

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Polimeri fotoreticolati per rivestimenti idrorepellenti per vetro



Relatori

Prof.ssa Alessandra Vitale
Dr. Sara Dalle Vacche
Prof.ssa Roberta Maria Bongiovanni

Candidato

Stefano Forzano

Luglio 2018

Indice

1.	Introduzione.....	1
1.1	Premessa.....	1
1.2	La tensocorrosione nel vetro	3
1.2.1	Il vetro	3
1.2.2	Tensocorrosione	3
1.3	Rivestimenti fotoreticolati.....	9
1.3.1	Fotoreticolazione.....	10
1.3.2	Perfluoropolietteri per coatings fotoreticolati.....	12
1.3.3	Agenti di adesione: i silani	14
2.	Sezione Sperimentale	19
2.1	Materiali	19
2.2	Strumenti e metodologie	22
2.2.1	Preparazione dei rivestimenti	22
2.2.2	Avanzamento della reazione di reticolazione.....	23
2.2.3	Caratterizzazione dei rivestimenti	25
3.	Risultati	35
3.1	Preparazione dei rivestimenti	35
3.1.1	Preparazione dei substrati.....	35
3.1.2	Indurimento delle resine tramite fotopolimerizzazione.....	36
3.1.3	Proprietà fisiche delle resine	41
3.2	Caratterizzazione dei rivestimenti	45
3.2.1	Bagnabilità.....	46
3.2.2	Permeabilità.....	47
3.2.3	Adesione.....	53
4.	Conclusioni.....	67
	Lista dei simboli	69
	Bibliografia.....	73
	Appendice.....	77

1. Introduzione

1.1 Premessa

Nell'edilizia moderna, il vetro ricopre sempre più un ruolo primario: è in atto un cambiamento di impieghi che lo porta dall'essere un materiale propriamente estetico all'essere un materiale in grado di ricoprire un ruolo strutturale impiegato per la realizzazione di travi, mattonelle e lastre portanti. Questa transizione è associata all'indubbio valore estetico che è attribuito al vetro dagli architetti, i quali, cercano soluzioni sempre più innovative e minimaliste e vedono in questo prodotto notevoli possibilità per dar sfogo alle loro idee. Un esempio è il nuovo quartier generale della Apple in California. Inoltre, la realizzazione di strutture in vetro permette di abbattere i consumi energetici sia dal punto di vista della luminosità artificiale che dal punto di vista termico poiché questo materiale è un ottimo isolante. Per questo motivo, negli ultimi decenni, la ricerca in questo campo si è sviluppata notevolmente, arrivando a proporre diverse soluzioni per applicazioni di tipo edilizio. Il crescente interesse per questo argomento si può dedurre dall'istogramma in Figura 1.1, che rappresenta il numero di articoli inerenti al vetro strutturato pubblicati dal 1970 ad oggi, in cui si rileva una crescita sostanziale del numero di articoli; inoltre, sono organizzati convegni internazionali per sviluppare uno standard per questa classe di prodotti (CEN/TC 250/SC 11).

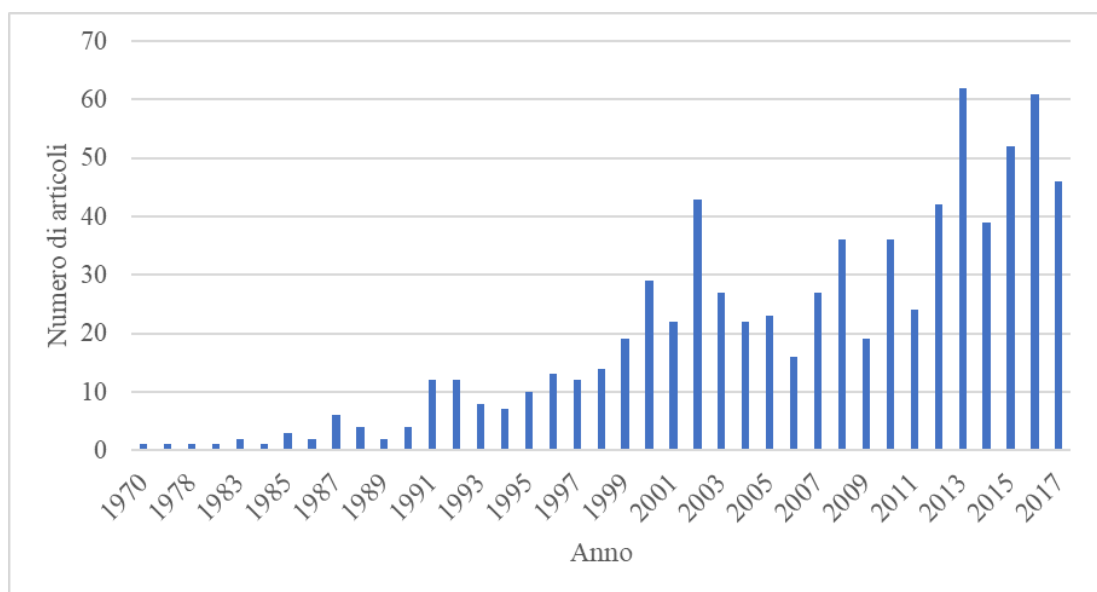


Figura 1.1: Istogramma raffigurante il numero di articoli pubblicati per anno dal 1970 al 2017, ottenuto tramite ricerca di articoli su Web of Science (ultimo accesso 28 maggio 2018) con parole chiavi: “Structural glass” o “Structural glasses” o “Load-bearing glasses”.

La necessità di trattare il vetro, per renderlo idoneo come componente portante, nasce dalle caratteristiche intrinseche del materiale stesso: se da un lato è noto per le sue proprietà di resistenza chimica e termica, dall'altro si rivela un materiale molto fragile, soprattutto se sottoposto a determinate condizioni di temperatura e umidità, che non permettono di sfruttare a pieno le qualità meccaniche del vetro. La sua debolezza deriva dalla presenza di difetti microscopici superficiali che possono propagarsi e portare alla rottura catastrofica dell'elemento. Il meccanismo è molto complesso e dipende da una lunga lista di fattori intrinseci come la dimensione, la forma del difetto e la vicinanza tra i difetti che possono interagire in modo sinergico accelerando il processo di frattura. La dipendenza del fenomeno si estende anche a variabili estrinseche quali le condizioni

ambientali ed eventuali carichi a cui il soggetto è sottoposto (C. Ronchetti *et al.*, 2013). La degradazione delle proprietà meccaniche del vetro nel tempo, quando questo è sottoposto ad un carico costante, connessa alla crescita di fratture microscopiche in uno specifico ambiente prende il nome di tensocorrosione (o stress corrosion) e rappresenta una seria complicazione all'uso del vetro strutturale. Un altro fenomeno, che interessa in particolar modo i bordi degli elementi, è la stress concentration: essa ha luogo in presenza di una pressione superficiale che agisce sul bordo la quale, combinandosi con la fragilità stessa del vetro e l'effetto di Poisson, porta all'allargamento dei difetti superficiali (M. Wen *et al.*, 2008). A seguito di tali comportamenti, anche multinazionali come la Saint Gobain raccomandano valori di tensione limite nella progettazione molto bassi rispetto alle possibilità intrinseche del vetro. Tali valori vanno da 20 MPa per un piano appoggiato a 6 MPa per la struttura di un acquario, costringendo a sovradimensionare notevolmente le strutture per poter rientrare nei parametri di sicurezza imposti (R. Gy, 2003).

Vi sono varie strade perseguibili per rimediare al problema della tensocorrosione. Fino ad oggi, sono state adottate soluzioni per il rafforzamento del vetro che sfruttano processi termici come la tempra e chimici quali, ad esempio, lo scambio ionico per instaurare una condizione di compressione superficiale (R. Gy, 2008). Le problematiche legate a questi approcci sono notevoli e spaziano da una distorsione superficiale del vetro alla lentezza di realizzazione dello scambio, senza contare i costi energetici elevati che entrambe le tecniche richiedono. La scelta di rivestire il vetro con un coating polimerico per ridurre la stress corrosion è supportata da diversi vantaggi quali il mantenimento della trasparenza del componente strutturale e il fatto che tale tecnologia è già stata largamente implementata nel settore vetrario per la risoluzione di altre problematiche. L'applicazione di un rivestimento permette di migliorare la resistenza termica o ottenere di un prodotto oleofobico e anti-impronta, ma anche di realizzare dei manufatti anti sfondamento. Preferibilmente, tali rivestimenti vengono ottenuti attraverso procedure di indurimento foto-indotte, solitamente UV-indotte. Tali tecniche permettono di adoperare composizioni che non necessitano di un solvente evitando dannose e costose emissioni di composti organici volatili (M. Sangermano *et al.*, 2010), tipiche dei rivestimenti termici, oltre a ridurre drasticamente i costi di trattamento poiché la solidificazione avviene nell'arco di pochi secondi e non richiede la permanenza in forno per diverse ore (R.S. Davidson *et al.*, 1998). Tra i vari composti utilizzabili, gli acrilati rappresentano una classe ideale per la loro velocità di reazione e la stabilità che li caratterizza, oltre che per la alta temperatura di transizione vetrosa ottenibile, che da un lato favorisce il loro impiego come rivestimenti di facciata per strutture soggette all'atmosfera esterna e dall'altro accresce notevolmente l'effetto di rafforzamento superficiale. Per quanto riguarda i rivestimenti polimerici, la sfida maggiore consiste nel trovare un bilanciamento ottimale tra l'idrorepellenza e l'adesione, proprietà che spesso sono in competizione tra loro.

Il lavoro che viene qui presentato ha lo specifico obiettivo di limitare il fenomeno di tensocorrosione sopracitato, che impedisce lo sfruttamento completo della forza a trazione del vetro, ricercando una soluzione che permetta di evitare sovradimensionamenti eccessivi e talvolta irrealizzabili assicurando, al contempo, un appropriato livello di sicurezza. Tale obiettivo viene sviluppato mettendo a confronto diverse soluzioni che hanno in comune l'uso di un rivestimento polimerico, ma che si differenziano per come le caratteristiche di idrofobicità superficiale e adesione polimero-substrato vengono realizzate. Lo scritto è articolato in quattro sezioni. La prima, introduttiva, analizza le problematiche relative al vetro e le generalità dei polimeri selezionati. La seconda sezione riassume materiali, strumenti e metodi adoperati. Nel terzo capitolo sono presentati i risultati ottenuti, che anticipano la quarta parte, relativa alle conclusioni.

1.2 La tensocorrosione nel vetro

1.2.1 Il vetro

Il vetro è un materiale artificiale amorfo, noto per le sue proprietà di durezza e trasparenza. Essendo privo di una struttura cristallina è considerabile a tutti gli effetti come un liquido ad elevatissima viscosità ed è comunemente costituito da una miscela di silicati, ossidi e carbonati. L'elemento base che compone il vetro è il diossido di silicio. Solitamente, per ragioni pratiche ed economiche, in fase di produzione vengono aggiunti alla sabbia usata come materia prima altri componenti, detti fondenti, per abbassare il punto di fusione, che è di circa 1700°C. I fondenti principali sono il carbonato di sodio e il carbonato di potassio, i cui cationi appartengono alla classe dei metalli alcalini. I due carbonati hanno la capacità di abbassare il punto di fusione fino a 1500°C, rendendo realizzabile la produzione dal punto di vista industriale. Altri additivi possono essere aggiunti in fase di fabbricazione, con funzioni differenti, come ad esempio il carbonato di calcio. Questo agisce come stabilizzante, aumentando la resistenza del vetro ad agenti atmosferici e chimici attraverso la riduzione del limite di cristallizzazione. L'introduzione di solfati, come il solfato di sodio è legata ad una delicata fase della produzione denominata affinaggio; tale passaggio consiste nell'eliminazione delle bolle dal fuso che, altrimenti, darebbero luogo a difetti, disomogeneità e opacità del prodotto finito.

In edilizia, dovendo bilanciare estetica e costi, il vetro sodico calcico (soda-lime) è quello maggiormente utilizzato, in quanto la bassa temperatura di fusione, garantita dalla presenza del carbonato di sodio come fondente, ne permette una fabbricazione relativamente economica. L'aggiunta di carbonato di calcio, invece, ne aumenta la durabilità (J.E. Shelby, 1989). Nella quasi totalità dei casi inerenti a questo settore, viene utilizzato vetro di tipo "float". Il termine float fa riferimento al processo produttivo impiegato per la realizzazione; tale procedimento è anche noto come processo Pilkington, prendendo il nome dal fabbricante omonimo che, negli anni '50, brevettò la tecnica (L.A.B. Pilkington, 1969). In questo processo, le materie prime vengono miscelate e portate a fusione in una fornace. Poi il vetro fuso viene versato in un bagno di stagno fuso, in atmosfera controllata; qui, il vetro, galleggiando, si spande lungo tutta la superficie del bagno formando una lastra continua dello spessore desiderato. Generalmente gli spessori variano da 0,4 a 25 mm e tale parametro è regolato dalla velocità di rimozione dal bagno (Kita *et al.*, 1972).

Viene mantenuta, durante la fase di formatura, un'atmosfera controllata composta da azoto e idrogeno ad una pressione leggermente superiore a quella atmosferica per impedire la formazione di ossido di stagno che, altrimenti, aderirebbe al vetro. In questa fase, quindi, le due facce della lastra si trovano in contatto con due ambienti diversi: una adiacente al bagno di stagno fuso e l'altra esposta all'atmosfera sopra descritta. Per questo motivo, i due lati presentano quindi caratteristiche superficiali differenti e prendono rispettivamente i nomi di lato "tin" e lato "air". Prima di essere tagliata, la lastra di vetro subisce una fase di ricottura nella quale la temperatura viene abbassata gradualmente in modo da eliminare eventuali tensioni meccaniche interne formatesi durante il processo (L.A.B. Pilkington, 1969). Questo procedimento permette di ottenere delle lastre di vetro molto omogenee e uniformi anche nello spessore, ed una elevata planarità delle superfici.

