

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Studio della fotodegradazione accelerata di vernici acriliche all'acqua per esterno**



**Relatore**

prof. Marco Sangermano

**Candidato**

Paolo Pallotta

Luglio 2019



## Premessa

Nel campo dei prodotti vernicianti per esterno l'invecchiamento causato dall'esposizione ai raggi solari rappresenta la preoccupazione principale per i formulatori, i quali oltre a cercare di realizzare prodotti con ottime proprietà meccaniche ed estetiche, devono anche riuscire a prevedere la loro durata negli anni a seguire per capire come le proprietà potranno variare, quando sarà necessario intervenire applicando nuovamente il prodotto o rimuovendolo perché ormai troppo danneggiato dagli effetti della fotodegradazione.

In questo momento a livello europeo è in vigore una norma tecnica, EN 927, che mediante invecchiamento naturale di 1-2 anni, ed invecchiamento accelerato causato da lampade UV e cicli di pioggia artificiale e vapore, permette di dare un giudizio su una vernice per esterno, tramite valutazione visiva da parte di operatori esperti. Non esiste ancora un metodo strumentale ufficiale che consenta una valutazione fisica oggettiva.

Scopo di questo progetto è quello di usare lo studio del comportamento viscoelastico di 6 campioni di vernice acrilica all'acqua per esterno, mediante la DMA, per riuscire ad avere una misura fisica che possa dare indicazione sul comportamento del film in fase invecchiamento causato dagli agenti atmosferici. Oltre all'utilizzo della DMA verranno utilizzati altri macchinari e test per permettere una valutazione complessiva del comportamento dei campioni e degli effetti dell'invecchiamento artificiale.

## INDICE

Introduzione	1
<b>1. Background Vernici</b>	<b>3</b>
1.1. Vernici acriliche per esterno	3
1.2. Formulazione	4
1.2.1. Scelta dei monomeri	5
1.2.2. Composizione Core-Shell	6
1.3. Fotodegradazione e assorbitori UV	6
1.4. Indurimento	10
<b>2. Preparazione dei campioni</b>	<b>13</b>
2.1. Film liberi	13
2.2. Campioni in legno	14
<b>3. Metodologie di prova</b>	<b>17</b>
3.1. QUV e Invecchiamento artificiale	17
3.2. DMA	19
3.3. DSC	25
3.4. Spettroscopia UV-Vis	27
3.5. FT-IR	29
3.6. Impact test	31
3.7. Durezza pendolare	32
3.8. Glossmetro	33
3.9. Resistenza Chimica	35
<b>4. Risultati</b>	<b>36</b>
<b>4.1. CAMPIONE A</b>	<b>36</b>
4.1.1. Risultati Dma	36
4.1.2. Risultati Dsc	40
4.1.3. Risultati Spettroscopia UV-Vis	41
4.1.4. Risultati FT-IR	43
4.1.5. Risultati Impact Test	43
4.1.6. Risultati Durezza pendolare	44
4.1.7. Risultati misura Gloss	45
4.1.8. Risultati Resistenza chimica	45
<b>4.2. CAMPIONE B</b>	<b>45</b>
4.2.1. Risultati Dma	45
4.2.2. Risultati Dsc	49
4.2.3. Risultati Spettroscopia UV-Vis	49
4.2.4. Risultati FT-IR	51
4.2.5. Risultati Impact Test	51

4.2.6.Risultati Durezza pendolare	52
4.2.7.Risultati misura Gloss	52
4.2.8.Risultati Resistenza chimica	53
4.3. CAMPIONE C	53
4.3.1.Risultati Dma	53
4.3.2.Risultati Dsc	59
4.3.3.Risultati Spettroscopia UV-Vis	60
4.3.4.Risultati FT-IR	61
4.3.5.Risultati Impact Test	61
4.3.6.Risultati Durezza pendolare	62
4.3.7.Risultati misura Gloss	62
4.3.8.Risultati Resistenza chimica	63
4.4. CAMPIONE D	63
4.4.1.Risultati Dma	63
4.4.2.Risultati Dsc	67
4.4.3.Risultati Spettroscopia UV-Vis	67
4.4.4.Risultati FT-IR	69
4.4.5.Risultati Impact test	70
4.4.6.Risultati Durezza pendolare	70
4.4.7.Risultati misura Gloss	71
4.4.8.Risultati Resistenza chimica	71
4.5. CAMPIONE E	71
4.5.1.Risultati Dma	71
4.5.2.Risultati Dsc	75
4.5.3.Risultati Spettroscopia UV-Vis	75
4.5.4.Risultati FT-IR	77
4.5.5.Risultati Impact Test	77
4.5.6.Risultati Durezza pendolare	78
4.5.7.Risultati misura Gloss	79
4.5.8.Risultati Resistenza chimica	79
4.6. CAMPIONE F	79
4.6.1.Risultati Dma	79
4.6.2.Risultati Dsc	82
4.6.3.Risultati Spettroscopia UV-Vis	83
4.6.4.Risultati FT-IR	85
4.6.5.Risultati Impact test	85
4.6.6.Risultati Durezza pendolare	86
4.6.7.Risultati misura Gloss	87
4.6.8.Risultati Resistenza chimica	87
5. Conclusioni	88
Bibliografia e sitografia	90

## Introduzione

Nel settore dei prodotti vernicianti lo studio della degradazione rappresenta una delle preoccupazioni principali, poiché questo processo porta ad una progressiva perdita delle proprietà meccaniche ed estetiche del rivestimento, diminuendo o annullando la funzione principale di protezione del manufatto che il rivestimento stesso svolge.

In particolare, nel campo dei prodotti per esterno, l'azione dei raggi UV è predominante nella degradazione e porta ad una serie di complesse reazioni chimiche all'interno del materiale che poi si manifestano con difetti a livello macroscopico come alterazioni del colore, comparsa di fratture, sfarinamento, ecc..

Oltre alla necessità di formulare nuovi prodotti più resistenti all'invecchiamento, si aggiunge il problema di trovare metodi di prova che permettano di valutare il comportamento dei diversi prodotti tramite dati oggettivi tali da poter effettuare un confronto tra le loro prestazioni.

Il metodo migliore di valutazione sarebbe quello di esporre i provini nelle condizioni di temperatura, umidità, intensità delle radiazioni di reale utilizzo. Anche la durata del test per ottenere risultati ideali dovrebbe essere quella di effettivo utilizzo, ovvero di vari anni.

Questo naturalmente va contro qualsiasi esigenza delle aziende produttrici di vernici, le quali dopo aver studiato delle nuove formulazioni non possono attendere anni prima di lanciarle sul mercato, né tantomeno possono avere condizioni di prova limitative dato che il prodotto potrà essere utilizzato in ambienti molto diversi tra loro e con condizioni ambientali che possono variare di anno in anno (temperature più alte, quantità di piogge o umidità maggiori ecc...)

Per questo motivo esistono varie tipologie di test accelerati, effettuati sia in maniera naturale, in ambienti dove ci sono condizioni climatiche "estreme" (test in arizona, florida ecc..), sia test artificiali, che permettono di verificare la resistenza delle vernici alla degradazione in tempi minori, fornendo dei feedback ai formulatori e permettendo così un confronto ed una valutazione, per quanto differente rispetto all'utilizzo reale, dell'affidabilità dei diversi prodotti.

In questa ricerca i test di degradazione accelerati sono stati effettuati tramite macchinari QUV Tester della Q-Lab [1] che saranno poi descritti nello specifico nel capitolo 3, i quali effettuano dei cicli ripetuti di irradiazione UV, simulazione di pioggia e condensa, in condizioni più gravose di quelle di un normale utilizzo all'esterno, tali che settimane/mesi di invecchiamento artificiale corrispondano ad anni di invecchiamento naturale, anche se ad oggi non è ancora stato possibile stabilire una correlazione esatta tra i due tempi di invecchiamento.

Altro problema tipico nel campo dei prodotti vernicianti è la valutazione dei provini sottoposti a test di degradazione. La maggior parte dei test effettuati sono prove il cui esito è influenzato dal comportamento globale della vernice e quindi impedisce di avere una valutazione oggettiva di un singolo parametro. I risultati di questi test sono "soggettivi" con l'operatore stesso che fornisce il grado di valutazione basandosi su una scala di riferimento riportata nella normativa per il test che si sta effettuando.

Lo scopo principale di questa ricerca è dunque quello di effettuare uno studio sull'invecchiamento accelerato di 6 vernici acriliche all'acqua per legno per esterno, fornite dall'azienda ICA Group Spa, nella quale si è effettuata questa ricerca, per cercare di definire una metodologia di valutazione dell'invecchiamento che si basi su parametri fisici effettivamente misurabili e quantificabili. Questa ricerca riprende uno studio sulla previsione delle prestazioni di rivestimenti all'acqua per esterno per legno [2] dove le analisi dei campioni venivano effettuate in 3 step di invecchiamento: campioni tal quali, dopo 1008h di invecchiamento artificiale e a fine test dopo 2016h.

Rispetto alla ricerca sopracitata in questo lavoro verranno valutate solamente vernici acriliche trasparenti e saranno ampliati i test effettuati, andando ad utilizzare metodologie e macchinari che permettano di valutare i parametri fisici dei campioni ma anche i test comuni più utilizzati nel valutare il comportamento delle vernici, per avere un quadro il più possibile completo su come l'invecchiamento

incida sul comportamento dei materiali. Saranno anche ampliati gli step di invecchiamento, introducendo analisi dopo 500 e 1500h, per poter capire se è possibile ottenere informazioni rilevanti già in tempi più brevi, potendo così accorciare i tempi di valutazione dei prodotti a vantaggio delle pratiche aziendali.

Nel capitolo 1 saranno descritti i prodotti utilizzati con una descrizione generica della loro formulazione, non potendo rivelare né i nomi commerciali delle resine utilizzate né tantomeno l'esatta composizione. La descrizione sarà incentrata solamente su quegli additivi e componenti che andranno a differenziare il comportamento dei diversi prodotti e tralasciando tutti gli altri che non hanno grossa importanza ai fini dei test e che sono perciò trascurabili per la ricerca, pur mantenendo un ruolo importante per quanto riguarda la produzione. Nel capitolo 2 verrà descritta la preparazione dei provini, mentre nel 3 la metodologia di prova, i test ed i macchinari utilizzati. Nel 4 verranno riepilogati i dati ottenuti dai test, senza riportare ogni singolo grafico vista la grande quantità di test effettuati, ma saranno solamente riportati come esempio alcuni casi più indicativi o con delle problematiche o particolarità specifiche. Infine, nel capitolo 5 le conclusioni ed eventuali sviluppi o possibili ampliamenti futuri di questa ricerca.

# 1. Background Vernici

In questo capitolo verranno descritte brevemente le caratteristiche composizionali e alcune proprietà dei prodotti utilizzati in questa ricerca ovvero 6 finiture colorate (vernici) acriliche all'acqua per esterno per legno,

I prodotti sono forniti dall'azienda ICA Group Spa, dove la ricerca è stata svolta e saranno nominati con le lettere da A ad F.

## 1.1. Vernici acriliche per esterno

Già il termine vernice (che nell'uso comune viene erroneamente utilizzato per indicare qualsiasi tipo di prodotto verniciante) sta ad indicare che nella formulazione non sono aggiunti pigmenti coprenti e che il film è trasparente.

Il termine acrilico invece definisce la tipologia di resine utilizzate come materie prime ovvero resine ricavate da monomeri acrilici o metacrilici e ottenute tramite polimerizzazione radicalica a catena.

La definizione di monomero acrilico è dovuta alla presenza di legami estere  $-COO-$  come sostituenti laterali, mentre il processo principale di polimerizzazione è dovuto alla reazione dei doppi legami  $C=C$ , ottenendo così una catena principale costituita da legami  $C-C$ .

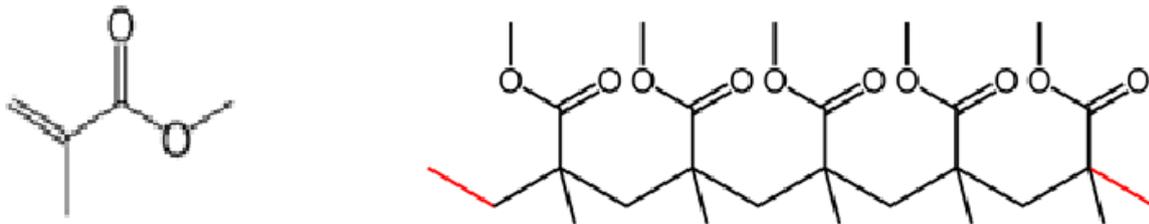


Figura 1 Monomero di Metilmetacrilato (MMA) e relativa catena polimerica di Polimetilmetacrilato (PMMA)

La presenza dei ponti estere come sostituenti laterali fa sì che una loro eventuale idrolizzazione (da  $-COO-$  a  $-COOH-$ ) non porti ad avere depolimerizzazione, poiché non vengono attaccati i legami nella catena principale. Le resine poliacriliche costituiscono dunque un'ottima base per realizzare vernici per esterni, con buona resistenza agli agenti atmosferici, elevata brillantezza e buona durezza superficiale. Per quanto riguarda invece flessibilità e adesione al substrato, queste proprietà sono modulabili andando ad agire sulla formulazione, ottenendo dei copolimeri dove le diverse quantità dei monomeri utilizzati andranno a caratterizzare le proprietà ottenibili, come descritto meglio nel paragrafo 1.2.1.

Per quanto riguarda il processo di sintesi di queste resine, viene utilizzata la polimerizzazione in emulsione. Si utilizza un monomero insolubile nel solvente (nel nostro caso acqua) ed un iniziatore solubile nel solvente ed insolubile nel monomero. Vi è l'aggiunta di tensioattivi, composti organici costituiti da un gruppo polare (testa) ed una coda apolare, che oltre una certa concentrazione (concentrazione micellare critica) si organizzano in aggregati supramolecolari, chiamati micelle, che creano una vera e propria seconda fase nel solvente.

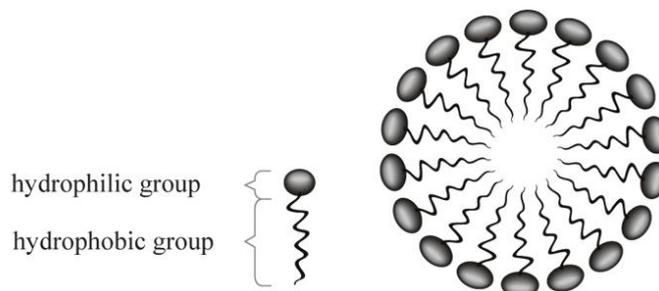


Figura 2 Rappresentazione grafica del tensioattivo e di una micella. Immagine tratta da [19]

Le gocce di monomero in emulsione entrano in contatto con l'iniziatore solubile ed iniziano il processo di polimerizzazione formando degli oligomeri, i quali, essendo idrofobici tenderanno a migrare nella micella. La micella diviene quindi il vero e proprio reattore della polimerizzazione, che prosegue, tramite rifornimento all'interno della micella di ulteriori quantità di monomero. Il processo di terminazione della polimerizzazione avviene sempre all'interno delle micelle, con l'arrivo del secondo radicale. Questa tecnica consente un ottimo controllo della temperatura e del calore di reazione, visto che le micelle sono circondate dal solvente. La viscosità del sistema non si discosta molto da quella dell'acqua e si riesce quindi ad evitare il fenomeno dell'effetto gel (ovvero evitare che la formazione di catene molto lunghe e di elevato peso molecolare porti ad un aumento eccessivo della viscosità riducendo la possibilità di ottenere processi di terminazione). Non sono poi necessari ulteriori processi di separazione tra solvente e prodotto, dato che la vernice in emulsione è esattamente il prodotto finale desiderato. Ulteriore grande vantaggio, soprattutto al giorno d'oggi in cui l'obiettivo principale è il basso impatto ambientale, è la riduzione dei COV (Composti Organici Volatili) prodotti. Unico svantaggio di questo processo è la permanenza nel prodotto finale dei tensioattivi e di tutti gli altri additivi di processo utilizzati.

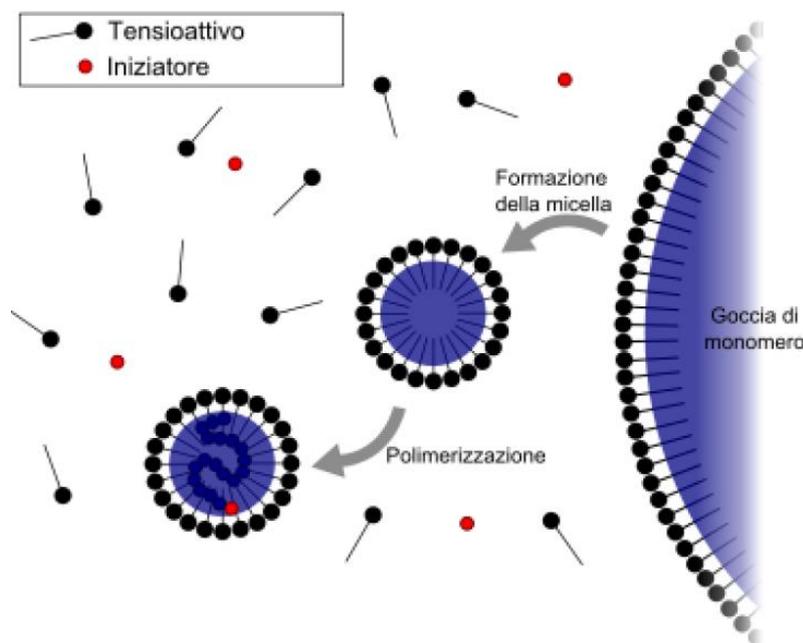


Figura 3 Schema del processo di Polimerizzazione in emulsione. Immagine tratta da [19]

## 1.2. Formulazione

Nella formulazione di una vernice sono 5 gli "ingredienti" principali:

- 1) Resine, dette anche leganti
- 2) Solventi
- 3) Pigmenti
- 4) Cariche
- 5) Additivi

Come già detto precedentemente le vernici sono trasparenti e quindi senza pigmenti ma sono colorate, con l'aggiunta di piccole percentuali di coloranti a base di ossido di ferro, che danno una leggera colorazione arancione al film libero. Essendo vernici all'acqua non sono utilizzati solventi organici se non in percentuali ridotte come coalescenti, mentre per quanto riguarda le cariche sono state aggiunte solo in piccolissime quantità ed erano per lo più opacizzanti, quindi non importanti ai fini di questa ricerca, poiché la ridotta quantità utilizzata è tale da non avere particolari effetti di modifiche delle proprietà fisiche,

Sono invece molto importanti ai fini della caratterizzazione che verrà effettuata la definizione delle diverse resine e di alcuni additivi presenti nella formulazione.

### 1.2.1) Scelta dei monomeri

Le resine acriliche come detto precedentemente sono dei polimeri o copolimeri costituiti da monomeri acrilici o metacrilici.

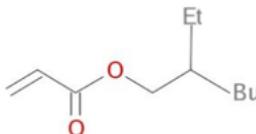
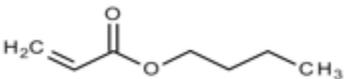
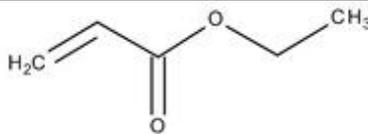
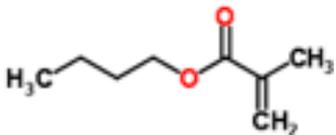
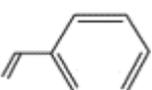
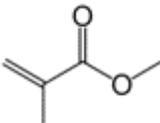
La scelta del tipo di monomeri che caratterizzano una resina è molto importante, poiché questi andranno a formare lo “scheletro” della catena polimerica e saranno responsabili della determinazione delle caratteristiche fisiche della vernice finale.

La proprietà di principale interesse nel campo delle vernici è la Tg, ovvero la temperatura di transizione vetrosa, che indica la temperatura al di sopra della quale il polimero non si comporta più come un solido elastico ma inizia ad avere un comportamento viscoelastico.

La Tg fornisce anche un’indicazione relativamente alla rigidità della vernice e ci permette già di effettuare un primo confronto sul comportamento di due diversi prodotti. Più la Tg è alta e più il polimero è rigido ed essendo la Tg variabile in base al tipo di monomero, si potrà agire sulla scelta dei monomeri per poterla modulare. Vengono infatti distinti i monomeri duri (con  $T_g > 90^\circ\text{C}$ ) ed i monomeri morbidi ( $T_g < 90^\circ\text{C}$ )

Dunque, per intervenire e modificare le proprietà di rigidità/flessibilità della vernice è possibile scegliere una resina che abbia una miscela differente di monomeri o modificarla inserendo altri monomeri più morbidi o più duri a seconda delle esigenze.

Tabella 1 Alcuni dei principali monomeri acrilici utilizzati

Tipo di monomero	Tg omopolimero	Struttura chimica
Etilsilacrilato	-70°C	
Butilacrilato	-54°C	
Etilacrilato	-22°C	
Butilmetacrilato	20°C	
Stirene	100°C	
Metilmetacrilato	105°C	

Nella tabella è presente anche lo stirene, che non è propriamente un monomero acrilico ma viene spesso utilizzato per la creazione di copolimeri e vernici acriliche, per fornire maggiore rigidità ed incrementare la Tg.

In tutti i 6 prodotti analizzati in questa ricerca è stato utilizzato il metilmetacrilato, che è tra i monomeri acrilici più utilizzati per la sua elevata Tg e per la rigidità che riesce a conferire alla vernice, poi sono stati usati in alcuni prodotti il Butilmetacrilato ed in altri il Butilacrilato, in proporzioni variabili in modo da ottenere le proprietà fisiche desiderate.

### 1.2.2) Composizione Core-Shell

Oltre alla scelta dei monomeri, anche la morfologia delle particelle va ad influenzare il comportamento del materiale. Nel campo dei polimeri vi è una vasta possibilità di agire sulla morfologia per ottenere strutture di vario tipo per particolari applicazioni o anche solamente per migliorare le proprietà finali del prodotto.

La morfologia che presentano i 6 prodotti è di tipo Core-Shell [4-5], in cui si ha un core interno costituito dal monomero più duro e con Tg maggiore, che è l'MMA, ed un guscio esterno invece dato dal monomero più flessibile.

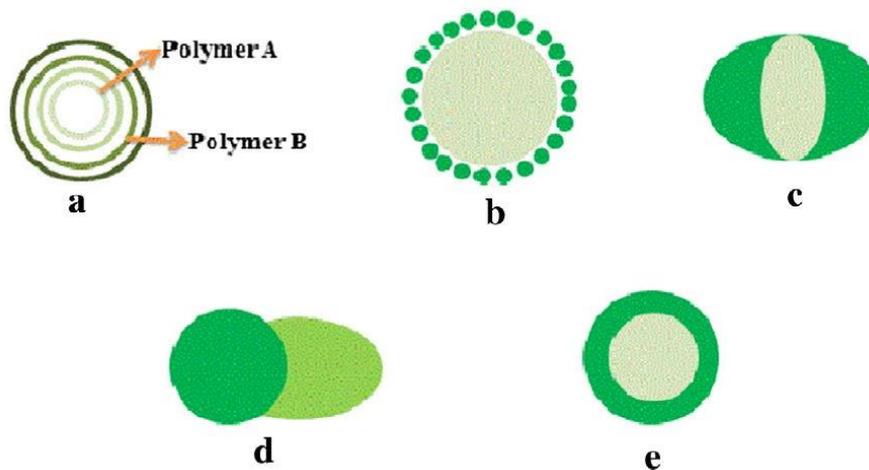


Figura 4 Diverse possibili strutture Core-Shell. La struttura tipica delle vernici è la e. Immagine tratta da [5]

In questo modo si riescono ad ottenere vernici più performanti, con il guscio esterno più flessibile che garantisce un miglior comportamento della vernice in fase di utilizzo, garantendo maggiore resistenza ad urti o all'azione degli agenti atmosferici oltre che proteggere il core interno, che permette di mantenere le giuste proprietà di rigidità.

### 1.3. Fotodegradazione e Assorbitori UV

Il processo di fotodegradazione è la preoccupazione maggiore nel campo delle vernici per esterno, poiché l'azione dei raggi UV genera delle reazioni chimiche a catena che danneggiano il rivestimento, fino a fargli perdere la sua totale funzione di protezione del substrato, il quale poi sarà anch'esso attaccato e danneggiato dalle radiazioni solari.

Il processo di fotodegradazione è dovuto principalmente al componente UV della radiazione solare (UV-B ed UV-A, con lunghezza d'onda  $\lambda$  da 200 a 380 nm) che è la più energetica, anche se quella in percentuale minore. Lo spettro visibile ( $\lambda$  da 380 a 780 nm) invece è responsabile solo di un danneggiamento ridotto che può colpire i materiali più fotosensibili. Non produce nessun danneggiamento la componente IR della radiazione solare ( $\lambda$  tra 780 e 3000 nm) che però surriscalda il materiale e accelera il processo di fotodegradazione. Inoltre, essendo i rivestimenti in esame utilizzati all'esterno, anche la presenza dell'ossigeno atmosferico andrà ad accelerare il processo di invecchiamento.

Dal punto di vista chimico, il processo di fotodegradazione genera una serie di complesse reazioni chimiche che sono specifiche della struttura in esame. Quindi nonostante i 6 prodotti in esame sono tutte vernici acriliche, le reazioni che avvengono possono essere diverse perché comunque ogni prodotto presenta resine con miscele di monomeri differenti. In seguito, verrà dunque descritto il processo in linea generale.

Il processo di fotodegradazione parte da una reazione di fotolisi, dove l'assorbimento dell'energia della radiazione UV (hv) da parte di un gruppo cromoforo porta alla formazione di uno stato eccitato R\* ad alto livello energetico, il quale forma poi per scissione omolitica il radicale R•. Questi radicali possono facilmente reagire con l'ossigeno atmosferico generando idroperossidi R-OOH, i quali sono molto reattivi ed instabili, e possono decomporre (sempre per effetto della radiazione UV) generando radicali perossidi ROO• oppure radicali RO• e OH•, entrambi molto reattivi. Questi ultimi vanno ad attaccare la catena polimerica, generando nuovi radicali liberi R• ed il processo si autoalimenta (Figura 5)

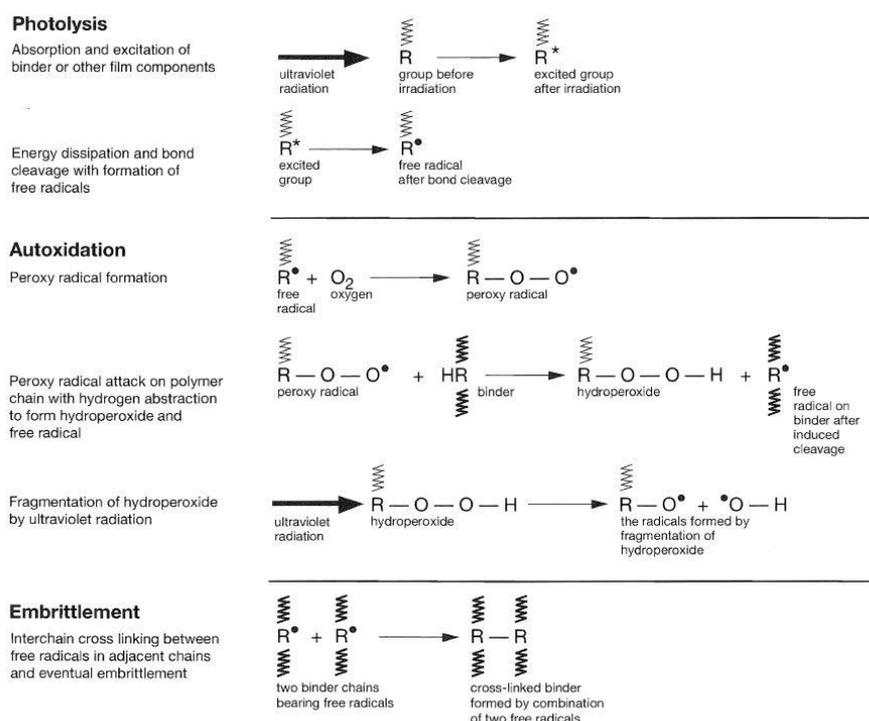


Figura 5 Schema delle reazioni di fotossidazione, presa da [3]

L'invecchiamento porta a variazioni chimiche della vernice (cambiamenti della morfologia polimerica della resina, variazioni del peso molecolare dovute alla rottura della catena principale ecc...) che poi si manifestano come difetti macroscopici tra cui variazione della brillantezza (gloss), ingiallimento o alterazioni del colore, comparsa di fratture nel film, sfarinamento ecc...

La fotodegradazione è un processo impossibile da evitare, perché l'esposizione alla radiazione solare è continua e duratura. Si può però intervenire per poterne ridurre l'effetto e ritardare il più possibile l'invecchiamento del materiale ad esso dovuto.

Per fare questo si utilizzano appositi assorbitori UV e stabilizzatori dei radicali liberi, che nelle vernici in esame sono le HALS (Hindered Amine Light Stabilizers). Anche la presenza di piccole quantità di ossido di ferro, presente in tutti i campioni, fornisce un leggero miglioramento delle prestazioni in fatto di resistenza agli UV.

Per quanto riguarda gli assorbitori UV (abbreviati con UVA) quelli utilizzati nei prodotti in esame sono delle triazine e dei benzotriazoli. Queste molecole presentano degli appositi gruppi cromofori che assorbono la radiazione UV e ne utilizzano l'energia per passare ad uno stato attivo, che però comporta

una riconfigurazione a livello elettronico senza la formazione di radicali liberi che andrebbero poi ad alimentare il processo di fotodegradazione visto precedentemente.

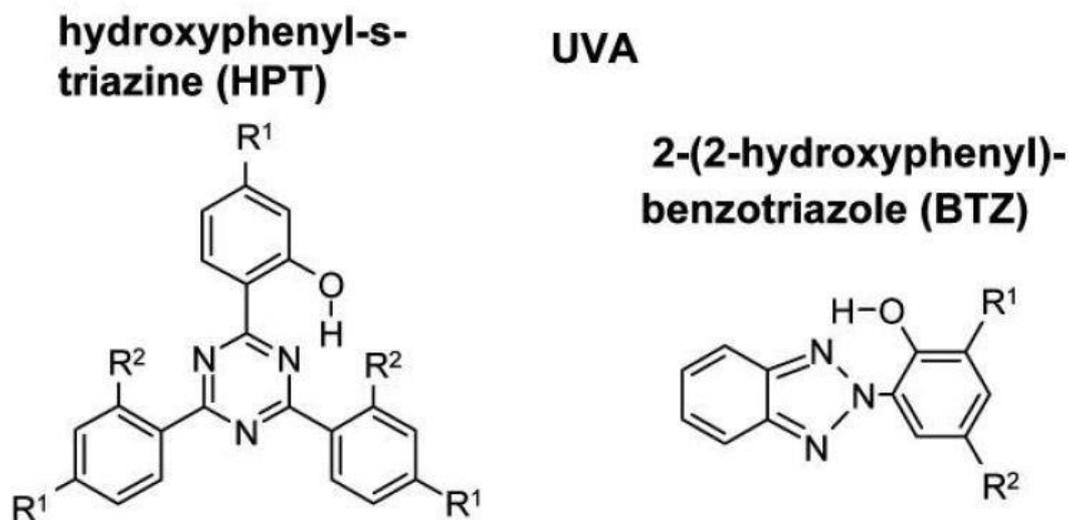


Figura 6 Molecola di HPT (triazina) e di BTZ (benzotriazolo). Immagine tratta da [11]

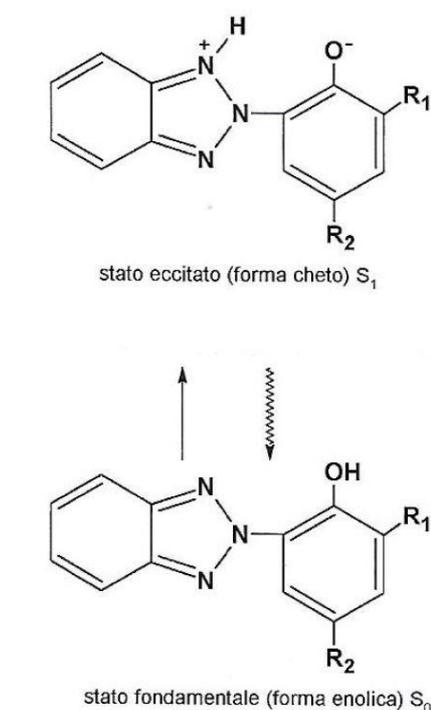


Figura 7 Meccanismo di funzionamento dei benzotriazoli. Immagine tratta da [12]

È stato dimostrato [6] che le triazine hanno prestazioni migliori dei benzotriazoli in quanto a fotopermanenza, coefficiente di estinzione e assorbanza nel campo UV (figure 8 e 9). Tuttavia, i benzotriazoli sono più utilizzati in campo industriale perché danno comunque prestazioni sufficienti ad un costo minore. Le triazine sono solitamente utilizzate per prodotti ad alte prestazioni.

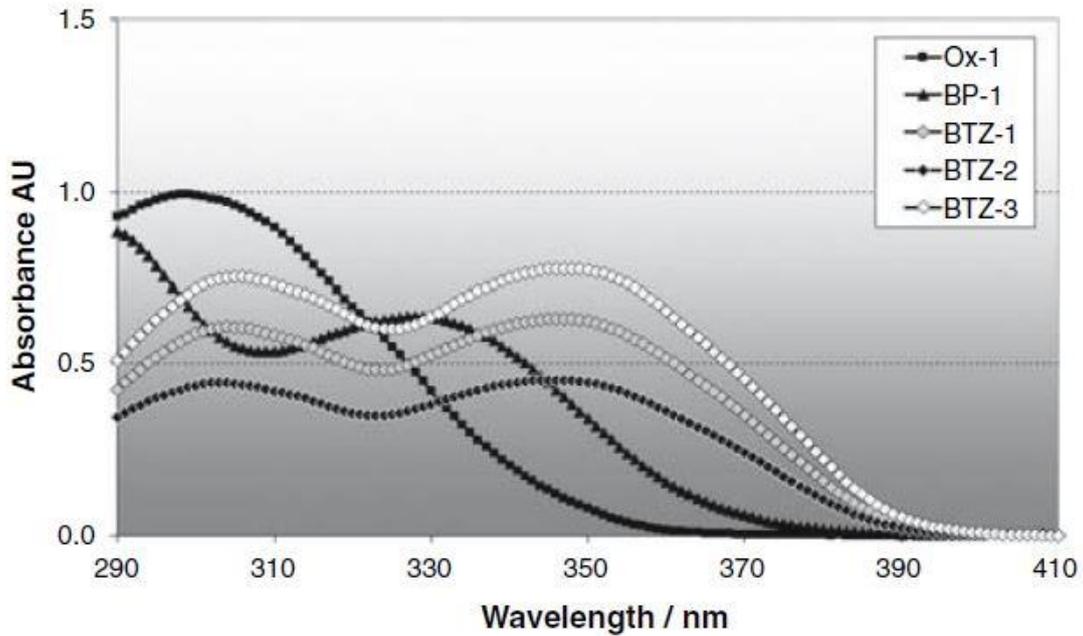


Figura 8 Assorbanza di vari BTZ. Immagine tratta da [6]

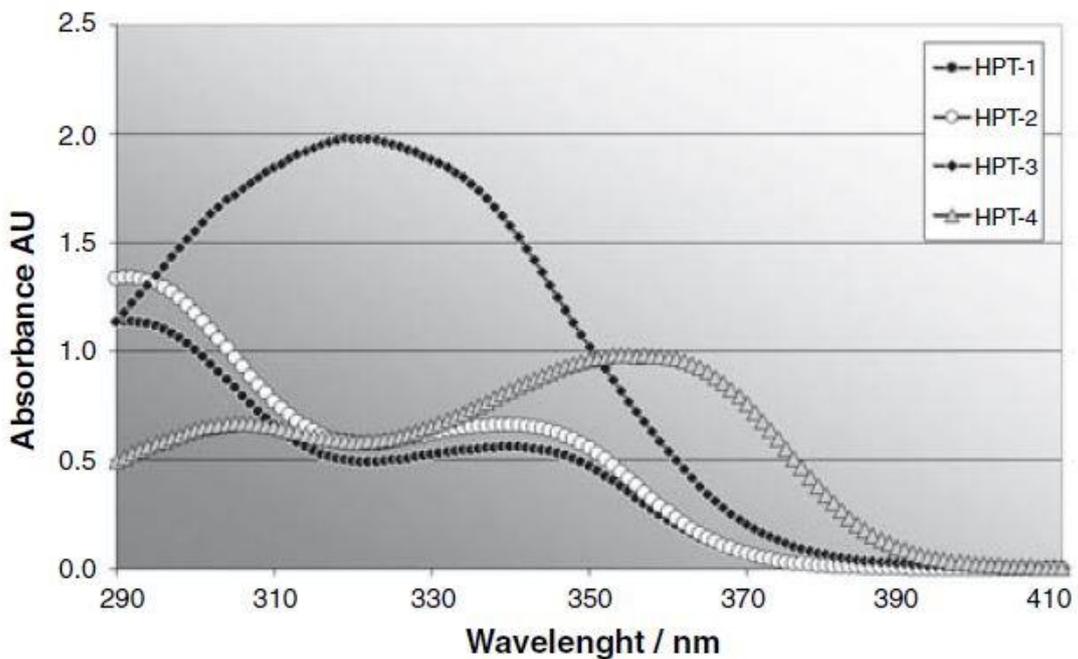


Figura 9 Assorbanza di vari HPT. Immagine tratta da [6]

La scelta degli UVA è effettuata in funzione delle loro proprietà foto-fisiche, principalmente l'assorbanza ( $A$ ) ovvero la capacità di assorbire una certa lunghezza d'onda e del coefficiente di estinzione ( $\epsilon$ ) che indica l'efficienza a filtrare quella specifica lunghezza d'onda, evitando quindi che vada ad interagire con il materiale. La legge utilizzata nello scegliere quale UVA utilizzare e la concentrazione da inserire nella formulazione è la legge di Lambert-Beer:

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (1.1)$$

Dove  $c$  indica la concentrazione di UVA e  $d$  lo spessore del film e quindi la lunghezza percorsa dalla luce (light path length). Quindi più lo spessore del film è piccolo e maggiore dovrà essere la concentrazione di UVA per poter garantire un certo livello di filtraggio dei raggi UV.

In 5 dei 6 campioni analizzati (A,B,C,E,F) sono presenti benzotriazoli, invece nel campione D sono presenti delle triazine con tecnologia NEAT (Novel Encapsulated Additive Technology) ovvero, utilizzando tecniche di incapsulazione, gli additivi vengono dissolti in una matrice di copolimero acrilico. Questa tecnologia permette di migliorare ancora di più le prestazioni delle HPT, soprattutto in termini di resistenza a lungo termine, stabilità durante lo stoccaggio del prodotto e le rendono adatte per utilizzi in applicazioni a bassi o zero VOC (Composti Organici Volatili) dato che per l'incorporazione non è necessario l'utilizzo di alcun tipo di co-solvente.

Come dimostra la legge di Lambert-Beer (1.1), quando lo spessore  $d$  diminuisce, deve crescere la concentrazione  $c$ . In superficie quindi dove  $d$  tende a zero, la concentrazione deve tendere all'infinito e perciò le UVA non riescono a garantire l'effetto protettivo. Per questo motivo è necessaria l'aggiunta delle HALS, che agiscono da stabilizzanti dei radicali liberi.

Le HALS sono composti chimici con la presenza di tetrametilpiperidina (TMP) come gruppo terminale e con catene principali differenti, variabili a seconda delle proprietà che si vogliono ottenere. La TMP è un'ammina eterociclica, la quale interviene nel processo di disattivazione dei radicali liberi formati sulla superficie del film trasformandoli in composti non dannosi. Il processo è detto ciclo di Denisov (figura 10)

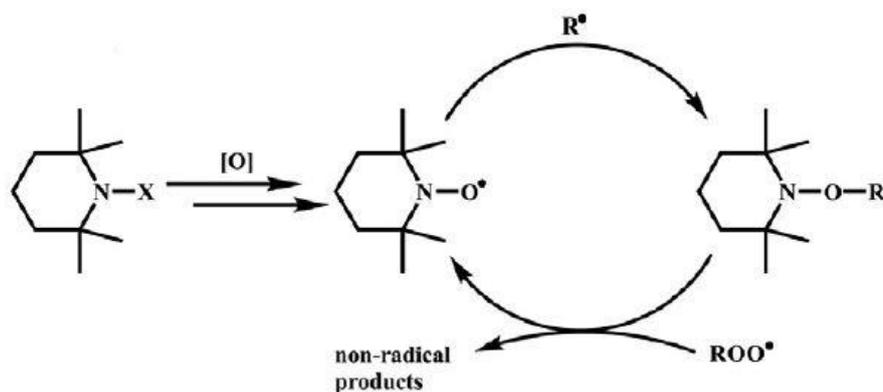


Figura 10 Ciclo di Denisov relativo al funzionamento delle HALS. Immagine tratta da [7]

L'ammina eterociclica reagisce in presenza di ossigeno e grazie all'energia  $h\nu$ , generando un radicale  $\text{NO}\cdot$  come specie attiva. Questo radicale cattura i radicali  $\text{R}\cdot$ , generati nel film di vernice per effetto dei raggi UV come visto nel processo di fotodegradazione, e si genera un'amminoetere NOR. Quest'ultima reagisce ancora con radicali perossidi  $\text{ROO}\cdot$  restituendo la specie attiva  $\text{NO}\cdot$  che potrà poi continuare il ciclo e disattivando il radicale perossido con la formazione di due molecole innocue.

#### 1.4. Indurimento

Il processo di indurimento è fondamentale nel campo delle vernici, perché permette di passare da un fluido, con i diversi componenti dispersi, ad un film solido e rigido, che svolgerà la sua funzione di copertura e protezione del substrato sottostante, raggiungendo le proprietà meccaniche desiderate.

Il processo di indurimento dei 6 prodotti analizzati è dato da una reticolazione chimica controllata, che avviene a temperatura ambiente e che prosegue finché l'acqua presente nel film non è evaporata, a cui si aggiunge anche l'indurimento fisico dovuto all'evaporazione dell'acqua. Le 2 molecole utilizzate per il processo di reticolazione sono l'ADH (Adipic acid diidrazide) e il DAAM (Diacetone Acrilamide) (figure 11 e 12)

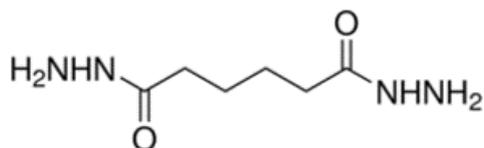


Figura 11 Molecola ADH

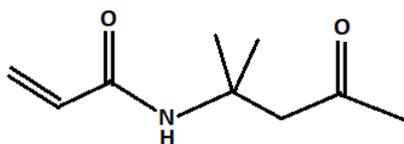


Figura 12 Molecola DAAM

Questo tipo di reticolazione chimica è stata oggetto di vari studi negli ultimi anni [8-9] perché specialmente adatta per prodotti all'acqua, che sono quelli in cui si sta muovendo maggiormente lo sviluppo e la ricerca, vista la sempre maggiore necessità di spostarsi verso prodotti a zero emissioni di composti volatili (ovvero bassi valori di VOC). Inoltre, questo tipo di reticolazione permette di aggiungere effetti di tridimensionalità alla vernice oltre che migliorarne le proprietà meccaniche finali. Il processo di reticolazione è complesso, con diversi fattori che possono influenzarlo come pH, tipo di monomeri, catalizzatori usati ecc... e non essendo argomento in esame in questo studio, che riguarda prodotti in uso dall'azienda e già ottimizzati dal punto di vista della formulazione, ne viene solamente riportato brevemente il processo di reticolazione, in figura 13.

