

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE
VALORIZZAZIONE DI SCARTI DI VERNICE IN
POLVERE TRAMITE IMPIEGO COME
RIEMPITIVO IN MATRICE TERMOINDURENTE

Relatore: Prof. Marega Carla

Correlatore: Dr. Pandolfi Cristian

Controrelatore: Prof. Amendola Vincenzo

LAUREANDA: Arianna De Biasio

ANNO ACCADEMICO 2022/2023

SOMMARIO

1	Decoral System	5
2	Verniciatura in polvere	6
2.1	Il processo Decoral	7
2.2	Decoral Powder: formulazioni per vernici in polvere	8
2.3	Situazione attuale sulla gestione degli scarti di verniciatura	10
2.4	Resine poliesteri funzionalizzate	12
2.5	Formulazione a base poliesteri	13
2.6	Formulazione a base poliuretano	14
3	I polimeri termoindurenti	19
3.1	Il processo di reticolazione	20
3.2	La temperatura di transizione vetrosa	21
3.3	Gli additivi nei materiali plastici	23
3.4	Le resine epossidiche	24
3.5	Le resine poliesteri insature	28
4	Tecniche di caratterizzazione	31
4.1	Microscopia elettronica a scansione (SEM)	31
4.1.1	Condizioni sperimentali	32
4.2	Granulometria a diffrazione laser	33
4.2.1	Condizioni sperimentali	34
4.3	Analisi Termiche	34
4.3.1	Calorimetria a scansione differenziale (DSC).....	34
4.3.2	Termogravimetria (TGA).....	37
4.4	Spettroscopia IR-ATR	38
4.4.1	Condizioni sperimentali	39
4.5	Prove meccaniche	39
4.5.1	Trazione	40
4.5.1.1	<i>Frattura</i>	42
4.5.2	Compressione	42
4.5.3	Flessione a tre punti.....	43
4.6	Invecchiamento accelerato	45
4.6.1	Condizioni sperimentali	48
5	Parte sperimentale	49
5.1	Materiali	49
5.1.1	Polveri	49

5.1.2	Matrici termoindurenti.....	50
5.2	Strategia del lavoro sperimentale.....	51
5.2.1	Produzione dei provini compositi.....	52
6	Risultati	54
6.1	Caratterizzazione delle polveri.....	54
6.1.1	Morfologia e dimensioni	54
6.1.2	Comportamento termico	57
6.1.3	Analisi IR-ATR	63
6.2	Caratterizzazione dei materiali compositi.....	66
6.2.1	Superfici di frattura dei materiali compositi.....	66
6.2.2	Comportamento termico	69
6.2.3	Proprietà meccaniche.....	73
6.2.4	Fotostabilità	85
7	Conclusioni.....	90
	Bibliografia.....	92

In questo lavoro di tesi, svolto in collaborazione con l'azienda Decoral System di Arcole (VR), sono state indagate delle possibili opzioni atte alla valorizzazione di scarti di vernice in polvere termoindurente. E' stato proposto l'impiego come riempitivo per materiali compositi a matrice termoindurente, con reticolazione a freddo. A tale scopo, le polveri tal quali e polveri ottenute in seguito a reticolazione e micronizzazione, sono state miscelate in rapporti diversi con della resina epossidica e resina poliestere. Sono stati ottenuti dei provini per colata in stampi in silicone per l'esecuzione dei test meccanici di flessione, trazione e compressione. E' stato indagato il comportamento termico delle polveri e dei provini mediante DSC, la distribuzione del riempitivo all'interno della matrice tramite SEM e la fotostabilità all'azione di luce e calore mediante prove di invecchiamento accelerato. In sintesi, gli scarti di vernice in polvere possono essere impiegati come riempitivo in matrice termoindurente senza sostanziale variazione delle proprietà del materiale.

1 DECORAL SYSTEM

La prima azienda del gruppo Decoral nasce a Verona nel 1974 e si occupava di anodizzazione dell'alluminio, un trattamento che permette di migliorarne l'aspetto estetico e lo rende resistente alla corrosione. A distanza di quasi dieci anni viene introdotta la linea di verniciatura a polvere per serramenti in alluminio, acciaio e altri tipi di metallo. Negli anni 90 viene brevettato il processo di sublimazione Decoral ® per la riproduzione dell'effetto legno sul metallo; la combinazione tra vernice in polvere e film sublimatici è stato un processo rivoluzionario che ha avuto un impatto positivo sull'industria dei serramenti, delle grandi architetture e sull'ambiente, in quanto ha contribuito a preservare l'abbattimento intensivo di alberi.

Decoral System è una realtà che oggi si occupa della produzione e vendita di prodotti verniciati in polvere e di film sublimatici che, con il loro accoppiamento, permettono di ottenere un numero elevatissimo di finiture ed effetti come l'effetto legno e marmo, oltre a tantissime texture e fantasie. L'impiego prevede il rivestimento di facciate, porte, finestre, infissi, pareti divisorie e oggetti d'arredo urbano sia per interni che per esterni.

L'azienda sposa una visione di innovazione che spazia non solo nel campo del design e della qualità delle materie prima e dei prodotti, ma anche l'attenzione all'ambiente, che le ha permesso di acquisire numerosi certificati di conformità.

L'azienda Decoral System, con sede ad Arcole (VR), ha avviato una collaborazione con il Dipartimento di Scienze Chimiche presso l'Università degli Studi di Padova, con lo scopo di indagare delle opzioni atte alla valorizzazione di scarti di vernice in polvere. Tali scarti vengono prodotti in grande quantità nel reparto Decoral Powder ed è una problematica comune nel settore della verniciatura in polvere. E' stato richiesto di proporre una soluzione semplice e attuabile dall'azienda stessa, per un impegno che differisca dal settore della verniciatura.

2 VERNICIATURA IN POLVERE ^{1,2}

La verniciatura a polvere è un processo in cui una miscela di materiale micronizzato costituita da resine, indurenti, additivi e pigmenti, viene utilizzata per realizzare rivestimenti protettivi/estetici di superfici di varia natura. Il materiale micronizzato viene depositato allo stato solido sul substrato mediante l'utilizzo di pistole elettrostatiche che caricano elettricamente le microparticelle; data l'assenza di solventi che fungono da veicolo non può verificarsi alcuna emissione durante il suo impiego e perciò questa viene considerata una tecnologia ecologica (NO- VOC: "NO Volatile Organic Compound"). Il substrato rivestito di materiale micronizzato viene poi inserito all'interno di un forno e portato alla temperatura di polimerizzazione; da qui il passaggio allo stato fuso dove si crea un film sottile omogeneo e successivamente avviene la reticolazione. Lo spessore dello strato verniciante ottenibile con questa tecnologia è nettamente superiore a quello ottenibile con vernice liquida (si superano agevolmente i 100 micrometri) e le caratteristiche meccaniche possono essere molto elevate. Utilizzando rivestimenti in polvere è facilmente realizzabile un'ampia gamma di effetti che sarebbe impossibile ottenere con altri processi di rivestimento. Tuttavia, in mancanza di una adeguata preparazione si verificano facilmente esfoliazione, formazione di bolle e fessurazioni.

A causa del loro comportamento fisico e chimico, le vernici in polvere possono essere suddivise in due categorie: sistemi termoplastici e termoindurenti.

I sistemi termoplastici contengono un polimero termoplastico amorfo o semi-cristallino, pigmenti, riempitivi, ed altri additivi. La formazione del film avviene in seguito alla fusione e sinterizzazione delle particelle e il processo di fusione è reversibile grazie alla natura del sistema. Il peso molecolare iniziale del polimero deve essere sufficientemente elevato da garantire una buona flessibilità, durezza, resistenza all'urto e ai graffi del film formato, per questo la quantità di pigmento e carica che può essere incorporata con successo è molto inferiore rispetto al caso dei termoindurenti. Ciò influisce sul potere coprente della vernice, sul valore estetico e anche sul prezzo della formulazione. L'alto peso molecolare comporta un'alta viscosità del fuso che può essere problematica al fine di ottenere una distribuzione omogenea del film di rivestimento. Tipici esempi commerciali di sistemi termoplastici sono le polveri in polietilene, le quali richiedono temperature di formazione del film comprese tra i 280 e i 400°C, poliammidi che necessitano di temperature superiori ai 280°C, polivinilcloruro che richiede invece temperature comprese tra i 160 e i 200°C e poliesteri sopra i 200°C. I vantaggi di tali sistemi sono la relativa semplicità e il basso costo.

I sistemi termoplastici hanno diverse problematiche come alte temperature di fusione, basso livello di pigmentazione, scarsa resistenza ai solventi, debole adesione a superfici metalliche, spessori del film elevati e viscosità del fuso elevata. Per questo sono stati sviluppati sistemi di verniciatura a polveri termoindurenti i quali reticolano tramite riscaldamento della vernice applicata sul supporto.

I sistemi termoindurenti contengono una resina reattiva a basso peso molecolare amorfa o semicristallina, un agente indurente, pigmenti, riempitivi e additivi di varia natura adibiti a migliorare applicazione, le proprietà finali e aspetto del film. Attualmente, i sistemi termoindurenti principalmente impiegati nel rivestimento di oggetti metallici sono di natura poliuretanica, poliestere ed epossidica. Vengono utilizzati monomeri di partenza con pesi molecolari molto inferiori rispetto ai sistemi termoplastici e presentano quindi viscosità del fuso inferiori; di conseguenza di possono incorporare maggiori quantità di pigmenti e riempitivi. La natura reticolata di questi film permette di ottenere rivestimenti con una maggiore resistenza chimica, una maggiore proprietà di adesione a diversi substrati, per cui non necessitano di *primer* e ciò comporta una diminuzione della spesa di processo.

A seconda della reattività, i componenti della matrice fondono e reticolano irreversibilmente a temperature comprese tra 120 e 230 °C per pochi minuti.

La temperatura di transizione vetrosa (Tg) dei polimeri impiegati (trattata in dettaglio nel capitolo 3.2 “*La temperatura di transizione vetrosa*”), deve essere superiore a 50 °C, altrimenti il polimero rammollirebbe durante la macinazione in seguito al riscaldamento del materiale per azione meccanica. La Tg può essere considerata una sorta di punto di rammollimento del sistema e quindi può essere messa in relazione alla stabilità della polvere. Per le polveri di verniciatura, l'instabilità di stoccaggio non è generalmente indotta da reazione di agenti chimici ma è semplicemente dovuta all'ammorbidimento fisico e conseguente sinterizzazione delle particelle¹. La scelta delle resine per i rivestimenti in polvere è quindi ristretta.

Gli additivi e i pigmenti giocano un ruolo molto importante nelle proprietà finale del film reticolato ma il loro dosaggio è molto ridotto². I pigmenti che devono essere adatti ai rivestimenti in polvere: vengono trattate ad alte temperature e quindi i pigmenti devono essere resistenti al calore, inoltre la loro bagnabilità deve essere sufficiente a soddisfare le condizioni dell'estrusore. Entrambi i requisiti sono soddisfatti dai pigmenti inorganici²⁰.

Esistono molti tipi di additivi, quelli che si trovano in quasi tutte le formulazioni di partenza sono l'agente livellante, l'agente degassante (in genere si impiegano cristalli di benzoine)^{3,4}, l'additivo di scorrimento (polveri di silicati e allumina)², opacizzanti e pigmenti bianchi (diossido di titanio e solfato di bario). Ognuno ha una propria funzione ma anche altre proprietà del film possono essere modificate grazie dell'introduzione di particelle estranee.

2.1 IL PROCESSO DECORAL⁵

Il Processo Decoral® ha origine dall'abbreviazione dei termini “DECORazione ALluminio”. E' un procedimento industriale che permette di decorare un substrato di materiale metallico, ma anche di vetro, plastica, ceramica, purchè resistente alle temperature di processo senza subire deformazioni. Il processo utilizza una tecnologia basata sulla sublimazione definito *heat-transfer*. La sublimazione è un processo fisico attraverso il quale una sostanza passa dallo stato solido allo stato gassoso, senza passare attraverso lo stato liquido. Gli inchiostri per sublimazione possono essere stampati su vari tipi di supporto e vengono trasferiti mediante combinazione di calore e pressione nello strato di prodotto verniciante di cui è ricoperto il manufatto da decorare.

L'intero ciclo di verniciatura rispetta le direttive tecniche del marchio *Qualicoat*; è un'organizzazione globale impegnata a mantenere la qualità della verniciatura e rivestimento dell'alluminio e delle sue leghe per applicazioni architettoniche.

Il processo industriale prevede le seguenti fasi:

1. **Pretrattamento chimico dell'alluminio:** il substrato viene pulito e trattato chimicamente per essere pronto alle fasi successive;
2. **Verniciatura in polvere termoidurente:** il supporto metallico pretrattato viene disposto verticalmente e verniciato a polvere mediante pistole elettrostatiche. Successivamente la vernice viene fatta reticolare in forno secondo le specifiche della scheda tecnica. Il rivestimento di base protegge il prodotto da fattori quali agenti atmosferici, corrosione e abrasione. Possono inoltre essere fornite proprietà particolari su richiesta come proprietà antibatteriche, antiscivolo, antigraffio, conduttive.
3. **Decorazione:** l'oggetto da decorare viene avvolto da un film sublimatico stampato con il motivo decorativo. Successivamente viene applicato il vuoto per far aderire il film alla superficie e si pone all'interno di un forno Decoral® dove, attraverso il calore e la pressione, gli inchiostri

stampati sul film vengono trasferiti nello strato di rivestimento. Pochi minuti dopo, il materiale viene estratto dal macchinario e la pellicola esausta viene rimossa per rivelare il motivo decorativo.

Le direttive *Qualicoat* prevedono di effettuare dei controlli a campione sul prodotto verniciato che riguardano l'aspetto visivo, la brillantezza o *gloss*, lo spessore e l'aderenza al substrato. I laboratori di Decoral System si occupano di effettuare test di controllo qualità, dello sviluppo di nuovi prodotti e formulazioni, dell'assistenza al cliente, di mantenere e pubblicare la documentazione tecnica sui test effettuati.

2.2 DECORAL POWDER: FORMULAZIONI PER VERNICI IN POLVERE¹

La produzione delle formulazioni per vernici termoindurenti avviene nel reparto *Decoral Powder* (figura 1): i materiali che si vogliono inserire nella formulazione vengono miscelati allo stato solido, estrusi alla temperatura di fusione, raffreddati tramite calandratura e micronizzati; vengono volutamente modificati e controllati i parametri di macinazione così da ottenere polveri di varie granulometrie selezionate in base alla loro funzione estetica e funzionale.

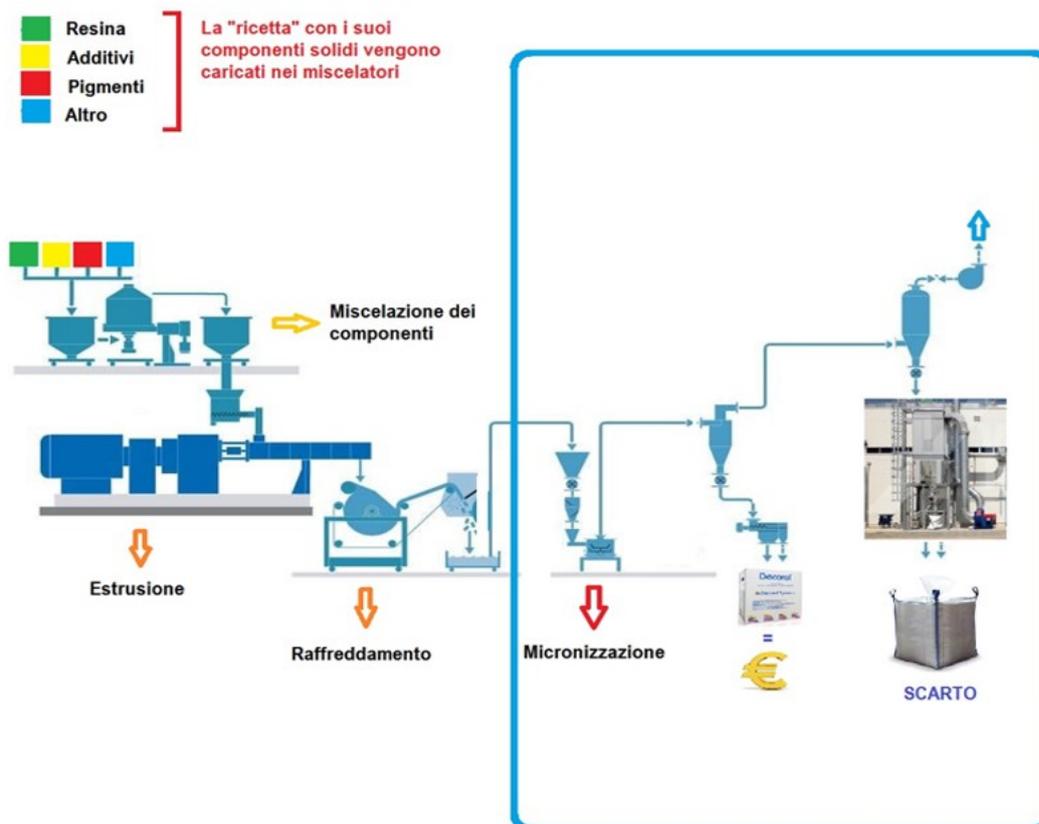


Figura 1 schema di produzione di una formulazione di vernice in polvere termoindurente

I componenti della miscela vengono caricati in vasche o contenitori e miscelati negli appositi mescolatori. La composizione e la ricetta si basano sulle analisi chimico/fisiche del fornitore e, sull'esperienza che ha l'azienda e sui controlli che vengono eseguiti nelle materie prime in entrata, per ottenere una formulazione omogenea che rispecchi la qualità Decoral e che segua le direttive del marchio

Qualicoat. Quando la miscela è omogenea, viene trasportata nella tramoggia di alimentazione dell'estrusore: una macchina che per attrito meccanico e per riscaldamento fonde e mescola la miscela e lega gli additivi e i pigmenti in maniera omogenea. La temperatura nelle varie fasi è adeguatamente controllata per evitare il fenomeno della reticolazione.

Il prodotto fuso esce dalla testata dell'estrusore e viene depositato su un cilindro refrigerante che riporta allo stato solido la miscela. All'uscita delle calandre, un nastro trasportatore porta il materiale verso un frantumatore che rompe la lastra raffreddata in piccole scaglie e le deposita in grandi vasche.



Figura 2 nastro trasportatore sul quale viene raffreddato il materiale estruso e frantumazione a scaglie. Foto scattate nel reparto Decoral Powder

Le scaglie vengono trasportate mediante trasporto pneumatico nella tramoggia di un mulino micronizzatore a pioli. Il mulino è la macchina che determina la granulometria della vernice e lavora in depressione, le scaglie aspirate passano nella macina dove vengono micronizzate dagli innumerevoli urti tra il rotore a pioli e le pareti della macina. La vernice micronizzata viene aspirata e passa attraverso il ciclone che per depressione fa cadere la polvere verso lo scarico inferiore (che va al setaccio) mentre il particolato super-fine e leggero esce dalla parte superiore che va negli abbattitori/ cicloni di recupero a valle dell'impianto, e costituisce il rifiuto. Sotto lo scarico del ciclone c'è il vibrosetaccio che elimina il particolato grossolano che il mulino non è riuscito a micronizzare; la vernice buona che attraversa la rete del setaccio è quella conforme che si vende; quella che rimane sopra il setaccio viene scaricata lateralmente e classificata come recupero non conforme. In genere la granulometria delle polveri è compresa tra 10 e 150 μm , con un diametro medio compreso tra i 30 e i 80 μm . Bisogna tenere presente che quanto più fini sono le particelle, tanto maggiori sono gli effetti dell'energia superficiale. Nei casi limite, se le particelle sono molto fini, alcuni agglomerati non verranno fluidificati una volta posti in forno. Ciò porta alla formazione di granelli e difetti di livellamento nelle pellicole. Questo è uno dei motivi per separare le particelle più fini durante il processo di produzione dei materiali di verniciatura in polvere.

La tecnologia di applicazione della polvere agli oggetti da rivestire è quella dello spray elettrostatico, nel quale la polvere prodotta viene caricata elettrostaticamente da particolari pistole, viene poi aspirata tramite utilizzo di aria compressa, nebulizzata da un ugello conico e caricata tramite un elettrodo presente all'estremità della pistola. Le particelle di polvere cariche negativamente sono governate da una combinazione di forze meccaniche (aria compressa) ed elettrostatiche (carica negativa conferita dall'elettrodo); queste aderiscono al substrato che è collegato a terra e quando il campo elettrico viene rimosso, le particelle rimangono adese alla superficie mantenendo parte della carica (effetto "calamita").

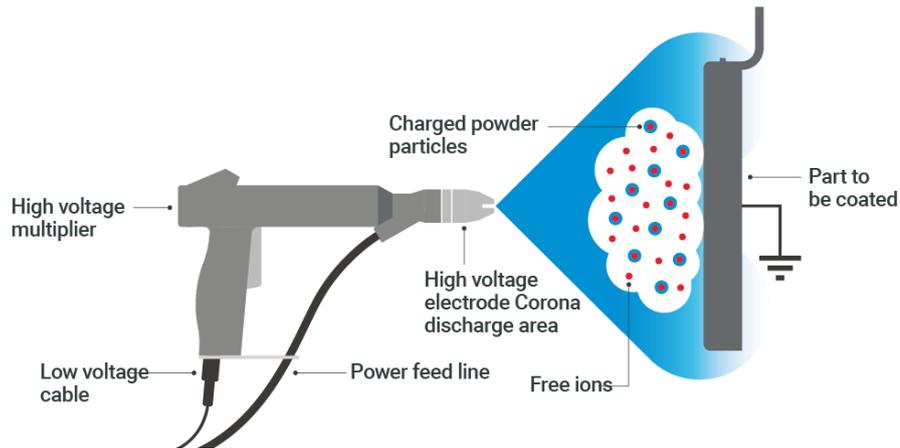


Figura 3 applicazione della vernice in polvere mediante tecnica spray elettrostatico ⁶

In questa fase è molto importante la distribuzione granulometrica delle particelle di polvere verniciante: le particelle dovranno avere dimensioni quanto più simili tra loro perché, durante l'applicazione tramite spray elettrostatico, quelle più piccole avranno più forza elettrostatica rispetto a quelle più grandi a causa del loro peso minore. Esse penetreranno meno nelle aperture, fori o insenature dell'oggetto da ricoprire, causando una minore uniformità di distribuzione sulla superficie; quelle più pesanti e grandi, invece, a causa della minore quantità di carica hanno una maggiore tendenza a cadere ed uscire dalla traiettoria. Dato che le particelle dovranno sinterizzare nel processo di reticolazione, l'uniformità del film sarà minore nel caso di particelle più grandi, mentre particelle con alta densità di impaccamento promuoveranno film con minori buchi, minore probabilità di formazioni di crepe e migliori caratteristiche estetiche del prodotto finale.

2.3 SITUAZIONE ATTUALE SULLA GESTIONE DEGLI SCARTI DI VERNICIATURA

Una problematica comune del settore è la gestione degli scarti generati durante le fasi di produzione e applicazione della polvere verniciante.

Nella fase di produzione, le polveri con una dimensione delle particelle inferiore a 10 μm e maggiori di 250 μm ^{7,8} non possono essere vendute in quanto attualmente presentano caratteristiche applicative e di formazione del film inadeguate. La loro rielaborazione in polvere riutilizzabile è un processo costoso e ingombrante. Questi scarti sono una miscela di formulazioni diverse che vengono raccolte a valle dell'impianto di produzione a intervalli regolari, e corrisponde a circa il 5% della produzione totale^{8,7}.

La polvere viene applicata al substrato tramite un processo di spruzzatura, quella che non colpisce l'oggetto viene in parte persa ma le sue caratteristiche sono conformi all'impiego come verniciante e perciò si cerca di recuperare e reintrodurre nel ciclo di produzione del lotto impiegato (verniciatura con sistema a recupero). È importante sottolineare questo perché prima di procedere all'impiego di una formulazione diversa, le linee di spruzzatura vengono accuratamente pulite per evitare contaminazioni. Le particelle di polvere possono essere recuperate solo in quantità tali da non modificare significativamente la granulometria iniziale nella fase di miscelatura, per non incorrere in problemi di disomogeneità della polvere.

Si stima che circa il 5-15%^{7, 8} della polvere totale spruzzata venga raccolta come rifiuto e unita a quella derivante dalla produzione.

Scarti industriali derivati da errori di produzione e formulazioni “scadute” contribuiscono all'aumento delle quantità di rifiuti. Attualmente le polveri raccolte vengono stoccate in particolari sacconi big-bag (i sacconi devono sempre essere contrassegnati poiché la ditta adibita allo smaltimento deve eseguire dei controlli a campione) e mandate in discarica o incenerite. Prima di essere smaltite vengono analizzate da laboratori per indirizzare al meglio lo smaltimento. Questo, di conseguenza, comporta uno spreco di materie prime e costi che gravano sul produttore oltre a generare un forte impatto ambientale. Sono numerosi i brevetti industriali che riportano procedure per la reintroduzione degli scarti conformi nella fase della produzione^{9,10,11} ma per questi è previsto l'impiego di macchine che le permettano, con un conseguente aumento dei costi di gestione.

Per far fronte a questa problematica, sono nate aziende il cui scopo è quello di reintrodurre nel mercato gli scarti di verniciatura in polvere, in un'ottica circolare. Un esempio sono la *Surplus Coatings*¹² e *Innovakote*¹³ che lavorano per valorizzare scarti di verniciatura prodotti da azienda in tutto il mondo. Nel caso più generale, la polvere di scarto è costituita da una miscela di formulazioni aventi colore, texture e proprietà diverse. Quando le tecnologie disponibili non sono sufficienti a separarle per colore, la miscela viene fusa e riestrusa, e vengono aggiunti pigmenti e additivi con l'obiettivo di ottenere un colore neutro (generalmente nella scala dei grigi) e proprietà omogenee. In seguito alla rimacinazione, il prodotto viene testato e può essere utilizzato per creare rivestimenti con finiture rugose o testurizzate. Bisogna considerare però che in via generale, i materiali plastici, se sottoposti a più cicli di lavorazione, possono andare incontro a parziale degradazione e alla perdita delle prestazioni meccaniche iniziali, inoltre il risultato finale deve soddisfare le richieste del cliente e varia al variare dal materiale di scarto di partenza.

In letteratura vengono proposti impieghi degli scarti in settori diversi dalla verniciatura: come legante nella produzione di materiali compositi^{8,7}, e come riempitivo in matrici termoplastiche^{14,15,16,17}. Per quest'ultimo utilizzo, le polveri costituite da sistemi termoindurenti, devono essere sottoposte ad un processo di “inertizzazione”. Infatti, l'analisi termica e i test di riscaldamento sul metallo hanno rivelato che la polvere di rivestimento riciclata così come ricevuta non può essere utilizzata come materiale di riempimento per matrice termoplastiche, poiché durante la fusione a temperature dell'estrusione superiori a 100 °C, la polvere aderirebbe fortemente alle parti metalliche interne dell'estrusore e andrebbe incontro al processo di reticolazione. A tale scopo, la polvere di rivestimento riciclata viene idrolizzata mediante acqua con l'aggiunta di alcol fino a che le prove termiche non riportano risultati soddisfacenti; successivamente viene essiccata e rimacinata^{14,15,16,17}. Dopo questo trattamento, il riciclato disattivato viene miscelato in quantità diverse nei polimeri fusi mediante estrusione e stampaggio ad iniezione, per ottenere dei provini adatti ad eseguire i test meccanici. In generale, l'interazione tra la matrice termoplastica e il riempitivo è scarsa, e viene proposto l'impiego di compatibilizzanti¹⁷.

È da tenere in considerazione la tecnologia di *additive manufacturing* (AM) in particolare la tecnica di sinterizzazione laser selettiva (SLS) o *powder bed fusion* (PBF). Si tratta di un processo di stampa 3D di polveri polimeriche o metalliche. Il materiale in polvere viene distribuito in modo omogeneo su un letto, quindi fuso selettivamente utilizzando un raggio laser. La piastra di costruzione si abbassa e il processo si ripete fino all'ottenimento dell'oggetto tridimensionale voluto. Le parti sono supportate dalla polvere circostante durante la stampa 3D e non richiedono strutture di supporto aggiuntive o stampi. Questa tecnica viene impiegata nella produzione di prototipi ed oggetti di piccole dimensioni con geometria complessa¹⁷.

I polimeri più impiegati e commercialmente disponibili con tecnologia PBF sono poliammidi, ABS (poli acrilonitrile-stirene-butadiene), polistirene, poliuretani termoplastici e policarbonati¹⁸. Sono tutti polimeri termoplastici nei quali non avviene alcun processo chimico durante la fase di fusione. Sono in corso studi per l'impiego di materiali termoindurenti con tecnologie pre-cura, post-cura o cura durante

la stampa. La tecnologia richiede che le polveri siano il più possibile sferiche, abbiano distribuzione granulometrica centrata a valori compresi tra 10-120 μm e un diametro medio di 45-90 μm ; inoltre si richiede e che la composizione sia conosciuta per individuare le condizioni di processo¹⁹. Tutti questi sono dei limiti per l'impiego di questa tecnologia con gli scarti di verniciatura attualmente generati.

I due sistemi di vernice in polvere studiati in questo lavoro di tesi sono a base poliestere e poliuretano.

2.4 RESINE POLIESTERE FUNZIONALIZZATE^{20,21}

Le formulazioni per verniciatura in polvere termoindurente, contengono un indurente specifico e una o più resine poliestere con funzionalità ossidriliche (per la formulazione a base poliuretano) o carbossiliche (per la formulazione a base poliestere).

I poliesteri sono polimeri che contengono unità ripetitive di gruppi esteri nella catena polimerica e sono, in generale, prodotti tramite reazione di policondensazione tra un acido carbossilico polifunzionale (o un'anidride) e alcoli polifunzionali. Il reagente in eccesso è quello che fornisce i gruppi terminali alle catene carboniose.

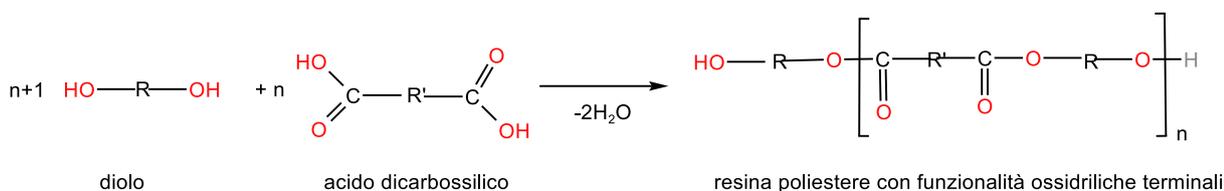


Figura 4 schema di reazione della sintesi di una resina poliestere con funzionalità ossidriliche

I poliesteri funzionali sono disponibili con una serie di funzionalità che includono ossidriliche, carbossiliche, carbammato, insaturazione reattiva e una combinazione di una o più di queste. In generale, la maggior parte dei poliesteri funzionali presenti in commercio sono polimeri con funzionalità ossidrilica. I poliesteri funzionali, a seconda della loro struttura, trovano applicazioni nel settore automobilistico, aerospaziale, militare, nell'edilizia e delle costruzioni, e nelle formulazioni per rivestimenti in polvere o liquidi.

Le resine poliestere impiegate nelle applicazioni di rivestimento hanno un peso molecolare relativamente basso e sono polimeri amorfi, lineari o ramificati. In seguito al processo di reticolazione con l'agente indurente specifico per la formulazione, danno vita al film di rivestimento. Il materiale così ottenuto presenta una maggiore flessibilità all'aumentare della lunghezza della catena polimerica della resina funzionalizzata, mentre è più rigido al diminuire della lunghezza delle catene e all'aumentare del numero di reticolazioni, ovvero nel caso di un maggior numero di funzionalità lungo la catena della resina e una maggiore quantità di gruppi reattivi nell'agente reticolante.

Sperimentalmente risulta che i rivestimenti termoindurenti contenenti resine poliestere, forniscono un'ottima adesione al metallo rispetto ad altre classi di resine come quelle acriliche. Tuttavia, la presenza di legami esterei nella struttura portante li rende più inclini all'idrolisi, di conseguenza è importante una corretta selezione dei monomeri, in particolare il legame estereo contenuto nella catena polimerica deve essere molto ingombrato. La selezione dei monomeri incide inoltre sulla Tg, sulle proprietà meccaniche e estetiche, sulla densità di reticolazione, sulla reattività e sulla tendenza della resina a cristallizzare.

I poliesteri ramificati sono costituiti da miscele di monomeri con almeno un monomero che abbia un numero di funzionalità (F) maggiore di 2. All'aumentare della proporzione di questo monomero

polifunzionale ($F > 2$), aumenta il peso molecolare medio e la reazione deve essere controllata per evitare la gelificazione. Il peso molecolare medio numerico è in genere compreso tra 2.000 e 6.000.

Nella figura 5 sono riportati i monomeri principalmente utilizzati nella produzione di resine poliesteri impiegate nel settore dei rivestimenti.

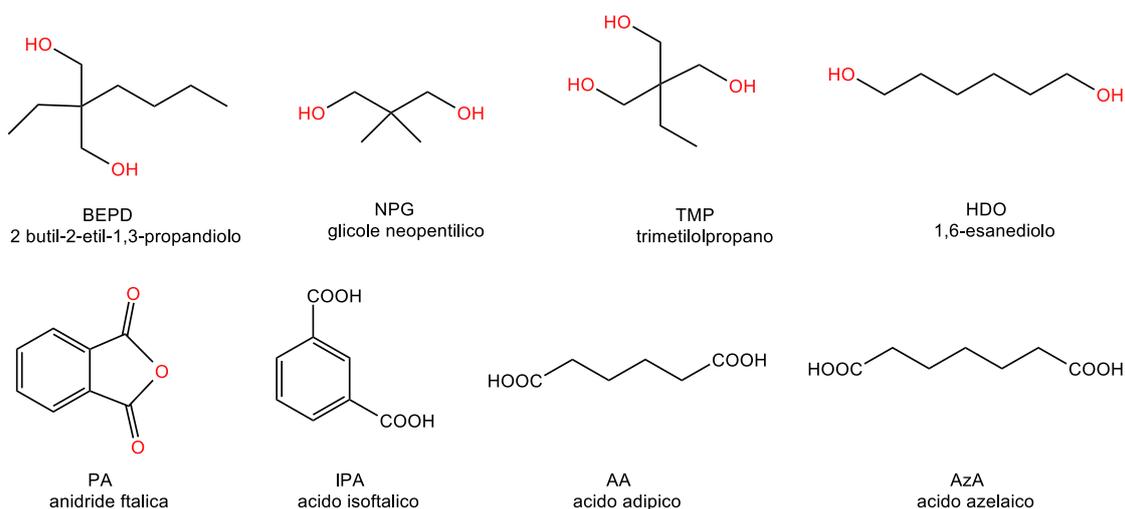


Figura 5 principali monomeri utilizzati nella sintesi di resine poliesteri per formulazioni per vernici in polvere²¹

2.5 FORMULAZIONE A BASE POLIESTERE ¹

Nella verniciatura in polvere a base poliesteri, la reazione tra un gruppo ossidrilico e uno acido, è alla base delle reticolazioni presenti nel polimero termoindurente finale, ed avviene nella fase di cura tra una resina poliesteri contenente gruppi carbossilici terminali liberi, e i gruppi ossidrilici dell'agente indurente. La componente reattiva costituisce il 70-80% in peso dell'intera formulazione in polvere, il resto è costituito da additivi e pigmenti.

Tabella 1. Esempio di formulazione per il sistema poliesteri, estrapolato dalla scheda tecnica dell'agente reticolante Primid-XL552

COMPONENTE	% PESO
Resina poliesteri carbossilata	56
Agente reticolante Primid®	2-3
Diossido di titanio	40
Agente di scorrimento	0.8
Benzoio	0.2

Nel caso di vernici in polvere termoindurenti a base di resina poliesteri a terminazione carbossilica, il triglicidil isocianurato (TGIC) è uno dei reticolanti più efficaci per applicazioni esterne ed è quindi ampiamente utilizzato¹. Tuttavia, il rischio di tossicità dovuta al TGIC ha portato all'utilizzo di nuovi reticolanti, come le beta-idrossialchilammidi (β -HAA), commercializzate con il nome di Primid, completamente sicure dal punto di vista tossicologico. Sono composti acquistabili sotto forma di granuli

e le temperature di reticolazione sono in genere comprese tra i 120 e i 200°C a seconda della formulazione di partenza.

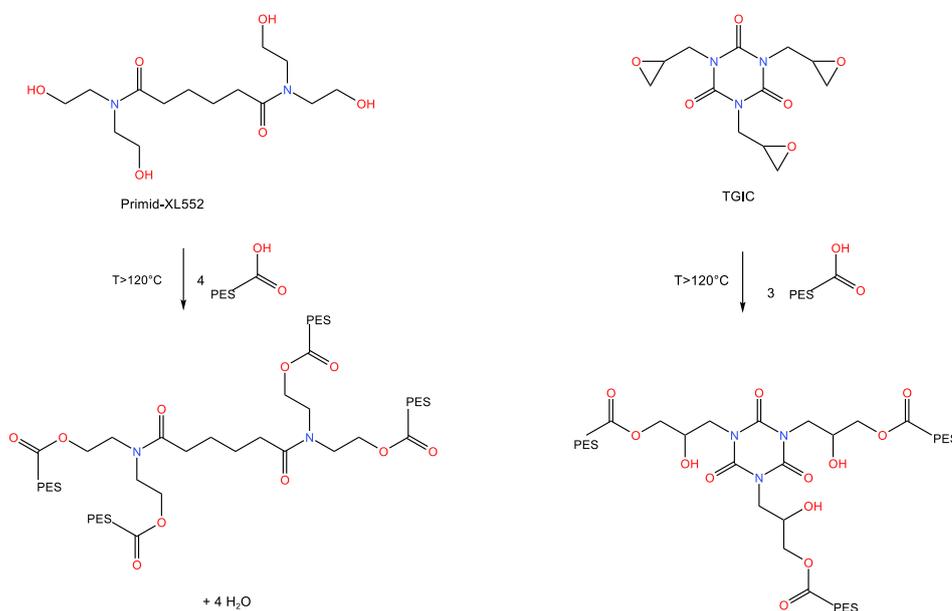


Figura 6 schema di reazione di cura tra reticolante e resina poliestere (PES) con gruppi carbossilici

Ad alte temperature, i gruppi idrossilici dell' HAA reagiscono con le funzioni carbossiliche della resina nella reazione di esterificazione con produzione di acqua di condensazione.