1.2.2 Tensocorrosione

La tensocorrosione, o stress corrosion, è il fenomeno di riduzione della resistenza a trazione nel tempo, quando il vetro è soggetto ad un carico statico. Questo è dovuto ad una combinazione di vari fattori quali il carico applicato, la temperatura e l'umidità presente nell'atmosfera. Il vetro presenta, infatti, a livello superficiale, difetti microscopici preesistenti la cui crescita nel tempo porta alla rottura catastrofica del componente. Per chiarire meglio il meccanismo, può risultare utile fare un paragone con il parabrezza di una vettura sul quale impatta un pezzo di ghiaia. Il colpo crea sulla superficie del parabrezza una crepa microscopica che, nel giro di ore, giorni o mesi cresce essendo sollecitata dalla forza del vento fino a raggiungere una dimensione tale da portare alla frantumazione

completa del vetro. La durata del carico e la sua intensità sono aspetti fondamentali ed è quindi necessario distinguere tra carichi temporanei a cui possono essere soggette le vetrate o i vetri posti in verticale in genere, come il vento o urti accidentali, e i carichi statici tipici di una trave, una colonna o un tetto sollecitato da un accumulo di neve (R. Gy, 2003). In letteratura, i primi tentativi di studiare e analizzare questo fenomeno risalgono alla fine del XIX secolo, quando Grenet notò una variazione della resistenza a trazione di componenti in vetro in funzione del carico a cui erano soggetti (L. Grenet, 1899). Studi successivi, che ripresero gli elaborati di Grenet, partirono dalle sue conclusioni per arrivare a dimostrare che, sotto sforzo ed in presenza di acqua, l'effetto di stress corrosion era effettivamente presente (T.C. Baker *et al.*, 1946). Negli anni '70 era affermata l'idea che la bassa resistenza a fatica del vetro fosse esclusivamente il risultato della crescita dei difetti dovuta ad un'azione sinergica di carico applicato e presenza di vapore acqueo (S.M. Wiederhorn *et al.*, 1970) distinguendo comunque questo particolare comportamento dal classico meccanismo della frattura lineare elastica (LEFM) proposta da Griffith (Figura 1.2). Griffith, partendo da difetti microscopici all'interno del materiale vedeva il carico (F) concentrarsi alle estremità della cricca (sforzo normale, σ) e provocare la propagazione di quest'ultima in modo incontrollato.

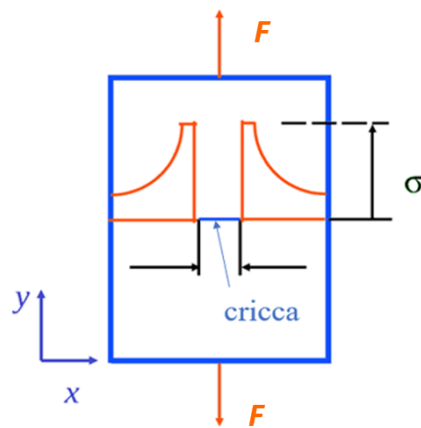


Figura 1.2: Rappresentazione grafica della teoria LEFM di Griffith.

Fu proprio lo stesso Griffith a studiare la resistenza dei materiali fragili basandosi sul comportamento di alcuni blocchi di vetro. Egli descrisse fedelmente il comportamento fino a rottura determinando inoltre i limiti teorici di resistenza alla propagazione. I limiti teorici della LEFM, tenendo in considerazione fattori quali la presenza di difetti generati dalle varie fasi di lavorazione subite dai componenti, l'invecchiamento del materiale o le condizioni di utilizzo, devono essere ridotti con fattori correttivi appropriati.

La resistenza del vetro è dunque governata da una serie di fenomeni chimici e fisici che avvengono su scala micro e nanoscopica, i cui elementi principali sono la composizione chimica del vetro, la presenza di acqua o di vapore acqueo atmosferico, la temperatura e il pH. Il comportamento a fatica del vetro è interpretabile come la propagazione, in condizioni al di sotto di quelle critiche, di una frattura, essendo comunque un materiale di tipo fragile. Per descrivere questo fenomeno diversi articoli (B.R. Lawn, 1993; M. Haldimann, 2006; T.A. Michalske *et al.*, 1983) riportano l'andamento della velocità di propagazione (v), in scala logaritmica, in funzione del fattore di intensità (K_I) o del tasso di rilascio dell'energia (G), in un determinato ambiente, come riportato in Figura 1.3.

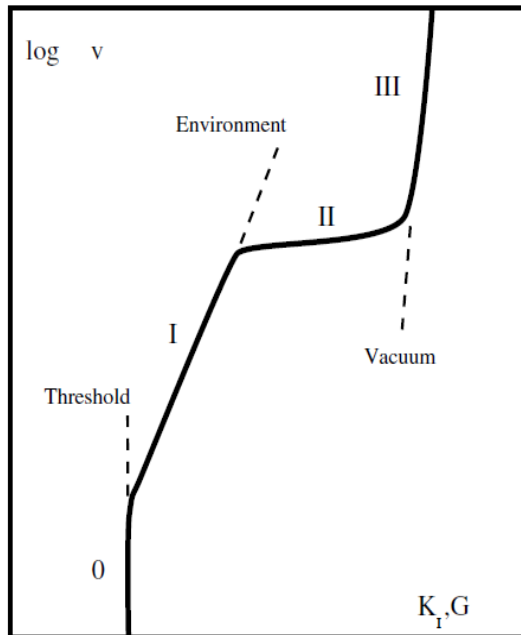


Figura 1.3: Diagramma raffigurante la velocità di propagazione in funzione del fattore di intensità e del tasso di rilascio dell'energia (Reprinted from Journal of Physics D: Applied Physics 42, M. Ciccotti, Stress corrosion mechanism in silicate glasses, 1-18, Copyright (2009), with permission of IOP Publishing).

In Figura 1.3 si distinguono diverse regioni.

- La prima regione da sinistra in Figura 1.3 è detta regione 0; qui si osserva un comportamento limite per cui la velocità di propagazione scende a valori non misurabili. In base al tipo di vetro, l'andamento della curva in questa zona varia. I vetri soda-lime, per esempio, reagiscono in maniera differente da quelli puramente silicei. Il punto limite al di sotto del quale la velocità di propagazione non è apprezzabile, è fondamentale nella progettazione e nell'utilizzo del materiale. Glasstone (S. Glasstone *et al.*, 1941) tratta questa specifica tematica descrivendo la condizione di limite come il raggiungimento di un equilibrio tra la propagazione e il risanarsi della frattura. Lo scenario che viene mostrato è che il vetro si comporta in maniera differente a seconda della composizione e che i meccanismi di rottura e ricostruzione sono diversi. Per i vetri contenenti composti basici il fenomeno che vi sta alla base è uno scambio ionico superficiale che può provocare uno stato di compressione schermato il carico esterno oppure può variare la composizione locale della struttura, aumentando la resistenza a frattura.
- La regione I è caratterizzata da un andamento esponenziale (equazione 1.1) della velocità di propagazione indicando una forte dipendenza dalla reazione di tensocorrosione la quale, a sua volta, è fortemente influenzata dall'ambiente.

$$v = C (K_I)^n \quad (1.1)$$

dove l'esponente n è il parametro di fatica, K_I il fattore di intensità e C un fattore pre-esponenziale. Al diminuire di n , quindi, aumenta la suscettibilità alla fatica. Diversi studiosi hanno tentato successivamente di definire un'equazione che potesse predire fedelmente la rottura nel tempo ma la forte variabilità dei dati ha impedito di trovare una soluzione adeguata; la più utilizzata per la regione I è la soluzione fornita da Wiederhorn (equazione

1.2) in quanto questa risulta essere la più formalmente simile all'equazione di Arrhenius che descrive la velocità di una reazione chimica.

$$v = C \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0} \right)^m \exp\left(-\frac{\Delta E_a - bK_I}{RT}\right) \quad (1.2)$$

dove C rappresenta un fattore pre-esponenziale, p_{H_2O} la pressione parziale del vapore, p_0 la pressione totale del sistema, ΔE_a , b , m (e lo stesso C) una serie di parametri che dipendono dalla composizione del vetro. Nel termine esponenziale compaiono inoltre la temperatura (T) e la costante dei gas (R) oltre al fattore di intensità (K_I).

- La regione II si contraddistingue per una velocità di propagazione che rimane pressoché costante a causa del raggiungimento della condizione limite al trasporto delle molecole di acqua in prossimità della punta della frattura, rendendo questo trasporto la fase determinante nel meccanismo di stress corrosion.
- La regione III rappresenta invece la condizione ideale, in cui l'ambiente non influenza il sistema ma questo avviene esclusivamente perché le tensioni in gioco sono sufficientemente alte da causare la propagazione in modo autonomo. I valori limite del fattore di intensità, per un vetro, sono molto bassi, con un ipotetico range che va da 0,6 a 1 MPa m^{1/2} (R. Gy, 2003), ad indicarne il comportamento fragile. In Figura 1.3, questi valori rappresentano il limite estremo della regione III e nonostante siano già bassi, spesso i valori a cui sopraggiunge la rottura possono essere ancora inferiori in presenza di acqua, come mostrato nelle regioni I e II, sempre in Figura 1.3.

L'andamento del grafico riportato in Figura 1.3 è del tutto generale poiché può variare a seconda di fattori, che influenzano in particolar modo la regione I. Tra questi, la quantità di acqua presente nel sistema riveste un ruolo importante. Infatti, aumentando l'umidità dell'ambiente, si ha uno slittamento delle regioni I e II verso l'alto (Figura 1.4), ovvero viene richiesta una minore forza esterna a parità di velocità di propagazione. Il parametro di fatica, invece, non viene influenzato dalla quantità di acqua nel sistema.

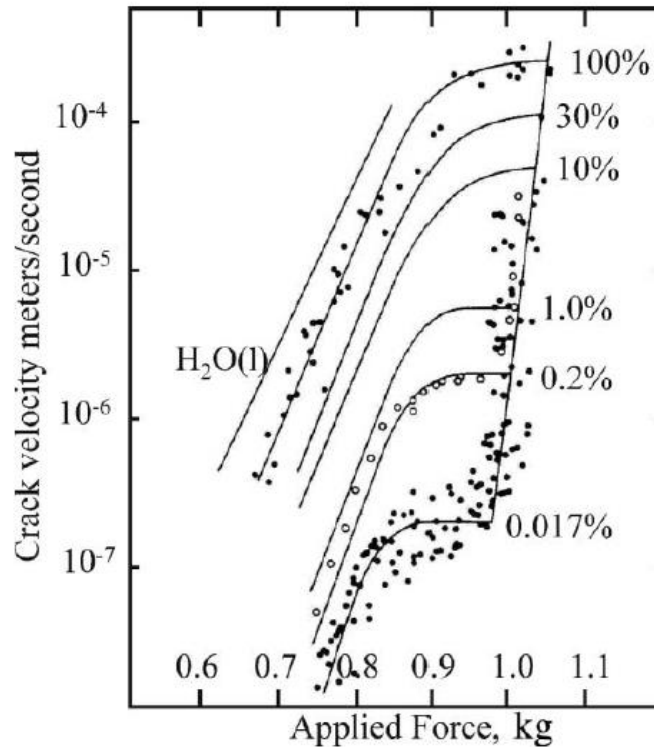


Figura 1.4: Influenza della quantità di acqua presente nell'ambiente (Reprinted from Journal of the American Ceramic Society, 50, S.M. Wiederhorn, Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass, 407-414, Copyright (1967), with permission from John Wiley and Sons).

Anche l'aumento della temperatura influisce in modo negativo, causando una traslazione simile a quella causata dall'aumentare dell'umidità (S.M. Wiederhorn, 1970); fattori come la composizione del vetro e il pH influenzano la tensocorrosione ma in maniera più complessa. In senso generale si può affermare che la velocità di propagazione aumenta con il pH e quindi con la basicità; quest'ultima può anche essere intrinsecamente data dalla composizione interna del materiale (S.W. Freiman *et al.*, 1985).

Dal punto di vista strettamente chimico, alcune teorie sono state proposte al fine di descrivere il meccanismo con cui la tensocorrosione agisce, ma questo, ad oggi, non è del tutto chiaro. La teoria classica prevede una vera e propria reazione chimica che avviene all'apice della cricca, coinvolgendo una molecola di acqua e il legame Si-O superficiale del vetro. Nella struttura silicea ogni legame Si-O sopporta il carico applicato, ma sono soprattutto quelli in prossimità dell'estremità della cricca a subire la maggior concentrazione dello sforzo. Essi sono notevolmente sollecitati e vi è una più alta possibilità di interazione con una molecola esterna. Il meccanismo di reazione di Michalske e Freiman (T.A. Michalske *et al.*, 1983) vede nell'acqua la molecola ideale a rompere il legame covalente Si-O, vista la sua polarità e le dimensioni ridotte. Tale processo, riproposto da M. Ciccotti (M. Ciccotti, 2009), viene descritto graficamente in tre fasi, come mostrato nella Figura 1.5.

- Nella prima fase (a) si ha l'avvicinamento di una molecola d'acqua all'apice della cricca e la formazione di un legame idrogeno con l'ossigeno del ponte Si-O-Si. Inoltre i doppietti elettronici non condivisi dell'acqua interagiscono con l'atomo di Si formando dei legami intermolecolari di tipo Van der Waals.

- La seconda fase (b) prevede una reazione in cui si rompe il legame Si-O nella struttura del vetro e, mentre un protone viene trasferito all'ossigeno, si forma un secondo legame di tipo covalente tra l'atomo di silicio e quello di ossigeno prima legati da una debole interazione.
- L'ultima fase (c) rappresenta la rottura del legame tra l'atomo di ossigeno e l'atomo di idrogeno prima appartenenti alla molecola d'acqua (e poi legatisi covalentemente al reticolo nella fase (b)) con formazione di due estremità Si-O-H.

