

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA  
Dipartimento di Processi Chimici dell'Ingegneria  
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica



***MODIFICA DI POLIMERI  
IN DISPERSIONE ACQUOSA  
MEDIANTE L'UTILIZZO DI EPOSSI ALCOSSI  
SILANI***

Relatore: Prof. Modesti Michele  
Correlatore: Ing. Bisinella Luca

Tesina di laurea di:  
Alberto Cattani

Anno accademico 2010/2011

# Sintesi

Il progetto consisteva nella valutazione degli effetti dell'aggiunta di un particolare tipo di silano alla formulazione di alcuni adesivi. Lo scopo era quello di valutare gli eventuali miglioramenti dati dall'aggiunta del silano.

La relazione parte con una breve descrizione dell'azienda in cui ho svolto il tirocinio, la Forbo S.p.a.. Si prosegue poi con alcuni cenni teorici sugli adesivi, utili a capire le caratteristiche delle materie prime usate nel progetto. Nel terzo capitolo si spiega cosa sono e come funzionano i promotori di adesione, in particolare i silani. Gli ultimi due capitoli sono dedicati alla spiegazione di come si è svolto il progetto e dei risultati cui si è giunti.

# INDICE

---

<b>1. INTRODUZIONE: l'azienda e i suoi prodotti .....</b>	<b>- 5 -</b>
<b>2 ADESIVI: fondamenti teorici e applicazioni .....</b>	<b>- 11 -</b>
2.1. DEFINIZIONI.....	- 11 -
2.2. MERCATO E APPLICAZIONI DEGLI ADESIVI .....	- 12 -
2.3 VANTAGGI DEL LEGAME ADESIVO.....	- 16 -
2.4 CENNI DI TEORIA DELL'ADESIONE.....	- 16 -
2.5 FORZE AGENTI SUGLI ADESIVI.....	- 17 -
2.6 TEST SUGLI ADESIVI .....	- 19 -
2.7 CLASSIFICAZIONE DEGLI ADESIVI .....	- 20 -
2.7.1 FUNZIONE.....	- 21 -
2.7.2 COMPOSIZIONE CHIMICA.....	- 21 -
2.7.3 MODO DI APPLICAZIONE/REAZIONE.....	- 23 -
2.7.4 FORMA FISICA .....	- 24 -
2.7.5 COSTO .....	- 24 -
2.8 FAMIGLIE DI ADESIVI.....	- 25 -
2.8.1 POLIURETANI.....	- 25 -
2.8.2 STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR).....	- 26 -
2.8.3 POLICLOROPRENE (NEOPRENE).....	- 27 -
2.8.4 POLIVINILACETATO (PVA) .....	- 28 -
2.8.5 ACRILICO .....	- 29 -
<b>3 PRIMERS E PROMOTORI DI ADESIONE.....</b>	<b>- 31 -</b>
3.1 INTRODUZIONE.....	- 31 -
3.2 I SILANI COME PROMOTORI DI ADESIONE .....	- 32 -
<b>4 PROGETTO .....</b>	<b>- 35 -</b>
4.1 PREPARAZIONE CAMPIONI.....	- 35 -
4.2 TEST PRELIMINARI.....	- 37 -
4.3 SCELTA POLIMERI MIGLIORI.....	- 40 -
4.4 ADESIVI PRESSURE SENSITIVE.....	- 40 -
4.4.1 TEST per ADESIVI PRESSURE SENSITIVE .....	- 40 -
4.4.2 VALUTAZIONE TEST .....	- 44 -
4.5 POLIURETANO.....	- 50 -
4.5.1 TEST PER POLIURETANO .....	- 50 -
4.5.2 VALUTAZIONE TEST .....	- 51 -
<b>5 CONCLUSIONI.....</b>	<b>- 53 -</b>
<b>6 BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA .....</b>	<b>- 55 -</b>



## ***1. INTRODUZIONE: l'azienda e i suoi prodotti***

Forbo Adhesives Italia s.p.a. è azienda produttrice di adesivi chimici per l'industria, facente parte del comparto adesivi del gruppo multinazionale Forbo International SA.

Il gruppo Forbo è produttore mondiale di rivestimenti per pavimentazioni, adesivi e nastri trasportatori, ed è presente in più di trenta nazioni con svariati siti produttivi e organizzazioni commerciali, coinvolgendo così più di 5000 dipendenti.

Il settore adesivi, dislocato prevalentemente in Nord America, Europa e Asia orientale, si rivolge a svariati segmenti di mercato, passando dall'edilizia all'assemblaggio, dall'etichettatura all'industria automobilistica, dal legno alle sigarette, dall'imballaggio al tessile all'industria calzaturiera.

Allo stesso modo, il sito italiano di Pianezze San Lorenzo, in provincia di Vicenza, propone una notevole gamma di prodotti così da poter servire i mercati più disparati, servendosi di diverse tecnologie produttive, tra le quali:

- ⇒ produzione di Poliesteri ad alto peso molecolare, per reazioni di esterificazione e policondensazione, sotto vuoto spinto;
- ⇒ produzione di Copolimeri Acrilici autoadesivi, per reazioni di polimerizzazione in soluzione a solvente;
- ⇒ produzione di Poliuretani, base MDI e TDI, con o senza solvente;
- ⇒ produzione di Emulsioni Acriliche e Poliacetoviniliche, per reazioni di polimerizzazione in ambiente acquoso;
- ⇒ produzione di Poliammidi, per reazione di polimerizzazione;
- ⇒ produzione di adesivi a base di gomme naturali e sintetiche, per dissoluzione in solvente con l'aggiunta di resine e additivi speciali;
- ⇒ produzione di Emulsioni di lattici naturali e sintetici, per dispersioni in acqua.

Tali tecnologie permettono di ottenere una tale diversità di prodotti finali che garantiscono un servizio di fornitura e assistenza qualificata per molti mercati.

Le relazioni tra tecnologie e mercati sono schematizzate dalla tabella seguente:

Mercato	Calzatura	PSA (Nastri & Etichette)	Legatoria	Imballaggio	Legno	Tessile & Laminati	Conto Terzi
Acriliche a solvente							
Poliuretano a solvente							
Poliestere							
Poliammide							
Emulsioni PVA							
Acriliche in emulsione							
Soluzioni Policloropreniche							
Soluzioni di gomma naturale							
Soluzioni di gomma sintetica							
Emulsioni SBR							
Altre emulsioni							

*Tabella 1.1 Relazione tra le tecnologie produttive e i mercati serviti*

Il sito produttivo di Forbo Adhesives Italia conta una cinquantina di operatori, impiegati e responsabili compresi, ed è strutturata per reparti di produzione e di gestione, tra i quali un laboratorio attrezzato per analisi di controllo qualità, sia dei prodotti finiti che delle materie prime in ingresso, e per i vari studi di ricerca e sviluppo applicativo. L'area produttiva è costituita da quattro magazzini principali, uno per i prodotti finiti infiammabili, uno per quelli non infiammabili, uno adibito allo stoccaggio delle materie prime solide e uno per i liquidi, nonché due reparti produttivi:

- il Reparto Reattori, che dispone di 9 Reattori di produzione e di 2 Miscelatori;
- il Reparto Dissolutori, che dispone di 11 Mixer ad agitazione forzata e diversi miscelatori rotanti.

Il tutto porta l'azienda a disporre di una capacità produttiva di oltre 17000 tonnellate annue, ripartite per tipologia di prodotto come da tabella:

Tipologia prodotto	Capacità (65 % del tempo totale disponibile) Tonnellate	Principali Applicazioni
Prodotti all'acqua da polimerizzazioni e miscele	4500	Legatoria, Imballaggio, Legno, Nastri e Etichette, Tessile e Laminati
Acriliche e Poliuretani a solvente da polimerizzazioni	2900	Calzatura, Nastri e Etichette, Assemblaggio
Soluzioni a base solvente (Gomma Naturale, Neoprene, Poliuretano, Termoplastico)	8100	Calzatura, Nastri e Etichette, Conto Terzi, Laminazione
Poliesteri ad alto peso molecolare	1800	Calzatura, Automobili

**Tabella 1.2** Capacità produttiva per tipologia di prodotto

Ovviamente, non tutta la capacità produttiva può essere sfruttata ma, se a tutto ciò che viene comunque prodotto presso lo stabilimento di Pianezze, si aggiungono tutti quei prodotti che arrivano dalle varie consociate sparse per l'Europa, e che vengono quindi solo rivenduto da parte di Forbo Adhesives Italia, il volume totale di Adesivi commercializzato annualmente supera le 10000 tonnellate per un fatturato superiore ai 25 milioni di Euro.

In seguito vengono riportate le tappe più significative della storia dell'azienda precedente all'acquisizione della stessa da parte del gruppo Forbo:

- 1948 Viene fondata la Mino Costenaro S.p.a.;
- 1975 L'attività viene trasferita dal vecchio sito di Marostica al sito attuale. Inizia la produzione di gomme e solventi a base Neoprene in 9 agitatori ad alta velocità;
- 1981 Installati i primi due reattori per polimerizzazioni di emulsioni di Polivinilacetato;
- 1986 Installato un nuovo reattore per la produzione di Resine Fenoliche Termoreattive;
- 1989 Incomincia la polimerizzazione di Poliesteri ad elevato peso molecolare mentre viene fermata la produzione di resine fenoliche;
- 1991 Installata la prima linea di Estrusione;
- 1992 Installato un nuovo reattore per polimerizzazione di solventi acrilici e Poliuretano;
- 1994 Installato un nuovo reattore speciale per polimerizzazione di poliesteri ad elevato peso molecolare;
- 1995 Installato un nuovo reattore per polimerizzazione di solventi acrilici e Poliuretano;
- 1995 Installata una seconda linea di estrusione. Migliorata la tecnologia e la linea di scarico per Poliesteri Hot Melt;
- 1996 Reichold-Swift acquista la fabbrica di Pianezze;
- 1996 Installato un piccolo impianto per Poliesteri ad elevato peso molecolare (2 reattori);



- 1997 Installata la terza linea di estrusione. Installato un nuovo sistema antincendio in accordo alla regolamentazione NFPA. Trasferimento a Pianezze della produzione di adesivi a base acqua (in precedenza venivano prodotti a Cislago); installazione di appositi serbatoi di stoccaggio;
- 1999 Introduzione del software SAP;
- 2000 Installazione di un serbatoio di miscelazione per un reattore che produce solventi acrilici e poliuretano. Certificazione ISO9002;
- 2002 Forbo acquista la fabbrica di Pianezze.



## ***2 ADESIVI: fondamenti teorici e applicazioni***

### ***2.1. DEFINIZIONI***

Gli adesivi ci circondano in natura e nella nostra vita quotidiana. Le applicazioni vanno dai post-it da ufficio alle calzature alle strutture aerospaziali; molti dei prodotti di cui diamo per scontata l'esistenza non potrebbero esistere senza gli adesivi.

La definizione di adesivo è la seguente:

*“Una sostanza capace di tenere insieme due o più superfici con forza ed in maniera permanente.”*

Per quanto riguarda le caratteristiche degli adesivi le principali sono queste:

- devono comportarsi come liquidi durante la formazione del legame in modo da scorrere e bagnare la superficie aderente; l'adesivo deve fluire sulla superficie del substrato e poi cambiare forma da liquido a solido strutturale senza creare pericolosi sforzi interni sulla giuntura.
- riescono a tenere unite le superfici attraverso il meccanismo di adesione (sviluppo di forze intermolecolari);
- devono indurirsi per sopportare carichi continui o variabili durante la loro vita;
- trasferiscono e distribuiscono il carico lungo le componenti dell'assemblaggio;

L'*adesione* è l'attrazione tra due diverse sostanze risultante dalle forze molecolari tra queste due sostanze. E' da rimarcare la distinzione tra adesione e *coesione*, la quale coinvolge solamente forze attrattive intramolecolari all'interno di una singola sostanza.

Il cedimento adesivo è la rottura del legame interfacciale tra l'adesivo e l'aderente. Viene definito *substrato* il materiale che deve essere legato; dopo l'applicazione dell'adesivo il substrato viene generalmente chiamato *aderente*. L'area tra l'adesivo e l'aderente viene chiamata regione interfase: quest'ultima ha proprietà chimiche e fisiche diverse sia rispetto all'adesivo che rispetto all'aderente. *Interfaccia* viene invece definita come il piano di contatto tra le superfici di due materiali diversi.

Nell'applicare gli adesivi vengono spesso usati dei *primer*. I primer sono sostanze che vengono stese sulla superficie del materiale prima dell'applicazione dell'adesivo, in genere per migliorare le performance del legame oppure per proteggere la superficie finché l'adesivo non viene applicato.

## **2.2. MERCATO E APPLICAZIONI DEGLI ADESIVI**

Gli adesivi naturali sono stati usati dall'uomo fin dall'antichità. Dall'inizio del ventesimo secolo gli adesivi a base di polimeri sintetici hanno cominciato a sostituire questi adesivi naturale grazie alla loro maggiore adesione, maggiore elasticità nella formulazione e superiore resistenza all'ambiente di lavoro (bisogna tuttavia dire che materiali non polimerici sono ancora in uso in molte applicazioni). Lo sviluppo di adesivi polimerici è cominciato insieme all'industria dei polimeri, infatti l'industria polimerica ed elastomerica è molto legata all' industria degli adesivi.

L'era degli adesivi moderni comincia intorno al 1910 con lo sviluppo di adesivi a base di formaldeide fenolica per l'industria del compensato.

Un'altra crescita significativa si verificò negli anni '40 e '50 con lo sviluppo di adesivi strutturali per lo sviluppo di aerei militari. Nel corso degli anni è stato sempre più chiaro come gli adesivi potevano essere usati per sostituire metodi di attaccatura meccanica come ad esempio la saldatura.

Al giorno d'oggi molti dei miglioramenti riguardanti gli adesivi si concentrano sul ciclo di produzione e sui costi. Gli adesivi vengono usati in una grande varietà di settori: costruzioni, imballaggio, automobili, tessile, aeroplani e molti altri.

