

Studio del processo di polimerizzazione con U.V. di compositi: matrice poliestere fibre di vetro

Gilberto Rinaldi

Dipartimento di ingegneria chimica, dei materiali, delle materie prime e metallurgia

Università di Roma "La Sapienza"

Via Eudossiana 18, 00184 Roma

e-mail: rinaldi@ingchim.ing.uniroma1.it

Mario Marchetti, Claudio Pagliari

Dipartimento Aerospaziale

Via Eudossiana 16, 00184 Roma

e-mail: marchetti@aerorisc.ing.uniroma1.it

Sommario

In questo lavoro viene studiato il processo di polimerizzazione delle resine poliesteri mediante raggi UV. In particolare il lavoro svolto consta di:

- Confronto del grado di polimerizzazione di due tipi di resine poliesteri insature non accelerate, mediante spettrometria IR di film sottilissimi di resina sottoposti a metodologie diverse di curing. In particolare si è confrontato il grado di polimerizzazione dei film sottoposti a diversi tempi di esposizione UV. (con e senza catalizzatore).
- Valutazione della profondità di penetrazione degli UV su provini cilindrici di resina contenete diverse miscele di catalizzatore (perossido metil etil chetone) / acceleratore (cobalto naftenato) e sottoposti a tempi diversi di esposizione a lampada UV, mediante valutazione della durezza Shore D a distanze crescenti dalla superficie di esposizione.
- Prova di resilienza (con pendolo di Charpy) e trazione di provini realizzati in resina poliestere contenenti due diverse miscele di catalizzatore/ acceleratore sottoposti a 90 minuti di irradiazione agli UV.
- Caratterizzazione meccanica di due preimpregnati fotopolimerizzati mediante lampade a UV con le seguenti configurazioni:
resina poliestere ortoftalica con vetro accoppiato mat 450 gr./mq (percentuale di vetro 50%)
resina poliestere isoftalica con vetro accoppiato mat 450 gr/mq (percentuale di vetro 25%) e
fibra termoplastica 180 gr/mq.

1. Introduzione

La tecnologia della fotopolimerizzazione [2] da radiazione U.V. rappresenta una risposta estremamente concreta ed efficiente alla crescente necessità dell'industria (in particolare per il rivestimento di superfici metalliche, di legno, per la verniciatura della plastica e per la produzione di compositi) di ricercare e sviluppare metodologie produttive che comportino, da una parte, l'impiego di ridotti quantitativi di energia e, dall'altra, un inquinamento ambientale che sia il più contenuto possibile.

Questa tecnologia permette di sostituire gli impianti necessari all'essiccazione o alla polimerizzazione, che richiedono elevati consumi energetici, e di ridurre le emissioni nocive (evaporazione dei solventi che i convenzionali prodotti contengono in elevate percentuali).

I prodotti fotosensibili sono per la maggior parte privi di solvente e quindi risultano molto validi da un punto di vista ecologico.

2. I raggi U.V. e la spettrometria IR

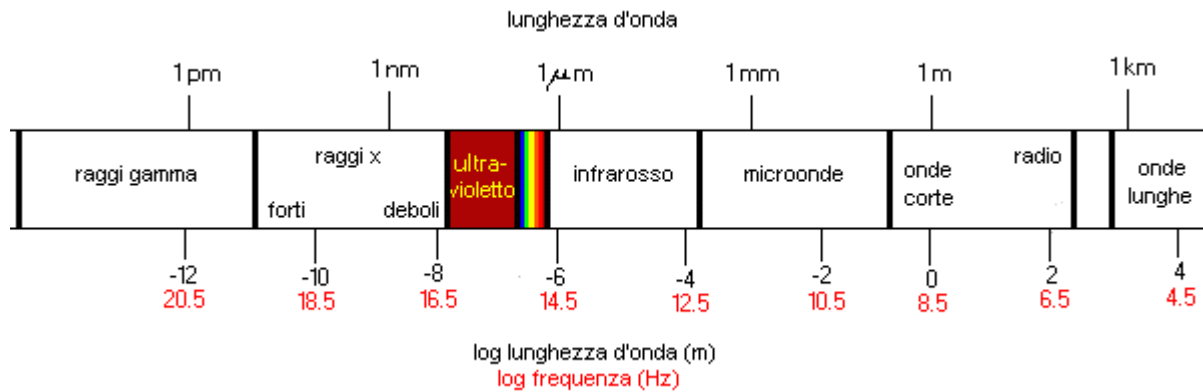


Fig.1 – Lo spettro elettromagnetico

La radiazione U.V. è una parte dello spettro elettromagnetico ed è situata tra la parte corta della luce visibile (violetto) e i raggi x.