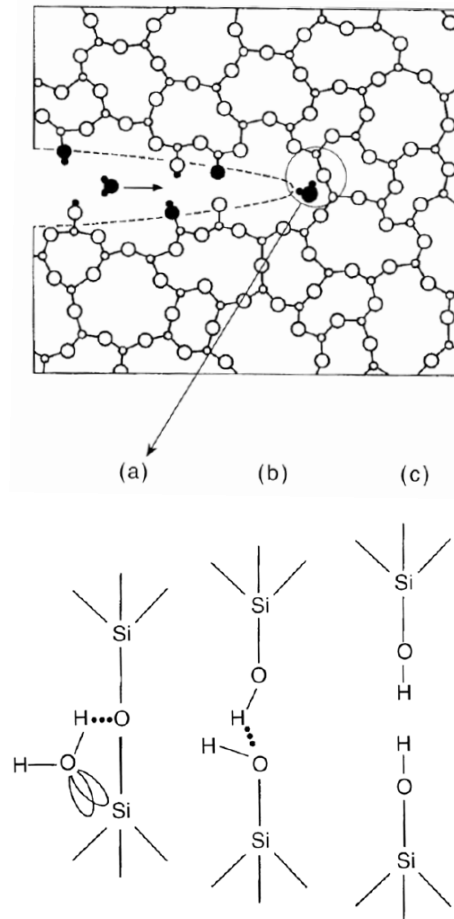


Figura 1.5: In alto una rappresentazione delle molecole d'acqua che entrano all'interno del reticolo, in basso il meccanismo classico della reazione di stress corrosion (Reprinted from Journal of Physics D: Applied Physics 42, M. Ciccotti, Stress corrosion mechanism in silicate glasses, 1-18, Copyright (2009), with permission of IOP Publishing).

La reazione che intercorre è una semplice idratazione che però non avviene in caso di assenza di carico; infatti il legame Si-O deve essere “stirato” in modo tale che l'energia di attivazione richiesta dalla reazione sia minore e superabile. Un altro requisito fondamentale è che la molecola entrante sia relativamente piccola, in modo da poter diffondere all'interno della frattura e raggiungere spazi le cui dimensioni sono dell'ordine della distanza di legame Si-O, ovvero di circa 0,163 nm. Per confermare questo, lo stesso Michalske ha esteso il proprio studio ad altre molecole che, similmente all'acqua, presentano caratteristiche polari e dimensioni ridotte. Infatti la peculiarità di essere molecole in grado di donare sia un protone che un elettrone alla struttura silicea è necessaria affinché sia realizzata la reazione di adsorbimento. Le molecole in oggetto sono idrazina, formaldeide e ammoniaca; viene confermato che, in presenza di queste, la tensocorrosione ha luogo (T.A. Michalske *et al.*, 1987). Oltre alla teoria classica, per i vetri di tipo soda-lime, B.C. Bunker (B.C.

Bunker, 1994) propose una reazione di scambio ionico superficiale che prevede la sostituzione di un catione presente nella struttura con un protone o uno ione idronio, mentre un articolo di C. Ronchetti (C. Ronchetti, 2013) propone una reazione in due step che coinvolge la struttura terminale nei punti specifici in cui gli ioni sodio sono connessi, tramite legame con l'ossigeno. Nella prima proposta la necessità di un vetro sodico calcico è legata al catione che viene espulso, il quale, è rappresentato in Figura 1.6 dallo ione sodio.

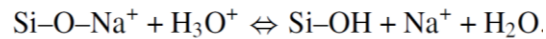


Figura 1.6: Reazione di scambio ionico (B.C. Bunker, 1994).

Il secondo meccanismo, schematizzato in Figura 1.7 si suddivide in due step successivi: in un primo passaggio il legame O-Na si rompe e l'ossigeno dissocia una molecola d'acqua per ripristinare la neutralità di carica. Successivamente l'anione idrossido, formatosi al primo step, induce la rottura del legame Si-O generando una struttura silanolo (SiOH) e un secondo terminale (O⁻) in grado di dissociare nuovamente una molecola d'acqua.

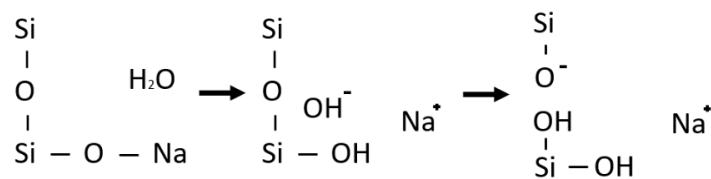


Figura 1.7: Meccanismo descritto da C. Ronchetti (C. Ronchetti, 2013).

La combinazione di queste reazioni con la teoria classica precedentemente descritta, rende molto complessa l'analisi di questo specifico sistema in quanto anche la diffusione dell'acqua all'interno, e quindi la regione II, viene rallentata dalla reazione di scambio ionico ma contemporaneamente, il rilascio di ioni OH nell'acqua aumenta il pH favorendo la reazione di tensocorrosione (R.J. Charles, 1958). Per migliorare la conoscenza in merito a questo tipo di fenomeno, anche aspetti fondamentali come l'invecchiamento e la sensibilità alle condizioni climatiche di questi rivestimenti andrebbero trattati andando ad effettuare una valutazione non distruttiva a livello microscopico, specialmente nella zona di frattura (M. Wen *et al.*, 2008).

1.3 Rivestimenti fotoreticolati

Essendo la presenza di umidità il fattore comune ai meccanismi proposti (M. Lindqvist *et al.*, 2012), emerge la necessità di minimizzarne l'effetto. Un modo per proteggere il vetro è l'applicazione di un rivestimento, che può essere di vario tipo: ad esempio polimerico, composto da strati di grafene (B. Wang *et al.*, 2016), realizzato tramite deposizione di silano (M.J. Ooij *et al.*, 2005). L'utilizzo di un rivestimento idrofobico garantirebbe una minor presenza di acqua; tuttavia, ad una maggiore idrofobicità corrisponde spesso una ridotta adesione, che potrebbe causare una delaminazione, rendendolo inutile. Anche una bassa permeabilità all'acqua permetterebbe di contrastare la tensocorrosione. In questo lavoro si è scelto un rivestimento polimerico. I rivestimenti polimerici possono essere di diversi tipi, a seconda della tecnologia utilizzata per la realizzazione. I coatings

possono essere ottenuti tramite evaporazione del solvente da una soluzione polimerica, la quale può essere a base organica o a base acquosa; altri vengono realizzati tramite reticolazione per riscaldamento o ancora per fotoreticolazione. La polimerizzazione foto-indotta è una tecnologia in espansione a causa dei notevoli vantaggi ad essa legati. Tra questi la velocità del trattamento, la bassa energia richiesta, la possibilità di lavorare a temperatura ambiente e l'assenza di solvente e inquinanti riducono notevolmente i costi vivi e di progetto di un ipotetico impianto rispetto al medesimo trattamento termico. I polimeri fotoreticolati sono sempre più spesso usati come rivestimenti, adesivi, vernici su diversi substrati oltre che come matrice per materiali compositi (J.P. Fouassier *et al.*, 2002).

1.3.1 Fotoreticolazione

L'appellativo di polimeri fotoreticolati è da attribuirsi ad una particolare categoria di polimeri, la cui reticolazione sfrutta una sorgente luminosa, tipicamente nel campo UV-Visibile. Il meccanismo di reazione a catena è quello che maggiormente caratterizza i polimeri fotoreticolati (J.P. Fouassier *et al.*, 2012) e nello specifico, anche quelli studiati in questo lavoro. Esso richiede un iniziatore che, nella forma attivata, può essere un radicale o una specie ionica. Si individuano quindi un processo di tipo radicalico nel caso ci si trovi in presenza di un radicale e un processo di tipo ionico in caso di carbocatione o carbanione come specie attive (cationica e anionica rispettivamente). Le resine a base acrilica rappresentano, all'interno della categoria, la classe di composti foto-induriti più largamente utilizzata e studiata per via della elevata reattività dei monomeri acrilati che permette di ridurre il tempo di indurimento a valori dell'ordine di decine di secondi o pochi minuti (B. Lee, 2006). Il processo più utilizzato per la fotopolimerizzazione è quello con fotoiniziatore di tipo radicalico (M.A Tehfe, 2013). La reazione può essere studiata da diversi punti di vista in quanto, oltre al tempo, molti fattori intervengono, quali la struttura dei monomeri, la temperatura, la potenza luminosa, il tipo e il numero di gruppi funzionali, l'eventuale presenza di inibitori e, infine, il fotoiniziatore scelto. Quest'ultimo viene classificato a seconda del tipo di specie attiva che fornisce al sistema, radicalica o ionica. I fotoiniziatori radicalici si distinguono ulteriormente in due sottocategorie a seconda della specifica reazione che porta alla formazione della specie attivata. I due meccanismi di reazione che portano alla formazione di specie radicaliche, partendo da aldeidi o da chetoni sono definiti reazioni di Norrish di tipo I e di tipo II (E. Andrzejewska, 2001). La reazione Norrish di tipo I (Figura 1.8a) prevede che la radiazione UV provochi la scissione (omolitica) tra il carbonio carbonilico e quello, ad esso, in posizione α ; si ha la formazione quindi di un singoletto e successivamente di un tripletto per traslazione tra due stadi elettronici. I prodotti che risultano sono un radicale carbonile e uno alchilico in grado di iniziare una reazione di polimerizzazione a catena. La reazione Norrish tipo II (Figura 1.8b) consiste nell'estrazione di un atomo di idrogeno dalla molecola di partenza o da una esterna e la formazione di un legame tra l'idrogeno estratto e l'ossigeno del carbonile creando quindi un diradiale o due specie radicaliche.

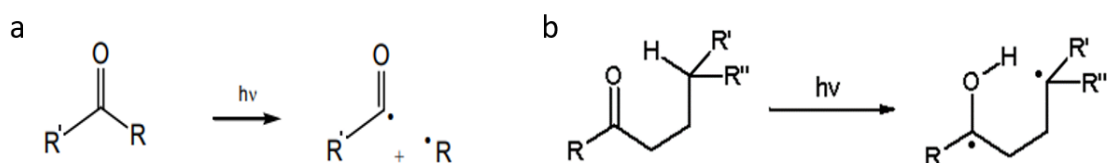


Figura 1.8: (a) Meccanismo reazione Norrish tipo I, (b) Meccanismo reazione Norrish tipo II.

La conversione dei doppi legami all'interno dell'unità monomerica in legami saturi attraverso la polimerizzazione radicalica, che avviene con meccanismo a catena, è costituita da tre fasi principali:

- reazione di iniziazione,
- reazione di propagazione,
- reazione di terminazione.

Nello stadio iniziale avviene l'addizione del radicale formatosi dall'iniziatore ($I\bullet$) alla prima unità monomerica (M_1) che porta alla generazione una nuova specie radicalica (equazione 1.3) definita come iniziatore di catena ($M_1\bullet$) che reagirà nel secondo step. Questa reazione, in un caso ideale, può avvenire simultaneamente per tutte le specie radicaliche derivanti dal fotoiniziatore per cui la velocità sarà massima nella fase iniziale, quando queste saranno presenti in maggior numero.



Il secondo stadio è definito di propagazione poiché si ha l'addizione ripetuta di diverse unità monomeriche al centro attivo formatosi al primo step. La rappresentazione schematica del passaggio è sintetizzata nelle equazioni 1.4 e 1.5 dove il pedice fa riferimento al numero di unità monomeriche presenti.



L'arresto della fase di propagazione si ottiene con la reazione di terminazione; quest'ultima può essere di differenti tipologie che hanno in comune il fatto di non possedere più la specie polimerica sotto forma di radicale tra i prodotti. Ad esempio, si può avere una reazione di accoppiamento tra radicali in crescita (equazione 1.6) oppure un trasferimento di un idrogeno da una catena in crescita ad un'altra, ottenendo una specie insatura (disproporzionamento) (equazione 1.7). È inoltre possibile che alcune specie presenti come residui quali fotoiniziatore, solvente o impurezze (W) rilascino degli atomi che vengono catturati e trasferiti sul polimero in crescita bloccando la polimerizzazione (equazione 1.8).



La presenza di ossigeno in fase di indurimento è in grado di inibire la reazione di propagazione perché il radicale in crescita, reagendo con una molecola di ossigeno, tende a formare un radicale che è decisamente più stabile e quindi meno reattivo di quello a base carbonio relativo alla catena polimerica in fase di propagazione. Questo induce un rallentamento della polimerizzazione a causa della diminuzione di catene radicaliche in crescita (T.Y. Lee *et al.*, 2004).

1.3.2 Perfluoropolietieri per coatings fotoreticolati

All'interno dei polimeri fotoreticolati, i perfluoropolietieri (PFPEs) rappresentano una classe di polimeri particolare, con caratteristiche uniche che li rendono appetibili per molte applicazioni. I PFPEs sono polimeri a struttura eterea contenenti una o due unità ripetitive tra $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$ o $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-$ (Figura 1.9); questa struttura favorisce la realizzazione di prodotti che mostrano una elevata resistenza termica e chimica (R. Bongiovanni *et al.*, 2011) essendo costituiti essenzialmente da carbonio, ossigeno e fluoro, rendendo chimicamente inerti i substrati su cui possono essere depositati.

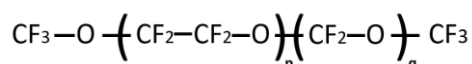


Figura 1.9: Esempio di PFPE.

Il meccanismo di sintesi determina i possibili gruppi terminali che questa categoria di molecole può possedere, tra cui principalmente $\text{CF}_3\text{O}-$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-$ e $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-$ (R. Bongiovanni *et al.*, 2011); la sintesi avviene attraverso un processo di fotossipolimerizzazione di comuni olefine quali ad esempio il tetrafluoroetilene o l'esafuoropropilene. Una serie di prodotti commerciali largamente utilizzati e sintetizzati già a partire dagli anni '60 tramite fotossipolimerizzazione sono i Fomblin[®], prodotti dalla Solvay Specialty Polymers (G. Marchionni *et al.*, 1989). Generalmente, questi si trovano sotto forma di liquidi a temperatura ambiente, con una solubilità praticamente nulla sia in acqua che in solventi organici, un'elevata compatibilità verso diversi materiali e non presentano rischi dal punto di vista della tossicità e dell'infiammabilità. I campi in cui i PFPEs sono implementati spaziano dal mondo delle gomme a quello dei rivestimenti, fino a raggiungere settori come quello tessile o quello cartaceo nei quali vengono adoperati come agenti per i trattamenti superficiali (S. Turri *et al.*, 1997). Le proprietà attribuibili a questo tipo di composti sono:

- trasparenza
- facilità di pulizia
- elevata resistenza termica
- elevata resistenza chimica
- durabilità
- basso indice di rifrazione
- idrofobicità
- oleofobicità

Tali caratteristiche permettono a questa gamma di prodotti, nonostante il costo elevato, di introdursi in settori industriali sempre più specifici come, ad esempio, il mondo dei rivestimenti e rendono appetibile il loro impiego anche come protettivi per fibre ottiche e guide d'onda polimeriche, non comportando una elevata perdita del segnale.