Uno studio raggruppa l'impiego di adesivi in 7 maggiori aree di mercato:

---

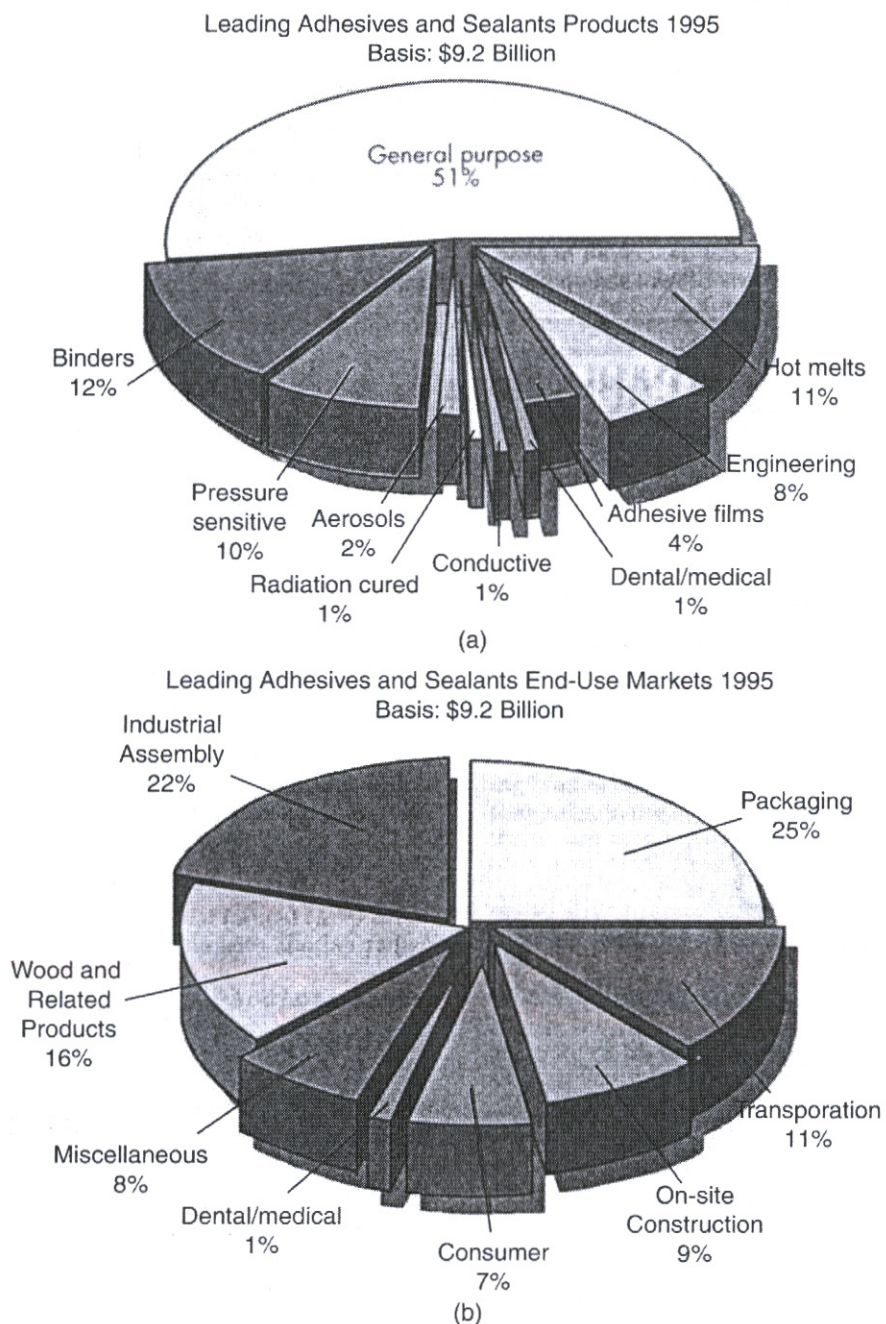
<i>Packaging</i>	<i>Construction</i>	<i>Transportation</i>
Corrugated board manufacture	Acoustic ceiling panels, floor tile and continuous flooring installation	Auto, truck, and bus interior trim attachment
Carton side-seam and closures (including glue lap and case sealing)	Ceramic tile installation	Auto, truck, and bus exterior trim attachment
Composite bonding of disposable products (towel and tissue laminating, pick up and tail-tie diapers, sanitary napkins, hospital supplies)	Counter top lamination	Vinyl roof bonding
Bags	Manufacture of prefabricated beams and trusses	Auto, truck, and bus assemblies (including side panels, doors, hoods, and trunk lids)
Labels	Carpet layment adhesives	Weatherstrip and gasket bonding
Cups	Flooring underlayment adhesives	Aircraft and aerospace structural assemblies
Cigarette and filter manufacture	Installation of prefinished panels	LNG tank assembly
Envelope manufacture (excluding remoistenable gums)	Joint cements (gutters, plastic pipe)	<i>Other rigid bonding</i>
Remoistenable products (stamps, envelopes, tapes, labels)	Curtain wall manufacture	Shake proof fastening
Flexible food laminates	Wall covering installation	Furniture manufacture
Other flexible laminates (including labels on display cartons and other packaging lamination)	Dry wall lamination adhesives	Manufacture of millwork, doors, kitchen cabinets, vanities (excluding counter top lamination)
Point of sale labels	<i>Other nonrigid bonding</i>	Appliance assembly and trim attachment
Speciality packages (cosmetics, toiletries)	Fabric combining (including stitchless sewing)	Houseware assembly and trim attachment
Composite containers and tubes	Apparel laminates	TV, radio, and electronics assembly
<i>Tapes</i>	Shoe assembly—sole attachment	Machinery manufacture and assembly
Packaging tapes	Other shoe manufacturing adhesives	Supported and unsupported film lamination
Industrial tapes	Sports equipment	Manufacture of sandwich panels (road signs, etc.)
Surgical tapes	Book binding	
Masking tapes	Rug backing	
Consumer tapes	Flock cements	
	Air and liquid filter manufacture	
	<i>Consumer adhesives</i>	
	Do-it-yourself products	
	Model and hobby supplies	
	School and stationery products	
	Decorative films	

---

**Figura 2.2-1 Aree di mercato degli adesivi**

E' anche interessante studiare i grafici che mostrano i principali prodotti dell'industria adesiva: gli impieghi principali sono per scopi generali di assemblaggio, hot melts e

leganti, mentre i prodotti più specializzati influiscono in maniera minore sul mercato totale. Per quanto riguarda invece l'uso finale degli adesivi si nota che i mercati principali sono l'assemblaggio, l'imballaggio e quello dei prodotti legati al legno. Le industrie di imballaggio e costruzioni costituiscono l'80% della domanda.



**Figura 2.2-2 Aree di impiego dei prodotti adesivi**

Per quanto riguarda le tendenze di questi anni si nota che il mercato degli adesivi di alta qualità (epossidici, siliconi, poliuretani) è cresciuto più velocemente rispetto al mercato dei prodotti più comuni e di più elevato consumo. Si possono identificare varie ragioni, le principali sono:

- minore livello di inquinanti (specialmente adesivi a base acqua);
- nuovi acquirenti;
- performance più elevate;
- materiali innovativi.

L'obiettivo generale nello sviluppo di adesivi è quello di abbassare il contenuto di solvente e l'emissione di componenti organici volatili; questo comporterà la produzione di adesivi compatibili con l'ambiente e con più alto contenuto di solidi, come prodotti a base acqua o hot melts.

Le industrie più influenzate dagli adesivi si possono dividere in 4 categorie:

1. produttori di materiali base (per esempio le resine): sono grandi compagnie chimiche che servono mercati più ampi (petrolchimici o plastici)
2. Aziende che comprano i materiali base e li combinano, processano e imballano in sistemi adesivi che coprono vari livelli di performance: possono essere piccole aziende con qualche impiegato come grandi compagnie internazionali. Generalmente il loro obiettivo è modificare le formulazioni cercando di migliorare le performance (la Forbo S.p.a fa parte di questo gruppo). Devono avere una buona conoscenza di base riguardo agli adesivi e su come vengono utilizzati
3. Utilizzatori che comprano gli adesivi e producono prodotti assemblati: devono selezionare l'adesivo più adatto per l'applicazione di interesse. Una volta che questi sono stati selezionati e ne sono state verificate performance e costi, gli utilizzatori devono controllare che le caratteristiche non cambino nel tempo.
4. Industrie associate come fornitori di equipaggiamenti, laboratori di test, consulenti.

### **2.3 VANTAGGI DEL LEGAME ADESIVO**

L'opportunità di utilizzare un adesivo in alternativa ad un metodo di legatura meccanica va valutata di caso in caso; spesso vanno valutati il tempo, i problemi e le spese che possono risultare dall'uso di un adesivo.

D'altro canto in molte applicazioni l'unica scelta possibile è quella di usare degli adesivi: in certe applicazioni per il loro basso costo e la facilità e velocità con cui realizzano il legame, in altre applicazioni semplicemente non è possibile una saldatura o un qualsiasi altro processo meccanico.

Come indicazione generale gli adesivi risultano essere un'ottima scelta quanto gli substrati da unire sono fisicamente molto differenti oppure incompatibili dal punto di vista metallurgico. Il legame adesivo è generalmente appropriato anche quando le aree delle superfici da unire sono elevate, oppure quando l'adesivo può migliorare la caratteristiche del prodotto finale.

In definitiva, al giorno d'oggi la scienza dei legami adesivi è arrivata ad un grado di competenza tale da dover considerare gli adesivi una attraente e pratica alternativa ai metodi di legatura meccanica.

### **2.4 CENNI DI TEORIA DELL'ADESIONE**

Non esiste una singola e unificante teoria sull'adesione con la quale si possano modellare tutte le interazione che occorrono tra adesivo e aderente. Comunque le teorie esistenti sono utili per capire perché a volte gli adesivi funzionano e a volte falliscono, fornendo una stima della forza dell'unione.

Le forze che sono coinvolte nell'adesione sono essenzialmente di natura fisica e chimica. Comunque la forza di legame non è data solamente dalla risultante delle forze di adesione, infatti la forza di coesione di un adesivo è altrettanto importante. Ovviamente il legame si spezzerà dove le forze intermolecolari sono minori. Le forze adesive tengono insieme due materiali alla loro superficie, mentre le forze coesive tengono insieme molecole adiacenti di un singolo materiale.

Sia le forze adesive che quelle coesive sono il risultato di forze esistenti tra atomi o molecole e possono essere attribuite a interazioni molecolari a corto o a lungo raggio (chiamate anche legami primari e secondari).



Type of force	Source of force	Bond energy (KJ/mol)	Description
Primary or Short Range Forces	Covalent forces	60–700	Diamond or cross-linked polymers. Highly directional.
	Ionic or electrostatic	600–1000	Crystals. Less directional than covalent.
	Metallic	100–350	Forces in welded joints.
Secondary or van der Waals Forces	Dispersion	0.1–40	Arise from interactions between temporary dipoles. Accounts for 75–100% of molecular cohesion. Forces fall off as the 6th power of the distance.
	Polar	4–20	Arise from the interactions of permanent dipoles. Decrease with the 3rd power of the distance.
	Hydrogen bonding	Up to 40	Results from sharing of proton between two atoms possessing lone pairs of electrons. Longer range than most polar and dispersion bonds.

**Figura 2.4-1 Forze primarie e secondarie**

Le forze che operano all'interfaccia sono le seguenti:

- forze di Van der Waals (adsorbimento fisico);
- legame a idrogeno (forti attrazioni polari);
- legami ionici, covalenti o di coordinazione (chemiadsorbimento).

Le interazioni molecolari a corto raggio includono i legami covalenti, ionici e metallici.

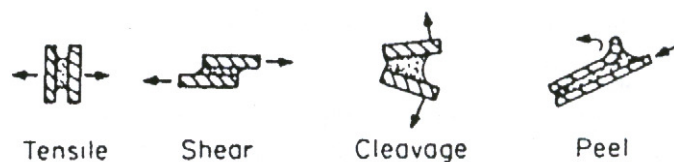
Le forze più importanti relative all'adesione sono le forze di Van der Waals.

## **2.5 FORZE AGENTI SUGLI ADESIVI**

La forza di un legame adesivo è determinato dalle proprietà meccaniche dei materiali da legare, dall'estensione della superficie di contatto e dallo sforzo all'interno della giuntura. Il design dell'adesivo gioca un ruolo importante nel determinare come reagirà ai carichi esterni.

Nelle applicazioni raramente si ha a che fare con distribuzioni di sforzi uniformi, piuttosto generalmente si affrontano distribuzioni non uniformi. Siccome le fratture iniziano dove e quando gli sforzi locali superano la forza del legame, le concentrazioni degli sforzi hanno una larga influenza sulla forza di rottura di una giuntura.

Nella pratica comune si incontrano quattro tipi di carichi: sforzo tensile, shear (sforzo trasversale), cleavage (divisione) e peel (pelatura).



**Figura 2.5-1 Sforzi agenti sugli adesivi**

Lo **sforzo tensile** si sviluppa quando le forze agiscono perpendicolarmente al piano della giuntura e sono distribuite uniformemente sull'intera area. Nella tensione, l'adesivo sviluppa forti regioni di sforzo sui bordi esterni. Il primo piccolo cedimento della zona più debole dei bordi maggiormente caricati si propaga velocemente e porta al cedimento della giuntura. Nelle applicazioni pratiche i carichi sono raramente diretti lungo l'asse, si tendono così a formare sforzi di cleavage e peel (vedi sotto).

I carichi a compressione sono l'opposto dei carichi a tensione. Un adesivo sottoposto a compressione raramente cede, anzi generalmente queste forze tendono ad aiutare l'adesione (a meno che l'adesivo non subisca una rottura coesiva).

Le forze di tensione e compressione sono misurate come forza per unità di superficie legata (Mpa nel SI).

Lo **sforzo shear** invece si sviluppa quando le forze agiscono nel piano dell'adesivo e tendono a separare gli aderenti. Generalmente gli adesivi resistono meglio allo shear perché tutta la superficie legata contribuisce alla forza della giuntura. Anche lo shear viene misurato come forza per unità di superficie. E' da notare che la maggior parte dello sforzo è localizzato alla fine della sovrapposizione.