Lo spettro emesso da un generatore U.V. è suddiviso come nella tabella 1:

Tabella 1

Infrarosso vicino	I.R.A.	780-1400 nm
Luce visibile		380-780 nm
U.V. vicino	U.V.A.	315-380 nm
U.V. medio	U.V.B.	280-315 nm
U.V. lontano	U.V.C.	100-280 nm

In questo lavoro si è valutato il grado di polimerizzazione di due tipi di resine poliesteri insature non accelerate di cui riportiamo le principali caratteristiche nelle tabelle 2 e 3:

Tabella 2

PROPRIETÀ' DELLA RESINA POLIESTERE INSATURA NON TIXOTROPICA A BASE DI ACIDO ISOFTALICO E DI NEOPENTIGLICOLE			
Proprietà della resina non reticolata	Valore medio	Unità	Metodo interno
Viscosità a 23°C -Brookfield RVT 2/10	450	MPa	D 005
Contenuto di monomeri	40	%	D 003
Densità	1,10	Kg / dm ³	QC 16
Reticolazione a 23°C - tempo di gelo - picco esotermico	30 180	Min. °C	D 006
Proprietà della resina reticolata	Valore medio	Unità	Metodo interno
Durezza	40	Barcol	ASTM D2538
Temperatura di deformazione sotto carico (HDT, 1.81 MPa)	75	°C	ISO 75 Metodo A

Resistenza a flessione	120	MPa	ISO 178
Carico di rottura a trazione	70	MPa	ISO 527
Ritiro volumetrico	6.5	%	
Allungamento a rottura	3.5	%	ISO 527

Tabella 3

PROPRIETÀ' DELLA RESINA POLIESTERE INSATURA TIXOTROPICA A BASE DI ACIDO ISOFTALICO			
Proprietà della resina non reticolata	Valore medio	Unità	Metodo interno
Densità	1.10	g/cm ³	DSM A1
Residuo solido	62.5	%	DSM F1
Viscosità (25 °C) #2 rpm 2	2200	MPa	ASTM D 2196
Viscosità (25 °C) #2 rpm 20	650	MPa	ASTM D 2196
Tempo di gel a 25 °C	18 (a)	Min.	DSM H9
Picco esotermico	165 (a)	°C	DSM H9
Proprietà della resina non reticolata	Valore medio	Unità	Metodo interno
Durezza Barcol	40	Barcol	ASTM D 2583
Resistenza a trazione	66	MPa	ASTM D 638
Modulo a trazione	3500	MPa	ASTM D 638
Allungamento a rottura	3	%	ASTM D 638
Temperatura di inflessione sotto carico (HDT)	70	°C	ASTM D 648

(a) : con catalizzatore all'1.5%

Il grado di polimerizzazione veniva accertato registrando lo spettro IR di sottilissimi film di resina sottoposti a differenti processi di curing.

L'efficacia dei raggi U.V. veniva rilevata sottoponendo i film a tempi diversi di esposizione ai raggi U.V. (con o senza catalizzatore).

Riportiamo di seguito alcuni spettri di assorbimento in corrispondenza delle frequenze più significative, ottenuti ponendo sul raggio di riferimento un sottilissimo film di resina non reticolata e sul raggio campione di volta in volta i vari film ottenuti.

I "picchi" che si ottengono con questa tecnica "differenziale" mettono facilmente in evidenza le differenze di assorbimento tra la resina non reticolata e quella più o meno reticolata ad opera delle radiazioni U.V.: la scomparsa delle in saturazioni presenti nel polimero è così facilmente messa in evidenza, ed indica gradi crescenti di reticolazione.

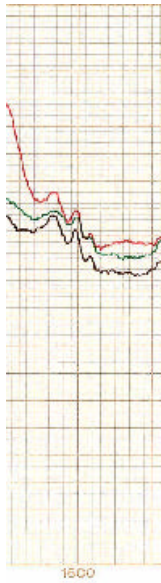


Fig. 1.1:
Stretch. C=C
 (regione 1600-
 1650 cm^{-1}) Res.
 Poliest. a base di
 acido isoftalico e
 di neopent. (con
 catalizzatore)

