



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

**TESI DI LAUREA TRIENNALE IN**  
**INGEGNERIA DEI MATERIALI**

(Laurea Triennale DM 509/99 – Curriculum Materiali)

**L'INVECCHIAMENTO UV SU POLICARBONATO IMPIEGATO NEL**  
**SETTORE DELL'ILLUMINAZIONE. VALUTAZIONE**  
**DELL'EFFICIENZA DI RIVESTIMENTI PROTETTIVI COMMERCIALI**

*Relatore: Dott.ssa Giovanna Brusatin*

*Correlatore: Ing. Martina Tardivo*

**Laureando: PIERLUIGI ROSTIROLLA**

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

# Riassunto

L'argomento principale di questa tesi di laurea è il foto invecchiamento del Policarbonato del bisfenolo A, utilizzato nel settore dell'illuminazione.

Dopo una breve trattazione sulle caratteristiche e sulle proprietà del materiale, andremo ad analizzare il meccanismo di foto invecchiamento del policarbonato e le eventuali soluzioni che il mercato offre al fine di rendere il materiale più durevole nel tempo.

Andremo a confrontare diverse soluzioni adottate da un'azienda leader nel settore dell'illuminazione. A questo scopo eseguiremo analisi e test su alcuni campioni, tutti secondo le normative che regolano questo tipo di controllo.

Scopo di questa tesi è in primis quello di valutare l'efficienza delle soluzioni adottate, in secondo luogo quello di proporre soluzioni alternative.

# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>5</b>
<b>CAPITOLO 1</b> .....	<b>6</b>
<b>Prodotto e caratteristiche</b> .....	<b>6</b>
<b>1.1 DESCRIZIONE PEZZO</b> .....	<b>6</b>
1.1.1 <i>Applicazione</i> .....	6
1.1.2 <i>Prestazioni richieste</i> .....	6
<b>1.2 POLICARBONATO</b> .....	<b>7</b>
1.2.1 <i>Storia</i> .....	8
1.2.2 <i>Struttura e proprietà</i> .....	9
1.2.3 <i>Applicazioni</i> .....	10
<b>CAPITOLO 2</b> .....	<b>12</b>
<b>Fattori di invecchiamento nel polycarbonato</b> .....	<b>12</b>
<b>2.1 FATTORI PRINCIPALI</b> .....	<b>12</b>
2.1.1 <i>Temperatura</i> .....	12
2.1.2 <i>Fuoco</i> .....	13
2.1.3 <i>Raffreddamento rapido</i> .....	13
2.1.4 <i>Solventi</i> .....	13
2.1.5 <i>Radiazione ultra violetta</i> .....	13
<b>2.2 FOTO OSSIDAZIONE</b> .....	<b>14</b>
2.2.1 <i>Radiazione UV</i> .....	14
2.2.2 <i>Meccanismo chimico</i> .....	16
2.2.3 <i>Stabilizzazione UV</i> .....	19
2.2.3.1 <i>Assorbitori U.V.</i> .....	20
2.2.3.2 <i>Quenchers degli stati eccitati</i> .....	21
2.2.3.3 <i>Antiossidanti</i> .....	22

2.2.3.4 Scavengers di radicali liberi .....	22
2.2.3.5 Effetti della pigmentazione .....	23
<b>CAPITOLO 3.....</b>	<b>24</b>
<b>Analisi e trattamenti.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1 PROVE ACCELERATE DI INVECCHIAMENTO.....</b>	<b>24</b>
3.1.1 <i>Xenon arc lamp</i> .....	25
<b>3.2 ANALISI CAMPIONI.....</b>	<b>26</b>
3.1.1 <i>Spettroscopia FTIR</i> .....	27
3.1.1.1 Regioni di assorbimento di interesse.....	28
3.1.1.2 Spettroscopia FT-IR in ATR .....	29
3.1.2 <i>Spettroscopia UV-Vis</i> .....	29
<b>CAPITOLO 4.....</b>	<b>30</b>
<b>Risultati delle analisi .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 INDIVIDUAZIONE RIVESTIMENTO ANTI UV .....</b>	<b>30</b>
<b>4.2 INVECCHIAMENTO CAMPIONI.....</b>	<b>32</b>
4.2.1 <i>Analisi visive</i> .....	32
4.2.2 <i>Spettroscopia FT-IR</i> .....	32
4.2.3 <i>Spettroscopia Uv-Vis</i> .....	37
<b>CONCLUSIONI .....</b>	<b>39</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>40</b>

# Introduzione

Con questo elaborato concludo il percorso di studi di laurea triennale in ingegneria dei materiali. È un elaborato che si basa principalmente sul breve tirocinio che ho effettuato presso una multinazionale che opera nel campo dell'illuminotecnica; nello specifico sono stato inserito nel reparto che si occupa dell'omologazione di tutti i componenti impiegati nella realizzazione di apparecchi di illuminazione per esterno.

Il problema che mi è stato proposto di affrontare era il seguente: in uno di questi apparecchi è impiegato un diffusore in policarbonato il quale deve essere garantito almeno dieci anni per quanto riguarda l'invecchiamento UV. A tal scopo in passato veniva depositata su tutta la sua superficie una vernice specifica che attualmente non è più disponibile e il terzista presso cui viene depositato questo rivestimento ha provveduto a sostituire il vecchio trattamento con uno alternativo.

Scopo del mio lavoro è stato dunque quello di studiare il processo di fotoinvecchiamento del policarbonato per poter individuare, in seguito, metodi di protezione e di verificare l'efficienza del trattamento alternativo proposto.

Per lo svolgimento di tale attività, oltre a varie ricerche bibliografiche, si sono resi necessari test e analisi chimico-fisiche su campioni, studio di normative che regolamentano la loro esecuzione, analisi dei dati ottenuti.

# Capitolo 1

## Prodotto e caratteristiche

### 1.1 Descrizione Pezzo

#### 1.1.1 Applicazione

Il prodotto in questione fa parte di una linea di apparecchi di illuminazione destinata ad un utilizzo in ambienti esterni. È pensato per luoghi in cui sono richiesti impianti affidabili, robusti, resistenti alle condizioni metereologiche: scalinate, luoghi pubblici, sottopassaggi, entrate di parchi, sottoportici, parcheggi, etc. sono tutti possibili ambiti di utilizzo.



*Figura 1.1: prodotti linea Ceiling & Wall Lighting*

Tutta l'intera linea di apparecchi, è destinata al settore di edilizia pubblica o comunque di edilizia urbana in genere, per l'illuminazione di luoghi molto frequentati e dove nelle ore notturne si cerca una buona illuminazione locale (esempio: passaggi bui). Pur mantenendo un aspetto attraente, riescono a mantenere un alto livello di sicurezza: un'ottima visibilità notturna non solo protegge da incidenti, ma dissuade da potenziali atti di vandalismi o violenza urbana.

#### 1.1.2 Prestazioni richieste

Essendo un'azienda molto nota nel campo dell'illuminazione, essa deve mantenere nei suoi prodotti il prestigio del marchio. Il prodotto dunque, oltre alle caratteristiche estetiche, deve soddisfare le esigenze qualitative dell'acquirente, e queste qualità devono essere garantite nel tempo, nel nostro caso per almeno dieci anni. Come già detto è un prodotto destinato ad un uso esterno, quindi deve resistere alle condizioni ambientali più avverse: pioggia, nebbia,

calore, luce; inoltre essendo pensato per applicazioni in luoghi pubblici, deve essere anche *vandal-proof*.

Proprio per questo, come materiale per la realizzazione del diffusore luminoso, è stato scelto il policarbonato, noto per la sua ottima trasparenza e altrettanto ottima resistenza all'urto, tanto da essere utilizzato per la realizzazione di vetrate antisfondamento.



*Figura 1.2: diffusore in policarbonato, vista esterna (a) e vista interna (b). All'interno si nota la particolare conformazione che permette una diffusione più ampia della luce prodotta dalla lampada.*

## 1.2 Policarbonato

Primo passo è identificare correttamente il materiale utilizzato. Dai dati posseduti dall'azienda (vedi Tabella 1-1), bisogna cercare di ricavarne il più possibile le caratteristiche dello specifico policarbonato utilizzato.

*Tabella 1-1: dati relativi al materiale attualmente utilizzato per la realizzazione del diffusore*

Produttore	Marchio e codice	Classificazione DIN 77441
Bayer	Macrolon 2407 021161	PC DIN 7744 49-180 ER/LS OPAL

La descrizione delle proprietà del materiale rese disponibili dal produttore sono elencate nel Technical Data Sheet del prodotto. Per quanto riguarda le proprietà ottiche e, in particolare, quelle relative al comportamento alla luce UV, si accenna solo al fatto che tale policarbonato è *UV stabilized*, non si fa nessun riferimento alle sostanze utilizzate per tale protezione, né al tipo di colorante utilizzato per donargli una colorazione bianco-opaca, in quanto i dati sono protetti da segreti aziendali Bayer®.

Prendendo in considerazione la classificazione DIN, si ricavano rapidamente le proprietà generali di questo Macrolon 2407, come riportato in Tabella 1-2:

Tabella 1-2: relazione tra valori riportati nella Norma DIN e caratteristiche del materiale

Simbolo	Significato	Valori
<b>PC</b>	Simbolo ISO Materiale	Policarbonato
<b>DIN 7744</b>	Riferimento Norma	
<b>49</b>	Viscosità	46 – 52 cm <sup>3</sup> /g
<b>180</b>	Indice di fusione MFI 300/1,2	12 – 24 g/10min
<b>ER</b>	impiego principale	E: Estrusione di tubi, profili, lastre; R: stampaggio rotazionale
<b>LS</b>	Additivi (proprietà essenziali)	L: fotostabilizzanti S: Lubrificanti (scorrevolezza)
<b>OPAL</b>		opaco

Dunque, né la scheda tecnica fornita dal produttore, né la normativa fa alcun riferimento al tipo di sostanza additivata per proteggere il materiale dalle radiazioni UV. Allo stesso modo, nella norma e nella tabella tecnica non si contempla l'efficacia nel tempo del trattamento contro invecchiamento o ingiallimento del materiale.

Abbiamo quindi dedotto che il policarbonato Makrolon<sup>®</sup> utilizzato nella realizzazione del diffusore ha già un trattamento contro il naturale ingiallimento, per cui potremmo già dire che il diffusore è *uv-protected*; non possiamo però garantire questa protezione per dieci anni, poiché non abbiamo dati certi.

### 1.2.1 Storia

Il policarbonato fu scoperto nel 1953 in Germania da H. Schnell presso la Bayer<sup>®</sup> e, contemporaneamente, negli USA da D. W. Fox presso la General Electric<sup>®</sup>, lavorando in maniera completamente indipendente.

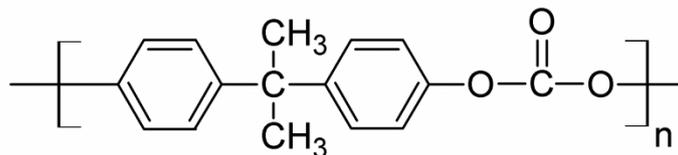


Figura 1.3: Policarbonato del bisfenolo A

Solo dopo il 1958 il policarbonato iniziò a essere utilizzato in applicazioni commerciali, con il nome di Makrolon<sup>®</sup> (Bayer) e Lexan<sup>®</sup> (GE). Negli anni '60 la NASA usò il policarbonato del marchio Lexan per gli elmetti degli astronauti e le visiere, in seguito adottato anche per la

realizzazione di caschi sportivi. Negli anni successivi questo materiale fu utilizzato in fogli in sostituzione del vetro nelle finestre, nelle insegne, in serre e in molte altre applicazioni. I policarbonati negli anni, grazie alle loro uniche proprietà, hanno visto crescere in misura sorprendente il loro utilizzo, e anche in questi anni i campi di applicazione stanno via via crescendo.

### ***1.2.2 Struttura e proprietà***

Il policarbonato appartiene alla grande famiglia dei tecnopolimeri, materiali dalle proprietà meccaniche elevate, e al gruppo dei termoplastici. Le caratteristiche principali del policarbonato sono date essenzialmente dal basso peso specifico, dalla leggerezza, dall'elevata resistenza all'urto, dalla buona resistenza termica e acustica, dalla stabilità dimensionale, dall'impermeabilità all'acqua e all'umidità, oltre che dalla trasparenza ottica, facilità di colorazione e non nocività per l'uomo.

Di contro il policarbonato è graffiabile a causa della sua bassa durezza superficiale e presenta debole resistenza agli agenti atmosferici e ai raggi ultravioletti.

Esso può operare in un intervallo di temperature molto ampio, compreso tra  $-100^{\circ}\text{C}$  e  $+150^{\circ}\text{C}$ , grazie alla sua stabilità dimensionale e alla sua resistenza all'urto alle basse temperature.