Gli **sforzi di cleavage e peel** sono particolarmente indesiderati per gli adesivi. Cleavage è definito come lo sforzo che si crea quando le forze agenti ad un'estremità di un assemblato legato rigidamente agiscono in modo da aprire le parti aderenti. Il peel è simile ma è applicato a giunture dove uno o entrambi gli aderenti sono flessibili.

L'angolo di separazione può quindi essere molto maggiore per il peel rispetto al cleavage.

Le giunture caricate in questo modo offrono una minore resistenza rispetto allo shear perchè lo sforzo è concentrato in una piccola parte dell'area totale. Tutto lo sforzo è localizzato all'estremità che sta sostenendo il carico. Il cleavage e il peel sono misurate come forze per unità di lunghezza del legame (Kg/m).

Per massimizzare l'efficienza della giuntura, vanno ridotte le distribuzioni di sforzi non uniformi attraverso il design ottimale della giuntura e la scelta di alcune variabili che influenzano notevolmente la distribuzione degli sforzi. Le seguenti variabili sono le più importanti:

- proprietà del materiale adesivo: adesivi flessibili hanno uno sforzo massimo minore, ma lo sforzo medio è generalmente più alto. Adesivi a lunga elongazione hanno generalmente minore forza coesiva, resistono meglio al peel ma peggio allo shear;
- spessore dell'adesivo: importante, oltre al valore dello spessore, la sua uniformità e omogeneità;
- geometria della superficie di legame;
- proprietà dell'aderente.

## ***2.6 TEST SUGLI ADESIVI***

I risultati dei test sugli adesivi sono influenzati da molti fattori e spesso le interazioni tra aderente e adesivo risultano oscure. Inoltre il design della giuntura e il tipo di carico influiscono sulla distribuzione finale degli sforzi. Anche le condizioni in cui si conducono i test hanno un forte impatto sul risultato: velocità con cui si applica lo sforzo, temperatura, condizioni ambientali

A volte risulta difficile separare le variabili che controllano la forza del legame, ad ogni modo i test sono importanti per determinare e confrontare i diversi materiali e processi. Risultano invece meno utili nel prevedere la forza di una specifica giuntura: per questi scopi sono necessari dei test su prototipi.

I test sugli adesivi vengono condotti per varie ragioni, le principali sono:

- scegliere tra diversi materiali o processi (adesivo, aderente, design della giuntura);
- monitorare la qualità dei materiali prodotti per assicurarsi che non siano variate caratteristiche dall'ultima verifica;
- confermare l'efficacia di un processo di legatura;
- analizzare l'effetto dei vari parametri sulla performance del legame.

Ci sono due categorie generali di test per adesivi: test sulle proprietà fondamentali e test sul prodotto finale. Gli ultimi tendono a simulare il tipo di carico e le condizioni di esercizio a cui sarà sottoposta la giuntura. E' necessaria molta esperienza per selezionare l'esatta procedura di test e per giudicare l'attendibilità dei dati ricavati, interpretandoli e applicandoli per scopi pratici.

Le misure di proprietà fondamentali, come viscosità o durezza, sono più semplici e riproducibili.

Bisogna sottolineare che i risultati ottenuti dai test standard sono generalmente sufficienti per comparare la forza di vari sistemi leganti, ma non sono facilmente traducibili in precisi valori di forza per una giuntura. Le principali differenze tra i risultati di test standard e i risultati di un'effettiva giuntura in servizio sono dovute a vari fattori: difficilmente il design della giuntura è lo stesso, i carichi applicati sono diversi e più complessi in pratica, l'invecchiamento per esposizione all'ambiente è meno severo ma più complesso da studiare durante il servizio, i test vengono condotti in ambiente controllato (temperatura, umidità, etc).

## ***2.7 CLASSIFICAZIONE DEGLI ADESIVI***

Ci sono molti tipi diversi di materiali adesivi tra cui scegliere per le varie applicazioni. Inoltre per ogni materiale ci sono un'infinità di possibili formulazioni.

La prima classificazione che si può fare è quella di dividere tra adesivi prodotti da materiali sintetici (polimeri) e prodotti da materiali naturali. Molti adesivi sono prodotti a partire da polimeri organici, ma ci sono anche sistemi adesivi di origini inorganica.

Si è ormai d'accordo nel modo di classificare gli adesivi. I parametri principali per cui una categoria di adesivi si differenzia dall'altra sono i seguenti:

- funzione;
- composizione chimica;
- modo di applicazione o reazione;
- forma fisica;
- costo;

### **2.7.1 FUNZIONE**

Si distinguono gli adesivi strutturali da quelli non strutturali. Gli adesivi strutturali sono materiali con elevata forza e resistenza. Le forze nelle prove di shear sono dell'ordine dei 1000 psi e resistono agli ambienti operativi più comuni. Gli adesivi non strutturali, invece, non hanno lo scopo di sostenere forti carichi, devono solo mantenere in posizione materiali leggeri. Sono spesso usati per ottenere un'adesione temporanea o di breve durata (vengono anche definiti "*holding adhesives*") Certi adesivi pressure sensitive, hot melts ed emulsioni acquose sono esempi di adesivi non strutturali a causa della loro moderata resistenza allo shear, alto "creep" e bassa resistenza alla temperatura e ai reagenti chimici.

### **2.7.2 COMPOSIZIONE CHIMICA**

Si fa una distinzione tra adesivi : termoindurenti, termoplastici, elastomerici e ibridi. Inoltre, per quanto riguarda la composizione chimica, all'interno dei gruppi principali sopra citati si differenziano le varie famiglie di adesivi, come epossidi, uretani, neoprenici, etc. (vedi paragrafo 2.8)

**Adesivi termoindurenti:** sono materiali che non possono essere scaldati e ammorbiditi ripetutamente dopo la loro attivazione iniziale. L'attivazione avviene infatti tramite una reazione chimica irreversibile, la quale può avvenire a temperatura ambiente o a temperature più elevate, a seconda del tipo di adesivo. Generalmente ci si riferisce a questa reazione con il termine "*crosslinking*": questo consiste nel collegamento che si

crea tra due polimeri lineari. Il risultato è quindi una struttura chimica tridimensionale e rigida.

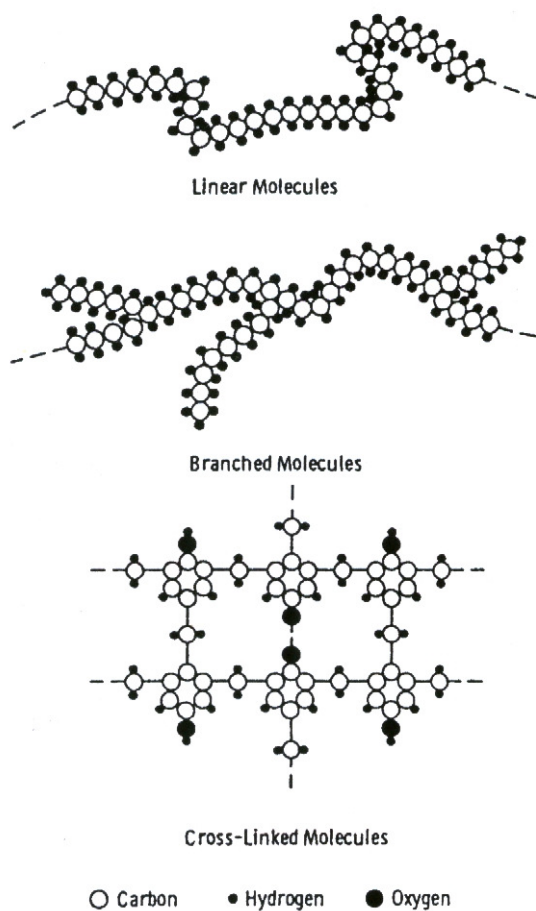


Figura 2.7-1 Meccanismo del cross-linking

Adesivi epossidici e uretanici sono esempi comuni di adesivi inseriti all'interno della famiglia chimica dei termoindurenti.

**Adesivi termoplastici:** differiscono dagli adesivi termoindurenti in quanto non vengono attivati dall'apporto di calore. Di solito sono polimeri solidi che si ammorbidiscono o si sciolgono quando vengono scaldati. Gli adesivi hot-melt, usati comunemente nell'imballaggio, sono esempi di materiali termoplastici solidi applicati allo stato fuso.

**Adesivi elastomerici:** hanno caratteristiche reologiche uniche. Sono basati su polimeri elastomerici sintetici o naturali aventi una eccezionale resistenza ed elongazione. Sono prodotti a partire da resine polimeriche dotate di una grandissima capacità di estensione/compressione. Essi ritornano rapidamente alle dimensioni iniziali dopo che

il carico viene rimosso, sono quindi in grado di offrire un'elevata forza nelle applicazioni di carico non uniforme.

**Adesivi ibridi:** sono creati combinando resine dei tre precedenti tipi in una singola formulazione adesiva. Le caratteristiche saranno quindi intermedie a quelle degli adesivi termoindurenti, termoplastici ed elastomerici e si cercherà di sfruttare i vantaggi di ogni categoria e minimizzare i punti deboli.

### **2.7.3 MODO DI APPLICAZIONE/REAZIONE**

Un'altra distinzione possibile dipende dal modo in cui gli adesivi reagiscono o solidificano. Ci sono vari metodi attraverso cui un adesivo può solidificare:

- reazione chimica
- perdita di solvente
- perdita di acqua
- raffreddamento dallo stato fuso

Ci soffermiamo sugli adesivi “*pressure sensitive*”, i quali solidificano dopo l'evaporazione dell'acqua o del solvente. Sono applicati come adesivi a contatto e forniscono istantaneamente un'elevata appiccicosità. Questa appiccicosità è permanente e non c'è un range di tempo ottimale in cui applicare l'adesivo al substrato. Generalmente sono basati su soluzioni di polimeri elastomerici o termoplastici e vengono spalmati su un substrato (generalmente carta) che funge da carrier.

Dopo che il solvente è evaporato, l'adesivo è pronto per essere applicato, oppure viene imballato in modo da poter essere portato al punto di assemblaggio. La maggior parte degli adesivi *pressure sensitive* sono prodotti da formulazioni basate su elastomeri, acrilati o siliconi e vengono formulati per avere una buona flessibilità, appiccicosità e resistenza al peel. Possono essere applicati come soluzioni in solvente, dispersioni acquose oppure hot melts. Forniscono un legame abbastanza debole se applicati tramite una lieve pressione (generalmente a mano) e possono essere applicati a qualsiasi superficie pulita e secca. Nell'utilizzo di questo tipo di adesivi è molto importante la pulizia della superficie.

Siccome riescono a sopportare solo sforzi moderati, non sono considerati adesivi strutturali, anche se recentemente sono stati sviluppati degli adesivi con un'elevata forza di legame per applicazioni semi-strutturali.

La forza del legame cresce con il tempo, e si può arrivare ad ottenere la piena forza solo dopo parecchi giorni dall'applicazione. Vengono applicati come film spessi pochi millimetri ed è importante che non ci siano buchi tra adesivo e substrato perché in quelle parti non c'è nessun tipo di pressione applicata e l'adesivo non riesce ad agire.

#### **2.7.4 FORMA FISICA**

Un modo largamente usato per categorizzare gli adesivi è secondo la loro forma fisica. Le forme più comuni sono: senza solvente , soluzioni liquide, solidi (polvere, film).

Analizziamo in dettaglio gli adesivi a base acqua, che generalmente sono emulsioni di resine termoplastiche. Le proprietà delle emulsioni derivano dal polimero impiegato e dal sistema usato per emulsionarlo in acqua. Si usano diversi additivi, necessari per stabilizzare e proteggere l'emulsione, altri additivi invece vengono usati per aggiustare l'appiccicosità, la viscosità, la stabilità. Al momento dell'applicazione l'acqua evapora in aria oppure si diffonde attraverso il substrato poroso.

Il più usato adesivo a base di emulsione acquosa è il copolimero di polivinilacetato-polivinilcol, noto come colla bianca. Gli adesivi a base acqua sono considerati un'alternativa agli adesivi a base solvente con il proposito di ridurre le emissioni di componenti organici volatili. Uno svantaggio di questi adesivi è che ci mettono più tempo ad asciugare rispetto agli adesivi a base solvente.

Per quando riguarda gli adesivi solidi sono interessanti gli adesivi usati sotto forma di film.

#### **2.7.5 COSTO**

Quando si valuta il costo di un adesivo non basta considerare il prezzo dell'adesivo ma bisogna anche valutare il costo di tutte le operazioni richieste per ottenere una giuntura completa ed efficace.



I seguenti parametri possono essere importante nell'analizzare il reale costo di un adesivo:

- facilità di applicazione ed equipaggiamento necessario per il processo (stufe, presse, applicatori);
- tempo totale di processo (assemblaggio, preparazione degli aderenti, asciugatura, attivazione);
- costo del lavoro di assemblaggio e della verifica delle parti legate;
- lo spreco di adesivo contribuisce al costo del materiale e al costo per lo smaltimento;
- quantità di materiale rifiutato in confronto con altri metodi di legatura.

## 2.8 FAMIGLIE DI ADESIVI

Verranno analizzate le famiglie chimiche dei materiali impiegati nelle formulazioni degli adesivi utilizzati nel progetto. Sono divisi in resine polimeriche sintetiche, resine naturali e prodotti inorganici. Insieme agli additivi governano le caratteristiche chimiche e fisiche degli adesivi.

### 2.8.1 POLIURETANI

Fanno parte della categoria degli adesivi strutturali. Questi adesivi possono attivarsi a temperatura ambiente oppure a temperature più elevate; sono flessibili ed hanno un'elevata resistenza allo shear e al peel. Gli adesivi poliuretanicici sono prodotti con resine isocianatiche come blocchi costituenti.