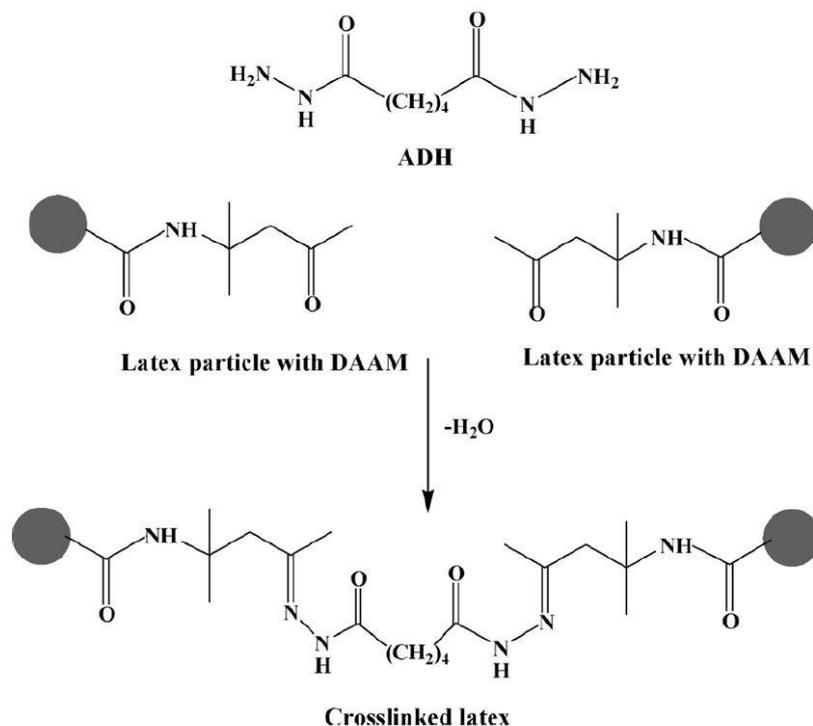


Figura 13 Processo di reticolazione chimica. Immagine presa da [9]

Oltre alla reticolazione chimica, non bisogna dimenticare anche il contributo dell'indurimento fisico, dovuto all'evaporazione dell'acqua. Infatti, man mano che il liquido evapora, le particelle si avvicinano tra loro fino ad arrivare al contatto e coalescere creando una struttura solida e stabile. Dal punto di vista termodinamico, la driving force di questo meccanismo è data dalla riduzione dell'area superficiale totale

rispetto alla condizione di particelle disperse nel liquido, con una riduzione dell'energia libera. La figura 14 riporta in maniera schematica il processo.

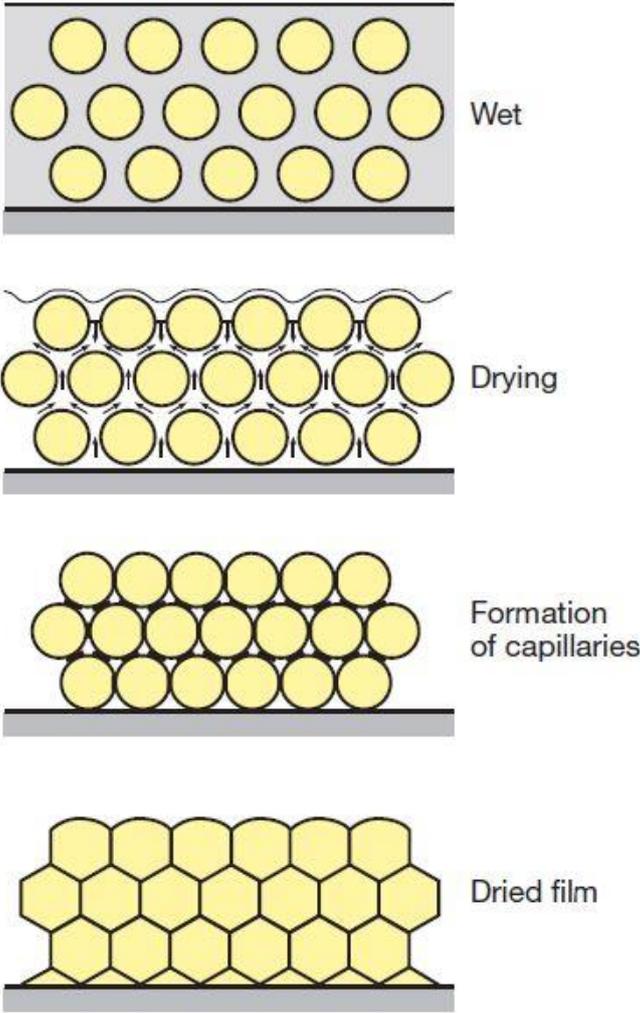


Figura 14 Schema del processo di indurimento fisico. Immagine tratta da [10]

## 2. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Per lo studio effettuato in questa ricerca si sono realizzati sia dei campioni di film libero sia dei provini in legno su cui è stato applicato un ciclo completo di verniciatura standard che l'azienda raccomanda per infissi.

### 2.1. Film libero

I campioni di film libero si sono ottenuti applicando la vernice su fogli di polietilene 10 cm x10 cm. L'applicazione è stata a spruzzo tramite aerografo, rilasciando una quantità di circa 300 g/m<sup>2</sup> di prodotto, così da ottenere uno spessore di circa 300µm, anche questo quantitativo standard consigliato dall'azienda per infissi.



*Figura 15 Applicazione della vernice sul foglio di Polietilene*

Dopo l'applicazione i campioni così realizzati sono stati lasciati asciugare per 7 giorni a temperatura ambiente e poi si è proceduto a rimuovere il film così realizzato dal foglio di polietilene.

Si sono realizzate 3 pellicole per ogni prodotto, per un totale di 18 pellicole, di cui una necessaria per realizzare i campioni che subiranno invecchiamento di 500 e 1008h all'interno del QUV, un'altra per gli invecchiamenti a 1500 e 2016h, ed una da tenere per riserva.

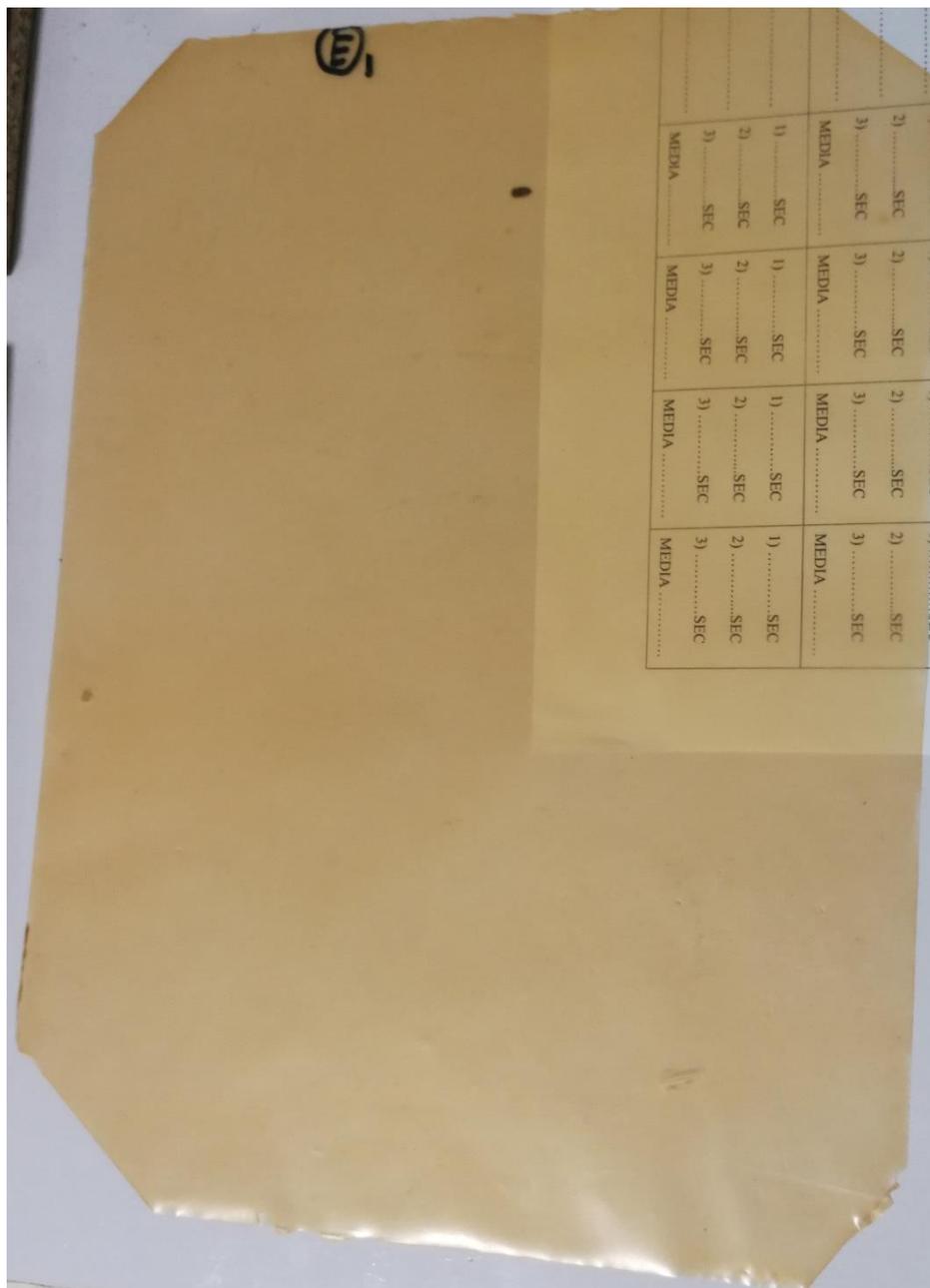


Figura 16 immagine del film di vernice staccato dal foglio di PE

## 2.2. Campioni in legno

Per la preparazione dei campioni in legno si sono presi dei supporti in pino che sono stati sottoposti poi alla procedura standard di verniciatura per infissi.



*Figura 17 Provini in legno prima della verniciatura*

Il primo passaggio di preparazione prevedeva una carteggiatura prima con grana 100, poi 120 ed infine 150 e l'applicazione dei ganci. Successivamente si è applicato un impregnante a base acqua colorato con ossidi di ferro, che conferisce un color noce ai provini. L'applicazione è stata effettuata per immersione ed i campioni sono poi stati lasciati asciugare per 4h. Successivamente si è applicato un fondo anch'esso a base acqua e lasciato asciugare per circa 8-10h.



*Figura 18 Campioni lasciati asciugare dopo le applicazioni di impregnante e fondo.*

Successivamente si è effettuata una ulteriore carteggiatura più leggera, con grana 280, per poi passare all'applicazione della finitura acrilica a spruzzo e lasciare poi i campioni asciugare per 7 giorni a

temperatura ambiente. La finitura è stata applicata solamente sulla superficie che verrà sottoposta direttamente alle lampade UV, mentre impregnante e fondo, applicati per immersione sono stati applicati su tutta la superficie del provino.

Siccome il legno di testa ed i lati del provino tendono ad accumulare minor quantità di vernice e potrebbero costituire delle zone di debolezza durante i test di invecchiamento artificiale, sono stati ricoperti applicando uno strato di sigillante acrilico, che li va quindi ad isolare dall'accumulo di acqua e umidità che potrebbero poi compromettere il test della superficie frontale dove vi è invece la giusta concentrazione e spessore di prodotto.



*Figura 19 Provini in legno con applicazione del sigillante acrilico sul legno di testa e sui lati dei campioni.*

Sono stati realizzati 2 campioni in legno per ogni prodotto, per un totale di 12, di cui una serie serve come controllo ed un'altra serie servirà per l'esecuzione dei test dopo i vari cicli di invecchiamento di 500, 1008, 1500 e 2016 h.

### 3. METODOLOGIE DI PROVA

In questo capitolo saranno descritti i macchinari e le metodologie di prova utilizzate, descrivendo i parametri inseriti, la preparazione dei campioni e verranno riportati alcuni dei risultati delle analisi ottenute, a titolo descrittivo ed esplicativo della prova effettuata.

#### 3.1. QUV E INVECCHIAMENTO ARTIFICIALE

La procedura principale di questo studio è l'invecchiamento artificiale dei film liberi a tempi prefissati di 500, 1008, 1500 e 2016 ore, con lo scopo di rimuovere dopo ogni intervallo di tempo i vari campioni ed analizzarli per poter valutare le variazioni delle proprietà dopo ogni step di invecchiamento. Oltre ai film liberi verranno effettuati anche dei test sui campioni in legno che saranno descritti nei paragrafi successivi.

L'invecchiamento artificiale è stato eseguito utilizzando un QUV tester per invecchiamento accelerato della Q-LAB [1], montante lampade UVA-340, le quali riproducono in maniera amplificata la componente UV della luce solare mentre non presentano la componente di luce nel visibile, come mostrato nella figura 20, che riporta il confronto tra l'irradianza delle lampade UVA-340 e quella della luce solare.

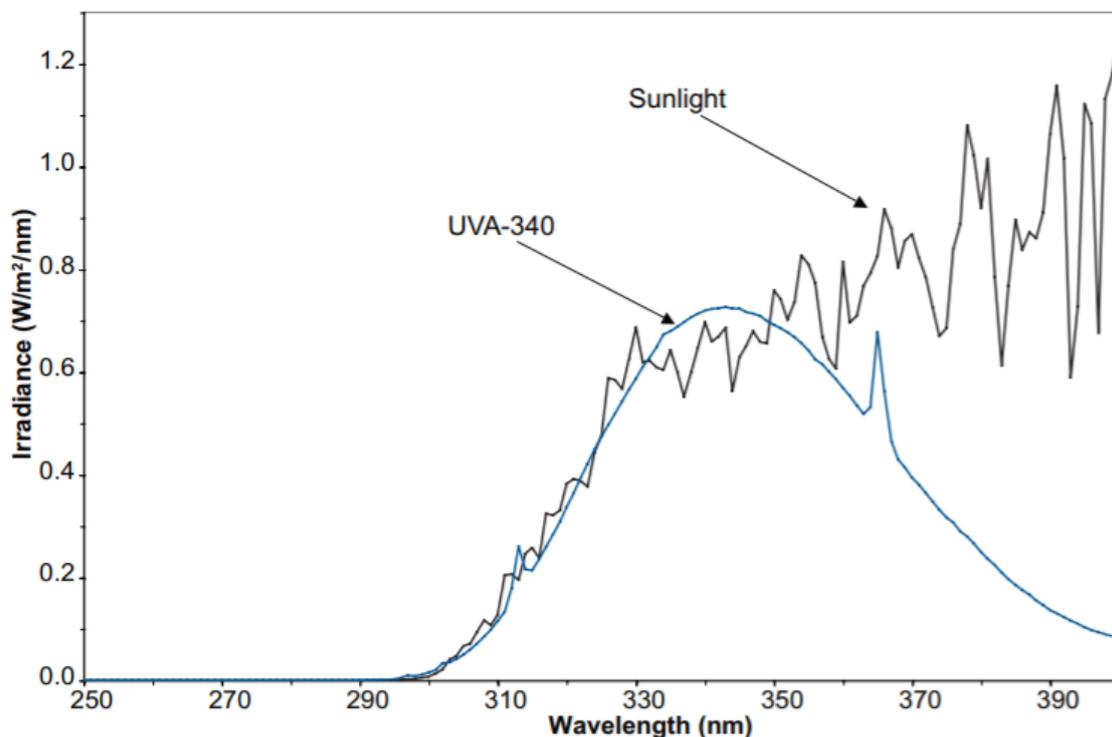


Figura 20 Confronto tra lo spettro della lampada UVA-340 e della luce solare. Immagine tratta da [13]

Il macchinario presenta 3 fasi:

- A) Fase di condensa/rugiada generata riscaldando acqua a 45°C, per 24h
- B) Fase di irraggiamento UV per 2 ore e 30 minuti
- C) Fase di "pioggia" (spray di acqua) per 30 minuti

Un ciclo completo parte dalla fase A e poi segue con le fasi B e C che sono ripetute per 48 volte alternando B-C-B-C ecc... prima di tornare alla fase A e ricominciare con un nuovo ciclo. La procedura usata dall'azienda prevede un'irradianza di 0,89W/m<sup>2</sup>, valore letto ad una  $\lambda$  di 340 nm ed un controllo di temperatura tale che sia di 45°C per il ciclo di condensa, di 60° durante l'irraggiamento UV mentre non è previsto alcun controllo durante la fase di pioggia.

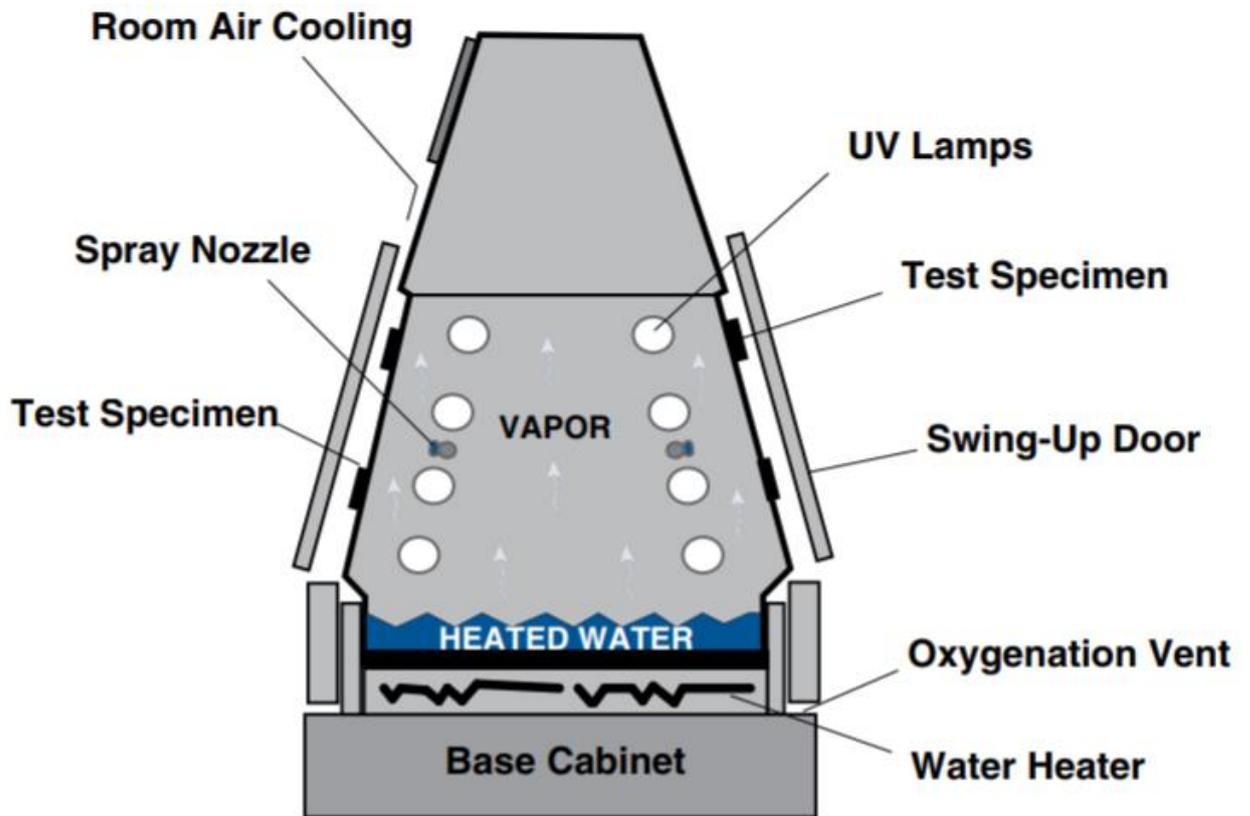


Figura 21 Schema del QUV Tester. Immagine tratta da [14]

Per predisporre il campione di film libero all'interno del macchinario si sono utilizzati dei supporti standard per QUV Tester. Si è ritagliato dal campione intero la quantità necessaria per ricoprire il supporto e si è bloccato il film ai bordi del supporto stesso utilizzando del nastro adesivo. In alternativa si potevano utilizzare degli appositi fermi in alluminio, ma si è preferito lasciare il campione libero, come esguito anche nella ricerca [2] per evitare eventuali tensioni che avrebbero potuto danneggiare o rompere il campione.



Figura 22 Predisposizione dei campioni di film libero nel QUV tester

Per quanto riguarda invece i campioni in legno, dopo aver segnato nella parte posteriore, non verniciata con la finitura, quali erano i campioni da destinare ai test e quali da utilizzare come confronto, sono stati anch'essi inseriti direttamente nel QUV tester.



*Figura 23 Posizionamento dei campioni in legno*

Una volta terminato il tempo prestabilito di invecchiamento, i campioni sono stati rimossi e lasciati condizionare per una settimana come previsto nella norma UNI EN 927-6, per poi procedere all'esecuzione dei test.

### **3.2. DMA**

I test per la misura dei parametri fisici dei campioni ovvero  $T_g$ ,  $\tan\delta$  e modulo conservativo e dissipativo ( $E'$  ed  $E''$ ) sono stati eseguiti utilizzando una DMA 8000 della Perkin Elmer.



*Figura 24 Dma 8000*

L'analisi effettuata dalla DMA consiste nella valutazione della risposta del campione all'applicazione di uno stress sinusoidale ad un certo valore di tensione ( $\sigma$ ) e con una frequenza fissa oppure si può anche applicare una rampa crescente o decrescente di frequenze. Le analisi si possono eseguire ad una temperatura fissa o applicando una rampa di temperatura, ed in questo caso andrebbe definita in realtà come Dmta ovvero (Dinamic mechanical thermal analysis). È buona norma andare ad eseguire separatamente la rampa di temperatura o di frequenza, poiché la loro combinazione, anche se fornisce comunque dei risultati, potrebbe portare alla perdita di accuratezza della misura.

Ciò che viene studiato dalla DMA è la risposta del campione allo stress applicato. Essendo lo stress sinusoidale, anche la risposta, ovvero la deformazione ( $\epsilon$ ), sarà sinusoidale, con un "ritardo" di fase  $\delta$  (Figura 25).

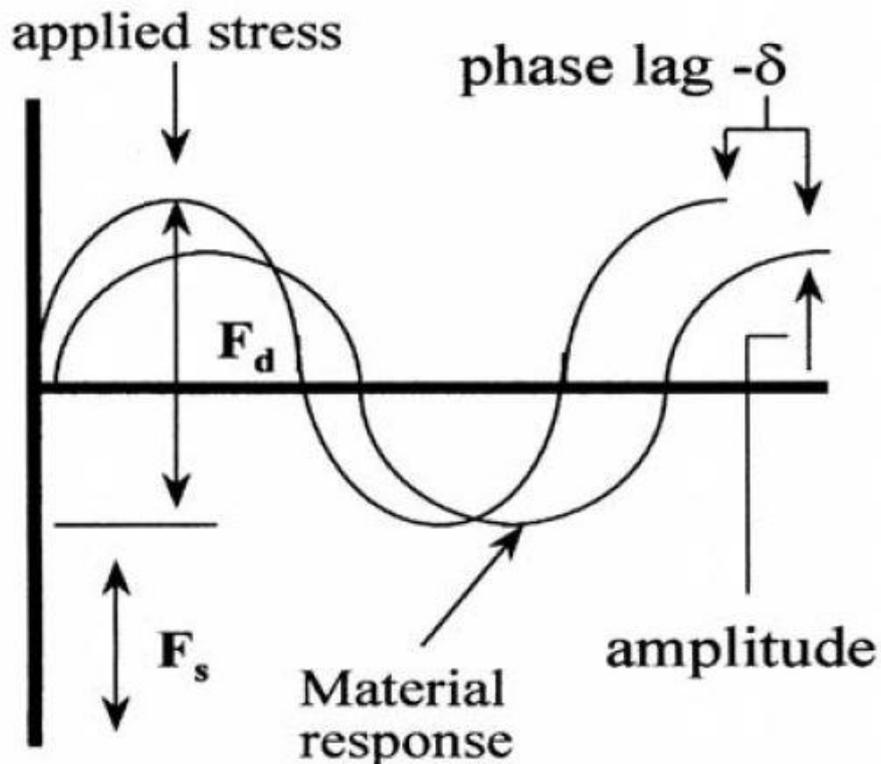


Figura 25 Schema del funzionamento della Dma. Immagine tratta da [15]

La presenza di questo ritardo di fase  $\delta$  è dovuta alla natura viscoelastica, in quanto la risposta del materiale si può suddividere in 2 componenti, una elastica ed una viscosa.

La forzante applicata è pari a:

$$\sigma = \sigma_o \sin(\omega t) \quad (3.1)$$

La risposta del materiale sarà del tipo

$$\epsilon(t) = \epsilon_o \sin(\omega t + \delta) \quad (3.2)$$

Che dopo una semplice trasformazione usando le formule della trigonometria diventa:

$$\epsilon(t) = \epsilon_o [\sin(\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta] \quad (3.3)$$

Quest'ultima si può dividere nelle due componenti di deformazione in fase e deformazione fuori fase

$$\epsilon' = \epsilon_o \sin \delta \quad (3.4)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_o \cos \delta \quad (3.5)$$

Questo vale allo stesso modo per i due moduli,  $E'$  modulo conservativo ed  $E''$  modulo dissipativo, la cui somma fornisce il modulo complesso  $E^*$  ed il cui rapporto fornisce invece la tangente del ritardo di fase  $\delta$ :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.6)$$

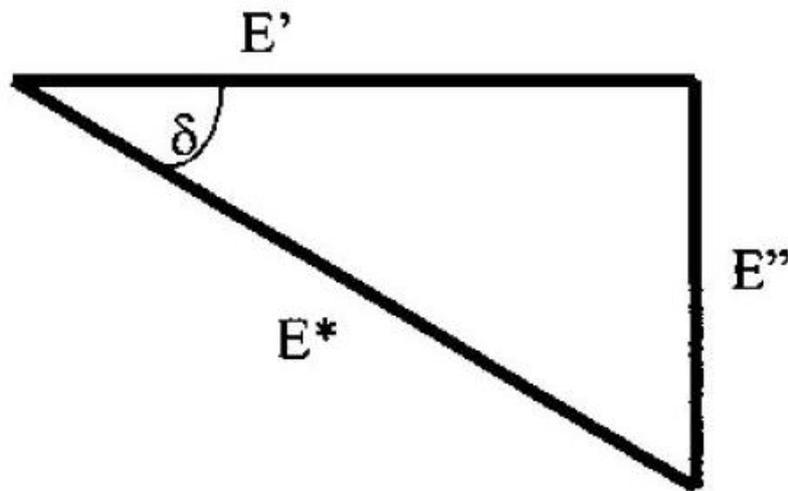


Figura 26 Somma vettoriale dei due moduli che fornisce il modulo complesso  $E^*$ . Immagine tratta da [15]

Bisogna porre attenzione nella definizione dei 2 moduli. Il modulo  $E'$  è definito modulo conservativo poiché indica la quantità di energia che il materiale tende ad accumulare e restituire come risposta elastica ad uno stimolo. Praticamente ci dà un'indicazione dell'elasticità del materiale, ma non va confuso con il modulo di Young ( $E$ ), perché il modulo di Young è calcolato come la pendenza della curva stress-deformazione del materiale, che si ottiene tramite un range di stress e di conseguenti deformazioni, mentre qui è come se andassimo a valutare un singolo punto della curva essendo il valore di stress di riferimento  $\sigma_0$  costante. Inoltre, la modalità di test con cui si ottengono i due valori sono completamente diverse: Il modulo di Young è normalmente riferito alla prova di trazione, dove il materiale viene continuamente sottoposto ad uno stress crescente, mentre nel caso di  $E'$  il test effettuato dalla Dma è un test dinamico con una forzante sinusoidale, i cui valori di stress oscillano.

Il modulo  $E''$  invece si interpreta come la quantità di energia dissipata (per questo è detto modulo dissipativo) dal materiale a causa di movimenti interni o frizione. La  $\tan\delta$  che rappresenta il rapporto tra le 2 si può interpretare come una misura dello smorzamento, ovvero di quanto efficacemente il materiale dissipa energia per riarrangiamenti molecolari o per frizioni interne.

Per questo motivo il picco della  $\tan\delta$  viene preso come riferimento per la misura della  $T_g$  tramite la Dma. La temperatura alla quale la  $\tan\delta$  raggiunge il suo valore massimo ci sta ad indicare il momento in cui l'effetto di dissipazione dell'energia è massimo a causa appunto del grande aumento di volume libero dovuto all'attivazione dei riarrangiamenti molecolari su larga scala, con movimenti di lunghi tratti della catena polimerica. Non sempre però il riferimento viene preso utilizzando la  $\tan\delta$ . Altri metodi di valutazione prendono come  $T_g$  la temperatura alla quale inizia il calo del modulo  $E'$ , oppure la temperatura alla quale si ha il valore massimo nel picco di  $E''$  o alla quale inizia la crescita di  $E''$ .

È perciò sempre importante definire le modalità di prova e quale metodo di valutazione della  $T_g$  è stato utilizzato, perché in base al metodo utilizzato si possono avere differenze nella misura anche di 10-20°C. Molto importante è anche la corretta definizione della frequenza utilizzata, perché all'aumentare della frequenza della forzante, il materiale subisce una maggiore quantità di stimoli nell'unità di tempo, e questo va ad aumentare la sua risposta elastica e quindi la transizione vetrosa a parità di condizioni si verificherà in ritardo, con un aumento della  $T_g$  in funzione dell'aumento della frequenza impostata.

La Dma è costituita da un motore, collegato al braccio mobile, il quale applicherà la forzante sinusoidale. Sempre nello stesso albero di collegamento vi è un trasduttore di spostamento induttivo, che misurerà la risposta sinusoidale del campione alla forzante. Nell'ambiente di prova vi è poi un disco che permette il montaggio dei componenti in modo da ottenere la configurazione di prova desiderata. Il campione è poi montato tra il braccio mobile che applicherà lo sforzo ed un altro afferraggio fisso. Vicino al campione vi è un sensore di temperatura che permette di monitorare l'andamento della temperatura e regolare l'attività del forno, per mantenere i parametri impostati della rampa di temperatura, mentre per raggiungere le temperature di partenza, se inferiori alla Temperatura ambiente, si raffredda tramite azoto liquido. Lo schema di funzionamento è riportato nella figura 27

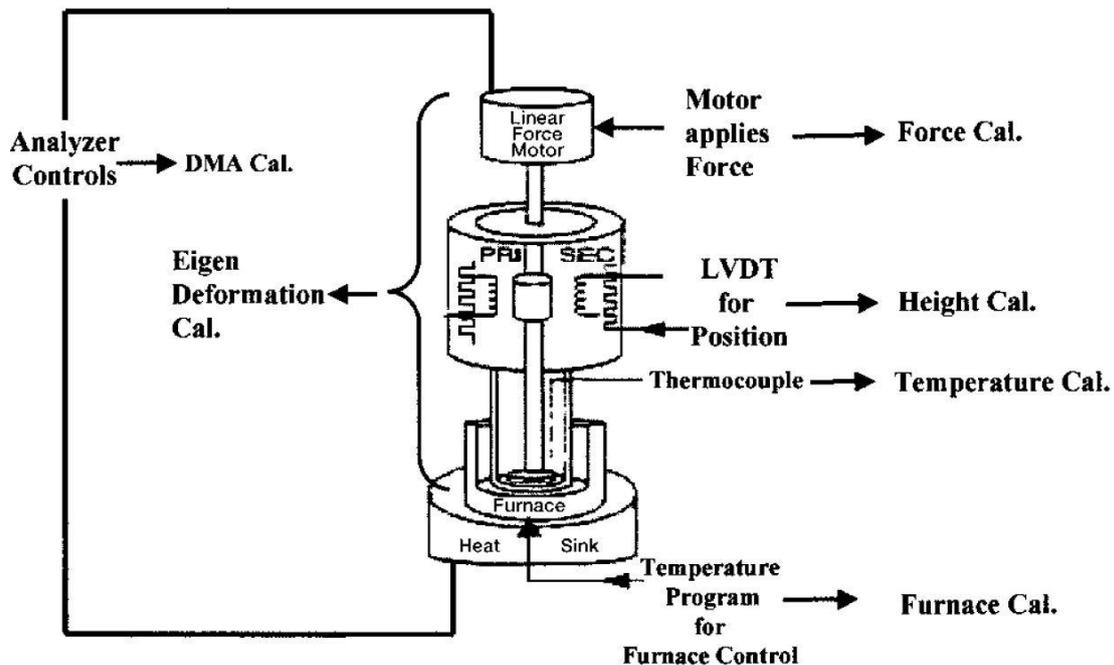


Figura 27 Schema di funzionamento della DMA, dove lo shaker applica lo stress sinusoidale, e il LVDT (trasduttore di spostamento induttivo) misura la risposta sinusoidale del campione (ovvero la deformazione). Immagine tratta da [15]

In questa ricerca è stata utilizzata la configurazione "tensione" (figura 28) e l'analisi è stata eseguita con una rampa di temperatura di 5°C/min, partendo da -60 o -30°C fino ad arrivare a 160/130°C. La temperatura di inizio o fine test dipendeva dal tipo di campione, poiché con il procedere dell'invecchiamento alcuni campioni erano così fragili da rompersi se portati a temperature di inizio test troppo basse, mentre altri non resistevano alle temperature di arrivo, degradandosi e rendendo poi difficile l'operazione di rimozione dei residui dagli afferraggi del macchinario. La frequenza del campionamento era costante e pari ad 1Hz, la modalità di analisi usata è la "Ratio tension" in cui il sistema applica una forza statica pari a quella dinamica moltiplicata per un coefficiente moltiplicatore della forza settato a 1,2.



*Figura 28 Configurazione in tensione della DMA*

I campioni analizzati con la DMA sono stati realizzati utilizzando una dima rettangolare con cavità di lunghezza 44,50 mm e larghezza di 8,50 mm. La dima veniva posta sul film libero e poi con un colpo di martello si incideva il film ottenendo la separazione del provino dal resto della pellicola (figura 29). Con alcuni dei film, resi più rigidi dopo i vari step di invecchiamento, non si riusciva ad ottenere direttamente con un colpo di martello il provino, poiché l'urto frantumava il provino stesso. In quei casi il provino veniva ottenuto ritagliando con un bisturi il contorno lasciato dalla dima dopo un colpo di martello più debole per evitare di frantumare il film stesso.



*Figura 29 dima, martello e campione realizzato dal film di pellicola*

Dopo aver ottenuto il campione, i valori di spessore e larghezza venivano misurati con un calibro digitale, facendo una media su 3 misurazioni, per poterle inserire all'interno del software, mentre la lunghezza era fissa, di 10,45 mm, pari alla distanza tra i due afferraggi del macchinario.

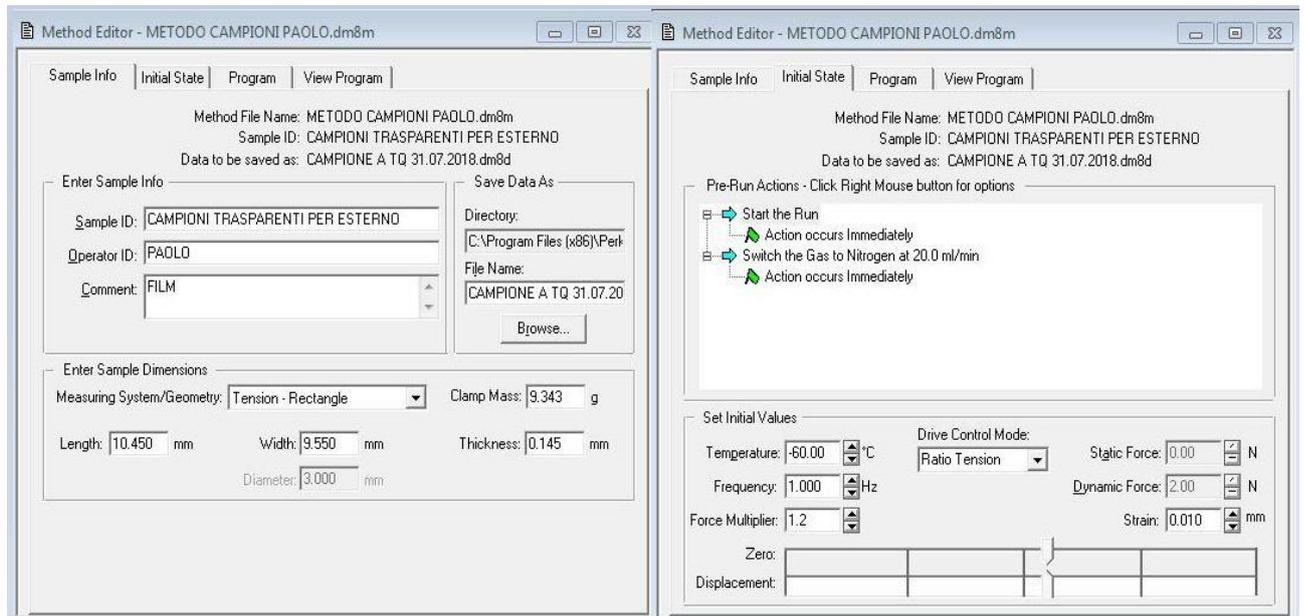


Figura 30 Parametri inseriti nel software della Dma per l'analisi

Il campione veniva inserito nel primo afferraggio mobile, bloccato e poi si applicava una preforza statica pari a -0,4N. Il campione veniva poi fissato sul clamp fisso e la forza statica veniva rimossa, in modo da pretensionare leggermente il campione.

Per ogni step di invecchiamento (campione tal quale, dopo 500 h di invecchiamento, dopo 1008, dopo 1500 e dopo 2016) sono stati analizzati dai 3 ai 5 campioni, in modo da ottenere almeno 3 curve confrontabili, dalle quali poter fare una media dei valori ottenuti. Nelle curve si sono poi presi come riferimento i picchi della  $\tan\delta$  per valutare la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) ed eventuali transizioni secondarie se presenti, ed i valori del modulo conservativo  $E'$  a  $-20^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  e  $23^\circ\text{C}$  ( $T$ , ambiente) che rappresentano i valori prima, in prossimità e dopo la  $T_g$  per quasi tutti i campioni, ed il valore del modulo  $E''$  massimo e a  $0^\circ\text{C}$ .

Filename: C:\Progra...\CAMPIONE A4 TQ 01.08.2018.dm8d  
 Operator ID: PAOLO  
 Sample ID: CAMPIONI TRASPARENTI PER ESTERNO  
 Comment: FILM

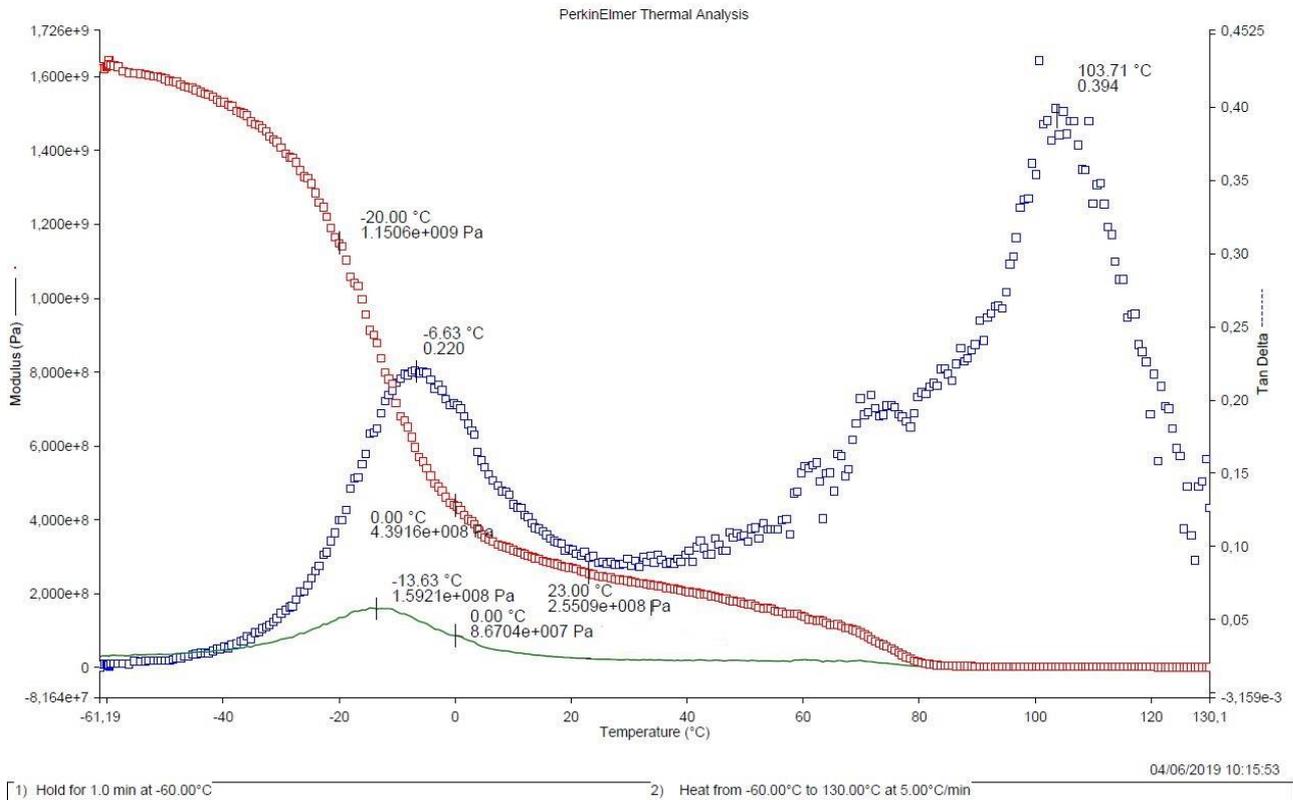


Figura 31 Analisi del campione A tal quale, con la curva rossa che rappresenta il modulo conservativo, la curva blu la  $\tan\delta$  e la curva verde il modulo dissipativo.

Il secondo picco della  $\tan\delta$  che si nota in figura 31 rappresenta la fase di degradazione del campione o una fase di fusione di cere o altri elementi plastificanti inseriti all'interno della formulazione. È stata individuata nel grafico ma non verrà poi considerata nella fase di analisi dei risultati poiché non utile ai fini della ricerca, dato che difficilmente delle vernici per esterno raggiungeranno tali temperature in fase di utilizzo.