Esso può avere trasparenza variabile, tanto che si produce in lastre opaline –colorate o meno – o trasparenti; la permeabilità alla luce è superiore a quella del vetro (il policarbonato è impiegato per la produzione di lenti da vista). Al tatto non risulta duro e freddo come il vetro, bensì flessibile, pur se resistente all'urto. Se spezzato produce un suono chiaro e secco con mancanza di frantumazione.

Uno studio accurato sulla struttura molecolare del polimero permette di capire le proprietà e il comportamento in certe condizioni del materiale. I fattori più importanti da considerare sono:

- la molecola ha una struttura simmetrica, pertanto non sorgono questioni sulla stereospecificità;
- i gruppi carbonati sono polari ma separati da gruppi aromatici;
- la presenza di anelli benzenici nella catena restringe la flessibilità della molecola;
- l'unità ripetitiva della molecola è piuttosto lunga.

A causa della sua regolarità, ci si aspetta che il polimero possa cristallizzare. Nella pratica tuttavia la struttura cristallina è assente nei campioni prodotti in maniera convenzionale. D'altro canto film prodotti con metodi particolari presentano un certo grado di cristallizzazione che è inversamente proporzionale al peso molecolare del polimero.

La rigida struttura molecolare del policarbonato del bisfenolo A induce un'alta temperatura di fusione ( $T_f = 225-250^\circ\text{C}$ ) e di transizione vetrosa ( $T_g = 145^\circ\text{C}$ ). Il fatto che il polietilentereftalato, il quale ha gruppi chimici simili, abbia inferiori valori di  $T_g$  e  $T_m$ , dimostra il fatto che l'influenza predominante nella catena è dovuta alla rigidità della molecola e non all'attrazione polare tra le catene dovuta ai gruppi esteri o agli anelli benzenici. Come polimero termoplastico è termo-deformabile e può quindi assumere conformazioni diverse con raggi di curvatura anche notevoli.

### ***1.2.3 Applicazioni***

Sebbene la sua struttura chimica sia piuttosto complessa, fatto che ne incrementa i costi di produzione, il policarbonato del bisfenolo A ha ottenuto un ruolo importante tra i materiali plastici ingegneristici. Il suo consumo è crescente negli anni e acquista sempre più nuovi ambiti di applicazione: la produzione è ora confrontabile con i leader di mercato in campo di plastiche ingegneristiche: i Nylons (polyamidi). Circa il 15% del Policarbonato del bisfenolo A viene usato in miscela con altri polimeri termoplastici, come l'ABS.

Il motivo del successo dei policarbonati sta nelle sue caratteristiche di durezza, rigidità, trasparenza, auto estinzione, buon isolamento elettrico, resistenza al calore. Viceversa, i fattori che ne ritardano la diffusione sono il costo, la cura particolare necessaria nei processi di fabbricazione, la graffiabilità e i limiti della sua resistenza chimica, dielettrica e ai raggi UV, la moderata resistenza dielettrica.

Alcuni materiali polimerici possiedono proprietà simili di rigidità, altri di trasparenza, alcuni sono anche più rigidi e allo stesso modo trasparenti, ma il Policarbonato del bisfenolo A è l'unico materiale che possiede questa combinazione di proprietà ad un costo ragionevole.

I policarbonati quindi vengono largamente usati laddove siano necessarie almeno due, ma più spesso tre o più, delle vantaggiose proprietà che esso offre e dove non ci sono altre alternative.

Il più grande campo di applicazione per i policarbonati stampati per iniezione è nel campo elettrico ed elettronico: coperture di sensori o relè, parti di trasformatori a bobina ad esempio, sono realizzati in policarbonato proprio per le sue caratteristiche di buon isolamento elettrico, unite alla trasparenza, resistenza alla fiamma e lunga durata. Per iniezione di policarbonato sono stati realizzati anche elementi di computers, custodie per dischi magnetici, coperture di starter per le lampade a fluorescenza, basi per interruttori; addirittura pellicole di policarbonato ad alto peso molecolare sono utilizzate nella produzione dei condensatori. Oggi il

policarbonato domina il mercato dei compact disc, dove è richiesto un materiale con purezza estremamente elevata.

Esso è utilizzato anche nel settore fotografico, dove compete con l'ABS (alloggiamenti per proiettori, otturatori, guide per pellicole, porta-lenti), nel settore domestico (contenitori per frullatori, serbatoi d'acqua in macchinette per caffè, cassette raccogli-polvere nelle aspirapolveri, coperture motori elettrici, asciugacapelli o rasoi elettrici, padelle per forni a microonde).

L'aumento di atti vandalici negli ultimi anni ha portato alla crescita del mercato delle lastre in policarbonato: fermate degli autobus, cabine telefoniche, finestre per palestre, copri-lampade poste al livello dei piedi, elmetti corazze antisommossa utilizzano tutti questo materiale con successo e ci si aspetta un incremento ulteriore in questa fascia di mercato. Anche quello dei diffusori luminosi, per l'illuminazione generica delle strade o dei luoghi pubblici, come pure i gruppi ottici nelle automobili, è un altro settore in cui ci si aspetta una crescita di utilizzo di policarbonato.

Tuttavia in questi settori il limite sta nella graffiabilità del materiale e nella bassa resistenza all'invecchiamento atmosferico, ma esistono soluzioni che risolvono in maniera definitiva questo problema del policarbonato.

# Capitolo 2

## Fattori di invecchiamento nel policarbonato

Nell'introduzione abbiamo descritto le caratteristiche e le proprietà del policarbonato. Tuttavia, come per qualsiasi sistema metallico, ceramico, polimerico, anche il policarbonato è sensibile alla degradazione nel tempo, soprattutto quando esposto in condizioni ambientali (quindi con presenza di radiazione solare, nebbia, diverse temperature, etc.). Questa degradazione anche strutturale può eventualmente compromettere l'integrità originale delle proprietà cercate nel materiale: è importante perciò conoscere il comportamento nel tempo del materiale e gli effetti che i singoli parametri ambientali provocano su di esso. Solo in seguito possiamo agire sul materiale per far sì che alcune proprietà siano preservate nel tempo o in caso scegliere un materiale diverso, con le caratteristiche desiderate e secondo il suo utilizzo. Parlando di degrado, infatti, è bene considerare che le condizioni e le situazioni che lo generano sono in relazione con le caratteristiche intrinseche di ciascun materiale polimerico. Le plastiche sono numerosissime e risulta perciò difficile fornire dei parametri di confronto con altri materiali sia polimerici che di altro genere.

I parametri ambientali principali che influenzano il degrado dei materiali polimerici sono la temperatura, il fuoco, il rapido raffreddamento in fase di lavorazione, i solventi, i raggi ultravioletti e l'ossidazione; spesso questi fattori agiscono in sinergia.

### 2.1 Fattori principali

#### *2.1.1 Temperatura*

Le materie plastiche sono sensibili alle variazioni di temperatura dell'ambiente. Variazioni anche minime determinano modificazioni rilevanti sulle caratteristiche meccaniche dei polimeri e sui loro comportamenti, che da duttili possono trasformarsi in fragili. Nello specifico, il degrado termico può essere fisico (variazione del comportamento in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa) o chimico (rottura dei legami delle catene molecolari). Il primo può essere considerato un processo reversibile, mentre il secondo è a tutti gli effetti irreversibile. I fenomeni che caratterizzano il degrado termico sono la

perdita del colore o l'ingiallimento del materiale, oltre alla serie di perdite di proprietà meccaniche.

### ***2.1.2 Fuoco***

Data la loro origine da composti organici, le materie plastiche sono combustibili e quando bruciano sviluppano molto calore e talvolta anche prodotti tossici. Di conseguenza, quando sono utilizzate soprattutto in luoghi pubblici, è necessario conoscerne la resistenza e il comportamento al fuoco (velocità di combustione, densità dei fumi, quantità e tipo di sostanze rilasciate dal polimero).

In alcuni materiali però la combustione è ritardata o addirittura inibita grazie alla presenza in essi di quantità significative di additivi.

### ***2.1.3 Raffreddamento rapido***

Un raffreddamento troppo rapido del polimero in fase di produzione può determinare nelle macromolecole una condizione di disequilibrio. Con il tempo le macromolecole tendono a portarsi verso una condizione di equilibrio provocando però una leggera diminuzione di volume, l'aumento di rigidità e l'addensamento del materiale.

Per fare recuperare al polimero le sue proprietà iniziali è sufficiente portarlo sopra alla temperatura di transizione vetrosa e successivamente raffreddarlo lentamente.

### ***2.1.4 Solventi***

A differenza dei materiali metallici, i polimeri non si corrodono in maniera elettrochimica, poiché non possiedono ioni liberi. Il policarbonato non resiste agli alcali (per esempio: soda, ammoniacca, alcuni detergenti industriali forti,...) ed ai solventi quali trielina, acetone, benzolo.

### ***2.1.5 Radiazione ultra violetta***

La foto-ossidazione dei polimeri è la degradazione all'aria per effetto della luce, ed è il processo più rilevante tra i fattori che causano il deperimento ambientale dei polimeri. Il materiale subisce una trasformazione chimica che riduce il peso molecolare del polimero e ciò lo rende più fragile, fa diminuire la sua resistenza a trazione, impatto e allungamento e ne modifica anche l'aspetto superficiale (perdita di levigatezza, screpolatura, scolorimento o ingiallimento).

Non tutte le frequenze dello spettro luminoso sono nocive per il materiale plastico. Mentre le radiazioni infrarosse ( $\lambda$  compreso tra 780 e  $10^6$  nm) e visibili ( $\lambda$  compreso tra 380 e 780 nm) dello spettro influenzano solo l'energia termica o provocano degli effetti sui legami secondari, i raggi ultravioletti sono particolarmente pericolosi in quanto responsabili della rottura dei legami chimici primari per i quali si richiede un'energia compresa tra 60 e 120 kcal/mol.

## **2.2 Foto ossidazione**

Come già accennato, la foto ossidazione è uno tra i processi principali che causano il deperimento del Policarbonato; è certamente il meccanismo più rilevante tra i fattori ambientali e ha un effetto ancora più deleterio se agisce in sinergia con gli altri processi descritti.

Se si va ad analizzare lo spettro solare, si nota che l'energia corrispondente alla porzione UV dello spettro ha energie sufficienti a rompere alcuni legami chimici: anche il policarbonato, se sottoposto alla radiazione UV, può subire la rottura di determinati legami.

### ***2.2.1 Radiazione UV***

I fotoni emessi dal sole hanno una frequenza piuttosto eterogenea che comprende la quasi totalità dello spettro elettromagnetico, dalle radioonde fino ai raggi gamma. Tuttavia una volta attraversata l'atmosfera terrestre, una parte dei fotoni interagisce con i gas che compongono i vari strati dell'atmosfera come idrogeno, vapore acqueo, anidride carbonica e ozono. Lo spettro solare che giunge sulla superficie terrestre è dunque solo una porzione dello spettro completo, proprio grazie all'azione filtrante dell'atmosfera, e varia in base alle condizioni atmosferiche, alla latitudine, all'altitudine, alla stagione, all'ora del giorno e all'inquinamento. In particolare, come si può osservare nella Figura 2.1, mediamente nella superficie terrestre giungono solo le radiazioni che vanno dall'ultravioletto (UVB, 280-320 nm) al vicino infrarosso (NIR, 800-3000 nm).

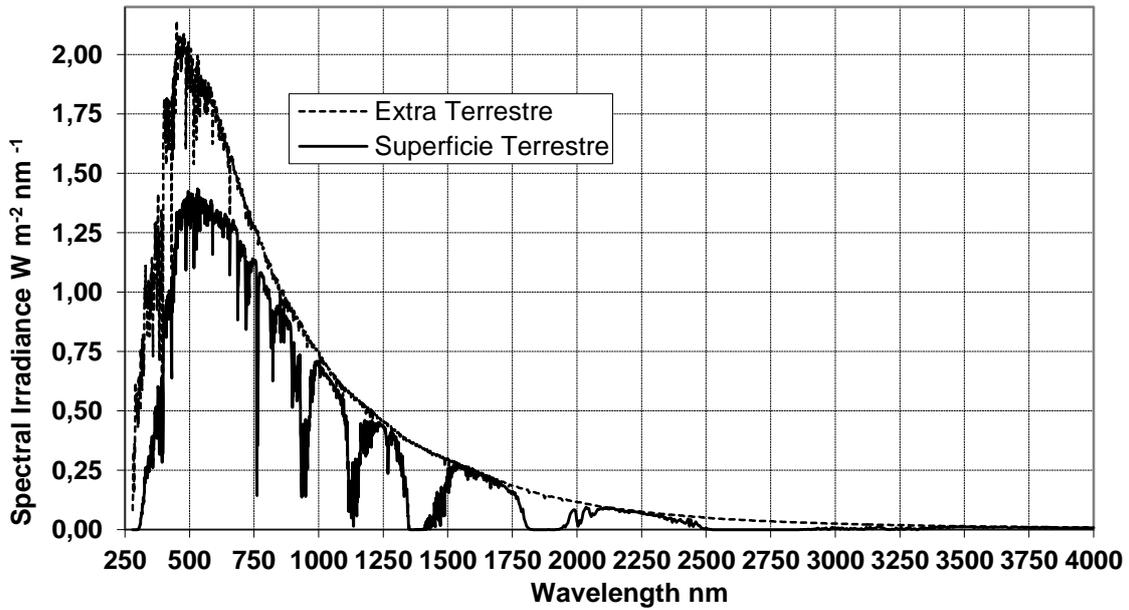


Figura 2.1: spettro solare di riferimento misurato al di fuori dell'atmosfera terrestre e sulla superficie terrestre (dati ASTM G173-03 Reference Spectra).