Il principale svantaggio dato dall'impiego di tale rivestimento è che il vapor d'acqua rilasciato durante il processo di cura può causare la formazione di fori o difetti nei rivestimenti più spessi.

Il processo di cura avviene in assenza di catalizzatori, risulta perciò difficile correggere la velocità della reazione, ma è molto sensibile alla scelta di additivi e pigmenti nella formulazione della polvere finale¹. Due agenti reticolanti commercialmente disponibili sono *Primid XL-552* e *QM-1260* : entrambi i reagenti reticolanti sono tetrafunzionali, con i gruppi idrossilici in posizione β rispetto all'atomo di azoto. *Primid QM-1260* ha un gruppo metile in più in posizione α rispetto al gruppo ossidrilico.

La reazione tra la resina e l'agente reticolante avviene per rapporto stechiometrico: è necessario che il numero di siti acidi (NA) per mole di resina, e di siti ossidrilici (NOH) per mole di indurente, siano almeno uguali nella formulazione iniziale. I fornitori predispongono le informazioni necessarie per stabilire il rapporto di miscelazione.

Per le formulazioni in poliestere della classe Primid, in genere il rapporto resina/indurente è di 95-97/3-5²⁰.

I rivestimenti risultanti sono altamente resistenti agli agenti atmosferici, all'ingiallimento, e presentano ottime prestazioni meccaniche.

2.6 FORMULAZIONE A BASE POLIURETANO^{22,23}

I poliuretani sono polimeri contenenti legami uretanic prodotti dalla reazione tra un gruppo ossidrilico (OH) e un isocianato (NCO). Nella verniciatura in polvere a base poliuretanic, questa reazione è alla base delle reticolazioni presenti nel polimero termoindurente finale, ed avviene nella fase di cura tra una

resina poliesteri contenente gruppi ossidrilici liberi e un agente reticolante contenente gruppi isocianato. La componente reattiva costituisce il 70-80% in peso dell'intera formulazione in polvere, il resto è costituito da additivi e pigmenti.

Tabella 2. esempio di formulazione di partenza per vernici in polvere di natura poliuretanica²⁴

COMPONENTE	%PESO
Resina poliesteri ossidrilata	40.2
Agente reticolante IPDI	16
Diossido di titanio	29
Solfato di bario	10
Benzoino	0.5

In via del tutto generale, i polimeri poliuretanici termoindurenti presentano ottime proprietà meccaniche quali buona flessibilità, ottima resistenza ai solventi, elevata durezza, relativamente alta temperatura di transizione vetrosa, facile adattabilità nella formulazione. L'impiego di questi polimeri è cresciuto negli ultimi anni grazie alla loro flessibilità: la scelta nella combinazione della resina e dell'agente reticolante influenza le proprietà del polimero finale e perciò la sua applicazione. Trovano impiego nei settori delle costruzioni, nell'automotive, nella produzione di rivestimenti, e come adesivi²⁵.

Gli isocianati sono composti organici a basso peso molecolare contenenti il gruppo funzionale -NCO. Essi possono essere di o polifunzionali. La reattività è data dall'atomo di carbonio del gruppo funzionale, il quale è parzialmente positivo e consente l'attacco da parte di agenti nucleofili. Nella produzione di poliuretano, i gruppi uretanici reagiscono con i gruppi ossidrilici di resine poliesteri o poliacrilate. La reattività è maggiore per composti aromatici rispetto ai rispettivi alifatici grazie alle forme di risonanza dell'anello aromatico, le quali influenzano la polarizzazione elettronica del gruppo NCO. Ne sono un esempio il toluene diisocianato (TDI) e il difenilmetano diisocianato (MDI) i quali vengono impiegati per la produzione di schiuma poliuretanica nella costruzione di sedili per auto e di divani^{1,25}. La reattività dipende inoltre dal numero e dalla posizione del gruppo NCO e dai sostituenti all'anello aromatico.

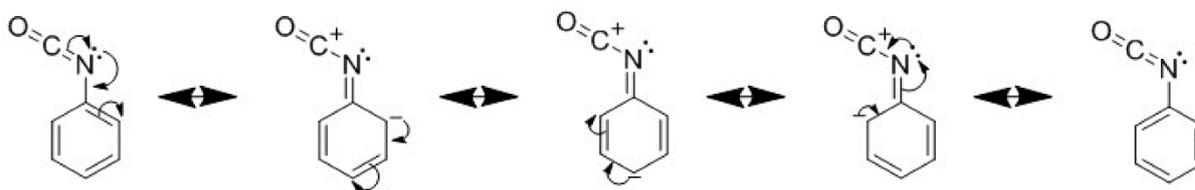


Figura 7 Effetto della risonanza sul gruppo NCO per la presenza del gruppo benzenico

Gli isocianati alifatici e cicloalifatici trovano invece applicazione nel settore della verniciatura a polvere per rivestimenti di oggetti per uso esterno. Essi infatti presentano maggiore resistenza agli agenti atmosferici e all'ingiallimento, inoltre consentono di ottenere poliuretani con caratteristiche di trasparenza e lucidità. I più utilizzati in questo ambito sono il IPDI (isoforone diisocianato o 3-Isocianatometil - 3,5,5-trimetilcicloesil isocianato), e HDI (1,6-esametilene diisocianato)²⁵. È stato

osservato che nel caso di IPDI, il gruppo –NCO alifatico reagisce più velocemente con il gruppo alcolico, rispetto a quello cicloalifatico²².

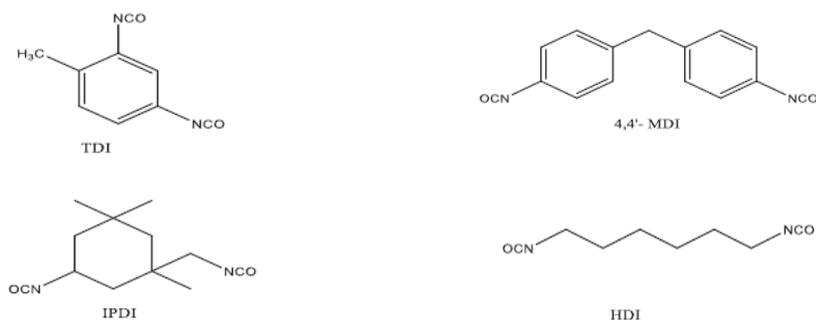


Figura 8 Strutture degli agenti reticolanti maggiormente impiegati nella produzione di poliuretano termoindurente²³

Le formulazioni commerciali per la verniciatura in polvere prevedono l'inibizione dell'agente reticolante, poiché la reazione tra i gruppi isocianato e i gruppi ossidrilici della resina può in parte avvenire durante la fase di produzione. Tale inibizione avviene impiegando dei composti in grado di reagire con la funzione isocianato, generando un prodotto stabile a temperatura ambiente ma instabile ad alte temperature. In questo caso il reagente reticolante viene definito bloccato esternamente (EBC, *externally blocked cross-linkers*). Gli EBC vengono sbloccati ad alta temperatura e possono reagire con le funzioni ossidriliche di una resina poliesteri.

La natura dell'inibitore influenza la reattività dell'agente reticolante e le proprietà del coating finale come la resistenza all'ingiallimento e la fluidità della formulazione allo stato fuso. Tutti i composti recanti un atomo di idrogeno attivo possono essere considerati per l'uso come inibitori: alcoli, fenoli, tioalcoli, ossime, ammine, ammidi, lattami, ma è necessario ottenere un prodotto solido a temperatura ambiente. I più impiegati su scala industriale nel settore della verniciatura sono l'ε – caprolattame e la metil etil chetossima (MEKO); ²⁵

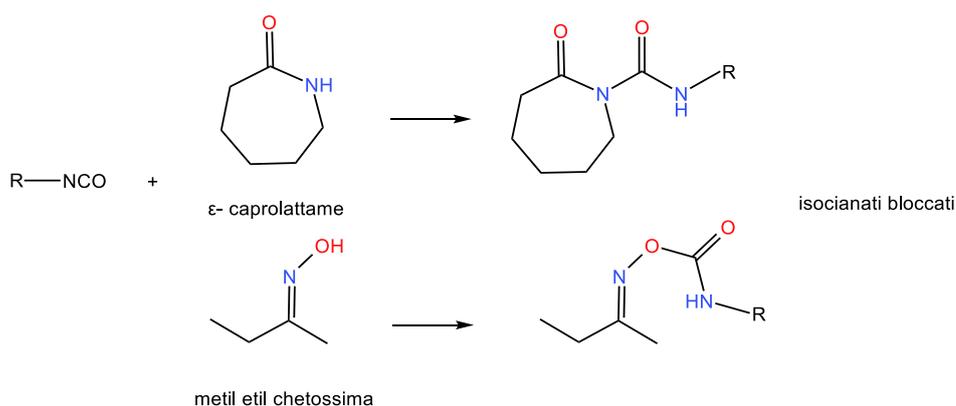


Figura 9 isocianati bloccati (*externally blocked cross-linkers*, EBC)²⁵

La temperatura alla quale avviene il rilascio dell'inibitore dipende dall'inibitore impiegato e dalle condizioni di riscaldamento, ma è importante conoscerla a priori per il sistema in esame perché da questa dipende la cinetica di reticolazione della formulazione. Durante il processo di trasformazione perciò, è importante mantenere la temperatura di estrusione al di sotto della temperatura di sblocco della funzione

isocianato, ma al di sopra della temperatura di fusione o rammollimento dei componenti della miscela²⁵. I problemi industriali nella gestione dei EBC includono le emissioni di sostanze tossiche durante il processo di cura e la tendenza a formare fori in rivestimenti con spessore elevato.

Un'alternativa ai EBC prevede l'impiego di uretdioni, ovvero dimeri di composti contenenti il gruppo isocianato. Si tratta di un anello a quattro membri instabile termicamente che ad alte temperature si rompe, generando i frammenti molecolari iniziali. Gli isocianati liberi possono poi reagire con la resina presente nella formulazione.

L'interazione dei gruppi isocianato per formare il composto uretdione tuttavia, non è l'unica possibile reazione di ciclizzazione. La formazione della struttura isocianurato ha luogo molto più frequentemente e con significativamente maggiore facilità. Si tratta di un anello a sei membri che si forma dalla reazione di tre gruppi funzionali e che, a differenza della struttura a quattro membri, è molto stabile anche ad alta temperatura. La sintesi dell'isocianato autobloccato richiede solo strutture uretdione e nessuna struttura isocianurato, è quindi necessario sintetizzare un diisocianato dimerico altamente puro. In linea di principio ciò può essere ottenuto mediante scelta di catalizzatori altamente selettivi; in generale la selettività è maggiore quando il monomero di partenza ha due diversi NCO con diversa reattività come nel caso dell'IPDI. Per questo lo sviluppo di isocianati autobloccati è principalmente volto a questo tipo di indurente.²³

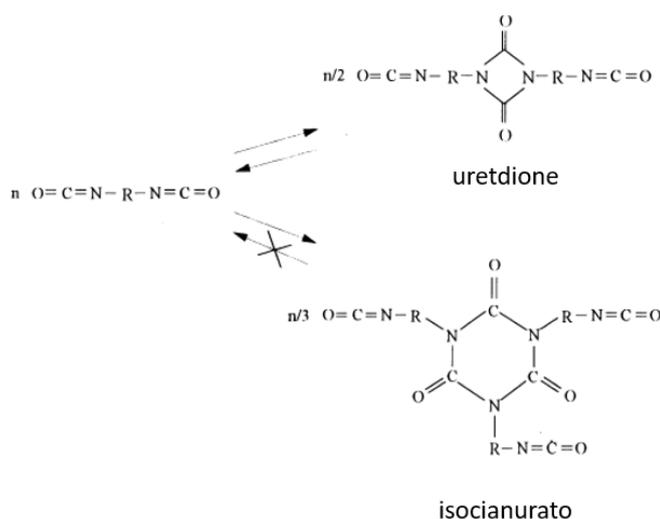


Figura 10 ciclizzazione di diisocianati²³

Gli uretdioni di HDI e IPDI sono sostanze che a temperatura ambiente sono liquide o semisolidi. Per impiegarli nei sistemi di verniciatura in polvere, in alcuni casi vengono fatti reagire con dialcoli o diammine a basso peso molecolare. Il risultato è un polimero lineare contenente la struttura dell'uretdione a intervalli regolari. La natura del diolo impiegato e il grado di polimerizzazione permettono di controllare proprietà fisiche quali la temperatura di fusione, la viscosità del fuso, la temperatura di transizione vetrosa²⁰. Tali sistemi sono esenti da caprolattame o altri composti con il ruolo di inibitore potenzialmente tossici, ma la loro reattività è minore rispetto ai EBC.

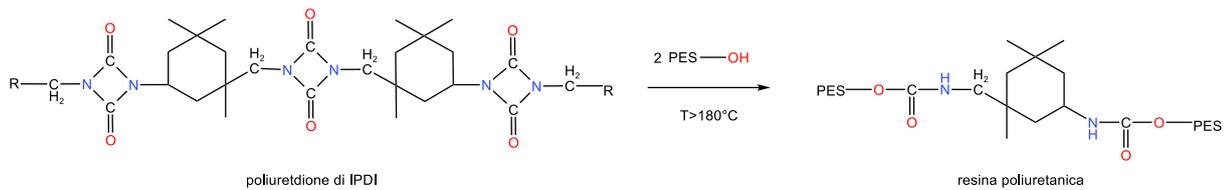


Figura 11 schema di reazione di cura tra agente reticolante IPDI autobloccato e resina poliestere con gruppi ossidrilici

La reazione tra la resina poliestere e l'agente reticolante avviene per rapporto stechiometrico: è necessario che il numero di gruppi ossidrilici (NOH) per mole di resina, e i gruppi isocianato per mole di indurente (NNCO) siano almeno uguali nella formulazione iniziale. In generale il rapporto resine/indurente è circa di 80/20 per un sistema con indurente IPDI.²⁰

3 I POLIMERI TERMOINDURENTI^{25,26}

I polimeri termoindurenti sono materiali molto rigidi nelle condizioni di utilizzo, perché il moto delle catene è fortemente limitato dall'elevato numero di reticolazioni presenti. A differenza dei polimeri termoplastici, durante la fase di trasformazione essi subiscono una modifica chimica irreversibile, associata alla creazione di legami covalenti trasversali tra le catene dei prepolimeri o oligomeri di partenza. Il materiale finale è insolubile e infusibile una volta formato, e degrada se ulteriormente riscaldato.

I precursori del polimero finale sono generalmente sistemi liquidi o, sotto l'effetto del calore, facilmente liquefacibili; essi sono costituiti da catene polimeriche con gruppi funzionali reattivi che, in presenza di indurenti ed eventualmente di catalizzatori, danno origine a legami chimici forti (covalenti o ionici). Alcuni polimeri termoindurenti vengono reticolati per mezzo del solo calore oppure attraverso combinazioni di pressione e calore, mentre altri possono essere reticolati attraverso reazioni chimiche a temperatura ambiente (reticolazione a freddo) a seconda della formulazione di partenza.

Il reticolo tridimensionale è disordinato e il materiale risulta amorfo e rigido, come un vetro inorganico.

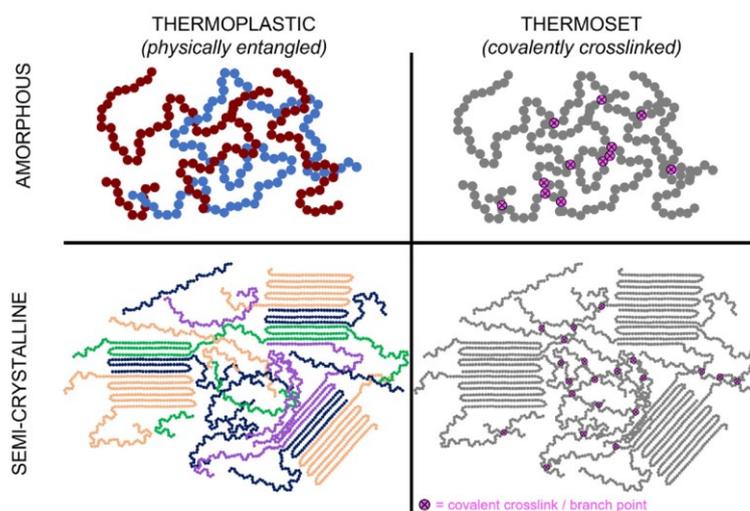


Figura 12 rappresentazione schematica delle catene polimeriche nei polimeri termoplastici e termoindurenti¹⁹

I polimeri termoplastici sono costituiti da catene polimeriche di diverso peso molecolare, interagiscono tra di loro tramite interazioni deboli come forze di van der Waals e intrecci, che si possono rompere e instaurare tramite riscaldamento e raffreddamento del materiale. Possono essere semicristallini, ovvero costituiti da un'alternanza di domini amorfi e zone ordinate, oppure totalmente amorfi (conformazione *random coil*), a seconda dell'ordine con cui si dispongono le catene polimeriche nello spazio.

I polimeri termoindurenti possono essere visti come un'unica catena polimerica nella quale sono presenti legami covalenti a formare complesse strutture reticolate. Sono presenti anche interazioni deboli lungo la catena come quelle presenti nei termoplastici. Generalmente i polimeri termoindurenti sono amorfi ma possono essere anche semicristallini a seconda dei precursori impiegati. I principali tipi di resine termoindurenti sono: resine poliesteri insature (poliestere insaturo e stirene), resine fenoliche (fenolo e formaldeide), resine ureiche (urea e formaldeide), poliuretaniche (isocianati e polioli), resine epossidiche (diepossido e diammine)

Applicazioni di questi polimeri sono come leganti in agglomerati legnosi per arredamento (polimeri urea-formaldeide), laminazione (polimeri melamina-formaldeide), rivestimenti, adesivi, materiali compositi, applicazioni elettroniche (epossidici), schiume isolanti (PU). I termoindurenti sono molto

impiegati come matrice polimerica per i compositi rinforzati con fibre; esempi comuni includono le resine poliesteri insature (UP) e quelle epossidiche (EP), in particolare nel mercato aerospaziale. I compositi a matrice termoindurente sono più ampiamente utilizzati rispetto ai compositi a matrice termoplastica grazie alla loro minore viscosità a temperature relativamente basse (inferiori a 100°C), che facilitano il processo di bagnatura della resina/fibra.

Negli ultimi anni sono stati apportati numerosi cambiamenti in termini di normative ambientali con limitazioni delle emissioni di VOC, pertanto i produttori cercano di ridurre l'uso di solventi e mirano allo sviluppo di nuove formulazioni come nel caso della verniciatura in polvere. Un altro problema ambientale affrontato dai produttori è il riciclo: i materiali termoindurenti sono progettati con un tempo di vita lungo e possono perciò essere difficili da smaltire, oltre al fatto che sono infusibili e insolubili.

Al fine di comprendere le considerazioni riportate nella sezione sperimentale di tale elaborato, è necessario introdurre i concetti di reticolazione o cura e temperatura di transizione vetrosa dei polimeri termoindurenti.

3.1 IL PROCESSO DI RETICOLAZIONE ^{26,27}

La reazione di reticolazione, altrimenti detta cura, avviene tra una resina e un agente indurente con funzionalità reattive, e inizia con la formazione e la crescita lineare di catene polimeriche. Man mano che il processo avanza, il peso molecolare cresce rapidamente e le dimensioni molecolari aumentano perché molte catene iniziano ad unirsi con legami covalenti, creando un network tridimensionale. Durante il processo di indurimento, il polimero termoindurente attraversa diverse fasi di trasformazione distinte.

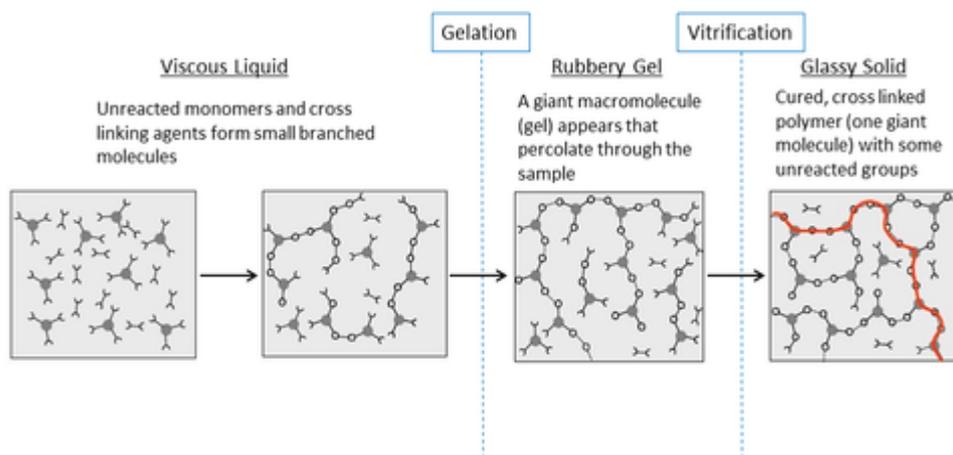


Figura 13 Inizialmente il polimero è un liquido viscoso che scorre, alla gelificazione il polimero passa da un liquido viscoso a un gel gommoso. Man mano che l'indurimento avanza, il gel gommoso si trasforma in solido vetroso nel processo di vetrificazione. ²⁸

La cura è caratterizzata dalle seguenti fasi:

1. Stadio di flusso: fase iniziale in cui il materiale di partenza è un sistema fluido costituito da monomeri e oligomeri con ampia libertà di movimento che cominciano ad aggregarsi formando catene polimeriche lineari a basso peso molecolare, con viscosità bassa che permette di fluire e

andare ad occupare i vuoti e gli interstizi che si possono trovare fra i riempitivi e i rinforzi al fine di ottenere un manufatto compatto.

2. Gelificazione: Al proseguire della reazione di polimerizzazione, e in presenza di monomeri polifunzionali (numero di funzionalità reattive maggiore di due), le catene lineari prima ramificano, per poi formare un reticolo tridimensionale di dimensione infinita. Quando si raggiunge questo punto, detto “punto del gelo” il materiale non è più in grado di scorrere e la resina passa dallo stato liquido a uno stato di tipo gommoso con aumento notevole della viscosità. Il raggiungimento della gelificazione della resina è un fenomeno irreversibile, che però non segna la fine del processo di cura. La reticolazione, infatti, continua senza sostanziali modifiche, e con il procedere della reazione, si instaura un regime di controllo della velocità di reazione di natura diffusionale che rallenta l'intero processo
3. Vetrificazione: al procedere della reazione di reticolazione si ha un innalzamento della temperatura di transizione vetrosa, se questa raggiunge la temperatura a cui si svolge la reticolazione stessa, la resina passa da solido gommoso (o fluido, a seconda se questo avviene dopo o prima rispetto all'occorrenza del fenomeno di gelificazione) a vetro, con una drastica riduzione della mobilità delle macromolecole che impedisce il proseguire della reazione di reticolazione. Questo blocco dell'avanzamento della reazione è però totalmente reversibile, qualora la temperatura sia elevata al di sopra della T_g del sistema. Durante il processo di cura, dunque, la vetrificazione può essere evitata se si lavora a temperature superiori alla T_g massima raggiungibile dal sistema.

Il processo di reticolazione può essere monitorato tramite analisi termiche come la calorimetria differenziale a scansione (DSC), sfruttando il fatto che la reazione di reticolazione è esotermica. Sono utili anche le analisi reologiche: con il reometro a piatti per esempio è possibile visualizzare l'andamento della viscosità all'aumentare della temperatura del materiale; infine si possono utilizzare tecniche spettroscopiche nel caso in cui il processo di reticolazione coinvolga la rottura e formazione di nuovi legami chimici diversi da quelli contenuti nei monomeri di partenza.

3.2 LA TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA^{29,27}

La temperatura di transizione vetrosa (T_g), rappresenta la temperatura o l'intervallo di temperatura nel quale i domini di un polimero amorfo passano da uno stato vetroso, in cui il comportamento è rigido e fragile, a morbido o gommoso. Tale transizione è spesso correlata con il punto di rammollimento del materiale polimerico. Tale passaggio di fase avviene in realtà in un certo intervallo di temperature per cui si fa comunemente riferimento a valori medi.

Al di sotto della T_g , i movimenti rotazionali e traslazionali di segmenti di molecole sono congelati. C'è energia sufficiente solo per le vibrazioni degli atomi intorno alle posizioni di equilibrio. Alla T_g , il materiale perde rigidità perché gli intrecci tra le macromolecole si rompono e riformano, ma la staticità dei centri atomici impedisce il fenomeno di flusso viscoso.

E' importante, per i materiali polimerici, conoscere la T_g perché fornisce informazioni sul comportamento meccanico. Per esempio, la gran parte dei polimeri termoindurenti hanno una temperatura di transizione vetrosa superiore alla temperatura ambiente, questo significa che nelle normali condizioni d'uso sono allo stato vetroso.

Le transizioni del primo ordine sono transizioni di fase caratterizzate da una discontinuità nella derivata prima dell'energia libera di Gibbs rispetto ad una variabile termodinamica come la temperatura e la pressione. Dal momento che tali derivate corrispondono a grandezze quali volume, entropia ed entalpia, processi quali fusione, evaporazione, cristallizzazione, condensazione e sublimazione sono transizioni

del primo ordine. La derivata seconda di ΔG rispetto alla temperatura o alla pressione, in corrispondenza di queste transizioni, appare come un picco.

Una transizione del secondo ordine è caratterizzata dalla variazione della pendenza della derivata prima dell'energia libera di Gibbs, e discontinuità nella derivata seconda. La temperatura di transizione vetrosa ha lo stesso andamento di una transizione di fase del secondo ordine ma non è una transizione termodinamica, bensì cinetica, ovvero il suo valore dipende dalla velocità di riscaldamento o raffreddamento al quale viene sottoposto il materiale analizzato. Tale transizione si manifesta con la variazione di alcune grandezze, quali il volume specifico e il calore specifico del materiale. Grazie a quest'ultimo, essa è individuabile mediante analisi dinamica con la calorimetria differenziale a scansione DSC, il cui principio di funzionamento e analisi dei dati, è descritto in dettaglio nel capitolo 4.3.1 "Calorimetria differenziale a scansione (DSC)".

I materiali completamente cristallini, se sottoposti al processo di riscaldamento, presentano solo la temperatura di fusione, quelli semicristallini presentano sia un intervallo di temperature di fusione che una temperatura di transizione vetrosa, mentre quelli amorfi solo la T_g .

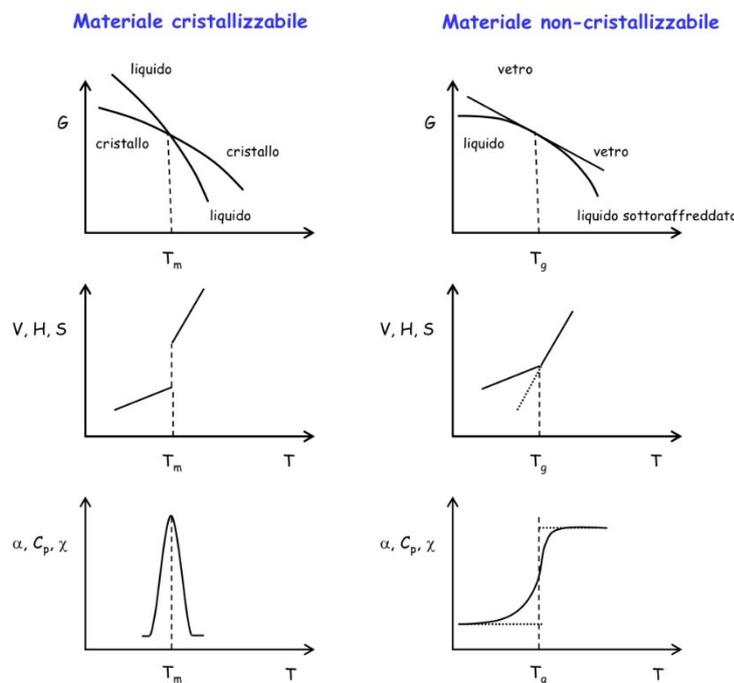


Figura 14 grafici che mostrano l'andamento dell'energia di Gibbs e della sua derivata prima e seconda, rispetto a variabili termodinamiche, per un materiale cristallizzabile e non-cristallizzabile (totalmente amorfo)²⁷

Il valore della T_g di un polimero dipende, oltre che da fattori esterni, dalla sua natura molecolare e microstrutturale. In particolare, poiché la transizione vetrosa comporta un aumento della libertà conformazionale, quanto più la catena polimerica è flessibile tanto più basso sarà tale valore; viceversa, tutti i fattori che aumentano la rigidità della catena polimerica portano a un aumento della T_g . La T_g aumenta all'aumentare del peso molecolare medio del polimero fino a raggiungere un limite asintotico. Polimeri con gruppi funzionali che aumentano la rigidità (per esempio gruppi aromatici) presentano T_g più alte rispetto a quelli con gruppi flessibili (per esempio i silossani). La presenza di reticolazioni diminuisce il volume libero e dunque aumenta la T_g ; la T_g aumenta per polimeri con più regioni cristalline. La miscelazione con altri polimeri, così come la presenza di additivi (cariche, plastificanti)

sono tutti fattori in grado di influenzarne il valore. Inoltre, per un dato polimero i valori di transizione vetrosa dipendono dal gradiente di temperatura con il quale viene effettuato il riscaldamento (o il raffreddamento) e più in generale dalla storia termica subita dal materiale, oltre che dal grado di polimerizzazione e dalla distribuzione dei pesi molecolari.

Il fenomeno di transizione vetrosa è spesso accompagnato a un picco endotermico. Si tratta del rilassamento entalpico, fenomeno dovuto alle diverse velocità di raffreddamento e riscaldamento che ha subito il materiale polimerico, che si manifesta quando il materiale passa dallo stato vetroso a quello gommoso o liquido viscoso³⁰. La Tg è un fenomeno reversibile, visibile anche nella scansione di raffreddamento, mentre il picco di rilassamento entalpico è un fenomeno governato dalla cinetica e non è visibile nella fase di raffreddamento³¹.

La temperatura di transizione vetrosa della formulazione aumenta con il grado di conversione, ovvero con la densità di reticolazione³¹.

3.3 GLI ADDITIVI NEI MATERIALI PLASTICI ²⁷

I materiali di interesse ingegneristico non sono quasi mai sostanze pure, si tratta di miscele, formulate allo scopo di ottimizzare alcune proprietà ben definite in funzione di impieghi specifici. La miscelazione di un polimero con additivi a basso peso molecolare durante la lavorazione, può avere diversi obiettivi:

- facilitarne la lavorazione;
- migliorare alcune caratteristiche fisico-meccaniche;
- aumentare la resistenza all'azione degradante del calore o della luce;
- ridurre il costo del materiale finito.

L'introduzione di additivi nella matrice polimerica avviene con il polimero allo stato fuso: la tecnica più utilizzata prevede l'impiego della tecnologia di estrusione. Nel caso dei termoindurenti, per esempio per la produzione di compositi in fibra di vetro, si effettua per impregnazione della fibra con la resina.

Singole sostanze aggiunte permettono di conseguire un unico risultato specifico, sono rari gli esempi di additivi a effetto multiplo. Se il materiale deve rispondere contemporaneamente a diverse esigenze, sia di ordine tecnico che di natura economica, il numero di additivi che si debbono aggiungere al polimero di base può essere anche molto elevato. Gli aspetti fondamentali a cui bisogna fare attenzione sono due: la compatibilità dell'additivo con il polimero (l'additivo deve essere disperso uniformemente nella matrice); la stabilità della miscela nel tempo (l'additivo non deve diffondere all'esterno durante l'uso del manufatto).

I tipi principali di additivi per i materiali plastici sono i seguenti:

- a) **stabilizzanti**: fanno parte di questa categoria composti antiossidanti, stabilizzanti UV, stabilizzanti termici;
- b) **aiuti di processo**: hanno la funzione di facilitare la trasformazione, in questa categoria rientrano i lubrificanti (oli, cere);
- c) **agenti antifiamma** (ritardanti di fiamma): abbassano la sensibilità del materiale al fuoco, impedendo lo sviluppo e la propagazione della fiamma e riducendo i fumi e gocciolamento che si hanno di conseguenza;
- d) **agenti nucleanti**: aumentano il numero dei nuclei primari (nucleazione eterogenea), accelerando la cristallizzazione e riducendo le dimensioni dei grani cristallini;

e) **pigmenti e coloranti**: vengono aggiunti per colorare in profondità il materiale. I pigmenti sono sostanze inorganiche disperse nella matrice in forma di granuli e i materiali che si ottengono dopo averli aggiunti sono opachi. I coloranti, invece, sono in genere sostanze organiche e solubili nella matrice;

f) **plastificanti**: vengono utilizzati per abbassare la temperatura di transizione vetrosa e modificare le proprietà dei materiali, rendendoli più flessibili nelle condizioni di utilizzo;

g) **agenti rinforzanti**: sono addizionati per migliorare alcune proprietà meccaniche; rientrano in questa classe di additivi sfere di vetro, le fibre di vetro o di carbonio, le poliammidi, ovvero poliammidi ottenute a partire da ammine e acidi aromatici utilizzate nella produzione di materiali compositi;

h) **riempitivi o cariche**: sono sostanze inerti e poco costose, impiegate per ridurre la quantità di polimero presente nel materiale e quindi il suo costo;

I riempitivi si differenziano dagli altri additivi in quanto il loro ruolo principale è quello di aumentare la densità e ridurre il costo del manufatto finale. Esempi di riempitivi organici sono farina di legno, carbone, grafite, polvere di cellulosa, di conchiglia e farina di carote. Esempi di filler inorganici sono carbonato di calcio (CaCO_3 ; "gesso"), talco e silicati. I riempitivi inorganici rimangono come cenere dopo la combustione.

I filler influenzano le proprietà meccaniche del materiale finale e possono migliorarlo o peggiorarlo, generalmente sono in grado di fornire una maggiore stabilità dimensionale al manufatto.

Il grado in cui queste proprietà sono influenzate dipende da una serie di fattori:

- Tipo di riempimento, forma e struttura della superficie;
 - Dimensione delle particelle, distribuzione delle dimensioni e contenuto;
 - Proprietà meccaniche del riempimento stesso;
 - Interazione tra il riempitivo e la matrice polimerica: la presenza di vuoti tra il riempitivo e la matrice può fungere da centro di diramazione di crepe e quindi provocare una rottura precoce;
 - Le proprietà del polimero, ad esempio i polimeri duttili risentono di più dell'aggiunta di un riempitivo in polvere rispetto a quelli dal comportamento rigido e fragile;
 - Metodi di composizione e stampaggio utilizzati: la presenza di additivi modifica più o meno sensibilmente le proprietà del materiale allo stato fuso, in particolare ne aumenta la viscosità, accelera il raffreddamento di un polimero termoplastico, ma rallenta il processo di reticolazione per un polimero termoindurente, riduce il ritiro per effetto termico e nella fase di lavorazione è richiesto un dispendio maggiore di energia meccanica per rompere gli agglomerati;
- E' importante non sottovalutare la componente estetica ai fini della vendita sul mercato.

3.4 LE RESINE EPOSSIDICHE^{32,33}

Le resine epossidiche sono un'importante classe di materiali polimerici caratterizzate dalla presenza di due o più gruppi epossido (o ossirano) per molecola di prepolimero.

Le resine epossidiche sono materiali termoindurenti che con l'ausilio di opportuni agenti di cura (induritori) danno origine a sistemi reticolati duri ed infusibili, in condizioni di temperatura ambiente, ad alte temperature o con l'ausilio di radiazioni UV o microonde.

Dal momento che hanno un prezzo più alto rispetto ad altre resine, molte delle loro applicazioni riguardano prodotti ad alto valore aggiunto. Le resine epossidiche vengono impiegate nella produzione di formulazioni per pavimentazioni decorative ad uso civile, nell'industria elettrica-elettronica in quanto è un materiale isolante; nel settore nautico o aereo-spaziale in combinazione con tessuti rinforzati (fibre

di vetro, di kevlar o carbonio); inoltre si usano nel settore alimentare e farmaceutico per le caratteristiche di resistenza chimico-meccanica e nel settore edile per numerosi interventi di consolidamento e ripristino. Sono componenti principali di vernici, adesivi, rivestimenti e nelle loro formulazioni trasparenti, possono essere utilizzate per realizzare quadri, lampade, tavoli e oggettistica.

L'epicloridrina viene utilizzata per la produzione di una vasta gamma di resine epossidiche perché il gruppo epossidico reagisce prontamente con i composti ossidrilici in presenza di un catalizzatore alcalino, portando alla formazione di un gruppo etereo e un nuovo anello epossidico in seguito a deidroclorurazione.

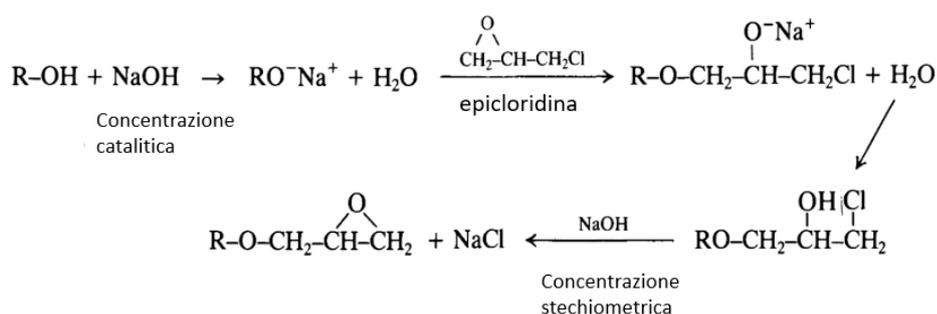


Figura 15 reazione tra l'epicloridrina e un alcol in presenza di NaOH³²

Per la produzione di resine epossidiche, i composti ossidrilici sono multifunzionali e molti fenoli sono stati studiati come possibili precursori; i più importanti e commercializzati attualmente sono il bisfenolo A ed F.