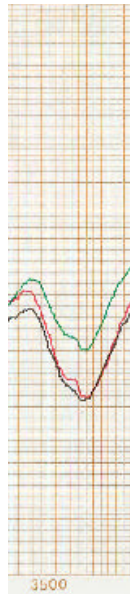


Fig. 1.2:
Stretch. O-H
 (regione 3400-
 3500 cm^{-1})
 Res. Poliest. a
 base di acido
 isoftalico e di
 neopent. (con
 catalizzatore)

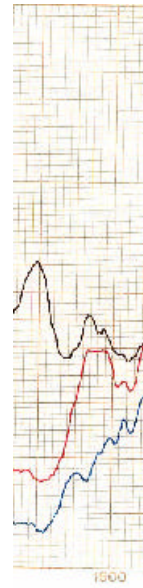


Fig. 1.3:
Stretch. C=C
 (regione 1600-
 1650 cm^{-1})
 Res. Poliest. a
 base di acido
 isoftalico

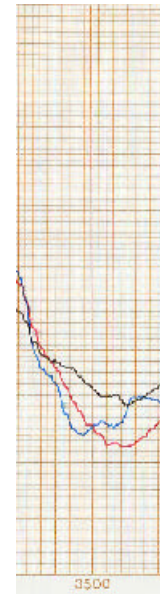


Fig. 1.4:
Stretch. O-H
 (regione 3400-
 3550 cm^{-1}) Res.
 Poliest. a base di
 acido isoftalico

Nella figura 1.1 è riportata la regione di assorbimento dello stretching C=C. Si nota per i tratti degli spettri in colore rosso e nero (corrispondenti rispettivamente a 2 min. e 4 min. di esposizione, della resina poliestere a base di acido isoftalico e di neopentiglicole, ai raggi U.V.) il “picco” di assorbimento dovuto alla presenza delle insaturazioni. Il tratto dello spettro in colore verde (corrispondente ad un tempo di esposizione di 12 min.) mostra l’appiattimento del picco rivelando la saturazione dei legami dovuta al prolungato tempo di esposizione agli U.V. e quindi l’avvenuta reticolazione.

La figura 1.2 mostra una riduzione, nel medesimo campione di resina, della presenza dei gruppi O-H (“picco” presentato dallo spettro in colore verde meno accentuato dei “picchi” presentati dagli spettri di colore rosso e nero nella stessa regione) dovuta anch’essa ad una maggiore polimerizzazione.

Nella figura 1.3 lo spettro in colore nero mostra una riduzione delle insaturazioni, nella resina poliestere a base di acido isoftalico, nella regione di assorbimento dello stretching C=C, per il campione di resina sottoposto a 12 min. di U.V. (rispetto agli spettri di colore rosso e blu, rispettivamente corrispondenti a 2 min. e 4 min. di esposizione, nella stessa regione).

La figura 1.4 evidenzia una riduzione dei gruppi O-H (“picco” presentato dal tratto dello spettro in colore nero meno pronunciato, rispetto ai “picchi” dei tratti degli spettri in colore rosso e blu) dovuta ad una maggiore polimerizzazione della resina sottoposta ad un prolungato tempo di esposizione agli U.V. (12 min.).

4. Valutazione della profondità di penetrazione dei raggi U.V.

Per valutare la profondità di penetrazione degli U.V. sono stati realizzati dei provini di forma cilindrica del diametro di 2,8 cm e altezza di 1,5 cm realizzati con la resina poliesteri insatura non tixotropica e non accelerata a base di acido isoftalico e di neopentiglicole, con diverse miscele di catalizzatore (perossido metil etil chetone) \ acceleratore (Co naftenato).

I provini sono stati sottoposti a tempi diversi di esposizione ai raggi U.V.

La prova di durezza Shore D eseguita a distanze crescenti dalla superficie di esposizione ha riportato i seguenti andamenti:

Grafico 1- Durezza Shore D - Cat. 16% Co 5%

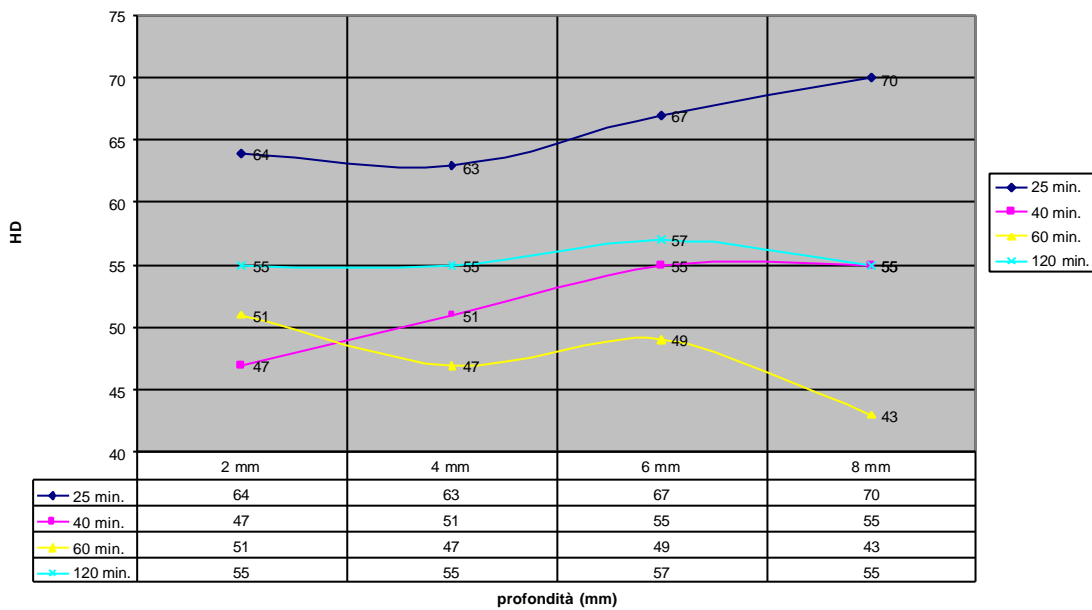
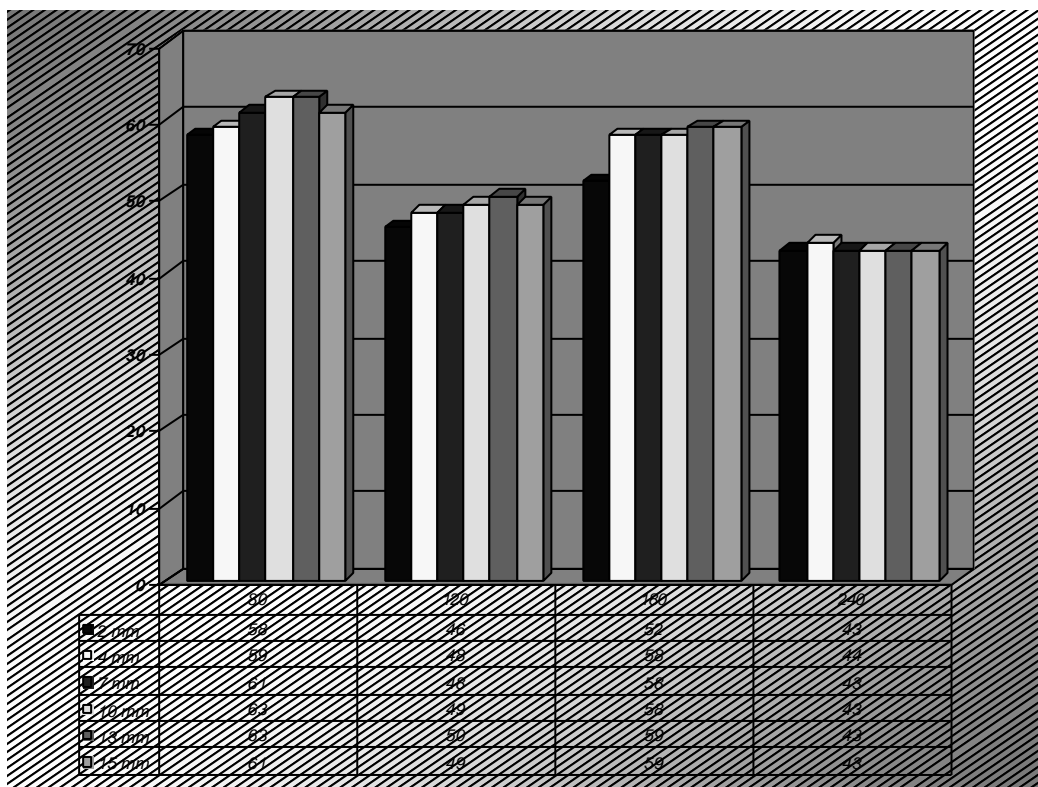


Grafico 2 - Durezza Shore D - Cat.20% Co 0.2% (*)



(*) Nel Grafico 2 in ascisse abbiamo riportato i min. di esposizione agli U.V.