La luce contiene dunque una distribuzione di lunghezze d'onda, e ognuna di esse avrà un'energia associata determinata dalla legge di Plank-Einstein  $E = h\nu$

Si può facilmente notare che a frequenze più alte corrispondono energie più alte.

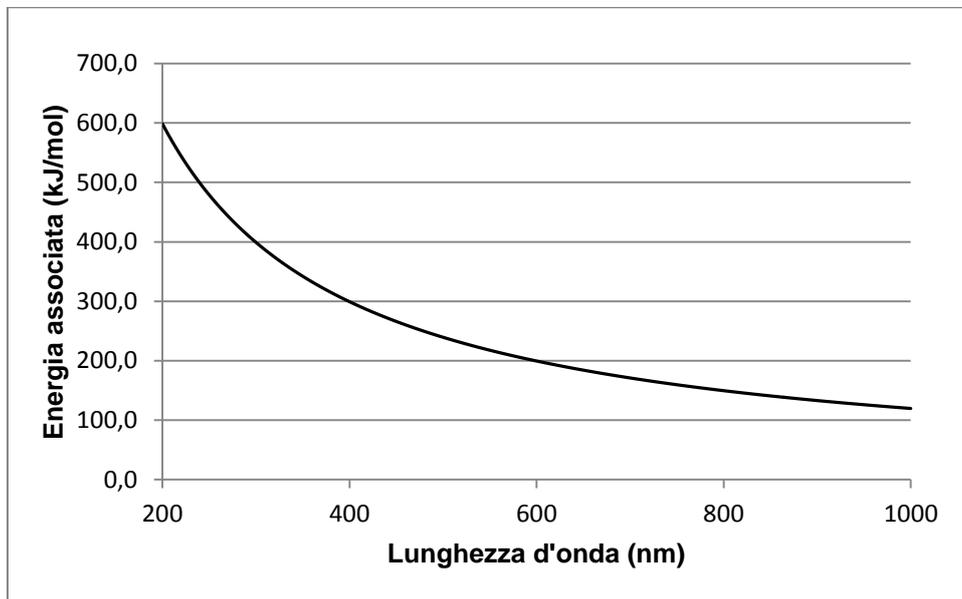


Figura 2.2: Relazione tra lunghezza d'onda della radiazione ed energia

Se consideriamo lo spettro solare che raggiunge la superficie terrestre, e facendo un'analisi delle energie delle singole porzioni di lunghezza d'onda, notiamo che l'energia corrispondente alla porzione UV dello spettro ha energie sufficienti a rompere alcuni legami chimici nei polimeri, com'è mostrato in Tabella 2-1.

Tabella 2-1: energia di dissociazione di alcuni legami chimici e relativa lunghezza d'onda

Legame	kJ/mol	nm
C = O	728	164
C = C	607	196
C = S	540	221
C - C aromatico	519	230
C - F	498	240
O - H	460	260
C - H etilene	443	270
C - C alifatico	335	356
C - Cl	326	366
C - N ammidi	222	538

Nel policarbonato, la letteratura indica come dannose le radiazioni con lunghezze d'onda comprese tra i 280 nm e 360 nm; prove di foto-invecchiamento eseguite con queste radiazioni hanno riportato più di quaranta prodotti di degradazione (Factor A, 1987). È dimostrato anche che per lunghezze d'onda inferiori a 300nm, il riarrangiamento di tipo foto-Fries (riarrangiamento radicalico) è responsabile del discoloramento dei polimeri mentre un irraggiamento con lunghezze d'onda più ampie (310-350 nm) provoca un ingiallimento dei campioni trattati (Andrady AL, 1992), a causa proprio della rottura di alcuni legami chimici del Policarbonato e della conseguente formazione di nuovi sottoprodotti.

### 2.2.2 Meccanismo chimico

Nel Policarbonato la chimica che governa la foto-degradazione è stata attribuita a due meccanismi diversi: il riarrangiamento di tipo “foto-Fries”, dal nome del chimico tedesco Karl Theophil Fries, e la foto-ossidazione (ossidazione degli anelli e della catena laterale). La predominanza di un meccanismo rispetto all'altro dipende dalle lunghezze d'onda contenute nel fascio irradiante, come già accennato nel paragrafo precedente. La maggior parte dello spettro solare contiene lunghezze d'onda superiori a 300 nm, tuttavia la luce solare può contenere radiazioni UV con lunghezze d'onda fino a 295 nm. (JF., 1995). Ciò significa che c'è la possibilità che entrambi i meccanismi chimici di reazione possano verificarsi in condizioni di esposizione all'ambiente naturale esterno. È importante dunque investigare quale meccanismo sia predominante durante un invecchiamento del policarbonato in condizioni atmosferiche naturali (Marjolein Diepens, 2006).

L'irradiazione del polimero con lunghezze d'onda inferiori causa il riassetto dell'unità aromatica carbonata nel derivato salicilato di fenile e di-idrossibenzofenone.

Nella Figura 2.3 è riportato il riarrangiamento foto-Fries di tipo radicalico. I prodotti di questa reazione come il salicilato di fenile, sono facilmente foto-ossidati il che li rende difficilmente rilevabili e proprio per questo tale meccanismo non trova un riscontro diretto.

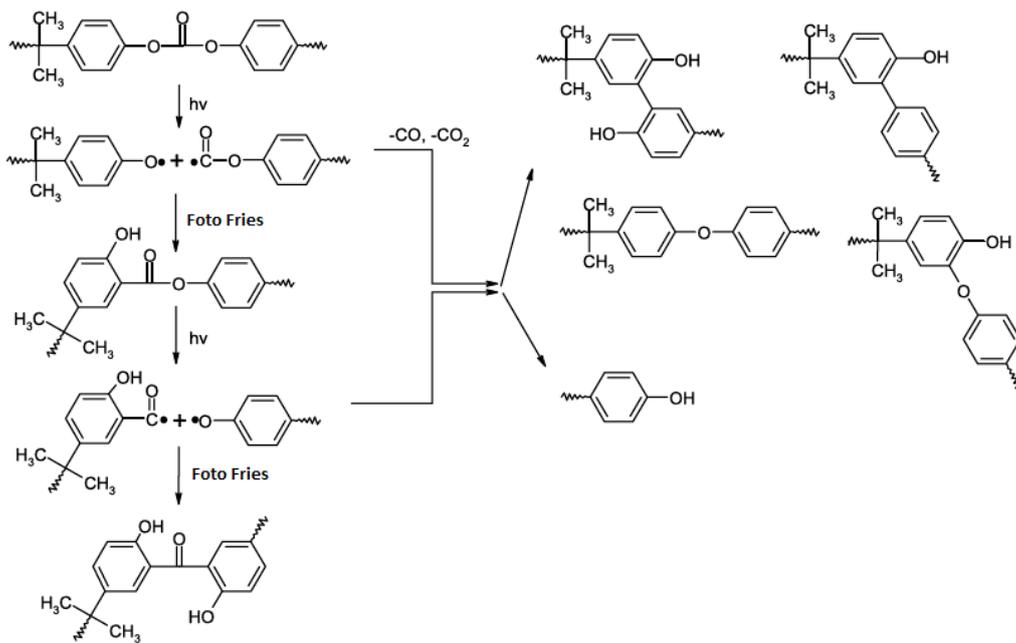


Figura 2.3: riarrangiamento foto-Fries attraverso processo radicalico (Rivaton, 1995)

In generale, le reazioni di ossidazione della catena laterale sono predominanti quando è utilizzata una luce con lunghezze d'onda superiori a 340nm; per quanto riguarda il Policarbonato questi meccanismi sono schematizzati nella Figura 2.4.

In questo meccanismo, per iniziare il processo autocatalitico di ossidazione è necessario un radicale iniziatore. Non è ancora ben chiara l'origine di questo radicale libero ma si pensa che durante la fase d'iniziazione del processo di foto-degradazione, la reazione di riassetto foto-radicalico possa essere la sorgente di questi radicali liberi (Factor A., 1980) (A., 2000).

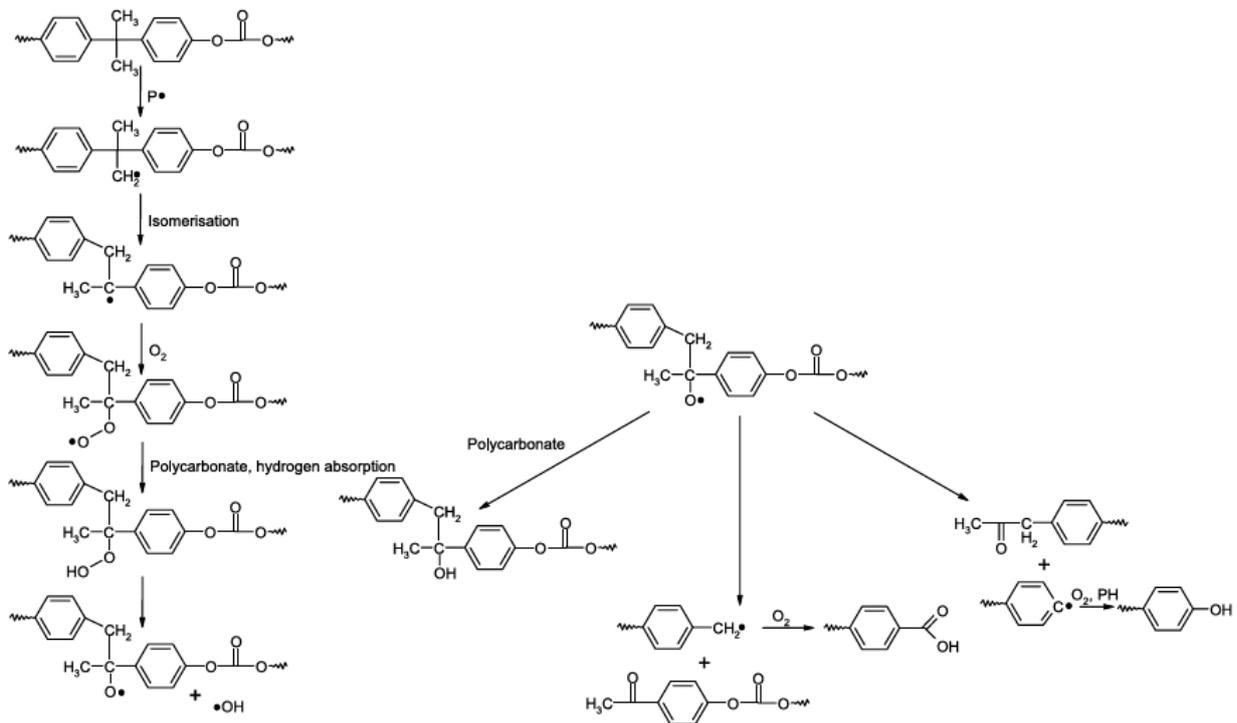


Figura 2.4: Foto-ossidazione del polycarbonato del bisfenolo A (Rivaton, 1995)

Tuttavia bisogna sottolineare il fatto che se la radiazione incidente ha una lunghezza d'onda superiore ai 340 nm, l'iniziazione deve necessariamente prendere origine da altri tipi di reazione. Viceversa, per frequenze maggiori delle onde incidenti, l'iniziazione attraverso il riassetto foto-Fries può giocare un ruolo importante. In presenza di ossigeno, i radicali formati portano a prodotti di ossidazione instabili, come gli idroperossidi (POOH) e i perossidi (POOP). Questi ultimi sotto l'azione della luce si dissociano facilmente originando alcossi – (PO•) e idrossi-radicali (HO•). Questi radicali, altamente reattivi verso l'estrazione di idrogeno, originano radicali polimerici (P•) che entrano nello stadio di propagazione della degradazione del polimero. Gli alcossi-radicali tendono anche a dissociarsi in chetoni aromatici e un radicale polimerico a minor peso molecolare, dando così luogo a scissione di catena. Gli idroperossidi possono dunque iniziare nuovi cicli di ossidazione causando una foto-ossidazione autocatalitica (vedi Schema 2.1).

