

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI
NAPOLI "FEDERICO II"



**Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali
e delle Strutture XX Ciclo**

Tesi di Dottorato

***Sintesi e caratterizzazione strutturale,
viscoelastica e meccanica di bioresine
epossidiche multifunzionali reticolate con
poliammine***

Relatore
Ch.mo Prof. Domenico Acierno

Dottoranda
Rosalia Savarese

Indice

Introduzione: I polimeri termoindurenti.....	1
I.1 Le resine termoindurenti: proprietà chimico-fisiche, tecnologiche e relativi settori di applicazione.....	2
I.1.1 Le resine epossidiche commerciali: Classificazione, proprietà, applicazioni.....	6
I.2 Obiettivi del lavoro di Tesi.....	9
Capitolo 1: Polimeri & ambiente.....	12
1.1.Lo sviluppo ecosostenibile delle materie plastiche nella biodegradabilità e nelle fonti alternative.....	14
1.2. Una fonte alternativa rinnovabile: I carboidrati.....	18
1.2.1. Classificazione dei carboidrati.....	20
1.2.1.1. I monosaccaridi ed il sorbitolo.....	20
1.2.1.2. I disaccaridi: maltitolo e saccarosio.....	22
1.3 Le bioresine epossidiche da saccarosio in letteratura.....	24
1.3.1 Sintesi, proprietà strutturali, chimico-fisiche, biologiche.....	25
1.3.2 Processabilità e caratterizzazione dinamico-meccanica dei termoindurenti.....	30
1.3.3 Conclusioni dalla letteratura.....	32
Capitolo 2: materiali, metodi ed apparecchiature.....	34
2.1 Reagenti ed apparecchiature di sintesi.....	35
2.2 Proprietà termiche della miscela bioresina ed indurente mediante Analisi Calorimetrica Differenziale (DSC).....	39
2.3 Preparazione dei provini e protocollo di cura in stufa.....	42
2.4 Stabilità termica dei termoindurenti mediante Analisi Termogravimetrica (TGA).....	43
2.5 Proprietà viscoelastiche mediante Analisi Dinamico-Meccanica	45
2.6 Proprietà meccaniche a flessione mediante geometria a tre punti	50
2.7 Proprietà meccaniche a frattura mediante pendolo Charpy.....	53

Capitolo 3: Monomeri epossidici dai carboidrati: Sintesi e caratterizzazione strutturale.....	56
3.1. La reattività dei carboidrati semplici: Sintesi di Williamson e produzione di eteri.....	58
3.2. Eterificazione del saccarosio: Procedura sperimentale e risultati	58
3.3. Sintesi degli epossidi e proprietà.....	62
3.4. Epossidazione del saccarosio eterificato: Procedura sperimentale e risultati.....	65
3.5. Eterificazione ed epossidazione del maltitolo e del sorbitolo: Procedura sperimentale e risultati.....	67
3.6. Caratterizzazione strutturale mediante risonanza magnetica nucleare dei nuclei del protone e del Carbonio-13: risultati.....	72
 Capitolo 4: Processabilità e cura.....	 74
4.1. Reazioni di cura, agenti di reticolazione e modificanti.....	77
4.1.1. Il meccanismo della reazione di cura.....	78
4.1.2. Reazioni di poliaddizione.....	78
4.1.3. Poliaddizione di ammine alifatiche ed aromatiche.....	79
4.2. Tecniche per il monitoraggio del processo di cura.....	82
4.2.1. Analisi termica.....	83
4.2.1.1. Calorimetria a scansione differenziale nello studio del processo di cura.....	84
4.3. Processabilità delle bioresine.....	87
4.3.1. Formulazione della matrice bioresina e indurente.....	89
4.3.2. Analisi termica mediante DSC: protocollo di cura.....	91
4.3.3. Stabilità termica mediante analisi termogravimetrica (TGA).....	98
 Capitolo 5: Proprietà viscoelastiche mediante analisi dinamico-meccanica.....	 103
5.1. Proprietà dinamico-meccaniche dei polimeri e studio della loro struttura.....	105

5.2. Principio di equivalenza tempo-temperatura.....	107
5.3. La curva maestra.....	107
5.4. Proprietà viscoelastiche delle bioresine termoindurite mediante scansione in frequenza: misure e risultati.....	109
5.4.1. Curve maestre a 30°C e proprietà viscoelastiche nello stato vetroso e gommoso.....	111
5.4.2. Temperatura di transizione vetrosa e campo di applicazione.....	118
Capitolo 6: Proprietà meccaniche a flessione e ad impatto.....	124
6.1 Proprietà meccaniche a flessione delle bioresine curate: resistenza e modulo flessionali.....	125
6.2 Proprietà meccaniche ad impatto delle bioresine curate: tenacità a rottura e resistenza alla frattura.....	130
Capitolo 7: Conclusioni.....	135
Bibliografia.....	138

INTRODUZIONE

I polimeri termoindurenti

Sommario

I.1 Le resine termoindurenti: proprietà chimico-fisiche, tecnologiche e relativi settori di applicazione; I.1.1 Le resine epossidiche commerciali: Classificazione, proprietà, applicazioni;

I.2 Obiettivi del lavoro di Tesi.

I. 1 Le resine termoindurenti: Proprietà chimico-fisiche, tecnologiche e relativi settori di applicazione

Le resine termoindurenti sono materiali molto rigidi nei quali il moto delle catene polimeriche è fortemente vincolato da un numero elevato di reticolazioni esistenti. Infatti durante il processo di produzione subiscono modifiche chimiche irreversibili associate alla creazione di legami covalenti trasversali tra le catene dei prepolimeri di partenza. La densità delle interconnessioni e la natura dipendono dalle condizioni di polimerizzazione e dalla natura dei precursori: generalmente essi sono sistemi liquidi, o facilmente liquefacibili a caldo, 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 e poliaddizione che li trasformano in termoindurenti ovvero in complesse strutture reticolate tridimensionali vetrose, insolubili nei solventi più comuni, infusibili e degradabili se riscaldate ad altissime temperature. Molte formulazioni richiedono la presenza di un comonomero, definito generalmente agente indurente, dotato di due o più gruppi funzionali reattivi, e/o di calore e/o di radiazioni elettromagnetiche per reticolare.

La reazione di reticolazione o ***cura*** inizia con la formazione e la crescita lineare di catene polimeriche che presto iniziano a ramificare. Man mano che la cura procede il peso molecolare cresce rapidamente e le dimensioni molecolari aumentano perchè molte catene iniziano a legarsi covalentemente tra di loro creando un network di peso molecolare infinito.

La trasformazione da un *liquido viscoso* ad un *gel elastico*, chiamata ***GELIFICAZIONE***, è improvvisa ed irreversibile e

comporta la formazione della struttura originaria del network tridimensionale. Prima della gelificazione, in assenza di agente reticolante, le particelle di resina sono separate tra di loro o interagiscono solo in virtù di deboli forze intermolecolari reversibili, forze di Van der Waals formando *gel di valenza secondaria* (Figure 1 e 2). Quindi la resina è solubile in appropriati solventi.

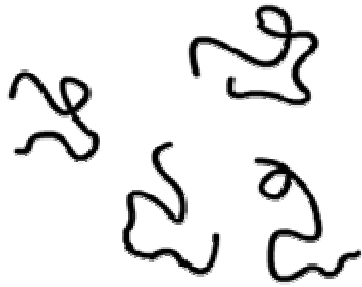


Figura 1: mancano le interazioni e le molecole sono separate tra loro

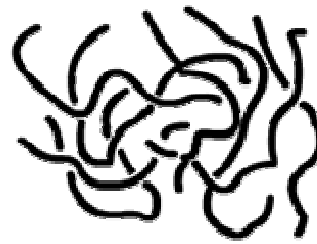


Figura 2: le interazioni tra le molecole fanno sì che si formi un insieme unico

A

l progredire della reazione di reticolazione si formano legami covalenti intermolecolari, *gel covalente*, permanendo ancora le interazioni deboli (Figura 3 e 4).

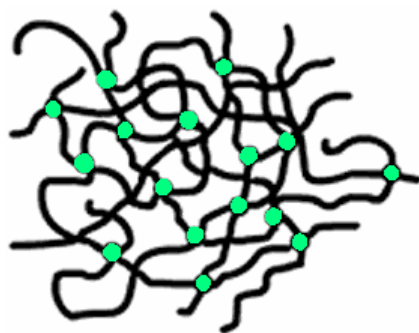


Figura 3: legami intermolecolari (*gel covalente*)



Figura 4: legami inter e intramolecolari

A differenza del gel di valenza secondaria che può essere rotto senza difficoltà, non esiste alcun solvente così energetico da causare la rottura dei legami covalenti.

Quindi la struttura macromolecolare creata da questa trasformazione non si scioglie completamente ma si rigonfia nel solvente perché contiene ancora tracce di monomero, libero o aggregato, e molecole ramificate solubili, presentandosi quindi sotto forma di un *sistema bifasico sol-gel*. E' questa la struttura originaria del network tridimensionale termoindurito.

Un altro fenomeno che può verificarsi durante la reazione di cura è la **VETRIFICAZIONE**, ovvero la trasformazione di un *liquido viscoso* o di un *gel elastico* in un *solido vetroso*, che segna una variazione nel controllo cinetico del meccanismo di reazione passando da uno di tipo chimico ad uno di tipo diffusivo. La velocità di reazione decade rapidamente sia perché la concentrazione di monomero reattivo è diminuita sia perché la sua diffusione verso i siti reattivi del bulk polimerico è rallentata dalla presenza dei cross-links tra le catene. Comunque il fatto che si riscontri un' ulteriore aumento di densità testimonia che le reazioni chimiche continuano ad avvenire ma a velocità molto più basse.

Il diagramma tempo-temperatura della reazione di cura è uno strumento molto utilizzato per seguire i fenomeni chimico-fisici che accompagnano la trasformazione isoterma.

La figura 5 mostra un diagramma generalizzato delle trasformazioni isoterme tempo-temperatura, **diagramma TTT**, dove si riporta il tempo sperimentale per raggiungere i vari eventi in funzione della temperatura di cura.

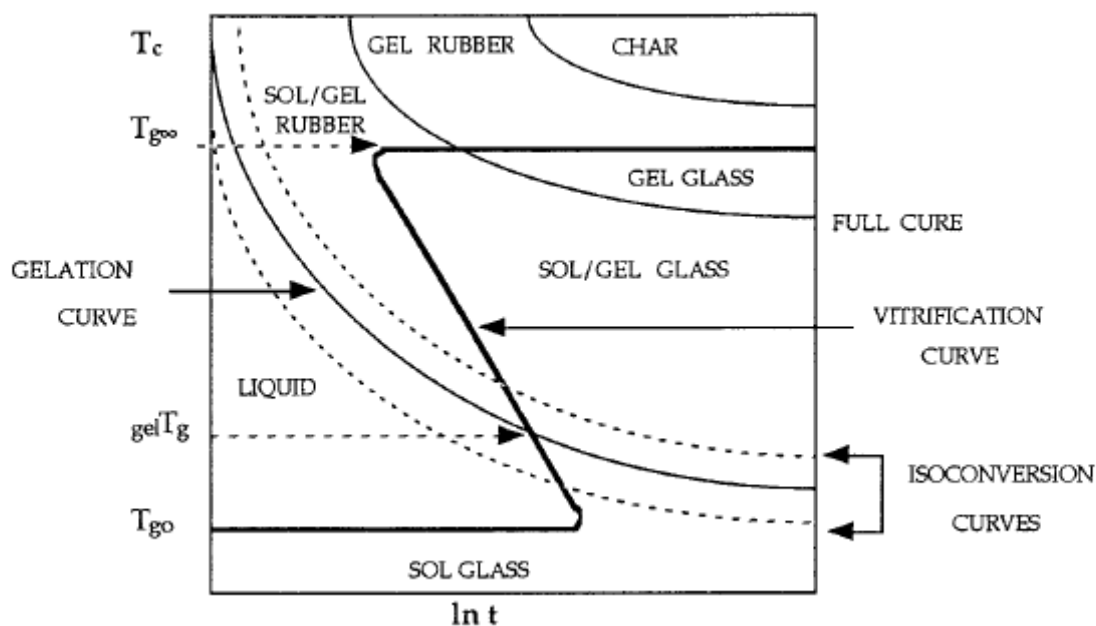


Figura 5: diagramma isoterma generalizzato TTT a differenti temperature di cura.

Sul diagramma si leggono tre temperature importanti da un punto di vista del grado di avanzamento della reazione di reticolazione, ed interessanti anche da un punto di vista applicativo qualora il sistema mostrasse proprietà utili ad uno stadio intermedio della cura:

T_{go} è la temperatura al di sotto della quale non avviene reazione fra resina ed indurente e può essere considerata la temperatura di conservazione della miscela non curata.

In un sistema ideale, la gelazione e la vetrificazione possono avvenire contemporaneamente e la temperatura a cui avviene questo fenomeno è indicata come $gelT_g$.

Tra T_{go} e $gelT_g$, la resina liquida reagisce finché la sua temperatura di transizione vetrosa coincide con la temperatura di cura, punto in cui inizia la vetrificazione.

Dopo la vetrificazione, la velocità di reazione viene controllata dai processi diffusivi delle specie reagenti. $T_{g\infty}$ è la temperatura di cura a cui il grado di reazione raggiunge il valore massimo, teoricamente uguale ad uno, che da un punto di vista sperimentale è impossibile raggiungere.

Tra T_{gel} e $T_{g\infty}$, la gelazione precede la vetrificazione. Se la temperatura di cura supera la temperatura di transizione vetrosa del materiale completamente curato, cioè $T_{g\infty}$, il materiale non può vetrificare a T_c .

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, rilevanti proprietà elettriche.

Nonostante le crescenti pressioni ecologiche ed ambientaliste degli ultimi quindici anni all'impiego dei materiali polimerici termoplastici, soprattutto nei settori di largo consumo come quelli automobilistico, ferroviario, dei veicoli industriali e delle costruzioni civili, in virtù della loro scarsa riciclabilità, le resine termoindurenti rappresentano, proprio grazie alla loro infusibilità e insolubilità, che pone oggettivi e severi ostacoli ai comuni e convenienti procedimenti di ritrasformazione a caldo, materiali a tutt'oggi insostituibili in una grande varietà di impieghi qualificati quali:

- Matrici di materiali compositi strutturali e semi-strutturali leggeri (includenti frazioni volumetriche di fibre di rinforzo ad alto modulo elastico);
- Materiali di incapsulamento/inclusione di componenti elettrici/elettronici (specie dispositivi di potenza);
- Materiali elettroisolanti e dielettrici per dispositivi elettromeccanici di potenza ed elettrici a medie ed alte tensioni;
- Matrici di materiali compositi per circuiti stampati;
- Materiali per coatings protettivi (in particolare, anti-corrosione) di superfici metalliche.

Le più importanti resine termoindurenti, sia da un punto di vista strettamente storico sia dal punto di vista delle attuali applicazioni commerciali, sono quelle **epossidiche**,

poliestere, gliceroftaliche, fenoliche, amminiche, poliuretatiche.

1.1.1 Le resine epossidiche commerciali: Proprietà, classificazione ed applicazioni

Approfondiremo solo gli aspetti riguardanti le resine epossidiche che sono polimeri a basso peso molecolare, liquidi o solidi, contenenti due o più gruppi epossidici per molecola di prepolimero (di solito un oligmero o semplicemente il diglicidiletere di un bisfenolo).

Essi si trasformano in termoindurenti in presenza di ***induritori***, cioè di agenti condensanti (assimilabili a dei comonomeri) capaci di indurre la formazione di una struttura tridimensionale.

La produzione industriale si sviluppa particolarmente a partire dal 1955 e con resine da bisfenolo-epicloridrina. La SIR in Italia iniziò la produzione dei tipi principali nel 1962.

Una possibile classificazione può essere la seguente:

- resine derivate da epicloridrina;
- resine derivate da peracidi;
- resine da monoepossidi insaturi.

Approfondiremo gli aspetti riguardanti le resine sintetizzate da peracidi e particolari olefine che abbiano almeno un doppio legame per molecola.

In pratica si tratta di una reazione di epossidazione diretta del doppio legame ad opera del peracido: la struttura, il tipo ed il numero di sostituenti attaccati all'atomo di carbonio insaturo regolano la velocità di epossidazione ed in genere i gruppi elettron donatori incrementano la velocità di epossidazione. Le olefine cicliche hanno una elevata reattività e sono quelle che

comunemente vengono usate per preparare resine epossidiche commerciali.

Sotto l'azione di un peracido, come l' **acido peracetico (APA)**, o dell' **acetaldeide monoperossiacetato (AMP)** si ha apertura del doppio legame e formazione del ponte etereo tra i due atomi di carbonio e di acido carbossilico secondo lo schema in Figura 6.

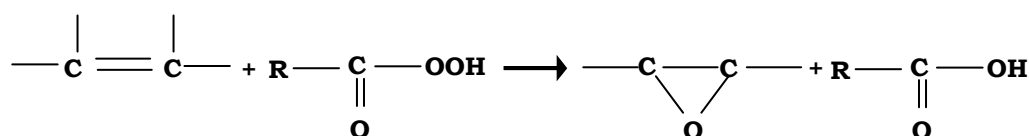


Figura 6: resine epossidiche ottenibili da epossidazione di insaturazioni con peracidi

Induritori

Sono agenti di reticolazione che reagendo con i gruppi epossidici della resina la trasformano in un sistema reticolato tridimensionale.

Si hanno induritori di diversa natura:

- amminica;
- anidridica di acidi carbossilici;
- acida o basica per acidi di Lewis o ammine terziarie.

Questi ultimi agenti hanno azione catalitica, inducendo l'apertura dell'anello epossidico e la formazione di blocchi polieterei, mentre i primi due inducono reazioni di policondensazione a cui partecipano direttamente.

Come induritori di natura amminica si utilizzano la **dietilentriammina**, **tetraetilenpentammina**, **poliammidi** ad alto contenuto di idrogeni attivi, che reagiscono con il ponte epossidico a temperatura ambiente. La reticolazione a

base di ammine, che avviene a freddo, ha rilevante interesse commerciale e coinvolge solo i gruppi epossidici terminali.

In condizioni normali le resine epossidiche non reticolano completamente come sembra dal fatto che la transizione vetrosa diventa indipendente con l'aumentare del tempo e della temperatura di reazione.

Influenza della struttura sulle proprietà

Una larga varietà di resine sono formulate per soddisfare le più svariate esigenze dei trasformatori tenendo conto dei seguenti parametri:

■ *Reattività*

Il ponte epossidico è uno dei gruppi più reattivi tanto che sono possibili cicli di applicazione anche a temperatura ambiente. I sostituenti elettrofili incrementano la reattività verso i reticolanti nucleofili (ammine)

■ *Flessibilità*

La distanza dei gruppi epossidici può essere variata variando quindi il peso molecolare, ottenendo sistemi reticolati tridimensionali a maglie più o meno larghe e quindi prodotti più o meno flessibili ed elastici.

■ *Resistenza chimica ed adesione*

I legami chimici predominanti sono carbonio-carbonio e carbonio-ossigeno, legami dotati di notevole inerzia chimica. Gli ossidrili sono secondari e quindi di bassa reattività.

Alla polarità delle molecole ed agli ossidrili sono da attribuire le elevate forze di adesione ai substrati metallici.

■ *Stabilità termica*

E' legata alla densità di reticolazione, alla distanza tra i gruppi reattivi della resina e dell'induritore, al numero di gruppi reattivi. Questi parametri hanno anche una forte influenza sull'inerzia chimica.

■ **Applicazioni**

I sistemi epossidici hanno assunto una grande importanza in quei settori dove si richiedono elevate prestazioni alle sollecitazioni termiche, meccaniche, chimiche ed elettriche. Vengono impiegati nell'industria automobilistica, spaziale, aeronautica, navale, elettronica, impiantistica, come componenti principali nelle vernici, adesivi, impermeabilizzanti, materiali compositi e per circuiti stampati.

1.2 Obiettivi del lavoro di tesi

Gli obiettivi di questo lavoro di tesi riguarderanno la produzione e la caratterizzazione di resine polimeriche termoindurenti negli aspetti che seguono:

- Implementazione su larga scala di una metodologia di sintesi di “*bio-resine*” epossidiche da fonti naturali e rinnovabili;
- Studio delle loro proprietà strutturali e chimico-fisiche;
- Sperimentazione e l'ottimizzazione delle condizioni di processabilità per produrre materiali termoindurenti (agente di reticolazione, condizioni tempo-temperatura per la cura, eventualità di un post-trattamento termico per completare l'indurimento ecc.);
- Studio comparativo delle proprietà viscoelastiche e meccaniche dei termoindurenti rispetto a quelle di resine commerciali di origine petrolchimica.

Con la terminologia *bio-resina* si intende una resina polimerica che ha come componenti e/o precursori molecole di origine naturale o sintetica, ma di provata biodegradabilità,

derivanti da fonti alternative a quella petrolchimica e fossile e soprattutto rinnovabili. Gli innumerevoli composti messi a disposizione dalle risorse naturali vegetali o marine e quelli contenuti nei prodotti e nei rifiuti dell'attività umana agricola e zootecnica possono diventare i costituenti di materiali polimerici. Infatti, avendo generalmente struttura e proprietà diverse rispetto a quelle che caratterizzano monomeri o prepolimeri di resine termoplastiche o termoindurenti, sono sottoposti a modifiche chimiche dei gruppi funzionali di partenza, cercando di conservare la biocompatibilità molecolare anche nel prodotto finale. Così nell'ambito della scienza dei materiali polimerici si è riusciti a produrre e a rendere commercializzabili plastiche ecosostenibili e molto spesso biodegradabili.

L'idea alla base del progetto di tesi nasce dall'interesse verso questo nuovo settore che ricerca e sviluppa prodotti dalle risorse naturali e rinnovabili, prestazionalmente comparabili a quelli tradizionali, tenuto conto della necessità, che oggi investe il mondo dei produttori e dei consumatori di materie plastiche, di cercare soluzioni ai problemi dell'impoverimento delle risorse petrolchimiche e della scarsità di sfruttamento delle biomasse, dell'inquinamento ambientale causato dall'utilizzo massivo delle materie plastiche tradizionalmente poco degradabili.

Quindi, guardando ai risultati documentati in letteratura, la scelta dei precursori e delle modalità in cui condurre le modifiche funzionali terrà conto delle soluzioni più semplici per ottenere resine termoindurenti in alte rese, in assenza di sottoprodotti e rifiuti tossici o inquinanti, e con proprietà tali da essere utilizzate come matrici nella fabbricazione di compositi rinforzati con fibre naturali (canapa, lino, iuta ecc.) e di pannelli sandwich per uso strutturale.

Alla fase sintetica seguirà una caratterizzazione chimico-fisica dei prodotti mediante misure di densità e viscosità in funzione

della temperatura, e una caratterizzazione strutturale mediante risonanza magnetica nucleare protonica e al Carbonio-13. Queste tecniche saranno utilizzate per effettuare un'indagine qualitativa e quantitativa: la prima finalizzata a risalire alla formula di struttura del prodotto e a controllare la ripetibilità del protocollo di sintesi ed il grado di avanzamento della reazione; la seconda finalizzata a determinare il grado di epossidazione per calcolare successivamente il rapporto di miscelazione resina epossidica-indurente.

Quindi, in base alle proprietà chimico-fisiche e alla reattività dei monomeri, sarà possibile scegliere l'agente reticolante ed ottimizzare il rapporto di miscelazione per ottenere, in fase di cura, un grado di reticolazione tale da produrre un termoindurente con buone proprietà viscoelastiche, di resistenza e durezza meccanica.

Poi seguirà uno studio qualitativo mediante scansione calorimetrica differenziale della reazione di reticolazione utile a stabilire e ad ottimizzare il protocollo di cura con la sperimentazione in stufa delle condizioni di tempo e di temperatura ed eventualmente con la scelta di una temperatura di postcura per completare il processo di indurimento.

I materiali termoindurenti prodotti dalla cura in stufa saranno caratterizzati studiandone le proprietà viscoelastiche, mediante analisi dinamico-meccanica, ed il comportamento meccanico a flessione e ad impatto, ottenendo un quadro generale di alcune proprietà importanti per applicazioni nei materiali compositi.

La bontà dei nuovi termoindurenti prodotti da risorse biodegradabili sarà confrontata con quelli derivanti da una resina commerciale molto diffusa, il Diglicidil etero da Bisfenolo A, reticolata con lo stesso agente indurente

 **CAPITOLO 1**

Polimeri & ambiente

Sommario

1.1. Lo sviluppo ecosostenibile delle materie plastiche nella biodegradabilità e nelle fonti alternative

1.2. Una fonte alternativa rinnovabile: I carboidrati;

1.2.1. Classificazione dei carboidrati; 1.2.1.1. I monosaccaridi ed il sorbitolo; 1.2.1.2. I disaccaridi: maltitolo e saccarosio;

1.3 Le bioresine epossidiche da saccarosio in letteratura; 1.3.1 Sintesi, proprietà strutturali, chimico-fisiche, biologiche; 1.3.2 Processabilità e caratterizzazione dinamico-meccanica dei termoindurenti;

1.3.3 Conclusioni dalla letteratura.

1.1 Lo sviluppo ecosostenibile delle materie plastiche

La richiesta mondiale di materie plastiche è in continua crescita ed attualmente l'industria della plastica rappresenta uno dei maggiori componenti della nostra economia. Ma la sua vastità è al tempo stesso causa di una serie di problemi di inquinamento ambientale legato alla fase produttiva e alla fase di smaltimento. Ciò, unitamente al grave impoverimento di risorse e materie prime di origine petrolchimica e fossile ha condotto alla riscoperta delle fonti rinnovabili e dei polimeri naturali da utilizzare nella produzione di materiali sostitutivi delle plastiche tradizionali.

Come risultato è nato un crescente interesse nella promessa rappresentata dallo sviluppo e dall'ingegnerizzazione della nuova generazione delle "*Pastiche Verdi*", i cui precursori sono appunto derivati interamente o in parte da materie prime naturali e rinnovabili e polimerizzati con i metodi chimici tradizionali. Questa nuova generazione di materiali è presto diventata l'obiettivo realizzativo dell'industria della plastica che ha sempre più la doverosa necessità di distribuire sul mercato prodotti con un basso impatto ambientale, che abbiano sempre più spesso l'ambiziosa proprietà di essere biodegradabili per contribuire alla risoluzione di un aspetto del complesso problema dello smaltimento dei rifiuti plastici: il riciclaggio.

Infatti il contributo alla lotta contro l'inquinamento che l'utilizzo di questi materiali, derivati da fonti naturali, può apportare consiste nella riciclabilità ambientale, dal momento che la loro decomposizione completa non produrrebbe rifiuti ma solo anidride carbonica che può essere smaltita mediante il processo naturale di fotosintesi delle piante (Figura 11)

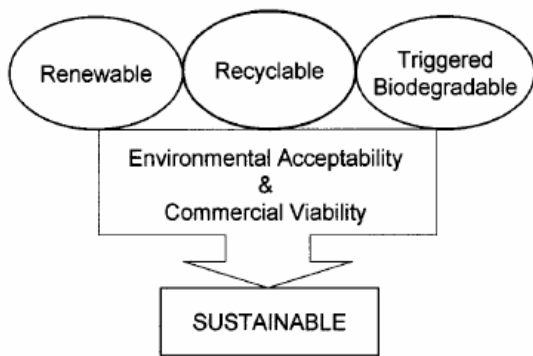


Figura 10: ecosostenibilità delle materie plastiche

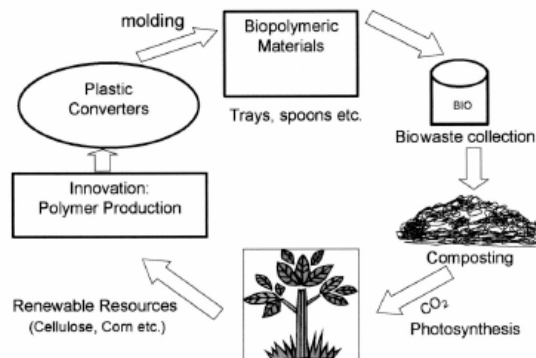


Figura 11: riciclabilità delle Plastiche verdi

Ci sono almeno tre fattori che determinano l' "ECOSOSTENIBILITA" dei materiali polimerici:

✦ **Rinnovabilità:** cioè quanto facilmente reperibili in natura sono i monomeri di partenza.

✦ **Degradabilità:** quanto velocemente la plastica può essere reintegrata nell'ambiente dopo la fase di utilizzo

✦ **Produzione:** quanti rifiuti si creano durante il processo di produzione ed una rappresentazione schematica dei concetti racchiusi nella parola *ecosostenibilità* è nella Figura 10.

Le plastiche tradizionali non rispettano nessuno di questi requisiti.

Recenti sviluppi nel campo della ricerca e delle tecnologie dei materiali hanno mostrato che i precursori delle bioplastiche sono contenuti anche in molti prodotti e sottoprodotti di derivazione agricola e marittima, venendo così a crearsi l'occasione di rivitalizzare questi settori dell'economia e di incentivare una domanda addizionale di merci e prodotti costituiti da biomasse povere.