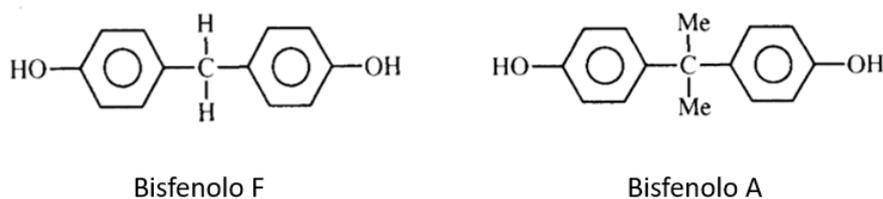


Figura 16 strutture del bisfenolo A e F³²

Quando un grande eccesso di epicloridrina viene fatto reagire con, per esempio, il bisfenolo A in presenza di una quantità stechiometrica di idrossido di sodio a circa 65°C, la resina prodotta contiene circa il 50% di diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA).

Il composto è di per se un liquido viscoso incolore e, in presenza di ulteriore bisfenolo A si ha una reazione di polimerizzazione che porta alla formazione di oligomeri di peso molecolare maggiore. Le proprietà fisiche del prodotto dipendono dal numero di unità ripetitive: molecole con minor peso molecolare tendono ad essere liquide, mentre quelle a maggior peso molecolare tendono ad essere più viscosi, fino a solide.

L'eccesso di epicloridrina è necessario per limitare la produzione di prodotti a peso molecolare più elevato.

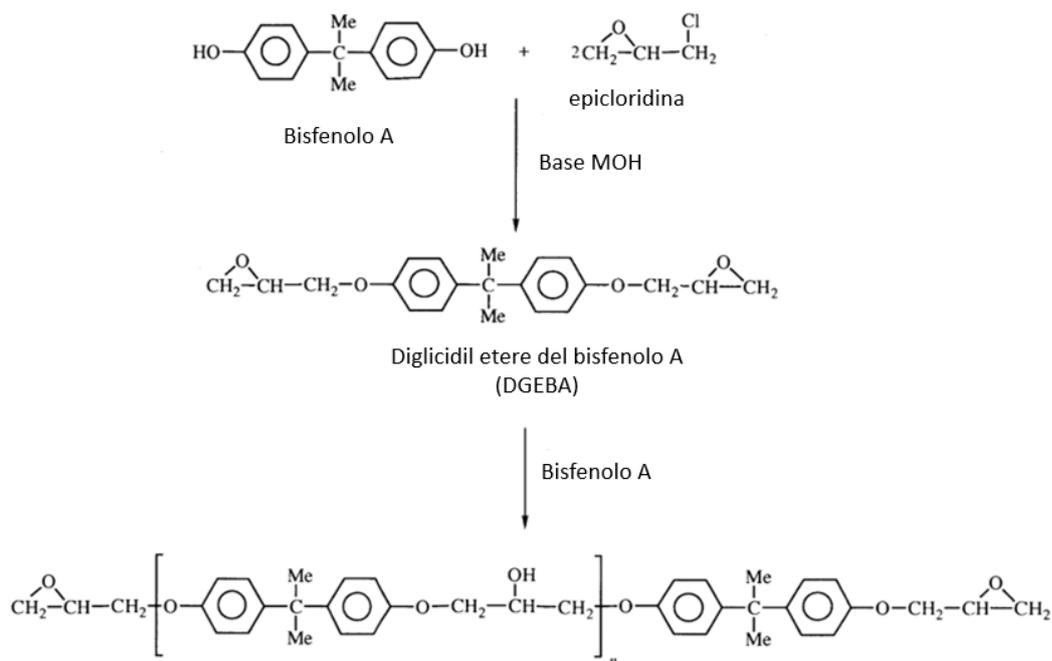


Figura 17. Reazione di polimerizzazione a partire dal Bisfenolo A (BPA) ed epichloridina con formazione del prodotto di reazione oligomerico, in genere $1 < n < 15$.

Sebbene il DGEBA puro cristallizzi, anche in miscela con altre specie di peso molecolare più elevato, in generale le resine epossidiche non cristallizzano. Quando raffreddate, formano solidi vetrosi e amorfi con temperature di transizione vetrosa maggiori di temperatura ambiente.

Per molecole ad elevato peso molecolare, vi possono essere reazioni secondarie che comportano la formazione di specie che non contengono gruppi epossido: alcune sono l'idrolisi dei gruppi epossidici con la formazione del glicole, la formazione di molecole ramificate a causa della reazione dell'epichloridina con alcoli secondari prima della deidroclorurazione, l'addizione nucleofila del gruppo fenato al carbonio ossiranico più sostituito.³²

Per convertire le resine epossidiche in polimeri termoindurenti duri e infusibili, è necessario utilizzare agenti reticolanti. L'indurimento può avvenire mediante omopolimerizzazione avviata da un agente indurente catalitico o una reazione di poliaddizione/copolimerizzazione con un agente indurente multifunzionale. Questi sono generalmente ammine multifunzionali, alcoli, mercaptani o anidridi. Le più reattive di queste e le più comunemente utilizzate sono le ammine multifunzionali.

Le ammine reagiscono con il gruppo epossidico tramite addizione nucleofila, in una reazione di polimerizzazione a stadi. I gruppi amminici primari alifatici sono i più reattivi, seguiti dalle ammine secondarie formatesi nella reazione iniziale.

ridurne i costi. Tra quelli più utilizzati nella produzione di materiali compositi a matrice epossidica ci sono l'alluminio, in grado di impartire proprietà di conduttività termica, silicati di alluminio, solfato di bario, carbonato di calcio e talco che agiscono principalmente sulla stabilità dimensionale del manufatto.

3.5 LE RESINE POLIESTERE INSATURE ^{34,35}

Le resine poliestere insature (UP) sono prodotti di policondensazione lineare a base di acidi o anidridi insaturi e dioli. Queste resine sono oligomeri con un basso grado di polimerizzazione e, a seconda della composizione chimica e del peso molecolare, possono essere liquidi viscosi o solidi fragili. Le soluzioni di poliesteri insaturi e monomeri vinilici (diluenti reattivi) sono note come resine UP.

Le insaturazioni presenti lungo le catene carboniose forniscono siti per la reazione con monomeri vinilici in presenza di iniziatori di radicali liberi, portando così alla formazione di una rete tridimensionale e dunque al polimero termoindurente finale (UP). Le resine UP sono i termoindurenti più utilizzati nei compositi polimerici. Possono essere lavorati in un ampio intervallo di temperature, vengono rinforzate con fibra di vetro nella produzione di oggetti in vetroresina che trovano applicazione nei settori dell'edilizia e delle costruzioni, nei trasporti, e nell'industria elettrica ed elettronica. La possibilità di indurire a temperatura ambiente e condizioni atmosferiche, rende queste resine materiali molto versatili per la fabbricazione di grandi strutture come scafi di barche, carrozzerie di automobili. Gli UPR inoltre, sono utilizzati in applicazioni non rinforzate come, bottoni per camicie, bulloni, anime per palle da bowling, calcestruzzo polimerico e pietra artificiale/marmo, rivestimenti e adesivi. Le tecnologie applicative sono ristrette alla colata e alla laminazione a mano o a spruzzo.

Selezionando diversi acidi/anidridi e glicoli e modificando il rapporto tra componente saturo/insaturo e il diluente reattivo, la natura della struttura finale può essere variata in modo significativo per soddisfare i diversi requisiti prestazionali.

Le resine poliestere si possono suddividere in ortoftalica (ORTO) e isoftalica (ISO), e il nome si basa sull'acido impiegato. Le resine orto, note anche come resine per uso generico, sono quelle più ampiamente utilizzate, e sono a base di anidride ftalica, anidride maleica o acido fumarico e glicoli che vengono fatte reagire insieme per formare strutture come quella mostrata in figura 20.

L'anidride ftalica ha un prezzo relativamente basso e fornisce ponti rigidi alla struttura tridimensionale. Tuttavia, riduce la resistenza termica dei laminati. Tra i glicoli, l'1,2-propilenglicole è il più importante: grazie alla presenza del gruppo metilico pendente, le resine risultanti sono meno cristalline e più compatibili con il diluente reattivo comunemente usato (stirene) rispetto a quelle ottenute utilizzando glicole etilenico, glicole dietilenico (DEG) e glicole trietilenico.

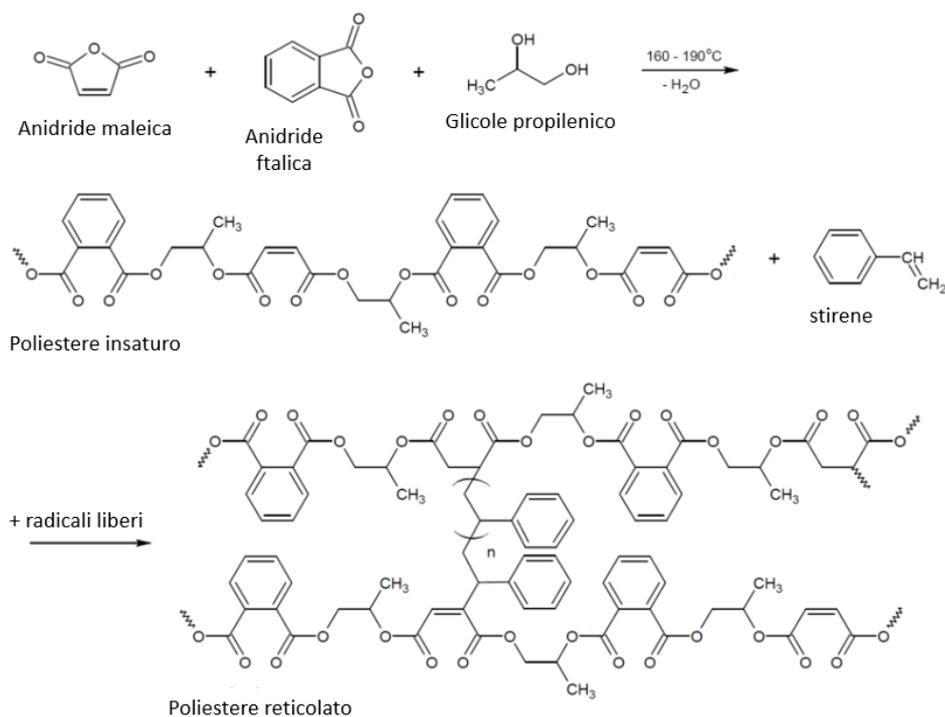


Figura 20 schema di reazione per la produzione di un tipo di UP orto³⁴

Queste resine sono prodotte in reattori cilindrici riscaldati in acciaio dotati di un condensatore per la raccolta dei sottoprodotti acquosi. Dopo l'aggiunta delle materie prime, la temperatura del reattore viene portata a 100°C per avviare la reazione esotermica. Due reazioni principali sono coinvolte in questa sintesi: formazione di monoesteri e successivamente policondensazione. Trattandosi di una reazione reversibile, l'acqua espulsa dalla reazione deve essere rimossa continuamente. Il peso molecolare delle resine UP è di circa 3000 g/mol o meno allo stato di equilibrio; un ulteriore aumento della policondensazione porta alla formazione di gel. Il monitoraggio dello stato della reazione avviene controllando il numero di siti acidi mediante titolazioni con KOH a intervalli di tempo. La reazione viene condotta fino a che il numero di equivalenti acidi è abbastanza basso, quindi si inizia il raffreddamento e si aggiunge un inibitore (idrochinone) ad alta temperatura. Successivamente lo stirene viene aggiunto e raffreddato il più rapidamente possibile per impedire la omopolimerizzazione.

Nella cura (o reticolazione) della resina, avviene la trasformazione da un liquido in un solido plastico rigido, mediante una reazione di polimerizzazione a catena radicalica tra i doppi legami dello stirene e dei residui insaturi nella catena del polimero poliestere. Lo stirene crea legami tra le catene di poliestere adiacenti. A seconda della temperatura e di altre condizioni di lavorazione, alcune delle specie rimangono non reagite dopo l'indurimento sotto forma di monomero residuo e polimero solubile che non contribuiscono alla struttura finale.

4 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

4.1 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM) ³⁶

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è una tecnica che sfrutta l'interazione tra un fascio di elettroni e gli atomi che compongono il campione in esame, per ottenere immagini con ingrandimenti molto elevati. Il fascio elettronico scannerizza la superficie del campione e viene raccolto il segnale per ogni punto. Tramite le immagini, si possono ottenere informazioni di tipo topografico, morfologico, ma anche composizionale, grazie all'accoppiamento della spettroscopia a dispersione di energia (EDXS).

Tramite questa tecnica può essere analizzato sostanzialmente qualsiasi tipo di materiale a patto che esso sia in grado di smaltire la carica degli elettroni che incontrano il campione, altrimenti la risoluzione è minore e il campione può andare incontro a parziale degradazione.

La risoluzione è definita come distanza minima tra due punti che può essere distinta in un'immagine. In generale quando si osserva un oggetto non è possibile risolvere due punti la cui distanza sia inferiore alla lunghezza d'onda (λ) della sonda utilizzata; la microscopia ottica ha come limite fisico la λ della luce (nell'ordine delle centinaia di nm nel range del visibile). Dato che nel microscopio elettronico vengono utilizzati gli elettroni (che rispetto ai fotoni hanno una λ di circa tre ordini di grandezza inferiore) il limite risolutivo del microscopio a scansione è di gran lunga superiore, ed è compreso tra i 2 e i 5 nm a seconda del tipo di strumento.

Lo strumento lavora in condizioni di vuoto in modo da evitare interferenza tra gli elettroni generati e le molecole di gas. La sorgente elettronica è una sorgente a emissione termoionica a filamento di tungsteno. Gli elettroni prodotti vengono accelerati e il fascio viene collimato mediante delle lenti elettromagnetiche in serie che permettono di focalizzarlo sul campione e di scansionare la superficie mediante bobine di deflessione. L'energia del fascio elettronico primario, per questo tipo di sorgente, è compreso tra i 1-40keV.

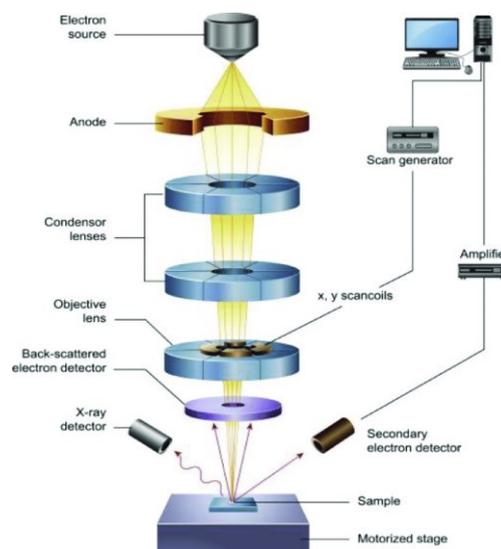


Figura 22 schema struttura strumento SEM

I segnali che si ottengono in seguito all'interazione tra il fascio di elettroni e gli atomi di un campione sono di diverso tipo, e per ogni segnale c'è il detector specifico:

- **Elettroni retrodiffusi o backscatterati (BSE):** generati dall'interazione elastica tra l'elettrone e il nucleo degli atomi che compongono il materiale, si ha variazione della direzione del fascio di elettroni senza perdita di energia. Se l'angolo del quale l'elettrone viene deviato è maggiore di 90° , si ha retrodiffusione e gli elettroni deviati vengono così intercettati dal rivelatore. Le informazioni che si possono ottenere da questo tipo di segnale sono di contrasto topografico dovuto alla presenza di creste ed avvallamenti sulla superficie del campione, e un'informazione composizionale limitata dovuta al fatto che elementi con alto numero atomico diffondono con più efficienza di quelli leggeri per cui gli elementi leggeri saranno nelle zone scure, mentre gli elementi pesanti in zone chiare.
- **Elettroni secondari (SE):** elettroni a bassa energia $E < 50\text{eV}$ che vengono espulsi dalla banda di conduzione degli atomi a seguito dell'urto anelastico tra il fascio di elettroni primario e il campione. Le informazioni che si possono ottenere sono di tipo topografico: la quantità di elettroni secondari che raggiunge il rivelatore dipende dalla morfologia della superficie, infatti le aree scure presenti nelle immagini sono dovute agli elettroni secondari che giungono da cavità, aree chiare per elettroni di atomi presenti su sporgenze.
- **Raggi X:** l'emissione di raggi X avviene in seguito all'espulsione di elettroni secondari dai livelli più interni degli atomi del campione, a causa di interazione anelastica. Tale vacanza elettronica può essere occupata dagli elettroni esterni con emissione di radiazione elettromagnetica che cade nei raggi X. Ogni atomo ha un proprio spettro di emissione che può essere osservato mediante accoppiamento dello strumento SEM ad un rivelatore EDX. L'informazione che si ottiene è dunque composizionale ma non è possibile determinare lo stato di ossidazione degli elementi e dunque l'intorno chimico degli atomi.

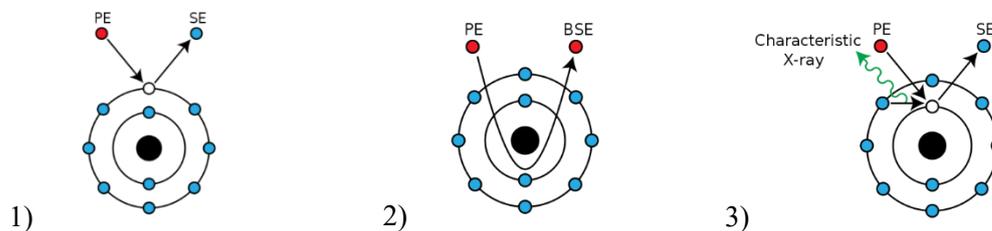


Figura 23 interazione tra elettroni primari (PE) e atomi del campione. 1) elettroni secondari (SE), 2) elettroni retrodiffusi (BSE), 3) emissione di raggi X caratteristici

4.1.1 Condizioni sperimentali

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato in laboratorio, FEI QUANTA 200, è collegato ad un sistema di analisi per la misura dei raggi X di fluorescenza in dispersione di energia. Tale sistema consente la determinazione simultanea degli elementi presenti nell'area investigata e l'osservazione morfologica. Si ottengono perciò mappe di distribuzione degli elementi nella zona in esame.

Durante il lavoro di tesi, l'analisi al SEM è stata eseguita sui campioni di vernice in polvere prelevati da lotti di produzione e di scarto, con l'obiettivo di ottenere informazioni riguardo la morfologia, la dimensione delle polveri e la composizione elementare. La preparazione dei campioni ha previsto la disposizione di uno strato sottile di polvere su nastro adesivo a doppia faccia, disposto su un disco metallico.

Sono state poi indagate anche le superfici di frattura dei provini contenenti il 20% di polveri in peso. L'obiettivo in questo caso era quello di osservare l'interazione tra la matrice (epossidica e poliestere) e il riempitivo, e l'omogeneità con la quale la polvere era distribuita. Tale analisi è stata eseguita sia per i provini contenti le polveri tal quali, che quelle reticolate.

4.2 GRANULOMETRIA A DIFFRAZIONE LASER ^{26,37}

L'analisi di diffrazione laser è il metodo più comune per la determinazione della distribuzione granulometrica di un campione in polvere, oltre all'analisi tradizionale mediante setacciatura.

Durante una misurazione di diffrazione laser, un raggio laser passa attraverso un campione di particolato disperso in un mezzo gassoso o liquido, e viene misurata la variazione angolare di intensità della luce diffusa. Il principio si basa sul fatto che particelle più grandi diffondono la luce a piccoli angoli rispetto al raggio laser e le particelle piccole diffondono la luce a grandi angoli. I dati sull'intensità della diffusione angolare vengono quindi rielaborati per calcolare la dimensione delle particelle che hanno creato il modello di diffrazione, utilizzando la teoria Mie della diffusione della luce. La dimensione delle particelle è riportata come diametro medio della sfera equivalente.

Quando si valuta il segnale, si deve tenere conto del fatto che la dimensione di una particella non corrisponde a un angolo specifico, ma che ogni particella diffonde la luce in tutte le direzioni a intensità diverse. Si tratta quindi di un metodo di misurazione indiretto poiché la dimensione non viene misurata direttamente sulla particella ma viene calcolata tramite una proprietà secondaria, il modello di diffrazione. Il modello di diffrazione registrato è generato contemporaneamente da particelle di dimensioni diverse, perciò è una sovrapposizione della luce diffusa di molte particelle. Durante la valutazione, tutti i segnali vengono trattati come se fossero generati da particelle sferiche ideali. Una forma irregolare delle particelle porta a distribuzioni dimensionali più ampie, poiché sia la larghezza che la lunghezza contribuiscono al segnale di diffusione globale e sono incluse nel risultato.

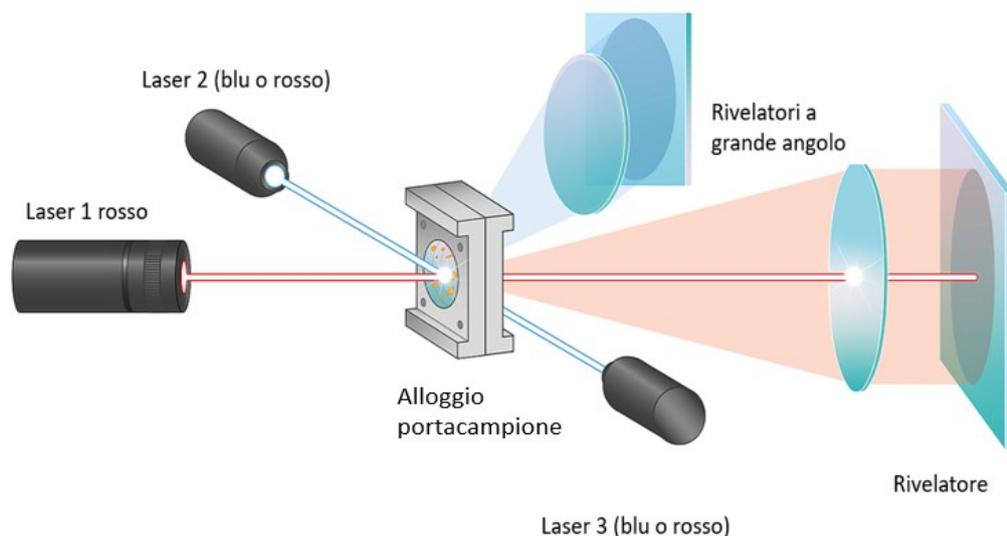


Figura 24 immagine schematica dei componenti principali di un granulometro³⁷

Il sistema è generalmente costituito dai seguenti elementi:

- Uno o più raggi laser di lunghezza d'onda diversa per fornire una fonte di luce con lunghezza d'onda fissa coerente ed intensa;
- Un alloggiamento porta campione nel quale il campione possa essere disperso in un agente liquido o gassoso;
- Una serie di rivelatori per raccogliere il segnale di diffusione della luce ottenuta in una vasta gamma di angoli.

4.2.1 Condizioni sperimentali

In questo elaborato, l'analisi granulometrica è stata effettuata sui campioni di vernice in polvere prelevati da lotti di produzione, e su dei campioni prelevati dagli scarti. Lo strumento è presente nel laboratorio Decoral, ed è il Mastersizer 3000E - Malvern Panalytical. Utilizza una combinazione di misure con sorgenti luminose rosse e blu in modo da esplorare dimensioni delle polveri comprese tra i 0.1 ai 1000 μ m, pari ad angoli di diffrazione compresi tra 0.032 e 60 gradi. La misurazione del particolato di grandi dimensioni è fornito da un piano focale posizionato dopo il campione, e i rivelatori per grandi angoli sono posizionati anteriormente. L'agente di trasporto impiegato è aria a 1.6 bar.

4.3 ANALISI TERMICHE

Le analisi termiche permettono di studiare il comportamento del materiale quando viene sottoposto ad un programma di temperatura controllato. Le tecniche principali sono la calorimetria differenziale a scansione (DSC) e l'analisi termogravimetrica (TGA).

4.3.1 Calorimetria a scansione differenziale (DSC) ^{29,38}

La DSC è una tecnica di analisi che permette di misurare la temperatura e il flusso di calore associati alle transizioni fisiche o chimiche che avvengono in un campione quando viene sottoposto ad una rampa di riscaldamento/ raffreddamento, o quando viene posto in condizioni isoterme. Gli strumenti per eseguire analisi DSC sono di due tipi: a compensazione di potenza, in cui il campione ed il riferimento sono posti in camere diverse, oppure a flusso di calore, in cui l'alloggiamento porta campioni è il medesimo. Il secondo tipo di strumento è più sensibile e permette un miglior controllo della temperatura, nonché la misurazione diretta del flusso di calore. Lo strumento a flusso di calore viene predisposto mettendo nei rispettivi alloggiamenti due crogioli identici, scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame (generalmente in alluminio). Uno dei due crogioli rimarrà vuoto in quanto servirà come riferimento per la misura differenziale.

Entrambi gli alloggiamenti si trovano su un disco metallico a bassa resistenza (disco di costantana: lega nichel/rame) e il sistema è racchiuso in una singola fornace. La temperatura della cella viene variata in base a un programma predefinito, mentre lo strumento provvede a misurare la differenza di temperatura tra campione e riferimento in funzione della temperatura stessa. Perciò se il campione, durante la misurazione va incontro ad un fenomeno endotermico, per esempio la fusione, si registrerà una differenza di temperatura rispetto al riferimento, dovuta al fatto che solo il campione assorbe il calore necessario a far avvenire la transizione. Tale differenza è direttamente proporzionale al flusso di calore.

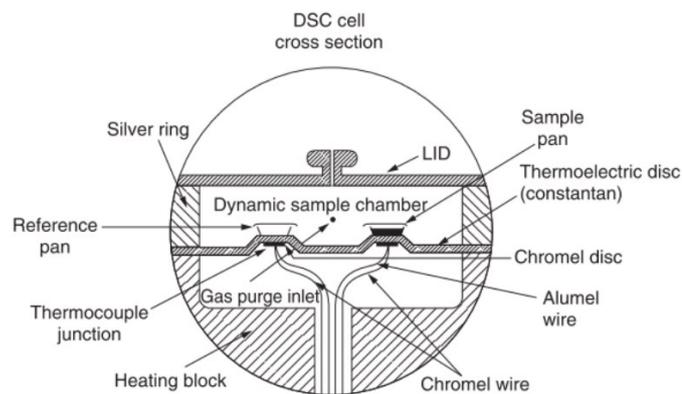


Figura 25 rappresentazione schematica di una cella DSC

Quindi si chiude ermeticamente la fornace, in modo da isolare l'ambiente di prova dall'esterno e, una volta inserito il programma termico, all'interno della fornace contenente il materiale da analizzare viene creata un'atmosfera inerte con un flusso continuo ed uniforme di azoto che distribuisce il calore al campione in esame e quello di riferimento. Ciò che si ottiene è un termogramma che riporta il flusso del calore (dH/dT) contro la temperatura o il tempo. Quando si verifica un fenomeno termico, la transizione sarà evidenziata nel termogramma che avrà un profilo caratteristico e riproducibile.

In condizioni dinamiche i dati ottenuti (temperature, entalpie e grandezze correlate) sono influenzati dalla cinetica dei processi investigati, ne consegue che quanto più la velocità di scansione è elevata tanto più ci si discosta dalle condizioni di equilibrio termodinamico. Mediante analisi DSC in condizioni isoterme vengono invece eseguiti test di stabilità termica o termo-ossidativa e possono essere studiate cinetiche di cristallizzazione e cinetiche di transizione di fase, di polimerizzazione, reticolazione e in tutti i casi cinetiche di fenomeni che non comportino una variazione di massa del campione in esame.

La DSC, oltre al vantaggio di utilizzare piccole quantità di campione (pochi mg), è una tecnica non distruttiva per cui, a patto di non superare la soglia di degradazione termica del materiale in esame, può essere sfruttata per determinare la reversibilità di un dato fenomeno a seguito di cicli termici successivi o per studiare fenomeni di invecchiamento naturale o accelerato mediante opportuni trattamenti termici.

Possono sorgere problemi e interpretazioni errate ad esempio quando eventi diversi, che comportano flussi di calore positivi e negativi, si verificano simultaneamente, come una reticolazione esotermica e rilascio endotermico di materiale. Nel caso di vernici in polvere non è coinvolto alcun solvente e, per sistemi in cui la reticolazione avviene mediante reazioni di poliaddizione senza che vi siano fenomeni concorrenti.

Di seguito si riporta un tipico termogramma DSC di un materiale termoindurente (formulazione di resina e indurente non ancora reticolate) quando viene sottoposto ad una rampa di riscaldamento a velocità costante³⁹.

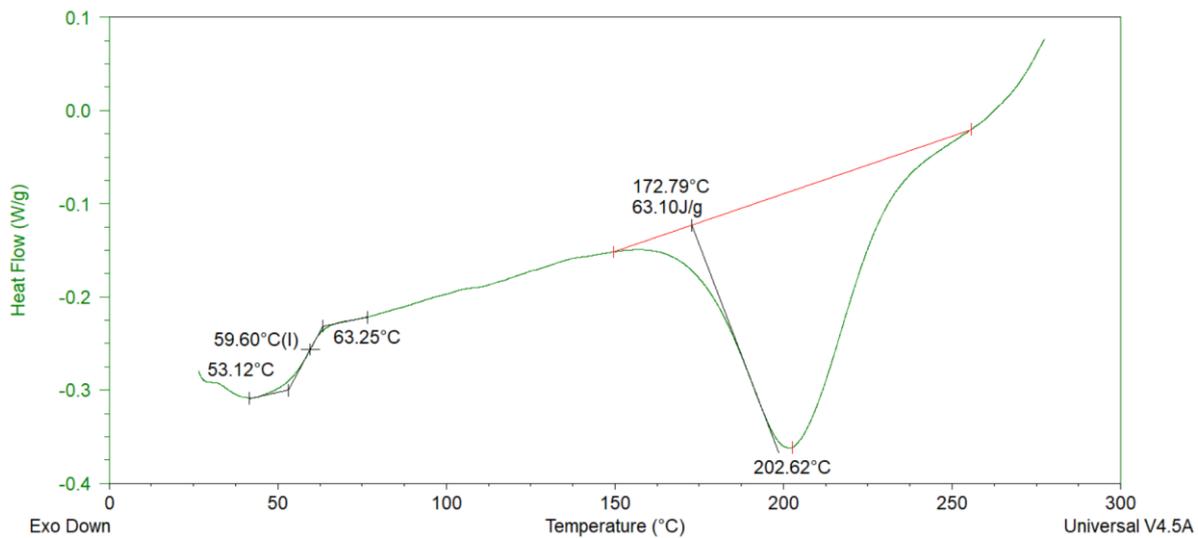


Figura 26 Termogramma tipico di un polimero termoindurente con determinazione della Tg e integrazione lineare del picco di reticolazione. Qui si riporta il termogramma di un campione di vernice in polvere a base poliuretanic (v=10°C/min da 20 a 0 °C)

Il primo evento che si incontra in figura 26, è la temperatura di transizione vetrosa (Tg). In corrispondenza di tale transizione, si ha una variazione del calore specifico (ΔC_p). In termodinamica il calore specifico a pressione costante C_p è definito come la derivata parziale dell'entalpia rispetto alla temperatura. I polimeri presentano una C_p maggiore al di sopra della loro Tg, e ciò si traduce nella DSC in una variazione della linea di base, il cui punto di flesso è individuabile come il valore di Tg. Maggiore è la variazione di calore specifico, maggiore sarà il salto visibile lungo il termogramma.

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH/dt}{dT/dt} \right)_p \times \frac{1}{m} = \frac{d}{\beta x m}$$

Con $\beta = \frac{dT}{dt}$ velocità di riscaldamento e $d = \frac{dH}{dt}$ flusso di calore o variazione della linea di base, m massa del campione analizzato.

Convenzionalmente, la misura della Tg mediante calorimetria a scansione differenziale, si esegue tracciando due linee che proseguono idealmente la linea di base prima e dopo la transizione e la tangente al punto di massima pendenza della curva. La temperatura di onset della transizione è definita come il punto in cui la curva inizia a deviare dalla linea di base e, poiché è difficile da determinare con precisione, si preferisce usare una temperatura di onset estrapolata, data dall'intersezione della tangente della linea di base estrapolata, e della tangente al punto di massima pendenza (corrispondente a un picco nella derivata prima della curva C_p vs T). Analogamente, sono definite la temperatura di fine transizione e la corrispondente temperatura estrapolata. I valori di Tg che si trovano in letteratura si riferiscono generalmente al punto in cui si raggiunge la metà dell'incremento di capacità termica (temperatura di midpoint): questa temperatura è la più riproducibile e di solito non si discosta significativamente dalla temperatura del punto di inflessione.

Proseguendo lungo il diagramma in figura 26, si osserva l'inizio di una reazione esotermica, dimostrando che sta avvenendo la reticolazione. L'area sottesa al picco di figura 26, è l'entalpia di reazione ΔH_{cura} espressa come energia su massa di reagente J/g. Graficamente l'area sottesa viene determinata mediante integrazione lineare. Anche in questo caso il valore finale viene ottenuto mediante media di diverse misure, impiegando sempre gli stessi estremi di integrazione per il medesimo campione.

4.3.1.1 Condizioni sperimentali

Per la realizzazione della prova è stato utilizzato un calorimetro a flusso di calore SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA della ditta TA Instrument, dotato di sistema di raffreddamento. La presenza di tale sistema permette al calorimetro di estendere il campo delle temperature indagabili a valori inferiori a 0°C, ma al di sotto dei 20°C il rumore è molto alto. L'analisi dei termogrammi è stata effettuata tramite il software Universal Analysis.

Sono stati sottoposti ad analisi termica mediante DSC i campioni di verniciatura in polvere, e dei campioni ottenuti dalla superficie di frattura dei provini di materiale composito. Operando in questo modo, vengono eliminate eventuali contaminazioni presenti sulla superficie dei provini (effetto di bordo). I campioni sono stati pesati tramite bilancia analitica nei crogiuoli di alluminio, e il peso è stato mantenuto tra i 5 e i 6 mg. I crogiuoli sono stati poi sigillati mediante l'apposito coperchio con un sistema manuale a stantuffo e inseriti nell'alloggio portacampioni.

4.3.2 Termogravimetria (TGA)²⁹

L'analisi termogravimetrica consente di monitorare il peso del campione sottoposto ad una rampa di temperatura in condizioni di atmosfera inerte, oppure riducente od ossidante. Il risultato di tale analisi, è un termogramma o curva di decomposizione termica, nel quale viene riportata la variazione di peso, in valore assoluto o percentuale, in funzione del tempo o della temperatura.

Ulteriori informazioni, utili al fine di realizzare un'analisi più approfondita e dettagliata, sono generalmente ricavabili dalla derivata di suddetto segnale, rispetto alla grandezza di interesse (tempo o temperatura).

Tale strumento è fornito da una termobilancia, atta a monitorare il peso del campione analizzato, due crogiuoli porta campione, uno per il campione e uno per il riferimento, collegati ad un sistema di termocoppie, che permettono di misurare in continuo la temperatura; una fornace che permette di raggiungere temperature elevate senza rischi di danneggiamento del materiale stesso, un sistema di flusso di gas, e un sistema per il controllo dello strumento.

Le informazioni che si possono ottenere per materiali organici mediante questo tipo di misura sono le seguenti:

- Stabilità termica del materiale (temperatura di inizio e fine decomposizione, step di decomposizione);
- Contenuto di filler inorganici: individuabile dal peso del residuo;
- Differenziazione di materiali contenuti nello stesso materiale;
- Contenuto di umidità: individuabile da uno step di perdita di peso a circa 100°C.

4.3.2.1 Condizioni sperimentali

Lo strumento di laboratorio TA instrument SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, permette di eseguire simultaneamente le analisi DSC e TGA, consentendo di distinguere i processi endotermici ed esotermici associati alla perdita di peso. Lo strumento copre un ampio intervallo di temperature, da quella ambiente fino ai 1500°C.

Nello strumento utilizzato, la microbilancia è costituita da due lunghe braccia orizzontali, alle cui estremità vi sono i portacampioni e le termocoppie che entrano nel forno, mentre il resto è isolato termicamente e raffreddato. I crogiuoli sono in allumina.

L'analisi termogravimetrica è stata eseguita sui campioni in polvere di scarto, sia per il sistema poliuretano che poliestere. Sono stati prelevati sempre 9-10 mg di polvere.

4.4 SPETTROSCOPIA IR-ATR⁴⁰

La riflessione totale attenuata (ATR *attenuated total reflection*) è una tecnica usata assieme alla spettroscopia infrarossa, ma anche ad altre spettroscopie, che permette di esaminare campioni solidi e liquidi senza complicate tecniche di preparazione. Le tecniche spettroscopiche in riflessione sono molto utili quando lo spessore del campione non permette di svolgere un'analisi in trasmittanza in quanto lo spettro verrebbe saturato. Queste tecniche misurano la riflettanza R, ovvero il rapporto fra l'intensità della radiazione riflessa I_r dalla superficie del campione e l'intensità della radiazione incidente sulla superficie I_i .

$$R(\lambda) = \frac{I_r(\lambda)}{I_i(\lambda)}$$

Quando la radiazione si propaga da un mezzo con indice di rifrazione più alto ad uno con indice di rifrazione più basso e con un angolo di incidenza maggiore di un angolo definito critico, la radiazione incidente viene totalmente riflessa. Questo fenomeno viene chiamato riflessione interna totale. Se il mezzo a minore indice di rifrazione presenta anche delle proprietà assorbitive, è in grado di attenuare la radiazione IR incidente. La perdita dell'intensità riflessa rispetto a quella incidente permette di registrare lo spettro ATR ed è dovuta alla creazione di un fronte d'onda evanescente che "sonda" il materiale entrando in un punto ed uscendo in uno diverso.