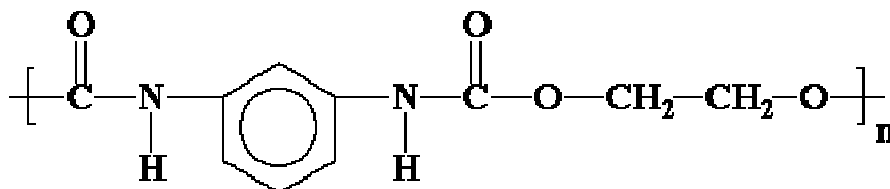
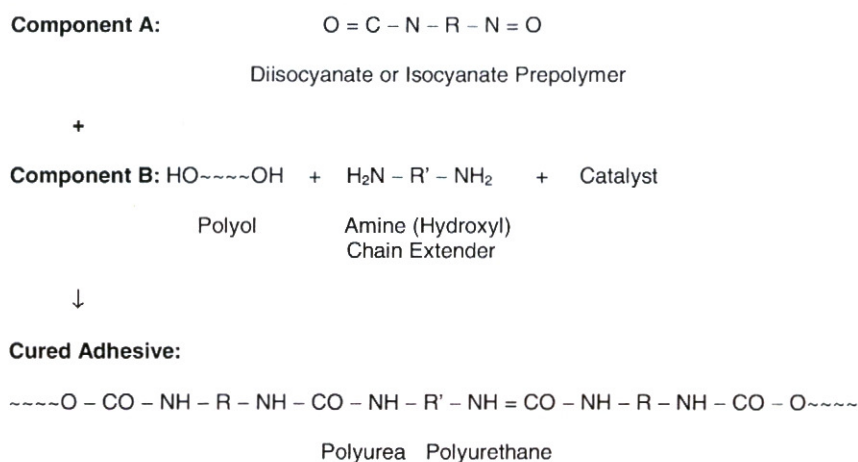


Figura 2.8-1 Poliuretano

La maggior parte dei poliuretani a singolo componente sono basati su un pre-polimero terminato con un gruppo isocianatico che viene catalizzato con un sale o con un'ammina terziaria.



**Figura 2.8-2** Reazione a due componenti di adesivi poliuretanic

L'umidità dell'aria è sufficiente ad attivare l'adesivo, ma il substrato deve avere una certa permeabilità per permettere all'umidità di raggiungere l'adesivo. Generalmente gli adesivi poliuretanic si attivano rapidamente e non sono necessari primer o preparazioni particolari della superficie del substrato. Essi formano forti legami con un'elevata resistenza al peel, ma resistono meno alla temperatura rispetto ad altri adesivi (vanno usati sotto i 250°F); hanno una buona flessibilità, resistenza all'abrasione e agli agenti chimici. Una caratteristica peculiare è la loro incredibile resistenza a temperature criogeniche. Alcuni adesivi poliuretanic degradano sostanzialmente quando esposti ad ambienti molto umidi: quindi una volta esposto all'aria l'adesivo va usato immediatamente.

A causa della loro abilità nel bagnare superfici e della buona flessibilità, gli adesivi poliuretanic aderiscono bene a molti substrati e vengono spesso usati per legare elastomeri, film e lamine.

### 2.8.2 *STYRENE BUTADIENE RUBBER (SBR)*

Sono adesivi non strutturali e possono essere inseriti nella categoria delle resine elastomeriche. Sono usati come componente primario negli adesivi elastomerici e come principali additivi per aggiustare le proprietà di altri adesivi a base di resine

elastomeriche. Hanno proprietà adesive inferiori rispetto agli altri tipi di gomma (naturale, nitrile o neoprene) ma risultano più economici e più resistenti all'età e all'umidità. Possono essere utilizzati in un ampio intervallo di temperature, indicativamente compreso tra 0°C e 70°C ; risultano però avere una resistenza minore ad oli, solventi e radiazioni rispetto ai prodotti a base neoprene o nitrile. Le resine SBR generalmente non hanno un'elevata appiccicosità, per questo si è soliti aggiungere plasticizzanti e altri prodotti alle formulazioni di adesivi SBR per le quali è richiesto un elevato grado di tack.

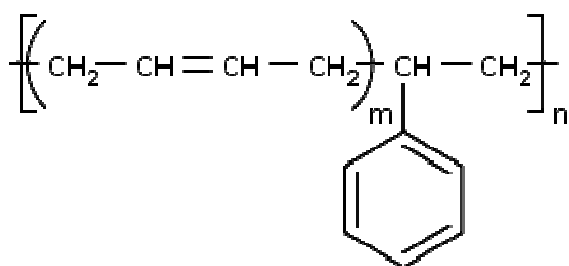
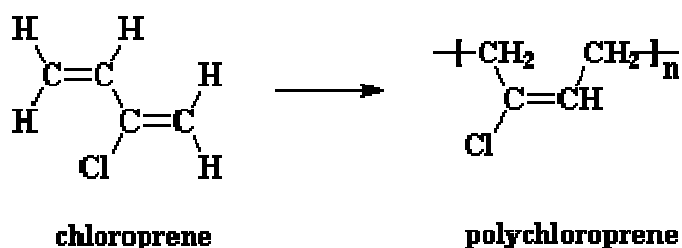


Figura 2.8-3 Struttura degli SBR

Questi adesivi vengono usati come *pressure sensitive tapes* per carta, settore tessile, pelle, film plastici e lamine metalliche.

### 2.8.3 POLICLOROPRENE (NEOPRENE)

Sono anche questi adesivi non strutturali della famiglia delle resine elastomeriche.



**Il cloroprene è un monomero dienico cioè possiede due doppi legami carbonio-carbonio.**

Figura 2.8-4 Policloroprene

Nella formulazione di adesivi a base neoprene si trovano spesso ossidi metallici e antiossidanti: sono questi i responsabili dell'eccellente resistenza dei film di neoprene

all'ozono e all'ossidazione. Generalmente questi adesivi vengono usati come adesivi a contatto (spruzzati o spalmati) oppure come mastici estrudibili. La velocità di sviluppo del legame è elevata e possono sostenere piccoli carichi ad elevate temperature subito dopo l'assemblaggio.

Per quanto riguarda le caratteristiche fisiche il neoprene è simile alle gomme naturali, ma risulta più forte e con proprietà di invecchiamento e di resistenza alle alte temperature migliori (sono infatti utilizzabili nell'intervallo di temperatura compreso tra -20 e 80°C). I legami con adesivi neoprenici assorbono bene le vibrazioni e mostrano buona resistenza a peel e shear; tendono inoltre a deformarsi lievemente se caricati, fornendo ottime prestazioni nel resistere a impatti e sforzi. Il neoprene ha una buona resistenza all'acqua e ai prodotti chimici di normale utilizzo e viene spesso usato nell'industria delle costruzioni.

Per quanto riguarda alcune applicazioni strutturali, gli elastomeri neoprenici vengono miscelati con resine sintetiche per promuovere la forza e la stabilità al calore.

#### 2.8.4 POLIVINILACETATO (PVA)

Fa parte degli adesivi non strutturali, ma, a differenza dei due tipi di adesivi considerati precedentemente, questo rientra nella categoria delle resine termoplastiche.

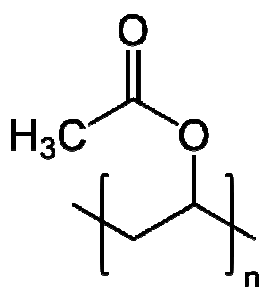


Figura 2.8-5 Polivinilacetato

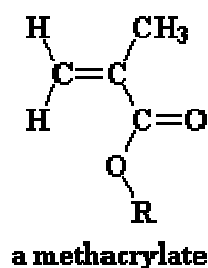
Tra tutti gli adesivi contenenti resine viniliche, il polivinilacetato risulta essere il più versatile. Questi adesivi sono generalmente disponibili come soluzioni in solvente oppure emulsioni e possono essere plastificati o non plastificati. La formulazione più comune di adesivo a base PVA è un'emulsione stabilizzata con una piccola percentuale di alcol polivinilico: questa emulsione è la base per la comune colla.

Gli adesivi a base PVA sono abbastanza flessibili, specialmente a basse temperature; risultano poco resistenti alla maggior parte dei solventi e all'umidità, però sopportano il contatto con grassi, oli e idrocarburi. Con formulazioni ottimali, questi possono essere adesivi a basso costo, con un elevato tack iniziale.

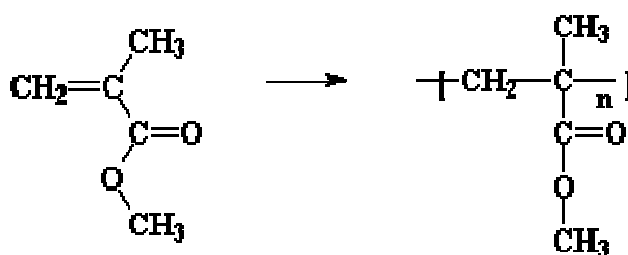
Prodotti di questo tipo sono ottimi adesivi per applicazioni nelle quali almeno un substrato è poroso: carta, plastiche, lamine metalliche, pelli e tessuti possono essere legati con emulsioni di polivinilacetato.

### 2.8.5 ACRILICO

Anche gli acrilici fanno parte degli adesivi derivanti da resine termoplastiche e risultano avere ottime proprietà adesive. Sono disponibili come soluzioni, emulsioni o miscele polimero-monomero e possono essere attivati tramite luce ultravioletta, calore o catalizzatore chimico.



**In case you've never heard of the element R, there is none. R is a wild card, and it stands for any atom or group of atoms.**



**polymerization of methyl methacrylate  
to get poly(methyl methacrylate)**

Figura 2.8-6 Polimetil-metacrilato

Gli adesivi *pressure sensitive* sono a base solvente: per ottenere l'adesione si fa asciugare l'adesivo finché non diventa appiccicoso e poi si uniscono le superfici. Gli acrilici hanno una discreta resistenza all'acqua, un'ottima resistenza ad oli e a shock termici ma una bassa resistenza a solventi organici. La resistenza alla temperatura

dipende dalla natura della resine di base, mentre tutti questi adesivi hanno ottime caratteristiche di invecchiamento e di resistenza alle condizioni ambientali.

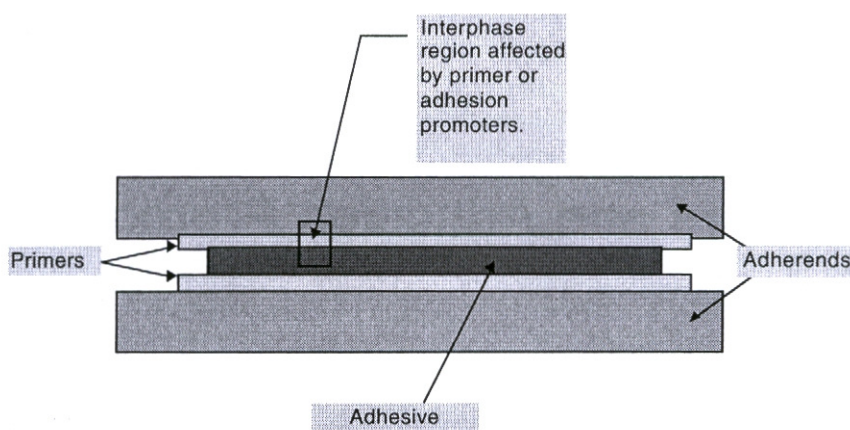
Questi adesivi pressure sensitive hanno performance elevate e vengono usati per tenere insieme una grande varietà di substrati, tra cui le targhette di identificazione delle automobili. Ultimamente sono stati sviluppati anche degli adesivi che possono essere applicati come hot melts ma, una volta sul substrato, agiscono come adesivi pressure sensitive.

### 3 PRIMERS E PROMOTORI DI ADESIONE

#### 3.1 INTRODUZIONE

Alcuni adesivi possono fornire un'adesione solamente marginale su alcuni substrati: questo potrebbe essere dovuto alle bassa energia superficiale del substrato in relazione all'adesivo, oppure ad una superficie di confine debole a livello coesivo. Il substrato potrebbe anche essere permeabile, permettendo all'umidità e ai prodotti chimici presenti nell'ambiente di passare agevolmente dal substrato fino all'interfaccia con l'adesivo, indebolendo così la resistenza del legame. Per ottenere un miglioramento delle caratteristiche del legame vengono spesso usati primers e promotori di adesione.

Questi prodotti agiscono aggiungendo un nuovo livello (generalmente organico) all'interfaccia, come mostrato in figura; il nuovo livello è bifunzionale e lega bene sia col substrato che con l'adesivo ed è inoltre molto sottile, in modo da migliorare le caratteristiche del legame all'interfaccia senza interferire sulla proprietà globali del legame.



**Figura 3.1-1 Creazione di un nuovo livello intermedio da parte di primers e promotori di adesione**

I primers e i promotori di adesione vengono adsorbiti sulla superficie del substrato. Questo adsorbimento può essere così forte da aver la natura di un legame chimico: in questo caso si parla di chemiadsorbimento, per distinguere dall'adsorbimento fisico, caratterizzato da una minore energia e dal fatto di essere reversibile.

Concentrandoci sui promotori di adesione (il silano usato nel progetto fa parte di questo gruppo di sostanze), essi sono liquidi che formano un film molto sottile (generalmente mono strato) tra il substrato e l'adesivo. Tra l'adesivo e il promotore e tra il promotore e il substrato si formano dei legami chimici che risultano essere più forti di quelli interni dell'adesivo; questi nuovi legami creano una regione di interfaccia più resistente all'attacco chimico.

I promotori di adesione vengono spesso chiamati "*coupling agents*"; possono essere applicati sia incorporandoli nella formulazione dell'adesivo (come nel nostro caso), che applicandoli direttamente ad un substrato. Nei casi in cui viene aggiunto alla formulazione, il promotore di adesione migra alla regione di interfaccia e si attacca tra le molecole dell'adesivo e il substrato prima che l'adesivo si attivi.

Guardando più da vicino la natura chimica di queste sostanze si nota come esse siano componenti bi-funzionali che possono reagire chimicamente sia con l'adesivo che con il substrato. Questo generalmente è possibile con molecole aventi corte catene organiche di differente composizione chimica ai due estremi delle catene: ad un'estremità si trova un gruppo organofunzionale che risulta particolarmente compatibile con il materiale adesivo; all'altra estremità sta un gruppo funzionale inorganico che si abbina bene con il substrato. Il promotore di adesione agisce quindi come un **ponte chimico** tra l'adesivo e il substrato.