Schema 2.1: serie di reazioni che portano a degrado del polimero (L. Fedrizzi, 2003)

*Inizio*



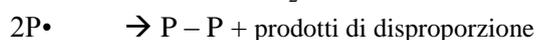
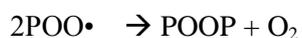
*Propagazione*



*Scissione di catena*



*Terminazione di catena*



Essendo la foto-ossidazione il principale meccanismo dell'invecchiamento del policarbonato BPA, è chiaro che la presenza di Ossigeno gioca un ruolo importante durante questo processo. L'ossigeno è consumato durante le reazioni autocatalitiche di ossidazione, tuttavia esso ha un ruolo importante anche per altri motivi: è dimostrato che nelle poliolefine l'ossigeno possa formare un complesso di trasferimento di carica col polimero e ciò assorbe lunghezze d'onda proprie della luce solare, causando l'iniziazione dell'ossidazione nelle poliolefine. Un altro possibile ruolo noto dell'ossigeno è la soppressione delle reazioni foto-chimiche: esso può interferire nella reazione radicalica e ridurre la sua importanza (Pankasem S, 1994).

### 2.2.3 Stabilizzazione UV

Allo scopo di migliorare la vita del policarbonato BPA, queste reazioni di fotodegradazione indesiderate devono essere inibite o almeno ritardate. Ci sono diverse possibilità di stabilizzazione dei policarbonati. La prima, la più ovvia, è evitare che la luce UV raggiunga il materiale, o almeno ridurre la quantità di luce assorbita dai gruppi fotosensibili (Schema 2.1, reazione 1).

La seconda è data dalla riduzione della percentuale di iniziazione attraverso la deattivazione degli stati eccitati dei gruppi cromofori prima che sopraggiunga una reazione fotochimica (Schema 2.1, reazione 2).

Il terzo possibile intervento nel processo di degradazione foto-ossidativa sorge quando si considera il grado di ramificazione della catena: la protezione UV implica la trasformazione degli idroperossidi in più composti stabili, senza formazione di radicali liberi, prima che gli idroperossidi subiscano scissione fotolitica. Questo significa un'ulteriore riduzione della percentuale di iniziazione ed è considerato spesso come l'azione più importante nella stabilizzazione UV. Oltre a ciò, anche la deattivazione dei gruppi fotosensibili piuttosto che degli idroperossidi può essere rilevante.

Ultima possibilità per bloccare la degradazione foto-ossidativa consiste nell'eliminare i radicali liberi il prima possibile dopo la loro formazione, sia nella forma di radicali alchilici che radicali perossidici.

Riassumendo, i meccanismi considerati in letteratura corrispondono essenzialmente a queste quattro possibilità appena elencate; pure la classificazione dei fotostabilizzanti è basata su questi meccanismi. Li troviamo, infatti, suddivisi rispettivamente come Assorbitori U.V., *quencher* (smorzatori) degli stati eccitati, antiossidanti e *scavengers* (letteralmente, spazzini) di radicali liberi. Tuttavia questa è solo una classificazione teorica, perché nella realtà molti composti o classi di composti agiscono in più modi contemporaneamente e in maniera sinergica (Gatcher R., 1984) (HJ., 1969).

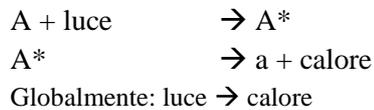
#### 2.2.3.1 Assorbitori U.V.

Gli assorbitori ultra violetti (UVAs) fungono da rivestimento protettivo al materiale e il loro compito è far sì che la luce (almeno la parte dannosa) non riesca ad entrare all'interno del polimero. Ciò è possibile applicando un sottile strato polimerico superficiale con alta concentrazione di UVAs, ad esempio attraverso una coestrusione o impregnando la superficie di polimero con una soluzione adatta di UVAs o ancora ricoprendo le superfici con una vernice contenente UVAs (Zweifel, 1998). Gli idrossibenzofenoni e le idrossibenzotriazole sono tra gli assorbitori uv più studiati ed utilizzati.

In generale il loro meccanismo di protezione si basa sull'assorbimento della radiazione dannosa e la sua dissipazione in una forma che non porti a fotosensibilizzazione, ad esempio sotto forma di calore (vedi Schema 2.2). Oltre ad avere un alto tasso di assorbimento, questi composti devono essere molto stabili alla luce perché, altrimenti, si avrebbe una trasformazione troppo veloce in prodotti non foto-stabilizzanti: i loro stati eccitati, dunque, possono dissipare in calore l'energia assorbita attraverso un rapido trasferimento interno di idrogeno. È stato dimostrato che l'idrossibenzofenone, ad esempio, durante esposizione luminosa è trasformato in enolo per poi cedere energia termica e ritornare alla sua

configurazione iniziale; il trasferimento protonico gioca un ruolo fondamentale in tale processo.

*Schema 2.2: Assorbitore si UV (A) (L. Fedrizzi, 2003)*



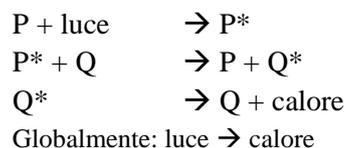
Uno svantaggio degli assorbitori UV è che essi hanno bisogno di una certa profondità di assorbimento (spessore del campione) per avere una buona protezione della plastica. La protezione che gli UVAs offre riguarda principalmente il cuore del materiale e non è molto efficace nel prevenire la degradazione della superficie. Ciò significa che gli UVAs contenuti in miscela possono essere efficienti nella prevenzione della degradazione del cuore del materiale, ma non possono essere considerati un rimedio efficace contro l'invecchiamento di oggetti sottili o dove la degradazione dev'essere evitata anche sulla superficie.

Ciò nonostante, sebbene siano necessarie alte concentrazioni, gli UVAs sono molto utilizzati anche nella prevenzione della degradazione di oggetti sottili, grazie anche alla possibilità di questi composti di essere modificati agendo sui gruppi sostituenti. In questo modo si riesce a ottimizzare il potere protettivo e la compatibilità con il tipo di polimero nel quale introduciamo questo composto.

#### 2.2.3.2 Quenchers degli stati eccitati

Fanno parte di questa classe gli stabilizzanti capaci di farsi carico dell'energia assorbita dai gruppi fotosensibili presenti nei materiali plastici e di sistemarla in maniera migliore così da prevenire la degradazione. È un processo di trasferimento di carica in cui l'accettore di carica (Q) deve avere uno stato energetico inferiore rispetto al gruppo cromoforo eccitato. L'energia è dissipata infine sotto forma di calore (Schema 2.3).

*Schema 2.3: Quenchers degli stati eccitati (Q) (L. Fedrizzi, 2003)*



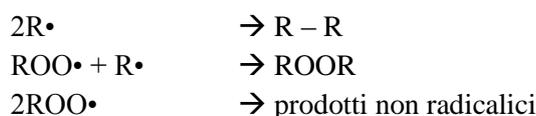
Da un punto di vista pratico gli smorzatori sono interessanti a causa della loro azione indipendente dallo spessore del campione da proteggere: per questo sono utili specificamente per la stabilizzazione di prodotti a sezione sottile, come ad esempio pellicole o fibre.

I quenchers più famosi sono a base di nichel, sostanza vietata in alcuni settori, ma in generale tutti i quenchers contengono metalli pesanti, i quali influiscono sulla trasparenza e sulla colorazione del materiale.

### 2.2.3.3 Antiossidanti

Gli antiossidanti sono utilizzati per terminare le reazioni di ossidazione (vedi Schema 2.1, reazioni 3, 4) e ridurre la degradazione del materiale organico; il loro funzionamento è mostrato nello Schema 2.4.

*Schema 2.4: terminazione della reazione radicalica*



Gli antiossidanti si dividono in due gruppi: antiossidanti ad azione preventiva e antiossidanti a rottura di catena. I primi comprendono: i decompositori di perossidi e gli agenti complessanti dei metalli.

I decompositori di perossidi riducono gli idroperossidi ad alcoli e sono ossidati a prodotti innocui. Esempi di decompositori di perossidi sono solfuri e fosfiti che vengono ossidati rispettivamente a solfosfidi. Gli agenti complessanti dei metalli sono utilizzati per legare i metalli di transizione che altrimenti possono catalizzare la conversione degli idroperossidi in perossi- e alcossi-radicali mediante reazioni di ossidoriduzione.

Gli antiossidanti a rottura di catena funzionano interferendo direttamente con le fasi di propagazione di catena dell'autoossidazione.

### 2.2.3.4 Scavengers di radicali liberi

Lo scavenger (letteralmente *spazzino*) di radicali, in chimica, è una sostanza chimica in grado di rimuovere i radicali presenti nel materiale; gli scavengers più comuni sono gli HALS (Hindered amine light stabilisers).

L'abilità delle HALS di neutralizzare i radicali può essere spiegata con la formazione nitrossi-radicali (RO•) attraverso un processo noto come Ciclo di Denisov (vedi Figura 2.5), i quali si combinano con i radicali liberi presenti nel polimero. Grazie alla reazione ciclico-rigenerativa che li caratterizza, questo metodo è molto efficace, anche su spessori sottili, e garantisce una lunga durata di protezione proprio perché dopo aver assorbito i radicali, immediatamente si riarrangiano formando altri prodotti innocui per il materiale e possono poi rilegarsi con altri radicali.

Sebbene siano comunemente considerati come foto-stabilizzanti, essi possono stabilizzare anche la degradazione termica.

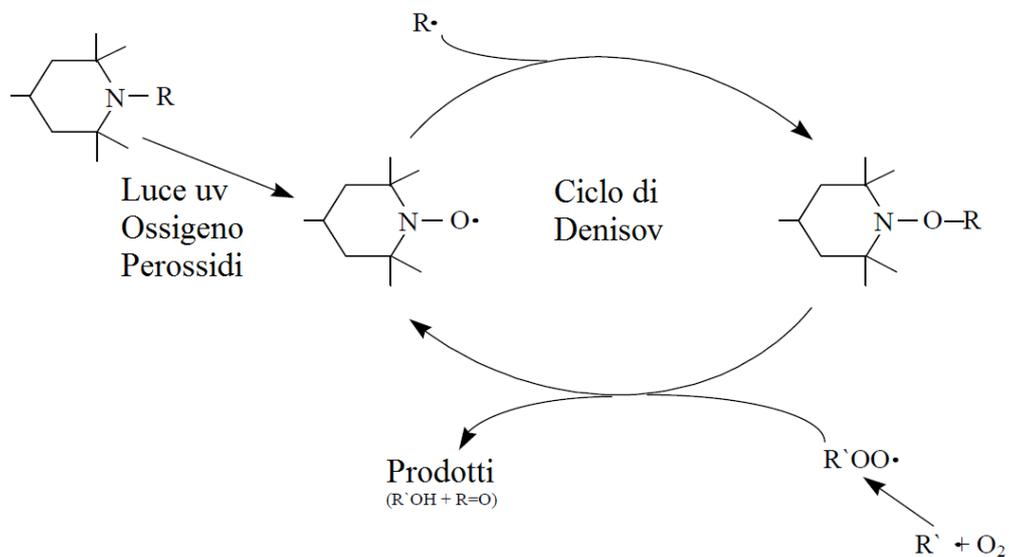


Figura 2.5: schema di funzionamento del ciclo di Denisov per un HALS generico (Ciba)

### 2.2.3.5 Effetti della pigmentazione

Molti pigmenti possono assorbire la radiazione UV. Il più forte assorbitore di UV che si conosca è il nerofumo finemente suddiviso. Questi pigmenti neri hanno attività sia come assorbitori di UV, sia come antiossidanti. Altri pigmenti assorbono la radiazione UV in vario grado, per esempio i rivestimenti pigmentati con pigmenti di ossido di ferro trasparente e finemente suddiviso assorbono in sostanza tutta la radiazione di sotto i 420 nm circa.

Il  $\text{TiO}_2$  assorbe fortemente la maggior parte della radiazione UV. L'assorbimento è funzione non solo della lunghezza d'onda e della concentrazione dei pigmenti, ma anche delle loro dimensioni. Tuttavia il  $\text{TiO}_2$  foto eccitato può interagire con ossigeno e acqua, originando ossidanti.

# Capitolo 3

## Analisi e trattamenti

Quando scegliamo un materiale per una certa applicazione, nella maggior parte dei casi vogliamo che questo materiale soddisfi le prestazioni richieste e che le mantenga almeno per un certo periodo di tempo. nel caso che stiamo trattando, vogliamo che il diffusore per almeno 10 anni non perda le sue caratteristiche di trasparenza alla luce: si pensi ad esempio ad un cliente che possiede già uno di questi prodotti e volesse, a distanza di anni, affiancarne uno di uguale. Non sarebbe soddisfatto del prodotto se la luce che ne traspare avesse una tonalità diversa, magari più fredda.

Ecco perché è importante conoscere il comportamento del nostro materiale sottoposto alle normali condizioni di esercizio.

### 3.1 Prove accelerate di invecchiamento

Esistono centri specializzati che compiono delle prove di invecchiamento naturale: ci sono vari centri in tutto il mondo, e ognuno di essi ha delle caratteristiche diverse dagli altri perché i valori di umidità, insolazione, temperature e stagioni sono diverse da zona a zona per cui bisognerà scegliere con accuratezza la zona in base all'utilizzo che vogliamo fare del nostro prodotto.