A fronte di questi vantaggi ambientali ed economici, le bioplastiche devono possedere proprietà di interesse tecnologico ed applicativo che le rendano competitive sul mercato rispetto alle plastiche tradizionali. E quindi devono poter essere resistenti, flessibili, elastiche in base alle diverse applicazioni e soprattutto in qualsiasi caso durevoli perché questa proprietà ha rappresentato il punto di forza dei materiali tradizionali consentendone l'ampia diffusione sul mercato ma rendendoli dannosi da un punto di vista ecologico.

Infatti nella fase di processamento i polimeri tradizionali vengono spesso mescolati a plasticizzanti o additivi vari, come coloranti, per aumentare la loro resistenza o flessibilità o migliorare il loro aspetto. La resina polimerica pura da sola potrebbe non sempre avere proprietà desiderate nel prodotto finale: potrebbe essere rigida ma fragile, flessibile ma troppo elastica.

Anche gli additivi, come i materiali polimerici, esistono in diverse varietà: alcuni si ritrovano in natura altri invece vengono sintetizzati. L'ammontare e talvolta la tossicità degli additivi usati nella produzione di plastiche sono senz'altro un fattore che danneggia la loro ecosostenibilità.

Una classificazione schematica dei materiali polimerici con proprietà di biocompatibilità ambientale ampiamente diffusi ed utilizzati in svariate applicazioni è rappresentata in Figura 12.

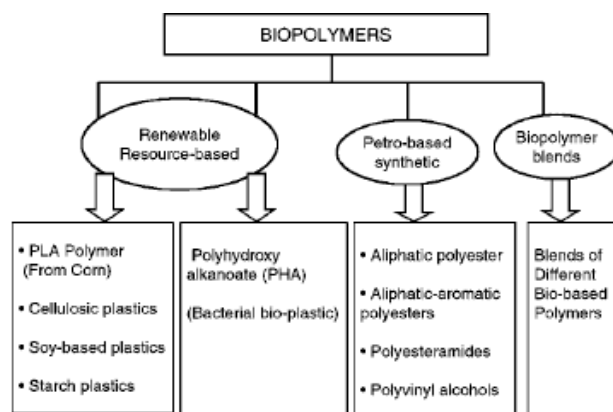


Figura 12: classificazione dei Biopolimeri

Originariamente i polimeri biodegradabili sono stati impiegati nei settori dell'imbballaggio, agricolo, ed in altre applicazioni dove è richiesta una resistenza meccanica minore.

Ma oggi, grazie a miglioramenti delle loro proprietà tensili e flessurali, trovano applicazione nel settore dei materiali compositi affiancandosi al polipropilene, polietilene, poliesteri e resine epossidiche nella fabbricazione della matrice del composito rinforzata con fibre naturali invece di quelle sintetiche.

Da un punto di vista tecnologico e commerciale essi sembrano fornire una valida alternativa ai prodotti sintetici di origine petrolchimica, soprattutto nella fabbricazione dei biocompositi o più precisamente dei "*Compositi Verdi*," costituiti da fibre naturali (canapa, lino, iuta, foglie di ananas e di agave) e biopolimeri, che stanno affiancando i compositi tradizionali rinforzati con fibre di vetro, soprattutto in applicazioni strutturali che investono il campo edilizio e automobilistico.

Comunque non tutte le materie plastiche derivanti da risorse naturali rinnovabili sono biodegradabili, dipendendo questa proprietà dalla struttura chimica e dai processi di cura adottati durante la fabbricazione del composito.

Inoltre l'applicazione di biodegradabilità ad ogni biopolimero è un problema complesso in cui vanno presi in considerazione numerosi parametri come le fonti naturali di partenza, l'energia consumata durante il processo di conversione, e l'analisi del suo ciclo di vita dalla produzione all'ultimo utilizzo o riciclo.

Dal 1993 l'International Standard Organization (ISO) sta sviluppando programmi di valutazione del ciclo di vita (***life-cycle assessment, LCA***) che dovrebbero rappresentare degli strumenti analitici per ricostruire una descrizione del materiale e della natura e dell'entità delle energie in gioco nella fase produttiva e nello smaltimento del prodotto.

Attraverso gli LCA è possibile confrontare gli impatti ambientali delle diverse bioplastiche tra di loro e rispetto alle convenzionali poliolefine che costituiscono più del 90% delle plastiche tradizionali e l'esame di 20 studi di LCA dei polimeri biodegradabili ha fatto emergere che l'amido, polimero naturale più diffuso, che costituisce circa il 75% delle bioplastiche, offre anche importanti vantaggi ambientali rispetto a quelli convenzionali. Confrontati con quelli dell'amido, i benefici ambientali offerti dall'acido polilattico, che attualmente costituisce circa il 15% della produzione di Plastiche Verdi, e dei polimeri biodegradabili prodotti da risorse non rinnovabili, che raggiungono circa il 10% della produzione, sembrano essere minori ma ancora vantaggiosi rispetto a quelli tradizionali.

1.2 Una fonte alternativa rinnovabile: I carboidrati

La ricerca di precursori vegetali da utilizzare nella sintesi delle nostre resine epossidiche si è rivolta a molecole semplici, reperibili non solo in prodotti naturali ma soprattutto estraibili da sottoprodotti o scarti di lavorazioni agricole e zootecniche, quindi di basso costo, facilmente modificabili da un punto di vista chimico e ampiamente note in letteratura.

Nella ricerca di metodi di funzionalizzazione chimica finalizzati alla produzione di materiali polimeriche, di recente stata scoperta la possibilità di sintetizzare derivati epossidici dai carboidrati ed in particolare dal saccarosio con proprietà chimiche utili a costituire una resina termoindurente.

Quindi si è deciso di scegliere come materia prima per la sintesi dei nostri materiali la categoria dei carboidrati semplici e quindi il saccarosio ma anche il sorbitolo e il maltitolo, sforzandoci di trovare anche per essi una procedura di

funzionalizzazione semplice, con alte rese e facilmente riproducibile in fase di scalaggio, così com'è in letteratura per il saccarosio.

I carboidrati ed in particolar modo le specie più semplici e di basso peso molecolare come monosaccaridi e disaccaridi rispondono a questi requisiti.

I carboidrati sono tra i composti organici più diffusi nel regno vegetale ed animale perchè non solo rappresentano un'importante scorta di energia per il normale svolgimento dei processi vitali ma entrano anche a far parte dei tessuti di supporto nelle piante e in alcuni animali (la cellulosa del legno, del cotone, del lino, per esempio, hanno questa precisa funzione).

Storicamente la parola **carboidrato** deriva dal fatto che il glucosio, primo carboidrato ad essere purificato, possiede la formula molecolare $C_6H_{12}O_6$ ed in principio si pensò che fosse un "idrato del carbonio", $C_6(H_2O)_6$. Oggi il termine *carboidrato* si adopera per riferirsi genericamente alla vasta classe di aldeidi e chetoni poliossidrilati detti comunemente *Zuccheri*.

I carboidrati vengono sintetizzati dalle piante verdi mediante la fotosintesi, complesso processo durante il quale l'anidride carbonica si trasforma in glucosio. La pianta collega poi chimicamente molte unità di glucosio per accumularlo sottoforma di cellulosa o amido. Si è stimato che oltre il 50% del peso secco della biomassa terrestre –l'insieme delle piante e degli animali- sia costituita da glucosio. Introdotto nell'organismo, il glucosio può essere metabolizzato per fornire immediatamente energia oppure accumulato sottoforma di glicogeno. Privi degli enzimi necessari a metabolizzare la cellulosa, a differenza degli erbivori l'uomo e la maggior parte dei mammiferi deve assumere glucosio come fonte alimentare dai carboidrati.

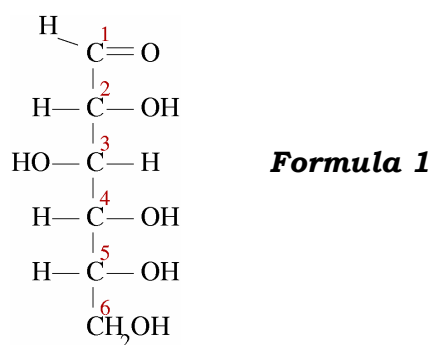
1.2.1. Classificazione dei carboidrati

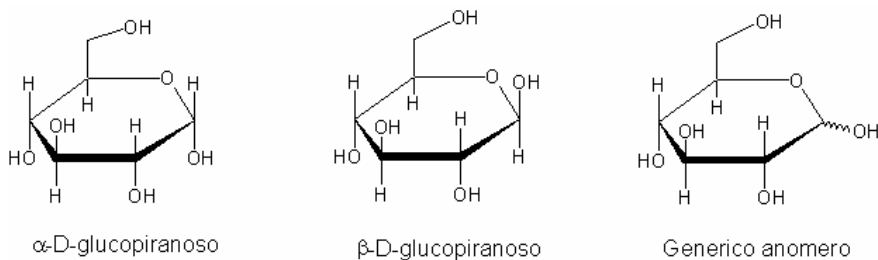
I carboidrati si suddividono generalmente in **semplici** e **complessi**. Gli zuccheri semplici o monosaccaridi sono carboidrati come il glucosio o il fruttosio, non idrolizzabili in molecole più semplici. I carboidrati complessi sono costituiti da due o più zuccheri semplici legati fra loro. Il saccarosio, per esempio, è un disaccaride costituito da una molecola di glucosio e una di fruttosio. I carboidrati che per idrolisi producono da due a dieci molecole di monosaccaride sono anche chiamati *oligosaccaridi*, mentre polisaccaridi sono quelli che si scindono in più di dieci molecole di monosaccaride (amido e cellulosa).

1.2.1.1. I monosaccaridi e il sorbitolo

I **monosaccaridi** sono *poliidrossialdeidi* o *poliidrossichetoni* e sono otticamente attivi perché contengono un atomo di carbonio chirale e si possono classificare in base al numero di atomi di carbonio presenti nella molecola (*triosi, tetrosi, pentosi, esosi*) oppure in base al tipo di funzione carbonilica (*aldosi o chetosi*).

Considerando la struttura del monosaccaride più diffuso in natura, il glucosio (Formula 1), si vede che esso esiste sottoforma di due enantiomeri, D ed L in base al senso di rotazione del piano della luce polarizzata, ma la struttura a catena aperta esiste in equilibrio con altre due strutture cicliche (Formule 2 e 3).





Formula 2

Formula 3

Le formule cicliche del D-glucosio sono strutture di tipo emiacetalico in quanto esse si formano in seguito alla reazione intramolecolare del carbonio 5 con il gruppo aldeidico. La formazione della struttura ciclica crea un nuovo centro chinale sul carbonio 1 e questo presuppone l'esistenza di due distinte forme cicliche che differiscono appunto per la configurazione del C1. Queste due forme cicliche si dicono **anomeri** che nel caso del glucosio sono distinti in anomero α e β in base all'orientamento dell'ossidrile emiacetalico.

Non tutti i carboidrati sono in equilibrio con una struttura ciclica a sei termini di tipo emiacetalico; molti monosi sono in equilibrio con un'anello a cinque termini. Per questo motivo è stato coniato per gli zuccheri un sistema di nomenclatura che indica le dimensioni del ciclo. Quindi il ciclo a sei termini è individuato come "*piranosio*" mentre quello a cinque termini come "*furanosio*".

Il nostro interesse per questa categoria si è indirizzato verso il sorbitolo:

Il **sorbitolo** o **D-(-)-sorbitolo** è presente in molte bacche e frutti come mele, prugne, ciliegie, uva e sorbe, da cui poi prende il nome ed è un monosaccaride chirale con formula molecolare $C_6H_{14}O_6$ e struttura mostrata in figura 13 che a temperatura ambiente si presenta come un solido incolore inodore.

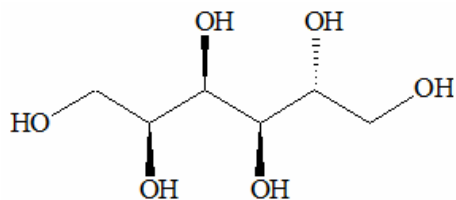


Figura 13: formula di struttura del sorbitolo

Ha un basso potere dolcificante, circa la metà del saccarosio, ma può essere usato anche dai diabetici in quanto durante la digestione si trasforma in fruttosio. Per le sue caratteristiche, è molto utilizzato nell'industria alimentare come dolcificante, stabilizzante e agente lievitante.

1.2.1.2. I disaccaridi: maltitolo e saccarosio

I **disaccaridi** sono la classe più semplice, ma più importanti degli *oligosaccaridi*, carboidrati più complessi formati da 2-8 monosaccaridi. Un disaccaride si forma quando due monosaccaridi reagiscono tra loro, il primo con l'ossidrile della sua *struttura emiacetalica* ed il secondo con uno qualsiasi dei suoi ossidrilici eliminando una molecola d'acqua. Chimicamente un disaccaride è un acetale ed il legame formatosi un *legame acetalico*; comunemente il *legame acetalico* fra due o più monosaccaridi viene chiamato *legame glicosidico*. I disaccaridi che si possono formare tra due *monosi* sono molto numerosi ma ci interesseremo solo di e la formula generale di un disaccaride formatosi fra due esosi è $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Il loro aspetto e le caratteristiche fisiche sono molto simili a quelle dei monosi, sono infatti solidi bianchi, cristallini, di sapore dolce e facilmente solubili in acqua. Il legame acetalico è molto più forte del legame emiacetalico tanto che la sua rottura non è possibile con i comuni reagenti ossidanti utilizzati per la individuazione della funzione aldeidica o chetonica dei monosaccaridi.

Il nostro interesse per questa categoria si è indirizzato verso il saccarosio:

Il **saccarosio**, $C_{12}H_{22}O_{11}$, il comune zucchero da tavola, è il prodotto chimico più abbondante del mondo: viene estratto dalla canna da zucchero (20% in massa) e dalla barbabietola (15% in massa) ma si trova nella maggior parte dei frutti e dei vegetali, e grezzo o raffinato va tutto a costituire lo zucchero da tavola. È un disaccaride che per idrolisi acida dà un'unità di glucosio e una di fruttosio e la sua struttura è mostrata in figura 14.

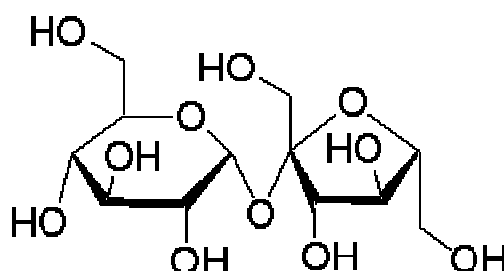


Figura 14: formula di struttura del saccarosio

Il legame interessa la funzione aldeidica (C-1) del glucosio e quella chetonica (C-2) del fruttosio: poiché entrambe le funzioni riducenti sono impegnate nel legame 1--->2 glicosidico, il *saccarosio* è uno zucchero non riducente. Certi insetti, come le api, possiedono un enzima, la cosiddetta *invertasi*, che catalizza l'idrolisi, e il miele, infatti, è una miscela di glucosio, fruttosio e saccarosio.

Il nostro interesse per questa categoria si è indirizzato anche verso il maltitolo:

Il **maltitolo**, $C_{12}H_{24}O_{11}$, è un polialcol derivato dalla idrogenazione del maltosio che a sua volta si ottiene dalla idrolisi dell'amido ad opera di un enzima, la **diastasi**. La sua formula di struttura è riportata in figura 15.

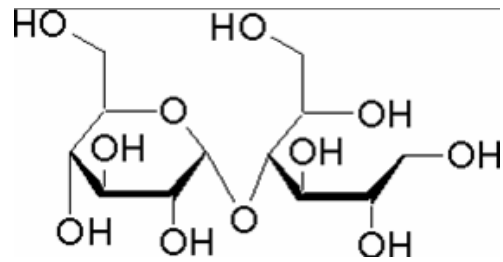


Figura 15 formula di struttura del maltitolo

E' utilizzato come dolcificante, dato che ha il 75% della dolcezza e circa metà calorie del saccarosio. Ha proprietà lassative, come tutti gli alcoli degli zuccheri, per il lento assorbimento ed ha una cattiva fama per i suoi effetti gastrici, in quanto pur essendo meno dannoso se comparato ad altri polialcoli, è usato in grosse quantità dall'industria del cibo grazie alla sua somiglianza al saccarosio, portando il consumatore ad un consumo che eccede le quantità raccomandate.

Come il saccarosio anche il sorbitolo ed il maltitolo sono diffusi in natura in molti frutti e vegetali ed ampiamente utilizzati in svariate applicazioni. Oltre che nel settore alimentare e farmaceutico per il loro potere dolcificante, essi possono rivestire funzioni tecnologiche in qualità di agenti addensanti, surfattanti, stabilizzanti, humettanti, texturizzanti, agenti brillantanti ecc. trovando impiego soprattutto nel settore della cosmesi.

1.3. Le bioresine epossidiche da saccarosio in letteratura

Nonostante la loro abbondanza, versatilità, purezza, chiralità, non tossicità, e il loro basso costo, è sorprendente che il saccarosio e gli altri carboidrati più semplici non siano ancora

diffusamente diventati a livello industriale materia prima nella sintesi di monomeri e polimeri.

Recentemente in letteratura è stato dimostrato che esiste la possibilità di ottenere un' ampia varietà di resine termoindurenti^[1] e polimeri non reticolati^[2] funzionalizzando chimicamente i gruppi idrossidici (-OH) del saccarosio.

Si legge che attraverso una reazione di eterificazione con alogenuri allilici in ambiente acquoso, modificando la procedura di sintesi di Nichols e Yanovski^[3], si ottengono alcuni prodotti che mostrano una stabilità termica paragonabile a quella di polimeri contenenti stirene o gruppi metacrilici^[4].

Utilizzando peracido acetico^[5] questi eteri possono essere trasformati in resine epossidiche multifunzionali liquide a temperatura ambiente. Se reticolate diventano termoindurenti con prestazioni paragonabili a quelle delle resine epossidiche commerciali^[6].

Di seguito sono riportati i risultati già raggiunti nella ricerca, preparazione e caratterizzazione delle resine polimeriche da saccarosio così come emerge da uno studio preliminare fatto in letteratura^[6].

1.3.1. Sintesi, proprietà strutturali, chimico-fisiche e biologiche

Attualmente esistono tre tipi di bioresine epossidiche preparate da saccarosio attraverso una sintesi che prevede due funzionalizzazioni successive dei gruppi ossidrilici^[1] che sono prima trasformati in derivati allilici e poi sottoposti ad epossidazione.

Di seguito è stato illustrato il protocollo di sintesi in maniera più dettagliata.

SINTESI

I fase: ETERIFICAZIONE

Il saccarosio puro al 99,7% viene convertito in tre diversi eteri chiamati ***allil-saccarosio*** (AS), ***crotil-saccarosio*** (CS), ***metallil-saccarosio*** (MS) sciogliendolo in una soluzione acquosa al 50% di *idrossido di sodio* (NaOH) e trattandolo in ambiente inerte con cloruro di allile, crotil e metallile in un reattore batch, in condizione controllate, con rese variabili fra 80 e 90%.

II fase: EPOSSIDAZIONE

Ad una sospensione costituita da uno degli eteri sintetizzati, sciolto in etil acetato, in presenza di acetato di sodio, si aggiunge a 5°C acido peracetico lasciando in agitazione per dodici ore in ambiente inerte.

Il prodotto, estratto e lavato, dopo essiccazione sotto vuoto costituisce la resina liquida da caratterizzare e poi processare. La formula di struttura dei tre monomeri epossidici, *epossiallil-saccarosio* (EAS), *epossicrotil-saccarosio* (ECS), *epossimetallil-saccarosio* (EMS), insieme a quella di partenza del saccarosio, sono mostrate in Figura 7A e B.

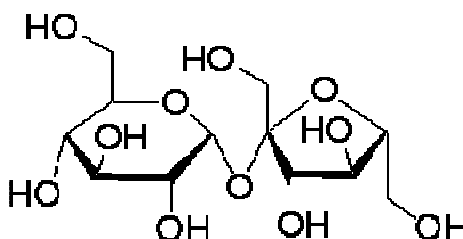


Figura 7A: formula di struttura del saccarosio

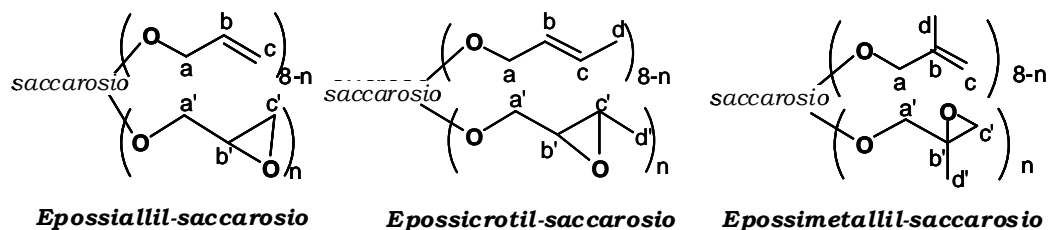


Figura 7B: formula di struttura dei monomeri epossidici del saccarosio

Da essa si evince che ricorrendo a questo protocollo di sintesi si ottengo resine multifunzionali perchè la reazione di epossidazione non è completa. Infatti la resina EMS possiede un numero medio di gruppi epossidici per molecola di saccarosio pari a 5.6 e similmente EAS ed ECS possiedono un grado di epossidazione di 3.2 e 7.3 rispettivamente.

La caratterizzazione strutturale con il calcolo del numero di gruppi funzionali per molecola viene condotta combinando insieme i risultati dell' analisi della risonanza magnetica nucleare protonica e Carbonio-13, della spettrometria di massa e dell' analisi elementare.

COMPATIBILITA' BIOLOGICA DEI MONOMERI:
TESTS DI CITOTOSSICITA' e MARON AMES TESTS

Le resine EAS, ECS ed EMS sono le prime resine epossidiche liquide derivate dal saccarosio con possibili applicazioni (adesivi, rivestimenti, compositi, protesi dentarie ecc.) dove vengono in contatto con l'uomo.

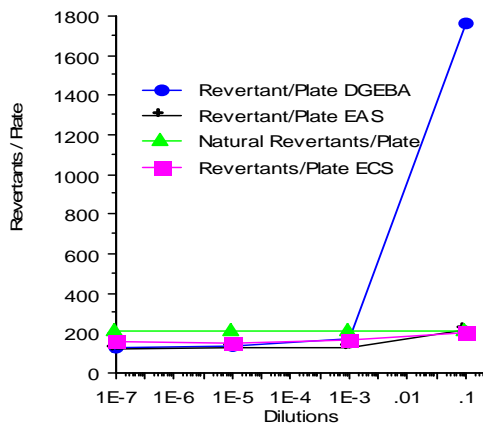
La biocompatibilità di questi composti in letteratura è documentata mediante tests di citotossicità ed azione mutagena **Maron Ames TA-98 e TA-100** [7-8].

In questi test si usano le specie batteriche *Salmonella typhimurium* e *E. coli* che si sviluppano in presenza di amminoacidi, rispettivamente istidina e triptofano. In base al caso vengono utilizzate differenti specie di batterio *Salmonella* identificate con la sigla TA seguita da un numero (TA-98,-

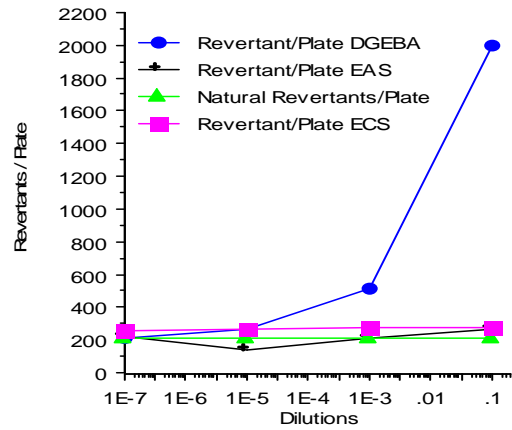
100,-102,-1535,-1537) ed il batterio E. coli WP2. In assenza di fonti esterne di amminoacido, le cellule batteriche non possono crescere e formare colonie. Però la crescita può essere riesumata se avviene un' inversione di mutazione che rende le cellule capaci di produrre l'amminoacido necessario. Inversioni spontanee avvengono per ogni specie batterica ed esistono composti ad azione mutagena che causano un aumento del numero di colonie invertite rispetto al livello iniziale. Esistono composti che diventano agenti mutageni solo in condizioni di attivazione metabolica: gli agenti metabolici attivanti sono costituiti da enzimi microsomiali che modificando il composto lo rendono potenzialmente mutageno. L' analisi del test viene condotta con un solvente o un agente che fungono da controllo negativo del test e poi con composti notoriamente mutageni per avere il controllo positivo e la certezza che il sistema di attivazione metabolica è operativo. La valutazione del test viene condotta contando il numero di colonie invertite e fornendo la *frequenza di mutazione* come rapporto fra il numero di colonie invertite rispetto al numero di colonie nel controllo negativo (*Revertants/Plate*).

Da queste indagini risulta che i prodotti EAS e ECS non sono spontaneamente mutageni mentre EMS può diventarlo se sottoposto ad attivazione metabolica, come è dimostrato anche nei grafici di Figura 8.

Maron Ames test

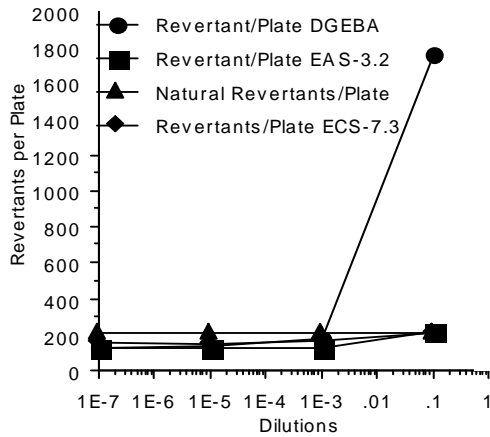


TA-98 w/o microsomal activation

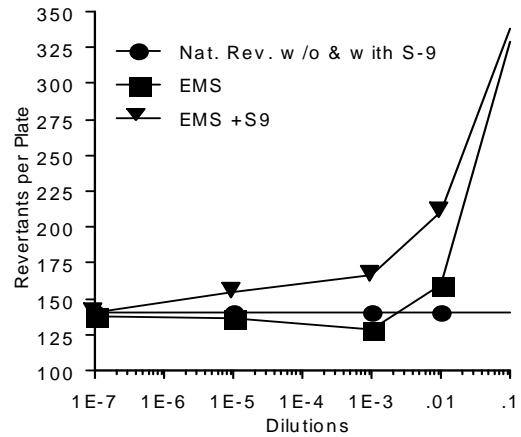


TA-98 with microsomal activation

Salmonella typhimurium TA-100



W/o microsomal activation



W/o microsomal activation

Figura 8: test di biocompatibilità delle bioresine epossidiche da saccarosio condotti secondo il criterio Maron Ames

1.3.2. Processabilità delle bioresine e caratterizzazione dinamico-meccanica

E' documentato che la reattività delle bioresine epossidiche EAS, ECS ed EMS è particolarmente spiccata verso le ammine alifatiche già a temperatura ambiente. Così, scelta la **dietilentriamina (DETA)** come agente di reticolazione, essa viene aggiunta alla resina in rapporto stechiometrico e la miscela viene curata per dodici ore alla temperatura del picco esotermico ricavato da varie scansioni dinamiche al DSC.

Le prestazioni dei termoindurenti ottenuti da questo protocollo di cura sono state valutate in termini di proprietà viscoelastiche con analisi dinamico-meccanica (*ASTM D4473-95 e D4092-96*) ed in termini di proprietà adesive con opportuni tests di adesione a superfici metalliche (*ASTM D1002*).

La temperatura di transizione vetrosa e le proprietà viscoelastiche ricavate da scansioni in temperatura alla stessa velocità di riscaldamento e alla frequenza di 1Hz sono riassunti nella Tabella 1 dove è riportato anche il confronto con una resina epossidica commerciale derivata dal diglicidil etere del bisfenolo A (Figura 9).

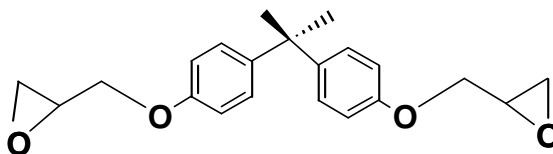


Figura 9: resina commerciale diglicidil etere bisfenolo A

Tabella 1: temperatura di transizione vetrosa (T_g) delle resine epossidiche curate mediante analisi dinamico-meccanica (DMA).

Curing Agent [epoxy:NH_n]	Storage Modulus E' at 20 °C (Pa)	T _g (°C)
(EAS)		
DETA (1:1NH)	1.1 x 10 ⁹	23
(ECS)		
DETA (1:1NH₂)	1.8 x 10 ⁹	50
EMS		
DETA (1:1NH)	1.4 x 10 ⁹	35
DGEBA		
DETA (1:1NH)	1.4 x 10 ⁹	122

Le proprietà adesive a superfici metalliche sono riassunte in Tabella 2.