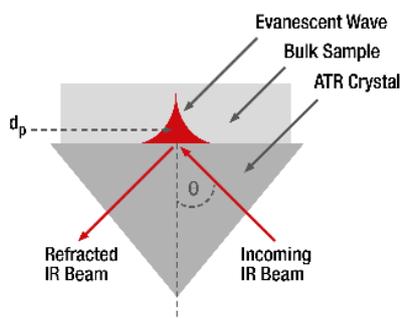


Figura 27 immagine schematica dell'interazione tra la radiazione IR e il campione, a stretto contatto con il cristallo ad alto indice di rifrazione

Il campione viene posto a stretto contatto con un cristallo ad elevato indice di rifrazione di diamante ($n=2.4$) o di Germanio ($n\approx 4$). Per mantenere in contatto il campione, si utilizza una punta di acciaio a tronco di cono. Il raggio IR emesso dalla sorgente attraversa il cristallo e poi giunge al campione. La profondità di penetrazione effettiva nel campione d_e dipende dalla lunghezza d'onda del raggio impiegato, in particolare aumenta con la lunghezza d'onda incidente; esso è di qualche micron. A seguito dell'assorbimento da parte del campione, il raggio incidente risulterà attenuato in ciascuna riflessione. L'onda che esce dal cristallo viene raccolta dal rivelatore e contiene le informazioni relative agli assorbimenti del campione.

Il logaritmo della riflettanza ATR ($R(\lambda)$), cambiato di segno, è direttamente proporzionale alla profondità di sonda effettiva nel materiale (d_e):

$$A(\lambda) = -\log R(\lambda) = K(\lambda)d_e \log_{10} e$$

Con $K(\lambda)$ coefficiente di assorbimento del campione. Dal momento che la profondità di penetrazione è proporzionale alla lunghezza d'onda, si deduce che anche le intensità relative dei picchi in assorbanza dipendono da questa grandezza. In ATR, pertanto, risulta fondamentale correggere l'assorbanza normalizzandola per la lunghezza d'onda: questa operazione è ciò che il software dello strumento esegue quando si imposta come risultato dello spettro la funzione "assorbanza in ATR".

$$A_{ATR}(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{\lambda}$$

4.4.1 Condizioni sperimentali

Lo strumento utilizzato in questo elaborato è FT/IR-4X1 Jasco con cristallo in Germanio.

Data la complessità dei sistemi in esame, è stata scelta questa tecnica per ottenere informazioni qualitative sulla composizione dei sistemi resinosi. Sono stati analizzati i campioni di vernice in polvere di scarto tal quali, dopo trattamento termico, e i campioni prelevati da un lotto di produzione.

Lo scopo è di confrontare i campioni di scarto e di materia prima, e la tecnica è stata proposta per individuare se la reticolazione delle polveri trattate termicamente fosse avvenuta.

4.5 PROVE MECCANICHE^{27, 41}

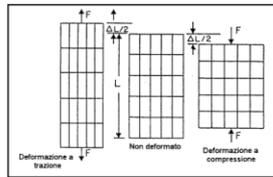
Tra le proprietà di interesse tecnologico nello studio dei materiali vi sono quelle meccaniche, che analizzano il comportamento di un materiale soggetto a forze statiche o dinamiche.

Le prove meccaniche possono classificarsi in: *prove convenzionali o semplici* e *prove simulate o reali*.

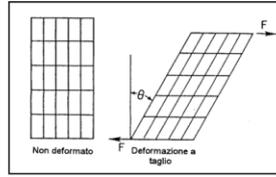
Le prime non riproducono le condizioni reali di utilizzo del materiale, ma forniscono una serie di grandezze con le quali è possibile confrontare, catalogare e caratterizzare i vari materiali e dunque devono essere strettamente normalizzate. Le seconde riproducono il più fedelmente possibile le condizioni di esercizio del materiale, e dunque possono essere diverse a seconda del settore di impiego.

Le sollecitazioni meccaniche semplici che si possono applicare ad un materiale solido possono essere ulteriormente divise in due famiglie: la prima in cui la forza applicata non comporta modifiche di forma, come la trazione e la compressione; e la seconda in cui si hanno modifiche di forma, come nel caso della flessione e della torsione.

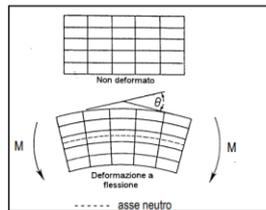
• trazione e compressione



• taglio



• flessione



• torsione

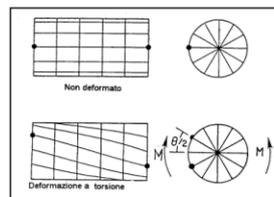


Figura 28 schema delle principali prove meccaniche per materiali solidi⁴²

Il comportamento meccanico dei materiali plastici dipende dalla struttura dei polimeri, ovvero dalla presenza di due tipi di legami: legami covalenti tra atomi nelle catene, e interazioni intermolecolari tra le stesse. La temperatura è un'altra variabile da tenere in considerazione: i polimeri termoindurenti che sono stati analizzati in questo lavoro di tesi, si trovano ad una temperatura al di sotto della loro Tg. Per cui i domini amorfi sono allo stato vetroso e ci si aspetta un comportamento rigido e fragile.

4.5.1 Trazione²⁹

Nella prova di trazione, il provino di dimensioni conosciute viene sottoposto ad uno sforzo elongazionale uniassiale, applicato ortogonalmente alla sezione del provino tramite uno strumento dotato di due morse, tra le quali viene assicurato. La morsa inferiore è fissa, mentre quella superiore è collegata ad una barra che si muove verso l'alto a velocità costante. Un sensore misura la forza applicata in ogni istante durante la prova.

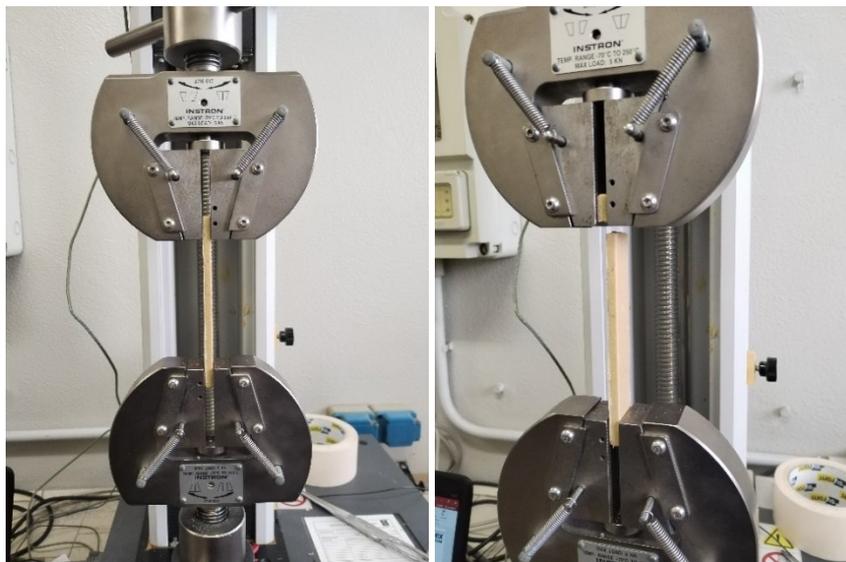


Figura 29 prova di trazione a rottura eseguita sui provini in laboratorio⁴³

Il modo più comune per descrivere il comportamento di un solido sottoposto ad una sollecitazione tensile è rappresentato di un diagramma sforzo-deformazione.

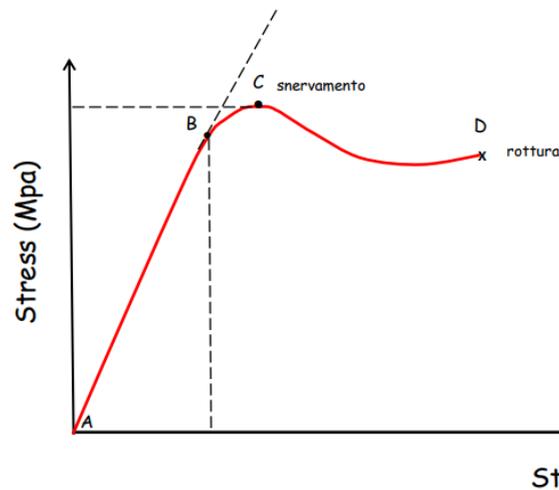


Figura 30 Andamento generale della curva sforzo-deformazione (stress-strain) per materiali plastici

Lo sforzo viene indicato con σ ed è il rapporto tra la forza applicata (F) espressa in kN e la superficie su cui viene esercitata (A), che nel caso della trazione è la sezione del provino espressa in mm^2 . La deformazione viene indicata con ε e rappresenta l'allungamento percentuale, cioè il rapporto tra la variazione di lunghezza $\Delta l = l - l_0$ e la lunghezza originaria del tratto utile del provino l_0 .

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \sigma = \frac{F}{A} \quad [MPa]$$

Il grafico in figura 30 individua il comportamento generale di un materiale polimerico, ad esclusione dei polimeri elastomerici. I polimeri presentano infatti comportamento elasto-plastico. Con tale definizione, si intende che l'applicazione di una forza su tali materiali può determinare l'insorgenza di variazioni di forma permanenti per i quali può essere individuata sia una forza di rottura (sforzo in D) che una forza elastica limite (sforzo in B), che differenziano due zone nel grafico:

- **zona di deformazione elastica** (tratto A-B): corrisponde al tratto lineare della curva, in cui la pendenza è costante e in cui le deformazioni indotte dallo sforzo applicato sono reversibili. La deformazione elastica è legata allo stiramento dei legami interatomici nei solidi che cessa al cessare delle tensioni;
- **zona di deformazione plastica** (tratto B-D): la deformazione plastica è legata allo slittamento tra piani di atomi delle catene polimeriche, che accade in modo incrementale sotto tensioni elevate. Oltre il limite di elasticità, la pendenza della curva diminuisce, per alcuni materiali si azzerava in corrispondenza della sollecitazione di snervamento. Con snervamento si intende una localizzazione della deformazione e creazione di una strizione in una zona limitata del provino, sperimentalmente si osserva un aumento della deformazione senza un equivalente incremento di tensione. Non sempre si verifica tale fenomeno, per alcuni materiali la curva continua a

diminuire fino alla rottura finale del provino in D, a causa dell'eccessivo carico. Se lo snervamento non si verifica il materiale è definito fragile.

Questo tipo di prova consente di ottenere un grande numero di parametri rispetto ad altre prove meccaniche, dalla curva sforzo-deformazione si possono ottenere le seguenti grandezze:

- Modulo di elasticità (MPa): è definito come il rapporto tra lo sforzo e la deformazione nella zona di deformazione elastica. Sperimentalmente viene ricavato come pendenza del tratto lineare nella regione A-B del grafico. Tanto maggiore è il modulo elastico, tanto più si dice che il materiale è rigido.
- Deformazione a rottura ε_b (adimensionale): è pari al valore di deformazione in D, ovvero alla massima deformazione che il provino è in grado di subire prima di rompersi. Tanto più è alto questo valore, tanto più il materiale si definisce duttile.
- Carico a rottura (MPa): è il valore del carico corrispondente alla rottura del provino. Non è detto che esso corrisponda anche alla sollecitazione massima applicata durante la prova. Maggiore è tale valore, più il provino è definito resistente (allo sforzo di trazione).
- Tenacità: è definita come l'energia che è necessario applicare per rompere il provino. Sperimentalmente è pari all'area sotto la curva sforzo-deformazione ed è espressa in unità di MPa.

La prova di trazione presenta dei limiti qualora si vogliano caratterizzare dei materiali dal comportamento rigido e fragile. Nei materiali fragili, l'impossibilità degli atomi di scorrere provoca la rottura catastrofica del materiale quando la forza applicata supera la forza di legame; sono inoltre molto sensibili alle proprietà superficiali (cricche). Per l'esecuzione della prova sono stati preparati, tramite stampi in silicone, dei provini di sezione rettangolare.

4.5.1.1 Frattura⁴⁴

La prova in trazione è l'unica prova nella quale il metodo impostato è volto alla rottura del materiale. La frattura è fondamentale nel comportamento del materiale poiché ne influenza la selezione, il metodo di fabbricazione e la vita utile. La frattura si classifica in duttile e fragile.

La frattura duttile è caratterizzata dalla deformazione plastica che precede la rottura, i materiali altamente duttili formano *necking*, ovvero snervamento. Questo tipo di frattura avviene lungo i piani in cui la sollecitazione di taglio è massima. La superficie di frattura ha aspetto fibroso con fossette e generalmente è causata dalla formazione di piccoli vuoti intorno a inclusioni o vuoti preesistenti che coalescono e crescono fino a rottura.

La frattura fragile si verifica con poca o nessuna deformazione plastica. La superficie di frattura a trazione ha aspetto granulare luminoso, o è caratterizzata da linee di spiaggia, visibili da una serie di striature. Tale tipo di frattura è favorita dalle basse temperature. Difetti come graffi, crepe e vuoti interni o esterni, possono fungere da centro di propagazione della crepa.

4.5.2 Compressione⁴¹

Nella prova di compressione, il provino viene sottoposto ad uno sforzo uniassiale ortogonale alla sua sezione e il corpo si accorcia nella direzione della forza applicata. Il provino dalle dimensioni conosciute, viene posto tra due piastre, una delle quali è fissa, mentre quella superiore è mobile e si muove a velocità costante verso il basso.

I dati da conoscere del provino sono: l'altezza, definita come tratto utile l_0 , la larghezza e lo spessore ovvero l'area della sezione sulla quale viene applicata la forza. I risultati delle prove sono rappresentati da un diagramma sforzo -deformazione in modo simile alle prove di trazione.

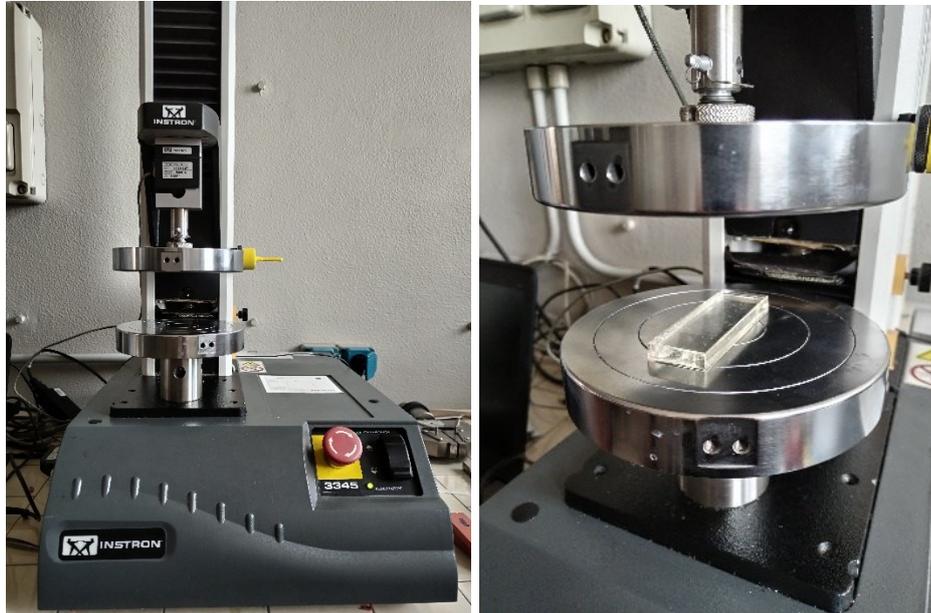


Figura 31 prova di compressione eseguita sui provini in laboratorio

Tipicamente i materiali fragili hanno un carico di rottura a compressione nettamente superiore a quello di trazione. Si deve ricordare che le tensioni di trazione tendono a fare propagare le discontinuità nel materiale (fratture, difetti) mentre quelle di compressione tendono a chiuderle.

La compressione è molto sensibile ai difetti superficiali del materiale in esame. Infatti, se ci sono sporgenze sulla sezione sulla quale il carico viene applicato, la piastra mobile andrà ad applicare il carico sulla prima superficie che trova; se l'area è molto piccola, il risultato sarà uno sforzo sottostimato e una sovrastima della deformazione del corpo. Il carico applicato in un punto sezione molto ristretta può comportare, in alcuni casi, l'insorgenza di crepe e il cedimento del materiale rigido.

I provini per le prove di compressione hanno geometrie diverse da quelli di trazione, infatti se il provino è troppo lungo si può indurre una flessione spuria o si può verificare un caso d'instabilità, se è corto, l'attrito alle estremità può rendere lo stato di tensione più complesso di quello monoassiale necessario per la determinazione della curva sforzo-deformazione.

4.5.3 Flessione a tre punti⁴²

Nella prova di flessione con geometria a tre punti, il provino di dimensioni note è sollecitato da una forza F e da due reazioni vincolari R_1 ed R_2 entrambe pari a $F/2$ (figura 32). Il provino tende a flettersi e il punto di massima sollecitazione (in cui eventualmente si romperebbe) è al centro in corrispondenza al punto di applicazione. La prova di flessione consente di determinare il modulo e di stimare la tensione di rottura a flessione dei materiali fragili.

Viene impostata una predefinita velocità di applicazione del carico e nel corso di una prova si misurano lo spostamento della traversa Y (mm) e il carico applicato F (kN).

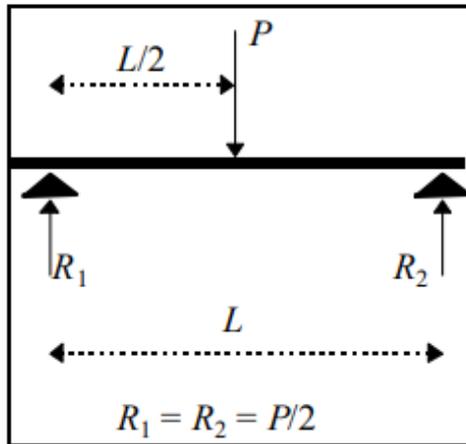


Figura 32 prova di flessione eseguita sui provini in laboratorio

La geometria del provino è descritta dai seguenti parametri:

l: lunghezza utile, ovvero quella tra gli appoggi (span);

b: larghezza della sezione;

h: altezza della sezione;

La tensione o sforzo massimo σ (Mpa) agisce in mezzeria sulla superficie del lato teso e nel caso della geometria a tre punti può essere espressa utilizzando la formula di Navier⁴²:

$$\sigma = F \left(\frac{3l}{2bh^2} \right)$$

La deformazione massima ε può essere espressa in funzione dello spostamento della traversa nel modo seguente:

$$\varepsilon = Y \left(\frac{6h}{l^2} \right)$$

Il modulo può essere valutato con una qualsiasi coppia di valori F, Y misurati in campo elastico mediante la seguente relazione:

$$E = \left(\frac{\sigma}{\varepsilon} \right) = (Fl^3) \times (4Ybh^3)$$

Tale 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:

$$K = \frac{F}{Y}$$

Ottenendo quindi

$$E = K \times \left(\frac{l^3}{4bh^3} \right)$$

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

Tale tipo di prova presenta diversi vantaggi, tra cui una notevole facilità di esecuzione, una semplice geometria del provino generalmente a sezione rettangolare, spostamenti ampi di misurazione e quindi maggiore precisione rispetto alle altre prove meccaniche. La prova a flessione risulta poco sensibile per la determinazione dell'inizio dello snervamento mentre è adatta alla caratterizzazione dei materiali rigidi e semirigidi con comportamento lineare.

I risultati di prova tipici includono il valore del modulo di flessione (tanto basso è il modulo, tanto più un materiale è flessibile), il carico da applicare per ottenere una percentuale di deformazione predefinita; i valori di carico e deformazione al punto di snervamento e alla rottura del provino.

4.5.3.1 Condizioni sperimentali

In questo lavoro di tesi, sono stati eseguiti i test meccanici di flessione e trazione sui provini contenenti quantità crescenti di vernice in polvere di scarto tal quale e reticolata. In seguito ai risultati ottenuti da queste due prove, è stato deciso di eseguire anche la prova di compressione solo per la serie di provini contenenti quantità crescenti di polveri non reticolate.

Per le varie serie di provini, è stata mantenuta omogeneità nella forma dei provini, nella procedura sperimentare e nell'analisi dei dati. In tal modo è stato possibile comparare tra loro i risultati, indipendentemente dal loro valore assoluto.

4.6 INVECCHIAMENTO ACCELERATO³⁶

Allo scopo di ottenere informazioni in merito alla resistenza alla luce e agli agenti atmosferici del prodotto messo a punto, il laboratorio Decoral System dispone di apparecchiature per l'invecchiamento accelerato, una tecnica che consente di velocizzare il meccanismo di degradazione di un prodotto sottoposto alle condizioni che incontrerà nel suo utilizzo.

Si tratta di strumenti dotati di sofisticate lampade allo Xenon e di sistemi di umidificazione ed allagamento che, nell'arco di pochi giorni o settimane sono in grado di riprodurre i danni che si verificano nel corso di mesi o anni negli ambienti esterni per testare la solidità alla luce, resistenza del colore e la fotostabilità dei rivestimenti.

Tali test durano 1000 ore e vengono svolti in conformità alle norme vigenti del settore "Pitture e vernici" EN ISO 11341. Tutti i campioni invecchiati artificialmente vengono valutati in termini di variazione della brillantezza e di colore (ΔE) all'interno dello spazio di colore CIE Lab.

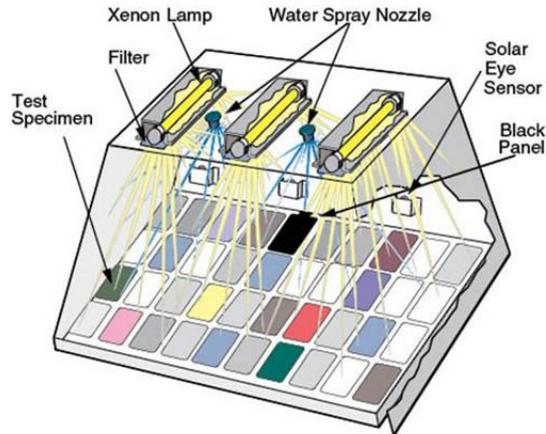


Figura 33 immagine schematica dello strumento per la prova di invecchiamento accelerato

CIE Lab è uno spazio euclideo grazie al quale è possibile descrivere un colore in modo oggettivo mediante tre coordinate: L rappresenta la luminosità e assume valori da 0 (il nero) a 100 (il bianco); a e b rappresentano le variazioni cromatiche tra toni complementari (a rappresenta le variazioni dal verde al magenta e b rappresenta le variazioni dal blu al giallo). La distanza euclidea tra due punti ΔE , è una misura della differenza tra due colori.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2}$$

Lo spazio CIE Lab è definito non lineare ma uniforme, nel senso che l'incertezza con la quale un colore è definito, è uguale per ogni colore.

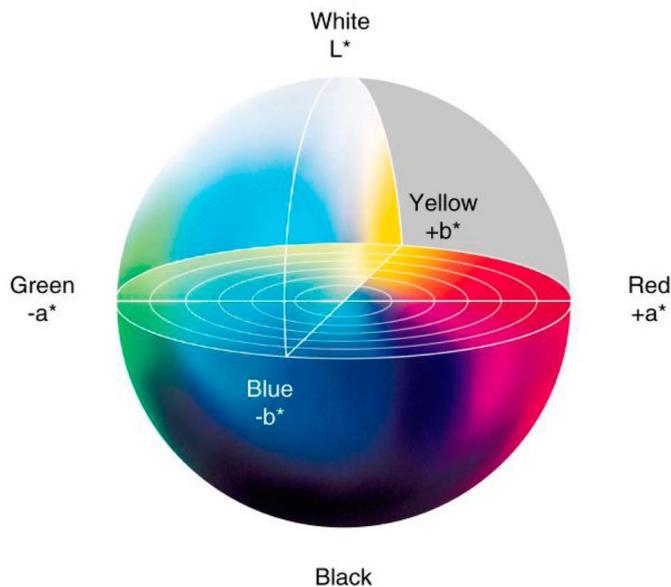


Figura 34 rappresentazione schematica tridimensionale dello spazio Lab CIE⁴⁵

L'impiego del colorimetro rispetto ad uno spettrofotometro è molto utile perché si ha a che fare con dei provini di colori diversi ma medesime matrici. Si sfrutta dunque il fatto che lo spazio Lab CIE, all'interno del quale vengono individuati i colori, sia uniforme, e che l'output è un numero.

La brillantezza è una proprietà ottica che descrive quanto una superficie sia in grado di riflettere la luce in direzione speculare. È una grandezza che viene misurata dirigendo una luce di intensità ed angolo costanti. Si monitora la quantità di luce riflessa allo stesso angolo tramite un glossmetro, che fornisce un valore numerico espresso in Gloss Unit (GU), rispetto ad un riferimento lucido che ha valore 100 GU⁴⁶.

Una superficie viene classificata come opaca, semilucida o lucida. Le superfici con una finitura brillante o molto lucida riflettono immagini in modo chiaro. Questa riflessione distinta è causata dalla luce incidente che riflette sulla superficie in direzione speculare. Le superfici semi-lucide e opache riflettono le immagini in modo meno distinto e con intensità ridotta. La luce non viene riflessa solo in modo speculare, ma viene anche diffusa su diversi angoli.

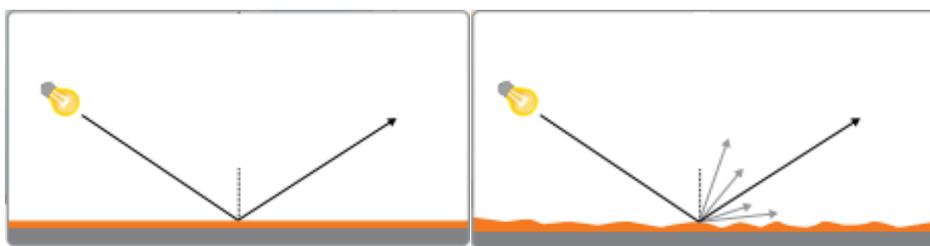


Figura 35 A sinistra, riflessione speculare prodotta da una superficie lucida. A destra, fenomeno di riflessione speculare e diffusione, prodotte da una superficie semilucida o opaca⁴⁶

La quantità di luce che viene riflessa da una superficie dipende dall'angolo di incidenza e dalle proprietà della superficie. Per determinare l'angolo di misurazione più appropriato, si effettua una prima misura con un glossmetro impostato a 60° di angolo di incidenza. Se il risultato è compreso tra 10 e 70 GU, il rivestimento è definito "semi-lucido" e viene misurato utilizzando l'angolo di 60°. Se il risultato è inferiore a 10 GU, il prodotto è "opaco" e dovrebbe essere misurato utilizzando l'angolo di 85° e se è maggiore di 70 GU, il prodotto è noto come "lucido" e deve essere misurato utilizzando l'Angolo di 20°.

Tabella 3 angolo di misura ottimale da utilizzare, in base al valore di gloss ottenuto a 60 gradi⁴⁶

Definizione	Valore a 60° (GU)	Misurazione ottimale
Lucido	>70	20°
Semi-lucido	10-70	60°
Opaco	<10	85°

Le cause principali dell'opacità nei polimeri sono la diffusione e l'assorbimento della luce: più la luce viene diffusa o assorbita, più il materiale diventa opaco.

Questa grandezza può essere influenzata da fattori ambientali come gli agenti atmosferici (aria, umidità..) o l'abrasione della superficie. Pertanto, la lucentezza può essere utile nello sviluppo del

prodotto, nello sviluppo del processo e nei test delle prestazioni per l'uso finale. L'aspetto ottico dei polimeri è in gran parte determinato da fattori fisici quali la struttura superficiale, la porosità, il grado di cristallinità e le dimensioni e la struttura dei cristalli²⁷.

4.6.1 Condizioni sperimentali

Un provino per ogni formulazione, contenente il 20% in peso di riempitivo, è stato sottoposto al test di invecchiamento accelerato ed esposizione alle radiazioni artificiali con lo strumento Q-SUN3000N disponibile in azienda.

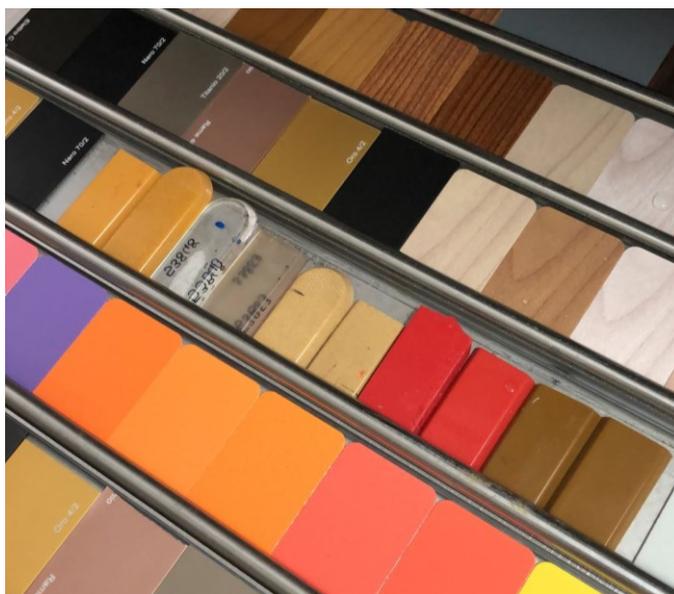


Figura 36 provini inseriti nell'alloggio porta campioni prima del test di invecchiamento accelerato

I rivestimenti ottenuti tramite verniciatura in polvere devono possedere caratteristiche di resistenza al colore e fotostabilità grazie al loro impiego come rivestimenti per esterni, non si hanno informazioni sul comportamento della formulazione all'interno di una matrice polimerica. L'intenzione è quella di verificare se la presenza del riempitivo in una matrice trasparente, epossidica e poliestere, possa portare ad una variazione della stabilità alla luce del materiale, alla formazione di patine opache e quindi perdita di brillantezza, e se il riempitivo reticolato e non reticolato differiscano nel comportamento. Non si considerano dunque le proprietà meccaniche dei compositi dopo l'esposizione, ma sono l'estetica.

I provini sono stati sottoposti alle prove di invecchiamento per un totale di 200 ore (la prova è stata interrotta quando le condizioni del materiale erano visibilmente peggiorate). Sono state raccolte le misure del colore e della brillantezza prima della prova, durante, e al termine. Gli strumenti utilizzati sono lo spettrofotometro Konica Minolta con illuminante D65, e il glossmetro Elcometer con angolo di misura a 60°.

5 PARTE SPERIMENTALE

5.1 MATERIALI

5.1.1 Polveri

Dal reparto Decoral Powder, sono stati prelevati dei campioni di vernice in polvere appartenenti a due lotti di produzione diversi (figura 37 e 38), e dei campioni provenienti dagli scarti (figura 39 e 40), sia per il sistema poliesteri (PL) che poliuretano (PU).

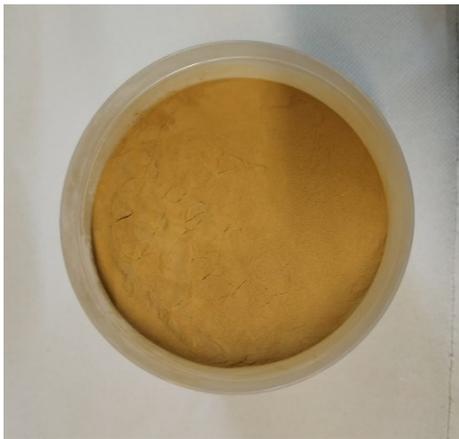


Figura 37

PLMP: Vernice in polvere di prima scelta, natura poliesteri. Color beige



Figura 38

PUMP: Vernice in polvere di prima scelta, natura poliuretano. Color beige

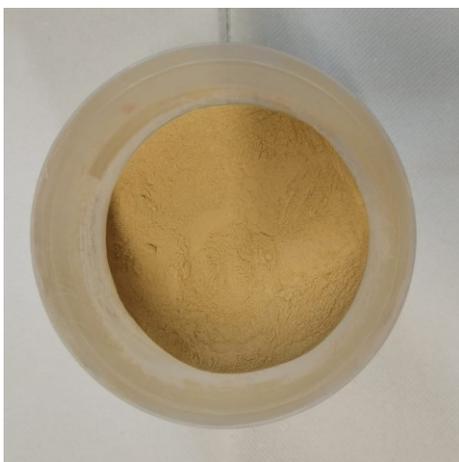


Figura 39

PU: scarti di vernice in polvere, natura poliuretano. Miscela di diversi colori



Figura 40

PL: scarti di vernice in polvere, natura poliesteri. Miscela di diversi colori

5.1.2 Matrici termoindurenti

Per la produzione dei provini a matrice epossidica è stata utilizzata la formulazione E-30 effetto acqua prodotta da Prochima. Si tratta di un formulato che presenta alta trasparenza dei suoi componenti e che permette l'impiego nel settore artistico dell'artigianato e del modellismo. Il prodotto è autolivellante ed è costituito da due componenti da miscelare in rapporto 100:60. 200 gr di resina di spessore 10 mm induriscono completamente a 25°C in 60 ore; il tempo di indurimento diminuisce all'aumentare dello spessore. La viscosità della miscela è di 550-650 mPas.

Tabella 4 Composizione dei due componenti per la formulazione in resina epossidica. Estrapolato dalla Scheda dati di sicurezza del prodotto

Componenti	% peso	Informazioni aggiuntive
Componente A		Viscosità: 650-750 mPas
Prodotto di reazione tra Bisfenolo A ed Epicloridrina	50-60	Peso Molecolare medio < 700
Prodotto di reazione tra Bisfenolo F ed Epicloridrina	20-25	Peso Molecolare medio < 700
Mono[(C12-14-alchilossi)metil] derivati	13-20	Diluente
Componente B		Viscosità: 350-450 mPas
Alcol Benzilico	50-55	Diluente
3-aminometil-3,5,5-Trimetilcicloesilamina (IPDA)	25-30	Indurente
Prodotti di reazione oligomerici	25-30	

Per la produzione di provini in matrice poliestere è stata utilizzata la resina poliestere PR20 prodotta da Stal Plast. È una resina poliestere ortoftalica, tissotropica, a bassa viscosità. Viene utilizzata per laminazione manuale e nella produzione di oggetti in vetroresina. L'indurimento completo si raggiunge a 25°C in 72 ore.

Tabella 5 composizione dei due componenti per la formulazione di resina poliestere ortoftalica. Estrapolato dalla scheda dati di sicurezza del prodotto

Componenti	% peso	Informazioni aggiuntive
Resina poliestere UP		Viscosità: 300-500 mPas
Stirene	30-50	Diluente e componente attivo
2-fenilpropene	1-2.5	
Xilene	0-0.5	Miscela di isomeri
Anidride maleica	0.001-0.1	Sito di insaturazioni

Dipropilen glicol monometil etero	0-0.5	
Bis (2-etilesanoato) di cobalto	0.07	Promotore di reazione
Catalizzatore		
Perossido di metil etil chetone MEKP		Catalizzatore da aggiungere alla resina poliestere al 1.5-2% del peso della resina

5.2 STRATEGIA DEL LAVORO SPERIMENTALE

Al fine di caratterizzare ed individuare eventuali differenze presenti tra le polveri di scarto e di materia prima, i campioni PUMP, PU, PLMP e PL sono stati analizzati mediante DSC, TGA, SEM accoppiato a EDX e granulometria a diffrazione laser. Sono state ottenute informazioni sulla composizione, morfologia del campione e comportamento termico. Successivamente, l'analisi IR con modalità ATR, ha fornito informazioni riguardo la struttura molecolare dei sistemi resinosi, i risultati sono illustrati nel capitolo 6.1 *"caratterizzazione delle polveri"*.

Al fine di proporre un impiego degli scarti di vernice in polvere, si devono considerare i seguenti punti:

- le polveri sono di per sé un materiale composito, con composizione del lotto variabile;
- sono difficili da maneggiare a causa della granulometria e delle grandi quantità;
- le polveri sono reattive e affini ad oggetti metallici ad alta temperatura;
- il costo della valorizzazione deve provvedere una soluzione semplice e risultare minore del costo dello smaltimento.

Inizialmente è stata valutata l'opzione di impiegarle come legante termoindurente nella produzione di materiali compositi come proposto in letteratura^{7,8}. Dato che le polveri, una volta portate a temperature maggiori della Tg, sono molto affini all'alluminio, è necessario utilizzare dei materiali che permettano di lavorare ad alte temperature ma che permettano anche l'estrazione fisica dell'oggetto dello stampo. Le polveri sono state poste in uno stampo in teflon che è stato poi inserito in stufa alla temperatura di 200°C per il tempo necessario alla completa reticolazione, pari a 30 minuti. Tale operazione non ha portato ad un buon risultato, in quanto il materiale ottenuto presentava un comportamento rigido, fragile e friabile, che ne impediva l'estrazione dallo stampo senza che avvenisse la frattura. È stato notato inoltre un ritiro dimensionale dell'oggetto stampato e la presenza di numerosi difetti. Successivamente, nella fase di formatura, è stata aggiunta l'azione della pressione mediante l'utilizzo di due piastre di alluminio, tra le quali sono stati posti due fogli in teflon in una configurazione a sandwich. Un'ultima prova per la formatura è stata eseguita con degli stampi in silicone. In entrambi i casi il risultato è stato poco soddisfacente, quindi lo stampaggio delle polveri si è rivelato di scarsa fattibilità data la mancanza di tecnologie adatte alla produzione di solidi tridimensionali a partire da materiali in polvere.

Si è scelto dunque di considerare l'impiego delle polveri come riempitivo in una matrice di natura polimerica. Date le problematiche dovute alla lavorazione delle polveri ad alte temperature, la scelta della matrice è ricaduta su un materiale che potesse essere lavorato allo stato liquido a temperatura ambiente. L'impiego di materiali termoplastici è stato scartato a favore dei termoindurenti con reticolazione a freddo; sono state scelte la resina epossidica E-30 e la resina poliestere ortoftalica PR20. Le caratteristiche comuni a tali sistemi sono la facile reperibilità, la trasparenza, che permette di

osservare in che modo le polveri si distribuiscono nel materiale finale, il fatto che sono entrambe miscele bicomponenti e che induriscono a temperatura ambiente in tempi ragionevoli.

Al fine di individuare anche se la natura reattiva delle polveri potesse essere un fattore importate nell'impiego come additivo, le polveri di scarto sono state sottoposte ad un processo di inertizzazione tramite reticolazione completa in stufa. In questo modo non è stato necessario impiegare solventi per indurre la parziale depolimerizzazione come proposto in letteratura^{16,14,17}.