I promotori di adesione più usati commercialmente sono, appunto, i silani.

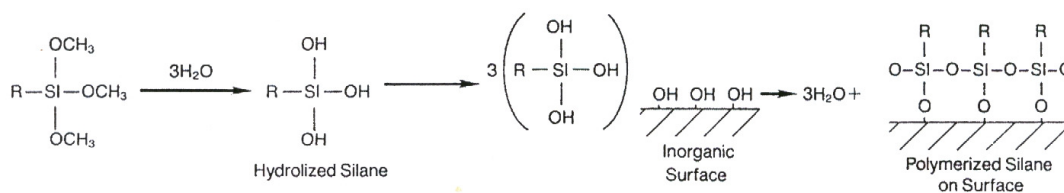
### ***3.2 I SILANI COME PROMOTORI DI ADESIONE***

I silani sono comunemente usati per migliorare l'adesione tra materiali polimerici ed inorganici. Sono componenti che hanno come base l'atomo di silicio: il silicio, elemento centrale dei silani, fa parte della stessa famiglia di elementi del carbonio; entrambi allo stato più stabile formano quattro legami, ma il Si è più elettropositivo, non forma doppi legami stabili e subisce molte reazioni interessanti. Un silano che contenga almeno un legame Si-C è detto organosilano.

Attaccando un gruppo funzionale all'organosilano si ottiene un composto estremamente reattivo; questo reagisce immediatamente con l'acqua per formare silanoli (gruppo OH terminale). Più silanoli reagiscono tra loro e formano legami silosinici molto stabili (Si-



O-Si), oppure possono reagire con i gruppi ossidrilici dei metalli formando un legame Si-O molto forte sulla superficie del metallo.

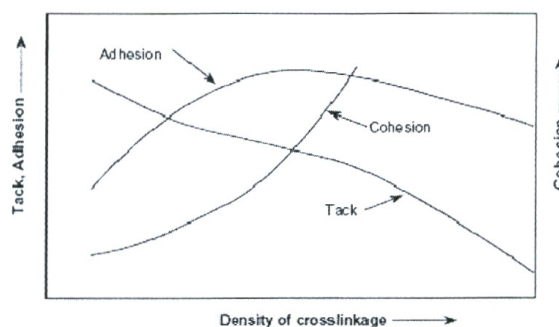


**Figura 3.2-1 Reazioni silani-substrato**

I silani organofunzionali svolgono un ruolo molto importante perché combinano un gruppo organico reattivo e la funzionalità inorganica di un alchilsilicato in un'unica molecola; questo fa sì che possano essere usati come ponti molecolari tra polimeri organici e materiali inorganici. La scelta del gruppo funzionale X (ammino, epossidi, glicidossidi, isocianato, metacrilossidi, etc..) dipende dalla natura del polimero organico. Il legame con il materiale inorganico è influenzato dal tipo di gruppo funzionale -OR (generalmente metossi o etossi); questo gruppo in presenza di acqua idrolizza per formare silanoli reattivi che possono reagire tra di loro o con il substrato inorganico (generalmente contenente gruppi idrossili).

Questa proprietà di formare ponti viene sfruttata principalmente in 3 campi:

- **Promozione dell'adesione:** permettono l'adesione di un rivestimento organico a vari tipi di substrati;
- **Modifica della superficie:** permettono agli additivi inorganici di legarsi con resine organiche;
- **Crosslinking:** favoriscono l'interconnessione tra polimeri organici, migliorando la reticolazione e le caratteristiche di resistenza all'acqua e alla temperatura.



**Figura 3.2-2 Effetto del crosslinking sulle performance degli adesivi PS**

I meccanismi con cui i silani si legano ai polimeri organici sono molti vari, tuttavia si possono riconoscere i tre meccanismi più importanti:

- **Endcapping:** il gruppo funzionale del silano reagisce con un gruppo funzionale terminale del polimero formando un legame covalente;
- **Radical Grafting:** i silani insaturi (vinil- o metacrilossi-) possono legarsi al polimero tramite una reazione radicalica;
- **Copolymerization:** se il gruppo funzionale del silano è polimerizzabile, il silano può essere incorporato nella catena durante la produzione del polimero.

Generalmente i silani sono trialcossisilani con un propile tra il gruppo funzionale X e l'atomo di silicio. I silani innovativi, chiamati  $\alpha$ -silani, sostituiscono il propile con un metile: questo garantisce una notevole vicinanza e la possibilità di forti interazioni tra il gruppo funzionale X e l'atomo di Si; il risultato è una attivazione del gruppo alcossi legato all'atomo di silicio. Il gruppo così attivato dimostra una reattività decisamente superiore verso gruppi nucleofili. Questa reattività può essere quantificata analizzando la velocità di idrolisi degli  $\alpha$ -silani, che risulta nettamente superiore rispetto ai  $\gamma$ -silani (20 volte più veloci i trifunzionali, 14 volte i bifunzionali per i metacrilometossisilani).

I vantaggi principali sono quelli di poter usare gruppi etossilici al posto dei gruppi metossilici (più reattivi) nelle applicazioni in cui sia da evitare la liberazione di metanolo (tossico), e di ottenere una sufficiente reattività anche con composti bifunzionali. I composti bifunzionali sono molto utili nel campo degli adesivi flessibili in quanto permettono un preciso aggiustamento del grado di interconnessione tra i polimeri (crosslinking).

C'è un gran numero di silani disponibili; questi differiscono l'uno dall'altro per il grado di reattività. Alcuni esempi sono dati nella tabella seguente:

Silane functionality	Applications
Vinyl	Free radical cure systems: crosslinked polyethylene, peroxide cured elastomers, polyesters. Polyethylene. Polypropylene
Epoxy	Epoxy, acrylics, urethanes, polysulfide
Methacryl	Unsaturated polyester, acrylic
Amino	Epoxy, phenolic, melamine, urethane, butyl rubber
Mercapto	Epoxy, sulfur cure rubbers, urethane, polysulfide
Ureido	Phenolic, urethane

**Figura 3.2-3 Diversi tipi di silani disponibili**

## 4 PROGETTO

L'obiettivo del progetto è quello di modificare le caratteristiche di diversi polimeri in dispersione acquosa mediante l'utilizzo di silani organo funzionali, in modo da aumentarne le caratteristiche tecniche, tra cui la resistenza termica e all'acqua.

### 4.1 PREPARAZIONE CAMPIONI

Come silano abbiamo utilizzato una soluzione al 40 % di **CoatOSil 1770**, un  $\beta$ -(3,4-epossicicloesil) etiltrirossilano.

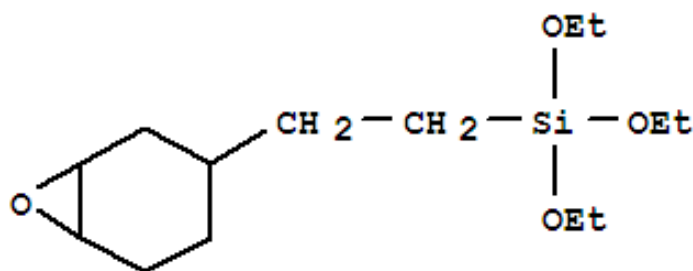


Figura 4.1-1 CoatOSil 1770

Formula Molecolare	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}$
Peso Molecolare	288.45
Densità	$1.002 \text{ g/cm}^3$
Punto d'ebollizione	$316.3 \text{ }^\circ\text{C}$ (a 760mmHg)

Tabella 4-1 Caratteristiche del CoatOSil

Il gruppo epossidico si apre se trova H attivi (ad esempio gruppi carbossilici o solfonici); finché il pH si mantiene tra 6,5 e 8, il sistema è stabile, appena si esce da questo intervallo il silano reagisce e reticola.

Si sfrutta la caratteristica dei silani di favorire la reticolazione dei polimeri. Il meccanismo del crosslinking coinvolge la duplice funzionalità del CoatOSil: la parte epossidica della molecola è reattiva con la matrice polimerica, mentre la parte alcossilanic reticola dopo idrolisi formando legami silosanici.

Per la preparazione dell'emulsione acquosa di **CoatOSil** si usano due saponi che servono a portare in emulsione il silano, in quantità di circa 1,5% per entrambi. I due saponi vengono fusi a bagnomaria a 60° circa; in seguito viene aggiunto il CoatOSil e si avvia l'agitazione. Infine si aggiunge gradualmente l'acqua aumentando l'agitazione e come ultimo ingrediente si aggiunge un'antimuffa.

Vogliamo provare diversi tipi di polimero perché si è notato che anche i polimeri che non dovrebbero essere attivi nei confronti dei silani reagiscono lo stesso. Una possibile spiegazione è che nel processo di polimerizzazione si vengano a formare accidentalmente dei gruppi reattivi nei confronti del silano. Per analizzare l'effetto del silano per ogni materia prima si preparano tre campioni con percentuali crescenti di silano (0,2 e 5%).

Le materie prime usate sono:

- **POLIVINILACETATO (PVA)**: sigla *XP 09003-0*, dispersione omopolimerica di un vinilacetato con medio peso molecolare. E' raccomandato come adesivo per carta e imballaggi.;
- **POLIMERO ACRILICO**: sigla *ADHITAPE XP 05007-36*, dispersione acquosa usata con i seguenti substrati: tessuti, plastica e film metallici, carta, materiali espansi;
- **POLIMERO NEOPRENICO**: sigla *DISPERCOL C2325*, dispersione colloidale acquosa di un polimero del 2-clorobutadiene-1,3 ad alto grado di cristallizzazione. E' usato nell'industria delle calzature, delle costruzioni e delle automobili. Forma legami con elevata forza iniziale e buona resistenza termica. Presenta un gran numero di gruppi OH.
- **POLIURETANO**: sigla *DISPERCOL U54*, dispersione anionica acquosa di un poliuretano ad elevato peso molecolare. E' una materia prima per adesivi attivabili termicamente per uso nei settori delle calzature, costruzioni. Grazie alla sua struttura polimerica è particolarmente utile per le applicazioni con substrati di PVC flessibili. Ha ottime caratteristiche adesive sulla maggior parte dei materiali sintetici e naturali. ;
- **SBR**: sigla *SYNTHOMER 10A11*, è un butadiene stirene metacrilato carbossilato. Il film risulta avere un tack molto aggressivo e una buona forza di

coesione. E' compatibile con molte altre resine e dispersioni di polimeri aventi lo stesso range di pH (7.5-9).

In fase di preparazione dei campioni vengono aggiunti:

- ANTISCHIUMA (0,2%);
- BATTERICIDA (0,1%);
- DISTENDENTE (0,3%)
- ADDENSANTE (poliuretano molto stabile con tutti i polimeri, 0,4%).

Per ogni campione preparato eseguiamo test di adesione su vetro e resistenza all'acqua. L'obiettivo è la valutazione qualitativa della differenza tra i vari polimeri e dell'influenza del **CoatOSil** sulle caratteristiche dell'adesivo. I migliori polimeri verranno sviluppati ulteriormente e verrà fatta una serie di test quantitativi.

Per l'adesione su vetro viene stesa con l'aiuto di uno stendi film una pellicola spessa 120 micron di campione su una lastra di vetro; dopo aver lasciato asciugare l'adesivo si valuterà la difficoltà nel staccarlo dal vetro (nessun dato, solo analisi soggettiva).

Per valutare la resistenza all'acqua si stende un film su un foglio di poliestere trattato che verrà immerso in acqua e si valuteranno gli effetti dell'acqua sulla tenuta del film.

## **4.2 TEST PRELIMINARI**

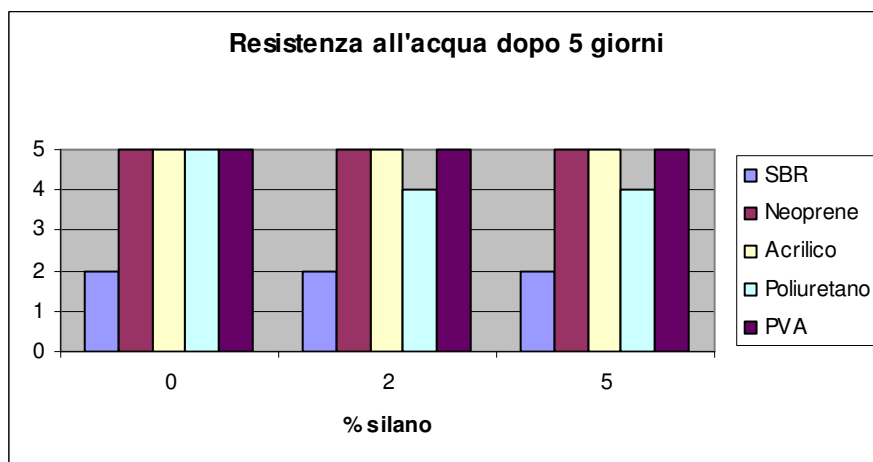
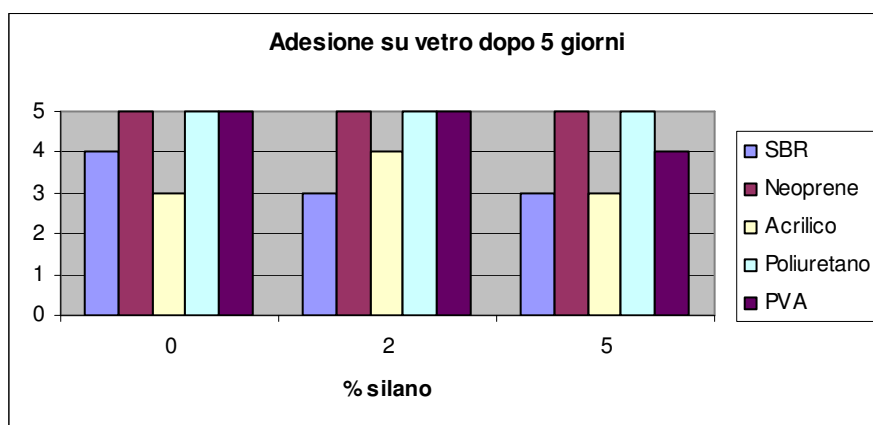
Analizzati i campioni su vetro dopo quattro ore circa dall'applicazione, è stata valutata la resistenza della pellicola: per quanto riguarda gli **SBR** l'adesione risulta abbastanza scarsa per 0% e 5%, leggermente migliore per 2%. I **neoprenici** sono molto poco resistenti, si staccano senza difficoltà. Gli **acrilici** discreti, il migliore è il 5%.