Entrambi i grafici indicano che l'irradiazione U.V. costituisce un buon metodo per la reticolazione di manufatti anche piuttosto spessi: la durezza Shore D, misurata a profondità crescenti, presenta valori sufficienti per tutto lo spessore del manufatto; occorre però dosare correttamente i tempi di esposizione in quanto se questi sono eccessivi (120 – 240 min.) inizia a verificarsi un calo di durezza, attribuibile all'innesco di fenomeni di degradazione del polimero.

5. Il Cobalto come accelerante

Generalmente i promotori o gli acceleratori vengono aggiunti alla resina poliesteri per accelerare la decomposizione del catalizzatore perossido, permettendo la formazione di radicali liberi.

Tra i composti metallici utilizzati come promotori quelli a base di Co sono di gran lunga i più impiegati [9, 10]. Il loro effetto sul tempo di gelo delle resine catalizzate con il perossido metil etil chetone è mostrato nella tabella 4.

Tabella 4

Co naftenato (%)	Perossido Mek (%)	TEMPI DI GELO (min.)					
		25°C			50°C		
		Resina 1	Resina 2	Resina 3	Resina 1	Resina 2	Resina 3
0.008	0.25	320	370	700	63	80	78
0.012	0.25	150	315	500	22	73	73
0.020	0.25	138	300	360	66	71	58
0.008	0.75	120	86	160	25	32	27
0.012	0.75	58	68	70	18	30	26
0.020	0.75	30	57	60	27	27	25

(*)

Resina 1 : insaturazione media, processo di curing veloce

Resina 2 : insaturazione bassa, processo di curing normale

Resina 3 : insaturazione media, processo di curing normale

E' abbastanza evidente che ogni resina necessita del proprio catalizzatore. Le variazioni della composizione della resina provocano effetti notevoli sulle tolleranze del processo di curing e ciò impone un accurato controllo per tutte quelle applicazioni in cui sono obbligatorie strette tolleranze nelle specifiche di curing.

Un eccesso di Co può provocare una diminuzione dell'effetto accelerante, tuttavia il tempo di gelo può essere ulteriormente ridotto usando un secondo promotore quale un'ammina terziaria, in aggiunta ai composti di Co.

L'effetto di questo sistema accelerante sul tempo di gelo è mostrato nella tabella 5. L'efficacia della dimetil anilina come acceleratore è dovuta alla capacità di quest'ammina di ridurre il Co^{3+} al Co^{2+} prima che questo si trasformi nella sua forma radicalica.

L'influenza di altri composti metallici sul tempo di gelo della resina catalizzata è illustrato nella tabella 6.

Tabella 5

Co naftanato (%)	Dimetil anilina (%)	Tempo di gelo a 20°C (min.)
1.0	-	19
1.0	0.005	14,5
1.0	0.025	9,5
1.0	0.05	7,0
1.0	0.075	5,5
1.0	0.1	3,5
-	0.1	1440
0.5	-	39
0.5	0.1	9
0.5	0.15	8
0.5	0.2	7

Tabella 6

	Tempo di gelo (min.)			
	20°C	30°C	40°C	50°C
Cobalto	18	-	-	-
Manganese	495	-	88	41
Ferro	-	173	74	34
Rame	-	-	137	49
Alluminio	-	-	176	90
Nessun accelerante	-	-	-	62

6. Le prove di trazione e di resilienza

Sono state effettuate prove meccaniche di resilienza (con pendolo di Charpy) e di trazione su provini di resina poliestere a base di acido isoftalico e di neopentiglicole, polimerizzati a raggi U.V. con tempi di esposizione di 90 min. (tempo che garantisce un buon indurimento dei provini senza il rischio di innescare fenomeni di degradazione del polimero). I provini sono stati realizzati con due diverse miscele di catalizzatore \ acceleratore ed i risultati ottenuti sono riportati nella tabella 7.

Tabella 7

RESINA POLIESTRE INSATURA A BASE DI ACIDO ISOFTALICO E DI NEOPENTIGLICHE	RESISTENZA ALLA RESILIENZA (KJ/m ²)	RESISTENZA A TRAZIONE (MPa)
Cat.7% Co 0.7%	3,38	34,05
Cat. 11% Co 0.7%	3,97	35,05

I risultati delle prove di resilienza (con pendolo di Charpy) e di trazione su provini realizzati con due preimpregnati, con diverse configurazioni, fotopolimerizzati mediante irradiazioni UV, sono riportati nella tabella 8.