Per la produzione di polveri di scarto "inertizzate", circa 200 gr di polvere di scarto di poliestere e 200 gr di polvere di scarto di poliuretano sono state sottoposte al processo di reticolazione in un forno messo a disposizione dall'azienda. I campioni sono stati disposti su due vassoi in alluminio ricoperti con un telo in silicone per evitare che, una volta reticolate, si attaccassero; successivamente i vassoi sono stati inseriti in stufa a 200°C per 40 minuti. Il materiale così ottenuto è stato frantumato prima grossolanamente a mano, poi macinato finemente mediante micronizzatore a pioli a -15°C, ed infine setacciato con diametro delle maglie di 300 micron. I due campioni in polvere ottenuti, verranno in seguito riportati con i nomi "PUret" e "PLret".

5.2.1 Produzione dei provini compositi

Sono state preparate due serie di provini contenenti polvere di scarto al 5%,10%,20%,30% in peso, allo scopo di valutarne le proprietà meccaniche in trazione e flessione.

Una serie è stata ottenuta impiegando come matrice la resina epossidica e una serie in poliestere. Entrambe le matrici sono state additate con le polveri di scarto di natura poliuretanica e poliestere separatamente, sia per le polveri senza trattamento (PU e PL) sia per quelle reticolate (PUret e PLret). Il termine "ibrido" nella tabella 6, si riferisce al riempitivo costituito da una miscela delle due polveri PL e PU in rapporto in peso 50:50. Sono stati preparati 4 provini per ogni composizione.

Tabella 6 tabella riassuntiva della produzione di provini in matrice epossidica e in matrice poliestere

Matrici	Riempitivi	% in peso
Resina epossidica EP Resina poliestere UP	PU	5-10-20-30%
	PL	
	ibrido	
	PU ret	5-10-20%
	PL ret	

I provini sono stati ottenuti mediante miscelazione manuale delle polveri con un solo componente della formulazione delle resine termoindurenti; ciò al fine di evitare che la reticolazione avesse inizio prima della completa dispersione del riempitivo nella matrice.

Per i provini in matrice epossidica, le polveri sono state pesate su bilancia tecnica e miscelate accuratamente con il componente A. Solo successivamente è stato aggiunto il componente B in rapporto

60:100 rispetto al componente A impiegato nella formulazione. Nel caso della resina poliestere, le polveri sono state miscelate con il preparato di resina poliestere e successivamente è stato addizionato un 2 % in peso di catalizzatore rispetto al quantitativo di resina impiegata nella formulazione.

Il preparato è stato mescolato accuratamente con una spatolina in acciaio all'interno di un bicchiere in plastica, e successivamente colato negli stampi in silicone. I provini sono stati lasciati indurire a temperatura ambiente per almeno 5 giorni prima di procedere all'esecuzione delle prove meccaniche.

In seguito ai risultati ottenuti dalle prove di trazione e flessione, sono state effettuate anche delle prove di compressione. A tale scopo sono stati preparati dei provini di matrice poliestere ed epossidica contenenti quantità crescenti 5,10,20,30% di polveri ibride ottenute mescolando manualmente 50% di PU e 50% di PL.

Per i provini ottenuti, è stato indagato il comportamento termico mediante analisi DSC, l'interazione tra matrice e riempitivo tramite le immagini raccolte con SEM, e la fotostabilità mediante prove di invecchiamento accelerato (capitolo 6.2 "*caratterizzazione dei materiali compositi*").

6 RISULTATI

6.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI

6.1.1 Morfologia e dimensioni

Le microfotografie in figura 41 sono ingrandimenti del campione di vernice in polvere di scarto (PU). Si riportano solo quelle del campione in polvere di scarto PU perché non sono state osservate particolari differenze tra i campioni in polvere analizzati.

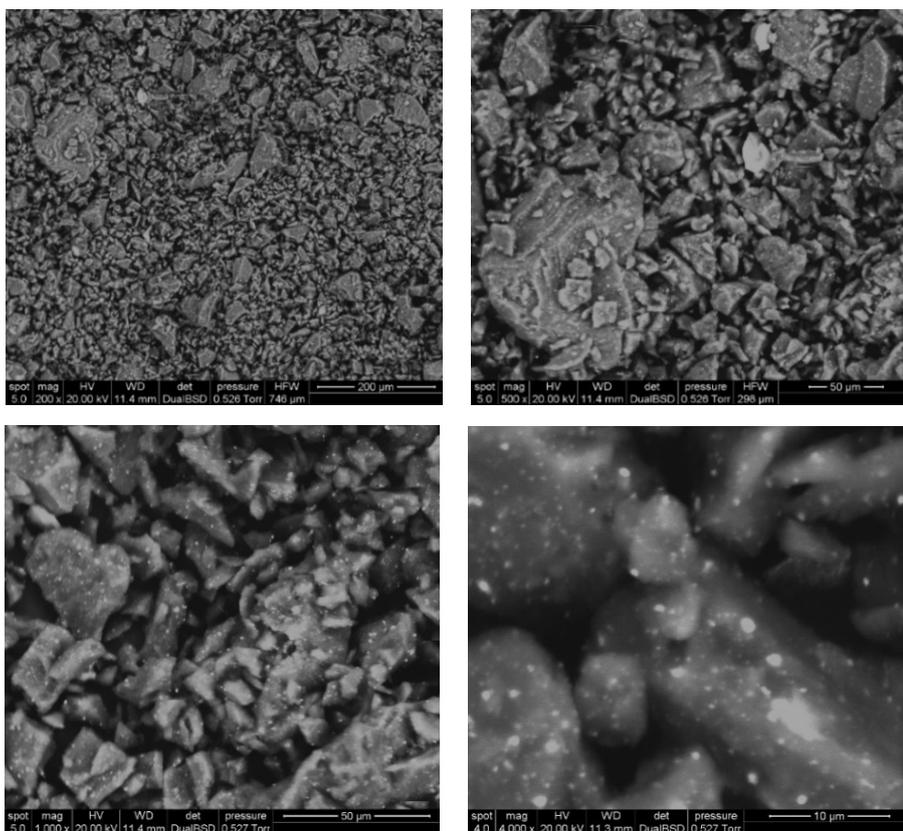


Figura 41 immagini in BS al SEM campione in polvere PU

Dalla figura 41 risulta che le polveri hanno una forma irregolare e sono di dimensione disomogenea.

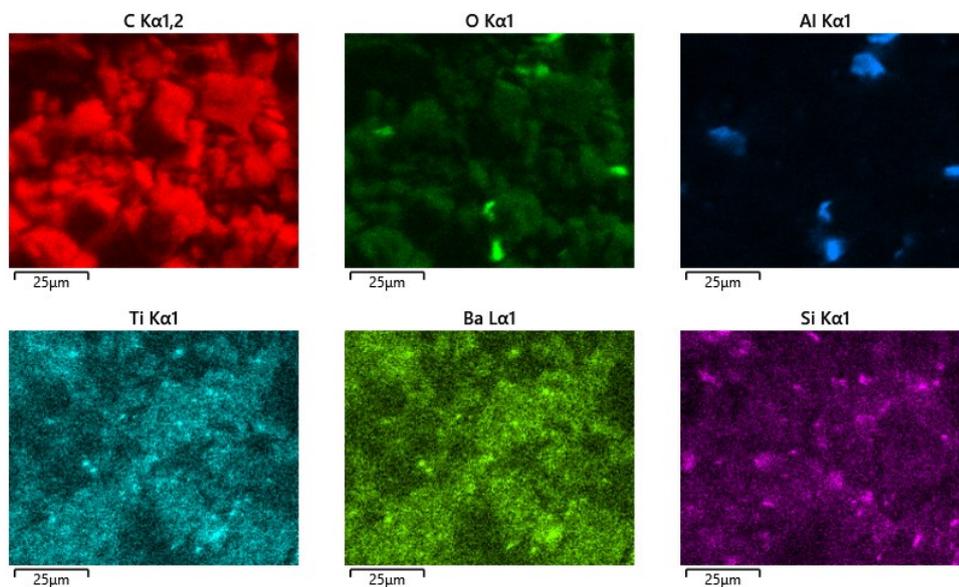
Non sono presenti aggregati (particelle singole legate tra loro da deboli interazioni per cui non è più possibile identificare le singole particelle) o agglomerati (particelle di polvere singole o aggregati, disposti molto vicini tra loro a formare deboli strutture).

Dalle immagini a ingrandimenti 1000x e 4000x, si possono notare dei punti più chiari e molto più piccoli rispetto al resto delle polveri. Questi sono dovuti agli atomi pesanti presenti negli additivi inorganici che vengono aggiunti alla formulazione sotto forma di polveri più fini. Esempi sono il diossido di titanio e il solfato di bario che vengono impiegati nel settore della verniciatura grazie alla loro efficienza nel riflettere e diffondere la luce visibile. In genere queste hanno diametro medio compreso fra i 0.2-5 μm⁴⁷.

La conferma è riportata dall'analisi elementare in mappatura, eseguita mediante accoppiamento del microscopio SEM al rivelatore EDX .

Tabella 7 composizione elementare dei campioni di vernice in polvere di materia prima (PLMP e PUMP) e di scarto (PU e PL)

Elementi	PLMP %m/m	PL %m/m	PUMP %m/m	PU %m/m
C	65.0 ± 0.3	66.0 ± 0.4	65.5 ± 0.4	65.2 ± 0.4
O	30.9 ± 0.3	29.6 ± 0.4	28.5 ± 0.4	30.3 ± 0.4
Ti	2.5 ± 0.1	1.7 ± 0.1	2.4 ± 0.1	2.3 ± 0.1
Al	0.2 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.2 ± 0.1
Ba	\	0.5 ± 0.2	\	0.5 ± 0.1
Si	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	1.3 ± 0.1	\
Fe	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.5 ± 0.1
Cl	\	0.2 ± 0.1	\	\
Mg	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.3 ± 0.1
S	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	\	0.1 ± 0.1



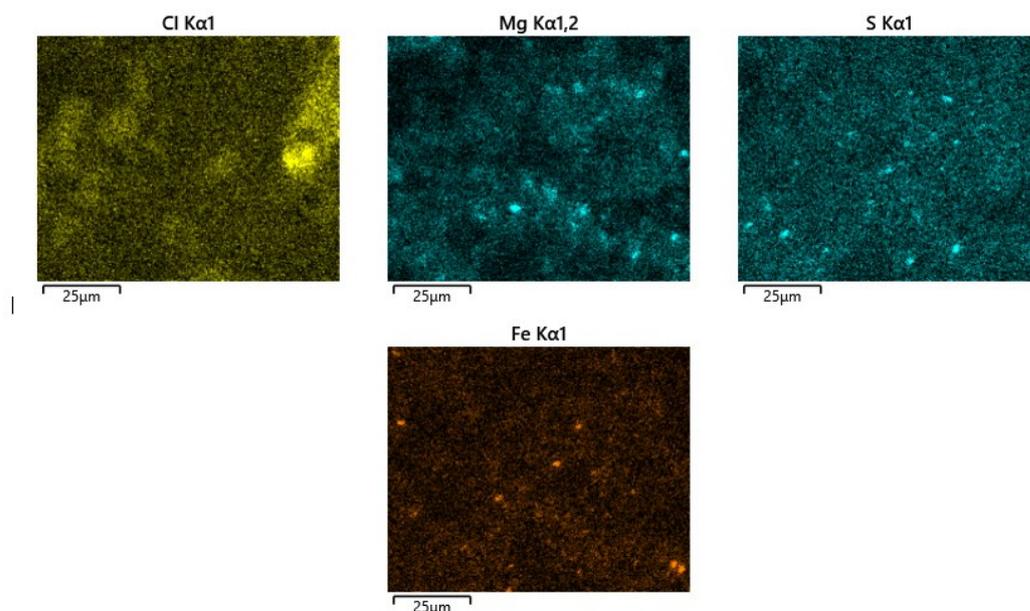


Figura 42 mappatura composizionale campione PU

I risultati in tabella 7, permettono di concludere che la composizione elementare per tutti i campioni è molto simile. Circa il 65% dei campioni in polvere è di natura organica; tutti i campioni hanno un quantitativo di titanio superiore al 2% in peso, probabilmente sotto forma di biossido di titanio, mentre l'alluminio è distribuito nelle stesse zone dell'ossigeno, ad indicare la probabile presenza di allumina o idrossido di alluminio. Sono tutti additivi impiegati nelle formulazioni di vernice in polvere¹.

Gli altri elementi sono stati rilevati in quantità inferiore all'1%, essi possono essere dovuti agli additivi inorganici impiegati nelle formulazioni, oppure a contaminazioni già presenti nel polimero di partenza o dai materiali che sono venuti a contatto con le polveri durante la lavorazione.

Tabella 8 distribuzione granulometrica campioni di vernice in polvere ottenute mediante granulometria laser. D10, D50, D90 indicano il valore del diametro medio equivalente posseduto rispettivamente dal 10, 50, 90% delle polveri nel campione

Campione	D medio (μm)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	D99 (μm)
PLMP	43	10	39	83	126
PUMP	43	12	41	79	111
Ibrido	57	13	46	117	272
PL ret	262	83	246	463	666
PU ret	229	66	206	430	666

I campioni in polvere PLMP e PUMP hanno la stessa distribuzione granulometrica (tabella 8); il valore D99 viene considerato idealmente come il valore di diametro equivalente del granello di polvere più grande all'interno del campione. Esso è minore di 130 μm per le polveri del lotto di materia prima, in accordo con i valori presenti in letteratura¹.

Il campione “ibrido” è costituito da una miscela di 50% in peso di polveri di scarto di natura poliuretanica e 50% di poliestere. La sua distribuzione granulometrica è più ampia e centrata a valori più alti, rispetto alla polvere impiegata come materia prima. Il valore D_{99} è 272 μm , ciò indica una distribuzione granulometrica non conforme all’impiego di vernice in polvere¹.

Le polveri reticolate PUret e PLret hanno una distribuzione granulometrica molto più ampia e centrata a valori che sono fino a 5 volte maggiori rispetto alle polveri non trattate. Nonostante sia stato impiegato un setaccio di 300 μm , il valore di D_{90} è superiore a 400 μm . Ciò è dovuto al fatto che per effettuale tale micronizzazione, è stato impiegato un micronizzatore a pioli da laboratorio; tale limite può essere superato adoperando uno strumento industriale come quelli presenti nell’impianto di produzione Decoral.

6.1.2 Comportamento termico

I campioni in polvere di PUMP, PLMP, PU e PL sono stati sottoposti ad analisi termica tramite DSC e TGA al fine di individuare i parametri termici caratteristici e le differenze tra il comportamento delle polveri di scarto e quelle di materia prima.

Sono state eseguite delle misure di prova atte ad individuare gli intervalli di temperatura nei quali i campioni manifestano le transizioni e reazioni di interesse. Solo successivamente, tutti i campioni sono stati sottoposti a tre rampe di riscaldamento e raffreddamento a 10°C/min, in condizioni inerti tramite flusso di azoto. La storia termica che si è scelta per i campioni di vernice in polvere è la seguente:

1. Riscaldamento da 20°C a 130°C, 10°C/min: riscaldamento a temperatura maggiore della T_g della formulazione ($T_{g_{resina}}$), ed inferiore all’inizio del processo di reticolazione. In questo intervallo si vuole individuare il picco di rilassamento entalpico (T_{relax}) e separarlo dalla T_g del sistema non reticolato visibile dalla seconda rampa di riscaldamento³⁹;
2. Raffreddamento a 20°C a 10°C/min;
3. Riscaldamento 270°C a 10°C/min: rampa di riscaldamento su un ampio intervallo di temperatura che permette l’individuazione della T_g della formulazione e successivi processi termici, tra cui il picco esotermico associato al processo di reticolazione³⁹;
4. raffreddamento a 20°C a 10°C/min;
5. riscaldamento a 270°C a 10°C/min: rampa di riscaldamento che permette di individuare la T_g del polimero ($T_{g_{polimero}}$) e di verificare che la reticolazione sia avvenuta completamente. In caso contrario si parla di reticolazione residua, individuabile dalla presenza di un picco esotermico di entalpia $\Delta H_{res} < \Delta H_{cura}$.

Le aree dei picchi, riportate nella tabella 9, sono normalizzate per i grammi di campione pesato, ma il comportamento termico indagato è quello della formulazione nel suo complesso, non solo dei componenti reattivi. Questi ultimi sono presenti circa all’80% in peso nei campioni e il loro comportamento termico è influenzato dagli additivi.

In questo elaborato vengono confrontati campioni in cui la quantità di inerti è pari circa al 20% (risultati dalle TGA nelle figure 46 e 48). Inoltre, dato che l’interesse primario riguarda indagare il comportamento della formulazione e non quello del sistema resinoso, non è stato ritenuto necessario convertire i dati tenendo conto del peso reale delle resine e indurenti.

Tabella 9 Parametri termici utili riportati come media di 3 valori. Le incertezze sulla temperature sono di $\pm 0.2^\circ\text{C}$, quelle sulle entalpie di $\pm 0.2\text{J/g}$.

Campione	T_{relax} $^\circ\text{C}$	ΔH_{relax} J/g	T_{gresina} $^\circ\text{C}$	T_{cura} $^\circ\text{C}$	ΔH_{cura} J/g	$T_{\text{gpolimero}}$ $^\circ\text{C}$
PLMP	68.8	15.0	59.6	\	\	71.7
PL	68.8	14.7	59.6	\	\	69.0
PUMP	65.5	8.8	59.5	202.6	58.9	76.6
PU	65.7	6.1	59.4	200.9	59.1	71.0
	71.2	8.9	90.8			95.4

Dai dati in tabella 9, risulta che il comportamento termico per i campioni di vernice in polvere e i campioni di scarto è del tutto simile a parità di natura chimica.

6.1.2.1 Formulazione poliuretano

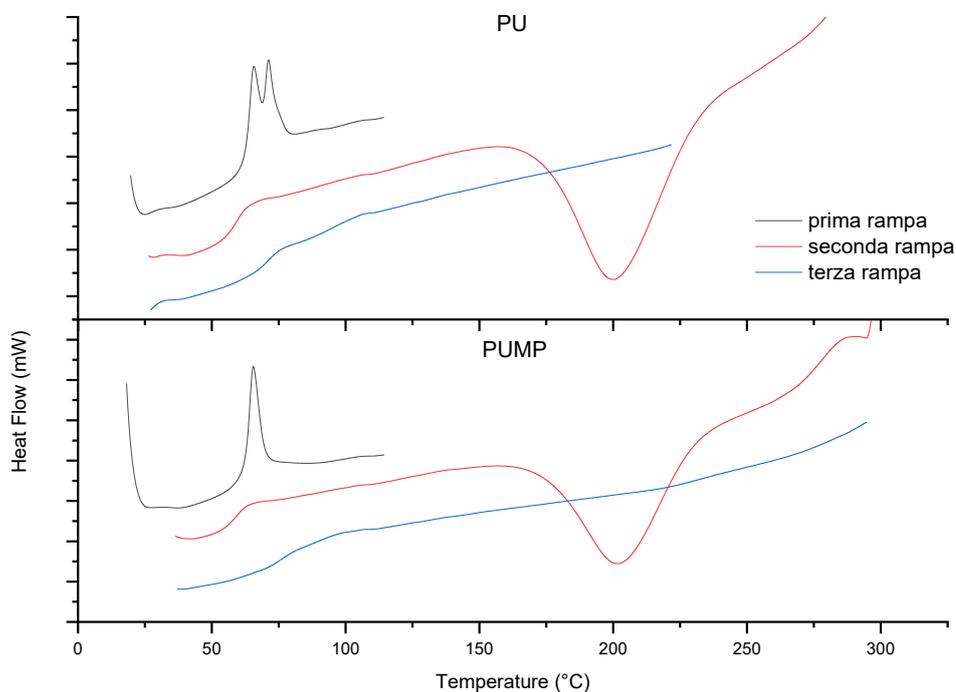


Figura 43 termogrammi DSC delle tre rampe di riscaldamento per i campioni PU e PUMP. Il segnale endotermico punta verso l'alto

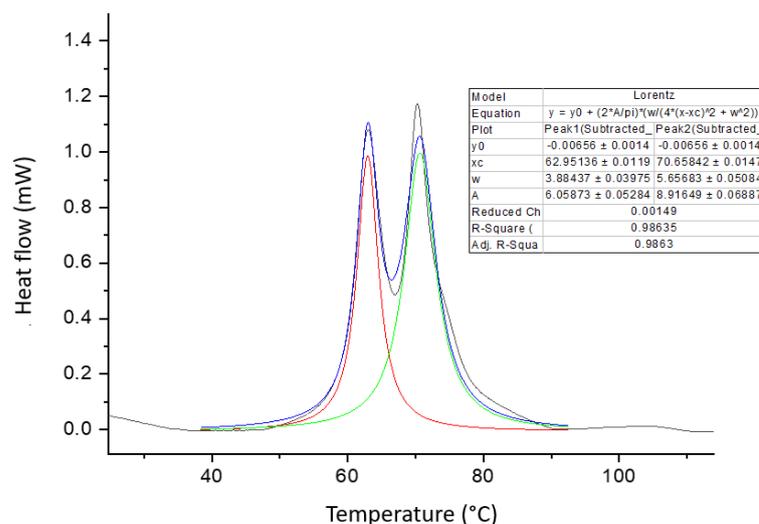


Figura 44 deconvoluzione eseguita sui due picchi di rilassamento entalpico per il campione PU. Il fitting è stato eseguito con il modello di Lorentz

Il campione PU, sottoposto all'analisi termica (figura 43), genera due picchi endotermici parzialmente sovrapposti associati al fenomeno di rilassamento entalpico. L'area sottesa alle curve è stata calcolata tramite deconvoluzione (figura 44). I due segnali distinti sono dovuti alla presenza di due resine diverse, le quali hanno Tg distinte. Per i campioni di materia prima è stato osservato sempre un solo picco endotermico, mentre le polveri di scarto hanno mostrato un comportamento più variabile: esse presentano a volte più picchi e a volte solo uno, a conferma del fatto che, nel contenitore adibito agli scarti, vengono raccolte vernici in polvere provenienti da lotti diversi. La Tg della formulazione si colloca comunque sopra i 50°C, valore adatto alla conservazione delle polveri come descritto in letteratura¹.

Il picco endotermico di reticolazione si manifesta tra i 170 e 230 °C e, per entrambe le formulazioni, l'entalpia ad esso associata è la stessa (circa 59 J/g). Ciò indica che, nonostante la diversa formulazione, le polveri di scarto e quelle di materia prima reticolano nelle stesse condizioni.

Nella terza rampa si osserva la Tg del polimero completamente reticolato. Non sono presenti picchi esotermici dovuti alla reticolazione residua perciò essa è stata portata a compimento durante la seconda rampa. Il valore della Tg del polimero è aumentata di circa 11 gradi per il campione PU (da 59.4 a 71.0), e di 17 gradi per il campione PUMP (da 59.5 a 76.6), rispetto al valore di Tg della formulazione (tabella 9).

I poliuretani, una volta avvenuta la reticolazione, sono caratterizzati da una struttura bifasica in cui segmenti "soft" e "hard" sono interconnessi, e possono presentare due Tg differenti. Quella a temperatura più alta è dovuta ai segmenti hard, mentre quella più bassa alla fase amorfa dei segmenti soft²⁷. In genere è più evidente la Tg dei segmenti soft, dovuti alla fase amorfa della resina poliesteri ossidrilata, in quanto le sezioni dovute alle funzioni isocianato presentano un maggior grado di cristallinità e perciò un minore variazione del calore specifico²⁷. Tale affermazione è supportata dai risultati in figura 45. Si osserva che, dopo aver mantenuto il campione PU in condizioni isoterme a 80, 130 e 150 °C per 60 minuti rispettivamente, la Tg del polimero aumenta, e si manifesta uno "sdoppiamento" perché aumenta il grado di reticolazione e quindi si forma la struttura bifasica. Nel caso del sistema di poliesteri, la seconda Tg è molto meno visibile perché la quantità di agente reticolante nella sua formulazione è molto minore rispetto a quella del reticolante IBC nel sistema poliuretano (5-

10% per il poliestere, 30-35% per il poliuretano)²⁷. Sperimentalmente è stato osservato che la posizione della T_g dei segmenti *soft*, aumenta all'aumentare della quantità di segmenti cristallini nel polimero²⁵.

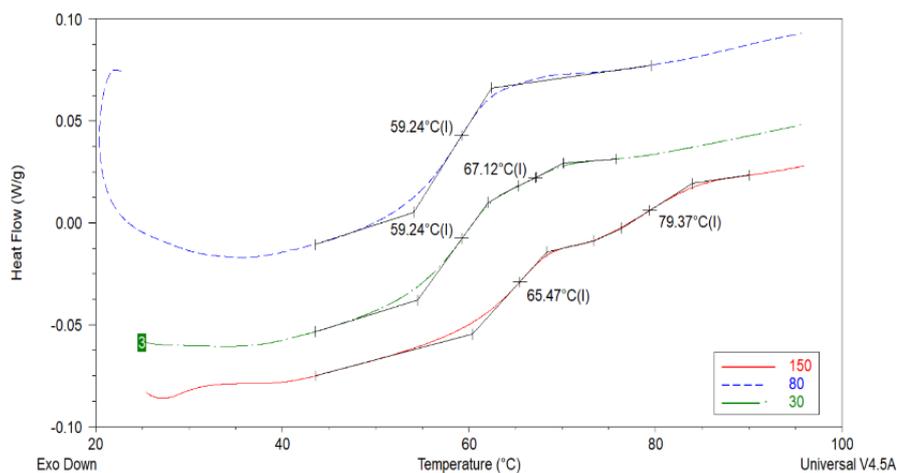


Figura 45 ingrandimento in prossimità della $T_{g_{polimero}}$ per il campione PU sottoposto alle seguenti storie termiche : riscaldamento controllato fino a 80, 130, 150 °C e isoterma per 60 minuti, raffreddamento controllato a 20°C e riscaldamento a 140°C.

La formulazione poliuretano degrada in due step, il primo è posizionato a 351.8 °C (figura 46); questa informazione è importante per capire in che intervallo di temperature porsi nelle analisi DSC. La quantità di residuo inorganico è pari al 18.62% del campione.

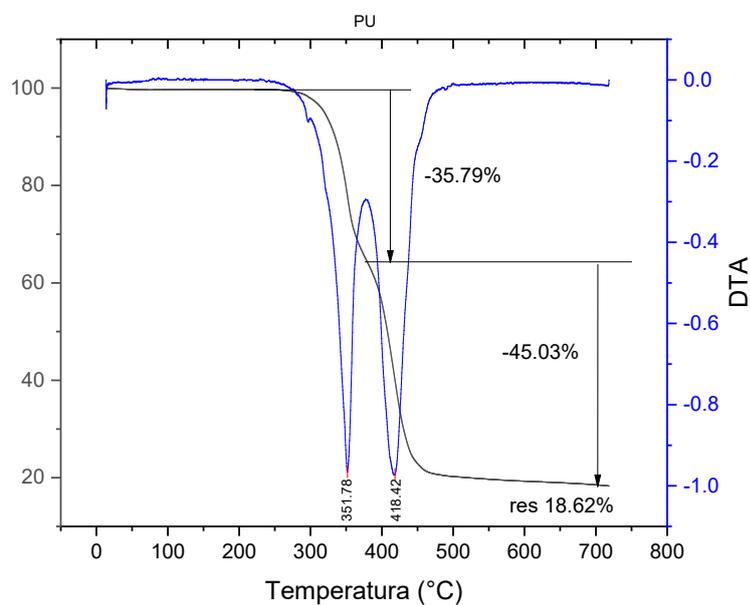


Figura 46 TGA e la sua derivata prima del campione PU

6.1.2.2 Formulazione poliesteri

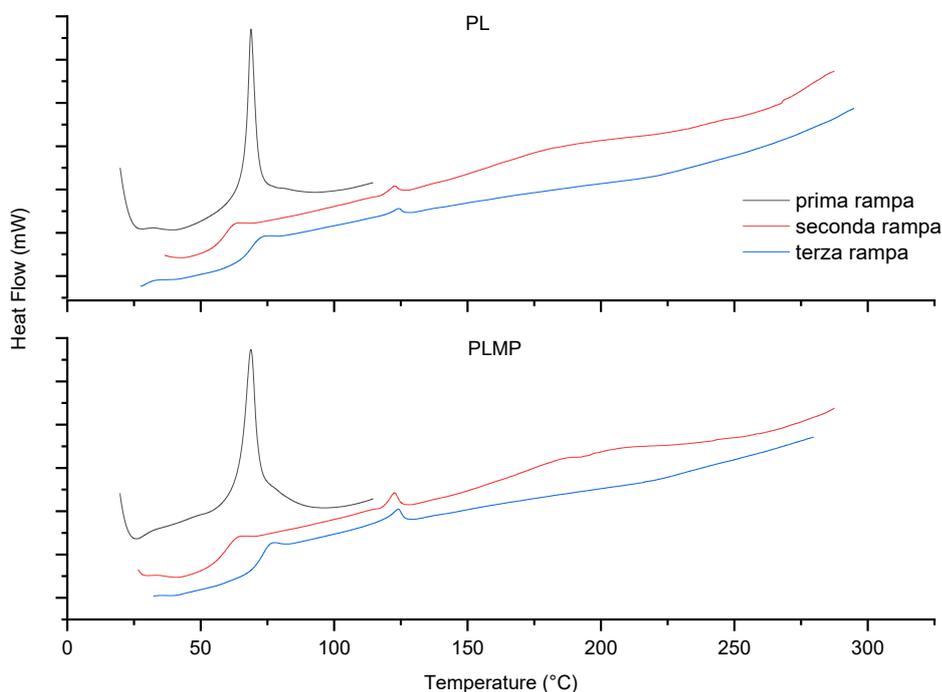


Figura 47 termogrammi DSC delle tre rampe di riscaldamento per i campioni PL e PLMP. Il segnale endotermico punta verso l'alto

Nella prima scansione mostrata in figura 47, i campioni di vernice in polvere PL e PLMP, generano un unico picco endotermico di rilassamento a 68.8°C con entalpia associata pari rispettivamente a 14.7 J/g e 15.0 J/g (tabella 9). La Tg della formulazione è una per entrambi i campioni e si posiziona sopra i 50°C.

Dalla seconda scansione non è presente il picco esotermico di reticolazione: per il poliesteri la reazione di cura avviene mediante reazione di policondensazione, con produzione di molecole di acqua che, mano a mano che il campione viene scaldato, evapora. Il picco esotermico è quindi sovrapposto all'evento endotermico di evaporazione e genera un leggero aumento della linea di base⁴⁸. Tale fenomeno è confermato dalla TGA del campione PL in figura 48, nella quale si osserva una perdita di peso lenta e costante in corrispondenza della temperatura di reticolazione teorica (-13.12%), fino a raggiungere la temperatura di degradazione a 427.3 °C. Per il sistema poliesteri non è dunque possibile monitorare il processo di reticolazione mediante analisi con calorimetria a scansione differenziale. In letteratura sono presenti studi sulla cinetica di reticolazione della formulazione per verniciatura in polvere Primid mediante analisi DSC affiancata alle analisi termo-meccanica (TMA) e analisi dinamico meccanica (DMA)³⁹.

La perdita di peso a 70°C può essere associata alla perdita di umidità. La formulazione degrada tramite un unico step a 427°C e il residuo è pari al 22.01% del peso del campione (figura 48).

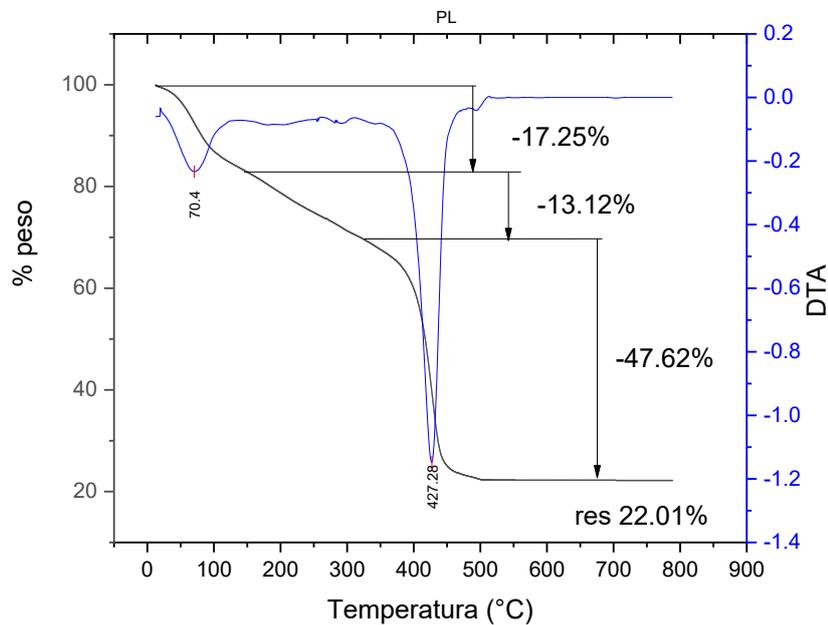


Figura 48 TGA e la sua derivata prima del campione PL

6.1.2.3 Polveri trattate termicamente

Le polveri reticolate e micronizzate sono state sottoposte ad una rampa di riscaldamento a 10°C/min da 20 a 300°C tramite DSC. I termogrammi sono riportati nelle figure 49 e 50.

Il campione di poliuretano PUret non presenta picco di rilassamento entalpico, e non ci sono fenomeni esotermici intorno ai 200°C quindi la reticolazione è avvenuta completamente. Per il poliestere reticolato PLret non è possibile effettuare considerazioni in merito, in quanto il picco endotermico di reticolazione non è visibile mediante analisi DSC, ma si può osservare la posizione della Tg.

Le Tg dei campioni reticolati in stufa, sono comprese tra quelle della formulazione iniziale ($T_{g_{resina}}$) e quella del polimero completamente reticolato ($T_{g_{polimero}}$) riportate nella tabella 9. Questo è spiegabile considerando che la struttura raggiunta da questi campioni, reticolati in stufa, è ben diversa rispetto a quella raggiunta nelle condizioni controllate e di atmosfera inerte impiegate nelle rampe DSC.

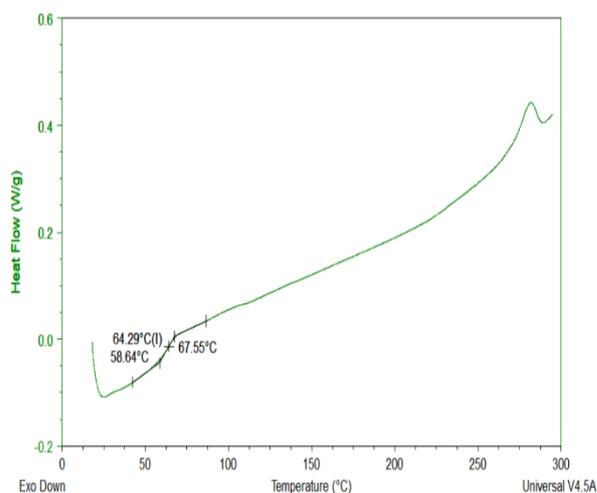


Figura 49 Rampa di riscaldamento del campione PUret. L'assenza del picco esotermico conferma che la reticolazione è stata completata.

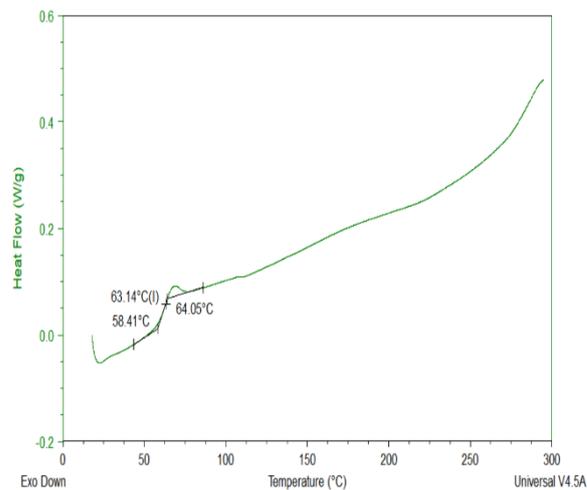


Figura 50 Rampa di riscaldamento del campione PLret. La T_g è passata da 59.6 a 63.14 °C dopo il trattamento, dunque è avvenuta una modifica strutturale, correlata alla reticolazione.

6.1.3 Analisi IR-ATR

A parità di natura chimica, gli spettri IR-ATR dei campioni di vernice in polvere provenienti da un lotto di produzione (PUMP e PLMP), e quelli raccolti come scarto (PU e PL), sono sovrapponibili tra loro (figure 51 e 53).

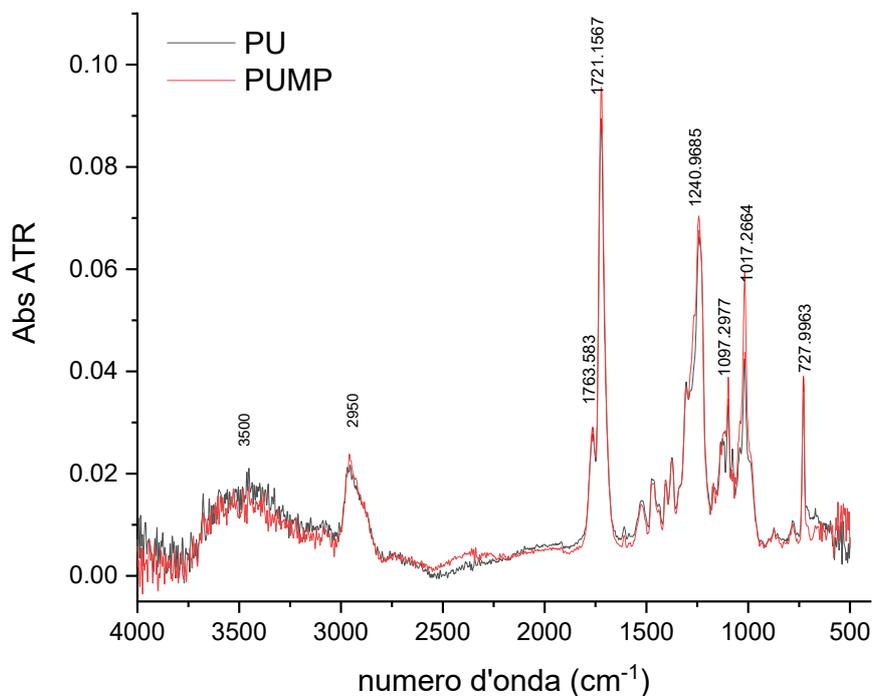


Figura 51 sovrapposizione degli spettri IR-ATR dei campioni PU e PUMP

Tabella 10 assegnazione dei picchi per lo spettro IR-ATR in figura 51. Stretching (s) e bending (b)

Numero d'onda (cm ⁻¹)	Gruppo funzionale	Commento
3500	s O-H, s N-H	Banda larga, ricca di rumore
2960	s C-H	Catena satura
1763	s C=O	Uretidione dell'indurente di tipo IBC ⁴⁹
1721	s C=O	Estere
1240, 1097, 1017	s C-N e s C-O	
727	b C-H	

Nello spettro della formulazione poliuretano, non è presente il picco associato allo stretching del gruppo -NCO, il quale dovrebbe essere compreso tra i 2275-2250 cm⁻¹ ^{49,50}; si vede invece il picco associato allo stretching del gruppo C=O dell'uretione⁴⁹. Ciò conferma la presenza, all'interno della formulazione, di un indurente di tipo internamente bloccato.