### 3.3. DSC

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) è stata utilizzata come la DMA per poter valutare la Tg dei diversi campioni a partire da quelli tal quali e poi per ogni step di invecchiamento. Il macchinario usato in questa ricerca è una DSC 6000 della Perkin Elmer

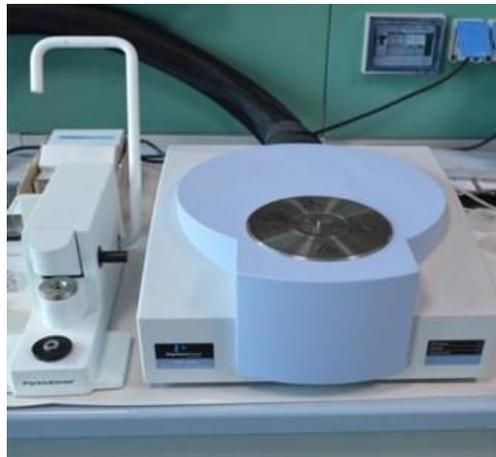


Figura 32 DSC 4000 Perkin Elmer

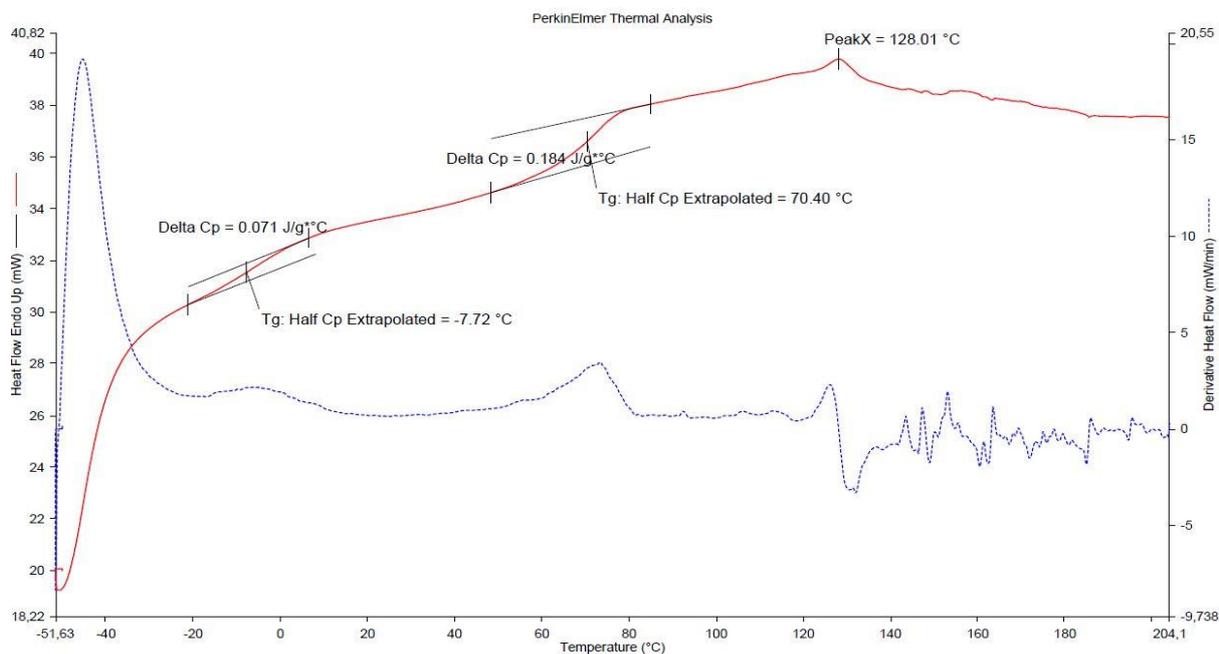
Mentre la Dma valuta parametri meccanici del campione sottoponendolo ad uno stress oscillatorio, nella DSC lo studio è più di natura termodinamica. La valutazione del comportamento del campione è effettuata misurando la variazione del flusso di calore durante una rampa di temperatura. La capacità termica  $C_p$  [ $J/K^\circ$ ] di un materiale cresce al crescere della temperatura ma subisce delle discontinuità durante le transizioni di fase, e proprio questa variazione genera un aumento del flusso di calore che il macchinario deve fornire al campione. La temperatura alle quali avvengono queste transizioni ( $T_g$ ,  $T_m$ , fenomeni di cristallizzazione o reticolazione ecc..) si potrà riconoscere nel grafico per delle variazioni nella misura del flusso di calore. Le transizioni che saranno visibili nei campioni di questa ricerca sono la transizione vetrosa e la fusione.

L'analisi viene effettuata inserendo nella fornace del macchinario due capsule metalliche, costituite da un materiale tale da essere inerte durante tutta la fase di analisi, di cui una vuota, agente come riferimento, e l'altra riempita del materiale che si vuole analizzare. L'ambiente di prova viene portato alla temperatura di partenza del test flussando all'interno azoto gassoso refrigerato, tramite un sistema di raffreddamento (Intracooler) e dopo aver mantenuto i campioni per un certo periodo di tempo alla temperatura di partenza inizierà la rampa di temperatura. Il macchinario misura il flusso di calore [mW] necessario per riscaldare i due campioni e mantenerli alla stessa temperatura. Questo porterà ad avere una curva del flusso di calore crescente, poiché nel campione vuoto, non ci saranno variazioni della  $C_p$ , se non minimali, mentre nel campione riempito di materiale, la  $C_p$  crescerà al crescere della Temperatura e servirà sempre una quantità di calore maggiore da fornire al campione rispetto al riferimento per poter mantenere la stessa temperatura. Per questo motivo il test è definito calorimetria a scansione differenziale, perché appunto valuta il differenziale di calore da fornire tra i 2 campioni.

La transizione vetrosa è visibile nell'analisi alla DSC perché avremo una crescita improvvisa della  $C_p$  che verrà visualizzata con una sorta di scalino nel grafico, e con la "baseline" che si alzerà. La valutazione della Temperatura è poi possibile andando ad utilizzare uno strumento del software che estrapola la  $T_g$  mediando la zona di inizio e fine transizione, ovvero graficamente le due zone dove si ha l'inizio e la fine della variazione di curvatura della baseline (Figura 33)

Tra le altre transizioni visibili vi è anche la fusione, in cui la  $C_p$  del materiale va all'infinito, poiché durante la fusione la temperatura resta costante ed il calore fornito viene utilizzato per la trasformazione (calore latente di fusione). Nel grafico la fusione viene visualizzata come un picco del flusso di calore e viene valutata come temperatura di fusione la temperatura dove si ottiene il valore massimo relativo a questo picco (Figura 33). Nei campioni analizzati la fusione può essere dovuta a cere o altri plastificanti presenti nel prodotto.

Filename: C:\Data\Dat...\Campione F1 TQ to ciclo.d6d  
Operator ID:  
Sample ID: Campione F1 TQ 1o ciclo  
Sample Weight: 29.800 mg  
Comment:



1) Hold for 1.0 min at -50.00°C

2) Heat from -50.00°C to 210.00°C at 20.00°C/min

19/09/2018 15:25:57

Figura 33 Analisi DSC del campione F, dove si possono vedere due transizioni di fase ed un picco di fusione, probabilmente relativo ad una cera o ad altro plasticizzante inserito.

In questa ricerca i campioni sono stati realizzati utilizzando delle capsule in alluminio non forate, nelle quali sono stati inseriti circa 30 mg di prodotto. L'analisi è stata condotta con una rampa di Temperatura di 20° C/min, partendo da -50° C ed arrivando a 210° C, con un flusso di azoto di 20.0 mL/min. Per ogni campione sono stati eseguiti due cicli di analisi, scegliendo solitamente la seconda analisi come riferimento, perché nel primo grafico spesso vi erano picchi relativi alla fusione di cere e la presenza di alcune impurità che causavano una quantità di rumore che non rendeva chiara la lettura della Tg. Anche qui la temperatura di fusione delle cere o di eventuale degradazione del provino è stata segnalata nei grafici ma non verrà poi riportata nell'analisi dei risultati perché non influente ai fini della ricerca.

### 3.4. SPETTROSCOPIA UV-VIS

La spettroscopia UV-Vis è stata utilizzata per valutare come varia l'interazione dei campioni con la luce con il procedere dell'invecchiamento, in modo da poter valutare se ci sono stati cambiamenti a livello di trasparenza dei campioni e se si è ridotta l'efficacia degli assorbitori UV. Il macchinario utilizzato è uno spettrofotometro Shimadzu UV-2501 PC (figura 34).



Figura 34 Uv-2501 PC Shimadzu

Il principio di funzionamento dello spettrofotometro è abbastanza semplice. Una sorgente di luce emette una radiazione luminosa, contenente tutte le lunghezze d'onda del visibile e dell'ultravioletto, che passa poi per un monocromatore, che per diffrazione, permette di dividere questa luce in radiazioni aventi una singola lunghezza d'onda. Di volta in volta tramite il monocromatore si riesce ad avere in uscita la lunghezza d'onda oggetto di analisi, che viene inviata sia sul campione che sul riferimento (slot vuoto, quindi aria). Un rilevatore permetterà di valutare l'intensità della radiazione dopo aver attraversato il campione. Per passare poi alla lunghezza d'onda successiva basta una rotazione del monocromatore o delle lenti presenti nel macchinario, per inviare alla zona di uscita una radiazione con lunghezza d'onda diversa.

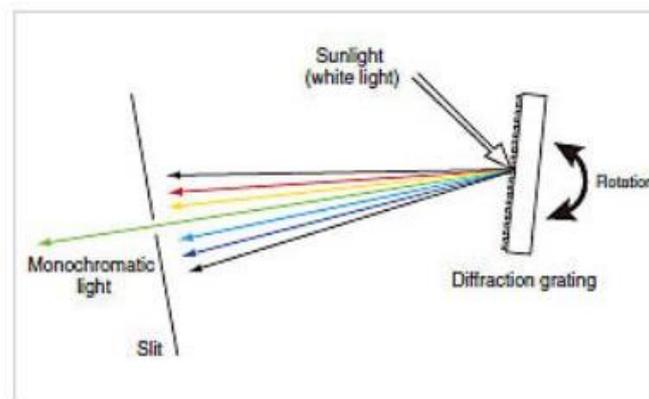


Figura 35 Funzionamento del monocromatore. Immagine tratta da [16]

Il valore che viene valutato è dunque la trasmittanza  $T$ , espressa in termini percentuali, data da:

$$T = \frac{I_t}{I_o} \quad (3.7)$$

Dove  $I_t$  è l'intensità della luce trasmessa ovvero dopo esser passata attraverso il campione mentre  $I_o$  è l'intensità della luce rilevata nel riferimento, ovvero la stessa inviata dallo strumento. Lo spettro di nostro interesse è quello UV e visibile della luce solare, quindi con lunghezza d'onda da 280 a 720 nm. L'interesse principale è quello di valutare la trasmittanza nella zona ultravioletta (da 280 a 380 nm), dove per effetto degli assorbitori UV, il valore dovrebbe essere nullo. Nella zona del visibile invece la trasmittanza sarà in parte ridotta poiché il film è colorato per effetto dell'aggiunta dei coloranti a base di ossido di ferro, ma i valori devono rimanere comunque abbastanza alti, dato che il film deve essere trasparente. Tra gli altri parametri impostati per l'analisi vi sono la velocità di scansione e l'ampiezza dello slit d'uscita della luce a 2.0 nm (figura 36).

Spectrum Parameters				
Measuring Mode	<input type="radio"/> Abs	<input checked="" type="radio"/> T%	<input type="radio"/> R%	<input type="radio"/> Energy
Recording Range	Low	<input type="text" value="0,0"/>	To High	<input type="text" value="100,0"/>
Wavelength Range (nm)	Start	<input type="text" value="720"/>	To End	<input type="text" value="280"/>
Scan Speed	<input type="radio"/> Fast	<input checked="" type="radio"/> Medium	<input type="radio"/> Slow	<input type="radio"/> Very Slow
Slit Width (nm)	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.2	<input type="radio"/> 0.5	
	<input type="radio"/> 1.0	<input checked="" type="radio"/> 2.0	<input type="radio"/> 5.0	
Sampling Interval (nm)	<input checked="" type="radio"/> Auto	<input type="radio"/> 0.05	<input type="radio"/> 0.1	<input type="radio"/> 0.2
		<input type="radio"/> 1.0	<input type="radio"/> 2.0	
<input type="button" value="OK"/> <input type="button" value="Auto File..."/> <input type="button" value="Repeat Scan..."/> <input type="button" value="Energy..."/> <input type="button" value="Cancel"/>				

Figura 36 parametri utilizzati nell'UV-Vis

I campioni sono stati preparati semplicemente ritagliando il film di vernice per ottenere dei provini rettangolari 50 x 25 mm, tali da coprire per intero il rilevatore di luce del macchinario. Nella figura 37 è riportata una misura di trasmittanza.

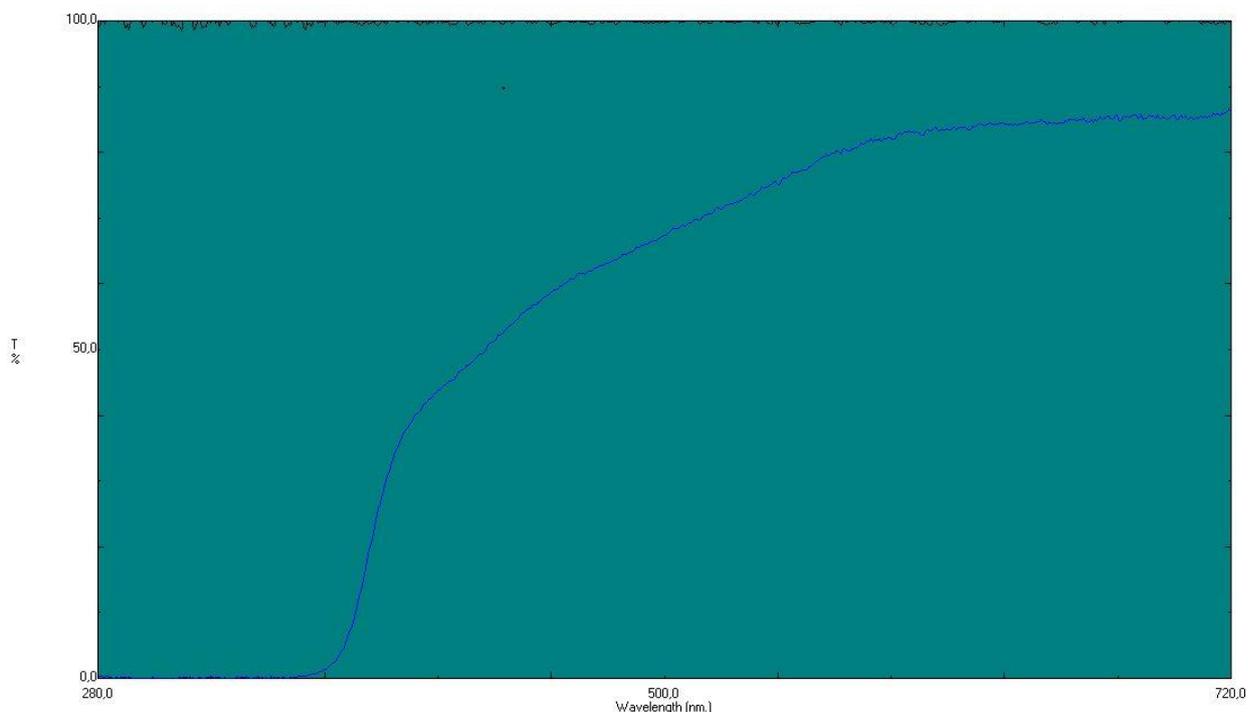


Figura 37 Misura della trasmittanza del campione A

### 3.5. SPETTROSCOPIA FT-IR

La Spettroscopia FT-IR è stata utilizzata per valutare eventuali variazioni composizionali del campione a seguito dell'invecchiamento. È stato utilizzato uno spettrometro Nicolet iS50 FT-IR della Thermo Fisher, ed i campioni analizzati erano gli stessi film da cui si ricavano i provini per la DMA, essendo necessaria solamente una piccola porzione di materiale da sottoporre a valutazione e non causando il test alcun tipo di danneggiamento del provino.



Figura 38 spettrometro Nicolet iS50 FT-IR della Thermo Fisher,

La FT-IR (Fourier Transformed Infrared) è un metodo di spettroscopia infrarossa in cui si va a valutare la quantità di radiazione infrarossa residua dopo l'attraversamento del campione. Ogni materiale infatti, in funzione della sua composizione, assorbe radiazioni infrarosse a determinate lunghezze d'onda, tali da far passare le molecole che lo compongono da uno stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. Essendo queste vibrazioni attivate da lunghezze d'onda ben precise, è possibile dall'analisi dello spettro ottenuto risalire alla composizione del materiale ed anche ad un'analisi semiquantitativa, in funzione dell'ampiezza del picco ottenuto.

Il metodo utilizzato per l'analisi dei campioni è L'ATR (Attenuated Total Reflectance), particolarmente adatta per l'analisi di campioni solidi e liquidi, che devono essere posti a contatto con la punta dello strumento, costituita da un cristallo ad alto indice di rifrazione (diamante nel macchinario in esame). La radiazione IR riflessa dal cristallo penetra nel campione e viene poi nuovamente riflessa dal campione al cristallo più volte prima di arrivare al detector.

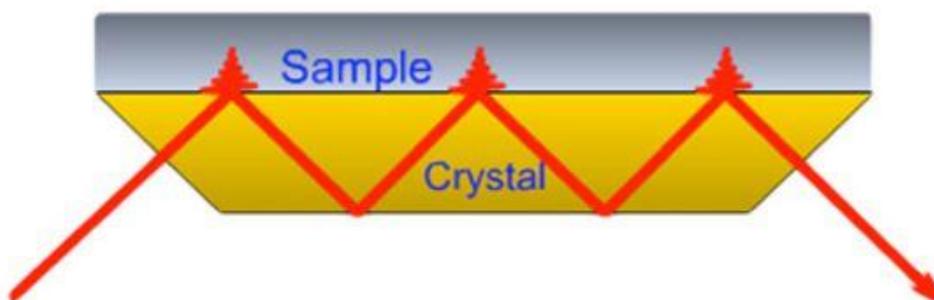


Figura 39 Riflessione della radiazione IR tra campione e cristallo. Immagine tratta da [17]

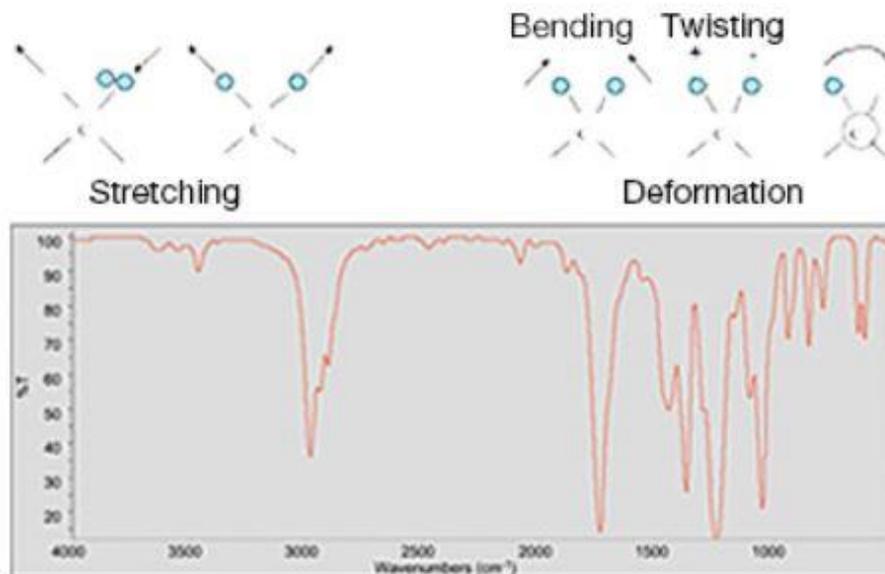


Figura 40 Esempio di spettro ottenibile con l'FT-IR e sopra possibili stati eccitati delle molecole per effetto della radiazione IR. [Immagine tratta da [18]]

### 3.6. IMPACT TEST

L'impact test o test di resistenza all'impatto è un test tipico per superfici, stabilito nella sua procedura dalla ISO 4211-4. È previsto l'utilizzo di un cilindro in acciaio forato a diverse altezze in modo da poter inserire un blocco che fermi il peso all'altezza desiderata per poi rimuoverlo e lasciarlo cadere sulla superficie da testare (Figura 41). È altresì necessario che il piano di appoggio, dove il pannello da testare viene posato, sia orizzontale e piatto, fornendo un supporto rigido al pannello.

La procedura della norma prevede l'esecuzione sullo stesso pannello di 5 prove, con distanza tra le zone di impatto di almeno 20mm, a diverse altezze (in tutto 6) per un totale di 30, per poi andare a fare una valutazione tramite microscopio ottico, con un ingrandimento di almeno 7x (in questa ricerca è stato utilizzato un ingrandimento 10x), delle fratture generate dall'impatto sulla superficie, assegnando punteggi da 1 (area di frattura vasta, con cerchi di frattura multipli e concentrici tra loro) a 5 (nessun segno di frattura).

Nel nostro studio, l'interesse è focalizzato nella variazione dei risultati prima, durante e a fine invecchiamento artificiale e vista anche la ridotta dimensione dei campioni in legno, la procedura effettuata è stata semplificata rispetto alla norma, riducendo il numero di prove ma mantenendo però il rispetto delle distanze di esecuzione tra una prova e l'altra.

Si è dunque utilizzato un peso di 0,5 kg, posto ad un'altezza di 100 mm per eseguire 3 prove ad ogni livello di invecchiamento, a partire dal campione tal quale, con lo scopo di valutare la variazione di rigidità del film di vernice a causa dell'invecchiamento. Inizialmente si era scelta l'altezza di 200 mm, ma siccome per tutti i campioni la frattura ottenuta era già molto evidente, si è deciso di abbassarla a 100 mm perché altrimenti sarebbe stato difficile valutare poi l'evoluzione della frattura col procedere dell'invecchiamento.



*Figura 41 Tubo per l'impact test e peso da 500 grammi*

Dopo aver eseguito l'impact test e valutato le fratture generate, queste sono state coperte utilizzando un sigillante acrilico, perché altrimenti, rimettendo gli stessi campioni nel QUV per continuare con l'invecchiamento artificiale, avremmo avuto delle zone non protette dal film di vernice e quindi completamente esposte all'azione dell'acqua e dei raggi UV, generando una degradazione non veritiera.

### **3.7. DUREZZA PENDOLARE**

Le misure di durezza pendolare sono state effettuate sui film liberi di vernice appoggiandoli su un supporto in vetro con del nastro adesivo. La misura viene effettuata utilizzando un pendolo König (Figura 42)

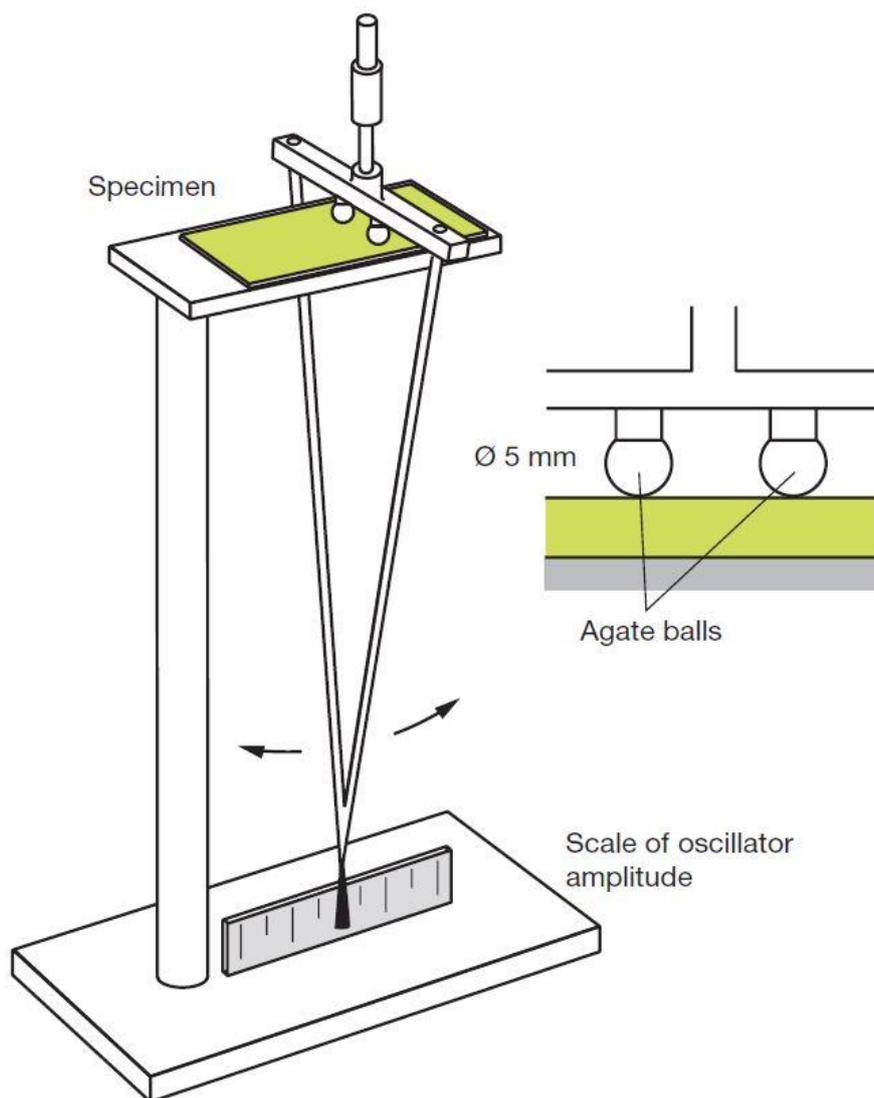


Figura 42 schema del pendolo utilizzato per la durezza pendolare. Immagine tratta da [10]

Come principio di funzionamento questo test va a considerare l'effetto di rallentamento che il film di vernice, a causa del suo comportamento viscoelastico, genera sul movimento delle due sfere poste a contatto con il campione e che fungono da perno al pendolo. Inizialmente il pendolo viene portato al massimo dell'ampiezza di oscillazione e mantenuto fermo. Dal momento del rilascio inizierà la misurazione del tempo di oscillazione del sistema. L'effetto di smorzamento della vernice sulle due sfere ne andrà a rallentare il movimento andando così a ridurre l'ampiezza di oscillazione del pendolo che è collegato alle due sfere. Quando l'oscillazione si riduce oltre un certo valore di soglia, si arresta la misurazione del tempo di oscillazione, ed il valore di tempo ottenuto rappresenta la durezza pendolare.

La norma seguita nell'esecuzione del test è la UNI EN ISO 1522, la quale prevede l'utilizzo di due sfere da 5 mm di diametro, la partenza del test con una inclinazione del pendolo di 6° rispetto alla posizione di riposo, l'utilizzo di un pendolo da 200 g e l'arresto della misura quando l'ampiezza dell'oscillazione si riduce da 6° a 3°. Sempre la norma prevede l'esecuzione di 3 misure prendendo poi come valore finale la media delle 3 misurazioni.

### 3.8. GLOSS

Con il termine Gloss si considera la quantità di luce riflessa sulla superficie del rivestimento, la quale dipenderà dalla rugosità della superficie stessa. La quantità di luce riflessa da una superficie (R) viene

calcolata in funzione dell'angolo di incidenza della luce usando la formula di Fresnel riportata nella figura 43.

$$R(n, \varepsilon) = \left[ \frac{n^2 \cdot \cos \varepsilon - (n^2 - \sin^2 \varepsilon)^{\frac{1}{2}}}{n^2 \cdot \cos \varepsilon + (n^2 - \sin^2 \varepsilon)^{\frac{1}{2}}} \right]^2 + \left[ \frac{(n^2 - \sin^2 \varepsilon)^{\frac{1}{2}} - \cos \varepsilon}{(n^2 - \sin^2 \varepsilon)^{\frac{1}{2}} + \cos \varepsilon} \right]^2$$

Figura 43 Formula di Fresnel, Immagine tratta da [10]

La misura del gloss viene effettuata tramite il glossmetro, strumento in cui si ha una sorgente di luce inclinata di un certo angolo rispetto alla superficie ed una fotocellula che andrà a misurare la luce riflessa allo stesso angolo di quella incidente, come previsto dalla norma UNI EN ISO 2813 e come illustrato nella figura 44

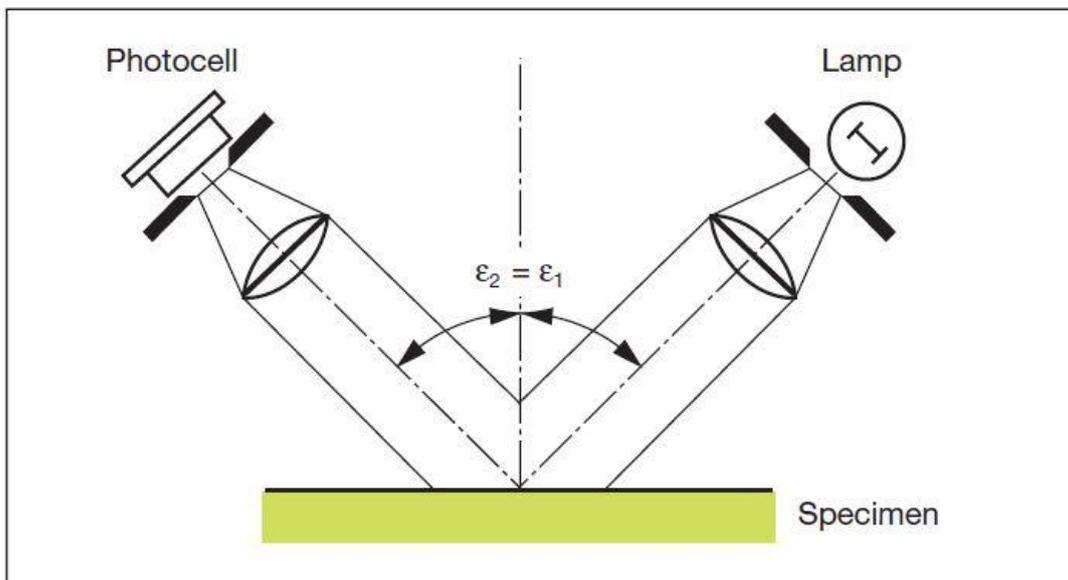


Figura 44 schema della misura del gloss secondo norma UNI EN ISO 2813. Immagine tratta da [10]

Gli attuali glossmetri vanno ad effettuare la misura contemporaneamente per 3 diversi angoli di incidenza della luce, a 20°, 60° ed 85° (Figura 45), dove i valori ad alto angolo sono più indicativi per valutare superfici opache, quelli a 60° sono utilizzati per caratterizzare le superfici a media riflettanza mentre quelle ad alto gloss saranno valutate con i valori a 20°. Per questa ricerca si sono utilizzati i valori a 60°, e come previsto dalla norma si sono effettuate 5 misure e presa la media di queste 5 misurazioni. Le misure sono state effettuate sia sui provini in legno che sui campioni di film libero.

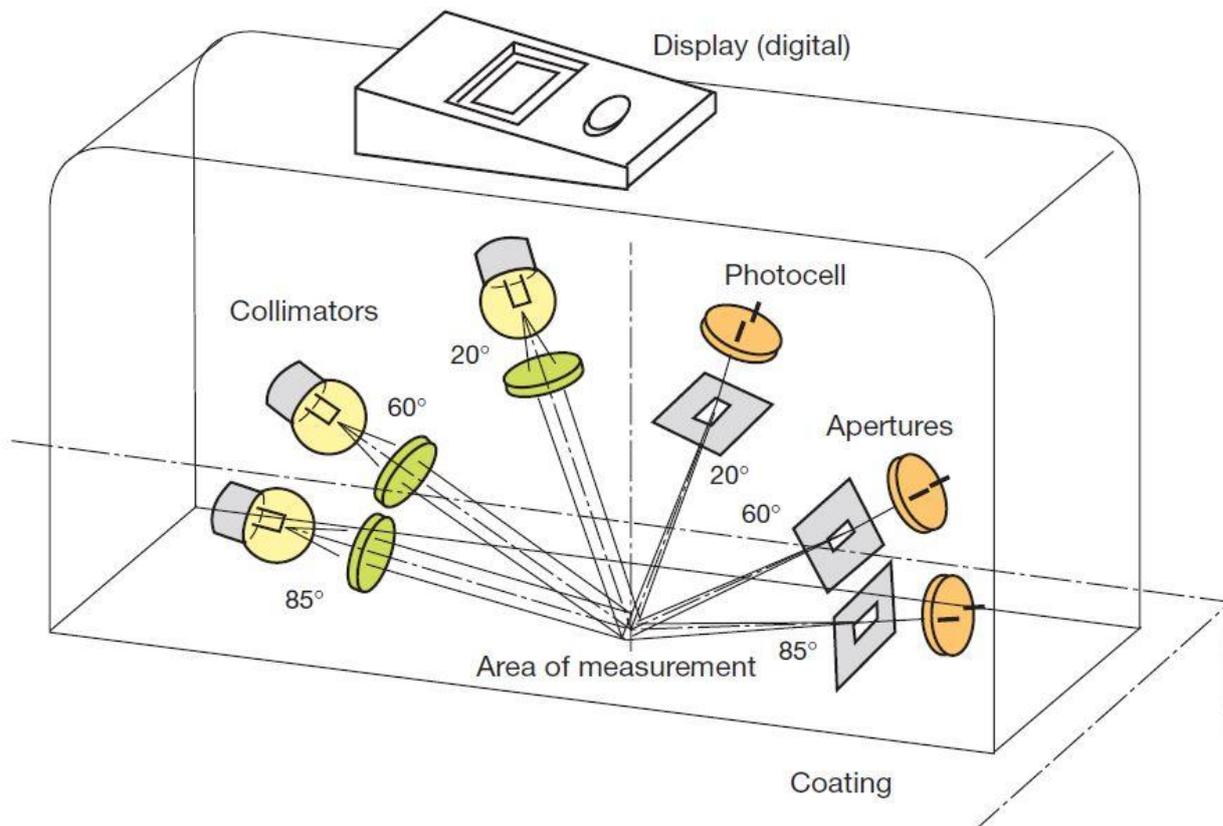


Figura 45 Schema funzionamento del glossmetro. Immagine tratta da [10]

### 3.9. RESISTENZA CHIMICA AI LIQUIDI FREDDI

Il test di resistenza chimica è un test molto semplice che permette di valutare l'interazione tra il rivestimento e i liquidi freddi, dal semplice caffè, maionese, ketchup ad ammoniaca, alcol etilico, acidi grassi ecc...

Il test si esegue andando a bagnare un lato di un dischetto di cotone con il liquido che si vuole testare, appoggiarlo sulla superficie, ricoprirlo con una cupoletta in vetro per evitare una prematura evaporazione e lasciarlo per il tempo necessario che si vuole testare.

La normativa di riferimento per l'esecuzione della prova è la UNI EN ISO 12720 (2013) e stabilisce la metodologia con cui eseguire la prova e gli indici di valutazione da 1 a 5 in funzione del segno lasciato sul campione, dove 5 è il valore ideale, con nessun segno visibile sul campione. Non fa alcun riferimento riguardo quali liquidi testare, né ai tempi di esposizione, anche se solitamente le sostanze molto macchianti come il caffè o che sono chimicamente aggressive con il rivestimento non vengono testate per tempi superiori alle 6 ore, mentre l'acqua o altre sostanze poco macchianti vengono lasciate anche per un giorno intero.

I campioni in esame essendo vernici per esterno, utilizzabili per infissi, sono stati testati con una miscela di acidi grassi con un tempo di 10 minuti, a simulare il grasso delle mani a contatto con le finestre, e con acqua per 1h.

## 4. RISULTATI

In questo capitolo saranno descritti campione per campione i risultati ottenuti dai vari test. Vista la grande mole di prove, ripetute di volta in volta per ogni step di invecchiamento, saranno riportate solamente alcune delle curve ottenute dai test, con particolarità nell'analisi, mentre i dati estrapolati dai test e mediati sul numero di prove eseguite saranno elencati e commentati. Per alcuni test non sono riportati i risultati delle analisi a 500h, perché inizialmente si erano previsti soltanto gli step a 1008 e 2016h, e ormai i provini in legno avevano subito 1008h di invecchiamento. Per quanto riguarda invece i film liberi si è potuto creare un nuovo set di campioni e porli nel QUV per il nuovo step a 500h.

In generale, si può subito dire ad un primo esame visivo dei campioni in legno di controllo, che tutti e 6 i prodotti hanno ben sopportato le 2016h di invecchiamento artificiale, senza presentare grossi segni di degrado, se non una certa opacizzazione soprattutto per i campioni B e C, come visibile in figura 46.



*Figura 46 Campioni in legno dopo 2016h di invecchiamento artificiale, in ordine da A ad F, partendo dal campione A a sinistra.*

### 4.1. CAMPIONE A

#### 4.1.1) Risultati Dma

Il campione A è tra quelli che meglio hanno resistito all'invecchiamento artificiale, e nel valutare i risultati degli altri prodotti sarà anche preso come riferimento, visto il buon comportamento dimostrato.

Come già descritto precedentemente, il focus di questa ricerca è lo studio della variazione dei parametri fisici durante l'invecchiamento e quindi saranno proprio questi i primi ad essere discussi, partendo da

quanto ottenuto dai test con la DMA per la Tg, da confrontare poi con quella ottenuta dall'analisi alla DSC, ed anche i valori di E' presi a 23°C, 0 °C e -20°C, E'' massimo e a 0°C ed il valore di tanδ, così come è stato fatto nell'articolo [2]. Nella tabella 2 sono riportati i parametri misurati utilizzando la DMA e nelle figure seguenti i grafici riportanti le variazioni dei valori col proseguire dell'invecchiamento. Idealmente si prevedeva di ottenere un aumento progressivo dei valori durante gli step dell'invecchiamento, poiché la maggiore rigidezza del film causata dalle reazioni di fotodegradazione dovrebbe portare ad accrescere sia la Tg che i valori di E' e di E''.