Tabella 2: alluminio lap shear tests ASTM D1002-'94

Epoxy / Curing Agent Formulation	Ave. Break Stress (PSI) [std. dev.]	Ave. Break Stress (MPa) [std. dev.]	Ave. Break Strain (%) [std. dev.]	Ave. Modulus (PSI / GPa) [std. dev.]
EAS				
DETA (23 samples)	939 [103.1]	6.48 [0.71]	0.64 [0.14]	228,670 / 1.58 [12,407 / 0.09]
ECS				
DETA (25 samples)	1366 [143.3]	9.42 [0.99]	0.71 [0.08]	239,002 / 1.65 [15,993 / 0.11]
EMS				
DETA (22 samples)	1143 [109.7]	7.88 [0.76]	0.58 [0.05]	240,056 / 1.66 [16,872 / 0.12]
DGEBA				
DETA (29 samples)	1030 [182.8]	7.10 [1.26]	0.56 [0.09]	238,582 / 1.64 [20,170 / 0.14]

Dallo studio delle caratteristiche prestazionali dinamico-meccaniche e di adesione a superfici metalli possedute delle bioresine epossidiche derivate da saccarosio e reticolate con DETA risulta che:

- EAS forma termoindurenti flessibili e mostra una forza di legame adesivo 939 PSI;
- ECS forma termoindurenti molto resistenti e con un' alta densità di reticolazione come è evidente dai moduli viscoelastici a 20°C e a 150°C. Possiede una forza adesiva di legame verso superfici metalliche pari a 1366 PSI.
- EMS reagisce istantaneamente con DETA già a temperatura ambiente per formare termoindurenti resistenti ed adesivi molto tenaci con una resistenza a rottura di 1143 PSI.

1.3.3 Conclusioni dalla letteratura

Da uno studio bibliografico in merito all' esistenza di nuove resine epossidiche ottenute da precursori biodegradabili è emerso che sono state sintetizzate tre tipologie di resine epossidiche utilizzando il saccarosio come materia prima rinnovabile e non fossile.

Il saccarosio viene opportunamente derivatizzato in tre prodotti epossidati multifunzionali che costituiscono tre resine non tossiche verso gli organismi viventi e con dimostrate proprietà di biocompatibilità.

Esse reticolate con ammine alifatiche e con il calore producono termoindurenti con proprietà e prestazioni diverse nei tre casi impiegabili in applicazioni costruttive e tecnologiche piuttosto che nel settore alimentare:

La resina epossidilil-saccarosio, *EAS*, è a temperatura ambiente una resina liquida non citotossica che è in grado di reticolare con una grande varietà di induritori formando adesivi flessibili.

La resina epossicrotil-saccarosio, *ECS*, contiene gruppi epossidici interni fino ad otto per molecola di saccarosio. Non è citotossico e forma termoindurenti con alto modulo viscoelastico. Possiede la più alta forza di legame adesivo.

La resina epossimetallil-saccarosio, *EMS*, contiene gruppi epossidici terminali molto reattivi verso i nucleofili, e liquida a temperatura ambiente con una potenziale citotossicità che può svilupparsi in seguito ad attivazione microsomiale, forma adesivi tenaci che reticolano molto rapidamente.

CAPITOLO 2

Materiali, apparecchiature e metodi

Sommario

2.1 Reagenti ed apparecchiature di sintesi;

2.2 Proprietà termiche della miscela bioresina ed indurente mediante Analisi Calorimetrica Differenziale (DSC);

2.3 Preparazione dei provini e protocollo di cura in stufa;

2.4 Stabilità termica dei termoindurenti mediante Analisi Termogravimetrica (TGA);

2.5 Proprietà viscoelastiche mediante Analisi Dinamico-Meccanica;

2.6 Proprietà meccaniche a flessione mediante geometria a tre punti;

2.7 Proprietà meccaniche a frattura mediante pendolo Charpy;

2.8 Caratterizzazione morfologica della superficie di frattura mediante Microscopia a Scansione Elettronica (SEM).

2.1 Reagenti ed apparecchiature di sintesi

ETERIFICAZIONE: materiali

I precursori naturali saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$, $M_w = 342,30$ g/mol, $d = 1,587$ g/cm³, solubilità in acqua pari a 600 g/L a 25°C, $T_{fusione} = 185^\circ C$), sorbitolo ($C_6H_{14}O_6$, $M_w = 182,17$ g/mol, solido incolore, $d = 1,49$ g/cm³), maltitolo ($C_{12}H_{24}O_{11}$, $M_w = 344,32$ g/mol, solido bianco, $T_{fusione} = 147-153^\circ C$) sono stati acquistati in polvere il primo presso la Sigma-Aldrich e gli altri due presso la Cargill S.r.L., divisione Amidi derivati e Specialità.

Per 200 g di precursore è stata preparata una soluzione acquosa di idrossido di sodio al 67% in peso sciogliendo 280 grammi idrossido di sodio in pellets ($NaOH$, $M_w = 40$ g/mol) acquistato presso la Sigma-Aldrich in acqua distillata. Cloruro di metallile acquistato come reagente dalla Sigma-Aldrich è stato utilizzato senza ulteriori purificazioni così come l'etil acetato solvente (500 mL).

ETERIFICAZIONE: apparecchiature e metodo

Per lavorare con grandi quantità di reagenti ed ottenere rese elevate dalla reazione di eterificazione, è stato utilizzato un reattore batch (cioè un reattore discontinuo completamente miscelato) modello 4530 acquistato dalla *Parr Instrument Company* costituito da un vessel del volume di due litri, in acciaio adatto a lavorare a temperature fino a 350°C e pressioni fino a 200 psi (Figura 2.1). Esso è dotato di una testa equipaggiata di valvole, misuratori di pressione e di temperatura e di un disco di rottura che resiste fino a 1000 psi.



Figura 2.1: reattore batch 2 litri Parr Pressure Vessel modello 4530

E' provvisto esternamente di un mantello riscaldante e di una termocoppia che introducendosi dalla sommità all'interno del reattore permette di leggere la temperatura della miscela di reazione. E' dotato altresì di un sistema di raffreddamento costituito da una serpentina interna con un sistema di ingresso e uscita dell'acqua.

Alla sommità è provvisto di una doppia valvola collegata ad un tubo interno che consente immissione di gas dal fondo del cilindro, di una valvola per il rilascio, di un lettore digitale di pressione e di un manometro per pressioni fino a 200 psi.

Un sistema di agitazione provvisto di due sistemi di pale radiali e collegato ad un motore elettrico esterno a velocità variabile consente di raggiungere elevati gradi di dispersione nella miscela di reazione assicurando al contempo uniformità delle condizioni di temperatura e pressione.

E' possibile effettuare in qualsiasi istante prelievi dall'interno grazie ad una valvola in testa mentre una valvola di scarico permette di prelevare il contenuto dal fondo.

Il recupero dei prodotti di reazione richiede la tecnica dell'estrazione liquido-liquido con un imbuto separatore in vetro da cinque litri.

L'essiccazione degli eteri ha richiesto l'uso di un rotavapor Heidolph per accelerare e rendere più efficace l'evaporazione di solventi o sottoprodotti più volatili collegato ad una pompa da vuoto, ad un condensatore a ricircolo di acqua e ad un bagno riscaldante ad acqua utilizzato ad 80°C.

Tutte le fasi di queste operazioni sono da compiersi sotto cappa ventilata.

EPOSSIDAZIONE: materiali

Per epossidare è stato utilizzato peracido acetico al 32% in peso in acido acetico reagente Sigma-Aldrich ($M_w = 76,05$ g/mol, $d = 1,13$ g/mL) in quantità pari a 1,2 equivalenti per moli di doppi legami dell'etere insaturo sciolto in etil acetato. Alla soluzione viene aggiunto acetato di sodio (reagente Aldrich, $M_w = 82$ g/mol) al 10% in moli di peracido.

EPOSSIDAZIONE: apparecchiature e metodo

Per epossidare 500g di etere è stato utilizzato un pallone in vetro a tre colli da 5L collegato ad un agitatore meccanico ambientale e ad una rampa a mercurio vuoto-azoto, immerso in un criostato Neslab RTE 211. Il peracido viene aggiunto gradualmente con un imbuto addizionale.

2.2. Proprietà termiche della miscela bioresina ed indurente mediante Analisi Calorimetrica Differenziale (DSC)

Il primo passo verso la preparazione di materiali termoindurenti consiste nella scelta dell'agente di reticolazione da miscelare alla resina, e nello studio della cinetica di reazione da utilizzare nel protocollo di cura per stabilire i parametri tempo e temperatura.

In questo progetto sono state utilizzate due poliammine come indurenti una di natura alifatica e l'altra di natura aromatica: la dietilene triammina, *DETA* (Sigma-Aldrich, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $M_w = 103.17$, $AEW = 20.6$ g/mol, $d = 0.955$ g/mol) e la dietilene toluene diammina, *DETDA* ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2$, $M_w = 178.28$, $AEW = 44.6$, g/mol $d = 1.022$ g/cm³). Esse sono state mescolate alle bioresine in rapporto stechiometrico (1 NH:1 epossido (g)).

Trattandosi nei tre casi di epossidi terminali, la reattività verso le ammine alifatiche è molto spiccata e veloce già a temperatura ambiente. Quindi per distribuire l'indurente nella resina rapidamente ed uniformemente servendosi dell'agitazione meccanica, è necessario abbassare la viscosità della resina stessa aggiungendo piccole quantità (fra il 5-8% in peso) di un diluente non reattivo e molto volatile come lo Xylene (C_8H_{10} , $M_w = 106.16$ g/mol, $d = 0.86$ g/cm³, insolubile in acqua, $T_{\text{ebollizione}} \sim 140^\circ\text{C}$), e raffreddare il becker di miscelazione a 0°C prima di aggiungere l'ammina per ridurre la velocità di reazione.

Quest'ultima operazione può essere evitata quando si utilizza l'ammina aromatica DETDA.

Dopo circa 10 minuti di agitazione, osservando che la miscela resina-indurente ha assunto aspetto omogeneo si è passati alla fase di studio della reazione di reticolazione mediante analisi calorimetrica differenziale.

L'analisi termica è definita dalla norma ASTM 473-85 come “*Un insieme di tecniche nelle quali una proprietà fisica di una sostanza è misurata in funzione della temperatura (o del tempo) mentre la sostanza è sottoposta ad un programma controllato di temperatura (riscaldamento, raffreddamento, isoterma)*”.

Tale tipo di analisi di un materiale viene utilizzata per i seguenti scopi:

- Registrazione delle trasformazioni chimico-fisiche subite dal materiale durante il trattamento termico.
- Valutazione di effetti sui materiali dovuti all'atmosfera di lavoro. studi di resistenza all'ossidazione, di reattività, di sintesi allo stato solido, di processi di densificazione e sinterizzazione.
- Valutazione di entalpie di reazione e calore specifico.
- Studi di cinetiche e meccanismi di reazione.

La tecnica della calorimetria a scansione differenziale , comunemente indicata con l'acronimo DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), è la più utilizzata per caratterizzare in maniera quantitativa i parametri termici di un materiale.

Secondo la norma ASTM E 474, in questa tecnica “*la differenza in input di energia verso una sostanza ed un riferimento è misurata in funzione della temperatura mentre questi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura*”.

Il DSC, infatti, misura la deviazione tra il flusso di calore fornito al campione da analizzare e quello fornito ad un campione di riferimento, che si registra nel corso della storia di temperatura programmata. Dalla differenza di temperatura misurata viene calcolato il flusso termico che viene riportato in un termogramma in funzione della temperatura L'elaborazione di questi dati consente di valutare le proprietà chimico-fisiche dei materiali quali la temperatura di transizione vetrosa, il calore specifico, la temperatura

e il calore latente di fusione, il grado di cristallinità, ed altre proprietà ancora.

Lo strumento utilizzato nel presente lavoro è stato il modello DSC 2910 della *TA instruments* (Figura 2.2)

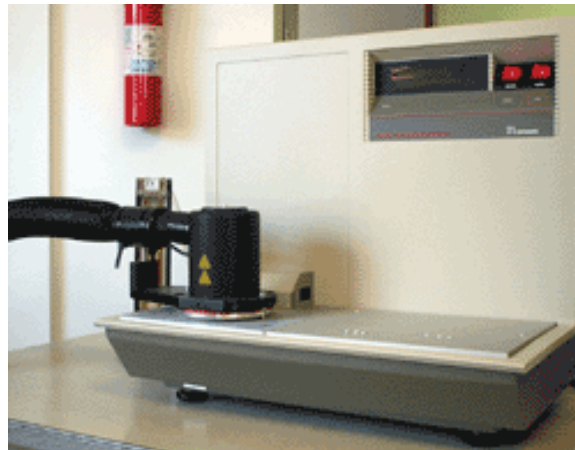


Figura 2.2: *DSC 2910 TA Instruments*

Lo studio termico della reazione di reticolazione condotto mediante scansioni dinamiche ed isoterme di flusso termico permette di stabilire la legge cinetica e tutti gli aspetti quantitativi connessi, soprattutto il grado di conversione α utile quando si vuole ottimizzare il processo di cura per produrre termoindurenti ad alta densità di reticolazione.

Nel presente lavoro lo studio del comportamento termico in scansione di temperatura delle miscele bioresina-indurente è stata condotta solo da un punto di vista qualitativo al solo scopo di acquisire la temperatura del picco massimo di cura e l'entità del flusso termico della reazione di reticolazione.

2.3. Preparazione dei provini e protocollo di cura in stufa

Per produrre provini da utilizzare nello studio delle proprietà viscoelastiche e meccaniche è stato fabbricato uno stampo in teflon dove sono state intagliate dieci cavità rettangolari di dimensioni 10x1x3 cm in cui versare la miscela termoindurente da curare (Figura 2.3).



Figura 2.3: *Stampo intagliato in teflon utilizzato per la produzione di provini.*

Inizialmente si lascia curare la resina a temperatura ambiente per un tempo sufficiente a consentire al diluente di evaporare (circa dodici ore), poi si continua il processo di indurimento in stufa riscaldando gradualmente fino alla temperatura del picco massimo di cura che rimane mantenuta per altre dodici ore.

Completato il processo di indurimento con un post-trattamento termico ad alta temperatura, il provino viene distaccato dallo stampo, eventualmente levigato lungo la superficie che si è formata per colata della resina oppure tagliato nel senso della lunghezza per poter essere utilizzato nelle varie tipologie di prova.

2.4. Stabilità termica dei termoindurenti mediante Analisi Termogravimetrica (TGA)

L'altra tecnica di analisi termica, l'analisi termogravimetrica, nota con l'acronimo TGA (*ThermoGravimetric Analysis*), permette di monitorare in continuo le variazioni di massa di un campione sottoposto ad un incremento di temperatura in un tempo programmato ed in atmosfera opportuna.

La descrizione di questa tecnica data dalla norma ASTM E 914 è la seguente: *“Il peso del campione viene monitorato in funzione della temperatura o del tempo, mentre il campione è sottoposto ad un programma controllato di temperatura”*.

Le prove termogravimetriche possono essere realizzate in due differenti modalità:

- ▶ Termogravimetria isoterma.
- ▶ Termogravimetria in scansione.

Il primo metodo consiste nel registrare la variazione in peso in funzione del tempo, mantenendo costante la temperatura. Questa prova permette di verificare la stabilità termica del campione, la velocità di decomposizione stessa, in termini di possibili reazioni di assorbimento o desorbimento.

Per la termogravimetria a scansione, si registra la variazione di peso del campione in funzione della temperatura, che varia linearmente nel tempo una volta fissata la velocità di riscaldamento.

Le macchine più moderne permettono di essere utilizzati in un ampio campo di velocità di riscaldamento così da consentire, per esempio, di essiccare il campione prima di effettuare la prova. Il risultato di una prova termogravimetrica in scansione esprime la funzione di perdita in peso con la temperatura o il tempo.

Le misure termogravimetriche sono state eseguite in questo lavoro al fine di conoscere la stabilità termica in azoto e in ambiente ossidativo dei termoindurenti prodotti dalle bioresine e l'influenza dei due diversi agenti di reticolazione; è stata impiegata una TGA modello 951 della *Du Pont* (Figura 2.4).



Figura 2.4: TGA modello 951 della *Du Pont*

2.5. Proprietà viscoelastiche dei termoindurenti mediante Analisi Dinamico Meccanica (DMA)

I polimeri sono usualmente descritti come materiali viscoelastici, termine che enfatizza la loro posizione intermedia tra solidi elastici e fluidi viscosi. Un polimero può presentare tutte le caratteristiche di un solido vetroso di una gomma elastica o di un fluido viscoso, a seconda della temperatura e del tempo di misura.

A basse temperature, o ad alte frequenze di misura, il polimero può presentare un carattere vetroso, con un modulo di Young di $10^9 - 10^{10} \text{ N m}^{-2}$, e rompersi per deformazioni maggiori del 5%.

Ad alte temperature, o basse frequenze, il polimero può presentare un carattere gommoso, con modulo di Young di $10^6 - 10^7 \text{ N m}^{-2}$, e riuscire a sopportare elevate estensioni (circa il 100 %) senza deformazione permanente.

In un intervallo di temperatura o di frequenza intermedi, chiamato comunemente range di transizione vetrosa, il polimero non si comporta né come gomma né come vetro. Mostra un modulo intermedio e può dissipare un considerevole ammontare di energia alla deformazione.

Le particolarità sperimentali (tipo di materiale studiato, apparato sperimentale impiegato nell'indagine) ed i meccanismi di rilassamento che si intendono investigare (processi α, β, γ) suggeriscono in generale se utilizzare tecniche "impulsate" (esperimenti di *creep* e *stress relaxation*) oppure tecniche dinamiche in regime sinusoidale. Il *creep* e lo *stress relaxation* sono metodi convenienti per misurare l'andamento a tempi lunghi (da 10^{-2} a 10^7 secondi). I metodi dinamici in regime sinusoidale, possono estendere le curve di caratterizzazione con misure ad alta frequenza, maggiori di 10^9 Hz . La procedura sperimentale prevede l'applicazione di una sollecitazione oscillante con una data pulsazione " ω " e la misura simultanea dello *stress*, o viceversa. In condizione di regime la

sollecitazione e lo stress risultano sfasati a causa del rilassamento del materiale viscoelastico determinato dal tempo che le molecole impiegano per riorganizzarsi. Si può scrivere:

$$\sigma(t) = \sigma(\omega) e^{i\omega t}$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(\omega) e^{i\omega t}$$

dove “ σ ” ed “ ε ” rappresentano rispettivamente la sollecitazione applicata e lo stress conseguente.

Le misure meccaniche forniscono il valore del modulo complesso $G^*(\omega)$, definito tramite la relazione :

$$G^*(\omega) = G^I(\omega) + i G^II(\omega)$$

$G^I(\omega)$ componente in fase con l'espressione precedente è chiamato **Storage Modulus**, mentre $G^II(\omega)$ è chiamato **Loss Modulus**.

La nomenclatura sottolinea il fatto che G^I descrive la capacità del campione ad immagazzinare l'energia elastica in un ciclo, mentre G^II è connesso alla capacità di dissiparla. Si dimostra infatti che l'energia dissipata in un ciclo dal materiale è proporzionale a G^II tramite la relazione :

$$\Delta E = \pi e^2_0 G^II$$

il rapporto tra *storage* e *loss modulus* definisce il *damping*:

$$\tan \delta = G^II / G^I$$

Da notare che la trattazione descritta è valida solo per valori di sollecitazione e della rispettiva derivata temporale molto piccoli. Solo in questo caso infatti, la relazione costitutiva che lega sollecitazione a stress come funzioni del tempo è un'equazione differenziale lineare.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro per le analisi dinamico-meccaniche è il **Tritec 2000 DMA** della **Triton technology Ltd** (Figura 2.5)

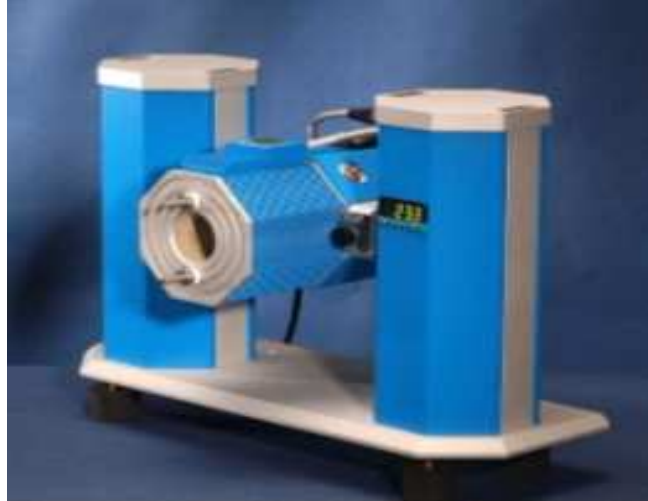


Figura 2.5 : DMA Tritec 2000 della Triton technology Ltd

Tale strumento misura i moduli viscoelastici conservativo e dissipativo ed il $\tan\delta$ caratteristici di un materiale in funzione della temperatura, frequenza o tempo. Questo è possibile imponendo al campione di analizzare un piccolo stress sinusoidale e misurando il conseguente spostamento con lo sfasamento relativo. Il campione è montato in una camera in condizioni ambientali, con un range di temperatura che va da -150 a 400°C .

Le geometrie e le tecniche di analisi e di questo strumento sono molteplici, quella utilizzata per questo elaborato è il **Double cantilever bending** in modalità **temperature scan** ed in **frequency scan**. Il metodo del “double cantilever” prevede lo studio di un campione, modellato a forma di asticella, fissato lateralmente su due *clamps* in titanio e al centro su una clamp mobile collegata al driveshaft del motore. In Figura 2.6 è rappresentata la geometria single cantilever bending che non è dissimile dalla geometria double cantilever bending.

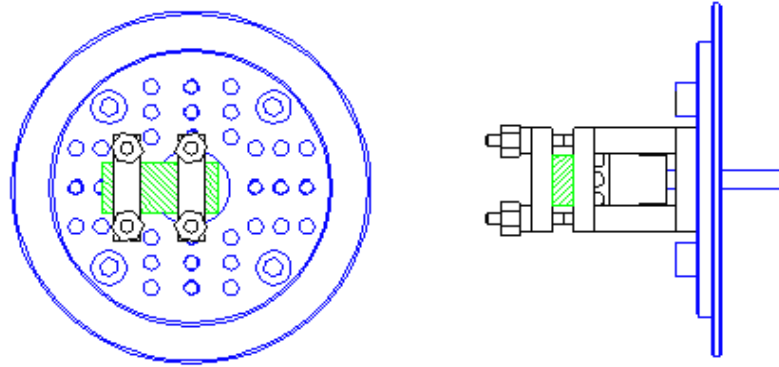


Figura 2.6: provino rettangolare montato in geometria Single Cantilever

La clamp centrale impone l'oscillazione (in asse alla clamp stessa), mentre quella laterale resta fissa (Figura 2.7).

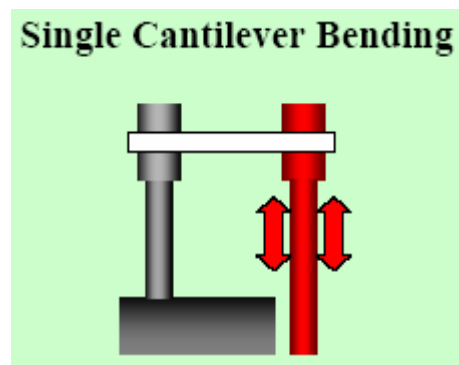


Figura 2.7: modalità di sollecitazione del provino in single cantilever

Tale metodo sfrutta le oscillazioni forzate non risonanti e per tale motivo risulta essere molto preciso. L'unica accortezza è quella di non usare frequenze troppo elevate tanto da produrre onde di stress di lunghezza d'onda confrontabile con quella del campione, pena la risonanza di quest'ultimo. Questo effetto identifica il limite superiore della scala dei tempi accessibile a questa tecnica.

Nel **temperature scan mode** la temperatura viene programmata nel range di analisi di interesse, mentre la frequenza è fissa (di solito ad 1 Hz) ed anche lo stress è mantenuto fisso. In tal modo si studia il comportamento del materiale in funzione della sola temperatura registrando i cambiamenti del Modulo e del $\text{Tan}\delta$. Ciò consente di

investigare numerosi meccanismi di rilassamento ed in particolar modo quello della temperatura di transizione vetrosa della fase amorfa tipica dei materiali polimerici.

Il ***frequency scan mode***, invece, è un metodo utilizzato per investigare sulle proprietà di un materiale in un determinato range di frequenza ed a prefissate temperature. In tal modo si ottengono delle isoterme che consentono l'eventuale costruzione di una *Master curve*. Il motivo per cui questa curva si ottiene indirettamente è legato al fatto che investigare su di un range di frequenza ampio richiede tempi di analisi troppo lunghi, inadatti allo scopo dell'analisi. Tutto questo è reso possibile grazie al principio di equivalenza tempo-temperatura. Tale principio, non valido sempre, implica che la stessa variazione di una grandezza meccanica (Modulo o $\text{Tan}\delta$) ottenuta variando la temperatura ad una frequenza fissata può essere ottenuta variando la frequenza e mantenendo fissa la temperatura. Immediata conseguenza è la possibile visualizzazione su una singola curva (master curve) del comportamento viscoelastico del materiale in esame in un range di frequenze assai più vasto di quello accessibile all'apparato sperimentale a temperatura fissata. La bontà della curva sarà anche un indice della veridicità del principio.

2.6. Proprietà meccaniche a flessione mediante geometria a tre punti

Tra le proprietà fisiche d'interesse tecnologico per i materiali da costruzione vi sono quelle meccaniche che descrivono il comportamento del materiale soggetto a forze statiche o dinamiche:

- comportamento sforzo-deformazione (*elastico, plastico, viscoelastico*) e resistenza statica (tipicamente quantificata mediante le *tensioni di snervamento e rottura*);
- comportamento sforzo-deformazione e resistenza statica ad alta temperatura;
- resistenza all'indentazione, alla scalfitura e all'abrasione (*durezza*);
- resistenza agli urti (*resilienza*);
- resistenza a frattura (*tenacità a frattura*);
- resistenza a fatica.

In particolare la prova di flessione permette di determinare il modulo di Young e stimare la tensione di rottura di materiali fragili; tale tensione deve essere indicata come *tensione di rottura a flessione* σ_{rf} . La prova va eseguita secondo la normativa ASTM D790 utilizzando due possibili geometrie:

- geometria a tre punti:
dove i provini vengono vincolati con due appoggi nella parte inferiore e caricati al centro da un cuneo solidale alla traversa mobile della macchina.
- geometria a quattro punti:
la traversa mobile spinge due cunei disposti simmetricamente rispetto alla mezzera del provino.

Nel corso della prova si misurano lo spostamento della traversa Y e il carico applicato F .

Essa presenta i seguenti vantaggi:

- a) semplicità di afferraggio ed esecuzione;
- b) semplice geometria del provino generalmente a sezione rettangolare;
- c) spostamenti ampi di misurazione e quindi maggiore precisione.

Poichè la tensione varia linearmente lungo lo spessore, lo snervamento viene raggiunto inizialmente solo in un sottile strato superficiale; superato il campo elastico, inoltre, gli spostamenti misurati non possono essere utilizzati per calcolare le deformazioni e l'unica informazione utile è la forza a rottura F_r . La prova di flessione risulta quindi poco sensibile per la determinazione dell'inizio dello snervamento ed è adatta alla caratterizzazione dei materiali fragili con comportamento lineare.

La geometria del provino è descritta dai seguenti parametri:

- l : lunghezza utile ovvero lunghezza tra gli appoggi,
- b : larghezza della sezione,
- h : altezza della sezione.

La tensione massima agisce in mezzera sulla superficie del lato teso e nel caso della geometria a tre punti può essere espressa mediante la formula di Navier come segue:

$$\sigma = F (3l/2bh^2)$$

Introducendo F_r si ottiene la tensione di rottura a flessione del materiale σ_r .

La deformazione massima a sua volta può essere espressa in dello spostamento della traversa nel modo seguente:

$$\varepsilon = Y (6h / l^2)$$

In teoria il modulo di Young potrebbe essere valutato con una qualsiasi coppia di valori F, Y misurati in campo elastico mediante la seguente relazione:

$$E = (\sigma / \varepsilon) = (Fl^3) \times (4Ybh^3)$$

Questa equazione può essere riscritta utilizzando la pendenza K della retta F(K) che descrive l'andamento del carico in funzione dello spostamento in campo elastico:

$$K = F/Y$$

ottenendo

$$E = K \times (l^3 / 4bh^3)$$

relazione che permette di calcolare il modulo elastico nei cas in cui K può essere stimato dai dati sperimentali F-Y nella zona lineare.

Nel presente lavoro sono state compiute misure in geomteria a tre punti su cinque provini di ogni materiale utilizzando un dinamometro Instron 5566 con una cella di carico 1 KN, spingendoci fino al 5% di deformazione e seguendo la procedura A della normativa ASTM D790.