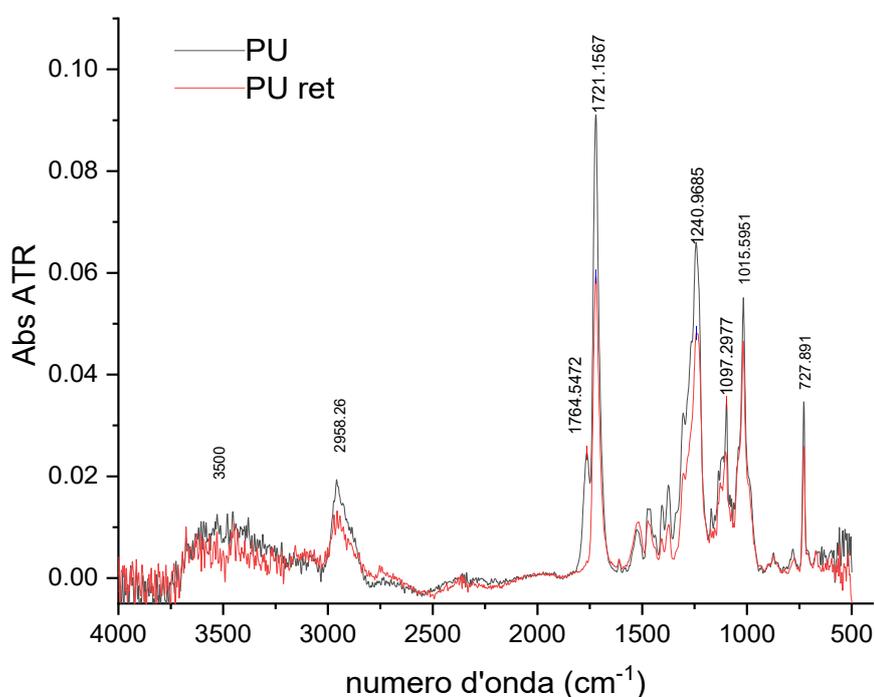


Figura 52 sovrapposizione degli spettri IR-ATR dei campioni PU e PUret

Una volta avvenuta la reazione di polimerizzazione tra i gruppi isocianato dell'indurente, e quelli ossidrilici della resina poliesteri, il picco a 1765 cm^{-1} , presente nella formulazione iniziale, sparisce (figura 52). Questo è l'unico cambiamento visibile dall'analisi IR ed indica che la reticolazione è avvenuta.

Per il resto, lo spettro IR rimane invariato perché, in seguito alla reticolazione si formano legami uretanici, ma la resina di partenza contiene ancora i legami esterei e non ha subito altre variazioni.

Nella zona dei gruppi funzionali al di sopra dei 3000 cm^{-1} , ci si aspetta di trovare le vibrazioni caratteristiche dei legami N-H del legame uretanico dell'agente reticolante, e dei legami O-H della resina ossidrilata. Questi gruppi funzionali sono molto pochi rispetto alla catena carboniosa perciò poco visibili negli spettri raccolti.

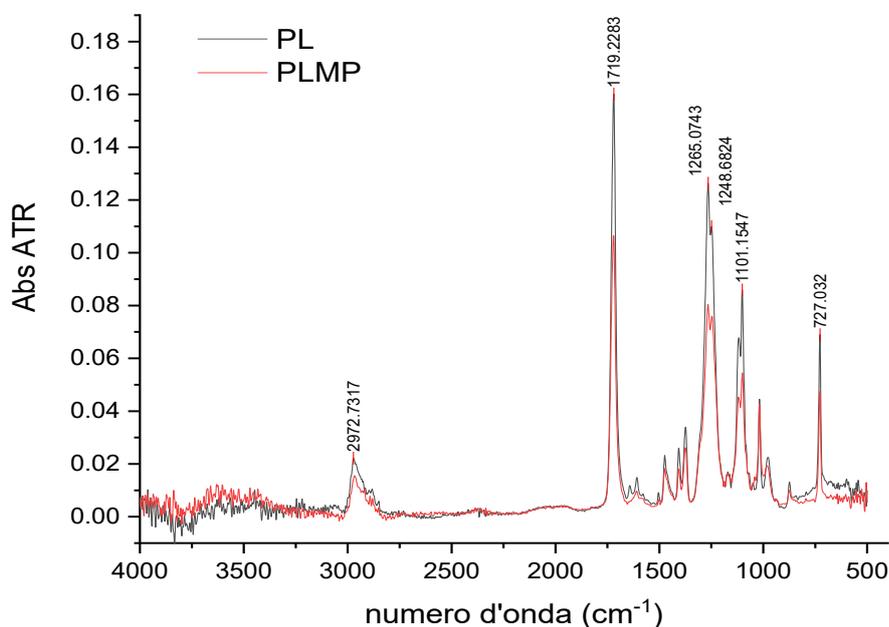


Figura 53 sovrapposizione degli spettri IR dei campioni PL e PLMP

Tabella 11 assegnazione dei picchi per lo spettro IR-ATR in figura 53. Stretching (s) e bending (b)

Numero d'onda (cm^{-1})	Gruppo funzionale	commenti
2972	s C-H	Catena satura
1719	s C=O	Estere
1265, 1248, 1101	s C-O	
727	b C-H	

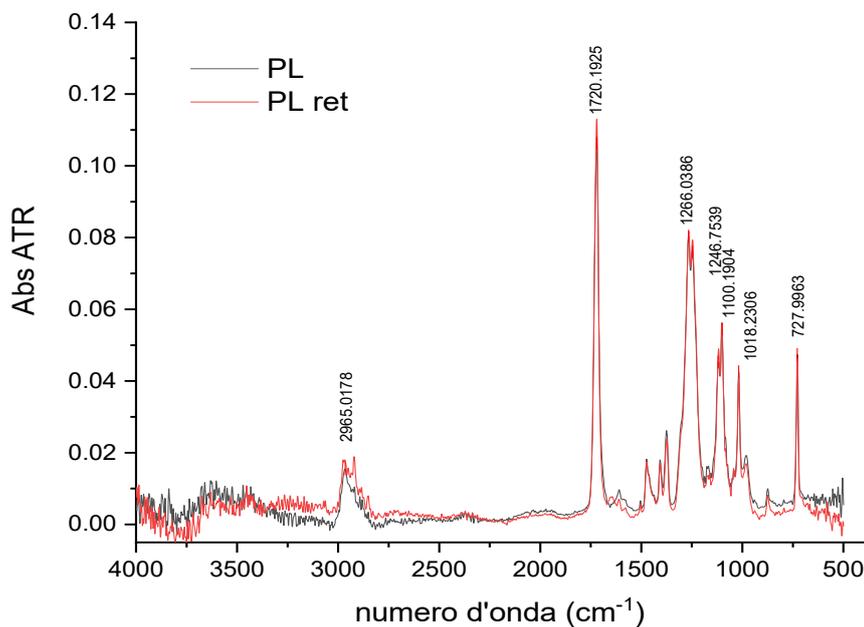


Figura 54 sovrapposizione degli spettri IR-ATR dei campioni PL e PLret

Gli spettri IR-ATR per la formulazione in poliestere prima e dopo la reticolazione sono sovrapponibili (figura 54). Ciò è dovuto al fatto che durante il processo di reticolazione si formano nuovi legami esterei, individuabili dal picco di stretching del legame C=O a circa 1720cm^{-1} , ma sono già presenti nella formulazione iniziale.

In seguito alla reazione di policondensazione tra i gruppi ossidrilici del reticolante, e i gruppi acidi della resina, ci si aspetterebbe la scomparsa dei picchi dei legami O-H. Nello spettro della formulazione iniziale però, non sono visibili le vibrazioni dei legami O-H, ed è già presente il picco di vibrazione del gruppo C=O del legame estereo, presente lungo la catena polimerica.

Così come l'analisi eseguita in DSC, per il sistema poliestere, nemmeno l'analisi IR è adatta per individuare se la reticolazione sia avvenuta o meno.

6.2 CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI COMPOSITI

6.2.1 Superfici di frattura dei materiali compositi

Le micrografie mostrate nelle figure 55, 56, 57 e 58 riportano ingrandimenti della superficie di frattura per i provini di epossido e poliestere addizionati con il 20% in peso di polvere di scarto reticolata e non reticolata.

Le matrici e il rinforzo sono entrambe per la maggior parte di natura organica, è perciò difficile individuare la linea di separazione dei due composti quando essi presentano una buona interazione. Dalle immagini delle superfici dei campioni (figure 56 e 58), il segnale è quello degli elettroni retrodiffusioni (*back scattering*, BS) si osservano delle zone più chiare dovute al riempitivo, e visibili grazie alla componente inorganica presente nelle polveri. La conferma è stata ottenuta tramite una mappatura

composizionale eseguita sul campione di epossido additivato con il 20% di polvere poliuretanica (EP PU, figura 57).

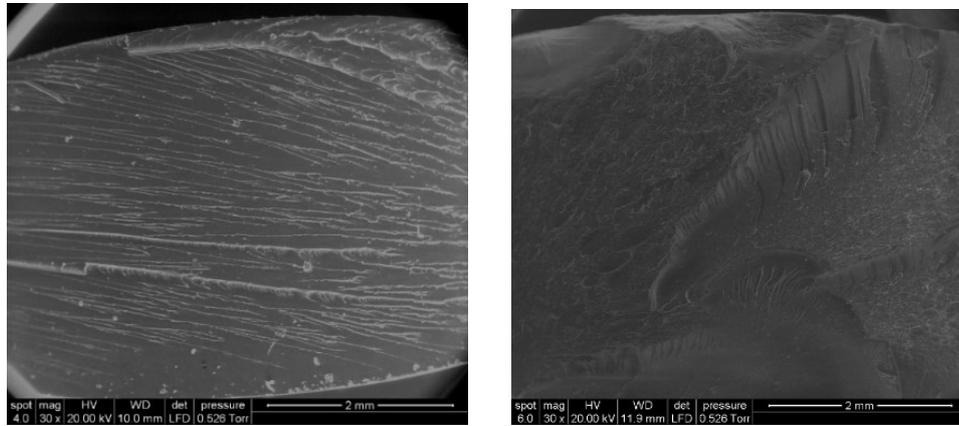


Figura 55 superfici di frattura epossido matrice (a sinistra) e poliestere matrice (a destra). Immagini in BS

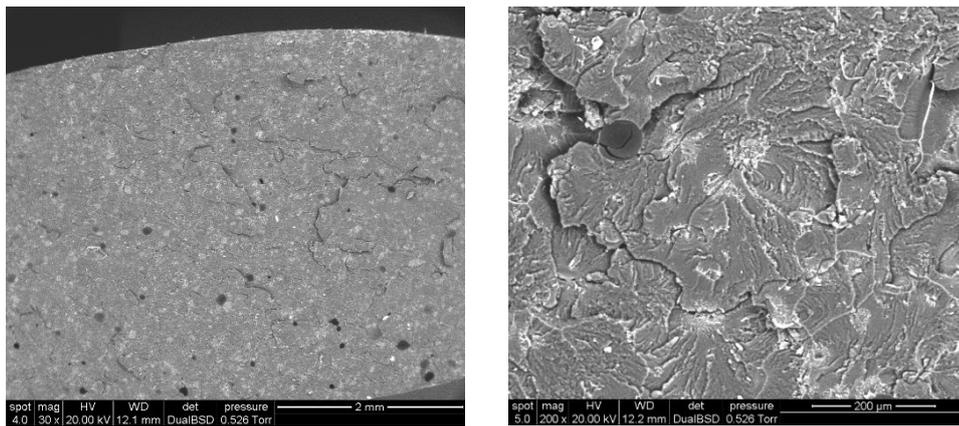


Figura 56 superficie di frattura del provino EP PU 20% in peso. Immagini in BS

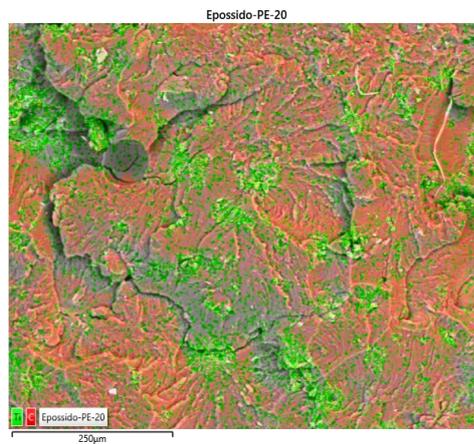


Figura 57 mappatura composizionale di Ti e C per la superficie di frattura del provino EP PU 20% in peso

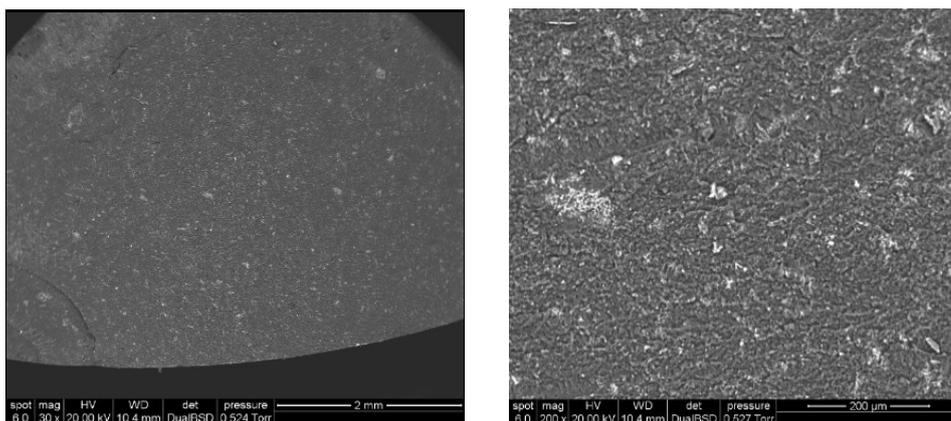


Figura 58 superficie di frattura del provino UP PU 20% in peso. Immagini in BS

La superficie di frattura del provino di solo epossido, in figura 55, presenta le caratteristiche di una frattura fragile: la superficie appare granulare e luminosa e vi sono zone con striature unidirezionali. Anche nel caso del poliestere, la rottura è di tipo fragile, si notano striature che si propagano in direzioni diverse, la superficie è in parte granulare e in parte liscia.

La superficie di rottura dei provini aventi stessa matrice ma caricati con polveri di natura diversa sono uguali tra loro; ciò indica che la natura chimica delle polveri non influisce sull'interazione matrice-filler e sulla dispersione del riempitivo nella fase continua.

Le superfici dei campioni composti sono molto più granulari rispetto a quelle della matrice pura. I punti più scuri nella figura 56, sono dovuti alla presenza di bolle d'aria interne al materiale che si sono create durante la miscelazione dei componenti liquidi. Tali difetti sono assenti nei provini di poliestere (figura 58), ma sono ininfluenti per quanto riguarda la rottura del materiale in quanto non agiscono da centro di propagazione di crepe.

In tutti i campioni caricati, non vi sono crepe o vuoti lungo la zona di separazione riempitivo-matrice, il che è sintomo di un'ottima affinità tra le due fasi, per cui non è necessario l'impiego di compatibilizzanti. Dalla dimensione delle zone bianche nelle micrografie, si può assumere che non vi siano aggregazioni delle polveri nella matrice e che esse si siano disperse uniformemente.

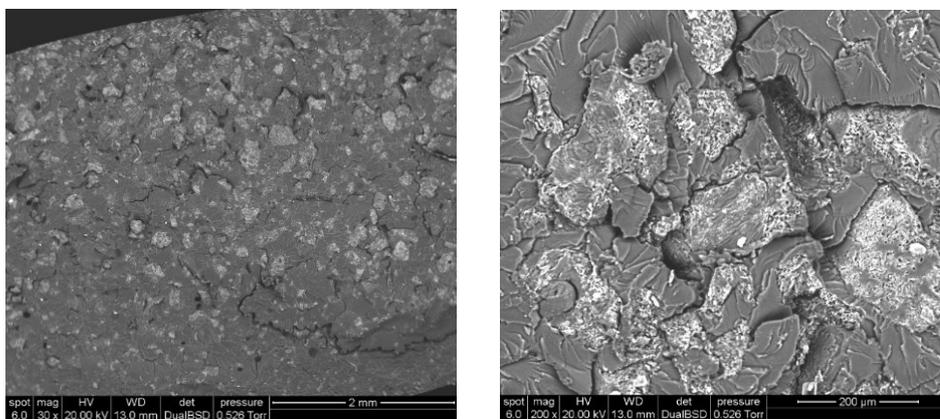


Figura 59 superficie di frattura del provino EP PU ret 20% in peso. Immagini in BS

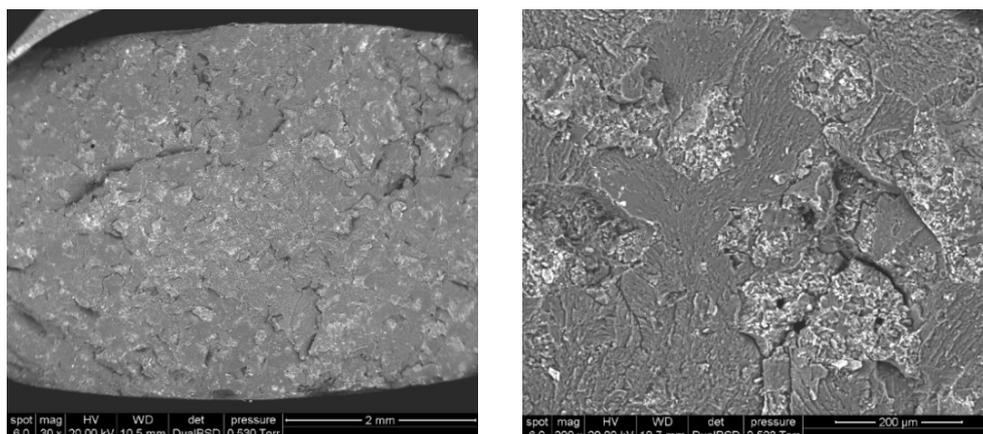


Figura 60 superficie di frattura del provino UP PU ret 20% in peso. Immagini in BS

Per quanto riguarda i provini caricati con un 20% in peso di polveri reticolate (figure 59 e 60), si osserva una superficie molto granulare in cui le creste sono generate dal riempitivo, e che fungono da centro di propagazione di crepe nel materiale quando sottoposto a tensione. Si osservano molte crepe per entrambe le matrici, e una netta linea di separazione riempitivo-matrice.

La distribuzione delle polveri reticolate è peggiore nel caso dei provini in matrice epossidica (figura 59): esse sono concentrate in una zona della sezione a causa della loro decantazione avvenuta durante il periodo adibito all'indurimento. La natura tissotropica della resina poliestere UP, consente di mantenere in sospensione le polveri, nonostante la minore viscosità iniziale della formulazione rispetto a quella della resina epossidica. Rimane un'interazione migliore per le polveri in matrice poliestere.

6.2.2 Comportamento termico

I campioni derivati dai provini con 20 % in peso di filler, e le formulazioni liquide non reticolate di resina epossidica e resina poliestere insatura, sono stati sottoposti a 3 rampe di riscaldamento mediante DSC.

L'obiettivo era quello di valutare i parametri termici della resina epossidica e poliestere reticolate a temperatura ambiente, in presenza di un riempitivo in polvere.

A tal proposito, sono stati sottoposti ad analisi termica i provini, e non le formulazioni liquide antecedentemente alla reticolazione.

Scelta della storia termica per i campioni ottenuti dai provini:

1. Riscaldamento da -20°C a 270°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$: riscaldamento in un ampio intervallo di temperatura che consente di annullare la storia termica di ogni campione. Con annullamento della storia termica si intende che eventuali reticolazioni residue, identificabili dalla presenza di un picco esotermico di reticolazione residuo ΔH_{red} , vengono portate a compimento e tutti i provini si trovano nelle stesse condizioni finali. Ciò permette di effettuare delle considerazioni a scopo comparativo;
2. Raffreddamento a -10°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
3. Riscaldamento a 270°C a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$: la seconda rampa di riscaldamento è quella che interessa per determinare la Tg dei compositi nelle condizioni ideali. La Tg così ottenuta non è quella del materiale tal quale, ma è specifica per la storia termica subita.

Tabella 12 parametri termici ottenuti dai termogrammi dei provini reticolati dopo almeno 5 giorni dalla colatura. *il valore di ΔH res, per poter essere confrontato con i successivi, deve essere portato all'80% del suo valore, pari a 28.22 J/g, in quanto il resto dei provini in poliestere è costituito all'80% da poliestere. L'incertezza sulla temperatura è di $\pm 0.5^\circ\text{C}$, quella sull'entalpia è di $\pm 0.2\text{J/g}$

RESINE	ΔH cura (J/g)	T cura ($^\circ\text{C}$)	Tg terza rampa ($^\circ\text{C}$)
Formulazione UP	288.5	93.33	58.57
Formulazione EP	319.4	99.01	40.98 0.2
PROVINI	ΔH res (J/g)	T cura res ($^\circ\text{C}$)	Tg terza rampa ($^\circ\text{C}$)
UP matrice	35.3 *	122.5	94.1
UP PU	26.8	121.5	53.6
UP PU ret	34.5	112.4	59.7
UP PL	28.2	117.1	54.8
UP PL ret	39.8	108.6	60.0
EP matrice	\	\	113.6
EP PU	\	\	113.8
EP PU ret	\	\	114.9
EP PL	\	\	105.5
EP PL ret	\	\	113.6

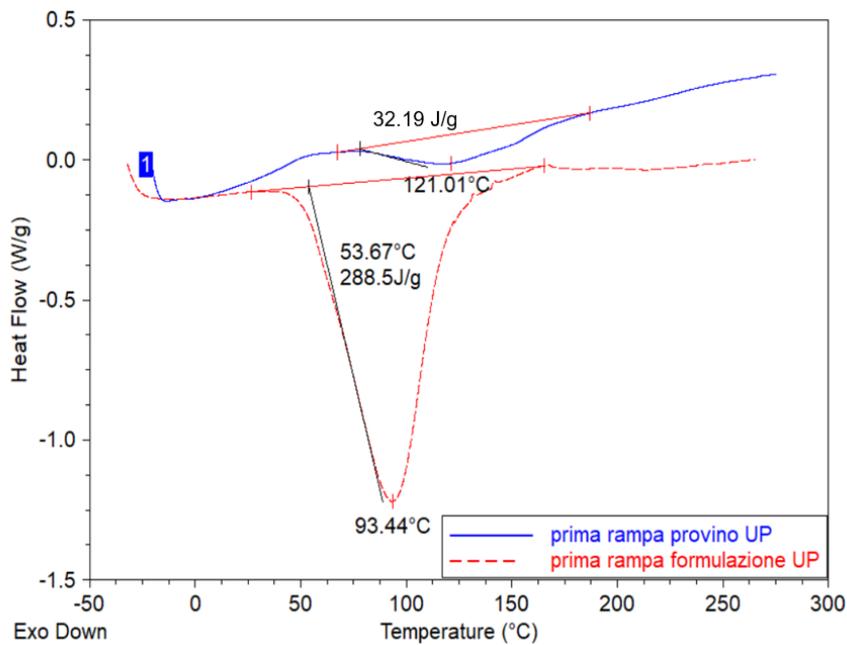


Figura 61 sovrapposizione delle prime rampe dei termogrammi eseguiti per il provino in poliestere (in blu) e per la formulazione poliestere (in rosso)

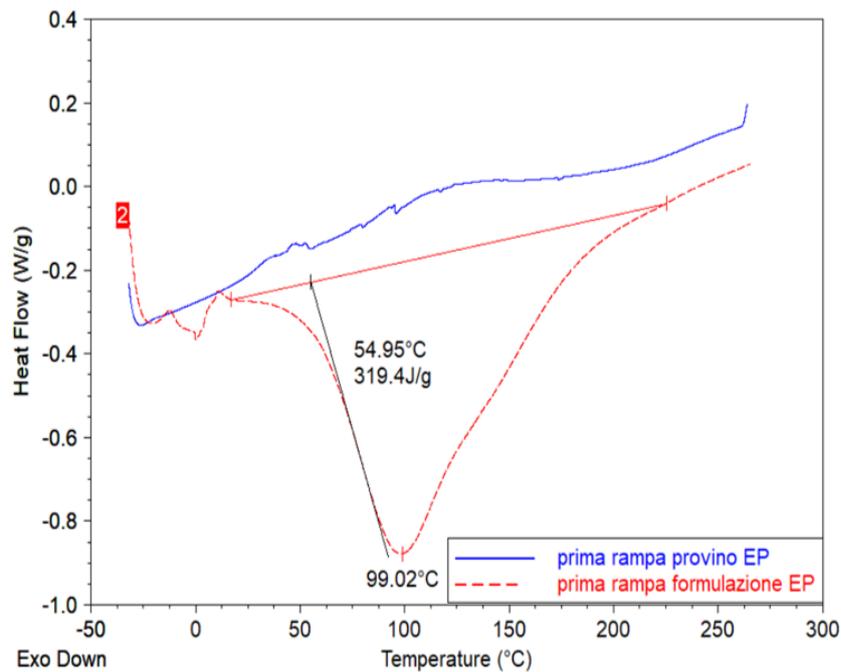


Figura 62. Sovrapposizione delle prime rampe dei termogrammi eseguiti per il provino in resina epossidica (in blu) e per la formulazione epossidica (in rosso)

Dalla prima rampa del termogramma del campione in matrice epossidica (in blu nella figura 62), non si osservano picchi esotermici di reticolazione residua. Il termogramma è disturbato da dei picchi oltre i 50 °C, che si ripetono anche effettuando più prove. Un comportamento di questo tipo è di solito sintomo di fenomeni degradativi del campione.

Per i provini in poliestere UP, durante la prima rampa di riscaldamento, è sempre presente un picco di reticolazione residuo spostato a temperature maggiori rispetto a quello della formulazione liquida (figura 61).

Tramite l'entalpia residua si ottengono informazioni sul contributo delle polveri al processo di cura: in via del tutto generale, la presenza di filler inerti comporta una diminuzione dell'entalpia di reticolazione del sistema, perché il campione non è più costituito dalla sola matrice al 100%.

Dai dati presenti nella tabella 12, risulta che i provini in poliestere con le polveri non trattate, presentano un'entalpia residua pari a quella del provino in sola matrice una volta normalizzato il valore sul peso reattivo. La presenza inoltre del picco di reticolazione del poliuretano nel termogramma del campione UP PU (figura 63), anche se è parzialmente sovrapposto a quello della matrice, indica che i due fenomeni avvengono separatamente durante il riscaldamento ad alte temperature.

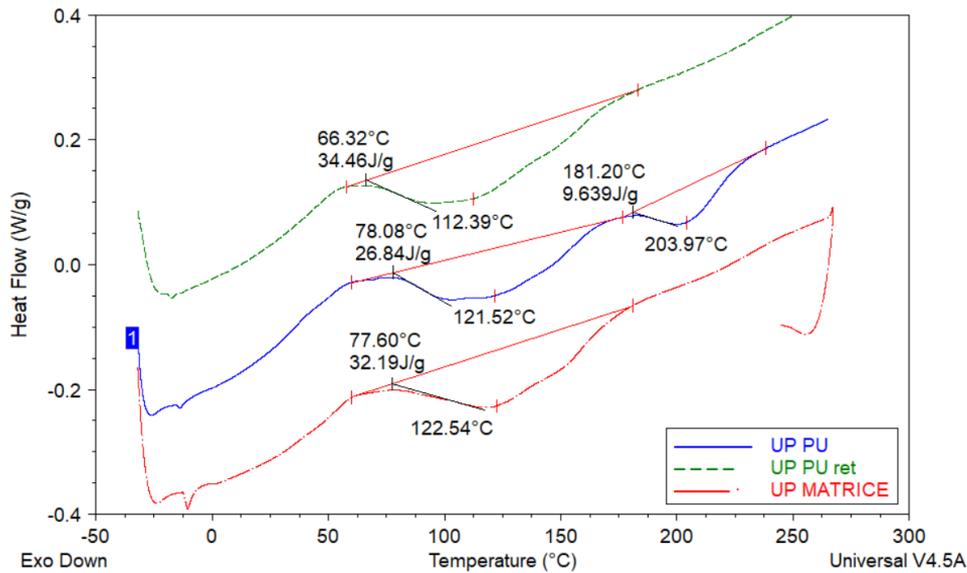


Figura 63 prime rampe dei campioni derivati dai provini in poliestere

I campioni in poliestere caricato con polveri reticolate (UP PUret, e UP PLret) presentano un'entalpia residua maggiore rispetto ai rispettivi campioni contenenti le polveri non reticolate (tabella 12); ciò indica che il grado di reticolazione raggiunto per la matrice è minore, probabilmente a causa dell'ingombro sterico generato dal riempitivo verso i siti attivi delle catene polimeriche, che non sono riusciti ad incontrarsi e reagire.

Dalla seconda rampa si ottiene il valore della Tg del composito, tutti i campioni in resina epossidica presentano una Tg compresa tra i 113 e 115 °C.

Le Tg dei provini caricati si discostano di pochi gradi rispetto a quella della matrice epossidica, ciò indica che la presenza del riempitivo non influenza la struttura che le catene polimeriche della matrice raggiungono in seguito al processo di cura.

Dal termogramma della resine poliestere insatura si osserva un'ampia transizione vetrosa (figura 64), questa è tipica della resina ed è un effetto della densità di reticolazione disomogenea⁵¹. La sua determinazione mediante DSC è perciò difficoltosa e l'incertezza con la quale viene determinata è alta. Dai risultati riportati in tabella 12, la Tg del provino in matrice poliestere è più alta rispetto a quella dello stesso addizionato con il riempitivo.

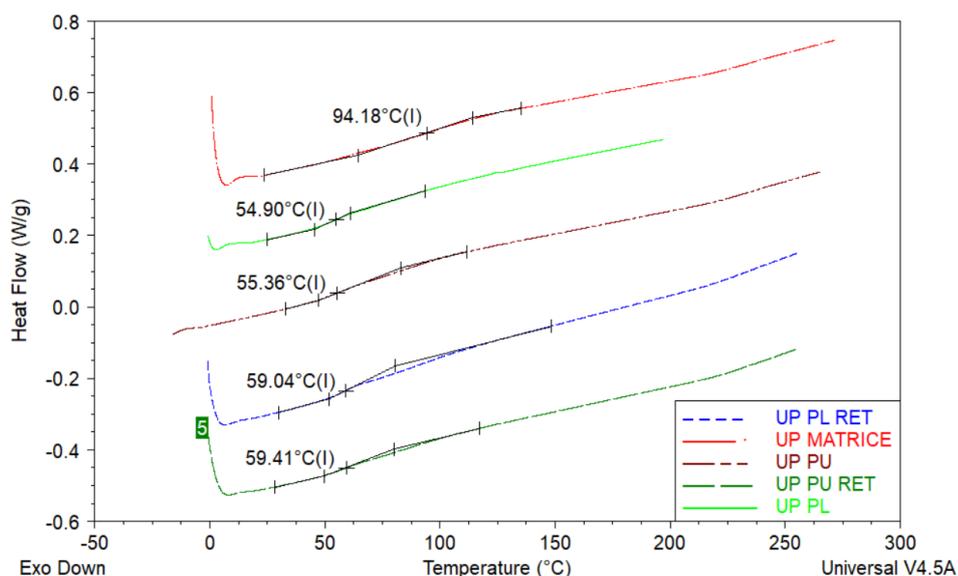


Figura 64 terza rampa dei campioni derivati dai provini in matrice poliesterre

6.2.3 Proprietà meccaniche

Tabella 13 riassunto delle prove meccaniche eseguite

Prova	Dimensione provini	Metodo	Parametri utili alla caratterizzazione del materiale
Trazione	Tratto utile: 90 mm Spessore: 26-27 mm Larghezza: 4.5-5 mm	Limiti: rottura Velocità traversa: 1mm/min Numero di misure: 3	Modulo (MPa) Sforzo a rottura (MPa) Deformazione massima (mm/mm) Tenacità (MPa)
Flessione	Distanza dei supporti: 64 mm Spessore: 26-17 mm Larghezza: 4.5-5 mm	Limiti: deformazione del 2% Velocità traversa: 1 mm/min Numero di misure ripetute: 4	Modulo (MPa)
Compressione	Tratto utile: 7-8 mm Larghezza: 26-27 mm Lunghezza: 75.5-76 mm	Limiti: soglia di carico 4.9 kN Velocità traversa :0.5mm/min Numero di misure ripetute: 4	Deformazione massima (mm/mm) Modulo (MPa)

6.2.3.1 Prova di trazione

I valori nelle tabelle 14 e 15 sono pari alla media dei risultati ottenuti su tre provini diversi di medesima composizione. L'incertezza è stata calcolata come semidispersione massima mediante la seguente formula, per un numero di misure indipendenti $N \leq 3$ ⁵²:

$$\varepsilon = \frac{(x_{max} - x_{min})}{2}$$

Tabella 14 valori di modulo e deformazione a rottura per la prova di trazione

Campioni	Modulo				Deformazione a rottura			
	Mpa				%			
epossido matrice	489±39				6±1			
%m/m	PL	PU	PL RET	PURET	PL	PU	PL RET	PURET
5	400±30	419±27	500±24	547±57	7±0.1	7.5±0.3	8.9±0.4	9.4±1.4
10	388±17	493±34	446±8	489±8	7.3±0.8	6±1	7.2±0.1	7.2±0.1
20	413±50	487±76	540±10	544.±9	6.6±0.6	4.6±0.1	6.9±0.9	4.8±0.3
30	394±81	436±90	535 ±9	541±23	5.5±1.8	5±1	4.5±0.1	3.4±0.2
poliestere matrice	472±45				6.1±0.3			
%	PL	PU	PL RET	PURET	PL	PU	PL RET	PLRET
5	436±16	462±69	261±48	284±17	4.1±0.3	5.0±0.8	4.33±0.05	4.9±0.5
10	378±14	389±59	293±45	293±43	4.0±0.2	4.1±0.8	4.0±0.1	4.1±0.7
20	388±9	431±43	284±41	326±7	4.4±0.1	5.1±0.4	3.8±0.2	4.2±0.3
30	424±33	414±55			4.5±0.1	5.4±0.7		

Tabella 15 valori di sforzo a rottura e tenacità per la prova di trazione

Campioni	Sforzo a rottura				Tenacità			
	Mpa				Mpa			
epossido matrice	20±2				0.8±0.1			
% m/m	PL	PU	PE RET	PU RET	PE	PU	PE RET	PU RET
5	22±2	21±1	10.8±0.2	12.1±0.2	0.9±0.1	1.0±0.1	0.9±0.1	1.0±0.2
10	19.5±0.4	19±1	9.8±0.2	12.4±0.2	1.0±0.1	0.7±0.1	0.98±0.02	0.70±0.02
20	16.7±0.2	16±1	11.2±0.4	12.2±0.1	0.72±0.04	0.5±0.1	0.6±0.1	0.37±0.04
30	9.1±0.3	9±1	12.9±0.2	13.0±0.3	0.3±0.2	0.3±0.1	0.34±0.01	0.24±0.01
poliestere matrice	26±4				1.1±0.2			
% m/m	PE	PU	PE RET	PU RET	PE	PU	PE RET	PU RET
5	16.0±0.6	9.5±0.8	7±1	9.2±0.8	0.34±0.03	0.26±0.03	0.15±0.02	0.2±0.2
10	13.6±0.1	10.±2	6.8±0.1	8±3	0.23±0.03	0.18±0.05	0.15±0.01	0.19±0.05
20	8.6±0.6	9.0±0.8	6.0±0.2	8.5±0.3	0.19±0.03	0.226±0.001	0.13±0.01	0.20±0.02
30	4.9±0.3	6.2±0.7			0.080±0.002	0.143±0.004		

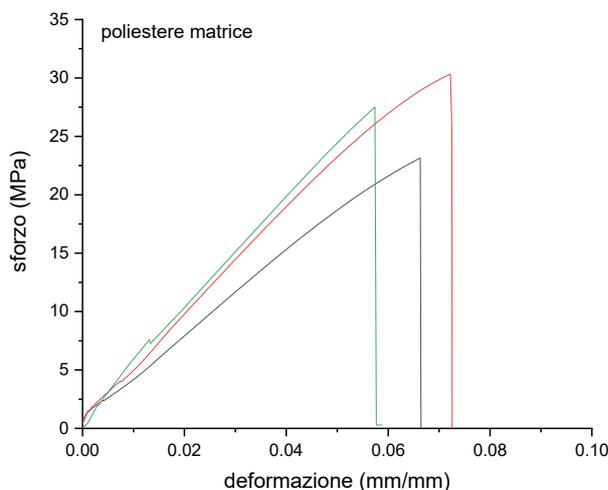


Figura 65 curve sforzo-deformazione per 3 provini in resina poliestere reticolata

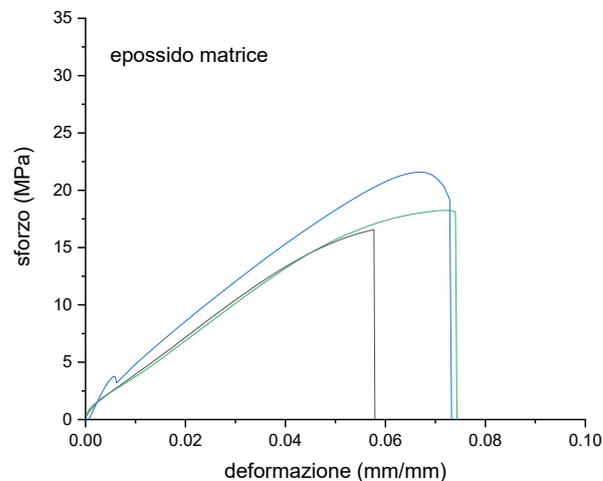


Figura 66 curve sforzo-deformazione per 3 provini in resina epossidica reticolata

Nelle figure 65 e 66 sono riportate le curve sforzo-deformazione per i campioni costituiti dalle matrici pure in poliestere UP ed epossido EP. Si notano delle differenze nel comportamento dei due materiali quando sottoposti a trazione: il poliestere presenta un maggiore sforzo a rottura medio pari a 26 ± 4 MPa, la rottura avviene in modo netto e coincide con il valore massimo di sforzo. I provini in resina epossidica raggiungono la rottura con uno sforzo medio minore, pari a 20 ± 2 MPa e in alcuni casi è stato osservato un massimo della curva che anticipa la rottura. Dalla forma delle curve, entrambi i materiali possono essere definiti fragili (bassa deformazione percentuale) e rigidi (alto modulo elastico senza snervamento)²⁹.