La necessità di applicazioni sempre più mirate ha richiesto la produzione di diversi derivati dei PFPEs (C. Tonelli *et al.*, 1999) tra cui composti acrilati e metacrilati (Figura 1.10) che assumono un ruolo sempre più importante a causa della loro tendenza a fotopolimerizzare (A. Vitale, 2012). La funzionalità acrilica presente nei derivati, permette di impiegare gli stessi in copolimerizzazione con le resine acriliche tradizionali, così da sfruttare le proprietà principali dei PFPEs mantenendo il costo del rivestimento ad un valore accettabile (A. Vitale, 2013a). Il passaggio da PFPEs ai rispettivi derivati acrilici e metacrilici è il nodo fondamentale per rendere queste molecole fotopolimerizzabili e ottenere quindi dei polimeri fluorurati (A. Vitale, 2013b). Questa funzionalizzazione avviene inserendo dei precisi monomeri acrilici (G) e degli spaziatori idrogenati (R_h) alle estremità della catena perfluoropolieterea, secondo uno schema del tipo riportato in Figura 1.10a.

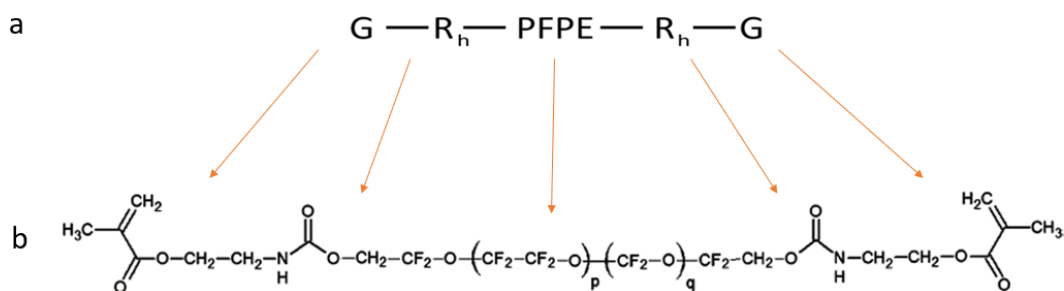


Figura 1.10: In (a) la struttura chimica di un PFPE bifunzionale generico, in (b) esempio di un PFPE metacrilato; le frecce correlano le parti della struttura generica alle porzioni corrispondenti del PFPE metacrilato distinguendo i monomeri acrilici terminali (G) e gli spaziatori idrogenati (R_h).

G rappresenta un gruppo acrilico o metacrilico che ha lo scopo di rendere fotopolimerizzabile la molecola; la scelta di questo varia a seconda della reattività desiderata. R_h è invece una molecola in grado di introdurre alcuni gruppi polari con l'intento di migliorare le proprietà meccaniche mantenendo però bassa la viscosità e l'indice di rifrazione. L'oligomero bifunzionale ottenuto può fotopolimerizzare in presenza di un fotoiniziatore e ottenere un polimero fluorurato solido con le proprietà desiderate. La fotopolimerizzazione è di tipo a catena, con meccanismo radicalico descritto precedentemente nel quale avviene la rottura del doppio legame che si satura e permette la propagazione per addizione di oligomeri successivi. La Figura 1.11 illustra la reazione descrivendo come le varie "unità monomeriche" si dispongono le une rispetto alle altre.

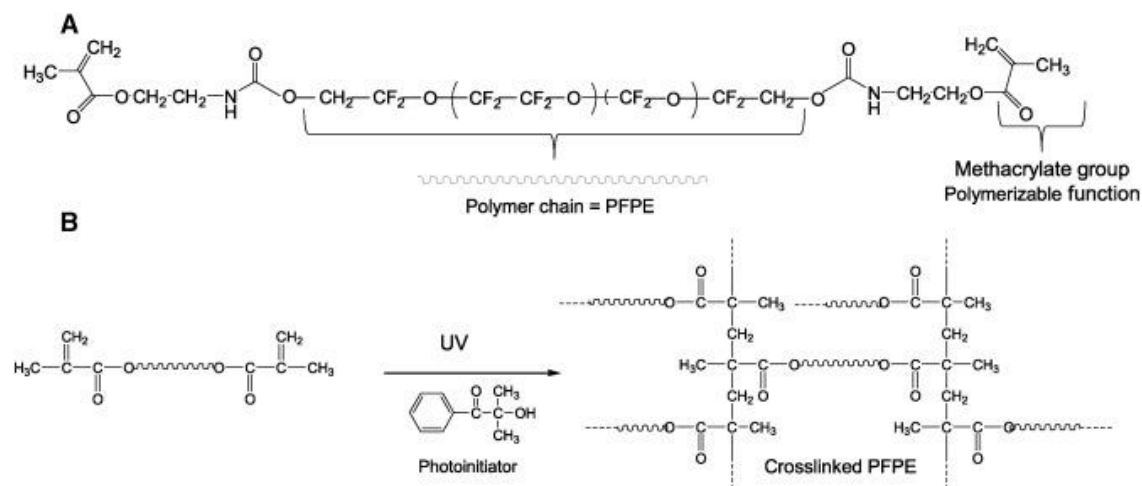


Figura 1.11: A - Struttura chimica di un PFPE metacrilato bifunzionale in cui vengono messi in evidenza il terminale metacrilato e il core composto dal PFPE. B - Meccanismo di fotopolimerizzazione che coinvolge l'oligomero descritto in A (Reprinted from Material Science and Engineering C 65, R. Jellali, J. Duval, E. Leclerc, Analysis of the biocompatibility of perfluoropolyether dimethacrylate network using an organotypic method, 295-302, Copyright (2016), with permission of Elsevier).

1.3.3 Agenti di adesione: i silani

Un agente di adesione (primer) è definibile come un composto in grado di instaurare un legame chimico tra due materiali diversi, solitamente uno organico e uno inorganico. All'interno della classe dei silani, alcuni derivati ben si prestano a rientrare nella categoria degli agenti di adesione sfruttando la doppia funzionalità intrinseca della molecola per legare una catena polimerica a materiali ad essa diversi e poco compatibili come ossidi inorganici di silicio e alluminio. La nascita dei silani come agenti di adesione risale agli anni '40 quando, per la prima volta, è stata proposta la fibra di vetro come elemento di rinforzo per le resine poliesteri. Serviva quindi un intermediario che favorisse l'adesione della fibra con la resina. Solo una decina di anni dopo il primo agente di adesione a base silano è stato sviluppato e proposto come prodotto commerciale (K. Weissenbach, 2005). Nel tempo la crescita di interesse, in ambito scientifico, per la modificazione superficiale ha fatto sì che i silani venissero impiegati e modificati a seconda delle necessità e quindi ampiamente studiati. Ad oggi, infatti, si trovano in commercio silani sviluppati per l'uso in abbinamento con virtualmente ogni tipo di polimero, a partire dai termoindurenti e arrivando fino ai termoplastici e alle gomme. L'applicazione degli agenti può avvenire secondo due modalità: mediante pretrattamento della superficie o per addizione alla resina mediante semplice miscelazione. Per questa seconda circostanza ci si aspetta che durante la fase di deposizione del polimero, il silano migri verso la superficie distribuendosi lungo l'interfaccia.

Generalmente la formula bruta di questi agenti di adesione a base silano (silane coupling agent, SCA) è quella raffigurata in Figura 1.12 dove R rappresenta un qualsiasi radicale organico che può essere funzionale o meno, X un gruppo idrolizzabile (preferenzialmente alcossi), Si l'atomo di silicio e la ripetizione n volte del gruppo CH₂, direttamente a contatto con l'atomo di silicio, prende il nome di "linker". Quest'ultimo viene considerato separatamente al resto della catena organica perché la sua lunghezza influisce direttamente sulle proprietà termiche dell'organosilano e sulla sua reattività. La lunghezza standard del linker prevede il gruppo propil, in conseguenza ad un connubio tra stabilità termica e facilità di sintesi (D.E. Leyden, 1985). Tra i possibili terminali idrolizzabili, il gruppo metossi è il più reattivo, infatti i metossisilani non richiedono l'uso di un catalizzatore. Questi, però, in fase di reazione rilasciano metanolo che è molto volatile, estremamente infiammabile e tossico. In ambito industriale quindi si preferisce l'impiego di silani che presentano terminali costituiti da gruppi etossi poiché meno pericolosi.

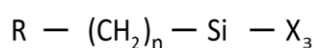


Figura 1.12: Struttura base di un SCA.

I vantaggi principali per cui può essere conveniente adoperare queste sostanze sono molteplici (S. Serman *et al.*, 1966); trattando una superficie con un SCA si possono ottenere:

- una modifica delle proprietà superficiali di adesione e idrorepellenza,
- un allontanamento dell'umidità dalla zona di interfaccia,
- una diminuzione della trasmissione di acqua,
- una elevata regolarità superficiale, ottenuta grazie ad un'elevata omogeneità di dispersione.

La sintesi degli organosilani può essere condotta seguendo diverse modalità, tra le più comuni vi è quella descritta da K. Weissenbach nel libro "Silane coupling agent", dal quale è tratta la Figura 1.13. Nella stessa immagine si distinguono fasi successive di idrosilazione di un alchene, esterificazione con ottenimento dei gruppi alcossi e sostituzione nucleofila del gruppo funzionale (K. Weissenbach, 2005).

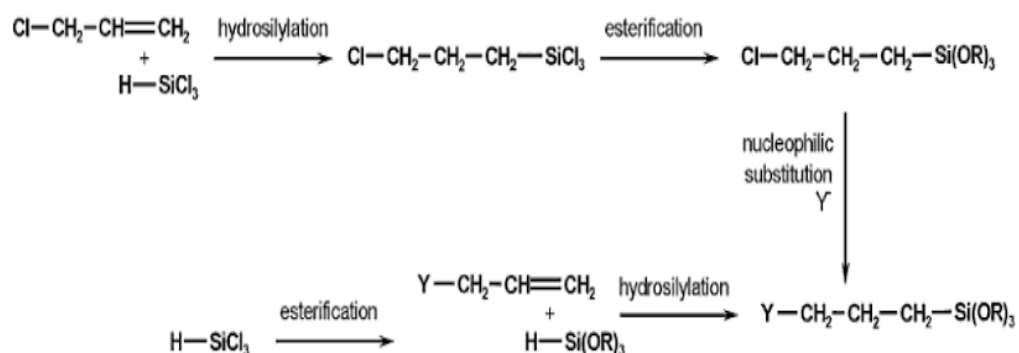


Figura 1.13: Reazione di sintesi di un organosilano (Reprinted from Functional Filler for Plastics, K. Weissenbach, Silane Coupling Agents, Chap. 4, Copyright (2005), with permission from John Wiley and Sons).

Gli schemi di reazione con cui un SCA si lega chimicamente ad un substrato che presenta terminali ossidrilici solo i medesimi, indipendentemente dalla categoria specifica di silano. Tale processo viene comunemente chiamato silanizzazione (B. Arkles, 1977) e si sviluppa su 4 passaggi principali (Figura 1.14):

- La prima fase (Figura 1.14a) prevede l'idrolisi dei gruppi terminali alcossi con formazione di un gruppo silanolo e la liberazione del relativo alcol.
- All'idrolisi segue la reazione di condensazione che avviene tra due molecole di silano idrolizzato (Figura 1.14b) portando alla formazione di gruppi silossanici e l'ottenimento di un oligomero.
- Nella terza fase (Figura 1.14c), l'oligomero forma dei legami intermolecolari ad idrogeno con un terminale ossidrilico del substrato.
- L'ultimo passaggio (Figura 1.14d) avviene in fase di indurimento dove il legame ad idrogeno viene sostituito, per condensazione, da un legame covalente ottenendo un ponte ossigeno e l'acqua generata fuoriesce dal sistema. Solitamente, solo un gruppo OH appartenente al silano condensa mentre i restanti due si presentano sotto forma di legame silossanico o nella forma libera.

Le fasi di idrolisi e condensazione avvengono in modo parallelo e sono fortemente dipendenti dal pH della soluzione in cui la reazione avviene. Il pH permette di ottimizzare i tempi di processo in modo che la velocità di idrolisi sia effettivamente maggiore di quella di condensazione. Questa peculiarità deriva dall'esigenza di mantenere monofasica la soluzione, evitando la formazione di strutture silossaniche in soluzione che, aggregandosi, aggiungerebbero una fase al sistema (E.P. Plueddemann, 1991). La regolazione del pH consente di oltrepassare il limite di solubilità del SCA e di avere una soluzione che rimane monofasica per un tempo dell'ordine di alcune ore, consentendo una finestra temporale adeguata ad effettuare il processo.

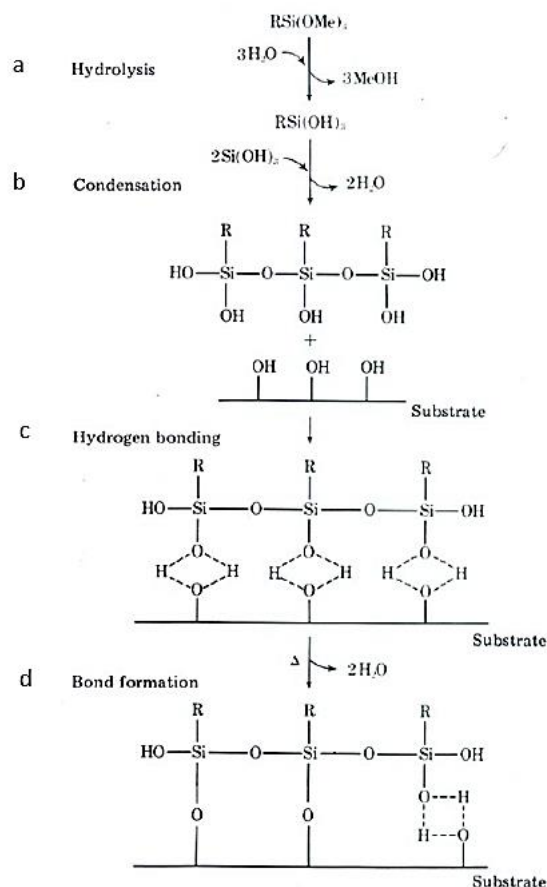


Figura 1.14: Meccanismo di deposizione di un silano (Reprinted and modified from CHEMTEC, 70, B. Arkles, Tailoring Surface with Silanes, 766-778, Copyright (1977), open access article).