2.7. Proprietà meccaniche ad impatto mediante pendolo Charpy

Le prove di impatto sono prove di tipo dinamico che permettono di valutare come si comporta un materiale sotto forma di provino quando è sottoposto ad uno sforzo improvviso per un tempo limitatissimo (di solito qualche millisecondo).

Le apparecchiature sono diverse in base alle necessità:

- ▶ *trazione per urto con pendolo;*
- ▶ *pendolo “Charpy”;*
- ▶ *pendolo “Izod”;*
- ▶ *dardo ad impatto;*
- ▶ *prove specifiche.*

Le prove ad impatto più utilizzate consistono nella rottura di provini rettangolari intagliati tramite un pendolo oscillante; le più comuni sono quelle Charpy con intaglio a V e le prove Izod.

Nella prima apparecchiatura, l'energia richiesta per spezzare il provino è determinata dall'indicatore che misura l'altezza di oscillazione del pendolo dopo che sia stata provocata la rottura del campione.

In generale, per la scelta del tipo di apparecchiatura, è bene uniformarsi alle indicazioni delle normative per il materiale oggetto di studio.

Per interpretare e comprendere il comportamento meccanico a frattura dei materiali va presa in considerazione la *teoria di Griffith*.

La meccanica della frattura consente di prevedere il comportamento dei materiali fragili in presenza di intagli, ma anche di prevedere e stabilire le condizioni critiche per le quali anche i materiali duttili possono fratturarsi in modo fragile, in termini di sollecitazione applicata e di dimensione critica dell'intaglio superficiale.

La teoria di Griffith fornisce la relazione che lega il fattore critico di intensità dello sforzo, detto anche “tenacità a frattura” al carico di rottura, alla lunghezza dell’incisione, e alle dimensioni geometriche del provino da testare:

$$K_{IC} = Y \sigma_R (\pi a)^{1/2}$$

Con

K_{IC} : tenacità a frattura;

σ_R : carico di rottura = $F_R / (B \times W)$;

B : spessore del provino;

a : profondità dell’incisione;

Y : parametro legato alla larghezza del provino W e alla profondità dell’incisione a .

Dall’espressione precedente si può notare che K_{IC} rappresenta una proprietà del materiale indipendente dalle dimensioni dei difetti in esso presenti.

Un’altra grandezza importante definita nella teoria di Griffith è l’energia critica per unità di superficie nominale, G_c , necessaria a far procedere la frattura anche quando intervengono plasticizzazioni localizzate:

$$G_c = U / (B \times W \times \varphi)$$

Con

U : energia assorbita dal materiale per rompersi;

B : spessore del provino;

W : larghezza del provino;

φ : fattore di forma che tiene conto della geometria del provino.

TEST DI CHARPY

Per la valutazione della tenacità a frattura K_{IC} e dell'energia per unità di sezione necessaria a fratturare il campione G_C dei materiali termoindurenti prodotti dalle bioresine epossimetallil-saccarosio (*EMS*), epossimetallil-sorbitolo (*EMSo*), epossimetallil-maltitolo (*EMM*), sono state effettuate delle prove con il pendolo Charpy.

L'apparecchiatura utilizzata è un pendolo oscillante *CEAST 6545/000* dotato di un sistema di acquisizione dati *DAS 4000*; le prove sono state eseguite in osservanza della normativa *ASTM D 256* e *ASTM D6110*.

La prima fase ha previsto l'esecuzione di intagli, eseguita con particolare cura: su ciascun provino è stato realizzato nella parte centrale un doppio intaglio: il primo di profondità pari a 3 mm, tramite un'apparecchiatura apposita e il secondo, di circa 0.5 mm mediante una lametta fissata ad un sistema in grado di misurare la profondità della fenditura.

Dopo aver misurato precisamente con un calibro le dimensioni (spessore e larghezza) di tutti i provini, ciascuno di essi è stato posizionato tra i due sostegni paralleli del pendolo, in modo da risultare una trave orizzontale appoggiata agli estremi ed è stato rilasciato l'impattatore che colpendolo in corrispondenza dell'intaglio ha determinato la rottura in mezziera del campione.

L'impattatore è dotato di un sensore in grado di rilevare, nel momento dell'urto, la forza necessaria a rompere il provino (F_R); inoltre, dalla conoscenza della massa del pendolo e dalla differenza di altezza iniziale e finale che il pendolo raggiunge dopo aver rotto il provino si può valutare l'energia (U) assorbita dal provino per rompersi. Tali grandezze vengono automaticamente acquisite ed elaborate dal software corredato all'apparecchiatura.

I valori reali della profondità di intaglio (a) sono stati misurati dopo la rottura del provino mediante uno stereomicroscopio dotato di apposito calibro.

CAPITOLO 3

Monomeri epossidici dai carboidrati:

Sintesi e caratterizzazione strutturale

Sommario

3.1. *La reattività dei carboidrati semplici: Sintesi di Williamson e produzione di eteri;*

3.2. *Eterificazione del saccarosio: Procedura sperimentale e risultati;*

3.3. *Sintesi degli epossidi e proprietà;*

3.4. *Epossidazione del saccarosio eterificato: Procedura sperimentale e risultati;*

3.5. *Eterificazione ed epossidazione del maltitolo e del sorbitolo: Procedura sperimentale e risultati;*

3.6. *Caratterizzazione strutturale mediante risonanza magnetica nucleare dei nuclei del protone e del Carbonio-13: risultati;*

3.1. La reattività dei carboidrati: sintesi di Williamson e produzione di eteri

Da un punto di vista della reattività chimica, i carboidrati semplici si comportano come gli alcoli semplici: infatti, gli ossidrili possono essere trasformati in eteri, trattandoli con un alogenuro alchilico in presenza di una base forte attraverso una reazione di sostituzione nucleofila del secondo ordine, S_N2 , nota come *Sintesi di Williamson*.

Le ordinarie condizioni sperimentali della sintesi di Williamson che necessitano della presenza di una base forte tendono a degradare i carboidrati semplici ma nel 1908 Purdie dimostrò che l'ossido di argento funziona particolarmente bene ed assicura rese elevate.

I derivati eteri dei carboidrati si preparano spesso perchè possono essere manipolati più facilmente che non gli zuccheri stessi.

Grazie ai loro numerosi ossidrili i carboidrati sono abitualmente solubili in acqua ed insolubili nei solventi organici come l'etere. Li si purifica con qualche difficoltà, perchè allontanando l'acqua, tendono a formare uno sciroppo anzichè a cristallizzare. Al contrario i loro eteri si comportano come la maggior parte delle altre sostanze organiche, tendono a sciogliersi nella maggior parte dei solventi organici e si possono purificare e cristallizzare agevolmente.

3.2. Eterificazione del saccarosio: Sintesi di metallil-saccarosio (MS)

Per preparare un derivato del saccarosio conservando la sua struttura biciclica è necessario agire sui gruppi ossidrilici, modificare la loro struttura alcolica per legare agli anelli del fruttosio e del glucosio sostituenti più complessi, talvolta multifunzionali e quindi più reattivi dei gruppi preesistenti. Generalmente i metodi diretti di preparazione di monomeri epossidici dai carboidrati vengono evitati perché le reazioni dei

monosaccaridi e disaccaridi con epicloridrina in ambiente anidro generano in misura predominante polietere reticolati invece di derivati epossidici. Sono presenti in letteratura metodi di sintesi multistadio di diepossidi derivanti dal sorbitolo^[9] e monoepossidi dal saccarosio ^[10-12]. Ma nel nostro caso si è cercato di derivatizzare il maggior numero possibile di gruppi alcolici degli otto posseduti dal saccarosio, sia legati ai carboni primari (-CH₂OH) sia legati ai carboni secondari (cioè quelli che costituiscono gli anelli, R₂CHOH), per ottenere una bioresina epossidica finale con un grado di sostituzione maggiore di due da poter confrontare con la resina commerciale diglicidil etero bisfenolo-A, di derivazione petrolchimica e dotata di due anelli epossidici terminali.

Evitando di ricorrere all'epicloridrina con il classico metodo diretto, si è preferito epossidare il saccarosio attraverso una sintesi a due stadi che prevede prima una reazione di eterificazione e poi una reazione di epossidazione del substrato già derivatizzato^[1].

La reattività degli alcoli è di tipo nucleofilo per la presenza dell'ossigeno che possiede due coppie elettroniche non condivise. Essa si manifesta in maniera evidente in ambiente basico verificandosi una deprotonazione dell'ossigeno con formazione di un alcossido che possiede un potere nucleofilo più elevato rispetto all'alcol di partenza. Infatti è un anione con un'alta densità di carica negativa che facilmente attrae specie carenti di elettroni come i gruppi alchilici o allilici di alogenuri organici, con formazione di eteri.

Per deprotonare i gruppi ossidrilici del saccarosio e trasformarli in un alcossidi, occorrono condizioni basiche mediamente drastiche realizzati da soluzioni concentrate di basi forti come idrossido di sodio o di potassio. Generalmente si ricorre a soluzioni di saccarosio sciolto in solventi organici aprotici come il dimetilsolfossido (DMSO), dimetilacetammide (DMA), dimetilformammide (DMF)^[2] a cui si aggiunge la base sottoforma di sospensioni nello stesso solvente. Si preferisce evitare solventi

protici come l'acqua, per conservare la reattività dello alcossido che sarebbe altrimenti solvatato dalle molecole del solvente mediante la formazione di legami ad idrogeno. Inoltre si favorisce la miscibilità del mezzo di reazione con l'alogenuro alchilico che è maggiormente solubile in solventi organici. Ma vi sono alcuni inconvenienti connessi all'impiego di dimetilsolfossido o di altri solventi organici aprotici perché essi hanno punti di ebollizione elevati e quindi non possono essere allontanati facilmente per evaporazione, perché la loro purificazione richiede tempo ed il costo è elevato.

Questi motivi aggravati dal fatto di dover lavorare con quantità considerevoli di reagenti per raggiungere rese elevate hanno fatto preferire condurre la reazione di eterificazione in ambiente acquoso sciogliendo il saccarosio grezzo in una soluzione acquosa concentrata al 67% in peso di idrossido di sodio a cui è stato aggiunto cloruro allilico in leggero eccesso stechiometrico per aumentare la velocità della reazione S_N2 .

Normalmente la reazione fra il substrato organico (liquido) e l'alcossido di saccarosio (ionico) disciolto in fase acquosa è inibita dall'impossibilità dei due reagenti di venire a contatto fra di loro essendo immiscibili, ma ricorrendo ad un'agitazione vigorosa e prolungata del mezzo di reazione si rompe l'eterogeneità tra le fasi, creando un'emulsione.

Favorita dalla presenza di un ambiente basico, la reazione di sostituzione nucleofila è sensibile anche alla temperatura che ha l'effetto di aumentare la velocità, favorire la miscibilità fra i reagenti eterogenei ma danneggiare l'alogenuro alchilico, se elevata. Quindi bisogna riscaldare moderatamente l'ambiente di reazione non superando 85°C ed assicurando con l'agitazione che sia ben disperso.

Alcune considerazioni importanti vanno fatte in merito alla scelta del reagente elettrofilo: trattasi di alogenuro di metallile ovvero di 3-Cloro,2-metilpropene che contiene il radicale allilico dotato di un doppio legame terminale disostituito (Figura 3.1).

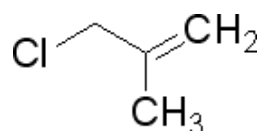


Figura 3.1: 3-Cloro,2-Metilpropene, $CH_2=C(CH_3)CH_2Cl$

Da esso con la procedura illustrata nel prossimo paragrafo si forma un etere insaturo del saccarosio (Figura 3.2) dove la presenza del doppio legame è indispensabile per la successiva reazione di epossidazione perché costituisce il gruppo funzionale da trasformare; il fatto poi che sia terminale garantisce un'esposizione esterna maggiore e quindi una reazione più veloce con l'agente ossidante.

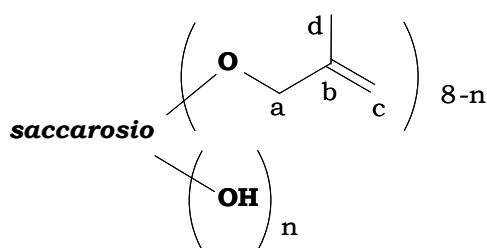


Figura 3.2: metallil-saccarosio (MS), alcossido del saccarosio

Sintesi di metallil-saccarosio, MS: procedura sperimentale e risultati

Saccarosio ($M_w = 342,30$ g/mol, 200 g, 0,584 mol, 4,674 moli di gruppi idrossidici per molecola di saccarosio) e una soluzione acquosa di idrossido di sodio ($M_w = 40$ g/mol, 67% p/p, 280,5 g in 138 mL di acqua, 7,001 mol, 1,5 equivalenti per moli di gruppi idrossidici di saccarosio) precedentemente preparata, sono stati introdotti in un reattore batch *Parr pressure vessel* (2L) che, chiuso e in agitazione e riscaldato fino a 70°C in un tempo di trenta minuti, rimane in queste condizioni per un'ora per favorire la dissoluzione dei reagenti.

Poi si lascia raffreddare la miscela di reazione fino a 50°C per aggiungere cloruro di metallile ($M_w = 90,55$ g/mol, 693mL, 7,001 mol, 1,5 equivalenti per moli di gruppi idrossidici di saccarosio) si richiude il reattore pressurizzandolo con azoto fino a 4 atm,

riscaldando fino a 80°C e lasciando costantemente in agitazione a 600 RPM per venti ore.

Successivamente si raffredda fino a temperatura ambiente, si depressurizza il reattore e si aggiunge acqua (500 mL) per sciogliere i sali (idrossido di sodio in eccesso e cloruro di sodio) depositati nella miscela di reazione.

Si diluisce con altra acqua (700 mL) e per estrarre i prodotti si utilizza etil acetato che facilmente viene eliminato concentrando sotto vuoto ad 80°C.

Con una resa finale del 93% ed un grado di sostituzione quasi completo, come risulta dall'analisi strutturale quantitativa all' NMR ¹³C, si ottiene un olio di colore giallo intenso che non richiede ulteriori purificazioni.

I sottoprodotti di reazione non sono tossici e sono costituiti oltre che da sali solubili in acqua, da sostanze volatili quali alcoli ed eteri metallilici.

Questo protocollo di sintesi è stato ripetuto utilizzando una quantità equivalente di cloruro di metallile stechiometricamente uguale alle moli di gruppi ossidrilici per molecola di saccarosio (cioè 4,67 moli), e poi utilizzando una quantità equivalente pari alla metà delle moli di gruppi idrossido (cioè 2,33 moli di cloruro). I risultati dell'analisi strutturale quantitativa hanno dimostrato che anche ricorrendo alla quantità minima di substrato organico si raggiunge lo stesso grado di sostituzione nell' etere derivato.

3.3 Sintesi e caratteristiche degli epossidi

Il termine epossido si riferisce ad una struttura ciclica costituita da tre membri legati da un ponte dove un atomo di ossigeno lega altri due atomi a loro volta uniti da un legame covalente. In particolare si è interessati agli 1,2-epossidi dove gli altri due atomi legati sono atomi di carbonio. La capacità di questo gruppo di partecipare a una grande varietà di reazioni di addizione e polimerizzazione

genera numerose varietà di resine epossidiche termoplastiche e termoindurenti dove ogni molecola contiene uno o più gruppi epossidici.

La reazione di epossidazione permette l'introduzione di un anello epossidico in un composto organico. I vari metodi possono essere classificati come segue:

1. Ossidazione catalitica in fase gassosa o liquida con ossigeno, ozono, o un reagente ossidante come acido cromico o permanganico;
2. Epossidazione attraverso perossidi acidi organici ed inorganici già disponibili o formati in situ;
3. Epossidazione con aloidrine e loro derivati;
4. Epossidazione biologica.

Ci occuperemo in dettaglio del metodo di epossidazione con peracidi organici. Si tratta del metodo più diffuso di condurre in un solo stadio la reazione di epossidazione di un composto organico insaturo con peracidi organici Figura 3.3.

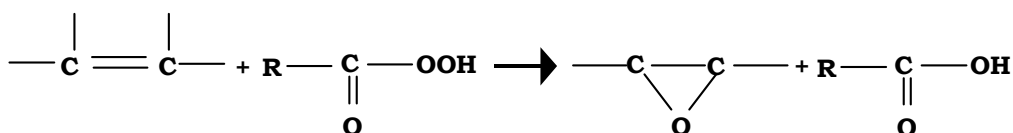


Figura 3.3: epossidazione di un composto organico insaturo con peracido

Numerose resine epossidiche commerciali sono state prodotte con questo metodo che generalmente garantisce rese alte e spesso quantitative in base al tipo di acido, di idrocarburo insaturo, alle condizioni di reazione ecc. Alcuni fra i solventi inerti necessari sono molto diffusi come l'etilacetato, il cloroformio, il benzene ecc.

Il peracido acetico è molto utilizzato perchè possiede un'alto potere ossidante, notevole stabilità a temperature ordinarie, consente di condurre l'eossidazione in mezzo acquoso e non, omogeneo e non.

La velocità di epossidazione dei composti insaturi con acidi perossidici è sensibile al numero e al tipo di sostituenti legati del doppio legame. Vari etileni sostituiti danno approssimativamente le seguenti velocità relative reagendo con peracido acetico: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 1; $\text{RCH}=\text{CH}_2$, 25; $\text{RR}^1\text{C}=\text{CH}_2$, 500; $\text{RR}^1\text{C}=\text{CHR}^2$, 6000. La sostituzione nell'etilene di un atomo di idrogeno con un gruppo alchilico (R, R¹, R²) elettron-donatore fa aumentare la velocità di reazione di un fattore pari a circa 25. La lunghezza della catena alchilica sembra avere effetto trascurabili.

L'effetto della struttura sull'epossidazione può essere spiegato dal carattere nucleofilo dei composti insaturi verso il peracido che è notoriamente un elettrofilo.

Da un punto di vista cinetico l'epossidazione con acido peracetico è una reazione del secondo ordine che dipende dalla concentrazione del composto insaturo e del agente ossidante. Anche il solvente influenza la velocità di reazione ma con un meccanismo che non è completamente chiaro e non è legato alla sua costante dielettrica. Comunque, i solventi che possono formare legami idrogeno intermolecolari con l'acido riducono la sua concentrazione effettiva solvatandolo causando una diminuzione della velocità di reazione che è generalmente più bassa in solventi quali eteri, esteri, alcoli e acidi alifatici e cicloalifatici, più alta negli idrocarburi alifatici ed aromatici.

Gli acidi perossidici sono mediamente stabili in solventi organici leggermente acidi e la diluizione con solventi basici o l'aggiunta di basi comporta una decomposizione apprezzabile che può influenzare negativamente l'epossidazione. Se la velocità di reazione è relativamente alta, il contributo della decomposizione del peracido è ininfluenza, ma in alcuni casi può accadere che non si abbia formazione di epossidi.

Tutte queste considerazioni in merito alla cinetica di epossidazione sono consistenti con un meccanismo di reazione basato sulla formazione di uno stadio di reazione altamente ordinato o

complesso attivato tra il composto insaturo e l'acido perossidico, che si scinde nell'eossido e nell'acido carbossilico omologo.

3.4 Epossidazione del saccarosio eterificato: procedura sperimentale e risultati

A differenza dei derivati epossidici di origine petrolchimica che sono già stati ampiamente caratterizzati ed utilizzati, i monomeri epossidici derivati dal saccarosio non sono stati sintetizzati su larga scala e poco note sono le proprietà dei termoindurenti che ne derivano.

Il metallil-saccarosio (500 g, 0,705 mol, 4,792 moli di doppi legami) disciolto in etil acetato (1 L) in presenza di sodio acetato al 10% in moli è stato trattato con un eccesso di peracido acetico (32% in peso in soluzione di acido acetico, $d = 1,13 \text{ g/mol}$, 1,2 L, 1,2 equivalenti per mole di doppi legami) in agitazione sotto flusso di azoto a 5°C per dodici ore.

Il prodotto è stato poi estratto con acqua e lavato con una soluzione acquosa satura di carbonato di sodio e con una satura di cloruro di sodio.

L'estratto organico anidrificato e concentrato sotto vuoto costituisce il derivato epossidato cioè la bioresina epossimetallil-saccarosio, **EMS** (Figura 3.4) di colore giallo paglierino ottenuta con una resa dell' 88%.

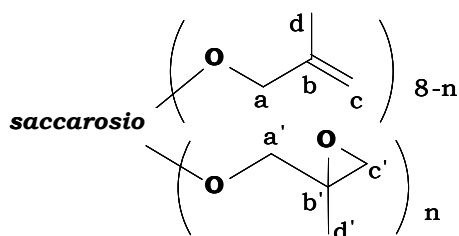


Figura 3.4: epossimetallil-saccarosio EMS

Poichè l'eossidazione dei gruppi metallilici non è completa ne selettiva, così come è stato dimostrato attraverso l'analisi quantitativa al ^{13}C NMR, si ottiene una resina multifunzionale costituita da una miscela di isomeri costituzionali dove i gruppi appartenenti all'etere svolgono la funzione di stabilizzanti termici. Essa è legata alla capacità degli allili di dare reazioni di trasferimento di catena con radicali ad alta temperatura. Infatti essi possiedono idrogeni in alfa all'ossigeno abbastanza stabili da consentire trasferimento di catena già alle temperature ordinarie di polimerizzazione. A temperature a cui il polimero è instabile, proprio questi idrogeni danno trasferimento di catena con frammenti polimerici che eventualmente si formano per degradazione, perchè si frammentano in radicali allilici stabilizzati per risonanza che hanno il tempo di combinarsi tra loro dando reazioni di terminazione della propagazione radicalica.

Il risultato di un'eossidazione incompleta è una resina con una vantaggiosa stabilità termica intrinseca che non si riscontra nella resina commerciale diglicidil etere bisfenolo A a cui è necessario mescolare agenti stabilizzanti per migliorare la resistenza alle alte temperature a discapito dell'ecosostenibilità del materiale.

Inoltre i gruppi epossidici che si formano sono terminali, sono più esposti all'attacco da parte di molecole nucleofile come gli agenti di reticolazione con i quali curano velocemente ed in misura più efficiente e completa. Gli epossidi terminali di cui è dotato il derivato epossimetallil-saccarosio svolgendo questa funzione facilitano le operazioni sia in fase di sintesi che in fase di ottimizzazione del protocollo di cura.

3.5 Eterificazione ed epossidazione del maltitolo e del sorbitolo

Lo scopo di sintetizzare bioresine epossidiche da sorbitolo e maltitolo non è soltanto quello di dimostrare che molecole così semplici e fruibili possiedono una grande versatilità chimica e sono facilmente trattabili ma anche quello di affrontare uno studio comparativo fra i tre prodotti (epossimetallil-sorbitolo, epossimetallil-maltitolo, epossimetallil-saccarosio) riguardo influenza che la struttura chimica del precursore naturale ha sulle proprietà della bioresina e del termoindurente finale.

Infatti il sorbitolo possiede la struttura più semplice trattandosi di un poliolo lineare con sei gruppi ossidrilici; il maltitolo è un disaccaride con un anello glucopiranosidico; il saccarosio è anch'esso un disaccaride con due anelli uno glucopiranosidico e l'altro furanosidico. Quindi la differenza strutturale consiste nella presenza o meno dell'anello glucopiranosidico nel precursore della bioresina.

Da un punto di vista della reattività chimica anche il maltitolo ed il sorbitolo, come il saccarosio, danno reazioni di sostituzione nucleofila del secondo ordine con alogenuro di metallile producendo eteri insaturi. Pertanto per essi è stato utilizzato il protocollo di sintesi che richiede un' eccesso di substrato organico (cioè 1,5 equivalenti di alogenuro alchilico per moli di gruppi ossidrilici di zucchero). Esso reagisce in maniera non selettiva con i gruppi ossidrilici del maltitolo e del sorbitolo producendo una funzionalizzazione quasi completa dell' uno e parziale dell'altro.

Purtroppo la fase finale di estrazione con etil acetato non è efficace come per il saccarosio perchè una maggiore percentuale dell'etere resta in fase acquosa abbassandosi così la resa di reazione all' 80% di *metallil-maltitolo* (**MM**) e al 72% di *metallil-sorbitolo* (**MSo**).

Sia il metallil-maltitolo che il metallil-sorbitolo sono stati epossidati con peracido acetico secondo il protocollo utilizzato per il metallil-

saccarosio (MS) ottenendo in entrambi i casi funzionalizzazione completa dei metallili inseriti ma una maggiore solubilità dei derivati epossidici in acqua. Soluzioni acquose saline sono state utilizzate nel lavaggio della fase organica per eliminare tracce di peracido ed acido acetico. Esse sono capaci di solubilizzare e quindi estrarre una porzione di epossido.

Pertanto le rese si abbassano fino al 65% di *epossimetallil-maltitolo (EMM)* e fino al 50% di *epossimetallil-sorbitolo (EMSo)*.

3.6 Caratterizzazione strutturale mediante risonanza magnetica nucleare di ^1H e ^{13}C : risultati

L'analisi della struttura molecolare dei monomeri ottenuti dai due stadi della sintesi è stata condotta mediante la tecnica della risonanza magnetica nucleare dei nuclei d'idrogeno, ^1H -NMR, e di carbonio, ^{13}C -NMR per individuare segnali legati ai nuovi gruppi funzionali. Nell'analisi quantitativa degli spettri di risonanza l'area integrata sottesa dai segnali diagnostici è correlata alla popolazione di specifici atomi di idrogeno o carbonio in risonanza. Dal rapporto fra l'area dei segnali generati dai nuovi gruppi funzionali e l'area di segnali tipici di gruppi funzionali preesistenti è stato calcolato il grado di sostituzione dei prodotti della reazione di eterificazione e di epossidazione dei tre precursori.

Analisi quantitativa dello spettro ^{13}C -NMR del metallil-saccarosio, MS: GRADO DI SOSTITUZIONE

Nello spettro ^{13}C NMR di MS (Figura 3.5) l'integrale a circa 104 ppm appartiene al carbonio quaternario C2' dell'anello fruttofuranosidico ed è stato preso come riferimento e quindi imposto 100 unità. Esso è stato rapportato agli integrali a 111 ppm e 141 ppm dei segnali di risonanza dei due carboni olefinici del gruppo metallile rispettivamente 678,3 e 693,3 unità.

Il grado di sostituzione (DS) è stato calcolato dividendo la media degli integrali a 111 ppm e a 141 ppm per l'integrale a 104 ppm ottenendo DS~ 7 metallili per molecola di saccarosio. Corrispondentemente, il peso molecolare medio di del prodotto di reazione è 720,0 g/mol. La resa di metallilazione non è completa ne selettiva perchè sono presenti unità di glucosio con posizione 2 o 3 o 4 non sostituita. Pertanto il prodotto è eterogeneo presentandosi come una miscela di isomeri (Figura 3.6)

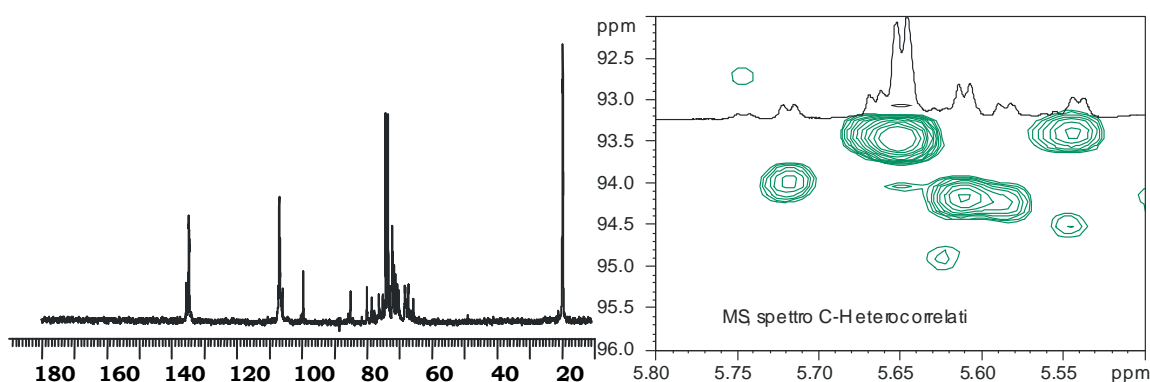


Figura 3.5: spettro ^{13}C NMR di MS

Figura 3.6: spettro NMR-2D ^{13}C -H eterocorrelati di MS

Per caratterizzare i derivati del sorbitolo e maltitolo sintetizzati successivamente, si è pensato di ricorrere all' H-NMR per calcolare il grado di sostituzione, perchè esso presenta notevoli vantaggi rispetto a quello del carbonio: è di esecuzione più rapida, ha un migliore rapporto segnale/rumore e i segnali non sono influenzati dai parametri di rilassamento. Quindi si ottiene lo stesso risultato ma con un grado di incertezza minore.