La rottura osservata è di tipo fragile e non si sono mai presentati fenomeni di snervamento visibili.

Considerando che il materiale di partenza è rigido e fragile, ci si aspetta che l'introduzione di un riempitivo in polvere non comporti modifiche eccessive delle proprietà meccaniche⁵³. Bisogna considerare che la presenza di eventuali difetti sulla superficie dei provini, la presenza di bolle o deformazioni della forma nella zona dei morsetti, possono provocare una rottura precoce. Alcuni provini si sono rotti al centro del tratto utile, mentre altri all'altezza dei morsetti, indipendentemente dal quantitativo di riempitivo. In generale il poliestere ha creato maggiore difficoltà nell'analisi delle proprietà meccaniche in trazione a causa della sua natura molto rigida, e della maggiore presenza di difetti di forma e ritiro del volume in seguito alla reticolazione.

I valori del modulo a trazione, sono stati ricavati dalla pendenza del fitting lineare nella zona iniziale della curva sforzo-deformazione, eseguito tramite Origin. Infatti, il software di analisi dati collegato allo strumento, non considerava la presenza di creste dovute allo scivolamento dei provini in prossimità dei morsetti che rendono non attendibile il risultato.

Nelle figure 67, 68, 69, 70, sono riportati gli andamenti delle proprietà meccaniche dei provini in matrice epossidica all'aumentare del quantitativo di riempitivo. Si osserva una diminuzione dei valori di sforzo a rottura e di tenacità, dunque della resistenza alla trazione. Il modulo e la deformazione rimangono costanti perché tutti i valori sono compresi nelle bande di errore. I provini caricati con le polveri

reticolate necessitano di un minore sforzo per raggiungere la rottura, rispetto a quelli prodotti con le polveri non trattate. Per questi campioni, il valore dello sforzo è indipendente dal quantitativo di riempitivo. Si ha un calo drastico delle proprietà per i compositi contenenti il 30% in peso di riempitivo.

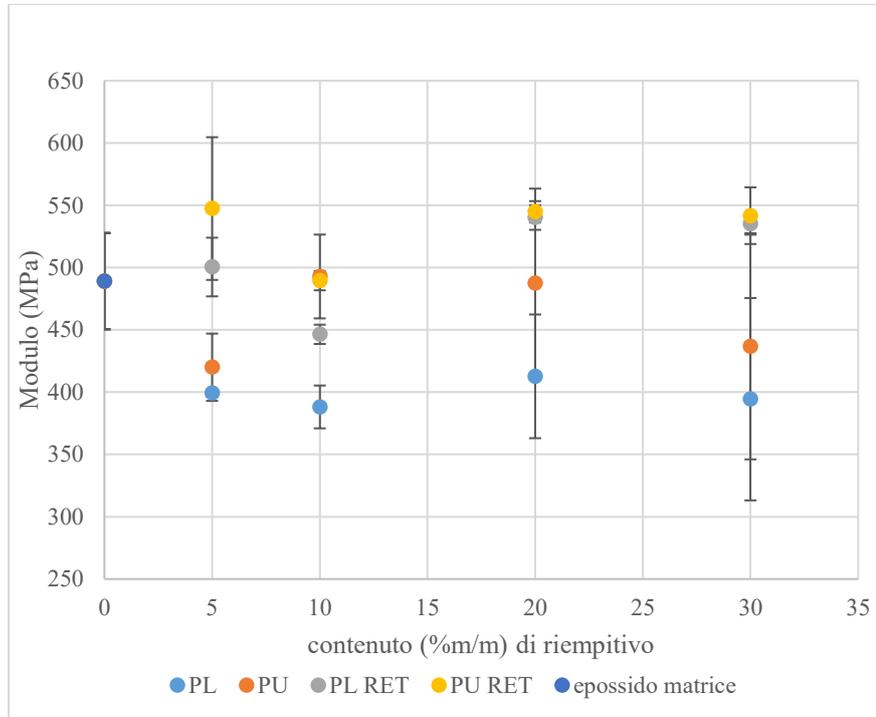


Figura 67 andamento del modulo a trazione dei provini a matrice epossidica all'aumentare del contenuto di riempitivo

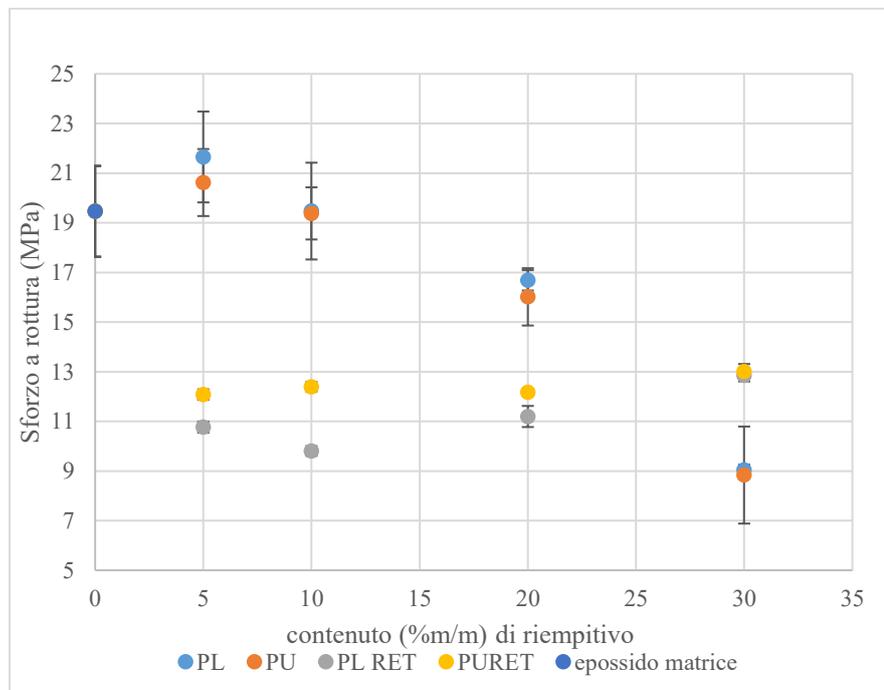


Figura 68 andamento dello sforzo a rottura dei provini a matrice epossidica all'aumentare del contenuto di riempitivo

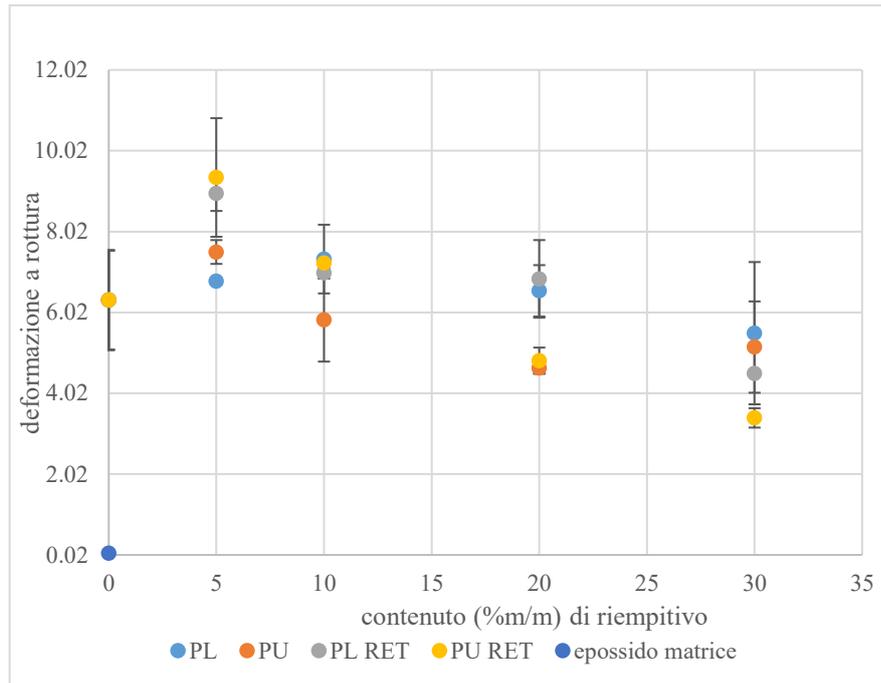


Figura 69 andamento della deformazione a rottura dei provini a matrice epossidica all'aumentare del contenuto di riempitivo

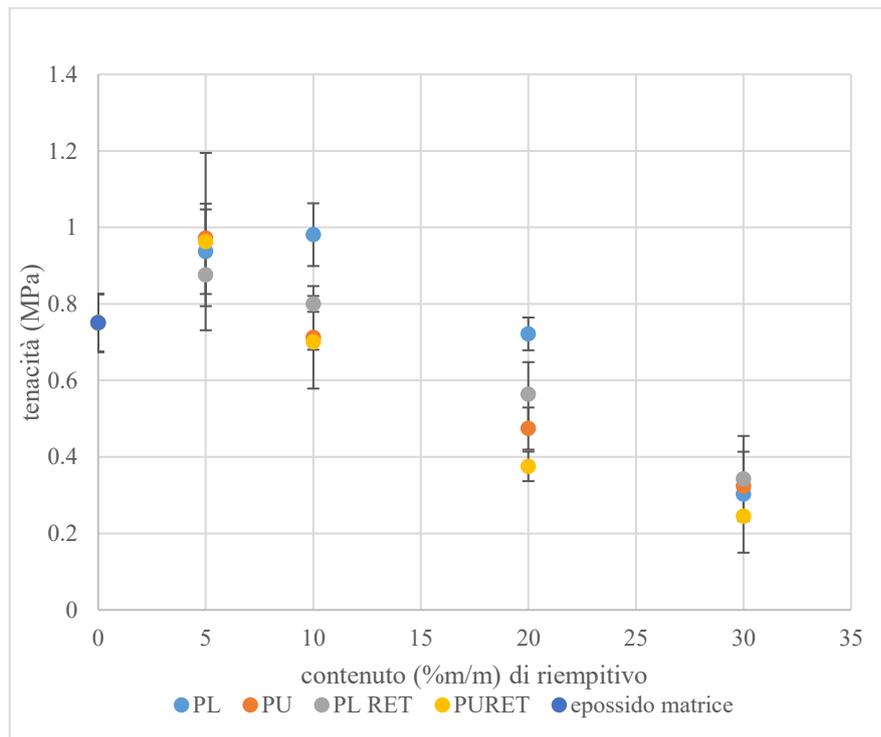


Figura 70 andamento della tenacità dei provini a matrice epossidica all'aumentare del contenuto di riempitivo

Nelle figure 71, 72, 73, 74 sono riportati gli andamenti delle proprietà meccaniche in trazione dei provini in matrice poliestere, all'aumentare del quantitativo di riempitivo. L'aggiunta delle polveri alla formulazione in poliestere comporta un calo drastico dei valori di sforzo a rottura e quindi della resistenza del materiale alla trazione. I valori di deformazione e il modulo calano leggermente, in particolare i provini contenenti polveri reticolate hanno un modulo minore rispetto a quelle non trattate,

ad indicare minore rigidità; il comportamento del materiale è indipendente dalla quantità di polvere aggiunta fino al 30% in peso. I provini di poliesteri con polveri reticolate al 30% non sono stati riportati in quanto presentavano troppi difetti superficiali a causa dell'elevata granulometria del riempitivo, responsabile della rottura precoce e quindi inaffidabilità della prova⁵⁴.

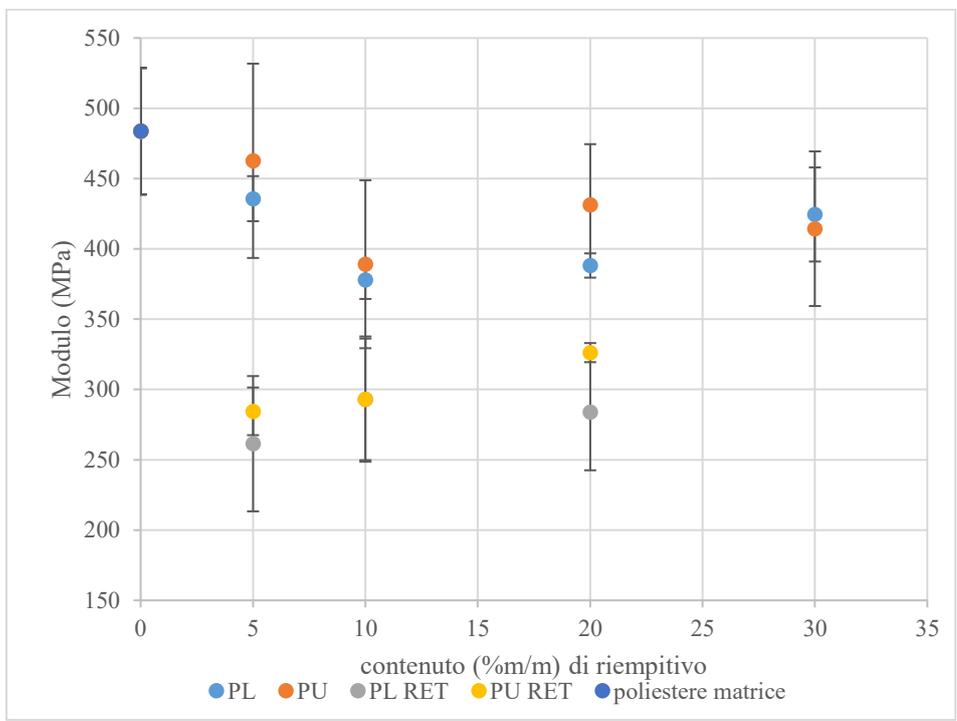


Figura 71 andamento del modulo a trazione dei provini a matrice poliestere all'aumentare del contenuto di riempitivo

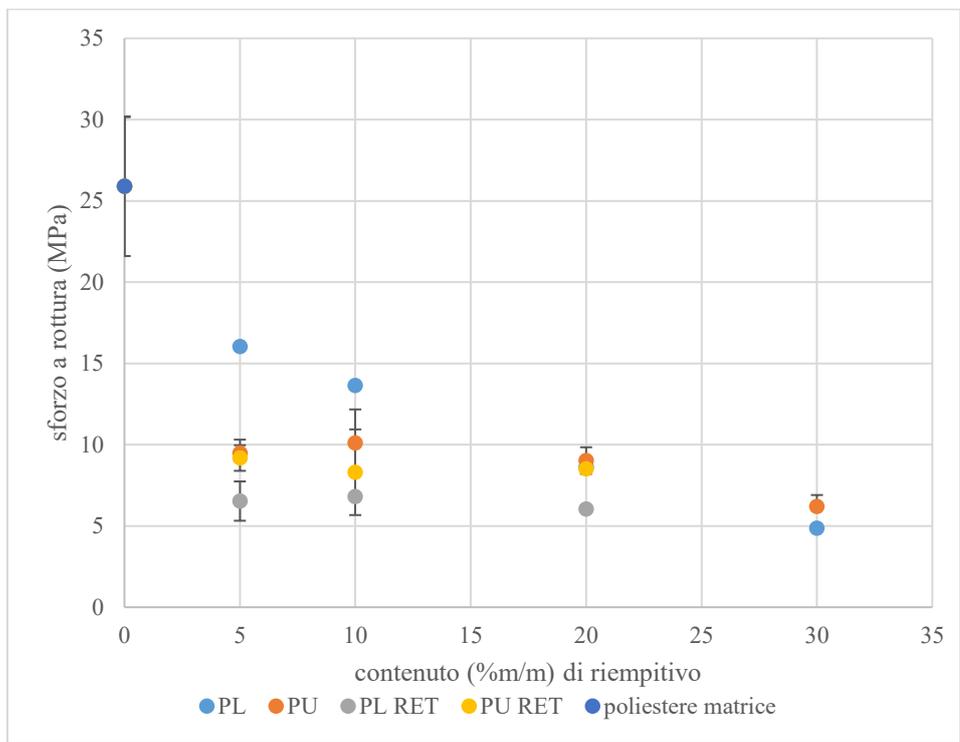


Figura 72 andamento dello sforzo a rottura dei provini a matrice poliestere all'aumentare del contenuto di riempitivo

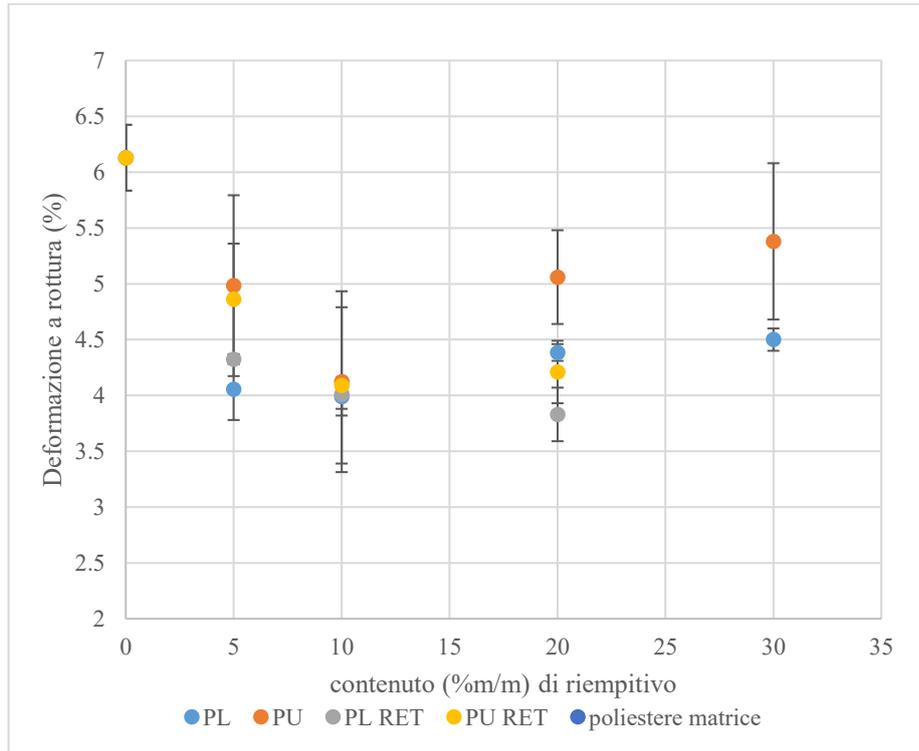


Figura 73 andamento della deformazione a rottura dei provini a matrice poliestere all'aumentare del contenuto di riempitivo

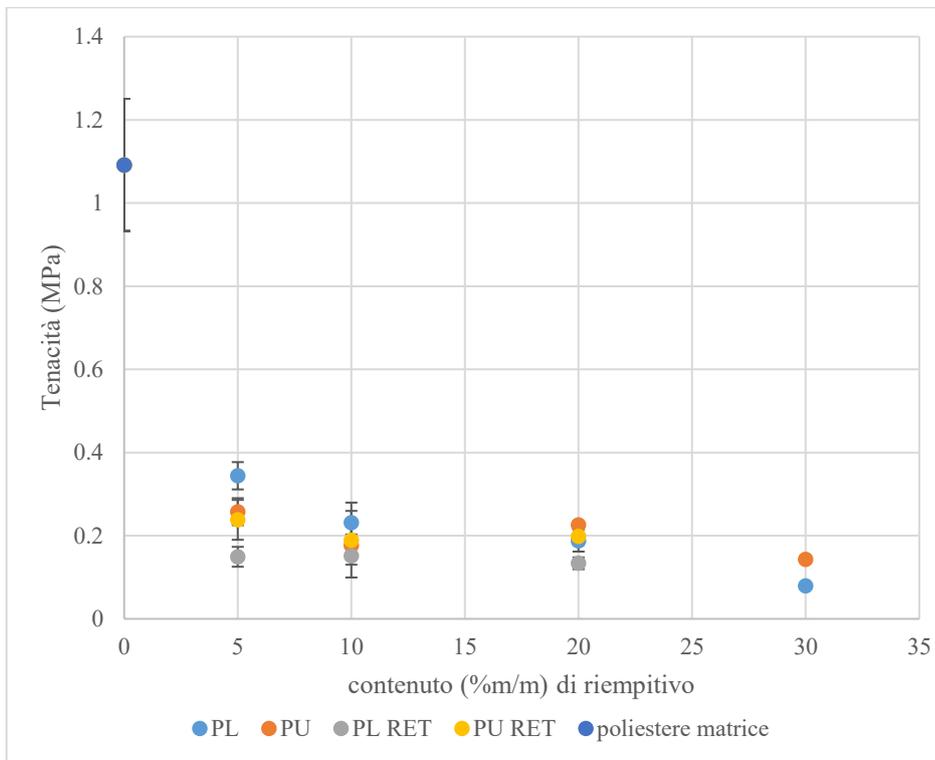


Figura 74 andamento della tenacità dei provini a matrice poliestere all'aumentare del contenuto di riempitivo

6.2.3.2 Prove di flessione a tre punti

Il modulo a flessione è stato calcolato come il valore della pendenza della curva sforzo-deformazione, e fornito in automatico dal software collegato allo strumento instron. I valori del modulo di flessione in tabella 16, sono pari alla media dei risultati ottenuti su quattro misure: due volte sullo stesso provino ruotandolo di 180 gradi e per due provini diversi aventi medesima composizione.

L'incertezza è pari all'errore medio calcolato con la seguente formula, adatta ad un numero di misure indipendenti $3 < N < 10^{52}$:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N |x_i - x_m|}{N}$$

Tabella 16 valori di modulo per la prova di flessione.

*provini che hanno raggiunto la rottura a valori di deformazione compresi tra il 1.5 e il 2%.

Campione	Modulo (GPa)			
Poliestere matrice	1.74 ± 0.07			
% m/m	PE	PU	PE ret	PU ret
5	1.64 ± 0.08	1.60 ± 0.04*	1.35 ± 0.09	1.9 ± 0.2
10	1.51 ± 0.06	1.41 ± 0.05*	1.13 ± 0.04	1.61 ± 0.07
20	1.2 ± 0.2*	1.4 ± 0.2*	0.77 ± 0.02	0.9 ± 0.1
30	1.4 ± 0.1*	1.0 ± 0.2*		
Epossido matrice	1.34 ± 0.07			
% m/m	PL	PU	PL ret	PU ret
5	1.40 ± 0.03	1.38 ± 0.09	1.00 ± 0.08	0.96 ± 0.08
10	1.31 ± 0.05	1.45 ± 0.08	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1
20	1.17 ± 0.04	1.3 ± 0.1	0.95 ± 0.04	0.9 ± 0.1
30	1.33 ± 0.02	1.20 ± 0.05	0.74 ± 0.04	0.83 ± 0.05

Dai dati presenti nella tabella 16, si osserva che i provini aventi lo stesso quantitativo di polvere di natura poliuretana e poliestere riportano valori simili, dunque la natura chimica della polvere di scarto non incide in modo evidente sulle proprietà meccaniche dei materiali compositi.

Nella figura 75, sono riportati gli andamenti del valore del modulo a flessione per i provini in matrice epossidica all'aumentare del contenuto di riempitivo. Il modulo a flessione dei provini in matrice epossidica contenenti le polveri di scarto, rimane invariato rispetto alla matrice pura e si colloca a valori superiori di 1 GPa. I compositi contenenti le polveri reticolate presentano un modulo a flessione nettamente inferiore rispetto ai primi, il cui valore medio è inferiore ad 1 GPa. Ciò significa che, a parità di matrice, per i campioni contenenti le polveri reticolate, è sufficiente imprimere uno sforzo minore rispetto a quelli con le polveri non trattate, per indurre la stessa deformazione in flessione. Non si notano andamenti significativi in funzione del contenuto di riempitivo.

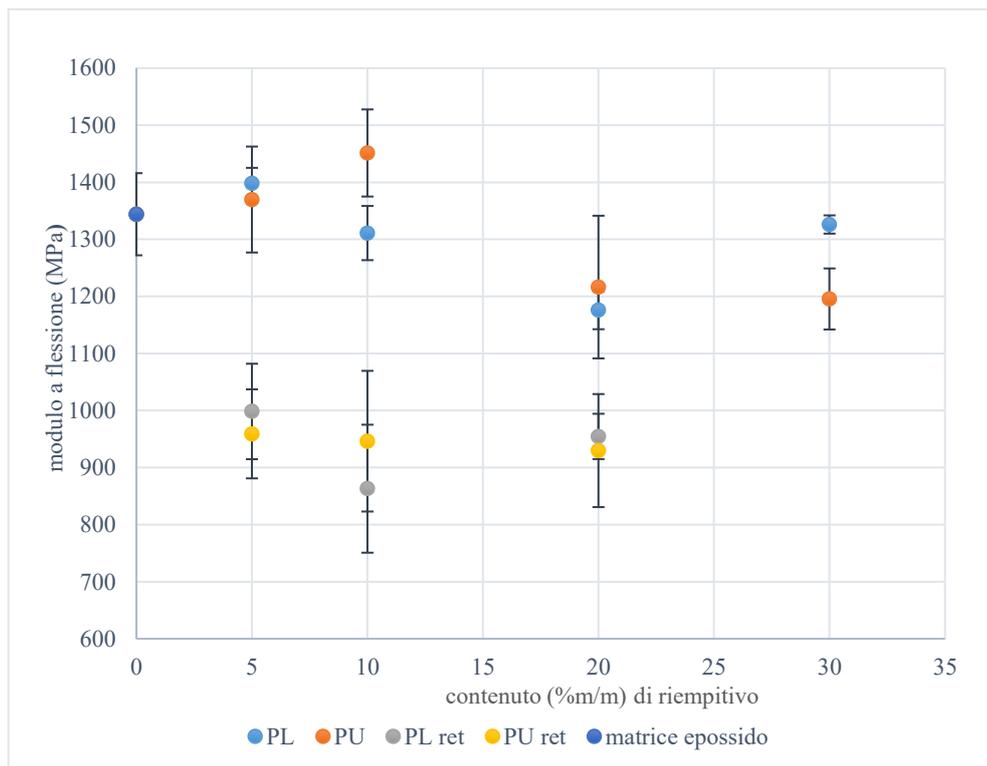


Figura 75 andamento del modulo a flessione per provini in matrice epossidica all'aumentare del contenuto di riempitivo

Nella figura 76 sono riportati gli andamenti del valore del modulo a flessione per i provini in matrice poliestere all'aumentare del peso di riempitivo. La resina poliestere ortoftalica reticolata, è più rigida allo sforzo di flessione rispetto alla resina epossidica, perché ha un valore di modulo pari a 1.74 ± 0.07 GPa, contro i 1.34 ± 0.07 GPa dell'eossido (tabella 16). Il valore del modulo cala linearmente all'aumentare della quantità di riempitivo. Anche per il poliestere, i provini contenenti polveri reticolate producono valori medi che sono minori rispetto a quelli dei provini contenenti le polveri non trattate.

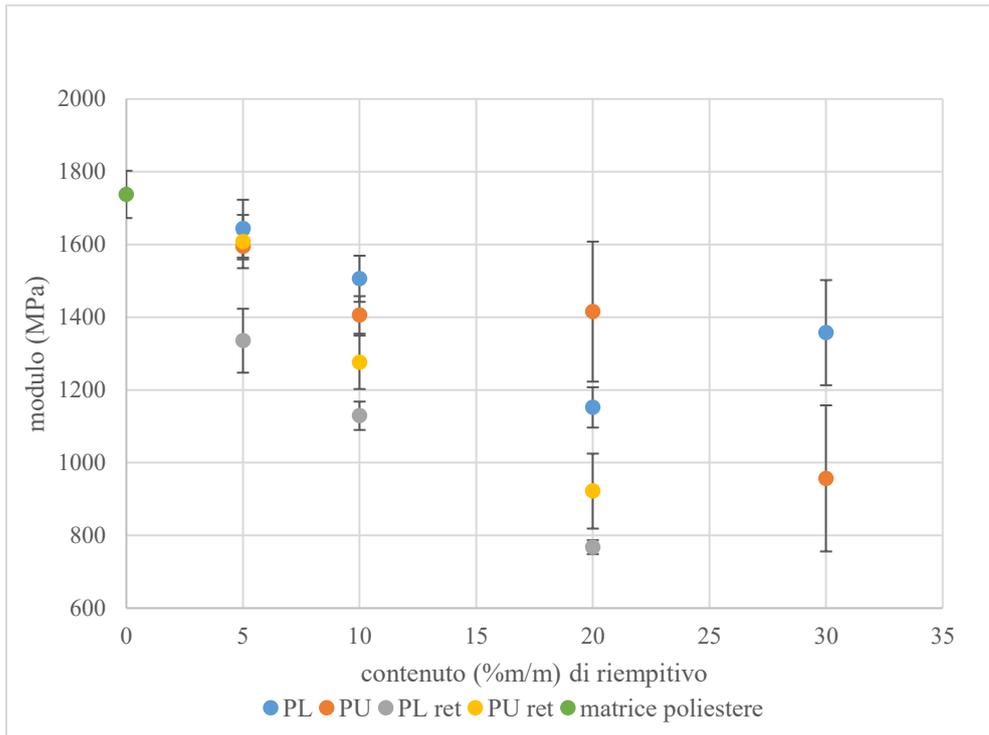


Figura 76 andamento del modulo a flessione per i provini in matrice poliestere all'aumentare del contenuto di riempitivo

6.2.3.3 Prova di compressione

La prova di compressione è stata eseguita su dei provini a sezione rettangolare, nei quali il riempitivo è costituito da una miscela di polveri di scarto di natura poliuretanic e poliestere che è stata nominata “ibrido”. I valori ottenuti per ogni provino sono pari alla media dei risultati ottenuti su quattro misure: due volte sullo stesso provino ruotandolo di 180 gradi, per variare la superficie a contatto con la traversa mobile; e per due provini diversi aventi medesima composizione.

Si è scelto di operare in tal modo così da ottenere un'incertezza sulla misura il cui valore dipendesse sia dall'incertezza intra-provino, sia inter-provino. Dopo la prova di compressione, lasciato trascorrere qualche minuto, lo spessore del provino torna quello originario a conferma del comportamento elastico del materiale nell'intervallo di sforzo scelto. Il fatto di capovolgere il provino consente di ottenere misure più accurate poiché, essendo stati ottenuti per colata in stampi in silicone, una superficie risulta essere più liscia, mentre quella esposta all'aria è più rugosa e con dei bordi più alti, soprattutto per i provini in poliestere.

L'incertezza è pari all'errore medio calcolato con la seguente formula, adatta ad un numero di misure indipendenti $3 < N < 10^{52}$:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^N |x_i - x_m|}{N}$$

Tabella 17 valori di modulo e deformazione % per la prova di compressione

Campione	Modulo	Deformazione
% m/m	MPa	%
EP matrice	20.5±0.7	13.0±0.2

5	20±1	13.9±0.7
10	21±1	12.9±0.8
20	19.4±0.8	12.9±0.5
30	21± 1	14±1
UP matrice	22±2	15±3
5	22±3	13±3
10	20±2	16±2
20	21±3	17.9±0.9
30	20±3	17.9±0.3

La seconda colonna della tabella 17 indica la deformazione raggiunta dal provino quando lo strumento raggiunge il valore di carico di fondo scala pari a 4.9kN. Valori maggiori di deformazione indicano che il materiale è più deformabile per effetto della compressione.

L'impiego di una miscela di polveri di scarto di natura poliestere e poliuretanic, come riempitivo nelle due matrici termoindurenti, non comporta una grande variazione dei valori di modulo e deformazione percentuale. Solo per i compositi in matrice poliestere, si osserva un aumento dei valori di deformazione raggiunta a 4.9kN. Nelle figure 77, 78 , 79 e 80 sono riportati gli andamenti di queste due grandezze all'aumentare del quantitativo di riempitivo.

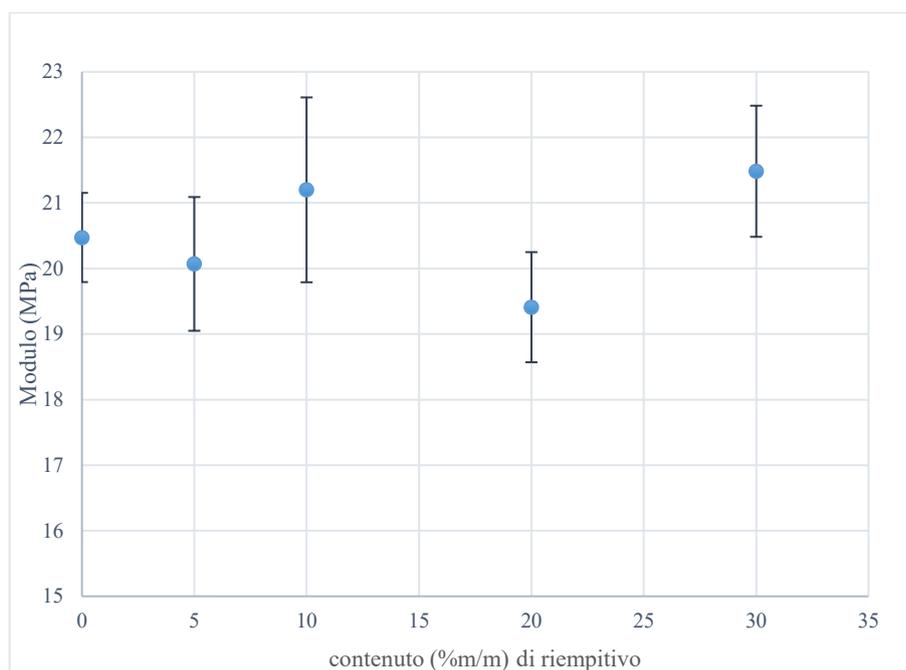


Figura 77 andamento del modulo a compressione per i provini in matrice epossidica all'aumentare del contenuto di riempitivo

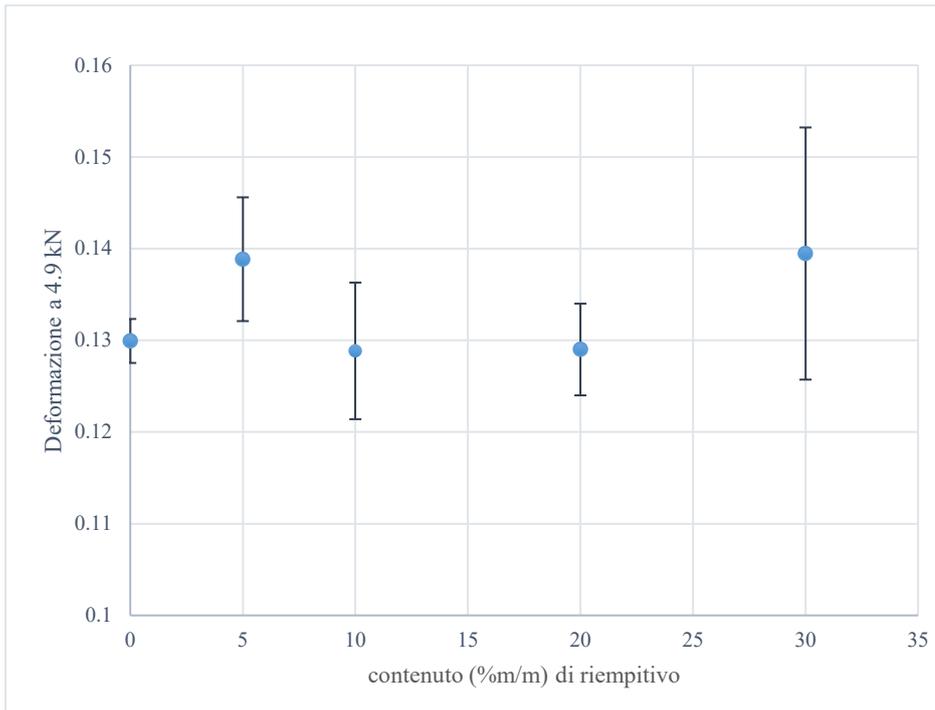


Figura 78 andamento della deformazione a compressione per i provini in matrice epossidica all'aumentare del contenuto di riempitivo

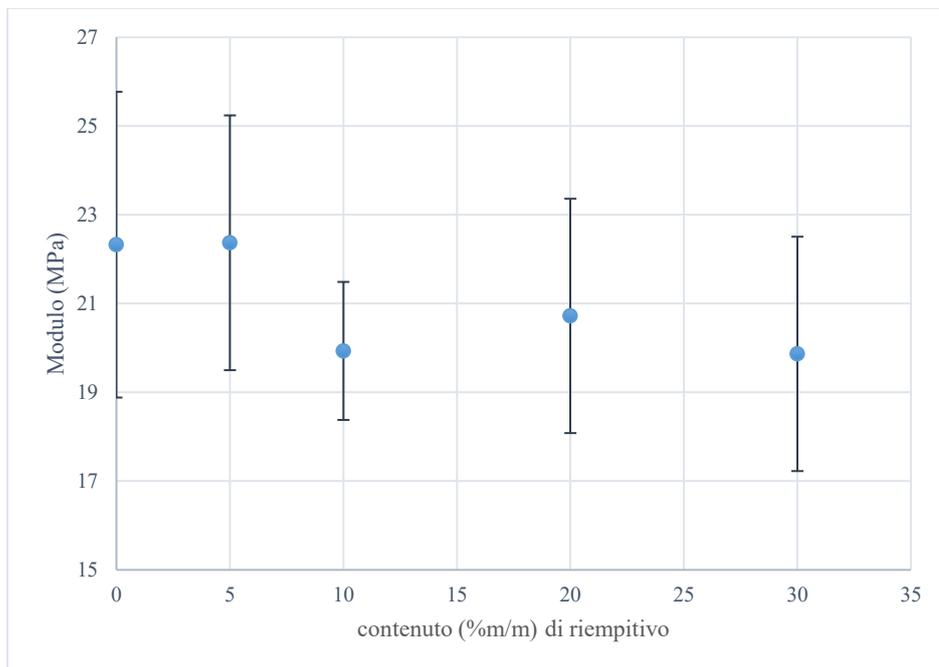


Figura 79 andamento del modulo a compressione per i provini in matrice poliestere all'aumentare del contenuto di riempitivo

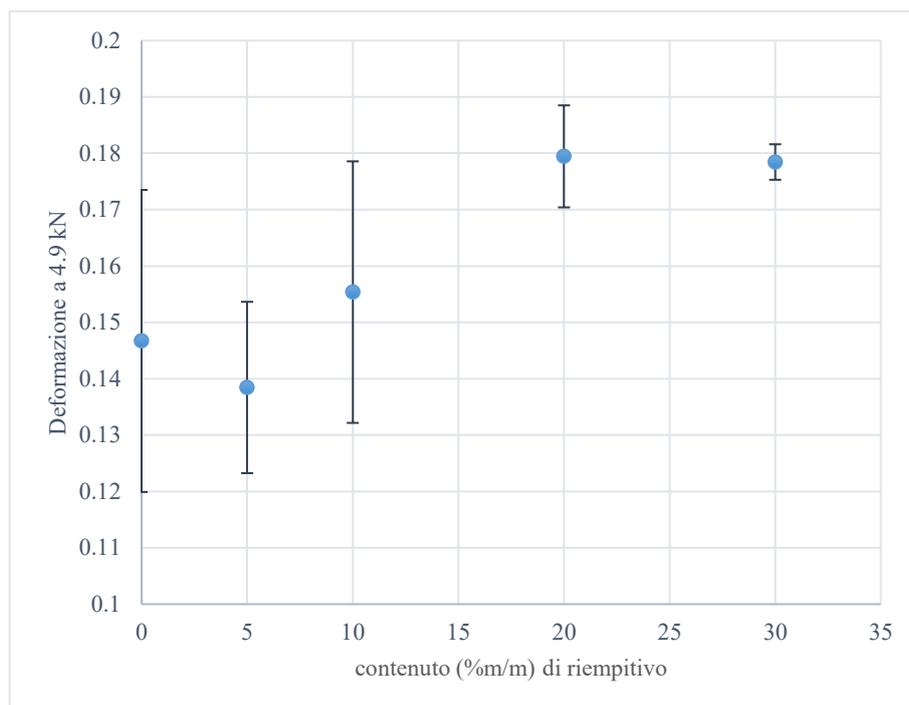


Figura 80 andamento della deformazione a compressione per i provini in matrice poliestere all'aumentare del contenuto di riempitivo

6.2.4 Fotostabilità

I provini elencati nella tabella 18, sono stati sottoposti al test di invecchiamento accelerato per un totale di 200 ore; sono state definite la variazione di colore e la brillantezza superficiale, così come il laboratorio Decoral opera sui campioni di alluminio verniciato. L'obiettivo è stato dunque quello di indagare l'influenza del riempitivo in polvere sulle proprietà estetiche dei due polimeri, quando vengono sottoposti a condizioni ambientali sfavorevoli.