I processi con cui un silano può essere applicato su di una superficie sono numerosi e, solitamente, si distinguono in base all'applicazione finale e al tipo della superficie da trattare (polvere o superficie piana ad esempio). Deposizione in fase vapore e spray sono solo alcuni impieghi particolari (W. Yau, 2000), mentre l'immersione in soluzione, per via della sua semplicità, si rivela la strada più diffusa. Esistono principalmente due tipi di soluzione: una prima acquosa in cui viene regolato il pH e disperso il silano e una seconda dove la componente predominante è un alcol e la componente acquosa occupa solo una bassa percentuale della composizione. La prima ha il grosso vantaggio di essere condotta a temperatura ambiente vista l'elevata reattività con l'acqua e prevenire la formazione di VOC e altri sottoprodotti infiammabili, poiché solo una quantità ridotta di alcol è prodotta in fase di idrolisi. La seconda procedura richiede una temperatura superiore a quella ambiente e ciò, unito alla alta volatilità dell'alcol, rende necessario un sistema di trattamento dei VOC a valle di un ipotetico impianto. La giustificazione di una silanizzazione in alcol, tuttavia, risiede nella capacità del solvente di stabilizzare la soluzione rallentando la condensazione e consentendo di avere una soluzione sempre pronta (K.L. Mittal, 2004) ed eventualmente riutilizzabile. Anche la possibilità di miscelare il silano direttamente con la resina (J.J. Rykowski, 1979) è un'alternativa perseguibile che abbatta notevolmente i costi di trattamento ma la cui efficacia va verificata, visto che la presenza di resina potrebbe, ad esempio, sfavorire l'allontanamento di specie gassose ed acqua, oltre che impedire la migrazione del SCA verso l'interfaccia rivestimento-supporto.

Il grado di polimerizzazione di un SCA è determinato, per quanto esposto precedentemente, dalla quantità di acqua presente nel sistema ma anche dal grado di idrofobicità del silano. Con lo sviluppo

delle tecniche analitiche moderne, come la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR), è stato possibile analizzare in maggior dettaglio la correttezza delle ipotesi sulla dispersione (K.L. Mittal, 2007) e correlare lo spessore dello stato silanico alla concentrazione della soluzione. Un mono-strato di SCA è desiderabile, soprattutto in applicazioni riguardanti la nanoscala, ma una concentrazione di silano di 0,25% risulta nella formazione di 3-8 strati molecolari sulla superficie del supporto. Questi strati (Figura 1.15) possono interagire in modo più o meno forte anche a seconda del metodo di silanizzazione (K. Weissenbach, 2005).

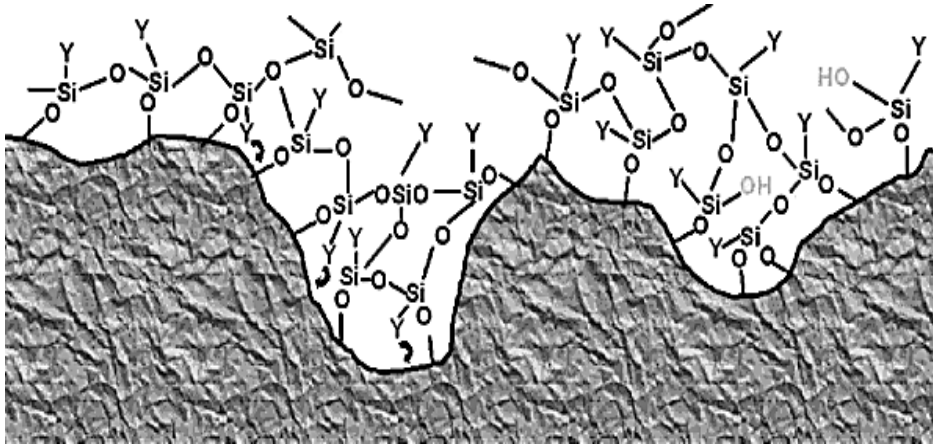


Figura 1.15: Rappresentazione di una superficie silanizzata (Reprinted from Functional Filler for Plastics, K. Weissenbach, Silane Coupling Agents, Chap. 4, Copyright (2005), with permission from John Wiley and Sons).

2. Sezione Sperimentale

2.1 Materiali

Il triciclododecandiolo diacrilato, il cui nome commerciale è Ebecryl[®] 130 (Allnex Belgium SA, Drogenbos, Belgio) è la resina bifunzionale acrilica alifatica adoperata in questo lavoro (Figura 2.1). Si tratta di una resina fotosensibile che presenta delle caratteristiche idonee allo studio proposto (Technical data Sheet, Allnex):

- trasparenza
- assenza di solvente
- bassa viscosità (160 mPa·s)
- elevata temperatura di transizione vetrosa (T_g)
- ridotta permeabilità una volta indurita
- ridotto fenomeno di restringimento (5,9%)
- peso molecolare limitato (300 g/m, teorico)

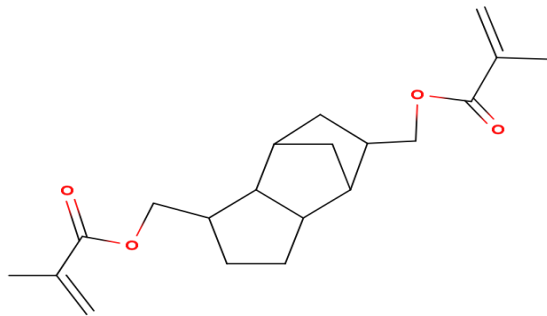


Figura 2.1: Struttura chimica dell'Ebecryl[®] 130

Il fotoiniziatore utilizzato per tutte le prove proposte è il 2-idrossi-2-metil-1-fenil-propan-1-one (Figura 2.2), commercializzato dalla BASF (Germania) sotto il nome di Darocur[®] 1173. Il fotoiniziatore agisce mediante meccanismo Norrish tipo I, come riportato a pagina 10.

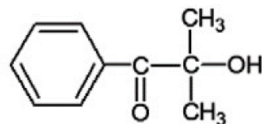


Figura 2.2: Struttura chimica del Darocur[®] 1173.

Un oligomero bifunzionale PFPE-uretano dimetacrilato è stato scelto come macromonomero. La struttura chimica è riportata in Figura 2.3 dove è visibile la doppia funzionalità necessaria alla polimerizzazione.

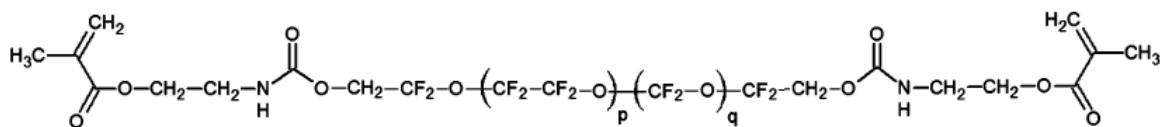


Figura 2.3: Struttura chimica del Fluorolink® MD 700.

Nello specifico il Fluorolink® MD 700, fornito dalla Solvay Specialty Polymers, Bollate Milano, Italia è stato scelto per la sua reattività, la sua bassa tensione superficiale e l'idro e oleo repellenza, come riportato in letteratura (A. Vitale, 2012). La solubilità nei chetoni lo rende idoneo ad essere additivato del fotoiniziatore per semplice miscelazione quindi fotopolimerizzabile e la viscosità di circa 850 mPa·s facilita le operazioni di messa in forma (Safety data Sheet, Solvay Specialty Polymers). Le unità uretaniche promuovono un rafforzamento meccanico della struttura una volta indurita (Product data Sheet, Solvay Specialty Polymers). Altri derivati PFPE, di tipo acrilico, sono stati utilizzati come elementi di confronto. Fluorolink® MD500, Fluorolink® S10 e Fluorolink® F10, sempre forniti da Solvay Specialty Polymers, hanno caratteristiche funzionali diverse. Fluorolink® S10 ha un alcossi silano come gruppo terminale mentre Fluorolink® F10 possiede un gruppo fosfato.

Il 3-(acrilossi) propiltrimetossisilano (Figura 2.4), prodotto da Alfa Aesar (Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Karlsruhe, Germania) è impiegato come agente di adesione. Si tratta di un organosilano con funzionalità acrilica e linker di tipo propil che garantisce una buona stabilità termica e, per brevità, le parole nell'elaborato contenenti il termine "silano" faranno riferimento a questo specifico prodotto da qui in avanti. Come substrato, sono adoperati due diversi campioni di vetro. Una prima tipologia, principalmente impiegata per motivi di praticità, è rappresentata da vetrini da laboratorio Thermo Scientific™ (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA) composti da vetro sodico calcico di tipo float. Per confronto e avvicinamento al mondo dell'edilizia, prove comparative sono state effettuate su campioni di vetro soda-lime, ottenuti con processo float e non trattati superficialmente. Tale materiale è fornito dalla Bottero S.p.A. (Cuneo, Italia).

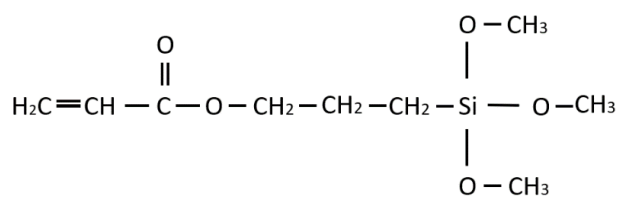


Figura 2.4: Struttura chimica del 3-(acrilossi) propiltrimetossisilano.

I materiali impiegati e i loro acronimi sono elencati in Tabella 2.1. Le formulazioni adoperate sono riassunte in Tabella 2.2 dove la composizione viene fornita in phr (Parts per Hundred Resin), ovvero in frazione da aggiungere in percentuale a 100 parti di resina.

Tabella 2.1: Materiali impiegati e relativi acronimi.

Materiali	Acronimi
Ebecryl® 130	E
Fluorolink® MD700	F
Darocur® 1173	D
Silano	S
Fluorolink® MD500	F _{MD500}
Fluorolink® S10	F _{S10}
Fluorolink® F10	F _{F10}

Tabella 2.2: Formulazioni adoperate.

Codice	E	F	D	S	F_{MD500}	F_{S10}	F_{F10}
ED	100		3				
EDS	100		3	2			
EFD	100	1	3				
EFDS	100	1	3	2			
FD		100	3				
FDS		100	3	2			
EF_{MD500}DS	100		3	2	1		
EF_{S10}DS	100		3	2		1	
EF_{F10}DS	100		3	2			1
EF_{0,5}DS	100	0,5	3	2			
EF_{0,2}DS	100	0,2	3	2			
EFDS₁₀	100	1	3	10			

2.2 Strumenti e metodologie

Le metodologie proposte sono, a parte qualche eccezione, di tipo sperimentale e volte ad ottenere una caratterizzazione completa delle formulazioni con l'obiettivo di trovare una combinazione di componenti che possa garantire le proprietà di adesione, idrofobicità, resistenza termica, trasparenza e permeabilità desiderate.

2.2.1 Preparazione dei rivestimenti

Preparazione dei substrati di vetro

La deposizione del silano è effettuata secondo tre metodologie differenti che vengono successivamente messe a confronto. La prima tecnica vede inserire il silano direttamente nella formulazione specifica, in una concentrazione fissata a 2 phr. Tale parametro rientra nel range tipico usato per questo tipo di applicazione, fornendo la possibilità al silano di co-reagire con la resina senza però variare le proprietà intrinseche di quest'ultima (P.G. Pape, 2011). La seconda metodica prevede una funzionalizzazione della superficie del substrato vetroso, ottenuta mediante immersione dei vetri in una soluzione alcolica di etanolo e silano; in dettaglio:

- una quantità nota di etanolo è posta in un becher, a sua volta collocato in un bagno termostatico di acqua a 70°C;
- all'interno del becher sono inserite un'ancoretta magnetica e una retina metallica che, rispettivamente, favoriscono l'agitazione e impediscono il contatto tra l'agitatore e i campioni una volta immersi, come mostrato in Figura 2.5;
- il silano viene aggiunto, garantendo una concentrazione di 0,2 o 1%v/v dello stesso in soluzione, una volta che l'etanolo raggiunge la temperatura desiderata;
- si immergono, quindi, i campioni di vetro per una durata di 2 ore;
- i vetrini silanizzati vengono poi sottoposti a sonicazione in etanolo per 15 minuti, per eliminare residui di silano non legato, e a permanenza in forno a 100°C per 30 minuti al fine di favorire l'allontanamento dell'acqua e la formazione dei legami covalenti tra silano e vetro.

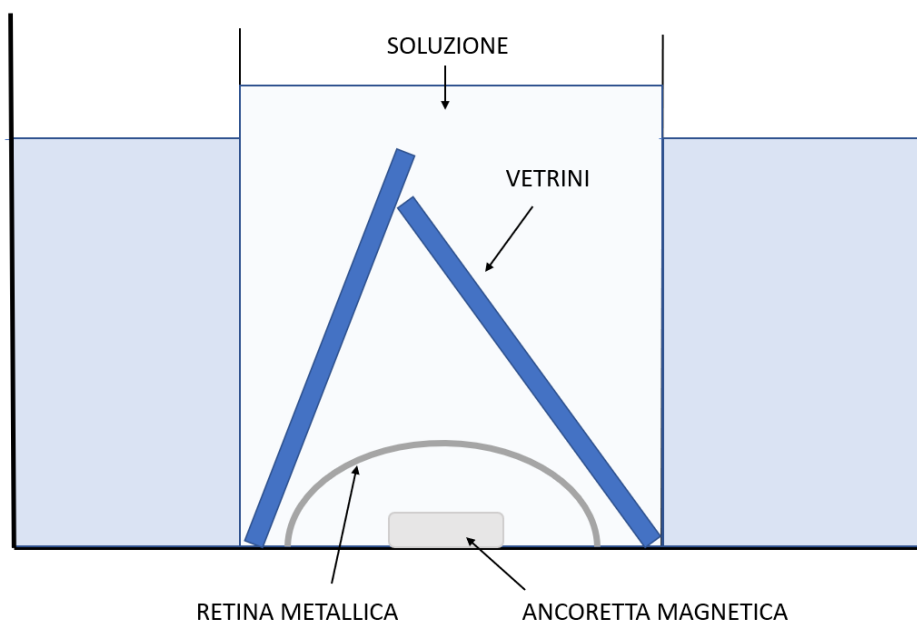


Figura 2.5: Illustrazione del metodo di deposizione del silano in soluzione alcolica.