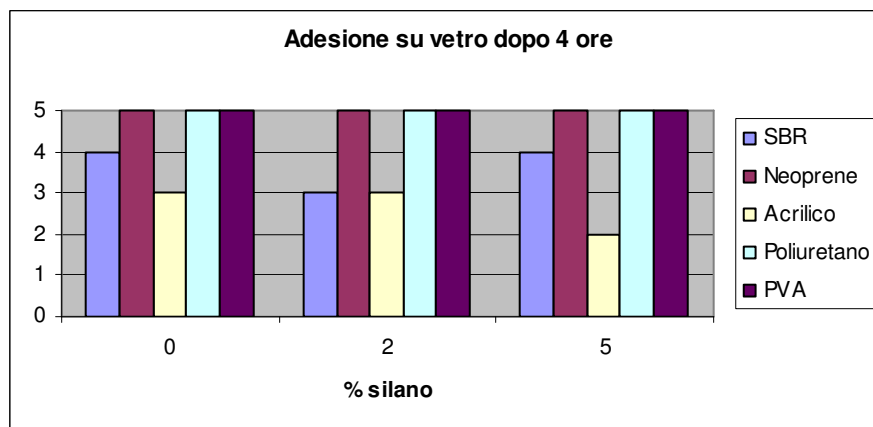
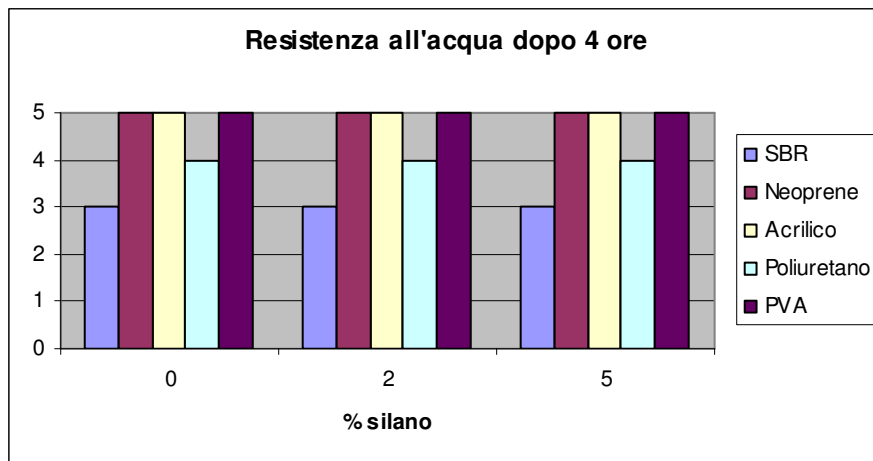
La resistenza all'acqua è molto bassa per i **neoprenici** e gli **acrilici**. Gli **SBR** sono i migliori, sbiancano ma il film non viene via così facilmente come i precedenti.

Dopo cinque giorni per l'**SBR** migliora leggermente l'adesione su vetro e rimane discreta la resistenza all'acqua. Per il **neoprene** non cambia nulla, rimane scarsa l'adesione su vetro e molto bassa la resistenza all'acqua. Per l'**acrilico** peggiora

leggermente l'adesione su vetro del 2% e 5% mentre rimane sempre molto bassa la resistenza all'acqua.

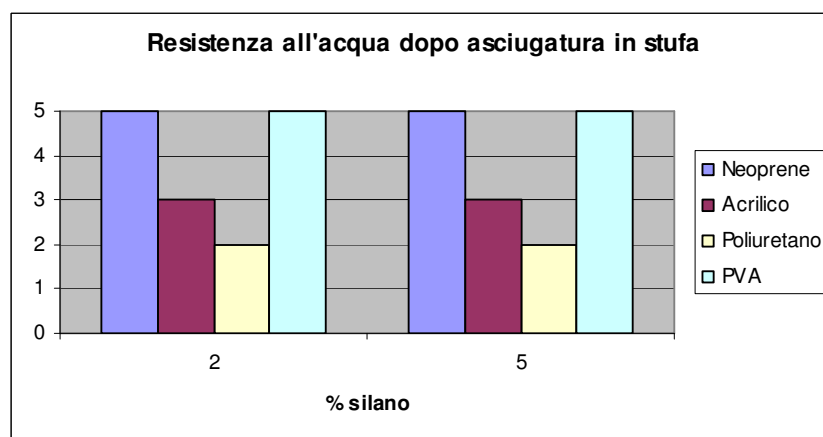
I risultati per **Poliuretano** e **Polivinilacetato** quattro ore dopo l'applicazione sono i seguenti: adesione su vetro scarsa per entrambi, resistenza all'acqua terribilmente scarsa per **PVA**, abbastanza buona per **PU**. Analoghe le considerazioni a cinque giorni dall'applicazione. Per la valutazione soggettiva si è assegnata un valore in una scala da 5 a 1 in cui 5 significa prestazione scarsa, 1 prestazione ottima.





Tranne che per l'SBR, che ha già una buona resistenza all'acqua, per gli altri polimeri si prova a stendere un film su poliestere e fare asciugare per 10 minuti in stufa a 100°C per vedere se migliora la resistenza all'acqua (solo per campioni con 2% e 5% di CoatOSil). **Neoprene** e **PVA** presentano un miglioramento netto rispetto all'asciugatura a temperatura ambiente (soprattutto PVA, che con asciugatura normale si sfaldava dopo pochi secondi) ma resistenza all'acqua resta comunque molto scarsa.

**Acrilico** e **PU** resistono a lungo (lasciati in acqua anche la notte.)



### **4.3 SCelta POLIMERI MIGLIORI**

Per approfondire le analisi sono stati scelti i tre polimeri che dimostrano maggiore affinità col silano: **SBR**, **acrilico** e **poliuretano**.

SBR e acrilico sono adesivi “pressure sensitive”, adesivi che aderiscono al supporto semplicemente con la pressione, senza il bisogno di solvente, acqua o calore per essere attivati. Per questi adesivi verranno fatte una serie di prove: loop tack, peel, shear, resistenza termica, rolling ball; in questi test verranno confrontate miscele con percentuale crescente di silano (da 0 a 5% di silano) per vedere le differenze nelle caratteristiche. Tutti i test vengono fatti in condizioni standard di temperatura a 23 °C e umidità al 50%. Per fare i test è stata stesa una pellicola spessa 130 micron su poliestere e fatta asciugare per 10 minuti in stufa a 80°C; dopo aver lasciato asciugare il film per almeno 24 ore verranno eseguiti i test.

Per quanto riguarda il **poliuretano**, invece, verranno eseguite una serie di prove di incollaggio su diversi materiali.

### **4.4 ADESIVI PRESSURE SENSITIVE**

#### **4.4.1 TEST per ADESIVI PRESSURE SENSITIVE**

- **PEEL ADHESION (PSTC 101-A)**

Il peel è la forza richiesta per rimuovere una pellicola pressure sensitive da un pannello a un determinato angolo e a velocità e condizioni standard. Una striscia di adesivo viene applicata a un pannello standard con pressione controllata (usando un rullo); l'adesivo è pelato dal pannello a un angolo di 180° a una specifica velocità e viene misurata la forza necessaria per togliere la striscia.



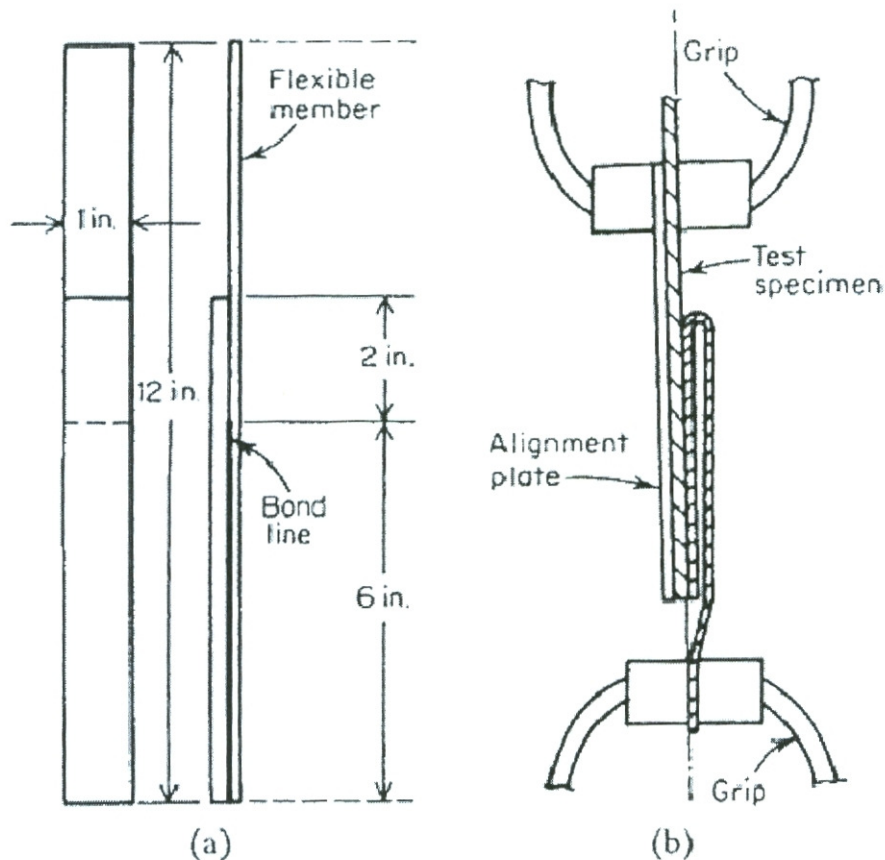


Figure 4.11 180° peel test specimens: (a) specimen design, (b) specimen under test. [From ASTM D 903]

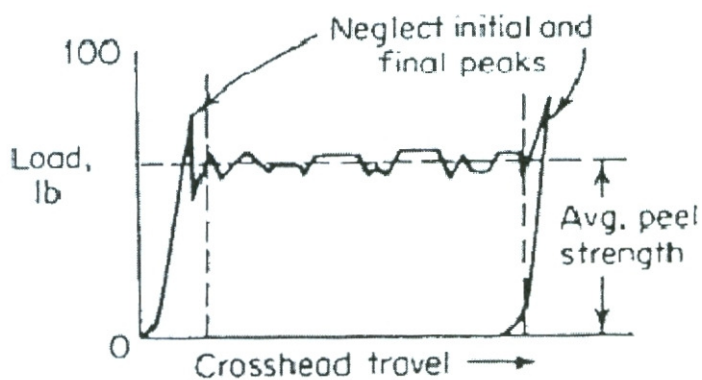


Figura 4.4-1 Apparecchiatura per peel test

Per eseguire questo test si ritagliano strisce di adesivo larghe 2,5 cm e si fanno aderire con un rullo a una superficie di acciaio; fissata l'estremità della superficie a una morsa e l'estremità libera della striscia all'altra si attiva la macchina che fa salire una delle due morse con velocità costante di 30 cm/min. Il grafico della forza necessaria per pelare l'adesivo viene riportato dal pennino; si trova il valore medio della forza necessaria e si

ripete il test per 4 volte. Il valore finale è la media tra i valori delle 4 prove: per passare al valore in kg/cm bisogna dividere il valore trovato per (80\*2,5).

- **ROLLING BALL (PSTC-6)**

Il rolling ball test misura la capacità di un adesivo di formare un legame con la superficie di un altro materiale senza che sia applicata alcuna pressione. Si lascia cadere una pallina da un piano inclinato direttamente sulla pellicola di adesivo posta in piano e si misura la distanza percorsa dalla pallina prima di fermarsi. Si fanno in genere 4 misure e si determina la media.



- **SHEAR ADHESION (PSTC 107-A)**

Lo shear test misura l'abilità di un adesivo pressure sensitive di rimanere adeso sotto un carico costante applicato parallelamente alla superficie dell'adesivo e del substrato. La shear adhesion è l'abilità di un adesivo di resistere alle forze statiche applicate nello stesso piano dell'incollaggio.



Si taglia una striscia lunga 7 cm e larga 2,5 cm, se ne incolla un quadrato di lato 2,5 cm ad una barra di acciaio e si attacca un peso standard all'estremità libera dell'adesivo e viene misurato il tempo dopo il quale l'adesivo si stacca.

- **RESISTENZA TERMICA**

Si taglia una striscia di adesivo lunga 10 cm e larga 2,5 cm e si appende un peso con la stessa modalità usata per lo **shear**; il provino viene poi messo in stufa a 40°C e si lascia termostatare per un quarto d'ora. Successivamente si incrementa gradualmente la temperatura e si registra a che temperatura l'adesivo cede dal supporto.

- **LOOP TACK (PSTC-16 A)**

Si forma un anello ripiegando l'adesivo su se stesso e si incolla su un'estremità la carta siliconata; questa estremità viene fissata alla morsa collegata con la cella di carico. Si fa aderire la parte inferiore dell'anello ad un vetro facendo scendere la morsa; quando l'adesivo ricopre completamente la superficie di 6,25 cm<sup>2</sup> si inverte la marcia della morsa e si lascia tirare finché non si stacca l'adesivo dal vetrino. Il pennino riporta in grafico la forza necessaria a staccare l'adesivo. Per convertire il valore riportato in grafico in kg/cm<sup>2</sup> bisogna dividere per (80\*6,25). Per ogni campione si fanno 3 prove e si calcola il valore medio.