È importante sottolineare che queste prove descrivono la durata di quel materiale in quelle specifiche condizioni ambientali, per cui non è detto che quello stesso prodotto abbia un comportamento identico in un altro ambiente. Queste prove devono essere considerate dunque solo come un riferimento.

Queste prove però durano, in genere, più di un anno e il più delle volte per un'azienda questo tempo può essere troppo lungo. Esistono delle prove accelerate di invecchiamento, effettuate in laboratorio attraverso l'utilizzo di strumenti con sorgenti luminose e controllo dell'ambiente interno. Quando si conducono esposizioni in strumenti che utilizzano sorgenti luminose di laboratorio, è importante considerare quanto le condizioni di test accelerato simulano l'invecchiamento che si avrebbe con il reale utilizzo della plastica che vogliamo testare, soprattutto quando andiamo ad interpretare i risultati delle analisi. Nessun test di laboratorio può essere considerato come una simulazione completa delle condizioni normali di utilizzo. I risultati ottenuti da questi tests possono essere considerati come rappresentativi

di esposizioni a normali condizioni ambientali solo quando il grado di correlazione è stato stabilito per quello specifico materiale che stiamo analizzando e quando il tipo e il meccanismo di degradazione sono gli stessi. La durata effettiva dei materiali in condizioni di esercizio possono comunque essere molto diverse a seconda della località a causa delle diverse condizioni di radiazione UV, umidità, temperatura, sostanze inquinanti e altri fattori. Anche se troviamo una correlazione tra durata in test di laboratorio e la durata in un determinato ambiente naturale, non possiamo concludere che questi dati possano essere utilizzati per determinare la durata del materiale in un altro ambiente (ISO 4892). Non è raccomandato calcolare un “fattore di accelerazione” che leghi le “x” ore ottenute con test di laboratorio e gli “y” mesi o anni di esposizione naturale. Questo per vari motivi.

- a) I fattori di accelerazione dipendono dal materiale e possono variare in modo significativo da materiale a materiale, anche tra stessi materiali con diverse formulazioni.
- b) La variabilità nella percentuale di degradazione sia nelle condizioni di esercizio standard che nei test di degradazione accelerati possono avere un effetto significativo nel calcolo di questo fattore di accelerazione.
- c) Questi fattori di accelerazione si basano sulla diversa quantità di irradianza tra sorgenti luminose artificiali e luce solare (anche se si utilizzano lunghezze d'onda identiche) e non tengono in considerazione gli effetti della temperatura, umidità e differenze nella distribuzione spettrale dell'energia tra le due diverse sorgenti.

Se si vuole calcolare in ogni caso questo fattore di accelerazione nonostante le raccomandazioni date dalla normativa, questo valore può essere considerato solo se il numero di test è tale da permettere un'analisi statistica dei dati.

Secondo la normativa i risultati dei test accelerati di invecchiamento sono utilizzati nel modo migliore quando impiegati per comparare le prestazioni di materiali diversi; tali confronti sono ancor più affidabili quando i materiali sono testati contemporaneamente e con lo stesso strumento.

La norma contiene anche i requisiti che devono avere gli apparecchi di invecchiamento affinché le prove possano essere considerate valide e descritte, passo per passo, come deve essere svolto il test.

### ***3.1.1 Xenon arc lamp***

L'invecchiamento artificiale eseguito sui nostri campioni, era di tipo Xenon Arc Lamp, in Figura 3.1 è riportato lo spettro della lampada.

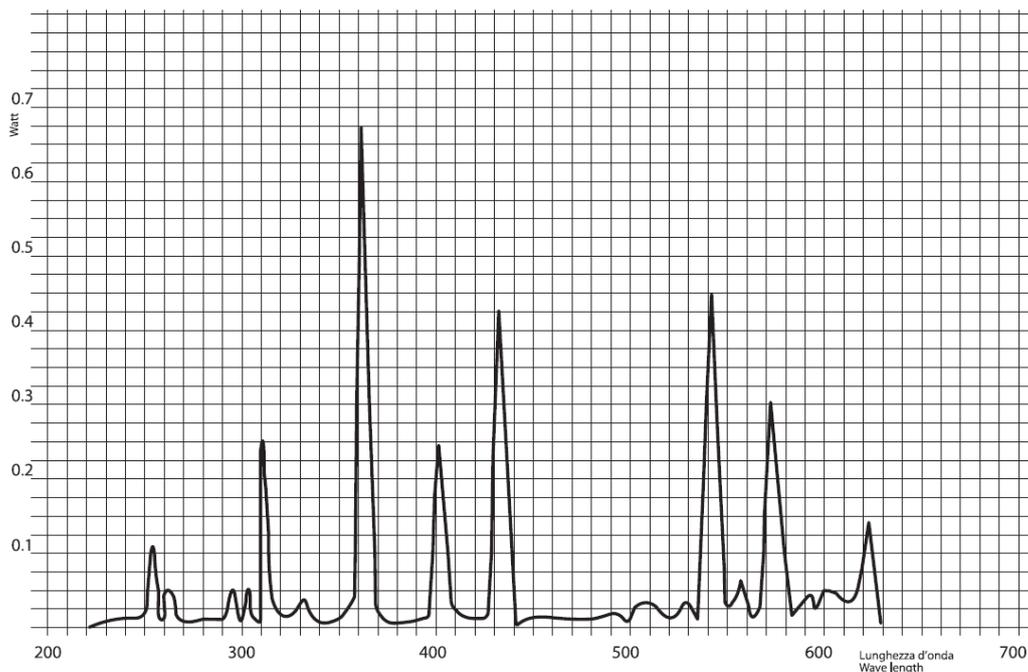


Figura 3.1: spettro uv-vis emesso dalla lampada Xenon Arc utilizzata per l'invecchiamento artificiale dei campioni.

Il trattamento è stato eseguito da un laboratorio esterno certificato, e i dati forniti relativi al trattamento sono riassunti in Tabella 3-1.

La durata di questo test è stata fissata a 100 ore: non può essere considerata equivalente ad un invecchiamento naturale di 10 anni, ma ci serve per capire il comportamento del materiale confrontando le risposte dei diversi trattamenti considerati.

Tabella 3-1: descrizione strumento e condizioni di trattamento.

<b>Tipo lampada utilizzata</b>	<b>Xenon Arc</b>
Potenza lampada	125 W
Condizioni cella	25 °C, 50 % U.R.
<b>Durata test</b>	<b>100 ore</b>

### 3.2 Analisi campioni

Quello che vogliamo andare ad analizzare nei campioni, è, prima di tutto, se si notano differenze tra campioni con diversi trattamenti, utilizzando come punto di riferimento un campione senza alcun trattamento. Successivamente si andrà a vedere se, dopo invecchiamento, ci sono state delle variazioni rispetto alle condizioni iniziali. Verranno

evidenziate eventuali modificazioni nella catena polimerica, anche in questo caso facendo confronti su sui diversi tipi di rivestimento.

Infine ci interessa vedere se lo spettro visibile che riesce a passare attraverso il campione risulta modificato in seguito ad invecchiamento e se tra i diversi rivestimenti sono visibili delle differenze.

Il tipo di analisi che andremo a fare saranno di due tipi. Per primo eseguiremo una spettroscopia FT-IR, che ci permetterà di studiare direttamente le molecole e i loro legami all'interno del materiale una spettroscopia. Eseguiremo anche una spettroscopia Uv-Vis che ci permetterà di osservare le proprietà ottiche del materiale, oltre che eventuali modificazioni nel campo dell'assorbimento nella regione del visibile e degli Uv, che interessano particolarmente nella nostra trattazione sul fotoinvecchiamento Uv.

### ***3.1.1 Spettroscopia FTIR***

La spettroscopia infrarossa è una spettroscopica di assorbimento. Quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola, questa passa dal suo stato vibrazionale fondamentale ad un suo stato eccitato. Se il materiale è completamente trasparente al segnale IR, otterrò un grafico piatto, ovvero lo spettro Ir; viceversa si verificheranno degli assorbimenti e quindi transizioni tra livelli energetici, dunque otterrò dei picchi. La spettroscopia Ir più utilizzata è la quella a trasformata di Fourier: mentre i dispositivi tradizionali misurano direttamente la quantità di energia per ogni frequenza che riesce a passare attraverso il campione, negli FT-Ir il fascio è indirizzato ad un dispositivo (beam splitter) che lo divide in due. Un fascio andrà direttamente a colpire il campione, mentre il secondo, grazie ad un sistema di specchi mobili, verrà indirizzato al campione con un ritardo che è funzione del movimento dello specchio. Un interferometro poi produrrà un unico tipo di segnale su un interferogramma che mostra la rappresentazione dell'intensità nel dominio del tempo. Applicando la trasformata di Fourier un calcolatore permette di ottenere lo spettro infrarosso, ovvero l'intensità nel dominio della frequenza.

I picchi risultanti si distinguono fra acuti e ampi: questi ultimi in particolare riflettono il carattere di un legame che può vibrare in un raggio di frequenze a seconda dell'ambiente chimico in cui si trova.

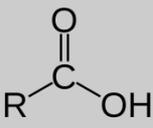
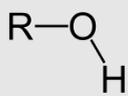
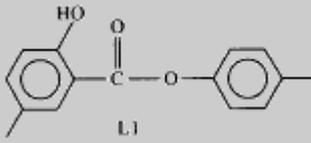
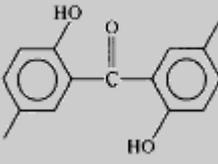
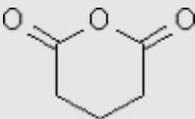
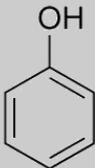
Dallo spettro infrarosso è possibile trarre utili informazioni per il riconoscimento di una molecola incognita o di gruppi funzionali in una molecola. A tal proposito, al fine di associare un legame a un dato numero d'onda, si utilizzano apposite tavole riportate in bibliografia o librerie elettroniche incluse nel software della strumentazione.

Per le nostre analisi abbiamo utilizzato uno spettrometro JASCO, FT/IR-620, Rev. 1.00, e le analisi sono state eseguite in riflettanza totale attenuata (ATR).

### 3.1.1.1 Regioni di assorbimento di interesse

Per quanto riguarda il fotoinvecchiamento del policarbonato, ci sono alcune regioni dello spettro IR che interessano particolarmente. In letteratura si trovano molte analisi di questo tipo, in Tabella 3-2 sono riportati alcuni composti, per lo più prodotti di ossidazione, con i relativi numeri d'onda.

Tabella 3-2: relazione tra legami chimici o composti chimici e numeri d'onda.

legame	Regione di assorbimento [cm <sup>-1</sup> ]
C – C, C – O, C – N	800 – 1300
C = C, C = O, C = N, N = O	1500 – 1900
C $\alpha$ C, C $\alpha$ N	2000 – 2300
C – H, N – H, O – H	2700 – 3800
Gruppo carbossilico 	1713
Gruppo ossidrilico 	3200
Salicilato di fenile 	1689, 1629 1617, 1583 (anello aromatico)
di-idrossibenzofenone 	
Cyclic anhydrides 	1840
Gruppo fenolo 	1617 (anello)

### 3.1.1.2 Spettroscopia FT-IR in ATR

Essendo il policarbonato Makrolon 2407 opaco, le analisi eseguite in trasmissione non riescono a darci dati utilizzabili. Per questo la spettroscopia FT-IR è stata eseguita in riflettanza totale attenuata (ATR). Le radiazioni non passano attraverso tutto lo spessore del materiale, bensì sono fatte riflettere sulla superficie del materiale. Un sensore rileverà non solo la radiazione riflessa, ma anche le radiazioni scatterate o diffuse. Questo tipo di spettroscopia penetra per pochi micrometri nel materiale, ma per il nostro studio è sufficiente, poiché la foto degradazione è maggiore sulla superficie.

### ***3.1.2 Spettroscopia UV-Vis***

Come l'FT-IR, anche la spettroscopia UV è un'analisi spettroscopica ad assorbimento; quando le lunghezze d'onda considerate sono nel campo del visibile, allora si può parlare più precisamente di spettrofotoscopia. Il risultato che otteniamo da quest'analisi è uno spettro che ci permette di capire quali radiazioni sono assorbite e quali invece passano parzialmente o totalmente indisturbate. Da questo tipo di analisi possiamo fare considerazioni sulla trasparenza – o meno – del materiale alla radiazione UV. In particolare, possiamo studiare il materiale “vergine” e confrontarlo con i campioni ricoperti con diversi rivestimenti “anti-UV”; possiamo inoltre vedere se lo spettro visibile che passa attraverso il materiale, varia dopo aver eseguito la prova di invecchiamento accelerato e fare confronti sulle diverse soluzioni adottate.

Lo strumento utilizzato è uno spettrometro JASCO, V-570, Rev. 1.00, e le analisi sono state eseguite in un intervallo uv-visibile di 220 - 1500 nm.