Tabella 2 Dati relativi alle analisi DMA del campione A

CAMPIONE A	Tg	E' (23°C)	E' 0°C	E (-20°C)	E'' (max)	E'' 0°C	tanδ
TQ	-6,5	218,37	391,90	1099,90	165,39	85,28	0,240
500h	-6,6	297,36	554,24	1767,35	273,13	126,86	0,259
1008h	-5,0	116,83	296,39	963,94	140,77	70,95	0,249
1500h	-4,4	268,30	559,27	1647,30	239,65	135,23	0,251
2016h	-5,8	251,27	478,19	1402,60	198,36	106,24	0,240

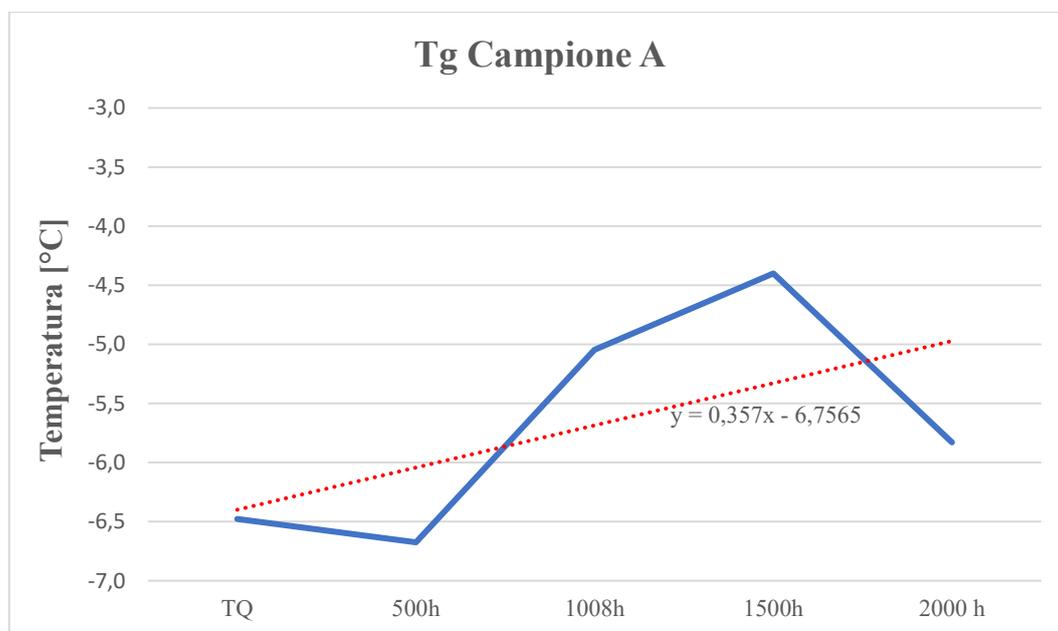


Figura 47 retta riportante l'andamento dei valori della Tg del campione A, in rosso la retta di tendenza

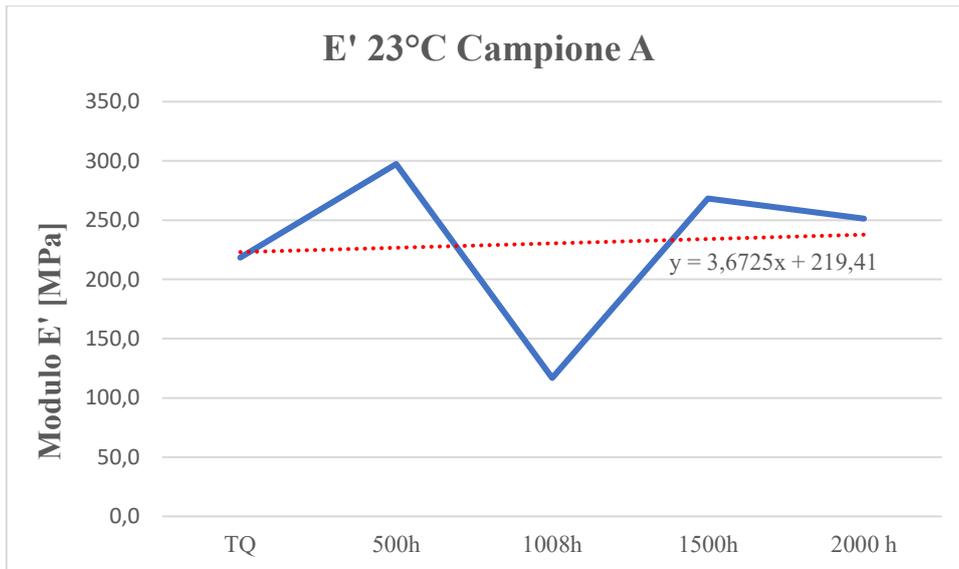


Figura 48 grafico relativo ai valori di E' a 23°C del campione A

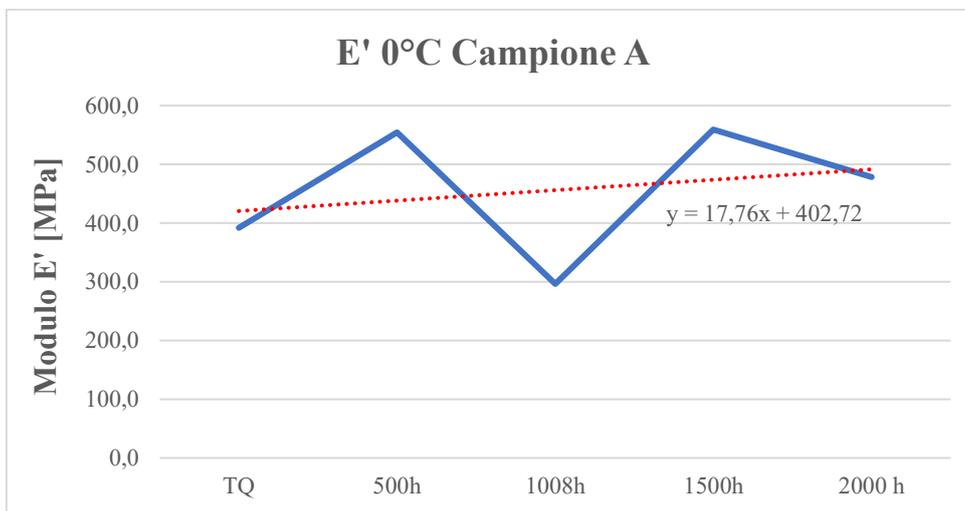


Figura 49 grafico E' a 0°C, campione A

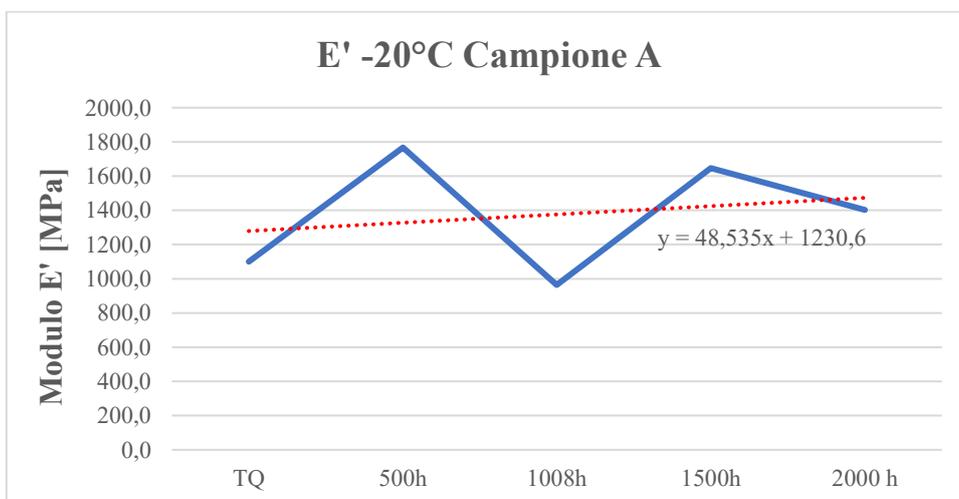


Figura 50 Grafico E' a -20°C campione A

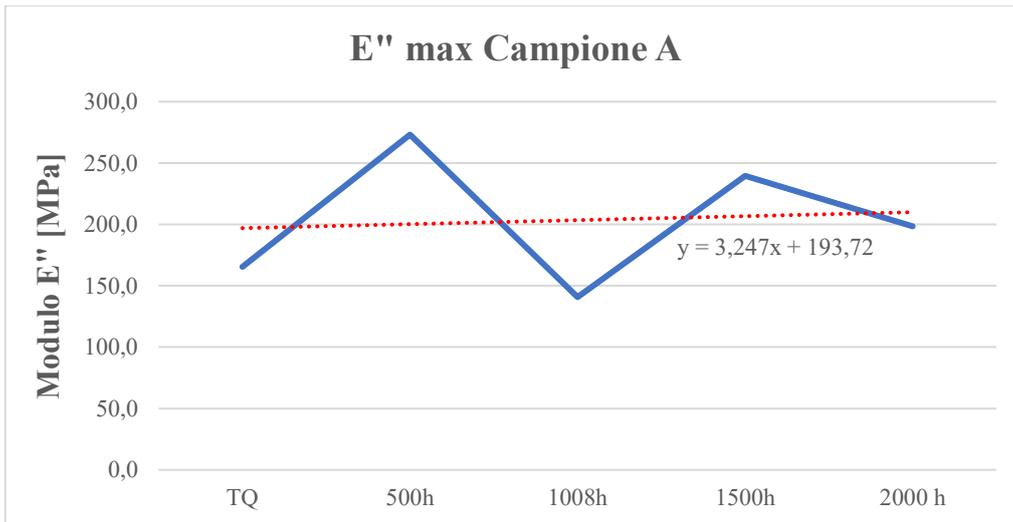


Figura 51 grafico E'' max, campione A

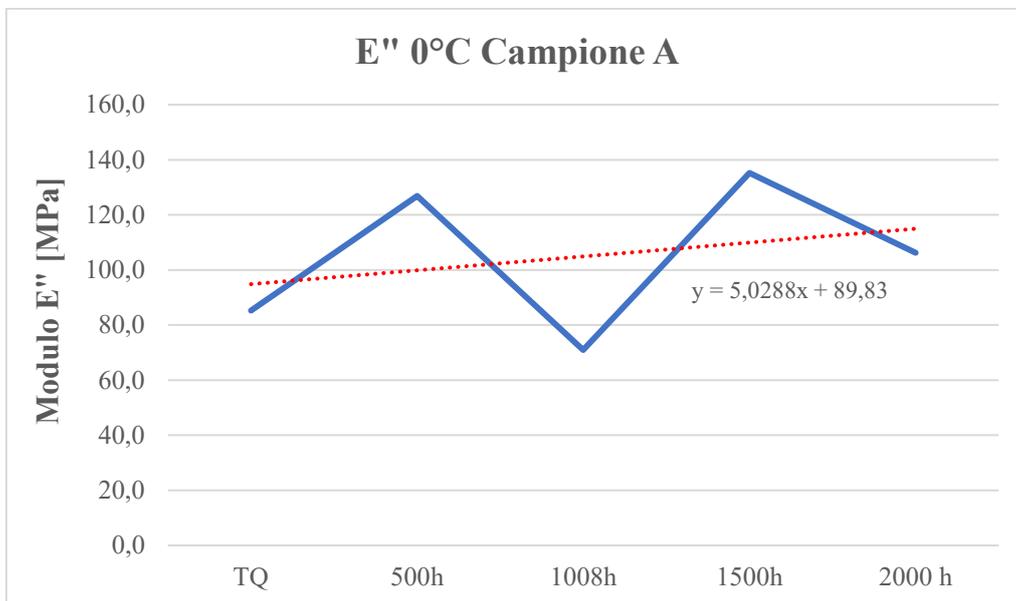


Figura 52 grafico E'' 0°C, campione A

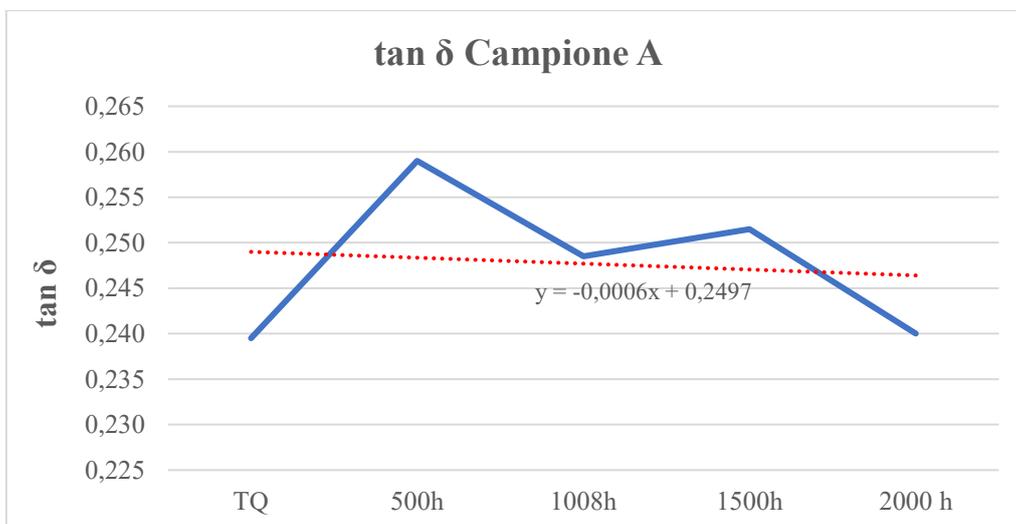


Figura 53 grafico tanδ, campione A

Tabella 3 Variazioni delle proprietà del campione A

CAMPIONE A	$\Delta T_g$	$\Delta E'$ a 23°C	$\Delta E'$ a 0°C	$\Delta E'$ -20°C	$\Delta E''$	$\Delta E''$ 0°C	$\Delta \tan \delta$
tra campione TQ e valore massimo raggiunto	2,1	78,99	167,36	667,45	107,75	49,95	0,020
fine invecchiamento e campione TQ	0,7	32,90	86,29	302,70	32,98	20,96	0,000

Andando ad analizzare i grafici e la tabella 3 si nota che la  $T_g$  del campione A ha avuto un lieve incremento, ma le analisi hanno mostrato un comportamento irregolare, rispetto a quanto si prevedeva di ottenere, con un leggero calo dopo 500h, per poi crescere nei campioni a 1008 e 1500h e diminuire poi nuovamente nel test a 2016h (Figura 47). Nel confrontare il valore tal quale e il valore a 2016h della  $T_g$ , si è comunque avuto un piccolo incremento (+0,7°C) mentre il  $\Delta T_g$  massimo è stato di circa 2°C confrontandolo con il valore misurato a 1500h. Questo aumento contenuto della  $T_g$  va a giustificare il buon comportamento del campione ai test di invecchiamento.

Per quanto riguarda il modulo  $E'$  sono stati valutati i valori a 23, 0 e -20°C, in modo da poter ottenere dei valori prima, in prossimità e dopo la  $T_g$  del campione. L'andamento del modulo  $E'$  per tutte e 3 le temperature del test è irregolare, con un aumento dopo 500h, un calo a 1008h, un successivo aumento nel test a 1500h ma con valori simili se non poco inferiori a quelli misurati dopo 500h ed i valori finali dopo 2016h leggermente inferiori di quelli dello step di invecchiamento precedente (Figure 48, 49, 50). Il  $\Delta E$  massimo in tutte e 3 le misurazioni (23, 0 e -20°C) si è ottenuto subito dopo il primo step di 500h di invecchiamento, mentre la variazione tra campione tal quale e campione a fine invecchiamento è più contenuta anche se comunque presente (valori riportati nella tabella 3).

Comportamento del tutto simile quello del modulo  $E''$  massimo e a 0°C. Come visibile nei grafici di figura 51 e 52 vi è anche qui una riduzione nel campione a 1008h, mentre i due aumenti principali si sono ottenuti dopo 500 e 1500h, con un leggero calo poi nella misura a 2016h che però rimane comunque maggiore rispetto al valore ottenuto nel campione tal quale.

Anche la  $\tan \delta$  segue il comportamento degli altri parametri, con l'unica differenza che il valore misurato a 2016h risulta uguale a quello di partenza del provino tal quale, in calo rispetto alle misurazioni negli step di invecchiamento precedenti dove i valori ottenuti erano maggiori (figura 53).

#### 4.1.2) Risultati DSC

Tabella 4 Valori  $T_g$  misurata tramite DSC per il campione A

$T_g$ Dsc	TQ	500h	1008h	1500h	2016 h
CAMPIONE A	-15,0	-13,7	-17,2	-16,3	-12,5

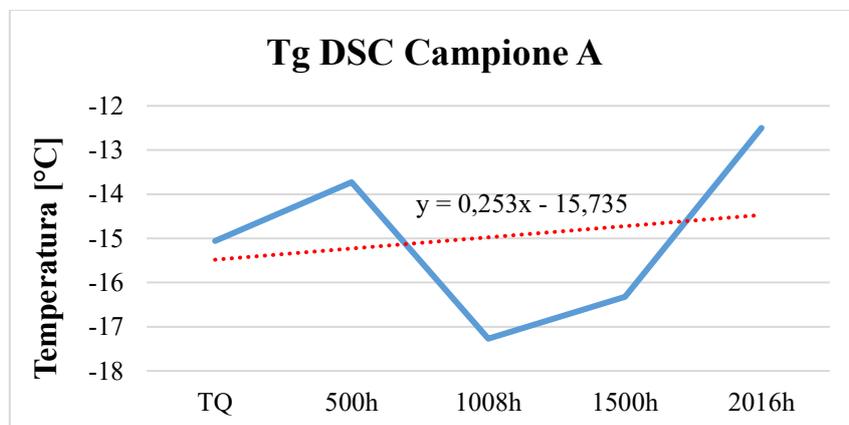


Figura 54 Grafico  $T_g$  misurata tramite DSC per il campione A

Dalle misure alla DSC si ottiene una Tg iniziale di circa 10°C più bassa rispetto a quella misurata dalla DMA, ma è un valore accettabile e spiegabile con il diverso metodo di misura impiegato dai due macchinari. Ciò che invece non trova spiegazione è il calo della Tg misurato nei campioni a 1008 e 1500h di invecchiamento, perché dalle ipotesi fatte la Tg dovrebbe crescere col proseguire dell'invecchiamento, mentre in questo caso si abbassa, per poi crescere nuovamente nell'ultimo step di invecchiamento a 2016h (Tabella 3 e grafico di figura 54)

#### 4.1.3) Risultati Spettroscopia UV-Vis

Per quanto riguarda invece l'analisi all'UV-Vis, è da questa che si sono ottenuti i risultati più coerenti. Come mostra la figura 55, si nota che nel sovrapporre le curve ottenute nei diversi step di invecchiamento, si ha un progressivo innalzamento della trasmittanza nella zona UV, a dimostrazione che gli assorbitori UV stanno perdendo di efficacia man mano che l'invecchiamento procede. Nel campo del visibile vi è invece un leggero abbassamento della trasmittanza, riconducibile all'aumento di opacità dei campioni. Per meglio vedere la variazione di trasmittanza nella zona UV, è stato fatto uno zoom del grafico (figura 56).

Si è presa come riferimento la lunghezza d'onda a 340 nm, dove si ha il picco della lampada UVA-340, (figura 20), ed i relativi valori di trasmittanza sono riportati nella tabella 5. Il grafico riportante l'andamento di questi valori può essere ben approssimato con una parabola, dove l'unico leggero scostamento si ha per il valore misurato a 1500h, come mostra la figura 57.

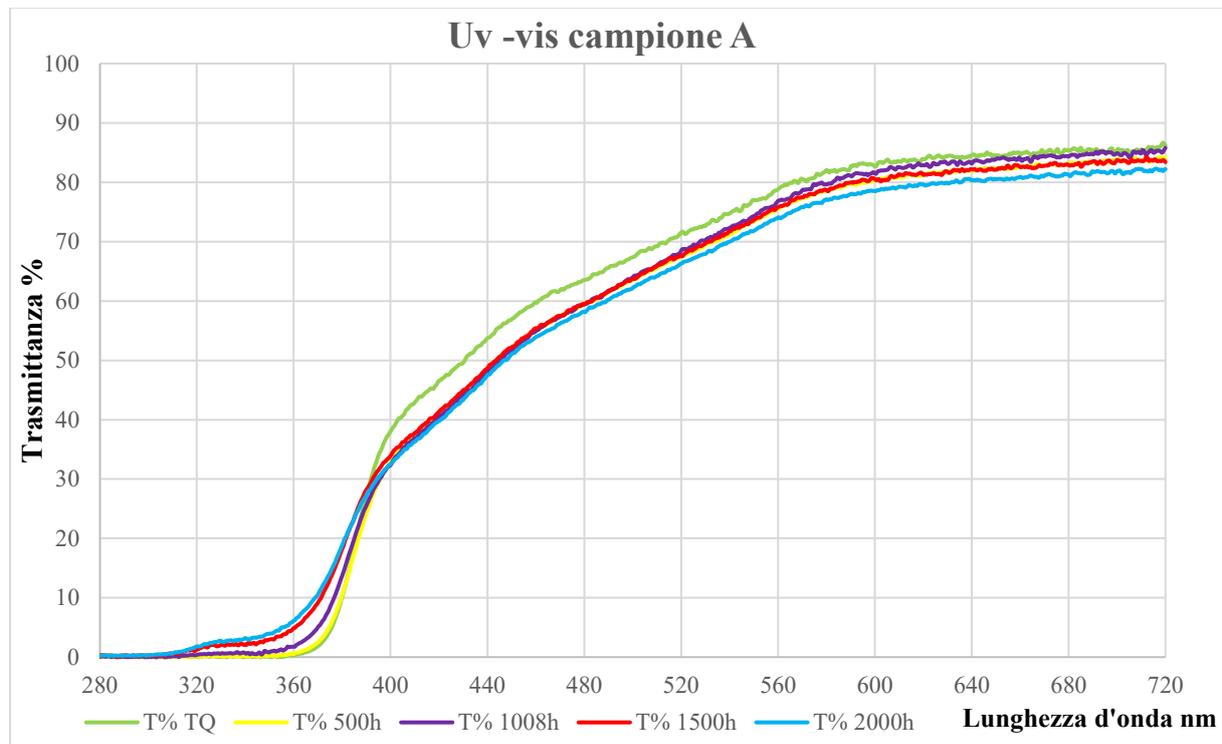


Figura 55 Grafico spettri di trasmittanza UV-Vis, campione A

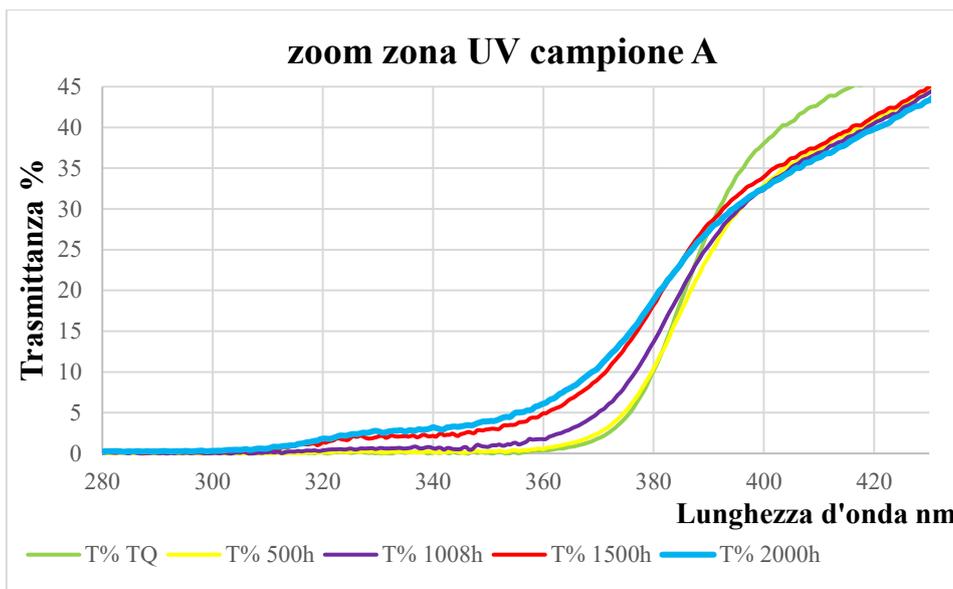


Figura 56 Zoom zona UV

Tabella 5 Valori Trasmittanza campione A

Valori T a 340nm campione A	T% TQ	T% 500h	T% 1008h	T% 1500h	T% 2016h
	0,07	0,15	0,64	2,16	3,22

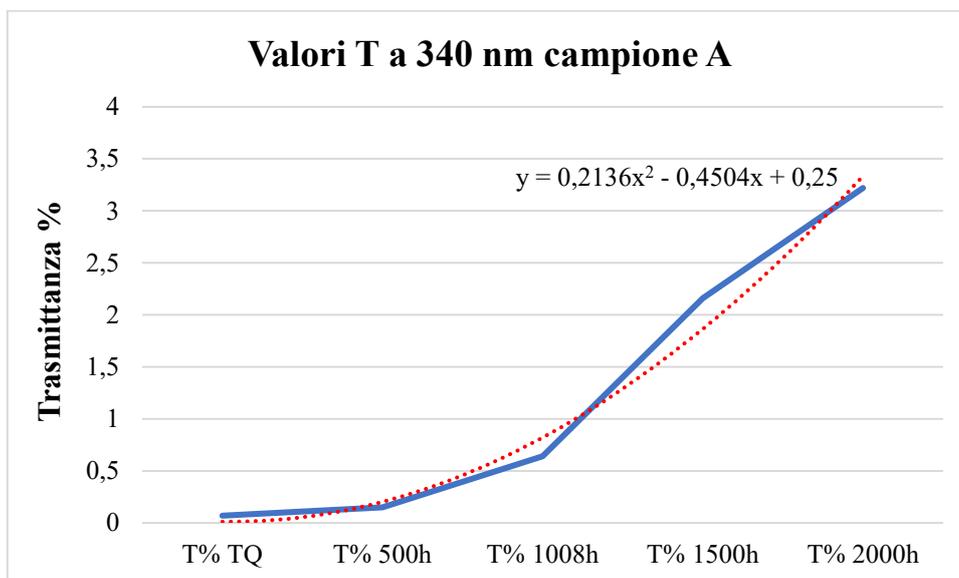


Figura 57 Andamento trasmittanza campione A

#### 4.1.4) Risultati FT-IR

L'analisi all' FT-IR è stata effettuata per valutare eventuali variazioni nella composizione del prodotto, per vedere se a causa delle reazioni di degradazione si potessero notare comparsa di nuove molecole o gruppi funzionali, o la scomparsa o riduzione di quelli preesistenti.

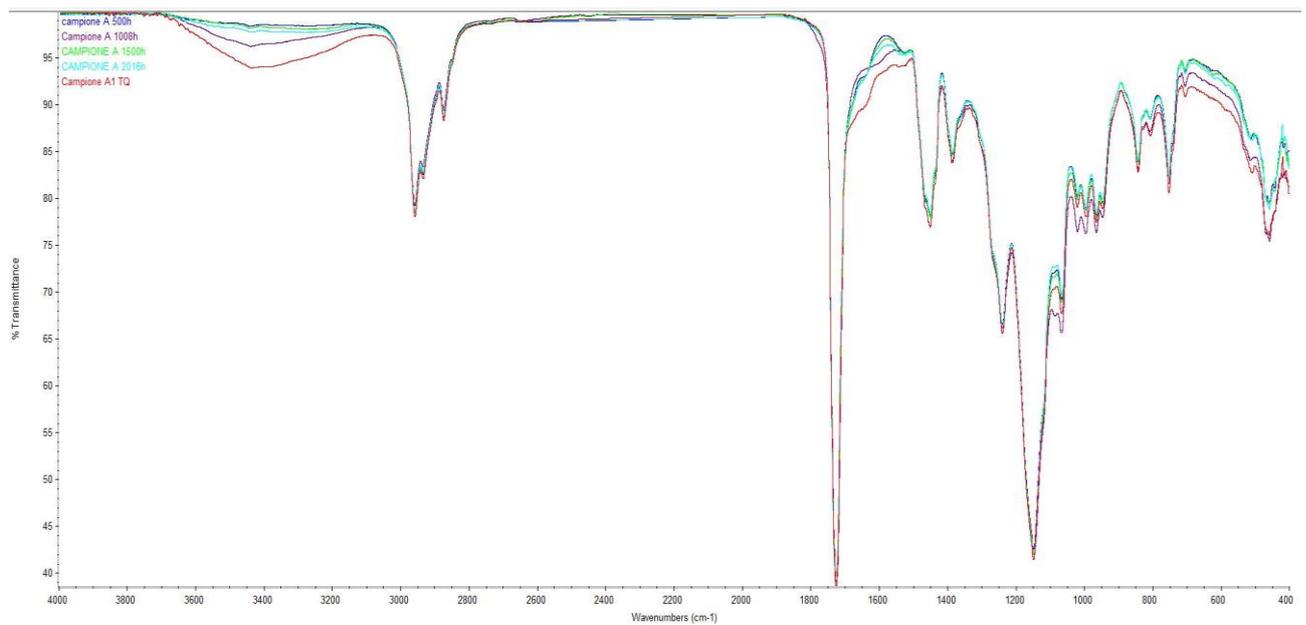
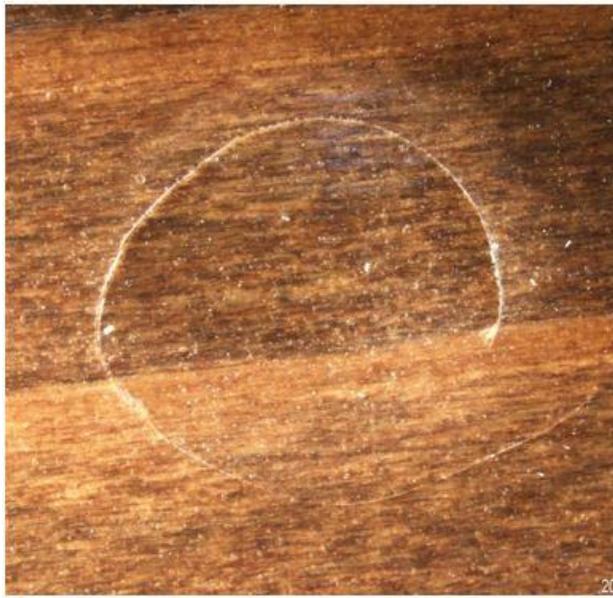


Figura 58 Grafico relativo alla misura FT-IR dei campioni A ai diversi cicli di invecchiamento

Dalla figura 58 dove sono stati sovrapposti gli spettri di tutti i campioni A ai diversi cicli di invecchiamento, si nota come non ci siano state variazioni degne di nota.

#### 4.1.5) Risultati Impact Test

Dalla valutazione delle immagini al macroscopio (figura 59) si nota come inizialmente il campione A TQ dimostra una buona resistenza all'impatto, con un segno visibile ma con l'assenza di una frattura circolare completa. Dopo il primo step di invecchiamento il segno peggiora ma ancora non vi sono fratture circolari complete, che invece compaiono nel campione dopo 1500h di invecchiamento, con un peggioramento notevole della resistenza del film. A 2016h, la frattura si accresce ancora con ulteriori linee di frattura circolari. Nel complesso quindi si nota un aumento progressivo del danneggiamento del campione col proseguire dell'invecchiamento, come si era ipotizzato, dovuto al progressivo infragilimento del film a causa dell'invecchiamento artificiale.



Campione TQ



Campione 1008h



Campione 1500h



Campione 2016h

Figura 59 Immagini Impact Test del campione A

#### 4.1.6) Risultati Durezza Pendolare

Tabella 6 Misure durezza pendolare campione A

DUREZZA PENDOLARE CAMPIONE A	TQ	1008h	1500h	2016h
Secondi trascorsi	26	25	29	28

I risultati della durezza pendolare mostrano un leggero aumento del valore misurato rispetto al campione tal quale, ma in misura molto ridotta e di nessun interesse pratico.

#### 4.1.7) Risultati misura gloss

Tabella 7 Misure Gloss campione A

VARIAZIONE GLOSS	TQ	1008h	1500h	2016h
FILM LIBERO	28	25,6	24,4	22,5
PROVINO LEGNO	22,7	13,6	13,9	14,2

Dai risultati si nota come la variazione del gloss sia stata più contenuta nel film libero piuttosto che nel provino in legno, ma comunque la variazione si mantiene all'interno del range prescritto nella norma UNI EN 927-6, dove viene riportato che il valore di gloss misurato su un provino in legno sottoposto al ciclo di invecchiamento artificiale di 2016h può ridursi fino al 50%.

La variazione del gloss nel provino in legno avviene subito dopo il primo step di invecchiamento di 1008h, per poi rimanere all'incirca costante. Invece nel film libero la riduzione del gloss è graduale, diminuendo step dopo step con un andamento abbastanza regolare.

#### 4.1.8) Risultati resistenza chimica

Tabella 8 Valutazioni della resistenza chimica per il campione A

Campione A	Acidi Grassi 10'	Acqua 1h	Acidi grassi 10'	Acqua 1h
TQ	Macchia visibile	Nessun segno	2	5
1008h	Macchia ridotta rispetto al campione TQ, ma visibile	Nessun segno	3	5
1500h	Leggero alone, macchia non più visibile	Nessun segno	4	5
2016h	Leggero alone, macchina non più visibile	Nessun segno	4	5

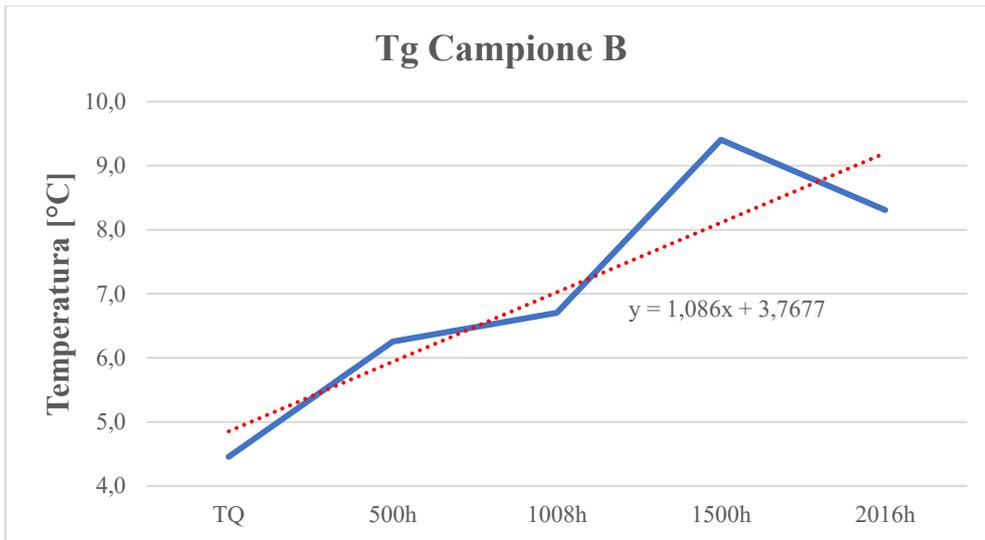
Dalla valutazione dei risultati di resistenza chimica si è notato come la macchia dovuta al contatto con gli acidi grassi si sia ridotta col proseguire dell'invecchiamento, ad indicare un miglioramento della resistenza chimica del campione. Per quanto riguarda la resistenza all'acqua, il campione mostrava già un'ottima resistenza, con l'assenza di alcun segno dopo aver effettuato il test.

## 4.2. CAMPIONE B

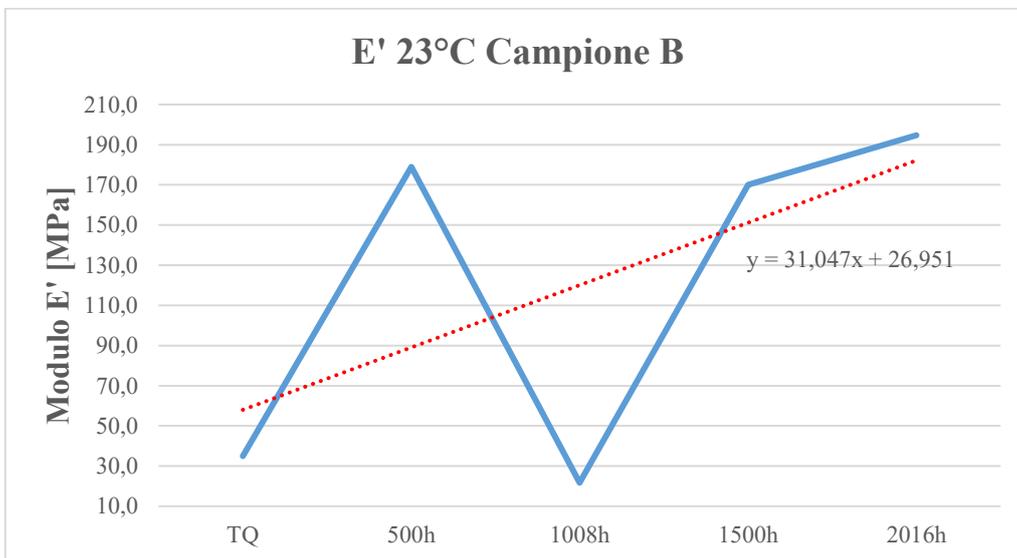
### 4.2.1) Risultati Dma

Tabella 9 Dati relativi alle analisi DMA del campione B

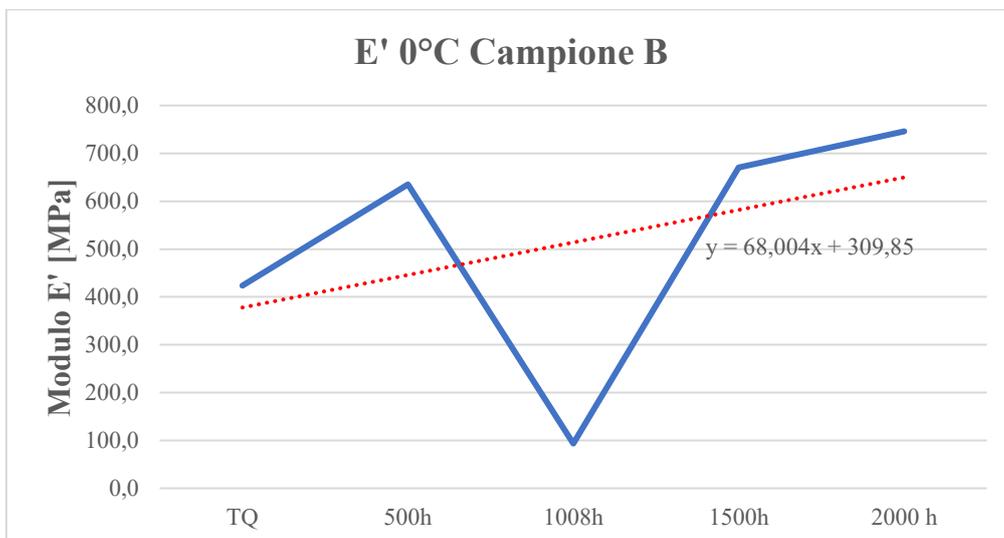
CAMPIONE B	Tg	E' (23°C)	E' 0°C	E (-20°C)	E'' (max)	E'' 0°C	tanδ
TQ	4,5	35,00	423,66	1119,30	122,89	97,06	0,234
500h	6,3	178,98	635,37	1493,65	157,82	140,11	0,245
1008h	6,7	21,72	93,57	257,32	24,15	19,30	0,213
1500h	9,4	170,06	670,62	1361,50	137,63	134,25	0,253
2016h	8,3	194,70	746,05	1761,65	174,98	166,54	0,269



*Figura 60 grafico Tg campione B*



*Figura 61 Grafico E' a 23°C, campione B*



*Figura 62 Grafico E' 0°C campione B*

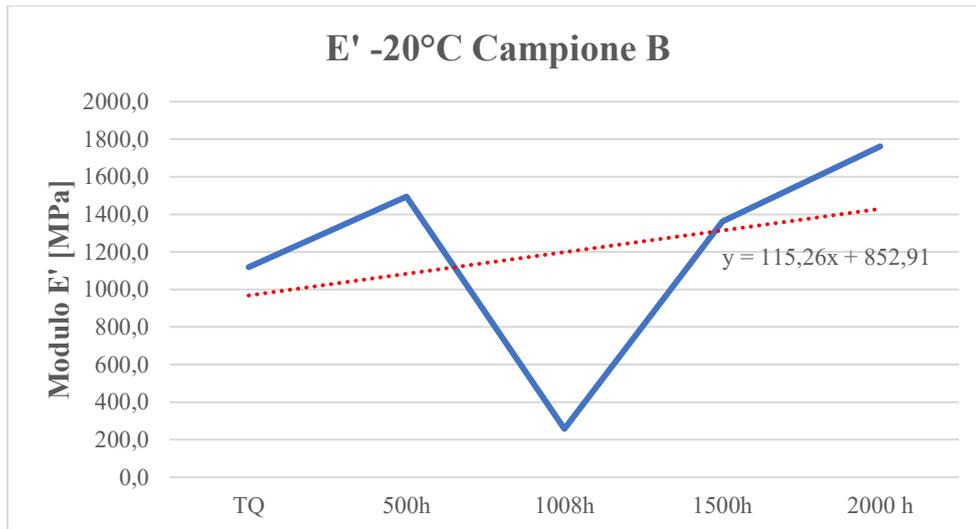


Figura 63 Grafico E' -20°C, campione B

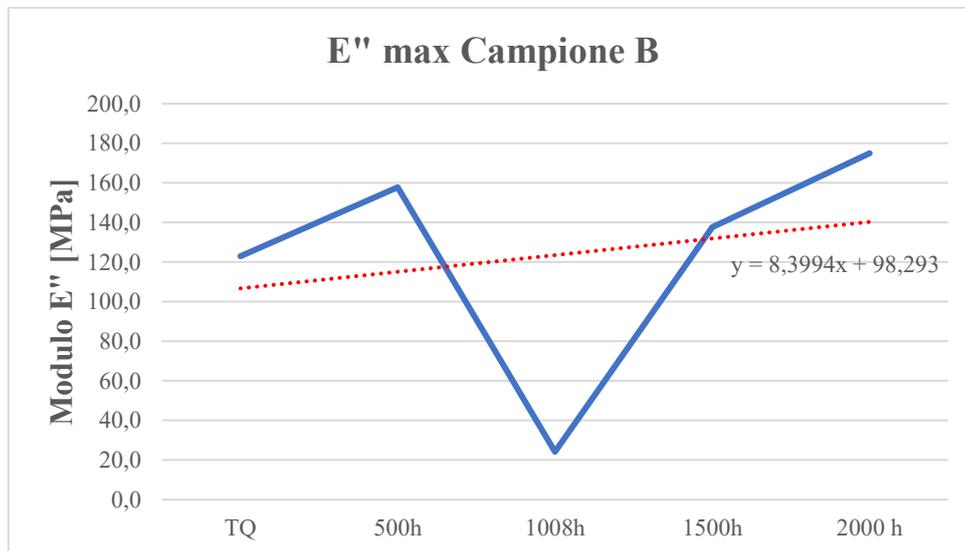


Figura 64 Grafico E'' max, campione B

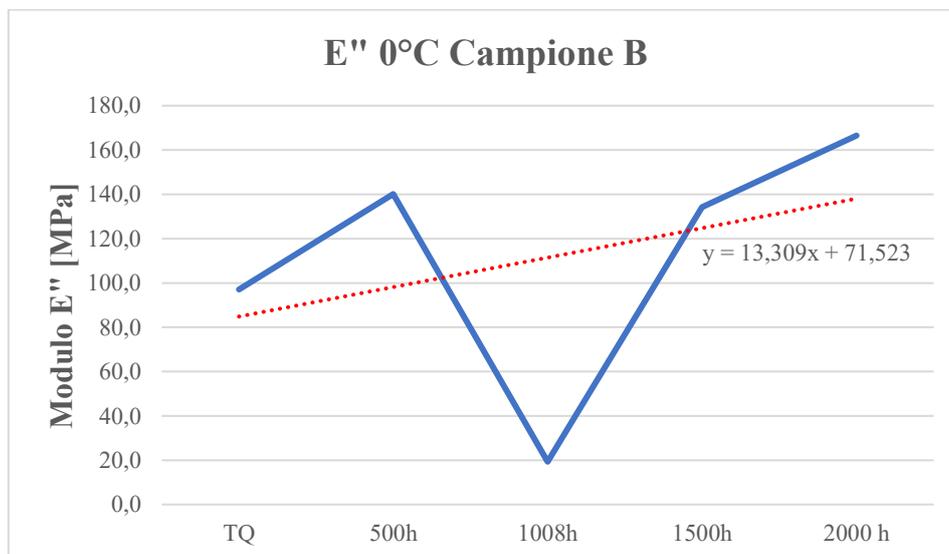


Figura 65 Grafico E'' 0°C, campione B

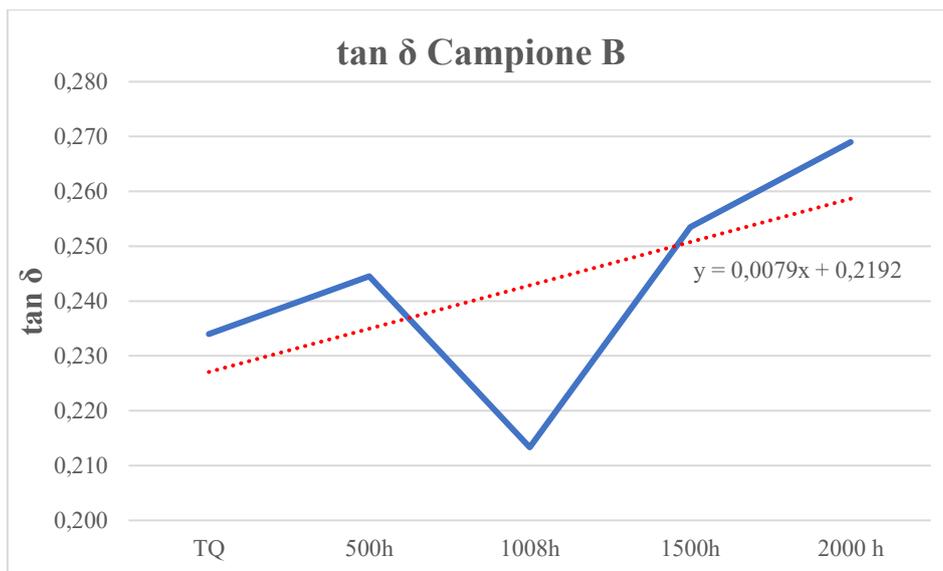


Figura 66 Grafico  $\tan\delta$ , Campione B

Tabella 10 Variazioni delle proprietà del campione B

CAMPIONE B	$\Delta T_g$	$\Delta E'$ a 23°C	$\Delta E'$ a 0°C	$\Delta E'$ -20°C	$\Delta E''$	$\Delta E''$ 0°C	$\Delta \tan\delta$
tra campione TQ e valore massimo raggiunto	4,9	159,70	322,40	642,40	52,10	69,50	0,035
fine invecchiamento e campione TQ	4,5	159,70	322,40	642,40	52,10	69,50	0,035

Dall'analisi dei risultati relativi al campione B si notano minori irregolarità nella misura della  $T_g$  rispetto a quanto visto nel campione A. La  $T_g$  è cresciuta di più rispetto al campione A, mostrando un andamento inizialmente regolare dopo i primi 2 step di invecchiamento, un maggiore aumento nel test a 1500h ed un lieve abbassamento poi nel valore dell'ultimo step di invecchiamento. Nonostante questo, però l'andamento è abbastanza regolare, con la linea di tendenza che approssima abbastanza bene il comportamento del materiale (Figura 60). La  $\Delta T_g$  valutata tra fine invecchiamento e campione tal quale è di +4,5°C mentre il valore di  $\Delta T_g$  massimo è di +4,9°C ottenuto nel confronto con il valore a 1500h, quindi una differenza lieve di 0,4°C (Tabella 10).

Analizzando il modulo  $E'$  a 23°C si nota un valore iniziale nel campione TQ eccessivamente basso, che poi aumenta considerevolmente nello step di invecchiamento successivo a 500h, per poi calare di nuovo drasticamente ad un valore simile a quello iniziale dopo 1008h. Nello step di invecchiamento successivo il valore ritorna poi simile a quello misurato a 500h, per poi crescere nell'ultimo step di invecchiamento. Viste le diverse irregolarità, la linea di tendenza non riesce ad approssimare bene il comportamento del materiale (figura 61). Nelle misure di  $E'$  alle altre due temperature invece si nota un valore non previsto solo nell'analisi a 1008h, dove il modulo subisce un abbassamento drastico, per poi riprendere la tendenza a crescere nei due step di invecchiamento successivi. In questi due casi però la linea di tendenza sembra ben approssimare il comportamento del campione, eccezion fatta per il valore irregolare misurato a 1008h (Figure 62 e 63). Il  $\Delta E'$  massimo corrisponde alla variazione tra fine invecchiamento e campione tal quale per tutte e 3 le misure effettuate (Tabella 10)

Esattamente analogo è il comportamento del modulo  $E''$  massimo ed a 0°C, dove la grande irregolarità nella misura è presente nel valore a 1008h, con la linea di tendenza che non permette di approssimare al meglio il comportamento del campione (figure 64 e 65).