I dati in tabella 18 sono stati ottenuti dalla media di tre misure colorimetriche, compiute sullo stesso provino.

Tabella 18 risultati della prova di invecchiamento accelerato

CAMPIONE	GRANDEZZA	0 h	66 h	109 h	200 h
EPOSSIDO MATRICE	BRILL (GU)	64.8	85.7	80	76
	RESIDUO%	100	132	123	117
POLIESTERE MATRICE	BRILL (GU)	10.2	10.6	14.1	18.1
	RESIDUO%	100	147	196	200.5
EP PL RET supporto: alluminio decoro: BEIGE	BRILL (GU)	67.7	55.6	32.9	10.2
	RESIDUO%	100	82	49	15
	Δa		-0.11	0.32	1.00
	Δb		-0.39	-0.19	0.35
	ΔL		-0.14	-1.09	-3.27
EP PU RET supporto: alluminio decoro: MARRONE	BRILL (GU)	52.5	42.5	26	12.4
	RESIDUO%	100	81	50	24
	Δa		-0.10	0.31	1.15
	Δb		-1.17	-1.24	0.78
	ΔL		0.08	-0.24	-1.63

	ΔE		1.17	1.3	2.14
EP PU	BRILL (GU)	68.9	56.6	29	17
supporto: alluminio decoro: BEIGE Note: crollo drastico di colore e brillantezza, rammollisce	RESIDUO%	100	82	42	25
	Δa		0.74	0.92	1.67
	Δb		2.74	3.02	6.49
	ΔL		-2.11	-2.51	-4.18
	ΔE		3.54	4.04	7.9
EP PL	BRILL (GU)	78	59.1	30	1.8
supporto: alluminio decoro: ROSSO Note: crollo drastico di colore e brillantezza , rammollisce	RESIDUO%	100	76	38	2
	Δa		-2.45	-2.69	-2.93
	Δb		-1.56	-0.91	-0.75
	ΔL		-0.07	-0.63	-0.96
	ΔE		2.91	2.91	3.17
UP PU RET	BRILL (GU)	18.8	15.9	14	11.4
supporto: alluminio decoro: MARRONE	RESIDUO%	100	85	74	61
	Δa		-0.78	-0.83	-0.87
	Δb		-1.17	-1.48	-5.40
	ΔL		0.20	0.43	-0.19
	ΔE		1.41	1.75	1.29
UP PU	BRILL (GU)	23.2	13	9	5.5
supporto: alluminio decoro: BEIGE	RESIDUO%	100	56	39	24
	Δa		-0.18	-0.12	-0.25
	Δb		-0.24	0.04	-0.10
	ΔL		0.00	0.35	0.01
	ΔE		0.23	0.37	0.27
UP PL RET	BRILL (GU)	38.8	48	50	52
supporto: alluminio decoro: BEIGE	RESIDUO%	100	124	129	134
	Δa		-0.10	0.02	-0.06
	Δb		-0.51	-0.12	-0.30
	ΔL		-0.50	-0.34	-0.92
	ΔE		0.72	0.36	0.97
UP PL	BRILL (GU)	33.4	23.8	22	20.9
supporto: alluminio decoro: ROSSO	RESIDUO%	100	71	66	63
	Δa		0.58	0.60	0.55
	Δb		-0.22	-0.36	-0.61
	ΔL		0.29	0.34	0.29
	ΔE		0.69	0.78	0.88

Il RESIDUO %, è il Gloss o brillantezza residua, ed è definito come la percentuale di brillantezza residua del campione dopo un tempo t di esposizione. Esso si calcola come segue:

$$\%RESIDUO = \frac{\text{brillantezza (t)}}{\text{brillantezza (t = 0)}} \times 100$$

Il valore iniziale di brillantezza della superficie del provino in epossido EP è maggiore rispetto al poliestere UP. Entrambi i provini sono caratterizzati da una superficie semi-lucida, perché il valore del gloss è compreso tra i 10 e i 70 GU (tabella 3). Tuttavia si collocano ai due estremi opposti: la resina epossidica impiegata è una formulazione adatta ad applicazioni per il modellismo, dunque molto trasparente e lucida con un valore di brillantezza medio di 64.8 GU, mentre per la superficie dei provini in poliestere è stato misurato un valore di 10.2 GU, prossimo all'opaco.

I due provini in sola matrice poliestere insatura e di resina epossidica reticolate, non possono essere sottoposti alla misura in riflessione con il colorimetro in quanto sono trasparenti. Dopo la prova di invecchiamento, entrambi i provini erano visibilmente ingialliti, ciò indica una parziale degradazione della struttura del polimero.

Nelle figure 81 e 82 sono riportati gli andamenti della brillantezza superficiale e della variazione di colore ΔE per i provini in matrice epossidica, all'aumentare del tempo di esposizione. I valori di brillantezza prima dell'inizio del test, per tutti i campioni in matrice epossidica, sono molto simili tra loro e compresi tra i 40 e gli 80 GU. La presenza del riempitivo non incide dunque sulla brillantezza del materiale ottenuto in seguito alla reticolazione. La brillantezza cala linearmente all'aumentare del tempo di esposizione alle condizioni del test di invecchiamento. Per questo sistema, l'andamento è indipendente dalla natura chimica e dalla granulometria del riempitivo. Nel caso invece del campione di epossido matrice si osserva un aumento della brillantezza, nonostante il campione risulti visibilmente ingiallito e quindi parzialmente degradato (figura 81). Nei rivestimenti in vernice in polvere, un aumento del valore di brillantezza in seguito al test di invecchiamento accelerato, è in genere associato ad un aumento del grado di reticolazione indotto dai raggi UV, e quindi alla presenza di reticolazione residua¹.

In via del tutto generale, si considera che un valore di ΔE compreso tra 1 e 2 corrisponda ad una variazione di colore apprezzabile in modo univoco da due persone diverse³⁶. I provini contenenti le polveri reticolate, hanno valori di ΔE minori rispetto a quelli ottenuti con le polveri non reticolate; queste ultime infatti, già dopo le prime 66 ore di esposizione, raggiungono valori maggiori di 2 (figura 82). Il comportamento può essere spiegato dal fatto che i rivestimenti ottenuti con la verniciatura in polvere, totalmente reticolati in forno, sono progettati per impieghi esterni, e dunque sono più stabili alle condizioni atmosferiche rispetto alle formulazioni non reticolate. La luminosità diminuisce spostandosi verso valori negativi all'aumentare della quantità di riempitivo. Le coordinate b e a variano a seconda del colore iniziale del provino.

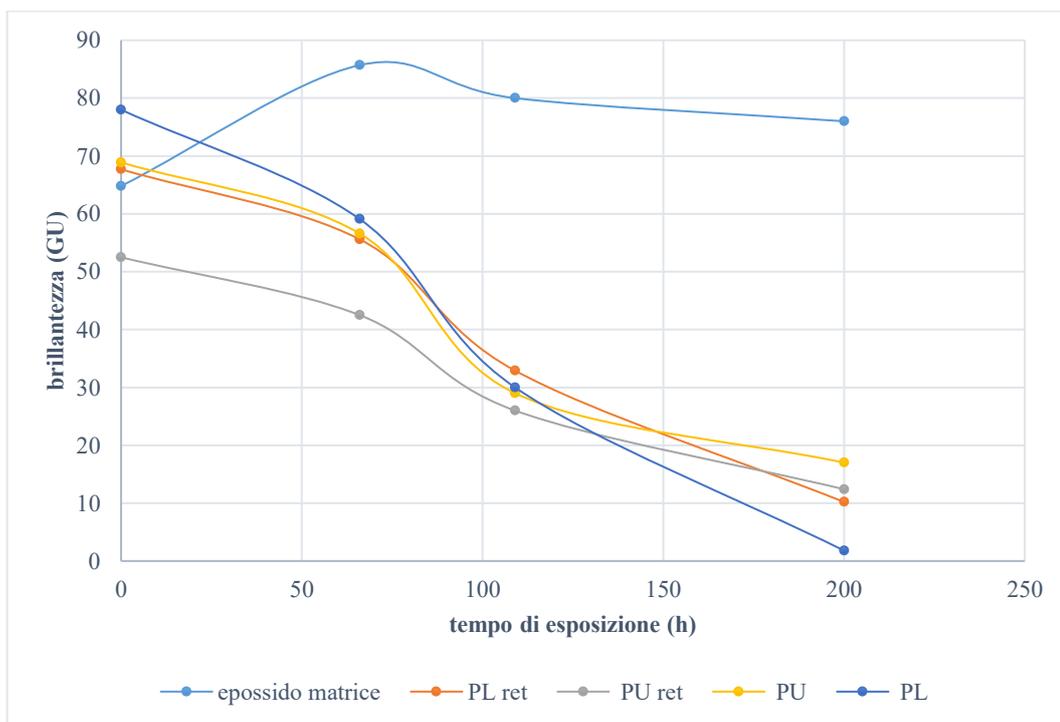


Figura 81 valori di brillantezza misurata sulla superficie dei provini in matrice epossidica all'aumentare del tempo di esposizione. Le linee che contengono i punti hanno solo lo scopo di evidenziare l'andamento dei dati.

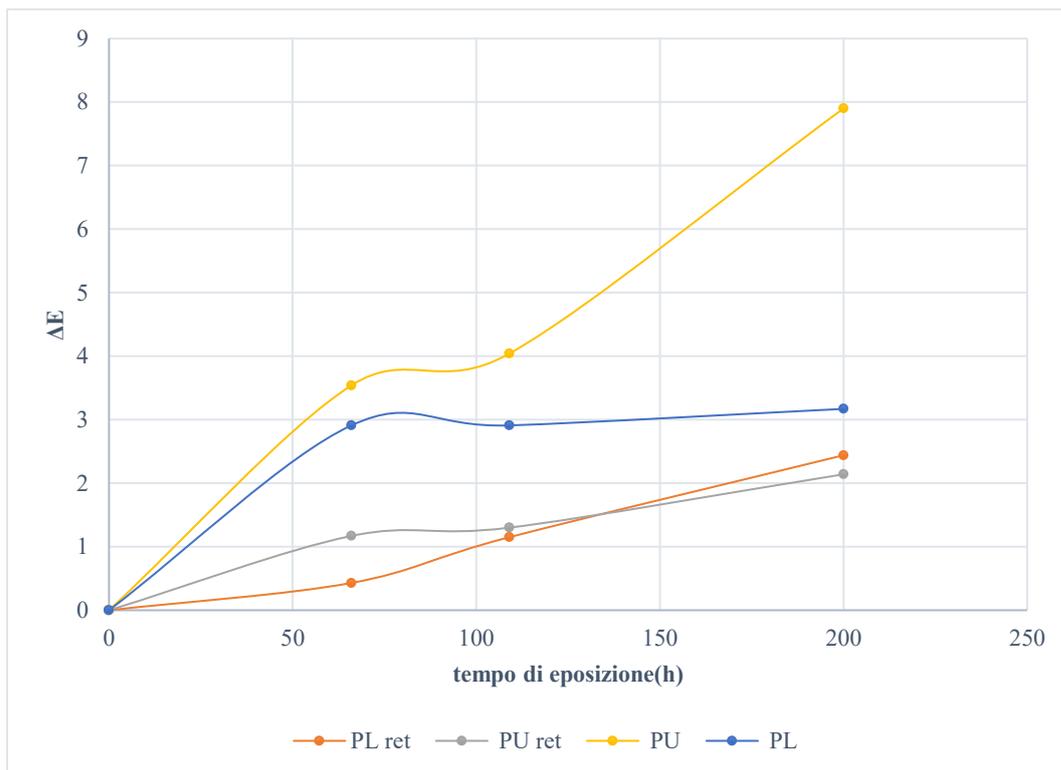


Figura 82 variazione di colore misurata sulla superficie dei campioni in matrice epossidica all'aumentare del tempo di esposizione. Le linee che contengono i punti hanno solo lo scopo di evidenziare l'andamento dei dati.

Nelle figure 83 e 84 sono riportati gli andamenti della brillantezza superficiale e della variazione di colore ΔE per i provini in matrice poliestere, all'aumentare del tempo di esposizione. La brillantezza iniziale dei provini in resina poliestere ortoftalica è inferiore per il materiale contenente il riempitivo, rispetto alla resina pura. La variazione di brillantezza superficiale è molto minore rispetto all'epossido, e tutti i campioni possono essere definiti semi-lucidi anche dopo le 200 ore di esposizione. Tale comportamento era prevedibile considerando che la resina poliestere utilizzata è adatta ad impieghi esterni. Dal grafico nella figura 83, si osserva un aumento della brillantezza del provino in solo poliestere, che arriva al 200% di residuo, e un leggero aumento per il provino contenente la polvere PLret.

In generale non si identifica un andamento nella variazione di brillantezza come nel caso dell'epossido; alcuni provini probabilmente non erano completamente puliti o presentavano dei difetti superficiali che hanno comportato fenomeni di diffrazione e riflessione ancora prima dell'esposizione alle condizioni del test.

I provini in matrice poliestere sottoposti al test di invecchiamento accelerato, hanno subito tutti una variazione di colore, espressa come ΔE , minore di 2, anche dopo le 200 ore di esposizione. Per questi campioni non si osservano dipendenze riguardo la natura del riempitivo (figura 84).

Per tutti i campioni, le variazioni maggiori interessano gli assi b (da blu a giallo) e L (da bianco a nero).

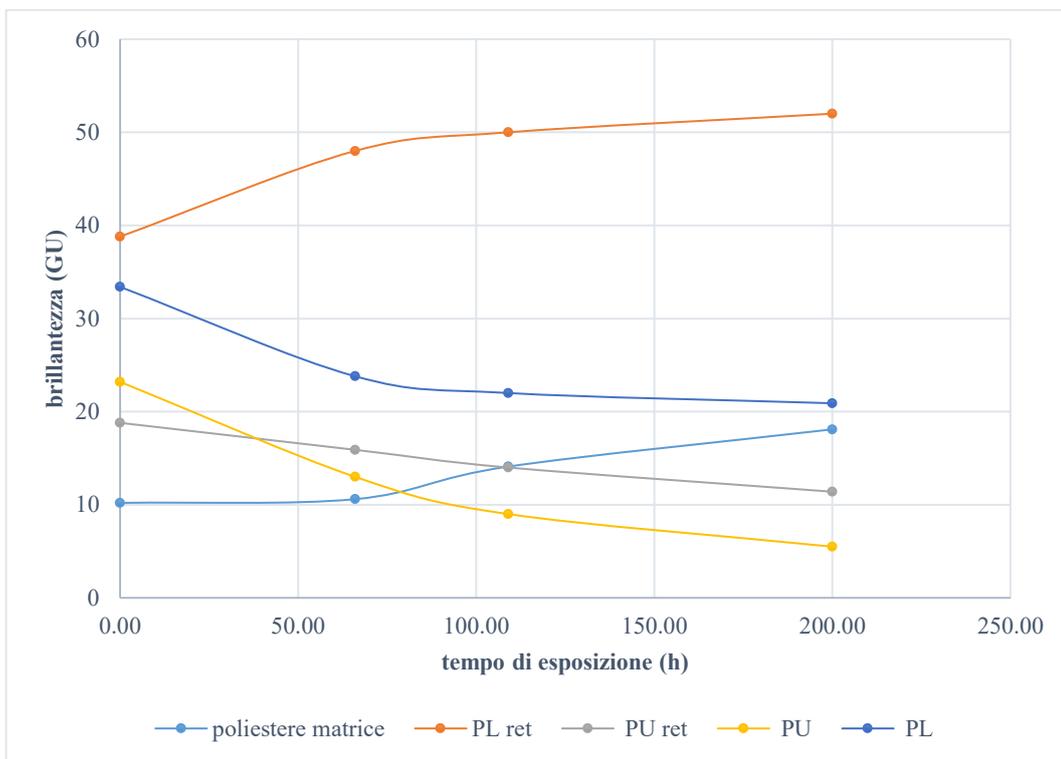


Figura 83 valori di brillantezza misurata sulla superficie dei provini in matrice poliestere all'aumentare del tempo di esposizione. Le linee che contengono i punti hanno solo lo scopo di evidenziare l'andamento dei dati.

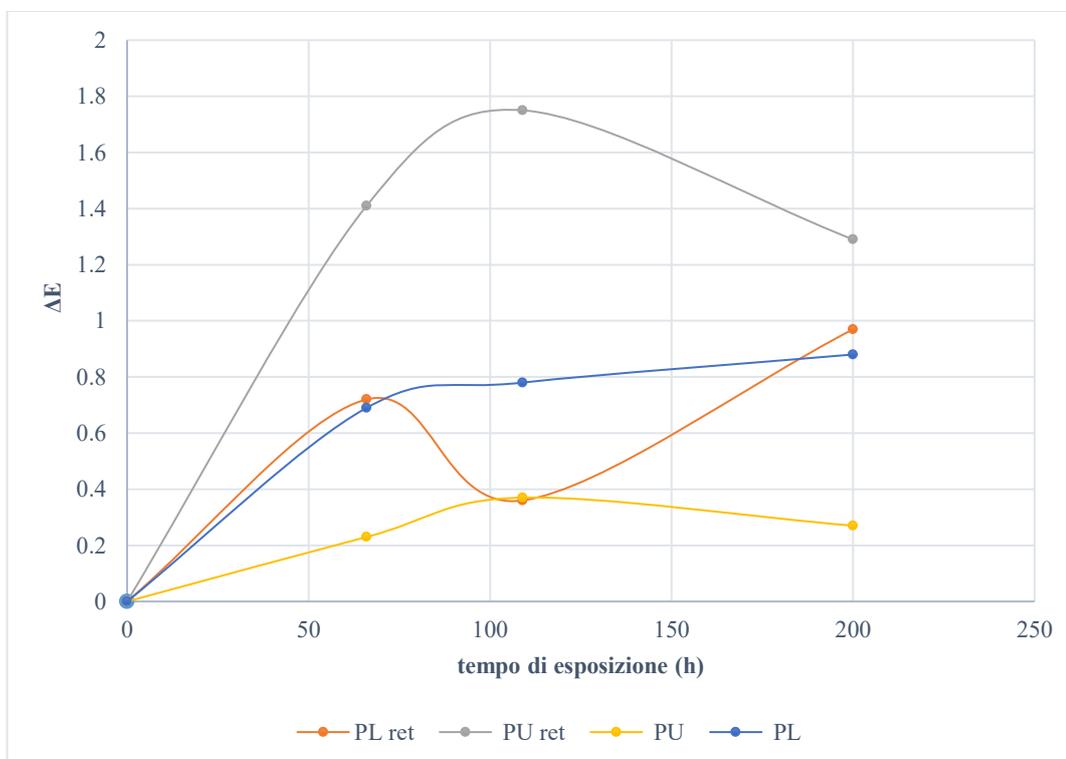


Figura 84 variazione di colore per i provini in matrice poliestere all'aumentare del tempo di esposizione. Le linee che contengono i punti hanno solo lo scopo di evidenziare l'andamento dei dati.

7 CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi, è stato indagato l'impiego di scarti di vernice in polvere termoindurente di natura poliuretanica e poliestere, come riempitivo in matrici polimeriche termoindurenti con reticolazione a freddo. Le formulazioni di vernice in polvere sono sistemi complessi, reattivi alle alte temperature, e contengono additivi in grado di permetterne lo stoccaggio per molto tempo a temperature inferiori ai 50°C. La caratterizzazione delle polveri è riportata nel capitolo 6.1 "*caratterizzazione delle polveri*".

Le polveri di scarto di natura poliuretanica e poliestere, hanno lo stesso comportamento termico di quelle dei campioni prelevati da un lotto di materia prima. Le differenze stanno nella composizione, che per le prime è variabile perché comprendono una miscela di formulazioni di scarto; nel colore, e nella granulometria. Infatti le polveri di scarto presentano una distribuzione granulometrica più ampia e collocata a valori maggiori, e il colore è il risultato dell'insieme dei colori presenti nei vari lotti prodotti. Si ha dunque un controllo marginale su queste variabili, che ne impediscono il reimpiego nel settore della verniciatura.

L'analisi termica eseguita mediante DSC sulle polveri vernicianti appartenenti al sistema poliestere, ha incontrato delle limitazioni: a causa della natura chimica del processo di reticolazione, che avviene mediante un meccanismo di policondensazione, non è stato possibile individuare la posizione del corrispondente picco esotermico, ciò poiché la reticolazione avviene in contemporanea all'evaporazione dell'acqua generata. Le informazioni fornite dall'azienda, e la posizione della Tg in seguito alla seconda rampa di riscaldamento, sono state considerate sufficienti per indagare lo stato della reticolazione. Anche l'analisi IR in modalità ATR non si è rivelata adatta per identificare lo stato della reticolazione per questo sistema.

È stato proposto un metodo alternativo per l'inertizzazione delle polveri che non coinvolgesse l'impiego di solventi, ovvero tramite reticolazione delle polveri nel forno e la successiva micronizzazione. Le proprietà termiche delle polveri così ottenute, sono state indagate mediante analisi DSC. Per il campione in poliuretano, l'unico a poter dare informazioni sul grado di reticolazione, è stato possibile osservare l'assenza del picco esotermico, e quindi il completamento della reazione.

Per la produzione dei compositi, sono state scelte due formulazioni di natura diversa facilmente reperibili sul mercato, che sono una resina poliestere ortoftalica (PR20, Star Plast), che trova impiego nel settore delle laminazioni, e una formulazione per resina epossidica (E-30, Prochima) impiegata nell'arte e nel modellismo. Si tratta di formulazioni liquide, vendute come miscele bicomponenti e trasparenti, con le quali è possibile ottenere oggetti tridimensionali mediante colatura. La caratterizzazione dei provini costituiti dalla sola matrice e dai compositi (capitolo 6.2 "*caratterizzazione dei materiali compositi*"), è stata eseguita dopo un tempo superiore al periodo di indurimento previsto dalle schede tecniche delle due formulazioni, al fine di essere certi che la reticolazione tra le resine e gli agenti indurenti nella matrice fosse completa.

Tramite le prove meccaniche, le analisi termiche con DSC e l'analisi morfologica con SEM, è emerso che la natura chimica delle polveri di scarto, poliestere o poliuretano, è ininfluenza sulle proprietà dei compositi. I parametri fondamentali sono invece la quantità, la granulometria e l'omogeneità nella dispersione del riempitivo nella resina.

Le polveri reticolate peggiorano le proprietà meccaniche di entrambe le matrici, ma questo può essere attribuito non tanto alla natura chimica, quanto all'elevata granulometria con le quali esse sono state ottenute in questo elaborato. Non è perciò possibile confrontare le proprietà dei compositi contenenti le

polveri di scarto non reticolate e reticolate. Tale limite può essere superato impiegando dei micronizzatori più performanti rispetto a quello di scala di laboratorio.

L'inserimento di polvere nella formulazione liquida comporta un aumento di viscosità, dunque è necessaria dell'energia meccanica per miscelare in maniera omogenea la matrice e riempitivo, e rompere gli aggregati. La presenza delle polveri comporta anche un aumento del tempo di indurimento delle resine, e il fenomeno è tanto più marcato all'aumentare della quantità del riempitivo e della granulometria.

Gli scarti di vernice in polvere possono essere impiegati come riempitivo in matrice termoidurente senza sostanziale variazione delle proprietà meccaniche di flessione e compressione.

Dalle prove meccaniche a trazione è emerso che, per i compositi in matrice epossidica, all'aumentare del quantitativo di riempitivo, diminuiscono linearmente lo sforzo a rottura e la tenacità, ma non ci sono variazioni sostanziali per quanto riguarda la deformazione; il peggioramento è visibile per i campioni al 30% in peso. Per i provini in poliestere, la resistenza a trazione diminuisce molto con l'introduzione del riempitivo ma, per questa serie, la prova di trazione non può essere considerata totalmente attendibile a causa della natura rigida e fragile della resina una volta reticolata; la presenza dei morsetti che comprimono la sezione superiore ed inferiore dei provini, può aver provocato la rottura precoce.

Le proprietà termiche, valutate per i provini contenenti il 20% di riempitivo, rimangono le stesse nei provini in sola matrice e in quelli contenenti le polveri di scarto non trattate. Anche in questo caso l'analisi mediante DSC incontra un limite: l'eossido reticolato inizia a degradare a temperature prossime al picco di reticolazione della formulazione perciò non si possono ottenere informazioni riguardo il grado di reticolazione raggiunto dalla matrice. Le polveri tal quali non influiscono sul grado di reticolazione della matrice poliestere.

Per quanto riguarda la prova di invecchiamento accelerato, la resina epossidica risente di più della presenza di additivi rispetto alla resina poliestere insatura. Si nota visibilmente la formazione di una patina opaca sulla superficie dei provini, che comporta una diminuzione della brillantezza superficiale. Per questo tipo di resina, la vernice in polvere di scarto può essere impiegata come riempitivo nella realizzazione di oggetti per uso interno, che non vengano sottoposti a condizioni ambientali estreme.

Il fatto che non sia possibile controllare il colore delle polveri di scarto, prevede che queste debbano essere impiegate in settori nei quali il fattore estetico ha un ruolo marginale, come nelle formulazioni per pavimenti, o in alcuni casi nelle costruzioni. Oppure è necessario aggiungere dei pigmenti in polvere che permettano di omogenizzare la colorazione.

Tutte le considerazioni eseguite per le matrici epossidica e poliestere insatura, possono essere estese ad altri polimeri termoidurenti dal comportamento rigido. Oltre a questo, un altro interessante sviluppo futuro potrebbe essere la valutazione delle proprietà di materiali compositi a matrici termoplastica additivata con le polveri inertizzate, al fine di confrontare i risultati riportati in letteratura.

BIBLIOGRAFIA

1. Powder Coatings Chemistry and Technology 3rd Revised Edition. Pigment Resin Technol. **42**, Vincentz Network, Hanover, Germany (2013).
2. Xie, J. et al. Investigation of the Performance of Fumed Silica as Flow Additive in Polyester Powder Coatings. *Coatings* **10**, 977 (2020).
3. Jahromi, S., Mostert, B., Derks, A. & Koldijk, F. Mechanism of action of benzoin as a degassing agent in powder coatings. *Prog. Org. Coat.* **48**, 183–193 (2003).
4. Maxwell, B. E. et al. Understanding benzoin's mode of action in powder coatings. *Prog. Org. Coat.* **43**, 158–166 (2001).
5. <https://www.decoral-system.com/it/>. Ultimo accesso 18/08/2023.
6. <https://www.candocoatings.co.uk/powder-coating/the-process/>. Ultimo accesso 18/08/2023.
7. Abhyankar, A. C., Edmonds, N. R. & Easteal, A. J. Use of waste powder coatings as binders for the manufacture of composite materials, in *Ecosystems and Sustainable Development VI vol. I*. 493–502 Ed E.Tiezzi, WIT Press (2007).
8. Abhyankar, Anuradha C., Neil R. Edmonds, and Allan J. Easteal. "Composite Manufacture from Waste Powder Coatings: a Step toward Industrial Ecology." Centre for Advanced Composite Materials, The University of Auckland, Auckland (2007).
9. Graewe Rene, Process for recycling of powder coating waste, 84051 Essenbach (DE), EP1191055B1, 2003.
10. Ian Kilner, Process for recycling powder coating fines, Liverpool (GB), US006793163B1, 2004.
11. Graewe Rene, Vilsbiburg (DE), Volker Pashmann, Essen (DE), Marek Nowak, Sprockhoevel (DE), Process for recycling of powder coating waste, US006881762B2, 2005.
12. <https://www.surpluscoatings.com/>. Ultimo accesso 18/08/2023.
13. <https://www.innovakote.com/>. Ultimo accesso 18/08/2023.

14. Kismet, Y. & Wagner, M. H. Mechanical and flow properties of blends of polypropylene and powder coating recyclates with and without addition of maleic anhydride. *Adv. Polym. Technol.* **37**, 3511 (2018).
15. Kismet, Y. & Wagner, M. H. Mechanical, thermal, and morphological properties of powder coating waste reinforced acetal copolymer. *Polym. Test.* **82**, 106322 (2020).
16. Kismet, Y. & Wagner, M. H. Enhancing the potential of employing thermosetting powder recyclates as filler in LLDPE by structural modifications. *J. Polym. Eng.* **37**, 287–296 (2017).
17. Kismet, Y., Dogan, A. & Wagner, M. H. Thermoset powder coating wastes as filler in LDPE – Characterization of mechanical, thermal and morphological properties. *Polym. Test.* **93**, 106897 (2021).
18. Chatham, C. A., Long, T. E. & Williams, C. B. A review of the process physics and material screening methods for polymer powder bed fusion additive manufacturing. *Prog. Polym. Sci.* **93**, 68–95 (2019).
19. Chatham, C. A. & Washington, A. L. A framework for forming thermoset polymer networks during laser powder bed fusion additive manufacturing. *Addit. Manuf.* **72**, 103620 (2023).
20. Müller, B. & Poth, U. *Coatings Formulation: An International Textbook*. Hannover, Germany, Vincentz Network (2019).
21. Jones, F. N., Nichols, M. E. & Pappas, S. P. *Organic Coatings: Science and Technology*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2017).
22. Farshchi, N. & Gedan-Smolka, M. Polyurethane Powder Coatings: A Review of Composition and Characterization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **59**, 15121–15132 (2020).
23. Schmitt, F., Wenning, A. & Weiss, J.-V. Dimeric isocyanates in polyurethane powder coatings. *Prog. Org. Coat.* **34**, 227–235 (1998).
24. <https://allnex.com/en>. Ultimo accesso 20/08/2023.
25. Farshchi, N. & Gedan-Smolka, M. Polyurethane Powder Coatings: A Review of Composition and Characterization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **59**, 15121–15132 (2020).
26. <https://www.alfatest.it/tecniche/granulometria-laser-laboratorio>. Ultimo accesso 18/08/2023.

27. Corso di Laurea Magistrale in Chemical Engineering of Industrial Processes, Università degli Studi di Padova, anno accademico 2022-2023, appunti di lezione del corso 'Polymer Processing and Recycling'.
28. <https://compositeskn.org/KPC/A162>. Ultimo accesso 18/08/2023.
29. Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, Università degli Studi di Padova, anno accademico 2021-2022, appunti di lezione del corso 'Chimica Industriale Macromolecolare'.
30. Hatakeyama, Tatsuko; Quinn, f. X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science; John Wiley & Sons Chichester, West Sussex, England [sl], 1999.
31. Gherlone, L., Rossini, T. & Stula, V. Powder coatings and differential scanning calorimetry: the perfect fit. *Prog. Org. Coat.* **34**, 57–63 (1998).
32. Ellis, Bryan, ed. Chemistry and technology of epoxy resins. 1st ed. Blackie Academic & Professional, London (1993).
33. Jean-Pierre Pascault, Roberto J.J. Williams, Thermosetting Polymers, in Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, First Edition. Saldı ´var-Guerra and Eduardo Vivaldo-Lima. 519-233 (2013).
34. Mona malik , Veena Choudhary, i. K. Varma, Current Status of Unsaturated Polyester Resins, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, (2000).
35. Kosar, V. & Gomzi, Z. In-depth analysis of the mathematical model of polyester thermosets curing. *Eur. Polym. J.* **40**, 2793–2802 (2004).
36. Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, Università degli Studi di Padova, anno accademico 2021-2022, appunti di lezione del corso 'Chimica Inorganica dei Materiali'.
37. <https://www.microtrac.it/it/prodotti/analisi-granulometrica-e-della-forma/diffrazione-laser/>. Ultimo accesso 18/08/2023.
38. Menczel, J. D., Judovits, L., Prime, R. B., Bair, H. E., Reading, M., & Swier, S. Differential scanning calorimetry (DSC). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 7-239 John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2009).
39. Roman, F. & Montserrat, S. Thermal and dielectric properties of powder coatings based on carboxylated polyester and β -hydroxyalkylamide. *Prog. Org. Coat.* **56**, 311–318 (2006).

40. Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, Università degli Studi di Padova, anno accademico 2021-2022, appunti di lezione del corso 'Spettroscopie Applicate'.
41. Landel, R. F. & Nielsen, L. E. Mechanical Properties of Polymers and Composites, Second Edition. CRC Press, Boca Raton, Florida (1993).
42. Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie dei Materiali, Università degli Studi di Parma, anno accademico 2010-2011, appunti di lezione del corso "Comportamento Meccanico dei Materiali".
43. Landel, R. F. & Nielsen, L. E. Mechanical Properties of Polymers and Composites, Second Edition revisited and expanded . Marcel Dekker, Inc. New York (1994)
44. Kausch, Hans-Henning. Polymer fracture. Vol. 2. Springer Science & Business Media, Berlin, Germany (2012).
45. https://it.wikipedia.org/wiki/Spazio_colore_Lab. Ultimo accesso 18/08/2023.
46. <https://www.elcometer.com/it/ispezione-dei-rivestimenti/attrezzature-test-fisici/lucentezza-e-riflettanza/glossmetri-singoli-doppi-e-tripli-elcometer-480.html>. Ultimo accesso 18/08/2023.
47. <https://www.tipure.com/en/products/plastics>. Ultimo accesso 24/08/2023.
48. Roman, F. & Montserrat, S. Thermal and dielectric properties of powder coatings based on carboxylated polyester and β -hydroxyalkylamide. Prog. Org. Coat. **56**, 311–318 (2006).
49. Harling, S. et al. Latent reactive polyurethanes based on toluenediisocyanate-uretdione and polycaprolactones. Int. J. Adhes. Adhes. **46**, 26–33 (2013).
50. <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>. Ultimo accesso 24/08/2023.
51. Stuck, M. et al. Improving glass transition temperature of unsaturated polyester thermosets: Conventional unsaturated polyester resins. J. Appl. Polym. Sci. **138**, 49825 (2021).
52. Corso di Laurea in Chimica Industriale, Università degli Studi di Padova, anno accademico 2020-2021, appunti di lezione del corso 'Laboratorio di Chimica Fisica'.
53. Rother, Roger, ed. Fillers for polymer applications. Vol. 489. doi:10.1007/978-3-319-28117-9. Springer International Publishing, Berlin, Germany (2017).
54. Pascault, J.-P. & Williams, R. J. J. Epoxy polymers new materials and innovations, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (2010).