# Capitolo 4

## Risultati delle analisi

Il primo passo prima di iniziare a fare analisi è stato quello di ricavare dei campioncini analizzabili dai diffusori in possesso. Abbiamo individuato le parti più rilevanti per il tipo di prodotto e le abbiamo dunque estratte utilizzando una piccola smerigliatrice. Questi campioni sono stati codificati e numerati a seconda delle sue caratteristiche:

Tabella 4-1: codificazione dei diversi campioni in base alle loro caratteristiche

	Non invecchiato	Invecchiato
<b>PC non trattato</b>	O PC GR2	O PC GR1, O PC GR2
<b>PC vecchio trattamento</b>	PC OLD T3	PC OLD T1, PC OLD T2
<b>PC nuovo trattamento (fronte e retro)</b>	PC NEW T F- R(C1-3)4	PC NEW T F/R(C1-3)1, PC NEW T F/R(C1-3)2, PC NEW T F/R(C1-3)3

### 4.1 Individuazione rivestimento anti UV

Facendo un confronto delle spettroscopie FT-IR dei campioni di diffusore, possiamo vedere la presenza del rivestimento sui campioni trattati. In particolare possiamo confrontare il vecchio e il nuovo rivestimento e fare delle considerazioni sull'uguaglianza o meno della vernice depositata.

Osservando la Figura 4.1 e la Figura 4.2, notiamo delle differenze nello spettro del policarbonato non trattato e quello trattato. In particolare, nella Figura 4.1 sono evidenti dei picchi nella regione tra 1400 e 1700 [cm<sup>-1</sup>] mentre la zona degli anelli benzenici mostra una differenza sull'ampiezza dei picchi. Sicuramente è presente un materiale diverso dal substrato, tuttavia l'individuazione della particolare sostanza, oltre che risultare molto complessa, esula dall'obbiettivo della nostra trattazione: verificare la presenza del rivestimento e comparare l'efficacia del vecchio e nuovo trattamento superficiale.

In Figura 4.2 è riportato lo spettro FT-IR del policarbonato con il nuovo trattamento in relazione al campione grezzo. Confrontato il risultato rispetto al vecchio trattamento, notiamo una netta somiglianza nella regione tra 1400 e 1700 cm<sup>-1</sup>, diverso è l'andamento, invece, nella zona degli anelli benzenici (1200 cm<sup>-1</sup>).

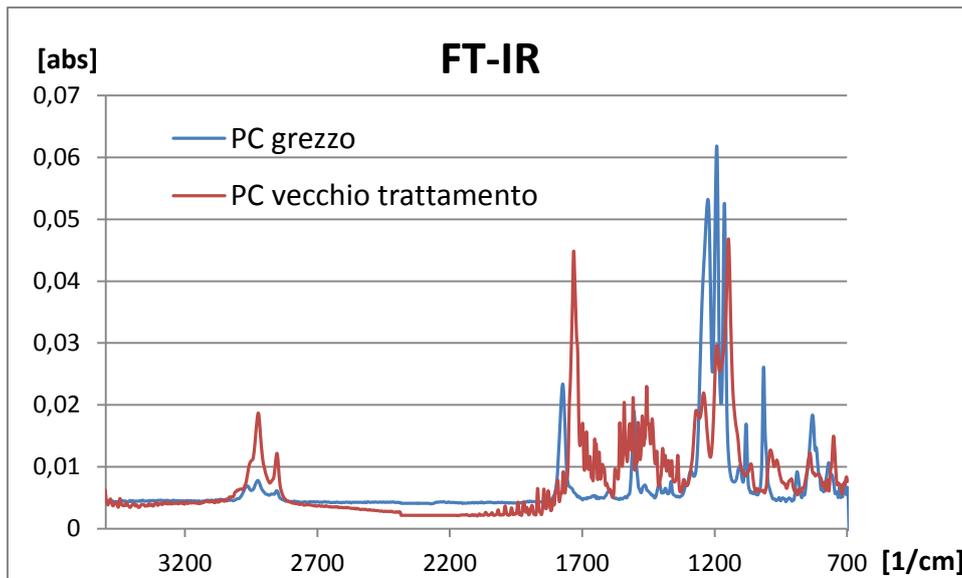


Figura 4.1: spettroscopia FT-IR in ATR del Makrolon 2407 grezzo (senza rivestimento anti uv) e con vecchio trattamento. Si notano i picchi caratteristici del Policarbonato, si vedono delle differenze nelle regioni comprese tra i 1200 e 1700  $\text{cm}^{-1}$ .

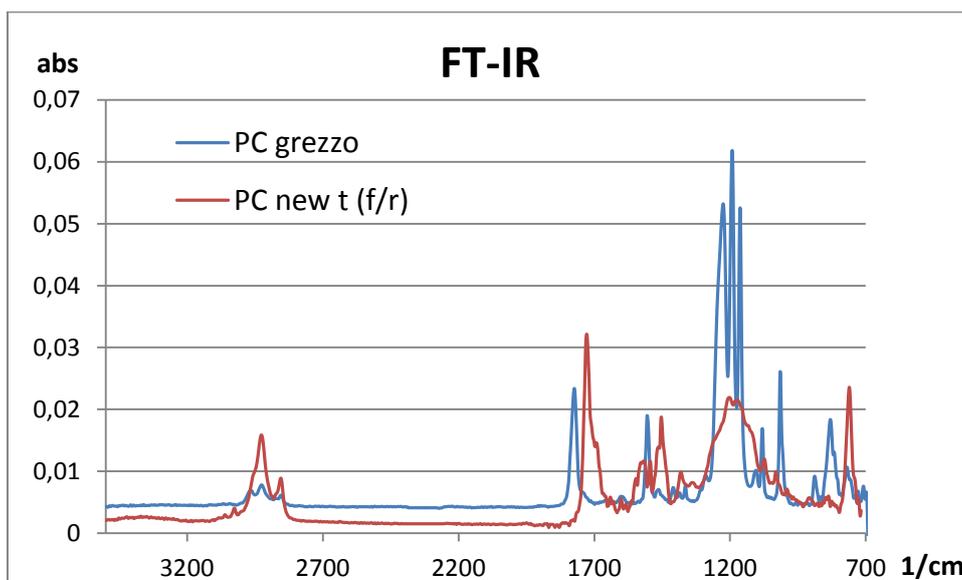


Figura 4.2: spettroscopia FT-IR in ATR del Makrolon 2407 grezzo e con nuovo trattamento. Si vedono delle differenze nelle regioni comprese tra i 1500 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  e nella regione dei 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Possiamo confermare che in entrambi i casi è presente un rivestimento protettivo; quello che più interessa è il fatto che il trattamento proposto dal nuovo fornitore è differente, almeno chimicamente, al vecchio trattamento. Tuttavia non possiamo dire che uno sia più efficiente dell'altro, per questo è necessario metterli alla prova, quindi invecchiarli per poi confrontarne i risultati.

## 4.2 invecchiamento campioni

Abbiamo visto che il vecchio e il nuovo rivestimento non sono chimicamente uguali. Tuttavia per fare una buona trattazione abbiamo eseguito un trattamento di invecchiamento accelerato sui campioni e abbiamo analizzato i risultati.

### 4.2.1 Analisi visive

Una volta invecchiati i campioni, abbiamo fatto una prima analisi ottica, per vedere se si fosse innescato qualche meccanismo foto-ossidativo tale da provocare un ingiallimento visibile.

Nella Figura 4.3 sono ritratti i campioni prima e dopo invecchiamento; visivamente non si nota alcuna differenza, segno che l'invecchiamento, almeno a livello visivo, non ha comportato alcun cambiamento nelle proprietà ottiche, ne per quanto riguarda i campioni con rivestimento anti uv, ne per il campione grezzo.



Figura 4.3: confronto visivo tra campioni originari e campioni invecchiati.

### 4.2.2 Spettroscopia FT-IR

Andando ad analizzare le spettroscopie FT-IR dei campioni prima e dopo invecchiamento, notiamo la presenza dei picchi caratteristici tipici dei prodotti di foto-ossidazione del polycarbonato (vedi Tabella 3-2). In Figura 4.5 sono riportati gli spettri del polycarbonato grezzo; notiamo subito delle differenze nella risposta dei due materiali. In particolare si nota bene un incremento di legami OH nella zona  $3200\text{ cm}^{-1}$ , corrispondente ai prodotti di foto-ossidazione trattati nella Figura 2.4. Nella Figura 4.6 sono evidenti i picchi compresi tra  $1600$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ , tipici dei sottoprodotti di reazione dei meccanismi di foto ossidazione.

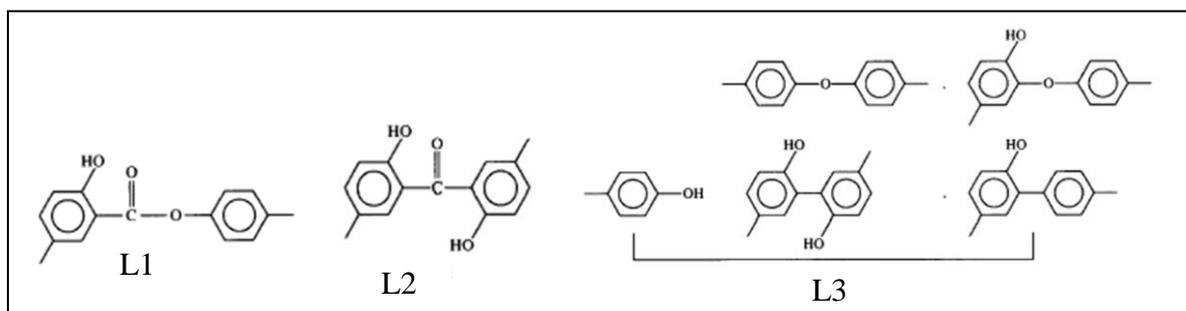


Figura 4.4: prodotti tipici di reazioni di foto ossidazione

Vediamo il picco  $1617\text{ cm}^{-1}$  che corrisponde al gruppo ossidrilico legato agli anelli benzenici dei sottoprodotti di reazione L3; l'assorbanza a  $1751\text{ cm}^{-1}$  è assegnato ai gruppi carbonati della catena principale legati con legami a idrogeno con i gruppi OH delle strutture L3. Si osservano le bande tipiche delle strutture L1 ( $1689\text{ cm}^{-1}$ ) e L2 ( $1629\text{ cm}^{-1}$ ) (Rivaton, 1995).

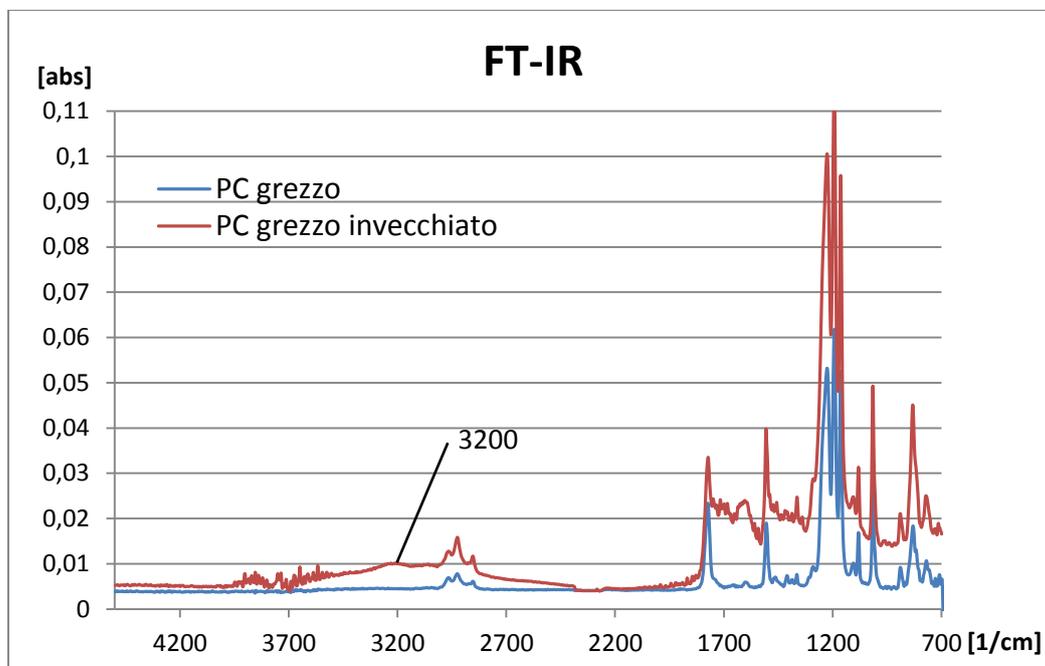


Figura 4.5: visione generale delle spettroscopie FT-IR dei campioni grezzi prima e dopo invecchiamento.