Infine, anche la  $\tan\delta$  segue lo stesso trend, con un comportamento molto regolare di crescita, eccezion fatta per la misura a 1008h, dove vi è un abbassamento drastico (figura 66).

#### 4.2.2) Risultati DSC

Tabella 11 Valori Tg misurata tramite Dsc per il campione B

Tg Dsc	TQ	500h	1008h	1500h	2016 h
CAMPIONE B	-11,5	-16,1	-14,8	-11,0	-7,1

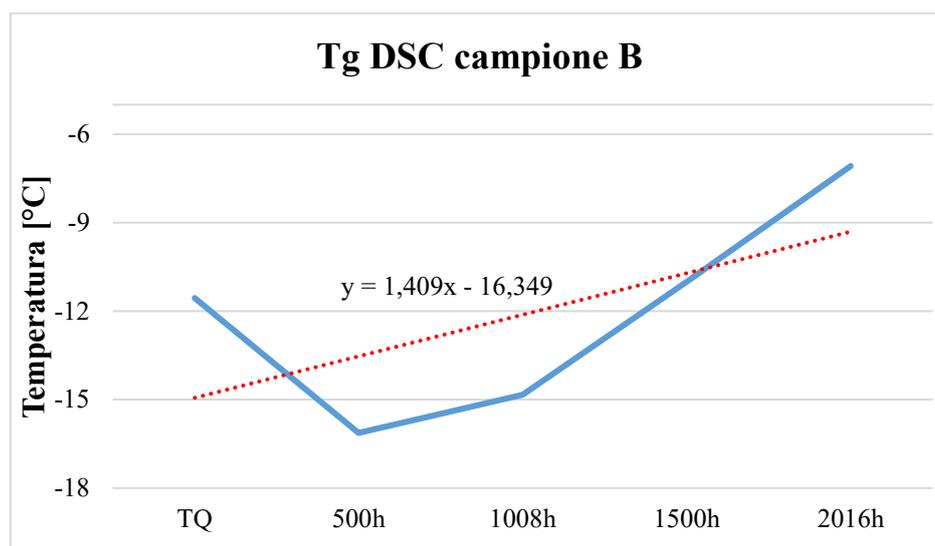
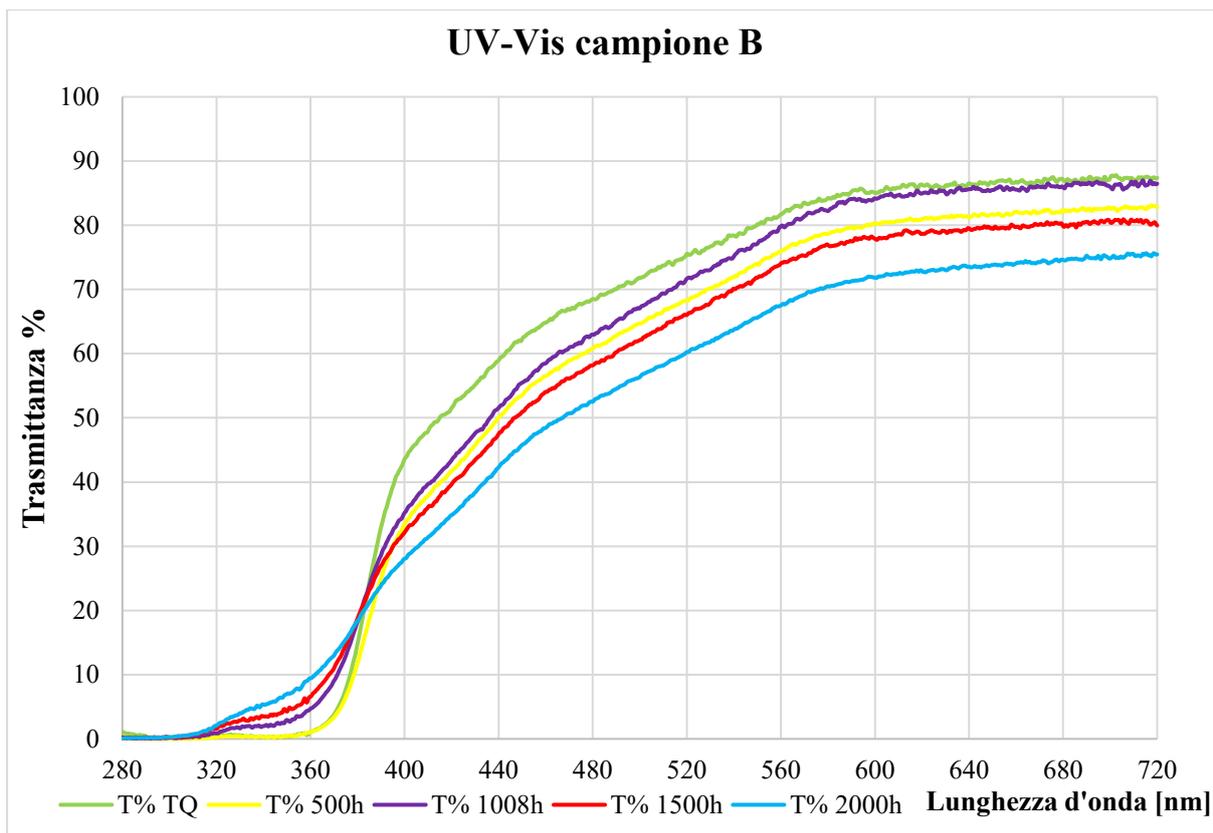


Figura 67 Grafico Tg misurata tramite Dsc per il campione B

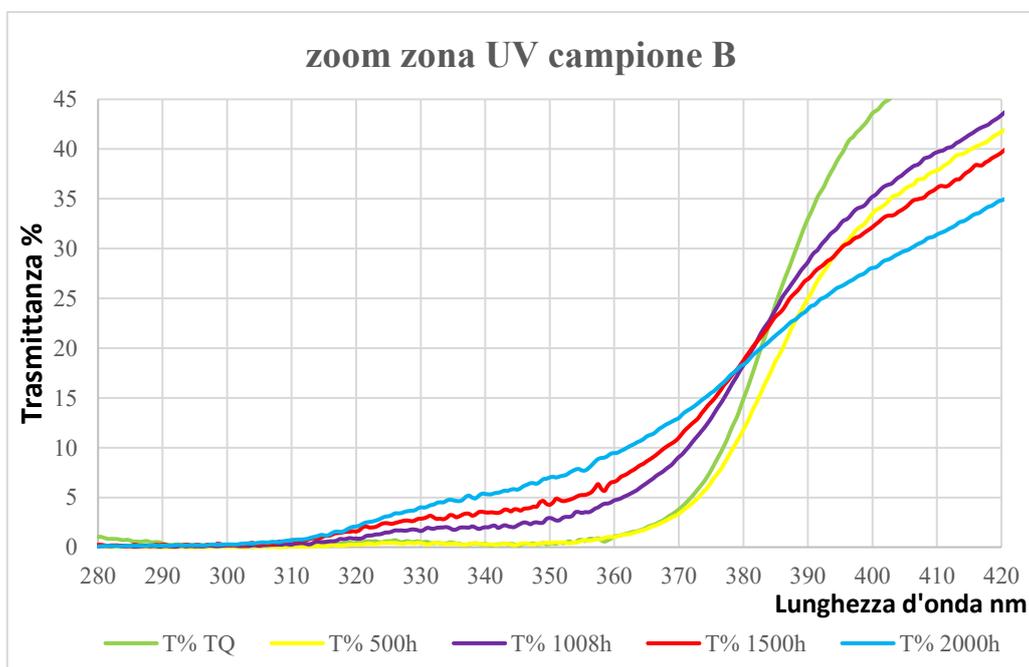
Anche nel campione B la Tg misurata tramite DSC è più bassa di quella misurata con la DMA, di circa  $-15^{\circ}\text{C}$ . L'andamento ottenuto per la variazione della Tg è alquanto irregolare rispetto a quanto ci si aspettava, perché dal valore iniziale si ha subito un calo, dopo il primo step di invecchiamento, dopo il quale invece inizia un progressivo aumento col proseguire dell'invecchiamento (Tabella 11 e grafico di figura 67)

#### 4.2.3) Risultati Spettroscopia UV-Vis

L'analisi UV-Vis del campione B rispecchia il comportamento visto anche nel campione A, dove vi è una progressiva crescita della trasmittanza misurata nella zona UV (figura 68 e 69). Anche per il campione B, l'andamento dei valori di trasmittanza valutati per la lunghezza d'onda di 340nm, è ben approssimabile con una parabola (Tabella 12 e figura 70)



*Figura 68 Grafico spettri di trasmittanza UV-Vis, campione B*



*Figura 69 zoom zona UV*

*Tabella 12 Valori trasmittanza campione B*

Valori T a 340nm campione B	T% TQ	T% 500h	T% 1008h	T% 1500h	T% 2016h
	0,34	0,29	2,01	3,50	5,35

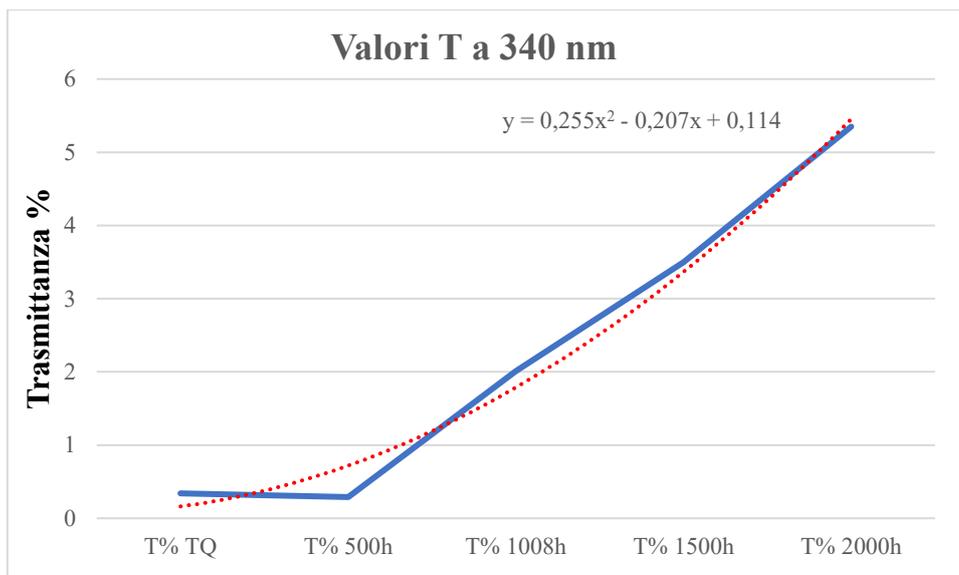


Figura 70 Andamento trasmittanza campione B

#### 4.2.4) Risultati FT-IR

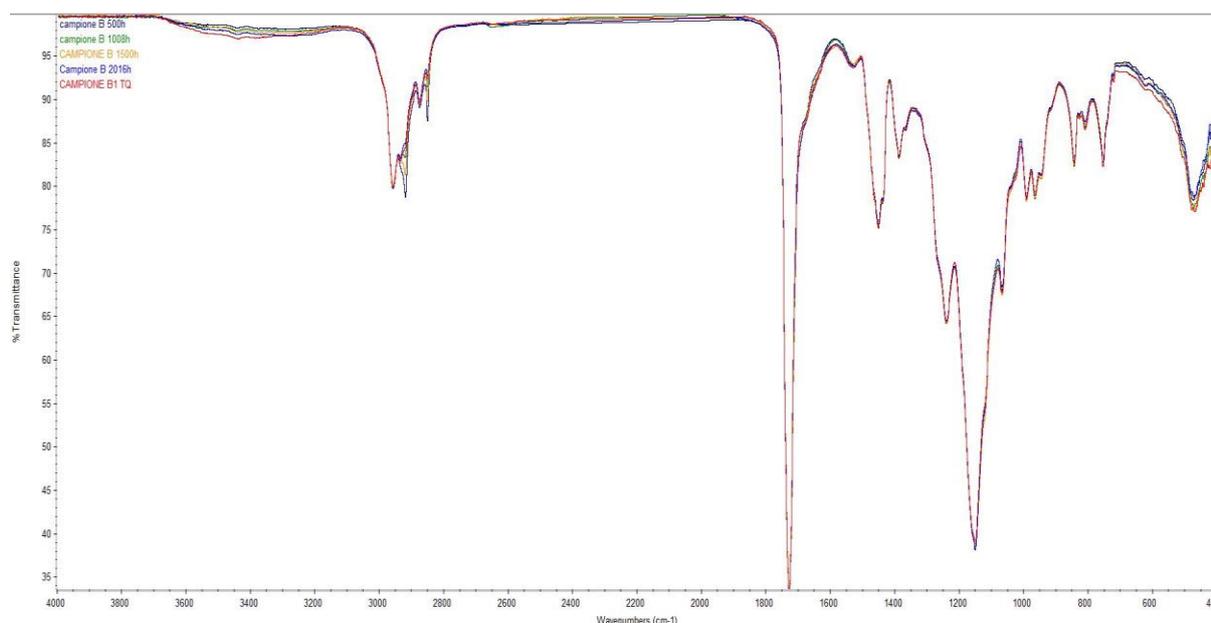


Figura 71 Grafico relativo alla misura FT-IR dei campioni B ai diversi cicli di invecchiamento

Anche nel campione B non si nota alcuna variazione significativa.

#### 4.2.5) Risultati Impact Test

Dalla valutazione dell'impact Test per il campione B si nota una scarsissima resistenza all'impatto. Il test eseguito sul campione tal quale mostra già una prima frattura circolare completa, che peggiora vistosamente già subito dopo 1008h di invecchiamento, con la comparsa di numerose fratture circolari concentriche. Negli step di invecchiamento successivi il comportamento rimane stabile, vista la già elevata quantità di fratture presenti (Figura 72). Questo comportamento risulta però inatteso, perché essendo il valore del modulo E' molto basso, ci si aspettava una minore fragilità del campione e quindi una discreta resistenza all'impatto.



Figura 72 Immagini Impact Test del campione B

#### 4.2.6) Risultati Durezza Pendolare

Tabella 13 Misure durezza pendolare campione B

<b>DUREZZA PENDOLARE CAMPIONE B</b>	<b>TQ</b>	<b>1008h</b>	<b>1500h</b>	<b>2016h</b>
Secondi trascorsi	26	21	21	23

I risultati della durezza pendolare mostrano un calo del valore misurato, ma sono variazioni non significative.

#### 4.2.7) Risultati misura Gloss

Tabella 14 Misure Gloss campione B

<b>VARIAZIONE GLOSS</b>	<b>TQ</b>	<b>1008h</b>	<b>1500h</b>	<b>2016h</b>
<b>FILM LIBERO</b>	37	25,6	13,3	6,7
<b>PROVINO LEGNO</b>	30	4,4	2,4	1,6

Dalla tabella 14 si nota come la variazione del Gloss per il campione B sia molto più graduale nel film libero piuttosto che nel campione in legno, analogamente a quanto successo per il campione A. Però diversamente al campione A, nel campione B la riduzione del gloss è molto elevata, con una diminuzione rispetto al valore di partenza ben superiore al 50% previsto dalla norma UNI-EN 927-6. Il campione B risulta infatti uno di quelli con la maggiore opacizzazione dovuta all'invecchiamento artificiale subito.

#### 4.2.8) Risultati resistenza chimica

*Tabella 15 Valutazioni della resistenza chimica per il campione B*

<b>Campione B</b>	<b>Acidi Grassi 10'</b>	<b>Acqua 1h</b>	<b>Acidi grassi 10'</b>	<b>Acqua 1h</b>
<b>TQ</b>	Macchia leggera ma visibile	Nessun segno	3	5
<b>1008h</b>	Leggero alone, macchia non visibile	Nessun segno	4	5
<b>1500h</b>	Leggero alone, macchia non visibile	Nessun segno	4	5
<b>2016h</b>	Leggero alone, macchina non più visibile	Nessun segno	4	5

Il campione B dimostra una resistenza chimica simile al campione A, con un leggero miglioramento nella resistenza agli acidi grassi e proprio come per il campione A, si nota un miglioramento della resistenza chimica col proseguire dell'invecchiamento artificiale.

### 4.3. CAMPIONE C

#### 4.3.1) Risultati Dma

Nelle misure tramite DMA del campione C ci sono state difficoltà nella determinazione della Tg perché, diversamente dagli altri prodotti, il picco della  $\tan\delta$  non era ben definito, come visibile nella figura 73, la quale, se confrontata con l'analisi del campione A riportata in figura 31, mostra come il picco non sia completo e quindi vi siano difficoltà nello stabilire con precisione il valore di Tg.

Filename: C:\Progra...CAMPIONE C2 TQ 07.08.2018.dm8d  
 Operator ID: PAOLO  
 Sample ID: CAMPIONI TRASPARENTI PER ESTERNO  
 Comment: FILM

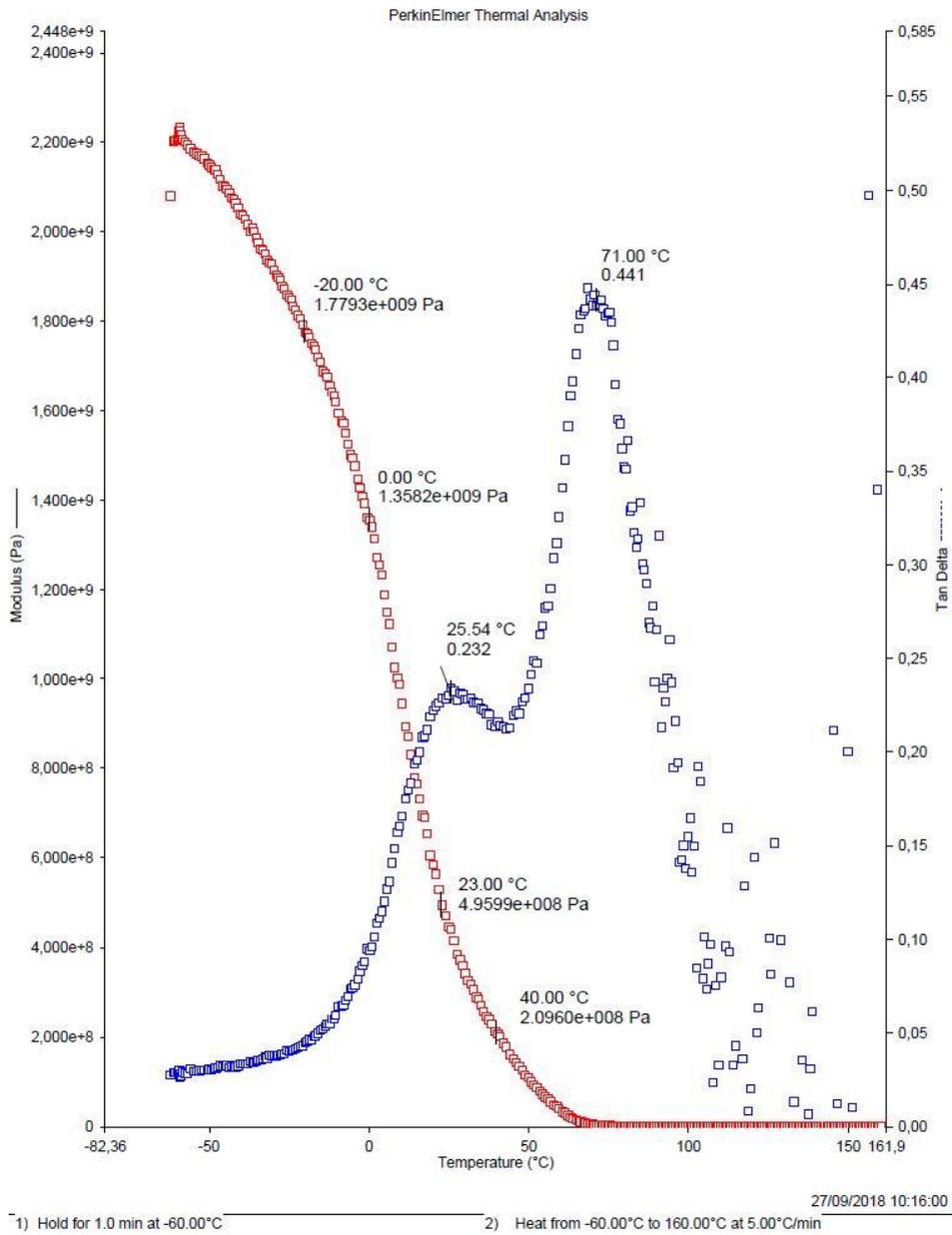
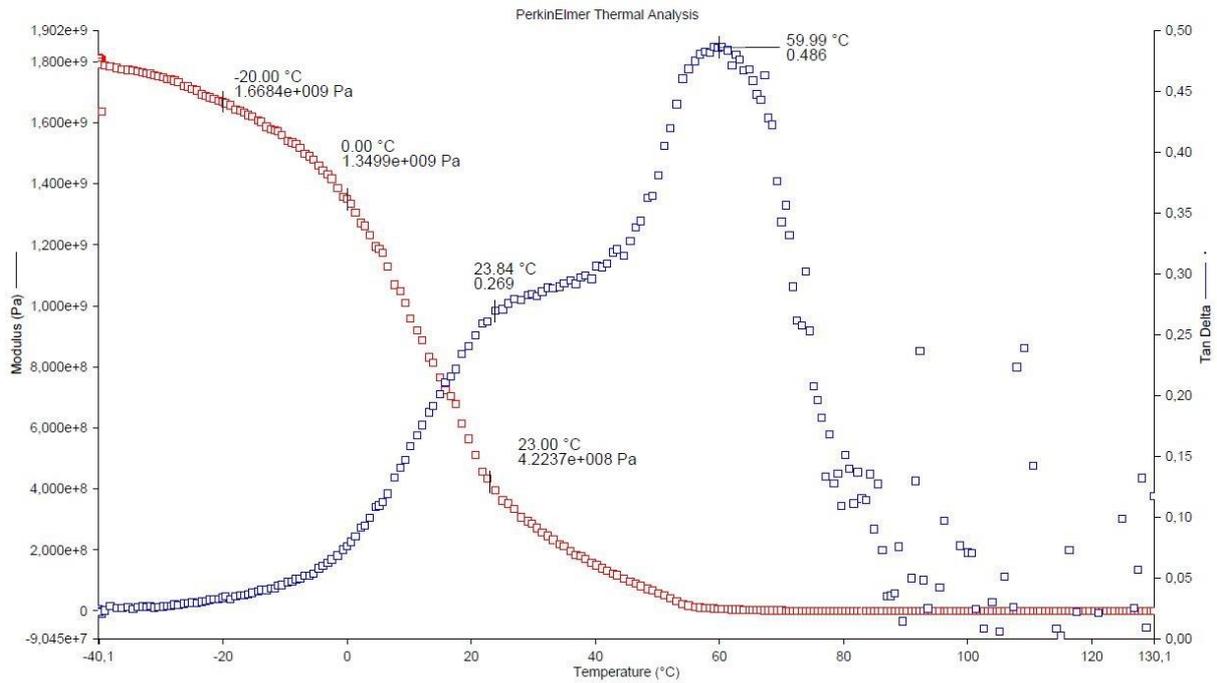


Figura 73 Analisi Dma campione C tal quale

Essendo il campione C bicomponente si è pensato che questo problema potesse essere a causa delle due diverse resine usate in formulazione, che avendo Tg simili potevano generare un picco della  $\tan \delta$  non ben definito. Per poter valutare questa situazione si sono allora analizzate le due resine singolarmente, per poter definire le Tg di entrambe. (figura 74 e 75).

Filename: ...PIONE C RESINA 1 TQ 03.04.2019.dm8d  
 Operator ID: PAOLO  
 Sample ID: CAMPIONI TRASPARENTI PER ESTERNO  
 Comment: FILM

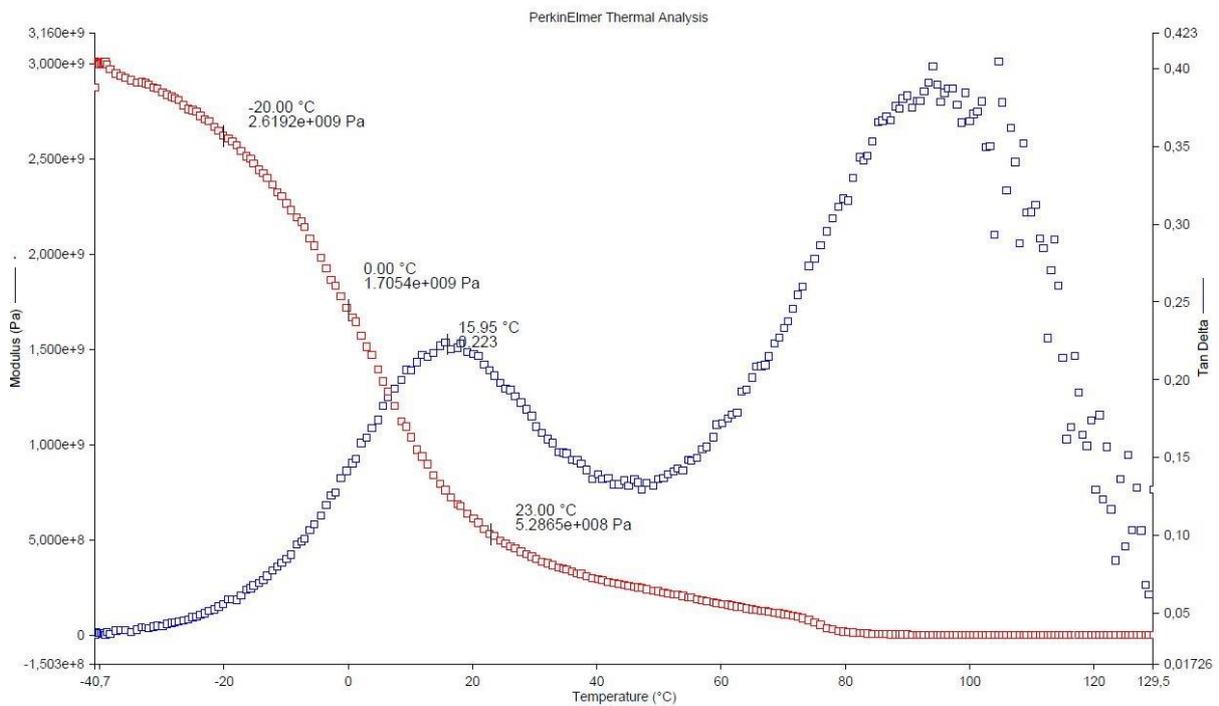


03/04/2019 11:06:13

1) Hold for 1.0 min at -40.00°C      2) Heat from -40.00°C to 130.00°C at 5.00°C/min

Figura 74 Analisi della prima resina che compone il campione C

Filename: ...PIONE C RESINA 2 TQ 03.04.2019.dm8d  
 Operator ID: PAOLO  
 Sample ID: CAMPIONI TRASPARENTI PER ESTERNO  
 Comment: FILM



03/04/2019 09:59:19

1) Hold for 1.0 min at -40.00°C      2) Heat from -40.00°C to 130.00°C at 5.00°C/min

Figura 75 Analisi della seconda resina che compone il campione C

Dalle analisi effettuate si può notare come la prima resina presenta una curva della  $\tan\delta$  simile a quella del campione C, con un picco non ben definito, ed è da quest'ultima quindi che deriva il comportamento del campione. Mentre nell'altra resina si nota un picco della  $\tan\delta$  ben definito. In questo caso visto che il comportamento sembra molto simile a quello della prima resina, sarà probabilmente quest'ultima ad essere presente in maggiori percentuali nel campione, influenzandone di più il comportamento.

Tabella 16 Dati relativi alle analisi DMA del campione C

CAMPIONE C	Tg	E' (23°C)	E' 0°C	E (-20°C)	E'' (max)	E'' 0°C	tanδ
TQ	24,4	337,87	967,17	1294,61	118,54	100,54	0,246
500h	24,6	523,24	1454,50	1913,40	169,82	135,11	0,238
1008h	23,7	280,04	904,10	1169,19	108,11	89,73	0,247
1500h	25,4	659,54	1890,90	2385,90	222,42	175,14	0,259
2016h	23,4	539,42	1605,20	2047,10	183,50	137,14	0,242

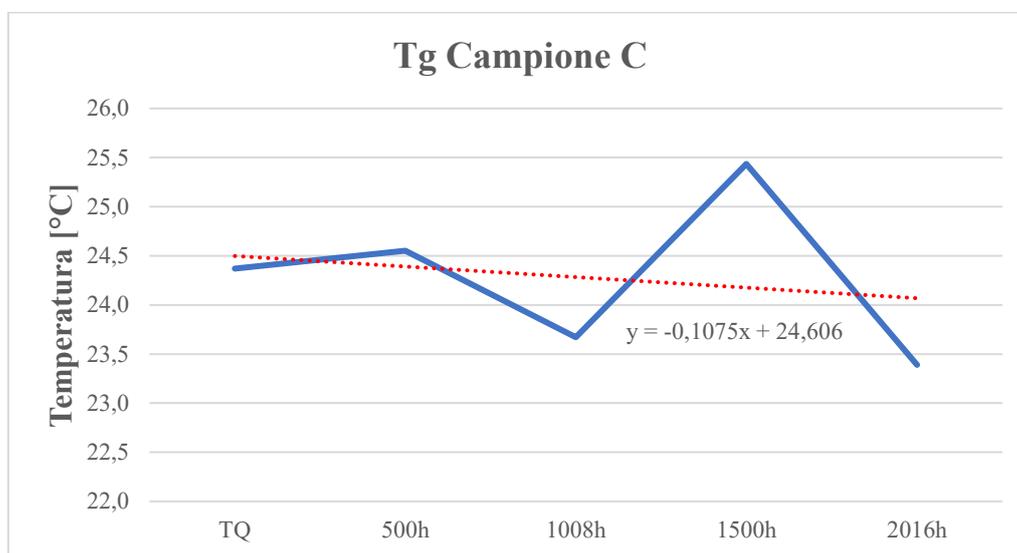


Figura 76 Grafico Tg campione C

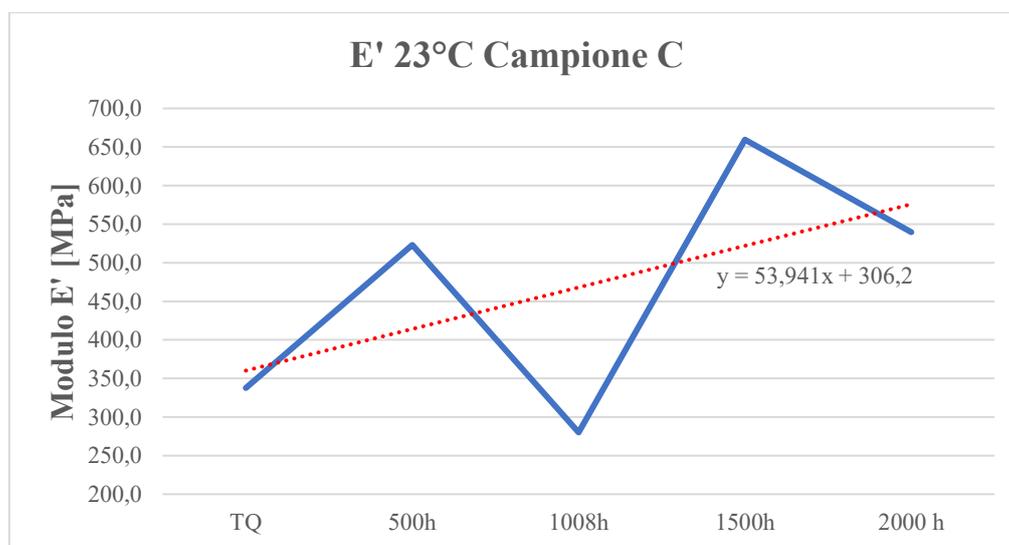


Figura 77 Grafico E' a 23°C campione C

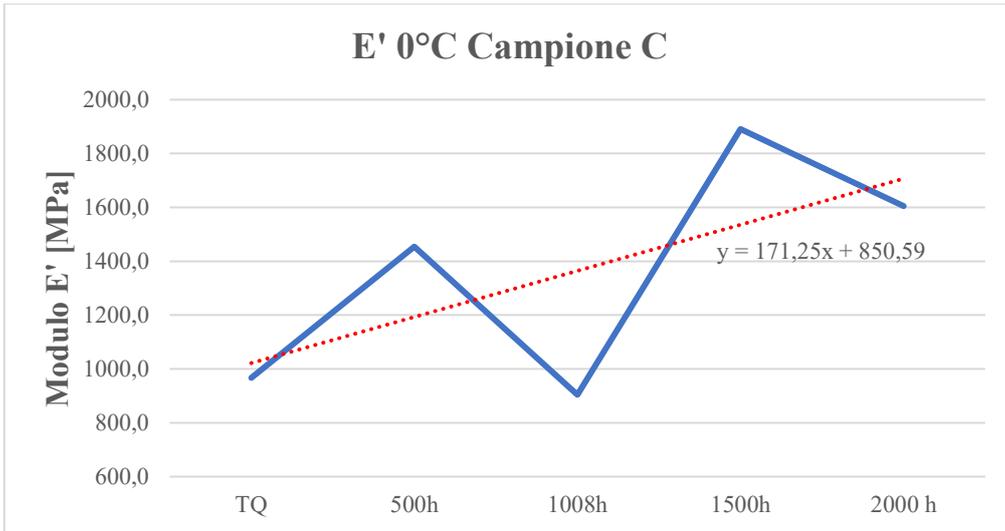


Figura 78 Grafico E' 0°C campione C

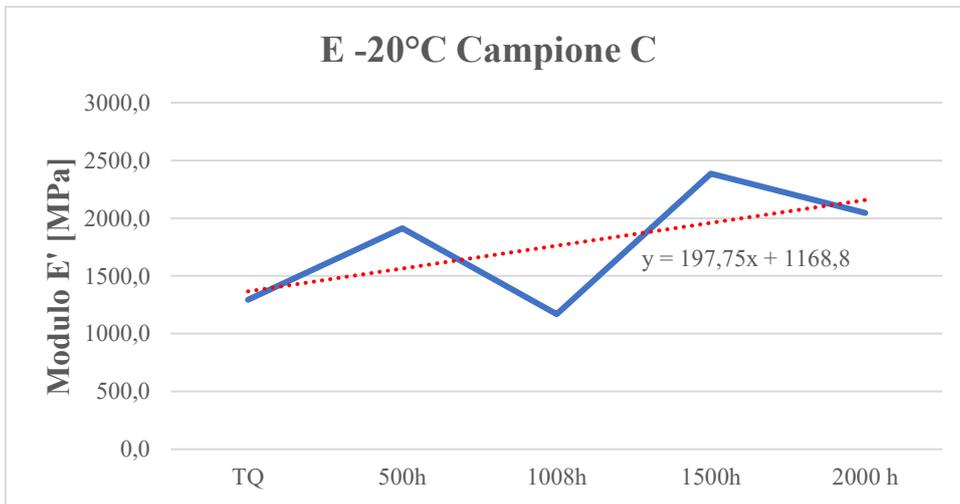


Figura 79 Grafico E' -20°C campione C

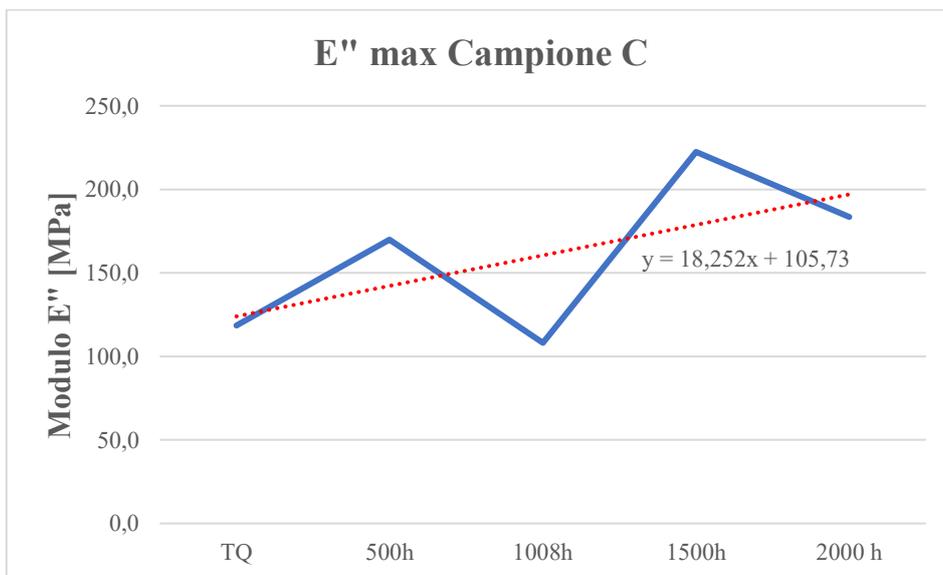


Figura 80 Grafico E'' max Campione C

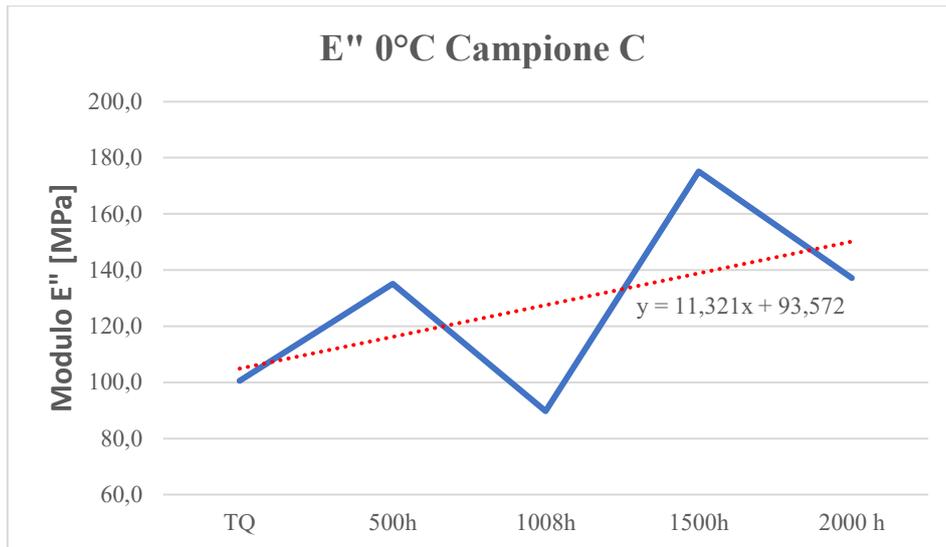


Figura 81 Grafico E'' 0°C campione C

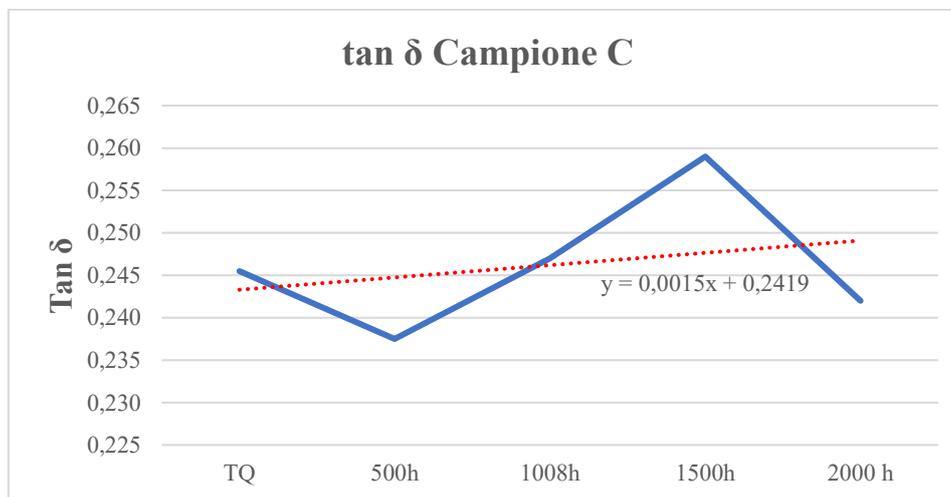


Figura 82 Grafico tanδ Campione C

Tabella 17 Variazioni delle proprietà del campione C

CAMPIONE C	$\Delta T_g$	$\Delta E'$ a 23°C	$\Delta E'$ a 0°C	$\Delta E'$ -20°C	$\Delta E''$	$\Delta E''$ 0°C	$\Delta \tan \delta$
tra campione TQ e valore massimo raggiunto	1,1	321,67	923,73	1091,26	103,87	74,60	0,013
fine invecchiamento e campione TQ	-1,0	201,55	638,03	752,46	64,95	36,60	-0,004

Valutando i risultati ottenuti per il campione C si nota subito che la  $T_g$  varia molto poco (Tabella 17 e Figura 76) ed irregolarmente rispetto a quanto ci si aspetterebbe, addirittura con una diminuzione a fine invecchiamento rispetto a quanto misurato nel campione tal quale. Questo può essere dovuto sia alle difficoltà trovate nel determinare con esattezza la  $T_g$  delle varie analisi, sia al buon comportamento del campione all'invecchiamento, con la  $T_g$  che è rimasta pressochè la stessa, con una variazione di circa 1°C, che è veramente minima.

Valutando invece i valori del modulo  $E'$  si è visto che il campione C è quello con il valore di modulo conservativo maggiore. Questo si è riscontrato anche durante l'invecchiamento, poiché già

semplicemente al tatto si notava una maggiore rigidità del film e nel preparare i campioni per la DMA spesso il film si rompeva, a causa dell'eccessiva fragilità. Il comportamento durante l'invecchiamento è lo stesso per il modulo misurato a tutte e tre le diverse temperature, con un aumento dopo le prime 500 ore di invecchiamento, un calo nella misura a 1008h, un successivo aumento a 1500h, dove si raggiunge il valore di modulo E' massimo, che poi decresce leggermente a fine invecchiamento. (Figure 77, 78 e 79). Nonostante il valore di E' massimo si raggiunga nello step di 1500h di invecchiamento, comunque il  $\Delta E'$  tra fine invecchiamento e campione tal quale è abbastanza elevato, ad indicare appunto l'aumento di rigidità avvenuto col proseguire dell'invecchiamento (Tabella 17). Non si riesce solamente a spiegare il valore misurato a 1008h, perché al tatto il campione risultava più rigido, ma questo non è stato evidenziato nell'analisi effettuata dalla DMA.

Stesso comportamento evidenziato nella misura del modulo E'', dove è presente la stessa diminuzione del valore a 1008h, valore di E'' più alto raggiunto dopo 1500h con un leggero calo poi a 2016h. (Figura 80 e 81)

Nella misura della  $\tan\delta$  (Figura 82) si evidenzia subito un leggero calo dopo le prime 500h di invecchiamento, per poi crescere nuovamente, raggiungere il massimo per 1500h e nuovamente diminuire a fine invecchiamento, raggiungendo un valore finale minore, anche se di pochissimo (-0,004) rispetto a quanto misurato nel campione tal quale.

#### 4.3.2) Risultati DSC

Tabella 18 Valori Tg misurata tramite DSC per il campione C

Tg Dsc	TQ	500h	1008h	1500h	2016 h
CAMPIONE C	9,2	12,2	16,1	11,5	15,1

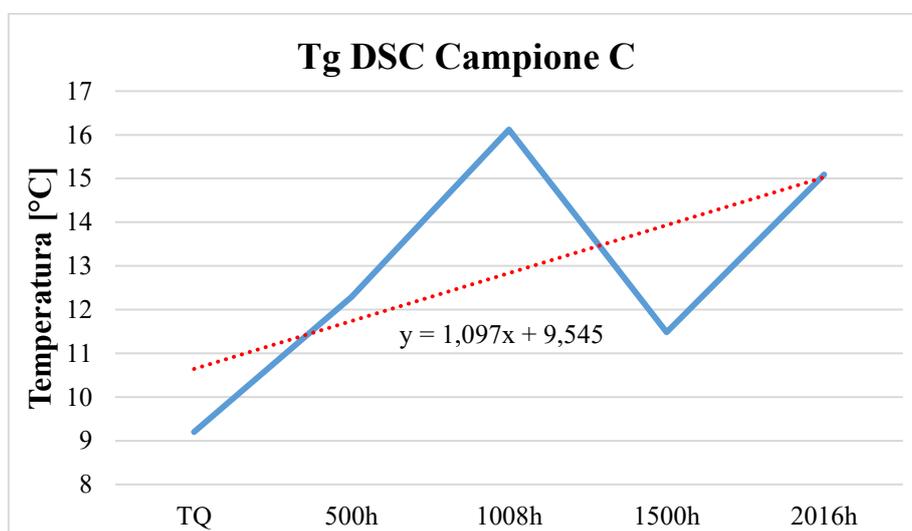


Figura 83 Grafico Tg misurata tramite DSC per il campione C

Come per i campioni precedenti anche nel campione C la Tg misurata tramite DSC è di circa 10-15°C più bassa di quella misurata tramite la DMA. Per quanto riguarda l'andamento della Tg nel proseguire l'invecchiamento, esso risulta abbastanza irregolare, con una crescita per i primi due step di invecchiamento, che risulta anche quasi rettilinea, per poi diminuire dopo 1500h di invecchiamento e aumentare nuovamente a fine invecchiamento, con valore massimo di Tg ottenuto però per la misura a 1008h. (Tabella 18 e Figura 83)

### 4.3.3) Risultati Spettroscopia UV-Vis

L'analisi tramite spettroscopia UV-Vis mantiene lo stesso andamento già visto nei campioni A e B, come visibile nelle figure 84 e 85 e dai dati riportati nella tabella 19. I valori ottenuti sono leggermente più elevati di quelli misurati nel campione A e simili a quelli del campione B.

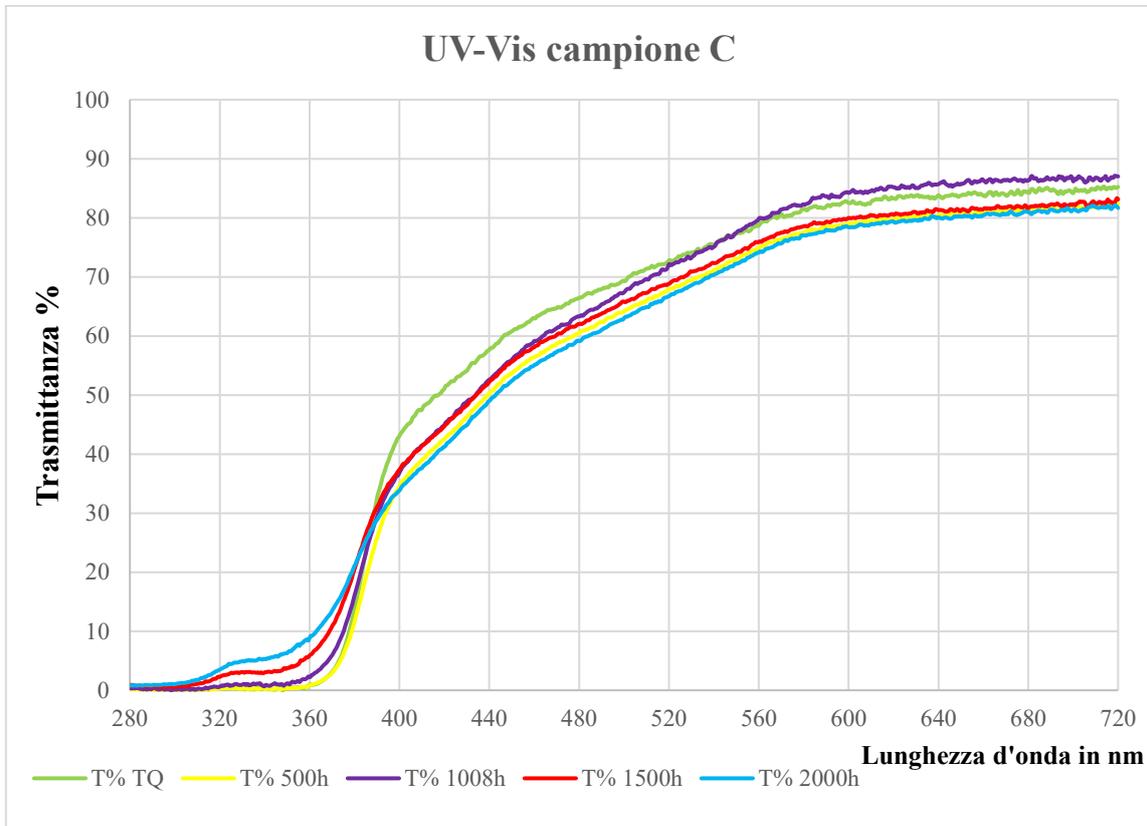


Figura 84 Grafico spettri di trasmittanza UV-Vis, campione C

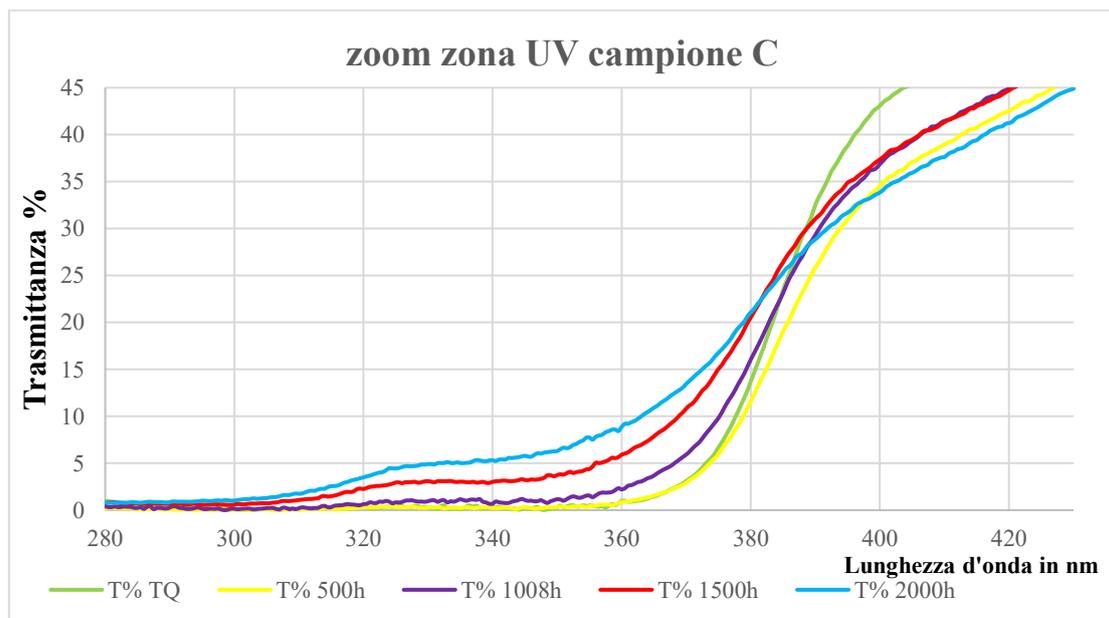


Figura 85 Zoom zona UV

Tabella 19 Valori trasmittanza campione C

Valori T a 340nm campione C	T% TQ	T% 500h	T% 1008h	T% 1500h	T% 2016h
	0,28	0,22	0,69	3,01	5,31

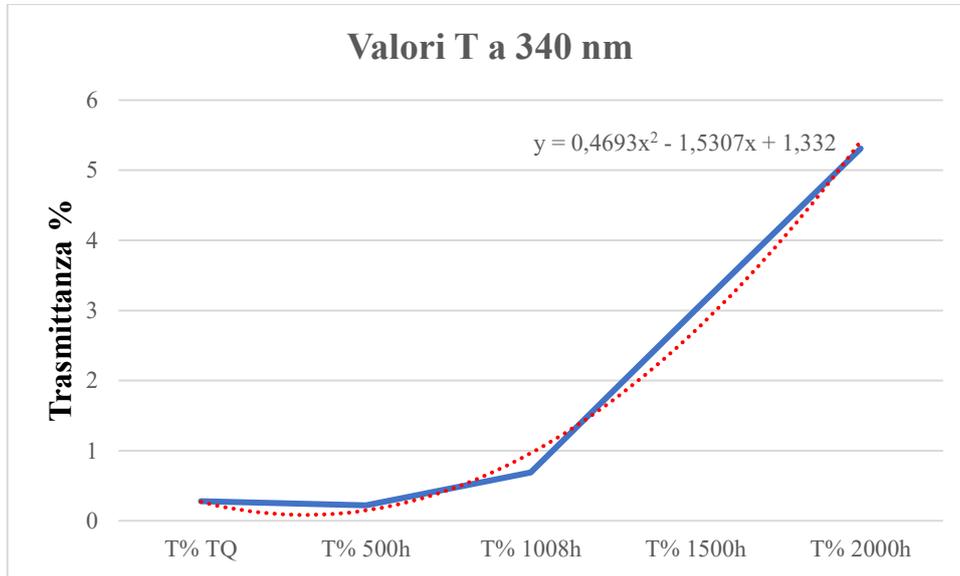


Figura 86 Andamento trasmittanza campione C

#### 4.3.4) Risultati FT-IR

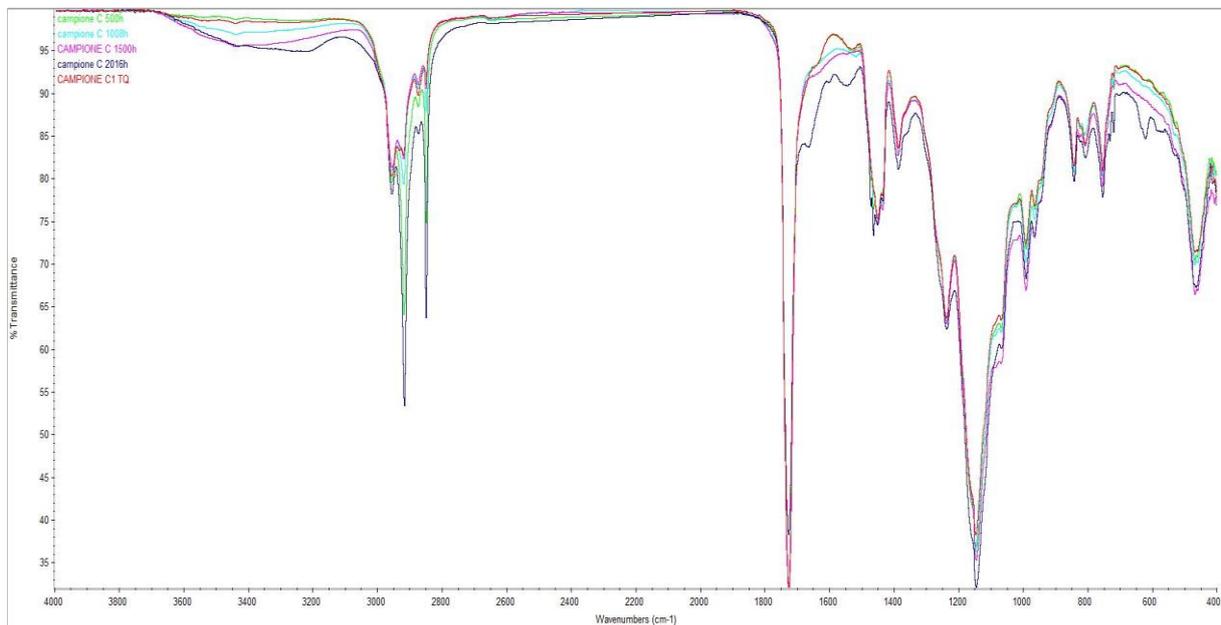


Figura 87 Grafico relativo alla misura FT-IR dei campioni C ai diversi cicli di invecchiamento

Dalla figura 87 si nota come anche per il campione C non vi sono variazioni significative.

#### 4.3.5) Risultati Impact Test

Come già prevedibile dagli elevati valori di modulo E' misurati ed anche dalla Tg elevata, il campione C risulta avere una elevata rigidezza, che si traduce quindi con una certa fragilità del film e quindi una scarsa resistenza all'impatto. Come visibile dalla figura 88 si nota come già nel campione tal quale la

frattura è netta, ben evidente e con molte fratture concentriche, che poi peggiorano col proseguire dell'invecchiamento, anche se non di molto, visto che già la frattura è molto evidente fin dal test sul campione non invecchiato.

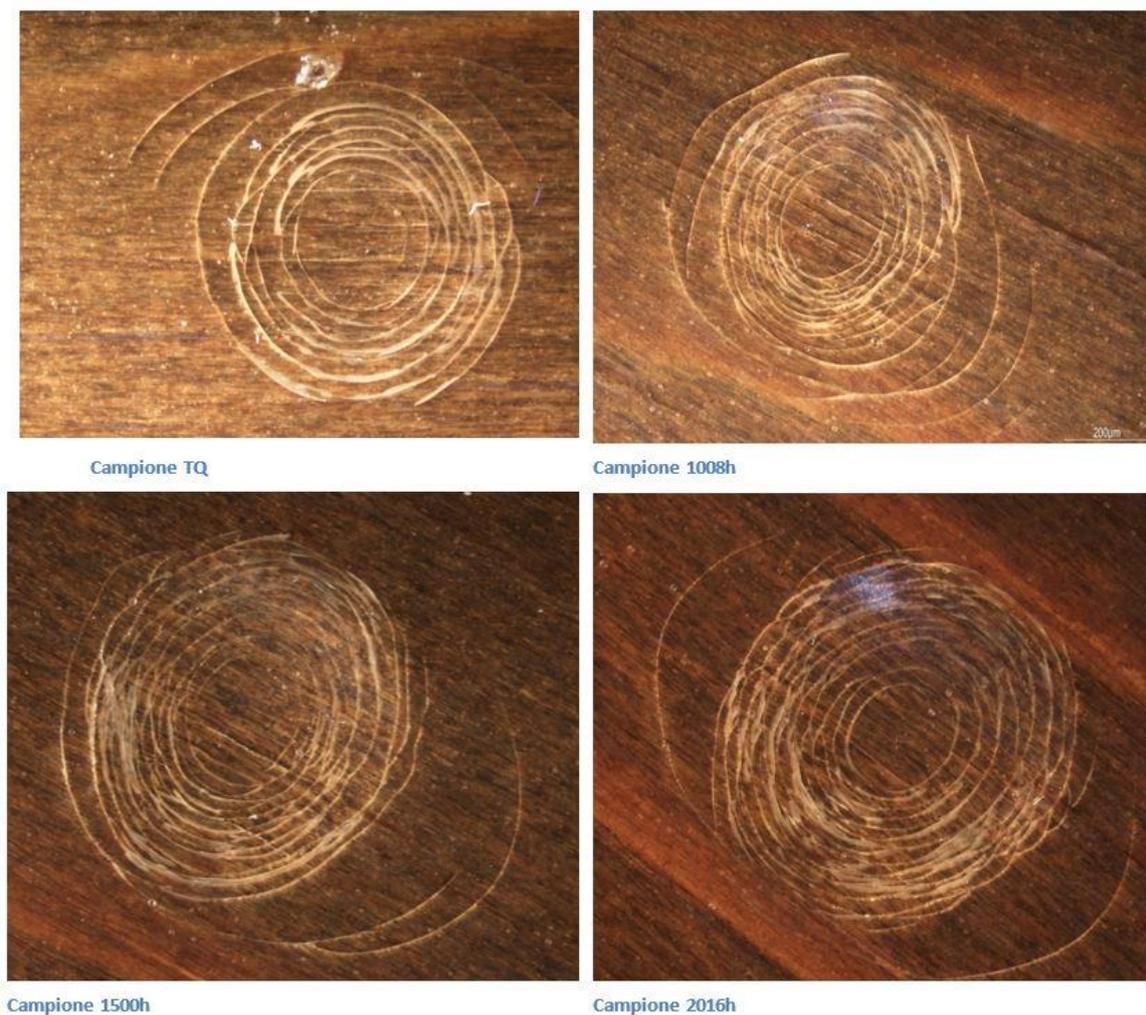


Figura 88 Immagini Impact Test del campione C

#### 4.3.6) Risultati Durezza pendolare

Tabella 20 Misure durezza pendolare campione C

DUREZZA PENDOLARE CAMPIONE C	TQ	1008h	1500h	2016h
Secondi trascorsi	25	27	33	32

Dai valori di durezza pendolare si nota un leggero aumento dei valori col proseguire dell'invecchiamento, ma non tale da risultare indicativo per le variazioni di proprietà del materiale.

#### 4.3.7) Risultati misura Gloss

Tabella 21 Misure Gloss campione C

VARIAZIONE GLOSS	TQ	1008h	1500h	2016h
FILM LIBERO	29	27,7	27,2	24,9
PROVINO LEGNO	23	19,2	15,1	13,5

La variazione del Gloss rispecchia il comportamento dei campioni precedenti ed anche nel campione C si nota una variazione maggiore nel provino in legno rispetto a quella del film libero. La riduzione del gloss è comunque contenuta, simile a quella avvenuta nel campione A, con una riduzione che non supera il 50% del valore iniziale, nel pieno rispetto della norma UNI-EN 927-6.

#### 4.3.8) Risultati Resistenza Chimica

Tabella 22 Valutazioni della resistenza chimica per il campione C

Campione C	Acidi Grassi 10'	Acqua 1h	Acidi grassi 10'	Acqua 1h
TQ	Alone molto leggero, visibile controluce	Nessun segno	4	5
1008h	Alone leggero visibile in controluce	Nessun segno	4	5
1500h	Nessun segno	Nessun segno	5	5
2016h	Nessun segno	Nessun segno	5	5

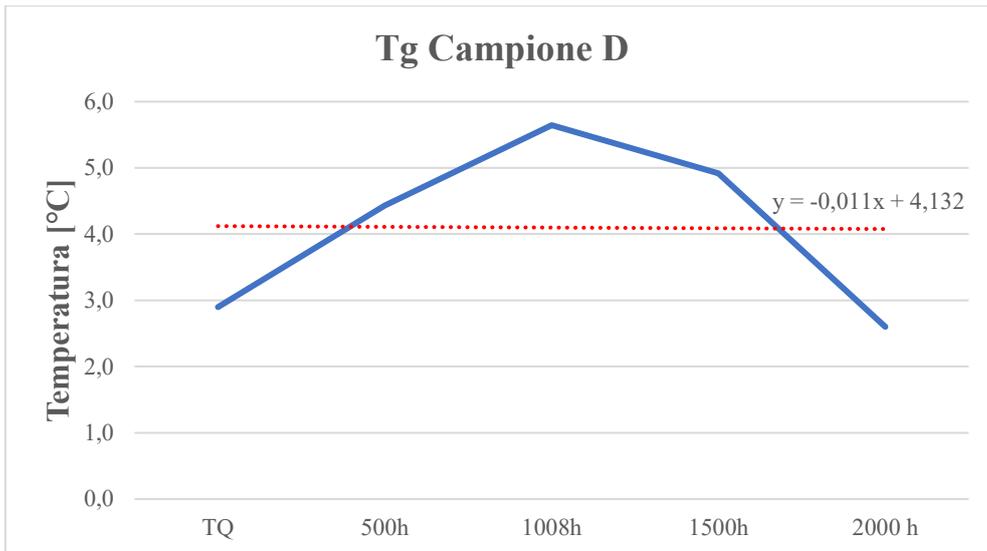
Il campione C è quello con la migliore resistenza chimica, presentando già nel campione tal quale solamente un leggero alone dopo applicazione degli acidi grassi e che poi non è addirittura più visibile col proseguire dell'invecchiamento. Come per tutti gli altri campioni si nota anche qui il miglioramento della resistenza chimica col proseguire dell'invecchiamento.

#### 4.4. CAMPIONE D

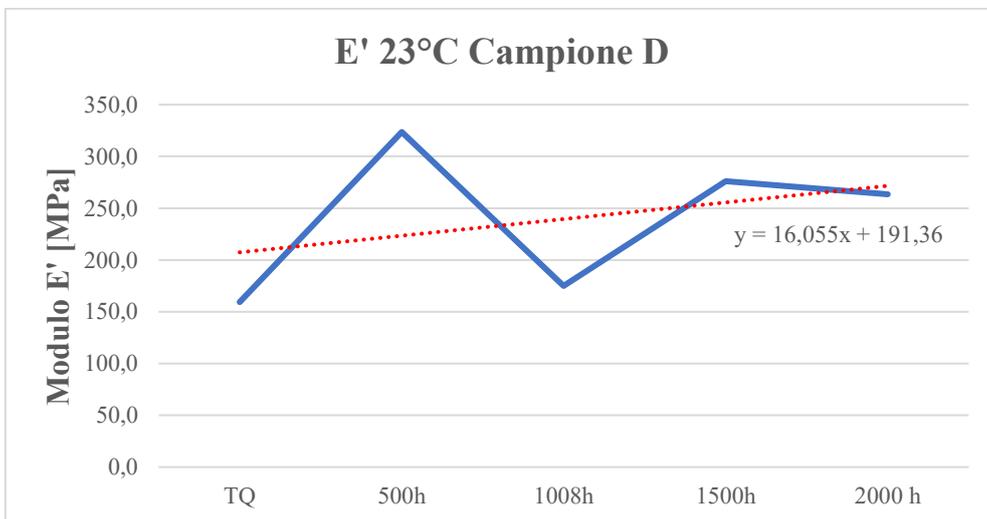
##### 4.4.1) Risultati DMA

Tabella 23 Dati relativi alle analisi DMA del campione D

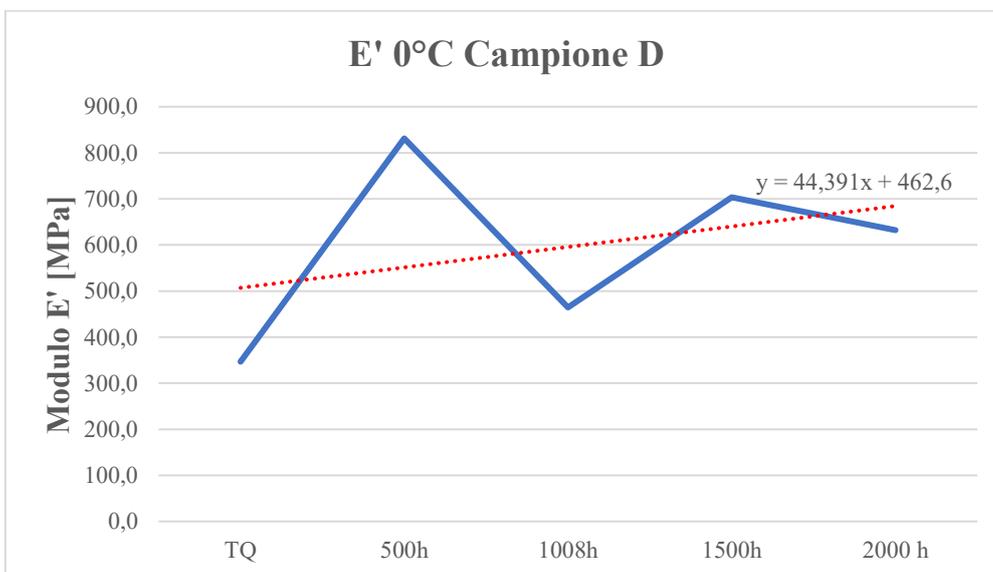
CAMPIONE D	Tg	E' (23°C)	E' 0°C	E' (-20°C)	E'' (max)	E'' 0°C	tanδ
TQ	2,9	159,38	346,73	700,13	67,76	58,62	0,175
500h	4,4	323,59	831,24	1554,50	164,81	154,74	0,193
1008h	5,6	175,08	464,74	873,81	95,52	92,22	0,201
1500h	4,9	276,18	703,69	1396,40	142,72	132,12	0,197
2016h	2,6	263,36	632,46	1388,25	140,75	122,61	0,196



*Figura 89 Grafico Tg campione D*



*Figura 90 Grafico E' a 23°C, campione D*



*Figura 91 Grafico E' a 0°C, campione D*

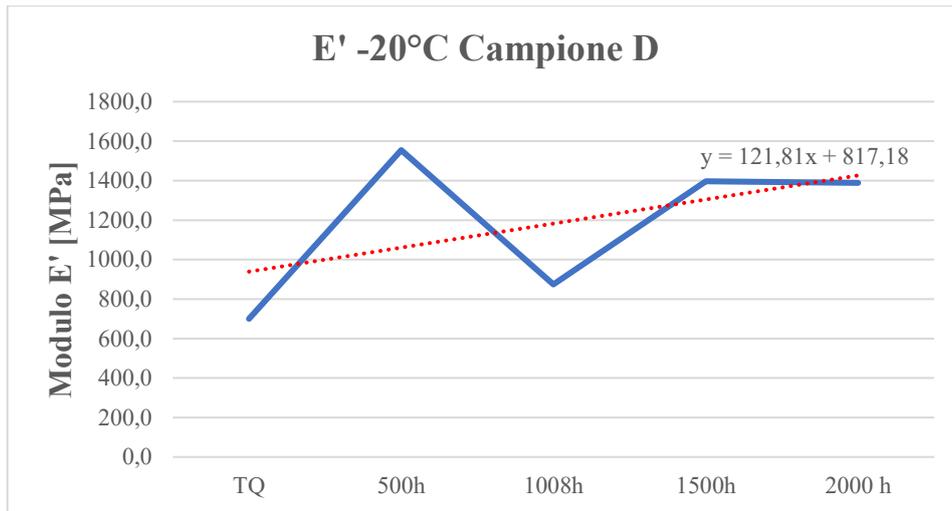


Figura 92 Grafico E' -20°C campione D

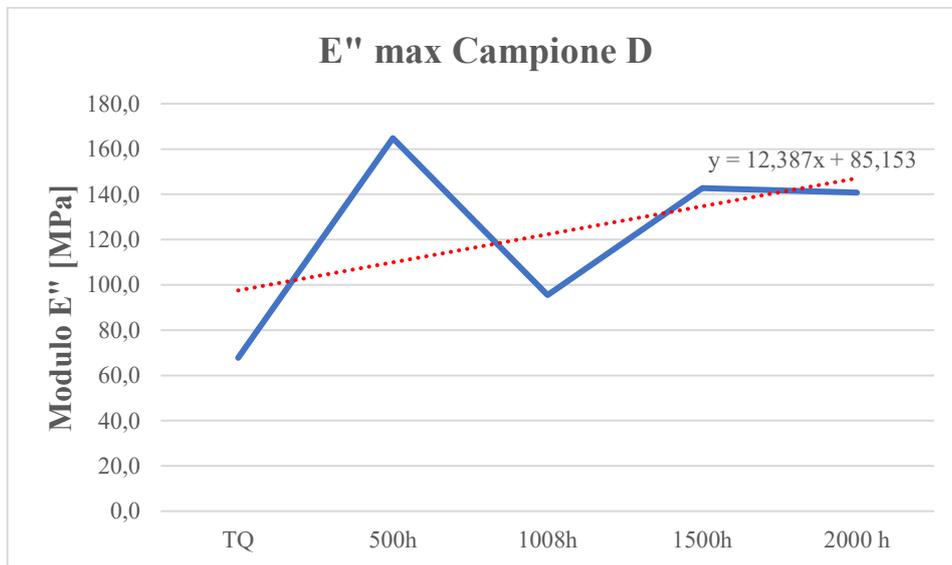


Figura 93 Grafico E'' max, campione D

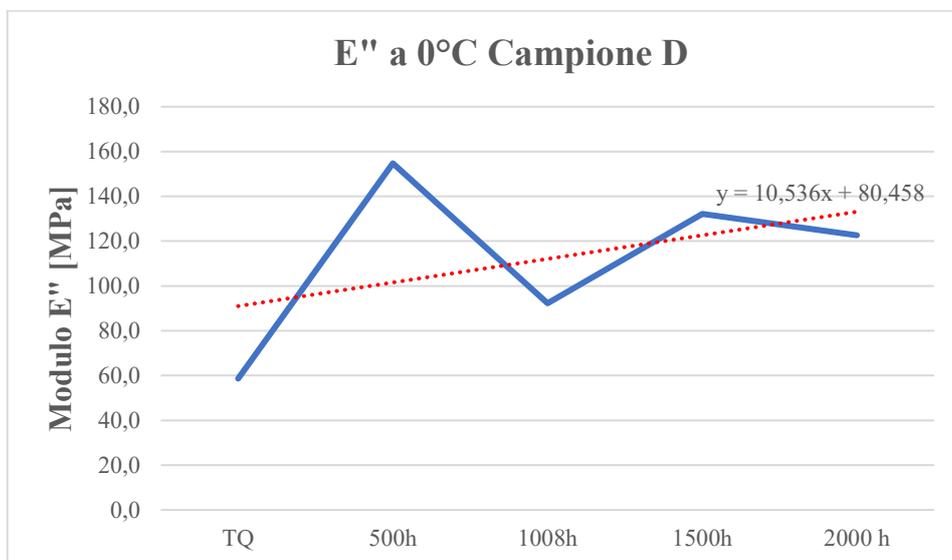


Figura 94 Grafico E'' 0°C campione D

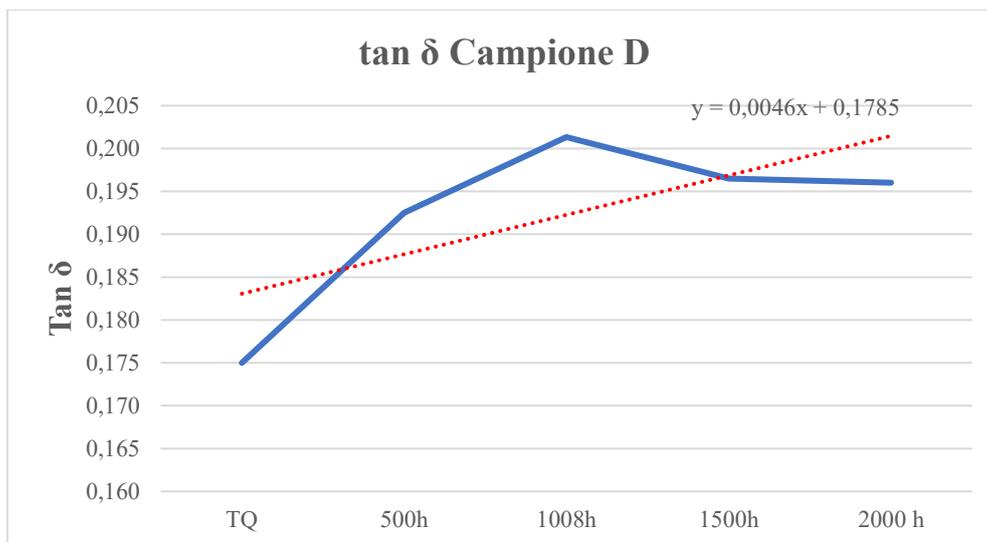


Figura 95 Grafico  $\tan\delta$ , Campione D

Tabella 24 Variazioni delle proprietà del campione D

CAMPIONE D	$\Delta Tg$	$\Delta E'$ a 23°C	$\Delta E'$ a 0°C	$\Delta E'$ -20°C	$\Delta E''$	$\Delta E''$ 0°C	$\Delta \tan\delta$
tra campione TQ e valore massimo raggiunto	2,7	164,21	484,51	854,37	97,05	96,12	0,026
fine invecchiamento e campione TQ	-0,3	103,98	285,73	688,12	72,99	63,99	0,021

Il campione D è quello dove si notano le maggiori irregolarità nei valori misurati. A partire dalla Tg, si nota una crescita regolare nei primi due step di invecchiamento, per poi notare una decrescita negli ultimi due, con una variazione della Tg che a fine invecchiamento risulta negativa, dato che il valore ottenuto dopo 2016h di invecchiamento è più piccolo, anche se di molto poco, rispetto a quello del campione non invecchiato. Il  $\Delta Tg$  massimo si ottiene confrontando il valore di Tg misurato dopo 1008h di invecchiamento. A causa delle evidenti irregolarità nell'andamento dei valori ottenuti la linea di tendenza non riesce assolutamente ad approssimare le variazioni di Tg del campione.

Le analisi del modulo E' proseguono mantenendo un andamento irregolare, con crescita iniziale dopo 500h, riduzione del valore E' a 1008h, successiva crescita a 1500h, ma con un valore minore di quello misurato dopo 1008h. Infine nel valore misurato a fine invecchiamento vi è una ulteriore riduzione rispetto allo step di invecchiamento precedente, ma il valore misurato risulta comunque maggiore rispetto al valore del campione non invecchiato, con i valori di  $\Delta E'$  ottenuti che sono abbastanza elevati, leggermente maggiori di quelli del campione A, ma inferiori rispetto a quelli del campione più rigido (campione C), a dimostrazione che vi è stato un certo aumento della rigidità del campione nel tempo, ma non così elevato da rendere il film così fragile da percepirlo al tatto come avveniva per il campione C.

Dalla valutazione dei moduli E'' si nota lo stesso andamento irregolare visto per i moduli E', con il valore massimo raggiunto dopo 1008h di invecchiamento ma comunque con un valore finale misurato che risulta maggiore rispetto a quello del campione tal quale.

Infine l'andamento della  $\tan\delta$  segue lo stesso comportamento visto precedentemente con crescita fino a 1008h di invecchiamento, poi leggero calo nei valori a 1500 e 2016h. Complessivamente però il valore finale risulta più grande di quello misurato nel campione tal quale.

#### 4.4.2) Risultati DSC

Tabella 25 Valori Tg misurata tramite DSC per il campione D

Tg Dsc	TQ	500h	1008h	1500h	2016 h
CAMPIONE D	-7,4	-9,1	-9,6	-10,4	-4,5

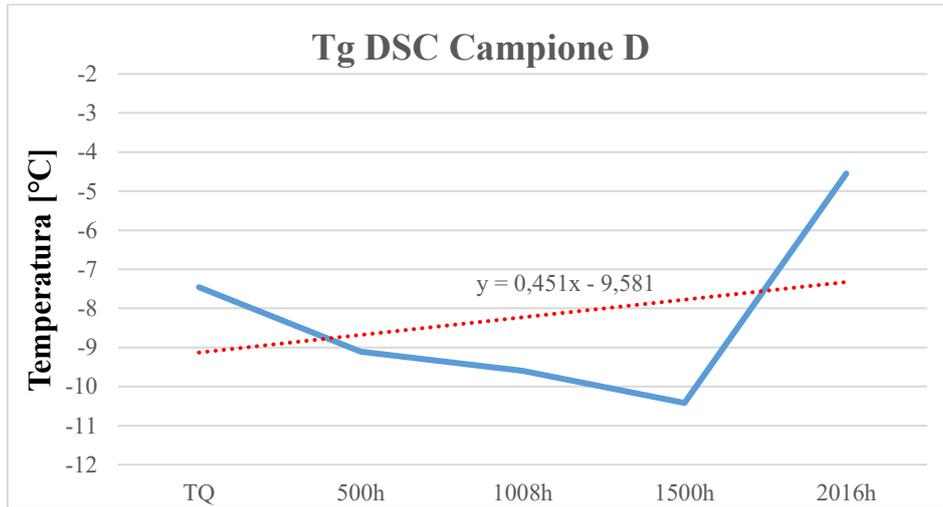


Figura 96 Grafico Tg misurata tramite DSC per il campione D

Come già visto in tutti gli altri campioni, la Tg misurata con la DSC presenta valori di circa 10-15°C più bassi rispetto a quelli misurati tramite la DMA. Nel caso della Tg misurata per il campione D si nota un andamento inverso a quanto si ipotizzava di ottenere, con la Tg che diminuisce dopo ogni step di invecchiamento, e l'unico aumento si misura invece nello step di invecchiamento finale, da 1500 a 2016h. Per questo motivo il tentativo di approssimare l'andamento dei valori tramite una retta di tendenza non permette di ottenere risultati consoni con il vero comportamento del campione.

#### 4.4.3) Risultati Spettroscopia UV-Vis

L'analisi tramite spettroscopia UV-Vis per il campione D presenta un comportamento molto differente rispetto ai 3 campioni analizzati precedentemente, a causa dei diversi assorbitori UV presenti nel campione D, come già descritto nel capitolo 1.

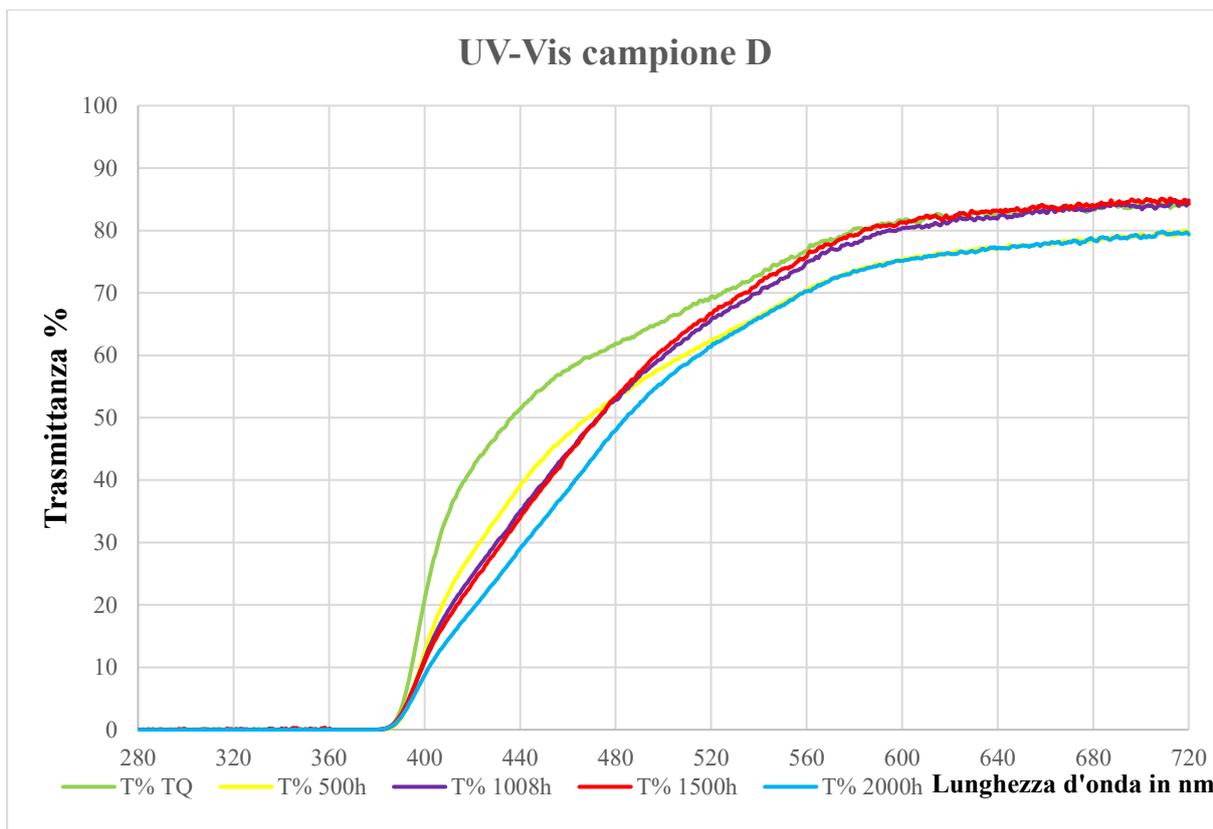


Figura 97 Grafico spettri di trasmittanza UV-Vis, campione D

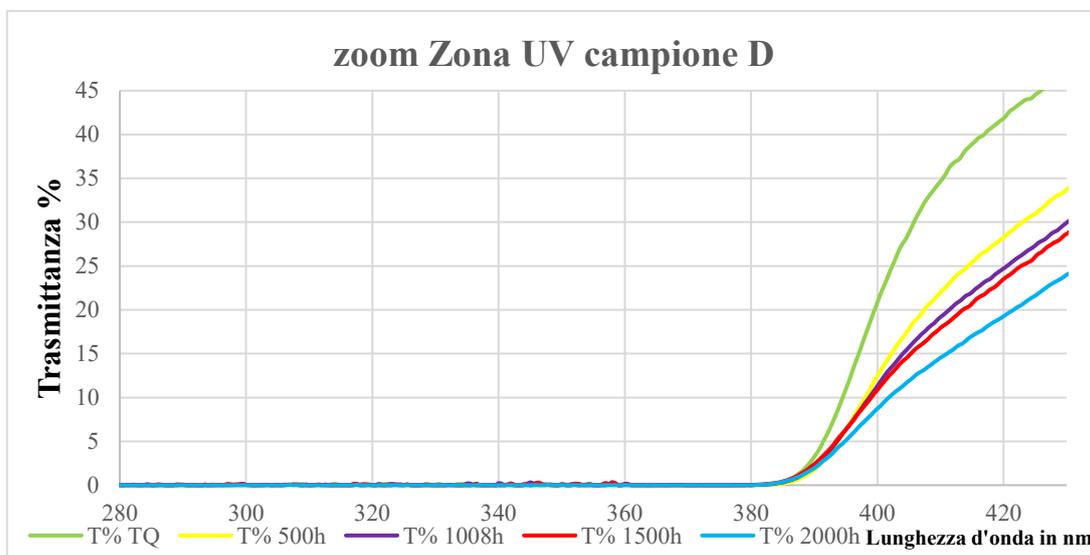


Figura 98 Zoom zona UV

Tabella 26 Valori Trasmittanza campione D

Valori T a 340nm campione D	T% TQ	T% 500h	T% 1008h	T% 1500h	T% 2016h
	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00

Si nota bene dalle figure 97 e 98 e dalla tabella 26 come le triazine, utilizzate come assorbitori UV nel campione D al posto dei benzotriazoli, non abbiano subito alcuna degradazione a causa del processo di invecchiamento artificiale e si nota bene come nella zona UV, per lunghezze d'onda inferiori ai 380nm,

la trasmittanza si è mantenuta allo 0%, apparte qualche piccola oscillazione che può essere dovuta ad errori di misura nello strumento.

Rispetto agli altri campioni però, il campione D è quello che risulta avere un ingiallimento del film, visibile sia nella figura 46, dove sono posti a confronto i diversi provini in legno a fine invecchiamento, sia nella figura 99 dove invece è riportato il confronto tra il film libero D dopo 1008h ore di invecchiamento ed un pezzetto del film libero D non invecchiato. Siccome questo effetto si verifica solamente per il campione D, si ipotizza che sia dovuto ai diversi assorbitori UV utilizzati.

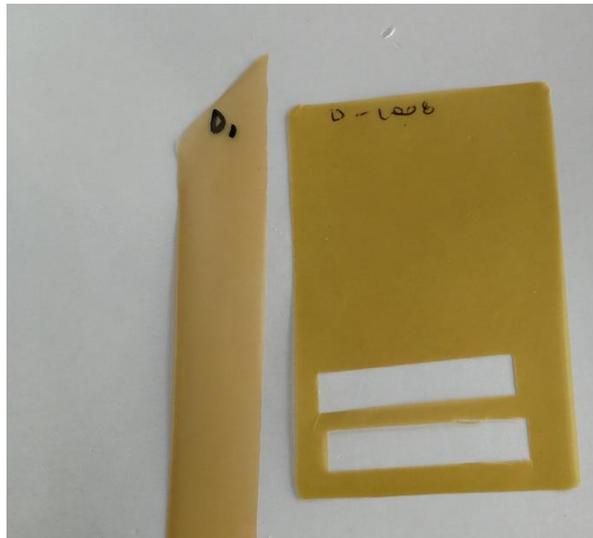


Figura 99 Campione D tal quale (a sinistra) e campione D dopo 1008 (a destra), dove si nota l'ingiallimento dovuto all'invecchiamento.

#### 4.4.4) Risultati FT-IR

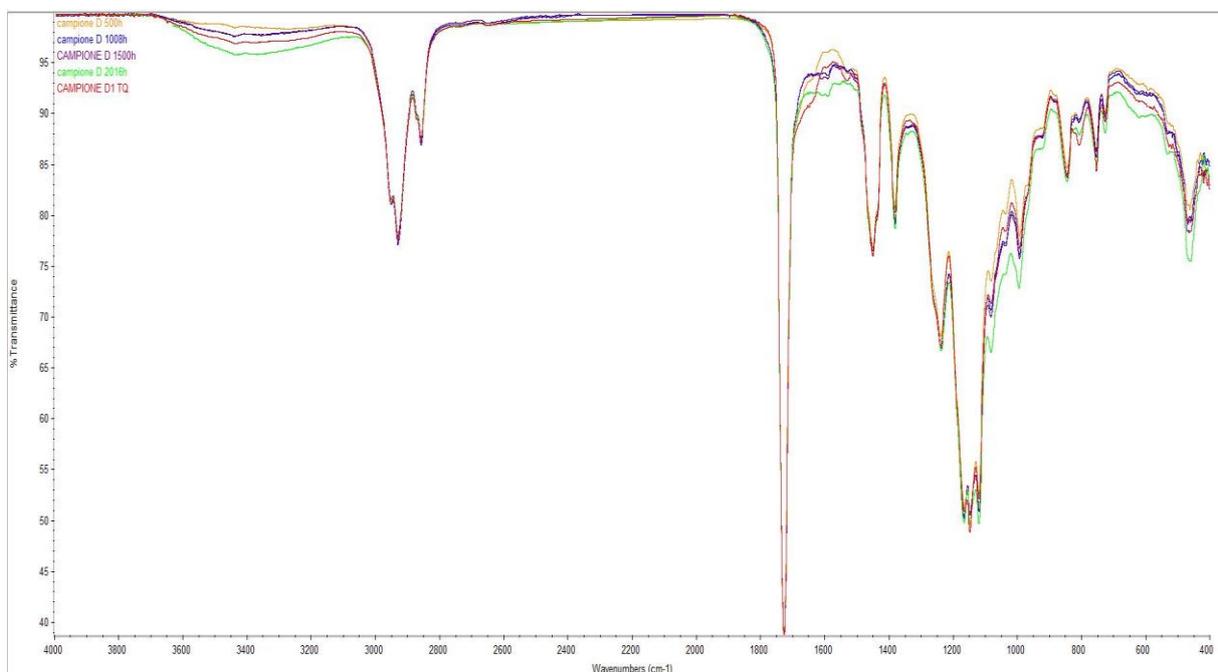


Figura 100 Grafico relativo alla misura FT-IR dei campioni D ai diversi cicli di invecchiamento

Dall'analisi FT-IR non si mostrano variazioni significative dei campioni con l'invecchiamento.

#### 4.4.5) Risultati Impact test

Il campione D ha mostrato valori di modulo  $E'$  non molto elevati a temperatura ambiente, con un progressivo aumento a causa dell'invecchiamento, ma non così elevato come visto per il campione C e abbastanza simile a quella del campione A. La figura 101 mostra la buona resistenza dimostrata dal campione D, con una prima frattura iniziale visibile ma con solo una singola frattura circolare completa ed un peggioramento graduale nel tempo, ma senza arrivare ad un danneggiamento paragonabile a quello del campione C o B.



Figura 101 Immagini Impact Test del campione D

#### 4.4.6) Risultati Durezza Pendolare

Tabella 27 Misure durezza pendolare campione D

DUREZZA PENDOLARE CAMPIONE D	TQ	1008h	1500h	2016h
Secondi trascorsi	28	31	31	34

Anche nel campione D i valori misurati sono leggermente cresciuti, ma questi risultati non presentano un interesse significativo nello studio dell'invecchiamento.

#### 4.4.7) Risultati misura Gloss

Tabella 28 misure Gloss campione D

VARIAZIONE GLOSS	TQ	1008h	1500h	2016h
FILM LIBERO	35	34,5	27,2	32,2
PROVINO LEGNO	33	28	26,2	23,5

Il provino D è tra quelli che presenta la minore opacizzazione a seguito dell'invecchiamento, come visibile anche nella figura 41. I valori del Gloss si riducono molto lentamente col procedere dell'invecchiamento e la variazione finale è ben al di sotto del 50% previsto dalla norma UNI-EN 927-6. Come negli altri campioni si nota che il calo del Gloss è maggiore nei provini in legno rispetto al film libero. Nella misura a 1500h si nota un calo maggiore del gloss, rispetto al valore poi misurato a 2016h, che si può ipotizzare sia dovuto ad un possibile errore di misura dello strumento.

#### 4.4.8) Risultati resistenza chimica

Tabella 29 Valutazioni della resistenza chimica per il campione D

Campione D	Acidi Grassi 10'	Acqua 1h	Acidi grassi 10'	Acqua 1h
TQ	Macchia evidente ed appiccicosa	Nessun segno	2	5
1008h	Macchia evidente ed appiccicosa	Nessun segno	2	5
1500h	Macchia visibile	Nessun segno	3	5
2016h	Macchia visibile	Nessun segno	3	5

Il campione D è quello che presenta la peggiore resistenza chimica, con un segno molto evidente ed appiccicoso a seguito dell'applicazione degli acidi grassi per 10'. Come per gli altri campioni si nota un miglioramento della resistenza chimica dopo 1500h di invecchiamento.

### 4.5. CAMPIONE E

#### 4.5.1) Risultati DMA

Tabella 30 Dati relativi alle analisi DMA del campione E

CAMPIONE E	Tg	E' (23°C)	E' 0°C	E (-20°C)	E'' (max)	E'' 0°C	tanδ
TQ	-4,8	100,27	240,53	857,95	122,21	56,10	0,245
500h	-4,7	133,90	320,58	1255,50	190,80	84,33	0,274
1008h	-2,0	47,06	140,17	620,28	85,98	33,81	0,291
1500h	-2,5	99,97	279,65	1227,25	193,21	84,78	0,310
2016h	0,5	109,76	369,36	1446,60	190,87	117,45	0,318

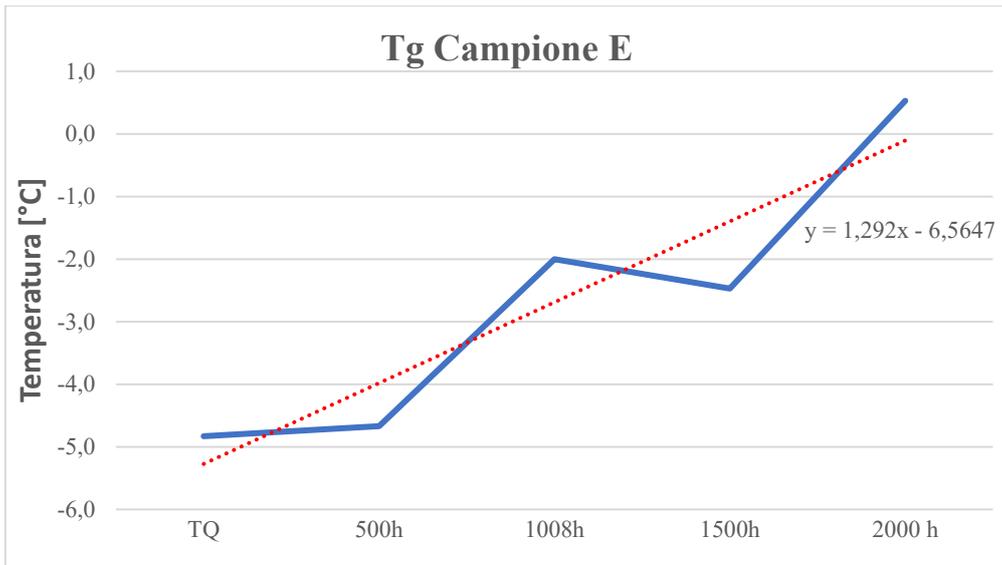


Figura 102 Grafico Tg campione E

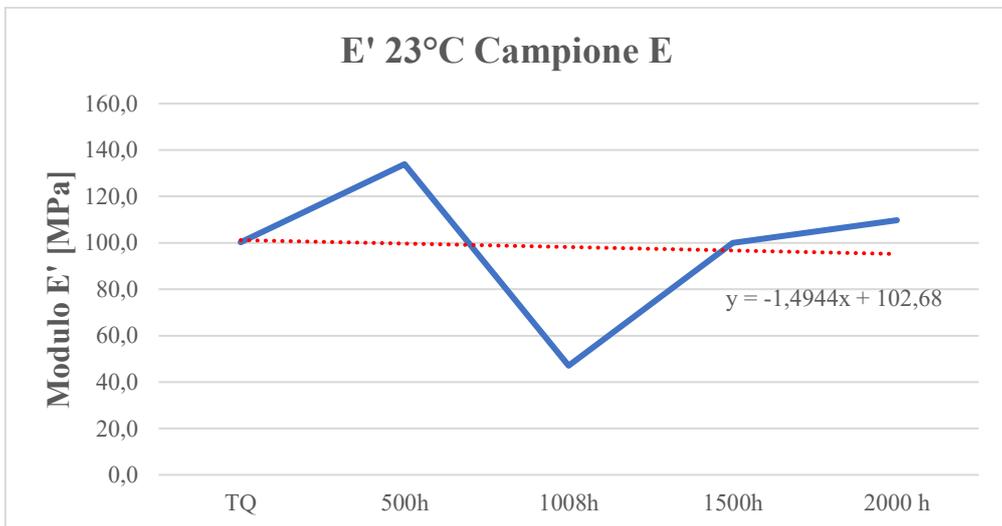


Figura 103 Grafico E' a 23°C, campione E

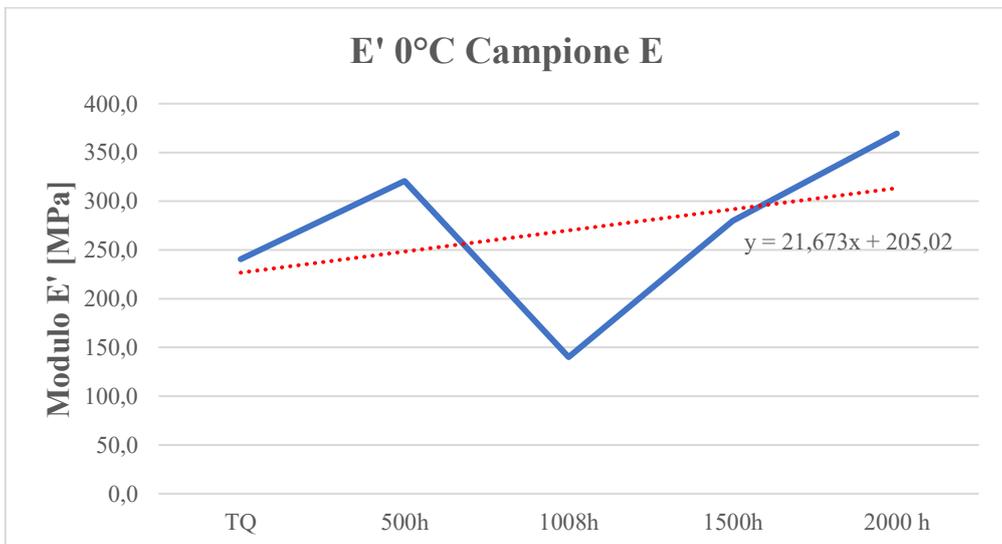


Figura 104 Grafico E' a 0°C, campione E

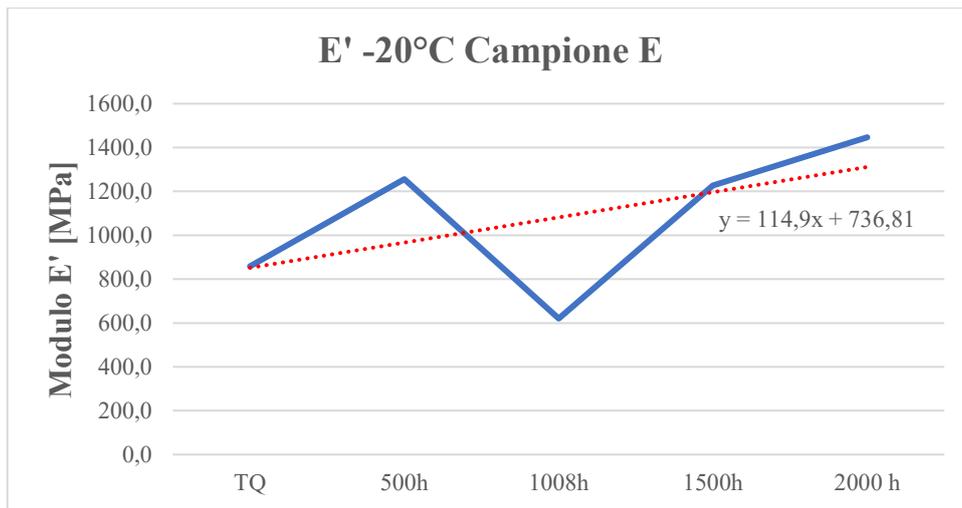


Figura 105 Grafico E' -20°C campione E

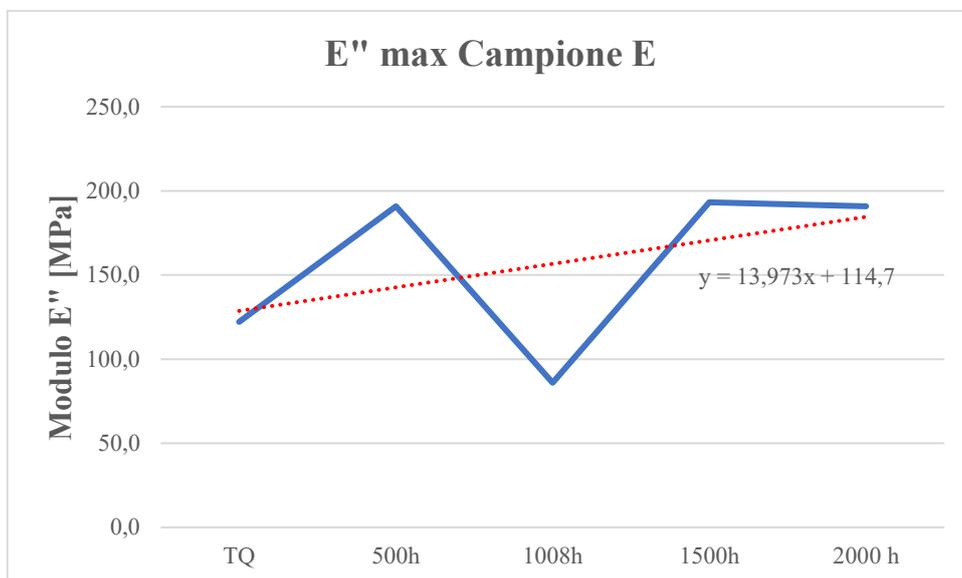


Figura 106 Grafico E'' max campione E

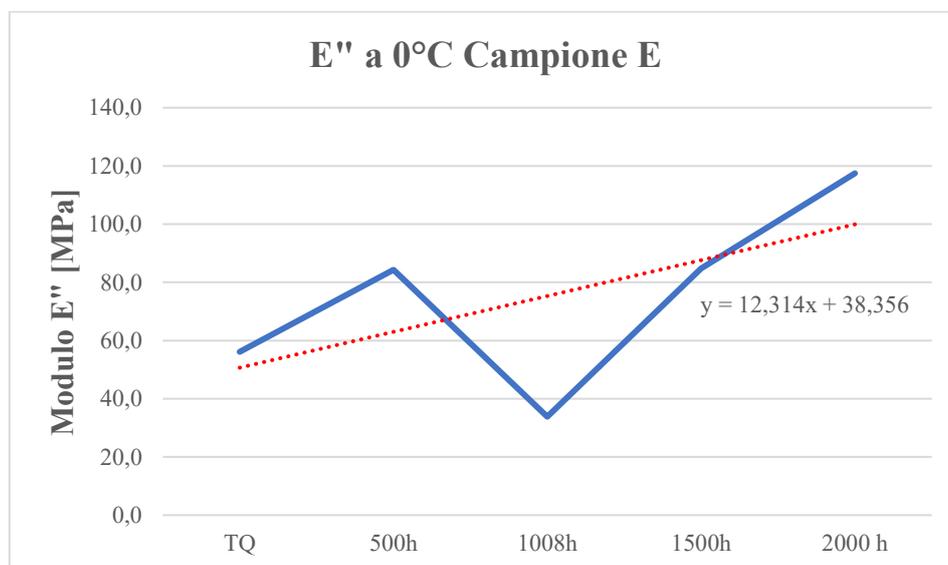


Figura 107 Grafico E'' 0°C campione E

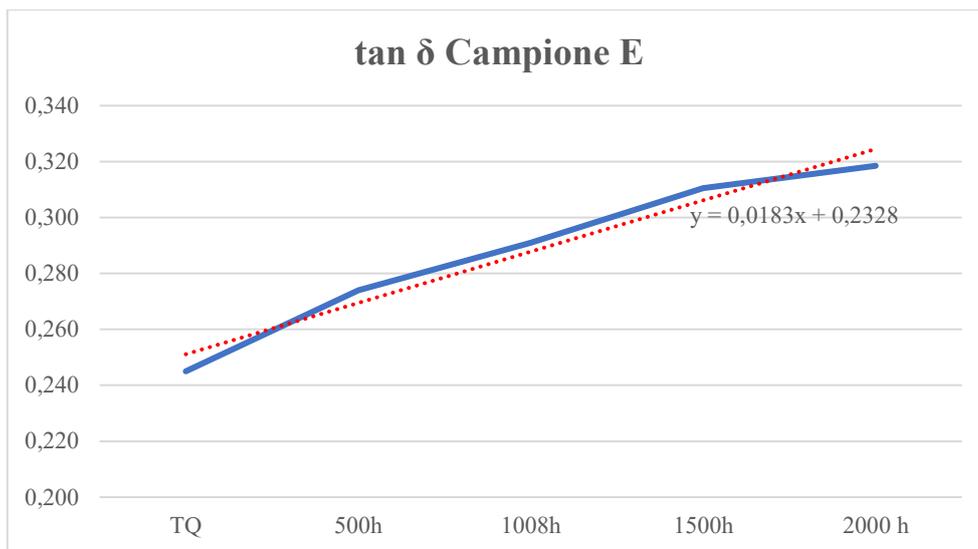


Figura 108 Grafico tanδ campione E

Tabella 31 Variazioni delle proprietà del campione E

CAMPIONE E	$\Delta Tg$	$\Delta E'$ a 23°C	$\Delta E'$ a 0°C	$\Delta E'$ -20°C	$\Delta E''$	$\Delta E''$ 0°C	$\Delta \tan \delta$
tra campione TQ e valore massimo raggiunto	5,3	33,63	128,83	588,65	71,00	61,35	0,074
fine invecchiamento e campione TQ	5,3	9,49	128,83	588,65	68,66	61,35	0,074

Il campione E è tra quelli che hanno dimostrato una buona resistenza all'invecchiamento e tra quelli che meglio hanno rispettato le aspettative sulla previsione del comportamento. Dalla figura 102 si nota una crescita progressiva della Tg col proseguire dell'invecchiamento, visibile però ogni 1000h di invecchiamento artificiale. Infatti, dopo le prime 500h di invecchiamento non si ha un grande aumento della Tg, mentre dopo 1008h si ha una variazione di circa +2°C, poi a 1500h il valore diminuisce poco, restando pressochè costante, per poi aumentare nuovamente dopo 2016h di circa altri +2°C, visibile anche dalla  $\Delta Tg$  massima che è misurata nel campione a fine invecchiamento ed è di +5,3°C

I moduli E' invece non seguono un andamento regolare come la Tg, ma vi è una prima crescita dopo 500h, un calo a 1008h di invecchiamento ed un successivo aumento a 1500 e 2016h. Queste irregolarità non permettono di ottenere una retta di tendenza che approssimi bene il comportamento del campione. Il valore massimo di  $\Delta E'$  si misura in quasi tutti e 3 i casi prendendo come riferimento il campione a fine invecchiamento, tranne che nella misura a 23°C. La variazione è abbastanza modesta ed il campione presenta inoltre un valore di E' a temperatura ambiente tra i più bassi, segno di una bassa rigidità e di un infragilimento a seguito dell'invecchiamento molto ridotto.

Nel valutare i moduli E'' si nota la stessa irregolarità di comportamento vista per i moduli E', con un aumento finale del valore non molto elevato, in linea con gli aumenti visti anche negli altri campioni. Le rette di tendenza anche in questo caso non approssimano bene i valori ottenuti dalle analisi.

Infine, nel valutare la variazione della tanδ si nota un andamento regolare, con una crescita progressiva e costante col procedere dell'invecchiamento, i cui valori vengono approssimati bene tramite la retta di tendenza.

#### 4.5.2) Risultati DSC

Tabella 32 Valori Tg misurata tramite DSC per il campione E

Tg Dsc	TQ	500h	1008h	1500h	2016 h
CAMPIONE E	-16,1	-17,4	-22,0	15,3	-13,4

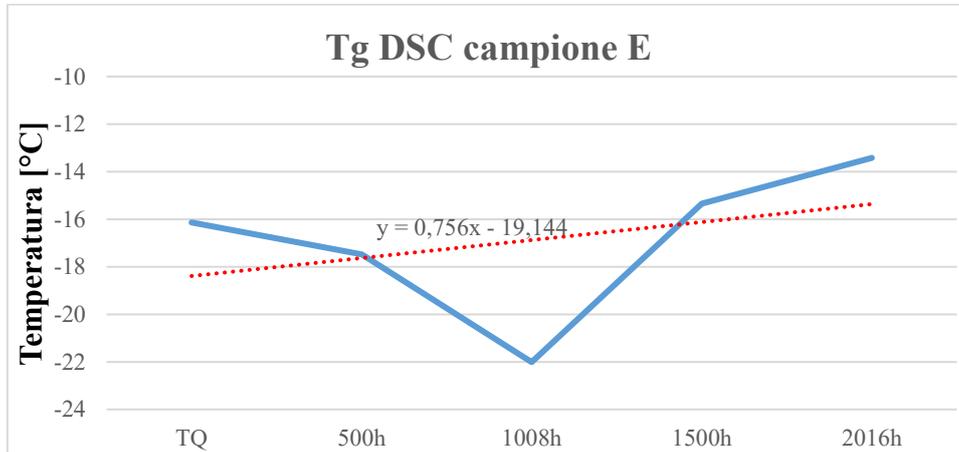


Figura 109 Grafico Tg misurata tramite DSC per il campione E

Dall'analisi alla DSC si nota come la Tg ha un andamento irregolare con un calo nei primi 2 step di invecchiamento per poi riprendere ad aumentare con valori maggiori rispetto al campione tal quale. Per questo motivo anche la linea di tendenza non riesce ad approssimare bene il comportamento del materiale.

#### 4.5.3) Risultati UV-Vis

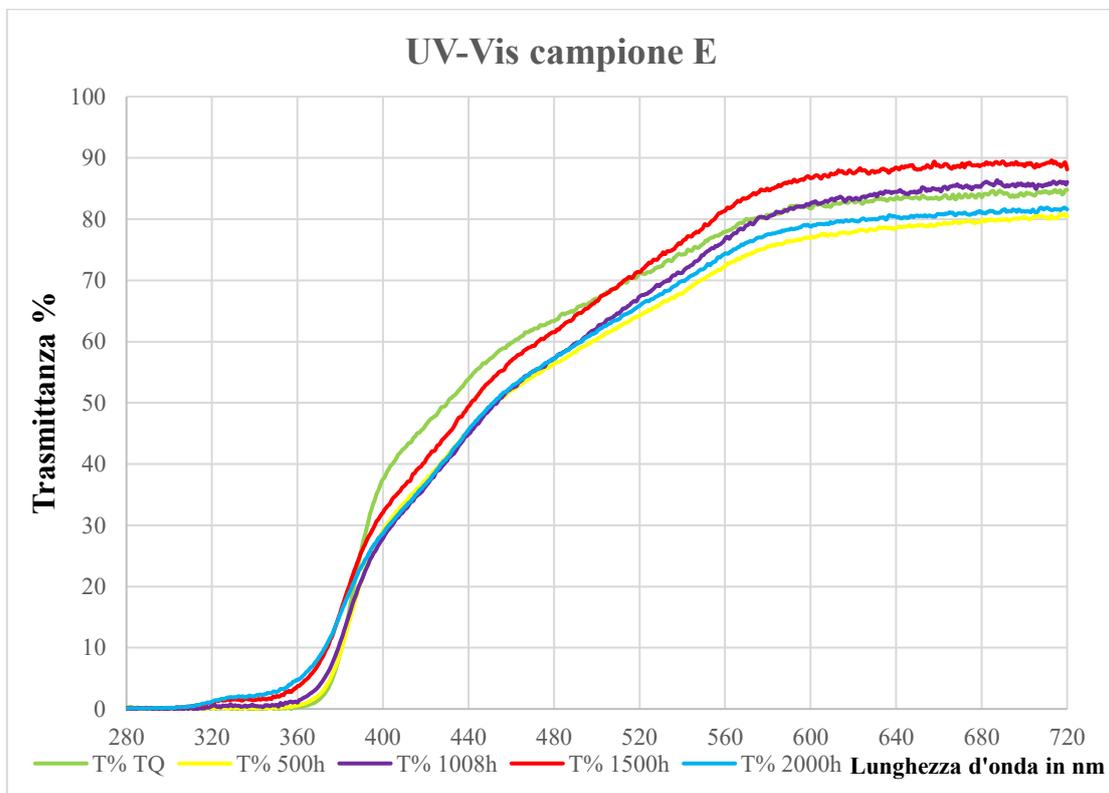


Figura 110 Grafico spettri di trasmittanza UV-Vis, campione E

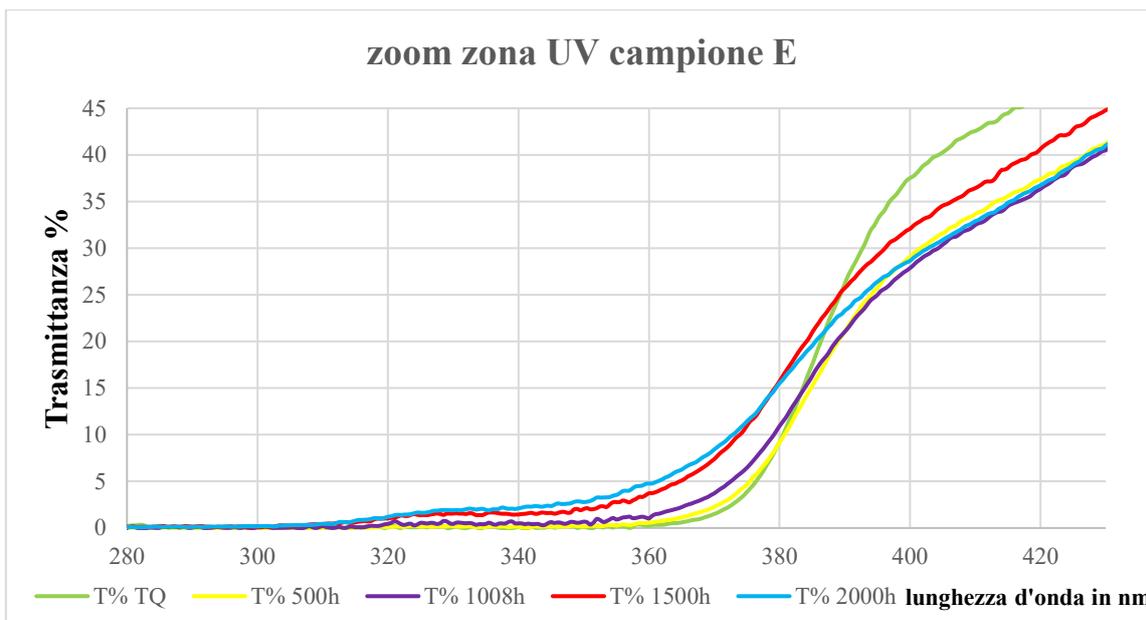


Figura 111 Zoom zona UV

Tabella 33 Valori trasmittanza campione E

Valori T a 340nm campione E	T% TQ	T% 500h	T% 1008h	T% 1500h	T% 2016h
	0,13	0,13	0,50	1,45	2,11

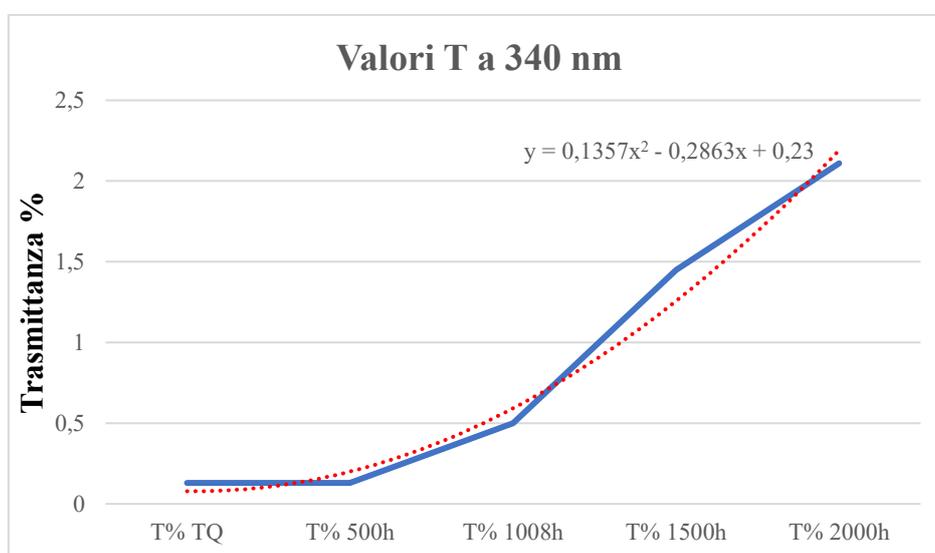


Figura 112 Andamento trasmittanza campione E

Anche il campione E presenta lo stesso trend visto per gli altri campioni escluso il D. Si nota un aumento progressivo della trasmittanza col proseguire dell'invecchiamento, che viene ben approssimato da una linea di tendenza parabolica. I valori misurati per la trasmittanza sono simili a quelli del campione A e leggermente inferiori rispetto a quelli misurati nei campioni B e C.

#### 4.5.4) Risultati FT-IR

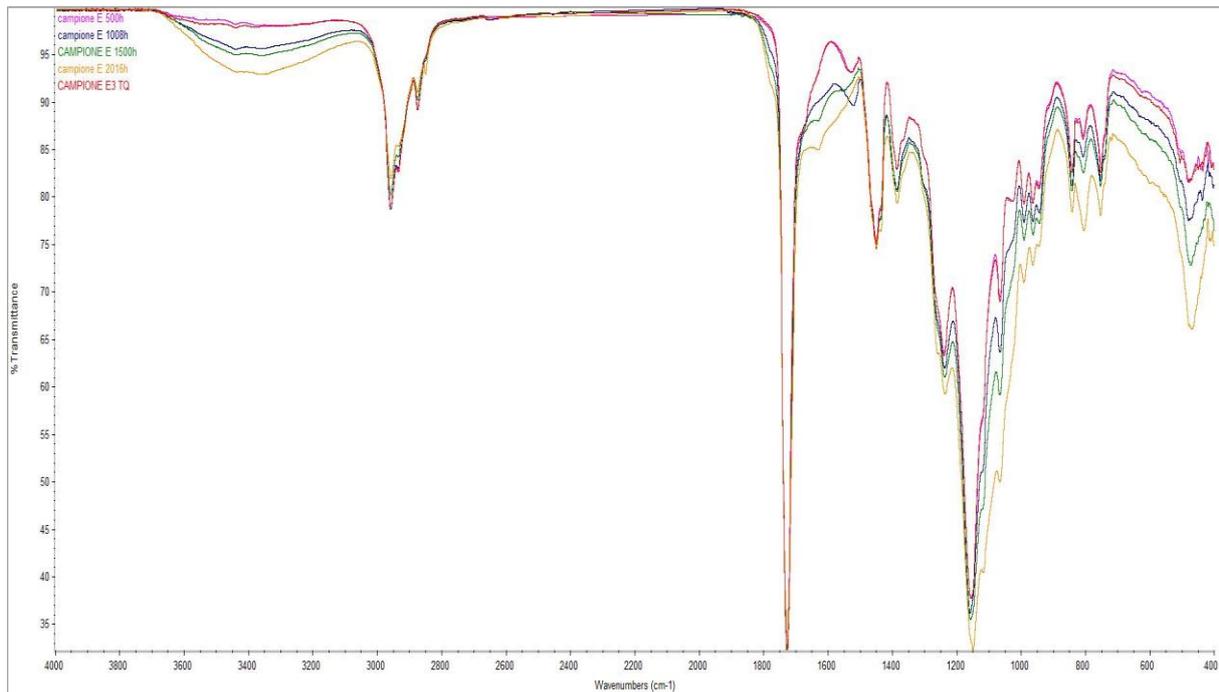


Figura 113 Grafico relativo alla misura FT-IR dei campioni E ai diversi cicli di invecchiamento

Anche per il campione E, come per gli altri campioni non si notano variazioni significative negli spettri IR.

#### 4.5.5) Risultati Impact test

Il campione E è il migliore per resistenza all'impact test. La zona dove è avvenuto l'impatto è visibile, ma dall'immagine al macroscopio si nota come non vi siano fratture circolari complete e anche al proseguire dell'invecchiamento la resistenza resti invariata, con la totale assenza di fratture circolari complete, come visibile nella figura 114.

Questo comportamento si potrebbe spiegare con il basso valore del modulo  $E'$  del campione ed anche con la sua bassa variazione durante l'invecchiamento, che si riflette quindi in un minore aumento della rigidità e quindi anche in una minore fragilità del campione. Però questa ipotesi si scontra con il comportamento del campione B, il quale presenta i valori di modulo  $E'$  più bassi in assoluto, del tutto simili a quelli del campione E, ma il cui comportamento durante i test di impatto è completamente opposto, con grosse fratture già fin dopo le prime 1008h invecchiamento.



campione TQ



campione 1008h



campione E 1500h



campione E 2016h

Figura 114 Immagini Impact Test del campione E

#### 4.5.6) Risultati durezza pendolare

Tabella 34 Misure durezza pendolare campione E

<b>DUREZZA PENDOLARE CAMPIONE E</b>	<b>TQ</b>	<b>1008h</b>	<b>1500h</b>	<b>2016h</b>
Secondi trascorsi	28	22	21	21

Si nota un lieve calo della durezza pendolare, ma non è una variazione significativa.

#### 4.5.7) Risultati misura Gloss

Tabella 35 Misure Gloss campione E

VARIAZIONE GLOSS	TQ	1008h	1500h	2016h
FILM LIBERO	29	20,8	17,6	10
PROVINO LEGNO	26	8,1	6,8	2,2

La variazione del gloss è abbastanza importante nel campione E, così come già visto nel campione B, e rappresentano i due campioni con la maggiore riduzione del gloss, con un calo molto maggiore del 50% previsto dalla norma UNI-EN 927-6. La riduzione del gloss misurata anche in questo caso è maggiore nel provino in legno piuttosto che nel film libero.

#### 4.5.8) Risultati resistenza chimica

Tabella 36 Valutazioni della resistenza chimica per il campione E

Campione E	Acidi Grassi 10'	Acqua 1h	Acidi grassi 10'	Acqua 1h
TQ	Macchia evidente	Nessun segno	2	5
1008h	Macchia meno evidente ma visibile	Nessun segno	3	5
1500h	Alone leggero	Nessun segno	4	5
2016h	Alone leggero	Nessun segno	4	5

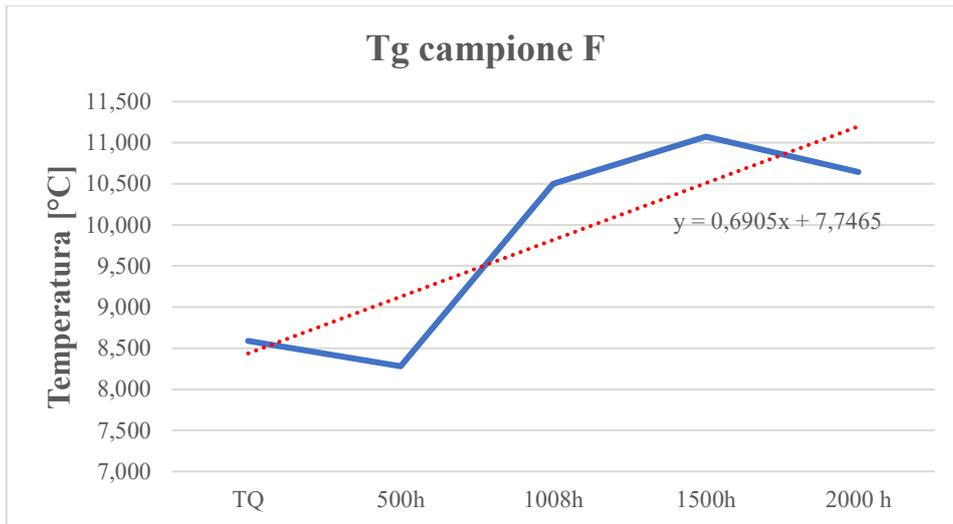
Anche per il campione E si nota un miglioramento progressivo della resistenza chimica col proseguire dell'invecchiamento.