Analisi quantitativa dello spettro ^1H -NMR del metallil-sorbitolo, MSo: GRADO DI SOSTITUZIONE

L'area dei segnali tra 4,2 e 3,4 ppm è connessa sia ai protoni del sorbitolo sia a quelli del gruppo $-\text{CH}_2$ del metallile legato all'ossigeno mentre l'area dei segnali tra 5 e 4,8 ppm è dovuta al gruppo $-\text{CH}_2$ terminale del doppio legame ed è stata imposta unitaria. Quindi l'area connessa ai soli protoni del sorbitolo è stata

calcolata sottraendo al totale l'area dei protoni etilenici del metallile. Dal rapporto dell'area del metallile rispetto a quella del sorbitolo si ottiene un grado di sostituzione DS di 3,4 gruppi metallili per molecola di sorbitolo. Corrispondentemente il peso molecolare medio è 367,2 g/mol.

Analisi quantitativa dello spettro $^1\text{H-NMR}$ del metallil-maltitolo, MM: GRADO DI SOSTITUZIONE

La funzionalizzazione è quasi completa perché si raggiunge un grado di sostituzione pari a 7 gruppi metallilici per molecola di maltitolo ed un peso molecolare medio di 722 g/mol.

Analisi quantitativa dello spettro $^{13}\text{C-NMR}$ dell'eossimetallil-saccarosio, EMS: GRADO DI SOSTITUZIONE e PESO EQUIVALENTE EPOSSIDICO

I segnali di risonanza a 51, 57 e 104 ppm in Figura 3.7 corrispondono ai carboni dell'anello epossidico e al carbonio 2' del fruttosio. Quindi dividendo la media degli integrali a 51 e 57 con l'integrale unitario a 104 è stato ottenuto un grado di epossidazione di 4,9 gruppi epossidici per molecola di saccarosio. Corrispondentemente il peso molecolare medio e quello epossidico equivalente, EEW, della miscela di monomeri eossimetallilici è 798.4 g/mol e 163 g/mol.

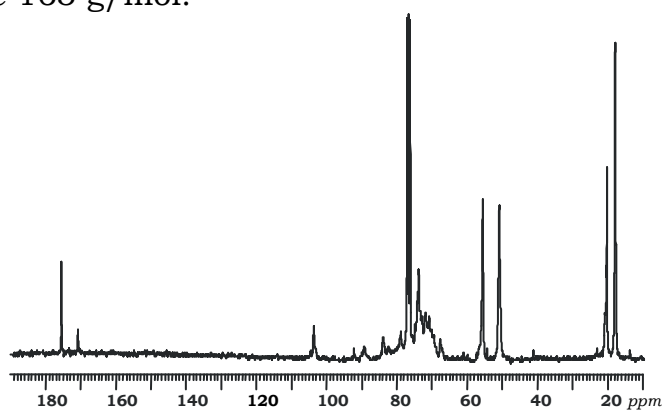


Figura 3.7: spettro $^{13}\text{C-NMR}$ di EMS

Analisi quantitativa dello spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'epossimetallil-sorbitolo, EMSO: GRADO DI SOSTITUZIONE e PESO EQUIVALENTE EPOSSIDICO

La reazione di epossidazione è quantitativa perchè tutti i gruppi metallilici sono derivatizzati ed il grado di epossidazione è 3,43 gruppi epossidici per molecola di sorbitolo. Corrispondentemente il peso molecolare medio e quello epossidico equivalente, EEW, della miscela di monomeri epossimetallilici è 422 g/mol e 124 g/mol.

Analisi quantitativa dello spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'epossimetallil-maltitolo, EMM: GRADO DI SOSTITUZIONE e PESO EQUIVALENTE EPOSSIDICO

Anche in questo caso la reazione di epossidazione è quantitativa perchè mancano i segnali caratteristici del metallile a 5 ppm ed il grado di epossidazione è di 7 gruppi epossidici per molecola di maltitolo (Figura 3.8). Corrispondentemente il peso molecolare medio e quello epossidico equivalente, EEW, della miscela di monomeri epossimetallilici è 834 g/mol e 119 g/mol.

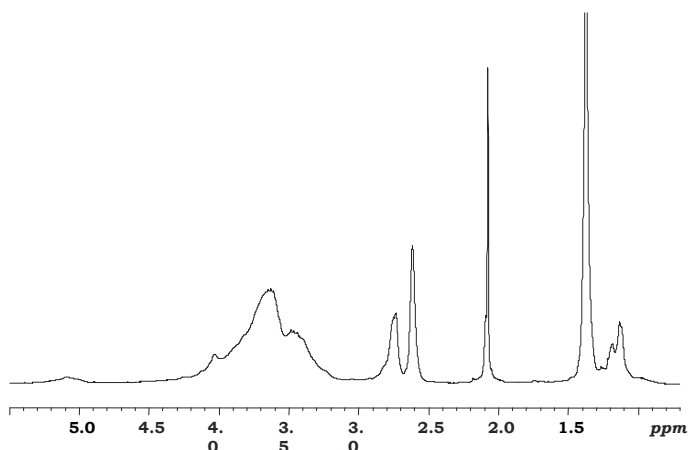


Figura 3.8: spettro $^1\text{H-NMR}$ di EMM

3.6 Conclusioni

La reazione di metallilazione del maltitolo e del saccarosio coinvolge in maniera non selettiva quasi tutti i gruppi ossidrilici portando a grado di sostituzione, DS, prossimi a 7 anche utilizzando la minima quantità di cloruro di metallile. Mentre la metallilazione del sorbitolo anche con un'eccesso di substrato alogenato è parziale.

Le rese di reazione si abbassano al diminuire del grado di sostituzione (Tabella 3.1) perchè peggiora l'efficacia dell'estrazione con etil acetato. Infatti persistono alcuni gruppi ossidrilici sul saccaride metallilato che lo rendono più affine all'acqua.

Tabella 3.1: variazione della resa percentuale di etere con la diminuzione del grado di sostituzione.

Etere	DS	Resa (%)
MS	7	93
MM	7	80
MSo	3,4	72

La reazione di epossidazione condotta nei tre casi con un eccesso di peracido acetico produce una sostituzione solo parziale dei metallili nel caso dell'etere del saccarosio: infatti il prodotto EMS non presenta residui di metallile non reagito (assenza segnali a 140 ppm nello spettro del carbonio) ma presenta dei segnali "extra" ca. 180 e 22 ppm perchè probabilmente si verifica rottura dell'eossido per formazione di un derivato estereo dovuto alla presenza dell'acido acetico (derivato dal peracido).

L'eossidazione è completa per gli eteri del sorbitolo e del maltitolo che quindi sono più solubili in acqua abbassandosi le rese di reazione. I risultati sono sinteticamente riportati in Tabella 3.2

Tabella 3.2: peso molecolare medio, M_w , grado di sostituzione, DS, peso equivalente epossidico, EEW degli epossidi da zuccheri

Epossido	M_w (g/mol)	DS	EEW (g/mol)
EMS	798.4	4.9 su 8	163
EMSo	421.8	3.4 su 6	124
EMM	838.5	7 su 9	188.7

CAPITOLO 4

Processabilità e cura

Sommario

4.1. Reazioni di cura, agenti di reticolazione e modificanti; 4.1.1. Il meccanismo della reazione di cura; 4.1.2. Reazioni di poliaddizione; 4.1.3. Poliaddizione di ammine alifatiche ed aromatiche .

4.2. Tecniche per il monitoraggio del processo di cura; 4.2.1. Analisi termica; 4.2.1.1. Calorimetria a scansione differenziale nello studio del processo di cura.

4.3. Processabilità delle bioresine; 4.3.1. Formulazione della matrice bioresina e indurente; 4.3.2. Analisi termica mediante DSC: protocollo di cura; 4.3.3. Stabilità termica mediante analisi termogravimetrica (TGA.)

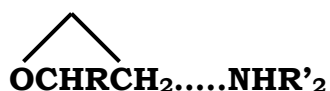
4.1. Reazioni di cura e agenti di reticolazione

Il termine *cura* è usato per descrivere il processo dove uno o più reagenti diversi sottoforma di una resina polimerica di basso peso molecolare, ad esempio la miscela fra un epossido ed un agente di cura, sono trasformati in un network densamente reticolato. Esso è composto da segmenti di catena che legano solo l' epossido oppure l'eossido e l'agente di reticolazione.

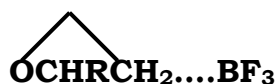
Da un punto di vista chimico il processo di cura avviene in seguito all'apertura dell'anello epossidico e all'addizione di molecole e reagenti. La reazione può essere schematizzata come segue (Equazione 1):



dove X: e Y sono rispettivamente una specie elettrone-donatore (*nucleofilo*) ed una elettrone-accettore (*elettrofilo*). In condizioni basiche o neutre, tutte le reazioni che coinvolgono l'apertura di un anello epossidico avvengono essenzialmente con lo stesso meccanismo di addizione che vede l'attacco di un nucleofilo, come un agente di cura di natura amminica, su uno dei due carboni dell'anello epossidico:



Una differenza reale esiste quando la reazione è condotta in condizioni acide perché generalmente l'addizione del nucleofilo è accelerata considerevolmente dagli acidi o da altre specie elettrofile presenti nella miscela di reazione a causa della formazione di intermedi reversibili acido-coniugati dell'eossido, come accade in presenza di un acido di Lewis quale il trifluoruro di boro, BF₃:



Esiste un dubbio veramente minimo che la reazione di apertura dell'anello possa non avvenire con meccanismo ionico. Il legame che si rompe è quello carbonio-ossigeno altamente polare che presumibilmente dovrebbe rompersi in maniera eterolitica, generando quindi due specie ioniche.

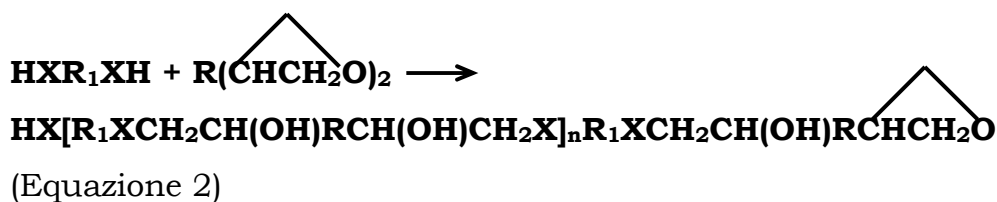
Le reazioni sono generalmente condotte in solventi polari e nella resina stessa, anch'essa polare, e possono essere accelerate aggiungendo reagenti polari.

4.1.1. I meccanismi della reazione di cura

La reticolazione della resina epossidica è basata sulla reazione delle molecole di epossido tra di loro e con altri tipi di molecole reattive eventualmente in presenza di un catalizzatore. La prima è una reazione di *omopolimerizzazione*, la seconda è di *poliaddizione* ed entrambe portano alla formazione di legami covalenti trasversali (*cross-links*) tra le molecole di prepolimero. Ma verosimilmente il meccanismo che avviene durante la reazione di cura di una resina epossidica non ha una connessione immediata con questa classificazione, sebbene, in senso esteso gli agenti di reticolazione sono considerati dei catalizzatori e la maggior parte di essi curano con la resina mediante reazioni di poliaddizione.

4.1.2. Reazioni di poliaddizione

Sono quelle comunemente più diffuse nei processi di cura delle resine epossidiche: gli agenti di cura più diffusi sono basati su composti dotati di idrogeni attivi come *poliammine*, *poliacidi*, *polimercaptani*, *poliammidi*, e *polifenoli*. In seguito all'addizione del nucleofilo al carbonio terminale del gruppo epossidico, gli idrogeni attivi si legano all'anione dell'ossigeno con la conseguente conversione dell'eossido in un gruppo idrossidico (Equazione 2):



Dove X è O, S o NR₂; e R, R₁, e R₂ vari composti organici, e n può assumere valori 0, 1,...

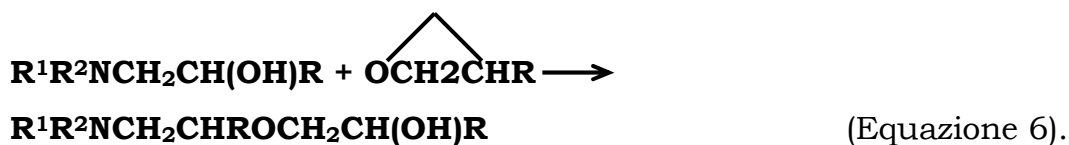
Sebbene teoricamente queste reazioni sono generalmente basate su un idrogeno attivo nell'agente di cura per gruppo epossidico, in realtà durante la reazione non sempre viene rispettata questa stechiometria a causa dell'omopolimerizzazione dell'eossido o di altre reazioni collaterali che potrebbero intervenire. Esistono catalizzatori che promuovono la specificità di queste reazioni. Eccellenti studi su questo argomento sono stati presentati da Pasquin^[13], Schmitz-Josten ^[14], e Lee e Neville^[15].

4.1.3. Poliaddizioni con poliammine alifatiche ed aromatiche

In letteratura esiste un vasto numero di lavori riguardanti la reazione fra epossidi ed ammine. Generalmente si verifica che le ammine primarie e secondarie reagiscono con gli epossidi terminali tipo 2,3-eossi-1-propil fenil etere e danno rispettivamente ammine secondarie e terziarie così come segue (Equazioni 4 e 5).



Le ammine terziarie sono in grado di catalizzare la reazione di eterificazione tra il gruppo epossidico di un monomero ed il derivato idrossidico di un prepolimero (Equazione 6).



Essa gioca un ruolo importante nella formazione del network ma dipende molto dalle condizioni di reazione e dalle specie chimiche presenti: in letteratura è stata diffusamente studiata la reazione fra 2,3-epossi-1-propil fenil etere e *n*-dibutil-ammina, dove la reattività dell'ammina terziaria è favorita quando il rapporto epossido-ammina è elevato, quando è presente un fenolo o un acido oppure quando la temperatura è elevata^[16]. In particolare quando il rapporto molare idrogeno attivo-epossido è maggiore di uno, si verifica l'addizione dell'idrogeno dell'ammina al gruppo epossidico; quando esso è invece inferiore ad uno, i gruppi epossidici residui reagiscono con quelli idrossidici secondo l'Equazione 6 solo dopo che gli idrogeni amminici sono stati consumati^[17].

Considerando le reazioni schematizzate nelle Equazioni (4) e (5) risulta la formazione di un'ammina secondaria reattiva dalla reazione con l'epossido di un'ammina primaria. Entrambe agiscono da agenti di reticolazione ma hanno una reattività diversa verso il gruppo epossido che può essere messa in relazione a fattori di tipo sterico. Ciò è supportato dal fatto che la reattività delle varie ammine verso il 2,3-epossi-1-propil fenil etere diminuisce nell'ordine che segue: *n*-butilammina > dietilammina > *n*-dipropilammina > di(3-metil-1-butil)ammina > *N*-metilfenilammina > *N*-etilfenilammina ecc. Un incremento rapido nella velocità di reazione fra ammina ed epossido può essere indotta dall'effetto catalitico di gruppi idrossidici come si dimostra aggiungendo acqua o un alcol. L'effetto catalitico di accelerazione di un alcol è proporzionale all'ammontare aggiunto e dipende dalla sua struttura: metanolo > etanolo > 1-propanolo > 2-metil-2-propanolo > cicloesano, e può essere considerata approssimativamente proporzionale alla sua costante di acidità (pK_a) così da spiegare l'alta attività catalitica del fenolo. Generalmente, l'effetto dell'aggiunta di composti dotati di gruppi funzionali che

partecipano alla reazione epossido-ammina decresce nell'ordine: acido > fenolo > acqua > alcol > nitrile > idrocarburi aromatici (benzene e toluene) > diossano > diidropirile etere. Si è ipotizzato che la specificità del gruppo idrossidico nell'accelerare la reazione epossido-ammina sia dovuta ad un meccanismo di reazione concertato^[19]: l'acqua, l'alcol isopropanoico, e il fenolo, essendo solventi polari, si coordinano all'eossido attraverso la formazione di un legame idrogeno tra l'ossigeno del gruppo epossidico e l'idrogeno del donatore. La formazione di questo stato di transizione con legame idrogeno intermolecolare costituisce lo stadio cineticamente lento nella reazione complessiva. Il completamento della reazione avviene attraverso il disaccoppiamento del protone dalle molecole di solvente.

Anche la struttura dell'ammina gioca un ruolo importante e può dominare l'influenza dei gruppi idrossidici aggiunti^[18]. Comunque, l'abilità dei catalizzatori a formare legami idrogeno può essere messa in relazione con l'effetto di accelerazione. La lista dei donatori di idrogeno e quindi degli acceleranti include: -OH, -COOH, -SO₃H, -CONH₂, -CONHR, -SO₂NH₂, -SO₂NHR.

Esistono gruppi che al contrario ritardano la reazione di cura, come gli accettori di idrogeno cioè i gruppi -OR (R ≠ H), -COOR, SO₃R, -CONR₂, -CO, -CN e -NO₂.

Le poliammide aromatiche, come quelle alifatiche, sono in primo luogo sottoposte a reazioni di poliaddizione che coinvolgono gli idrogeni primari e secondari con il gruppo epossidico (Equazioni 1 e 2).

Le poliammide idrossialchilate è stato riscontrato che curano più facilmente dei corrispondenti composti privi di idrogeno, così come gli alcol e i fenoli accelerano la reazione di un eossido con un ammina.

4.2. Tecniche per il monitoraggio del processo di cura

In un dato processo di polimerizzazione, il numero di terminali di catena che si propagano rimane invariato durante il corso della reazione, e la reazione di un polimero con un altro è sporadica. Ciò accade anche nella polimerizzazione di epossidi dove lo stadio di inizzazione determina il numero di specie che si propagano. Al contrario, nella polimerizzazione di monomeri multifunzionali come i nostri poliepossidi EMS, EMS_o, EMM, possono avvenire reazioni dei polimeri tra di loro con produzione di ramificazioni la cui concentrazione determina il fenomeno della gelificazione^[20,21,22].

La cura di polimeri termoindurenti coinvolge una serie di complesse variazioni chemoreologiche perché una miscela di monomeri o oligomeri di basso peso molecolare allo stato liquido si trasforma in un network solido densamente reticolato attraverso le reazioni chimiche. In questo processo i due stati di aggregazione sono divisi dal punto di gelificazione. La crescita e la ramificazione delle catene polimeriche avviene nella fase liquida dove il sistema è ancora solubile e fusibile. Il network reticolato si forma solo dopo che è stato raggiunto il punto di gelificazione quando le catene polimeriche fittamente collegate covalentemente tra loro diventano una struttura macromolecolare solida insolubile ed infusibili dove le reazioni finali avvengono per diffusione allo stato solido.

Le tecniche per monitorare il processo di cura includono:

- tecniche sensibili alle reazioni chimiche che hanno luogo;
- tecniche che permettono l'analisi del grado di conversione dei gruppi reattivi;
- tecniche sensibili ai cambiamenti reologici.

Sebbene l'approccio chimico, attraverso l'analisi chimica, la spettroscopia infrarossa, la cromatografia, la risonanza magnetica

nucleare e la spettroscopia Raman, è usato nello studio cinetico e per dedurre dettagli riguardanti l'architettura molecolare sulla base di relazioni stechiometriche, esso fornisce poche informazioni sulle proprietà del bulk allo stato termoindurito, e la sua sensibilità alle proprietà della resina reticolata diminuisce nello stadio finale della cura.

Il grado di reazione raggiunto fra la resina epossidica, l'agente di cura e altri componenti è determinato non solo dal tipo di reagenti ma anche dalle condizioni di processo (tempo, temperatura, pressione). Poiché in molti casi le formulazioni della resina con indurente e eventuali additivi sono stabilite e fisse, sono le variabili di processo che conferiscono al sistema curato le proprietà finali. Quindi la relazione fra processo di cura e caratteristiche del materiale allo stato termoindurito è importante tanto quanto la determinazione della composizione chimica iniziale della matrice.

Lo studio delle caratteristiche di processabilità e dei parametri di processo può essere diviso in due filoni: il primo analizza le proprietà termiche della formulazione reattiva; il secondo utilizza queste proprietà termiche come punto di partenza per il monitoraggio e il controllo durante il processo di cura.

4.2.1. Analisi termica

La conoscenza della storia termica della resina polimerica pura e delle sue proprietà dopo la reticolazione sono necessarie nella caratterizzazione del termoindurente e/o del composito finale. L'analisi termica misura variazioni chimiche o fisiche in funzione della temperatura consentendo con sforzo minimo di studiare proprietà della resina o del composito quali punto di gelo, temperatura di transizione vetrosa, velocità di reazione e cinetiche di cura, effetti della combinazione di altri componenti, stabilità termica del polimero in ambiente ossidativo e non ecc.

Le quattro tecniche di analisi termica più frequentemente utilizzate sono: *la calorimetria a scansione differenziale, l'analisi*

termogravimetrica, l'analisi termomeccanica e l'analisi dinamico-meccanica.

4.2.1.1. Calorimetria a scansione differenziale nello studio del processo di cura

A causa della sua sensibilità a qualsiasi reazione che coinvolga variazioni di flusso termico, il DSC è soprattutto utilizzato nello studio dei processi di cura perchè attraverso una combinazione di esperimenti dinamici ed isotermici può fornire informazioni sulla velocità di reazione, sulla velocità di cura, sul grado di cura, sul calore specifico. Un tipico termogramma ricavato da una scansione dinamica in temperatura su cui sono stati evidenziati alcuni punti critici, come la temperatura alla quale inizia e cessa la trasformazione esotermica, la temperatura del picco esotermico e la variazione di entalpia, è mostrato in Figura 4.1.

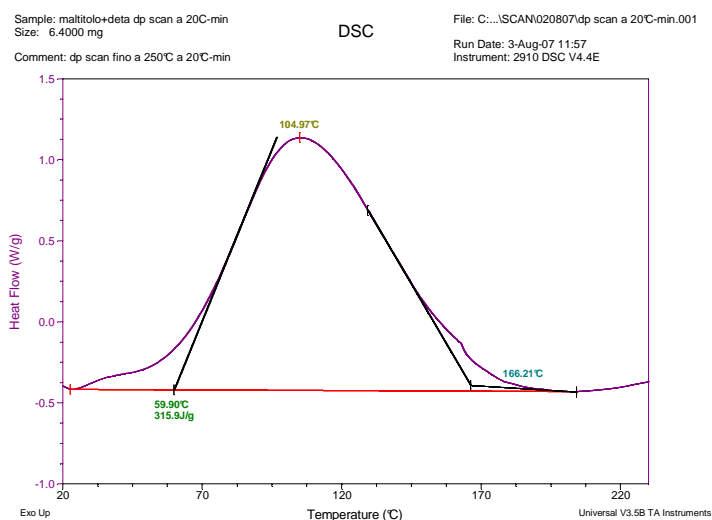


Figura 4.1: termogramma di una scansione dinamica in temperatura della bioresina EMM reticolata con DETA.

Il tipo ed il numero di reazioni chimiche competitive, il calore di reazione, la conducibilità termica, e il calore specifico di un materiale nei vari stadi di una reazione producono variazioni di temperatura durante un ciclo di cura che direttamente influenzano

il grado finale di cura. Per questo motivo, è essenziale conoscere il comportamento cinetico del sistema reagente per poter ottimizzare le condizioni di processo e poter conferire caratteristiche di qualità, fruibilità e affidabilità al prodotto finale. Poichè la cura della resina termoidurente è accompagnata dalla liberazione di calore, ne consegue che la tecnica DSC è uno strumento eccellente per queste determinazioni.

Il grado di cura (degree of cure, D_c) o la frazione reagita (α) possono essere determinate dal calore totale (ΔH_T) della reazione di cura e dal calore residuo di reazione (ΔH_R) del materiale parzialmente polimerizzato.

Infatti D_c può essere calcolato da esperimenti in dinamico al DSC come segue:

$$D_c = [(\Delta H_T - \Delta H_R) / \Delta H_T] * 100$$

Per ottenere il grafico del grado di conversione in funzione del tempo a varie temperature, molto usato nello studio dei cicli di cura e della processabilità, è necessario effettuare una serie di esperimenti isotermi seguiti da scansioni in dinamico per ottenere il calore residuo di reazione. Infatti il calore totale di reazione viene poi calcolato come segue:

$$\Delta H_T = \Delta H_{iso} + \Delta H_R$$

dove ΔH_{iso} è l'area sottesa dal termogramma ricavato dall'esperimento isoterma. Una volta determinati il calore totale e parziale di reazione rispetto al tempo per ogni isoterma, si può calcolare il grado di conversione:

$$\alpha = \Delta H_{iso} / \Delta H_T.$$

I parametri cinetici relativi alla formazione del network –cioè energia di attivazione (E_a) e ordine di reazione (n)– forniscono

informazioni sostanziali riguardo la processabilità del materiale. L'approccio sperimentale nello studio dei processi di reazione coinvolge la determinazione della velocità a cui procede la reazione e la dipendenza di questa dalla concentrazione delle specie reagenti e dalla temperatura.

Mediante esperimenti in dinamico e in condizioni isoterme, l'analisi calorimetrica differenziale consente di determinare i parametri cinetici in un processo di cura.

Le resine epossidiche possono curare attraverso una cinetica di ordine n oppure una cinetica autocatalitica. Nel primo caso, la velocità di conversione, $d\alpha/dt$, è proporzionale alla frazione di polimero non reagito. Ciò può essere espresso dall'equazione classica:

$$d\alpha/dt = K * (1-\alpha)^n$$

dove

α : frazione delle specie reagite dopo il tempo t

n : ordine di reazione

K : costante specifica di reazione

I sistemi epossidici autocatalitici sono caratterizzati dalla formazione di specie intermedie che accelerano significativamente la reazione fra resina ed agente di reticolazione come nel caso dei gruppi idrossidici che si generano nel corso della reazione o che vengono aggiunti al sistema reagente.

Per i processi autocatalitici, la velocità di reazione è espressa dall'equazione:

$$d\alpha/dt = K' * \alpha^m * (1-\alpha)^n$$

dove m è un altro ordine di reazione.

Kissinger ha proposto un metodo^[21] per ricavare i parametri cinetici da esperimenti in dinamico cioè scan multipli generati a differenti velocità di riscaldamento, basandosi sulla variazione del picco esotermico di temperatura, T_{eso} , con la velocità di riscaldamento, ϕ , concordemente al metodo ASTM E698-79. Da un punto di vista matematico, quanto detto si può riassumere con l'equazione che segue:

$$[d\ln(\phi)/d(1/T_{eso})] = (-E_a/R) - 2T_{eso}$$

dove

ϕ : velocità di riscaldamento;

T_{eso} : temperatura di picco esotermico (K);

E_a : energia cinetica di attivazione;

R: costante de gas (1.987 cal/K-mol)

Così il set di profili dinamici ottenuti usando differenti velocità di riscaldamento consente la costruzione di un grafico di $\ln(\phi)$ vs $1/T_{eso}$ dove la pendenza è lineare ed è uguale a $(-E_a/R)$.

Questo tipo di approccio è stato utilizzato nell'analisi termica delle bioresine EMS, EMS_o, EMM reticolate con la poliammina alifatica DETA. Per queste formulazioni sono stati condotti esperimenti in dinamico a differenti velocità di riscaldamento che saranno descritti ed analizzati nei paragrafi che seguono.

4.3. Processabilità delle bioresine

Dopo la sintesi e per breve tempo fino al momento dell'utilizzo le bioresine EMS, EMS_o e EMM sono state conservate in recipienti chiusi di polietilentereftalato a 3°C. A questa temperatura non si manifestano variazioni chimico-fisiche significative nella matrice polimerica. In queste condizioni potrebbero avvenire reazioni di omopolimerizzazione dei gruppi epossidici oppure potrebbero nascere interazioni chimiche con impurezze o sottoprodotti della sintesi che contaminano la resina nonostante i numerosi lavaggi a cui è stata sottoposta. Ma dall'analisi FTIR risultano assenti segnali diagnostici di nuovi gruppi funzionali imputabili a una certa reattività chimica.

Pertanto esse sono state impiegate senza ulteriore purificazione nella preparazione di formulazioni stechiometriche con la poliammina alifatica primaria dietilene triammina, DETA.

Alle formulazioni di EMS con DETA è stata aggiunta la resina commerciale DGEBA al 10 e al 50% in peso così come è stato fatto per la miscela di EMS con la poliammina primaria aromatica dietilene toluene ammina, DETDA.

Ogni matrice è stata sottoposta ad un opportuno protocollo di cura, ricavato sulla base di informazioni derivate dall'analisi termica al DSC, e trasformata in materiale termoindurente di cui sono state studiate le proprietà finali mediante analisi termica e analisi meccanica.

Le modalità con cui sono state condotte le sperimentazioni riguardanti la processabilità e l'ottimizzazione del protocollo di cura sono documentate nei paragrafi che seguono corredati anche dei risultati ottenuti in questa prima fase sostanzialmente dall'analisi termica (DSC-TGA) sui termoindurenti prodotti.

4.3.1. Preparazione delle matrici bioresina e indurente

I prodotti sintetizzate sono poliepossidi multifunzionali che si presentano sottoforma di resine polimeriche liquide moderatamente viscoso e dense a temperatura ambiente: per la resina EMS si sa dalla letteratura^[6] che la sua viscosità cinematica si aggira intorno a 60 Pa-sec e la sua densità è maggiore di 1 g/cm³.