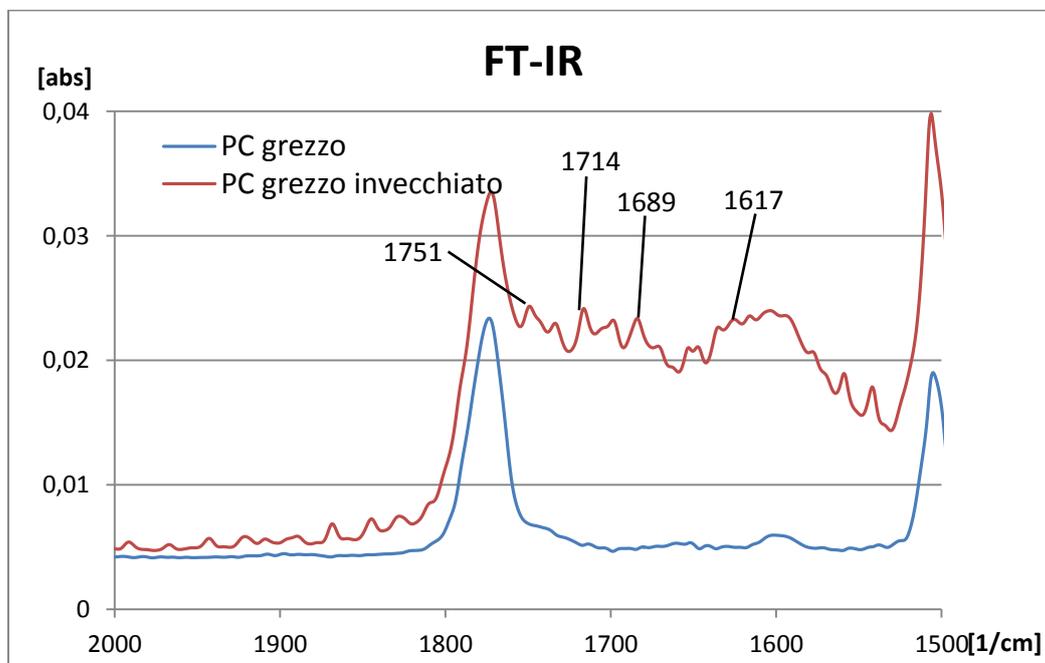


Figura 4.6: particolare dello spettro FT-IR dei campioni grezzi prima e dopo invecchiamento. si notano le tipiche regioni di assorbimento dei prodotti delle reazioni di tipo Foto-Fries.

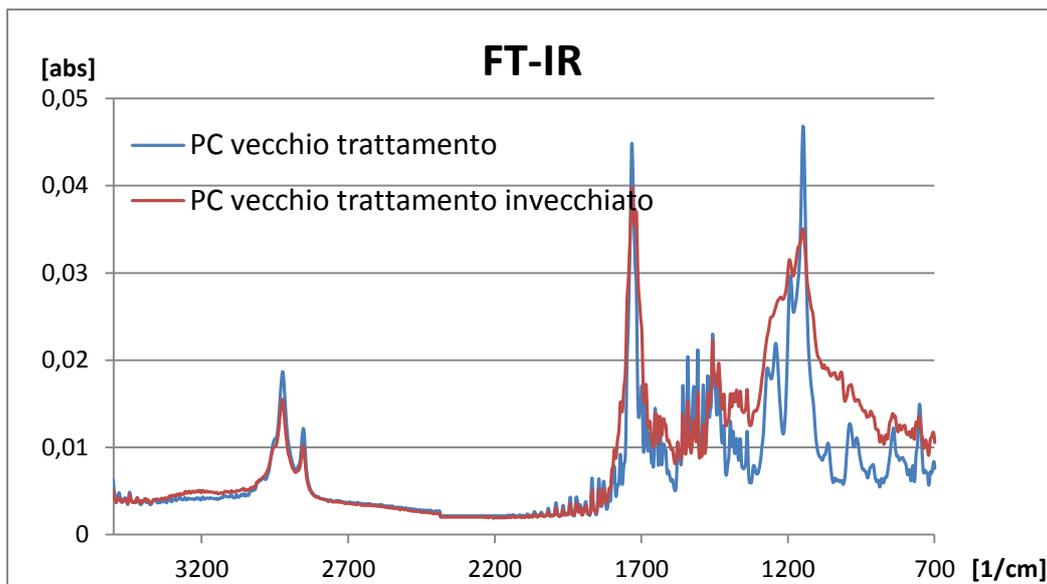


Figura 4.7: particolare dello spettro FT-IR dei campioni con vecchio rivestimento prima e dopo invecchiamento.

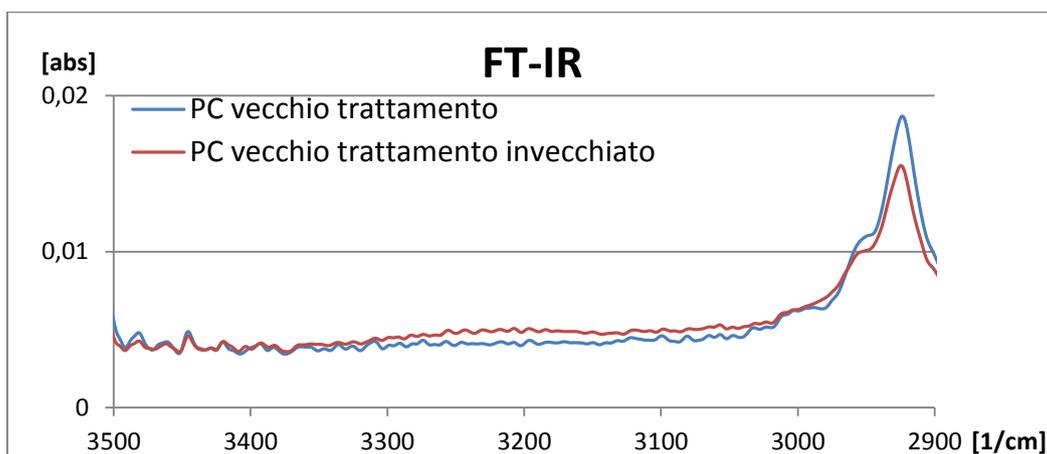


Figura 4.8: particolare dello spettro FT-IR dei campioni con il vecchio rivestimento prima e dopo invecchiamento. Si nota un lieve incremento di assorbanza nella zona  $3200\text{ cm}^{-1}$

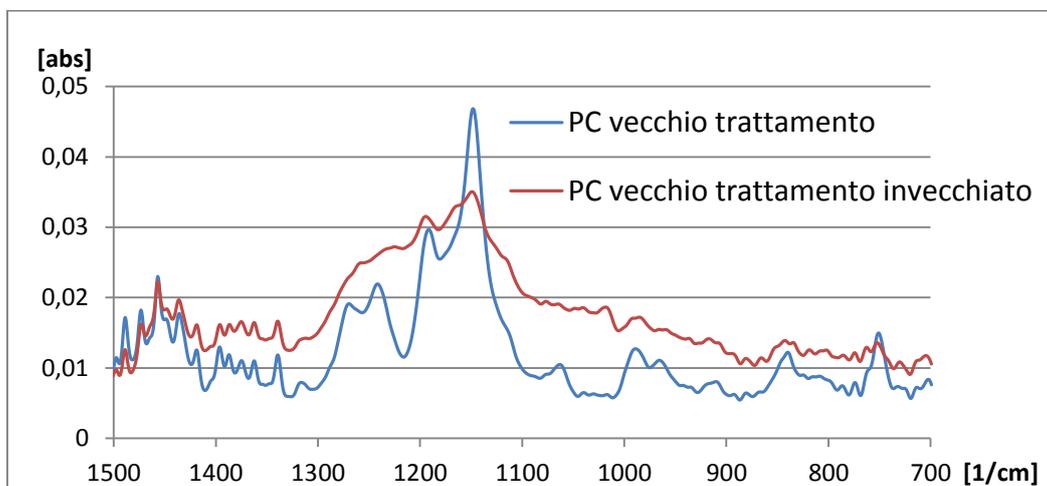


Figura 4.9: particolare dello spettro FT-IR dei campioni col vecchio trattamento prima e dopo invecchiamento.

Per quanto riguarda i campioni con il vecchio trattamento (vedi Figura 4.7), vediamo una risposta del materiale diversa rispetto al caso del polycarbonato non rivestito. La zona tra 1500 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  non presenta modificazioni evidenti, come anche nella zona riportata in Figura 4.8. Qui, è riportata la regione dello spettro corrispondente a 3200  $\text{cm}^{-1}$ : si nota una maggiore assorbanza, ma questa è molto inferiore rispetto alla differenza riscontrata nel caso di polycarbonato grezzo, segno che il materiale si è fotoossidato molto meno grazie al rivestimento. In Figura 4.9 è evidenziata la zona caratteristica degli anelli benzenici: notiamo una differenza sull'intensità dei picchi. Se prima del test di invecchiamento erano distinguibili quattro picchi nella zona compresa tra 1100 e 1300  $\text{cm}^{-1}$ , ora compare un picco più ampio, segno che i legami si sono modificati, ma non nelle zone tipiche dei prodotti di foto ossidazione.

Il nuovo trattamento proposto dal fornitore è riportato in Figura 4.10: l'andamento rispecchia l'assorbanza del vecchio trattamento.

In Figura 4.11 è evidenziato il leggero aumento di assorbanza nella zona 3200  $\text{cm}^{-1}$ , anche in questo caso lieve se confrontato con l'aumento di assorbanza del campione grezzo. Per la zona 700-1500  $\text{cm}^{-1}$  vale lo stesso discorso fatto nel caso precedente: abbiamo un abbassamento del picco a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , ma nemmeno in questo caso troviamo una notevole presenza dei picchi caratteristici dei prodotti di ossidazione L1, L2. Ciò significa che il trattamento ha avuto effetto, in particolare si nota una grossa somiglianza nel comportamento dei due tipi di rivestimento ai test artificiali di invecchiamento.

Abbiamo visto che le differenze tra pre- e post-invecchiamento sono minime nei campioni trattati, mentre sono evidenti nel polycarbonato grezzo. Si presume che i due trattamenti abbiano comportamento similmente efficiente anche nella realtà.

Tuttavia abbiamo evidenziato delle modificazioni nei legami nella zona 700-1500  $\text{cm}^{-1}$ , che non corrispondono, secondo quanto trattato in letteratura, a prodotti di ossidazione del polycarbonato, in ogni caso qualche modifica nei legami chimici è avvenuta.

Quando abbiamo trattato le analisi visive nel paragrafo 4.2.1, abbiamo detto che differenze ottiche nei campioni non ne compaiono: tuttavia essendoci delle, seppur lievi, modificazioni nei legami chimici è bene verificare con analisi oggettive il comportamento ottico del polycarbonato utilizzato.

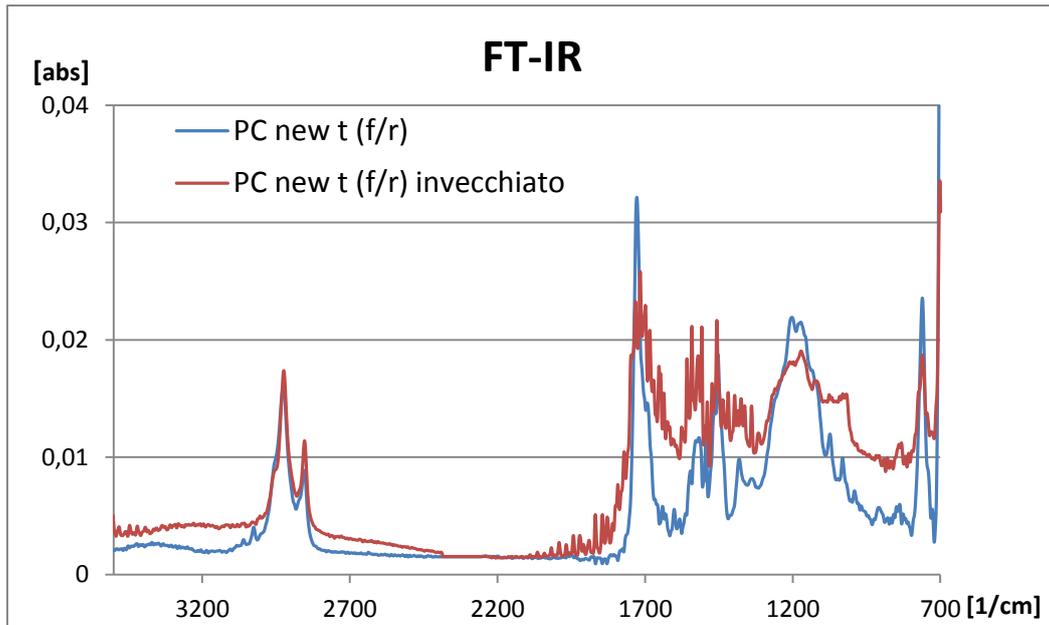


Figura 4.10: particolare dello spettro FT-IR dei campioni con nuovo rivestimento prima e dopo invecchiamento.