Tabella 8

	RESISTENZA ALLA RESILIENZA (KJ/m²)	RESISTENZA A TRAZIONE (MPa)
Resina poliestere ortoftalica con vetro accoppiato mat 450 gr/mq (percentuale vetro 50%)	73	220
Resina poliestere isoftalica con vetro accoppiato mat 450 gr/mq (percentuale di vetro 25%) + fibra termoplastica 180 gr/mq	44	210

7. Analisi dei dati e risultati

La principale difficoltà dei produttori di manufatti ottenuti con la tecnologia della fotopolimerizzazione è quella di capire se una miscela di monomeri acrilici (diluenti reattivi) e di oligomeri insaturi, in presenza di un opportuno fotoiniziatore sono in grado di fotopolimerizzare in modo efficiente [2]. E' importantissimo correlare la velocità di formazione del film polimerico con l'intensità della radiazione UV incidente, la quantità di fotoiniziatore e la quantità di gruppi reattivi polimerizzabili (componenti reattivi) [3].

La conoscenza di questi parametri permette di risparmiare il tempo necessario alla selezione delle concentrazioni più idonee dei vari componenti della formulazione e di evitare un eccessivo irradiazione della miscela fotopolimerizzabile con conseguenti effetti dannosi sulla stabilità del colore (yellowing), della brillantezza (gloss), e della resistenza chimica e meccanica del film polimerico ottenuto [4].

Oggi le tecniche sperimentali per lo studio cinetiche di fotopolimerizzazione sono [3, 5]:

- La fotocalorimetria,
- La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier in tempo reale.

La prima tecnica permette di seguire lo sviluppo del calore della reazione di polimerizzazione radicalica fotoindotta in funzione del tempo di irradiazione, dovuta alla scomparsa dei doppi legami acrilici e/o vinilici dei componenti della miscela di reazione.

La seconda tecnica permette di determinare la diminuzione dell'assorbanza dei gruppi fotopolimerizzabili in funzione del tempo di irradiazione. I dati ottenuti con queste tecniche sperimentali permettono, una volta elaborati, di determinare i parametri cinetici della reazione di fotopolimerizzazione.

Entrambe le tecniche rivestono un ruolo importante per:

- Il controllo della qualità delle materie prime (fotoiniziatori, resine e diluenti reattivi);
- Il confronto dell'efficienza dei vari fotoiniziatori;
- L'ottimizzazione delle formulazioni;
- La valutazione degli effetti di pigmenti, additivi, ecc. sulla velocità di fotopolimerizzazione;
- Le correlazioni tra parametri cinetici e quelli dell'impianto di produzione (durezza, gloss, ingiallimento).

Il grande vantaggio di questa tecnologia risiede nella velocità di polimerizzazione che è tale da garantire un'elevata produttività. Inoltre gli impianti necessari alla polimerizzazione U.V. hanno dimensioni più contenute rispetto ai forni tradizionali e richiedono per il processo un'energia minore di quella necessaria ad un forno IR. Gli impianti a U.V. hanno oggi raggiunto standard di qualità e di sicurezza tali da portare questa tecnologia ad ottimi livelli di affidabilità, cosa confermata dal fatto che i campi di applicazione ed il numero di impianti installati aumenta di anno in anno in maniera sensibile.

Bibliografia:

- [1] C.H. Hare, *Protective Coating*, Technology Publishing Company 1994
- [2] P.K.T. Oldering Ed. *Chemistry and technology of UV and EB formulations for coatings, Inks and Paints* Vol 1 & 2 Sita Technology 1991
- [3] C. Lowe, P.K.T. Oldering, *Test Methods for UV & EB curable systems*, Sita tecnologia 1994
- [4] Z. Wicks, F. Jones, S. P. Pappas. *Organic Coatings*", Wiley Interscience 199
- [5] S.P. Pappas *UV curing: Science and Technology*, Tecnology Marketing Corp. 1985
- [6] G. Odian, *Principle of polimerizzazione*, Wiley Inter. 2nd Ed. New York 1998
- [7] A. Turi, *Thermal Characterization of Polimeric Materials*", 2nd Ed. Academy Press. 1997
- [8] L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, P. Labndy, *Polymer*, 40, 1403 (2000)
- [9] C. Decker, K. Moussa, *Makromol. Chem* 189, 2381 (1998)
- [10] B. Parkin, *Unsaturated Polyesters and Ployester Plasticiser Vol. 2* Elsevier Publishing Company Inc. 1967
- [11] Herman V. Boenig, *Polyester Compuonds*, Elsevier Publishuing Company Inc. Amsterdam 1964