Per favorire la dispersione della poliammina, anch'essa liquida, nella resina EMS è stato necessario renderla più fluida aggiungendo un diluente prima di miscelarla all'indurente. Si è pensato di utilizzare come solvente lo Xylene (C₈H₁₀, M_w= 106.16 g/mol, d= 0.86 g/cm³, insolubile in acqua, T di ebollizione circa 140°C). Esso presenta caratteristiche vantaggiose nel nostro caso: perchè anche in piccole aliquote diluisce bene non solo EMS ma anche le altre bioresine senza dare alcun tipo di interazione con il monomero essendo un solvente apolare; perchè trattandosi di un idrocarbuto aromatico di basso peso molecolare è molto volatile e si allontana facilmente già a temperatura ambiente.

Quindi nei tre casi dopo aver pesato in un becker di miscelazione la quantità desiderata di bioresina pura, è stato aggiunto il 5% in peso di xylene disperso nella matrice agitando meccanicamente e con una bacchetta di vetro fino a renderla lentamente meno viscosa. L'agitazione meccanica o magnetica anche a basse velocità, hanno lo svantaggio di inglobare nella resina bolle d'aria che spesso restano intrappolate, producono cavità e canali vuoti dopo i trattamenti di cura causando imperfezioni nel termindurente finale impedendone una valutazione verosimile delle proprietà. Spesso per eliminare le bolle d'aria si ricorre allo stripping della miscela con l'applicazione del vuoto spinto ma nel nostro caso questo rimedio avrebbe provocato l'allontanamento anche del diluente xylene. In realtà lo xylene consente non solo di

abbassare la viscosità, ma anche di eliminare la presenza di tracce d'aria nelle bioresine: infatti evaporando esso risale trascinando con se le bolle d'aria dal bulk liquido dove è stato ben disperso fino in superficie dove si addensano. Se la loro tensione superficiale non è elevata esse esplodono spontaneamente a contatto con l'aria altrimenti possono essere portate via applicando un vuoto poco spinto

Dopo la diluizione con xylene, a ciascun monomero è stato aggiunto l'agente di cura liquido, la poliammina, in quantità ponderali opportune calcolate tenendo conto della stechiometria di reazione di addizione riportate in Tabella 1 per ogni tipo di formulazione.

In particolare nei calcoli si è tenuto conto del fatto che gli epossidi terminali, come le nostre bioresine, si addizionano agli idrogeni attivi dei gruppi amminici primari degli agenti di cura utilizzati.

Il peso molecolare di ammina equivalente, AEW, contenuto nell'agente di reticolazione è stato calcolato dividendo il suo peso molecolare per il numero complessivo di idrogeni attivi: allora per la dietilen triammina che possiede cinque idrogeni attivi (quattro dei quali sono primari e uno soltanto è secondario) è stato calcolato $AEW_{DETA} = 20.6 \text{ g/mol}$ mentre per la dietilen toluen diammina che possiede quattro idrogeni primari è stato calcolato $AEW_{DETDA} = 44.6 \text{ g/mol}$.

Poichè nella reazione di addizione degli epossidi terminali il rapporto stechiometrico $NH/Epossido$ è uguale ad uno, allora imponendo l'uguaglianza $AEW = EEW$ e poi dividendo per EEW dell'eossido si ricava il rapporto ponderale tra l'agente di cura e la resina così come riportato in Tabella 1.

Data la reattività elevata degli epossidi terminali verso gli agenti nucleofili la reticolazione inizia già a temperatura ambiente e allora, per minimizzare la velocità di reazione, l'aggiunta dell'agente di cura alla resina diluita è stata effettuata a temperatura inferiore

a quella ambiente raffreddando la matrice a 0°C per immersione del becker di miscelazione in un bagno termostato a quella temperatura. Così si è resa possibile anche una migliore dispersione della poliammina nella resina minimizzando la formazione nel bulk di regioni eterogenee resina-indurente a differente concentrazione e quindi grado di reticolazione diverso e diversa microstruttura.

4.3.2. Analisi termica mediante DSC

Per ogni formulazione riportata in Tabella 1 la reazione di cura è stata studiata al DSC mediante esperimenti in doppia scansione dinamica di temperatura a tre differenti velocità di riscaldamento (5, 10, 20 °C/min) in atmosfera inerte al DSC 2910 TA Instruments. Per minimizzare la reazione tra ammina ed epossido prima di studiare il processo di cura, la cella di misura del DSC è stata preraffreddata a 0°C. Ogni termogramma prodotto dalla reazione esotermica di reticolazione durante la prima scansione è stato analizzato con il software di elaborazione TA Universal Analysis per leggere la temperatura di inizio trasformazione, la temperatura del picco esotermico e il calore sperimentale di cura (ΔQ , cal/g) calcolato integrando l'area sottesa dalla curva esotermica tra la temperatura di inizio e di fine della trasformazione. Esso è stato poi convertito in entalpia di reazione, ΔH (kJ/mole di gruppi epossidici) utilizzando la formula che segue:

$$\Delta H \text{ (kJ/mole di gruppi epossidici)} = [\Delta Q \text{ (cal/g)}] \times [(W_{\text{epox+amine}} \text{, mg}) / (W_{\text{epox}} \text{, mg})] \times [M_{\text{w, epox}} \text{ (g/mol)}] \times [1 \text{ mol epox} / N] \times [1 \text{ kcal} / 1000 \text{ cal}] \times [4.184 \text{ kJ} / \text{Kcal}]$$

dove

$W_{\text{epox+amine}}$: peso della miscela curata al DSC;

M_{w} : peso molecolare del monomero;

N: grado di sostituzione ricavato dall'analisi NMR

Per gli esperimenti in dinamico è possibile avere una stima approssimativa del grado di conversione della reazione espresso come percentuale di cura (Tabella 2 espresso) calcolando il rapporto fra l'entalpia di reazione, ΔH , così come calcolata sopra e il valore teorico di entalpia di cura per mole di epossido riportato in letteratura ricavato considerando le energie di legame in gioco, ed uguale a 119.19 kJ/mole di epossido^[24].

Gli scan successivi in riscaldamento non mostrano ulteriori trasformazioni esotermiche dimostrando che la cura è completa con il primo ciclo. Purtroppo in seconda scansione non è possibile osservare nitidamente la variazione di calore specifico dovuta alla transizione vetrosa delle bioresine curate. Neppure ripetendo cicli successivi di riscaldamento e raffreddamento per consentire al network termoindurito di rilassare naturalmente, non si riesce a leggere la temperatura di transizione vetrosa che quindi è stata determinata mediante analisi dinamico-meccanica.

Applicando il metodo di Kissinger^[21] illustrato nel paragrafo 4.2.1.1. è stata calcolata l'energia di attivazione, E_a , della reazione di reticolazione dei monomeri EMS, EMS_o e EMM curati con la poliammina primaria DETA. Dagli scan a differenti velocità di riscaldamento è stato riportando il $\ln\phi$ in funzione di $1/T_{eso}$ per calcolare la pendenza della curva. In Figura 4.2 è illustrata graficamente la dipendenza lineare di $\ln\phi$ da $1/T_{eso}$: il coefficiente angolare della retta consente di conoscere l'energia di attivazione quando sia $E_a/R \gg 2T_{eso}$

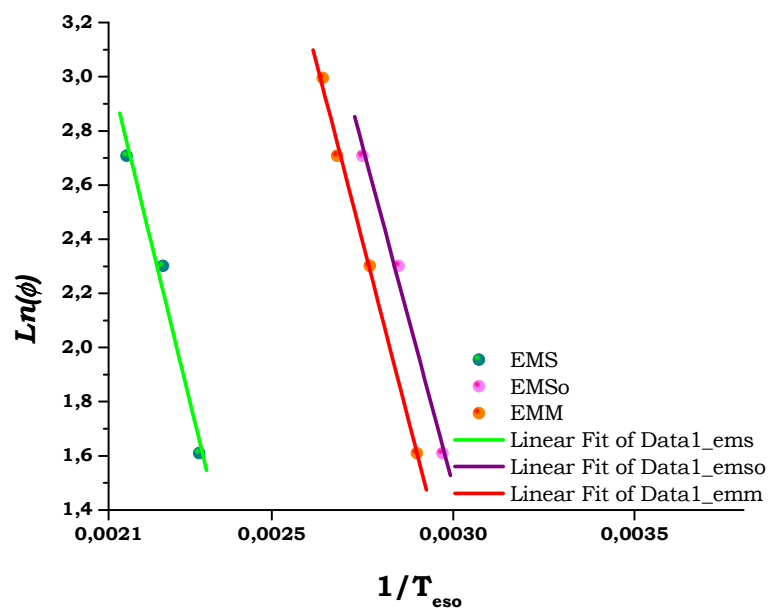


Figura 4.2: dipendenza della velocità di riscaldamento dal reciproco della temperatura del massimo esotermico per le resine EMS, EMSO e EMM reticolate con DETA.

Dal grafico di Figura 4.2 si può dedurre un risultato riscontrato poi matematicamente cioè che le energie di attivazione delle reazioni di reticolazione delle bioresine con DETA sono simili nei tre casi perchè le rette sono quasi parallele tra di loro. Si può ulteriormente osservare che la bioresina EMSO reticola a temperature più basse di EMS e di EMM perchè la sua retta è quella spostata verso valori più alti di $1/T_{eso}$.

Per ogni formulazione è stata riportata in Tabella 4.1 una media delle grandezze ottenute dagli esperimenti alle differenti velocità di riscaldamento contenuta in Tabella 4.1.

4.3.2.1. Protocollo di cura

Per tutte le miscele oggetto di studio è stato sperimentato ed applicato un protocollo di cura unico dove il solo parametro di processo a variare è la temperatura di cura e di postcura essendo diverse per ogni formulazione.

Dello studio al DSC sono state riprese nel protocollo di cura le temperature corrispondenti al massimo della trasformazione esotermica; temperature a cui le varie formulazioni sono state curate in stufa ventilata per dodici ore, dopo aver fatto evaporare il solvente velocemente attraverso un programma di riscaldamento graduale innalzando la temperatura ogni dieci gradi dopo un'isoterma di due ore da temperatura ambiente fino alla temperatura del massimo esotermico.

Per completare il processo di indurimento è stato eseguito sui campioni un post-trattamento termico con un'isoterma di sei ore a temperatura più elevata. La temperatura finale di postcura (Tabella 4.2) è stata letta sul termogramma di una singola scansione dinamica al DSC condotta sul materiale termoindurito per la prima volta in stufa.

Per quasi tutte le formulazioni in questo termogramma si osserva una leggera variazione esotermica spostata a temperature più alte indice del fatto che la reticolazione non è completa con il primo ciclo di cura.

I termoindurenti così processati possiedono proprietà strettamente legate al protocollo applicato e sono stati caratterizzati mediante misure dinamico-meccaniche in regime oscillatorio e meccaniche a flessione ed impatto.

Tabella 4.1: rapporti di miscelazione delle bioresine con l'induritore

Epossido	M_w (g/mol)	EEW (g/mol)	Induritore	AEW (g/mol)	Rapporto di miscelazione per grammo di epossido
EMS	798.4	163	DETA	20.6	1 : 0.126 (g)
	798.4	163	DETDA	44.6	1 : 0.274 (g)
EMS+10%DGEBA	714.05	171	DETA	20.6	1 : 0.120 (g)
			DETDA	44.6	1 : 0.2608 (g)
EMS+50%DGEBA	486.6	173.4	DETA	20.6	1 : 0.118 (g)
			DETDA	44.6	1 : 0.257 (g)
EMSo	421.8	124	DETA	20.6	1 : 0.166 (g)
EMM	834	119	DETA	20.6	1 : 0.173 (g)

H attivi DETA = 5

H attivi DETDA = 4

$AEW = M_w \text{ amine} / \# H \text{ attivi}$

Tabella 4.2: dati dall'analisi termica mediante scansione al DSC

Miscela	$T_{exo\ onset} (^{\circ}C)$	$T_{exo\ max} (^{\circ}C)$	ΔH (kJ/mol)	cura (%)	E_a (Kcal/mol)
EMS+DETA	31.2	75.7	60	50	
EMS+DETDA	101.8	161.6	24.5	20.5	11
EMS+10%DGEBA+DETA	47.6	95.2	55.7	46.5	
EMS+10%DGEBA+DETDA	98.3	157.3	25	20	
EMS+50%DGEBA+DETA	54.6	94.2	83.5	70	
EMS+50%DGEBA+DETDA	117	182.1	38	31.5	
EMSo+DETA	31.4	77.3	53	44	9.97
EMM+DETA	62	105	41	36	10.34

Tabella 4.3: temperatura di post-cura da scansione dinamica al DSC sulla matrice curata

Miscela	$T_{postcura}$ (°C)
EMS+DETA	95
EMS+DETDA	140
EMS+10%DGEBA+DETA	130
EMS+10%DGEBA+DETDA	130
EMS+50%DGEBA+DETA	150
EMS+50%DGEBA+DETDA	170
EMSo+DETA	180
EMM+DETA	140

4.3.3 Stabilità termica delle bioresine termoindurite mediante analisi termogravimetrica (TGA).

Nell'analisi termogravimetrica (TGA), si misura la diminuzione o l'incremento ponderale di un materiale in funzione della temperatura o in condizioni isoterme cioè in funzione del tempo. Una delle più importanti applicazioni dell'analisi TGA è la determinazione della stabilità termica del materiale, che può essere utilizzata a scopo comparativo o per valutare la durata del ciclo di vita cioè la longevità di un materiale. Essa è compromessa dall'invecchiamento fisico, che produce un aumento di densità e di rigidità nel materiale, mentre simultaneamente avvengono cambiamenti di composizione dovuti alle reazioni chimiche più lente. Ciò accade perché il materiale non è quasi mai completamente reticolato dopo un ciclo di cura perché spesso non si raggiunge il grado massimo di conversione durante il processo di cura.

Un confronto fra i valori di decomposizione rappresenta un metodo molto diffuso di classificare i materiali riferendosi alla loro stabilità termica.

Questo approccio è stato utilizzato per confrontare tra di loro i materiali termoindurenti prodotti dalle bioresine e poliammine determinando per ognuno di essi, attraverso scansioni a 10°C/min in ambiente inerte ed ossidativo la temperatura corrispondente ad una diminuzione del 5% del peso iniziale ($T_{5\%}^{WL}$), la temperatura corrispondente al massimo della velocità di degradazione (T_{max}^{WL}), il residuo percentuale ad alta temperatura ($R_{(\%)}$). I valori raccolti sono stati riportati in Tabella 4.4 e 4.5 insieme ad un confronto con la resina commerciale DGEBA reticolata con poliammine e sottoposta allo stesso tipo di prova.

Nel caso della bioresina EMS reticolata con le due diverse poliammine e modificata dalla presenza in diverse percentuali in peso di DGEBA si osserva sia per le prove in azoto che in aria che

la presenza della resina commerciale produce un aumento della stabilità termica che si sposta verso temperature più elevate anche quando la matrice è reticolata con DETDA (poliammina aromatica) piuttosto che con DETA, come mostra il grafico in Figura 4.3 per le prove condotte in aria.

Confrontando la stabilità termica delle bioresine EMS, EMM, EMSO reticolate con DETA (Poliammina alifatica) si riscontra che in ambiente inerte quella sintetizzata dal precursore sorbitolo degrada a temperature più alte. In atmosfera inerte attraverso un solo fenomeno di degradazione.

In atmosfera ossidante invece sembra che sussistano due processi di degradazione caratterizzati da cinetiche diverse. Per essi in tabella 4.5 viene riportata la temperatura corrispondente al massimo della velocità di degradazione. In atmosfera ossidativa risulta che la bioresina reticolata con DETA più stabile è quella sintetizzata dal precursore maltitolo.

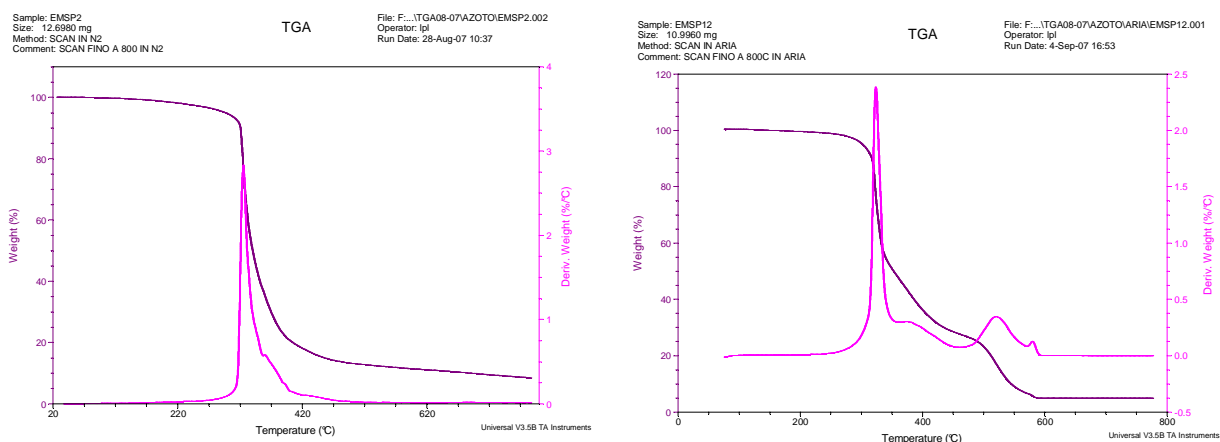


Figura 4.4: curve termogravimetriche in azoto (a sinistra) e in aria (a destra) di termoindurente da EMS

Tabella 4.4: Dati termogravimetrici mediante scan da 25°C a 600 e 800°C a 10°C/min in azoto

Bioresina	Induritore	T_{5%^{WL}} (°C)	T_{max^{WL}} (°C)	R(%)
EMS	DETA	212	301.3	9.7 (800°C)
	DETDA	297	325	8.4 (800°C)
EMS +10%DGEBA	DETA	211.4	300.3	10.3 (600°C)
	DETDA	283.7	330	10.3 (600°C)
EMS +50%DGEBA	DETA	302	315	9.9 (600°C)
	DETDA	313.4	340	9.9 (600°C)
EMSo	DETA	230	355	3.4 (800°C)
EMM	DETA	251	335.2	11 (800°C)
DGEBA	DETA	343	373.7	9.3 (800°C)
	DETDA	340	395	9.3 (800°C)

Tabella 4.5: dati termogravimetrici mediante scan da 25°C a 800°C a 10°C/min in aria

Bioresina	Induritore	T_{5%^{WL}} (°C)	T_{max^{WLI}} (°C)	T_{max^{WLI}} (°C)	R(%) (800°C)
EMS	DETA	203.5	297	52205	4.4
	DETDA	280	322	527	0
EMS +10%DGEBA	DETA	201.7	299.5	530.6	0
	DETDA	299.5	322.7	520	5
EMS +50%DGEBA	DETA	240.5	306.2	543	2.2
	DETDA	285.8	383.3	536.5	2.5
EMSo	DETA	271	331	454.5	2
EMM	DETA	231.4	340.6	533.5	3.4
DGEBA	DETA	340	351.2	536.4	1
	DETDA	335	397	545.6	4.5

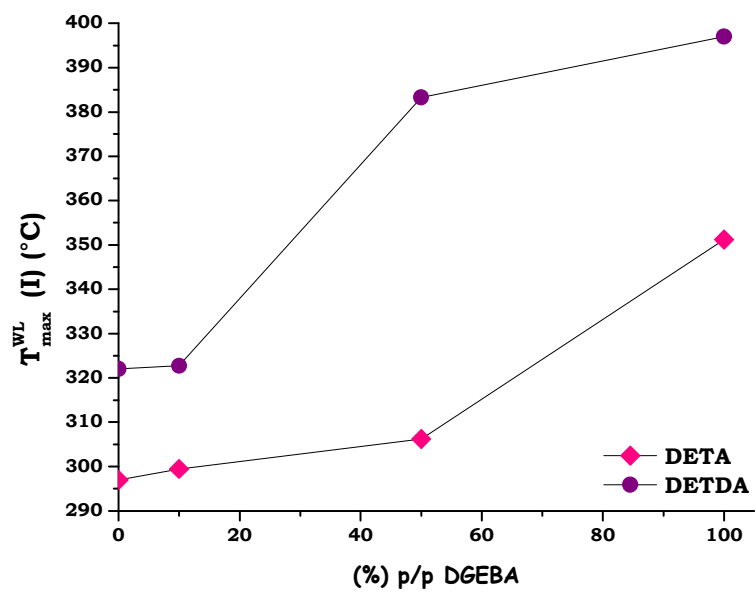


Figura 4.3: *variazione della stabilità termica in aria di EMS al variare della composizione e dell'induritore.*

CAPITOLO 5

Proprietà viscoelastiche ***mediante analisi dinamico-meccanica***

Sommario

5.1. *Proprietà dinamico-meccaniche dei polimeri e studio della loro struttura;*

5.2. *Principio di equivalenza tempo-temperatura;*

5.3. *La curva maestra;*

5.4. *Proprietà viscoelastiche delle bioresine termoindurite mediante scansione in frequenza: misure e risultati; 5.4.1. Curve maestre a 30°C e proprietà viscoelastiche nello stato vetroso e gommoso; 5.4.2. Temperatura di transizione vetrosa e campo di applicazione.*

5.1. Proprietà dinamico-meccaniche dei polimeri e studio delle loro proprietà

Le proprietà viscoelastiche dei polimeri possono nella pratica venire opportunamente utilizzate ogni volta che si deve assorbire energia, ad esempio durante le oscillazioni forzate imposte alle strutture dalle macchine, oppure durante gli urti o le prove d'urto. Durante i terremoti la capacità di smorzamento delle oscillazioni viene ad esempio utilizzata ponendo blocchi di gomma sotto gli appoggi delle travi portanti dei ponti o sotto i pilastri dei grattacieli costruiti in zone sismiche. Anche nelle costruzioni navali e in quelle automobilistiche la capacità dei polimeri di smorzare il suolo viene ampiamente utilizzata.

Le proprietà dinamico-meccaniche vengono studiate quantitativamente imponendo ad un campione una sollecitazione oscillatoria sinusoidale di frequenza angolare ω e misurando la conseguente deformazione del provino. Se il materiale è perfettamente elastico si verifica che sollecitazione e deformazione hanno lo stesso periodo e sono in fase. In un materiale viscoelastico invece sussiste un angolo δ di ritardo tra sforzo e deformazione che varia anch'essa in maniera sinusoidale. Le misure meccanico-dinamiche sono un prezioso strumento di valutazione del comportamento meccanico dei polimeri in relazione alla loro struttura. Le misure di E' a diverse frequenze angolari e a diverse temperature si fanno usando strumenti specifici che applicano deformazioni assiali sinusoidali e misurano la forza esercitata dal campione oppure applicano un carico variabile periodicamente e misurano lo spostamento in risposta. nel caso dei polimeri amorfi il modulo E' è elevato alle alte frequenze (il polimero tende a comportarsi come un vetro e raggiunge valori dell'ordine di 10^9 Pa) mentre è basso alle frequenze molto basse alle quali il polimero si comporta come un elastomero (stato rilassato con valori dell'ordine di 10^5 - 10^6 Pa). E' cambia

rapidamente di valore nel campo delle frequenze in cui si verificano i massimi di $\tan\delta$ e E'' . A valori elevati di E'' o $\tan\delta$ corrispondono elevati valori di energia meccanica dissipata in calore dai moti molecolari.

Con lo studio della dipendenza delle proprietà meccanico-dinamiche dalla frequenza e dalla temperatura è spesso possibile correlare i picchi di $\tan\delta$ e di E'' a particolari moti molecolari. I picchi possono essere considerati come effetti della risonanza che si verifica tra la frequenza propria di un certo moto molecolare, che è spontaneamente attivo alla temperatura di misura, e la frequenza della sollecitazione esterna imposta. I picchi di risonanza sono particolarmente evidenti alla T_g , quando diventa possibile, facendo salire la temperatura, il moto cooperativo rotazionale di tratti di catena lunghi diverse unità monomeriche, a causa dell'alto volume libero che è disponibile alla T_g . Se giunti alla T_g con una certa frequenza si alza la frequenza di prova non si dà più il tempo ai tratti di catena di muoversi seguendo il campo di forze applicato e il materiale resta nello stato vetroso. Occorrerà alzare la temperatura per abbassare il tempo di rilassamento della catena e renderlo così confrontabile con il periodo T della frequenza imposta. Questo spiega perché la T_g dipende dalla frequenza e si sposta verso alte temperature all'aumentare della frequenza. Le misure meccanico-dinamiche sono sensibili anche a moti molecolari diversi da quelli che si verificano alla T_g : si tratta in genere di rotazioni di gruppi laterali o di tratti corti di catena. Queste transizioni sono dette secondarie. Le transizioni vengono in genere indicate con i simboli α , β , γ , δ andando dalle alte alle basse temperature. In genere nei polimeri amorfi la transizione α corrisponde alla T_g mentre nei polimeri cristallini non è detto che lo sia.

5.2. Principio di equivalenza tempo-temperatura

Abbiamo visto che i processi viscoelastici sono dipendenti fortemente dalla temperatura. Esperimenti condotti alle alte temperature e per tempi brevi hanno effetti corrispondenti ad esperimenti fatti a basse temperature e per brevi tempi. Per sistemi amorfi reologicamente semplici Leaderman ha proposto che a uguale valore di grandezza meccanica, ad esempio il modulo, esiste una correlazione fra il tempo $t(T)$ alla temperatura T al quale il modulo ha valore E^* e il corrispondente tempo $t(T_0)$ a una temperatura di riferimento a cui il modulo ha lo stesso valore.

La correlazione è data dall'equazione che segue:

$$t(T) = a_T t(T_0)$$

Il tempo effettivo $t(T_0)$ necessario per ottenere E^* alla temperatura di riferimento T_0 è $t(T)/a_T$ dove $t(T)$ è il tempo che il rilassamento richiede per ottenere lo stesso valore del modulo a un'altra temperatura T ; a_T è una proprietà del materiale, funzione solo della temperatura.

Applicando questo principio e facendo misure di $E(t)$ a temperature diverse $T_1, T_2, T_3, \dots, T_0$ è possibile sempre generare la curva $E(t_{T_0})$ alla temperatura T_0 , per traslazione delle curve $E(t)$ usando i corrispondenti coefficienti $\log a_T$ che sono funzione di T .

5.3. La curva maestra

Essa rappresenta l'andamento dei moduli viscoelastici di un polimero ad una temperatura prescelta, nel campo più ampio possibile dei tempi (o delle frequenze). Le curve maestre non possono essere ottenute per rilassamento fuori dei tempi di osservazione praticabili in laboratorio. Si deve perciò costruire la curva maestra facendo le misure entro i limiti di tempo accessibili

in pratica (finestra dei tempi o delle frequenze) ed eseguire le prove a diverse temperature al fine di costruire l'andamento della funzione $E(t_{T_0})$ alla $T=T_0$. Si impiega a questo scopo il principio di equivalenza tempo-temperatura: si assume come fondamentale il tratto di curva $E(t_{T_0})$ ottenuto sperimentalmente nella finestra dei tempi. Si traslano poi le varie isoterme sperimentali $E(t_T)$, mantenendo ciascuna isoterma parallela a se stessa, lungo l'asse $\log(t)$ (o $\log(\omega)$), fino a coincidenza ottenuta per parziale ricoprimento. Così si ricava la curva maestra. Si registra l'entità $\log a_T$ di ciascuna traslazione e si ottiene così la correlazione $a_T = f(T)$. Conoscendo la curva maestra ad una certa T_0 , e a_T , si possono valutare, in funzione del tempo, moduli e cedevolezza del materiale polimerico a qualsiasi T . Il metodo per la costruzione della curva maestra è valido solo per i materiali termoreologicamente semplici. Il fattore di scorrimento (shift-factor) viene ricavato nel modo indicato per via empirica, dai dati di traslazione, ma è previsto anche dalla teoria. Sotto la T_g si ha :

$$a_T = \exp [E_a/R ((1/T)-(1/T_0))]$$

dove E_a è l'energia di attivazione a $T < T_0$, mentre sopra la T_g vale l'equazione di Williams-Landel-Ferry (WLF):

$$\log a_T = - [C_1(T-T_g)]/[C_2+(T-T_g)]$$

dove $T_0 = T_g$. le costanti C_1 e C_2 sono uguali per la maggior parte dei polimeri.

5.4. Proprietà viscoelastiche delle bioresine termoidurite mediante scansione in frequenza: misure e risultati

Le proprietà dinamico-meccaniche sono importanti in svariate applicazioni ingegneristiche: la temperatura di transizione vetrosa può essere considerata una misura del grado di cura del materiale ma può rappresentare anche un limite superiore di temperatura di utilizzo in alcuni settori; il comportamento dei moduli viscoelastici conservativo e dissipativo in corrispondenza di specifiche temperature e frequenze è rilevante per applicazioni dove il materiale è sottoposto ad oscillazioni o vibrazioni prodotte dal suono, da agenti atmosferici, da stress meccanici ecc.

In questo studio si è voluto fare un approfondimento delle proprietà viscoelastiche dei materiali prodotti sfruttando le potenzialità della modalità di acquisizione dei dati in multifrequenza, piuttosto che in singola frequenza come abitualmente si fa nella scansione in temperatura.