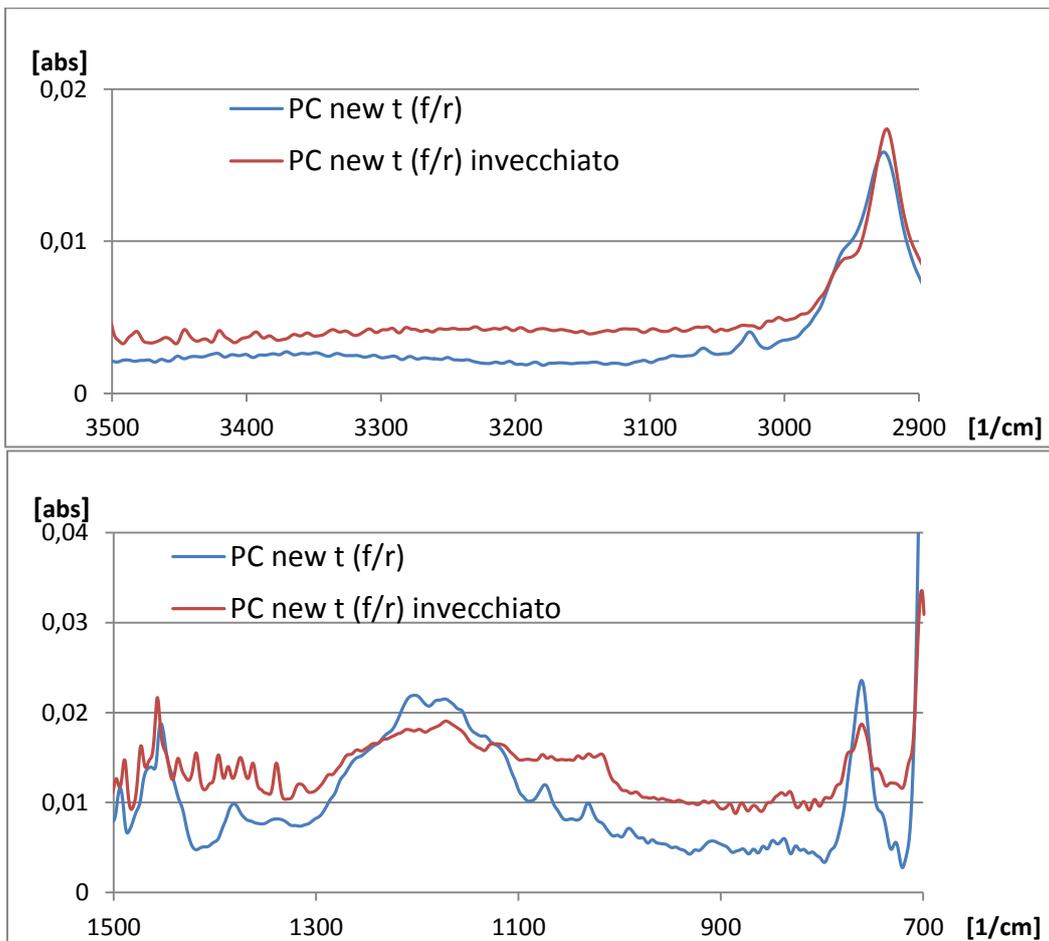


Figura 4.11: particolari dello spettro FT-IR dei campioni con nuovo rivestimento prima e dopo invecchiamento.

### 4.2.3 Spettroscopia Uv-Vis

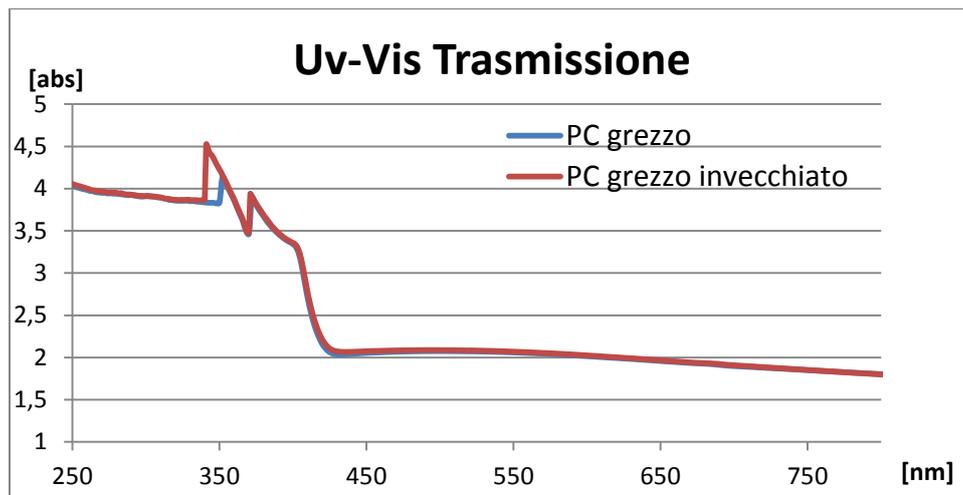


Figura 4.12: spettro Uv-vis in trasmissione del Makrolon 2407 opaco prima e dopo invecchiamento.

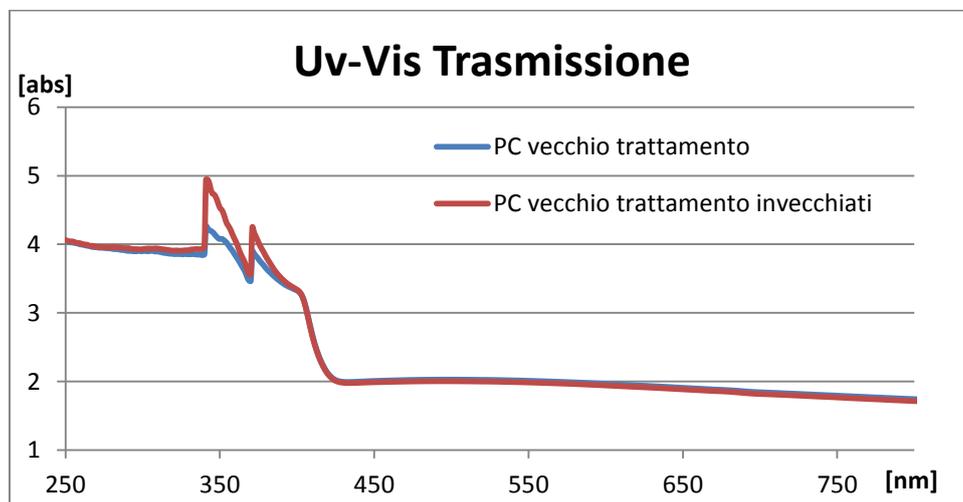


Figura 4.13: spettro Uv-vis in trasmissione del Makrolon 2407 opaco con vecchio rivestimento anti uv prima e dopo invecchiamento.

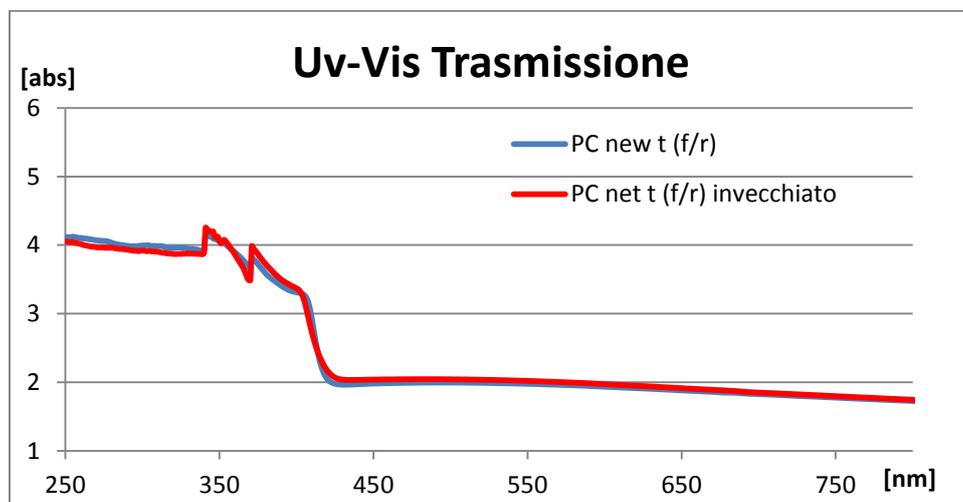


Figura 4.14: spettro Uv-vis in trasmissione del Makrolon 2407 opaco con nuovo rivestimento anti uv prima e dopo invecchiamento.

Come già anticipato, è necessario compiere analisi oggettive sul comportamento ottico nel campo del visibile e dell'uv prima e dopo trattamento di invecchiamento dei campioni.

In Figura 4.12 è riportato lo spettro ottenuto in trasmissione del campione senza rivestimento anti uv: prima e dopo invecchiamento lo spettro della luce che riesce a passare attraverso il campione è lo stesso. Ciò significa che pur essendoci state delle modifiche ben rilevate attraverso spettroscopia FT-IR, queste non hanno influito sulla “qualità” della luce visibile.

Ci aspettiamo che questo comportamento si abbia anche nei campioni con rivestimento anti uv. In effetti, se andiamo ad osservare la Figura 4.13 e la Figura 4.14 vediamo che il comportamento del materiale è lo stesso. Questo ci indica che la risposta del materiale e, nello specifico, dei due tipi di trattamento sono equivalenti con un invecchiamento accelerato di 100 ore.

# Conclusioni

Abbiamo verificato che i due tipi di rivestimento *anti uv*, ovvero il vecchio rivestimento e il nuovo rivestimento, sono chimicamente differenti: analizzando i campioni con spettroscopia FT-IR infatti, i picchi di assorbimento dei due tipi di campioni sono leggermente diversi tra loro. Anche se non necessario al fine della nostra trattazione, non riusciamo a identificare le sostanze utilizzate, complice il fatto che in commercio sono disponibili moltissime varietà di sostanze.

Siamo andati a invecchiare i campioni per poterne poi confrontare il comportamento. Dopo un foto-invecchiamento artificiale accelerato di 100 ore, abbiamo eseguito analisi FT-IR su tutti i campioni e abbiamo notato che il policarbonato senza rivestimento anti uv presenta i segni tipici della presenza di prodotti foto-ossidativi. Diverso è il comportamento dei campioni con rivestimento anti uv: l'effetto della foto ossidazione è solo leggermente visibile, e comunque molto inferiore rispetto al campione non trattato.

A prima vista, facendo un confronto visivo dei campioni, non abbiamo rilevato differenze cromatiche sui campioni. Abbiamo comunque eseguito un'analisi più oggettiva con una spettroscopia uv-vis, la quale ci ha confermato che lo spettro luminoso che riesce ad attraversare il campione è lo stesso prima e dopo invecchiamento.

In conclusione possiamo dire che i diffusori analizzati, con un invecchiamento artificiale accelerato di 100 ore, resistono bene alle radiazioni UV, in quanto la luce che viene diffusa dall'apparecchio luminoso rimane invariata. Tuttavia, soprattutto per quanto riguarda il campione senza rivestimento anti uv, abbiamo verificato che il materiale mostra segni di foto ossidazione che, anche se non influiscono sull'aspetto ottico, potrebbero influire sulle proprietà meccaniche del materiale. Bisogna comunque dire che il trattamento sicuramente migliora la protezione anti uv, ritardando l'effetto della foto ossidazione del materiale e quindi ritardando pure un ingiallimento che si potrebbe eventualmente avere con trattamenti superiori a 100 ore.

# Bibliografia

- A., F. (2000). *Handbook of polycarbonate science and technology*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Andrady AL, S. N. (1992). *Wavelength sensitivity of unstabilized and UV stabilized polycarbonate to solar simulated radiation*. *Polym Degrad Stab* .
- Brydson, J. A. (1999). *PLASTIC MATERIALS SEVENTH EDITION*. Oxford: Butterworth Heinemann.
- Factor A, L. W. (1987). *The role of oxygen in the photoaging of bisphenol A polycarbonate*. . *Macromolecules*.
- Factor A., C. M. (1980). The role of oxygen in the photoageing of bisphenol-A polycarbonate. *Polym Degrad Stab* 2.
- Gatcher R., M. H. (1984). *Plastics additive Handbook*. Munich: Hanser.
- HJ., H. (1969). Protection of polymers against light irradiation. *European Polymer Journal*.
- JF., R. (1995). *Polymer photodegradation-mechanisms and experimental methods*. Cambridge: Chapman Hall.
- L. Fedrizzi, P. B. (2003). *Manuale di trattamenti e finiture*. Milano: Tecniche Nuove.
- Marjolein Diepens, P. G. (2006). Photodegradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* 92, 397-406.
- Pankasem S, K. J. (1994). *Photochemistry and photodegradation of Polycarbonate*. *Macromolecules*.
- Rivaton, A. (1995). Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation. Elsevier.
- Zweifel, H. (1998). *Stabilization of polymeric materials*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg.