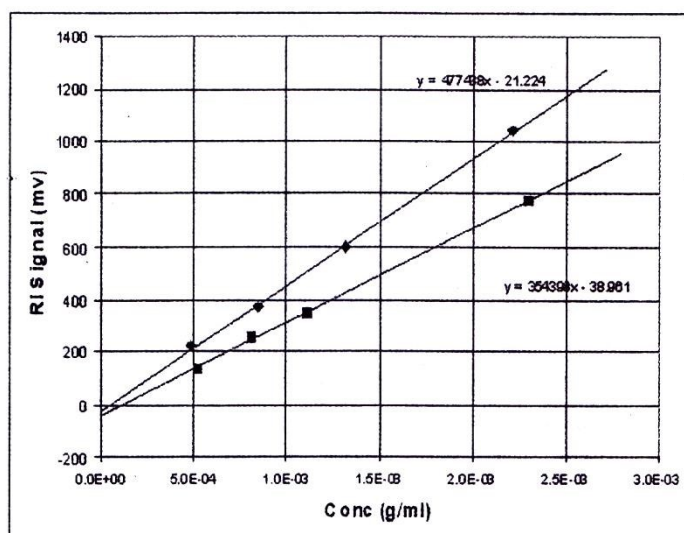


Figure 2.9 polibutadiene (■) e polistirene (◆)

Diversamente da quanto ci si potrebbe aspettare, in assenza del polimero quindi a concentrazione nulla le due rette non passano per l'origine, questo è da imputare al fatto che vi sono piccole differenze di composizione tra i solventi nei due compartimenti, quello di riferimento puro e quello che arriva dalla colonna con il campione. Si nota inoltre che le due rette hanno pendenza differente, questo significa che il segnale del detector non è solo proporzionale alla concentrazione, ma dipende anche dalla natura

chimica del campione che influenza l'indice di rifrazione. Si definisce la formula dell'intensità del segnale come segue:

$$I = k \left(\frac{n-n_0}{n_0} \right) \quad (2.12)$$

Si sono effettuate alcune modifiche all'equazione finale riportata alla pagina precedente; in particolare si sono raggruppate tutte le costanti dello strumento sotto una sola costante k (fattore di calibrazione) e si è sostituito al denominatore n con n_0 , in quanto per basse concentrazioni hanno valori simili. Per quanto riguarda la variazione dell'indice di rifrazione in funzione della concentrazione si può scrivere:

$$\frac{dn}{dc} = \frac{d(n-n_0)}{dc} \quad (2.13)$$

Combinando le due equazioni si ottiene infine:

$$I = \frac{k}{n_0} \left(\frac{dn}{dc} \right) C \quad (2.14)$$

Poiché l'utilizzo del detector RI avviene all'interno di una strumentazione cromatografica il segnale viene elaborato in funzione del tempo di ritenzione i -esimo:

$$I_i = \frac{k}{n_0} \left(\frac{dn}{dc} \right) C_i \quad (2.15)$$

In figura 2.10 si nota che per un dato polimero con concentrazione S (mg/ml) e volume del campione iniettato V_j eluito dalla colonna, il segnale di output prodotto dal rivelatore RI è un picco.

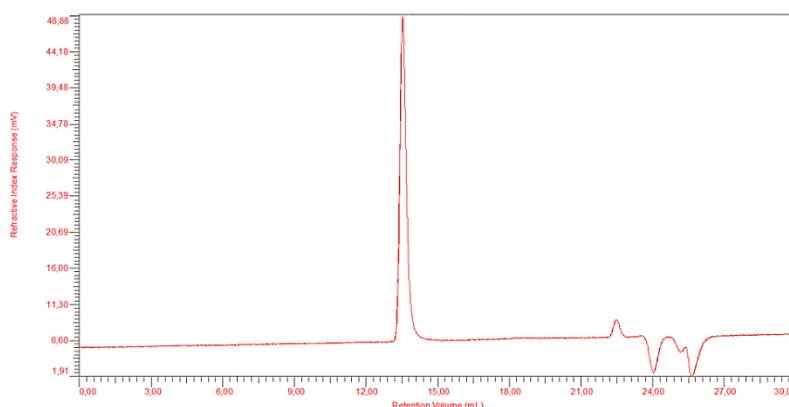


Figure 2 10 Segnale dell'RI nel cromatogramma

L'equazione seguente esprime l'area del picco, in essa ΔV indica l'intervallo del volume di ritenzione dello stesso.

$$A_{RI} = \sum \Delta V I_i = \Delta V \sum I_i \quad (2.16)$$

Combinando opportunamente l'equazione appena riportata per l'area del picco e quella dell'intensità del segnale in funzione del tempo di ritenzione i-esimo si ottiene:

$$A_{RI} = \sum \Delta V I_i = \frac{k}{n_0} \left(\frac{dn}{dC} \right) \Delta V \sum C_i \quad (2.17)$$

Assumendo che la totalità di ciò che viene iniettato produca un segnale al rivelatore RI:

$$\Delta V \sum C_i = \sum m_i = M = S V_j \quad (2.18)$$

Nell'equazione M è la massa totale del campione iniettato, m_i è la massa del campione relativa al tempo di ritenzione i-esimo. L'equazione che segue è la pendenza della retta del grafico riportato precedentemente in figura 2.9, in cui in ascissa si erano riportate le diverse concentrazioni dei campioni da analizzare e in ordinata le corrispondenti aree dei picchi ovvero le risposte strumentali del rivelatore RI.

$$pendenza = \frac{A_{RI}}{S} = \frac{k}{n_0} \left(\frac{dn}{dC} \right) V_j \quad (2.19)$$

Si esplicita così il dn/dC :

$$\frac{dn}{dC} = \frac{n_0 \text{ pendenza}}{k V_j} \quad (2.20)$$

Affinchè si possano ottenere risultati attendibile con questo tipo di rivelatore è importante controllare che temperatura e flusso di lavoro siano costanti, eventuali alterazioni potrebbero compromettere sensibilmente l'analisi, tuttavia i moderni sistemi di pompaggio, e di termostatazione delle colonne adottati ovviano ampiamente a questi problemi.

2.7.1.2 Viscosimetro differenziale (IV)

Un altro rivelatore utile per l'analisi GPC è il detector viscosimetrico, che fornisce informazioni aggiuntive sul polimero durante l'analisi cromatografica, per questo è spesso affiancato al detector RI. Di fatto con questo rivelatore si riesce a studiare la conformazione del polimero e quindi se sono presenti ramificazioni in catena, oltre al peso molecolare, raggio idrodinamico e viscosità. Il Dr. Haney all'inizio degli anni

Ottanta progettò e commercializzò per la SEC quello che oggi chiamiamo rivelatore viscosimetrico (257). In figura 2.11 si riporta schematizzato questo rivelatore.

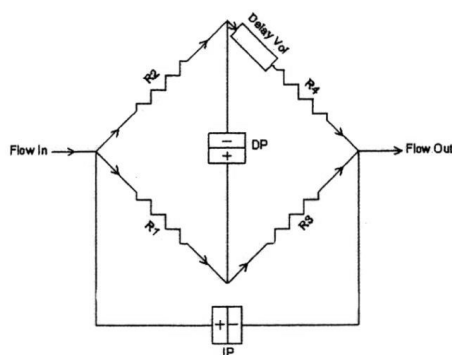


Figure 2 11 Schema di un viscosimetro differenziale

Il principio su cui si basa questo detector è la differenza di viscosità tra il solvente puro, e il solvente in cui è disciolto il polimero che arriva dalla colonna cromatografica; questa differenza determina tempi diversi nell'attraversamento di un capillare del viscosimetro. L'andamento parabolico della velocità di flusso di una soluzione polimerica attraverso un capillare è determinata dal fatto che il campione polimerico percepisce le diverse velocità della fase mobile a seconda della distanza dalle pareti interne del capillare, ne deriva una resistenza allo scorrimento con il risultato di un aumento del tempo che impiega la soluzione ad attraversare il capillare.

Analogamente alla configurazione del ponte di Wheatstone utilizzato in elettronica, l'equivalente fluidico è la struttura del viscosimetro, vi sono 4 capillari a ponte (R1-R4) aventi diametro interno di circa 0,25mm, attraverso i quali scorrono il solvente e la soluzione. Vi sono due percorsi diversi indipendenti l'uno dall'altro ma che si uniscono all'ingresso e all'uscita dei capillari come si può ben notare dallo schema di figura 2.11. La pressione differenziale è misurata da due trasduttori differenziali, quella che si registra al centro del ponte (DP) e la differenza di pressione tra l'ingresso e l'uscita del ponte (IP). La correlazione fra la caduta di pressione (P) e la viscosità (η) del fluido nel capillare viene fornita dalla legge di Poiseuille riportata di seguito:

$$P = \frac{8Ql\eta}{\pi r^4} \quad (2.21)$$

Nella formula Q , l e r sono rispettivamente velocità di flusso, la lunghezza e il raggio del capillare. Definendo resistività (R) l'insieme delle costanti strutturali del viscosimetro si può scrivere:

$$P = RQ\eta \quad (2.22)$$

Come è possibile notare dallo schema dello strumento in figura 2.11 vi è una colonna di ritardo posta all'inizio del capillare R4, questa crea un'asimmetria nel circuito a ponte di Wheatstone. La colonna di ritardo deve aver precise caratteristiche costruttive quali: una resistenza al flusso trascurabile rispetto alle resistenze dei capillari e un volume interno superiore al volume netto di eluizione della colonna. All'entrata del viscosimetro il campione che arriva dalla colonna viene equamente diviso tra i capillari R1 e R2, esso si comporterà diversamente nel secondo tratto del viscosimetro tra i capillari R3 e R4: in quest'ultimo capillare scorrerà solo solvente poiché il campione viene rallentato dalla colonna di ritardo, nel capillare R3 invece scorre il campione senza rallentamenti.

Lo sbilanciamento del ponte così generato è correlabile con la viscosità del campione. Mediante la legge di Poiseuille, riportata sotto, è possibile definire il segnale DP, rappresentativo della differenza tra le cadute di pressione nei capillari R3 e R4.

$$DP = Q_+R_3\eta - Q_-R_4\eta_0 \quad (2.23)$$

Q_+ e Q_- sono rispettivamente le velocità di flusso nei circuiti di flusso positivo e negativo. η e η_0 rappresentano la viscosità del campione e del solvente. IP può essere riportata come segue:

$$\frac{IP}{2} = Q_+R_3\eta \quad (2.24)$$

Se si procede dividendo le due equazioni appena riportate si ottiene:

$$\frac{2DP}{IP} = 1 - \frac{Q_-R_4\eta_0}{Q_+R_3\eta} \quad (2.25)$$

Il rapporto dei flussi può essere espresso in termini di resistenza per ciascun ramo:

$$\frac{Q_-}{Q_+} = \frac{R_1\eta + R_3\eta}{R_2\eta + R_4\eta_0} \quad (2.26)$$

Assumendo che le resistività dei quattro capillari siano equivalenti:

$$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 \quad (2.27)$$

Con questa assunzione si rielabora l'espressione per il rapporto Q/Q_+ con quella riportata prima di essa, e si ottiene:

$$\frac{2DP}{IP} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta + \eta_0} \quad (2.28)$$

Si definiscono tre diversi tipi di viscosità, che si correlano tra loro come segue:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (2.29)$$

η_{sp} è la viscosità specifica ed è la differenza tra la viscosità relativa ed una unità; la viscosità relativa è calcolata dal rapporto tra la viscosità della soluzione rispetto a quella del solvente puro, essa è sempre maggiore di 1 in quanto la viscosità della soluzione è sempre maggiore di quella del solvente. La viscosità specifica può essere espressa rispetto alle differenze di pressione calcolate all'interno del viscosimetro come di seguito viene proposto:

$$\eta_{sp} = \frac{4 DP}{IP - 2DP} \quad (2.30)$$

Infine, la viscosità intrinseca $[\eta]$ si calcola eliminando effetti in soluzione quali l'aggregazione delle molecole, in condizione di diluizione infinita per $C \rightarrow 0$, viene definita:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (2.31)$$

Un'espressione importante che correla il peso molecolare del polimero con la viscosità intrinseca è stata formulata all'inizio degli anni quaranta da Mark, Houwink e Sakurada. Questa legge empirica fornisce informazioni sul comportamento dinamico delle molecole polimeriche in soluzione. Si definisce:

$$[\eta] = K M^a \quad (2.32)$$

K e a sono costanti per la coppia polimero-solvente in esame a temperatura nota. Passando alla forma linearizzata della legge sopra riportata, applicando i logaritmi differenziali si ottiene:

$$\log[\eta] = \log K + a \log M \quad (2.33)$$

La forma delle macromolecole in soluzione è definita dal parametro a , esso può assumere valori variabili tra 0 e 2:

- $a < 0,5$: le catene polimeriche formano delle sfere compatte;
- $0,5 < a < 0,8$: le macromolecole si presentano in soluzione sottoforma di catene flessibili raggomitolate (flexible random coil chains);
- $a > 0,8$: le catene polimeriche sono di forma lineare rigida (rigid rod/stiff chains);
- $a = 2$: rappresenta il valore limite, le macromolecole sono paragonabili ad un'asta rigida.

Ponendo in grafico bidimensionale l'equazione M.H.S, si possono ottenere informazioni riguardo la presenza di ramificazioni in catena, infatti maggiore è la deviazione dalla linearità della curva più è ragionevole pensare che la struttura del polimero sia ramificata.

La figura 2.12 riporta il grafico M.H.S:

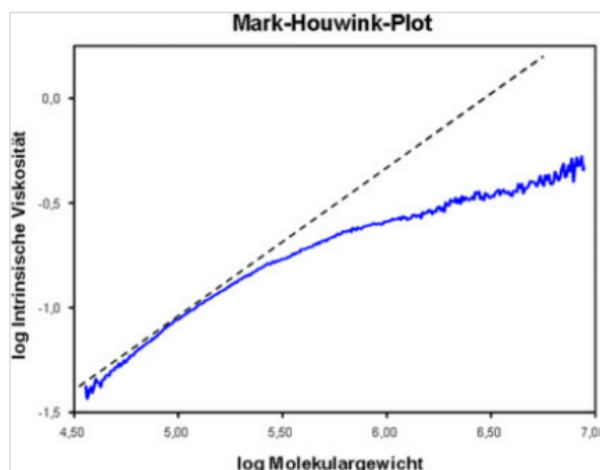


Figure 2 12 Grafico M.H.S

Confrontando la viscosità intrinseca di due molecole aventi medesimo peso molecolare, la molecola con ramificazioni più lunghe occuperà un volume idrodinamico (V_h) inferiore e avrà di conseguenza viscosità minore, dal grafico qualitativamente si otterrà una deviazione dalla linearità maggiore rispetto alla curva di una molecola lineare o con

ramificazione corte, avente V_h maggiore e viscosità superiore. Dalla figura 2.13 si nota subito la differenza di V_h confrontando molecole lineari e ramificate.

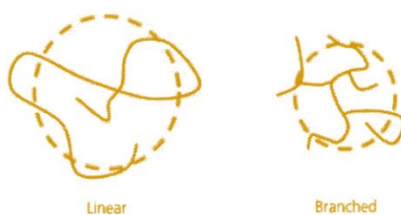


Figure 2.13 Confronto del volume idrodinamico in molecole a struttura diversa

Oltre ad avere informazioni sulla presenza di ramificazioni in catena è possibile quantificarle con il parametro g' definito come grado di ramificazione; calcolato dal rapporto della viscosità intrinseca del campione polimerico ramificato rispetto al suo riferimento lineare (258):

$$g' = \left(\frac{[\eta]_{M,Ramificato}}{[\eta]_{M,Lineare}} \right)^\varepsilon \quad (2.34)$$

dove ε è un fattore strutturale con valore medio di circa 0,75. g' assume un valore minore di 1, poiché come già detto la viscosità del polimero ramificato è minore rispetto a quella del lineare; se g' è uguale 1 il polimero è lineare, mentre tanto è minore di 1 più è ramificato. È inoltre possibile calcolare la frequenza di ramificazioni (λ) per un determinato numero di unità ripetitive (M_0):

$$\lambda = \frac{100 Br}{M_0} \quad (2.35)$$

Br rappresenta il numero di ramificazioni ogni 100 unità monomeriche.

2.7.1.3 Rivelatori a diffusione della luce

I detector light scattering o a luce diffusa sono un'altra tipologia di rivelatori fondamentali all'interno della strumentazione GPC. Il fenomeno su cui si basa la rivelazione è la diffusione della luce prodotta da soluzioni diluite, dalle quali è possibile determinare il peso assoluto delle macromolecole polimeriche. Dal punto di vista strumentale è una sorgente laser a produrre un fascio monocromatico molto intenso, ben collimato, adatto all'uso di celle di piccole dimensioni. La luce diffusa dal campione viene misurata da rivelatori posti a diverse angolazioni. L'interazione di un fascio di luce con una molecola

provoca la generazione di un momento di dipolo temporaneo in essa e il trasferimento di parte dell'energia del fascio. Quest'ultima è riemessa poi dalla molecola in tutte le direzioni (51). L'equazione di Rayleigh esprime l'intensità della luce diffusa come segue:

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_W} + 2A_2C \right) \frac{1}{P_\theta} \quad (2.36)$$

Il significato di ciascun parametro contenuto nell'equazione è il seguente:

- C : concentrazione del campione;
- θ : angolo di misura;
- M_W : peso molecolare medio;
- A_2 : secondo coefficiente del viriale (fattore di correzione del segnale che tiene conto delle interazioni tra le macromolecole);
- R_θ : fattore di Rayleigh (l'eccesso di scattering del campione e del solvente combinati rispetto a quello del solvente puro);
- K : insieme di costanti, esplicitate di seguito:

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2 \quad (2.37)$$

dove λ_0 è la lunghezza d'onda del fascio di luce monocromatico, N_A è il numero di Avogadro, n_0 è l'indice di rifrazione del solvente, dn/dC è la variazione dell'indice di rifrazione rispetto alla variazione della concentrazione del soluto.

- P_θ : dipendenza angolare della luce diffusa, l'equazione è riportata di seguito:

$$\frac{1}{P_\theta} = 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 R_g^2}{3\lambda_0^2} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2.38)$$

R_g è il raggio di girazione della molecola in esame.

L'equazione di Rayleigh (259) mette in relazione l'intensità della luce diffusa ad un certo angolo con una serie di parametri, quali il peso molecolare e le dimensioni (raggio di girazione) delle molecole del campione. Il collegamento tra le dimensioni delle macromolecole e l'intensità della luce diffusa è da ricercare nel significato della funzione di scattering P_θ , detta anche fattore di forma; è importante differenziare una diffusione isotropa da una anisotropa. Una diffusione isotropa della luce viene prodotta da macromolecole di dimensioni molto piccole rispetto alla lunghezza d'onda della

radiazione incidente, comportandosi come dei punti di diffusione. In queste condizioni la molecola emette una radiazione per intensità identica in tutte le direzioni indipendentemente dall'angolo di misura.

Se la macromolecola ha dimensioni superiori alla lunghezza d'onda del fascio incidente l'emissione sarà anisotropa, in questo caso l'intensità dell'emissione dipenderà dall'angolo a cui viene misurata.

In figura 2.14 viene riportato l'esempio di una diffusione isotropa e una anisotropa.

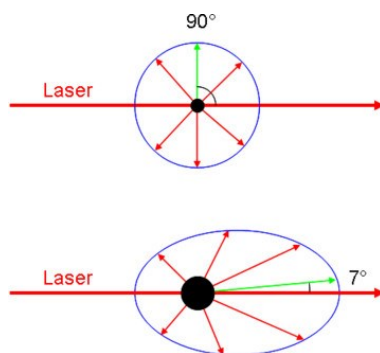


Figure 2 14 Fenomeno di scattering isotropo (in alto) e anisotropo (in basso)

Per determinare se la diffusione della luce di una molecola è isotropa o anisotropa si segue solitamente la seguente regola generale: se le macromolecole hanno dimensioni (R_g) inferiori a $1/40$ della lunghezza d'onda della radiazione incidente provocano scattering isotropo, se maggiore la diffusione al contrario sarà anisotropa. Ad esempio, se la radiazione incidente ha una lunghezza d'onda di 532 nm (verde), il limite massimo del raggio delle macromolecole per dare origine allo scattering isotropo è di 13 nm. Se si utilizzano invece radiazioni di lunghezza d'onda pari a 633 nm o 670 nm il limite si alza rispettivamente a 15,8 e 16,8 nm (261). Assumendo $\theta = 0^\circ$ è possibile rimuovere la dipendenza angolare dall'equazione di Rayleigh, tuttavia sperimentalmente misurare la radiazione diffusa a questa angolazione risulta infattibile poiché è impossibile distinguere la luce diffusa da quella incidente, si va a sovrastimare la radiazione diffusa commettendo un errore non indifferente.

Per ovviare a questo problema si fa uso di rivelatori MALS (Multi Angle Light Scattering) questi detector posti ad angolazioni diverse misurano contemporaneamente la radiazione diffusa. In figura 2.15 si riporta l'esempio di un rivelatore MALS.

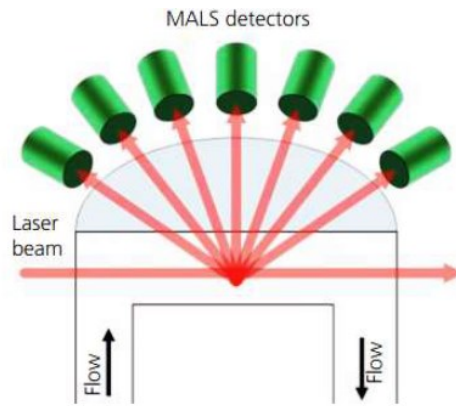


Figure 2 15 Rivelatore MALS

Con questa tipologia di rivelatori, è possibile costruire un diagramma denominato Zimm's Plot riportato in figura 2.16.

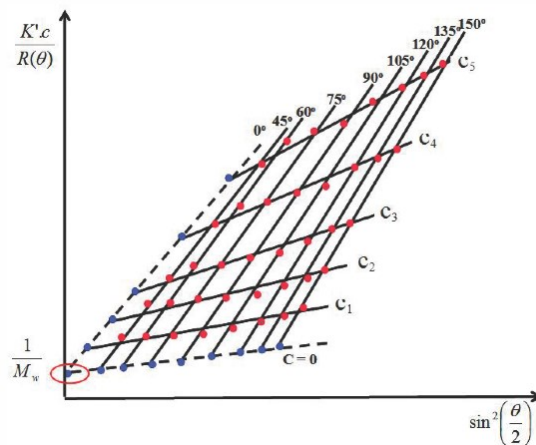


Figure 2 16 Zimm's Plot ottenuto tramite rivelatore MALS

Nel grafico vengono riportate le intensità del segnale sia in funzione della concentrazione del campione, sia in funzione dell'angolo di misura della luce diffusa. Dal diagramma è possibile per estrapolazione a zero ottenere informazioni sul polimero quali il peso molecolare ed il suo raggio di girazione. Trascurando il valore del coefficiente del viriale $A_2=0$ (approssimazione di Guinier) si semplifica il diagramma di Zimm. L'equazione di Rayleigh si riscrive come segue:

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 R_g^2}{3\lambda_0^2} \right) \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (2.39)$$

Dalla conoscenza della concentrazione del campione in soluzione, della costante K e dell'intensità ai vari angoli di misura, si può calcolare il rapporto KC/R_θ e costruire il cosiddetto Guinier Plot. In tale grafico in ordinata viene riportato il rapporto KC/R_θ mentre in ascissa $\sin^2(\theta/2)$. Dal grafico si ricava il rapporto $1/M_w$, corrispondente all'intercetta, mentre dalla pendenza si ottiene il raggio di girazione (R_g). Nella figura 2.17 di seguito riportata vi è un esempio di Guinier Plot.

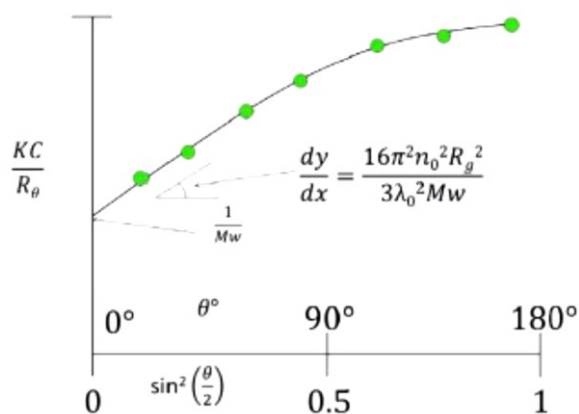


Figure 2.17 Guinier Plot

Il MALS è un rivelatore molto versatile in quanto con esso è possibile analizzare anche macromolecole di grandi dimensioni, tuttavia l'aumento del volume della cella necessario per incorporare più angoli provoca un allargamento della banda del picco.

Questo inconveniente è stato superato utilizzando dei rivelatori più semplici che effettuano la misura della luce diffusa ad un solo angolo, quali il LALS (Low Angle Light Scattering) e il RALS (Right Angle Light Scattering). Il LALS misura l'intensità della luce diffusa ad un angolo vicino allo zero o comunque inferiore a 10° ; solitamente l'angolo di misura è 7° . Il vantaggio di questo rivelatore è che dalla misura del peso molecolare si ottiene un valore molto accurato poiché la misura si effettua nelle condizioni quasi ideali. Osservando lo Zimm's plot (figura 2.16), si nota infatti che la misura LALS è molto vicina all'asse delle ordinate, tanto che con questo angolo di misura ($\theta=7^\circ$), si ha che $\sin^2(\theta/2)$ vale 0,0031, ciò equivale ad un errore di circa 1% sull' M_w anche per molecole di grandi dimensioni (262). In figura 2.18 si riporta un classico rivelatore LALS.

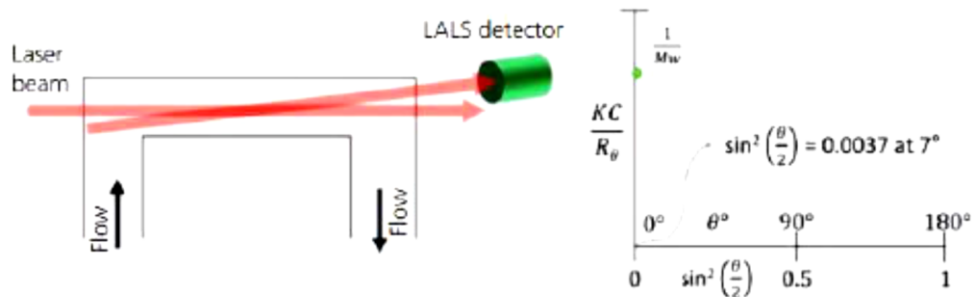


Figure 2 18 Detector LALS

Seppur molto accurato sulla misura del peso molecolare, il segnale del rivelatore LALS è disturbato da un forte rumore di fondo, essendo la misurazione quasi parallela al raggio laser incidente. L'analisi di molecole di piccole dimensioni può diventare un problema per questo tipo di rivelatore rispetto a quelle di grandi dimensioni. Il LALS risulta inoltre sensibile anche alle contaminazioni presenti in soluzione, in quanto le particelle contaminanti sono solitamente grandi e diffondono la luce frontalmente (diffusione anisotropa).

Un altro rivelatore di grande utilità è il RALS, esso misura la radiazione diffusa ad un angolo di 90° rispetto alla radiazione incidente. Dallo Zimm's plot, si nota subito che il segnale ricevuto a questo angolo dà una misura lontana dall'asse delle ordinate e pertanto si assume che la diffusione sia isotropa. Per macromolecole di piccole dimensioni (cioè con raggio inferiore ai 15 nm), questo detector è il migliore per rivelarle, in questo caso la dipendenza angolare dalla diffusione può essere ignorata. In figura 2.19 si riporta un esempio di rivelatore RALS:

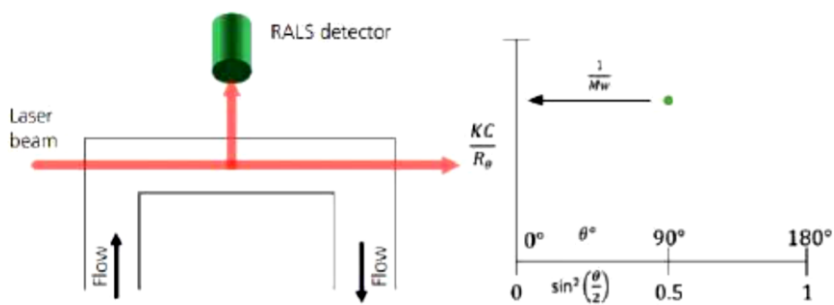


Figure 2 19 Detector RALS

Il detector RALS presentando un rapporto segnale/rumore migliore del LALS ha una sensibilità superiore.

Si può giungere alla conclusione che i rivelatori RALS e LALS sono detector complementari: infatti uno ha la sensibilità per misurare la luce diffusa isotropa (RALS) e l'altro permette la determinazione dei pesi molecolari di macromolecole di grandi dimensioni con un'ottima accuratezza (LALS). Per questi motivi vi sono in commercio sistemi ibridi LALS/RALS che accoppiano le qualità dei due rivelatori. In figura 2.20 si riporta un esempio di ibrido RALS/LALS.

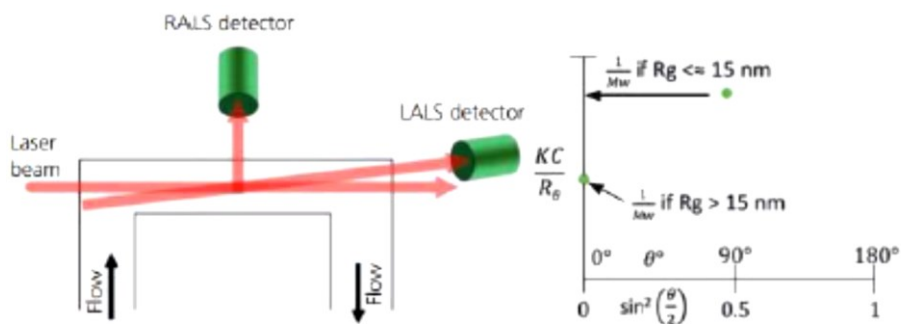


Figure 2 20 Detector LALS/RALS

Per macromolecole che generano scattering anisotropo, il rapporto tra i due pesi molecolari calcolati può essere usato per stimare P_{θ} . Quest'ultimo a sua volta può essere usato per stimare un valore di R_g assumendo un modello strutturale delle catene a random coil o sfera rigida.

2.7.2 Metodi per la determinazione dei pesi molecolari con cromatografia ad esclusione sterica

La strumentazione per GPC può essere dotata contemporaneamente dei tre detector, citati precedentemente, e in questo caso si utilizza un metodo molto avanzato chiamato assoluto (o a triplo detector TD); questo metodo fornisce una considerevole quantità di dati per una singola analisi, e risulta essere il più performante. Sono disponibili tuttavia altri due metodi di analisi, il metodo convenzionale e il metodo universale, essi tuttavia risentono di alcune limitazioni.

2.7.2.1 Metodo assoluto (Triplo Detector, TD)

La disponibilità completa dei tre rivelatori descritti in precedenza costituisce il sistema più performante in GPC. Il metodo assoluto è considerato il più evoluto e attendibile per quanto riguarda le analisi effettuate con la SEC. Dal nome del metodo il peso molecolare

ottenuto è assoluto, non è quindi necessario un set di standard monodispersi a peso molecolare noto per costruire una curva di calibrazione da cui ottenere il peso molecolare del polimero incognito. Tuttavia è necessario comunque uno standard monodisperso solitamente polistirene utilizzato allo scopo di ovviare al problema dei tempi di ritardo esistenti tra le diverse curve dei rivelatori posti in serie dopo la colonna cromatografica, nell'ordine rivelatore RI, light scattering e viscosimetro. E' quindi possibile sincronizzare i vari segnali con lo stesso tempo di ritenzione (inter-detector delay, IDD).

2.7.3 Condizioni sperimentali per la caratterizzazione SEC-TD

In questo lavoro di tesi, i polimeri sintetizzati sono stati caratterizzati con cromatografia ad esclusione sterica (SEC, Size Exclusion Chromatography). Dal punto di vista strutturale l'apparato utilizzato ha le caratteristiche riportate di seguito. Il sistema di separazione è composto da due colonne cromatografiche poste in serie tra loro e precedute da una precolonna. Le colonne sono poste in un fornetto termostatico (Mod. Waters Column Heater Module) che permette di mantenere una temperatura costante di 35°C. Le colonne riempite con una fase stazionaria di stirene-divinilbenzene, presentano le seguenti caratteristiche tecniche:

- TOSOHO G 2500 HHR: lunghezza di 300 mm, dimensione delle particelle pari a 5 μm , limite di esclusione di 20000 Da.

Come eluente si utilizza tetraidrofurano (THF) di grado HPLC ($\geq 99,9\%$), che viene fatto fluire da una pompa Mod. KNAUER HPLC PUMP K-501. La velocità di flusso utilizzata per le analisi è di 1 mL/min e la pressione di 80 bar. In uscita dalla seconda colonna, il flusso dell'eluente è separato in due vie, una diretta verso il rivelatore a indice di rifrazione (RI, Mod. KNAUER RI Detector 2300), e l'altra che conduce al viscosimetro differenziale (DP) e ai due rivelatori a luce diffusa, il LALS e il RALS, (Mod. Viscotek 270 DUAL DETECTOR, Malvern Company) posti in serie tra loro. I campioni sono iniettati manualmente mediante una siringa in vetro da 1 mL provvista di filtro in PTFE con pori da 0,45 μm . L'iniettore è una valvola Rheodyne a sei vie dotata di loop da 50 μL . I polimeri sintetizzati sono stati caratterizzati con metodo assoluto, lo standard usato è polistirene monodisperso ($M_p=72200$ Da, $IPD=1,02$). Le curve di distribuzione dei pesi molecolari sono state ottenute per elaborazione dei picchi cromatografici dei diversi rivelatori con il software Omniseq v 4.6.

2.7.4 Registrazione degli spettri via $^1\text{H-NMR}$

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati registrati alla frequenza di 300 MHz (Varian Gemini 300) e di 400 MHz (Varian Mercury 400) a temperatura ambiente. Per la registrazione degli spettri, è stato utilizzato il triclorometano- d_3 ($\geq 99,9\%$ atom D, Sigma Aldrich) e il dimetilsolfossido- d_6 ($\geq 99,9\%$ atom D, Sigma Aldrich). La quantità di campione posta nel tubicino per l'analisi era di pochi mg, è stato necessario accertarsi della sua completa solubilità nel solvente scelto per l'analisi.

2.7.5 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione fa parte dei metodi di analisi termica comunemente utilizzati per caratterizzare polimeri industriali e di sintesi. Con il termine “*analisi termica*” si intende un gruppo di tecniche in cui una proprietà del campione è monitorata rispetto al tempo od alla temperatura, mentre la temperatura del campione stesso viene fatta variare in modo programmato (55).

La DSC (differential scanning calorimetry), infatti permette di ricavare informazioni sul materiale in analisi riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare, si determinano le transizioni termiche nei materiali polimerici tra cui le variazioni di capacità termica a seguito di cambi di stato della materia. Con la DSC è possibile eseguire analisi cinetiche preliminari in modo da determinare i potenziali pericoli associati a reazioni fortemente esotermiche; è un metodo rapido e relativamente poco costoso, esclusa la spesa iniziale di acquisto dello strumento. In figura 2.21 si riporta in sezione l'interno di una classica strumentazione DSC.

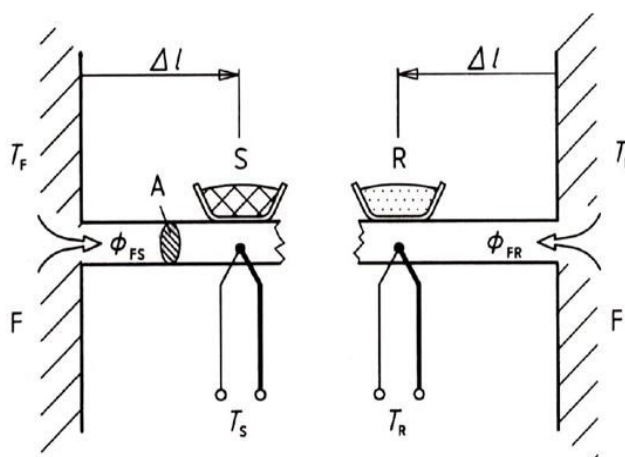


Figure 2 21 Schema di funzionamento di un DSC (S: crogiolo campione; R: crogiolo riferimento; Δl : distanza fornace-crogiolo; T_f : temperatura fornace; F: fornace; Φ_{fs} : flusso riscaldante fornace-campione; Φ_{fr} : flusso riscaldante fornace-riferimento; T_s : temperatura c

La struttura del calorimetro è costituita da una fornace in cui sono allocati due crogioli, uno contenente il riferimento (crogiolo vuoto) ed uno il campione (Figure 2.21); i crogioli sono solitamente di Alluminio (melting point: 660°C) scelti in modo da non interagire con campione e riferimento, e resistere alle temperature di lavoro del calorimetro (fino a 700°C). Dalla figura 2.21 si nota inoltre la particolare simmetria dell'intera struttura, fondamentale affinché il riscaldamento sia il medesimo tra fornace-campione e fornace-riferimento, tuttavia spesso vi sono leggere differenze causate da difetti di costruzione. Sotto ai crogioli vi sono 16 termocoppie come elementi riscaldanti e giunzioni in oro per evitare fenomeni di ossidazione. All'interno del crogiolo si alloggia una quantità di campione intorno ai 10 mg. Le analisi sono svolte in atmosfera inerte (sotto flusso di azoto) o ossidante (aria).

In questo lavoro di tesi è stata utilizzata una strumentazione DSC a flusso di calore. In questo tipo di DSC, come mostrato in figura 2.22, il campione e il riferimento ricevono calore dallo stesso elemento riscaldante e la differenza di temperatura misurata viene convertita in un flusso di calore differenziale usando la sensibilità calorimetrica.

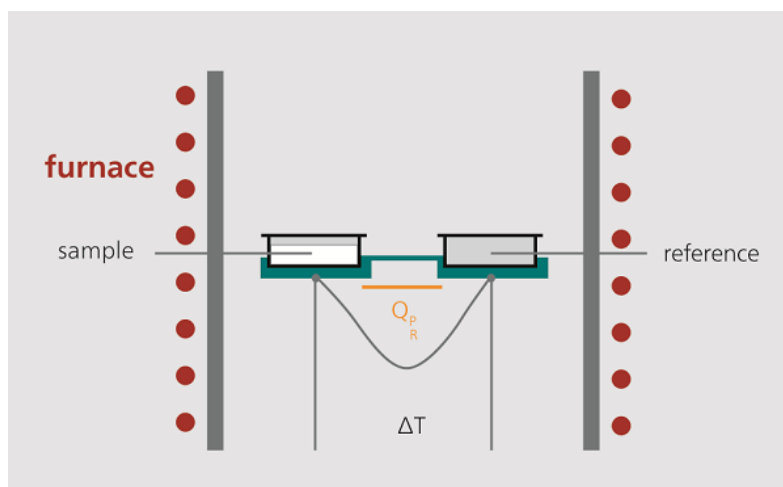


Figure 2.22 Schema di un DSC a flusso di calore

Generalmente le misure vengono condotte o in modo statico, imponendo una temperatura costante (isoterma), o in modo dinamico impostando una rampa di temperatura (scansione) ed osservando il comportamento del campione al variare di questa.

È importante tener conto di alcuni fattori che possono influenzare il trasferimento di calore al campione:

- il posizionamento fisico del campione e del riferimento nella fornace;
- la scelta del sensore: la sua dimensione e la sua posizione;

- i materiali di costruzione della fornace.

Questi fattori influenzano, anche, la forma e la dimensione dei picchi corrispondenti alle transizioni termiche. Migliore è il contatto termico del campione e del riferimento al sensore di misura (termocoppie), minore è la variazione di temperatura misurata. Un maggiore scambio di calore tra la fornace e i campioni può essere ottenuto da un flusso di gas inerte (azoto). Sigillando con un coperchio i crogioli in alluminio sia del campione sia del riferimento si evitano fuoriuscite di materiale nella fornace durante la fusione, tuttavia spesso si praticano due fori di dimensioni ristrette sul coperchio per evitare eccessive pressioni all'interno del crogiolo durante l'analisi. Compattando il campione nel crogiolo si migliora il contatto con le pareti del contenitore, aumentando in questo modo il contatto termico del campione con le termocoppie. Più aumenta la velocità di riscaldamento maggiore è il ritardo termico tra il campione e il sensore, con conseguente diminuzione della risoluzione. Normalmente le rampe di riscaldamento, per esperimenti di DSC, sono comprese tra 10 e 20 °C/min.

La figura riportata di seguito (*Figure. 2.23*) mostra un esempio degli eventi termici osservabili in un termogramma DSC.

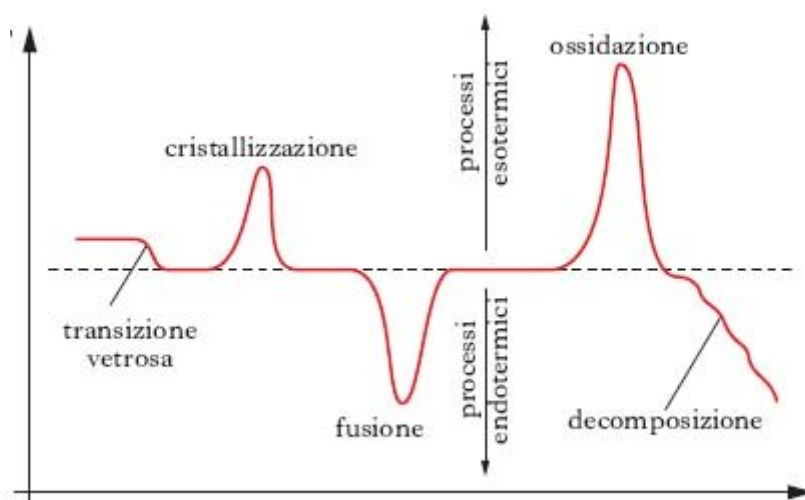


Figure 2 23 Schema di un termogramma DSC

Per quanto riguarda polimeri termo-indurenti mostrano a bassa temperatura la transizione vetrosa dovuta ai prepolimeri (oligomeri) o ai monomeri (indurenti) e a $T > T_g$ si può osservare un picco esotermico (entalpia di reticolazione), riconducibile alla formazione di un reticolo tridimensionale. In un secondo riscaldamento i polimeri termo-indurenti mostrano solo la transizione vetrosa, che normalmente aumenta di circa 70°-80°C rispetto

a quella misurata con il riscaldamento precedente. Questa nuova transizione vetrosa misurata è definita come T_g a reticolazione completa, mentre l'entalpia di reticolazione è utilizzata per calcolare l'effettivo grado di reticolazione, se è nota l'entalpia calcolata dalla termochimica della reazione di reticolazione, noti i pesi molecolari e le concentrazioni dei reagenti (monomeri/oligomeri).

La transizione vetrosa (T_g), corrisponde ad una variazione entalpica nulla, ma comporta una modificazione della capacità termica ($\Delta C_p = C_{pg} - C_{ps}$); essa corrisponde al passaggio da uno stato vetroso (g) a uno stato viscoelastico (s). La T_g è proporzionale alla frazione in peso della fase amorfa contenuta nel campione polimerico, essa inoltre dipende dal peso molecolare, dalla libertà conformazionale delle macromolecole e dalle interazioni intercatena esistenti nella fase vetrosa del solido polimerico.

I polimeri completamente amorfi (*monofasici*) non mostrano più di una transizione termica oltre la transizione vetrosa T_g , mentre in miscele polimeriche, formate da due materiali polimerici amorfi, potrebbero essere presenti almeno due transizioni vetrose in caso di una non completa miscibilità.

In generale si può dire che tutti i polimeri diventano rigidi e fragili al di sotto della T_g e che questa è caratterizzata da una variazione della capacità termica (C_p) in un esteso intervallo di temperature (20-300°C) per polimeri puri o non reticolati, mentre l'intervallo aumenta per miscele e per polimeri reticolati o caricati. È possibile misurare la T_g vista in un termogramma in diversi modi:

- T_{gi} è la temperatura in cui si ha l'inizio della variazione della capacità termica. La T_{gi} è molto difficile da individuare ed è poco riproducibile.
- T_{go} è la temperatura di 'onset' estrapolata dall'intersezione della retta tangente a $T < T_{gi}$ e quella tangente al punto di pendenza massima del segnale DSC. Questa è una temperatura generalmente ben riproducibile.
- T_{gm} è la temperatura corrispondente all'intersezione tra il segnale DSC e il punto di mezzo della variazione della capacità termica ($\Delta C_p/2$), determinato nell'intervallo di temperatura in cui si osserva la T_g .
- Un altro metodo per localizzare la T_g , consiste nel prendere la derivata della curva DSC. La derivata avrà un picco in corrispondenza della massima pendenza della variazione di capacità termica che accompagna la transizione vetrosa. La T_g misurata con questo metodo è sempre molto simile a T_{gm} .

Per i polimeri termoplastici amorfi, la T_{g_0} è quella maggiormente riproducibile, in quanto definisce la temperatura in cui si osservano importanti variazioni delle proprietà strutturali del materiale, con il conseguente cambiamento delle sue prestazioni meccaniche.

2.7.5.1 Condizioni sperimentali per cinetiche di reticolazione termoiniziate con DSC

L'analisi è stata effettuata con un calorimetro differenziale a scansione (DSC) della TA (DSC Q 2000) (Figure 2.24) precedentemente calibrato con standard di Indio puro (con purezza del 99,9%, temperatura di fusione $T_f = 156,4$ °C, entalpia di fusione pari a 28,4 J/g). (263)

Il campione (del peso di circa 10 - 13 mg) è stato posto in un crogiolo di Al del volume di 40 ml, dopodiché il crogiolo è stato chiuso non ermeticamente con un coperchio di Al, ed infine è stato posto nel calorimetro.

Il trattamento termico a cui è stato sottoposto il campione sia per l'analisi delle materie prime che per le cinetiche di reticolazione è il seguente:

- I Riscaldamento: da -70 a 200°C a 10°C min⁻¹
- Raffreddamento: da 200 a -70°C a 10°C min⁻¹
- II Riscaldamento: da -70 a 200°C a 10°C min⁻¹

L'atmosfera è stata mantenuta inerte da un flusso di N₂ costante di 50 ml min⁻¹.

I termogrammi sono stati elaborati utilizzando il software TA Universal Analysis.

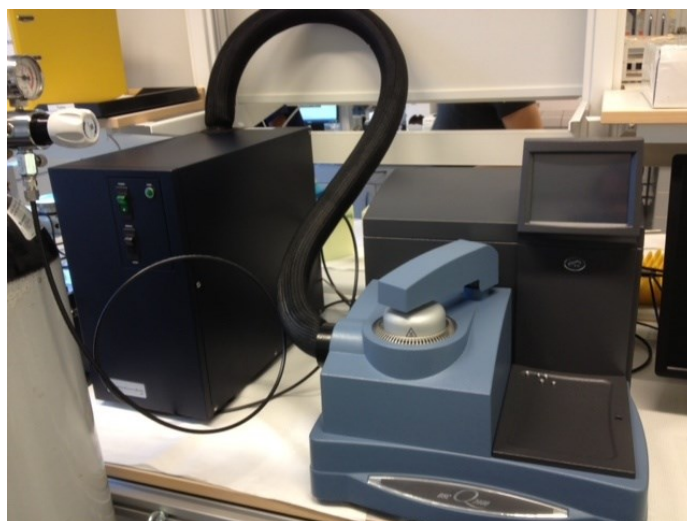


Figure 2 24 Calorimetro differenziale a scansione (DSC) della TA (DSC Q 2000)

Per quanto riguarda le scansioni in isoterma, si è prima eseguita una scansione in temperatura del campione per annotare la temperatura alla quale iniziava il processo di reticolazione, e in seguito si è prestabilito un programma di temperatura come quello riportato di seguito:

- Isoterma di temperatura
- Raffreddamento: dalla temperatura dell'isoterma a -70°C a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$
- Il Riscaldamento: da -70 a 200°C a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Anche in questo caso gli intervalli di temperatura e tempo sono stati ottimizzati in tempo reale, per ottenere dati il più possibile accurati. Il raffreddamento e successivo riscaldamento in temperatura erano necessari per verificare che la reticolazione fosse completata, in caso affermativo non erano presenti picchi esotermici nella curva del II riscaldamento.

2.7.6 Analisi termogravimetrica (TGA)

Con l'analisi termogravimetrica è possibile seguire la variazione di peso di un materiale polimerico durante il suo riscaldamento. Con il riscaldamento si ha la termodegradazione del polimero, le curve termogravimetriche descrivono la perdita in peso del materiale in funzione della temperatura e costituiscono un metodo di identificazione dei composti oltre che di valutazione della loro stabilità termica.

Il campione è collocato all'interno di una fornace dove la temperatura è controllata dal software. Poiché il campione può sviluppare gas corrosivi o reattivi durante il riscaldamento, è presente un flusso di azoto per asportare dalla fornace i gas indesiderati. Il campione viene posto all'interno di un crogiolo di allumina adattato a resistere chimicamente in un intervallo di temperatura compreso tra 35 e 900°C . Il segnale della TGA è ottenuto riportando la variazione relativa percentuale della massa del campione rispetto al peso iniziale, in funzione della temperatura. L'applicazione della massa percentuale al posto di quella assoluta permette il confronto tra i termogrammi ottenuti su diversi campioni. I residui carboniosi sono eliminati dalle ceneri prodotte dalla reazione di pirolisi immettendo aria a 600°C per convertire il carbone in anidride carbonica. Gli eventuali residui ancora presenti sono di solito attribuiti ad ossidi metallici.

2.7.6.1 Condizioni sperimentali per TGA

L'analisi termogravimetrica è stata condotta con una termobilancia modello TGA Q500 della TA Instruments (Figure. 2.25) utilizzando quantità di campione da 8 a 10 mg, in un intervallo di temperatura tra 35°C e 900°C. Lo strumento è stato precedentemente calibrato con standard puri. Il campione è stato introdotto in un crogiolo di platino e poi riscaldato a una velocità prestabilita e controllata (1°C min⁻¹, quando la perdita in peso è maggiore di 2 mg s⁻¹, e 20°C min⁻¹, quando la perdita in peso è inferiore a 1 mg s⁻¹). La prova è stata condotta in azoto tra 35° e 600°C, e in aria tra 600° e 900°C. I flussi sono stati mantenuti costanti a 50 ml/min.

I termogrammi sono stati elaborati utilizzando il software TA Universal Analysis.



Figure 2 25 Termobilancia modello TGA Q500 della TA Instruments

2.7.7 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier

La spettroscopia infrarossa o spettroscopia IR è una tecnica spettroscopica di assorbimento.

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier, o in forma abbreviata FT-IR, viene realizzata sfruttando un interferometro che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. La scansione è possibile grazie a uno specchio mobile che spostandosi introduce una differenza di cammino ottico, che origina una interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso da uno specchio fisso. In questo modo si ottiene un *interferogramma* che mostra la rappresentazione dell'intensità nel

dominio del tempo. Applicando la trasformata di Fourier un calcolatore permette di ottenere lo spettro infrarosso, ovvero la rappresentazione dell'intensità nel dominio della frequenza. In questo tipo di strumenti è presente anche un laser He-Ne che emette luce rossa (632,8 nm) e serve a misurare la posizione esatta dello specchio ed è utilizzato anche per il campionamento del segnale.

Tra i principali vantaggi della FT-IR, che garantisce prestazioni più elevate, vi è l'elevata disponibilità di energia che si traduce in un rapporto segnale/rumore nettamente migliore rispetto alla classica spettroscopia infrarossa. Inoltre, i tempi di analisi risultano sensibilmente ridotti. Altre caratteristiche sono la presenza trascurabile di luce diffusa e il potere risolutivo che resta costante lungo tutto lo spettro IR.

In un tipico spettro infrarosso in ascissa troviamo una scala di frequenze normalmente espresse in numero d'onda, ν e con unità di misura il cm^{-1} e in ordinata la percentuale di radiazione trasmessa, detta trasmittanza. Se un materiale è trasparente alla radiazione infrarossa il suo spettro si presenterà come una linea parallela all'asse delle ascisse. Se un materiale non è completamente trasparente si verificheranno degli assorbimenti e quindi delle transizioni tra livelli energetici vibrazionali. In questo secondo caso lo spettro registrato sarà caratterizzato da una serie di picchi di altezza variabile per ciascuna transizione. Si può suddividere lo spettro in tre diverse zone:

- zona del vicino IR che si estende da 7000 a 4000 cm^{-1} ;
- zona del medio IR (MIR) in cui si possono distinguere 2 diverse zone: *zona dei gruppi funzionali*, che si estende da 3800 a 1300 cm^{-1} e comprende bande dovute sia a stiramenti che a deformazioni di gruppi funzionali (per esempio legami N-H, O-H, C-H, C=C, C=O, N=O, ecc.), con questi ultimi compresi tra 1600 e 1300 cm^{-1} . È da notare che i legami con l'idrogeno si trovano a frequenze molto alte per via della massa molto ridotta di quest'atomo; *zona delle impronte digitali*, da 1300 a 650 cm^{-1} , che deve il suo nome alla presenza di bande strettamente caratteristiche di ciascuna singola molecola, in quanto originate da vibrazioni corali dell'intero scheletro molecolare;
- zona del lontano IR, che si estende da 650 a 200 cm^{-1} e presenta bande dovute a stiramenti di atomi pesanti, deformazioni di gruppi privi di idrogeno e vibrazioni di scheletro.

Dallo spettro infrarosso è possibile trarre utili informazioni per il riconoscimento di una molecola incognita. A tal proposito, al fine di associare un legame a un dato numero

d'onda, si utilizzano apposite tavole riportate in bibliografia o librerie elettroniche incluse nel software della strumentazione.

Diversi accessori facilitano la preparazione del campione e l'acquisizione degli spettri, tra cui: trasmissione/assorbimento, riflettanza totale attenuata (ATR), riflettanza diffusa, riflettanza speculare.

2.7.7.1 Condizioni sperimentali per FT-IR

Lo strumento utilizzato per la caratterizzazione dei composti è uno spettrofotometro CARY 660 FTIR (Agilent Technologies) (Figure. 2.26). Data la natura dei campioni, le misure sono state effettuate in riflettanza attenuata con un disposto del Pike con cristallo di diamante e ZnSe a 45° a riflessione singola. Il test è stato effettuato a 25°C in aria secca. L'interferometro quindi genera uno spettro di interferenza in presenza del *beam splitter*; il computer, interfacciato con lo spettrofotometro, applica la trasformata di Fourier allo spettro di interferenza generando uno spettro in funzione della frequenza attraverso il software Resolution Pro.



Figure 2 26 Spettrofotometro CARY 660 FTIR (Agilent Technologies)

2.7.8 Microscopia elettronica a scansione SEM

Questa tecnica fornisce informazioni sulla morfologia di un composto solido alla risoluzione nominale di 3 nm e questo permette di conoscere e studiare le caratteristiche chimiche del composto in minima risoluzione e anche può osservare la struttura fisica dell'elemento. Questa tecnica utilizza un fascio di elettroni per interagire con il campione.

Una caratteristica di questa analisi è che il campione sia conduttivo rivestito con uno strato di metallo o carbonio con lo scopo di condurre formale. Convertito in campione conduttivo è fatto per indurre un fascio di elettroni sul campione. Gli elettroni indotte vengono accelerati con una differenza di potenziale da 1000 a 3000 Volt. Gli elettroni sono filtrati per la canna e condensatori mediante concentrarsi lenti e ridurre l'immagine filamento, con l'obiettivo di elettroni indotti a riflettere un campione immagine più piccola possibile e quindi migliore risoluzione.

Secondo il lavoro di (264) spiega che le radiazione emessa dagli elettroni è raccolta da un decodificatore ed amplificato in diverse lunghezze d'onda (posizioni). Il campione viene sottoposto a scansione a causa di variazioni di intensità del segnale, sono utilizzati per variare la forza di un tubo a raggi catodici che si muove in sincronia con la sonda segnale. Così un rapporto diretto entra nella posizione di elettroni e la fluorescenza prodotta nel tubo catodico.

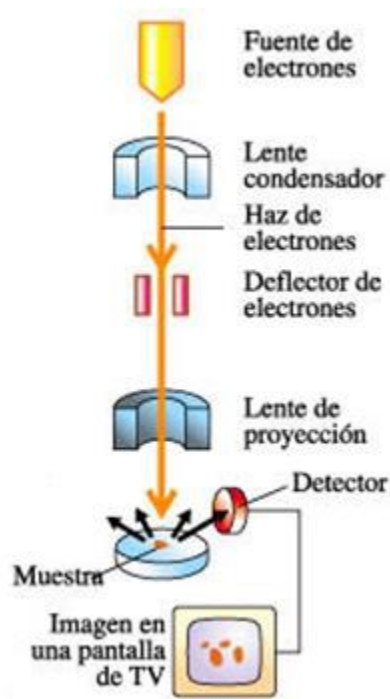


Figure 2 27 Operazione della Microscopia elettronica a scansione SEM

Una volta realizzato il barrido in le superficie del campione si verifica varie forme di radiazione, un risultato di questo processo, la più principale in questa scansione sono causati dagli elettroni secondari che derivano da una collisione tra atomos della superficie avviene display e elettroni a bassa energia, come risultato di questo può ottenere un'immagine chiara come illustrato nella figura. 2.29 (a) per l'altra forma di elettroni sono quelli che interagiscono anche con gli atomi del campione, tuttavia, l'intensità di

emissione è townhalls e il numero atomico medio degli atomi del campione e quindi una maggiore energia degli atomi producono più elettroni, questo dà origine a valutare la composizione chimica del campione come visto nella figura. 2.29 (b)

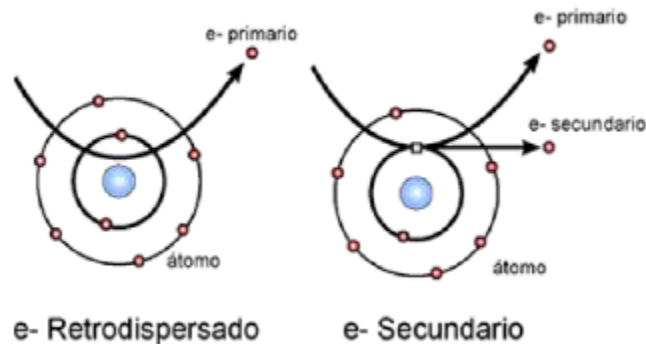


Figure 2 28 Descrizione di diversi tipi di elettroni da un SEM

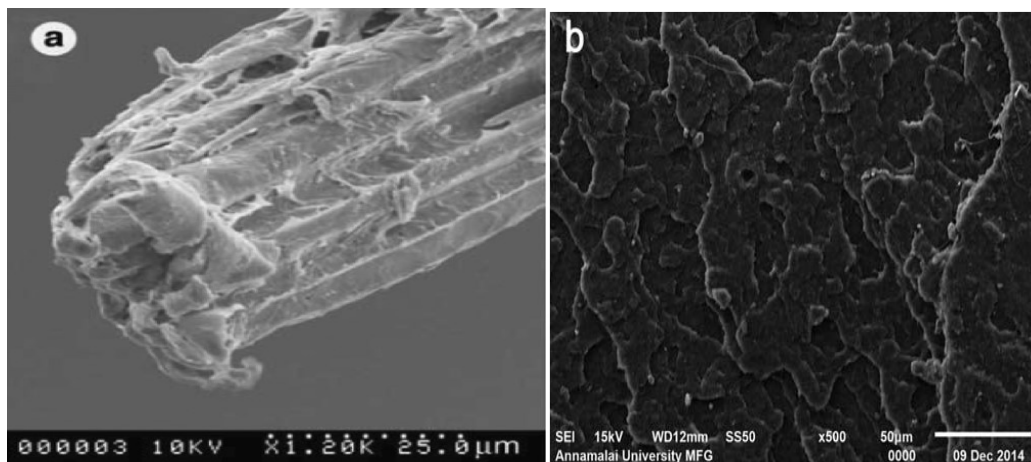


Figure 2 29 Analis Sem di campione (a) immagine della superficie, (b) composizione chimica del campione

2.7.9 Misura del Melt Flow Index (MFI)

Il Melt Flow Index è l'indice di fluidità di un materiale polimerico allo stato fuso ad una certa temperatura a sforzo (pressione) costante. Le norme internazionali di riferimento per la determinazione dell'MFI sono:

- *ISO 1133_metodo A: Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volumetric flow rate (MVR) of thermoplastics*
- *ASTM D 1238: standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastomer*

Per le condizioni sperimentali riportate, le due norme possono essere considerate equivalenti. La strumentazione impiegata è costituita sostanzialmente da un serbatoio cilindrico riscaldato, alla cui estremità di uscita è posto un capillare. La temperatura del

fuso è rilevata per mezzo di una termocoppia all'entrata del polimero fuso nel capillare. La geometria e le dimensioni del capillare sono fissate nella norma ISO 1133 e ASTM D 1238.

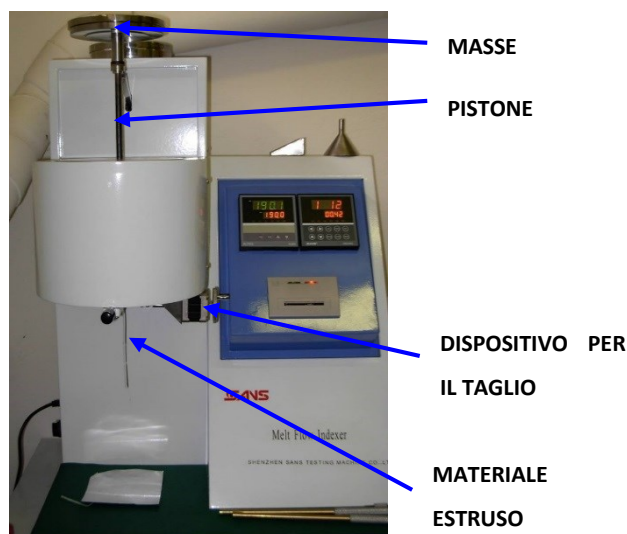


Figure 2 30 Melt Flow Indexer

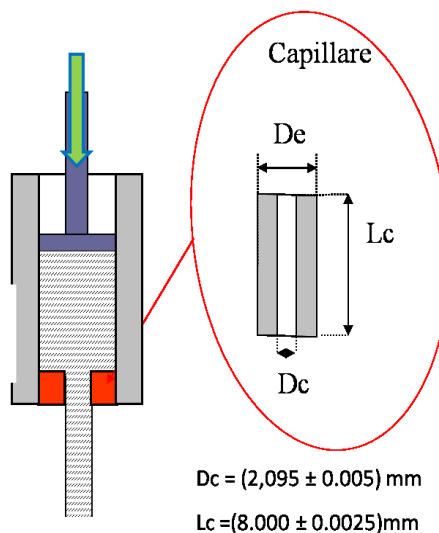


Figure 2 31 Geometria e dimensioni capillare

ISO 1133

Il *metodo A* della norma ISO 1133 prevede che l'unità di misura dell'indice del fuso sia espressa in [g/10 min] o [dg/min]. La prova è condotta su una quantità di polimero introdotta nel cilindro ad una temperatura di 190, 200 o 230°C. Sul polimero fuso è applicato uno sforzo costante per azione di un peso (2.16, 5.0 o 10.0 kg). La compressione allo stato fuso del materiale avviene in 4+1 minuti di permanenza alla temperatura di prova. Il polimero allo stato fuso sotto pressione genera un flusso di massa estrusa (di forma cilindrica) che ogni 5 secondi è tagliato da un apposito coltello. La durata della prova non deve essere superiore a 25 minuti e i campioni di polimero estruso sono poi pesati. Generalmente si applicano condizioni sperimentali per cui i singoli campioni di polimero estruso in modo continuo devono avere lunghezza compresa tra 10 mm e 20 mm senza difetti (porosità). Le masse dei singoli provini (m_s) [g] si determinano servendosi di una bilancia con una precisione di 0.001g e l'indice MFI [g/10'] è definito come:

$$MFI = m_s \cdot \frac{600}{t_{cutoff}} \quad [g/10'] \quad (2.40)$$

Il tempo di cut-off [s] è il tempo imposto per tagliare il polimero estruso all'uscita del capillare. Questo tempo deve essere impostato prima della prova a seconda del grado di

fluidità del polimero atteso. Nella *Tab. 2.8* sono state riportate le condizioni sperimentali indicate dalla norma, come la temperatura e i pesi, per i vari polimeri industriali.

Tabella 2.8 Condizioni di misura di riferimento

Polimero	condizione	Temperatura	massa nominale
		[°C]	[kg]
PE	D	190	2.16
PE, PP	T	190	5.00
PE	G	190	21.60
PS	H	200	5.00
PC	W	300	1.20
PP	M	230	2.16

La norma ASTM D 1238 prevede due metodi a seconda che l'operazione di taglio del materiale estruso sia condotta da un operatore (*metodo A*) oppure automatizzata (*metodo B*).

In riferimento al metodo B, l'indice del fuso si ricava noto il tempo necessario affinché il pistone compia una corsa predefinita all'interno del cilindro [*Tab. 2.9*], ovvero:

$$MFI = \frac{F}{t[s]} \quad [g/10'] \quad (2.41)$$

dove

t : tempo impiegato dal pistone per compiere corsa impostata (L) [*Tab.2.9*]

F : fattore correttivo definito dalla norma in funzione del polimero in analisi e del valore di MFI atteso [*Tab.2.9*].

Il fattore correttivo (F) è funzione della densità del polimero fuso alla temperatura di prova, per la corsa impostata e della media tra area trasversale del pistone e area trasversale del cilindro, in particolare:

$$F = A \cdot L \cdot \rho \cdot 600 \quad (2.42)$$

dove

A : in base ai valori nominali pari a 0.710 cm²

L : corsa del pistone fissata [cm] [*vedi Tab. 2.9*]

ρ : densità del fuso alla temperatura di prova [g/cm³]. In particolare pari a 0.7636 g/cm³ per polietilene e pari a 0.7386 g/cm³ per polipropilene

600: fattore di conversione da [g/s] in [g/10min]

Lo strumento di misura utilizzato per la determinazione dell'indice del fuso è della **SANS MELT FLOW INDEX** [vedi Figure 2.30] con cui sono state applicate le condizioni di riferimento per il tempo di cut-off [s], dei pesi e della temperatura come riportato nella norma ISO 1133 per il PE [vedi Tab. 2.8].

2.7.10 Prova meccanica a trazione

Le prove meccaniche a trazione sono state condotte secondo le condizioni sperimentali riportate nella norma internazionale ISO 527-2 dal titolo: *Plastics Determination of tensile properties : Test conditions for moulding and extrusion plastics* [18,19]. La norma è applicabile su polimeri stampati a compressione o a iniezione per la determinazione delle proprietà meccaniche a trazione. Le tipiche curve di sforzo ingegneristico a trazione (σ) in funzione della deformazione (ϵ) sono state riportate in Figure. 2.32.

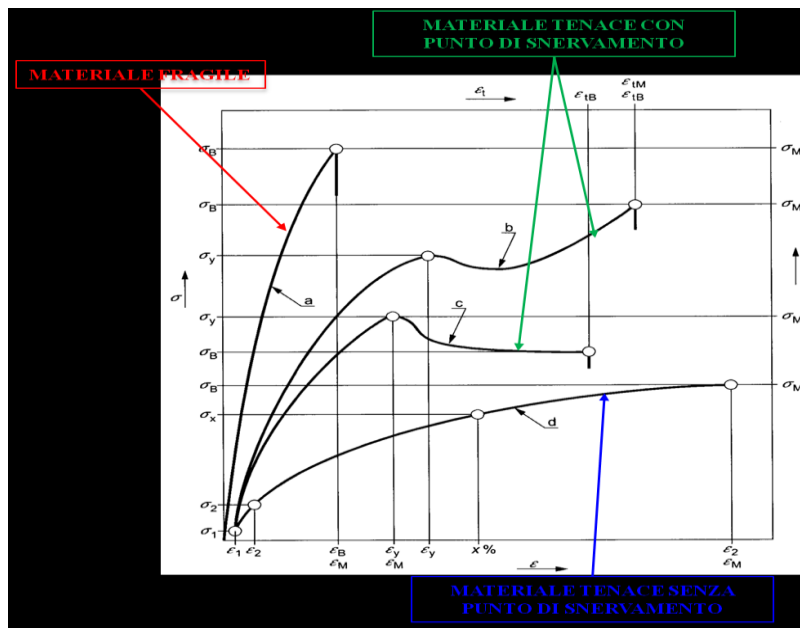


Figure 2.32 Curve caratteristiche sforzo a trazione (σ) in funzione della deformazione (ϵ)

La velocità di prova [mm/min] indicate dalla norma sono : 1.0 ± 0.2 , 2.0 ± 0.4 , 5.0 ± 1.0 , 10 ± 2 , 20 ± 2 , 50 ± 5 , 100 ± 10 , 200 ± 20 , 500 ± 50 , mentre per il calcolo del modulo elastico la velocità di deformazione suggerita era di 1 mm/min. Lo sforzo iniziale (σ_0) prima dell'avvio della prova è calcolato sulla base delle condizioni riportate nella (2.43) e nella (2.44):

$$|\sigma_0| \leq 5 \cdot 10^{-4} E \quad (2.43) \quad ; \quad |\sigma_0| \leq 10^{-2} \sigma_M \quad (2.44)$$

La norma ISO527-2 suggerisce due geometrie per provini : 1A (ricavato per fustellatura) ed 1B (ricavato per fresatura). Queste geometrie hanno ingombri pari a 20x150 mm e la norma contempla anche riduzioni in scala 1:2 (tipo 1BA) e 1:5 (tipo 1BB) del provino tipo 1B e, per materiali che presentano deformazioni percentuali a rottura elevate (generalmente > 1300%), il tipo 5A e 5B. Nel presente lavoro di tesi sono stati utilizzati i provini 1B [vedi Figure. 2.33 e Tab.2.9] e 1BA [vedi Figure. 2.34 e Tab.2.10].

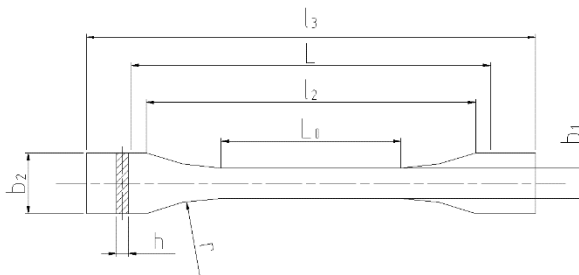


Figure 2 33 Prova di trazione ISO 527-2: provino tipo 1B

Tabella 2 9 Misure provino tipo 1B ISO 527-2

Misure provino tipo 1B ISO 527-2		
Lunghezza totale	l₃	≥450mm
Raggio	R	≥60 mm
Distanza tra i due afferraggi	l₂	(106 ÷ 120) mm
Larghezza afferraggi	b₂	20.0 ±0.2 mm
Larghezza tratto centrale	b₁	10.0 ± 0.2 mm
Spessore	H	4.0 ± 0.2 mm
Tratto utile iniziale per l'estensimetro	L₀	50 ±0.5 mm
Distanza iniziale tra i morsetti	L	(l ₂ ÷ l ₂ +5) mm

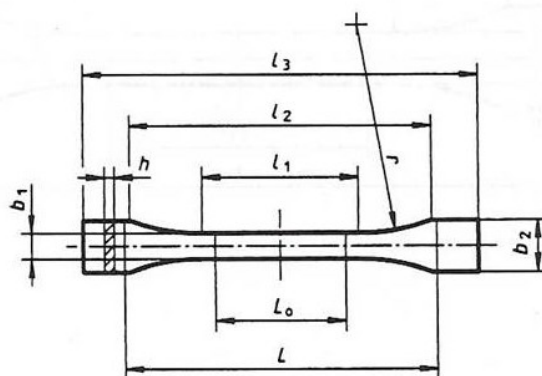


Figure 2 34 Prova a trazione ISO 527-2: provino tipo 1BA

Tabella 2 10 Misure provino tipo 1BA ISO 527-2

Misure provino tipo 1BA ISO 527-2		
Lunghezza totale	l₃	≥75 mm
Lunghezza della parte centrale a facce parallele	l₁	30±0.5 mm
Raggio	R	≥30 mm
Distanza tra i due afferraggi	l₂	58±2 mm
Larghezza afferraggi	b₂	10±0.5 mm
Larghezza tratto centrale	b₁	5±0.5 mm
Spessore	H	≥2 mm
Tratto utile iniziale per l'estensimetro	L₀	25±0.5 mm
Distanza iniziale tra i morsetti	L	(l ₂ ÷ l ₂ +2) mm

Lo spessore (h) e la larghezza del tratto centrale (b₁) sono misurati con un calibro con precisione di 0.01 mm. Le prove meccaniche sono state ripetute su almeno cinque provini campionati sullo stesso campione. Lo sforzo ingegneristico, ossia quello calcolato rispetto all'area trasversale iniziale del provino, è così definito:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.45)$$

dove

σ valore dello sforzo ingegneristico di trazione [MPa]

F forza [N]

A₀ area della sezione trasversale iniziale del provino [mm²]

I valori delle deformazioni vengono ricavate ricordando che le eq. :

$$d\varepsilon = \frac{dl}{l} \quad (2.46)$$

$$l = l_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t) \quad (2.47)$$

dove

ε deformazione

l₀ lunghezza iniziale del provino

α velocità di deformazione

t tempo per incrementare di Δl la lunghezza del provino

Integrando la (2,46) si ottiene la :

$$\int_0^\varepsilon d\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} \quad (2.48)$$

$$\varepsilon(t) = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \quad (2.49)$$

Sostituendo la (2.48) nella (2.47) si ha :

$$\varepsilon(t) = \ln(1 + \alpha \cdot t) \quad (2.50)$$

La norma riporta che il calcolo del modulo elastico è condotto come :

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (2.51)$$

dove

E modulo di Young o elastico in [MPa]

σ_1 sforzo ingegneristico in [MPa] misurato per una deformazione $\varepsilon_1 = 0.0005$

σ_2 sforzo ingegneristico in [MPa] misurato per una deformazione $\varepsilon_2 = 0.0025$

Che indica che il modulo elastico può essere matematicamente espresso come la pendenza della retta secante la curva sperimentale di $\sigma - \varepsilon$ passante per i punti con coordinate (σ_1 ; 0,0005) e (σ_2 ; 0,0025). Tenendo conto che i valori dell'allungamento misurati sono in valore assoluto variabile tra 10 e 100 micron, è necessario l'uso di un estensimetro durante la prova con una precisione adeguata come indicato dalla norma. Le prove a trazione sono state condotte con un dinamometro **ZWICK/ROELL mod. Z010** costituito da :

Due afferraggi autoserranti a coda di rondine: uno fisso ed uno mobile, che posizionano il provino in modo che il suo asse longitudinale coincida con la direzione di trazione

- 1) una cella di carico costituita da un trasduttore di forza in grado di misurare lo sforzo di trazione applicato al provino con un'accuratezza del 1% del valore reale in un intervallo da 1÷10 kN;
- 2) un estensimetro BTC-EXMACRO.001 con un'accuratezza pari 0.01% rispetto al valore della deformazione per la determinazione del modulo elastico con coltelli in gomma posti ad una distanza compresa tra 10÷100 mm ad inizio prova e in grado di seguire l'allungamento del provino fino ad un massimo di 80 mm.

L'acquisizione e l'elaborazione dei dati sperimentali sono stati ottenuti con il software **testXpert V 11.0** che consente di calcolare dalle curve sforzo –deformazione:

- il Modulo elastico (E)
- lo sforzo di snervamento (σ_s)
- lo sforzo massimo (σ_{max})
- la deformazione % allo sforzo massimo ($\epsilon_{\sigma_{max}}$)
- lo sforzo a rottura (σ_R)
- la deformazione % a rottura (ϵ_R)
- l'energia a rottura (W_{Rott})

Le condizioni delle prove meccaniche a trazione per i materiali utilizzati per lo stampaggio rotazionale sono state riportate in *Tab. 2.11*.

Tabella 2 11 Prova di trazione: ISO 527-2 condizioni di prova

Prova di trazione: ISO 527-2 condizioni di prova
<p>A) per il PBSA</p> <ul style="list-style-type: none"> -provino tipo 1BA -distanza iniziale tra i coltelli dell'estensimetro: 25 mm -sforzo iniziale (precarico) 0.2 MPa; -velocità per l'applicazione dello sforzo iniziale (precarico): 1 mm/min -velocità di deformazione per il calcolo del modulo: 1 mm/min; -velocità di deformazione: 100 mm/min <p>B) per PLA e miscele con PBSA</p> <ul style="list-style-type: none"> -provini tipo 1B - sforzo iniziale (precarico) 0.2 MPa; - velocità per l'applicazione dello sforzo iniziale (precarico): 1 mm/min -velocità di deformazione per il calcolo del modulo: 1 mm/min -velocità di deformazione: 2 mm/min

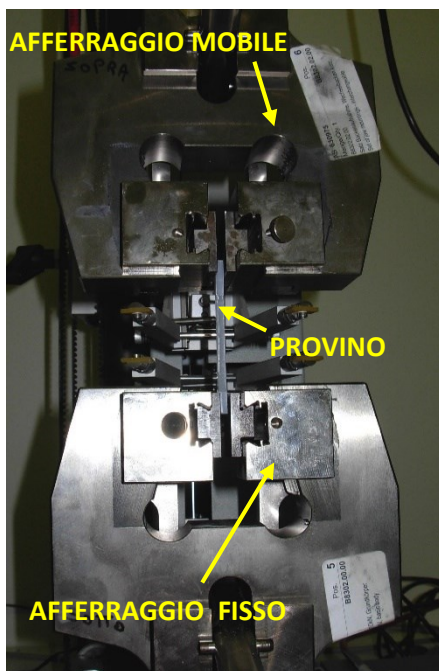


Figure 2 36 Provino in posizione di inizio prova

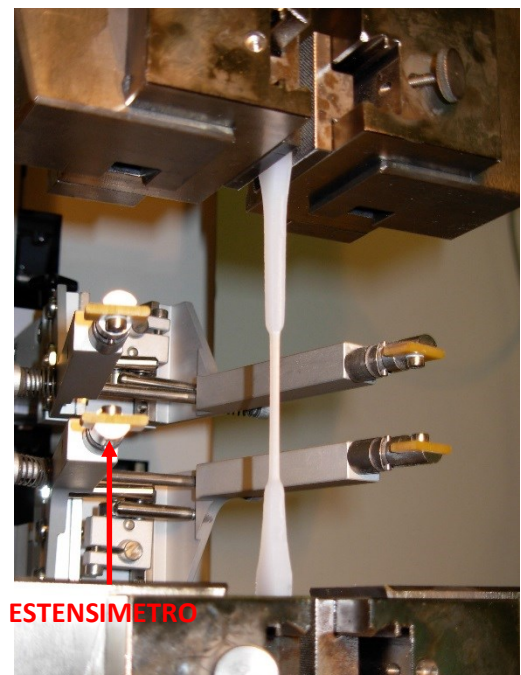


Figure 2 35 Provino tipo 1BA durante lo snervamento

Tabella 2 12 Prova di trazione: ISO 527-2 condizioni di prova

-	<u>MISCELE preparate</u>
-	spessore medio campioni : 2mm/4mm
-	L : 30mm/64 mm
-	pre-carico : 0.2 MPa
-	velocità di deformazione con pre-carico : 1 mm/min-2mm/min
-	velocità di deform. per la determinazione del modulo : 1 mm/min-2mm/min
-	velocità di deformazione : 1 mm/min-100 mm/min

2.7.11 Prova dinamico – meccanica DMTA (dynamic mechanic thermal analysis)

In questa prova si applica al campione una deformazione sinusoidale con ampiezza e frequenza costante. La risposta del materiale polimerico sarà, anch'essa modulata nel tempo, ma in fase o fuori fase rispetto alla deformazione applicata. Dalla risposta del campione è possibile ottenere la viscosità e/o il modulo complesso.

La deformazione applicata può essere descritta come:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.52)$$

dove

ε deformazione al tempo t

ε_0 ampiezza costante di deformazione

$$\omega = 2\pi f$$

Per i materiali viscoelastici la sollecitazione sinusoidale ad ampiezza costante genera uno sforzo anch'esso modulato nel tempo dato dalla risposta del materiale nell'intervallo di temperatura considerato. Tale risposta può essere così riportata:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cdot [\sin\delta \cdot \cos(\omega t) + \cos\delta \cdot \sin(\omega t)] \quad (2.53)$$

dove

δ è l'angolo di sfasamento dello sforzo rispetto alla deformazione.

$\delta \in (0^\circ, 90^\circ)$	se $\delta = 90^\circ$	il materiale in esame è un fluido viscoso
	se $\delta = 0^\circ$	il materiale in esame è perfettamente elastico

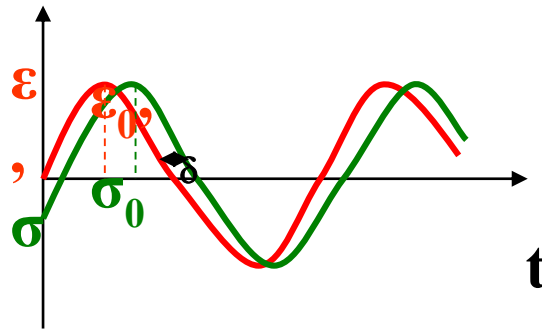


Figure 2.37 Deformazione sinusoidale imposta e risposta, in termini di sforzo, del materiale viscoelastico

A piccole deformazioni ($< 0.5\%$) si può riscrivere (2.53) come:

$$E(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} [\sin\delta \cdot \cos(\omega t) + \cos\delta \cdot \sin(\omega t)] = \left[\left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin\delta \right) \cdot \cos(\omega t) + \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos\delta \right) \cdot \sin(\omega t) \right]$$

Si definisce $\text{modulo elastico conservativo } E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos\delta$ (2.54)

$$\text{modulo di perdita: } E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin\delta$$
 (2.55)

Quindi

$$\text{modulo complesso: } E^*(\omega) = [E''(\omega) \cdot \cos(\omega t) + E'(\omega) \cdot \sin(\omega t)]$$
 (2.56)

Il modulo conservativo, in fase con la deformazione, indica la componente elastica del materiale in esame e quindi rappresenta l'energia accumulata durante la deformazione in fase con la deformazione applicata. Le informazioni inerenti al modulo conservativo sono equivalenti a quelle ottenute con prove meccaniche tradizionali, ossia forniscono una misura della resistenza e della rigidità del materiale in esame.

Il modulo di perdita, sfasato di 90° rispetto alla deformazione sinusoidale, definisce la componente viscosa e quindi l'energia dissipata dal materiale.

Il rapporto tra il modulo di perdita e il modulo conservativo è chiamato smorzamento o $\tan \delta$ e può essere calcolato direttamente misurando l'angolo di sfasamento δ tra la sollecitazione meccanica e la risposta del materiale. Lo smorzamento misura l'attrito interno del materiale e mostra la quantità di energia dissipata sotto forma di calore per ogni ciclo, cioè.

$$\tan \delta(\omega) = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}$$
 (2.57)

Applicando alla (2.56) la notazione dei numeri complessi, si ha che:

$$E^* = E' + i \cdot E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot (\cos\delta + i \cdot \sin\delta) \quad (2.58)$$

il modulo complesso E^* è definito come $|E^*| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2}$ (2.59)

dato che si considerano piccole deformazioni è possibile ipotizzare $\sigma = \varepsilon \cdot E$ (2.60)

e quindi

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \frac{e^{i(\omega t + \delta)}}{e^{i\omega t}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot (\cos\delta + i \cdot \sin\delta) \quad (2.61)$$

Graficamente il modulo elastico complesso può essere così rappresentato

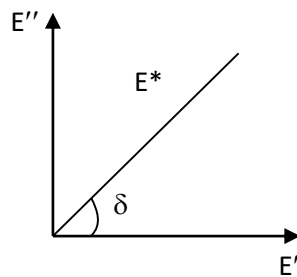


Figure 2 38 Modulo elastico complesso

se $\delta \rightarrow 0^\circ \Rightarrow E'' \rightarrow 0$ e $E' = \text{cost}$: il contributo viscoelastico al modulo risulterà trascurabile.

Il materiale ha comportamento elastico

se $\delta \rightarrow 90^\circ \Rightarrow E' \rightarrow 0$ e $E'' = \text{cost}$: il contributo elastico al modulo risulterà trascurabile.

Il materiale ha comportamento viscoelastico.

Il primo caso, ossia $\delta \rightarrow 0^\circ$ si verifica per $T < T_g$, mentre il secondo caso, ossia $\delta \rightarrow 90^\circ$ è tipico per $T > T_g$. Ciò significa che è possibile ricavare la temperatura di transizione vetrosa del materiale in esame, con una precisione cento volte superiore rispetto alla prova DSC, dall'andamento del modulo elastico: in particolare la T_g sarà compresa nell'intervallo ΔT dove si osserva la diminuzione di E' (e quindi aumento di $\tan \delta$).

È anche possibile individuare transizioni localizzate (transizioni termiche secondarie nel materiale dovute alla presenza di eventuali domini semicristallini o di separazioni di fase) difficilmente osservabili con la tecnica DSC.

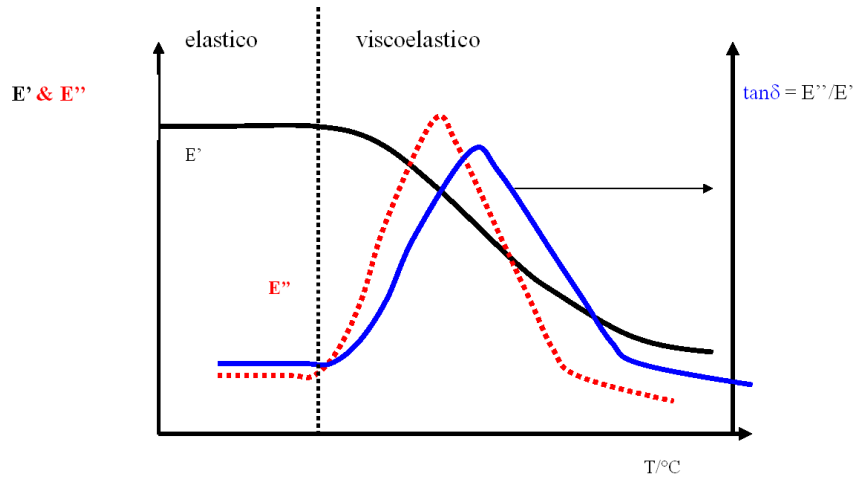


Figure 2.39 Andamento del modulo conservativo (E'), dissipativo (E'') e smorzamento ($\tan \delta$) in funzione con temperatura

Un altro parametro importante che si può ricavare dalle misure di DMTA, è l'energia [J] dissipata per ogni ciclo:

$$\Delta E = \oint \sigma d\varepsilon = \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} \cdot dt \quad (2.62)$$

Risolvendo la (2.62) si ottiene una funzione dell'energia (ΔE) indipendente dalla frequenza

$$\Delta E = \pi E'' \cdot \varepsilon_0^2 \quad (2.63)$$

ossia

$$E'' = \frac{\Delta E}{\pi \cdot \varepsilon_0^2} \quad (2.64)$$

mentre il valore massimo del modulo elastico conservativo nell'intervallo $\left(0; \frac{\pi}{2\omega}\right)$

è:

$$E' = \frac{2E(\pi/2\omega)}{\varepsilon_0^2} \quad (2.65)$$

È possibile calcolare lo smorzamento

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\Delta E}{\pi \cdot \varepsilon_0^2} \cdot \frac{\varepsilon_0^2}{2E\left(\frac{\pi}{2\omega}\right)} = \frac{\Delta E}{2\pi E\left(\frac{\pi}{2\omega}\right)} \quad (2.66)$$

2.7.11.1 Condizioni sperimentali per il analisi DMTA

Le configurazioni di prova adottabili sono trazione, compressione, flessione (flessione ad un punto, a tre punti: trave appoggiata e trave iperstatica). Le prove sono state eseguite con un analizzatore DMTA della **Tritec mod. 2000 DMA (Triton Technology)** applicando le seguenti condizioni:

configurazione	flessione ad un punto
frequenza di oscillazione	1,10 Hz
ampiezza di oscillazione	10 μm costante
temperatura di inizio prova	$T_i = -120\text{ }^\circ\text{C}$
temperatura di fine prova	$T_f = 150^\circ\text{C}$ (o al collasso del campione e conseguente variazione del rapporto geometrico b/h)
velocità di riscaldamento	180 $^\circ\text{C/h}$
Dispiassamento	0,8%

GREOMETRIA DEL PROVINO

Lunghezza	$l = (15\pm 30)\text{ mm}$
Larghezza	$b = (5\pm 0.2)\text{ mm}$
Spessore	$h = (3.0\pm 0.2)\text{ mm}$

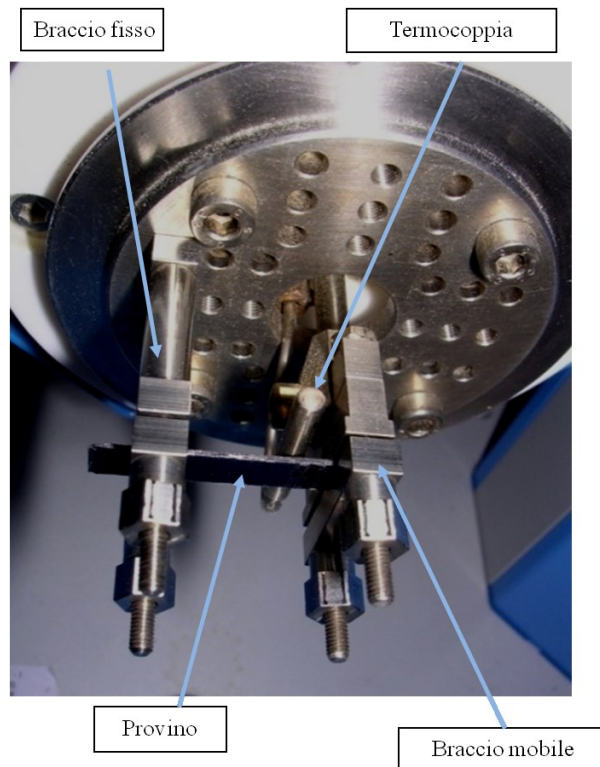


Figure 2 40 [Superiore] andamento modulo conservativo (E'), dissipativo (E'') e smorzamento ($\tan \delta$) in temperatura. [Inferiore] Strumento DMTA - Dynamic Mechanical Thermal Analysis

2.7.11.2 Resina utilizzata e miscela con 828 LV per analisi DMTA

All'interno di questo lavoro, sono stati confrontati due principali catalizzatori con un alto grado di reticolazione, come nel caso del poliestere HPG e del poliammide N, N-DMBA, questi due catalizzatori sono stati studiati nel dosaggio attuale con fibra di banana e con il lechuguin come parte degli obiettivi di ricerca. è stata realizzata la miscela di resina epossidica 828 LVEL con il catalizzatore di poliammide in aggiunta all'aggiunta di fibra di banana e lechuguina. Il dosaggio delle fibre naturali era in percentuale del 7 e del 15%

rispettivamente e con una granulometria di 50 μm , poiché con questa granulometria la resina ha una migliore reticolazione. È importante conoscere la granulometria della fibra da utilizzare in quanto vi è un'influenza sulla reticolazione della fibra con la matrice polimerica, considerando anche la lunghezza della fibra, che è un altro fattore importante al momento del dosaggio con la fibra. matrice polimerica, cioè la lunghezza della fibra influenza la reticolazione considerando che maggiore è la larghezza, minore è la reticolazione con la matrice polimerica. Quindi le caratteristiche della fibra sono molto importanti al momento dell'esecuzione di un dosaggio.

Di seguito è riportata la rispettiva formulazione della resina epossidica e le fibre per l'analisi DMTA.

Tabella 2 13 Miscela resine 828 LVEL (EEW 155)

NOMBRE	MISCELA 0%	MISCELA 7%	MISCELA 15 %
	%	%	%
ANIDRIDE	66,75%	62,08%	56,74%
RESINA	31,94%	29,70%	27,15%
CATALIZ	1,31%	1,22%	1,11%
FIBRA	0,00%	7%	15,00%

È importante ricordare che per il calcolo della composizione nella formulazione di resina è proceduto il calcolo del peso equivalente epossidico (EEW) in una miscela con Heloxy Modifer TP, in 80 parti di resina e con 20 di Heloxy, con EEW totale risultante di 155, come descritto di seguito nella Tabella 2.14:

Tabella 2 14 Calcolo de EEW total de la resina

Miscela 828 LV (Low Viscosity)	EEW	% in miscela	EEW finali miscela
Epikote 828 lvel	172	20%	155
Heloxy Modifier TP	150	80%	

2.7.12 Misure di durezza (SHORE)

Le norme di riferimento sono:

- *ISO 868: Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)*
- *ASTM D2240: Standard test method for rubber property-durometer hardness*

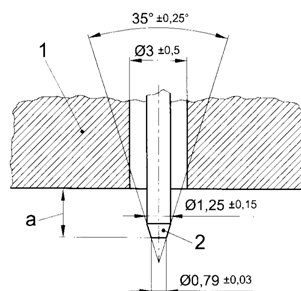
Le due norme hanno principi e metodologie comuni:

- la durezza Shore è da considerarsi un metodo di controllo: non esistono correlazioni semplici con le proprietà meccaniche del materiale polimerico;
- impiego di un penetratore a geometria specifica in grado di entrare nel materiale, se sottoposto a prova in condizioni specifiche. La durezza è inversamente proporzionale alla penetrazione del punzone e dipende dal modulo di elasticità e dalle proprietà visco-elastiche del materiale. La forma del penetratore, la forza applicata e la durata dell'applicazione influenzano i risultati ottenuti;
- le prove sono condotte a temperatura ambiente: $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e qualora il materiale sia igroscopico è necessario prevedere un opportuno processo di essiccamento prima dell'esecuzione della prova;
- La norma ISO 868 prevede due scale: A e D; la norma ASTM D 2240 ha anche altre 5 scales. Le scale differiscono per geometria del penetratore e carico applicato. Le scale A e D forniscono un valore di durezza Shore compreso tra 0 e 100. La scala D, in particolare, è adatta per materiali considerati più duri, in particolare le norme raccomandano che le misurazioni siano fatte con il durometro D, mentre con il durometro A si rilevano valori maggiori di 90 e che siano fatte con il durometro A se i valori ottenuti con il tipo D sono minori di 20. Il penetratore per durezza Shore A è tronco-conico con angolo di apertura pari $35.0^\circ \pm 0.25^\circ$ [Figure. 2.41a]; quello per Shore D, invece, è conico con raggio al vertice pari a (0.10 ± 0.01) mm e angolo di apertura pari a $30^\circ \pm 1^\circ$ [Figure. 2.41b]. La massa applicate è pari a 1 kg per Shore A e di 5 kg per lo Shore D;

Penetratore del durometro di tipo A

Legenda

- 1 Base di appoggio
 - 2 Penetratore
 - a Sporgenza massima: $2,5 \text{ mm} \pm 0,04 \text{ mm}$
- Dimensioni in millimetri



Penetratore del durometro di tipo D

Legenda

- 1 Base di appoggio
 - 2 Penetratore
 - a Sporgenza massima: $2,5 \text{ mm} \pm 0,04 \text{ mm}$
- Dimensioni in millimetri

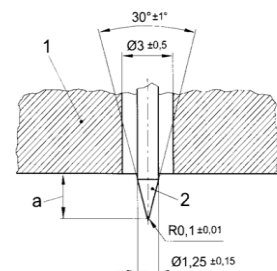


Figure 2 41 indentatore per misure di durezza in scala Shore A e Shore D

- il procedimento di prova prevede il posizionamento del provino sul un piano orizzontale rigido dello strumento per l'applicazione di uno sforzo a velocità costante, senza urti e perpendicolarmente alla superficie di analisi dopo (15 ± 1) s.
- effettuare misure di durezza in cinque differenti punti sul provino distanti almeno 6 mm;
- lo spessore del provino deve essere almeno 4 mm (ISO 868) e 6 mm (ASTM D 2240). Lo spessore minimo può essere raggiunto dalla sovrapposizione di più strati sottili; i valori di durezza, così determinati, possono non concordare con quelli ottenuti su provini a strato unico in quanto le interfacce tra i diversi strati possono non essere in completo contatto. La superficie del campione deve essere piana, eventuali errori possono essere indotti qualora le superfici siano arrotondate, irregolari od a rugosità elevata.

ASTM D2240

La norma ASTM D2240 comprende sette scale: A, B, C, D, DO, O e OO. Ciascuna di queste scale ha un valore di durezza Shore compreso nell'intervallo 0-100. Le geometrie dei penetratori sono 3 e l'entità dei carichi pari a 400g (scala OO), 1 kg (scala A, B e O) e 5 kg (scala C, D, DO).

2.7.13 Nuove miscele polimeriche a base di biopolimeri da risorse rinnovabili

Le miscele a base PLA e PBSA differiscono per il contenuto di PBSA che ha una azione di plastificante. Il pbsa è introdotto al fine di conferire al PLA un grado di fluidità sufficiente per essere considerato un prodotto adatto alla produzione film (ovvero $MFI < 4 \text{ g}/10\text{min}$ a 190°C , 2.16kg) e secondariamente per incrementare la tenacità della matrice polimerica. Il PBSA deve essere miscelabile e compatibile con il PLA. Le formulazioni preparate sono state riportate in *Tab. 2.11*.

Le miscele con la composizione definita nel paragrafo precedente e studiate con miscelatore a camera chiusa sono state preparate con un estrusore bivate della **Labtech Engineering Co., Ltd. Mod. LTE-26-40** [Figure 2.42], avente le seguenti caratteristiche tecniche

Tabella 2 15 Caratteristiche tecniche

L/D	40
diametro esterno delle viti	26 mm
regime di rotazione	Corotante
velocità di rotazione	0-800 rpm
temperatura massima del cilindro	400 °C
raffreddamento cilindro	Acqua

L'estrusore è composto da 10 settori a sezione rettangolare di lunghezza 104 mm (4D) indipendenti e, a seconda delle esigenze, riconfigurabili [Figure 2.42]. Le viti sono modulate e quindi è possibile modificare il loro profilo per adattarlo ai diversi materiali industriali [Figure.2.43]. Ogni settore è dotato di un sistema di riscaldamento e di raffreddamento (ad acqua), in cui la temperatura può essere impostata dall'operatore in un pannello di controllo [Figure 2.44]. Le termocoppie, poste al di sotto della superficie interna in ogni settore del cilindro, sono utilizzate per controllare la temperatura [Figure. 2.45], mentre la pressione del fuso è rilevata con sensori posto sulla filiera [Figure. 2.45]. L'estrusore è alimentato da due tramogge poste sopra il primo settore all'inizio della vite: una adatta per le polveri (sistema di trasporto a doppia coclea) ed una per i polimeri in granuli (a singola coclea) [Figure.2.43]. In prossimità di 26D (676 mm) è presente un'apertura per la ventilazione (a pressione ambiente) e a 34D (884 mm) una connessione per il degasaggio con applicazione di una pompa da vuoto [Figure 2.42]. Qualora sia necessario prevedere l'inserimento in un secondo materiale polimerico, per cui è necessario adottare un profilo di temperatura molto diverso da quello introdotto nella tramoggia di carico principale, è possibile inserire un secondo estrusore a 90° in una bocca laterale al cilindro circa 18D (Figure 2.42) . Le viti dell'estrusore sono modulate [Figure. 2.43] è quindi possibile modificare il profilo in modo da variare orientazione e la posizione degli di kneading.

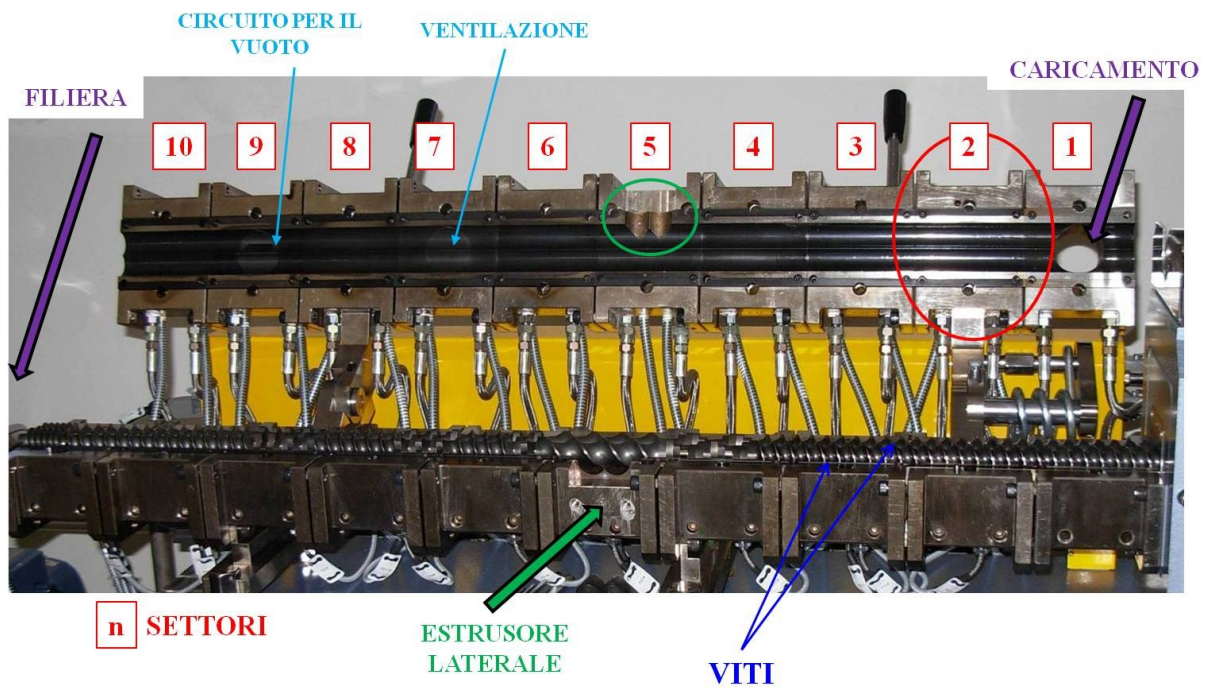


Figure 2 42 Estrusore bivate Twin-Screw Extruder type LTE-26-40



Figure 2 43 Estrusore bivate Twin-Screw Extruder type LTE-26-40: vite modulare

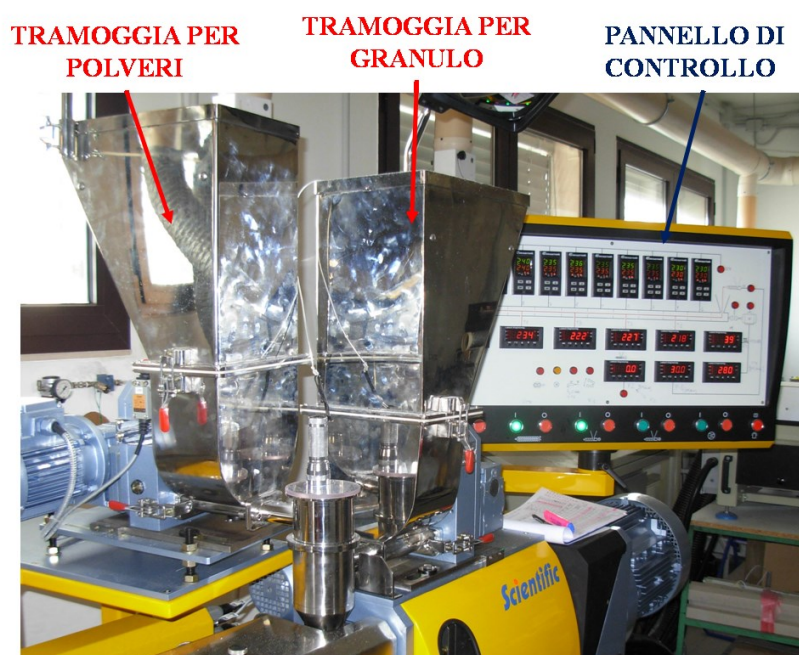


Figure 2 44 Estrusore bivate Twin-Screw Extruder type LTE-26-40: alimentazione e pannello di controllo

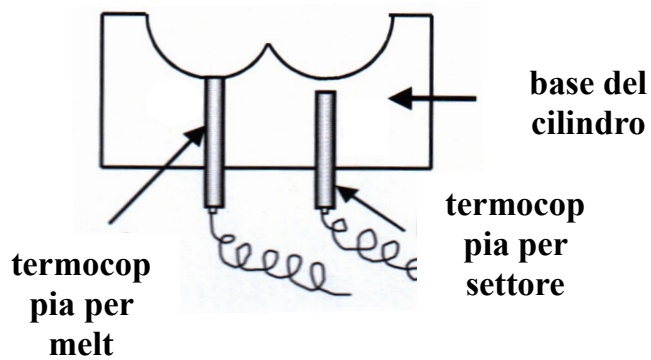


Figure 2 45 Estrusore bivate Twin-Screw Extruder type LTE-26-40: disposizione termocoppie (per melt e nel settore)

I diversi elementi che compongono le viti sono:

GLI ELEMENTI DI TRASPORTO (TSCS) DELLE VITI

In generale hanno un passo dell'elica pari al diametro esterno della vite ($P=D$) e sono disponibili anche elementi con lunghezza pari a $D/2$ (ad elica destra od elica sinistra).

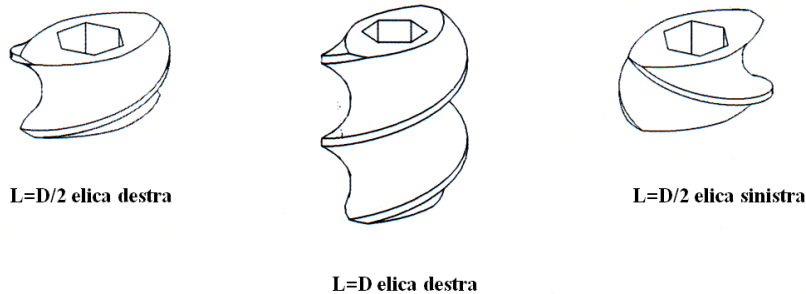


Figure 2 46 elementi di trasporto (TSCS)

ELEMENTI DI KNEADING (IKD)

Sono disponibili elementi di masticazione (IKD) che differiscono per la loro orientazione, in modo che sia possibile realizzare sequenze con angolo di sfasamento non inferiore a 15° . Le vite utilizzate hanno elementi IKD con lunghezza pari a $D/4$.

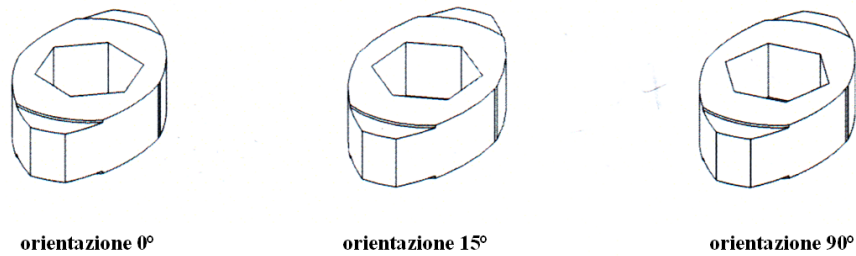


Figure 2 47 elementi di kneading (IKD)

I tre elementi di kneading possono essere combinati al fine di creare sequenze con angolo di sfasamento pari a 15°, 30°, 45°, 60°, 75° e 90°. Come esempio si può considerare la disposizione con angolo di sfasamento pari a 15° [Figure.2.47], realizzata dalla sequenza: 0, 15, 90, 15 (rovesciato), 0, 15, 90, 15 (rovesciato), 0. I diversi elementi di kneading sono identificati come riportato in [Figure.2.48].

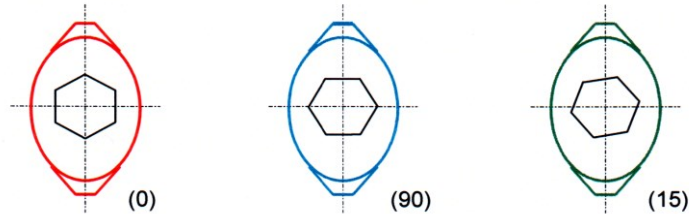


Figure 2 48 Numero di identificazione degli elementi di kneading (IKD)

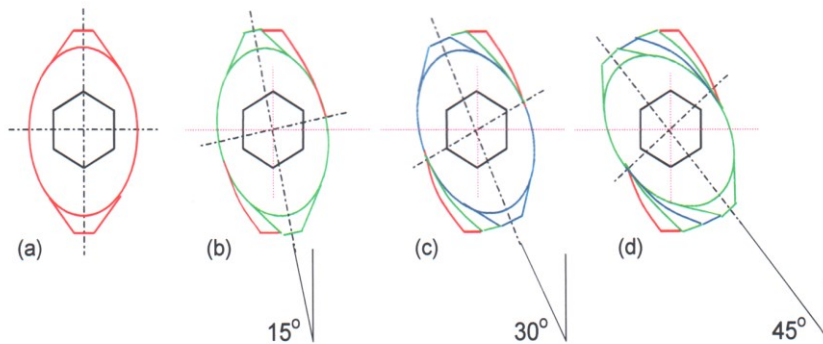


Figure 2 49 elementi di kneading (IKD): disposizione con angolo di sfasamento pari a 15°

ELEMENTO DI DOSAGGIO (TSDS)

Gli elementi di dosaggio utilizzati hanno lunghezza pari a 1.5D e $P=1/2D$.

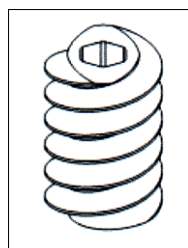
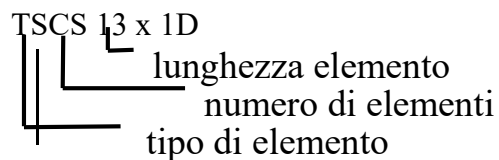


Figure 2 50 Elemento di dosaggio (TSDS)

Il profilo delle viti adottato per la realizzazione delle miscele di paragrafo 4.3 è riportata in *Tab. 2.16* e schematizzata in *Figure.2.51*.

Legenda Tab.2.16:

() nomenclatura degli elementi della vite:*



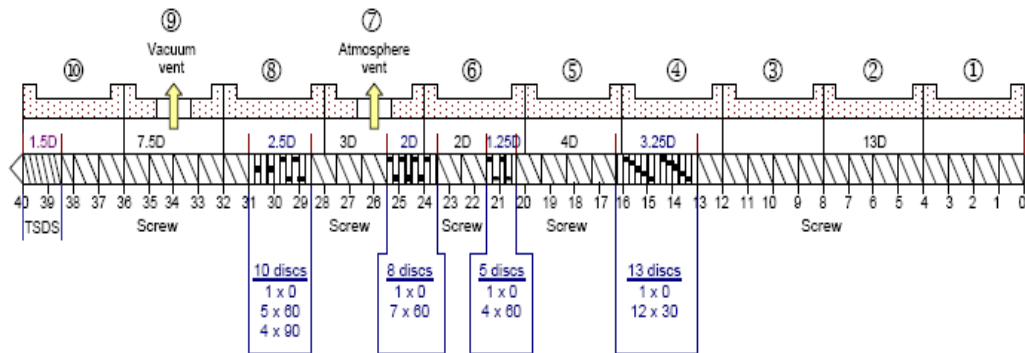
*(**) lunghezza totale pari a 40D*

Tabella 2 16 Profilo della vite

Profilo della vite		
elemento (*)	angolo di sfasamento	lunghezza [D] (**)
TSCS 13 x 1D		13
IKD 1 x 0.25D	0	0.25
IKD 12 x 0.25D	30	3
TSCS 4 x 1D		4
IKD 1 x 0.25D	0	0.25
IKD 4 x 0.25D	60	1
TSCS 2 x 1D		2
IKD 1 x 0.25D	0	0.25
IKD 7 x 0.25D	60	1.75
TSCS 3 x 1D		3
IKD 1 x 0.25D	0	0.25
IKD 5 x 0.25D	60	1.25
IKD 4 x 0.25D	90	1
TSCS 7 x 1D		7
TSCS 1 x 0.5D		0.5
TSDS (P=0.5D)		1.5
1 x 1.5D		

Screw Configuration Suitable for Highly Filled Master Batches and Compounds

(L/D = 40:1)



Conveying screws = Twin start (double thread), $P = D$

TSDS = Twin start discharge screw, $P = 0.5D$

Figure 2 51 Profilo delle viti e localizzazione settori

La filiera è composta da quattro fori di diametro 3 mm [Figure. 2.52] di uscita. Il materiale estruso è quindi raffreddato in acqua (lunghezza del bagno pari a 2 m, capacità 80 l) e ridotto in granuli per azione di una taglierina (**Scientific Laboratory Pelletizer type LZ-20, Labtech Engineering Co., Ltd.**) [Figure. 2.53]. I parametri da impostare nella taglierina sono: la lunghezza del pellet (minimo 1 mm) e la velocità di alimentazione [massimo 24 m/min], che è funzione della portata dell'estrusore.

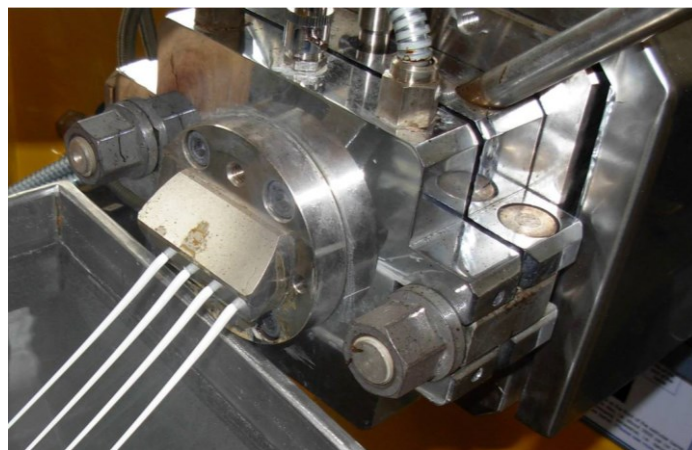


Figure 2 52 Estrusore bivite Twin-Screw Extruder type LTE-26-40: filiera

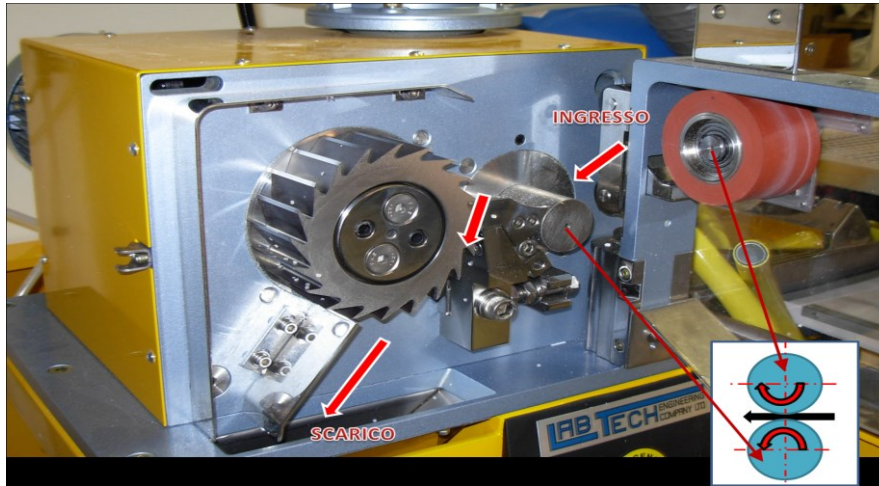


Figure 2.53 Scientific Laboratory Pelletizer type LZ-20, Labtech Engineering Co., Ltd.

2.7.14 Condizioni operative di estrusione

Con l'estrusore bivate **Twin-Screw Extruder mod. LTE-26-40 della Labtech Engineering Co., Ltd.** è stata preparata una campionatura di 25 kg/cad per ogni miscela.

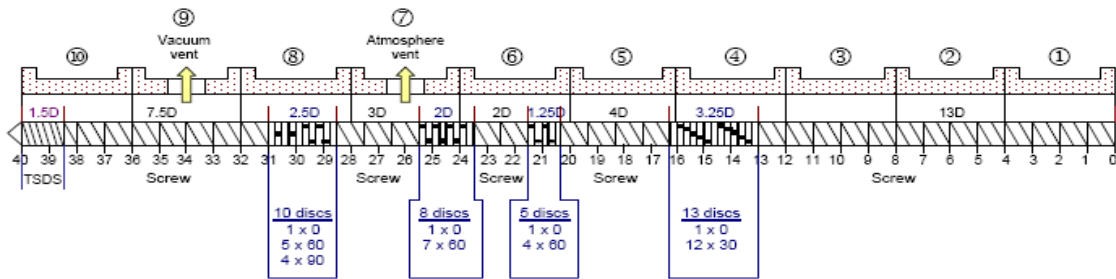


Figure 2.54 Configurazione schematica delle viti e dei settori

Lo schema dei diversi settori dell'estrusore operative è stato riportato in *Figure. 2.54*, mentre le condizioni operative usate per le miscele di PLA e il PBSA, precedentemente essiccati in forno a 90°C per 2h, denominate IGB1, IGB2 e IGB3 sono state estruse applicando il profilo di temperatura riportato in Tabella 2.15. L'estruso è stato raffreddato in aria e successivamente ridotto in granulo. Il profilo di temperatura utilizzato, di tipo crescente al fine aumentare la portata dell'estrusore, e le condizioni di estrusione sono riportate rispettivamente in ab. 2.17 e 2.18.

Tabella 2.17 Profilo di estrusione

Profilo di estrusione			
Profilo di temperatura del cilindro	Temperature utilizzate nei vari settori dell'estrusore [°C]		
	IGB1	IGB2	IGB3

T1	200	200	200
T2	200	200	200
T3	200	200	200
T4	200	200	200
T5	210	210	210
T6	200	200	200
T7	190	190	190
T8	180	175	175
T9	165	165	165
T10	160	160	160

Tabella 2 18 Condizioni di estrusione

Condizioni di estrusione											
Miscela	¹ Speed	² Pot	³ F1	⁵ T1	⁵ T2	⁵ T3	⁵ T4	⁶ P5	⁷ T5 _{die}	⁸ Cutter	⁹ Height
	[rpm]	[%]	[rpm]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[bar]	[°C]	[m/sec]	[mm]
IGB1	100	42	16	194	199	200	181	38	170	10	1.6
IGB2	100	43	16	193	198	200	181	45	168	10	1.6
IGB3	100	43	16	193	197	200	175	43	161	10	1.6

1=giri/min vite (max 800 rpm); 2=potenza % (autoblocco se >64%); 3=F1=alimetatore1;
5=termocoppie; 6=pressione su testa (autoblocco se >100bar); 7=Temperatura su testa; 8=
velocità di tiro taglierina; 9=lunghezza di taglio (min 1 mm)

Le miscele IGB4, IGB5, IGB6, IGB7 e IGB8 sono state estruse applicando il profilo di temperatura e le condizioni di estrusione riportati rispettivamente in Tab.2.19 e 2.20. Anche in questo caso la miscela estrusa è stata raffreddata in aria e successivamente ridotta in granulo.

Tabella 2 19 Profilo di estrusione miscele IGB4-8

Profilo di estrusione miscele IGB4-8					
Profile barrel	Temperature impostate [°C]				
	IGB4	IGB5	IGB6	IGB7	IGB8
T1	200	200	200	200	200
T2	200	200	200	200	200
T3	200	200	200	200	200

T4	200	200	200	200	200
T5	210	210	210	210	210
T6	200	200	200	190	190
T7	190	185	180	170	170
T8	175	170	165	150	150
T9	165	160	150	150	150
T10	160	155	150	150	150

Tabella 2 20 Condizioni di estrusione miscele IGB4-8

Condizioni di estrusione miscele IGB4-8											
Miscela	¹ Speed [rpm]	² Pot [%]	³ F1 [rpm]	⁵ T1 [°C]	⁵ T2 [°C]	⁵ T3 [°C]	⁵ T4 [°C]	⁶ P5 [bar]	⁷ T5_{die} [°C]	⁸ Cutter [m/sec]	⁹ Height [mm]
IGB4	120	45	15	195	198	200	176	40	162	11	1.6
IGB5	120	46	15	195	198	200	167	41	161	11	1.6
IGB6	120	46	15	194	198	196	161	46	148	11	1.6
IGB7	120	46	15	191	197	185	148	44	150	11	1.6
IGB8	120	46	15	190	196	185	150	41	151	11	1.6

1=giri/min vite (max 800 rpm); 2=potenza % (autoblocco se >64%); 3=F1=alimetatore1; 5=termocoppie; 6=pressione su testa (autoblocco se >100bar); 7=Temperatura su testa; 8= velocità di tiro taglierina; 9=lunghezza di taglio (min 1 mm)

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Analisi chimica prossimale di fibra di banana e lechuguin

3.1.1 Determinazione dell'umidità iniziale

La % di umidità è stata determinata in sei campioni trovando un risultato medio di 7,29%, si osserva che le analisi sono state condotta considerando tutto la fibra, cioè senza separare qualsiasi granulometria. I risultati ottenuti sono stati riportati in Tabella 3.1 .

Tabella 3 1 Risultato della analisi di % in peso di umidità delle fibre studiate

FIBRE DI BANANO				FIBRE DI LECHUGUIN			
N°	PESO	UMIDITÀ	RISULT	N°	PESO	UMIDITÀ	RISULT
PROVA	(gr)	%		PROVA	(gr)	%	
1	2,5	7,61		1	3,0	8,56	
2	2,5	7,16		2	3,0	7,87	
3	2,5	7,08	7,29 %	3	3,0	8,07	8,37 %
4	2,5	7,27					
5	2,5	7,41					
6	2,5	7,25					
6	2,5	7,25		6	3,0	9,05	

Risultati dell determinazione dell'umidità della fibra di banana e lechuguin

3.1.2 Determinazione pH delle fibra di banana sulla fase acquosa dell'estratto

Queste analisi è stata effettuata su fibre che hanno subito trattamenti chimici. Questo metodo prevede la misura del pH in acqua calda e acqua fredda dei rispettivi estratti. Le temperature per queste misure erano 150 °C e 25 °C e si può dimostrare che le fibre trattate sono più acide di quelli non estratte. Con questo metodo è possibile considerare l'effetto della temperatura caldo su emicellulosa. I risultati ottenuti sono stati riportati nella Tab. 3.2.

Tabella 3 2 Risultati della determinazione del pH

FIBRE DI BANANO				FIBRE DI LECHUGUIN			
PROVA	PESO (gr)	PH		PROVA	PESO (gr)	PH	
		Fibre non trattate	Fibre trattate			Fibre non trattate	Fibre trattate
1	2,0	6,12	4,17	1	2,5	7,12	4,17
2	2,4	7,25	5,52	2	2,4	7,25	6,52
3	2,1	6,39	4,89	3	2,3	8,39	6,35

Risultati della determinazione del pH in mezzo acquoso di fibre banana e lechugin.

3.1.3 Determinazione delle ceneri insolubili in acido

Questa solubilità è stata condotta in acido cloridrico e per gravimetria dopo calcinazione è stata determinata la quantità di cenere insolubile in questo acido. I risultati ottenuti sono stati riportati nella Tab. 3.3

Tabella 3 3 Determinazione delle ceneri insolubili in acido

FIBRE DI BANANO				FIBRE DI LECHUGUIN			
PROVA	PESO	%	RISULT	PROVA	PESO	%	RISULT
#	(gr)	CENERI		(gr)	CENERI		
1	2.00	1,7	1,52 %	1	2.00	0,98	0,95 %
2	2.00	1,2		2	2.00	0,82	
3	2.00	1,66		3	2.00	1,05	

Risultati della determinazione di acido ceneri insolubili sia in fibra di banana e per il lechugin

3.1.4 Determinazione del contenuto totale di ceneri

La determinazione di questa analisi è eseguita con metodi gravimetrici mediante calcinazione a 120 °C per quattro ore. Questa analisi è importante sapere il contenuto di minerali presenti (vedi Tab. 3.4).

Tabella 3 4 Determinazione delle ceneri totali

FIBRE DI BANANO				FIBRE DI LECHUGUIN			
PROVA	PESO (gr)	CENERI %	RISULTI	PROVA	PESO (gr)	CENERI %	RISULT
1	2,00	23,3	24,7 %	1	2,00	18,35	18,53 %
2	2,00	27,3		2	2,00	17,56	
3	2,00	23,6		3	2,00	19,69	

Risultati dell'analisi delle ceneri totale per la fibra banana come per la Lechuguin

3.1.5 Determinazione dell'analisi dell'umidità di una frazione con elevata granulometria

Sulle frazione di fibre con granulometria massima è stata determinata l'umidità, misurando la variazione di peso dopo trattamento in stufa a 50⁰C

Tabella 3 5 Determinazione dell'umidità di analisi

FIBRE DI BANANO			FIBRE DI LECHUGUIN		
PROVA	GRANULOMETRIA	UMIDITÀ (%)	TEST	GRANULOMETRIA	UMIDITÀ (%)
1	(180 µm)	7,92	1	(180 µm)	8,72

Risultato delle analisi per le umidità di analisi per li fibra di banano e Lechuguin

3.1.6 Analisi chimico-fisiche delle fibre naturali

3.1.6.1 Determinazione di umidità

Dopo aver eseguito l'umidità a una determinata granulometria, si è proceduto a determinare l'umidità anche dell'intero campione di fibra utilizzando un metodo gravimetrico come prima descritto.

Tabella 3 6 Determinazione dell'umidità nei campioni di fibra le fibra

N° PROVA	PESO (gr)	UMIDITÀ %	RISULTATO
1	2,5	7,61	
2	2,5	7,16	
3	2,5	7,08	7,29 %
4	2,5	7,27	
5	2,5	7,41	
6	2,5	7,25	

Risultati della umidità di tutti le fibra

3.1.6.2 Determinazione della solubilità in acqua

Questa analisi è stata eseguita secondo TAPPI T 207 om - 93, che prevede il posizionamento di un campione con 100 ml di acqua distillata a 95 °C. Dopo essere stato a riflusso per tre ore, il residuo viene filtrato, seccato in forno a 103 ± 2 ° C fino a peso costante. Anche questa analisi è stata ripetuta, ma con acqua a temperatura ambiente. Questa analisi è importante per conoscere il contenuto delle sostanze polari presenti in nella fibra (vedi Tab. 3.7)

Tabella 3 7 Determinazione della solubilità in acqua

FIBRE DI BANANO				FIBRE DI LECHUGUIN			
PROVA	PESO (gr)	% SOLUBILITÀ		PROVA	PESO (gr)	% SOLUBILITÀ	
		Fibre non trattati	Fibre trattati			Fibre non trattati	Fibre trattati
1	2,006	9,70	5,40	1	2,120	15,79	9,70

Risultati della determinazione della solubilità in acqua calda e l'ambiente per fibra di banano e lechuguin

3.1.6.3 Determinazione della solubilità in NaOH 1% P / P

Questa procedura è stata eseguita secondo la norma TAPPI T212 om - 93 con 100 ml di una soluzione di NaOH 1%: Dopo la miscelazione il campione è riscaldato a riflusso per un'ora. Al filtrato che è stato lavato con acqua calda, si aggiungono 25 ml di acido acetico al 10% per alcuni minuti. Questo processo di lavaggio viene ripetuto fino a quando il campione è privo di acido. Infine il campione è seccato in stufa a 103 ± 2 °C fino a peso costante. Questa analisi è importante per conoscere la quantità di sostanze acide e polifenoli. (vedi Tab. 3.8)

Tabella 3 8 Determinazione della solubilità in NaOH

FIBRE DI BANANO				FIBRE DI LECHUGUIN			
PROVA	PESO (gr)	% SOLUBILITÀ		PROVA	PESO (gr)	% SOLUBILITÀ	
		NaOH				NaOH	
		Fibre non trattati	Fibre trattati			Fibre non trattati	Fibre trattati
1	2,1	30,01	--	1	2,1	33,01	--

Risultati della determinazione della solubilità in NaOH 1% P / P su fibra di banana e fibra Lechuguin

3.1.6.4 Capacità di ritenzione dell'acqua (WRC)

Il metodo applicato prevede che la un campione di ca 2 g di fibra e immerso in una provetta da 50 ml contenente acqua calda a 95°C. Dopo 24 ore; il campione è sottoposto a centrifugazione a 3000 per 15 - 20 minuti, in modo da separare l'acqua in eccesso. pesatura della provetta con il campione. Con queste analisi è possibile conoscere la capacità di trattenere l'acqua della fibra. I risultati ottenuti sono stati riportati nella Tab. 3.9.

Tabella 3 9 Determinazione della capacità di ritenzione di acqua

FIBRE DI BANANO				FIBRE DI LECHUGUIN			
PROVA	PESO (gr)	% RETENZIONE		PROVA	PESO (gr)	% RETENZIONE	
		WRC				WRC	
		Fibre non trattati	Fibre trattati			Fibre non trattati	Fibre trattati
1	2,0	31,38	18,75	1	2,20	40,38	21,20
2	2,151	43,97	26,5	2	2,21	41,34	23,52

Risultati della determinazione della capacità di ritenzione di acqua per fibra di banana e lechuguin.

3.1.6.5 Capacità di assorbimento d'acqua (WAC)

Questa analisi consiste nell'immergere un campione di fibra ad una soluzione sovrassatura di solfato di potassio.. Il campione viene lasciato in questa soluzione fino a quando ha raggiunto il peso costante. I risultati ottenuti sono stati riportati in Tabe. 3.10.

Tabella 3 10 Determinazione della capacità di assorbimento di acqua

FIBRE DI BANANO				FIBRE DI LECHUGUIN			
PROVA	PESO (gr)	ASSORBIMENTO (gr/gr)		PROVA	WEIGH T (gr)	ASSORBIMENTO (gr/gr)	
		Fibre non trattati	Fibre trattati			Fibre non trattati	Fibre trattati
1	2,33	--	8,48	1	2,30	--	9,18
2	3,38	--	6,61	2	2,28	--	10,41
3	2,15	--	9,20	3	2,10	--	11,22
4	2,10	--	9,41	4	2,01	--	9,29
5	2,05	--	9,64	5	2,03	--	10,38

Risultato della determinazione della capacità di assorbimento di acqua di fibre banana e lechuguin

3.1.6.6 Determinazione della cellulosa nelle fibre di banana

Tabella 3 11 Determinazione di la cellulosa di la fibre.

# PROVA	Wo (Peso iniziale)	W1 (Peso unido)	W2 (Peso final)	% cellulosa	METODO
1	1,8	34,865	33,270	48,50	
2	2,09	35,314	33,310	52,54	NORMA TAPPI
3	1,91	35,645	33,751	54,36	T 203 os 74
4	2,13	35,111	32,801	59,45	ottenendo gamma
5	2,02	35,321	33,352	53,46	cellulosa
6	1,8	35,179	33,261	58,42	

Risultati della determinazione di cellulosa in le fibre di banana e Lechuguin

I risultati ottenuti con il metodo Tappi prima descritto sono stati riportati nella Tabe. 3.11
te

3.1.6.7 Determinazione della composizione della fibra di banana e lechuguin

Per la estrazione della cellulosa, lignina e emicellulosa dalla fibra è stata eseguita nelle condizioni descritte con il metodo TAPPI T 203 os 74 per la cellulosa, mentre nel caso della liquina è stato applicato il metodo D - 1106-1196 con Metodo di prova standard. I risultati ottenuti sono stati riportati nella Tab. 3.12, 3.13

Tabella 3 12 Determinazione dei componenti di fibre di banana

FIBRE DI BANANO			
%	%	%	%
ESTRATTO	UMIDITA	LIGNINA	CELLULOSA
3,8	7,92	21	54,28

Resultati delle determinazione dei componenti di fibre di banana

Tabella 3 13 Determinazione dei componenti di fibre di Lechuguin

FIBRE DI LECHUGUIN			
%	%	%	%
ESTRATTO	UMIDITA	LIGNINA	CELLULOSA
5,1	3,2	28	45,4

Resultati delle determinazione dei componenti di fibre di Lechuguin

3.1.6.8 Determinazione della cellulosa e lignina nella fibra di banana

Per la determinazione di cellulosa nelle fibre di banane è stato utilizzato anche il metodi di idrolisi basica con NaOH 20% p/v. I risultati ottenuti con questo trattamento sono stati riportati nella figura 3.1.

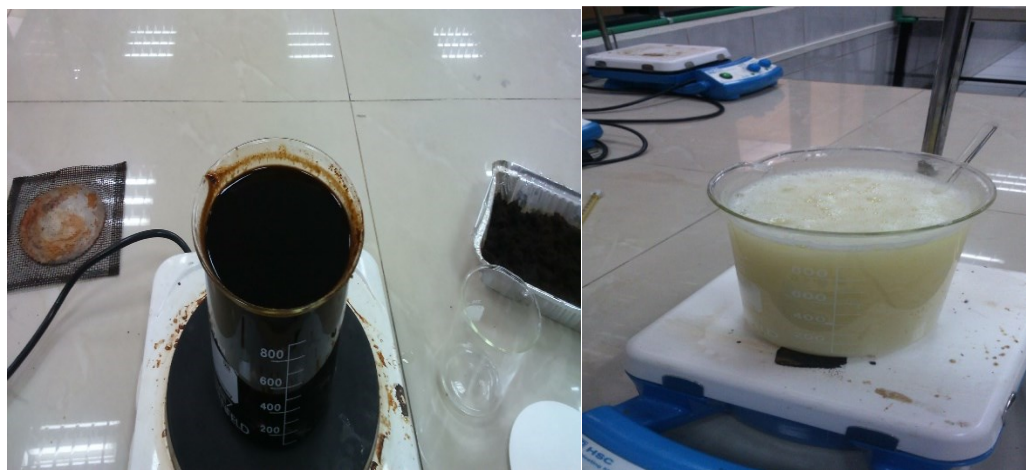


Figure 3 1 Processo di estrazione della Cellulosa. A sinistra: idrolisi basica della fibra. A destra: sbiancamento Cellulosa

3.1.6.9 Estrazione e analisi del contenuto di lignina e cellulosa nella lolla e nella pula

Per poter determinare il contenuto di lignina e cellulosa presenti nella Lolla e nella pula esistono diversi metodi. Il metodo utilizzato e ritenuto più efficace, è l'analisi secondo la normativa ISO 13906 e in particolare il procedimento di estrazione della lignina come riportato in (266). Il procedimento descrive il metodo di estrazione della lignina e della

cellulosa sia per la lolla che per la pula. Per quanto riguarda la Lolla il metodo consiste nel mettere a riflusso in un pallone a temperatura ambiente un determinato quantitativo di lolla con un proporzionato volume di H_2SO_4 conc. 72 % (p/p) per circa 2 ore e mezza, dopodiché bisogna lasciare a riflusso in incubazione a bagno caldo di olio a 200°C per 2 ore con aggiunta di una determinata proporzione di H_2O . Una volta terminato il riflusso si aspetta il raffreddamento della miscela e si filtra e si lava il precipitato con acqua fino a pH neutro. Dopo aver seccato l'estratto, il residuo contiene solo la lignina e i residui inorganici presenti nella lolla non si riescono a separare con questo metodo. Il residuo poi è stato analizzato tramite TGA per confrontare i risultati ottenuti e poter valutare i due metodi.

Il metodo di estrazione della lignina dalla pula ha un procedimento del tutto uguale a quello sopra riportato per la lolla. Tuttavia, con questo materiale si possono avere interferenze sul risultato finale, a causa di un discreto quantitativo di oli naturali presenti nel campione di pula. Pertanto conviene degrassare la pula per ottenere risultati simili con quanto trovato con lolla. Per poter effettuare il procedimento di degrassatura, abbiamo utilizzato due metodi differenti, uno che si applica al termine del processo di estrazione della lignina e uno che si applica prima dell'estrazione. Il più semplice consiste nel trattare il residuo, ottenuto dopo il processo di estrazione della lignina, con un solvente, in questo caso CHCl_3 , in grado di solubilizzare gli oli e i grassi presenti e separarli dal residuo tramite una semplice estrazione con solvente e filtrazione su un imbuto buckner. Sul residuo ottenuto si effettua poi analisi NMR in CDCl_3 , per individuare eventuali residui di grassi o oli.

Il secondo metodo, leggermente più complesso, si applica prima di procedere con l'estrazione della lignina e consiste nel mettere a riflusso a 40°C la pula in una soluzione di n-esano per circa 10 minuti, poi si filtra, si aggiunge di nuovo n-esano e si rimette a riflusso, il tutto per 3 volte. Sul residuo ottenuto da questo procedimento di degrassatura, si può successivamente applicare il procedimento di estrazione della lignina, precedentemente descritto. In questo caso il residuo è una percentuale minore, poiché la pula non contiene materiali inorganici in quantità pari alla lolla.

3.1.6.10 Risultati di estrazione della fibra di lechuguin

Tabella 3 14 Determinazione di fibre nella lechuguin

PROVA	W ₀ (Peso iniziale)	W ₁ (Peso umido)	W ₂ (Peso secco)	% Fibre	MEDIA	METODO
1	29,14	31,58	30,05	5,25%		Determinazione
2	28,28	31,64	30,28	4,81%		della fibra grezza
3	30,05	35,37	33,89	4,93%	4,86%	con il metodo di
4	31,39	34,1	32,24	5,93%		Wijkstrom
5	31,72	35,21	33,98	3,88%		utilizzando
6	31,59	36,43	35,05	4,37%		dosifiber

Risultati della determinazione di fibre nella Lechuguin

3.1.6.11 Caratterizzazione chimiche del riso

Per fare il dosificazione della fibra di riso con i polimeri termoindurenti selezionati, è stata effettuata l'identificazione dei componenti di riso da utilizzare. Questi componenti, che sono dettagliati di seguito, sono stati fatti analisi elementare allo scopo di avere la composizione chimica delle risate.

LOLLA: Involucro esterno a più strati che riveste il chicco di riso. Si presenta di colore marrone-beige, di consistenza dura, molto più resistente di quella di grano. È leggera e voluminosa, la sua densità oscilla tra i 132 e i 140 kg/m³. Il contenuto in nutrienti è scarso (3.3% di proteine e 1.1% di grassi) mentre la cellulosa rappresenta circa il 45% della massa. Le ceneri sono costituite quasi interamente da ossido di silicio.

PULA: Strato che ricopre il chicco sotto la lolla, ricco di elementi nutritivi. È il residuo farinoso che si ottiene dalla sbiancatura del riso. L'olio estratto dalla pula è ricco in vitamina E e acidi grassi polinsaturi. È presente una significativa frazione ricca di esteri dell'acido ferulico, steroli ed alcoli triterpenici.

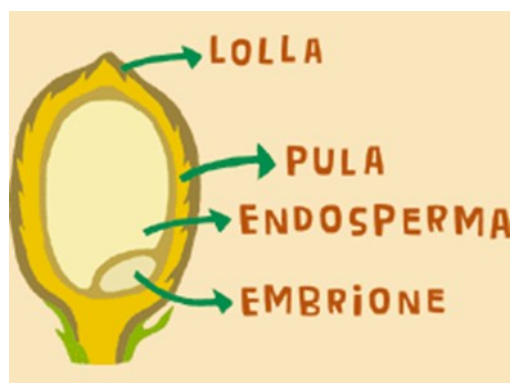


Figure 3 2 Rappresentazione schematica del chicco di riso

3.2 Analisi granulometrica di fibra di banana, lechuguin e riso

Per l'analisi granulometrica, dovrebbe essere notato che la rispettiva fresatura è stata eseguita in un tempo di 5 minuti, poi prendere una quantità determinata di questa fibra e procedere per vagliare vari setacci. Ciò è stato fatto al fine di determinare il diametro delle particella ideale per la miscelazione con la resina per la fibra banana e fibra lechuguin, sulla base di questa norma ASTM D - 1921 01.

Nell caso dei campioni di pula tal quale e di lolla, precedentemente macinata in laboratorio, sono stati setacciati con vibrosetacciatore analitico Retsch AS200 utilizzando un setaccio con maglie da 0.5 mm. Questa operazione è compiuta al fine di ottenere una polvere con una granulometria definita da poter aggiungere al polimero. I risultati ottenuti sono stati riportati in Tabella. 3.15

Tabella 3 15 Setacciatura della Pula e lolla

	PULA (tal quale)	LOLLA (macinata)
Quantità analizzata	30 g	30 g
Ampiezza di oscillazione	3 mm	3mm
Tempo di setacciatura	30 '	30 '
Dimensione maglie setaccio	0,5 mm	0,5 mm
Frazioni raccolte < 0,5 mm	>73 %	>97 %
Frazioni raccolte > 0,5 mm	<27 %	<3 %

I risultati ottenuti della fibra di banana e lechuguin nei vari setacci mostrate.

Analysis granulometrica delle Fibre di Banana

Tabella 3 16 Primo test delle analisi granulometrica di fibra

SETACCIO	PROVA N° 1		PROVA N° 2		PROVA N° 3	
	DIAMETRO DELLE PARTICELLE		DIAMETRO DELLE PARTICELLE		DIAMETRO DELLE PARTICELLE	
	Di (µm)	Dm=P*Di	Dm2=P*Di	Dm=P*Di	Dm2=P*Di	Dm=P*Di
1000	24,53	-	18,25	-	35,75	-
710	19,51	-	17,73	-	36,00	-
600	18,25	-	16,71	-	26,32	-
500	22,08	22,08	19,21	19,21	25,35	25,35
425	20,85	20,85	18,78	18,78	22,24	22,24
355	27,52	27,52	25,24	25,24	29,88	29,88
300	24,73	24,73	23,63	23,63	25,25	25,25
250	27,23	27,23	26,18	26,18	23,48	23,48
212	22,05	22,05	21,99	21,99	17,91	17,91
150	26,05	26,05	25,94	25,94	18,18	18,18
100	11,78	11,78	12,01	12,01	10,04	10,04
100	16,00	16,00	19,50	19,50	19,82	19,82
TOTAL	260,60	198,30	245,17	192,47	290,23	192,16
Σ (Dm)	260,60	198,30	245,17	192,47	290,23	192,16

Risultati della determinazione del diametro di particelle in tre prove per fibra di banana

Poi sono presentati i grafici di dispersione per ogni prova

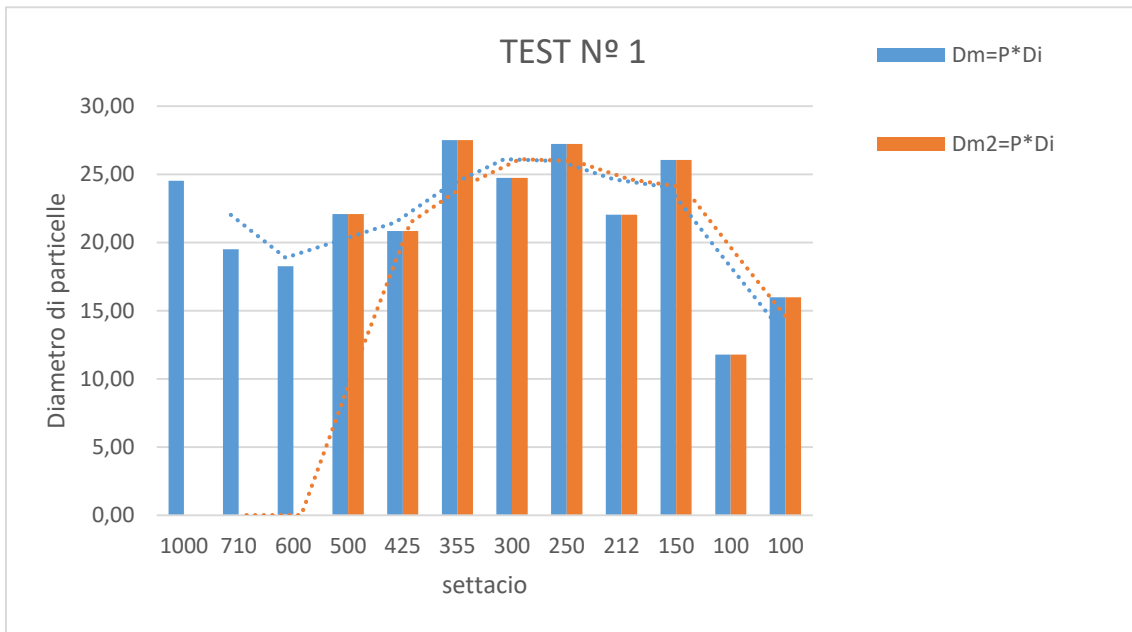


Figure 3 3 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 1 delle fibra di banano

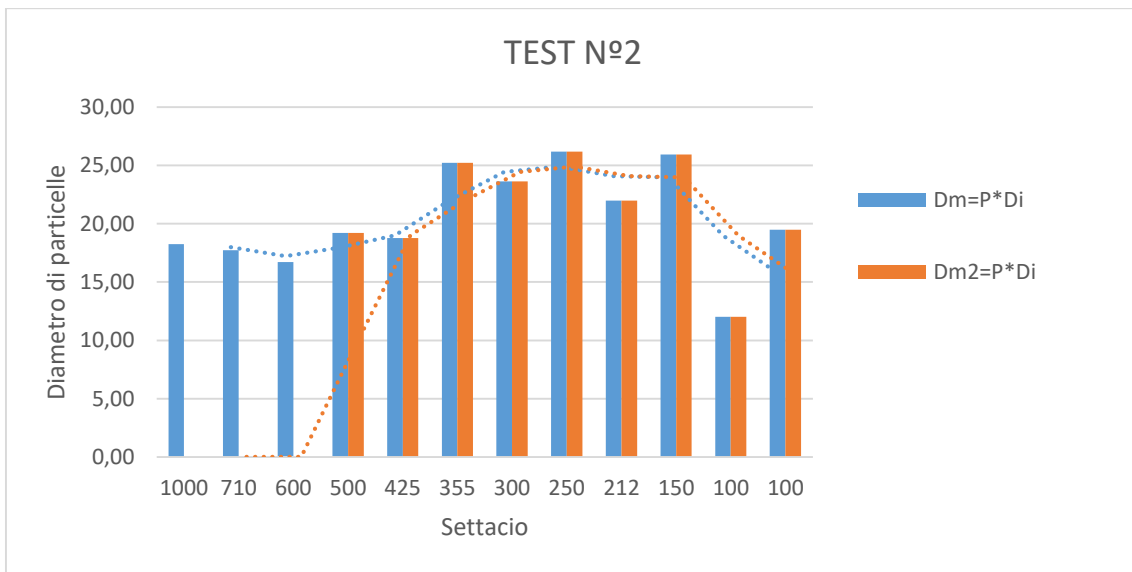


Figure 3 4 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 2 delle fibra di banano

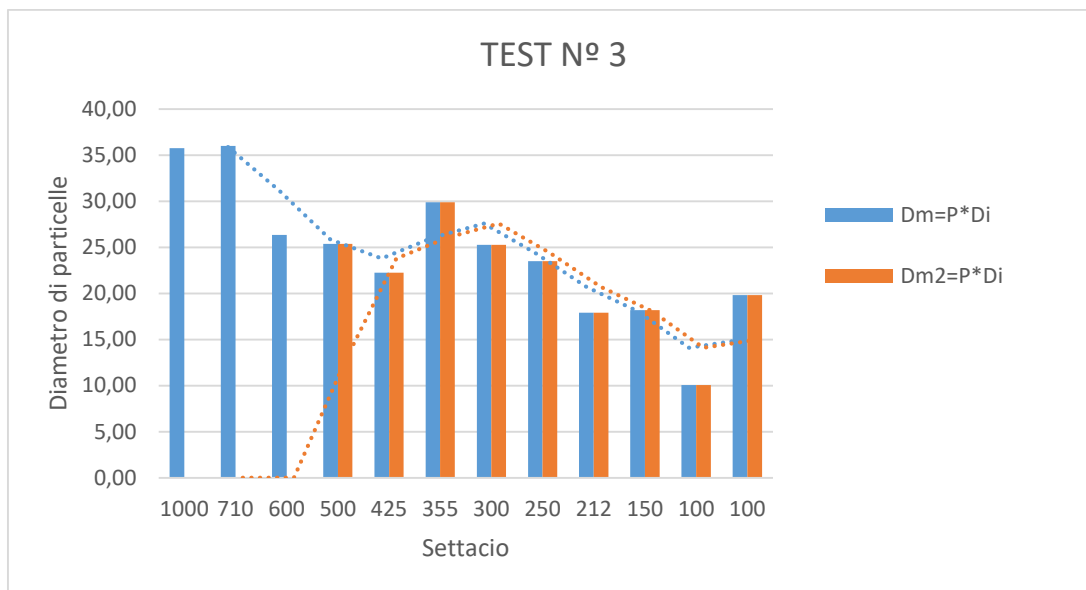


Figure 3.5 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 3 delle fibra di banana

Tabella 3.17 Secondotest delle analisi granulometrica di fibra

SETACCIO	PROVA N° 4		PROVA N°5		PROVA N° 6	
	DIAMETRO DELLE PARTICELLE		DIAMETRO DELLE PARTICELLE		DIAMETRO DELLE PARTICELLE	
	Di (µm)	Dm1=P*Di	Dm2=P*Di	Dm1=P*Di	Dm2=P*Di	Dm1=P*Di
500	27,29	-	13,09	-	18,01	-
425	23,86	23,86	25,90	25,90	25,46	25,46
355	32,90	32,90	36,47	36,47	35,04	35,04
300	29,52	29,52	31,68	31,68	30,19	30,19
250	27,62	27,62	28,82	28,82	27,61	27,61
212	22,54	22,54	22,80	22,80	21,29	21,29
150	22,62	22,62	21,91	21,91	20,40	20,40
100	11,07	11,07	11,00	11,00	10,81	10,81
50	5,55	5,55	5,76	5,76	5,56	5,56
25	2,27	2,27	2,04	2,04	2,43	2,43
100	----	----	----	----	----	----
TOTALE	205,23	177,94	199,46	186,37	196,79	178,78
Σ (Dm)	205,23	177,94	199,46	186,37	196,79	178,78

Risultati della determinazione del diametro di particelle in tre prove seguente per fibra di banana

Poi sono presentati i grafici di dispersione per ogni prova

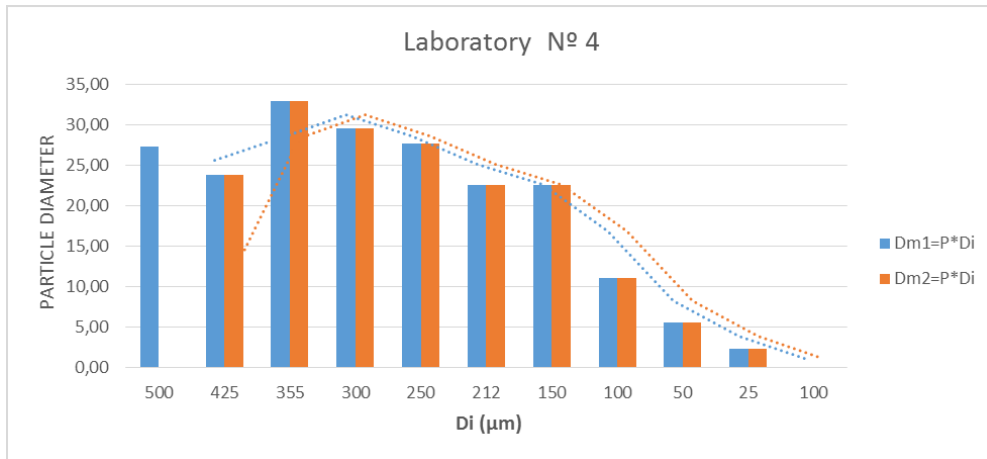


Figure 3 6 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 4 delle fibra di banano

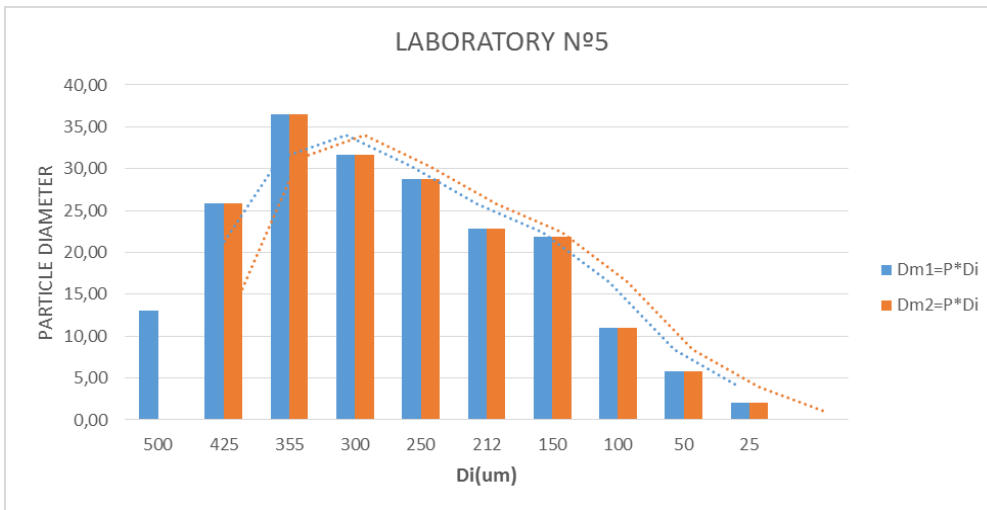


Figure 3 7 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 5 delle fibra di banano

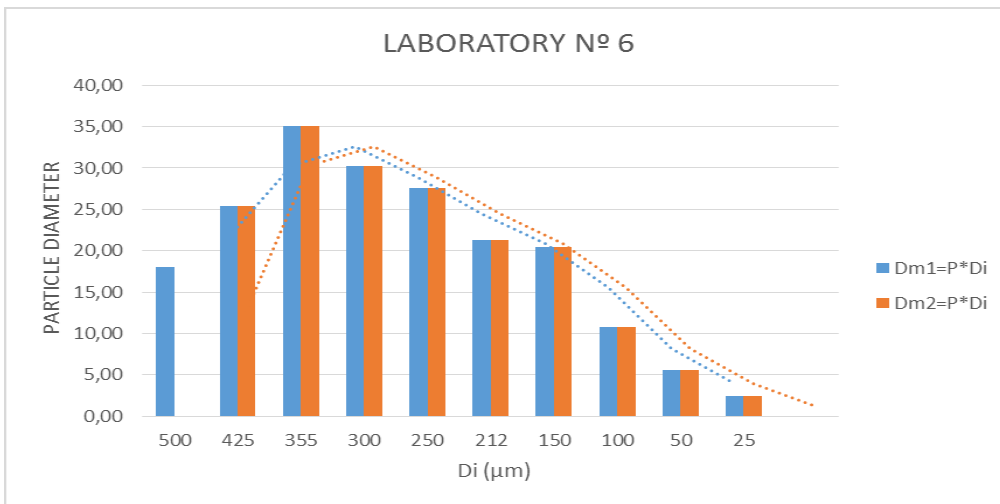


Figure 3 8 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 7 delle fibra di banano

Sono stati condotti due studi per osservare la variazione del diametro delle particelle in vari setacci. Si sottolinea che un importante fattore è il tempo di macinazione della fibra, in questo studio è stato condotto in un tempo di 50 min ciascuna prova e una distribuzione simile sui setacci di 325 micron.

Analysis granulometrica delle Fibre di Lechuguin

Tabella 3 18 Primo test delle analisi granulometrica di fibra

SETACCIO	PROVA N° 1			PROVA N° 2		
	DIAMETRO DELLE PARTICELLE			DIAMETRO DELLE PARTICELLE		
	Di (µm)	Dm1=P*Di	Dm2=P*Di	Dm3=P*Di	Dm1=P*Di	Dm2=P*Di
1000	23,05	-	-	-	-	-
710	26,56	-	-	-	-	-
600	18,64	-	-	4,60	-	-
500	17,87	17,87	-	16,08	-	-
425	15,19	15,19	15,19	16,46	-	-
355	19,09	19,09	19,09	23,35	23,35	-
300	16,23	16,23	16,23	17,65	17,65	17,65
250	15,78	15,78	15,78	17,45	17,45	17,45
212	14,09	14,09	14,09	15,96	15,96	15,96
150	22,95	22,95	22,95	25,32	25,32	25,32
100	16,53	16,53	16,53	18,16	18,16	18,16
50	6,91	6,91	6,91	7,53	7,53	7,53
25	7,15	7,15	7,15	3,01	3,01	3,01
< 25	---	---	---	----	----	----
TOTALE	220,04	151,79	133,92	165,55	128,42	105,07
Σ (Dm)	220,04	151,79	133,92	165,55	128,42	105,07

Continuazione della tabella 3.18

SETACCIO	PROVA N° 3		PROVA N° 4	
	DIAMETRO DELLE PARTICELLE		DIAMETRO DELLE PARTICELLE	
	Dm1=P*Di	Dm2=P*Di	Dm1=P*Di	Dm2=P*Di
1000	-	-	-	-
710	-	-	-	-
600	-	-	-	-
500	21,51	-	21,33	-
425	17,58	17,58	18,27	18,27
355	22,85	22,85	19,53	19,53
300	16,21	16,21	17,20	17,20
250	16,59	16,59	15,50	15,50
212	16,76	16,76	15,97	15,97
150	25,17	25,17	25,60	25,60
100	18,25	18,25	18,90	18,90
50	7,35	7,35	7,13	7,13
25	2,69	2,69	2,47	2,47
< 25	----	----	----	----
TOTALE	164,97	143,46	161,90	140,57
Σ (Dm)	164,97	143,46	161,90	140,57

Risultati della determinazione del diametro di particelle in tre prove seguite per fibra di Lechuguin

Poi sono presentati i grafici di dispersione per ogni prova

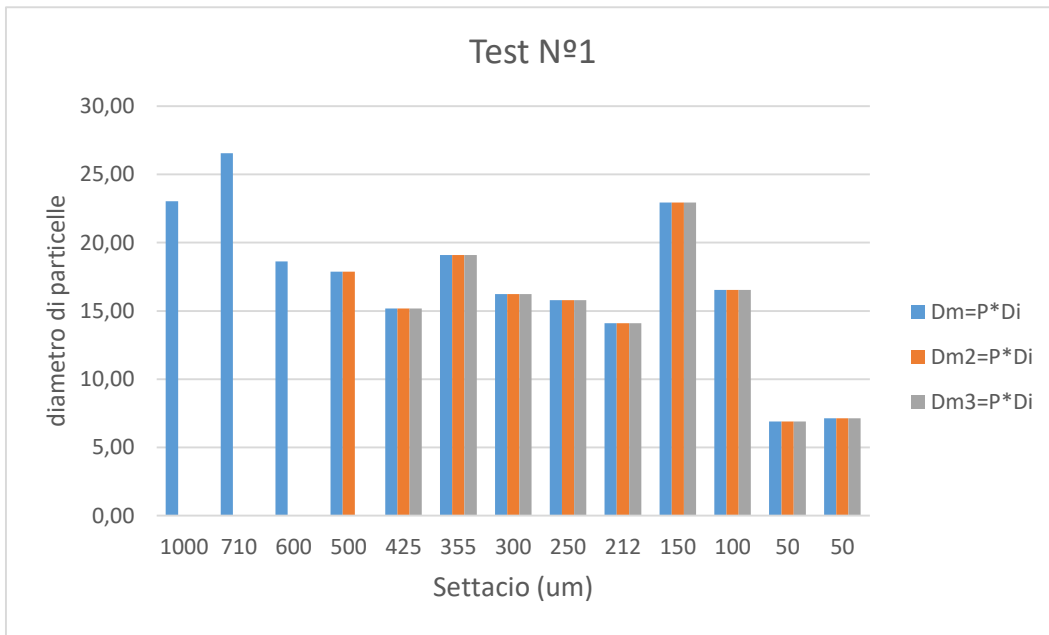


Figure 3 9 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 1 delle fibra di Lechuguin

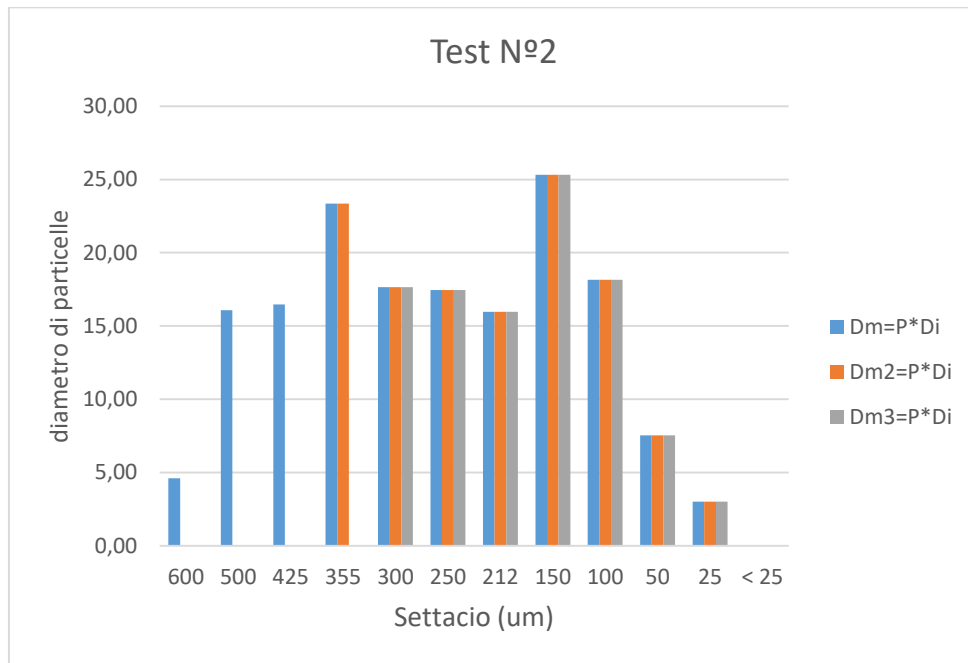


Figure 3 10 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 2 delle fibra di Lechuguin

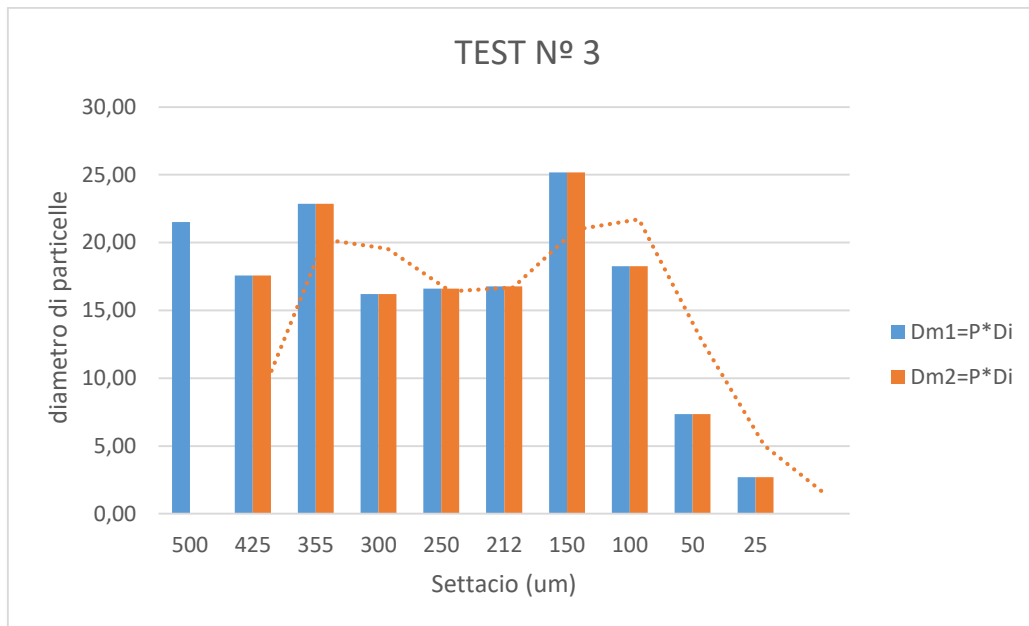


Figure 3 11 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 3 delle fibra di Lechuguin

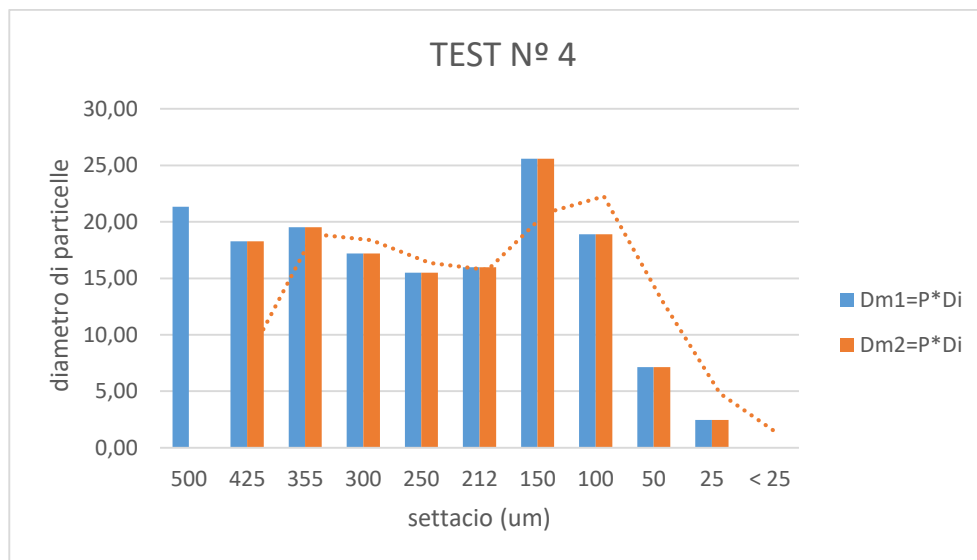


Figure 3 12 Descrizione di diametro della particelle delle TEST N° 4 delle fibra di Lechuguin

Per la preparazione di questa prova con di fibra di lechuguin proceduto analogamente alla granulometria della fibra di banana, in questo prova con questa fibra, mostra che c'è distribuzione pressoché simile in tutte le prove, in modo che corroborare tempo di questa fibra macinazione.

3.3 Caratterizzazione delle resine epossidiche

3.3.1 Resina epossidica epikote 828lvel

La resina epossidica Epikote 828lvel è stata caratterizzata utilizzando tutte le tecniche precedentemente elencate.

Lo spettro FT-IR ATR della resina Epikote 828lvel è stato registrato sia nel medio, da 700 a 3500 cm^{-1} (figura 3.13), che nel vicino infrarosso, da 3500 a 7000 cm^{-1} (figura 3.14).

La struttura della resina epossidica è confermata dalla presenza delle tipiche bande di assorbimento dei suoi gruppi funzionali. Partendo dal medio IR troviamo: a 772 cm^{-1} il rocking del $-\text{CH}_2$, a 831 cm^{-1} lo stretching del gruppo C-O-C epossidico e a 916 cm^{-1} lo stretching del C-O epossidico. A 1039 cm^{-1} cade lo stretching C-O-C dell'etere e a 1247 cm^{-1} lo stretching del gruppo benzilico con l'ossigeno. Lo stretching dei C-C aromatici cade nel medio IR a 1513 cm^{-1} , mentre lo stretching dei C=C dell'anello aromatico cade a 1610 cm^{-1} . A 2834, 2875 e 2931, cm^{-1} vi sono le bande dovute allo stretching di CH e CH_2 aromatici ed alifatici mentre a 2964 cm^{-1} si trova lo stretching dei $-\text{CH}_3$ del bisfenolo A. Lo stretching del legame C-H degli anelli aromatici cade a 3037 cm^{-1}

Lo stretching $-\text{CH}_2$ del gruppo terminale dell'eossido cade a frequenza di 1460 e 3056 cm^{-1} . La banda centrata a 3500 cm^{-1} è assegnata allo stretching del gruppo idrossilico (OH), rivelando quindi la presenza del dimero o comunque di specie con più alto peso molecolare.

Nel vicino IR, si osserva a 4066 cm^{-1} lo stretching dei $-\text{CH}$ aromatici, mentre la combinazione delle bande del secondo overtone dello stretching dell'anello epossidico con lo stretching del C-H è centrata a 4531 cm^{-1} . A 4624 cm^{-1} cade l'overtone dei $-\text{CH}$ dell'anello aromatico. A 5244 cm^{-1} troviamo la combinazione di bending e stretching asimmetrico dell'OH, mentre l'overtone dei $-\text{CH}$ e dei $-\text{CH}_2$ cade tra 5889 e 5990 cm^{-1} . A 6071 cm^{-1} cade il primo overtone dello stretching del CH_2 terminale.

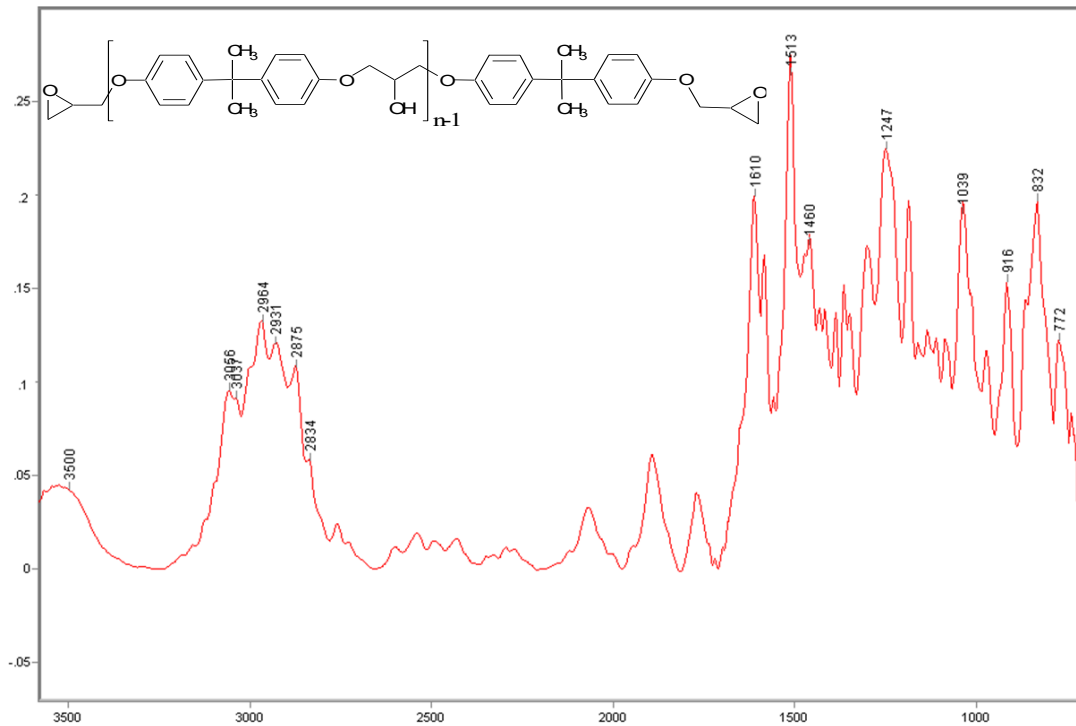


Figure 3 13 Spettro FT-MIR della resina epossidica Epikote 8281vel

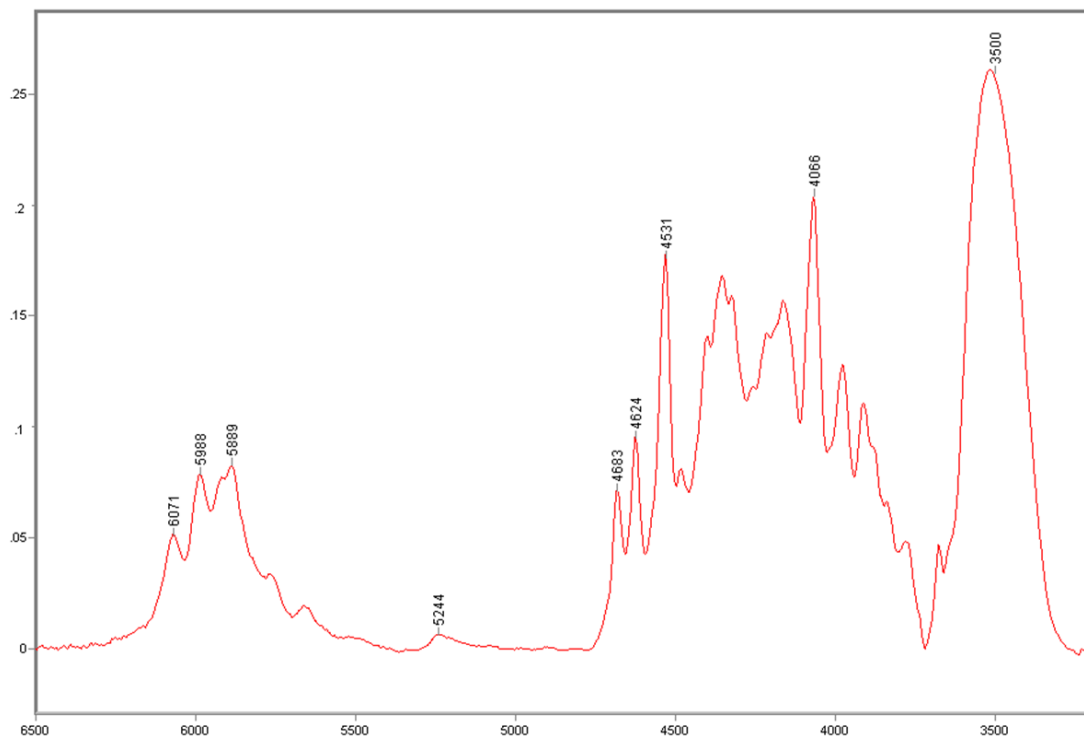


Figure 3 14 Spettro FT-NIR della resina epossidica Epikote 8281vel

Il termogramma TGA della resina è riportato in Figure 3.15. Nel termogramma la curva nera rappresenta la perdita in peso in percentuale, mentre la curva blu è la corrispondente derivata prima (perdita di peso in % derivata rispetto alla temperatura).

Il campione presenta tre perdite in peso pari rispettivamente all' 86.6% (con picco a 219.7°C), al 6.0% (da 286.8° a 348.3°C) e al 6.3% (da 348.3°C a 560°C). Con il passaggio del gas da azoto ad aria, si osserva una perdita in peso dell'1.0% attribuita a carbone amorfo. Il residuo a fine prova è minore dello 0,1%.

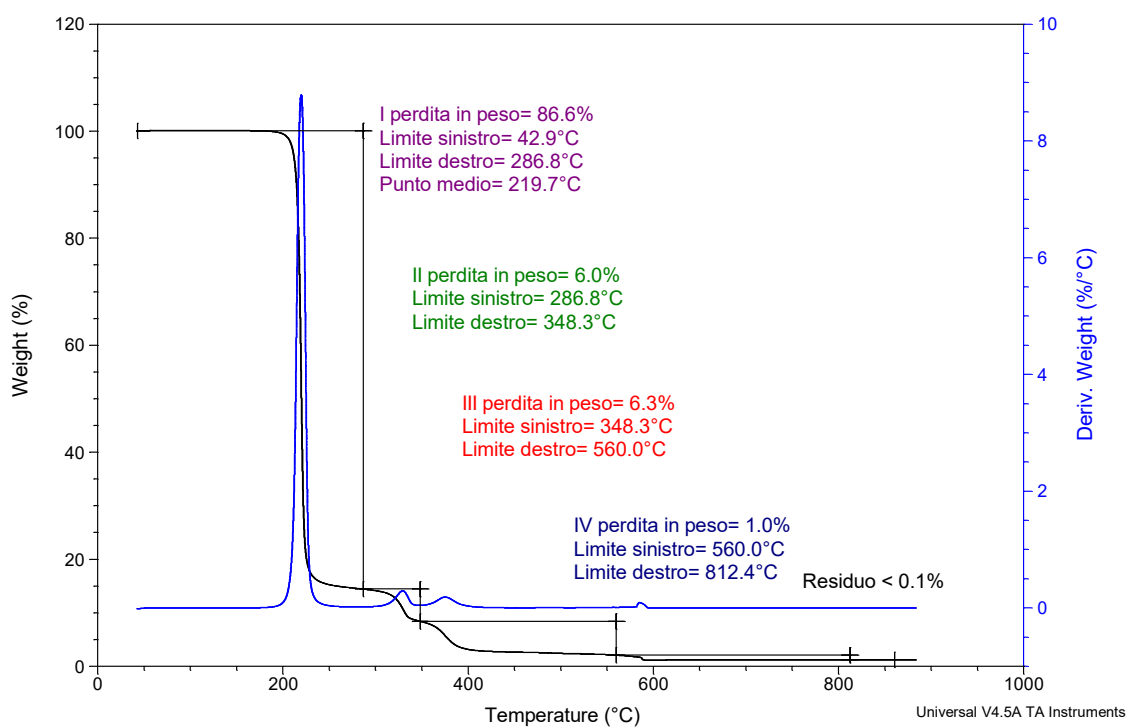


Figure 3 15 Termogramma TGA della resina epossidica 828lvel

La caratterizzazione calorimetrica mediante analisi DSC, mette in evidenza le transizioni termiche dei materiali studiati. Nella figura è mostrato il termogramma DSC. L'analisi calorimetrica, come riportato in figura 3.16, indica come gli oligomeri presenti nella resina 828lvel siano completamente amorfi e con una temperatura di transizione vetrosa al di sotto dei 0°C, a -14,6°C.

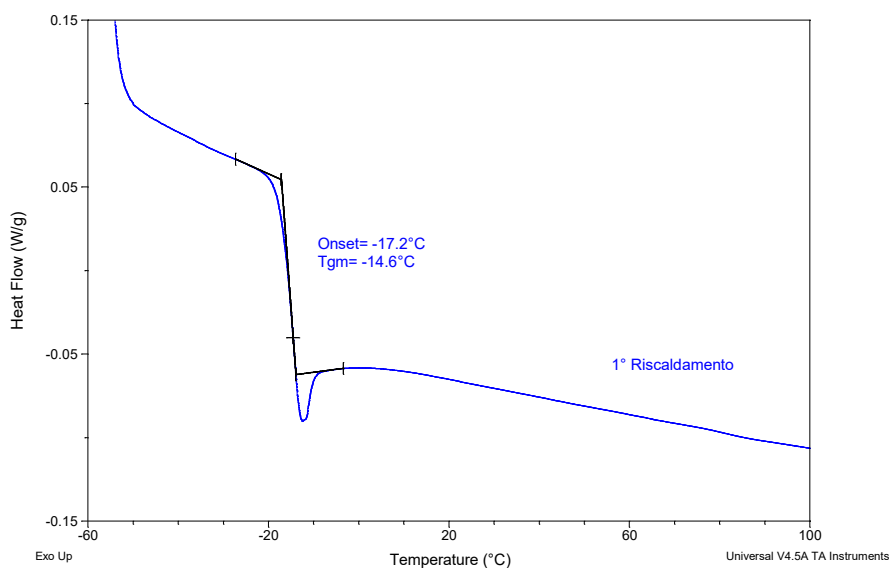


Figure 3 16 Termogramma DSC della resina epossidica 828lvel

Il grafico, figura 3.17, ottenuto mediante strumentazione GPC-TD mostra le frazioni a diverso peso molecolare nella resina commerciale: il campione è costituito per il 90% da una frazione a basso peso molecolare, per l'8% e per il 2% da frazioni a più elevato peso molecolare.

Questi valori sono confermati dalle perdite in peso osservate in analisi TGA.

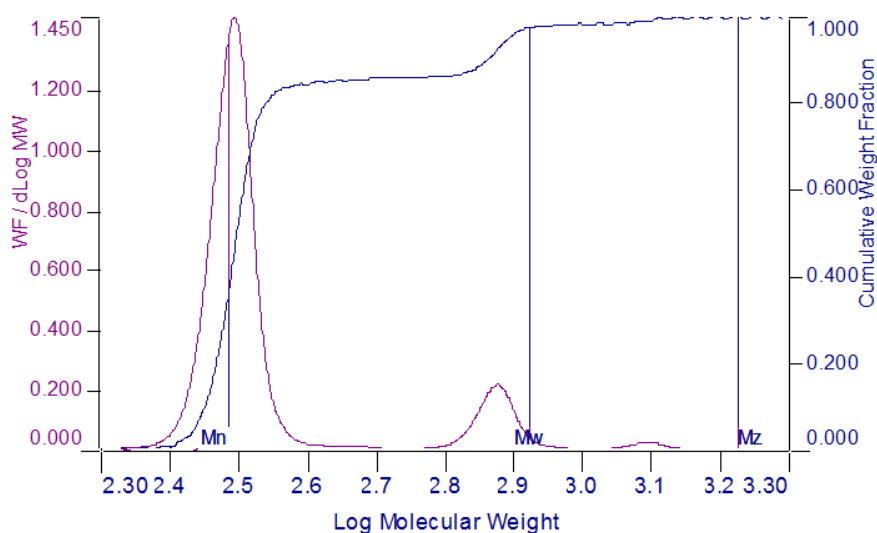


Figure 3 17 Distribuzione dei pesi molecolari della resina Epikote 828lvel

Attraverso l'utilizzo della strumentazione GPC-TD, è stato possibile calcolare il valore del dn/dc . Si è quindi proceduto iniettando tre diverse concentrazioni della resina. Come da tabella 3.19, è stato calcolato il valore di dn/dc per ogni concentrazione.

Tabella 3 19 Valori per le diverse concentrazioni di resina per il calcolo del dn/dc

	Epikote 828 Ivel		
area RI	384.50	436.02	481.07
vol inject, ml	50.00	50.00	50.00
conc(mg/ml)	24.14	30.46	35.34
n0 (solv)	1.405	1.405	1.405
cf (calibration factor)	7.937	7.937	7.937
p (pendenza)	15.928	14.315	13.613
dn/dc	0.0564	0.0507	0.0482

$$\text{pendenza} = \frac{A_{RI}}{S} = \frac{k_r \cdot (dn/dc) \cdot V_j}{n_0} \rightarrow \frac{dn}{dc} = \frac{n_0 \cdot \text{pendenza}}{k_r \cdot V_j}$$

I valori dell'area del picco del segnale RI sono stati posti in grafico in funzione della concentrazione del campione. Dalla pendenza della retta ottenuta per interpolazione, imposto il passaggio per zero, figura 3.18, è stato calcolato il valore di dn/dc effettivo della resina. Il valore ottenuto è pari a 0,0508.

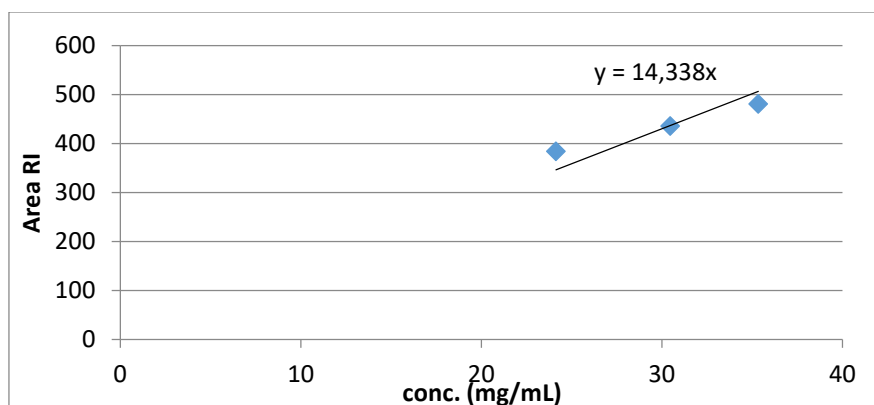


Figure 3 18 Area dei picchi RI in funzione delle diverse concentrazioni iniettate

In Figure 3.19 è riportata la formula di struttura della resina epossidica con due unità ripetitive, in cui uno degli anelli epossidici è aperto ed è legato al bisfenolo A dell'unità successiva.

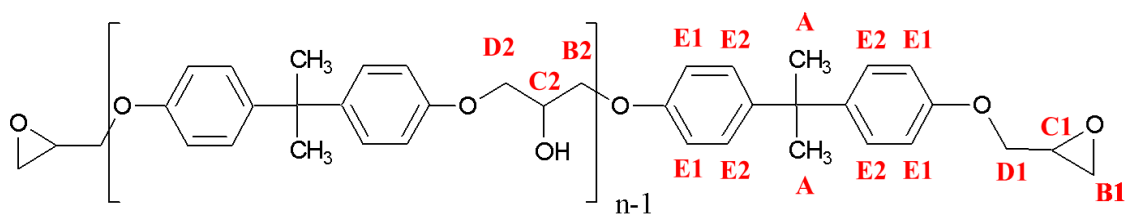


Figure 3 19 Struttura resina epossidica 828lvel

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ della resina presa in esame, disciolta in CDCl_3 , è riportato in fig 3.20. Lo spettro mostra a 7.13 e a 6.81 ppm le risonanze assegnate ai protoni aromatici, rispettivamente E1 ed E2, del bisfenolo A. Tutti i segnali dello spettro sono stati quindi normalizzati rispetto a questi protoni (4H+4H).

A 1,62 ppm, nella zona delle risonanze dei gruppi alifatici, si trova il picco corrispondente ai due metili del bisfenolo A (segnale A), che integra esattamente per 6H in un singoletto.

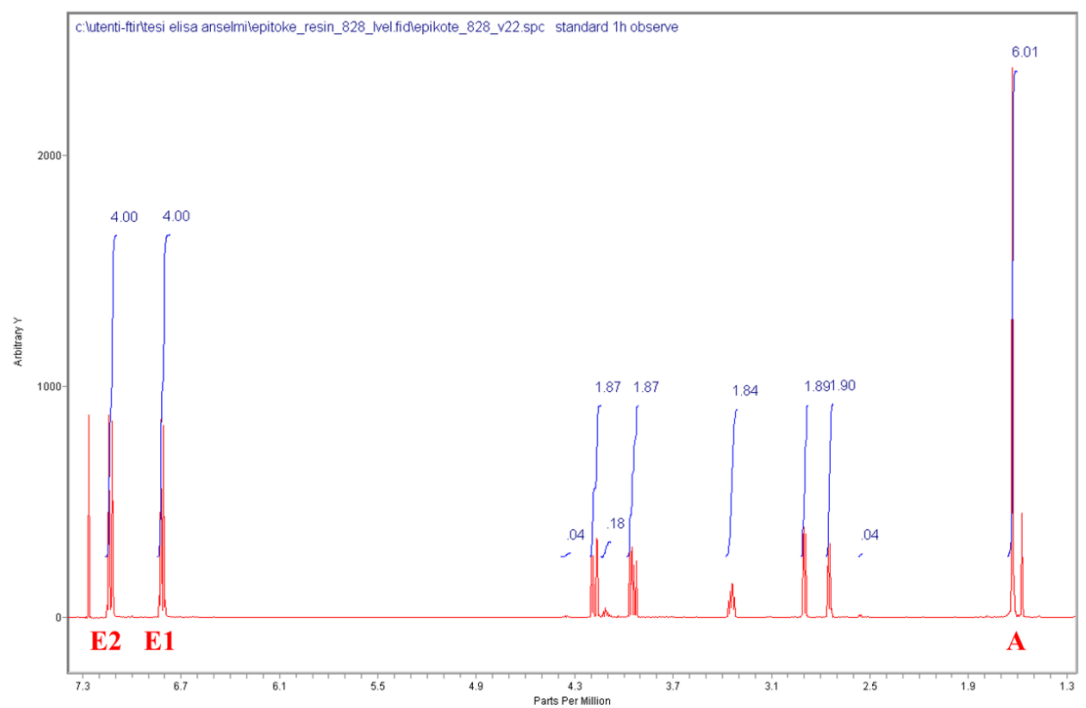


Figure 3 20 Spettro $^1\text{H-NMR}$ della resina epossidica Epikote 828lvel

A 2,75 ppm, come da ingrandimento in figura 3.20, si trova il segnale corrispondente all'idrogeno del gruppo ossidrilico (anello epossidico aperto), che integra per 0.04.

Tra 2.7 e 2.9 troviamo i segnali relativi ai protoni in alfa all'ossigeno del gruppo epossidico (B1).

A 3.95 è presente il multipletto relativo al protone C1 (anello epossidico chiuso). Più spostati, a 3,94 e 4,18 ppm, tipici di un gruppo estere alifatico, si trovano i protoni D1.

Mentre i segnali a 4,11 e 4,35 ppm si riferiscono rispettivamente ai 4 protoni D2/B2e al protone C2, i cui integrali valgono 0,18 e 0,04 (rapporto ~ 4:1).

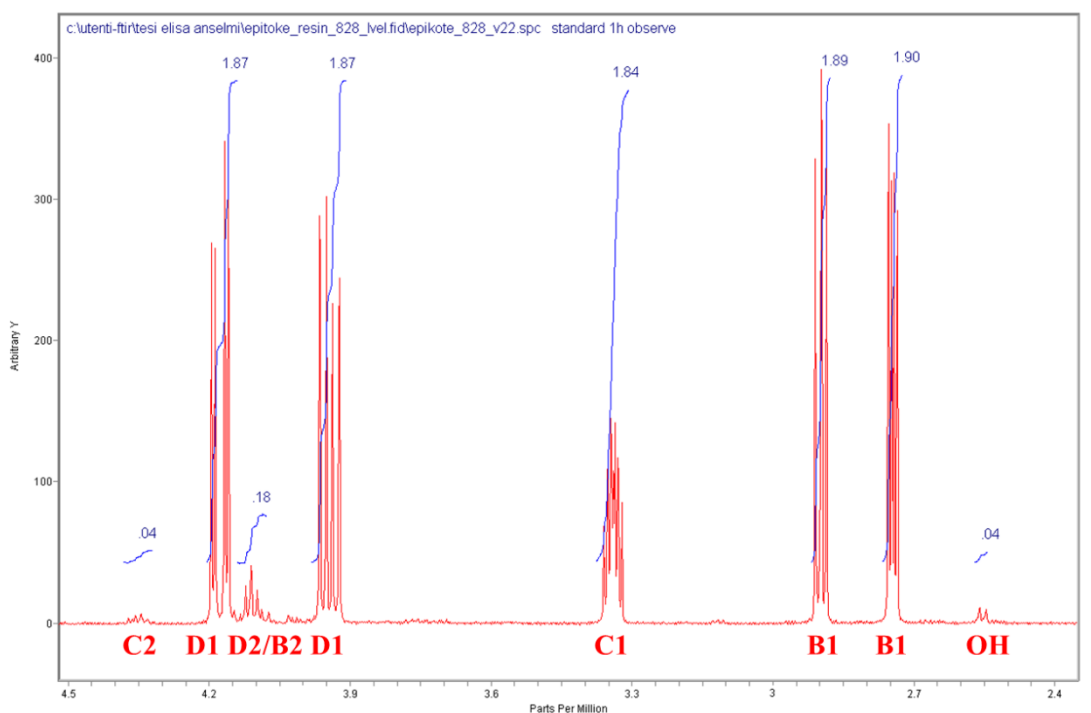


Figure 3 21 Ingrandimento spettro $^1\text{H-NMR}$ della resina epossidica Epikote 828lvel da 2.5 a 4.5 ppm

Dalla combinazione di tutte le tecniche di caratterizzazione è stato possibile in primo luogo confermare la struttura della resina epossidica, costituita quindi da bisfenolo A e epichelidrina. Dal rapporto tra gli integrali normalizzati (segnali C1 e C2), si può ricavare il grado di polimerizzazione $n-1$ uguale a 0,04.

Ne consegue che la resina si trova circa per il 90% costituita da monomero ($n=1$), peso molecolare 340 Da e il restante 10% da frazioni polimeriche con $n>1$.

Questo valore è confermato anche dal grafico ottenuto con la GPC-TD e dal termogramma ottenuto con TGA.

3.3.2 Resina epossidica epikote 834

La resina epossidica Epikote 834 è stata caratterizzata utilizzando tutte le tecniche precedentemente elencate.

Lo spettro FT-IR ATR della resina epikote 834 è stato registrato sia nel medio, da 700 a 3500 cm^{-1} (figura 3.22), che nel vicino infrarosso, da 3500 a 7000 cm^{-1} (figura 3.23).

La struttura della resina epossidica è confermata dalla presenza delle bande tipiche di assorbimento dei gruppi funzionali caratteristici. Partendo dal medio IR troviamo: a 772 cm^{-1} il rocking del $-\text{CH}_2$, a 831 cm^{-1} lo stretching del gruppo C-O-C epossidico e a 916 cm^{-1} lo stretching del C-O epossidico. A 1039 cm^{-1} cade lo stretching C-O-C dell'etere e a 1247 cm^{-1} lo stretching del gruppo benzilico con l'ossigeno. Lo stretching dei C-C aromatici cade nel medio IR a 1513 cm^{-1} , mentre lo stretching dei C=C dell'anello aromatico cade a 1610 cm^{-1} . A 2834 , 2875 e 2931 , cm^{-1} vi sono le bande dovute allo stretching di CH e CH_2 aromatici ed alifatici mentre a 2964 cm^{-1} si trova lo stretching dei $-\text{CH}_3$ del bisfenolo A. Lo stretching del legame C-H degli anelli aromatici cade a 3037 cm^{-1}

Lo stretching $-\text{CH}_2$ del gruppo terminale dell'eossido risuona a 1460 e 3056 cm^{-1} . La banda centrata a 3500 cm^{-1} è assegnata allo stretching del gruppo idrossilico (OH), rivelando quindi la presenza del dimero o comunque di specie con più alto peso molecolare.

Nel vicino IR, si osserva a 4066 cm^{-1} lo stretching dei $-\text{CH}$ aromatici, mentre la combinazione delle bande del secondo overtone dello stretching dell'anello epossidico con lo stretching del C-H è centrata a 4531 cm^{-1} . A 4624 cm^{-1} l'overtone dei $-\text{CH}$ dell'anello aromatico. A 5244 cm^{-1} troviamo la combinazione di bending e stretching asimmetrico dell'OH, mentre l'overtone dei $-\text{CH}$ e dei $-\text{CH}_2$ cade tra 5889 e 5990 cm^{-1} . A 6071 cm^{-1} cade il primo overtone dello stretching del CH_2 terminale.

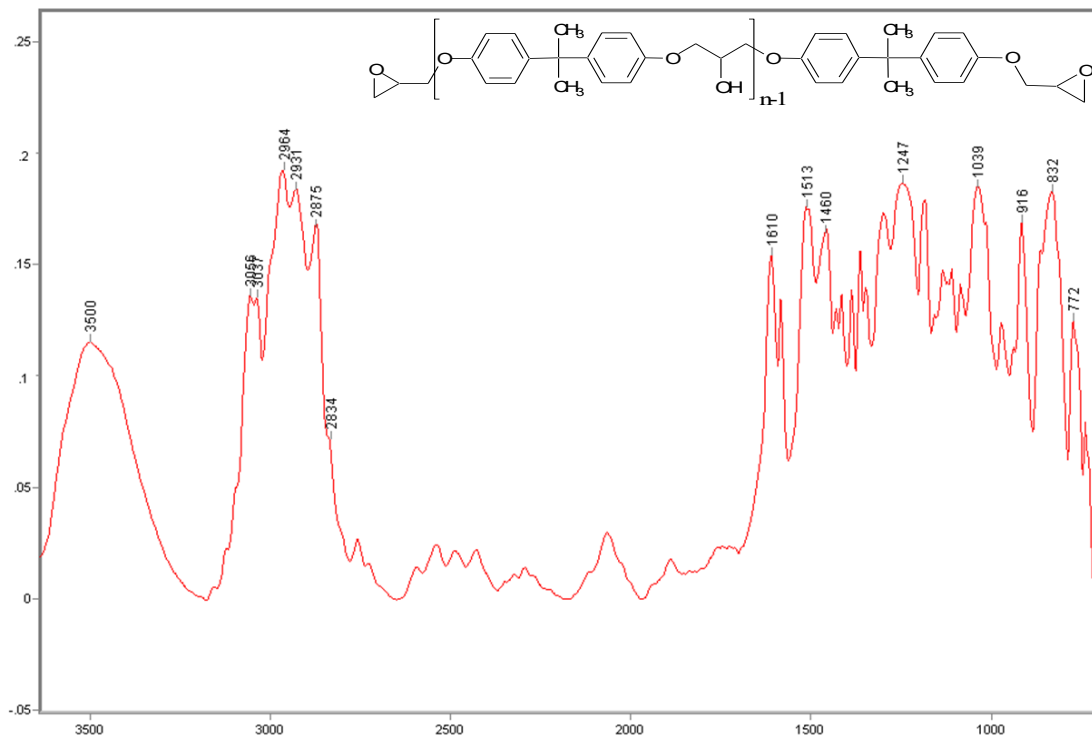


Figure 3 22 Spettro FT-MIR della resina epossidica Epikote 834

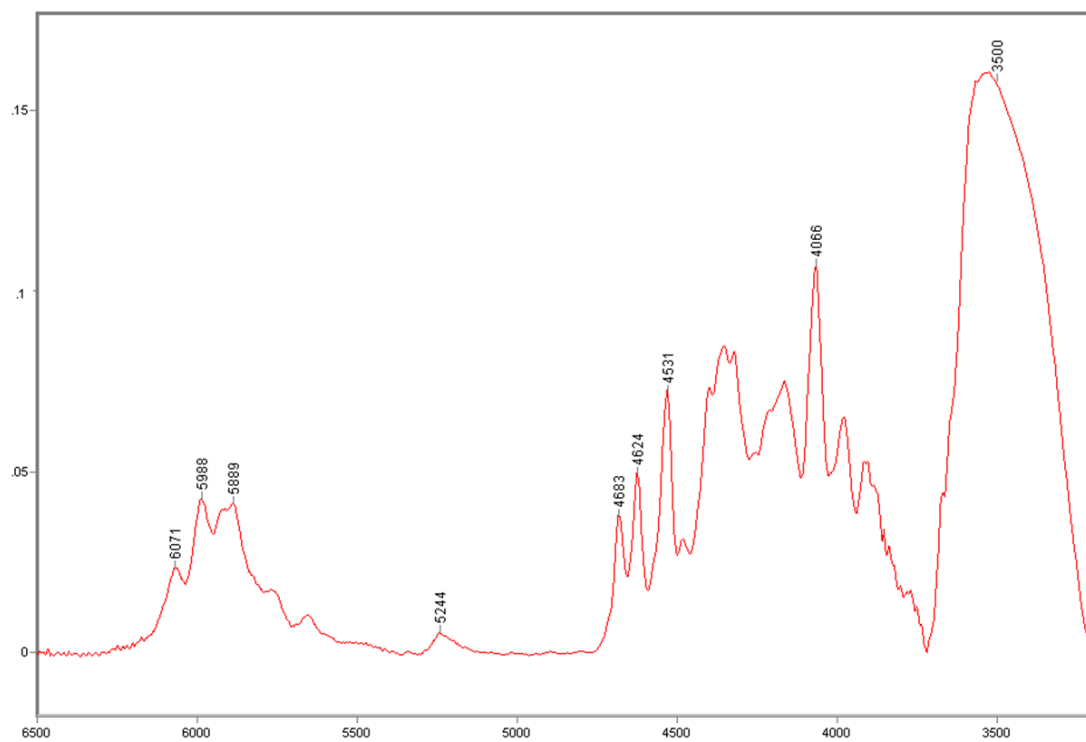


Figure 3 23 Spettro FT-NIR della resina epossidica Epikote 834

Il termogramma TGA della resina è riportato in Figure 3.24. Il campione presenta due perdite in peso pari rispettivamente all' 55.3% (con picco a 226.3°C) e al 37.4% (da 301.0° a 576.1°C). Con il passaggio del gas da azoto ad aria, si osserva una perdita in peso dell'7.2% attribuita a carbone amorfo. Il residuo a fine prova è minore dello 0,1%.

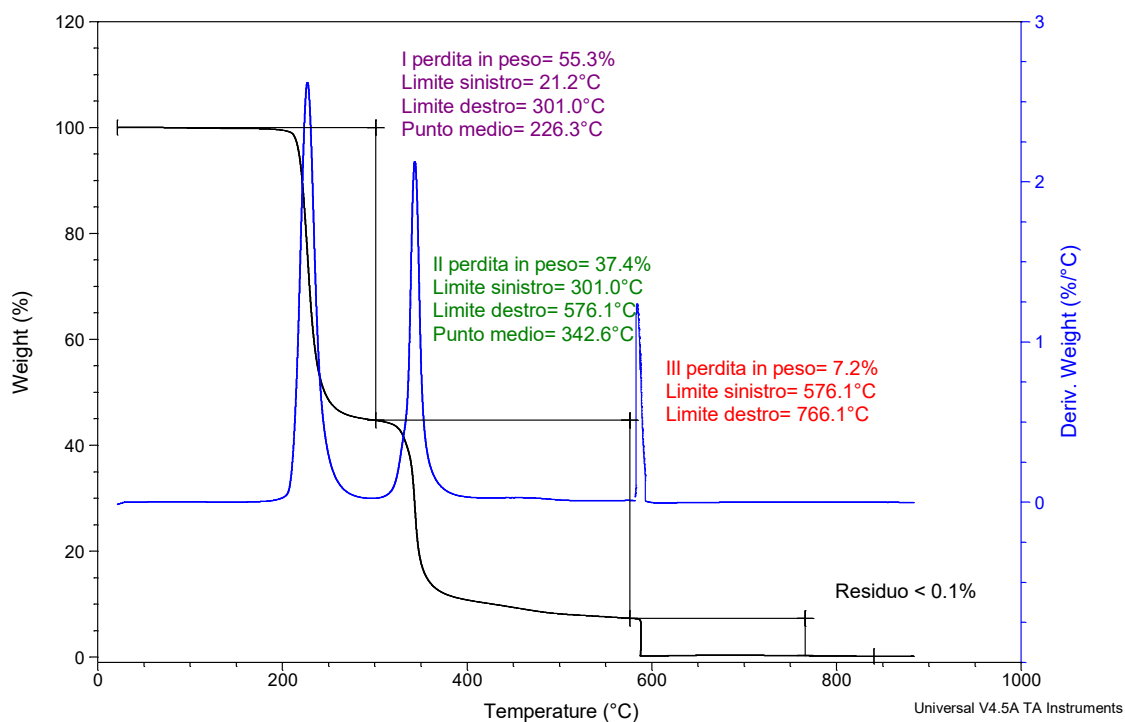


Figure 3 24 Termogramma TGA della resina epossidica 834

La caratterizzazione calorimetrica mediante analisi DSC mette in evidenza le transizioni termiche dei materiali studiati. Nella figura è mostrato il termogramma DSC. L'analisi calorimetrica, come riportato in figura 3.25, indica come gli oligomeri presenti nella resina 834 siano completamente amorfi e con una temperatura di transizione vetrosa al di sotto dei 0°C, a -4,9°C.

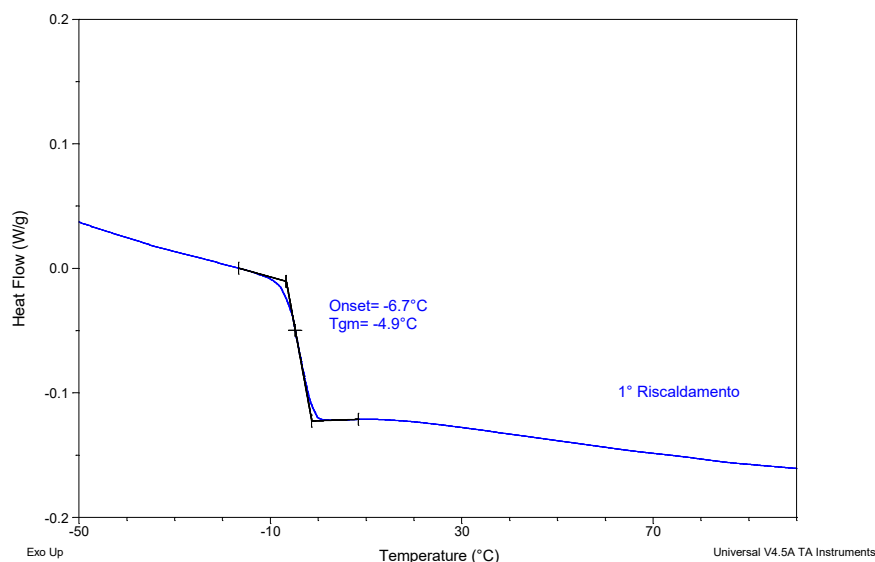


Figure 3 25 Termogramma DSC della resina epossidica 834

Il grafico, figura 3.26, ottenuto mediante strumentazione GPC-TD mostra le frazioni a diverso peso molecolare nella resina commerciale: il campione è costituito per il 53% da una frazione a basso peso molecolare mentre il restante 48% è composto da frazioni a più elevato peso molecolare.

Questi valori sono confermati dalle perdite in peso osservate in analisi TGA.

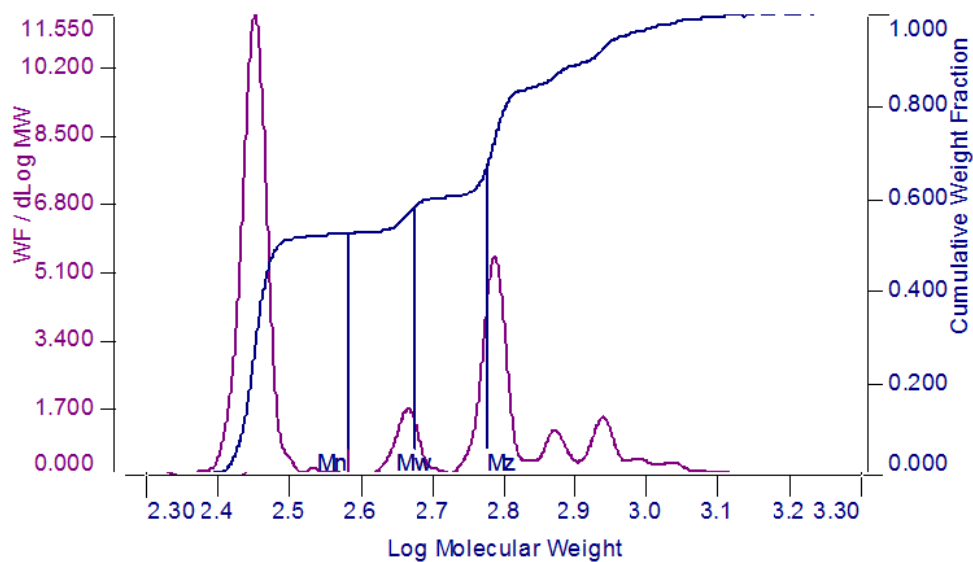


Figure 3 26 Distribuzione dei pesi molecolari della resina Epikote 834

In Figure 3.27 è riportata la formula di struttura della resina epossidica con due unità ripetitive, in cui uno degli anelli epossidici è aperto ed è legato al bisfenolo A dell'unità successiva.

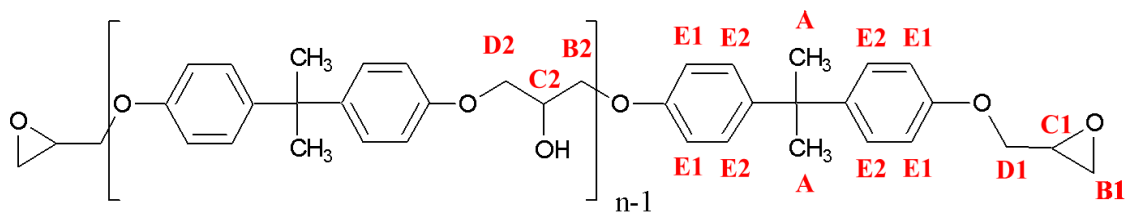


Figure 3 27 Struttura resina epossidica 834

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ della resina presa in esame, disciolta in CDCl_3 , è riportato in figura 3.28. Lo spettro mostra a 7.13 e a 6.81 ppm le risonanze assegnate ai protoni aromatici, rispettivamente E1 ed E2, del bisfenolo A. Tutti i segnali dello spettro sono stati quindi normalizzati rispetto a questi protoni (4H+4H).

A 1,62 ppm, nella zona delle risonanze dei gruppi alifatici, si trova il picco corrispondente ai due metili del bisfenolo A (segnale A), che integra esattamente per 6H in un singoletto.

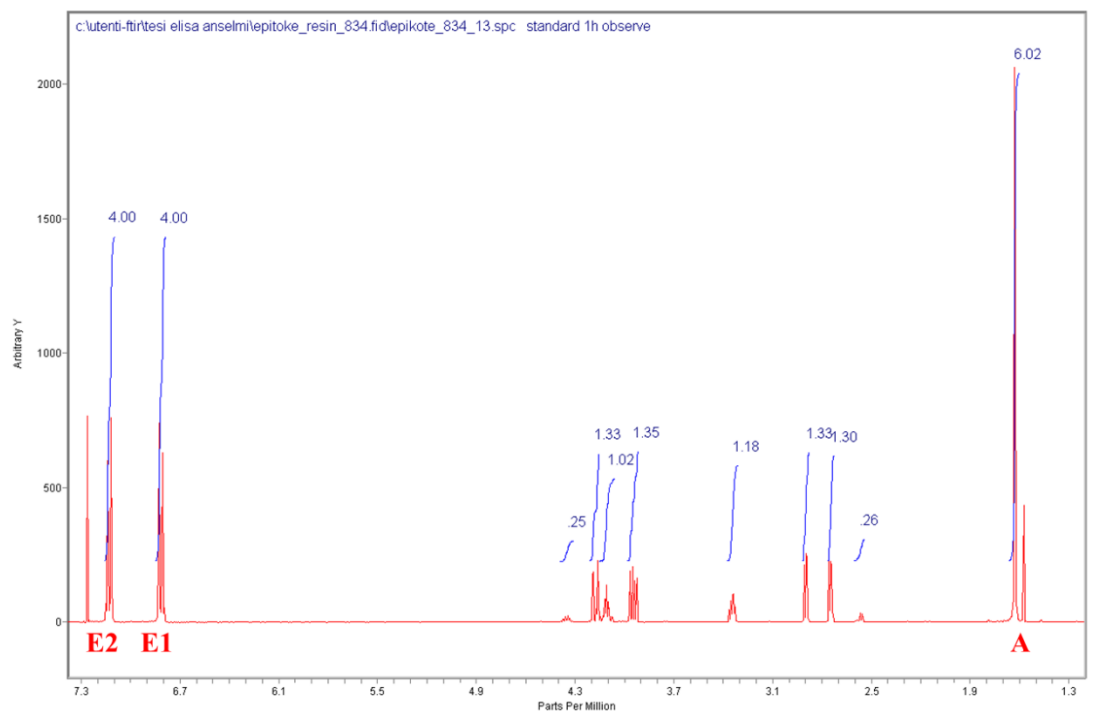


Figure 3 28 Spettro $^1\text{H-NMR}$ della resina epossidica Epikote 834

A 2,75 ppm, come da ingrandimento in figura 3.29, si trova il segnale corrispondente all'idrogeno del gruppo ossidrilico (anello epossidico aperto), che integra per 0.25.

Tra 2.7 e 2.9 troviamo i segnali relativi ai protoni in alfa all'ossigeno del gruppo epossidico (B1).

A 3.95 è presente il multipletto relativo al protone C1 (anello epossidico chiuso). Più spostati, a 3,94 e 4,18 ppm, tipici di un gruppo estere alifatico, si trovano i protoni D1. Mentre i segnali a 4,11 e 4,35 ppm si riferiscono rispettivamente ai 4 protoni D2/B2 e al protone C2, i cui integrali valgono 1,02 e 0,25 (rapporto ~ 4:1).

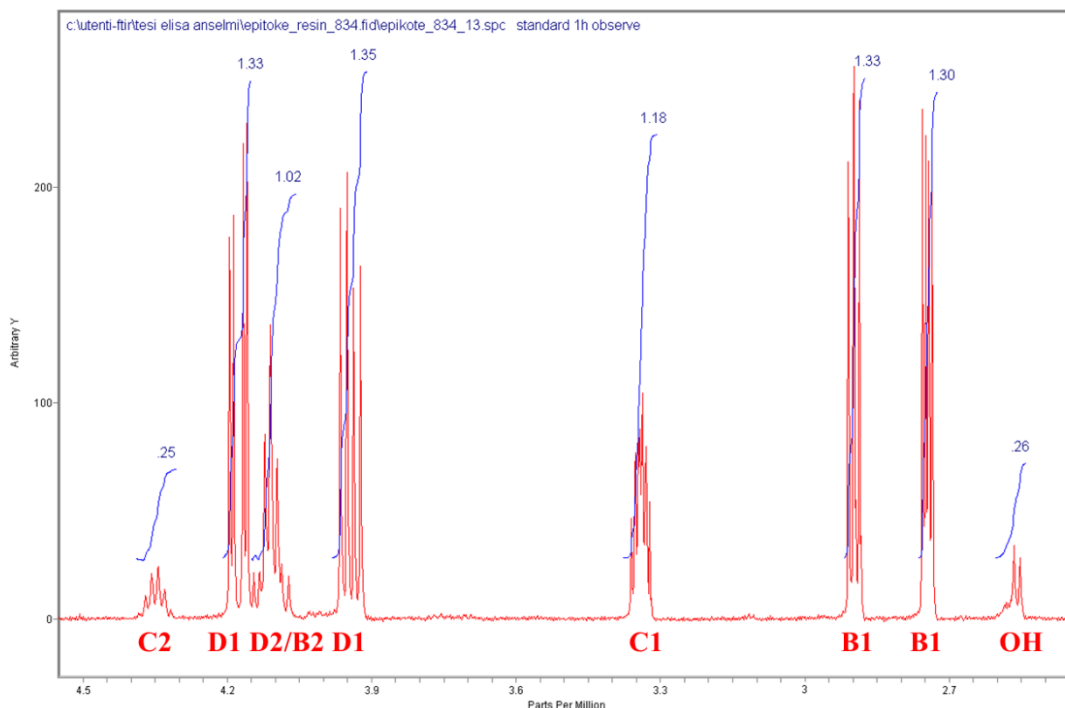


Figure 3 29 Ingrandimento spettro 1H-NMR della resina epossidica Epikote 834 da 2.5 a 4.5 ppm

Dalla combinazione di tutte le tecniche di caratterizzazione è stato possibile in primo luogo confermare la struttura della resina epossidica, costituita quindi da bisfenolo A e epichelidrina. Dal rapporto tra gli integrali normalizzati (segnali C1 e C2), si può ricavare il grado di polimerizzazione $n-1$, uguale a 0,5

Ne consegue che la resina si trova circa per il 50% costituita da monomero ($n=1$), peso molecolare 340 Da, e il restante 50% da frazioni polimeriche con $n>1$.

Questo valore è confermato anche dal grafico ottenuto con la GPC-TD e dal termogramma ottenuto con TGA.

3.3.3 Resina epossidica epikote 862

Anche la resina epossidica Epikote 862 è stata caratterizzata utilizzando tutte le tecniche precedentemente elencate.

Lo spettro FT-IR ATR è stato registrato sia del medio, da 700 a 3500 cm^{-1} (figura 3.30), che del vicino, da 3500 a 7000 cm^{-1} (figura 3.31) infrarosso, della resina epikote 862.

La struttura della resina epossidica è confermata dalla presenza delle bande tipiche di assorbimento dei suoi gruppi funzionali. Partendo dal medio IR troviamo: a 916 cm^{-1} lo stretching del C-O epossidico. A 1039 cm^{-1} cade lo stretching C-O-C dell'etere e a 1247 cm^{-1} lo stretching del gruppo benzilico con l'ossigeno. Lo stretching dei C-C aromatici cade nel medio IR a 1513 cm^{-1} , mentre lo stretching dei C=C dell'anello aromatico cade a 1610 cm^{-1} . A $2834, 2875$ e 2931 cm^{-1} vi sono le bande dovute allo stretching di CH e CH_2 aromatici ed alifatici mentre a 3003 cm^{-1} si trova lo stretching del $-\text{CH}_2$ del bisfenolo F. Lo stretching del legame C-H degli anelli aromatici cade a 3037 cm^{-1} . Lo stretching $-\text{CH}_2$ del gruppo terminale dell'eossido risuona a 1456 e 3056 cm^{-1} . La banda centrata a 3500 cm^{-1} è assegnata allo stretching del gruppo idrossilico (OH), rivelando quindi la presenza del dimero o comunque di specie con più alto peso molecolare.

Nel vicino IR, si osserva a 4066 cm^{-1} lo stretching dei $-\text{CH}$ aromatici, mentre la combinazione delle bande del secondo overtone dello stretching dell'anello epossidico con lo stretching del C-H è centrata a 4531 cm^{-1} . A 4624 cm^{-1} l'overtone dei $-\text{CH}$ dell'anello aromatico. A 5244 cm^{-1} troviamo la combinazione di bending e stretching asimmetrico dell'OH, mentre l'overtone dei $-\text{CH}$ e dei $-\text{CH}_2$ cade tra 5889 e 5990 cm^{-1} . A 6071 cm^{-1} cade il primo overtone dello stretching del CH_2 terminale.

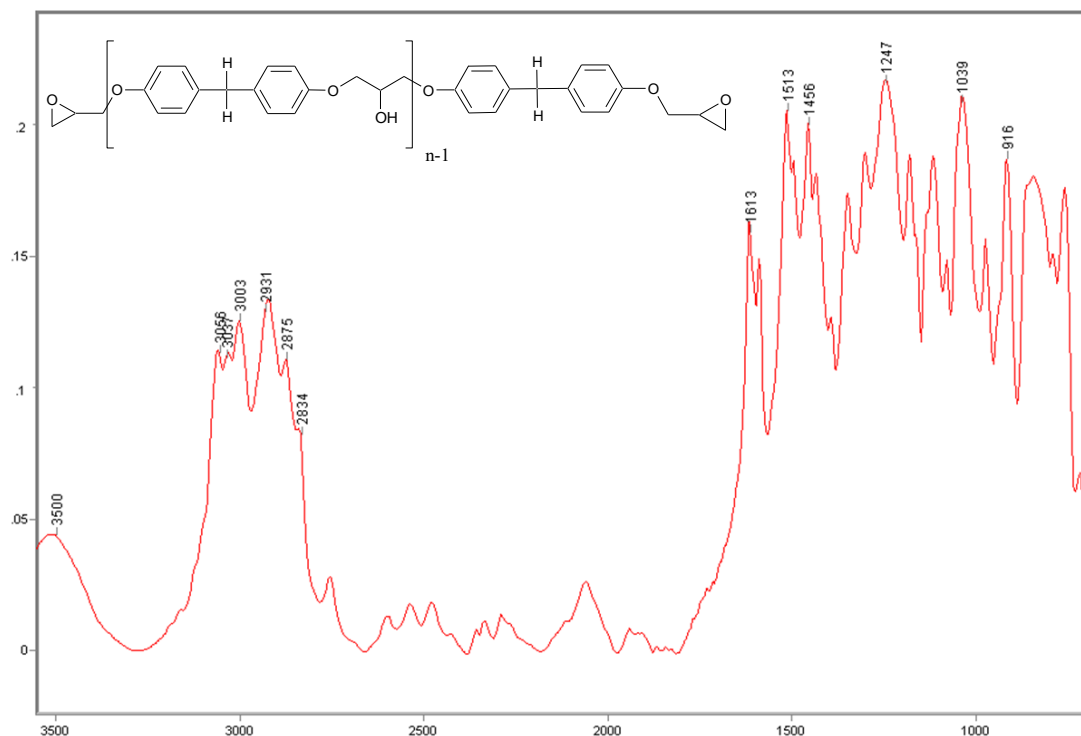


Figure 3 30 Spettro FT-IR-MIR della resina epossidica Epikote 862

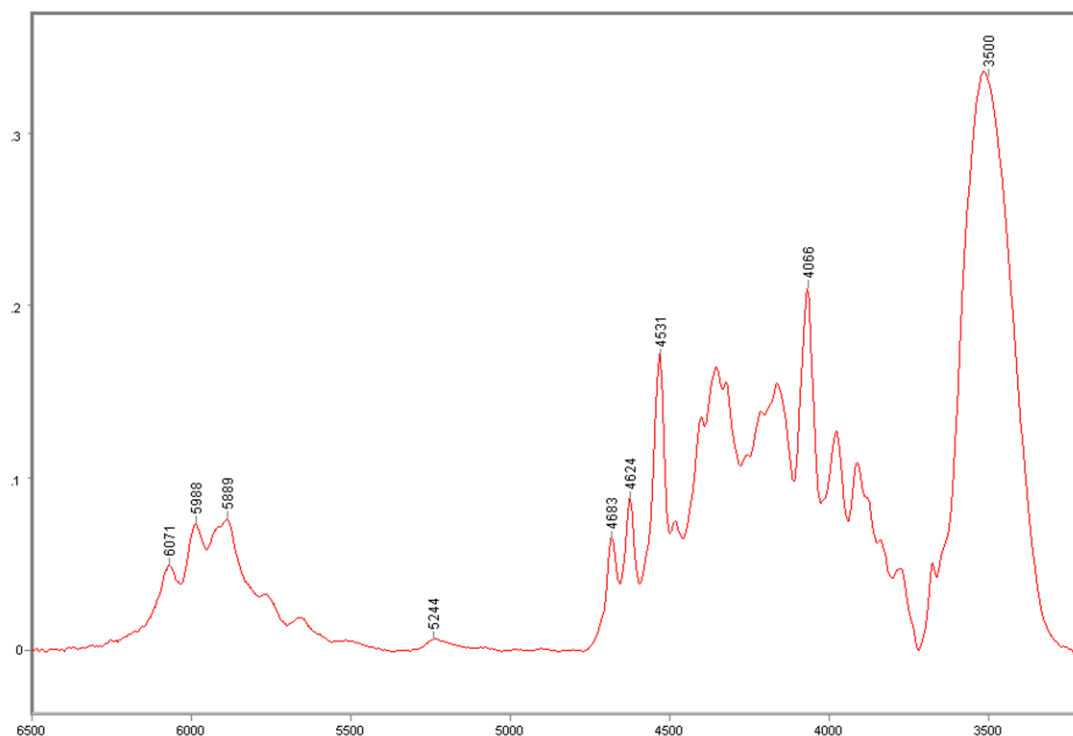


Figure 3.31 Spettro FT-IR-NIR della resina epossidica Epikote 862

Il termogramma della resina è riportato in Figure 3.32. Il campione presenta tre perdite in peso pari rispettivamente all' 77.0% (da 22.1° a 270.8°C), al 6.1% (da 270.8° a 327.5°C) e al 11.4% (da 327.5° a 579.9°C). Con il passaggio del gas da azoto ad aria, si osserva una perdita in peso del 5.3% attribuita a carbone amorfo. Il residuo a fine prova è minore dello 0,1%.

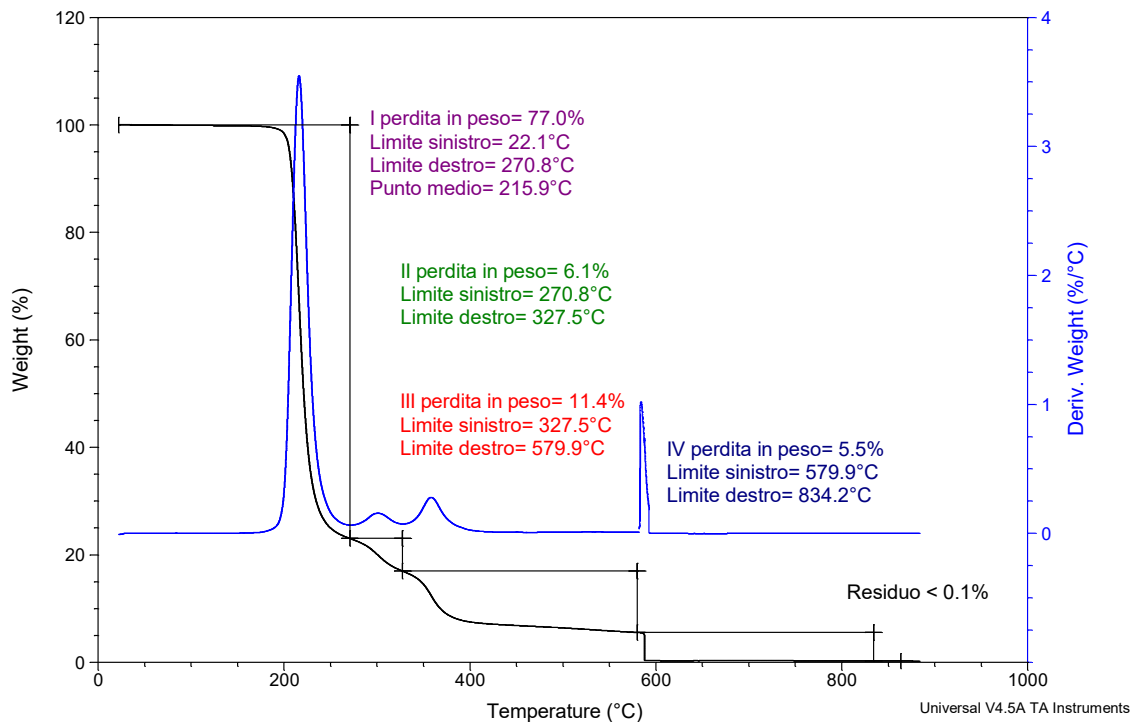


Figure 3 32 Termogramma TGA della resina epossidica Epikote 862

La caratterizzazione calorimetrica mediante analisi DSC mette in evidenza le transizioni termiche dei materiali studiati. Nella figura è mostrato il termogramma DSC. L'analisi calorimetrica, come riportato in figura 3.33, indica come gli oligomeri presenti nella resina 862 siano completamente amorfi e con una temperatura di transizione vetrosa al di sotto dei 0°C, a -21,1°C.

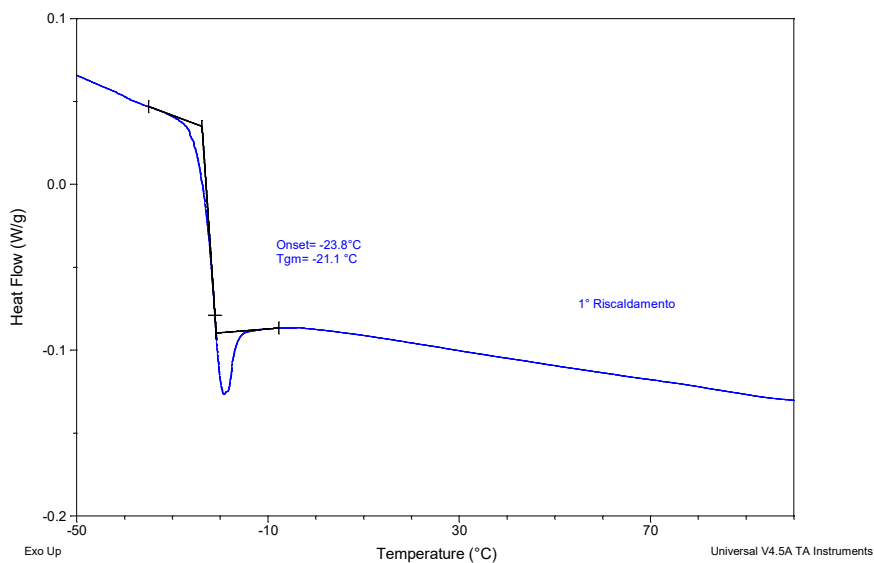


Figure 3 33 Termogramma DSC della resina epossidica 862

Il grafico, figura 3.34, ottenuto mediante strumentazione GPC-TD mostra le frazioni a diverso peso molecolare nella resina commerciale: il campione è costituito per il 80% da una frazione a basso peso molecolare mentre il restante 20% è composto da frazioni a più elevato peso molecolare.

Questi valori sono confermati dalle perdite in peso osservate in analisi TGA.

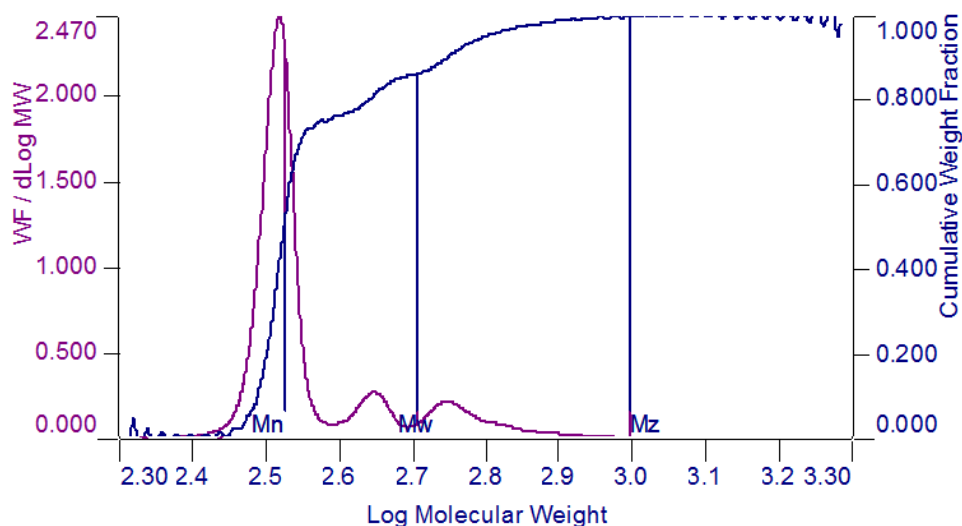


Figure 3.34 Distribuzione dei pesi molecolari della resina Epikote 862

In Figure 3.35 è riportata la formula di struttura della resina epossidica con due unità ripetitive, in cui uno degli anelli epossidici è aperto ed è legato al bisfenolo F dell'unità successiva.

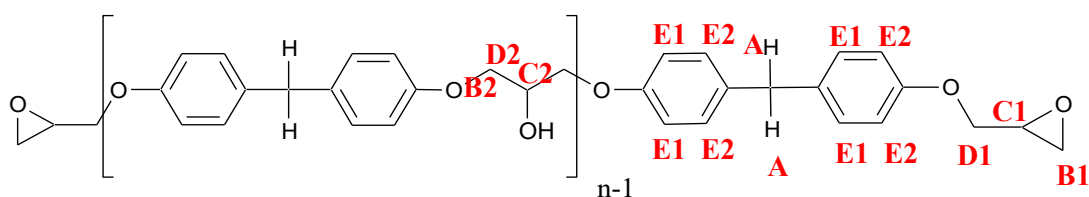


Figure 3.35 Struttura resina epossidica 862

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ della resina presa in esame, disciolta in CDCl_3 , è riportato in figura 3.36. Lo spettro mostra a 7.13 e a 6.81 ppm le risonanze assegnate ai protoni aromatici, rispettivamente E1 ed E2, del bisfenolo F. Tutti i segnali dello spettro sono stati quindi normalizzati rispetto a questi protoni (4H+4H).

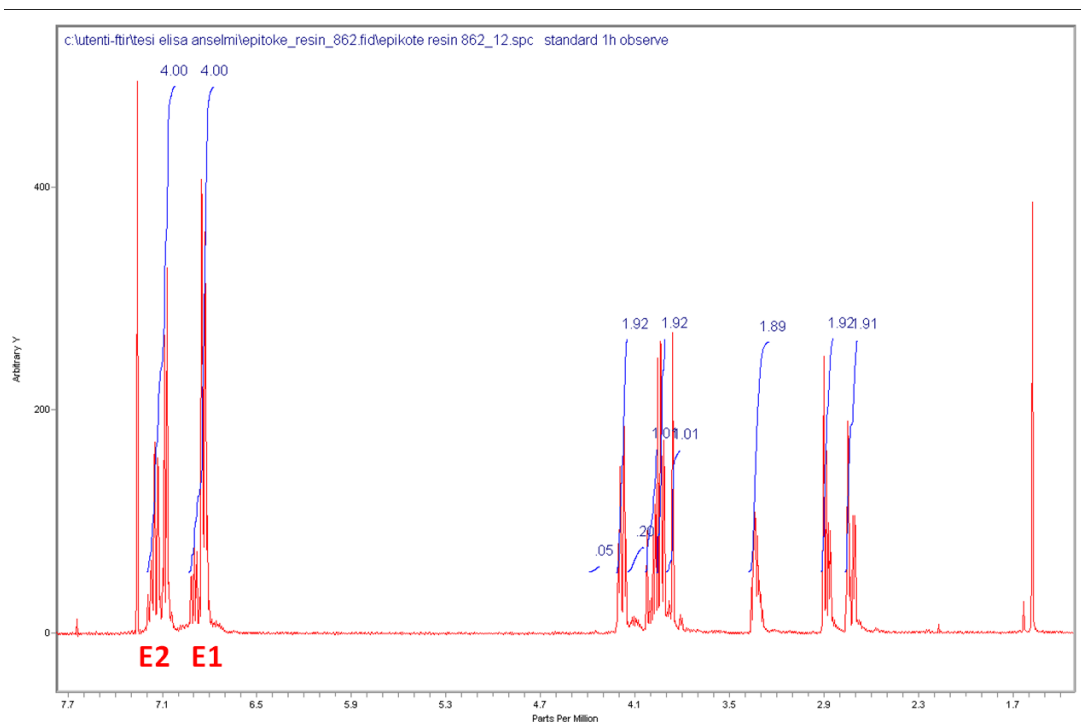


Figure 3 36 Spettro 1H-NMR della resina epossidica Epikote 862

Tra 2.7 e 2.9 troviamo i segnali relativi ai protoni in alfa all'ossigeno del gruppo epossidico (B1).

A 3,3 è presente il multipletto relativo al protone C1 (anello epossidico chiuso). Più spostati, a 3,94 e 4,18 ppm, tipici di un gruppo estere alifatico, si trovano i protoni D1. Mentre i segnali a 4,11 e 4,35 ppm si riferiscono rispettivamente ai 4 protoni D2/B2 e al protone C2, i cui integrali valgono 0,2 e 0,05 (rapporto ~ 4:1).

A 3,95 e 4 ppm, si trova il picco corrispondente ai due protoni del bisfenolo F (segnale A), che integra esattamente per 2H in un singoletto.

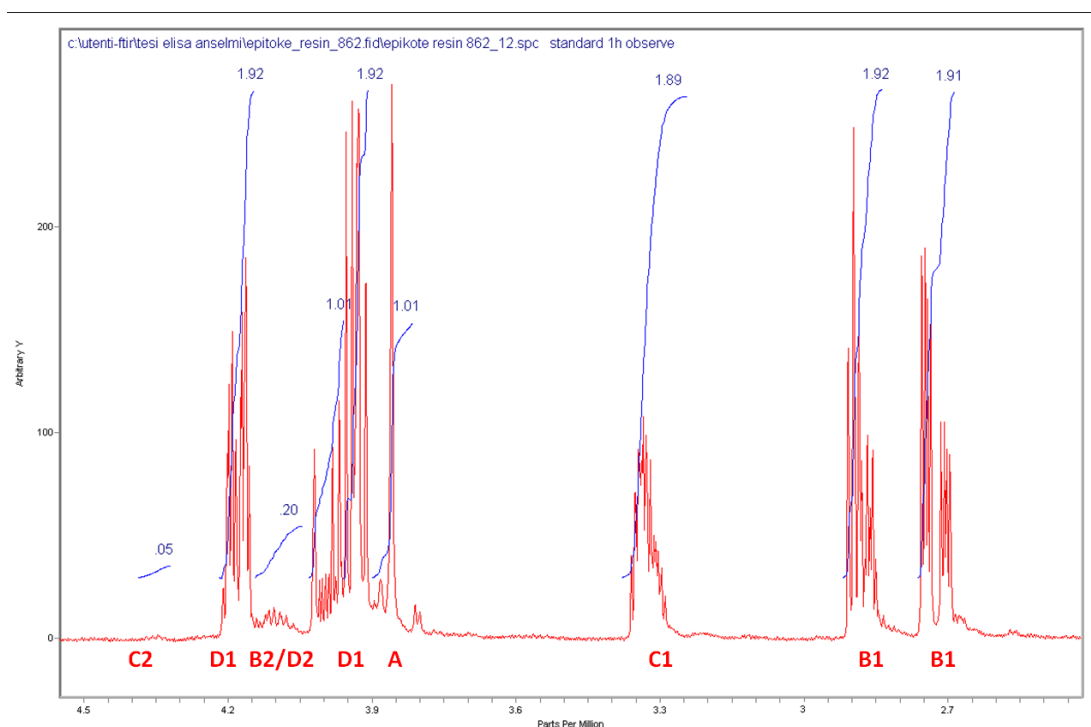


Figure 3 37 Ingrandimento spettro 1H-NMR della resina epossidica Epikote 862 da 2.5 a 4.5 ppm

Dalla combinazione di tutte le tecniche di caratterizzazione è stato possibile in primo luogo confermare la struttura della resina epossidica, costituita quindi da bisfenolo F e epiclorigrina. Dal rapporto tra gli integrali normalizzati (segnali C1 e C2), si può ricavare il grado di polimerizzazione $n-1$, uguale a 0,05.

Il valore di n risulta quindi essere 1,02. Ne consegue che la resina si trova circa per il 90% costituita da monomero ($n=1$), peso molecolare 312 Da, e il restante 10% da frazioni polimeriche con $n>1$.

3.3.4 Diluente reattivo Heloxy Modifier TP

In Figure 3.38 è riportata la formula di struttura del diluente reattivo Heloxy modifier TP. Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del diluente reattivo, disciolto in CDCl_3 , è riportato in figura 3.39. Lo spettro mostra a 0,85 ppm la risonanza assegnata a tre protoni alifatici (segnale F). Tutti i segnali sono stati normalizzati rispetto a questi tre protoni.

A ppm più alti, 1,4 si trova il multipletto corrispondente ai due idrogeni (segnale E).

Tra 2,5 e 2,8 ppm si trovano i due protoni (segnale D) dell'anello epossidico che integra per sei (due protoni equivalenti in ogni catena). Il picco relativo al protone C si trova a 3,15 ppm. Da 3,3 a 3,8 ppm cadono tutti i protoni relativi ai segnali A e B.

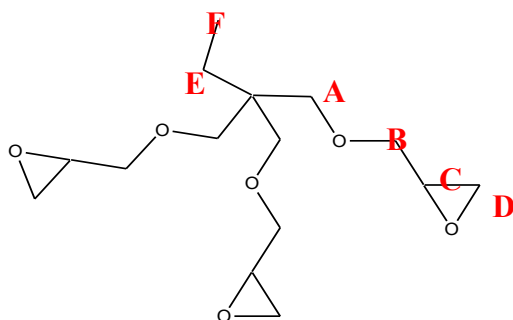


Figure 3 38 Struttura diluente reattivo Heloxy Modifier TP

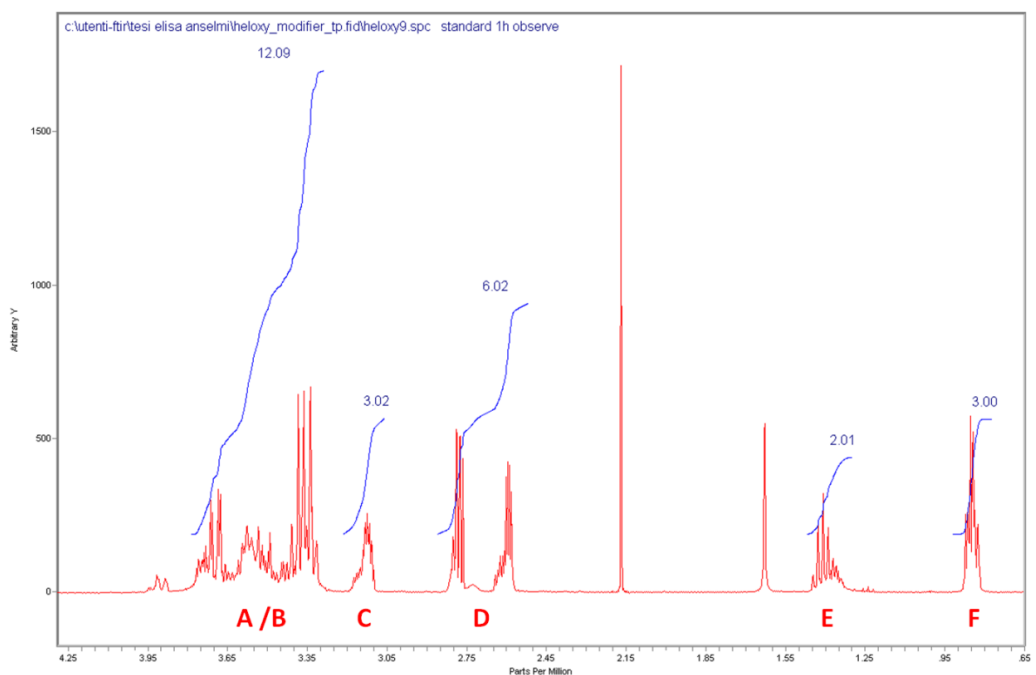


Figure 3 39 Spettro 1H-NMR del diluente reattivo Heloxy Modifier TP

3.3.5 Calcolo del EEW delle resine epossidiche

Proprietà fondamentale per le resine epossidiche è il peso equivalente epossidico (EEW), che rappresenta il numero di grammi/mole di resina necessario per avere un gruppo ossiriano reattivo.

L'EEW si ottiene dividendo la massa molecolare delle molecole epossidiche per il numero di gruppi epossidici in esse contenute ed è un parametro che quantifica l'attitudine delle molecole epossidiche ad instaurare legami con altre molecole. Viene quindi utilizzato per calcolare successivamente la quantità di indurente necessario per ottenere una reticolazione stechiometrica della resina epossidica. L'equivalente epossidico determina anche lo stato fisico e la reattività della resina.

Per titolare le diverse resine è stata quindi utilizzata l'anidride ftalica (Figure 3.40) e un'ammina terziaria aromatica come catalizzatore, N,N DMBA,(Figure 3.41) al 2% rispetto alle moli di anidride.

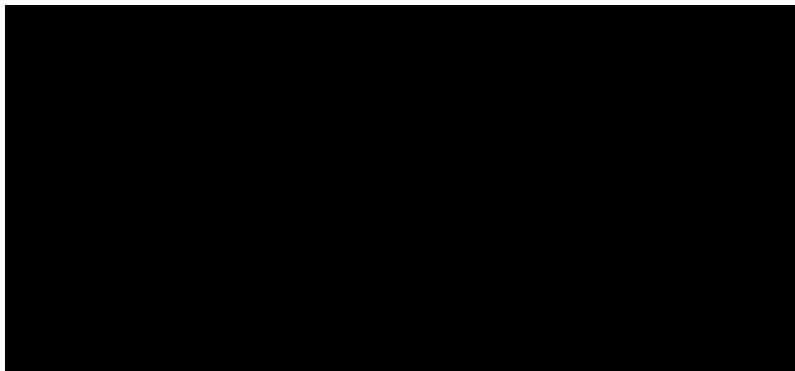


Figure 3 40 Anidridi utilizzate

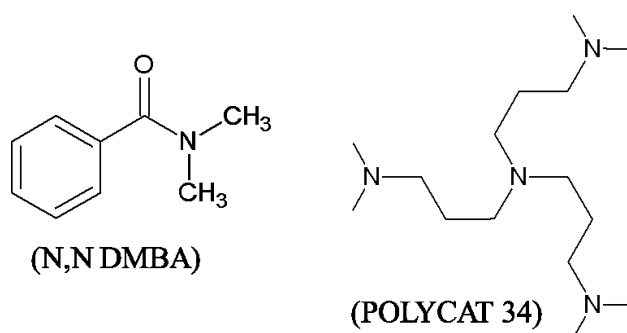


Figure 3 41 Catalizzatori utilizzati

Partendo quindi dalla resina epossidica Epikote 8281vel sono state fatte diverse prove con diversi rapporti tra anidride ftalica e resina. Per valutare quale fosse il miglior rapporto tra resina e anidride, e quindi il EEW della resina, sono stati effettuati diversi termogrammi DSC. Da questi è stato calcolato il valore di entalpia di reticolazione. La maggiore entalpia di reticolazione ottenuta è di 270.87 J/g che corrisponde a 172 EEW. In figure 3.42 è mostrato il termogramma DSC della prova finale.

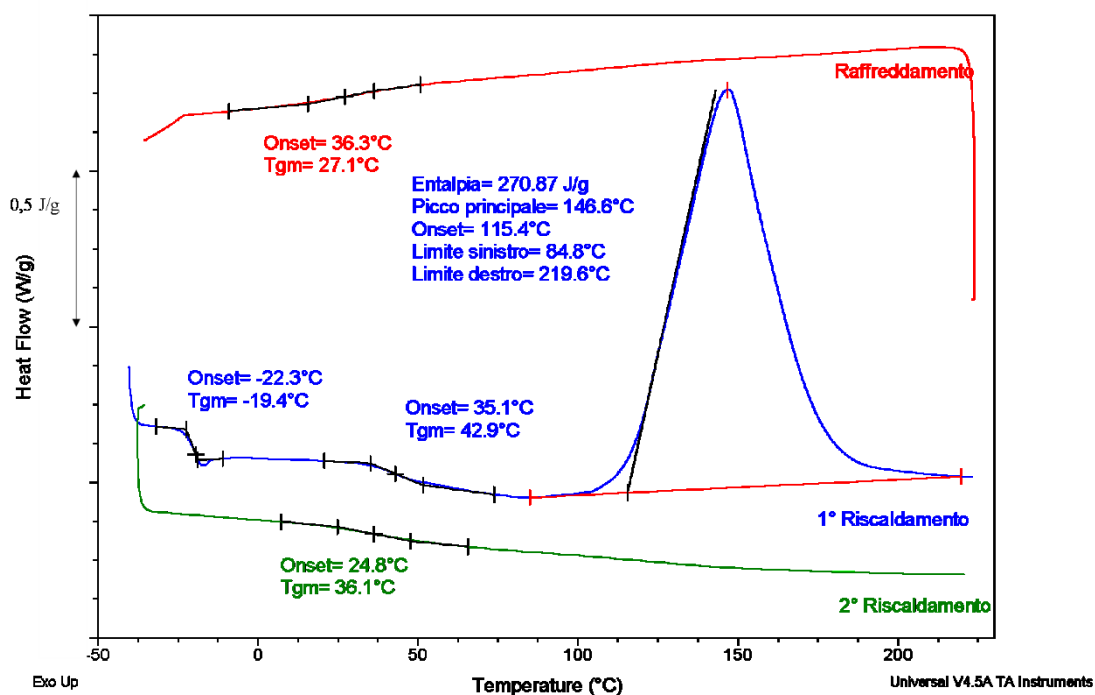


Figure 3 42 Termogramma DSC della reazione di reticolazione tra la resina 828Ivel e l'anidride ftalica per il calcolo degli EEW

Durante il II riscaldamento non sono stati osservati picchi di reticolazione per cui la reazione di crosslinking può considerarsi completata già a fine I riscaldamento. La Tg è aumentata rispetto al I riscaldamento tuttavia rimane bassa, a T ambiente.

A questo punto, dopo aver quindi ottimizzato in numero di EEW, sono state provate diverse anidridi, MHEHPA e HHPA (figure 3.40) sia per la tossicità dell'anidride ftalica, difficilmente manipolabile e con un'elevata tendenza a sublimare, sia per aumentare la temperatura di transizione vetrosa esistente nel polimero reticolato formatosi. Inoltre è stato anche ottimizzato il catalizzatore ed è stato cambiato con un'ammina terziaria alifatica, Polycat 34 (figure 3.41). Nello stesso modo sono stati calcolati anche EEW delle resine Epikote 834 e 862. In tabella 3.20 si possono vedere tutte le variazioni fatte sul sistema di partenza, variazione della resina, dell'anidride e del catalizzatore. Con la DSC sono state quindi determinate le condizioni della reazione di reticolazione delle varie resine, quali le concentrazioni in peso delle anidridi, l'intervallo di temperatura della reazione di reticolazione, l'entalpia di reazione e la temperatura di transizione vetrosa del polimero reticolato dopo trattamento termico.

Tabella 3 20 Reticolazione resine con diverse anidridi e catalizzatori

N.	RESINA	ANIDRIDE	CAT., %	EEW	ΔH , J/g	PICCO, °C	ONSET, °C	TG II RISC, °C
1	828 LVEL	FTALICA	NN DMBA, 2%	172	270.87	146.6	115.4	36.1
2	828 LVEL	MHEHPA	NN DMBA, 2%	172	274.43	150.8	114.9	65.3
3	828 LVEL	MHEHPA	POLYCAT34, 2%	172	304.88	144.5	123.8	88.3
4	828 LVEL	HHPA	POLYCAT34, 2%	172	238.34	167.9	124.9	81.0
5	862	MHEHPA	NN DMBA, 2%	157	284.93	150.5	115.1	51.2
6	862	MHEHPA	POLYCAT34, 2%	157	449.40	135.8	112.6	97.1
7	834	MHEHPA	NN DMBA, 2%	230	216.26	145.3	105.5	74.2

3.4 Sintesi del poliestere come agente di reticolazione

La reazione di policondensazione per la sintesi del poliestere (HPG) è stata condotta tra un anidride e un dialcol in condizioni di polimerizzazione in massa. La reazione è mostrata in figura 3.43. È stata utilizzata l'anidride esaidroftalica (HHPA), mentre come alcol è stata scelta una miscela tra 1,2-propilenglicole e glicerina. L'obiettivo di questa sintesi era quello di ottenere un poliestere terminato acido in modo da poter essere utilizzato come agente di reticolazione per le resine epossidiche precedentemente caratterizzate. Inoltre sfruttando la presenza di un ulteriore polimero oltre alla resina per , aumentare la transizione vetrosa dopo reticolazione (secondo riscaldamento).

La reazione è avvenuta in presenza di un catalizzatore a base di Stagno (BuSnOOH), al 2,5% rispetto alle moli di anidride, per 210°C per 14 ore.

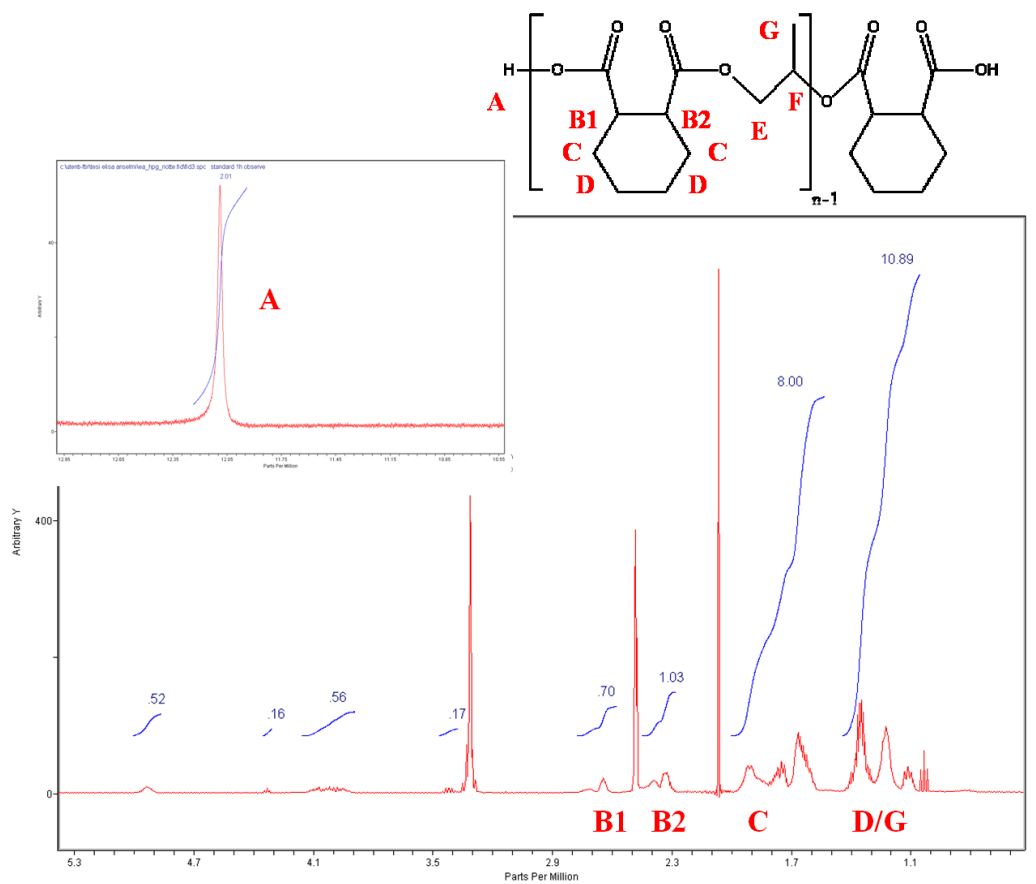


Figure 3.45 Spettro ¹H-NMR del poliester HPG

I segnali compresi tra 1 e 1,5 ppm si riferiscono ai protoni D (8H) e ai protoni del metile in del propilenglicole, protoni G (3H), mentre tra 1,6 e 2 ppm troviamo i segnali relativi ai protoni C dell'anidride. Tramite questi protoni sono stati normalizzati tutti i segnali presenti nello spettro.

A campi più bassi, a 2,3 e 2,55 ppm, si trovano i segnali dei 2 protoni B1 e B2, che si differenziano per l'intorno chimico diverso. A 3,4 ppm il segnale è stato assegnato ai protoni (CH₂) della glicerina. A 12 ppm troviamo il segnale relativo ai terminali di catena relativi all'acido carbossilico formatosi per l'apertura dell'anidride (-COOH).

Facendo il rapporto tra i protoni C, relativi all'anello dell'anidride, e i protoni dell'acido carbossilico si può affermare che tutta l'anidride ha polimerizzato con i glicoli.

I segnali di piccola intensità presenti a 3.9, 4.3 e 4.9 si riferiscono rispettivamente ai protoni legati: al carbonio terziario del glicole (F) e all'ossigeno secondario del propilenglicole e della glicerina.

Oltre alla caratterizzazione mediante spettroscopia nucleare magnetica è stata eseguita un'analisi SEC sul polimero sintetizzato. Come da figura 3.46, si può vedere l'elevata

polidispersità delle catene. Il prodotto finale è quindi un sistema costituito da un insieme di catene polimeriche con una ampia distribuzione di lunghezze. .

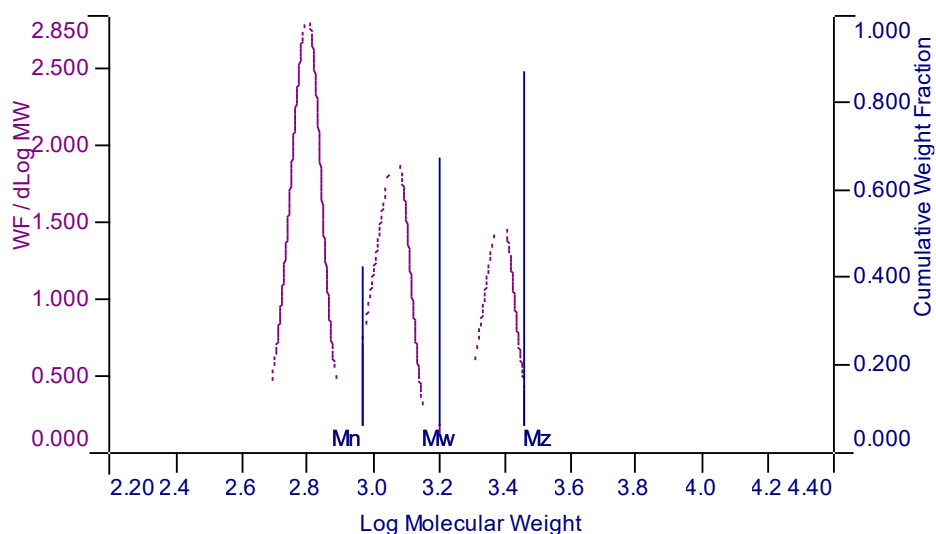


Figure 3.46 Distribuzione dei pesi molecolari della poliestere HPG

Il polimero è stato caratterizzato anche tramite analisi calorimetrica, sia mediante DSC sia mediante TGA.

Attraverso l'analisi DSC, è stato possibile confermare la presenza del polimero amorfo per la transizione vetrosa presente (Figure 3.47).

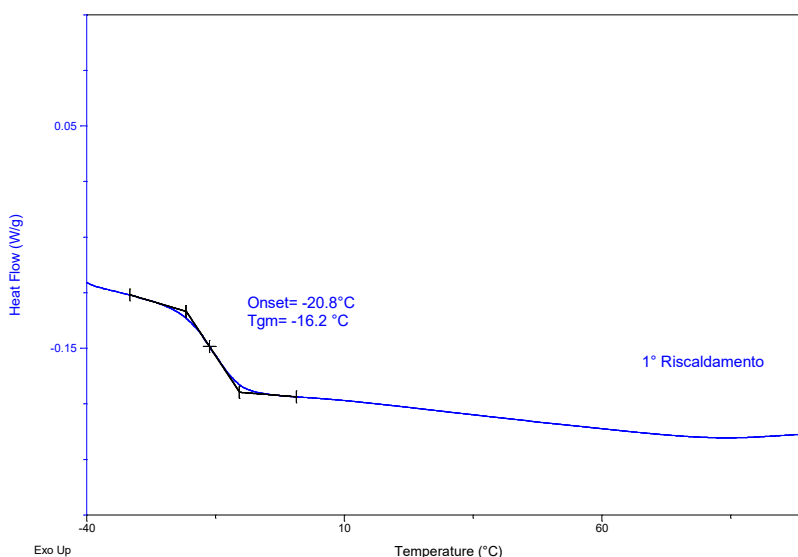


Figure 3.47 Termogramma DSC del poliestere HPG

Mediante analisi TGA, riportata in figura 3.48, si può notare, come già verificato dall'analisi SEC, che vi siano frazioni polimeriche di diversa lunghezza e tipologia. infatti i diversi picchi presenti in derivata ne mostrano la presenza. Il residuo del 2,3 % è dovuto alle ceneri del catalizzatore a base di Stagno, utilizzato per la polimerizzazione.

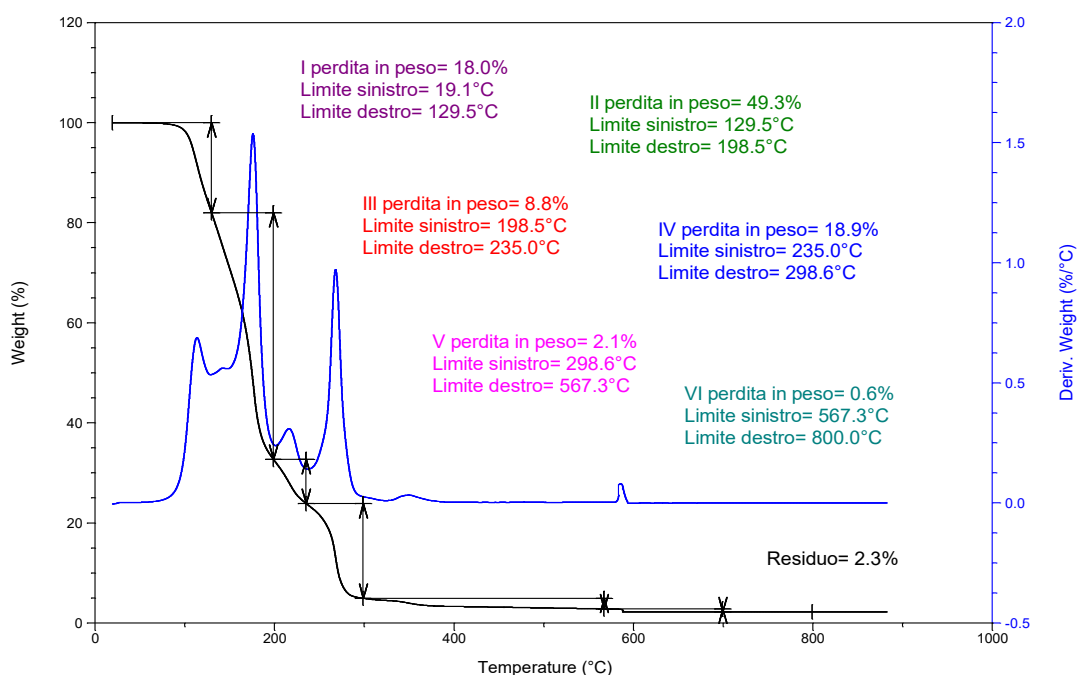


Figure 3 48 Termogramma TGA del poliuretano HPG

3.6 Caratterizzazione della poliammine come agenti di reticolazione

L'agente di reticolazione poliammidico è stato caratterizzato mediante $^1\text{H-NMR}$ (Figura 3.50). Viene riportata in figura 3.49 la formula di struttura della poliammide e del diluente reattivo per l'agente di reticolazione, trietilentetrammina (TETA).

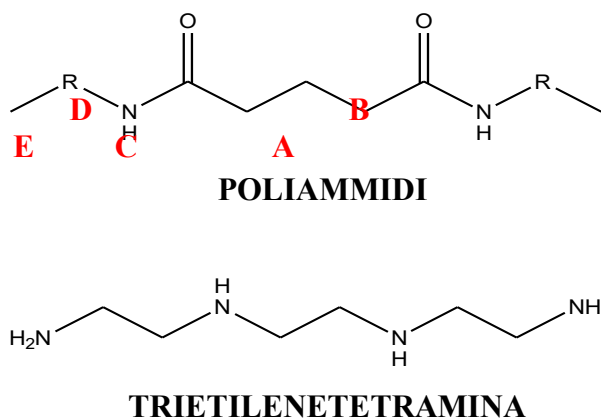


Figure 3 49 Formula di struttura della poliammide e del diluente reattivo TETA

Lo spettro è stato normalizzato rispetto al segnale a 2,2 ppm, relativo ai protoni adiacenti ai gruppi carbossilici (A). A 1,95 ppm invece troviamo un multipletto relativo ai 2 protoni B. da questi due segnali si è potuto dedurre che l'acido carbossilico di partenza da origine rinnovabile sia l'acido glutarico.

Per ottenere la poliammide l'acido dicarbossilico è stato fatto reagire con un'ammina alifatica. Ciò che conferma il legame ammidico è il segnale a 5,3 ppm che corrisponde al protone amminico (-NH-CO-).

A 3,7 ppm si trova il segnale dovuto ad un gruppo CH₂ adiacente al gruppo amminico e i successivi CH₂ sono collocati nello spettro a 3,3 e 2,8 ppm. La catena termina con un gruppo metile (protoni E), segnale a 0,89 ppm. Si può quindi pensare che l'ammina di partenza per la formazione della poliammide sia NH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃.

Il segnale tra 2,6 e 2,8 ppm fa riferimento a tutti i protoni adiacenti a gruppi NH del diluente reattivo TETA, mentre i segnali tra 1 e 1,7 ppm sono dovuti a tutti i protoni legati ad atomi di azoto (ad esclusione del protone legato al gruppo ammidico precedentemente citato).

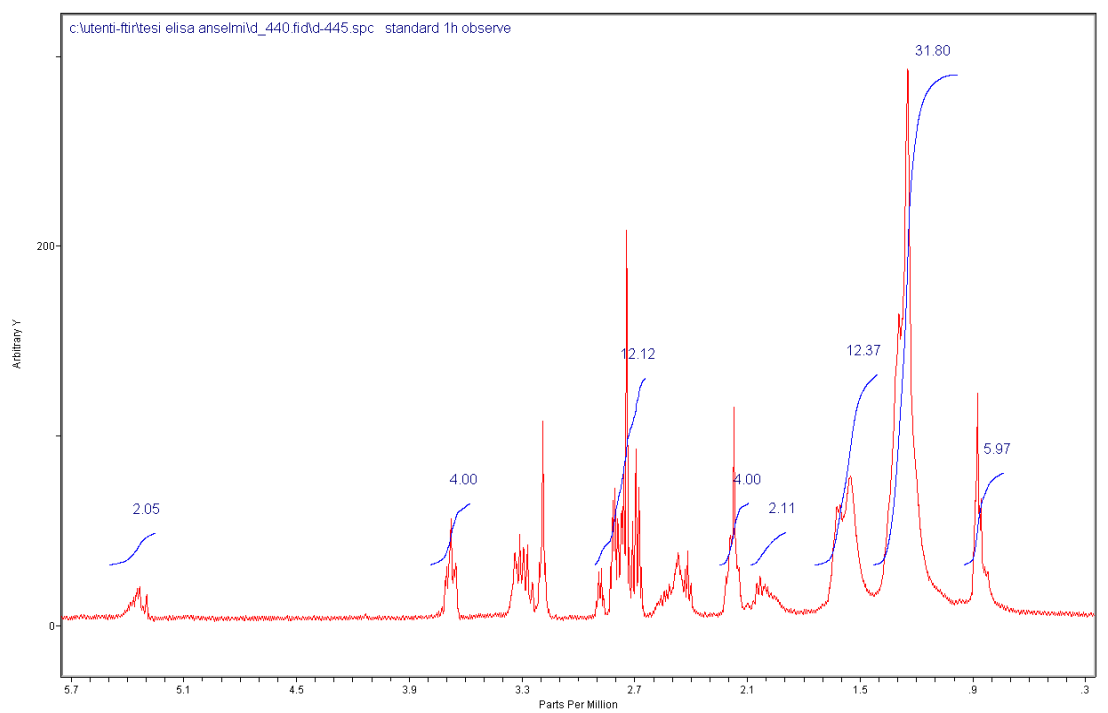


Figure 3 50 Spettro 1H-NMR della poliammide

3.7 Cinetiche di reticolazione

Per studiare le cinetiche di reticolazione degli agenti di reticolazione sono stati calcolati, come prima cosa, rispettivamente per il poliestere gli equivalenti acidi, mentre per la poliammide gli equivalenti amminici, utilizzando analisi DSC. Per titolarli è stata utilizzata la resina epossidica 8281vel, precedentemente titolata con anidride ftalica e il catalizzatore Polycat 34.

Gli equivalenti amminici calcolati per la poliammide sono 95 g/eq, mentre gli equivalenti acidi per il poliestere sono 308 g/eq.

In figure 3.51 e 3.52 sono mostrati i termogrammi DSC delle reticolazioni della resina Epikote 8281vel, addizionata del diluente reattivo in rapporto 80/20, per aumentare la reattività delle miscele e favorire la mobilità dei vari reagenti durante la reazione di reticolazione, rispettivamente con il poliestere e con la poliammina, facendone reticolare la resina con quantità stechiometriche. In entrambi i casi la reazione di reticolazione avviene a temperature maggiori di 70°C, per la reazione con la poliammide l'onset del picco esotermico si trova a 78,4°C, mentre per il poliestere è a 97,5°C. Il picco esotermico di reticolazione è tuttavia più stretto nel caso del poliestere, che termina a 189°C, mentre per la poliammide il picco di reticolazione è molto allargato e termina non prima dei 250°C. In entrambi i casi la temperatura di transizione vetrosa è superiore ai 50 °C. In tabella 3.21 vengono riportati tutti i valori confrontabili per i due agenti di reticolazione.

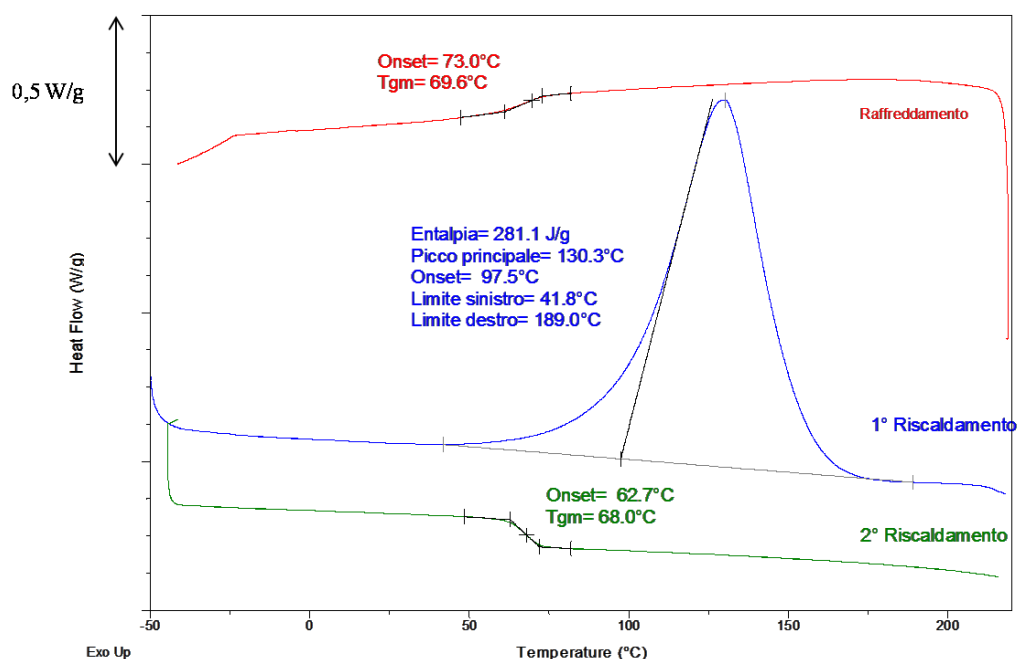


Figure 3 51 Termogramma DSC della resina 8281vel con diluente reattivo reticolata con il poliestere HPG in presenza del catalizzatore Polycat 34

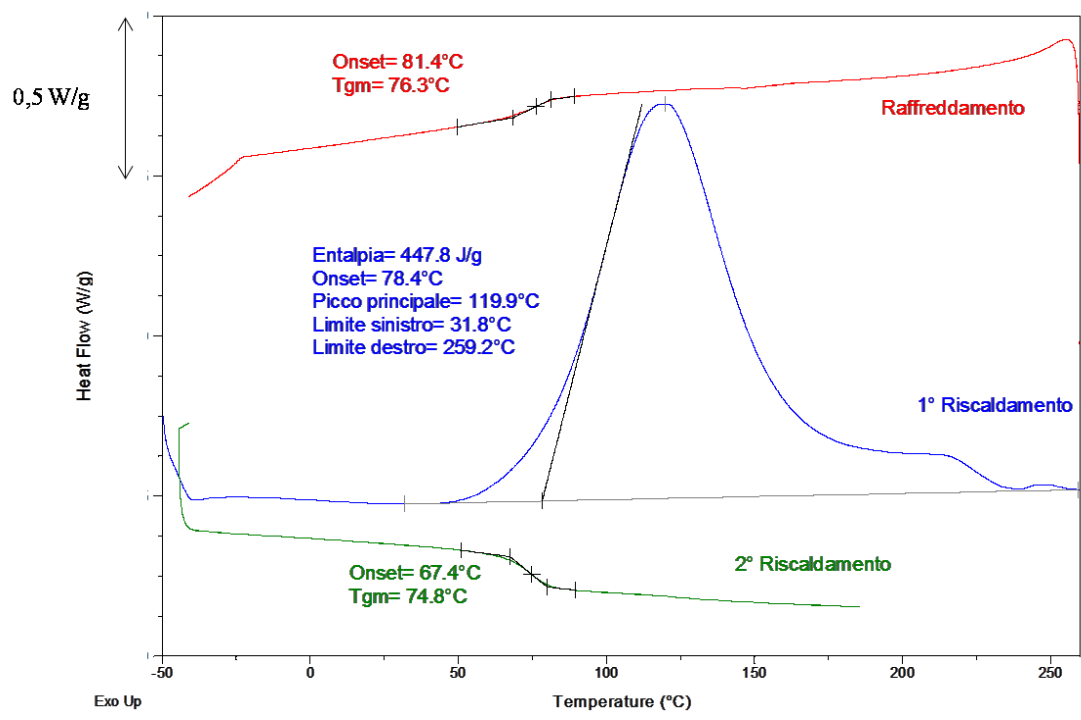


Figure 3 52 Termogramma DSC della resina 828lvel con diluente reattivo reticolata con la poliammide in presenza del catalizzatore Polycat 34

Tabella 3 21 Reticolazione resine con diverse i due diversi agenti di reticolazione

RESINA	INDURITORE	ΔH , J/g	PICCO, °C	ONSET, °C	TG II RISC, °C
828lvel	POLIESTERE	281.1	130.3	97.5	68.0
	HPG				
828lvel	POLIAMMIDE	447.8	119.9	78.4	74.8

Sono quindi state eseguite due diverse isoterme per ognuno dei sistemi contenuti i diversi agenti di reticolazione alle temperature di 80 e 100°C.

Nel caso del poliestere, figure 3.53 e 3.54, dall'analisi dei termogrammi in isoterma sono stati ottenuti valori di entalpia di reticolazione molto vicini all'entalpia della medesima miscela ottenuta in scansione di temperatura pari a 281.1J/g, confermato dal fatto che non si osserva nel II riscaldamento una reticolazione residua. Tuttavia nel caso dell'isoterma a 80°C sono serviti circa 180°C affinché la reticolazione potesse definirsi conclusa mentre nel caso a 100°C, dopo 120 minuti la reticolazione è già completamente terminata.

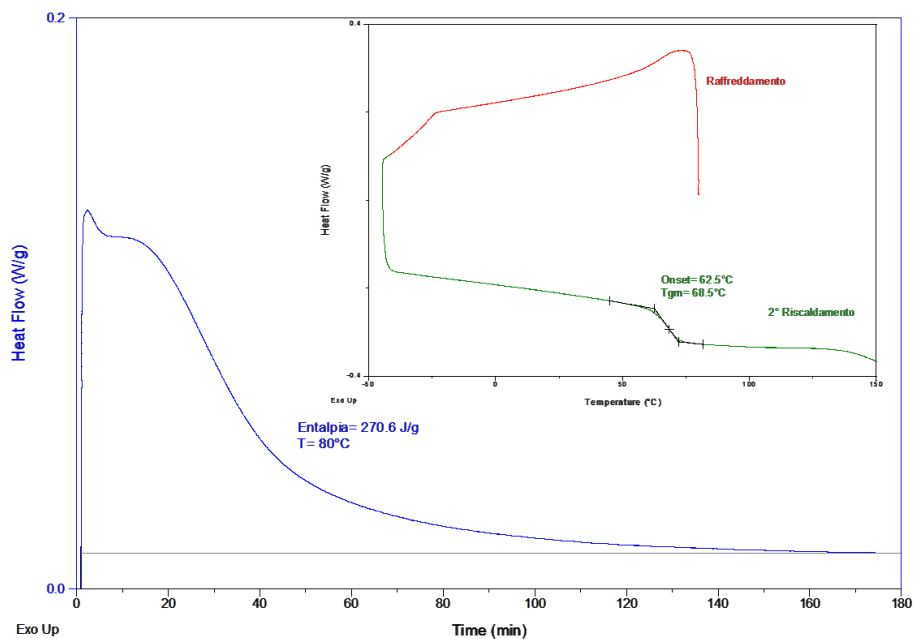


Figure 3 53 Isoterma a $T=80^{\circ}\text{C}$, raffreddamento e successivo riscaldamento mediante analisi DSC della resina 828lvel con diluente reattivo reticolata con il poliesteri HPG in presenza del catalizzatore Polycat 34

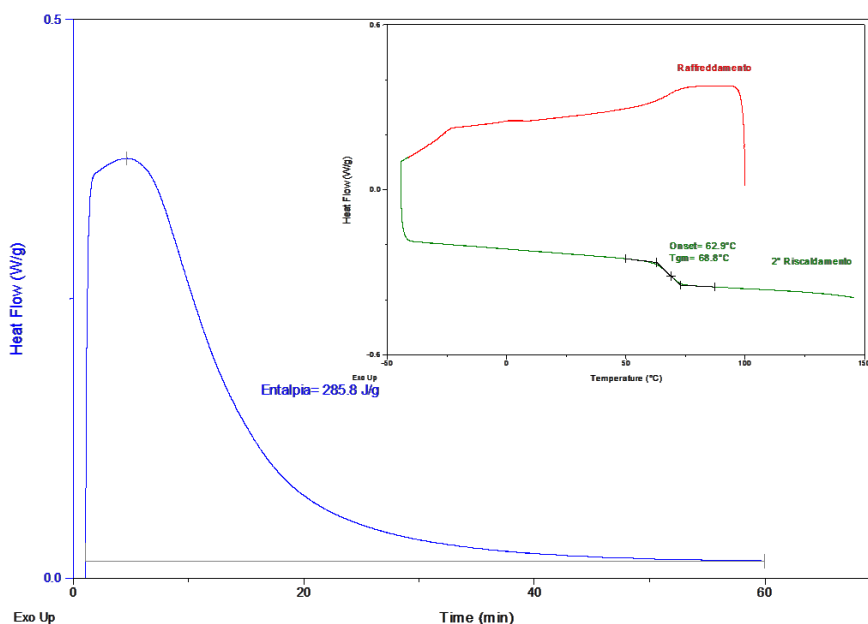


Figure 3 54 Isoterma a $T=100^{\circ}\text{C}$, raffreddamento e successivo riscaldamento mediante analisi DSC della resina 828lvel con diluente reattivo reticolata con il poliesteri HPG in presenza del catalizzatore Polycat 34

Per quanto riguarda la poliammide, figure 3.55 e 3.56, dall'analisi dei termogrammi in isoterma sono stati ottenuti valori di entalpia di reticolazione molto diversi nel caso dell'isoterma a 80 e a 100°C. Infatti nel primo caso, figura 3.55, l'entalpia è molto diversa da quella ottenuta in scansione di temperatura. Il motivo per cui si può dire che la

reticolazione non è andata a completamento è dovuta al fatto che si osserva nel II riscaldamento l'inizio di una reticolazione residua, e la temperatura di transizione vetrosa della matrice termoindurita è minore rispetto a quella ottenuta mediante scansione di temperatura. Nel caso invece dell'isoterma a 100°C, la reazione già dopo 60 minuti può definirsi conclusa, figura 3.56.

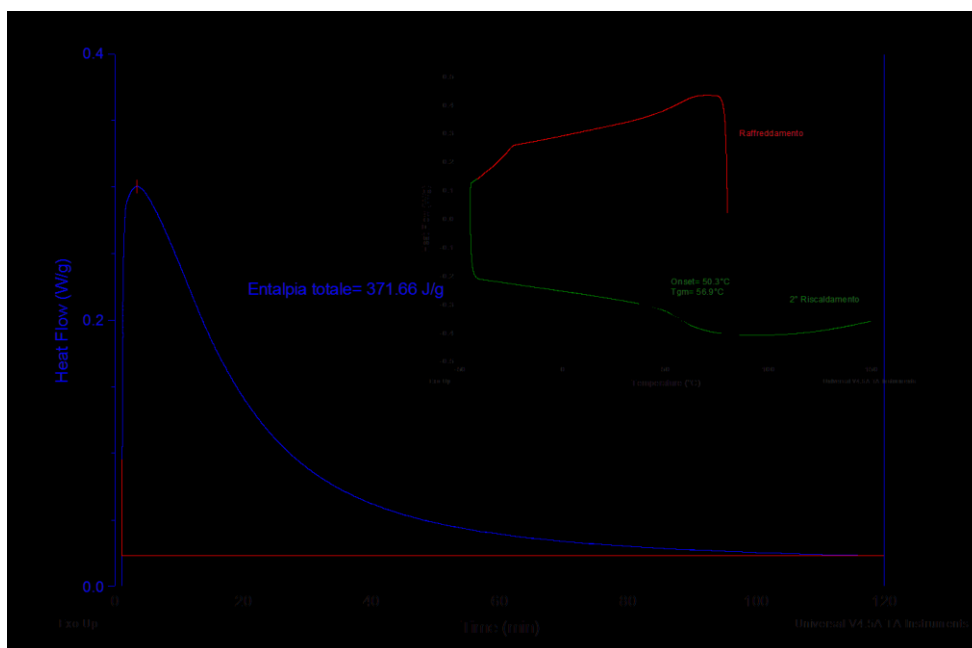


Figure 3 55 Isoterma a $T=80^{\circ}\text{C}$, raffreddamento e successivo riscaldamento mediante analisi DSC della resina 828Ivel reticolata con la poliammide in presenza del catalizzatore Polycat 34

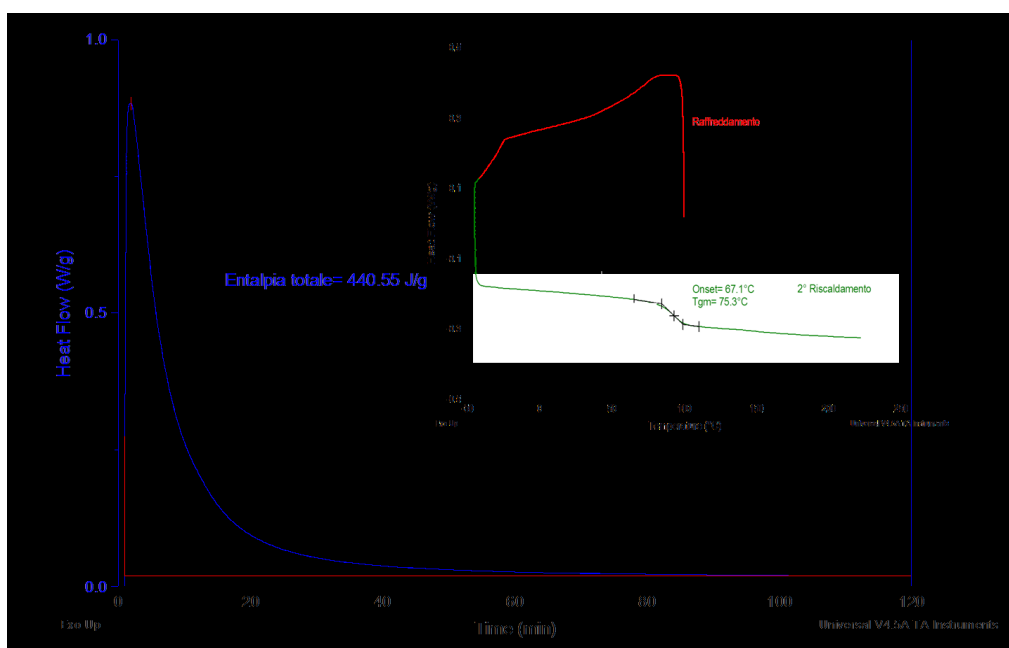


Figure 3 56 Isoterma a $T=100^{\circ}\text{C}$, raffreddamento e successivo riscaldamento mediante analisi DSC della resina 828Ivel reticolata con della poliammide in presenza del catalizzatore Polycat 34

Dopo aver ottimizzato le condizioni di reazione sulla miscela resina Epikote 8281vel/Modifier TP, sono state eseguite le cinetiche di reticolazione per la resina epossidica Epikote 862 a base di bisfenolo F con i due agenti di reticolazione (figura 3.56 e figura 3.57). In tabella 3.22 vengono riportati tutti i valori per poter confrontare i due agenti di reticolazione sia utilizzando la stessa resina sia utilizzando resine diverse.

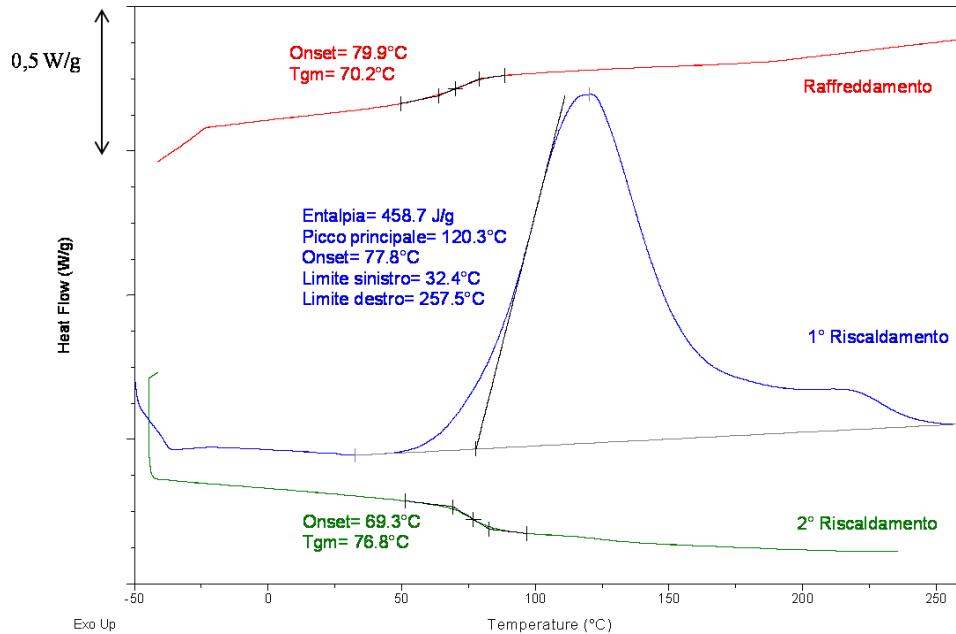


Figure 3.57 Termogramma DSC della resina 862 con diluente reattivo reticolata con la poliammide in presenza del catalizzatore Polycat 34

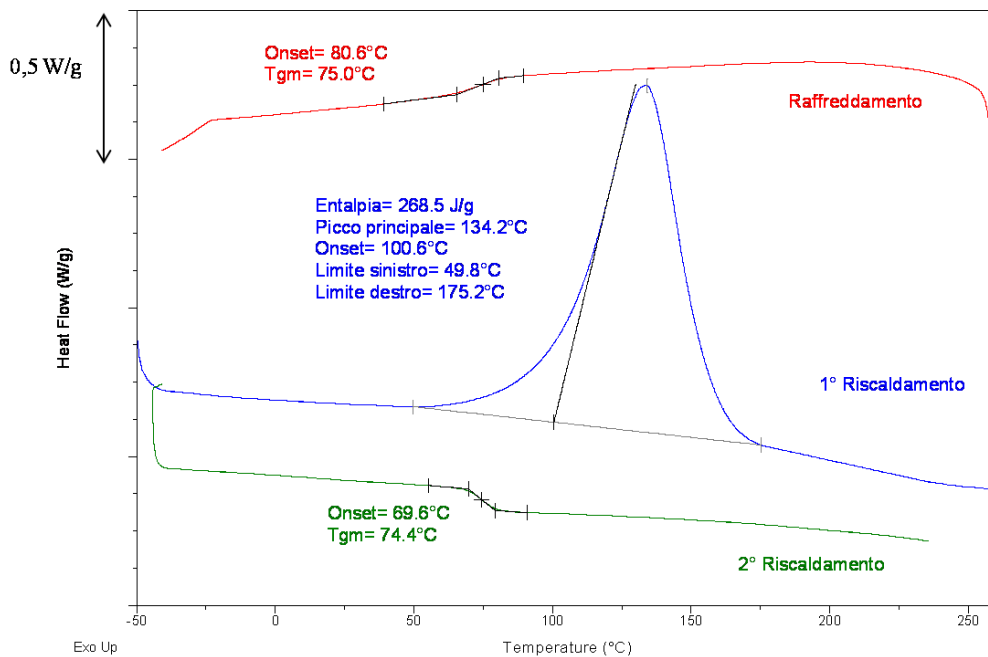


Figure 3.58 Termogramma DSC della resina 862 con diluente reattivo reticolata con il poliestere HPG in presenza del catalizzatore Polycat 34

Tabella 3 22 Confronto tra resine diverse con i due diversi agenti di reticolazione

RESINA	INDURITORE	ΔH , J/g	PICCO, °C	ONSET, °C	TG II RISC, °C
828lvel	POLIESTERE HPG	281.1	130.3	97.5	68.0
828lvel	POLIAMMIDE	447.8	119.9	78.4	74.8
862	POLIESTERE HPG	268.5	134.2	100.6	74.4
862	POLIAMMIDE	458.7	120.3	77.8	76.8

Come mostrato in tabella 3.22, i valori di entalpia e di temperatura del picco di reticolazione rimangono pressoché uguali. Aumenta di circa 5 gradi in entrambi i casi la temperatura di transizione vetrosa del polimero reticolato. Questo probabilmente è dovuto ad una maggiore lunghezza delle catene della resina 862, come verificato dal grado di polimerizzazione precedentemente.

3.8 Cinetiche di reticolazione de Miscela LV Epikote 828 lvel e Heloxy modifier TP (riferimento)

Nella figura 3 59 è mostrato il termogramma DSC di una reticolazione della resina 828 lvel aggiungendo con un diluente Heloxy TP in un rapporto di 80/20 con il scopo di modificare la reattività della miscela e aumentare la mobilità degli agenti nella reazione di reticolazione con la poliammide, nel DSC si può apprezzare una temperatura vetrosa di 31 °C, iniziando il picco di reticolazione con una temperatura di 96 °C e terminando questo picco esotermico con una temperatura di 169 °C, considerando che questo picco di reticolazione è un po' ' ampio considerando le sue temperature. Inoltre, si può apprezzare una temperatura di 122 °C corrispondente alla temperatura massima di reticolazione della resina con un valore di 216 J/g considerandolo come la reticolazione di riferimento per studi successivi.

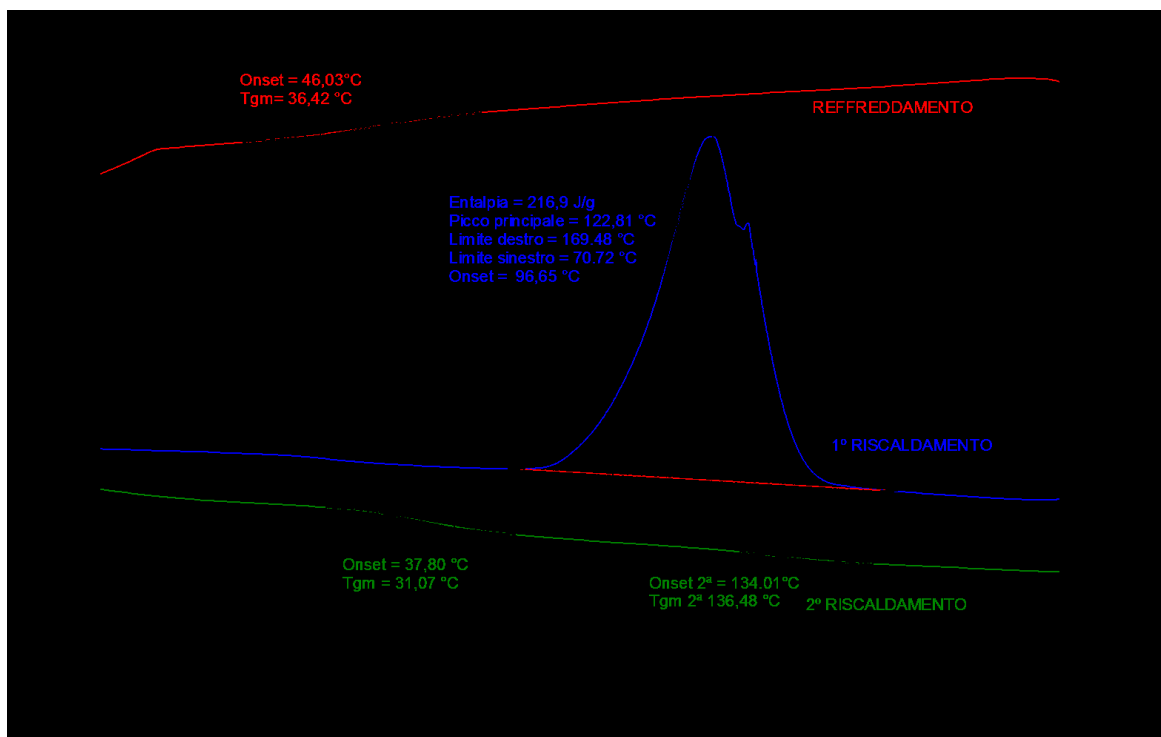


Figure 3 59 DSC della miscela LV Epikote 828 Ivel e Heloxy modifier TP

3.9 Caratterizzazione e analisi dei biopolimeri componenti puri delle miscele

3.9.1 Analisi TGA di PLA, PSA e PBSA di grado commerciale

Nella tabella 3.23 sono state riportate anche le temperature a cui avviene la perdita in peso all'1% e al 5% del materiale, poiché sono specifiche di quel determinato materiale e in questo modo è possibile ricondurre le perdite in peso delle miscele al determinato materiale di cui è composta. I relativi termogrammi TGA usati per la preparazione della tabella 3.10 sono stati riportati nelle figure 3.59 - 3.63. La tabella mostra che i due tipi di PLA ad alto e basso MFI, rispettivamente il 4043D e 2003D, iniziano la pirolisi tra 308-312°C con perdite in peso tra il 98 e il 99.6 %. Invece i diversi gradi commerciali di PBS (1001 e 1020) e quelli di PBSA (3001 e 3020) rispettivamente tra 291° e 329°C e tra 306° e 329°C: queste differenze rilevate nel comportamento delle TGA sono poi state utilizzate per la caratterizzazione quantitative nelle miscele PLA con PBS e PLA con PBSA.

Tabella 3 23 Risultati delle analisi termica con TGA

Materiale plastico	Temperatura perdita 1%	Temperatura perdita 5%	Perdita in Peso	
			T[°C]	%
Ingeo 4043 D	308,9	313,6	313,54	98,52
Ingeo 2003 D	308,3	312,9	312,87	99,68
Bionolle 1001	291,4	322,9	325,54	98,18
Bionolle 1020	296,7	329,0	380,72	99,20
Bionolle 3001	306,0	328,2	331,87	96,51
Bionolle 3020	296,7	324,4	329,85	98,87

(*) = Nelle miscele la seconda perdita in peso è data, oltre che dal contenuto di PBSA, anche dal contributo dello scivolante Crodamide VRX (perdita in peso in TGA intorno a 310°C).

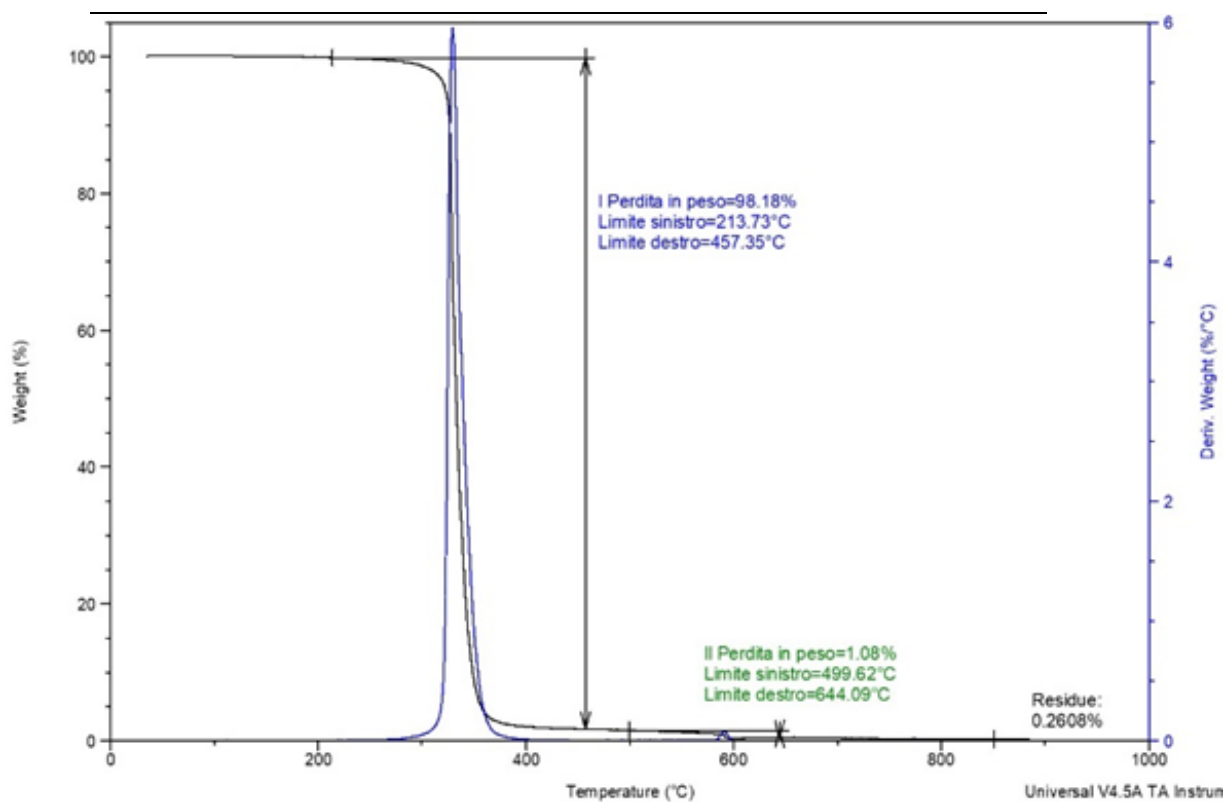


Figure 3 60 TGA del PLA 4043D

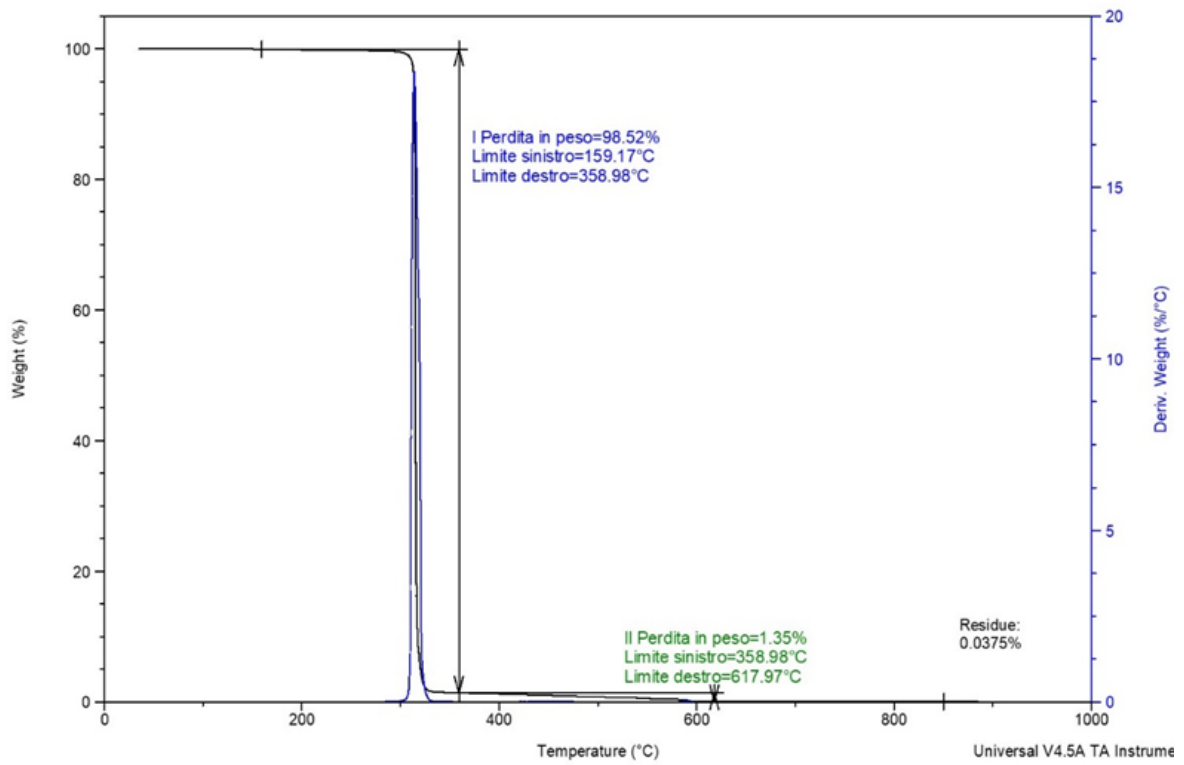


Figure 3 61 TGA del PBS Bionolle 1001

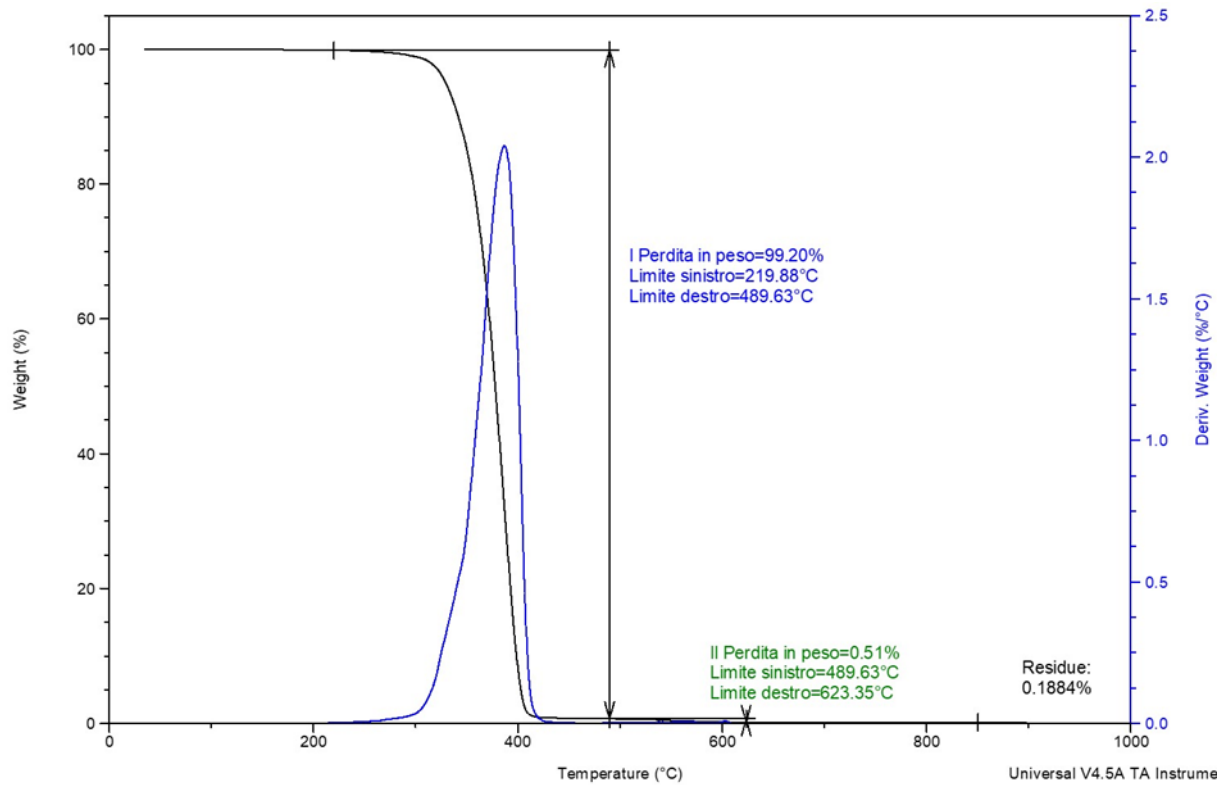


Figure 3 62 TGA del PBS Bionolle 1020

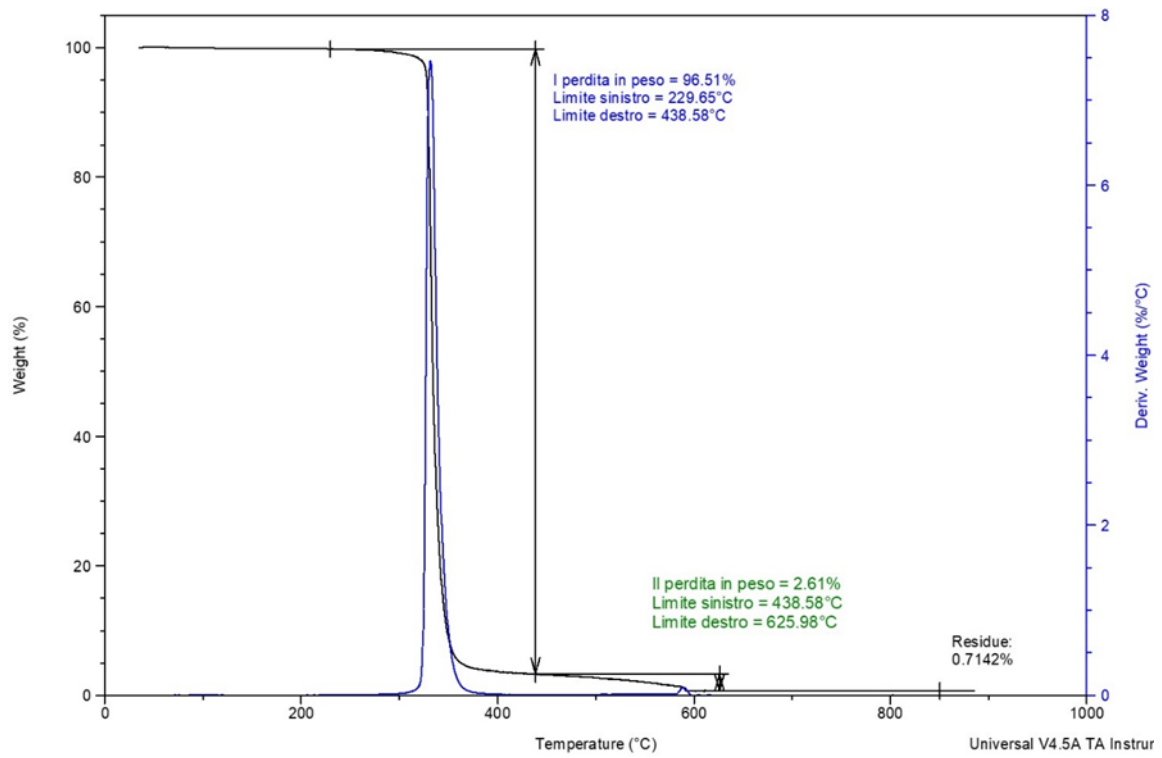


Figure 3 63 TGA del PBSA Bionolle 3001

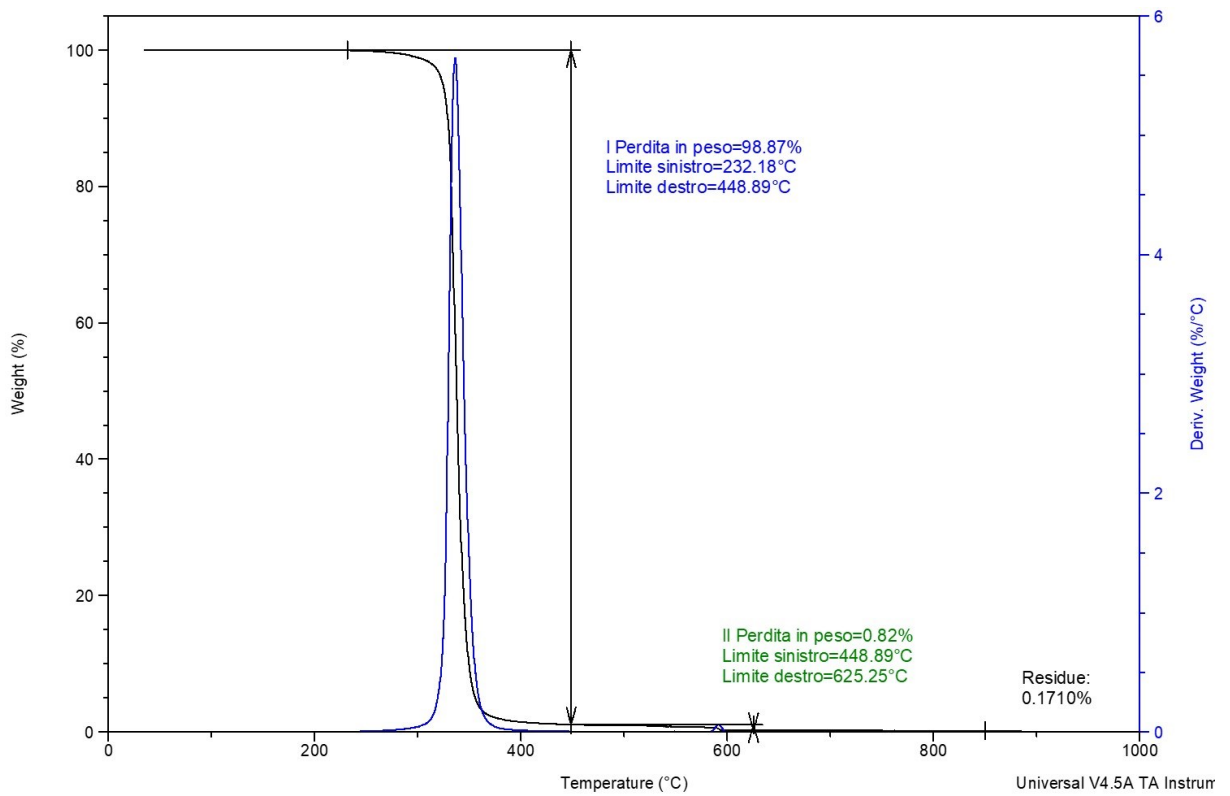


Figure 3 64 TGA del PBSA Bionolle 3020

3.9.2 Analisi con Calorimetro Differenziale a Scansione (DSC)

Osservando i dati riportati in tabella 3.24, si può dedurre che il PLA Ingeo risulta essere un polimero amorfo, poiché non presenta alcun picco di cristallizzazione, mentre nel caso dei polimeri Bionolle essi hanno una natura semicristallina, perciò presentano un picco di cristallizzazione, che tuttavia si può notare che diminuisce tra una scansione e l'altra, poiché un raffreddamento alla velocità di 5°C/min riduce la possibilità di cristallizzazione. Questo implica che per aumentare il grado di cristallinità sarebbe necessario una velocità di raffreddamento più lenta. Inoltre, i dati DSC mostrano che la Tg del PLA è ca 56°C, mentre quelle dei due Bionolle, cioè PBS e PBSA, sono rispettivamente di -36°C e di -41/-44°C. Le temperature di fusione durante il primo riscaldamento sono anch'esse molto diverse tra loro, perché variano da 155°C a 115°/116°C fino a 91/5°C rispettivamente per PLA, PBS e PBSA. Infine le temperature di cristallizzazione sono variabili da 84 a 72°C per il PBS e da 55° a 38°C per i due campioni di PBSA.

La preparazione della tabella 3.24 sono stati preparati con i termogrammi DSC riportati nelle figure 3.64 -3.68.

Tabella 3 24 Risultati delle analisi DSC

Campioni	Primo riscaldamento			Raffreddamento			Secondo riscaldamento		
	Tg [°C]	Tf [°C]	ΔH_f [J·g ⁻¹]	Tg [°C]	Tc [°C]	ΔH_c [J·g ⁻¹]	Tg [°C]	Tf [°C]	ΔH_f [J·g ⁻¹]
Ingeo 4043 D	56,90	152,80	12,55	60,70	-	-	58,80	152,20	11,52
Bionolle 1001	n.d.	116,20	74,21	33,60	84,80	75,70	34,40	114,50	81,24
Bionolle 1020	36,30	115,50	89,51	29,60	72,80	71,56	37,20	112,20	74,85
Bionolle 3001	44,00	90,60	66,85	38,80	53,20	62,13	43,50	92,10	61,09
Bionolle 3020	41,40	95,50	69,30	40,10	38,00	54,36	43,10	92,90	54,06

Dati :

Tg = temperatura di onset di transizione vetrosa

Tf = temperatura di picco di fusione

Tc = temperatura di picco di cristallizzazione

ΔH_f = entalpia di fusione

ΔH_c = entalpia di cristallizzazione

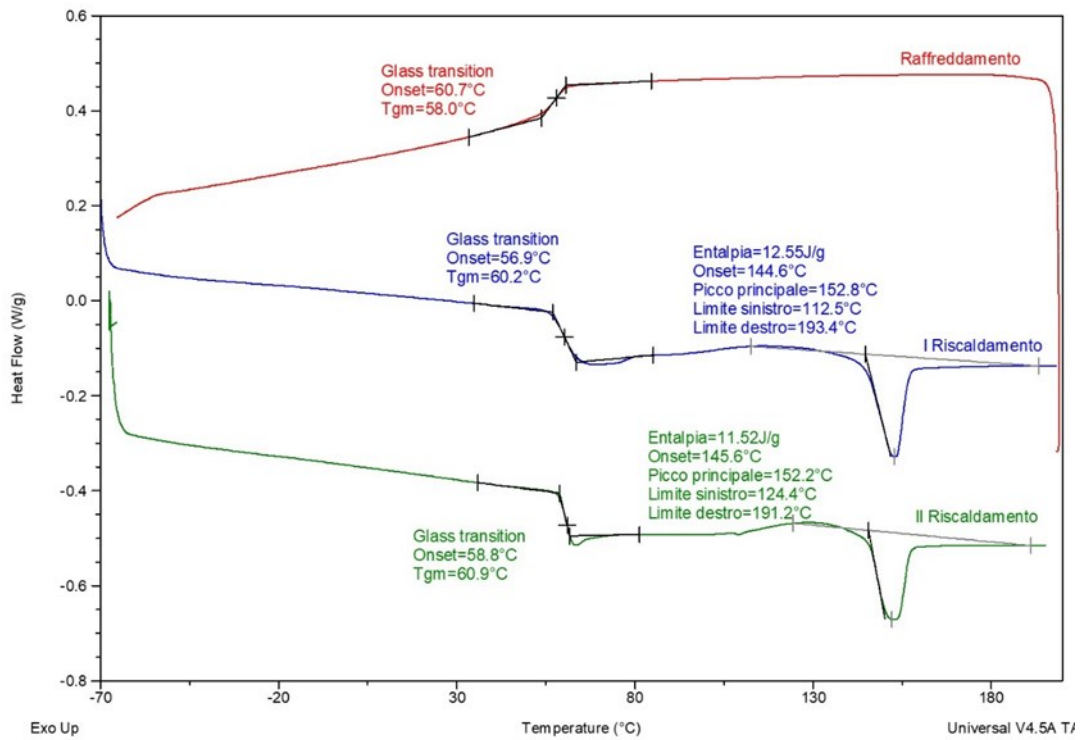


Figure 3 65 analisi DSC del PLA Ingeo 4043D

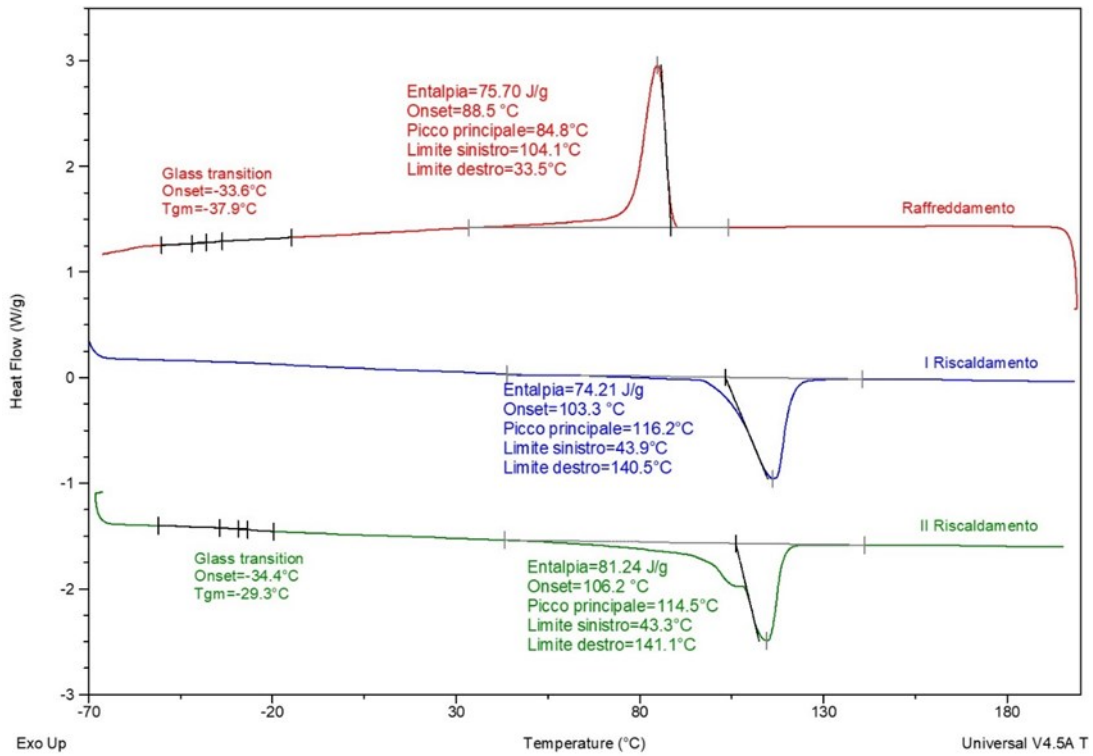


Figure 3 66 Analisi DSC del PBS Bionolle 1001 (a bassa fluidità)

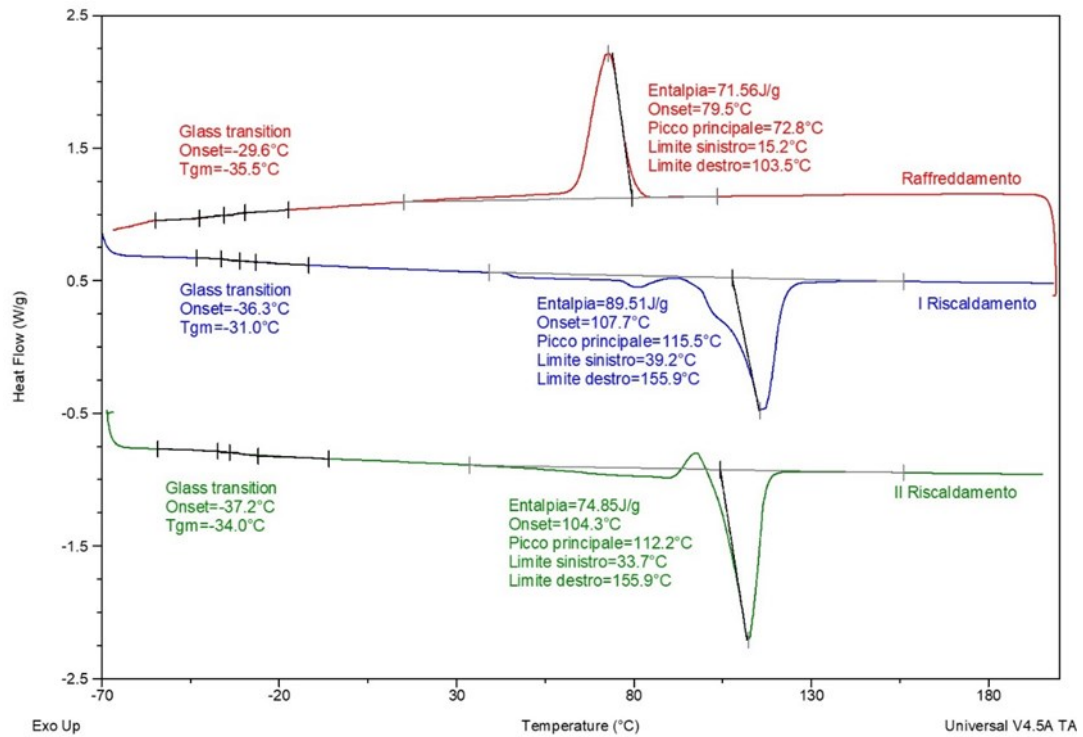


Figure 3 67 Analisi DSC del PBS Bionolle 1020 (ad alta fluidità)

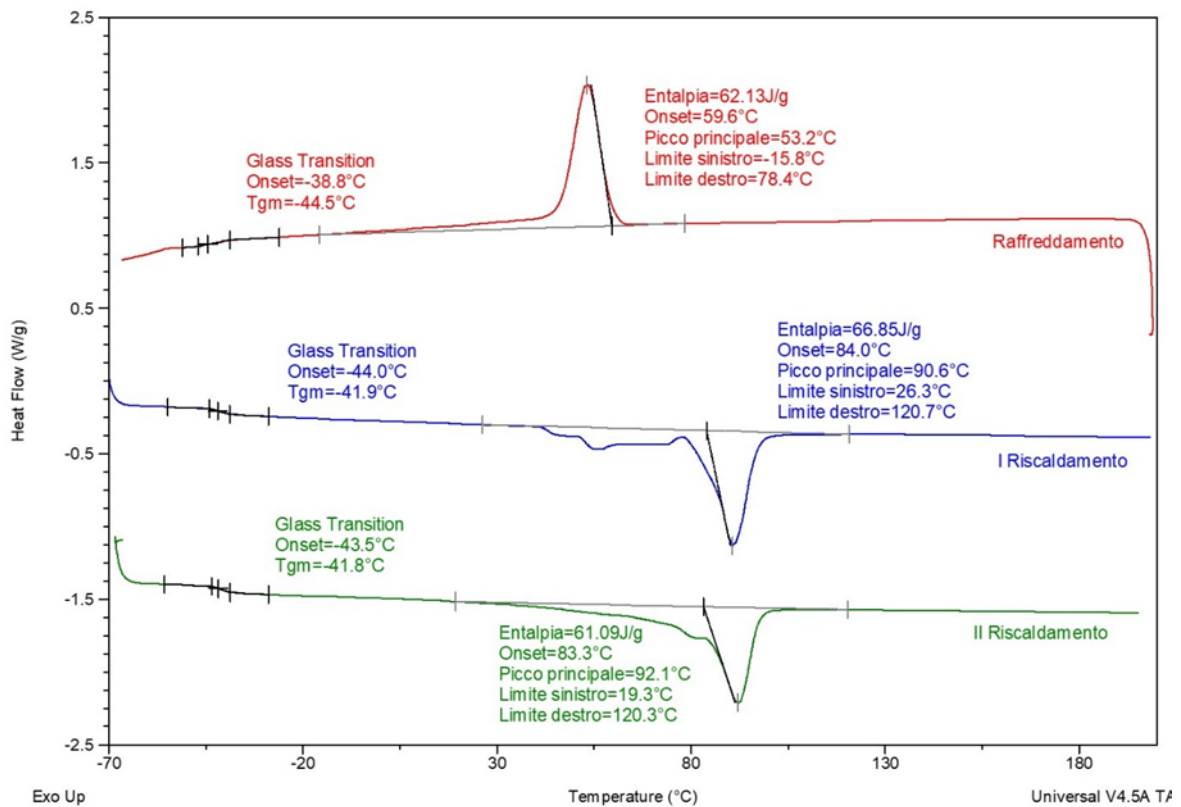


Figure 3 68 Analisi DSC del PBSA Bionolle 3001 (a bassa fluidità)

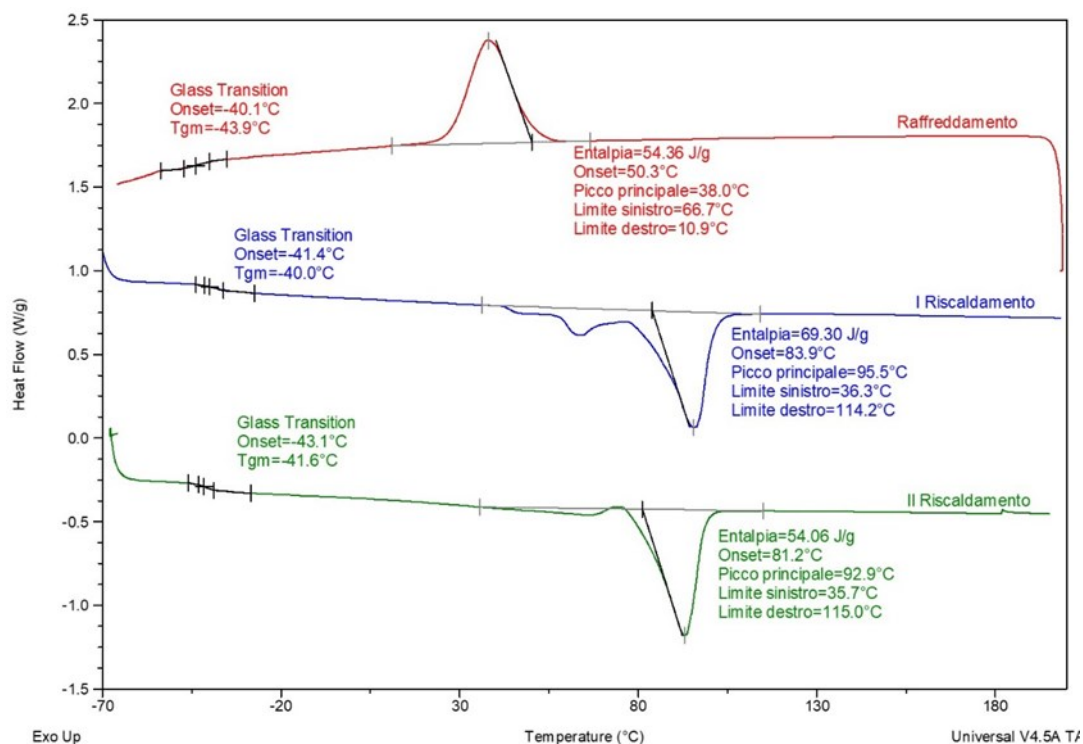


Figure 3 69 Analisi DSC del PBSA Bionolle 3020 (ad alta fluidità)

3.9.3 Analisi dell' indice di fluidità (MFI)

Tabella 3 25 Misure di MFI (ISO 1133) condizione D*

Misure di MFI (ISO 1133) condizione D*	
Polimero	MFI [g/10min]
PLA Ingeo 2003D	5-7**
PLA Ingeo 4043D	12.7
PBS Bionolle 1001	2.4
PBS Bionolle 1020	23.8
PBSA Bionolle 3001	2.4
PBSA Bionolle 3020	26.7

*a 190°C e 2,16 kg; **a 210°C e 2,16 kg.

3.10 Caratterizzazione e analisi delle miscele composte dai biopolimeri

3.10.1 Caratteristiche delle bioplastiche commerciali selezionate per le miscele

Le analisi di fluidità con metodo ISO 1133 a 190°C e 2.16 kg sono state riportate nella Tabella 3.25. La tabella indica che il PLA 2003D è un grado elevato 5-7 dg/min per tecnologia a produzione film, così come anche il PBSA 3020 e PBS 1020 rispettivamente di 23.8 e 26.7 dg/min. Invece i PBS 1001 e il PBSA 3001 sono gradi adatti per estrusione con soffiaggio, per produzione film da calandratura o soffiaggio in bolla.

Sono state selezionate queste due bioplastiche, poiché possiedono caratteristiche di fluidità simili, Ingeo 2003 e PBSA 3001 sono entrambi a bassa fluidità. Inoltre il 3001 (PBSA) deve avere un effetto plastificante sul PLA (2003), per cui variando la composizione è possibile ottenere proprietà meccaniche intermedie tra i due materiali selezionati, che possono avere proprietà utili a varie applicazioni per la produzione di imballaggi flessibili.

Tabella 3 26 Acido poli (l-lattico) (PLA) e Poli(butilensuccianato – co- adipato)(PBSA)

Acido poli(lattico) (PLA)		Poli(butilensuccianato-co-adipato) (PBSA)	
Nome commerciale/grado	Ingeo 2003D	Nome commerciale	Bionolle 3001
Produttore	Nature Works	Produttore	Showa Denko
Proprieta, u.m	valore	Proprieta, u.m	valore
Densita (ASTM 01505),g/cm3	1.24	Densita ,g/cm3	1,23
Tensile Strength {ASTM D882), Mpa	60	Calore di combustione, KJ/g	23,9
Tensile Modulus (ASTM D882), Mpa	3450	Grado di cristallinita, %	20 - 35
Elongation at break (ASTM D882), %	6	Haze (ISO 13468-1),%	20
		HDT a 0.45 Mpa, °C	69
		Tensile Stress at Yield (ISO 527-3), Mpa	*MD 18 / TD 18
		Tensile Stress at Break (ISO 527-3), Mpa	*MD 40 / TD 45
		MPa Young's Modulus (ISO 527-3), Mpa	*MD 320 / TD 340
		Elongation at break (ISO 527-3), %	*MD 780 / TD 970
		Tear Strength (ISO 6383-2), N/mm	* MD 4,4 / TD 23
		Impact Strength (ASTM 03420), KJ/m	29
		*MD=Machine direction ; TD= Transversal direction	

3.10.2 Condizioni di estrusione delle miscele

Il PLA e il PBSA utilizzati sono stati precedentemente essiccati in forno a 90°C per 2h. Inoltre sono state condotte analisi DSC per escludere la presenza di umidità residua nei lotti impiegati per l'estrusione delle miscele. Le miscele sono poi state preparate con estrusore bivate con i profili e le condizioni di estrusione riportate nelle tabelle 3.27, 3.28 e 3.29.

Tabella 3 27 Profilo di estrusione (IGB1 alle IGB3)

Profilo di estrusione			
Profile barrel	Temperature impostate (°C)		
	IGB1	IGB2	IGB3
T1	200	200	200
T2	200	200	200
T3	200	200	200
T4	200	200	200
T5	210	210	210
T6	200	200	200
T7	190	190	190
T8	180	175	175
T9	165	165	165
T10	160	160	160

Tabella 3 28 Profilo di estrusione (IGB4 alle IGB8)

Profilo di estrusione					
Profile barrel	Temperature impostate (°C)				
	IGB4	IGB5	IGB6	IGB7	IGB8
T1	200	200	200	200	200
T2	200	200	200	200	200
T3	200	200	200	200	200
T4	200	200	200	200	200
T5	210	210	210	210	210
T6	200	200	200	190	190
T7	190	185	180	170	170
T8	175	170	165	150	150
T9	165	160	150	150	150
T10	160	155	150	150	150

Tabella 3 29 Profilo di estrusione (IGB1 alle IGB3)

Condizioni di estrusione											
Miscela	¹ Speed [rpm]	² Pot [%]	³ F1 [rpm]	⁵ T1 [°C]	⁵ T2 [°C]	⁵ T3 [°C]	⁵ T4 [°C]	⁶ P5 [bar]	⁷ T5 _{die} [°C]	⁸ Cutter [m/sec]	⁹ Height [mm]
IGB1	100	42	16	194	199	200	181	38	170	10	1.6
IGB2	100	43	16	193	198	200	181	45	168	10	1.6
IGB3	100	43	16	193	197	200	175	43	161	10	1.6

¹=giri/mIn vite (max 800 rpm); ²=potenza % (autoblocco se >64%); ³=F1=alimetatore1 ; ⁵=termocoppie; ⁶=pressione su testa (a utoblocco se >100bar); ⁷=Temperatura su testa; ⁸= velocitii dl tiro taglierina; ⁹=lunghezza di taglio (min 1 mm)

3.10.3 Analisi TGA delle miscele

Tabella 3 30 Risultati delle analisi termica con TGA

Risultati analisi termica con TGA								
Miscela	<i>T Perdita</i> 1% PLA (°C)	<i>T Perdita</i> 5% PLA (°C)	<i>Prima perdita in peso (PLA)</i>		<i>T Perdita</i> 5% PBSA (°C)	<i>T Perdita</i> 5% PBS (°C)	<i>Seconda perdita in peso (PBSA)</i>	
			T [°C]	%			T [°C]	%
Ingeo 2003D	308,30	312,90	312,87	99,68	-	-	-	-
Bionolle 3001	-	-	-	-	306,00	328,20	331,87	99,12
IGBI (PLA 95% - PBSA 5%)	259,40	273,30	282,97	93,05	323,80	368,70	350,06	6,55
IGB2 (PLA 90% - PBSA 10%)	252,50	271,90	280,20	88,70	321,00	345,90	349,36	10,81
IGB3 (PLA 85% - PBSA 15%)	259,40	281,40	287,81	82,68	318,20	338,30	347,29	16,58
IGB4 (PLA 78% - PBSA 22%)	284,30	300,90	304,42	81,15	317,50	330,00	339,00	18,06
IGB5 (PLA 70% - PBSA 30%)	264,30	294,00	297,49	69,57	311,30	327,20	341,06	29,52
IGB6 (PLA 60% - PBSA 40%)	265,00	291,30	294,42	59,42	310,60	325,80	339,00	39,76
IGB7 (PLA 40% - PBSA 60%)	272,90	298,30	300,57	40,73	311,20	321,30	335,16	58,29
IGB8 (PLA 20% - PBSA 80%)	281,60	300,90	302,11	22,82	313,40	320,30	332,85	76,80

(•) = Nelle miscele la seconda perdita in peso è data, oltre che dal contenuto di PBSA, anche dal contributo dello scivolante Crodamide VRX (perdita in peso in TGA interno a 310°C).

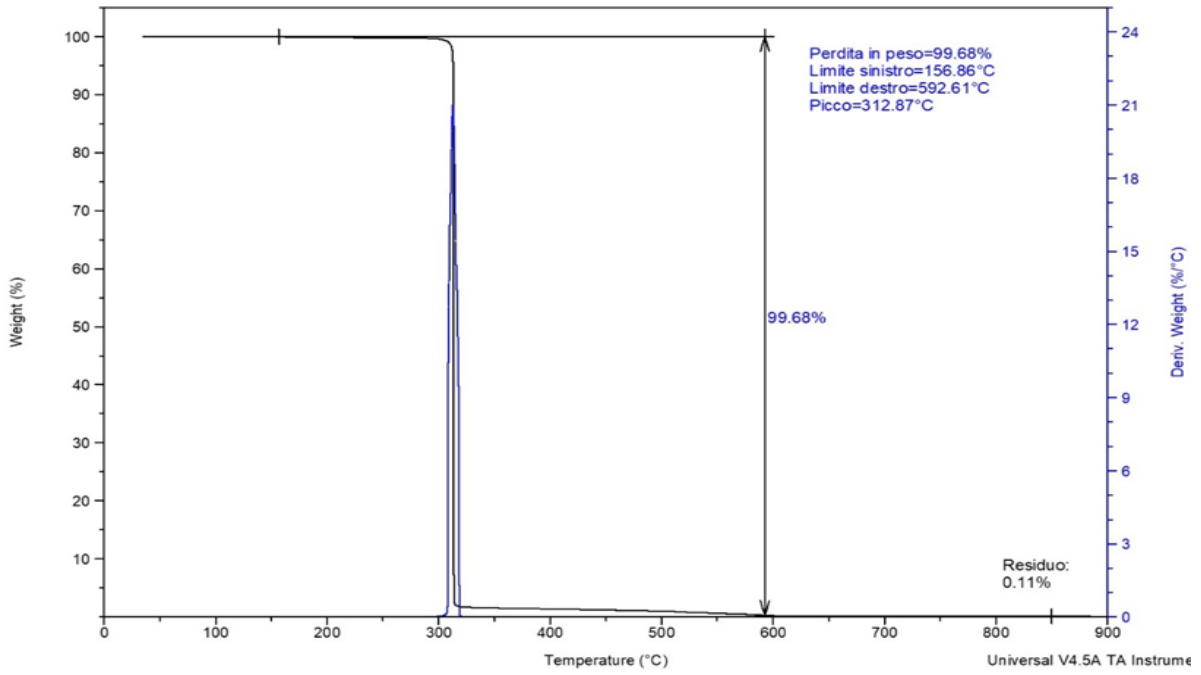


Figure 3 70 TGA del PLA Ingeo 2003D

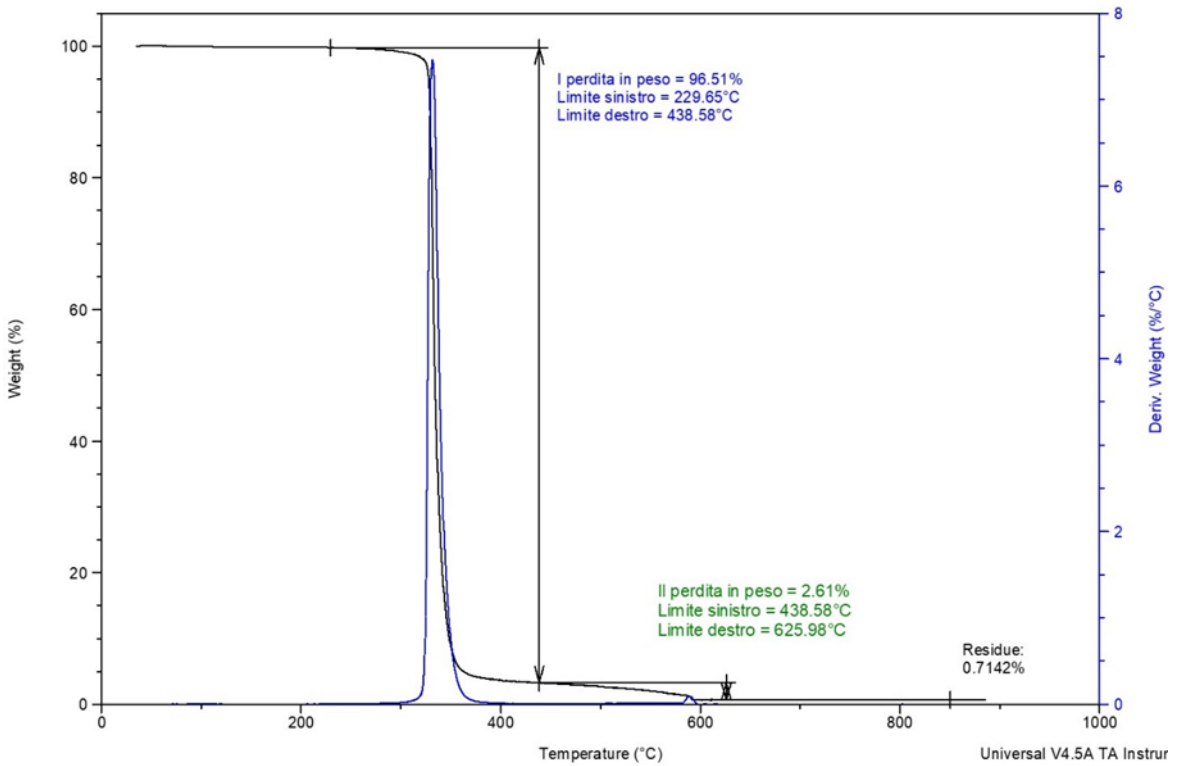


Figure 3 71 TGA del PBS Bionolle 3001

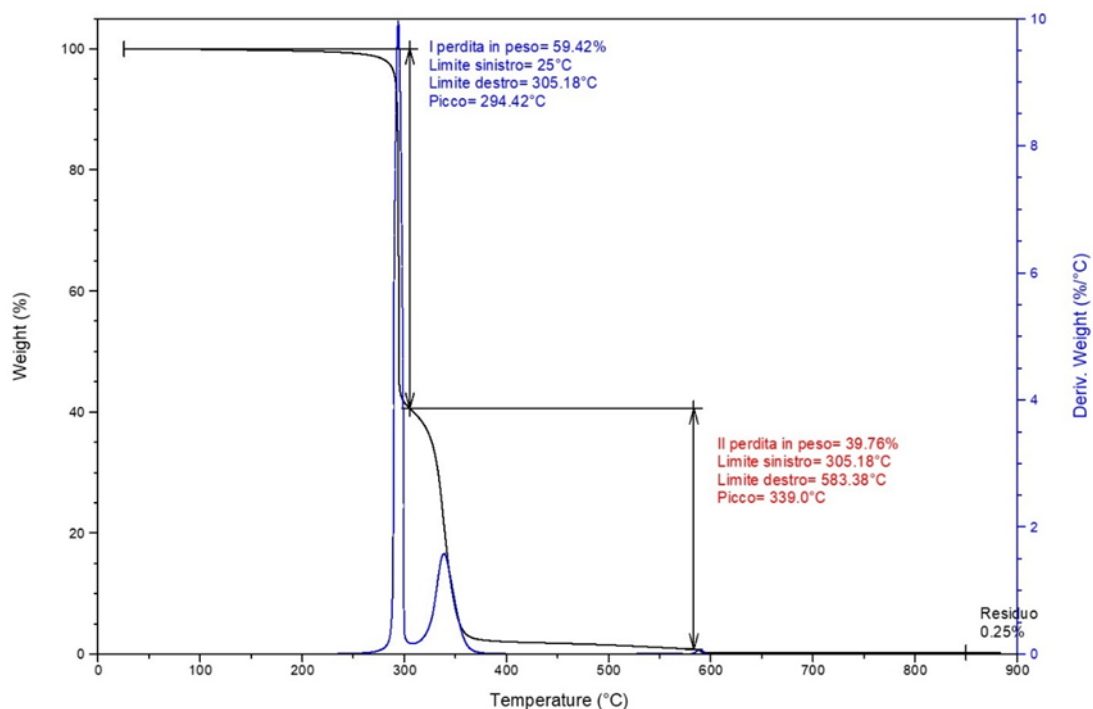


Figure 3 72 TGA miscela PLA Ingeo 2003D e PBSA Bionolle

Grazie all'analisi TGA è possibile, osservando i picchi dovuti alle perdite in peso alle temperature corrispondenti ai due componenti puri. Infatti in Tabella 3.30 le perdite in peso che avvengono alle temperature di 312°C sono attribuibili al PLA mentre quelle che avvengono tra 280° e 292°C sono assegnate al PBSA. In questo è possibile dalla TGA identificare la composizione delle miscele (vedi Figure. 3.70)

3.10.4 Analisi DSC delle miscele PLA/PBSA

Tabella 3 31 Risultati delle analisi termica con DSC

	Primo riscaldamento								
	¹ Tg [°C]	¹ Tg [°C]	¹ Tg [°C]	² Tf [°C]	³ ΔHf (J/g)	⁴ Tc [°C]	⁵ ΔHc (J/g)	² Tf [°C]	³ ΔHf (J/g)
Ingeo 2003D	-	-	608,00	-	-	-	-	154,20	38,81
Bionolle 3001	-44,0	-	-	90,6	66,85	-	-	-	-
Miscela IGB1	-	-	57,80	91,6	1,42	113,6	21,84	148,90	22,45
Miscela IGB2	-	-	56,60	93,0	1,15	110,6	21,51	148,50	22,10
Miscela IGB3	-	-	56,20	91,2	2,74	104,5	24,50	150,3	19,90
Miscela IGB4	-43.8	43.3	54.2	91.1	5,02	107.S	25,90	149,8	17,60

Miscela IGB5	-43,8	43,30	55,90	91,7	7,01	103,6	23,79	151,60	16,93
Miscela IGB6	-43,8	43,30	53,40	90,5	11,49	103,30	18,58	150,70	14,58
Miscela IGB7	-44,3	42,7	56,20	92,1	15,52	103,70	20,31	149,80	7,05
Miscela IGB8	-44,3	42,5	51,40	92,1	27,45	105,70	11,63	150,00	2,02

¹Tg = temperatura di onset di transizione vetrosa, ²Tf = temperatura di picco di fusione, ³ΔHf = entalpia di fusione, ⁴Tc = temperatura di picco di cristallizzazione, ⁵ΔHc = entalpia di cristallizzazione

Tabella 3 32 Risultati delle analisi termica con DSC (raffreddamento)

	Raffreddamento				
	¹ Tg [°C]	⁴ Tc [°C]	⁵ ΔHc [J/g]	⁴ Tc [°C]	⁵ ΔHc [J/g]
Ingeo 2003D	60,2	-	-	-	-
Bionolle 3001	-38,8	-	-	53,2	61,13
Miscela IGB1	59,1	-	-	-	-
Miscela IGB2	58,7	-	-	-	-
Miscela IGB3	56,8	-	-	42,9	1,14
Miscela IGB4	58,4	26,2	4,96	-	-
Miscela IGB5	-	36,7	2,34	61,1	5,91
Miscela IGB6	-	-	-	53,9	16,87
Miscela IGB7	-	-	-	55,3	26,57
Miscela IGB8	-	-	-	56,8	41,78

¹Tg = temperatura di onset di transizione vetrosa, ⁴Tc = temperatura di picco di cristallizzazione, ⁵ΔHc = entalpia di cristallizzazione

Tabella 3.33 Risultati delle analisi termica con DSC (Secondo riscaldamento)

	Secondo riscaldamento								
	¹ T _g [°C]	¹ T _g [°C]	¹ T _g [°C]	² T _f [°C]	³ ΔH _f [J/g]	⁴ T _c [°C]	⁵ ΔH _c [J/g]	² T _f [°C]	³ ΔH _f [J/g]
Ingeo 2003D	-	-	58,0	-	-	-	-	151,2	1,84
Bionolle 3001	-43,5	-	-	92,1	61,09	-	-	-	-
Miscela IGB1	-	-	56,2	91,0	1,5	120,4	18,85	148,5	19,39
Miscela IGB2	-	-	56,3	91,4	1,33	120,8	18,47	149,1	18,72
Miscela IGB3	-	-	54,9	90,3	4,62	113,8	21,76	147	18,99
Miscela IGB4	-44,6	-	55,8	90,4	6,9	118,0	21,32	147,4	15,72
Miscela IGB5	-47,5	-	54,7	90,5	9,42	118,0	20,01	146,5	13,9
Miscela IGB6	-43,8	42,4	54,8	90,6	12,34	122,7	16,71	147,1	10,51
Miscela IGB7	-43,6	-	56,0	91,2	19,04	127,0	11,9	149,3	2,36
Miscela IGB8	-43,8	-	56,3	91,4	30,83	119,0	11,91	147,8	1,74

¹T_g = temperatura di onset di transizione vetrosa, ²T_f = temperatura di picco di fusione, ³ΔH_f = entalpia di fusione, ⁴T_c = temperatura di picco di cristallizzazione, ⁵ΔH_c = entalpia di cristallizzazione

Dall'analisi DSC delle miscele si può comprenderne perfettamente il comportamento in scansione di temperatura, determinando quindi le temperature di fusione, transizione vetrosa e di cristallizzazione (vedi Tabelle. 3.32-3.33). Un dettaglio che si può notare che l'aggiunta del PBSA alla miscela, ovvero maggiore è la sua percentuale più aumenta il picco di cristallizzazione. Questo è dovuto al fatto che il PBSA è semicristallino e invece il PLA usato 2003 è amorfo. Inoltre si può osservare che l'entalpia di cristallizzazione nelle miscele risulta minore nella fase di raffreddamento rispetto a quella del primo riscaldamento. Questo effetto si può spiegare con il fatto che il PBSA in miscela con il PLA non riesce a cristallizzare con la stessa efficacia con cui cristallizza quando è puro.

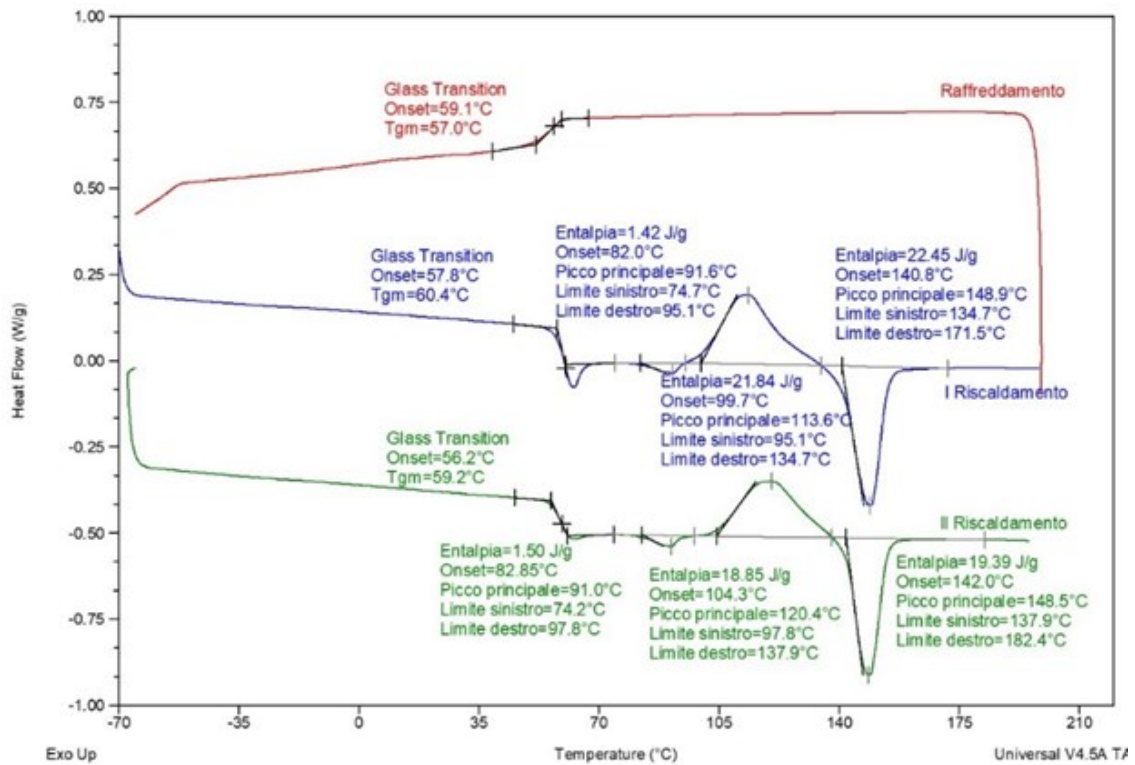


Figure 3 73 DSC miscela IGB1

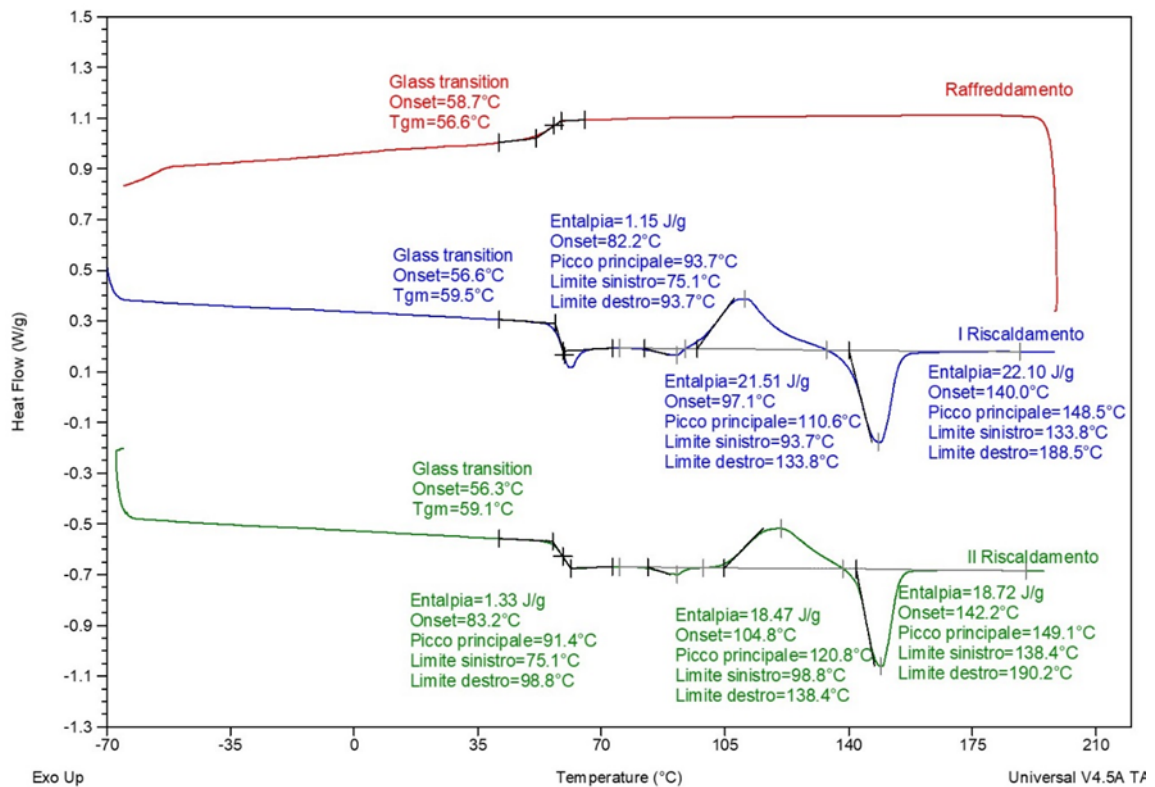


Figure 3 74 DSC miscela IGB2

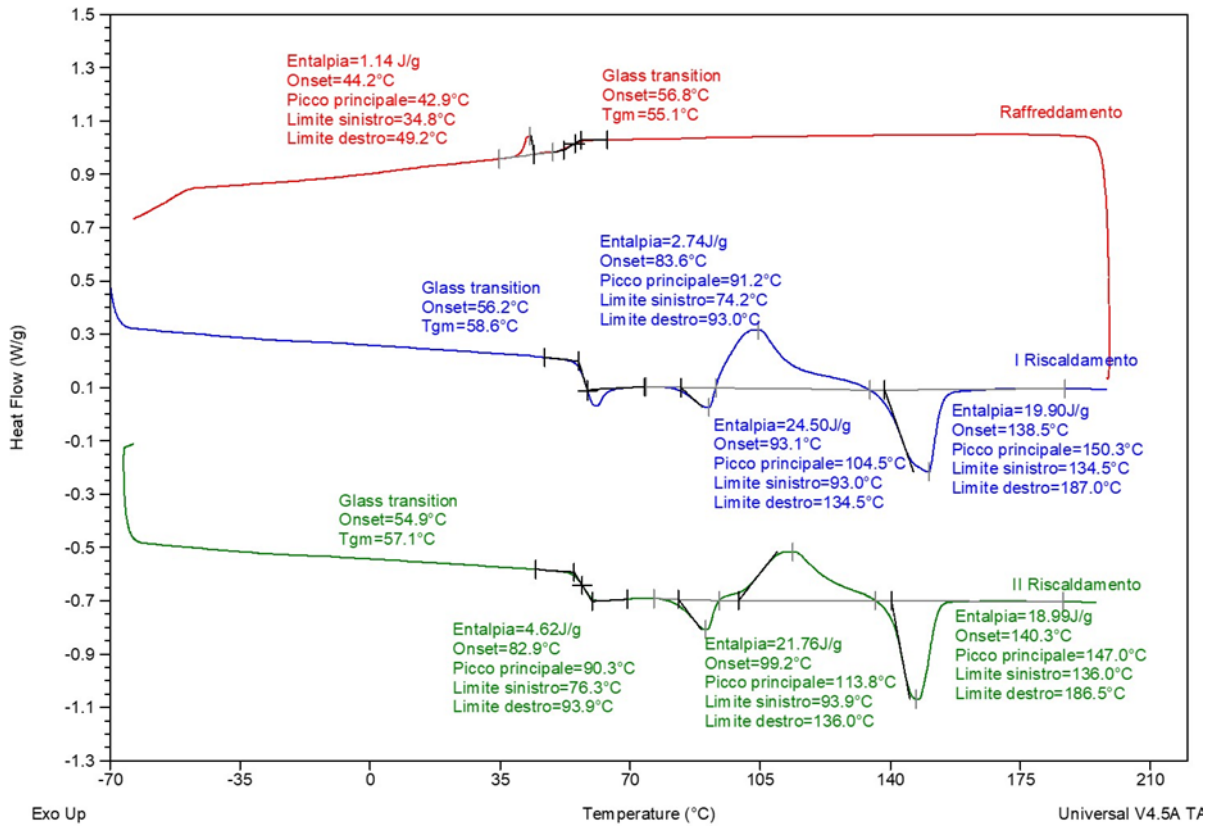


Figure 3 75 DSC miscela IGB3

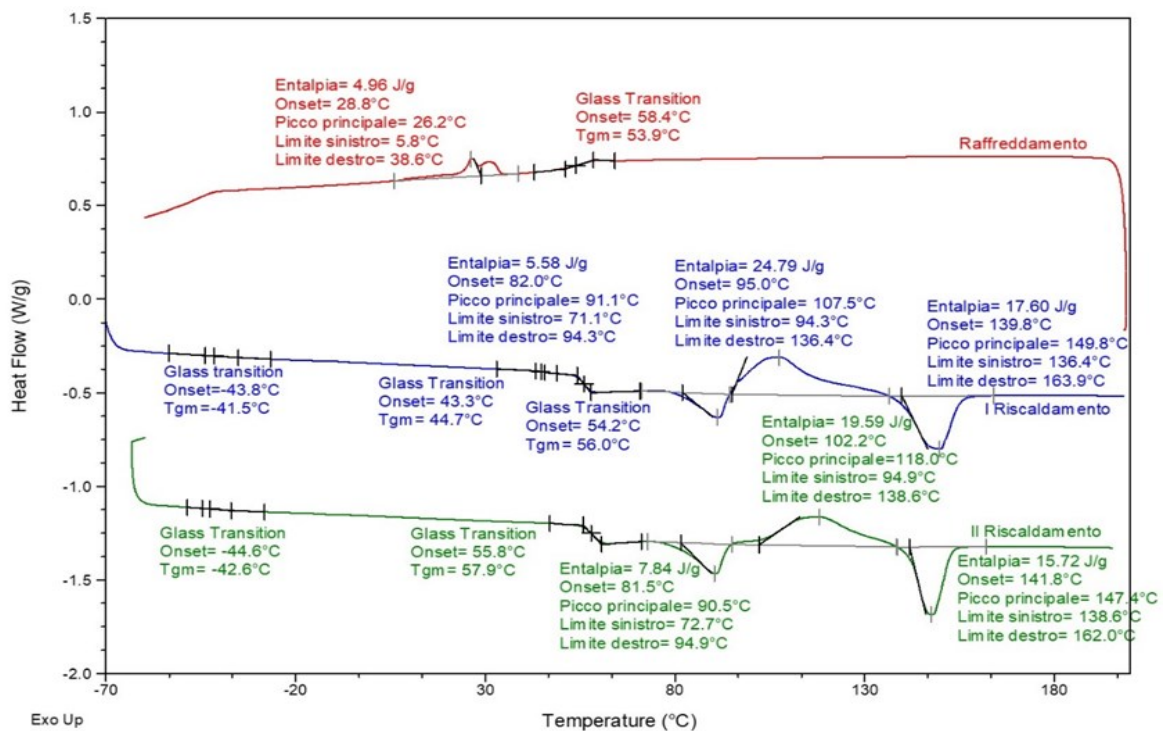


Figure 3 76 DSC miscela IGB4

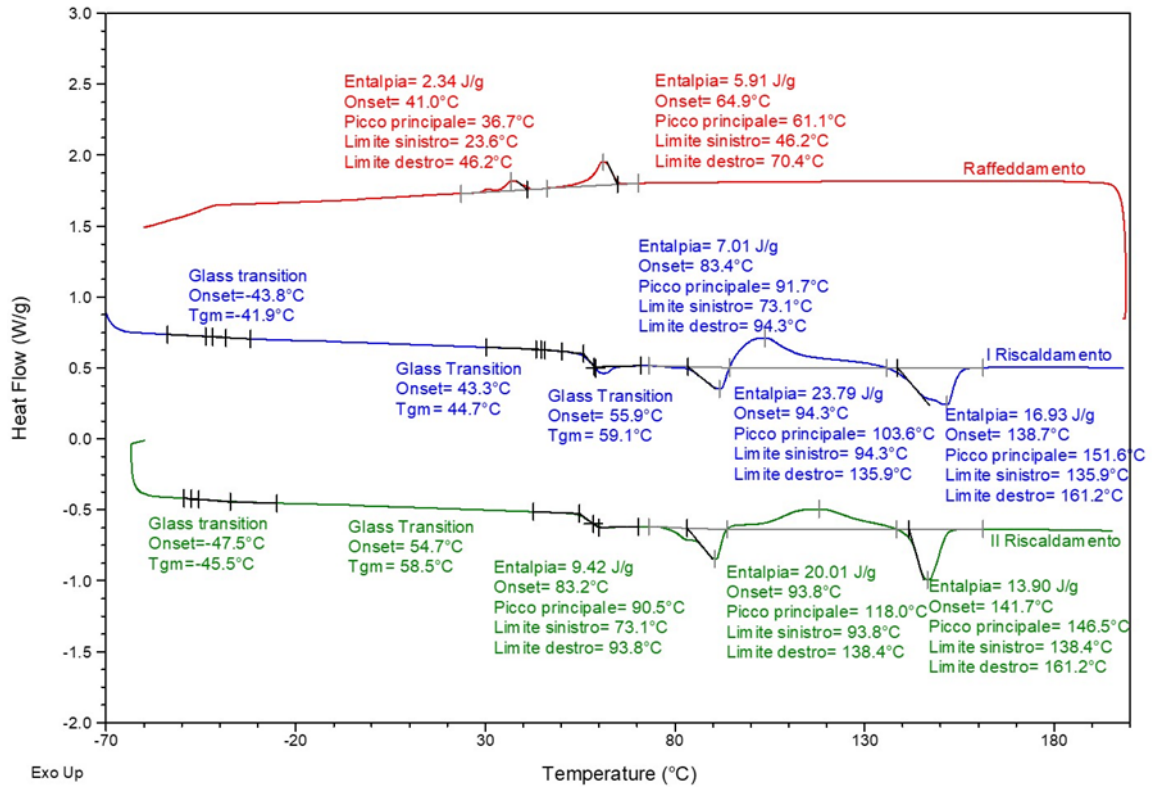


Figure 3 77 DSC miscela IGB5

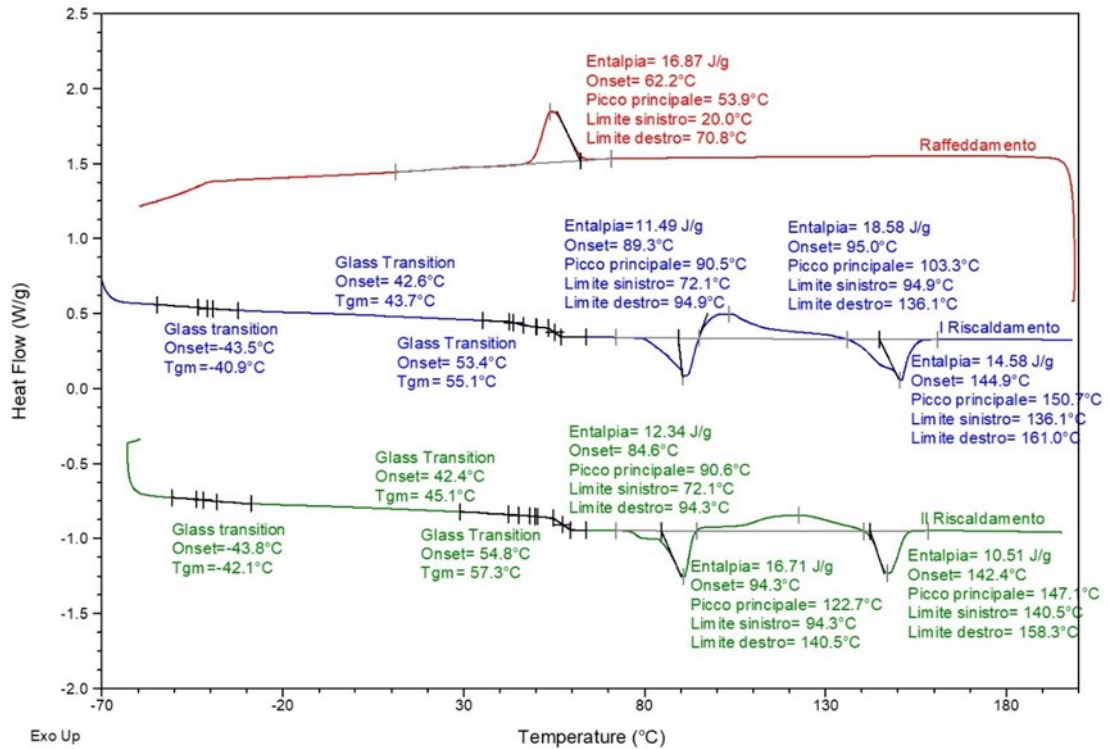


Figure 3 78 DSC miscela IGB6

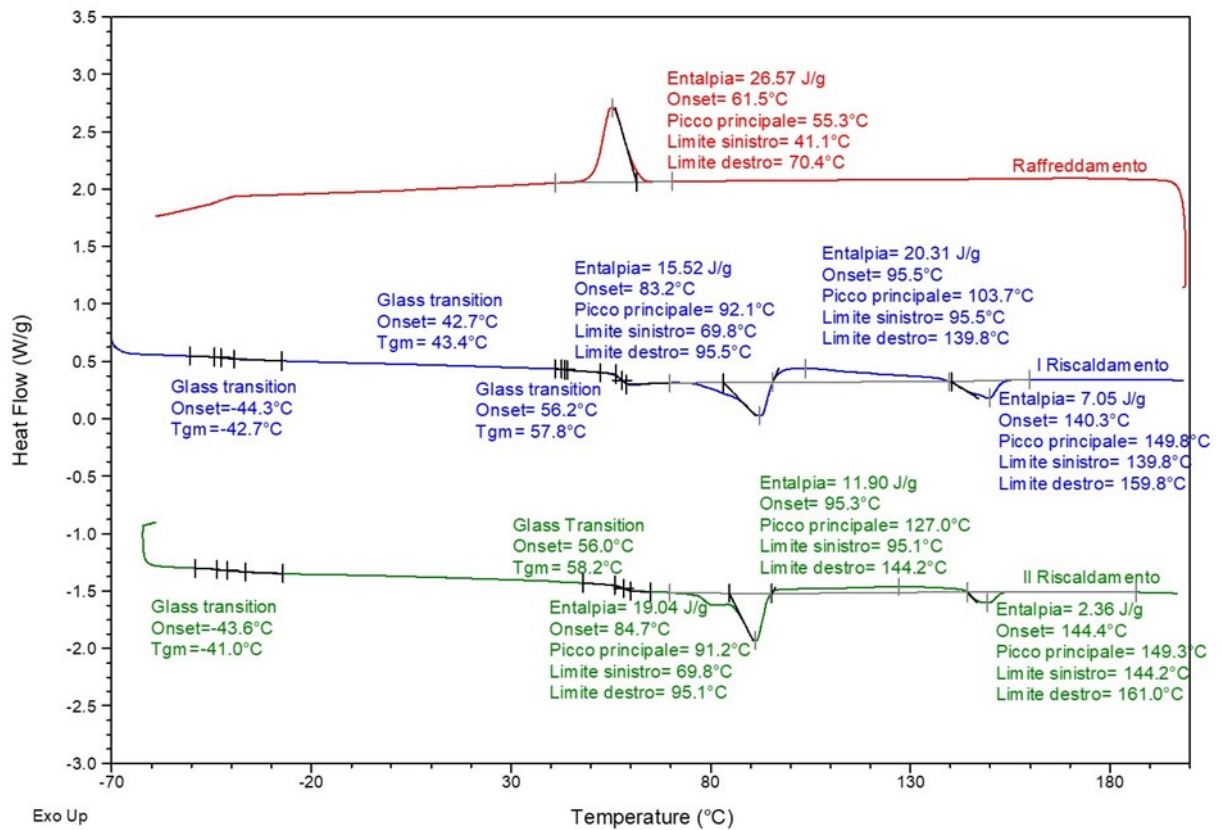


Figure 3 79 DSC miscela IGB7

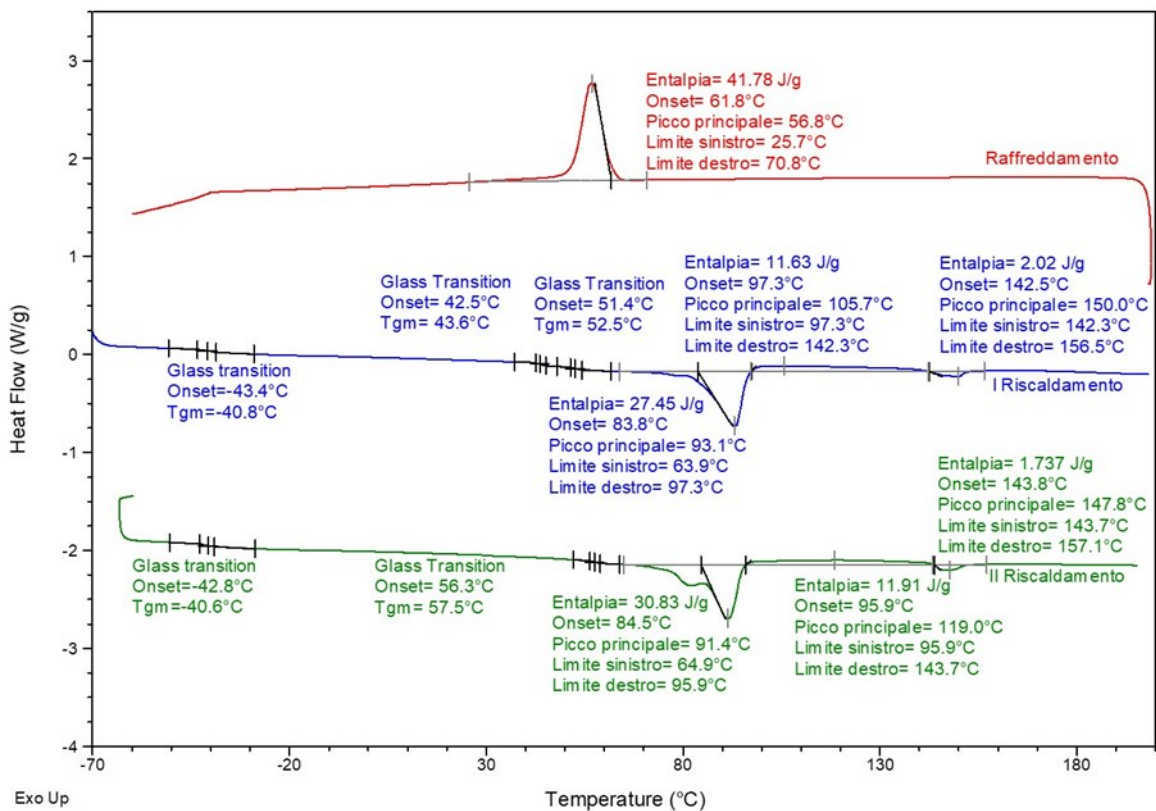


Figure 3 80 DSC miscela IGB8

3.10.5 Analisi indice di fluidità (MFI)

Le miscele con PLA Ingeo 2003D e PBSA 3001 mostrano una fluidità medio-bassa (vedi Tabella. 3.34), che le rende adatte per la produzione di film e contenitori ottenuti per termoformatura. Tuttavia la loro fluidità risulta leggermente più elevata rispetto a quella prevista, che dovrebbe essere una media pesata tra i due indici di fluidità dei biopolimeri di partenza, per via della presenza dello scivolante Crodamide VRX, utilizzato per aumentare la portata di estrusione.

Tabella 3 34 Misure di MFI

Misure di MFI			
Polimero	MFI [g/10min]	Polimero	MFI [g/10min]
PLA Ingeo 2003D	3,4	Miscela IGB4	4,4
PBSA Bionelle 3001	2,4	Miscela IGB5	3,8
Miscela IGB1	4,9	Miscela IGB6	3,7
Miscela IGB2	4	Miscela IGB7	3,5
Miscela IGB3	3,6	Miscela IGB8	3,2

Note: l'indice MFI misurato sulle miscele IGB presenta un valore più alto rispetto ai polimeri di partenza a causa della presenza della scivolante Crodamide VRX.

3.10.6 Prove di durezza

La prova di durezza Shore D dimostra che le miscele sono abbastanza rigide (vedi Tabella. 3.35). La durezza diminuisce all'aumentare del PBSA poiché si tratta del materiale meno rigido e più elastico e flessibile rispetto al PLA

Tabella 3 35 Misure di durezza Shore D

Misure di durezza Shore D (ASTM D2240)					
PLA Ingeo 2003D	1 s	55 ± 1	Miscela IGB4	1 s	53 ± 1
	30 s(*)	50 ± 1		30 s(*)	50 ± 1
PBSA Bionelle 3001 MD	1 s	37 ± 1	Miscela IGB5	1 s	52 ± 1
	30 s(*)	34 ± 1		30 s(*)	49 ± 1
Miscela IGB1	1 s	49 ± 1	Miscela IGB6	1 s	49 ± 1
	30 s(*)	44 ± 1		30 s(*)	47 ± 1
Miscela IGB2	1 s	51 ± 1	Miscela IGB7	1 s	45 ± 1
	30 s(*)	46 ± 1		30 s(*)	42 ± 1
Miscela IGB3	1 s	50 ± 1	Miscela IGB8	1 s	40 ± 1
	30 s(*)	45 ± 1		30 s(*)	37 ± 1

(): La lettura del valore di durezza Shore D è ripetuto 30 secondi di permanenza della massa sul provino*

3.10.7 Analisi DMTA

I grafici delle analisi DMTA mostrano che le miscele IGB1, 2 e 3 all'aumentare del contenuto di PBSA il modulo E' aumenta con la temperatura. Infatti, il modulo elastico a $T > 50^\circ\text{C}$ le miscele IGB2 e IGB3 aumentano il modulo E' rispetto a IGB1 (PLA puro). aumenta leggermente. Questo comportamento suggerisce che le miscele abbiano un comportamento viscoelastico migliore rispetto al PLA puro per $T > 50^\circ\text{C}$, che molto probabilmente dovuto alla presenza di una fase semicristallina del PBSA nelle miscele non presente nel PLA puro

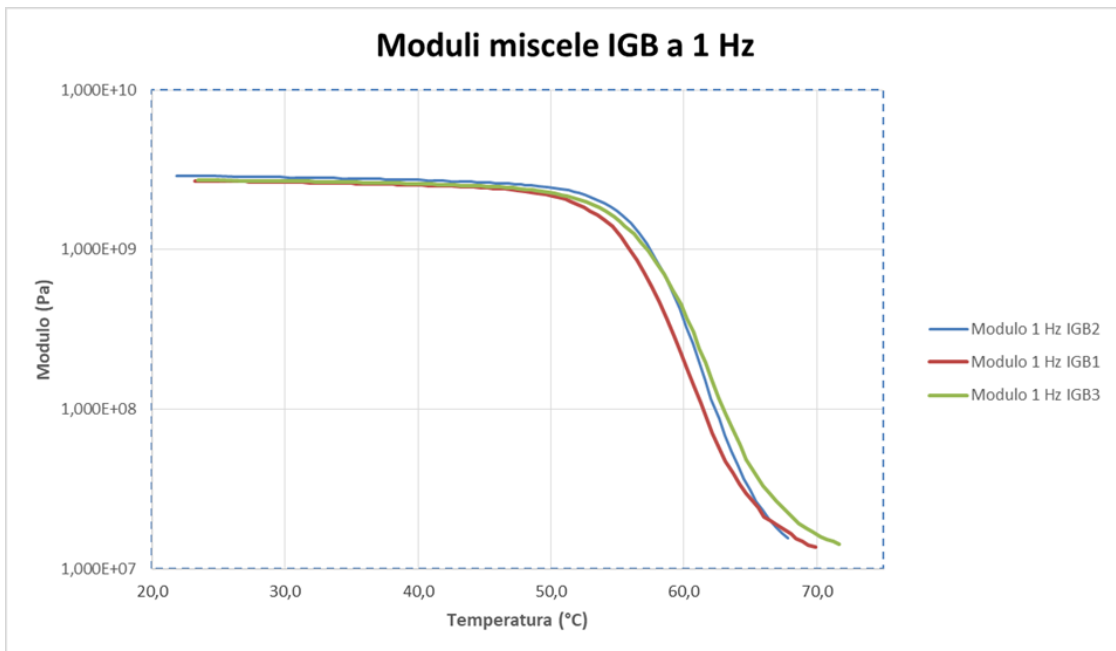


Figure 3 81 Andamento moduli E' in funzione delle temperatura per le miscele IGB1, 2 e 3 ottenuto con analisi DMTA

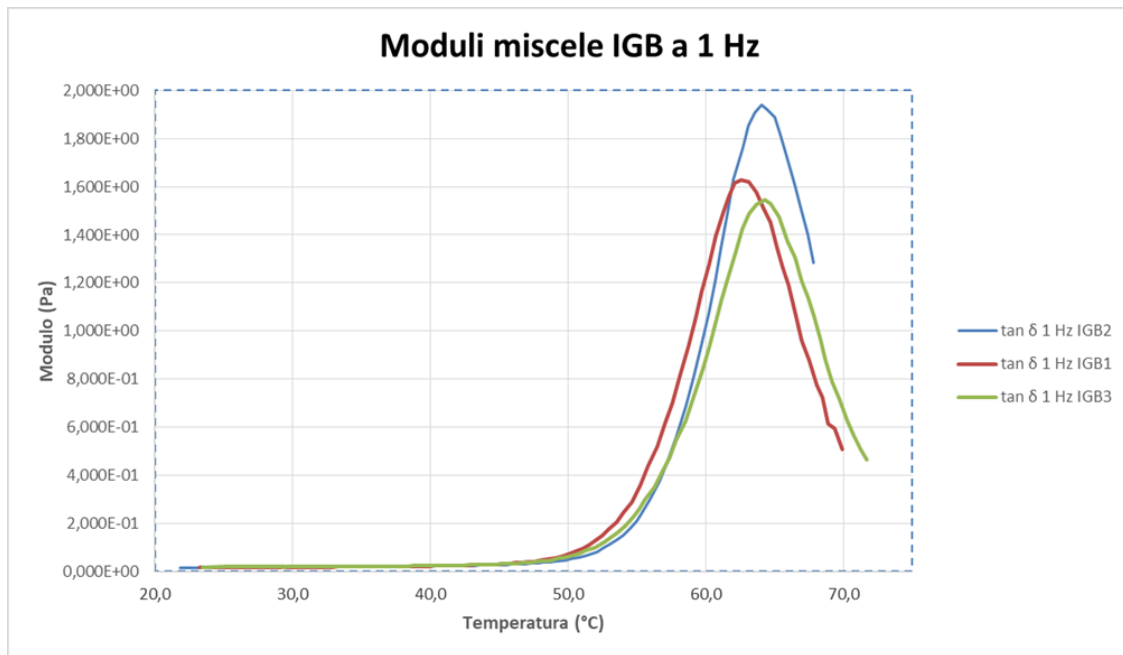


Figure 3.82 Andamento della $\tan \delta$ in funzione della temperatura per le miscele IGB1, 2 e 3 ottenuto con analisi DMTA

3.11 Caratterizzazione fisico-chimiche della fibra di banana, lechuguin e riso

3.11.1 Caratterizzazione della fibra di banana e lechuguin

Si presenta I risultati delle analisi termogravimetrica (TGA), Calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi di spettroscopia FT - IR, anchesono rappresentati una tabella di parametri di prova e il grafico dei ogni test . Nel primo caso sono stati fatti due test per la fibre di banana Analisi N°1 e dopo Analisi N°2 e per il lechuguin solamente condotto è stato eseguito un test.

Analisi N° 1 Analisi per la fibra di banana

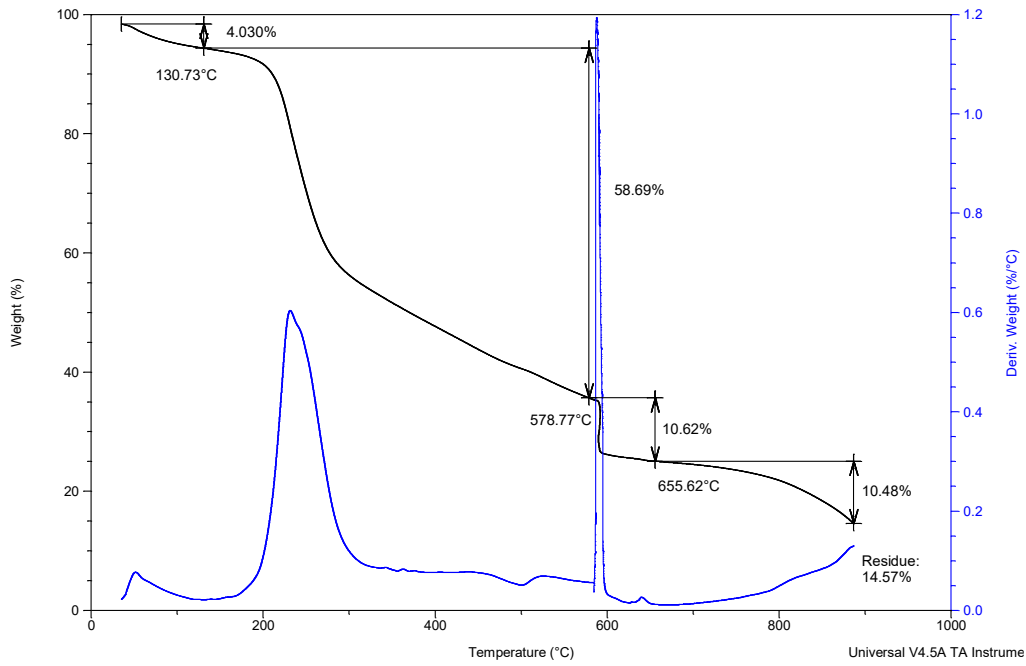


Figure 3 83 Analisi termogravimetrica TGA della fibre di Banana per il Analisis No. 1

DSC

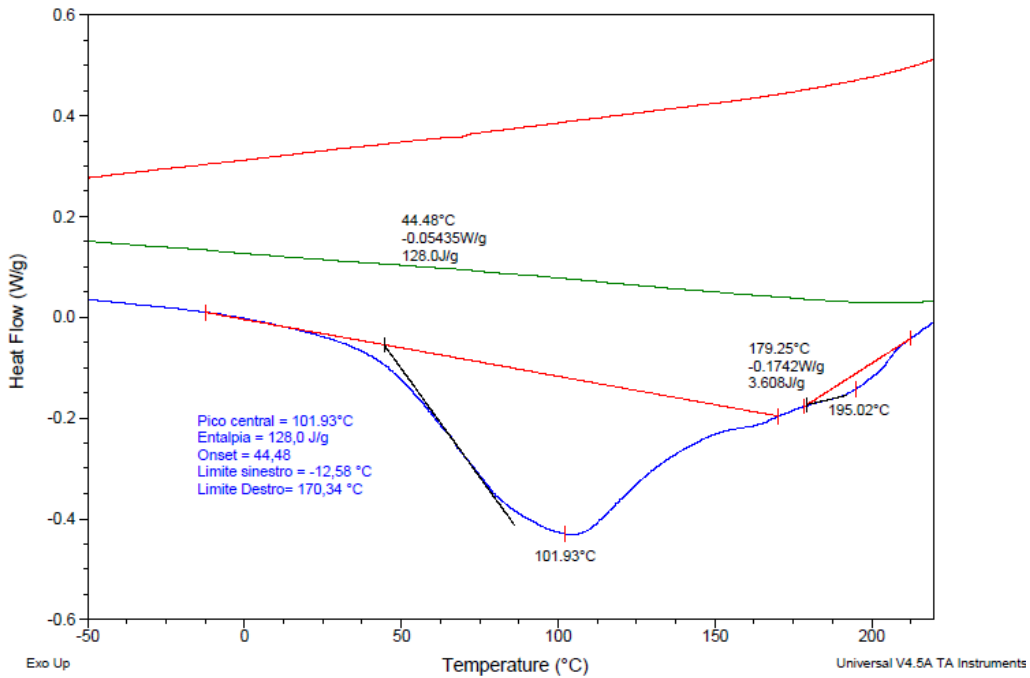


Figure 3 84 Calorimetria differenziale a scansione (DSC) delle fibre de Banano per il analisi N° 1

Spettroscopia FT-IR ATR

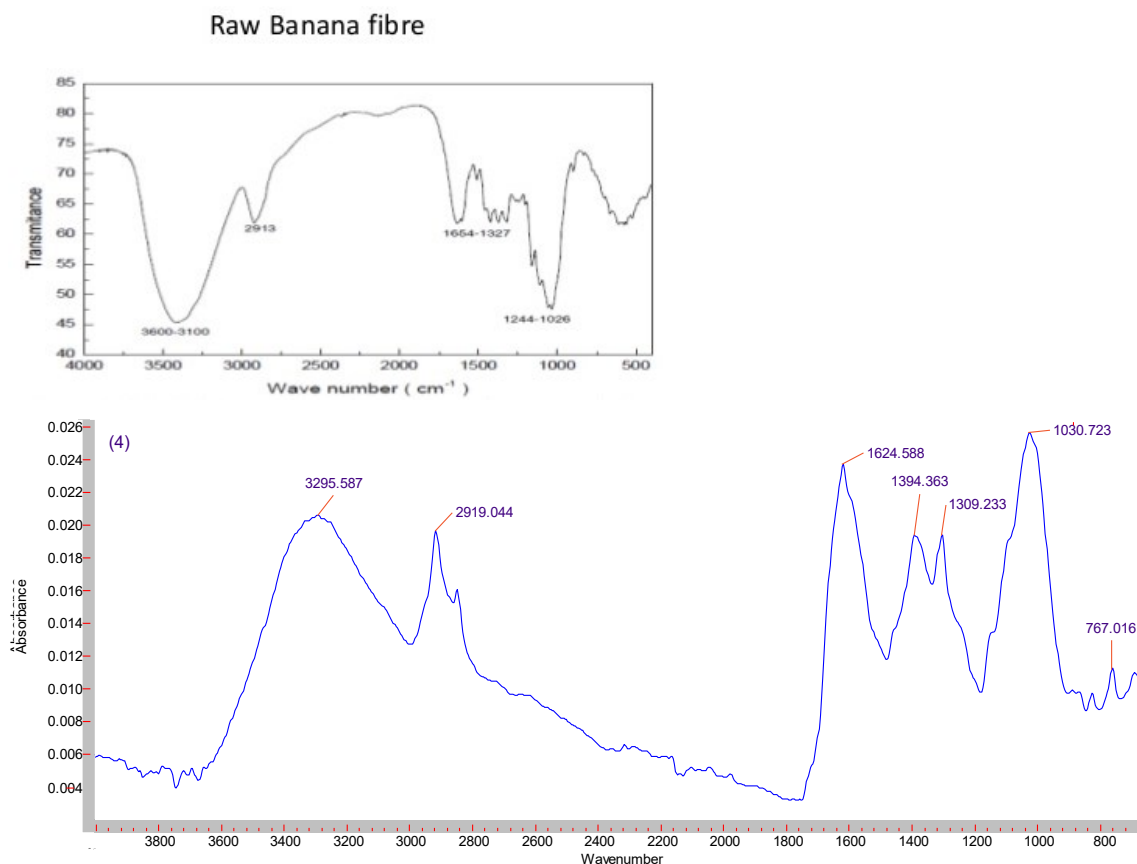


Figure 3 85 *Analisi d Spettroscopia FT - IR delle fibre de Banano per il anlisi N° 1*

Utilizzando le tecniche di analisi termogravimetrica (TGA), calorimetria a scansione differenziale (DSC) Analisi e spettroscopia FT - IR è stato studiato il comportamento termico della fibra di banana. Come risultato di TGA vediamo che la perdita in peso è di circa il 62% tra le temperature di 50 °C a circa 600 °C, questa perdita è attribuibile alla presenza di acqua, mentre se la temperatura aumenta la cellulosa ed emicellulosa cominciano a degradare. Poi una perdita di peso anche osservata ma a causa di lignina, che è un altro componente di fibra banana in una piccola percentuale minore di cellulosa, questa degradazione è osservata in un intervallo da 600 °C e circa 650 °C. Infine, quando la temperatura raggiunge 900 °C sono rimasti perché le ceneri in una percentuale del 14%.

Per quanto riguarda l'analisi scansione differenziale DSC delle fibre di banana possiamo vedere che nel primo riscaldamento viene visualizzata una curva endotermica che il picco è la temperatura di circa 102 °C e scompare a 180 °C, assorbendo una quantità di calore che può essere espresso come una potenza di 128 entalpia J / g. Qui si sostiene che v'è

una trasformazione dei principali composti di fibra di banana, specialmente cellulosa ed emicellulosa che cominciano a degradarsi a queste temperature.

Nell'analisi FT IR ci permette di caratterizzare la struttura del composto nel campione di prova con l'identificazione gruppo funzionale. Per questa analisi di fibra di banana, si ritiene che i componenti di detta fibra sono composti da cellulosa, emicellulosa e lignina e questi a sua volta alcani, esteri, chetoni, alcoli e anelli aromatici. In questo spettro FT IR osservato che due regioni avviene nella prima regione tra 750 a 1800 cm^{-1} e la seconda regione può vedere che è tra 2800 e 3300 cm^{-1} , lignina presente nella banda assorbimento a 1624 cm^{-1} e corrispondente alla vibrazione degli anelli aromatici e il picco corrispondente alla lunghezza d'onda 3296 cm^{-1} corrispondente alla cellulosa, che è dovuto allo stiramento dei gruppi O -H presenti nella sua struttura.

Analisi N° 2 Analisi per la fibra di banana

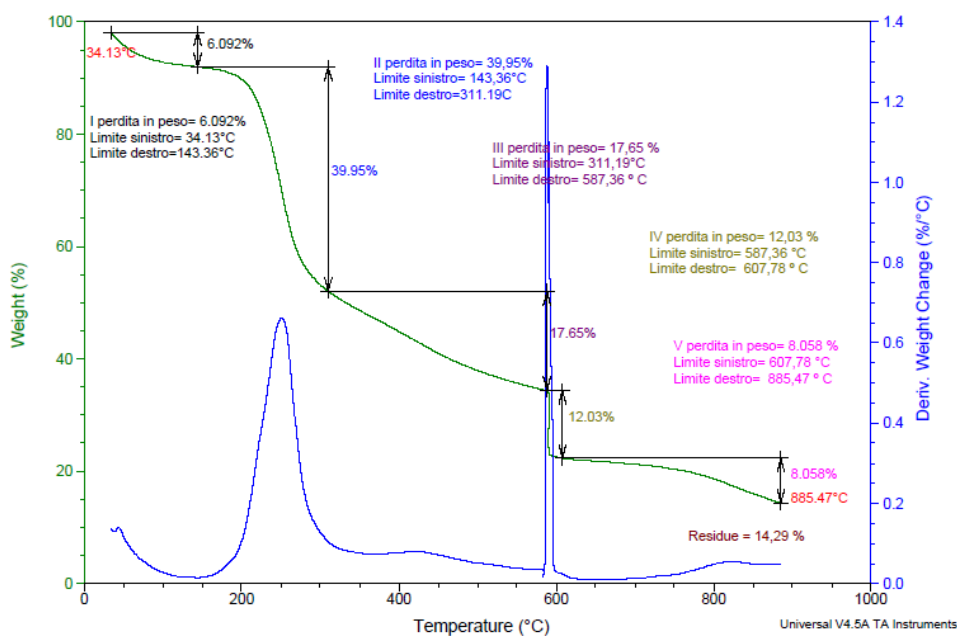


Figure 3 86 Analisi termogravimetrica TGA della fibre di Banana per il Analisis No.2

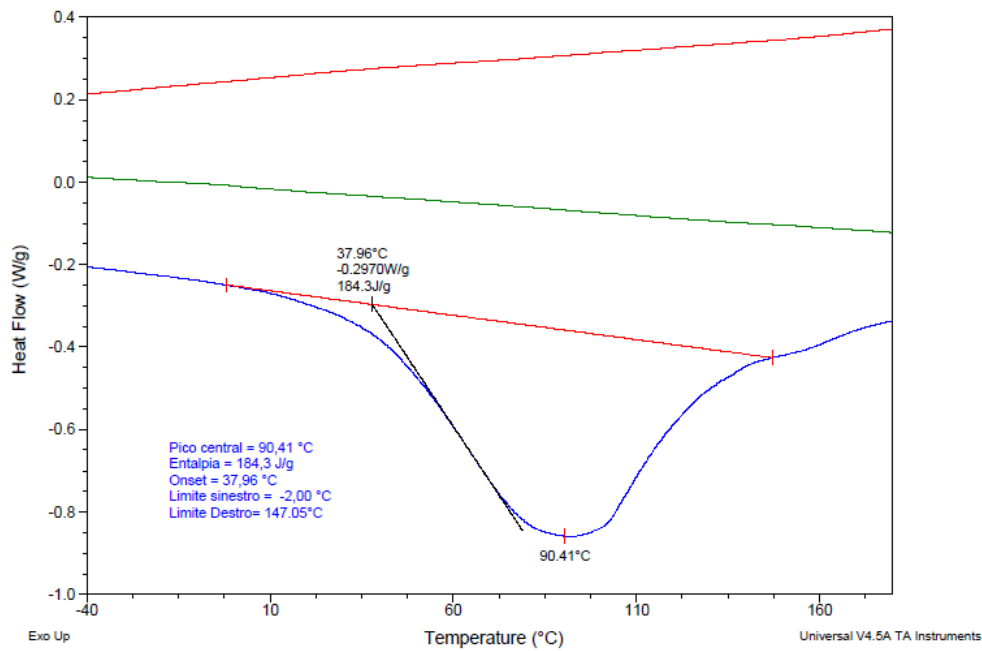


Figure 3 87 Calorimetria differenziale a scansione (DSC) delle fibre de Banano per il analisi N° 2

Spettroscopia FT-IR ATR

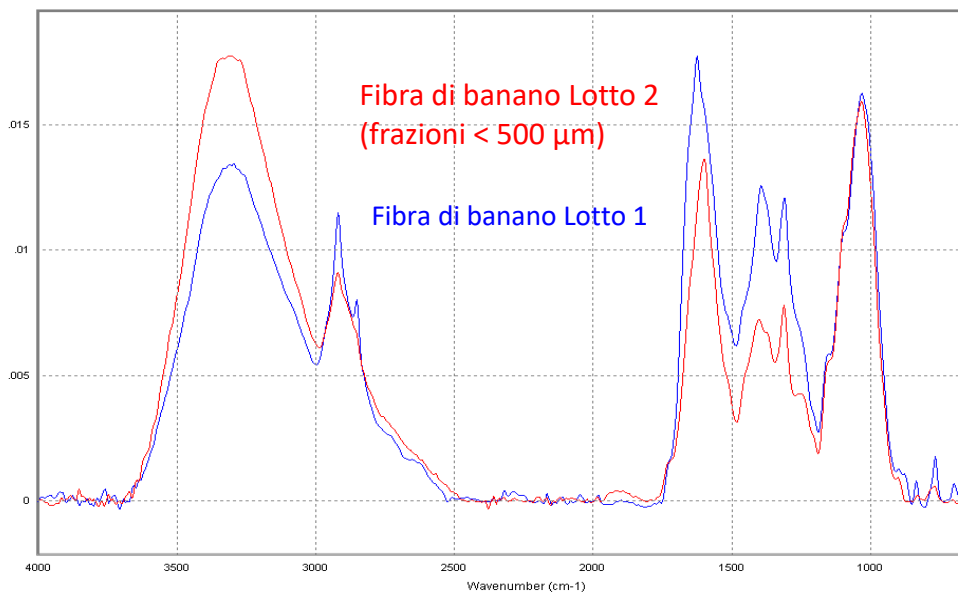


Figure 3 88 Analisi d Espectroscopia FT - IR delle fibre de Banano per il anlisi N° 1 y N°2

Una seconda analisi delle fibre banane due lotti differenti, con questa nuova analisi può confrontare analitici ottenuti è stata eseguita. In TGA analisi può osservare una perdita di peso di circa il 63%, rientra in un intervallo di temperatura da 50 °C a 581 °C, questa perdita di peso è dovuto, in primo luogo alla perdita di acqua e quindi la gradazione di

composti lignocellulosici, poi si osserva un'altra perdita di peso del 12% che sono i residui di fibra di banana.

In analisi DSC possiamo vedere una depressione endotermica, la stessa temperatura iniziale di $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e termina a $147\text{ }^{\circ}\text{C}$, assorbendo una quantità di calore che può essere espresso come potere Entalpico di 184 J/g è osservato. e proprio come nella precedente analisi può dire che ce vi trasformazioni di componenti fibra di banana, come la cellulosa ed emicellulosa, in questo caso si vede che v'è una maggiore quantità di calore assorbito nell'analisi precedente, che era 128 J/g , questa variazione può essere presunta presenza di altri elementi collegati ai composti lignocellulosici.

Per l'analisi FT - IR osservata nel confronto tra i due analisi una somiglianza tra ciascuno dei lotti.

Analisi per la fibra di Lechuguin

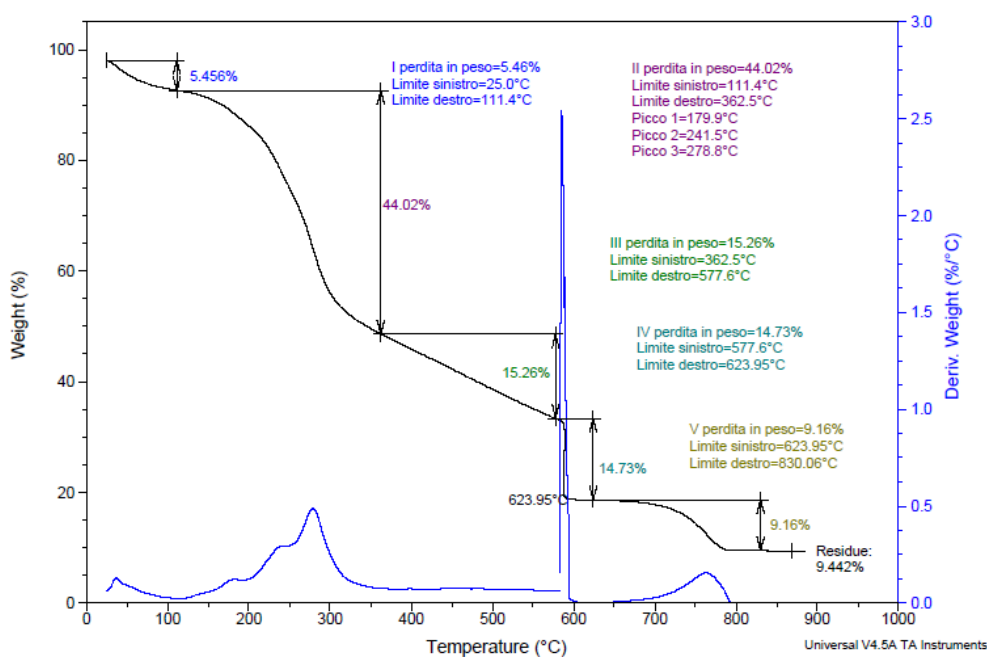


Figure 3 89 Analisis Termogravimétrico TGA delle fibre di Lechuguin

Calorimetria differenziale a scansione DSC

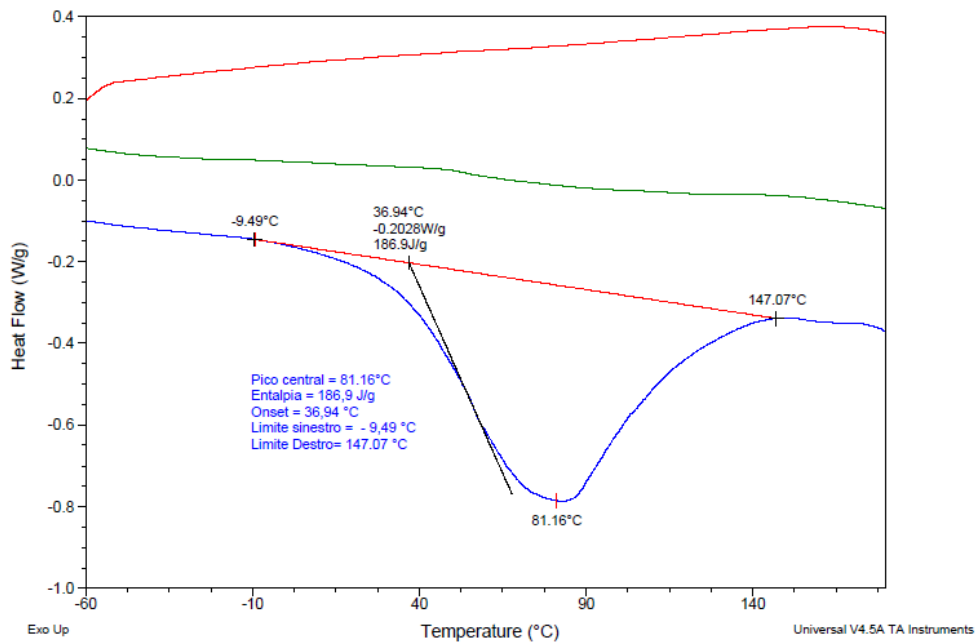


Figure 3 90 Calorimetria differenziale a scansione (DSC) delle fibre di Lechuguin

Spettroscopia FT-IR ATR

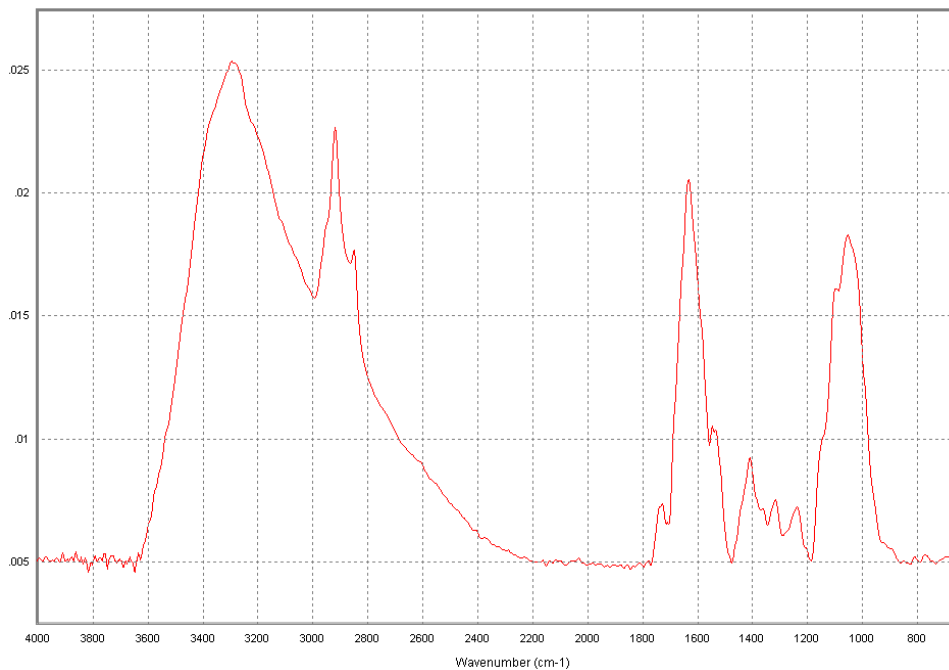


Figure 3 91 Analisi de Espectroscopia FT - IR per le fibre di Lechuguin

In questa analisi termica delle lechuguin è stata eseguita analisi come analisi termogravimetrica TGA, DSC analisi differenziale a scansione e l'analisi caratterizzazione mediante spettroscopia infrarossa FTIR. Nella analisi termogravimetrica TGA possiamo vedere che c'è una temperatura iniziale di perdita di

peso di 50 a 600 °C, corrispondente al 64% della velocità di 10 °C / min, questa perdita di peso, in primo luogo, a causa evaporazione dell'acqua e quindi la degradazione della cellulosa ed emicellulosa ce sono fatti che degradano a queste temperature, e quindi la decomposizione lignina avviene a temperature intorno a 600 °C, finalmente presente come residuo una quantità di 9,44% per la presenza di metalli pesanti adsorbiti dalla fibra si assume.

In seguito, sono state condotte analisi DSC, dove possiamo osservare una curva endotermica con una quantità di calore assorbita di 186,9 J/g in un intervallo di temperatura che inizia a -9.5 °C e termina a 147 °C.

Nell'analisi FTIR come nelle prove fibra di banana, possiamo vedere due intervalli di bande il primo da 800 cm⁻¹ a 1800 cm⁻¹ e il secondo intervallo che varia a partire da 2200 cm⁻¹ a 3650 cm⁻¹ qui si può vedere che i composti di lignina rientrano nel primo intervallo e la seconda intervalli li composti cellulose.

3.11.2 Caratterizzazione della fibra di riso

Campione di lolla dopo estrazione.

La I perdita in peso (5.14%) è relativa alla perdita di acqua. La II perdita (31.58%) è dovuta alla decomposizione di rimanenze di emicellulosa e cellulosa ancora presenti nel campione dopo l'estrazione (il picco della curva derivata a 240°C e 341°C) e alla decomposizione della lignina, mentre la III perdita (24.27%) è data soltanto dalla decomposizione della lignina in aria. Il residuo dopo incenerimento a 1000°C è del 39.07% (silice e metalli) (vedi fig. 3.91)

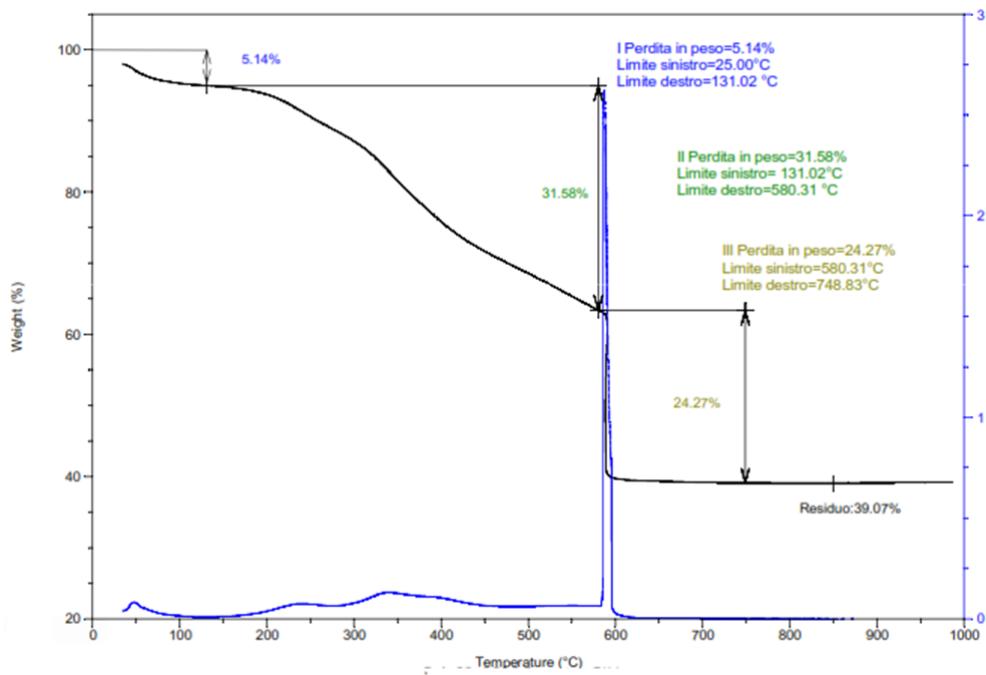


Figure 3.92 TGA su campione di lolla estratto

Campione di pula dopo estrazione.

Nella TGA in Fig. 3.92 la I perdita in peso (19.08%) è dovuta alla presenza di acqua e solventi. La II perdita in peso (26.00%) è dovuta al contenuto di oli ancora presenti nel campione di pula dopo il processo di estrazione, oltre che dall'inizio della decomposizione di emicellulosa; la III perdita (32.7%) è data da emicellulosa e cellulosa ancora presenti + lignina, mentre la IV perdita (20.6%) è dovuta solo alla lignina. Il residuo dopo incenerimento a 1000°C è dell'1.67% (metalli).

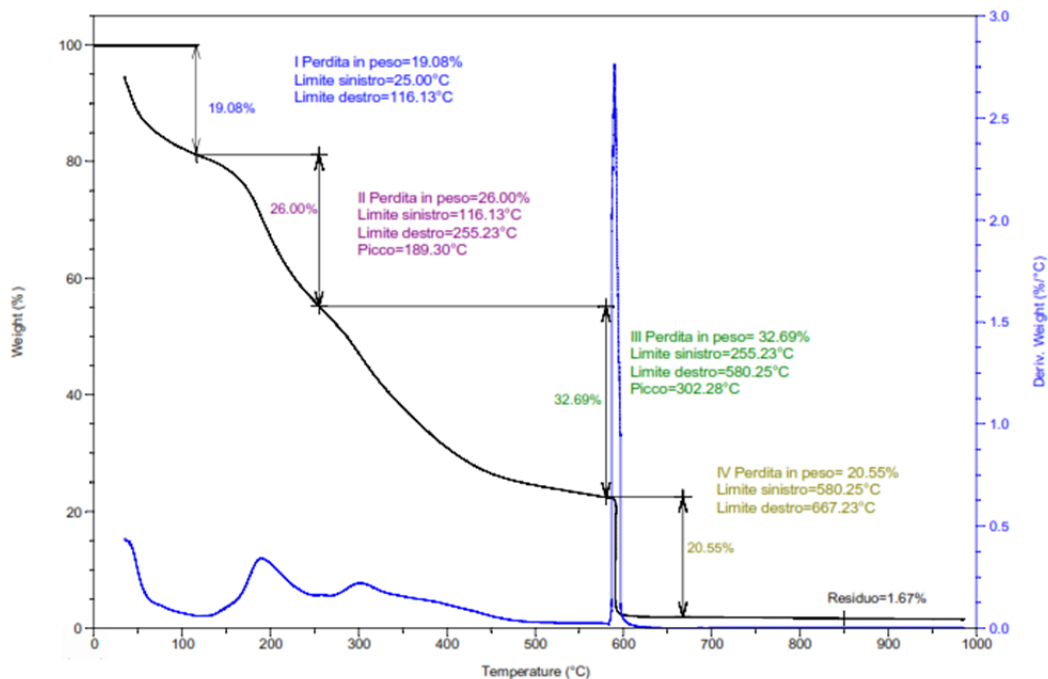


Figure 3.93 TGA su campione di pula estratto

Analisi termogravimetrica (TGA) della pula e lolla su campioni non estratti

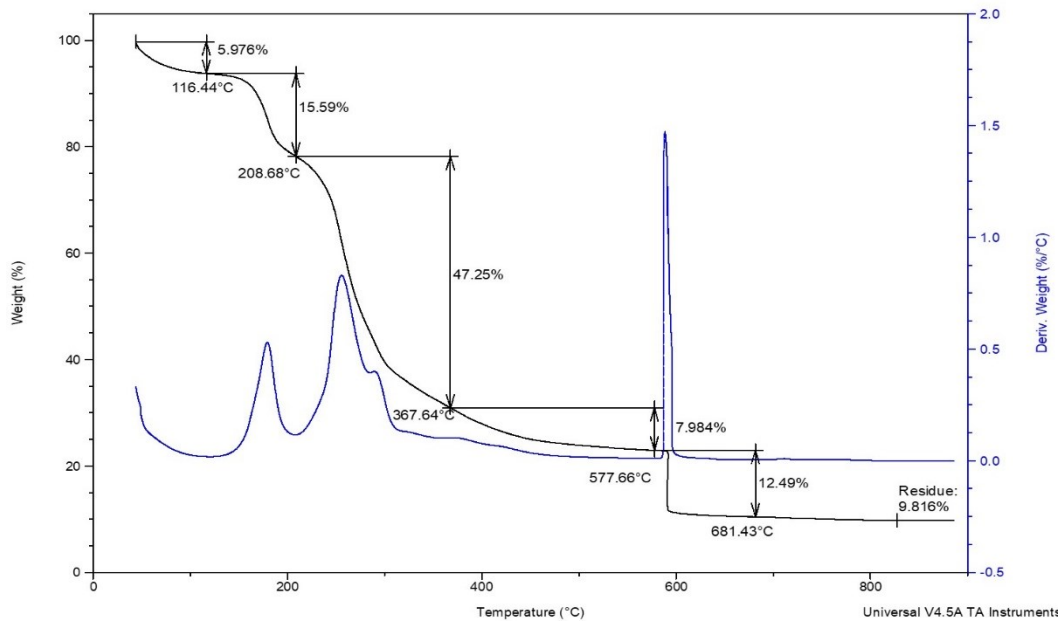


Figure 3 94 TGA Campione di pula di riso

Nella TGA della pula di riso (vedi fig. 3.93) la I perdita in peso (5.9%) è relativa alla perdita di acqua. La II perdita in peso (15.6%) si riferisce al contenuto di oli nel campione di pula, mentre la III e la IV perdita in peso (56%) rappresenta il contenuto di cellulosa. Il residuo dopo incenerimento è del 9.8%.

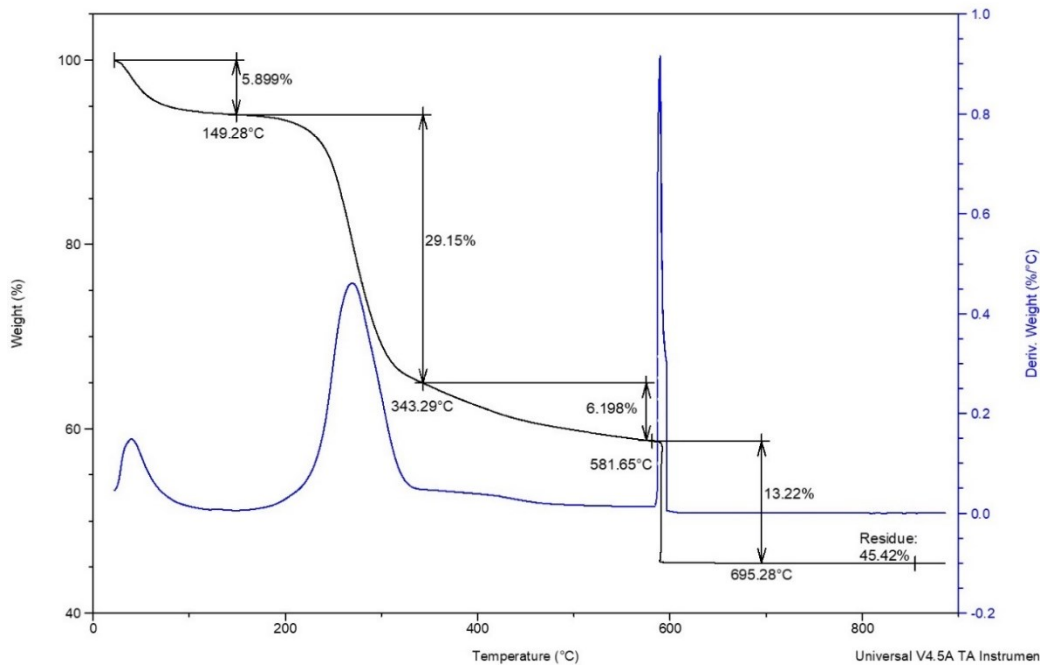


Figure 3 95 TGA Campione di lolla di riso

Nella TGA della lolla (vedi fig. 3.94) la I perdita in peso (5.9%) è relativa alla perdita di acqua. La II e la III perdita in peso (35.3%) rappresentano il contenuto di cellulosa nel campione di lolla. Il residuo dopo incenerimento è del 45.42% (ossido di silicio e altri metalli).

3.12 *Analisi Microscopio Elettronico a Scansione EDS e SEM delle fibra di banano e delle lechuguin*

3.12.1 *Analisi SEM della Fibre di Banana*

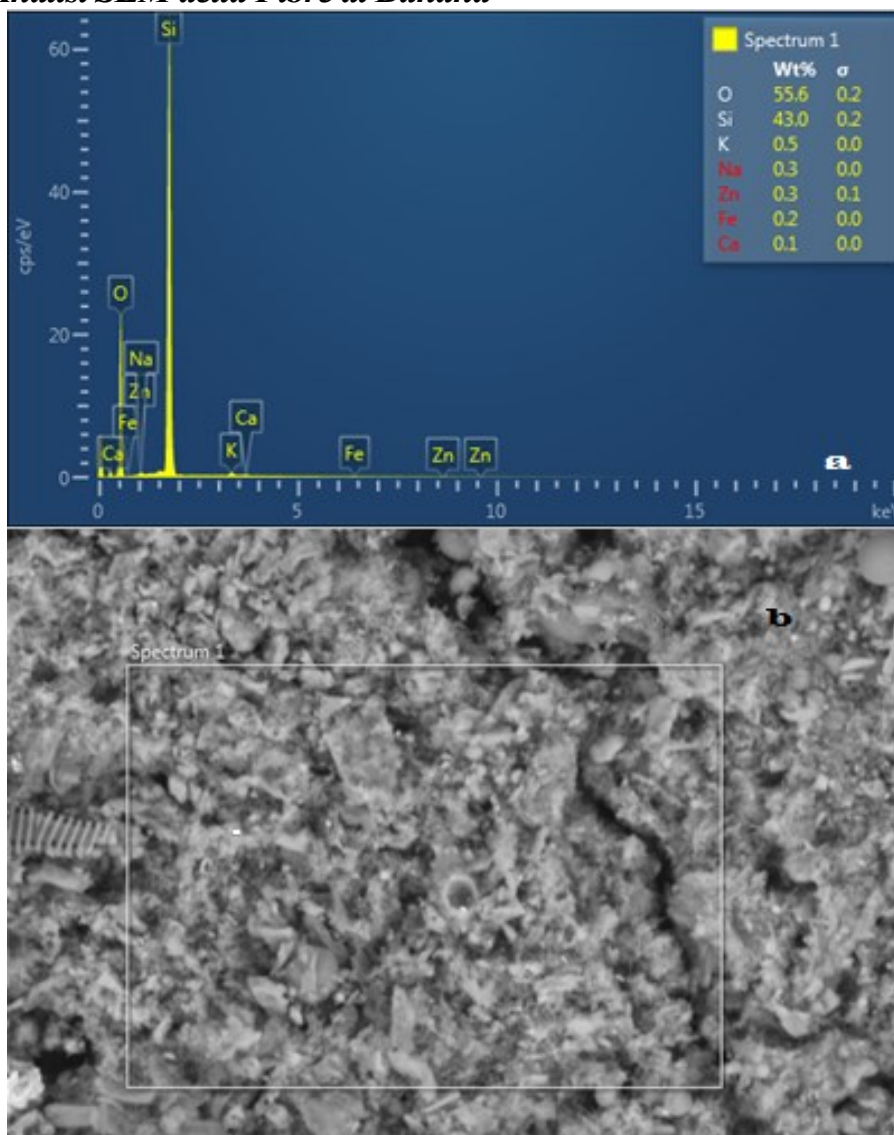


Figure 3 96 a. *Espectro SEM della fibra di banana*; b. *Micrografia SEM estesa dell fibra di banana a 50 μ m*

Il tenore di ceneri del residuo della fibra dopo essere stato sottoposto a combustione completa, è stato sottoposto ad analisi SEM dove possiamo apprezzare i diversi elementi contenuti nelle ceneri, in questo caso possiamo apprezzare l'esistenza di Na, Ca, Fe, Zn , Si, K, o tra gli altri, essendo il più abbondante Se una percentuale del 43%, questo può essere preso per la presenza di ossidi di silicio contenuto in fibra di banana.

3.12.2 Analisi SEM delle Fibre di Lechuguin

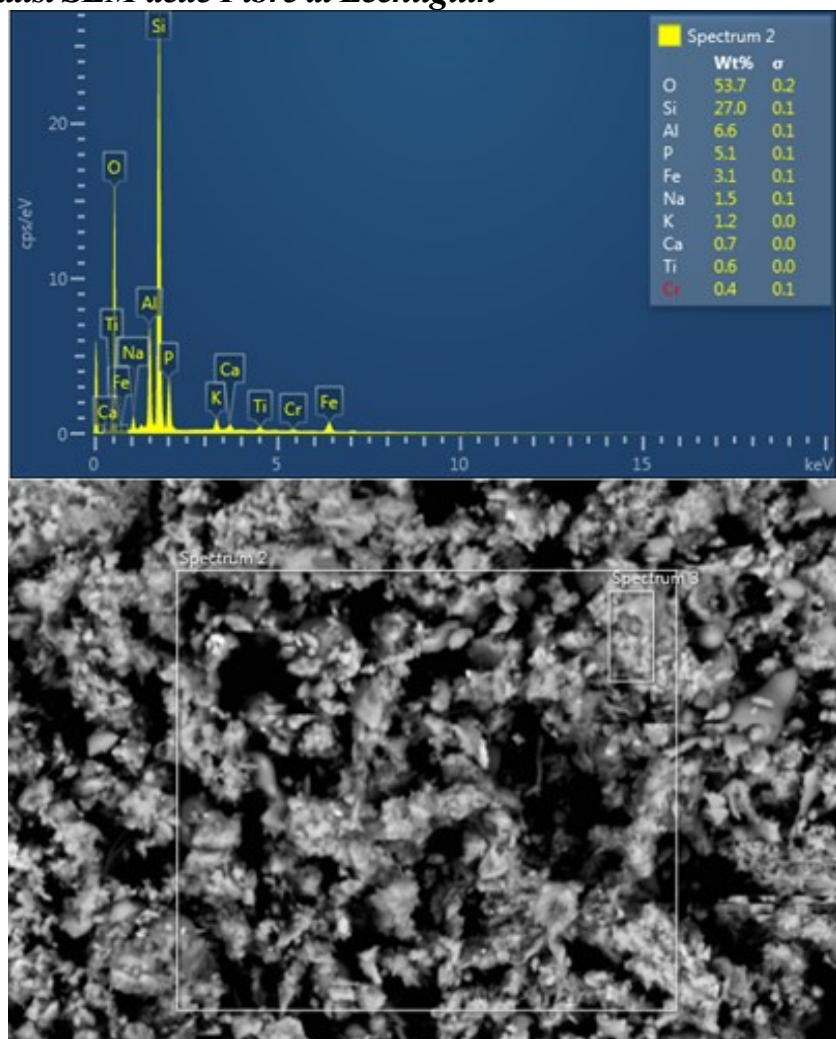


Figure 3 97 a. Espectro SEM della fibra di banana; b. Micrografia SEM estesa della fibra di Lechuguin a 50 μm

Analogamente, la stessa analisi per lechuguin fibre, dove possiamo apprezzare nuovamente silicio presenza, che può essere assunto che essa sia in forma di ossidi di silicio, quindi la presenza di un altro metallo è visto come viene eseguita l'alluminio con una percentuale di 6,6%.