Essa consente di applicare il principio di sovrapposizione tempo-temperatura alle prove in multifrequenza per ottenere curve maestre che mostrano il comportamento viscoelastico del materiale su una scala temporale di varie decadi non accessibili sperimentalmente, così da essere utilizzate per prevedere o stimare le prestazioni di un materiale a lungo termine in precise condizioni operative. Esempi di applicazione del principio di sovrapposizione tempo-temperatura includono anche la determinazione dell'energia di attivazione da misure in multifrequenza oltre che l'analisi del decadimento del modulo viscoelastico conservativo nel tempo, cosa che ad esempio permette di evitare possibili distorsioni e cedimenti che possono intervenire in un materiale composito destinato ad applicazioni strutturali; oppure la previsione di possibili creep che possono nel tempo danneggiare un adesivo.

In questo lavoro l'analisi dinamico-meccanica è stata eseguita per studiare nel tempo, sia nello stato vetroso che nello stato gommoso, il comportamento viscoelastico delle bioresine termoindurite con il protocollo di cura descritto nel Capitolo 4, dal momento che le proprietà dinamico-meccaniche e meccaniche dipendono fortemente dalla morfologia e dal grado di reticolazione del network polimerico.

Dalle prove in multifrequenza, è stato desunto un'intervallo di temperature di possibile utilizzo per ogni materiale considerando la variazione della temperatura di transizione vetrosa con la frequenza.

Sezione Sperimentale

I provini per le misure dinamico meccaniche sono stati preparati mescolando le bioresine epossidiche con l'indurente poliamminico nei rapporti indicati in Tabella 4.1. Le soluzioni sono state velocemente versate nello stampo preformato in Teflon dove sono stati curati secondo il protocollo descritto nel Capitolo 4. Al termine del trattamento termico completo i materiali sono stati raffreddati all'aria fino a temperatura ambiente, sono stati estratti dallo stampo già sottoforma di provini rettangolari di dimensioni medie 100 (l) x 10 (l) x 3 (s) mm che sono stati tagliati per ottenerne altri di lunghezza adatta alla configurazione della camera di misura della DMA e alla geometria utilizzata per eseguire la prova. I moduli viscoelastici e la temperatura di transizione vetrosa sono stati osservati in geometria double cantilever attraverso prove in multifrequenza nel range 0.01, 0.1÷100 Hz, da temperatura ambiente a 200°C con step isotermi di 10°C e riscaldando alla velocità di 2°C/min, imponendo una deformazione oscillante di ampiezza compresa fra 10 e 20 µm e misurando la forza esercitata dal campione mentre quella statica è stata imposta pari al 110%.

I dati acquisiti dalle prove in multifrequenza sono stati utilizzati per valutare e confrontare i parametri viscoelastici di ogni network nella regione vetrosa, gommosa e in corrispondenza della transizione vetrosa.

Nel paragrafo successivo sono riportati e commentati i risultati ottenuti.

5.4.1. Curve maestre di E' a 30°C e proprietà viscoelastiche nello stato vetroso e gommoso

In figura 5.1A e B è mostrata a titolo di esempio, per una delle formulazioni della bioresina da saccarosio, EMS, con la resina commerciale diglicidil etere bisfenolo A, DGEBA, la variazione del modulo viscoelastico conservativo in funzione della frequenza, nell'intervallo di temperatura da 30°C a 200°C, (Figura 5.1A), e poi in funzione della temperatura nell'intervallo di frequenze da 0.1 Hz a 100 Hz, (Figura 5.1B). In figura 5.1C è riportato per la stessa formulazione il tandelta in funzione della temperatura.

Diagrammi simili sono stati ottenuti dalle prove in multifrequenza per tutte le formulazioni riportate in Tabella 4.1.

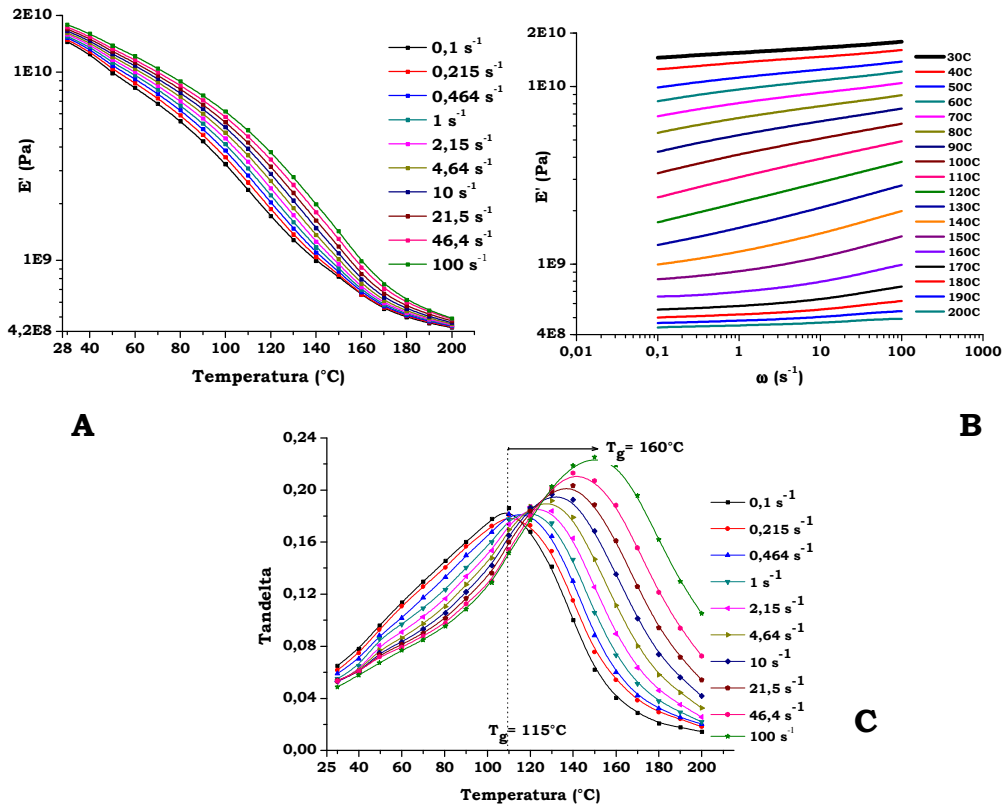


Figure 5. 1 A, B, C: prova in multifrequenza del termoindurente EMS+10%DGEBA+DETA (A) E' in funzione della temperatura; (B) E' in funzione della frequenza; (C) Tan delta in funzione della temperatura.

In Figura 5.1A e C si osserva che al variare della temperatura, il modulo conservativo, il Tan delta e quindi la temperatura di transizione vetrosa, presa considerando la temperatura corrispondente al massimo di Tan delta , aumentano all'aumentare della frequenza.

La Figura 5. 1B contiene 18 curve equispaziate che indicano il comportamento del modulo conservativo E' acquisito in 18 esperimenti isotermi della stessa durata da 30°C a 200°C .

Secondo il principio di sovrapposizione tempo-temperatura ^[25] le isoterme possono essere traslate nel campo delle frequenze per costruire la curva maestra ad una temperatura di riferimento, T_0 ^[26], estesa ad un intervallo di frequenze più dilatato.

In questo studio, è stata presa come riferimento in Figura 5.1B l'isoterma a 30°C per la costruzione della curva maestra che è stata evidenziata per facile identificazione nella traslazione

orizzontale delle altre isoterme. Nel principio di equivalenza tempo-temperatura, una traslazione verticale di entità $\rho T / \rho T_0$ potrebbe essere applicata per tener conto della variazione della densità del polimero (ρ) fra la temperatura generica T e quella di riferimento T_0 . Nel nostro caso non è stato necessario apportare questa correzione perchè gli shift orizzontali sono sufficienti a costruire le curve maestre, mostrate di seguito nelle Figure 5.2A, B, C, D dove in riquadro è mostrata anche la dipendenza dei fattori di traslazione dalla temperatura. La descrizione quantitativa dei fattori di spostamento in relazione alla temperatura, insieme alla curva maestra hanno consentito di raccogliere una caratterizzazione completa delle proprietà viscoelastiche di ogni termoindurente (Tabella 5.1 e 5.2). Esse sono state espresse in funzione del modulo viscoelastico conservativo E' estrapolando il suo valore nella regione delle basse frequenze, ovvero ad alte temperature (modulo viscoelastico gommoso (E'_R)), e nella regione delle alte frequenze, ovvero a basse temperature (modulo viscoelastico vetroso (E'_G)). I risultati riportati nelle tabelle 5.1 e 5.2 sono corredati dei valori delle frequenze corrispondenti ai due comportamenti.

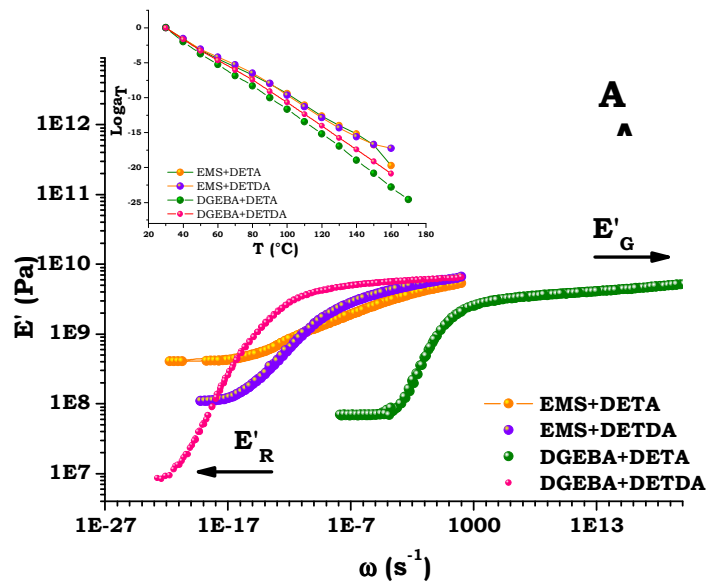


Figura 5.2A: Confronto fra le curve maestre della bioresina EMS e della resina commerciale DGEBA reticolate con DETA e DETDA.

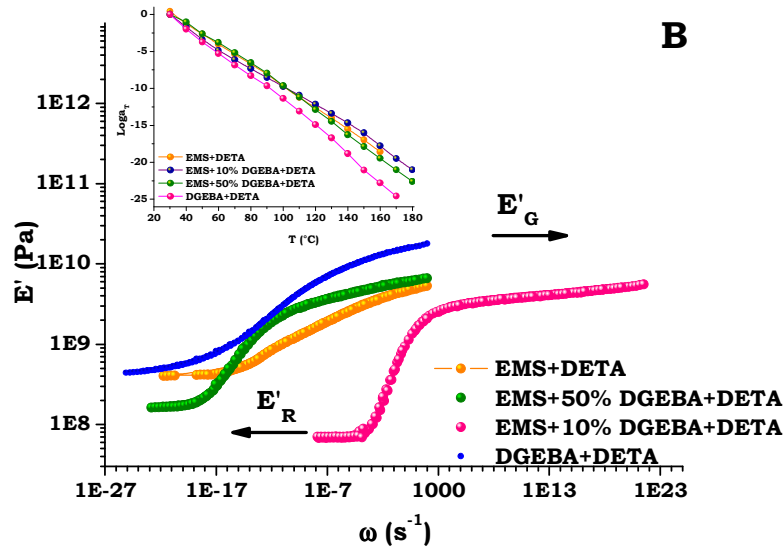


Figura 5.2B: Confronto fra le curve maestre della bioresina EMS in formulazioni con diversa percentuale in peso di resina commerciale DGEBA reticolate con DETA.

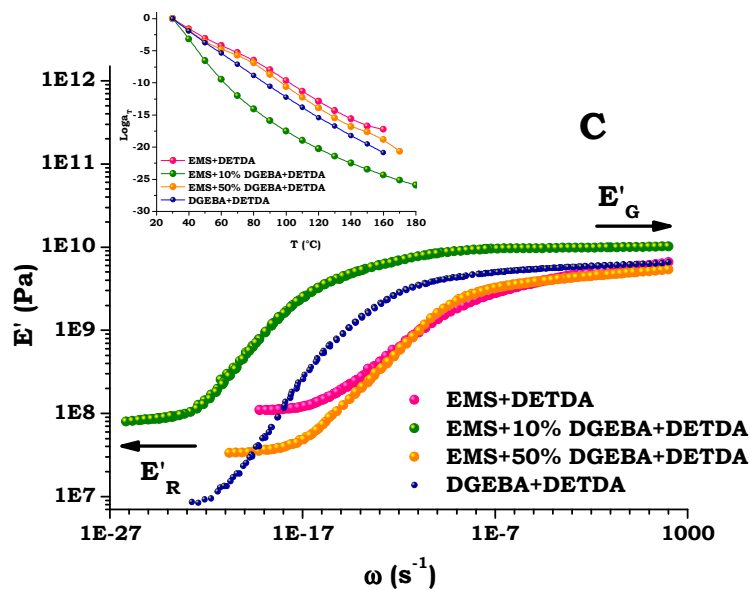


Figura 5.2C: Confronto fra le curve maestre della bioresina EMS in formulazioni con diversa percentuale in peso di resina commerciale DGEBA reticolate con DETDA.

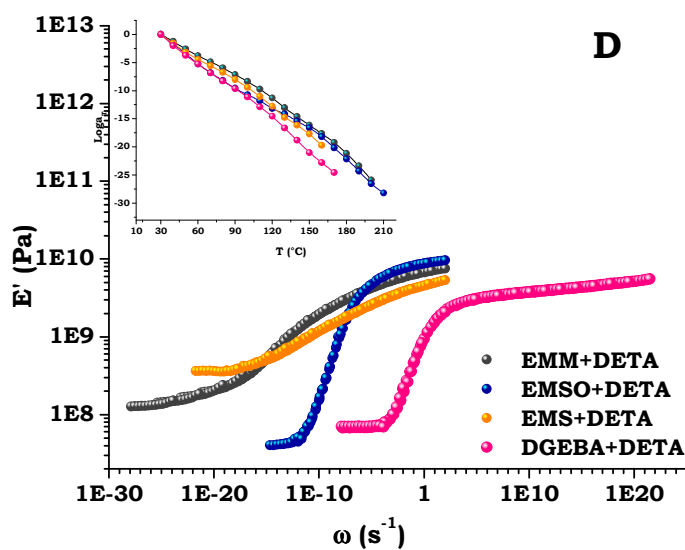


Figura 5.2D: Confronto fra le curve maestre della bioresina EMS, EMSO, EMM edella resina commerciale DGEBA reticolate con DETA.

Tabella 5.1: modulo viscoelastico E' nella regione vetrosa e gommosa della bioresina EMS miscelata alla DGEBA e reticolata con DETA e DETDA.

bioresina	indurente	E'_G (Pa)	ω_G (s⁻¹)	E'_R (Pa)	ω_R (s⁻¹)
EMS	DETA	5.3E9	100	3.8E8	1.8E-18
	DETDA	6.6E9	100	1E8	6.2E-20
EMS+10%DGEBA	DETA	1.8E10	2.6E14	4.4E8	7.9E-26
	DETDA	1.25E10	100	8.5E7	9.7E-26
EMS+50%DGEBA	DETA	6.6E9	100	1.6E9	1.5E-23
	DETDA	5.4E9	100	4.1E7	6.6E-26
DGEBA	DETA	5.5E9	100	7.04E7	1.9E-27
	DETDA	6.5E9	170	8.8E7	1E-23

Tabella 5.2: modulo viscoelastico E' nella regione vetrosa e gommosa delle bioresine reticolate con DETA.

bioresina	indurente	E'_G (Pa)	ω_G (s⁻¹)	E'_R (Pa)	ω_R (s⁻¹)
EMS	DETA	5.3E9	100	3.8E8	1.8E-18
EMSo	DETA	9.6E9	100	4.05E7	2.22E-15
EMM	DETA	7.6E9	100	1.3E8	1.34E-28

In figura 5.2A è opportuno osservare che sussiste una differenza fra gli andamenti dei moduli della bioresina EMS reticolata con DETA e di quella reticolata con DETDA perchè quest'ultima subisce una variazione brusca delle proprietà viscoelastiche in corrispondenza della transizione vetrosa. In presenza della poliammina alifatica probabilmente si genera un network tridimensionale più polisperso con regioni a differente densità di crosslinks mentre il sistema reticolato con DETDA potrebbe essere più omogeneo.

Inoltre il valore del modulo viscoelastico di EMS curata con DETA a 20°C ed 1Hz è 4.6 GPa ed è maggiore rispetto a quello della stessa matrice preparata in letteratura^[6] che alla stessa temperatura e frequenza esibisce un modulo pari a 1.4 GPa.

In figura 5.2B e C è opportuno osservare che la presenza della resina DGEBA in miscela alla bioresina EMS genera sia con DETA che con DETDA un network più omogeneo per cui la variazione del modulo conservativo con la transizione vetrosa non è graduale.

Tutte le formulazioni poi presentano valori paragonabili in corrispondenza dei due plateau.

In figura 5.2D infine si osserva una somiglianza di comportamento viscoelastico nella regione di transizione fra i termoindurente

EMSo e quello con DGEBA con valori di plateau addirittura superiori nel primo caso, e fra i termoindurenti EMM e EMS.

I termoindurenti dalle bioresine nei tre casi presentano valori nello stato vetroso superiori a quelli della DGEBA almeno nell'intervallo di frequenze osservato.

La teoria dell'elasticità gommosa^[28-30] applicata ai termoindurenti permette di calcolare la densità di reticolazione ipotizzando che nello stato gommoso anche un termoindurente può comportarsi da elastomero. Allora il valore sperimentale del modulo viscoelastico conservativo gommoso può essere utilizzato nell'equazione 1:

$$E_R = 3\nu RT = 3\rho RT/M_c \quad (\text{Eq. 1})$$

dove

M_c : peso molecolare medio fra due punti di reticolazione;

ρ : densità del network alla temperatura assoluta T;

R: costante dei gas;

E_R : valore del modulo viscoelastico gommoso E' valutato a 30°C al di sopra della temperatura di transizione vetrosa.

In questa equazione è contenuta la dipendenza della densità, ρ , di reticolazione dalla densità e dal peso molecolare, M_c , del network che nel caso dei termoindurenti prodotti dalle bioresine non sono state determinate. Pertanto la formula di sopra è stata utilizzata per calcolare solo un indice della densità di reticolazione per i termoindurenti con DETA confrontata con la densità di reticolazione della resina commerciale posta per convenzione uguale a 100 mol/dm³ la sua densità di reticolazione.

In Tabella 5.3 sono stati riportati i valori ottenuti per le bioresine EMS, EMM, EMSo reticolate con DETA

Tabella 5.3: indice di densità di reticolazione delle bioresine reticolate con DETA riferito alla resina DGEBA con $v_{DGEBA} = 100 \text{ mol/dm}^3$

bioresina	v/v_{DGEBA}
EMS	6.7
EMM	2
DGEBA	-
EMSO	0.67

5.4.2. Proprietà viscoelastiche alla transizione vetrosa e campo di applicazione

Dalle prove in multifrequenza è stato possibile determinare attraverso il comportamento di $\tan\delta$ con la temperatura l'intervallo nel quale ogni termoindurente transisce dallo stato vetroso allo stato gommoso (Tabelle 5.4 e 5.5). Esso è importante da un punto di vista applicativo perché le proprietà viscoelastiche del materiale cambiano più o meno bruscamente a causa dell'attivazione dei moti delle catene macromolecolari.

Tabella 5.4: caratteristiche alla transizione vetrosa di EMS tal qual e mescolata con DGEBA in presenza di DETA e DETDA.

bioresina	indurente	$T_g @ 1s^{-1} (^\circ C)$	$E_{a(g)} (KJ/mol)$	Intervallo di $T_g (^\circ C)$
EMS	DETA	115	298.75	50@ 0.01s ⁻¹ -135@100s ⁻¹
	DETDA	120	382.12	105@ 0.01s ⁻¹ -140@100s ⁻¹
EMS+10%DGEBA	DETA	120	368.92	115@ 0.1s ⁻¹ -160@100s ⁻¹
	DETDA	120	404.38	115@ 0.1s ⁻¹ -150@100s ⁻¹
EMS+50%DGEBA	DETA	135	587.91	120@ 0.01s ⁻¹ -150@100s ⁻¹
	DETDA	115	659	120@ 0.01s ⁻¹ -140@100s ⁻¹
DGEBA	DETA	150	760.67	50@ 0.01s ⁻¹ -135@100s ⁻¹
	DETDA	145	208.84	50@ 0.01s ⁻¹ -135@100s ⁻¹

Tabella 5.5: caratteristiche alla transizione vetrosa delle bioresine in presenza di DETA.

bioresina	indurente	T_g @ 1s⁻¹ (°C)	E_{a(g)} (KJ/mol)	Intervallo di T_g (°C)
EMS	DETA	115	298.75	50@ 0.01s⁻¹-135@100s⁻¹
EMSo	DETA	90	291.60	80@ 0.1s⁻¹-110@100s⁻¹
EMM	DETA	140	510.42	130@ 0.01s⁻¹-160@100s⁻¹

In letteratura è riportato [31-33] che la posizione, l'altezza, e la larghezza del picco corrispondente alla transizione α (cioè alla T_g) dipendono dalla densità di reticolazione del network. In figura 5.3 A, B, C, D sono mostrate le curve di tandelta ricavate ad 1 Hz per tutte le formulazioni analizzate, dalle quali è possibile fare un confronto immediato fra le proprietà dei materiali alla T_g considerando anche i valori di energia di attivazione apparente che bisogna raggiungere in ogni termoindurente per attivare i moti delle catene. Essi sono stati calcolati mediante le prove in multifrequenza prendendo in considerazione un'equazione simile a quella di Arrhenius:

$$f = A \exp (-E_{a\alpha}/RT) \quad (Eq.3)$$

dove

A: fattore preesponenziale;

R: costante de gas;

E_{aα}: energia d attivazione;

T: temperature di transizione vetrosa a 1Hz.

Si riporta in grafico il logaritmo della frequenza in funzione del reciproco della temperatura di rilassamento e si calcola la pendenza della curva. I valori ottenuti sono riportati nelle tabelle precedenti e di seguito sono mostrati gli andamenti di Tandelta ad 1 Hz per tutte le formulazioni.

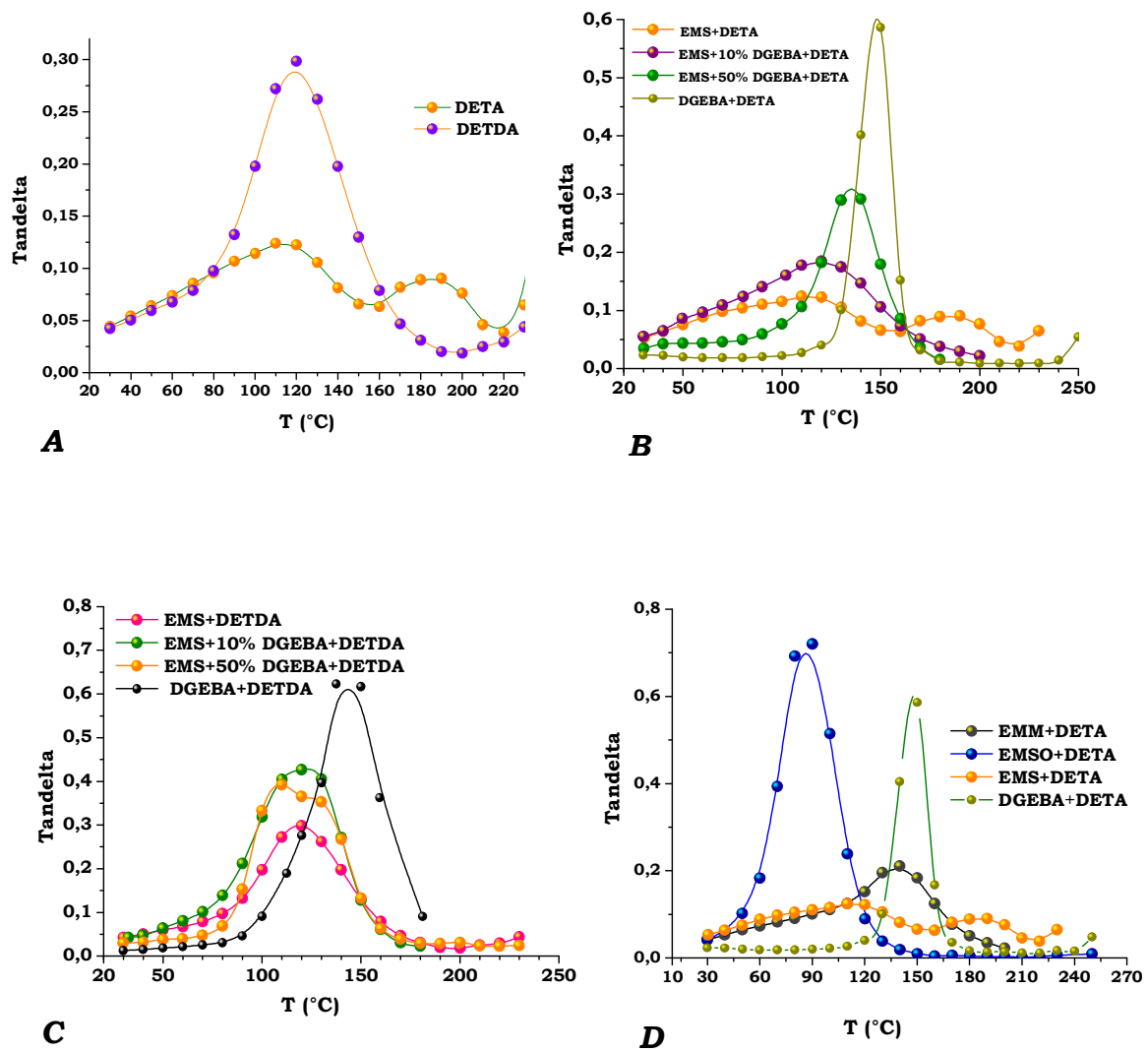


Figure 5.5 A, B, C, D: variazione con la temperatura di tandelta ad 1 Hz e confronto con la resina commerciale DGEBA.

Nella regione di transizione vetrosa, la dipendenza dei fattori di shift, a_T , dalla temperatura obbedisce alla ben nota equazione di Williams-Landel-Ferry (WLF)^[25-26]:

$$\text{Log}(a_T) = -C_1^g (T-T_0)/[C_2^g+(T-T_0)] \quad (\text{Eq. 1})$$

dove C_1^g e C_2^g sono i valori dei coefficienti viscoelastici a T_g . Concordemente alla WLF, questi parametri possono essere derivati mettendo in grafico $T-T_g/\text{Log}(a_T)$ in funzione di $(T-T_g)$. Se il comportamento viscoelastico del materiale segue correttamente il principio di sovrapposizione tempo-temperatura, allora in questo

grafico, i valori dei coefficienti di traslazione, ricavati dalle master curve di E' , generano una linea retta dove il valore del reciproco della pendenza corrisponde alla costante C_{1g} e l'intercetta corrisponde alla costante C_{2g} [27]. Queste costanti contengono informazioni che riguardano l'aspetto molecolare perchè sono in relazione alla tipologia di network attraverso le seguenti equazioni:

$$C_{1g} = B / (2.3 * f_g) \text{ e } C_{2g} = (f_g / \alpha_f) \quad (\text{Eq. 2})$$

dove f_g è la frazione di volume libero alla T_g , α_f è il coefficiente di espansione termica del volume libero, B è una costante empirica generalmente considerata prossima all'unità[26].

I valori di (B/f_g) e (α_f/B) calcolati per tutte le formulazioni sono elencati in Tabella 5.3 e 5.4. Entrambi questi parametri sono rilevanti nella valutazione delle prestazioni di un materiale. Infatti se la densità di reticolazione non è elevata il volume libero residuo accelera considerevolmente la velocità di penetrazione dei composti di basso peso molecolare, come acqua, metanolo, solventi organici, ecc. promuovendo così effetti di plasticizzazione, e nel caso dei materiali compositi, danneggiando la regione all'interfaccia tra matrice e rinforzo. Inoltre, la stabilità dimensionale è un requisito stringente sia da un punto di vista processistico sia nella ottimizzazione di proprietà importanti per applicazioni nei settori elettronico ed elettrotecnico per l'incapsulazione di microcircuiti o nell'ambito strutturale come rivestimenti adesivi ad alte prestazioni.

Tabella 5.3: caratteristiche viscoelastiche delle bioresine termoindurite con DETA e confrontate con quelle della resina commerciale con lo stesso indurente.

bioresina	DS	$T_g @ 1s^{-1} (^{\circ}C)$	C_{1g}	$C_{2g} (^{\circ}C)$	$f_g/B (*10^2)$	$\alpha_f/B (*10^3)$
<i>EMM</i>	7 su 9	140	127.45	816.1	0.34	0.0042
<i>EMS</i>	5 su 8	115	27.8	231.6	1.56	0.06
<i>EMSo</i>	3 su 6	90	10.65	92.24	4.08	0.44
<i>DGEBA</i>	2	150	4.34	24.10	10.02	4.15

E' possibile osservare, fatta eccezione per la resina commerciale DGEBA, che i valori di f_g e quindi anche di α_f per i termoidurenti derivanti dalle bioresine diminuiscono all' aumentare del grado di sostituzione. Questo comportamento si può spiegare supponendo che all'aumentare del numero di gruppi epossidici per molecola di saccaride aumenti anche la densità di reticolazione. Si otterrebbe così un network più fitto caratterizzato da una frazione residua di vuoti inferiore rispetto a quello che si ottiene da un precursore poco funzionalizzato. Ciò spiegherebbe anche la diminuzione del parametro α_f cioè della tendenza del network a dilatarsi quando è molto fitto. Da un punto di vista molecolare bisogna rammentare che entrambi i precursori delle bioresine EMS e EMM possiedono un' unità di glucosio ciclico che potrebbe influenzare la microstruttura de network rendendolo più rigido. Diversamente accade per la DGEBA probabilmente per la struttura del suo precursore che contiene due anelli aromatici e due soli gruppi epossidici cosa che non impedisce la formazione di un materiale molto rigido con una T_g alta. Ovviamente anche il processo di cura influenza le proprietà finali del termoidurente.

La tabella 5.4 contiene i risultati per le miscele della resina EMS con la DGEBA reticolate con due indurenti diversi.

Tabella 5.4: caratteristiche viscoelastiche delle bioresina EMS miscelata alla DGEBA e reticolata con DETA e DETDA

bioresina	indurente	$T_g @ 1s^{-1} (^{\circ}C)$	C^1_g	$C^2_g (^{\circ}C)$	$f_g/B (*10^2)$	$\alpha_f/B (*10^3)$
EMS	DETA	115	27.8	231.6	1.56	0.06
	DETDA	120	2.17	15.9	20	1.26
EMS+10%DGEBA	DETA	120	-171.64	-1376.9	0.253	0.002
	DETDA	120	22.45	182	1.9	0.10
EMS+50%DGEBA	DETA	135	23.9	126.9	1.81	0.142
	DETDA	115	-0.532	-2.7655	-	-
DGEBA	DETA	150	4.34	24.10	10.02	4.15
	DETDA	140	51.53	305.03	0.84	0.03

Per queste formulazioni si osserva che in presenza dell'indurente amminico aromatico DETDA la frazione residua di volume libero e il coefficiente di dilatazione termica aumentano rispetto alle analoghe miscele reticolate con DETA. La dietilene toluene diammina produce un network meno fitto probabilmente per la sua struttura molecolare che nella reticolazione le impedisce di utilizzare entrambi i gruppi nucleofili costituiti dalle due ammine primarie che si trovano sull'anello aromatico in posizione vicina para invece che in quella orto più favorita essendo più distanziata. Come prima detto, potrebbe incidere anche il processo di cura che non favorirebbe il completamento della reticolazione.

Nei due casi i risultati ottenuti da questo studio sottolineano una complessa relazione fra la composizione della matrice, la cinetica di cura, le condizioni di processo e la struttura risultante del network tridimensionale. Quest' ultima determina le prestazioni del sistema attraverso il volume libero eccesso ed il coefficiente di espansione termica. Allora , nasce la necessità di approfondire la conoscenza delle correlazioni proprietà struttura per poter prevedere e ottimizzare le proprietà del materiale

CAPITOLO 6

Proprietà meccaniche a flessione e ad impatto

Sommario

6.1 Proprietà meccaniche a flessione delle bioresine curate: resistenza e modulo flessionali;

6.2 Proprietà meccaniche ad impatto delle bioresine curate: tenacità a rottura e resistenza alla frattura.

6. 1 Proprietà meccaniche a flessione delle bioresine curate: resistenza e modulo.

Per la determinazione delle proprietà meccaniche a flessione delle bioresine curate sono stati testati provini rettangolari di dimensioni 100x 10 x 3 mm secondo una configurazione a tre punti con dinamometro Instron modello 5566 dotato di una cella di carico di 1 KN. Le misure sono state condotte a temperatura ambiente su cinque provini per ogni formulazione, secondo la procedura A della normativa ASTM D790-03, applicando una velocità di deformazione di 0.01 mm/mm/min. Ogni provino è stato deflesso fino a rottura e non oltre una deformazione massima del 5% per poter calcolare la massima resistenza a flessione (σ_f), la massima deformazione (ϵ_f), e il modulo a flessione (E_f), secondo le seguenti equazioni:

$$\sigma_f = 3PL/2bd^2$$

$$\epsilon_f = 6Dd/L^2$$

$$E_f = L^3m/4bd^3$$

dove

P: carico a rottura o allo snervamento;

b: larghezza;

d: spessore;

L: distanza fra i supporti;

D: deformazione al centro del campione;

m: pendenza del tratto lineare della curva sforzo-deformazione.

Il modulo e la resistenza a flessione sono riportati in Tabella 6.1 e mostrati graficamente in figura 6.1. per EMS tal quale ed in miscela con DGEBA, reticolate con DETA e DETDA.

In Tabella 6.2, così come in figura 6.2, sono riportate le proprietà a flessione di EMS₀ e EMM reticolate con DETA.

Tabella 6.1(*): proprietà meccaniche a flessione di EMS reticolata con DETA e DETDA e mescolata a DGEBA.

bioresina	indurente	T_g @ $1s^{-1}$ (°C)	σ_{fb} (MPa)	E_f (GPa)	ε_{fb} (%)
EMS	DETA	115	44±4	1.50±0.09	4.2±1.1
	DETTA	120	31±2	1.50±0.22	2.0±1.5
EMS+10%DGEBA	DETA	120	65±3	2.30±0.04	4.2±1.8
	DETTA	120	61±3	1.80±0.11	3.7±1.1
EMS+50%DGEBA	DETA	135	74±0.5	2.75±0.02	4.8±0.2
	DETTA	115	68±0.6	2.55±0.03	4.6±0.2

(*) DGEBA+DETA: $T_g = 120^\circ\text{C}$, $\sigma_f = 54\pm 2$ MPa, $\varepsilon_f = 4.7\pm 0.4$ %,

$E_f = 2.60\pm 0.11$ GPa.

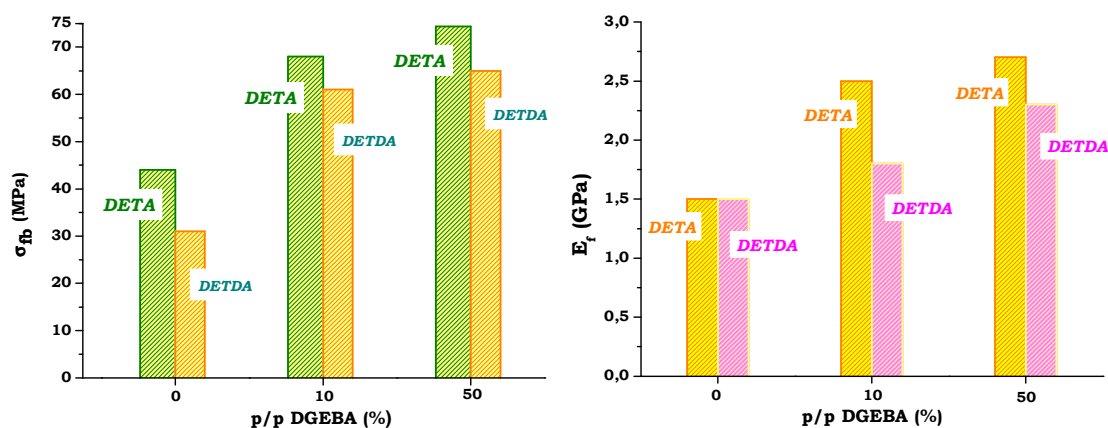


Figura 6.1: resistenza e modulo elastico a flessione di EMS curata con DETA e DETDA e in miscela con DGEBA.

(*) Le proprietà meccaniche di DGEBA curata con DETA sono state riportate qui dalla letteratura^[33] perchè esse possono essere stimate utilizzando la procedura B della normativa ASTM D790 che prevede di aumentare la velocità di deformazione a 0.1 mm/mm/min, diversamente da quanto è stato fatto da noi con le bioresine. Il modulo e la resistenza a flessione appartengono ad un materiale curato per 24 ore a temperatura ambiente e 2 ore a 120°C.

Dai dati in tabella e in figura si evince che a parità di composizione la bioresina reticolata con DETA possiede proprietà meccaniche a flessione migliori rispetto a quella reticolata con DETDA, e comparabili a quelli della resina commerciale DGEBA reticolata

non solo con DETA ma anche con altri indurenti [33]. Il lieve peggioramento che si ottiene con la poliammina aromatica potrebbe essere causato da un' aumento della rigidità del network dovuta alla presenza dell'anello benzenico e quindi ad un conseguente infragilimento del materiale.

Ovviamente le proprietà sia in termini di modulo che di resistenza migliorano in presenza di una percentuale crescente di DGEBA.

Nonostante il modulo elastico misurato con la DMA non sia spesso in accordo o confrontabile con quello ottenuto dai tests meccanici^[34], anche se teoricamente dovrebbero essere coincidenti, nel caso dei materiali ottenuti da EMS con DETA e DETDA, ed in miscela con DGEBA, si raggiungono moduli conservativi allo stato vetroso molto prossimi a quelli flessionali.

Dalla Tabella e dalla figura 6.2 risulta che la bioresina EMSo reticolata con DETA possiede proprietà migliori rispetto alla bioresina EMS e EMM reticolate con lo stesso agente di cura.

Tabella e figura 6.2: proprietà meccaniche a flessione delle bioresine reticolate con DETA.

<i>bioresina</i>	<i>indurente</i>	$T_g @ 1s^{-1} (^{\circ}C)$	$\sigma_{fb} (MPa)$	$E_f (GPa)$	$\epsilon_{fb} (\%)$
<i>EMS</i>	<i>DETA</i>	115	44±4	1.51±0.09	4.2±1.1
<i>EMM</i>	<i>DETA</i>	140	60±2	2.30±0.11	3.7±1.1
<i>EMSo</i>	<i>DETA</i>	90	96±3	4.01±0.22	3.2±1.2

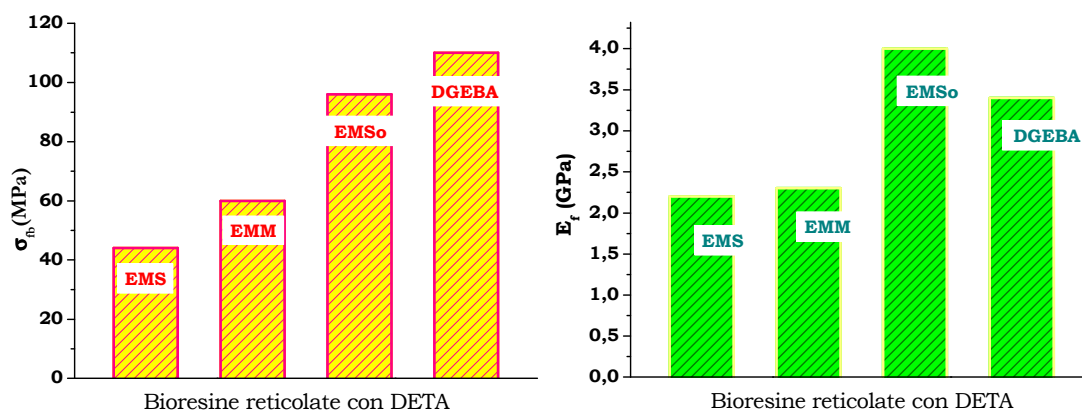


Figura 6.2

Questo comportamento si ripete nelle proprietà viscoelastiche allo stato vetroso dove il modulo conservativo di EMSO è il più alto. Ricordando che il grado di sostituzione di EMSO è il più basso ma in presenza di DETA si raggiungono proprietà meccaniche a flessione comparabili a quelle delle resine commerciali, si può dedurre che un'aumento della funzionalità del precursore, produce una densità di reticolazione maggiore che dopo la reazione di cura, rende più fragile e quindi meno flessibile il materiale.

6.2 Proprietà meccaniche ad impatto: tenacità a rottura e resistenza alla frattura

Le resine epossidiche sono una delle classi di termoindurenti più importanti perchè hanno proprietà desiderabili quali una grande resistenza tensile, un'eccellente resistenza alla corrosione e all'aggressione di agenti chimici, una buona stabilità dimensionale [34-37]. Di conseguenza questi materiali sono diffusamente impiegati in varie applicazioni come rivestimenti, adesivi strutturali, plastiche rinforzate, resine per matrici di materiali compositi ecc^[38-41]. Sfortunatamente, questi polimeri densamente reticolati sono intrinsecamente fragili ed hanno limitati impieghi in applicazioni che richiedono grande resistenza all'impatto o resistenza ai cicli termici.

Per misurare il fattore di intensità critico degli sforzi, K_c , e la resistenza a frattura, σ_b , sono stati condotti test su provini rettangolari di dimensioni 100x10x3 mm. Essi sono stati intagliati con una lametta fino ad una profondità di 0.3-0.4 mm e sono stati sottoposti a frattura in geometria a tre punti e a temperatura ambiente, seguendo la normativa ASTM D256. Per ogni matrice sono state effettuate almeno tre prove di ripetibilità, misurando la lunghezza reale dell'intaglio dopo la rottura facendo uso di un microscopio ottico.

Il fattore critico degli sforzi, K_c , secondo la seguente equazione:

$$K_c = Y\sigma(a)^{1/2}$$

dove

σ : è lo sforzo superficiale misurato lungo la superficie esterna di un provino rettangolare in geometria a tre punti

Y : fattore di calibrazione per la *compliance* ricavato dalle tavole riportate in letteratura^[42]

a : lunghezza dell'intaglio.

I risultati delle prove sono riportati in tabella 6.3 e mostrati graficamente in Figura 6.3 per le matrici costituite da EMS tal quale ed in miscela con DGEBA, in presenza di DETA e di DETDA.

Tabella 6.3 e figura 6.3: proprietà meccaniche a frattura di EMS curato con DETA e DETDA, e di EMS mescolato a DGEBA e curato con DETA e DETDA.

bioresina	indurente	K_{IC} (MN/m ^{3/2})	σ_b (MN/m ²)
EMS	DETA	0.832 ± 0.2	10.8 ± 1.10
	DETDA	0.732 ± 0.01	6.94 ± 0.15
DGEBA	DETA	1.108 ± 0.1	6.70 ± 0.53
	DETDA	0.757 ± 0.12	7.63 ± 1.03

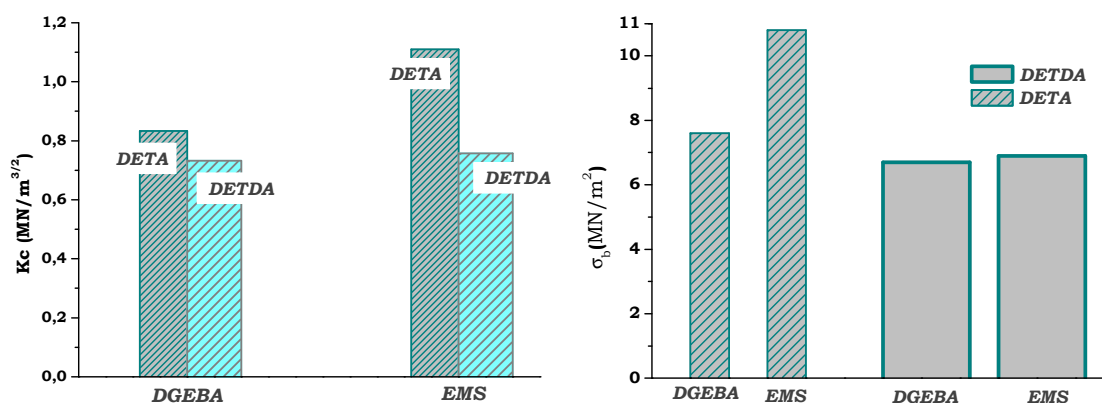


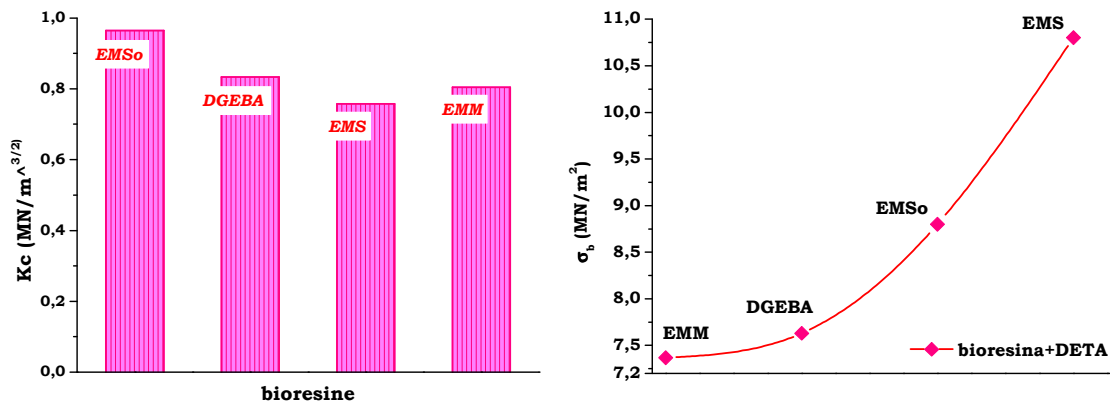
Figura 6.3

Si può osservare che l'EMS curata con DETA mostra una resistenza a frattura ed un fattore critico degli sforzi superiori rispetto a quelli posseduti dalla stessa resina ma curata con DETDA.

In tabella ed in figura 6.4 sono riportate le grandezze per i tre tipi di bioresina reticolate con DETA e si osserva che a parità di agente reticolante la resina EMS₀ ha una maggiore resistenza a frattura.

Tabella e Figura 6.4: fattore critico degli sforzi e resistenza a frattura delle bioresine reticolate con DETA.

bioresina	indurente	K_{IC} (MN/m ^{3/2})	σ_b (MN/m ²)
EMS	DETA	0.832 ± 0.2	10.8 ± 1.10
EMM	DETA	0.804 ± 0.1	7.4 ± 1.06
EMS ₀	DETA	0.963 ± 0.2	8.8 ± 1.5
DGEBA	DETA	1.108 ± 0.1	7.6 ± 0.53



La resistenza a frattura di un materiale dipende dalla capacità di assorbire o dissipare energia che richiede una certa mobilità molecolare^[33]. Sembra che nel caso di EMS, la poliammina aromatica DETDA rispetto alla poliammina DETA non offre una mobilità locale tale da consentire di dissipare l'energia trasferita durante l'impatto, abbassandosi la capacità di assorbire gli urti e di resistere strutturalmente all'impatto.

Confrontando le bioresine reticolate con DETA quella prodotta da sorbitolo è sicuramente la bioresina che esibisce le migliori proprietà meccaniche sia a flessione che ad impatto.

Conclusioni

Conclusioni

Questo progetto di ricerca può essere diviso in fasi:

I. Sintesi e caratterizzazione strutturale di bioresine epossidiche da precursori biodegradabili;

II. Analisi della processabilità delle bioresine con poliammina alifatica ed aromatica e protocollo di cura;

III. Studio delle proprietà viscoelastiche mediante multifrequency alla DMA;

IV. Studio delle proprietà meccaniche a flessione e ad impatto mediante pendolo Charpy.

I risultati ottenuti sia nella fase preparativa sia nella fase di processo e caratterizzazione prestazionale permettono di dire che i materiali termoindurenti ottenuti mediante reticolazione delle bioresine con poliammine multifunzionali possono essere collocati fra quelli prodotti da resine epossidiche di origine petrolchimica diffuse commercialmente, quindi essere impiegati nelle applicazioni tipiche dei materiali termoindurenti soprattutto come matrici di compositi rinforzati. Infatti in fase di studio è stato fatto costantemente un confronto con le proprietà della resina commerciale Diglicidil Bisfenolo A curata con gli agenti di reticolazione utilizzati per le bioresine.

E' documentato che la bioresina epossimetallil-saccarosio, *EMS*, non è tossica per l'uomo e per l'ambiente e quindi può essere manipolata senza eccessive precauzioni ed utilizzata come adesivo e rivestimento protettivo superficiale.

Dettagliatamente è possibile discutere i risultati raggiunti nelle varie fasi in cui si è articolato il progetto.

In fase di sintesi è stato possibile produrre con alte rese resine epossidiche liquide funzionalizzando mediante una sintesi bistadio precursori biodegradabili appartenenti alla categoria degli zuccheri semplici e molto diffusi in natura. Essi sono il saccarosio, presente

nella canna da zucchero e nella barbabietola da zucchero, il sorbitolo che viene estratto dall'omonima pianta di sorbo, il maltitolo costituente il malto.

La scelta di ricorrere a precursori molto diffusi in natura eliminando quelli sintetici o petrolchimici è stata fatta anche nell'ottica di utilizzare sottoprodotti e scarti di lavorazioni agricole ed industriali, soprattutto industria alimentare, per ridurre il consumo delle risorse limitate e aiutare lo smaltimento dei rifiuti industriali.

I due stadi di funzionalizzazione ovvero eterificazione ed epossidazione, non presentano grandi difficoltà operative nè durante la fase reattiva nè durante la fase di purificazione. I sottoprodotti che si ottengono, sia volatili che liquidi, non sono dannosi e quelli liquidi possono essere smaltiti perchè composti basici o neutralizzati con acidi e sciolti in acqua.

I monomeri epossidici ottenuti sono multifunzionali con un grado di sostituzione calcolato quantitativamente mediante ^{13}C -NMR e particolarmente reattivi verso gli agenti nucleofili.

Pertanto essi in fase di processo sono stati mescolati ad agenti di reticolazione multifunzionali di natura amminica, e curati per effetto del calore. Il processo di indurimento è stato completato con un post-trattamento termico ad alta temperatura.

Successivamente i termoindurenti ottenuti sono stati caratterizzati da un punto di vista delle proprietà viscoelastiche nello stato vetroso e gommoso, e da un punto di vista delle proprietà meccaniche a flessione e ad impatto.

Con il protocollo di cura adottato tutte le bioresine termoindurite presentano valori di temperatura di transizione vetrosa prossimi e superiori a 100°C .

Nella maggior parte dei casi si è visto che i valori di modulo viscoelastico conservativo E' allo stato vetroso sono dell'ordine di 10^9 Pa mentre allo stato gommoso sono dell'ordine di 10^8 Pa. Quindi non si verificano variazioni drammatiche delle proprietà viscoelastiche durante la transizione vetrosa e la diminuzione del

modulo può essere graduale come nel caso della bioresina prodotta dal saccarosio e reticolata con di etilene triammina, *DETA*, oppure brusca come accade per la bioresina prodotta dal sorbitolo e dal maltitolo.

Allo stato vetroso la bioresina epossimetallili-sorbitolo, *EMSo*, curata con la poliammina alifatica, presenta il valore più elevato del modulo viscoelastico conservativo (9.6 GPa) nonostante abbia la T_g più bassa ed il più basso grado di sostituzione. Nello stato gommoso *EMSo* possiede il modulo viscoelastico più basso (4×10^7 Pa) indice di una bassa densità di reticolazione. Come tale il materiale reticolato possiede una componente viscoelastica dissipativa rilevante che gli conferisce una maggiore flessibilità ed una capacità maggiore di assorbire energia in un urto. Pertanto essa resiste strutturalmente all'impatto con altri corpi, anche in presenza di difetti, meglio rispetto ai termoindurenti prodotti dal saccarosio e dal maltitolo che sono più fragili a causa della elevata densità di reticolazione. Infatti da un punto di vista meccanico sia nei test a flessione che ad impatto la resina *EMSo* reticolata con *DETA* mostra i valori di modulo a flessione, di resistenza a flessione e a frattura più elevati.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Sachinvala, N.D., Winsor, D.L., White, L.A., Litt, M.H., *Polymer Preprints*, **2002**, 43(2), 997.
- [2] Sachinvala, N.D., Ju, R.F., and Litt, M.H., and Niemczura, W. P., *J. Polymer Science. Polymer Chemistry Ed.*, **1995**, 33, 15-29.
- [3] (a) Nichols, P.L. and Yanovsky, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1625; (b) Nichols, P.L. and Yanovsky, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 46.
- [4] Sachinvala, N.D., Ju, R.F., and Litt, M.H. *Proc. Sugar Process. Res. Inst.*, New Orleans, L.A., **1994**, Chapter 11, 120.
- [5] (a) Sachinvala, N.D., and Litt, M.H., U.S. Patent No 5,571,907. Issued November 5, **1996**; (b) Sachinvala, N.D., and Litt, M.H., U.S. Patent No 5,646,226. Issued July 8, **1997**.
- [6] Sachinvala, N.D., Windsor, D.L., and Parks, D.C., and Niemczura, W. P., Manuscript in preparation.
- [7] Ames, B., McCann, J., Yamasaki, E., *Mutation Res.*, **1975**, 31, 347-364.
- [8] Maron, D., Ames, B., *Mutation Res.*, **1983**, 113, 173.
- [9] S. K. Dirlikov, in *Agricultural and Synthetic Polymers. Biodegradability and Utilization*, J. E. Glass and G. Swift, Eds., ACS Symposium Series 433, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, p. 176.
- [10] R. Khan, M. R. Jenner, and L. Lindseth, *Carbohydr. Res.*, 65, 99 (**1978**).
- [11] R. D. Guthrie, I. D. Jenkins, and R. Yamasaki, *Carbohydr. Res.*, 85, C5 (**1980**).
- [12] R. D. Guthrie, I. D. Jenkins, S. Thang, and R. R. D. Guthrie, I. D. Jenkins, S. Thang, and R. Yamasaki, *Carbohydr. Res.*, 121, 109 (**1983**).
- [13] A.M. Pasquin, *Kunststoffe*, 37:166, 168 (**1947**).
- [14] R. Schmitz-Josten, in *Methoden der organischen Chemie, makromolekulare Stoffe II*, Chapter VI, No. 4, **1963**, pp. 462-552.
- [15] H. Lee and K. Neville, *SPE J.* 16:315 (**1960**).

- [16] T. Kakurai and T. Noguchi, *J. Soc. Org. Syn. Chem. Jpn.*, 18:485 (1960).
- [17] K. Dusek, M. Bleha, and S. Lunak, *Sb. Prednasek, Makrotest, Celostatni Konf.*, 4th, 1: 355 (1976).
- [18] F.J. Allen and W.M. Hunter, *J. Appl. Chem.*, 7:86 (1957).
- [19] L. Schechter, J. Wynbtra, and R. E. Kurkky, *Ind. Eng. Chem.*, 49: 1107 (1957).
- [20] T. Kakurai and T. Noguchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 63:294 (1960).
- [21] T. Kakurai and T. Noguchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 64:398 (1961).
- [22] Y. Tanaka and H. Kakiuchi, *J. Polymer Science. Polymer Chemistry Ed*, 2A:3405 (1964).
- [23] H.E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, 57 (4): 217-221, 1956.
- [24] Vellacio and S. Kemp, *Organic Chemistry*, Worth Publishers, Inc., New York, 1980, p.1058.
- [25] Williams M.L., Landell R.F. Ferry J.D., *J Am Chem Soc* 1955;77:3701.
- [26] Ferry J.D, *Viscoelastic properties of polymers*. New York: J. Wiley; 1980.
- [27] P. Musto, M. Abbate, G. Ragosta, G. Scarinzi, *Polymer*, 48: 3703-3716, 2007.
- [28] La Scala J., Wool P.R., *Polymer*, 46: 61-69, 2005.
- [29] Can E., Kusefoglu S., Wool P.R., *Journal of Applied Polymer*, 102: 1497-1504, 2006.
- [30] Chung H.L., Kenneth A. H., William W.W., *Polym J.*, 18: 316, 1986.
- [31] De Nograro F.F., Liano-Ponte R., Mondragon I., *Polymer*, 37:1589, 1996.
- [32] Heux L., Halary J.L., *Polym Eng Sci.*, 31: 1476, 1997.
- [33] Garcia F., Soares B.G., Pita V. J. R. R., Sanchez R., Rieumont J., *J. Applied Polymer Science*, 106, 2047-2055, 2007.
- [34] Lee-Sullivan P., Dykeman D., *Polymer Testing*, 19, (2000), 155-164.

- [35] May C.A. and G.Y. Tanaka, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York (1973).
- [36] Potter W.G., *Epoxide Resins*, Springer-Verlag, New York (1970).
- [37] Bauer R.S., *Epoxy Resin Chemistry, Advance Chemistry 114*, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
- [38] Lee H. and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resin*, McGraw Hill, New York (1976).
- [39] Bucknall C.B, *Toughened Thermoplastic*, Wiley, New York (1977).
- [40] Kinloch A.J. and R.J. Young, *Fracture Behaviour of Polymer*, Applied Science, New York (1983).
- [41] Verchere D., Sautereau H., Pascault J.P., Moschiar S.M., Riccardi C.C., Williams R.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 467 (1990).
- [42] Brow F., Srawley J. ASTM Spec Tech Publ 1966; 510:13.