Il terzo metodo messo a confronto, similmente al secondo, prevede una funzionalizzazione del substrato vetroso ma in una soluzione acquosa contenente una concentrazione di silano dello 0,2% v/v. La procedura può essere così riassunta:

- in un becher si pone una quantità misurata di acqua distillata e, al fine di ottimizzare l'adesione, si regola il pH fissandolo a 4 tramite aggiunta di acido acetico come suggerito dal produttore;
- la soluzione viene mescolata con l'ausilio dell'ancoretta magnetica;
- il silano viene aggiunto nella quantità corretta per ottenere una concentrazione dello 0,2% v/v. È necessario mescolare per almeno 30 minuti la soluzione prima che il silano si idrolizzi completamente e si formi una soluzione omogenea;
- raggiunta la condizione monofasica, si blocca la miscelazione e si sommergono i vetri per 5 minuti;
- una volta trascorsi i 5 minuti ogni vetrino viene estratto e risciacquato con acqua distillata;
- in conclusione, un passaggio in forno a 115°C (Product Information, Latinquimica s.r.l.) per un'ora favorisce la condensazione del silano.

Preparazione del rivestimento con barra

Il rivestimento è steso sul supporto mediante l'ausilio di barre calibrate. Si preparano film dello spessore di 50 o 100 µm su diversi supporti, utilizzando delle opportune barre stendifilm manuali (KBAR, Urai S.p.A., Assago, Italia) in acciaio che sono costituite da una barra in acciaio sulla quale è avvolto un filo, sempre in acciaio, di diametro noto che permette la realizzazione dello spessore del coating desiderato. Alcuni campioni, necessari per alcune metodiche di caratterizzazione, sono stati preparati applicando la formulazione polimerica specifica tra due vetrini e prendono il nome di giunti all'interno dell'elaborato.

Reticolazione del rivestimento

Per l'indurimento di tutti i campioni è stata usata una lampada statica con bulbo a mercurio, modello 5000-EC UV (Dymax Corporation, Torrington, CT, USA), in grado di generare un fascio luminoso nel range UV-A (320-390 nm) in un'area di 12,7x12,7 mm con un'intensità massima di 250 mW/cm². La potenza di irraggiamento è regolata, all'inizio di ogni serie di prove, variando la distanza tra il campione e la lampada; la misura è effettuata mediante un sensore UV Power Puk II (EIT, LLC., Leesburg, USA) in grado di misurare il flusso della radiazione elettromagnetica emesso. Solo quando tre misure successive del radiometro danno valori simili si prende tale valore come riferimento. La lampada è equipaggiata, all'occorrenza, con un contenitore di quarzo al cui interno, mediante opportuna alimentazione, è possibile far fluire una corrente di azoto e creare quindi un ambiente inerte che sfavorisce il processo di inibizione da ossigeno. Per le formulazioni aventi E come resina principale (100 phr), le condizioni di curing prevedono una potenza di 100 mW/cm² e una permanenza sotto la lampada di 2 minuti sotto inertizzazione da azoto per i rivestimenti. I coating aventi F come resina principale (100 phr) sono polimerizzati in condizioni analoghe ma con l'aggiunta di un tempo di inertizzazione di 30 secondi che precede l'irraggiamento. Per campioni che prevedono che le formulazioni siano interposte tra due vetrini, la potenza fissata è di 100 mW/cm² e la durata totale, in assenza di azoto, è di 3 minuti (1,5 minuti per lato).

2.2.2 Avanzamento della reazione di reticolazione

Al fine di valutare se le condizioni di polimerizzazione imposte fossero sufficienti per completare l'indurimento del rivestimento, sono stati impiegati i due seguenti metodi:

FTIR

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FTIR), eseguita tramite spettrofotometro FTIR Nicolet iS 50 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, US) è un'analisi che permette di ottenere uno spettro nel campo degli infrarossi, ovvero una rappresentazione dell'intensità di assorbimento in funzione del numero d'onda. Il confronto tra gli spettri permette di evidenziare eventuali differenze di composizione tra i campioni. Per monitorare una reazione di reticolazione di resine acriliche è possibile controllare la conversione del processo a tempi diversi di irraggiamento seguendo la relazione esposta in equazione 2.1.

$$\eta = 1 - \frac{A_{1632 \text{ cm}^{-1}}(t)/A_{1725 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1632 \text{ cm}^{-1}}(t=0)/A_{1725 \text{ cm}^{-1}}} \quad (2.1)$$

dove η è la conversione, $A_{1632 \text{ cm}^{-1}}(t)/A_{1735 \text{ cm}^{-1}}$ è il rapporto tra l'assorbanza a 1632 cm^{-1} e l'assorbanza a 1725 cm^{-1} al tempo t mentre $A_{1632 \text{ cm}^{-1}}(t=0)/A_{1735 \text{ cm}^{-1}}$ è il rapporto tra l'assorbanza a 1632 cm^{-1} e l'assorbanza a 1725 cm^{-1} al tempo zero. Il picco a 1632 cm^{-1} è riferito alla banda di assorbimento del doppio legame C=C del metacrilato (A. Vitale, 2012) e la sua intensità è inversamente proporzionale al grado di conversione. Per poter confrontare gli spettri si normalizzano i picchi rispetto ad uno specifico, in questo caso si è scelto quello del carbonile a 1725 cm^{-1} . Lo spessore elevato dei rivestimenti ha reso necessario condurre l'FTIR secondo il metodo ATR (riflettanza totale attenuata) che sfrutta la riflessione del raggio che penetra superficialmente nel campione, in quanto, in trasmittanza si ha la saturazione del segnale. Questo tipo di spettroscopia impedisce tuttavia un'indagine quantitativa dei risultati e circoscrive l'analisi agli strati superficiali dei campioni. Non è stato possibile quindi monitorare nel tempo la conversione ottenuta e ci si è limitati ad effettuare una scansione a polimerizzazione avvenuta confrontando qualitativamente gli spettri ottenuti. L'elemento ottico montato sul Nicolet iS50, che permette la riflessione, è un diamante e lo spettrofotometro effettua 32 scansioni nel range $4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, con una risoluzione di 4 cm^{-1} .

%Gel

Il %Gel indica la percentuale insolubile del rivestimento indurito valutando, indirettamente, il grado di polimerizzazione. Si tratta di una metodologia di tipo gravimetrico, basata sulla perdita di peso dei campioni che avviene durante un periodo di permanenza in un determinato solvente e che fornisce una stima quantitativa del grado di indurimento. I vari campioni sono posti in una retina di peso noto che hanno lo scopo di prevenire la perdita dei campioni o parte degli stessi durante la prova. Si pesano dunque i rivestimenti polimerici prima del trattamento (P_0) e li si immerge in solvente, che può essere acetone o diclorometano, per un giorno intero. Successivamente, si estraggono i provini dal bagno e si permette al solvente di evaporare lasciandoli prima per 24 ore a temperatura ambiente e poi 24 ore in forno a 60°C . Alla fine di tutte le fasi descritte viene effettuata di nuovo la pesata (P_1). Il percento gel è calcolato secondo la formula descritta nell'equazione 2.2.

$$\%Gel = \frac{P_1}{P_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

dove P_1 è il peso del campione dopo il trattamento con solvente e P_0 è il peso del campione prima del trattamento.

2.2.3 Caratterizzazione dei rivestimenti

Angolo di contatto statico

Per valutare le proprietà di superficie dei rivestimenti e dei substrati è condotta una misura dell'angolo di contatto statico tramite un analizzatore dotato di telecamera DSA100 della KRÜSS GmbH (Amburgo, Germania). Tale strumento è controllato mediante software e analizza direttamente la forma della goccia fornendo come output il valore numerico dell'angolo di contatto (Figura 2.6). È possibile selezionare tra diversi metodi di approssimazione proposti; il metodo scelto è il circle fitting. Tale metodo, contrariamente agli altri disponibili, consente di adattare matematicamente il contorno della goccia ad un segmento circolare (linea verde in Figura 2.6) valutando l'intera forma della goccia e non esclusivamente l'area di intersezione con la baseline (linea viola in Figura 2.6). Dall'equazione del segmento circolare viene calcolata la misura dell'angolo di contatto (Manuale KRÜSS DSA100). Altri parametri vengono fissati quali i volumi delle gocce dei liquidi utilizzati, rispettivamente 10 μl per l'acqua e 5 μl per l'esadecano. Per ogni campione vengono versate 6 gocce di liquido e ricavati i corrispondenti angoli mediante software. La serie di dati viene quindi riassunta in un valore di angolo medio, accompagnato da un valore di deviazione standard.

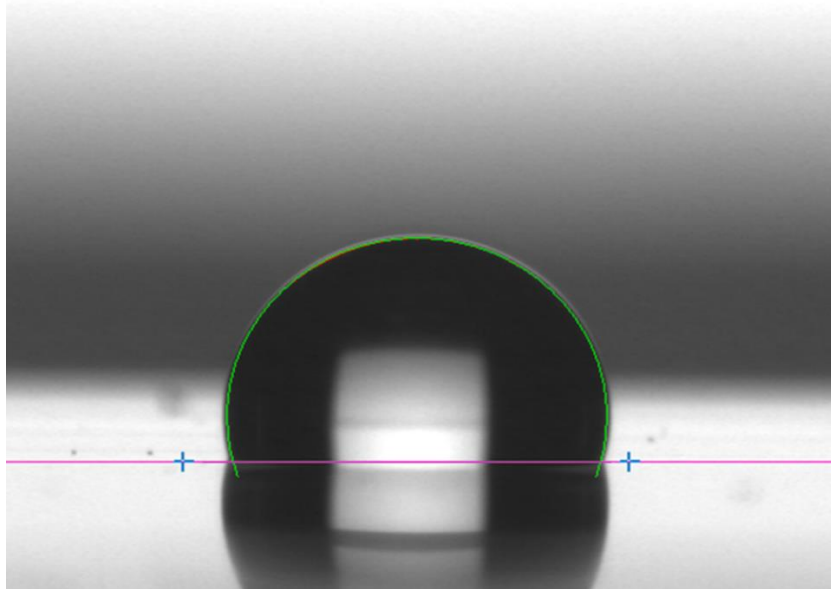


Figura 2.6: Istantanea della videocamera montata sul KRÜSS DSA100; la linea viola indica la baseline, la linea verde il segmento circolare adattato al contorno della goccia.

Tramite la misura dell'angolo di contatto è possibile calcolare la tensione superficiale (γ) dei rivestimenti secondo il modello della media geometrica (A. Vitale, 2013a; S. Wu, 1982) (equazione 2.3).

$$(1 + \cos \theta_i) \cdot \gamma_i = 2 \cdot \left[(\gamma_i^D \cdot \gamma_s^D)^{\frac{1}{2}} \cdot (\gamma_i^P \cdot \gamma_s^P)^{\frac{1}{2}} \right] ; i = w, h \quad (2.3)$$

Dove i indica il liquido, rispettivamente acqua (w) o esadecano (h); θ_i l'angolo di contatto del liquido i , γ_i la tensione superficiale del liquido i , γ_i^D la componente dispersiva della tensione superficiale del liquido i e γ_i^P la componente polare della tensione superficiale del liquido i ; γ_s^D e γ_s^P sono rispettivamente la componente dispersiva e quella polare della tensione superficiale del solido s .

Acqua ed esadecano sono i due liquidi scelti in quanto sono note le proprietà di tensione superficiale (Tabella 2.3). Dalla misura dei due angoli di contatto per i due liquidi si ottengono due equazioni ed è quindi possibile calcolare le due incognite (γ_S^D e γ_S^P) risolvendo il sistema.

Tabella 2.3: Tensioni superficiali e componenti di acqua (w) e esadecano (h).

Liquido	γ , mN/m	γ^D , mN/m	γ^P , mN/m
H ₂ O	72,8	21,8	51,0
C ₁₆ H ₃₄	28,1	28,1	0,0

Permeabilità

La capacità di un corpo, ad esempio una lastra di vetro, di essere attraversata da un fluido prende il nome di permeabilità. Tale caratteristica è fortemente legata al processo di stress corrosion perché se questa fosse nulla il fenomeno sarebbe del tutto prevenuto e risolto. Studiare quindi la permeabilità dei rivestimenti è uno degli aspetti principali di questo elaborato. Si definisce la Water Vapour Transmission Rate (WVTR) come la quantità in grammi di acqua, sotto forma di vapore che in 24 ore passa attraverso una superficie di 1 m²; tale grandezza è misurata quindi in g/(m²·24h). Test di permeabilità sono condotti con un permeometro MultiPerm (ExtraSolution made by PermTech, Pieve Fosciana, Italia) a singola cella in grado di misurare la WVTR per film sottili, fissando parametri come la temperatura e l'umidità relativa desiderati. Il principio di funzionamento, schematizzato sul macchinario stesso (Figura 2.7), prevede la presenza di due camere, separate dal film in analisi. Nella camera inferiore viene insufflato un gas inerte (azoto, pallini blu in Figura 2.7) mentre nella camera superiore vengono riprodotte le condizioni di umidità relativa, impostate tramite software dedicato. Tramite un sensore posto sull'uscita della camera sottostante, lo strumento, in fase di misura, monitora la quantità di acqua, rappresentata con i pallini rossi in Figura 2.7, che passa attraverso il film e quindi fuoriesce dalla sezione inferiore.