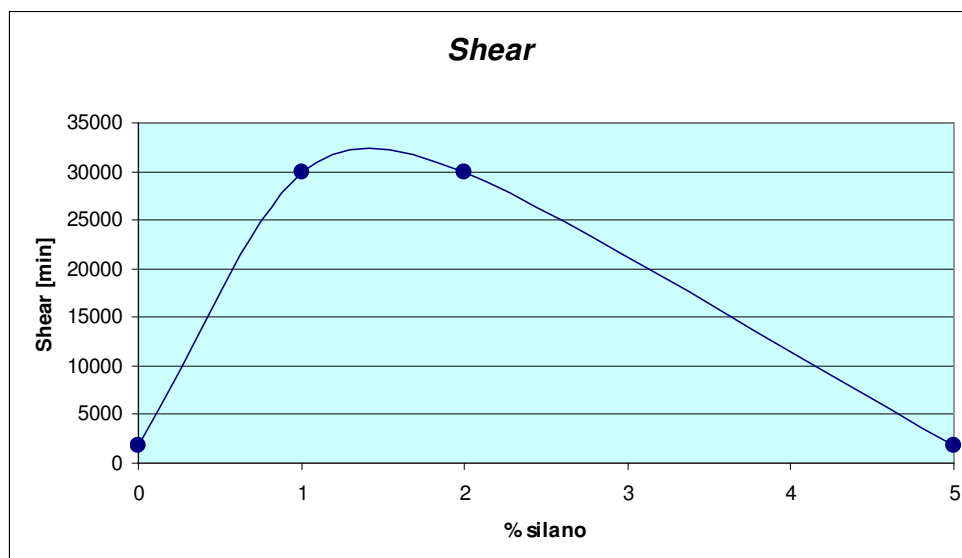


#### 4.4.2 VALUTAZIONE TEST

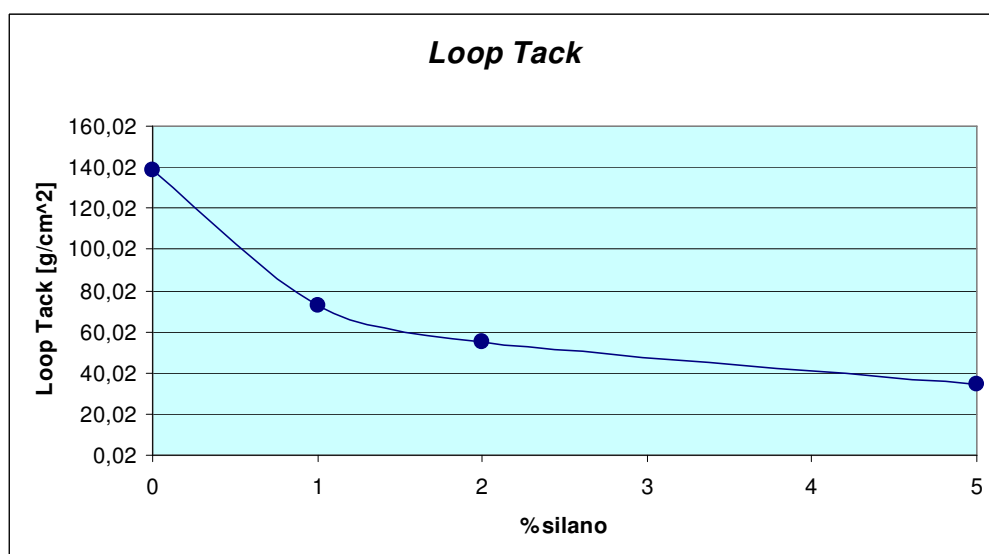
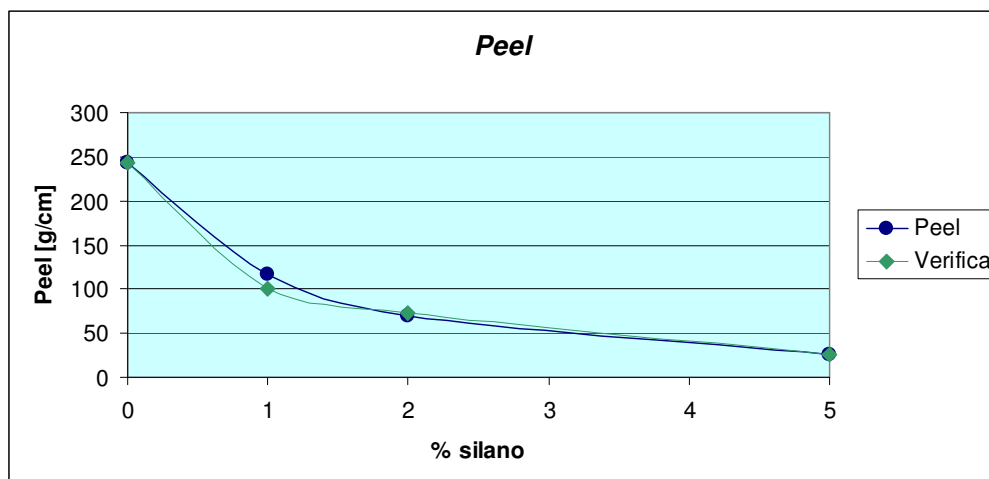
Le caratteristiche degli **SBR** sembrano più influenzate dalla presenza del silano rispetto a quelle degli **acrilici**.

##### ✓ SBR

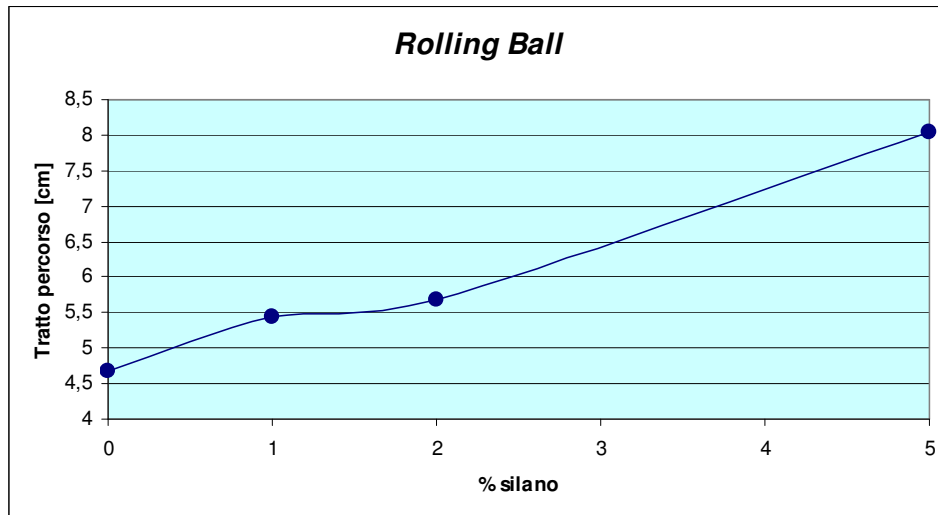
**Shear** aumenta passando dall'SBR base fino all'SBR con 2% di silano, mentre il campione al 5% assume valori simili al base (leggermente superiori). Sembrerebbe che una percentuale troppo elevata di silano diminuisca la resistenza alle forze statiche.



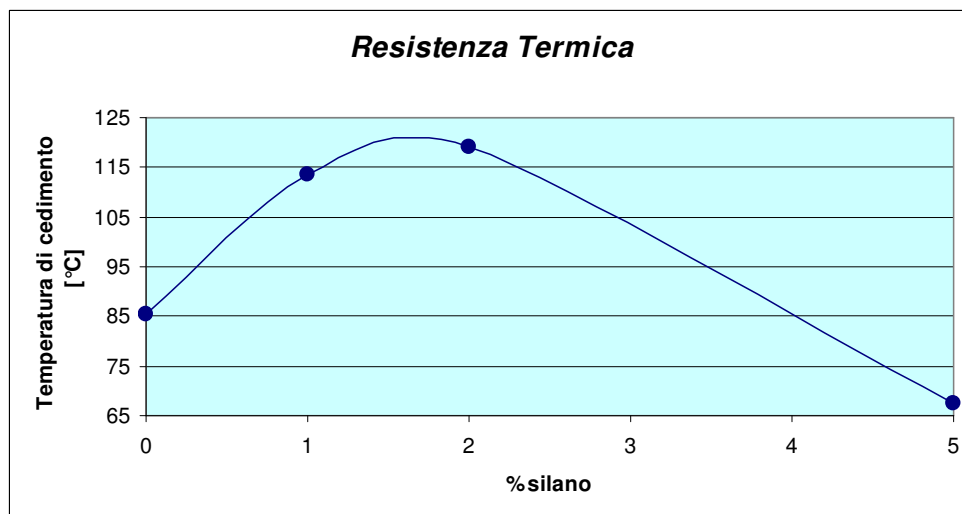
**Peel e Loop Tack** diminuiscono gradualmente all'aumentare della concentrazione del silano, a dimostrazione del fatto che il silano favorisce notevolmente la reticolazione. In questo modo aumenta la coesione perché i gruppi funzionali liberi reticolano ma, venendo bloccati dei punti di ancoraggio sui supporti, diminuisce l'adesione.



**Rolling Ball** aumenta all'aumentare della concentrazione del silano, simile per campioni fino al 2%, molto maggiore (quasi il doppio!) per campione al 5%. L'appiccicosità rimane simile per percentuali basse di silano mentre diminuisce per percentuali più alte.



**Resistenza Termica** simile per base e 5%, maggiore per 1 e 2%. Anche la resistenza termica segue lo stesso andamento dello shear, presentando un massimo per i campioni all'1 e 2%.



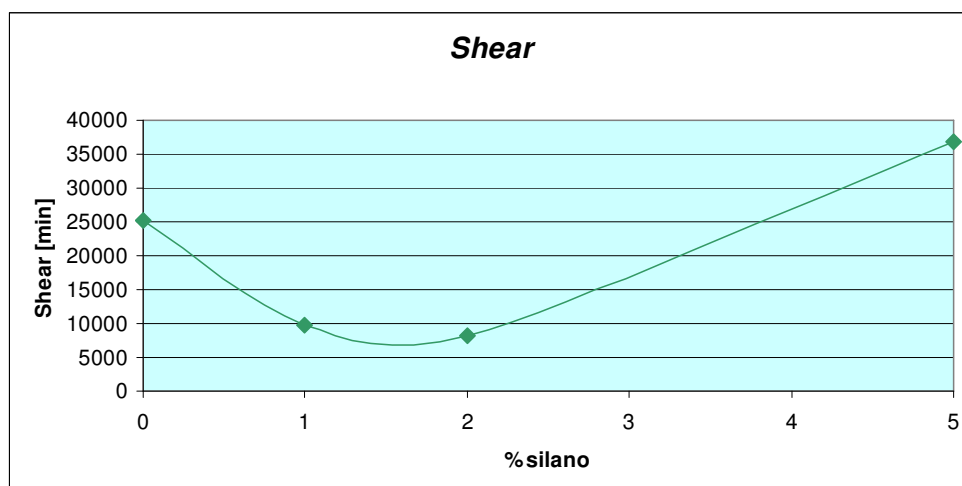
**CONCLUSIONI:** l'aggiunta di silano favorisce notevolmente la reticolazione, come risulta evidente dai test di peel e loop tack. Aggiunte fino al 2% migliorano la resistenza al carico e alla temperatura, mentre con concentrazioni del 5% si ritorna a valori simili al polimero di base. Si può concludere che l'aggiunta di silano fino al 2% garantisce un miglioramento delle qualità dell'adesivo e favorisce notevolmente la reticolazione.

## ✓ ACRILICO

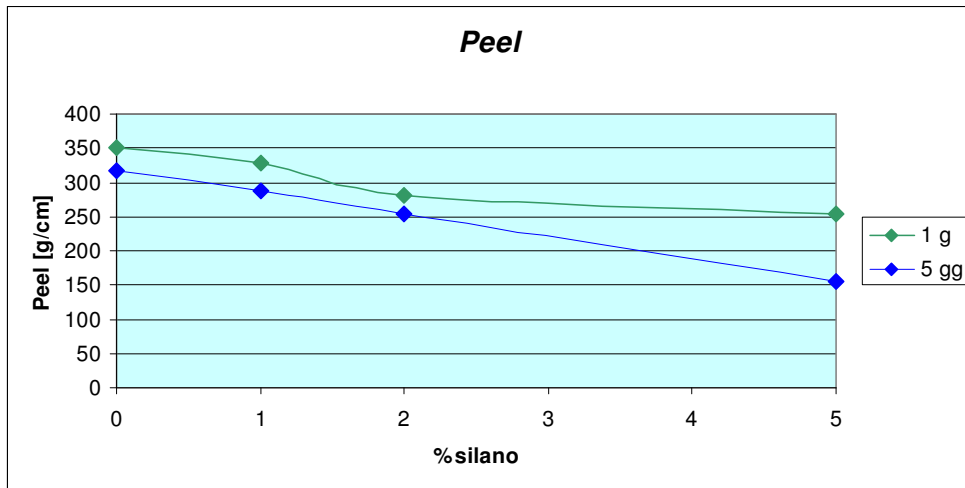
Visto che i test sulle prime spalmature risultavano poco sensati, sono state fatte altre spalmature e sono stati ripetuti i test di Peel, Shear e resistenza termica. Proviamo a lasciare asciugare per qualche giorno invece di effettuare i test il giorno successivo alla spalmatura per vedere se cambia qualche proprietà (sembra strano che peel e loop tack aumentino, anche se solo leggermente, all'aumentare della concentrazione di silano).

In effetti ripetendo il test del peel a 5 giorni dall'asciugatura in stufa si nota che questo diminuisce all'aumentare del silano, anche se in maniera molto meno marcata rispetto all'SBR.

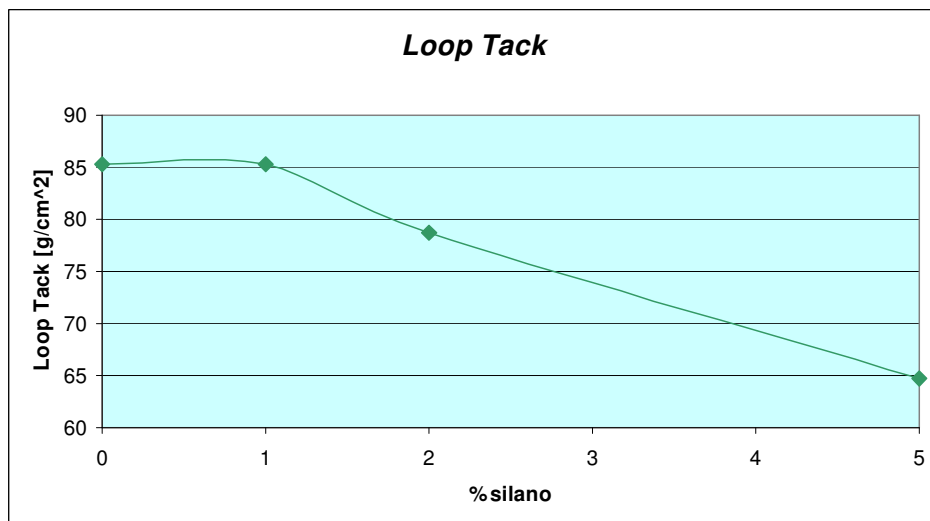
**Shear** notevolmente più basso per campioni all' 1% e 2% rispetto a base e 5%. Si nota un andamento opposto rispetto all'SBR: probabilmente una bassa percentuale di silano non riesce a fornire dei miglioramenti, anzi disturba la struttura della materia prima acrilica. Per percentuali più alto il silano comincia a funzionare a dovere.



**Peel** diminuisce all'aumentare della concentrazione, in maniera comunque molto meno marcata rispetto all'SBR.

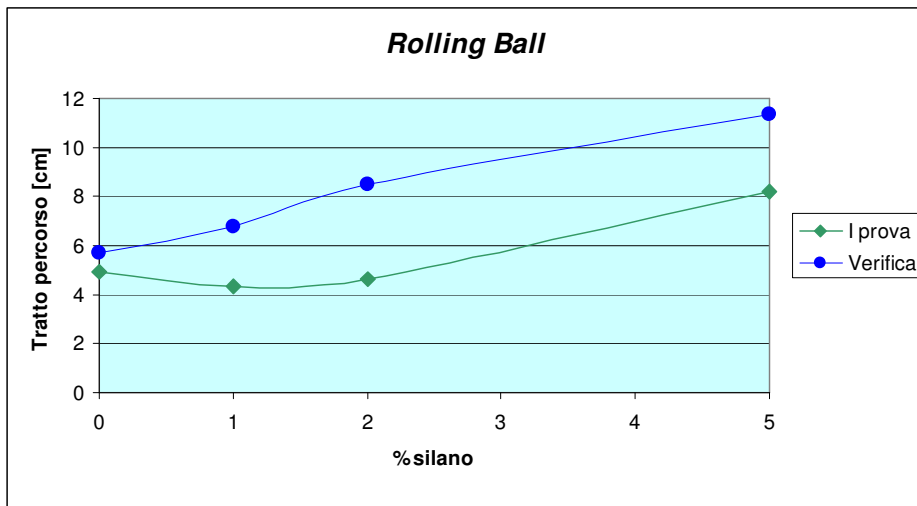


**Loop Tack** valori uguali per base e 1%, poi diminuisce all'aumentare della percentuale di silano. Anche in questo caso si nota come la reticolazione abbia inizio solo per percentuali elevate di silano.

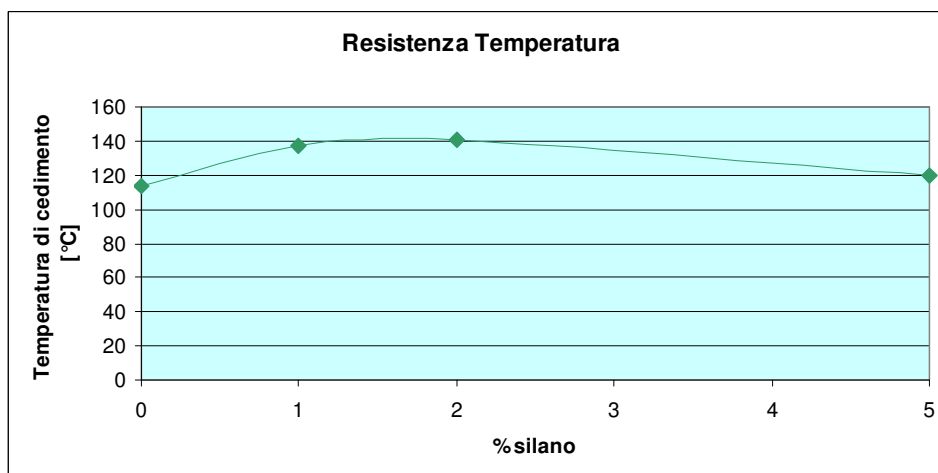


**Rolling Ball** aumenta costantemente all'aumentare della concentrazione di silano, come previsto.





**Resistenza Termica** migliore dell'SBR, andamento simile a quest'ultimo: massimo per campioni all'1 e 2%, valori simili per base e 5%.



**CONCLUSIONI:** anche per il polimero acrilico si nota l'effetto di reticolazione da parte del silano, ma in maniera meno evidente rispetto all'SBR. In piccole concentrazioni il silano sembra aumentare leggermente la resistenza termica, già comunque buona per il polimero base. Per quanto riguarda la reticolazione invece servono percentuali più alte di silano per notare un certo effetto.

## **4.5 POLIURETANO**

### **4.5.1 TEST PER POLIURETANO**

Vengono eseguiti incollaggi su diverse superfici. Faremo incollaggi pelle su pelle, gomma su gomma e gomma su pelle; verrà poi valutata la forza necessaria a staccare gli incollaggi.

Per la prova si preparano strisce larghe 2 cm e lunghe 15 cm circa. La prova verrà svolta con il dinamometro: si usa la cella di carico da 5kN e si fa salire la morsa con una velocità di 30 mm/min.

Prima di spalmare l'adesivo, la gomma viene trattata con una soluzione alogenante di tricloro isocianuro in polvere (composto usato comunemente nelle piscine) sciolto in acetato di etile; viene stesa la soluzione con l'aiuto di un pennello passandola per due volte su ogni striscia e poi viene lasciata ad asciugare. Il solvente indebolisce i legami superficiali della gomma che vengono poi rotti dall'interazione col cloro contenuto nella soluzione alogenante; in questo modo l'adesivo aderisce meglio alla gomma.

Una volta trattata la gomma si procede spalmando su entrambi i lati dell'incollaggio una quantità precisa (1 grammo) di adesivo con un pennello. I due lati dell'incollaggio saranno poi pressati l'uno contro l'altro dopo che l'adesivo poliuretano sarà stato riattivato termicamente (intorno agli 80 °C).

Una volta fatto l'incollaggio verrà valutata col dinamometro la forza necessaria a staccare i due lati e registrato l'andamento di quest'ultima all'aumentare della percentuale di silano nei campioni.

Faremo due incollaggi gomma su gomma, due pelle su pelle, due gomma su pelle e due gomma non trattata su pelle (per vedere se il silano riesce a svolgere una funzione analoga alla soluzione alogenante).

La cosa che si nota subito è che la spalmatura di poliuretano non riesce ad aderire sulla gomma naturale non trattata, infatti appena si asciuga si stacca dalla superficie; l'aggiunta del silano non sembra poter sostituire l'utilizzo della soluzione alogenante. Le prove di incollaggio su gomma non trattata non verranno quindi fatte in quanto il poliuretano non riesce ad aderire.

Per riattivare il poliuretano si mettono le strisce in stufa e si lasciano scaldare finché la temperatura sulla superficie della spalmatura supera i 70 °C (per misurare la temperatura si usa un termometro a laser). A questo punto si tolgono le strisce e si fanno aderire a mano; in seguito si mette il campione nella pressa, che lavora a circa 5,5 bar. I test di trazione vanno eseguiti dopo aver lasciato asciugare l'incollaggio per un giorno.

#### **4.5.2 VALUTAZIONE TEST**

Il problema principale riscontrato durante la prova di trazione è che tendono a cedere i supporti, mentre l'adesivo tra i due supporti rimane intatto. I campioni in pelle si staccano dallo strato direttamente a contatto con l'adesivo (soprattutto per il base), quelli in gomma tendono ad allungarsi fino a rottura.

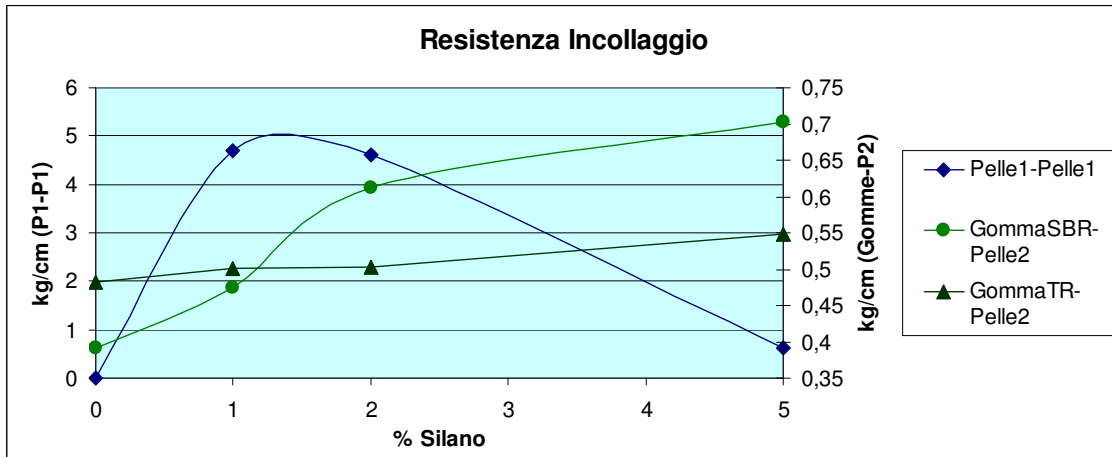
E' stato comunque possibile eseguire i test sull'incollaggio pelle-pelle con i campioni contenenti il silano e si nota che i polimeri con l'1 e 2% restituiscono valori simili, mentre il campione al 5% si stacca molto più facilmente (viene via anche a mano): probabilmente la percentuale di silano è talmente alta da permettere una plastificazione del polimero e un conseguente netto calo delle caratteristiche adesive.

Per avere dati più significativi verranno provati altri tipi di supporti: cuoio, due tipi di gomma meno morbidi rispetto a quella usata in precedenza e un tipo di pelle meno pelosa. Le coppie su cui si eseguiranno le prove sono: gomma TR-pelle, gomma SBR-pelle, cuoio-pelle.

Siccome gli incollaggi risultano meno forti rispetto alle prime prove si torna ad utilizzare la cella di carico da 50 N e si imposta la sensibilità del plotter a 500 mV.

Si nota che l'incollaggio migliora all'aumentare della concentrazione di silano nel campione, in maniera più marcata per l'incollaggio su gomma SBR rispetto a quello su gomma TR. I valori relativi all'incollaggio cuoio-pelle non si possono valutare in quanto è stata eseguita la prova con la cella di carico da 5 kN e la forza necessaria risultava fuori scala.

Riassumendo riporto un grafico con le prove che son risultate significative:



Fino ad una percentuale del 2% di silano l'adesione aumenta in tutti i casi. Salendo al 5% aumenta leggermente la forza degli incollaggi gomme-pelle, mentre cala bruscamente quella dell'incollaggio pelle-pelle (probabilmente a causa di un effetto di plasticizzazione del poliuretano ad opera del silano).

## 5 CONCLUSIONI

I dati raccolti sono sufficienti per esprimere qualche commento sull'effetto del silano sugli adesivi studiati.

Si nota che il silano tende ad interagire con tutte le materie prime usate; infatti anche per le due materie scartate (PVA e neoprene) si notava un leggero miglioramento dell'adesione su vetro e della resistenza all'acqua dopo l'aggiunta del silano. Per motivi di tempo comunque si è scelto di portare avanti lo studio con i 3 adesivi che mostravano i miglioramenti più promettenti.

Una cosa che è stata sicuramente confermata dai test più approfonditi svolti in seguito, è che il comportamento degli adesivi modificati col silano è tutt'altro che facile da prevedere. L'andamento dei test infatti non segue sempre un andamento ipotizzabile a priori; per fare un esempio la resistenza termica di SBR e acrilico aumenta fino ad una percentuale di silano al 2% ma poi torna a calare con percentuali del 5%. Tutto questo porta a pensare che per caratterizzare in maniera precisa l'effetto dei silani sui vari polimeri servano test molto più approfonditi di quelli svolti.

Sicuramente l'aggiunta di silano migliora le caratteristiche degli adesivi e probabilmente, andando a studiare con precisione per ogni materia base la formulazione e la percentuale di silano ottimale, si potrebbero ottenere miglioramenti notevoli.

Tuttavia il silano utilizzato è molto costoso (si aggira intorno ai 70 euro/kg) e, nonostante venga usato in percentuali basse (al massimo il 5% di un'emulsione al 40%), va ad influire notevolmente sul costo. Gli adesivi studiati, infatti, vengono venduti con prezzi dell'ordine di 1 euro/kg, e spesso la differenza nell'essere competitivi o meno sta in pochi centesimi.

Si capisce quindi come per queste applicazioni la scelta di inserire nella formulazione degli adesivi il silano debba essere valutata con attenzione, nonostante le indicazioni positive delle prove.

Per quanto riguarda alcuni sviluppi possibili, potrebbe essere interessante andare a studiare gli effetti di aggiunte di silano in adesivi utilizzati per applicazioni più specifiche e particolari e quindi, presumibilmente, più costosi. Venendo ad incidere meno il fattore economico potrebbero diventare predominanti i miglioramenti delle caratteristiche adesive.



## **6 BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA**

- Edward M. Petrie, “Handbook of Adhesives and Sealants”, McGraw-Hill  
Handbooks
- Zbigniew Czech, Marta Wojciechowica, “The crosslinking reaction of acrylic PSA using metal acetylacetonates”, European Polymer Journal
- “Dow Corning”, [www.dowcorning.com/silanes](http://www.dowcorning.com/silanes)
- “Wacker”, <http://www.wacker.com>