### 4.6. CAMPIONE F

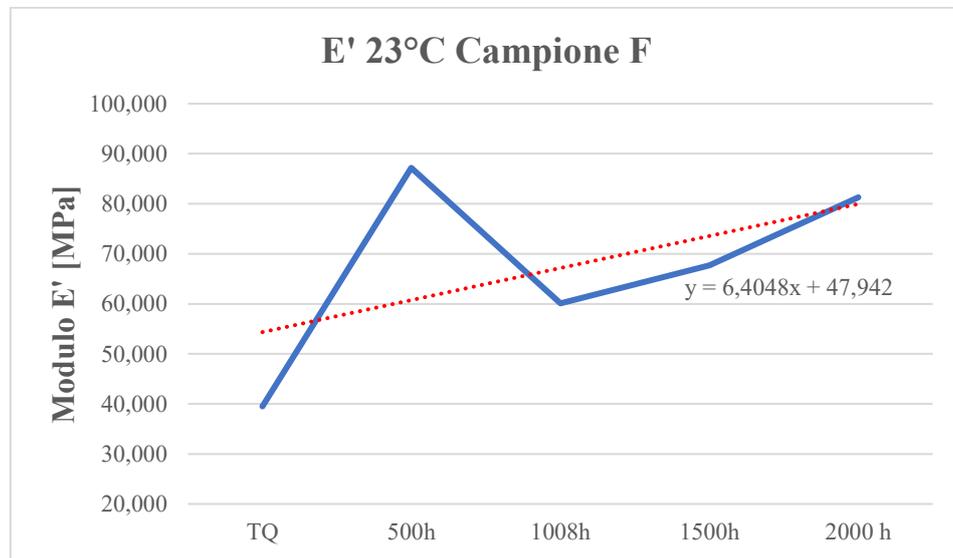
#### 4.6.1) Risultati DMA

Tabella 37 Dati relativi alle analisi DMA del campione F

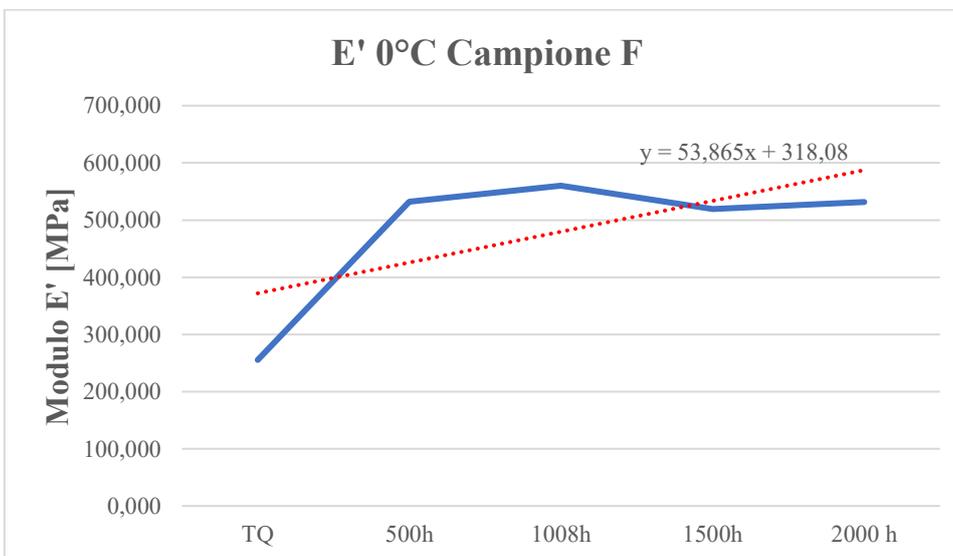
CAMPIONE E	Tg	E' (23°C)	E' 0°C	E (-20°C)	E'' (max)	E'' 0°C	tanδ
TQ	8,6	39,51	255,41	684,52	92,14	81,91	0,395
500h	8,3	87,18	532,35	1598,55	212,80	189,36	0,443
1008h	10,5	60,12	560,16	1366,23	185,51	176,86	0,448
1500h	11,1	67,70	519,16	1107,40	174,43	167,53	0,462
2016h	10,7	81,27	531,41	1474,65	191,62	178,94	0,462



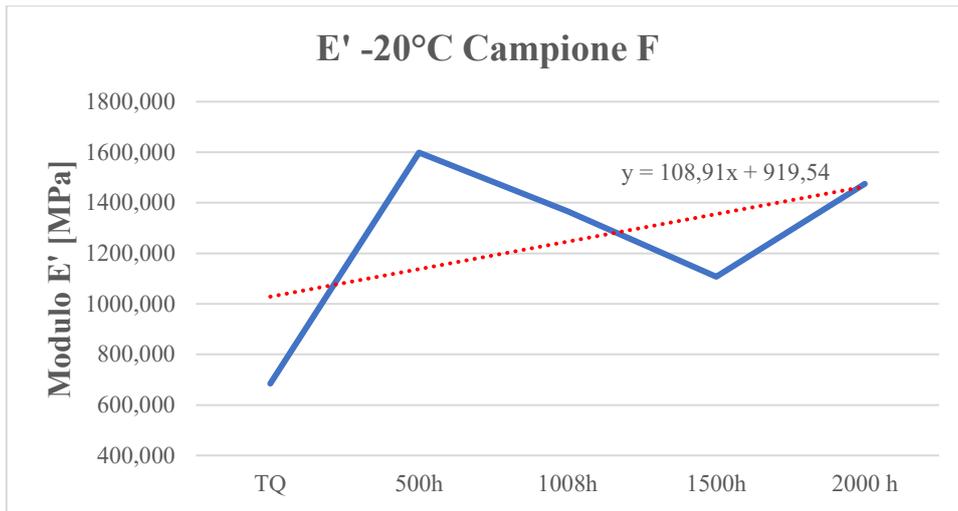
*Figura 115 Grafico Tg campione F*



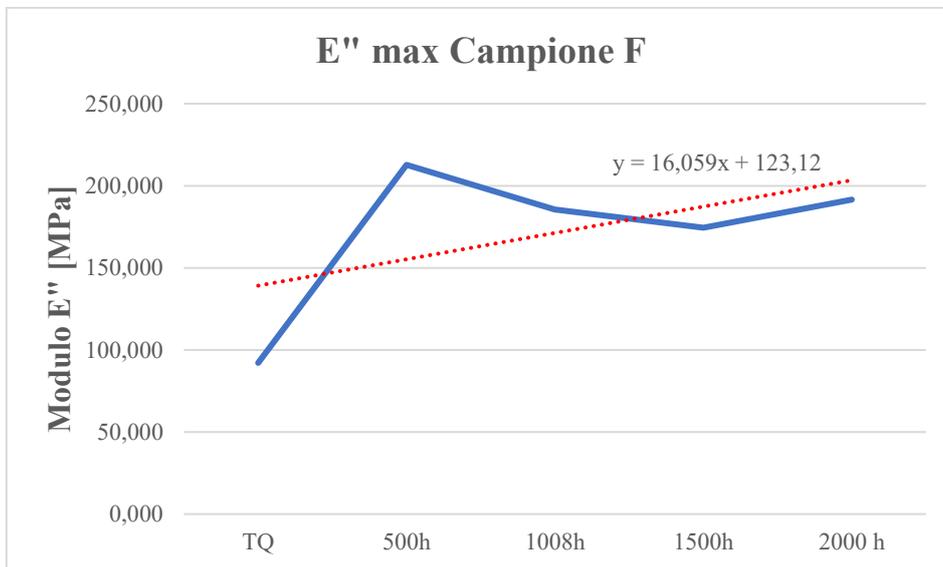
*Figura 116 Grafico E' 23°C campione F*



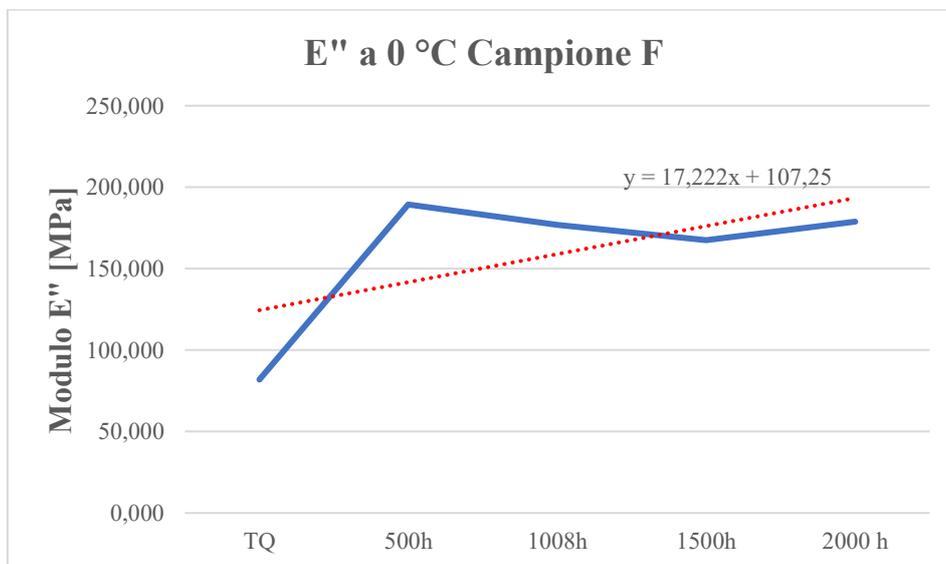
*Figura 117 Grafico E' 0°C campione F*



*Figura 118 Grafico E' -20°C Campione F*



*Figura 119 Grafico E'' max Campione F*



*Figura 120 Grafico E'' 0°C campione F*

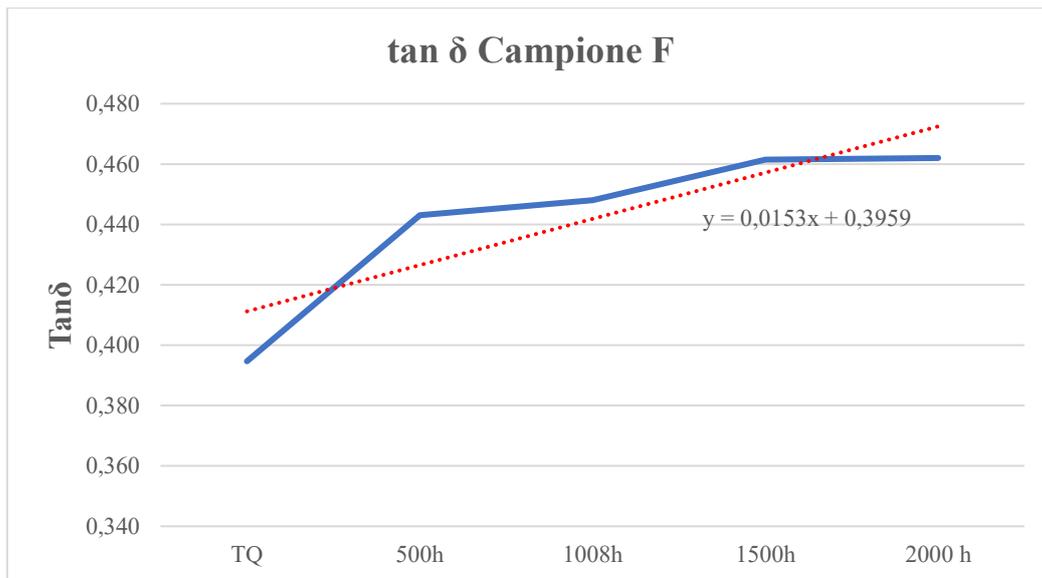


Figura 121 Grafico tanδ campione F

Tabella 38 Variazioni delle proprietà del campione F

CAMPIONE E	$\Delta T_g$	$\Delta E'$ a 23°C	$\Delta E'$ a 0°C	$\Delta E' - 20^\circ\text{C}$	$\Delta E''$ max	$\Delta E''$ 0°C	$\Delta \tan\delta$
tra campione TQ e valore massimo raggiunto	2,5	47,68	304,75	914,03	120,66	107,45	0,067
fine invecchiamento e campione TQ	2,1	41,77	276,00	790,13	99,48	97,03	0,067

Dalla valutazione dei valori misurati per il campione F si notano le solite irregolarità di misura. La  $T_g$  (figura 115) si riduce rispetto al campione tal quale dopo il primo step di invecchiamento, poi ha una crescita maggiore (+2,5 °C) dopo 1008h, resta pressochè stabile a 1500h e diminuisce leggermente nell'ultimo step di invecchiamento. Il valore di  $\Delta T_g$  finale misurato è di di circa +2 °C.

Le misure della  $E'$  mostrano irregolarità di comportamento differenti ad ogni diversa temperatura, impedendo quindi una buona approssimazione del comportamento. Il valore di  $E'$  misurato a 23°C è molto basso e simile a quello misurato nel campione B e mostra una crescita importante a fine invecchiamento, con un valore finale raddoppiato rispetto a quello iniziale, nonostante il valore assoluto del modulo  $E'$  a fine invecchiamento sia comunque basso.

Il modulo  $E''$  mostra anch'esso un comportamento di crescita irregolare ed un valore massimo misurato subito dopo le prime 500h di invecchiamento, anche se poi anche a fine invecchiamento si mantiene un valore elevato, che è di circa raddoppiato rispetto a quello misurato all'inizio.

La  $\tan\delta$  misurata è la più elevata di tutti i campioni e mostra invece una crescita costante del tempo ma non regolare. Alla fine, però la variazione tra valore finale e valore iniziale risulta contenuta (+0,067).

#### 4.6.2) Risultati DSC

Tabella 39 Valori  $T_g$  misurata tramite DSC per il campione F

$T_g$ Dsc	TQ	500h	1008h	1500h	2016 h
CAMPIONE E	-7,7	-6,9	-13,6	-7,3	-5,7

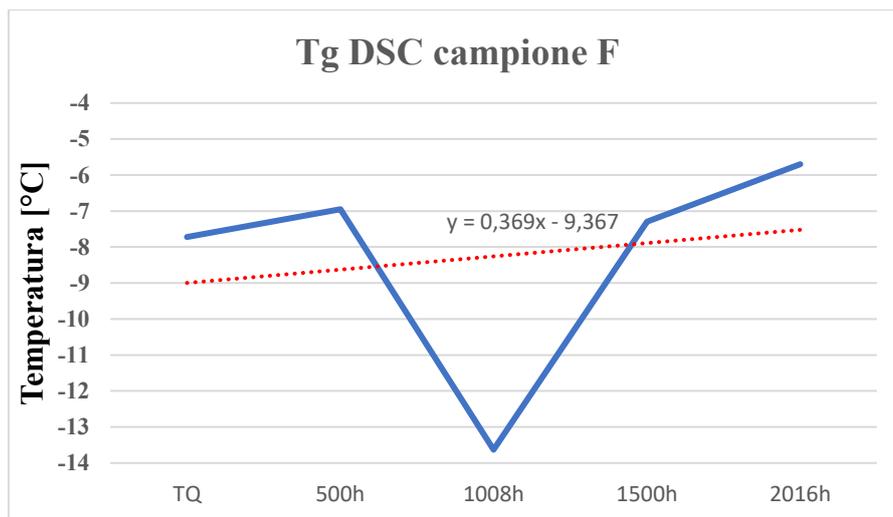


Figura 122 Grafico Tg misurata tramite DSC per il campione F

Coerentemente con tutti gli altri campioni anche nel campione F, le variazioni della Tg misurata tramite DSC presenta grosse irregolarità.

#### 4.6.3) Risultati Spettroscopia UV-Vis

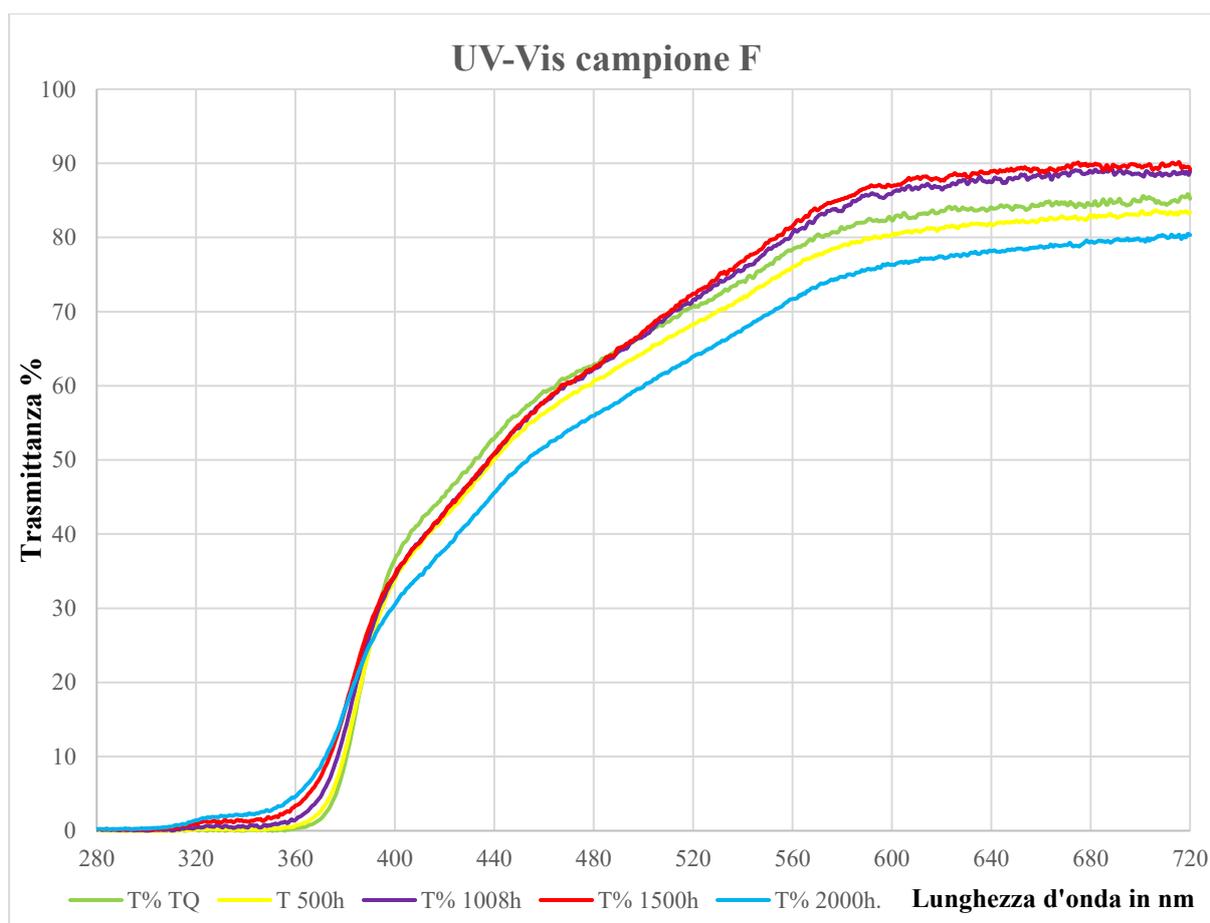


Figura 123 Grafico spettri di trasmittanza UV-Vis, campione F

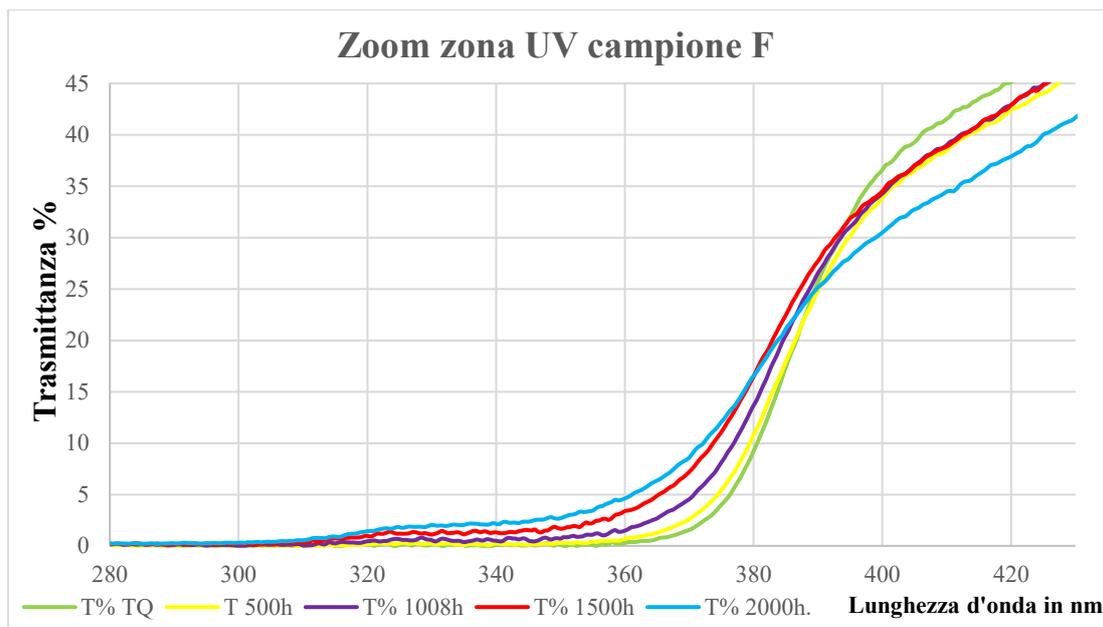


Figura 124 Zoom zona UV

Tabella 40 Valori Trasmittanza campione F

Valori T a 340nm campione F	T% TQ	T% 500h	T% 1008h	T% 1500h	T% 2016h
	0,11	0,24	0,50	1,32	2,15

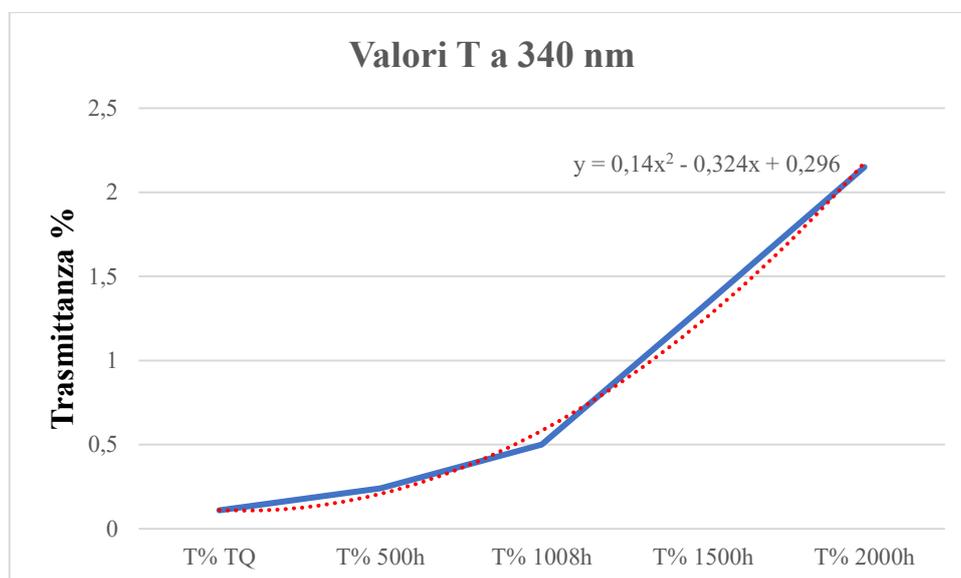


Figura 125 Andamento trasmittanza campione F

Anche il campione F mostra lo stesso andamento di crescita della trasmittanza nella zona UV al procedere dell'invecchiamento come già visto in tutti gli altri campioni e la valutazione dei valori misurati alla lunghezza d'onda di 340 nm mostra la stessa tendenza ad una crescita parabolica come per tutti gli altri

#### 4.6.4) Risultati FT-IR

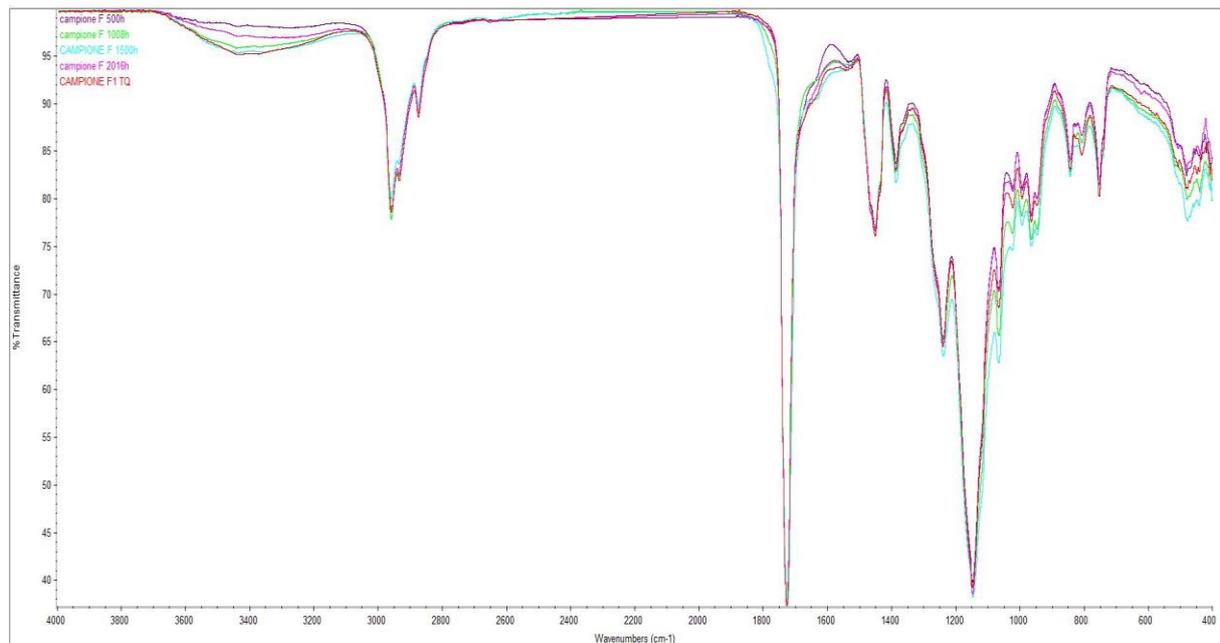


Figura 126 Grafico relativo alla misura FT-IR dei campioni F ai diversi cicli di invecchiamento

Dalla spettroscopia FT-IR non si notano variazioni significative, come già visto in tutti gli altri campioni.

#### 4.6.5) Risultati Impact Test

Il campione F, nonostante i valori del modulo a temperatura ambiente molto bassi, ha mostrato una resistenza ai test di impatto molto scarsa. Si notano fin da subito molte fratture circolari concentriche complete già nel campione tal quale, che poi vanno rapidamente peggiorando col procedere dell'invecchiamento, con un comportamento paragonabile a quello del campione C, del quale però si poteva prevedere la scarsa resistenza visti gli elevati valori di modulo  $E'$  misurati, mentre invece nel caso del campione F i valori di modulo assoluti sono bassi, anche se poi la variazione  $\Delta E'$  col procedere dell'invecchiamento è elevata, con un valore finale circa raddoppiato (tabelle 37 e 38).



campione TQ



Campione 1008h



campione 1500h



campione 2000h

Figura 127 Immagini Impact Test del campione F

#### 4.6.6) Risultati Durezza pendolare

Tabella 41 Misure durezza pendolare campione F

DUREZZA PENDOLARE CAMPIONE F	TQ	1008h	1500h	2016h
Secondi trascorsi	19	16	17	18

Dalle misure di durezza pendolare si notano variazioni molto contenute e non significative.

#### 4.6.7) Risultati Misura Gloss

Tabella 42 Misure Gloss campione F

VARIAZIONE GLOSS	TQ	1008h	1500h	2016h
FILM LIBERO	23	27,5	23	16,5
PROVINO LEGNO	23	16,8	11,8	6

La variazione del gloss misurata nel campione F è abbastanza elevata, e supera il valore limite di riduzione del 50% previsto dalla UNI EN 927-6 per il campione in legno, mentre si riduce molto meno nel film libero, non superando questo valore. Come già visto in tutti i campioni, la variazione del gloss nel provino in legno è maggiore rispetto a quella misurata nel film libero.

#### 4.6.8) Risultati Resistenza chimica

Tabella 43 Valutazioni della resistenza chimica per il campione F

Campione F	Acidi Grassi 10'	Acqua 1h	Acidi grassi 10'	Acqua 1h
TQ	Macchia evidente	Nessun segno	2	5
1008h	Macchia visibile ma meno evidente	Nessun segno	3	5
1500h	Leggero alone, macchia non più visibile	Nessun segno	4	5
2016h	Leggero alone, macchina non più visibile	Nessun segno	4	5

Dalla valutazione della resistenza chimica del campione F si nota lo stesso trend di tutti gli altri campioni, ad avere un miglioramento della resistenza chimica col procedere dell'invecchiamento.

## 5. CONCLUSIONI

Confrontando i risultati ottenuti in questa ricerca con la ricerca [2] dalla quale si è preso spunto e con altri studi sull'invecchiamento artificiale di film di vernice condotti tramite utilizzo della DMA [20, 21, 22], si notano delle differenze significative.

Nelle altre ricerche la crescita della Tg misurata tramite DMA col procedere dell'invecchiamento risulta lineare, con valori di  $\Delta Tg$  ampi e ben visibili, con variazioni da  $+10^{\circ}\text{C}$  fino a  $+30^{\circ}\text{C}$  per quei campioni che mostravano una scarsa resistenza all'invecchiamento, mentre in tutti i campioni analizzati in questa ricerca la variazione della Tg è molto ridotta, arrivando a misurare un  $\Delta Tg$  massimo di circa  $5^{\circ}\text{C}$ . Inoltre, la crescita della Tg misurata presenta molte irregolarità, con casi di aumenti maggiori dopo i primi step di invecchiamento rispetto a quelli misurati a fine invecchiamento e casi di riduzione della Tg al procedere dell'invecchiamento che quindi vanno contro le aspettative iniziali.

Stesse irregolarità di comportamento si sono visualizzate nei valori misurati per la  $E'$  e la  $E''$ , dove ci si aspettava una crescita costante e regolare col procedere dell'invecchiamento a dimostrazione che il campione aumentasse la sua rigidità e diventasse via via più fragile (crescita di  $E'$ ) e che aumentasse nel tempo la capacità di assorbire e dissipare energia assorbita (aumento di  $E''$ ), mentre invece ci sono state spesso variazioni non previste e crescite non lineari col tempo di invecchiamento. Stessa situazione si è verificata per il valore di  $\tan\delta$ , che mostrava varie irregolarità nella crescita, ma in questo caso, essendo le variazioni misurate quasi sempre molto contenute, (in alcuni casi variazioni di  $\pm 0,005$ ) possono essere trascurate in quanto il valore così basso non fornisce informazioni rilevanti.

Da quanto appena detto si possono fare quindi le seguenti supposizioni:

- L'irregolarità delle misure può essere dovuta alle diverse tempistiche nell'esecuzione delle misure, visto che non sono state eseguite in un intervallo temporale molto ampio. Infatti, ogni volta che i campioni ad un determinato step di invecchiamento venivano tolti dal QUV Tester erano analizzati e quindi, a distanza di 500h tra l'analisi di un set di campioni ed un altro, potrebbero esserci piccole variazioni nelle misure effettuate dal macchinario. Anche la differenza dei campioni potrebbe aver leggermente influenzato i valori ottenuti, poiché misurando prima un campione e poi un altro diverso, la variazione delle proprietà dei campioni potrebbe causare piccoli disallineamenti o piccoli errori di misura nel macchinario. Per poter ovviare a questo problema si potrebbero rifare in futuro analisi di un gran numero di campioni uguali, in modo da poter analizzare i risultati ottenuti, tracciare una curva di distribuzione gaussiana dei valori ed analizzare la deviazione standard di questa curva, permettendo quindi di correggere gli errori sistematici del macchinario che potrebbero aver influenzato i risultati ottenuti in questa ricerca.
- Avendo resistito tutti i campioni ottimamente all'invecchiamento artificiale, senza mostrare grossi segni di degrado (chalking, fratture, perdita di adesione ecc.), le piccole variazioni misurate potrebbero essere dovute proprio a questo buon comportamento dei campioni. Essendo le variazioni nei valori misurati molto piccole, un errore nella misura può portare quindi a variazioni nel risultato più grandi, giustificando il comportamento irregolare ottenuto dai test. In futuro si potrebbe scegliere un campione di scarsa qualità o utilizzarne uno appositamente inadatto all'invecchiamento artificiale (ad esempio una formulazione per esterno ma senza assorbitori UV, o un prodotto per interno) da cui ci si attende una grande variazione nella Tg, il cui comportamento possa essere preso come riferimento per distinguere tra campioni con una buona o scarsa resistenza ed i cui valori misurati forniscano un parametro di confronto per tutti gli altri.

Mentre nella DMA, nonostante tutte queste oscillazioni nei valori misurati, vi sono stati dei campioni le cui misure erano abbastanza coerenti a quanto ci si aspettasse, nei valori misurati tramite DSC si sono ottenute misure molto incoerenti. Da questo si può supporre che la DSC sia inadatta per analizzare la variazione della Tg dei campioni sottoposti ad invecchiamento artificiale.

L'analisi tramite spettroscopia UV-Vis invece ha fornito ottimi risultati, coerenti con quanto ci si aspettava. In primis il campione D non ha mostrato l'aumento della trasmittanza nella zona UV che

invece è presente in tutti gli altri campioni, segno quindi che l'utilizzo delle triazine come assorbitori UV al posto dei benzotriazoli permette un maggior filtraggio dei raggi UV ed impedisce che questi possano superare il film di vernice ed arrivare a danneggiare il legno, permettendo una miglior conservazione del campione ed una vita utile maggiore. Questo si nota bene anche nella figura 46, dove il campione D è quello che spicca in mezzo agli altri, per l'assenza di opacizzazione e un aspetto migliore. Il motivo di questa migliore resistenza si può ipotizzare nella diversa modalità con cui avviene il processo di assorbimento del radicale da parte delle triazine che potrebbe garantire loro una maggiore durata utile, oppure alla tecnologia NEAT (Novel Encapsulated Additive Technology) che tramite l'incapsulamento della molecola potrebbe evitare fenomeni di danneggiamento meccanico durante le fasi di spray di acqua. Oltre a questo, si è notato un ingiallimento nel film D (Figura 99) che invece non si è mostrato negli altri campioni, ipotizzabile anche questo alla presenza delle triazine nella formulazione.

Per quanto riguarda tutti gli altri campioni che invece hanno mostrato l'aumento della trasmittanza col procedere dell'invecchiamento, si è notata questa tendenza ad avere un andamento di crescita parabolica, come visibile tramite la curva di tendenza tracciata per ogni campione (Figure 57-70-86-112-125). Alcuni campioni mostrano comportamenti abbastanza diversi dagli altri, e non sembra esserci la possibilità di definire un'equazione univoca e generale che possa definire l'andamento della trasmittanza per tutti i campioni, come si può vedere dalla Tabella 44. In futuro si potrebbe provare a vedere con analisi di campioni simili tra loro se e come le variazioni della composizione vadano ad influenzare i coefficienti di queste equazioni e capire se sia possibile quindi parametrizzare il comportamento di campioni aventi una composizione analoga.

*Tabella 44 Equazioni riportanti l'andamento della variazione della trasmittanza dei campioni*

Campioni	Equazioni
A	$y = 0.2136x^2 - 0.4504x + 0.25$
B	$y = 0.255x^2 - 0.207x + 0.114$
C	$y = 0.4693x^2 - 1.5307x + 1.332$
D	
E	$y = 0.1357x^2 - 0.2863x + 0.23$
F	$y = 0.14x^2 - 0.324x + 0.296$

L'andamento parabolico misurato nella variazione della trasmittanza a 340nm si interrompe a 2016h, limite stabilito per i campioni testati in questa ricerca. Si potrebbe provare in una nuova ricerca ad ampliare il tempo di invecchiamento finale per verificare se la crescita della trasmittanza continua con questo andamento anche oltre le 2016h di invecchiamento. Si potrebbe anche provare a verificare se gli stessi valori di trasmittanza si raggiungano per eventuali step di invecchiamento naturale e tentare quindi la ricerca di una correlazione tra il tempo di invecchiamento naturale e quello di invecchiamento artificiale, così da permettere stime più veritiere sull'effettiva durata del prodotto in condizioni di utilizzo all'esterno e dare una valutazione della durata ed efficacia in condizioni di utilizzo "reale" degli assorbitori UV.

Altro possibile sviluppo potrebbe essere quello di analizzare campioni con diverse concentrazioni di sole triazine per vedere se vi sia una concentrazione "critica" di triazine, al di sopra della quale si riesce a garantire questo effetto di maggiore assorbimento dei raggi UV prolungato nel tempo, e quindi ottimizzare la formulazione dei prodotti, oppure se questo stesso effetto sia garantito con dei mix a diverse concentrazioni di triazine e benzotriazoli, così da poter utilizzare una concentrazione inferiore di triazine (che sono più costose e generano anche l'indesiderato effetto di ingiallimento del film).

Dalle analisi di spettroscopia FT-IR non si sono ottenute informazioni significative, contrariamente a quanto dimostrato in altre ricerche [21, 22], dove invece le variazioni composizionali erano evidenti e ben misurabili tramite la spettroscopia. Probabilmente non si sono ottenuti risultati poiché le variazioni

sono state molto ridotte, visto il buon comportamento mostrato dai campioni, e quindi lo strumento non è riuscito ad analizzarle.

Dalle misure di durezza pendolare si sono notate variazioni nella misura molto contenute e non significative da potervi ricavare informazioni consone con l'aumentare delle ore di invecchiamento a cui i campioni sono stati sottoposti.

Dalle misure del Gloss si è potuto valutare il comportamento dei campioni e vedere se questi abbiano mantenuto valori accettabili nei range definiti dalla norma UNI EN 927-6. Non si è notata alcun trend di comportamento particolare, se non che in quasi tutti i campioni la riduzione del gloss misurata risulti maggiore nei campioni in legno piuttosto che nei film liberi.

Dalla valutazione dei risultati degli impact test non si è ottenuta la correlazione desiderata ed inizialmente ipotizzata tra valori del modulo  $E'$  a 23°C e resistenza all'impacto, perché mentre per alcuni campioni che presentavano bassi valori di modulo  $E'$  ed anche una ridotta crescita di questo valore nel tempo si riscontrava anche un'ottima resistenza all'impact test, per altri campioni che mostravano gli stessi ridotti valori di  $E'$  e di  $\Delta E'$  a 23 °C si è invece notata una resistenza all'impacto molto scarsa, segno quindi che non vi è una correlazione tra i due valori.

Infine, i test di resistenza chimica ai liquidi freddi hanno mostrato in tutti i campioni un miglioramento progressivo all'aumentare dell'invecchiamento. Le ipotesi per cui si pensa ciò avvenga sono:

- Un aumento della densità di reticolazione dovuta alla reticolazione chimica di eventuale monomero residuo presente nel campione, causata dall'esposizione ai raggi UV durante l'invecchiamento artificiale.
- Una riduzione della quantità di monomero morbido, per effetti di degradazione, che rappresenta lo shell della struttura core-shell del polimero e quindi un aumento relativo della percentuale di monomero duro che invece rappresenta il core del polimero ed è quello che garantisce migliori proprietà di resistenza chimica. La riduzione della quantità di monomero morbido spiegherebbe anche l'aumento della rigidità del film col proseguire dell'invecchiamento.

## Bibliografia e Sitografia

- [1] <https://www.q-lab.com/it-ch/products/quv-weathering-tester/quv>
- [2] Bulian F., Matellon A., Melchior A., Menotti D., Tolazzi M., Tanelli M., Spagna A., L'impiego dell'analisi DMA e della spettroscopia UV-Vis per prevedere le prestazioni delle vernici per legno in ambienti esterni
- [3] The degradation of coatings by ultraviolet light and electromagnetic radiation, Journal of protective coatings & livings, May 1992 (<https://www.q-lab.com/documents/public/70ccb209-bf41-4da0-bb80-964d597fc728.pdf>)
- [4] Ros Azlinawati Ramli, Waham Ashaier Laftah and Shahrir Hashim, "Core-Shell Polymers: a review", RSC Advances, 2013, DOI 10.1039/C3RA41296B
- [5] Jian-zhong Ma, Yi-hong Liu, Yan Bao, Jun-li Liu, Jing Zhang, "Research advances in polymer emulsion based on "core-shell" structure particle design", Advances in Colloid and Interface Science, 2013
- [6] C. Schaller, D. Rogez, A. Braig, "Hydroxyphenyl-s-triazines: advanced multipurpose UV-absorbers for coatings", Journal of Coating Technologies, (2008), DOI 10.1007/s11998-007-9025-0
- [7] Christian W. Klampfl, Markus Himmelsbach, "Advances in the determination of hindered amine light stabilizers e A review", (2016)
- [8] Kessel N., Illsley D.R., Keddie J.L., "The Diacetone Acrylamide crosslinking reaction and its influence on the film formation of an acrylic latex," Journal of Coatings Technology Research, (2008)
- [9] Koukiotis C.G., Karabela M.M., Sideridou I.D., "Mechanical properties of films of latexes based on copolymers BA/MMA/DAAM and BA/MMA/VEOVA-10/DAAM and the corresponding self-crosslinked copolymers using the adipic acid dihydrazide as crosslinking agent", Progress in Organic Coatings, 2012, Volume 75
- [10] Goldschmidt, Streitberger, "Basics of Coating Technology", Basf Coating AG, Vincentz , 2007
- [11] Christian Schaller, Daniel Rogez, "Defended from the sun", European Coatings Journal, 2006
- [12] Bongiovanni R., Gozzellino G., Malucelli G., Cerisola G., Deflorian F., Rossi S., Frassine R., Gronchi P., Levi M., Turri S., "Vernici: materiali, tecnologie, proprietà", Casa Editrice Ambrosiana, 2007
- [13] "Sunlight, Weathering & Light Stability Testing", Q-Lab, <https://www.q-lab.com/documents/public/cd131122-c252-4142-86ce-5ba366a12759.pdf>
- [14] <https://www.q-lab.com/documents/public/e9cd0ed7-86fa-4e1f-bed5-af90d81e53e3.pdf>
- [15] Kevin P. Menard, "Dinamical Mechanical Analysis, a practical introduction", CRC Press LLC, (1999)
- [16] <https://www.shimadzu.com/an/uv/support/fundamentals/monochromators.html>
- [17] <https://www.thermofisher.com/it/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/flir-information/flir-basics.html>
- [18] <https://www.shimadzu.com/an/uv/support/fundamentals/structure.html>
- [19] Sangermano M., 2016, Materiale didattico corso Scienza e tecnologia dei materiali polimerici

[20] Suman Mitra, Atul Ahire, B.P. Mallik, “Investigation of accelerated ageing behaviour of industrial coatings by DMA”, Progress in organic coatings, (July 2014)

[21] F.X. Perrin, C. Merlatti, E. Aragon, A. Margaillan, “Degradation study of polymer coating: Improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction”, Progress in organic Coatings, (2008)

[22] B.W. Johnson, R. McIntyre, “Analysis of test methods for UV durability predictions of polymer coatings”, Progress in organic coatings, (1996)

## Ringraziamenti

Questa laurea magistrale è stato un percorso lungo, anche più del previsto, intenso ed a tratti difficile, ma anche bello e ricco di nuove esperienze, che oltre ad un semplice apprendimento puramente didattico, sento mi abbia portato anche ad un arricchimento personale, cosa che un percorso di laurea dovrebbe fare, raggiungendo una certa maturità e consapevolezza di ciò che sono, dei miei rapporti con gli altri ed anche di ciò che mi piace e piacerebbe fare poi nella vita, rendendomi più conscio di me stesso. Ed alla fine di questo percorso è giusto citare e ringraziare coloro che ne hanno fatto parte.

Per primo il professore Marco Sangermano, che mi ha praticamente seguito un po' in tutti e 3 gli anni di studi, e di cui ho sempre apprezzato la maniera di insegnamento ed il suo approccio gentile e con grande disponibilità verso gli studenti. Il mio primo drastico approccio con il mondo dei materiali, più chimico ed al quale non ero ancora preparato, avendo una base di ingegneria meccanica, è stato proprio con il suo corso di polimeri e senza il suo aiuto in quelle lacune di base dovute alla mia diversa provenienza di studi, non so se avrei magari continuato, viste le molte difficoltà ed incertezze iniziali. Stessa disponibilità mostrata poi con le mie insistenti domande, dubbi e incertezze riguardo l'erasmus e in questi ultimi mesi con la tesi, in cui sono arrivato sempre a ridosso delle scadenze, ma in cui ho sempre potuto contare sulla sua pazienza e disponibilità ad aiutarmi.

Ringrazio poi la ICA Group Spa, tutti i colleghi che mi hanno accettato ed aiutato per inserirmi in un ambiente di lavoro a me nuovo ed estraneo. Ringrazio la famiglia Paniccia che mi ha permesso di fare questa esperienza di tesi nella loro azienda e Claudio che con grande pazienza, calma e disponibilità mi ha seguito e guidato dall'inizio alla fine, sia nei primi giorni di preparazione ed istruzione, sia poi nelle battute finali di scrittura e controllo dell'elaborato finale.

Ora una citazione va ai miei amici, quelli che ci sono da sempre, quelli nuovi conosciuti in questi 3 anni di studi tra Torino e Vienna ed anche quelli con cui ormai ci sono distanze e non ci si vede più, perché ogni persona con la sua presenza nella nostra vita ci lascia qualcosa, che sia bella o brutta, di cui fare tesoro ed esperienza per il futuro. Ed è per questo che ringrazio tutti i miei amici, senza fare nomi, perché non sarebbe giusto, per tutto quello che mi hanno lasciato e che continuano a portare nella mia vita.

E poi naturalmente la famiglia, che è stata sempre presente per me, facendomi sentire la sua vicinanza anche da lontano, con cui si può condividere tutto e che in qualsiasi caso c'è e ci sarà sempre. Mia sorella Laura che ha finalmente raggiunto anche lei il traguardo della laurea e nello stesso anno raggiungerà anche la felicità di diventare mamma della futura piccola Azzurra, che completerà la famiglia che sta costruendo con Alessandro.

Un grazie a due delle figure dalle quali ho appreso molti valori, a mio nonno Nando, che ha sempre mantenuto la figura di capofamiglia, un po' burbero e autoritario, un uomo di altri tempi, diligente e preciso in tutto ciò che ha fatto e continua a fare anche ora a 94 anni, ma dal quale ho appreso il valore del rispetto, per gli altri ma anche soprattutto per se stessi, e a mio nonno Ido, sempre presente per la famiglia e del quale ho ammirato la grande volontà e forza nell'affrontare la vita, nonostante le malattie ed i problemi, nell'avere sempre una buona parola,

gentilezza ed un sorriso per tutti, fino in punto di morte. Due esempi di forza e di ispirazione che avrò sempre per tutta la mia vita.

Poi si passa a quello che da 24 anni potrei definire il mio tifoso numero 1, che dall'alto incita e tifa per me, che mi ha accompagnato, accompagna e accompagnerà sempre nella mia vita, a cui devo tutto ciò che sono e che sarò, a cui mi sono sempre ispirato come modello e a cui mi continuerò sempre ad ispirare. Ciao Papà!

Il ringraziamento finale e più grande va naturalmente alla mamma o come verrà chiamata tra qualche mese "nonna Simona", che dopo essersi trovata a dover portare avanti la famiglia da sola, si è rimboccata le maniche, affrontando a testa alta le difficoltà e mi ha permesso di diventare quello che sono. Con i suoi sforzi mi ha dato la possibilità di realizzare i miei desideri e nonostante la distanza, i litigi e le differenze di vedute mi ha sempre supportato in ciò che volevo fare, è sempre stata presente e sulla sua presenza so di poter contare sempre. Il traguardo raggiunto oggi va a lei, così come qualsiasi traguardo futuro raggiungerò mai nella mia vita.