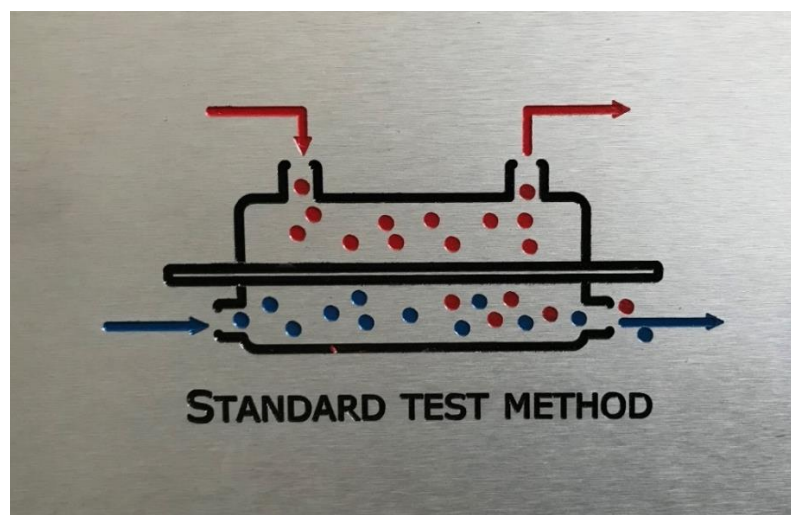


Figura 2.7: Schema di funzionamento riportato sul permeometro MultiPerm (ExtraSolution).

Si è scelto di porre la temperatura a 38°C, come riportato dalla norma ASTM F372-99 e da molti dati di letteratura. L'umidità relativa fissata all'80% simula condizioni aggressive; al di sopra di tale valore le misure si rivelano instabili. La fase di misura è preceduta da un periodo di condizionamento

la cui durata è prestabilita e varia a seconda dello spessore del film all'interno. Il manuale prevede un'ora di condizionamento per ogni 10 μm di spessore. I campioni testati presentano, per questioni logistiche, spessori diversi e si è scelto di uniformare il tempo di condizionamento fissandolo ad un valore di quindici ore. Il condizionamento ha lo scopo di eliminare la quasi totalità dell'umidità presente all'interno delle camere e nel film oltre a portare il sistema alla temperatura impostata, uguagliando le condizioni di inizio del test. Le questioni logistiche sopracitate sono legate alla fragilità e alla diversa viscosità delle resine. La fragilità, in alcuni casi, richiede la maggiorazione dello spessore mentre la diversa viscosità fa sì che, a parità di barra stendifilm, lo spessore finale del rivestimento non sia il medesimo. Al fine di uniformare i dati, rendendo valevole il confronto tra gli stessi, viene calcolato anche un valore di WVTR normalizzato servendosi di una proporzione matematica che coinvolge le WVTRs e gli spessori, questi ultimi misurati con uno spessorimetro QuaNix 7500 (Automation USA, Westminster, USA). Lo spessore standard di riferimento è fissato a 25 μm e la relazione è riportata nell'equazione 2.4.

$$WVTR_{25} = \frac{WVTR \cdot s}{25} \quad (2.4)$$

dove s è lo spessore in μm e $WVTR_{25}$ la WVTR normalizzata a 25 μm . La barriera al vapore acqueo delle resine è giudicata, in modo quantitativo, ripetendo tre misure di WVTR: una su un primo campione e due su di un secondo.

Trasparenza

Al fine di dimostrare quantitativamente la trasparenza delle formulazioni si è condotta un'analisi di spettrofotometria UV-Vis. Questa metodica si fonda sulla determinazione dell'assorbanza dei rivestimenti nell'interno dello spettro del visibile (380-700nm). L'assorbanza (A) è definita nell'equazione 2.5, dove la trasmittanza (T) rappresenta il rapporto tra l'intensità della radiazione uscente (I) e la radiazione entrante (I_0) (equazione 2.6).

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (2.5)$$

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.6)$$

La trasparenza è stata valutata impiegando uno spettrofotometro JENWAY 6850 UV/Vis (Cole-Parmer, Stone, UK) a doppio raggio nel quale vengono caricati i provini; il bianco è fatto con un vetrino standard.

Caratterizzazione termica

Per determinare la temperatura di transizione vetrosa dei polimeri, un'analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) è effettuata adoperando un analizzatore DSC 1 (Mettler-Toledo S.p.A., Novate Milanese, Italia). Le condizioni di analisi prevedono, per ogni campione, 3 cicli di riscaldamento/raffreddamento da una temperatura di -30°C ad una temperatura di 180°C e una portata di azoto pari a 60 ml/min. Si conduce la calorimetria su campioni già induriti e che devono essere inseriti all'interno di crogioli di alluminio da 40 μl aventi diametro di 4,5 mm. Si realizzano, quindi, campioni a forma di disco, come schematizzato in Figura 2.8:

- a. si costruisce una maschera fustellando un foglio politetrafluoroetilene, spesso 200 μm , in modo da creare una serie di fori circolari, aventi diametro di 4 mm (Figura 2.8a);

- b. si adagia la maschera su di un vetrino e i fori sono riempiti, mediante siringa, con la formulazione selezionata (Figura 2.8b);
- c. un secondo vetrino viene usato per far sì che, in fase di polimerizzazione, il “dischetto” di resina all’interno abbia entrambe le superfici piatte favorendo la successiva DSC (Figura 2.8c);
- d. si polimerizza il sistema e si estraggono i dischetti (Figura 2.8d) che saranno successivamente posti nei crogioli e analizzati.

La maschera ha uno spessore di 200 μm in modo tale che il disco da 4 mm di diametro abbia una massa di almeno 5 mg.

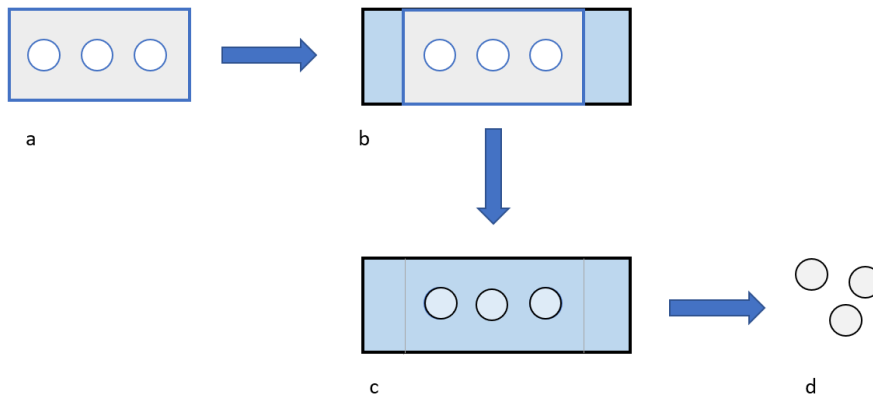


Figura 2.8: Sequenza di realizzazione dei campioni per l’analisi DSC; la maschera fustellata (A) viene adagiata sul vetrino e i buchi riempiti di resina (B); viene quindi posto un vetrino al di sopra e si procede alla reticolazione (C), ottenendo i dischetti di resina (D).

Adesione

L’adesione del rivestimento sul vetro è verificata ponendo in immersione i campioni delle varie formulazioni in acqua distillata, a voler simulare una condizione limite di applicazione. Questo esperimento prevede una prima fase di permanenza in acqua a temperatura ambiente per quattordici giorni ed una seconda, sempre in acqua distillata, ma per un periodo di quattro ore ad una temperatura di 60°C. L’ispezione giornaliera permette di stimare la resistenza o l’eventuale distacco. Il campione viene ritenuto idoneo solo se supera entrambe le sequenze di prova senza subire alterazione alcuna.

Altro test di adesione è il cosiddetto Cross-cut test, anche detto test di quadrettatura, è una prova relativamente semplice e standardizzata che permette di avere una prima e veloce valutazione qualitativa dell’adesione di un rivestimento mono o multistrato. Realizzata mediante un kit Elcometer 107 (Elcometer Instruments Ltd., Manchester, Inghilterra), la prova di adesione è eseguita secondo un protocollo che riprende lo standard ISO 2409. Con un particolare coltello dotato di dieci punte si effettuano due incisioni, perpendicolari tra loro, sul rivestimento, avendo cura di inciderlo completamente raggiungendo il substrato con l’apice delle punte (Figura 2.9). Si spolvera quindi la superficie e si applica sul punto di incisione un nastro adesivo, anch’esso normato. Si strappa il nastro con la corretta angolazione riportata dalla norma e, tramite osservazione visiva, si determina una classe di appartenenza che indica qualitativamente il livello di adesione (Figura 2.10). Tale livello è caratterizzato dalla quantità di quadratini che rimangono adesi al vetro e dal comportamento del rivestimento nelle zone di taglio.

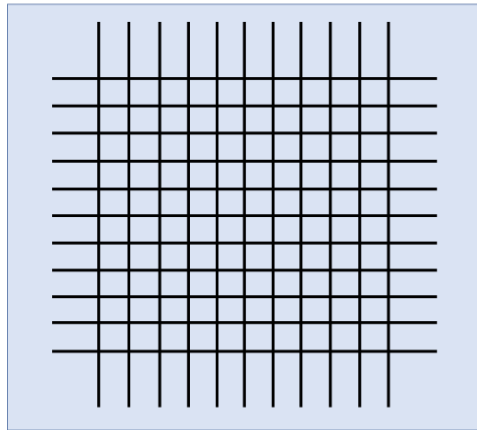


Figura 2.9: Schema di quadrettatura.







Surface	Description	ISO	ASTM
	The edges of the cuts are completely smooth; none of the squares of the lattice is detached.	0	5B
	Detachment of flakes of the coating at the intersections of the cuts. A cross cut area not significantly greater than 5% is affected.	1	4B
	The coating has flaked along the edges and/or at the intersections of the cuts. A cross cut area significantly greater than 5%, but not significantly greater than 15% is affected.	2	3B
	The coating has flaked along the edges of the cuts partly or wholly in large ribbons, and/or it has flaked partly or wholly on different parts of the squares. A cross cut area significantly greater than 15%, but not significantly greater than 35%, is affected.	3	2B
	The coating has flaked along the edges of the cuts in large ribbons and/or some squares have detached partly or wholly. A cross cut area significantly greater than 35%, but not significantly greater than 65%, is affected.	4	1B
	Any degree of flaking that cannot be classified even by classification 4 (1B).	5	0B

Figura 2.10: Livelli caratteristici di adesione riportati dalla norma ISO 2409 (Operating Instructions, Elcometer 107).

Oltre alle prove qualitative descritte precedentemente, sono state effettuate prove meccaniche per determinare la resistenza al taglio (τ_{max}) di provini appositamente realizzati. Le prove sono state eseguite con una macchina di trazione a doppia colonna Instron 3366 (ITW Test and Measurement Italia s.r.l. Instron CEAST Division, Pianezza, Italia) equipaggiata con una cella di carico da 10 kN.

Per tutti i campioni, sono state eseguite una serie di 6 prove di trazione, valutando anche la riproducibilità ottenuta. Preliminarmente, sono state eseguite prove su campioni polimerici (Figura 2.11), realizzati mediante uno stampo negativo in acciaio di dimensioni 48,6x7,75x1,2 (lunghezza x larghezza x profondità, in mm), al fine di ottenere un valore relativo alla resistenza normale (σ_{max}) di trazione. Lo stampo è stato riempito con la formulazione di interesse e il sistema posto a reticolare in presenza di azoto. Mediante l'ausilio di una spatola i campioni sono stati estratti dallo stampo e su di essi è stata segnata la distanza iniziale necessaria a valutare l'allungamento a rottura.



Figura 2.11: Campione per prova di resistenza normale.

Per fornire un valore di resistenza al taglio si sono progettati e costruiti dei provini in grado di essere caricati in macchina di trazione. I test di lap-shear prevedono che il campione sia costituito da due parti rigide collegate tra loro con un adesivo in modo da ottenere un giunto sovrapposto. Nel caso di interesse, l'adesivo è rappresentato dalla formulazione da testare e due vetrini riproducono i due aderenti. La procedura di costruzione è riportata in Figura 2.12, riprende quella di Swentek e Wood (I. Swentek *et al.*, 2013) e viene riassunta per punti.

- Si parte dalla realizzazione di una maschera in politetrafluoroetilene (PTFE), mostrata in alto a sinistra in Figura 2.12a: si taglia un rettangolo di PTFE e si creano su di esso, mediante fustellatrice, un foro centrale del diametro desiderato e quattro intagli perpendicolari che servono, poi, per la rimozione della maschera a polimerizzazione ultimata. La dimensione ridotta dell'area è necessaria per assicurare che l'elemento adesivo sia effettivamente il primo a cedere.
- Su di un piano si pone un vetrino e vi si adagia la maschera al di sopra, avendo cura di lasciar uscire lateralmente la maschera per facilitare la successiva rimozione. Una volta posizionata la maschera, utilizzando una siringa, una quantità controllata di formulazione viene posta nel foro lasciato scoperto dalla maschera e un secondo vetrino viene posto a completare la chiusura. Per allineare i provini, durante la costruzione, si utilizzano come spessori altri vetrini.
- Nell'ultima sequenza riportata in Figura 2.12a è indicata la fase di polimerizzazione nella quale, per mantenere tale allineamento in fase di indurimento un peso di circa 100 grammi di vetro è posizionato al di sopra del giunto (peso non indicato in Figura 2.12).
- Ad indurimento completato, si procede a preparare il campione per il caricamento in macchina di trazione (Figura 2.12b).

- La preparazione consiste nell'incollare prima, in modo alternato, due metà di un vetrino alle estremità del giunto per allineare il sistema precedentemente sfalsato.
- Si incollano successivamente quattro pezzi di gomma che evitano lo scivolamento del campione sulle pinze di acciaio della macchina di trazione.
- Solo a questo punto viene rimossa la maschera e il provino è caricato in macchina di trazione fissando le estremità del provino nelle morse della macchina, come schematizzato in Figura 2.13a.

Sempre in Figura 2.13a sono indicate il carico (F) e le tensioni di taglio (τ) in gioco durante la prova, i mezzi vetrii incollati per l'allineamento dei provini e la gomma che impedisce lo scorrimento sulle pinze.