3.12.3 Analisi EDS e SEM delle Fibre di Riso

Le analisi EDS sono eseguite su una frazione dei campioni in polvere di: i) pula tal quale; ii) lolla macinata, iii) di una frazione delle ceneri di lolla dopo incenerimento in TGA a 900°C. I risultati ottenuti sono stati ottenuti nelle tabelle 3.36 e 3.37 e 3.38, mentre gli spettri di fluorescenza a raggi x dell'analisi EDS nelle figure

Tabella 3 36 Campione di pula tal quale

Campione di pula: analisi EDS posizione 1	
Elemento	% en Peso
C	54,7
O	39,5
P	2,6
K	2,6
Mg	< 1

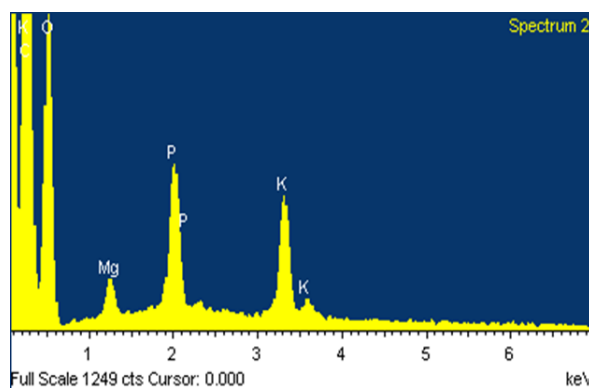


Tabella 3 37 Campione frazione di ceneri di lolla dopo incenerimento in TGA

Campione frazione di ceneri di lolla dopo incenerimento in TGA: analisi EDS posizione 1	
Elemento	% en Peso
O	54,0
Si	39,6
K	4,00
Al	2,00
Mg	< 1

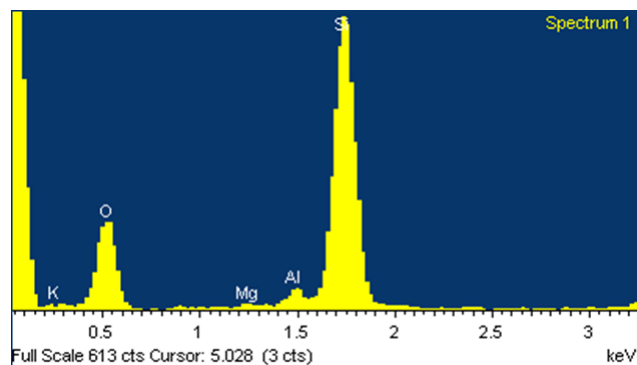


Tabella 3 38 Campione di lolla macinata

Campione di lolla macinata: analisi EDS posizione 1	
Elemento	% en Peso
C	38,9
O	44,1
Si	16,40
K	< 1

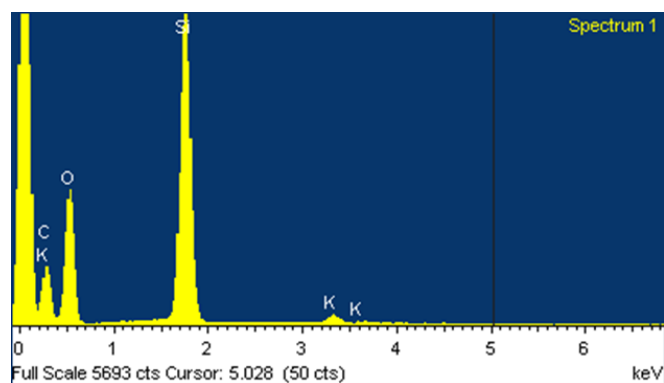


Figure 3 98 Spettri EDS analisi lolla: tal quale, macinata e dopo incenerimento

Si può notare come nella lolla di riso vi sia una presenza elevata di metalli, in particolare silicio, più elevata rispetto alla pula, che è principalmente composto da silice (SiO_2), mentre nella pula vi è un residuo di ceneri da precludere la possibilità di poterle analizzare.

Osservazione SEM

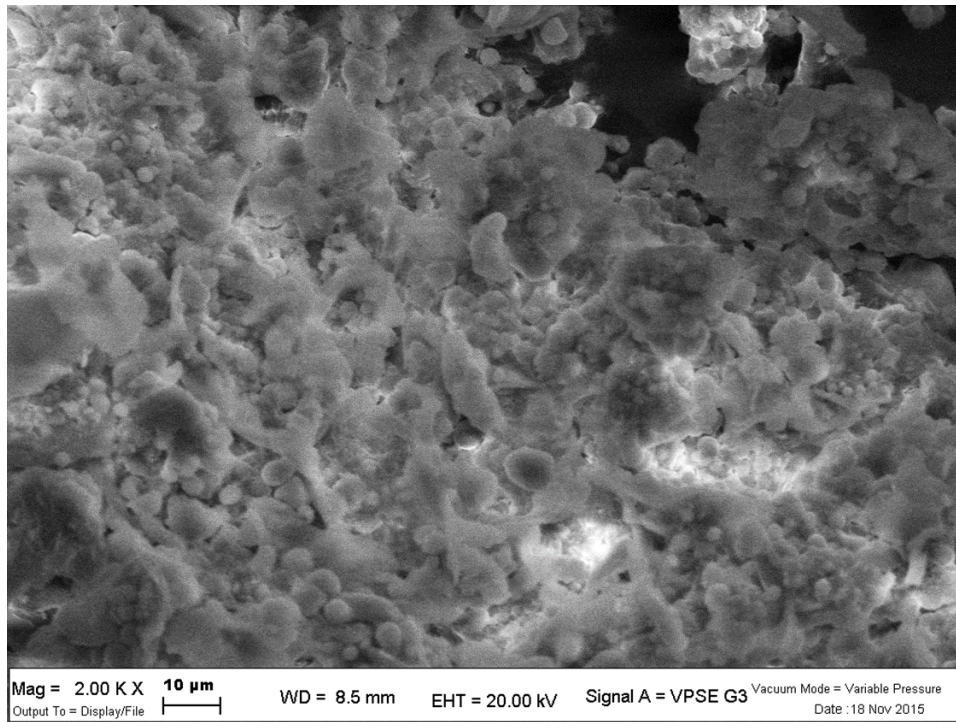


Figure 3 99 Osservazione al microscopio elettronico della pula macinata ingrandita 2000X

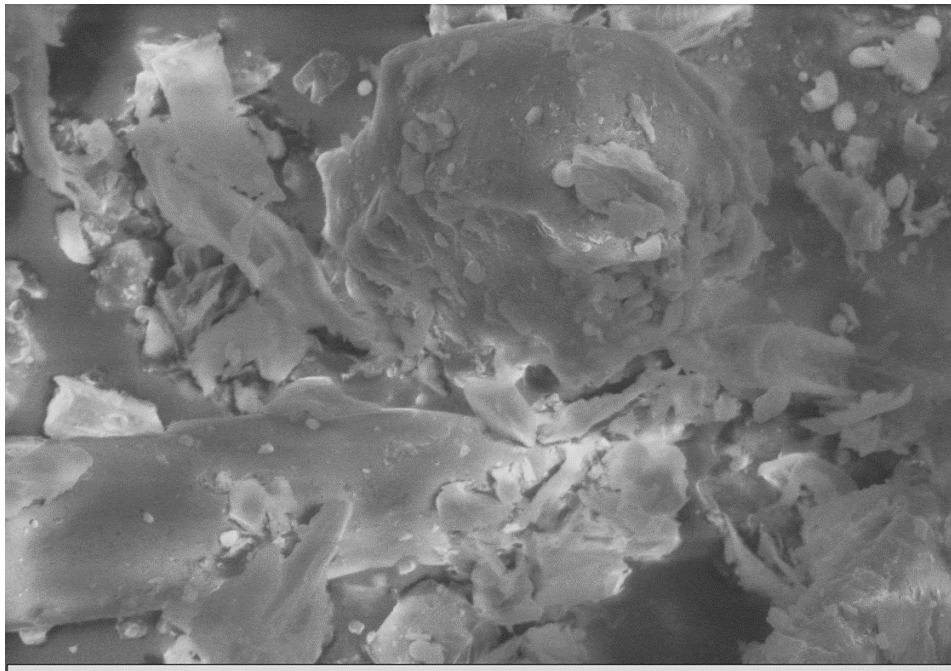


Figure 3 100 Osservazione al microscopio elettronico della lolla macinata, ingrandita 2000X

Le foto ottenute con microscopia elettronica a scansione (SEM) mostra la morfologia a 2000 ingrandimenti dei campioni di Lolla e Pula dopo macinazione. Dalle foto si può notare come il contenuto elevato, ca 46% in peso di silice, nella Lolla porta ad avere particelle a forma di scaglie. Invece la morfologia della pula appare, a parità di ingrandimenti, a forma di domini separati con forma granulare dovuti molto probabilmente alla presenza degli oli.

Analisi elementare sui campioni di lolla e pula

Tabella 3 39 Analisi elementare di lolla e pulla

<u>ANALISI ELEMENTARE SU PULA</u>				
Group No: 1	Element %			
Sample Name PULA	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
PUa	2,379496574	46,427570340	6,499076366	0,173613444
PUb	2,309809923	45,598884580	6,604603291	0,144928858
Puc	2,413662195	46,229763030	6,724634171	0,135366514
PUd	2,314680576	46,153644560	6,719982624	0,134757817
4 Sample(s) in Group No :1				
Component Name	Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen	2,354412317	0,05068	2,1529	0,0026
Carbon	46,102465630	0,3550168	0,7701	0,126
Hydrogen	6,637074113	0,1074528	1,619	0,0115
Sulphur	0,147166658	0,01823607	12,3914	0,0003
<u>ANALISI ELEMENTARE SU LOLLA</u>				
Group No: 1	Element %			
Sample Name LOLLA	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
LOa	0,336264908	38,34305954	4,915473461	0,019269804
LOb	0,320473731	38,93000412	4,948077202	0,018664215
LOc	0,312474966	38,94715118	5,003982067	0,008080062
LOd	0,341351718	39,16484451	4,944458008	0,018074783
4 Sample(s) in Group No :1				
Component Name	Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen	0,327641331	0,01346271	4,109	0,0002
Carbon	38,84626484	0,3520885	0,9064	0,124
Hydrogen	4,952997684	0,03698924	0,7468	0,0014
Sulphur	0,016022216	0,0053172	33,1864	0

I risultati dell'analisi sono stati riassunti nelle Tabella 3.39. Le tabelle mostrano che nella lolla vi è un contenuto di zolfo trascurabile rispetto alla pula, che la rende più adatta ad essere utilizzata come additivo per i polimeri.

3.13 Analisi DSC delle fibra di banana e lechuguin in dosaggio con resina epossidica

Per le dosaggio delle fibre di banana e lechuguin con resina, abbiamo effettuato questa analisi con differenti dimensioni delle particelle e in diversi dosaggi di fibra. In una prima analisi è stata eseguita solo la formulazione della resina epossidica e successivamente questa analisi è stata eseguita nelle stesse condizioni ma diversi contenuti di fibra.

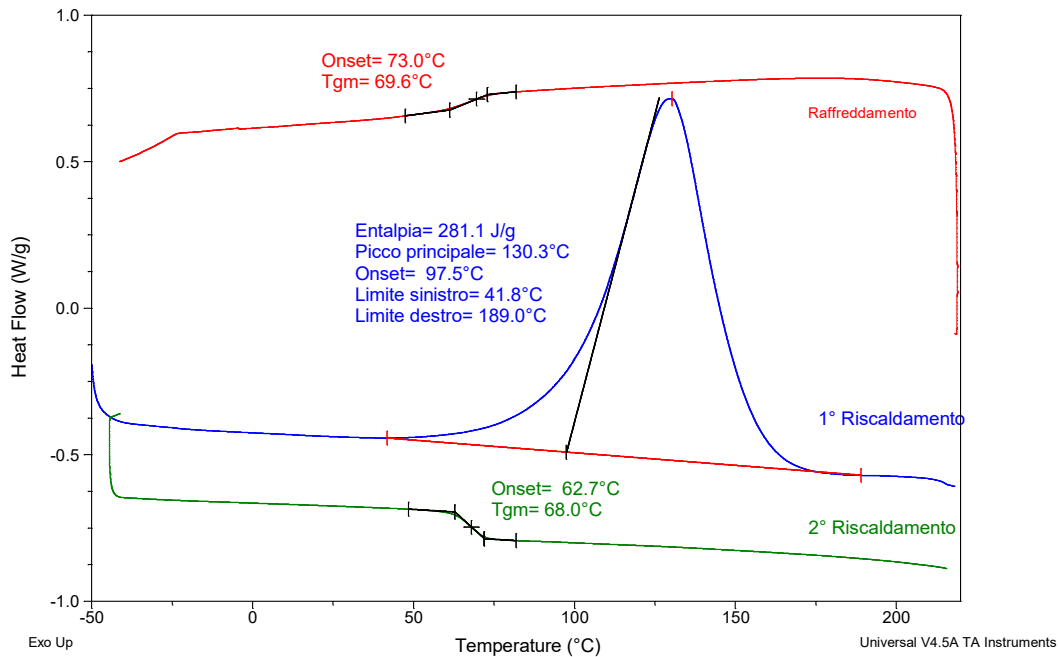


Figure 3 101 Anális DSC della resina 828Lvel – HPG – POLICAT

3.13.1 Analisi DSC della fibra di banana dosaggio con resina epossidica 828lvel a diverse granulometrie

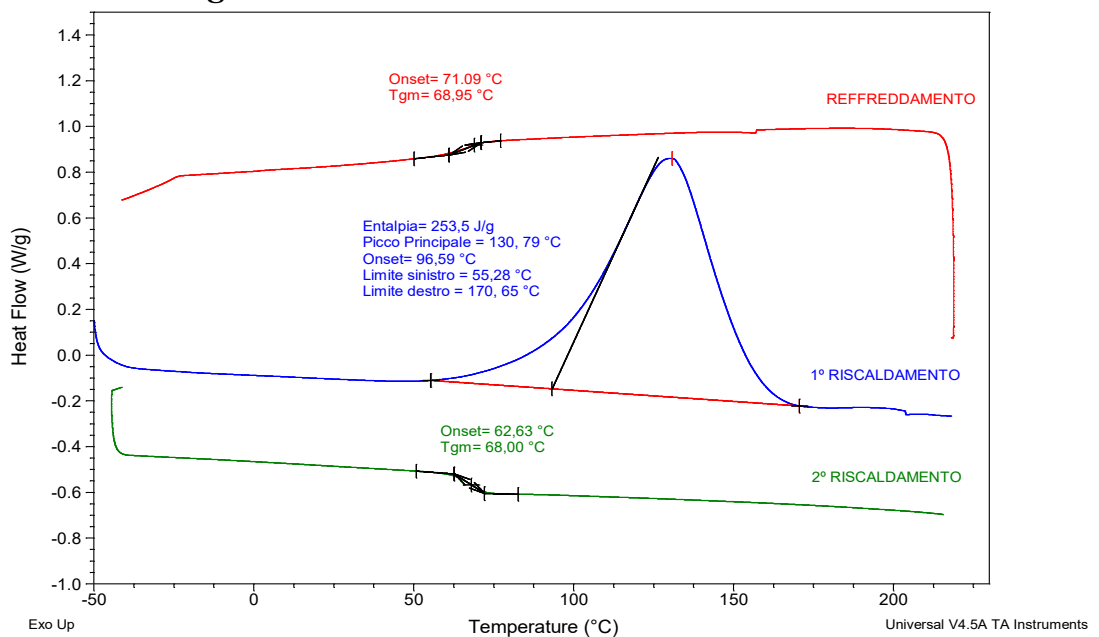


Figure 3 102 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 7% (25um)

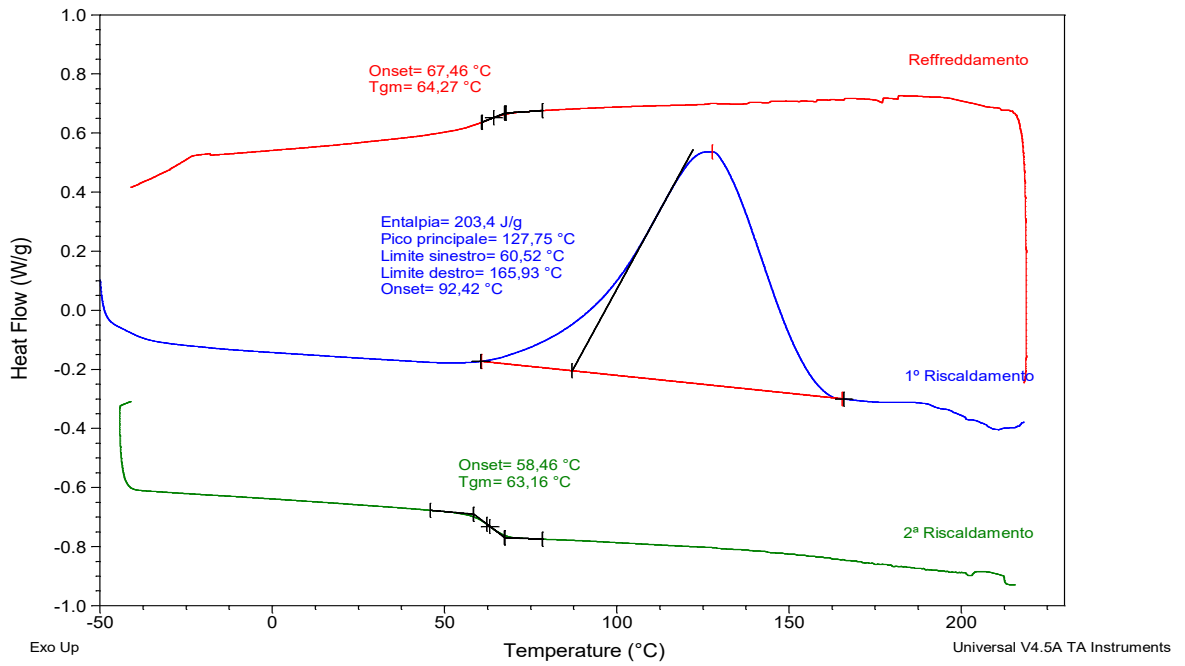


Figure 3 103 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 14% (25um)

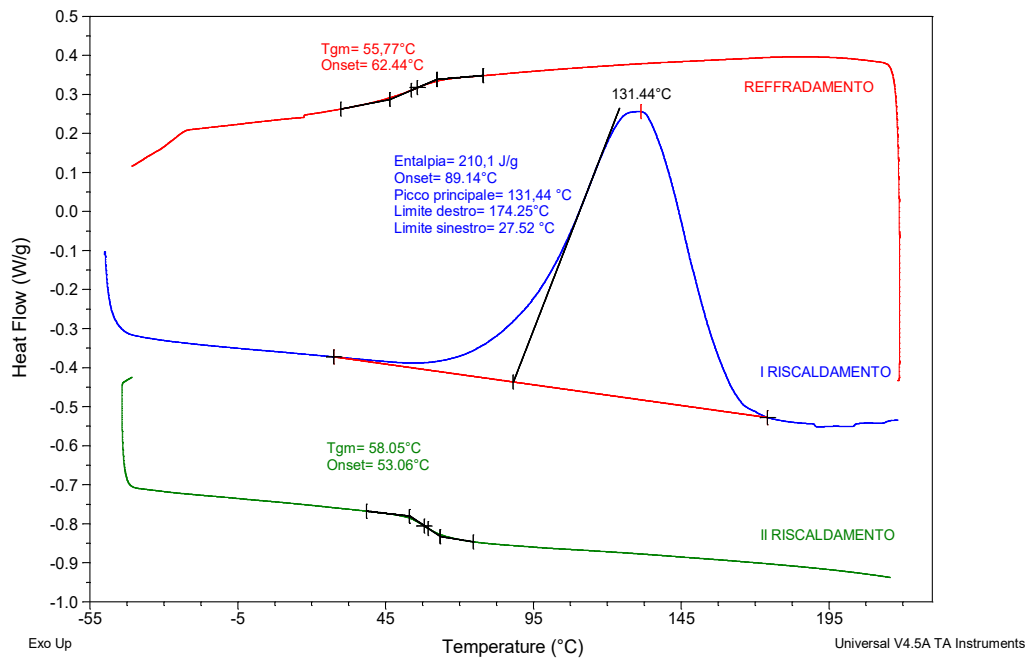


Figure 3 104 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (50 um)

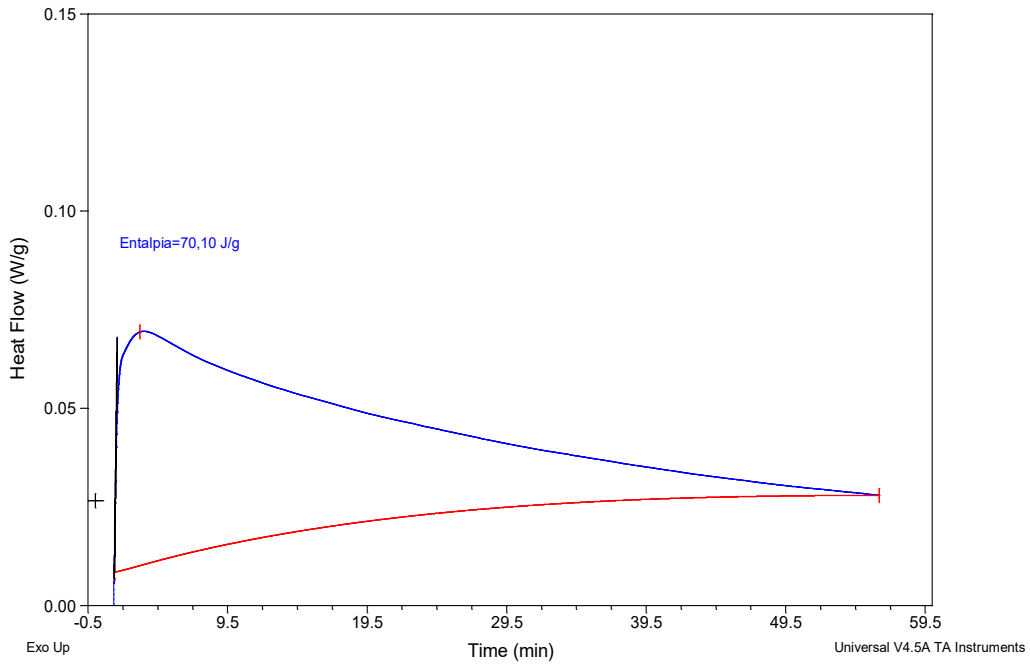


Figure 3 105 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (50 um) – ISOTERMA 75 °C

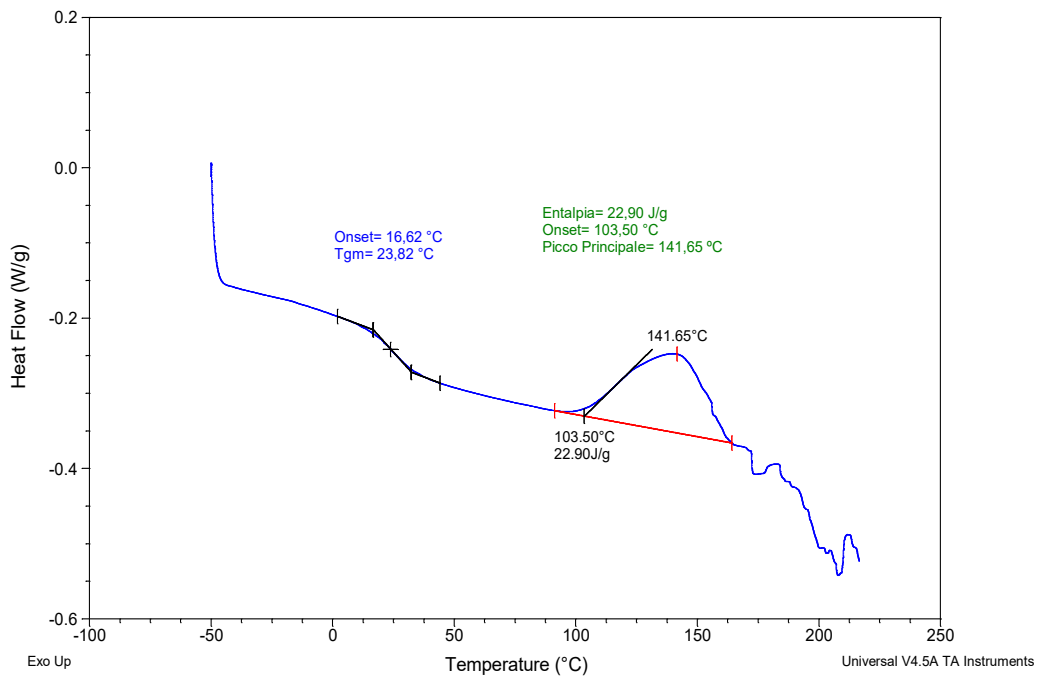


Figure 3 106 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (50 um) – ISO 75 °C Ricaldamento

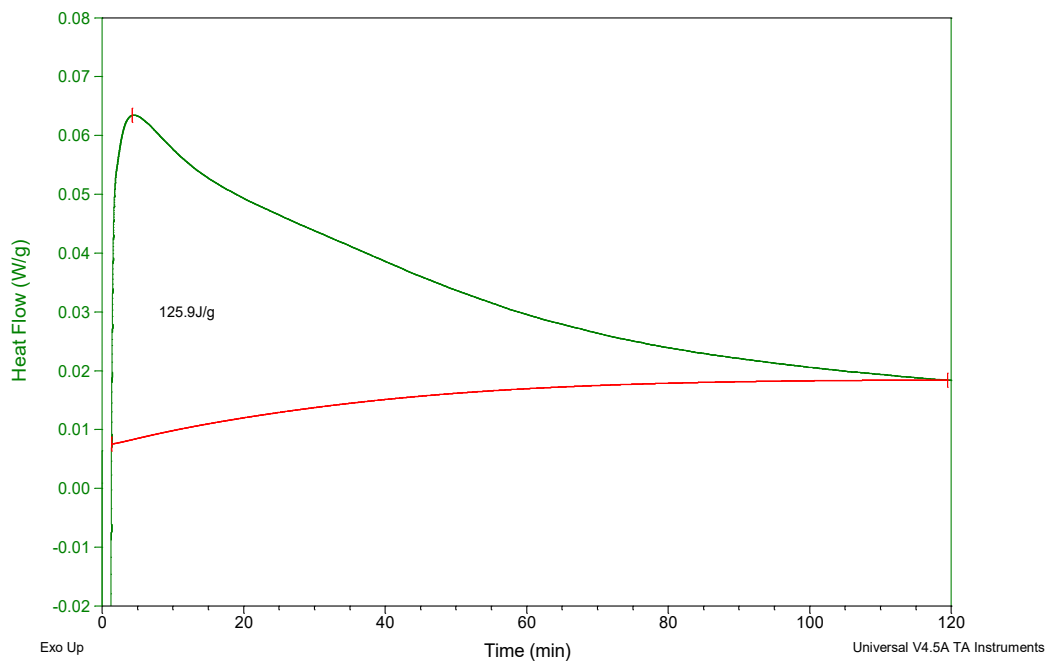


Figure 3 107 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (300 um) – ISOTERMA 75 °C

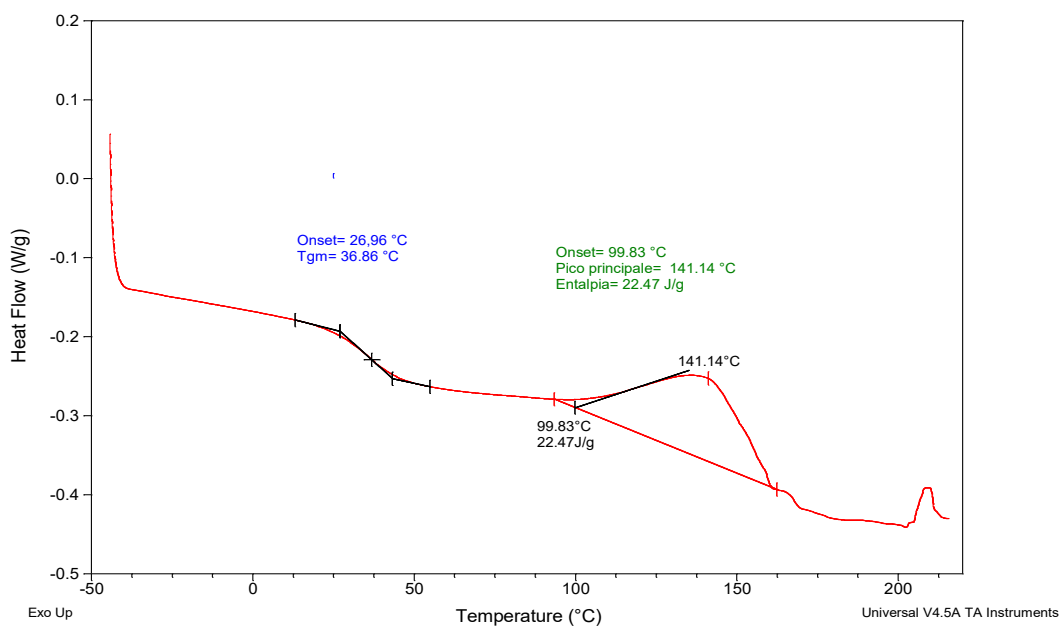


Figure 3 108 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (300 um) – ISO 75 °C Riscaldamento

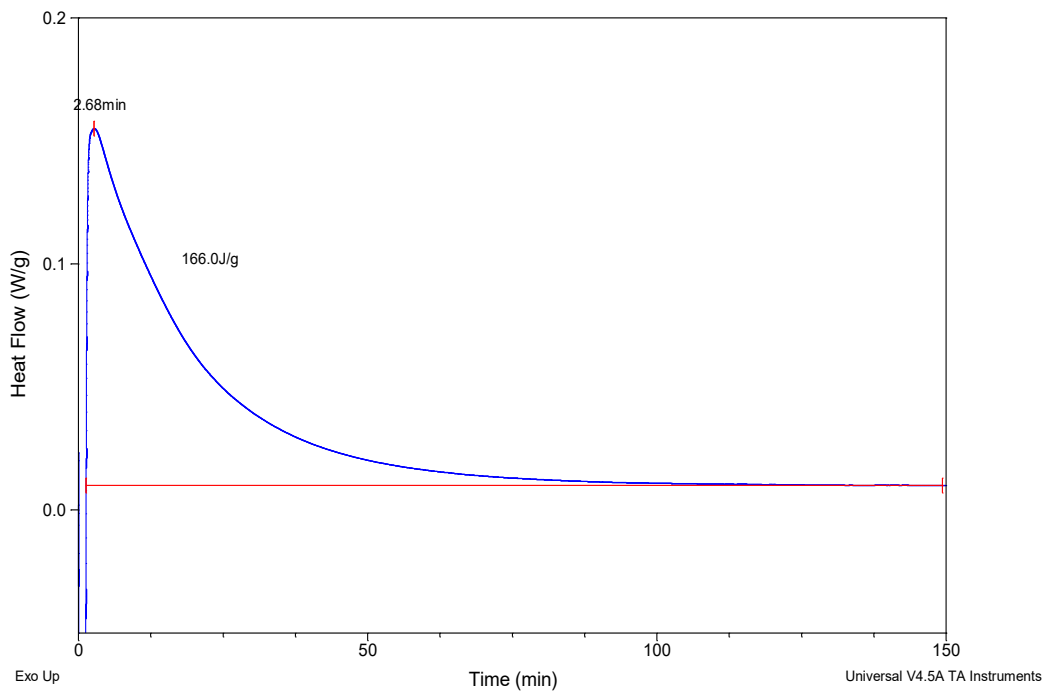


Figure 3 109 Miscela -828lv-HPG - polycat-fibra 28% (300 um) – ISOTERMA 90 °C

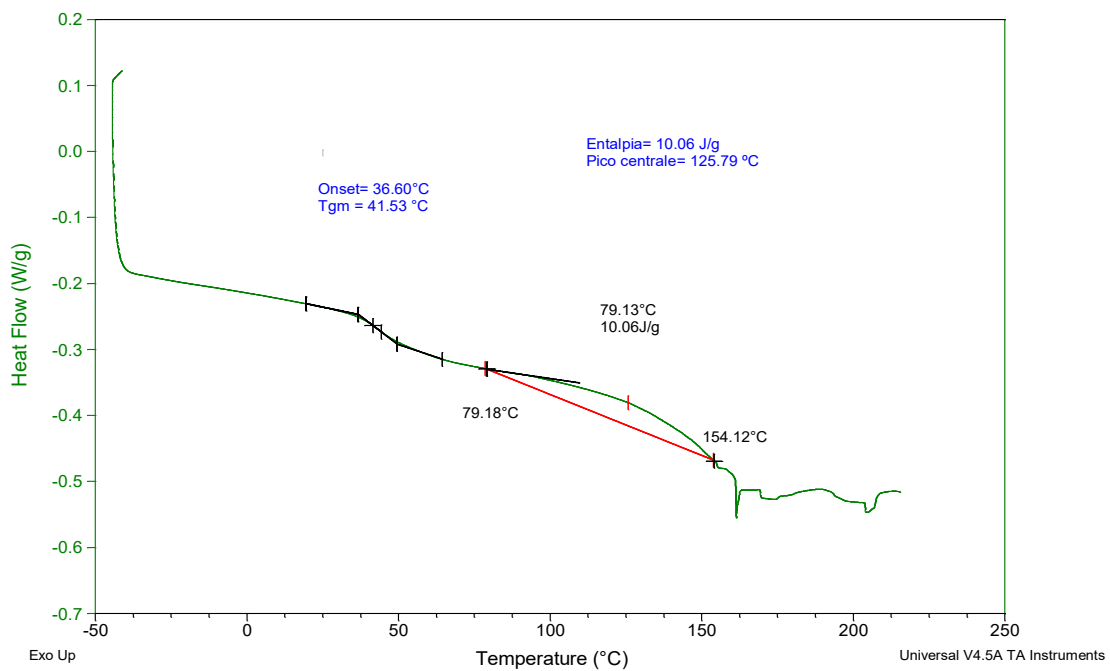


Figure 3 110 Miscela -828ld-HPG - polycat-fibra 28% (300 um) – ISO 90 °C Riscaldamento

Tabella 3 40 Valori della dosaggi di resina 828LV con fibra di banana

ANALISI DSC SU MISCELA 828LV-HPG-POLYCAT-FIBRA BANANO							
I RISCALDAMENTO				II RISCALDAMENTO			
MISCELA	ΔH ret	Onset	Picco	Tg2			
	(J/g)	ret	Ret	onset			
		(°C)	(°C)	(°C)			
828LV + HPG + Cat (0% fibra)	281,1	97,5	130,3	62,7			
828LV + HPG + Cat + 6,8 % fibra (25 μ m)	272,3	96,6	130,8	62,6			
828LV + HPG + Cat + 12,1 % fibra (25 μ m)	231,6	92,4	127,8	58,5			
828LV + HPG + Cat + 21,3 % fibra (50 μ m)	249,86	89,14	131,44	58,05			
MISCELA	T	ΔH ret		Tg2	ΔH ret	Onset	Picco
	isoterma	Riscalato		onset	(J/g)	ret	Ret
		(J/g)		(°C)		(°C)	(°C)
828LV + HPG + Cat + 21,3 % fibra (50 μ m)	75°C	89,5		16,6	22,9	103,5	141,7
828LV + HPG + Cat + 21,3 % fibra (300 μ m)	75°C	154,8		27,0	22,5	99,8	141,1
828LV + HPG + Cat + 21,3 % fibra (300 μ m)	90°C	216,6		36,6	10,1	79,2	125,8

La presente analisi è stata condotta senza fibra di banana; nella Figura. 3.100 si può vedere che la resina ha un picco esotermico corrispondente al calore di reticolazione pari a 281,1 J/g con una temperatura del picco di reticolazione a ca 130°C. Nel secondo riscaldamento si misura una transizione vetrosa con una temperatura di 62°C. Le misure successive sono eseguite su miscele con diversi contenuti di fibra di banana. Sono state preparate miscele

con resine epossidiche con il 6,8% in peso di fibra di banana con granulometria 25 μm , con 12,1% in peso con dimensioni delle particelle di 25 μm e il 21,3% in peso con dimensione 50 micron. Le analisi DSC sono state condotte nelle stesse condizioni e in tutti i casi si osserva un calore di reticolazione che diminuisce da 281,1 J/g (resina senza fibre) fino a 249,86 J/g con il 21,3 % in peso e dimensione delle fibre di 50 micron delle fibre di banana. In tutte le miscele si osserva che la temperatura del picco di reticolazione è quasi costante e rimane sempre a ca 130 °C.

Le scansioni isoterme sono condotte a 75 °C e 90 °C sulle stesse miscele con i vari contenuti di fibre di banana e con dimensione delle fibre di 50 micron e 300 micron, si osserva che la reticolazione avviene già a 90 °C.

3.13.2 *Analisi DSC della fibra di Lechuguin dosaggio con resina epossidica 828lv a diverse granulometrie*

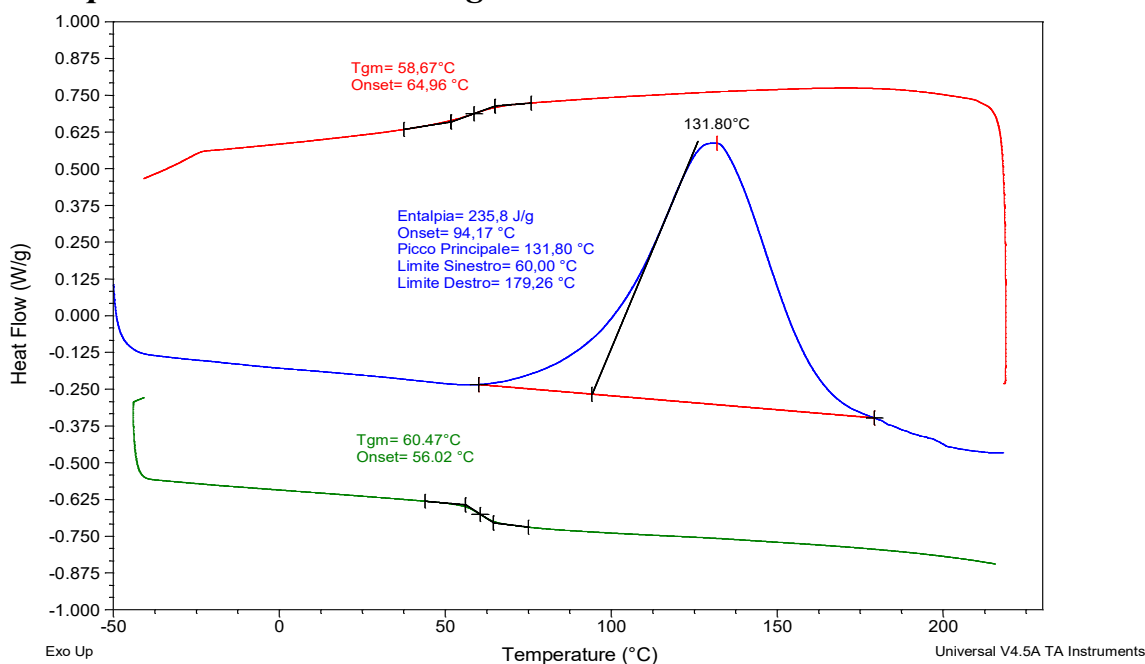


Figure 3 111 Miscela -828lv-HPG - polycat-lechuguin 7% (25 μm)

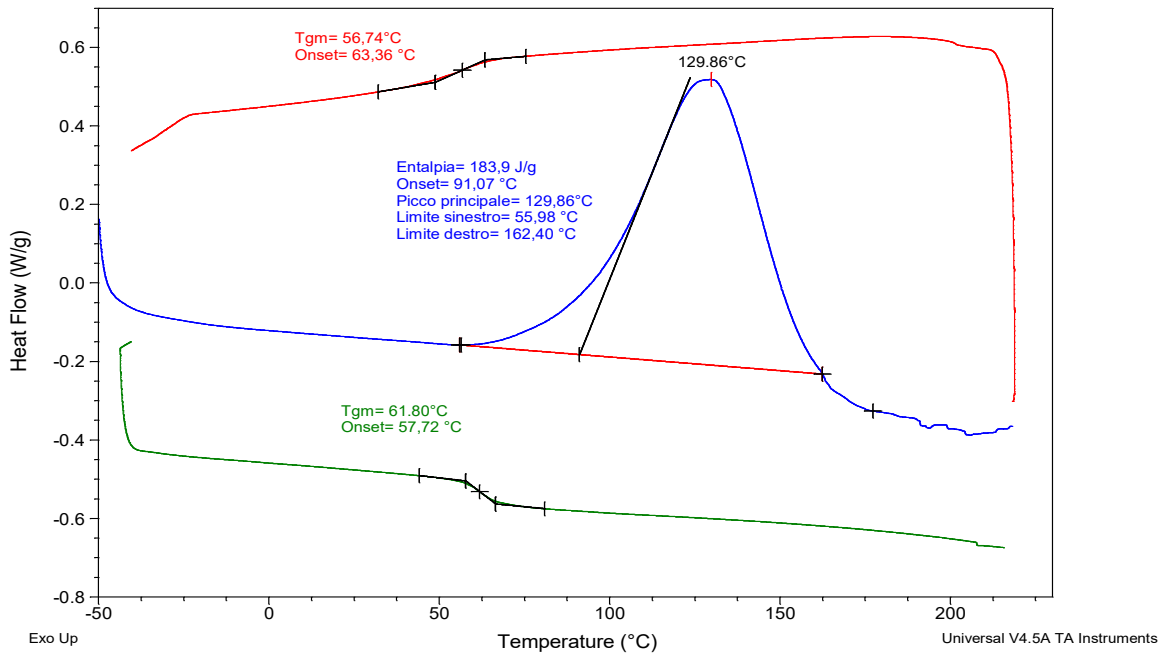


Figure 3 112 Miscela -828lv-HPG - polycat-lechuguin 14% (25um)

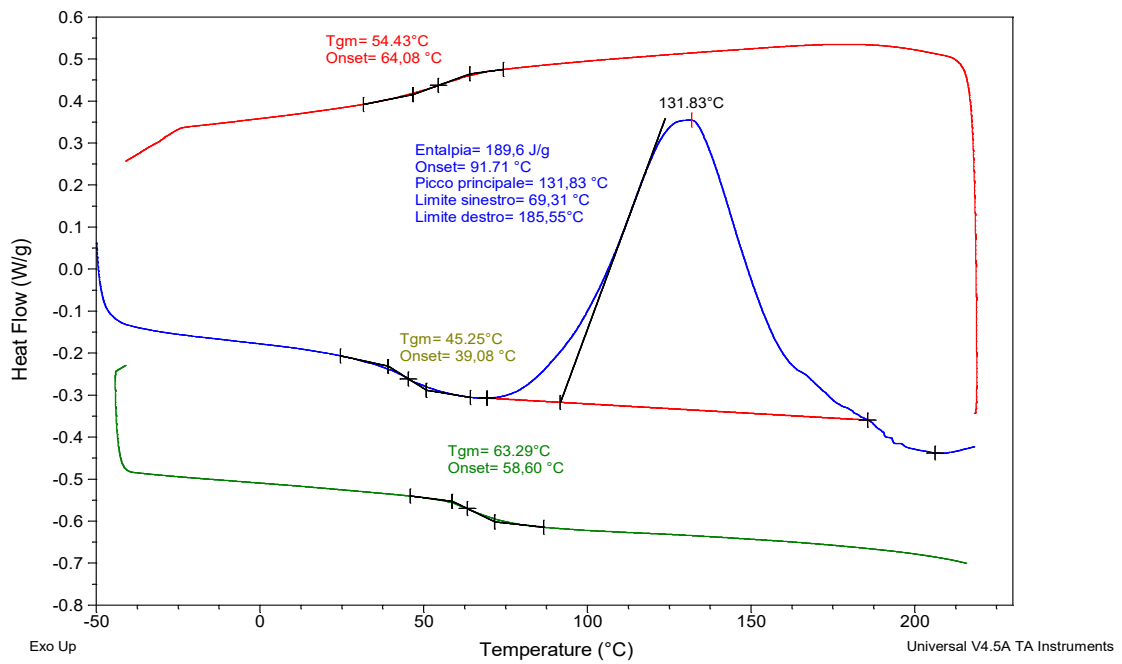


Figure 3 113 Miscela -828lv-HPG - polycat-lechuguin 28% (50um)

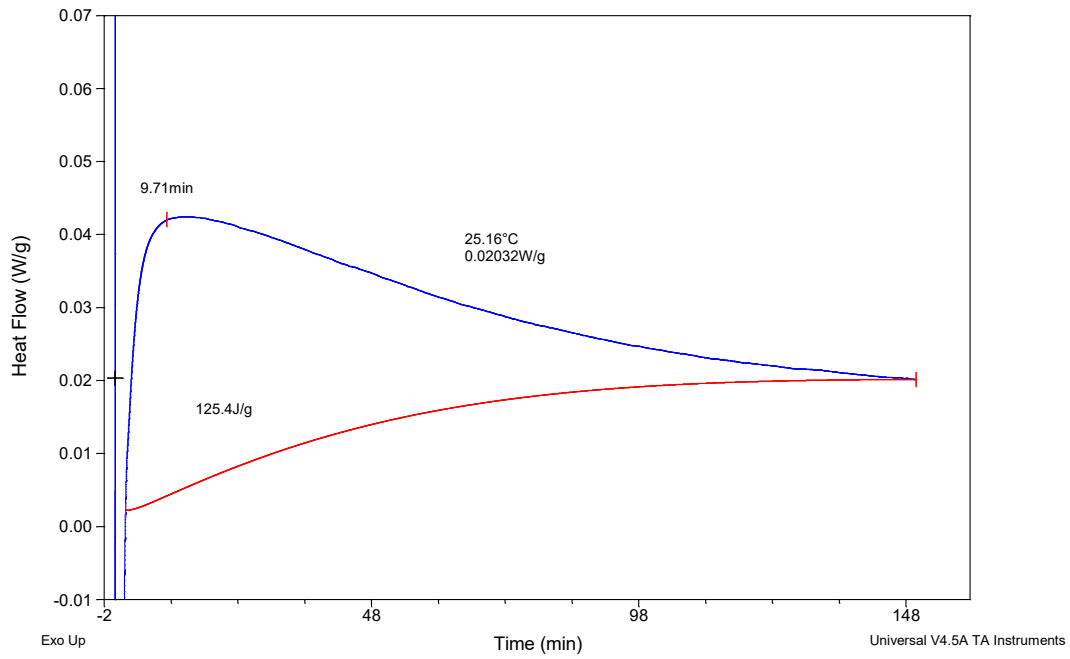


Figure 3 114 Miscela -828lv-HPG - polycat-lechuguin -iso 75° C lechuguin 25um (7%)

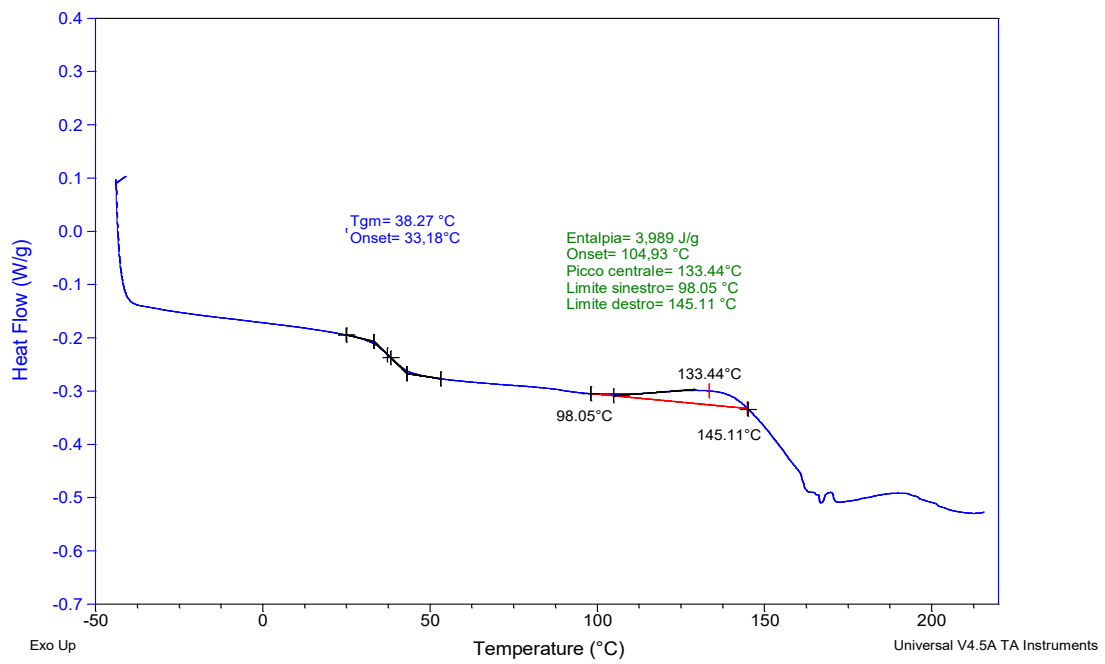


Figure 3 115 Miscela II riscaldamento dopo iso 75°C (25 um) lechuguin

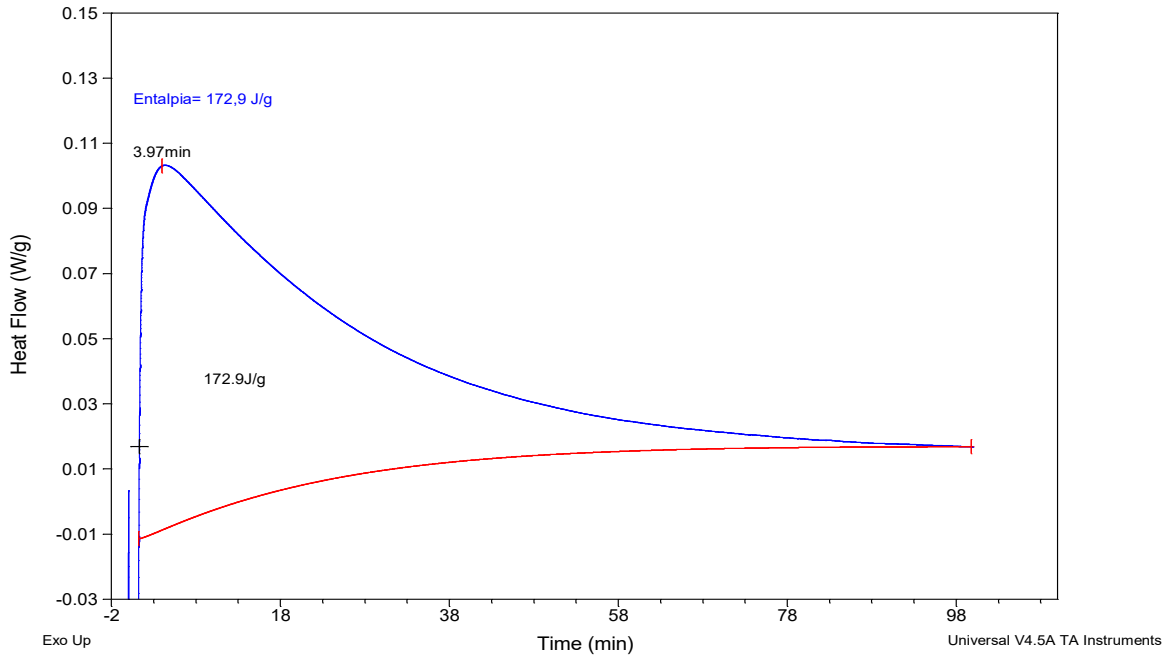


Figure 3 116 Miscela -iso 90° C lechugin 25 um (7%)

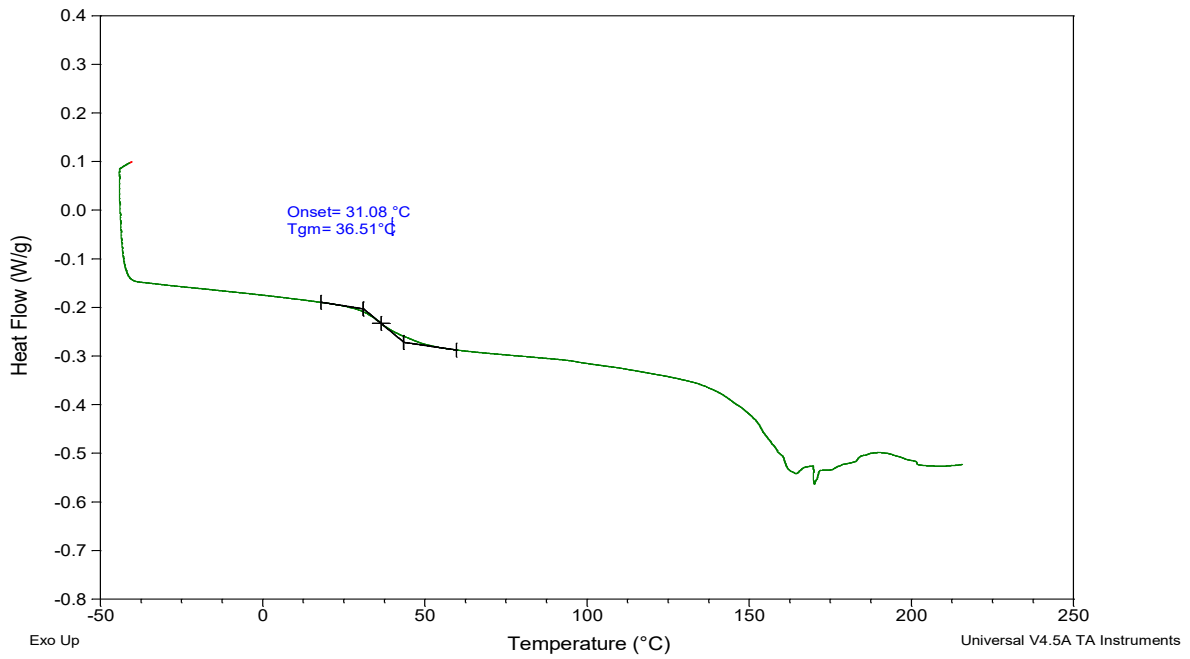


Figure 3 117 Miscela - II riscaldamento dopo iso 90°c (25 um) Lechugin

Tabella 3 41 Valori della dosaggi di resina 828LV con le fibra di lechuguin

ANALISI DSC SU MISCELA 828LV-HPG-POLYCAT-FIBRA LECHUGUIN					
MISCELA	I RISCALDAMENTO			II RISCALDAMENTO	
	ΔH ret Riscalato (J/g)	Onset ret ($^{\circ}C$)	Picco Ret ($^{\circ}C$)	Tg1 onset ($^{\circ}C$)	Tg2 onset ($^{\circ}C$)
828LV + HPG + Cat (0% fibra)	281,1	97,5	130,3	---	62,7
828LV + HPG + Cat + 6,7 % fibra (25 μm)	240,89	94,17	131,8	---	56,02
828LV + HPG + Cat + 12,2 % fibra (25 μm)	209,74	91,07	129,86	---	57,72
828LV + HPG + Cat + 21,6 % fibra (50 μm)	229,43	91,71	131,83	39,08	58,6

MISCELA	T isoterma	ΔH ret Riscalato (J/g)	II RISCALDAMENTO			
			Tg2 onset ($^{\circ}C$)	ΔH ret (J/g)	Onset ret ($^{\circ}C$)	Picco Ret ($^{\circ}C$)
828LV + HPG + Cat + 6,7 % fibra (25 μm)	75 $^{\circ}C$	128,11	33,18	3,989	104,93	133,44
828LV + HPG + Cat + 6,7 % fibra (25 μm)	90 $^{\circ}C$	176,73	31,1	0	0	0

Nell'analisi DSC eseguita sulla fibra lechuguin, è stata eseguita con il 6,7% in peso e dimensioni delle fibre di 25 μm , con il 12,2% in peso e dimensioni delle fibre di 25 μm e con il 21,6% in peso e con dimensione delle particelle di 50 μm . In queste miscele è stato osservato un calore di reticolazione che diminuisce all'aumentare della quantità di fibra usata. Tuttavia, la temperatura del picco di reticolazione rimane praticamente costante per tutte le miscele contenenti fibra di lechuguin .

Le curve DSC in isoterme a 75 $^{\circ}C$ e 90 $^{\circ}C$ con contenuti di fibra del 6,7% in peso e dimensioni delle fibre di 25 μm , mostrano che avviene la vetrificazione del campione per la reazione di reticolazione con comportamento simile alla miscela senza la fibra.

3.13.3 Analisi DSC della fibra di banana con diversi contenuti di resina epossidica 828 LV (EEW 155)

Di seguito sono presentati i risultati dell'analisi DSC della miscela con diversi contenuti di fibre di banana con una dimensione delle particelle di 50 μm nella resina epossidica e condotte nelle stesse condizioni.

Si può osservare nelle figure 3.118 e 3.119 una diminuzione della reazione di reticolazione rispetto alla resina senza fibra di banana [vedi figura 3 59]. Inoltre, è importante sottolineare che la fibra legnosa delle raquies di banane ha una struttura a forma di strati. Questo proprietà della fibra potrebbero spiegare il comportamento osservato con la resina 828 lvel con e senza fibra di banana.

Nella resina contenente il 7% di fibra di banana con una granulometria di 50 μm , si nota che un aumento della temperatura del picco di reticolazione rispetto alla miscela con il 15% di fibra di banana. Questo comportamento dimostra che la quantità di fibra inferiore al 10% in peso non influenza la reazione di reticolazione della resina epossidica. Dal confronto dei picchi di reticolazione osservati con DSC ottenute con le miscele contenenti il 7% e il 15% in peso, è stato osservato che quella con il 15% in peso ha un picco esotermico più ampio rispetto alla miscela con un contenuto di fibre del 7%. Questa differenza può essere spiegata con azione di rallentamento della cinetica di reazione di reticolazione con contenuti di fibra di banana superiori al 7% in peso. Pertanto, con contenuti superiori al 7% in peso di fibra di banano nella resina epossidica è ragionevole aspettarsi una diminuzione delle proprietà meccaniche delle resine epossidiche reticolate.

- Dosaggio con il 7% di fibra di banana

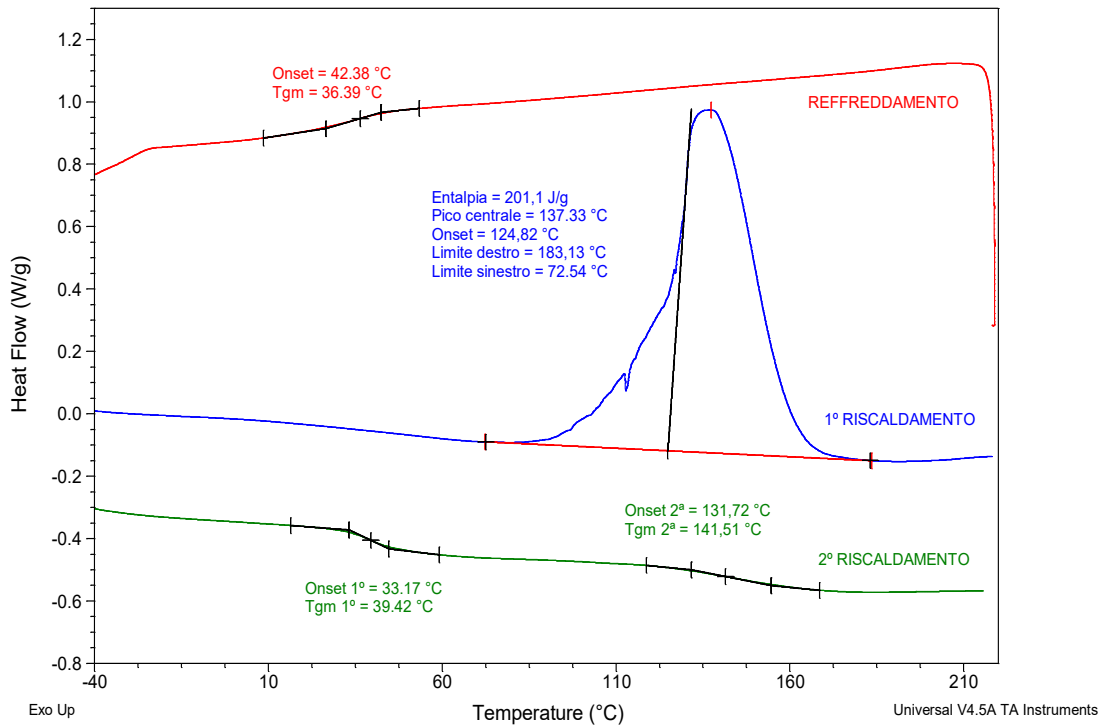


Figure 3 118 Analisi DSC della Resina 828 LveL con fibra di banana al 7 %

- Dosaggio con il 15% di fibra di banana

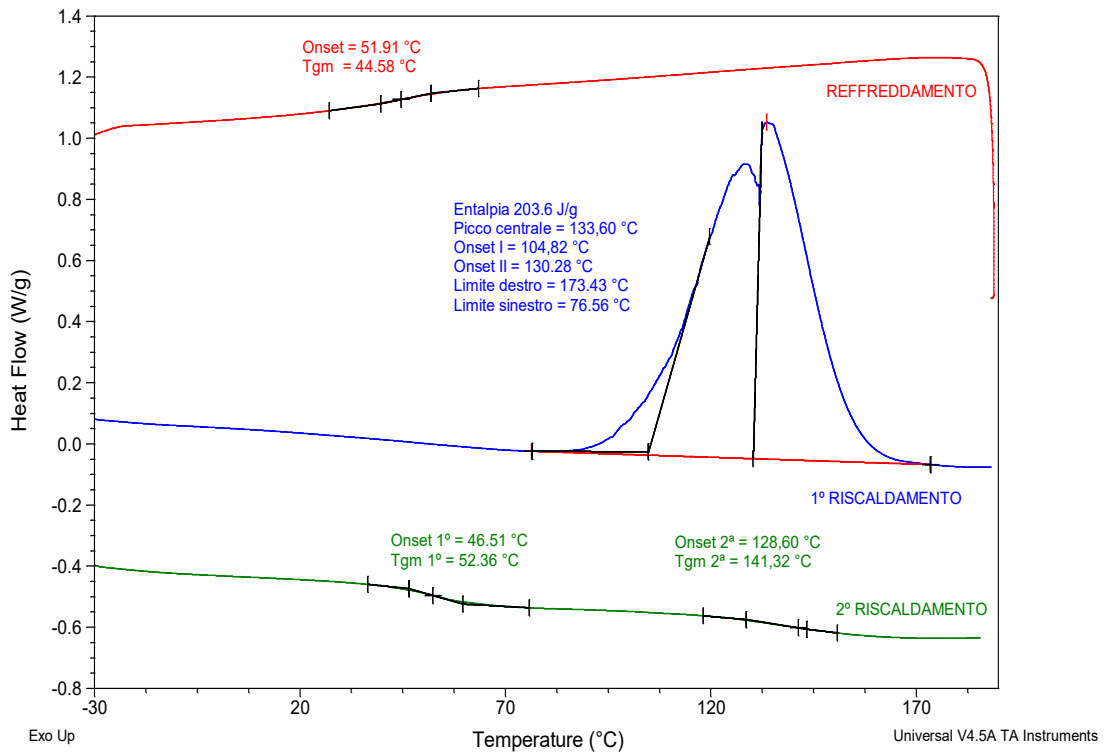


Figure 3 119 Analisi DSC della Resina 828 LveL con fibra di banana al 15 %

Nella figura 3 119 si osserva l'effetto senza la fibra sul picco del calore di reticolazione con formazione di un doppio picco. Questo comportamento non si osserva con un contenuto della resina del 7% in peso [vedi figura 3 118].

3.13.4 *Analisi DSC della fibra di Lechuguin dosaggio con resina epossidica 828 LV (EEW 155) a diverse percentuale*

Nel figure dei termogrammi DSC ottenute con la resina 828 LV e con contenuti di fibra lechuguin in percentuale del 7 e del 15% in peso con una granulometria di 50 µm. La figura 3.120 mostra con un contenuto di fibra del 7% in peso, si osserva che il calore della reazione di reticolazione diminuisce e la sua temperatura del picco esotermico aumenta a 119 ° C. La figura 3 121 mostra che questo effetto diventa più marcato con un contenuto di fibra del 15% in peso.

- *Dosaggio con il 7% di fibra di lechuguin*

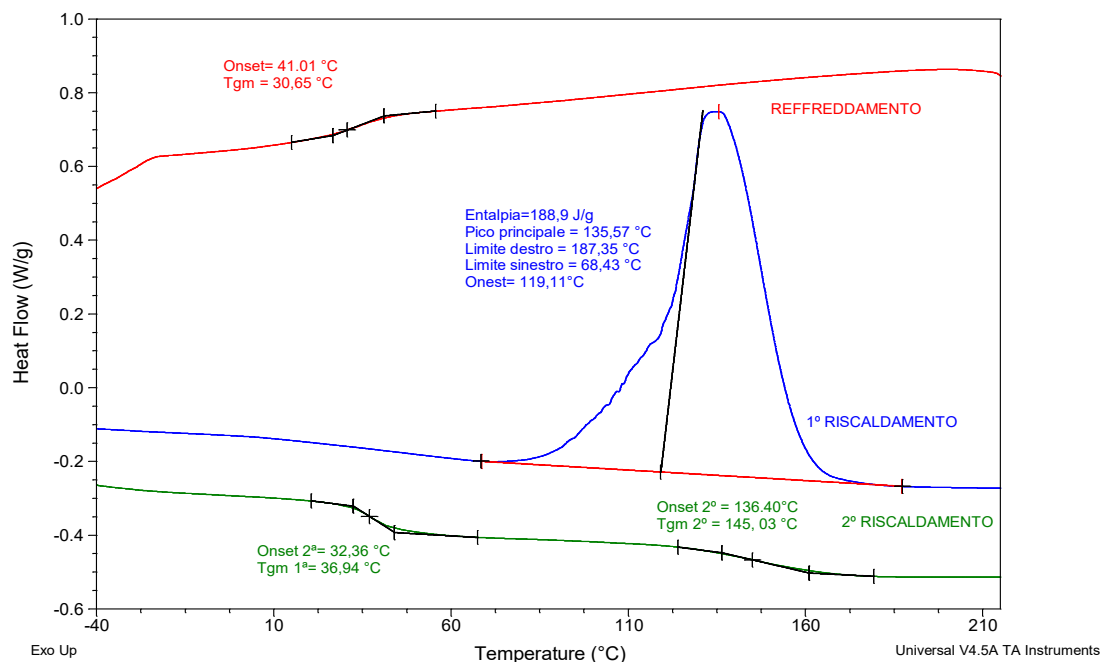


Figure 3 120 *Analisi DSC della Resina 828 LveL con fibra di Lechuguin al 7 %*

- Dosaggio con il 15% di fibra di lechuguin

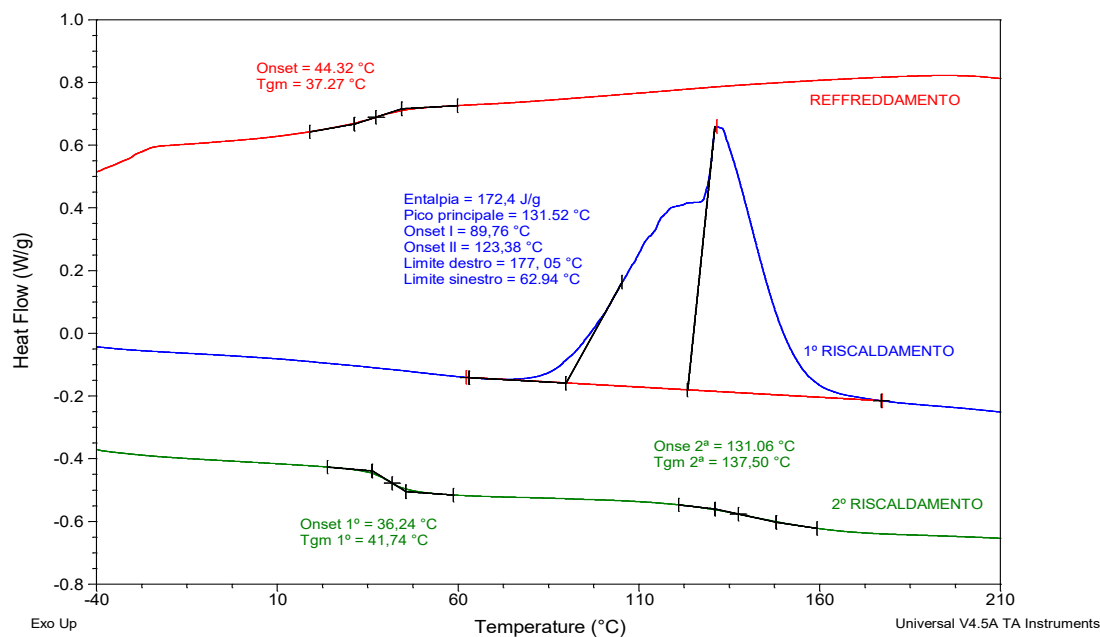


Figure 3 121 Analisi DSC della Resina 828 LveL con fibra di Lechuguin al 15 %

Tabella 3 42 Valori di DSC della dosaggi di resina 828LVEL – ANDFTL – N,N, DMBA con li fibra di banana

MISCELA	I RISCALDAMENTO					II RISCALDAMENTO		REFFREDDAMENTO
	ΔH ret (J/g)	ΔH ret Riscalato (J/g)	Onset ret (°C) 1ª	Onset ret (°C) 2ª	Picco Ret (°C)	Tg 1ª onset (°C)	Tg 2ª onset (°C)	Tg Onset (°C)
Epikote 828 lvel +AN ftl+cat (0% fibra)	216,9	-	96,65	-	122,81	37,8	134,01	46,03
Epikote 828 lvel +AN ftl+cat (7% Lechug - 50 μ m)	188,9	203,12	119,11	-	135,57	32,36	136,4	41,01
Epikote 828 lvel +AN ftl+cat (15% Lechug - 50 μ m)	172,4	202,82	89,76	123,38	131,52	36,24	131,06	44,32
Epikote 828 lvel +AN ftl+cat (7% Banan - 50 μ m)	201,1	216,24	124,82	-	137,33	33,17	131,72	42,38
Epikote 828 lvel +AN ftl+cat (15% Banan - 50 μ m)	203,6	239,53	104,82	130,28	133,6	46,51	128,6	51,91

Nella Tabella 3 42 mostra il confronto dei valori ottenuti con l'analisi DSC della resina contenente la fibra di banana e la fibra di lechuguin. La tabella mette in evidenza che le

temperature di transizione vetrosa con le fibre di banana e quelle di lechuguin non hanno un effetto come agenti rinforzo con un contenuto di fibre al 15% in peso.

3.14 Analisi meccanica e fisica delle miscele con additivi lolla e pula

3.14.1 Formulazione delle miscele PLA con lolla e Pula

Come matrice polimerica è stato scelto un PBSA con indice di fluidità MFI medio-alto, poiché la lolla e pula si comportano come un filler, per cui è atteso un effetto importante sulla diminuzione della viscosità. Sono state preparate le miscele riportate nella Tabella 3.42 per ottenere un effetto di rinforzo del PLA, che comporta un aumento di modulo e di fragilità e di durezza all'aumentare della lolla e pula.

Tabella 3.43 Formulazione Micela PLA e riso

Nome	Composizione [% wt]			totale
	Matrice polimerica (PLA con medio MFI) + stabilizzanti	Lolla di riso (granulometria < 0.5 mm)	Pula di riso (granulometria < 0.5 mm)	
L1	80%	20%		100
L2	65%	35%		100
P1	80%		20%	100
P2	65%		35%	100

3.14.2 Prove a trazione

Quello che si può osservare principalmente dalla tabella 3.43 con i risultati delle prove a trazione è che l'effetto della lolla e della pula sul PBSA è quello di agenti di rinforzo, ovvero ne aumento notevolmente la rigidità, riducendo la loro resistenza alle sollecitazioni, infatti l'allungamento a rottura dei provini a trazione, è quello tipico di un materiale molto rigido, 140%, inoltre il modulo aumenta, poiché il materiale si oppone alla deformazione, risultando essere quindi meno flessibile e meno elastico.

Tabella 3 44 Prove a trazione

TRAZIONE ISO 37									
Compione	Tipo Provini	Modulo [MPa]	Sforzo a Fmax [MPa]	Deformazione a Fmax [%]	Sforzo a Rottura [MPa]	Deformazione a Rottura * [%]	Sforzo a deformazione 100 % [MPa]	Sforzo a deformazione 200 % [MPa]	Sforzo a deformazione 300 % [MPa]
L1	Tipo 2	22,2 ± 1,6	2,74 ± 0,15	144 ± 8	2,44 ± 0,24	330 ± 70	2,67 ± 0,14	2,70 ± 0,15	2,60 ± 0,14
L2	Tipo 2	30,3 ± 2,1	3,14 ± 0,08	139 ± 9	3,08 ± 0,12	190 ± 30	3,34 ± 0,08	3,36 ± 0,01	Non determ.
P1	Tipo 2	29,5 ± 2,5	3,61 ± 0,14	452 ± 149	3,44 ± 0,19	521 ± 110	3,30 ± 0,10	3,49 ± 0,12	3,56 ± 0,12
P2	Tipo 2	40,7 ± 1,7	3,67 ± 0,16	135 ± 1,8	3,27 ± 0,08	240 ± 30	3,63 ± 0,17	3,54 ± 0,16	Non determ.

Prove a trazione ISO 37/1/500 e ISO 37/2/500
 Le prove sono state eseguite su provini fustellati da lastre se spessore 3 mm, realizzate con tecnologia pressure moulding.
 *Il valore di deformazione a rottura è stato determinato con l'estensimetro chiuso o - al più - subito dopo la sua apertura.

3.14.3 Prove di Durezza

Le prove di durezza effettuate su queste miscele confermano quello che è stato precedentemente esposto, ovvero che la rigidità e la resistenza alle deformazioni del materiale vengono aumentate dell'aggiunta della lolla e della pula (vedi Tabella. 3.44).

Tabella 3 45 Prove di durezza Shore

Durezza Shore D (ASTM D 2240)		
Campione	Shore A (1")	Shore A (30")
L1	50 ± 1	50 ± 1
L2	55 ± 1	54 ± 1
P1	56 ± 1	56 ± 1
P2	57 ± 1	57 ± 1

Le prove sono state eseguite su lastre di spessore 3 mm, realizzate internamente con tecnologia pressure molding

3.15 Analisi Dinamico Meccanica DMTA della fibra con un contenuto variabile di fibre nella resina 828 LV (EEW 155)

Le analisi dinamico meccaniche della resina 828 LV sono state studiate in funzione del contenuto variabile della fibra di banana e di lechuguin. Questa analisi dinamico meccanica permette di studiare il comportamento viscoelastico della resina in funzione del contenuto e del tipo di fibra usata e in particolare permette di determinare il modulo elastico prima e dopo la transizione vetrosa (Tg). Le figure mostrano il comportamento del modulo conservativo (elastico) in funzione della temperatura. In particolare nella figura 3 122, ottenuta con resina epossidica senza fibre; si osserva una transizione vetrosa di 65 ± 5 °C. Invece la Tan delta

(δ) che rappresenta l'energia dissipata durante la sollecitazione meccanica a 1 e 10 Hz nel processo viscoelastico, si trova un picco tra 60 e 70 °C assegnato alla Tg e un secondo picco a ca 125°C attribuito al calore di post reticolazione del materiale.

- MISCELA Resina 828LV con Anidride ftalica e catalizzatore NNDMBA (RIFERIMENTO)

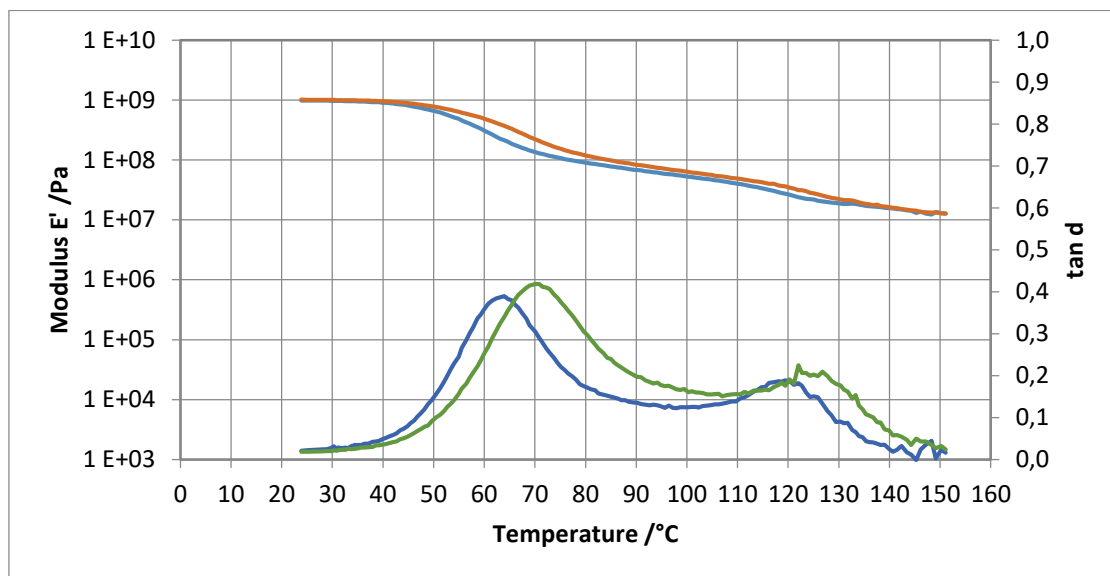


Figure 3 122 Resina miscela (RIFERIMENTO). Dove. — Modulo 1 Hz, — Modulo 10 Hz, — Tan Delta 1 HZ, — Tan Delta 10 HZ

La figura 3 123 riporta l'analisi DMTA di resina epossidica 828 lvel con il 7% in peso di fibra di banana, dove è possibile osservare una temperatura di transizione vetrosa vetro Tg di $55 \pm 5^{\circ}\text{C}$ e una caduta delle modulo di conservativo (elastico). Tuttavia, la tan delta (δ) mostra un picco tra 90 e 100°C che indica che il comportamento del materiale è più rigido. In figura 3 124, in cui è stata riportata l'analisi DSC per la resina 828 e con un contenuto di fibra del 15% in peso; si osserva che il comportamento del modulo conservativo è simile a quello riportato in Figura 3123, dove la Tg di $55 \pm 5^{\circ}\text{C}$, ma la Tan delta (δ) è anche in questo caso nell'intervallo tra 90° e 100°C . Questi risultati suggerisco che queste fibre possono essere usare come agenti di rinforzo di resine epossidiche che è funzione sia del contenuto che del valore delle dimensioni delle fibre usate. I risultati di ottenuti sull'uso delle fibre di lechuguin e banano come agenti di rinforzo sono stati utilizzati per la preparazione di una pubblicazione sul Macromolecular Chemistry and Engineering (2018).

- MISCELA Resina 828LV con Anidride ftalica e catalizzatore NNDMBA – FIBRA DI BANANO 7%

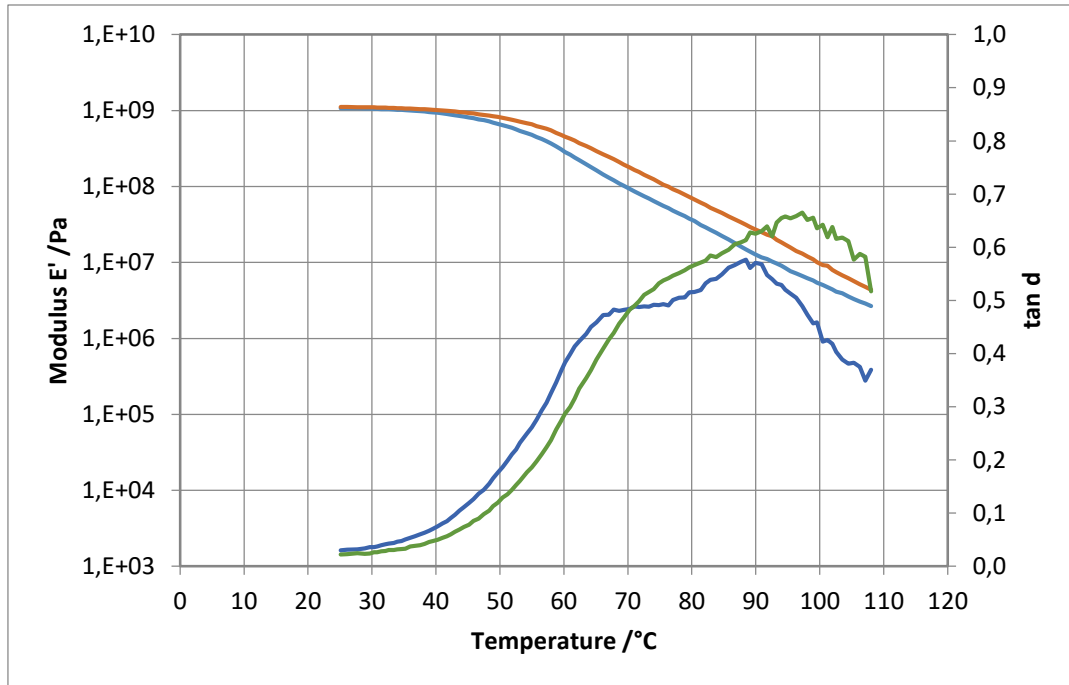


Figure 3 123 Resina miscela con fibra di banana al 7%. Dove. — Modulo 1 Hz, — Modulo 10 Hz, — Tan Delta 1 HZ, — Tan Delta 10 HZ

MISCELA Resina 828LV con Anidride ftalica e catalizzatore NNDMBA – FIBRA DI BANANO 15%

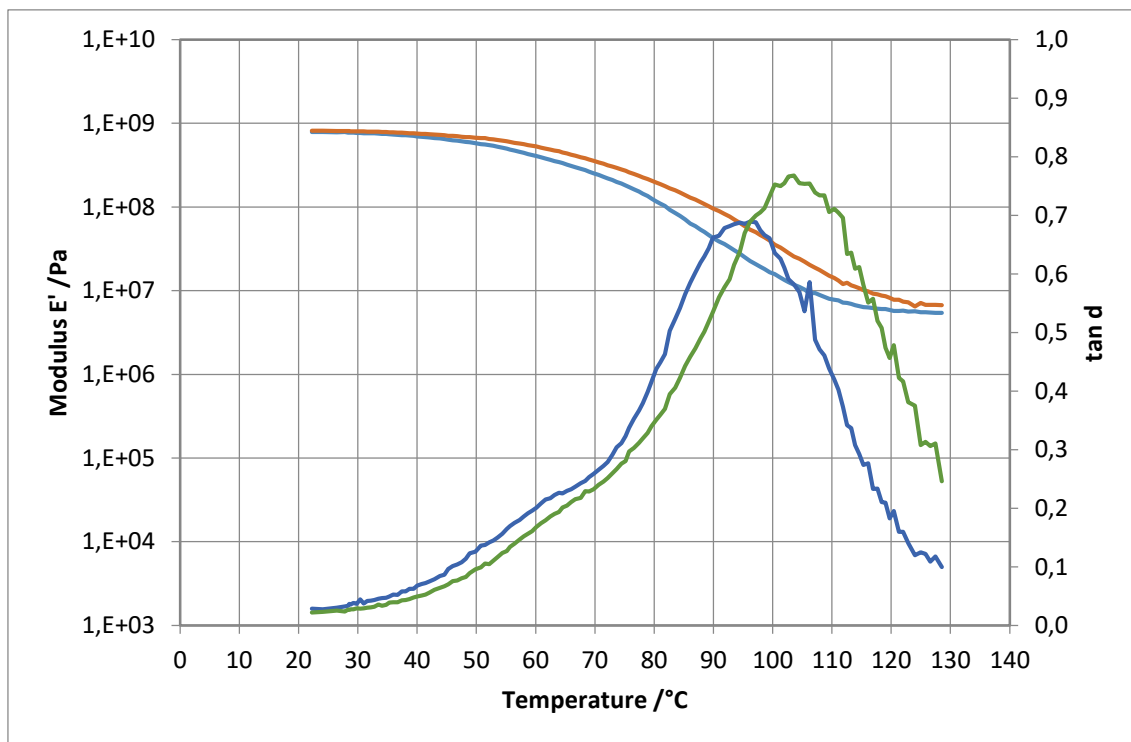


Figure 3 124 Resina miscela con fibra di banana al 15 %. Dove. — Modulo 1 Hz, — Modulo 10 Hz, — Tan Delta 1 Hz, — Tan Delta 10 Hz

Infine, le reazioni di reticolazione sono state condotte in presenza del catalizzatore NNDMBA sia per le fibre di banana che di lechughin variabili dal 7 al 15% in peso. Le curve DMTA mostrano che il catalizzatore migliora il comportamento viscoelastico della resina epossidica in particolare nel caso del lechughin, poichè si osserva un aumento del comportamento del modulo conservativo e una diminuzione dei valori $\tan\delta$: Questo comportamento è stato osservato per la fibra di banana, che invece mostra un comportamento simile a quelli visti nelle precedenti figure DMTA.

- MISCELA Resina 828LV con Anidride ftalica e catalizzatore NNDMBA – FIBRA DI LECHUGUIN 7%

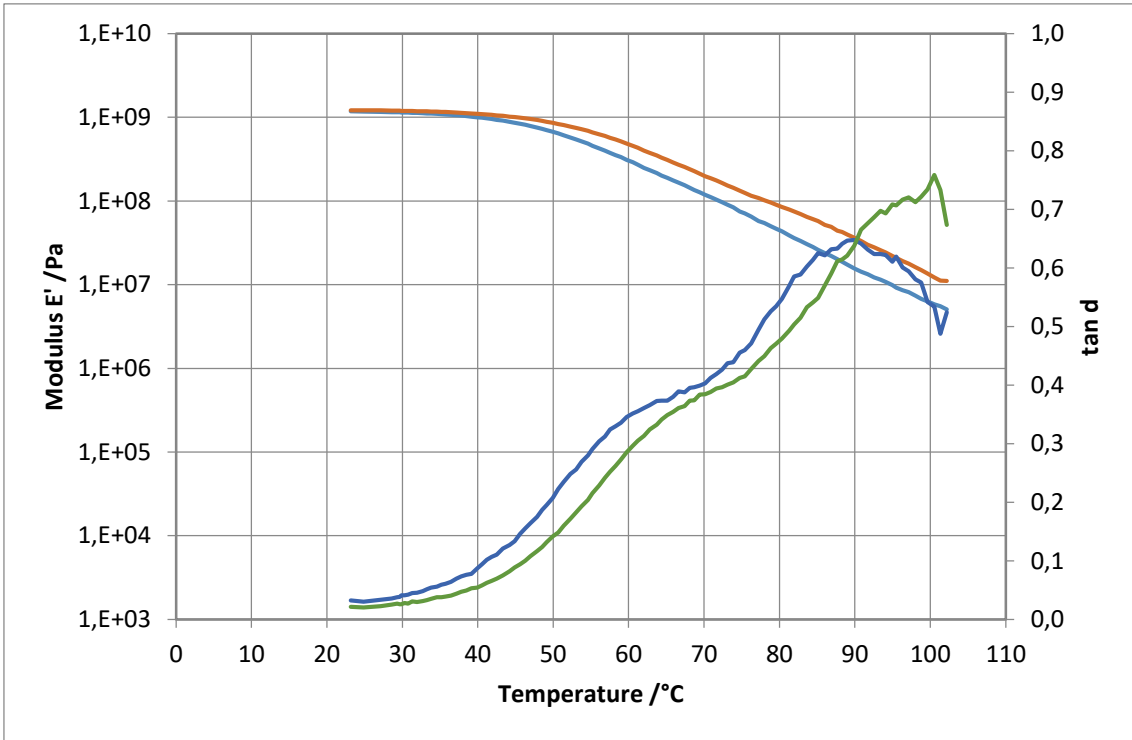


Figure 3 125 Resina miscela con fibra di LECHUGUIN AL 7%. Dove: — Modulo 1 Hz, — Modulo 10 Hz, — Tan Delta 1 HZ, — Tan Delta 10 HZ

- MISCELA Resina 828LV con Anidride ftalica e catalizzatore NNDMBA – FIBRA DI LECHUGUIN 15%

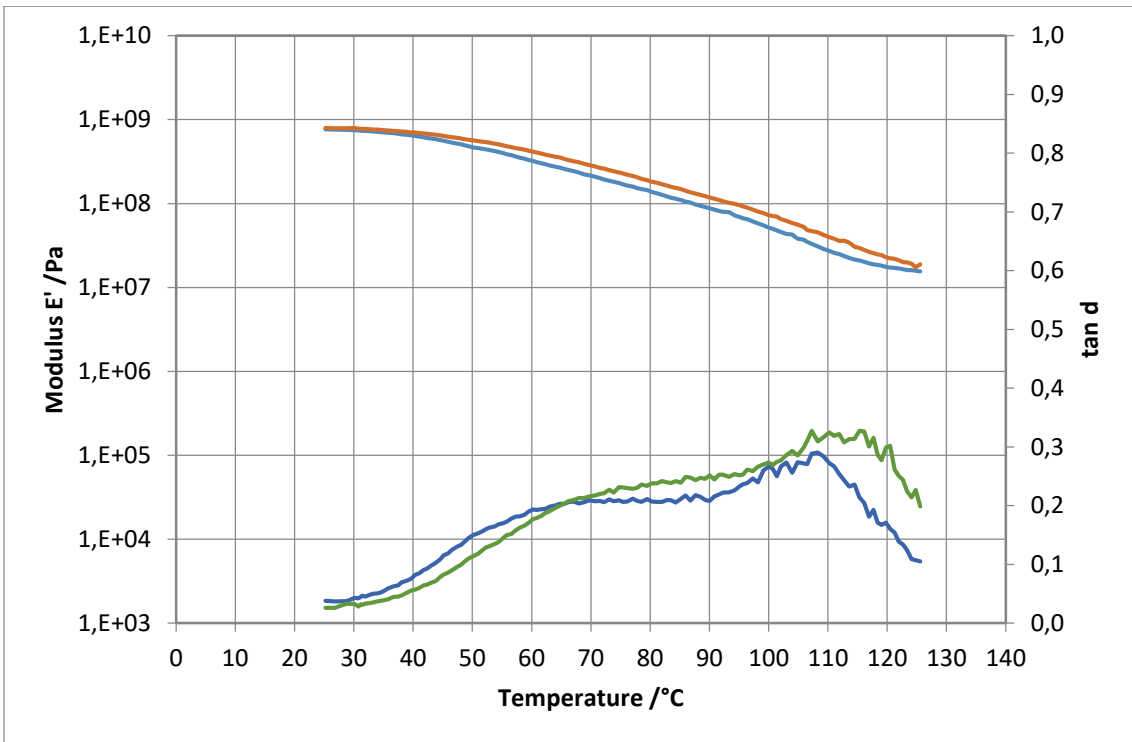


Figure 3 126 Resina miscela con fibra di LECHUGUIN AL 15% Dove: — Modulo 1 Hz, — Modulo 10 Hz, — Tan Delta 1 HZ, — Tan Delta 10 HZ

4 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stato in parte formulato e analizzato un intero sistema termoidurente costituito da una resina epossidica, un agente di reticolazione e un diluente reattivo.

Dopo aver caratterizzato le resine di uso commerciale, è stato possibile pensare a degli agenti di reticolazione da origine rinnovabile. Con lo sviluppo di agenti indurenti da materiali rinnovabili, due fattori importanti non devono essere trascurati:

- il contenuto proveniente da fonti rinnovabili, ovvero la percentuale di carbonio che in un prodotto derivato da materiali a base biologica (vale a dire, $BIO\% = [C_{bio}] / [C_{bio} + C_{petro}]$) (57);
- Gli agenti di indurimento a base biologica dovrebbe non avere effetti nocivi sulla salute umana e sull'ambiente.

Il poliestere sintetizzato è derivante completamente da risorse rinnovabili: la glicerina, deriva dall'idrolisi dei trigliceridi, l'1,2 propilenglicole, a sua volta deriva dalla glicerina, mentre per l'anidride esaidroftalica la via per poterla ottenere da risorse rinnovabili è mostrata in figura 4.1. infatti la anidride ftalica, precursore dell'anidride esaidroftalica, ottenuta per idrogenazione dei doppi legami, può essere ottenuta via addizione di Diels-Alder tra il furano e l'anidride maleica seguita da deidrogenazione dell'addotto risultante (58).

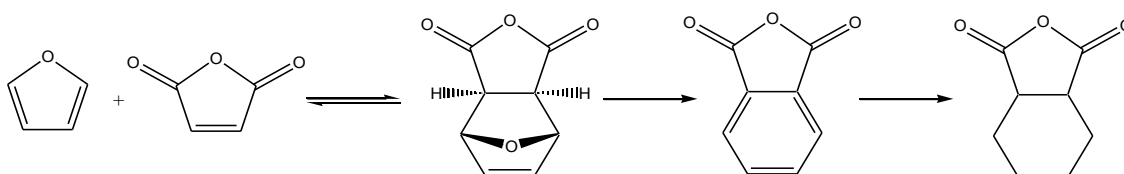


Figure 4 1 Sintesi dell'anidride esaidroftalica da biomasse derivanti da furano e anidride maleica

Mentre per la poliammide il contenuto di carbonio rinnovabile è pari al 35%.

Come citati nel secondo punto, gli agenti di reticolazione non devono essere pericolosi per l'uomo e per l'ambiente. La tossicità può ancora esistere in prodotti sotto forma di agenti indurenti residui e monomeri non reticolati a causa di cura incompleta.

Seppure i precursori utilizzati per formare il poliestere e la poliammide siano tossici, la formazione del polimero li rende intrappolati in un network polimerico che ne limita altamente la tossicità.

Ottenuti quindi degli agenti di reticolazione da fonti rinnovabili, sono da discutere le loro proprietà.

Confrontando la resina reticolata con il poliestere e con il suo precursore, anidride esaidroftalica libera, come mostrato in tabella 4.1, il poliestere sintetizzato ha migliorato le condizioni di lavoro in quanto l'onset del picco è diminuito di circa 25°C circa, tuttavia la temperatura di transizione vetrosa è diminuita. La formulazione con resina basata su bisfenolo F, migliora la temperatura di transizione vetrosa del termoindurente formulato.

Tabella 4 1 Confronto tra diversi agenti di reticolazione per la resina 828 e per la resina 862

RESINA	INDURITORE	PICCO, °C	ONSET, °C	TG II RISC, °C
828lvel	AN. FTALICA	146.6	115.4	36.1
828lvel	AN. ESAIDROFTALICA	167.9	124.9	81.0
828lvel	POLIESTERE HPG	130.0	97.5	68.0
862	POLIESTERE HPG	134.2	100.6	74.4

Il medesimo confronto può essere effettuato utilizzando la poliammide e le resine e confrontando con un'ammina alifatica come bwench marching.

In questo caso l'utilizzo di una poliammide rispetto all'ammina libera peggiora la situazione in quanto aumenta la temperatura a cui avviene la reazione di circa 20°C.

Tabella 4 2 Confronto tra diversi agenti di reticolazione per la resina 828 e per la resina 862

RESINA	INDURITORE	PICCO, °C	ONSET, °C	TG II RISC, °C
828lvel	AMMINA ALIFATICA	101.8	62.2	60.8
828lvel	POLIAMMIDE	119.9	78.4	74.8
862	POLIAMMIDE	120.3	77.8	76.8

Come prima conclusione, ci sono molte opportunità per lo sviluppo di termoindurenti epossidici da biomassa molecolari. Composti biobased funzionalizzati con ECH è il modo preferito per preparare monomeri epossidici, ma anche se ECH proviene da fonti rinnovabili rimane una molecola tossica che deve essere manipolata in un ambiente sicuro. La sintesi di biobased BPA è una opzione, che è stato testato per la produzione di oligomeri epossidici a base biologica. Tuttavia, dal petrolio o risorse rinnovabili, BPA rimane classificate come sostanza pericolosa.

La bioraffineria è oggi solo all'inizio della sua storia, e molti processi devono ancora essere sviluppati, sia per quanto riguarda gli indurenti sia per i monomeri epossidici. Il desiderio di trovare materie prime sostenibili provenienti da fonti rinnovabili, in particolare polimeri, contribuirà ad un aumento della creazione di agenti di reticolazione da materiali rinnovabili.

Dalle analisi TGA e EDS eseguite sui campioni di pula e di lolla di riso emerge quanto segue :

- i) La PULA è costituita per circa il 55% in peso da cellulosa e per il 16% da oli, come si può osservare nella TGA dalle relative perdite in peso. Contiene inoltre fosforo (2.6%), potassio (2.6%), magnesio e zolfo (< 1%), rilevati con l'analisi EDS sulla polvere tal quale. Il residuo dopo incenerimento è di circa il 10%.
- ii) La LOLLA contiene il 35% di cellulosa, mentre il residuo a fine TGA è di circa il 59%. Le ceneri, costituite quasi interamente da ossido di silicio, contengono anche potassio (4 %), alluminio (2%) e magnesio (< 1%). Dalle analisi EDS non si rivela la presenza di zolfo, che in analisi elementare risulta inferiore allo 0,02%.

Tabella 4 3 Composizione dell riso

Coposizione chimica delle riso (Lolla e pula)		
	Lolla	Pula
Acqua	6%	6%
Oli	-	16%
Cellulosa	35%	56%
Ceneri	59% (13,2% CC)	22% (12,5% CC)
Composizione ceneri	SiO ₂ (94%), AL (2%), K (4%)	P (2,6%), K (2,6%)

Al termine del lavoro di tesi, si possono fare alcune osservazioni sul comportamento delle proprietà termiche, reologiche e meccaniche dei materiali e delle loro miscele studiate con PLA e PBSA. In particolare posseggono una fluidità e una elasticità utile per poter essere applicate in vari ambiti industriali L'aumento della percentuale di PBSA Bionolle, seppur migliorandone le caratteristiche elastiche e meccaniche, rende il materiale meno trasparente, per la presenza di una fase cristallina rispetto al PLA utilizzato che era amorfo..

Sulla base delle miscele ottenute con l'aggiunta della lolla e della pula, urge fare una premessa, ovvero che come matrice a cui aggiungere questi materiali è necessario un polimero ad alta fluidità, nel nostro caso si trattava di un PLA. L'effetto di questi additivi, per via della loro composizione naturale, a base di cellulosa e lignina, oltre che di componenti inorganici, silicio nel caso della lolla, è quello di agenti rinforzanti del materiale della bioplastica, poiché se aggiunti, anche se in minima quantità, hanno un effetto notevole di diminuzione dell'MFI e trasformano il materiale di partenza in un materiale molto più rigido e meno elastico. Questo effetto indurente si può riscontrare in particolare nelle prove a trazione e di durezza, dove il materiale, che prima possedeva una certa elasticità e durezza, dopo l'aggiunta della lolla e della pula subisce una drastica diminuzione del modulo di elasticità e dell'allungamento a rottura fino al 140%. La durezza, invece, aumenta con la Lolla e invece rimane circa costante con la pula. Le caratteristiche di queste miscele si possono quindi dire molto simili a quelle di una plastica rigida, come il PLA usato nelle miscele con il PBSA, il che lo rende un materiale di difficile lavorazione e con applicazioni del tutto differenti, rispetto alle miscele precedentemente sviluppate e analizzate.

In conclusione si può stabilire che gli utilizzi principali dei prodotti di scarto della lavorazione del riso, ovvero la lolla e la pula, sono differenti, in quanto per esempio la lolla viene solitamente usata come fonte di produzione di silice, che compone circa il 30% della lolla e che è circa il 94% del suo residuo ottenuto bruciandola, mentre dalla pula vengono estratti gli oli, in quanto sono circa il 25% della sua composizione. Tuttavia l'utilizzo, sul quale si è concentrato il lavoro svolto durante la tesi, è quello del loro uso come additivi per matrici termoplastiche biodegradabili.

Dunque, si può concludere dicendo che questi materiali possono essere utilizzati come agenti di rinforzo per modificare le caratteristiche termo-meccaniche della matrice termoplastica rendendola più rigida e meno elastica, con una durezza maggiore, e quindi

modificandone le applicazioni principali e trasformandolo in un materiale più adatto a diversi tipi di applicazioni. Inoltre una peculiarità di questi additivi è quella di essere completamente naturale e biodegradabili e, quindi, se accoppiati con un materiale anch'esso biodegradabile, si possono ottenere dei materiali plastici completamente naturali e biodegradabili, utili a sostituire le plastiche industriali e artificiali.

Pertanto, in conclusione del discorso precedente e del lavoro svolto nel periodo della tesi, si può giungere alla conclusione che i prodotti di scarto della coltivazione del riso, lolla e pula, possono quindi essere utilizzati come additivi ai materiali plastici come indurenti. Tuttavia questi agenti di rinforzo possono essere applicati solo con miscele polimeriche con un indice MFI alto aventi una fluidità di circa 20-30 dg/min anche se aggiunti in bassa concentrazione (5-10 %). È importante sottolineare che questi additivi, se applicati ad un materiale con bassa flessibilità e elasticità, rischiano di renderlo ancora più rigido e quindi senza applicazioni industriali. Parte dei risultati ottenuti sull'uso della lolla e pula come agenti di rinforzo per matrici di polimeri biodegradabili è stato utilizzato per la preparazione di una pubblicazione inviata alla *Journal of Thermoplastic Composite Materials*.

All'interno dello studio di fibra di banana e lechuguin, si osserva che il tipo di struttura della fibra influenza la reazione di reticolazione della miscela con la resina, questo è stato riportato nelle tabelle 3.40, 3.41, 3.42; in cui si osserva una diminuzione del grado di reticolazione rispetto alla resina di riferimento. Tuttavia, nella tabella 3.41 (miscela 828 Id con fibra di lechuguin) l'entalpia della reazione di reticolazione è inferiore a quella indicata nella tabella 3.40 (Miscela 828 Ivel con fibra di banana). Questo è dovuto principalmente ai componenti contenuti nella fibra (cellulosa e lignina), poiché vi è una grande differenza del contenuto di questi composti tra le due fibre. Le DSC della miscela della resina con fibra, hanno dimostrato l'importanza della granulometria e del contenuto della fibra.

Nello studio del DMTA (analisi meccanica dinamica), è stato dimostrato che il comportamento viscoelastico della matrice è influenzato dal contenuto e dal tipo di fibra usata, in accordo con quanto trovato con analisi DSC. In particolare quando si usa la fibra lechuguin con un contenuto del 15%, la matrice polimerica diventa più rigida confermando l'effetto di rinforzo meccanico della fibra. Questo non è stato osservato con lo stesso contenuto della fibra di banana con analisi DMTA, in cui si ha un aumento dei valori di Tan Delta per alti dosaggi e una conseguente diminuzione del modulo conservativo.

5 **BIOBLOGRAFIA**

- 1 *Evaluación de las pulpas obtenidas a partir del pseudotallo de plátano para la elaboración de papel.* González, Yandrelis Teotiste Paz. Maracaibo: s.n., NOVIEMBRE 2011.
- 2 a) *Handbook of Polymers*, Ed. *Smithers Rapra*, 2014, cap.6.1-6.1.5, pag.175; b) R. Narayan in *Proceedings of the International Composting Research Symposium*, Columbus, OH, USA, 1992.
64. D.L. Kaplan, J.M. Mayer, D. Ball, J. McCassie, A.L. Allen and P. Stenhouse in *Biodegradable Polymers and Packaging*, Ed, C. Ching, D.L. Kaplan and E.L. Thomas, Technomic, Lancaster, PA, USA, 1993, 1.
3 R.J. Muller, *DECHEMA Monographs*, 1996, 133, 211.
- 4 *ASTM D3826-98, Standard Practice for Determining Degradation End Point in Degradable Polyethylene and Polypropylene Using a Tensile Test*, 2002.
- 5 M. Agarway, K.W. Koelling and J.J. Chalmers, *Biotechnology Progress*, 1998, 14, 517.
- 6 J.E. Potts in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed., J. Kroschwitz, Wiley-Interscience, New York, 1984, Suppl. Vol., 626.
- 7 G. Swift in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed., J. Kroschwitz, Wiley-Interscience, New York, 1996, 19, 968.
- 8 A.L. Andrady in *Physical Properties of Polymers Handbook*, Ed., J.E. Mark, AIP Press, Woodbury, New York, 1996, 625.
- 9 C.L. McCormick in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Ed., J.I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, 1989, 17, 745.
- 10 J.N. BeMiller in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed., J.I. Kroschwitz, Wiley-Interscience, New York, 1992, 4, 934.
- 11 B. Dobler and R.F.T. Stepto, inventors; Warner-Lambert, assignee; GB 2,214,516A, 1989.
- 12 C. Bastioli, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59, 263.
- 13 K.W. Suh and co-workers in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Ed., J.I. Kroschwitz, Wiley & Sons, New York, 1985, 3, 40.
- 14 C. Bastioli, V. Bellotti, G. Del Tredici, A. Montino and R. Ponti, inventors; Novamont, assignee; EP 696,611A2, 1996.
- 15 H.G. Franke and D.R. Bittner, inventors; Free-Flow Packaging, assignee; US 5,512,090, 1996.
- 16 M. Stauderer and H. Zieger, inventors; K&S Bio-Pack, assignee; DE 4,429,269, 1996.
- 17 Y. Akamatu and M. Tomori, inventors; Nippon Synthetic Chemical Industries, assignee; US5,308,879, 1994.
- 18 J.M. Liddel in *Chemical Industry: Friend to the Environment?*, Ed., J.A.G. Drake, Special Publication No.103, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1992, p.10.
- 19 *Modern Plastics*, 1981, 58, 7, 90.
- 20 P.A. Holmes, *Physics Technology*, 1985, 16, 32.
- 21 J.N. Baptist, inventor; W.R. Grace, assignee; US 3,036,959, 1962.
- 22 J.N. Baptist, inventor; W.R. Grace, assignee; US 3,044,942, 1962.
- 23 J.N. Baptist and F.X. Werber, inventors; W.R. Grace, assignee; US 3,107,172, 1963.
- 24 L. Hughes and K.R. Richardson, inventors; ICI, assignee; US 4,433,053, 1984.
- 25 P.A. Holmes, S.H. Collins and L.F. Wright, inventors; ICI, assignee; US 4,477,654, 1984.
- 26 K.R. Richardson, inventor; ICI, assignee; EP 114,086B1, 1988.

- 27 G.M. Bohlmann and R.G. Bray, *Biodegradable Polymers, Process Economics Program Report No.115C*, SRI Chemical and Health Business Services, Menlo Park, CA, USA, 1998.
- 28 X. Zhang, U.P. Wyss, D. Pichora and M.F.A. Goosen, *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry A*, 1993, 30, 12, 933.
- 29 C.G. Pitt in *Biodegradable Polymers and Plastics*, Eds., M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, G. Scott and E. Chiellini, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1992, p.7.
- 30 J. Lunt, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59, 145.
- 31 P.R. Gruber and co-workers, inventors; Cargill, assignee; WO 95/9879, 1995.
- 32 P.R. Gruber, E.S. Hall, J.J. Kolstad, M.L. Iwen, R.D. Benson and R.L. Borchardt, inventors; Cargill, assignee; US 5,357,035, 1994.
- 33 I.D. Fridman, J. Kwok, R.J. Downey and S.P. Nemphos, inventors; Camelot Technologies, assignee; US 5,357,034, 1994.
- 34 W.G. O'Brien, L.A. Cariello and T.F. Wells, inventors; Ecological Chemical Products, assignee; US 5,521,278, 1996.
- 35 K. Enomoto, M. Ajioka and A. Yamaguchi, inventors; Mitsui Toatsu Chemicals, assignee; US 5,310,865, 1994.
- 36 *Plastics Information Europe*, 2000, 24, 4, 6.
- 37 G.M. Bohlmann, *Chemicals from Renewable Resources, Process Economics Program Report 236*, SRI Consulting, Menlo Park, CA, USA, 2001.
- 38 Cargill Dow, www.cdply.com, 2000.
- 39 R.D. Lundberg and co-workers, inventors; Union Carbide, assignee; Canadian 900,092, 1972.
- 40 T. Fujimaki, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59 209.
- 41 E. Takiyama, T. Fujimaki, S. Seki, T. Hokari and Y. Hatano, inventors; Showa Highpolymer, assignee; US 5,310,782, 1994.
- 42 R.J. Müller, I. Kleeberg and W-D. Deckwer, *Journal of Biotechnology*, 2001, 86, 87.
- 43 U. Witt, R.J. Müller and W-D. Deckwer, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, 197, 1525.
- 44 U. Witt, R.J. Müller and W-D. Deckwer, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1997, 5, 2, 81.
- 45 V. Warzelhan, G. Pipper, U. Seeliger, P. Bauer, U. Pagga and M. Yamamoto, inventors; BASF AG, assignee; WO 96/25446, 1996.
- 46 Warzelhan, G. Pipper, U. Seeliger, P. Bauer, D.B. Beimborn and M. Yamamoto, BASF, assignee; WO 96/25448, 1996.
- 47 C.M. Buchanan, R.M. Gardner and A.W. White, inventors; Eastman Chemical, assignee; US 5,446,079, 1995.
- 48 F.G. Gallagher, inventor; DuPont, assignee; WO 95/14740, 1995.
- 49 F.G. Gallagher, C.J. Hamilton, S.M. Hansen, H. Shin and R.F. Tietz, inventor; DuPont, assignee; US 5,171,309, 1992.
- 50 F.G. Gallagher, C.J. Hamilton, S.M. Hansen, H. Shin and R.F. Tietz, inventor; DuPont, assignee; US 5,171,308, 1992.
- 51 R.F. Tietz, inventor; DuPont E.I. de Nemours, assignee; US 5,097,005, 1992.
- 52 E. Grigat, R. Koch and R. Timmermann, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59, 223.
- 53 DIN 54900, *Testing of the Compostability of Plastics*, 1998.
- 54 R. Timmermann, R. Dujardin and R. Koch, inventors; Bayer, assignee; EP 641,817A2, 1995.
- 55 J.M. Mayer and D.L. Kaplan, *Trends in Polymer Science*, 1994, 2, 7, 227.

- 56 S. Matsumura, S. Maeda, J. Takahashi and Yoshikawa, *Kobunshi Robunshu*, 1988, 45, 4, 317.
- 57 N. Hodgkinson and M. Taylor, *Materials World*, 2000, 8, 4, 24.
- 58 *British Plastics and Rubber*, 1999, 11, 13.
- 59 R.L. Jack, inventor; *British Technology Group*, assignee; GB 2,291,831B, 1997.
- 60 G.J.L. Griffin, *Proceedings of the 166th meeting of the American Chemical Society, Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry, Chicago, IL, USA, 1973*, p.159.
- 61 G.J.L. Griffin, *Advances in Chemistry Series*, 1974, 134, 159.
- 62 G.J.L. Griffin, *Pure & Applied Chemistry*, 1980, 52, 399.
- 63 R.H. Findlay and D.C. White, *Applied and Environmental Microbiology*, 1983, 45, 71.
- 64 L.L. Wallen and W.K. Rohwedder, *Environmental Science and Technology*, 1974, 8, 576.
- 65 M. Lemoigne, *Annales de l'Institute Pasteur*, 1925, 39, 144.
- 66 M. Lemoigne, *Bulletin de la Societe de Chimie Biologique*, 1926, 8, 770.
- 67 M. Lemoigne, *Annales de l'Institute Pasteur*, 1927, 41, 148.
- 68 R.N. Reusch, *Canadian Journal of Microbiology*, 1995, 41, (Supplement 1), 50.
- 69 R.N. Reusch, T.W. Hiske and H.L. Sadoff, *Journal of Bacteriology*, 1986, 168, 2, n 553.
- 70 R.N. Reusch and H.L. Sadoff, *Journal of Bacteriology*, 1983, 156, 2, 778.
- 71 S. Kusaka, H. Abe, S.Y. Lee and Y. Doi, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1997, 47, 2, 140.
- 72 S. Kusaka, T. Iwata and Y. Doi, *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*, A35, 2, 319.
- 73 R.N. Reusch, *FEMS Microbiological Reviews*, 1992, 9, 2-4, 119.
- 74 R.N. Reusch, A.W. Sparrow and J. Gardiner, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1992, 1123, 1, 33.
- 75 R.N. Reusch, R. Huang and D. Kosk-Kosicka, *FEMS Letters*, 1997, 412, 3, 592.
- 76 D. Seebach, A. Brunner, H.M. Bürger, J. Schneider and R.N. Reusch, *European Journal of Biochemistry*, 1994, 224, 317.
- 77 R. Huang and R.N. Reusch, *Journal of Biological Chemistry*, 1996, 271, 36, 22196.
- 78 R. Huang and R.N. Reusch, *Journal of Bacteriology*, 1995, 177, 2, 486.
- 79 R.N. Reusch, *Biochemistry (Moscow)*, 2000, 65, 3, 280.
- 80 D. Byrom in *Plastics from Microbes: Microbial Synthesis of Polymers and Polymer Precursors*, Ed., D.P. Mobley, Hanser, Munich, Germany, 1994, 5.
- 81 S. Kusaka, T. Iwata and Y. Doi, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1999, 25, 1-3, 87. 243
- 82 J. Cornibert and R.H. Marchessault, *Journal of Molecular Biology*, 1972, 71, 735.
- 83 J. Cornibert, R.H. Marchessault, H. Benoit and G. Weill, *Macromolecules*, 1970, 3, 6, 741.
- 84 P.A. Holmes in *Developments in Crystalline Polymers—2*, Ed., D.C. Bassett, Elsevier, London, UK, 1988, pag.1.
- 85 S. Brückner, S.V. Meille, L. Malpezzi, A. Cesaro, L. Navarini and R. Tombolini, *Macromolecules*, 1988, 21, 4, 967.
- 86 K. Okamura and R.H. Marchessault in *Conformation of Biopolymers*, Ed., G.M. Ramachandran, Academic Press, New York, NY, USA, 1967, 2, p.709.
- 87 M. Yokouchi, Y. Chatani, H. Tadokoro, K. Teranishi and H. Tani, *Polymer*, 1973, 14, 6, 267.
- 88 R. Alper, D.G. Lundgren, R.H. Marchessault and W.A. Cote, *Biopolymers*, 1963, 1, 6, 545.
- 89 N.C. Billingham, T.J. Henman and P.A. Holmes in *Developments in Polymer Degradation-7*, Ed., N. Grassie, Elsevier, London, UK, 1987, p.81.

- 90 J.K. Hobbs, T.J. McMaster, M.J. Miles and P.J. Barham, *Polymer*, 1998, **39**, 12, 2437.
- 91 P.J. Barham, P. Barker and S.J. Organ, *FEMS Microbiological Letters*, 1992, **103**, 2-4, 289.
- 92 T. Iwata, S. Kusaka and Y. Doi in *Polymers from Renewable Resources: Biopolyesters and Biocatalysis*, Eds., C. Scholz and R.A. Gross, ACS Symposium Series No.764, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 2000, **764**, p.67.
- 93 A. Steinbüchel and H.E. Valentin, *FEMS Microbiological Letters*, 1995, **128**, 3
- 94 T.L. Bluhm, G.K. Hamer, R.H. Marchessault, C.A. Fyfe and R. P. Veregin, *Macromolecules*, 1986, **19**, 11, 2871.
- 95 A.J. Owen, *Colloid and Polymer Science*, 1985, **263**, 10, 799.
- 96 N. Kamiya, M. Sakurai, Y. Inoue, R. Chûjô and Y. Doi, *Macromolecules*, 1991, **24**, 9, 2178.
- 97 H. Mitomo, P. J. Barham and A. Keller, *Polymer Journal*, 1987, **19**, 11, 1241.
- 98 D. Byrom, *FEMS Microbiological Letters*, 1992, **103**, 2-4, 247.
- 99 Y. Doi, *Microbial Polyesters*, VCH, New York, NY, USA, 1990.
- 100 Y. Doi, A. Tamaki, M. Kunioka and K. Soga, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1988, **28**, 330.
- 101 Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura and K. Soga, *Macromolecules*, 1986, **19**, 11, 2860.
- 102 G.W. Haywood, A.J. Anderson, D.R. Williams, E.A. Dawes and D.F. Ewing, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1991, **13**, 2, 83.
- 103 A. Steinbüchel, E.M. Debzi, R.H. Marchessault and A. Timm, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1993, **39**, 443.
- 104 T. Fukui, T. Kichise, Y. Yoshida and Y. Doi, *Biotechnology Letters*, 1997, **19**, 11, 1093.
- 105 R.H. Marchessault, E.M. Debzi, J-F. Revol and A. Steinbüchel, *Canadian Journal of Microbiology*, 1995, **41**, (Supplement 1), 297.
- 106 S.P. Bessman and W.N. Fishbein, *Nature*, 1963, **200**, 1207.
- 107 H. Laborit, *International Journal of Neuropharmacology*, 1964, **3**, 4, 433.
- 108 Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura and K. Soga, *Macromolecules*, 1988, **21**, 9, 2722.
- 109 M. Kunioka, Y. Nakamura and Y. Doi, *Polymer Communications*, 1988, **29**, 6, 174.
- 110 Y. Doi, A. Segaura and M. Kunioka, *Polymer Communications*, 1989, **30**, 6, 169.
- 111 Y. Doi, A. Segawa and M. Kunioka, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1990, **12**, 2, 106.
- 112 M. Kunioka, Y. Kawaguchi and Y. Doi, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1989, **30**, 569.
- 113 Y. Saito and Y. Doi, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1994, **16**, 2, 99.
- 114 Y. Saito, S. Nakamura, M. Hiramitsu and Y. Doi, *Polymer International*, 1996, **39**, 3, 169.
- 115 Y. Doi, A. Segawa, S. Nakamura and M. Kunioka in *Novel Biodegradable Microbial Polymers*, Ed., E. A. Dawes, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1990.
- 116 S. Nakamura, Y. Doi and M. Scandola, *Macromolecules*, 1992, **25**, 17, 4237
- 117 Y. Kumagai, Y. Kanisawa and Y. Doi, *Makromolekulare Chemie*, 1992, **193**, 1, 53.

- 118 Y. Doi, H. Abe, E. Shimamura, M. Hiramitsu and S. Nakamura in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Ed., J. C. Salamone, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1996, **6**, p.4304.
- 119 S. Nakamura, M. Kunioka and Y. Doi, *Macromolecular Reports*, 1991, **A28**, 15
- 120 M. Hiramitsu and Y. Doi, *Polymer*, 1993, **34**, 22, 4782.
- 121 E. Shimamura, M. Scandola and Y. Doi, *Macromolecules*, 1994, **27**, 16, 4429.
- 122 M. Ichikawa, K. Nakamura, N. Yoshie, N. Asakawa, Y. Inoue and Y. Doi, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, **197**, 8, 2467.
- 123 Y. Doi and H. Abe, *Macromolecular Symposia*, 1997, **118**, 725.
- 124 Y. Doi, K. Kasuya, H. Abe, N. Koyama, S. Ishiwatari, K. Takagi and Y. Yoshida, *Polymer Degradation and Stability*, 1996, **51**, 3, 281.
- 125 K-I. Kasuya, Y. Inoue and Y. Doi, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1996, **19**, 1, 35.
- 126 R.H. Marchessault, C.J. Monasterios, F.G. Morin and P.R. Sundararajan, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1990, **12**, 2, 158.
- 127 B.H.A. Rehm and A. Steinbüchel, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1999, **25**, 1, 3.
- 128 Y. Doi, S. Kitamura and H. Abe, *Macromolecules*, 1995, **28**, 14, 4822.
- 129 G. Kobayashi, T. Shiotani, Y. Shima and Y. Doi in *Biodegradable Plastics and Polymers*, Eds., Y. Doi and K. Fukuda, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1994, p.410.
- 130 E.Y. Lee, D. Jendrossek, A. Schirmer, C.Y. Choi and A. Steinbüchel, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1995, **42**, 6, 901.
- 131 M. Liebergesell, F. Mayer and A. Steinbüchel, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1993, **40**, 292.
- 132 H. Matsusaki, H. Abe and Y. Doi, *Biomacromolecules*, 2000, **1**, 1, 17.
- 133 H. Matsusaki, H. Abe, K. Taguchi, T. Fukui and Y. Doi, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2000, **53**, 4, 401.
- 134 A. Steinbüchel and S. Wiese, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1992, **37**, 691.
- 135 H. Preusting, J. Kingma, G. Huisman, A. Steinbüchel and B. Witholt, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1993, **1**, 1, 11.
- 136 U.B. Sleytr and A.W. Robards, *Journal of Microscopy*, 1977, **110**, 1.
- 137 U.B. Sleytr and A.W. Robards, *Journal of Microscopy*, 1982, **126**, 101.
- 138 K. Sudesh, T. Fukui, T. Iwata and Y. Doi, *Canadian Journal of Microbiology*, 2000, **46**, 4, 304.
- 139 M.J. De Smet, G. Eggink, B. Witholt, J. Kingma and H. Wynberg, *Journal of Bacteriology*, 1983, **154**, 2, 870.
- 140 K. Sudesh, T. Fukui, K. Taguchi, T. Iwata and Y. Doi, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1999, **25**, 1-3, 79.
- 141 A. Steinbüchel, *Macromolecular Bioscience*, 2001, **1**, 1, 1.
- 142 T. Lütke-Eversloh, K. Bergander, H. Luftmann and A. Steinbüchel, *Microbiology*, 2001, **147**, 1, 11.
- 143 H. Brandl, R.A. Gross, R.W. Lenz and R.C. Fuller, *Applied and Environmental Microbiology*, 1988, **54**, 1977.
- 144 G.W. Haywood, A.J. Anderson and E.A. Dawes, *FEMS Microbiological Letters*, 1989, **57**, 1, 1.
- 145 G.W. Huisman, O. de Leeuw, G. Eggink and B. Witholt, *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, **55**, 8, 1949.

- 146 U.A. Stock, M. Nagashima, P.N. Khalil, G.D. Nollert, T. Herden, J.S. Sperling, A. Moran, J. Lien, D.P. Martin, F.J. Schön, J.P. Vacanti and J.E. Mayer, Jr., *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery*, 2000, **119**, 732.
- 147 R. Sodian, J.S. Sperling, D.P. Martin, A. Egozy, U. Stock, J.E. Mayer, Jr., and J.P. Vacanti, *Tissue Engineering*, 2000, **6**, 2, 183.
- 148 C. Scholz in *Polymers from Renewable Resources: Biopolyesters and Biocatalysis*, Ed., C. Scholz and R.A. Gross, ACS Symposium Series No.764, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 2000, 328.
- 149 F.H. Otey and W.M. Doane in *Starch Chemistry and Technology*, Eds., R.L. Whistler, J.N. BeMiller and E.F. Paschall, Academic Press, Orlando, FL, USA, 1984, p.154 and p.667.
- 150 H.F. Zobel in *Starch Chemistry and Technology*, Eds., Eds., R.L. Whistler, J.N. BeMiller and E.F. Paschall, Academic Press, Orlando, FL, USA, 1984, p.287.
- 151 G.J.L. Griffin, *Progress in Biotechnology*, 1985, **1**, 201.
- 152 G.J.L. Griffin, *Biodegradable Fillers in Thermoplastics*, ACS Advances in Chemistry Series, No.134, ACS, Washington, DC, USA, 1974, p.159.
- 153 B.T. Lawton, G.A. Henderson and E.J. Derlatka, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1972, **50**, 168.
- 154 J.W. Donovan, *Biopolymers*, 1979, **18**, 263.
- 155 S.J. Huang, *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry*, 1995, **A32**, 4, 593.
- 156 M. Heyde, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **59**, 1-3, 3.
- 157 S.J. Huang in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Ed., J.I. Kroschwitz and H.F. Mark, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1985, Volume 2, p.220-243.
- 158 S.J. Huang in *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Eds., D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemings and S. Mahajan, Pergamon, Oxford, UK, 1994, p.338-249.
- 159 *Degradable Polymers, Recycling, and Plastics Waste Management*, Eds., A-C. Albertsson and S.J. Huang, Marcel Dekker, Inc., New York NY, USA, 1995.
- 160 *Polymers from Renewable Resources: Biopolyesters and Biocatalysis*, Eds., C. Scholz and R. Gross, ACS Symposium Series No.764, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 2000.
- 161 Y. Doi, *Microbial Polyesters*, VCH, New York, NY, USA, 1990.
- 162 A. Steinbuchel, B. Fuchtenbusch, V. Gorenfl o, S. Hein, R. Jossek, S. Langenbach and B.H.A. Rehm, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **59**, 1-3, 177.
- 163 A Donvito, G Fantin, M Fogagnolo, PP Giovannini, M Scoponi, *Novel tri-and tetrafunctional cholic acid-based initiators for the synthesis of star-shaped poly (L-lactide)*.
- 164 *Designed Monomers and Polymers* 19 (2016), 535-544.
- 165 P. Degee, P. Dubois, R. Jerome, S. Jacobsen and H-G. Fritz, *Macromolecular Symposia*, 1999, **144**, 289.
- 166 H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders and C. Boettcher, *Polymer*, 1995, **36**, 6, 1253.
- 167 A. Duda and S. Penczek, *Macromolecules*, 1990, **23**, 6, 1636.
- 168 F.E. Kohn, J.W.A. van den Berg, G. van de Ridder and J. Feijen, *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, **29**, 12, 4265.
- 169 S.I. Moon, G.W. Lee, M. Miyamota and Y. Kimura, *Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry Edition*, 2000, **38**, 9, 1673.
- 170 N. Spassky, V. Simic, L.G. Hubert-Pfalzgraf and M.S. Montaudo, *Macromolecular Symposia*, 1999, **144**, 257.

- 171 Z. Jedlinski, P. Kurcok and R.W. Lenz, *Journal of Macromolecular Science – Pure and Applied Chemistry*, 1995, **A32**, 4, 797.
- 172 E. Lillie and R.C. Schulz, *Die Makromolekulare Chemie*, 1975, **176**, 6, 1901.
- 173 S.H. Kim and Y.H. Kim, *Macromolecular Symposia*, 1999, **144**, 277.
- 174 H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, D-O. Damrau, *Macromolecular Symposia*, 1999, **144**, 269.
- 175 S. Slomkowski, S. Sosnowski and M. Gadzinowski, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **59**, 1-3, 153.
- 176 K.M. Benabdillah, M.N. Boustta, J. Coudane and M. Vert in *Polymers from Renewable Resources: Biopolyesters and Biocatalysis*, Eds., C. Scholz and R. Gross, ACS Symposium Series No.764, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 2000, pag.200-220.
- 177 C.V. Benedict, W.J. Cook, P. Jarrett, J.A. Cameron, S.J. Huang and J.P. Bell, *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, **28**, 1, 327.
- 178 C.V. Benedict, J.A. Cameron and S.J. Huang, *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, **28**, 1, 335.
- 179 C.G. Pitt, R. Jeffcoat, R.A. Zweidinger and A. Schindler, *Journal of Biomedical Materials Research*, 1979, **13**, 3, 497.
- 180 R. Lostocco and S.J. Huang, *Polymer Modification*, Ed., G. Swift, Plenum Press, New York, NY, USA, 1997, p.45-47.
- 181 D.W. Grijpma, R.D.A. Van Hofslot, H. Super, A.J. Nijenhuis and A.J. Pennings, *Polymer Engineering and Science*, 1994, **34**, 22, 1674.
- 182 G. Perego and T. Vercellio, *Die Makromolekulare Chemie*, 1993, **194**, 9, 2463.
- 183 C.C. Chu and M. Louie, *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, **30**, 8, 3133.
- 184 K.R. Huffman and D.J. Casey, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry Edition*, 1985, **23**, 7, 1939.
- 185 D.K. Gilding in *Biocompatibility of Clinical Implant Materials, Volume 2*, Ed., D.F. Williams, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1982.
- 186 S.J. Huang and P.G. Edelman in *Degradable Polymers, Principles and Application*, Eds., G. Scott and D. Gilead, Chapman & Hall, London, UK, 1995, p.18-28.
- 187 S. Li and M. Vert, *Degradable Polymers, Principles and Application*, Eds., G. Scott and D. Gilead, Chapman & Hall, London, UK, 1995, p.43-87.
- 188 F.O. Eschbach and S.J. Huang, *Polymer Preprints*, 1993, **34**, 1, 848.
- 189 Y. Doi, *Microbial Polyesters*, VCH Publishers, New York, NY, USA, 1990.
- 190 C. Munari, M. Scoponi, M. Mistri, *Plastic debris in the Mediterranean Sea: Types, occurrence and distribution along Adriatic shorelines. Waste Management 67* (2017) 385-391.
- 191 T. Tokiwa, T. Ando, T. Suzuki and T. Takeda in *Agricultural and Synthetic Polymers, Biodegradability and Utilisation*, Eds., J.E. Glass and G. Swift, ACS Symposium Series No.433, ACS, Washington, DC, USA, 1990, 136.
- 192 C. Bastioli, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **59**, 1-3, 263.
- 193 D. Kint and S. Munoz-Guerra, *Polymer International*, 1999, **48**, 5, 346.
- 194 N. Valiente, T. Lalot, M. Brigodiot and E. Maréchal, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **61**, 3, 409.
- 195 M. Nagata, T. Machida, W. Sakai and N. Tsutsumi, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1999, **37**, 13, 2005.
- 196 H.C. Ki and O.O Park, *Polymer*, 2001, **42**, 5, 1849.
- 197 C.C. Lefèvre, D. Villers, M.H.J. Koch and C. David, *Polymer*, 2001, **42**, 21, 8769.

- 198 N.S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian and K. Jones, *Polymer Degradation and Stability*, 1993, **41**, 2, 191
- 199 N.S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian and K. Jones, *Polymer Degradation and Stability*, 1994, **43**, 2, 229.
- 200 M. Mohammadian, N.S. Allen, M. Edge and K. Jones, *Textile Research Journal*, 1991, **61**,11, 690.
- 201 C. Lefevre, C. Mathieu, A. Tidjani, I. Dupret, C. Vander Wauven, W. De Winter and C. David, *Polymer Degradation and Stability*, 1999, **64**, 1, 9.
- 202 E. Chiellini, A. Corti, A. Giovannini, P. Narducci, A.M. Paparella and R. Solaro, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1996, **4**, 1, 37.
- 203 S.J. Huang and C.A. Byrne, *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, **25**, 9, 1951.
- 204 Müller, U. Witt, E. Rantze and W-D. Deckwer, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **59**, 1-3, 203.
- 205 ASTM D6002, *Guide for Assessing the Compostability of Environmentally Degradable Plastics*, 1996.
- 206 EN 13432, *Packaging - Requirements for Packaging Recoverable Through Composting and Biodegradation - Test Scheme and Evaluation Criteria for the Final Acceptance of Packaging*, 2000.
- 207 Ecoflex – a Biodegradable Plastic from BASF, Press release for K98, BASF AG, Düsseldorf, Germany, 17.03.98.
- 208 K. Kuwabara, Z. Gan, T. Nakamura, H. Abe and Y. Doi, *Biomacromolecules*, 2002, **3**, 2, 390.
- 209 R. Herrera, L. Franco, A. Rodríguez-Galan and J. Puiggali, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2002, **40**, 23, 4141.
- 210 Riesen, Dr. Rudolf. *Thermal Analysis - Collected Application. Thermosets*. Schwerzenbach: Mettler Toledo, 2006.
- 211 *Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future*. Rémi Auvergne, Sylvain Caillol, Ghislain David, Bernard Boutevin and Jean-Pierre Pascault. Lyon, 2013, p. 1082 - 1115.
- 212 May, C.A. *Epoxy Resins Chemistry and Technology*. S.l.: Marcel Dekker Inc., 1988.
- 213 Petrie, E.M. *Epoxy Adhesive Formulations*. S.l. mcgraw-Hill Publishing, Maureen A. Boyle, Cary J. Martin, Jonh D. Neuner. Epoxy resin. [aut. Libro] Daniel B. Miracle and Steven L. Donaldson. *ASM Handbook Composites*. Ohio : ASM International, 2001, Vol. 21, p. 78-89.
- 214 T. Ashida, A. Katoh, K. Handa, M. Ochi. *J. Appl. Polym. Sci.*1999, **74**, 2955
- 215 *A sustainable, eugenol-derived epoxy resin with high biobased content, modulus, hardness and low flammability: Synthesis, curing kinetics and structure–property relationship*. Jintao Wana, Bin Gan, Cheng Li, Jon Molina-Aldareguia, Ehsan Naderi Kalali, Xin Wang, De-Yi Wang., *Chemical Engineering Journal*, p. 1080–1093, 2016.
- 216 *Thermal behavior of DGEBA (Diglycidyl Ether of Bisphenol A) adhesives and its influence on the strength of joints*. Reis, Julina PB Souza and Joao ML. S.l. Applied Adhesion Science, 2013.
- 217 W. L. Faith, D.B. Keyes, R.L. Clark. *Industrial Chemistry*,. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc.
- 218 *Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes*, Wiley-VCH, 2016. Vol. 4.

- 219 *The catalysed transfer of hydrogen chloride from chlorohydrins to epoxides. A new method of preparing glycidol and some of its derivatives*. Bradley W., Forrest J., Stephenson O.: Journal of the Chemical Society, 1951.
- 220 *The mechanism of epoxide reactions. Part I. The reactions of 1 : 2-epoxyethylbenzene, 1,2-epoxy-3-phenylpropane, and 1,2-epoxy-3-phenoxypropane with some secondary amines*. N.B. Chapman, R.E. Parker, N.S. Issacs. S.I: Royal Society of Chemistry, 1959, Journal of the Chemical Society, p. 1925-1934.
- 221 *. Paper presented at the 225th ACS National Meeting*. N.G. Rondan, M.J. Marks, S. Hoyles, H. Pham. New Orleans: s.n., 2003.
- 222 *Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines*. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe.: Wiley Online Library, 1970, J. Polym. Sci. A, Vol. 8, p. 1357.
- 223 *DSC Cure Studies of High Performance Epoxy Resins I. The Reaction with 4,4'-Diaminodiphenyl Sulfone (DDS)*. Jyong Sup Shim, Weon Lee and Jyongsik Jang. 1991, Polymer Journal, Vol. 23, p. 903-910.
- 224 *Cardanol-based novolac resins as curing agents of epoxy resins*. Pietro Campaner, Daniele D'Amico, Luigia Longo, Cristina Stifani, Antonella Tarzia. 2009, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 114.
- 225 *Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (Anacardium occidentale L.) Nut Shell Liquid*. P. Phani Kumar, R. Paramashivappa, P. J. Vithayathil, P. V. Subba Rao, and A. Srinivasa Rao. Bangalore: s.n., 2002, journal of agricultural and food chemistry, Vol. 50.
- 226 *Functionalization of cardanol: Towards biobased polymers and additives*. Coline Voirin, Sylvain Caillol, Nilakshi V. Sadavarte, Bhausahab V. Tawade, Bernard Boutevin and Prakash P. Wadgaonkar. 2013, Polymer Chemistry.
- 227 *Progress in development of epoxy resin systems based on wood biomass in Japan*. Koike, Tsuneo. 2012, Polymer Engineering & Science, Vol. 52.
- 228 *Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers*. William O.S. Doherty, Payam Mousavioun, Christopher M. Fellows. 2011, Industrial Crops and Products, Vol. 33.
- 229 *Gandini, Mohamed Belgacem Alessandro. Lignins: major sources, structure and properties*. autori G. Henriksson G. Gellerstedt. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008.
- 230 *Toward thermoplastic lignin polymers; Part II: Thermal and polymer characteristics of kraft lignin and derivatives*. Cui, C., Sadeghifar, H., Sen, S., and Argyropoulos, D. S.: Bioresources, 2013.
- 231 *Elucidation of the complex molecular structure of wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure photoionization quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry*. Banoub JH, Benjelloun-Mlayah B, Ziarelli F, Joly N, Delmas M. 2007.
- 232 *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*. Mosier N, Wyman C, Dale B, Elander R, Lee YY, Holtzapple M, Ladisch M. Bioresour Technol., 2005.
- 233 *Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science*. Michael A. R. Meier, Jürgen O. Metzgerb and Ulrich S. Schubert.: Royal Society of Chemistry, 2007, Vol. 36.
- 234 *Syntheses and properties of cross-linked polymers from functionalized triglycerides*. Zhao, H.-P., Zhang, J.-F., Sun, X. S., Hua, D. H.: Journal of Applied Polymer Science, 2008, Vol. 110.

- 235 *Valorization of biomass: deriving more value from waste.* Christopher O Tuck, Eduardo Pérez, István T Horváth, Roger A Sheldon, Martyn Poliakoff. S.I. : Science, 2012, Vol. 337.
- 236 *Use of renewable resources for manufacture of chlorinated organic compounds.* Krafft, P., Gilbeau, P., Gosselin, B., Classens, S. 2005.
- 237 Shen, L., Worrell, E., Patel, M. Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining.* 2010, Vol. 4.
- 238 *Enzymatic epoxidation and polymerization of cardanol obtained from a renewable resource and curing of epoxide-containing polycardanol.* Yong Hwan Kim, Eun Suk An, Seung Young Park, Bong Keun Song. 2007, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, Vol. 45.
- 239 *Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers.* William O.S. Dohertya, Payam Mousaviouna, Christopher M. Fellowsb.: Industrial Crops and Products, 2011.
- 240 Shiraishi, Nabuo. Recent Progress in Wood Dissolution and Adhesives from Kraft Lignin. *Lignin.* Wolfgang G. Glasser¹, Simo Sarkanen².
- 241 *Preparation and properties of biocomposites composed of bio-based epoxy resin, tannic acid, and microfibrillated cellulose.* Nakai, Mitsuhiro Shibata and Koichi. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, Vol. 48.
- 242 *Fats and oils as renewable feedstock for chemistry.* Metzger, Jurgen O. 2009, Vol. 111.
- 243 *Amine-cured ω -epoxy fatty acid triglycerides: Fundamental structure–property relationships.* Jim D. Earls, Jerry E. White, Leonardo C. López, Zenon Lysenko, Marvin L. Dettloff, Marty J. Null. 2007, Vol. 48.
- 244 *Recent Developments on Biobased Curing Agents: A Review of Their Preparation and Use.* Matharu, Cheng Ding and Avtar S. York: ACS, 2014
- 245 G., Scott. *Degradable Polymers.* New York: s.n., 2002.
- 246 M., Petrie E. *Epoxy Adhesive Formulations.* New York: mcgraw-Hill, 2006.
- 247 Anastas, P. T., Warner. *J. C. Green Chemistry: Theory and Practice.* New York s.n., 1998.
- 248 *Cyclic acid anhydrides; Health-based recommended occupational exposure limit.* S.I. : The Health Council of the Netherlands: The Hague The Netherlands, 2010.
- 249 Leopold K. Kostanski, Douglas M. Keller, Archie E. Hamielec. Size-exclusion chromatography-a review of calibration methodologies. *U.S J. Biochem. Biophys. Methods* 58, 159-186, 2004.
- 250 Porath J., Flodin P. Gel filtration: a method for desalting and group separation. 183:1657-9, *Nature*, 1959.
- 251 JC, Moore. Gel permeation chromatography: I. A new method for molecular weight distribution of high polymers. *J Polym Sci A*, 2:835-43 *J Polym Sci A*, 2:835-43, 1964.
- 252 Scalarone, Dominique. Cromatografia di esclusione: principi e strumentazione, 63-80. Caratterizzazione di materiali polimerici. *Tecniche per polimeri in soluzione*, 2014.
- 253 Wu, Chi-san. *Hanbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques.* 1995.
- 254 MA, Haney. An intro. To Triple Detection GPC/SEC- Part.1 Deflection Refractometry (RI). *Int Lab News* 36(1):6-8, 2006.
- 255 Haney. On-Line Viscosity Detector for Size-Exclusion Chromatography.: *J. Appl. Polym. Sci.* 30:3037, 1985.

- 256 JV, Dawkins. *Characterization of Long-Chain Branching in Polymers*, Chapter 1
in *Developments in Polymer Characterization*. S.I. : Applied Science, 1983.
- 257 Complete guide for GPC/SEC/GFC. Instrumentation and Detection
Technologies: Viscotek
- 258 Una guida per la scelta delle tecnologie di "static light scattering" per la
GPC/SEC.: Malvern Instruments Worldwide, White paper, 2013.
- 259 A guide to multi-detector gel permeation chromatography.: Agilent Technologies.
- 260 Haney. An introduction to GPC/SEC-Part.2 LALS Detector 36:12-14. 2006.
- 261 J.W.Dodd, K.H. Tonge. *Thermal Methods*. Chichester (UK): Wiley, 1987.
- 262 Lozano, Viviana. *Principios y práctica de la Microscopía Electrónica*. Bahía
Blanca: s.n., 2014.
- 263 Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid,
and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. S.I ASTM International,
2012.
- 264 *Renewable production of phthalic anhydride from biomass-derived furan and
maleic anhydride*. Mahmoud, E., Watson, D. A., Lobo, R. F. S.I. : Green
Chemistry, 2014, Vol. 16
- 265 *Recent Developments on Biobased Curing Agents: A Review of Their Preparation
and Use*. Matharu, Cheng Ding and Avtar S. York: ACS Sustainable Chem. Eng.,
2014, p. 2217–2236.
- 266 J. C. O'Connor and R. E. Chapin. Critical evaluation of observed adverse effects
of endocrine active substances on reproduction and development, the immune
system, and the nervous system.: Pure and Applied Chemistry, 2003, Vol. 75.
- 267 Pascault, J.-P. E Williams, R. J. J. In. *Epoxy Polymers: new materials and
Innovations* . Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2010.
- 268 *Bisphenol A and risk of metabolic disorders*. Vom Saal FS, Myers JP. american
medical association, 2008.
- 269 *An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the
need for a new risk assessment*. Vom Saal, F. S., Hughes, C.: Environ Health
Perspect., 2005.