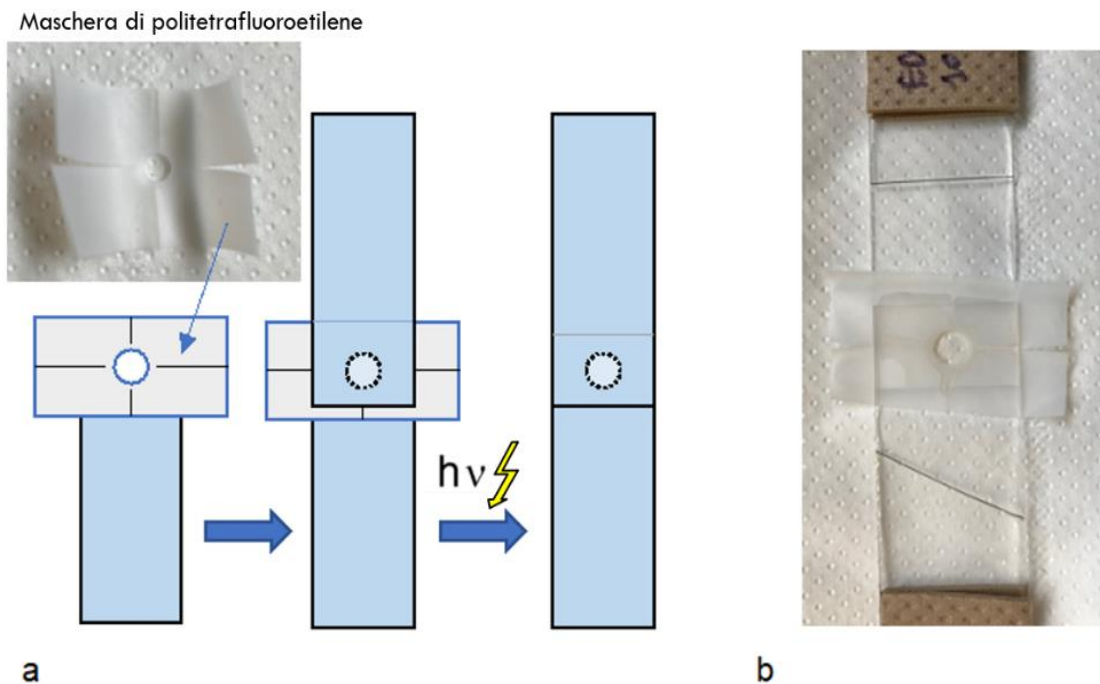


Figura 2.12: (a) Schema di realizzazione dei provini per il lap-shear test con sequenza di passaggi e una foto della maschera di politetrafluoroetilene, in (b) una foto di un campione previa rimozione della maschera.

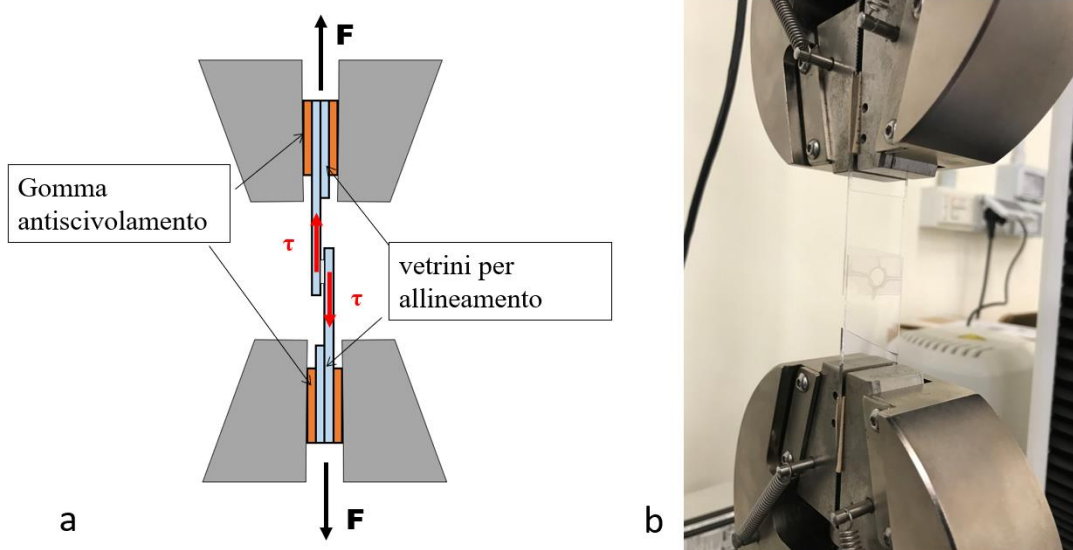


Figura 2.13: (a) Schema di montaggio in macchina di trazione con indicazione del carico (F) delle tensioni di taglio (τ) in gioco, dei mezzi vetrini incollati per l'allineamento dei provini e della gomma che impedisce lo scorrimento sulle pinze, in (b) un'istantanea di un provino caricato.

La prova viene fatta partire dopo azzeramento della corsa e del carico. La pinza inferiore rimane ferma mentre quella superiore scorre verso l'alto, ad una velocità fissata di 5 mm/min. Le prove permettono di ottenere il carico (F) in funzione della corsa (l), da cui si elaborano: per i provini di resina la resistenza normale (σ_{max}) e l'allungamento o deformazione percentuale (ε) mediante le equazioni 2.7 e 2.8 mentre per i provini lap-shear la resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}) mediante l'equazione 2.9

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A_r} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon = \frac{l}{l_0} \quad (2.8)$$

$$\tau_{max} = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (2.9)$$

dove F_{max} è il carico a rottura, A_r è l'area della sezione rettangolare, A_c è l'area della sezione circolare e l_0 la lunghezza iniziale del provino. Riguardo alla resistenza normale si costruisce l'andamento dello sforzo (σ) in funzione della deformazione percentuale (ε) avendo cura di recuperare da software anche il valore di modulo elastico di Young (E). Il modulo di Young è calcolato direttamente dal software il quale divide la singola prova in 6 regioni uguali (con sovrapposizione dello 0%) e applica l'algoritmo dei minimi quadrati ad ogni punto, per determinare la pendenza di ogni regione. A questo punto determina la coppia di regioni consecutive che detiene la somma delle pendenze più alta. Individua la regione singola, tra le due precedenti, con pendenza maggiore e definisce questa pendenza come il modulo elastico di Young. Per le prove di lap-shear invece si determina l'andamento dello sforzo di taglio (τ) in funzione della corsa (l). Questo perché i quattro tabs di gomma, interposti tra vetri e ganasce, subiscono un iniziale assestamento che impedisce una corretta stima della deformazione. A completamento delle prove lap-shear, si determina il tipo di adesione secondo la classificazione riportata nello standard ASTM D5573 (2012) che distingue tra rottura adesiva (adhesive failure, ADH), coesiva (cohesive failure, COH), coesiva thin-layer (thin-

layer cohesive failure, TLC) e altre minori. La rottura adesiva vede la separazione tra il substrato e l'adesivo, quella coesiva la rottura in un punto interno all'adesivo e la TLC è sempre una rottura coesiva ma molto vicina all' interfaccia tra adesivo e substrato, tanto da sembrare adesiva in quanto solo uno strato impercettibile di resina rimane sul substrato. A tal fine, per ogni campione viene prima stimata, in modo approssimativo, la quota parte della resina che rimane sui vetrini indicando una frazione in ottavi (8/8 rappresenta quindi il caso in cui tutta la resina è rimasta su di un solo vetrino) in modo da poter distinguere se si tratta di una ADH o una COH. In un secondo momento, si esegue una misura di angolo di contatto; dall'angolo di contatto è possibile determinare la presenza di materiale polimerico e individuarne la composizione qualitativa.

Indagine di microscopia ottica

Un microscopio ottico OLYMPUS BX53M (Olympus Europa SE & Co., Amburgo, Germania), dotato di obiettivi con ingrandimenti fino a 100x e software per il recupero delle immagini è impiegato per indagini visive mirate sui campioni. L'indagine di microscopia ottica è stata effettuata sui campioni soggetti al test di permeabilità per valutare eventuali degradazioni superficiali causate dalle condizioni imposte dal test stesso monitorando la superficie prima e dopo il trattamento.

3. Risultati

3.1 Preparazione dei rivestimenti

3.1.1 Preparazione dei substrati

Per la scelta del substrato si è valutata inizialmente la differenza di bagnabilità tra un vetrino standard da laboratorio (Std.) ed un vetro commerciale (Com.), fornito dalla Bottero S.p.A. Si è poi proceduto al confronto fra questi substrati una volta sottoposti al processo di silanizzazione; per indicare i vari processi di silanizzazione si utilizzano gli acronimi riportati in Tabella 3.1. I dati di angolo di contatto statico (θ_w) con acqua sono riportati in Tabella 3.2.

Tabella 3.1: Acronimi relativi ai diversi processi di silanizzazione impiegati.

Trattamento	Acronimi
Silanizzazione in soluzione alcolica con una concentrazione pari a 0,2%v/v di silano	Sil _{0,2}
Silanizzazione in soluzione alcolica con una concentrazione pari a 1%v/v di silano	Sil ₁
Silanizzazione in soluzione acquosa con una concentrazione pari a 0,2%v/v di silano	Sil _{0,2_H2O}
Silanizzazione (generica)	Sil.

Tabella 3.2: Angoli statici di contatto con acqua (θ_w) dei substrati vetrosi.

Vetro	Trattamento vetro	Note	Lato	$\theta_w, ^\circ$
Std.	no			<10
Com.	no		tin	46,14 ± 4,50
Com.	no		air	43,09 ± 4,34
Com.	no	Lavato con sapone	tin	<10
Com.	no	Lavato con sapone	air	<10
Com.	no	Immerso in HNO ₃	tin	74,78 ± 5,19
Com.	no	Immerso in HNO ₃	air	64,57 ± 4,64
Com.	no	Immerso in etanolo	tin	54,43 ± 13,22
Com.	no	Immerso in etanolo	air	51,87 ± 4,35
Com.	Sil ₁	Lavato con sapone		73,39 ± 4,04
Com.	Sil ₁	Lavato con sapone e immerso in HNO ₃		73,76 ± 2,01
Std.	Sil ₁			69,36 ± 3,11
Std.	Sil _{0,2}			56,57 ± 3,03
Std.	Sil _{0,2_H2O}			67,63 ± 4,07

Il vetrino standard da laboratorio, che è fornito già lavato, ha un angolo di contatto troppo basso per essere misurato ($<10^\circ$), mentre dai dati mostrati in Tabella 3.2 risulta evidente che il vetro commerciale fornito è sporco poiché ha un elevato angolo di contatto. Per rendere efficace il trattamento con silano o l'adesione con un coating polimerico è necessario rendere gli OH superficiali disponibili eliminando le impurezze presenti tramite lavaggio. Un lavaggio con sapone comune permette di ottenere un valore minimo di angolo di contatto non misurabile dallo strumento ($<10^\circ$) equiparabile a quello del vetrino da laboratorio. Inoltre, viene meno la differenza tra lato tin e lato air. È stata valutata la possibile efficacia di altri lavaggi, realizzati immergendo il substrato in acido nitrico (pH 5) o in etanolo. Questi lavaggi si dimostrano però aggressivi verso il substrato vetroso commerciale, aumentando l'angolo di contatto. L'aumento, più rilevante nel caso dell'acido nitrico, può essere legato ad una maggiore rugosità superficiale a seguito del trattamento. Un secondo paragone tra i due tipi di vetro è condotto su campioni funzionalizzati in soluzione di etanolo all'1% di silano. Con il vetrino standard si ottiene un angolo di $69,36^\circ$. Questo valore è confrontabile con dati di letteratura che fissano θ_w per un vetro funzionalizzato con metacrilossipropiltrimetossi silano (simile a quello impiegato per questo lavoro) ad un valore di 70° (K.L. Mittal, 2009). L'angolo che si ottiene con il vetro commerciale è il medesimo sia in presenza che in assenza del trattamento acido, che quindi risulta inutile. Rispetto al vetrino standard l'angolo è maggiore ma, la deviazione standard è anch'essa importante, impedendo di valutare come effettiva questa differenza. In assenza di evidenti differenze tra le due categorie di vetro si sceglie di condurre le analisi sui vetri standard, anche per questioni di praticità. Una volta scelto il vetrino standard, sono state fatte alcune prove per verificare la possibilità di ridurre la quantità di silano ed evitare l'uso di un solvente organico, in vista del trasferimento del processo su scala industriale. La silanizzazione in etanolo allo 0,2% dà un risultato di $56,57^\circ$, inferiore al valore all'1%v/v, indicando una non completa copertura della superficie. La funzionalizzazione in acqua (0,2%v/v) si avvicina alla soglia teorica di 70° , confermando che il trattamento impiegato è efficace.

3.1.2 Indurimento delle resine tramite fotopolimerizzazione

Una parte del lavoro è dedicata alla determinazione delle condizioni di reazione che rendano elevata la conversione degli oligomeri; tali condizioni sono state maggiorate rispetto a quelle ritrovate in altri elaborati (R. Bongiovanni *et al.*, 2012) e riguardanti macromonomeri PFPE in quanto l'interesse non è focalizzato sull'ottimizzazione della reazione.

FTIR-ATR

L'analisi FTIR-ATR è svolta per verificare il grado di conversione che si ottiene per le diverse resine sottoposte ad irraggiamento; nello specifico l'avanzamento della reazione è inversamente proporzionale all'area del picco a 1632 cm^{-1} , corrispondente allo stiramento del doppio legame del metacrilato. Per poter confrontare gli spettri, questi vanno normalizzati rispetto ad un picco di riferimento. Si sceglie il picco a 1725 cm^{-1} (vibrazione del carbonile per gli acrilati). Essendo un'analisi superficiale, la valutazione è di tipo qualitativo e limitata alla porzione in oggetto; per ogni campione si eseguono due spettroscopie, sui due lati, per evidenziare eventuali differenze. In Figura 3.1 e Figura 3.2 sono riportati gli spettri della resina aventi come componente principale la resina alifatica Ebecryl[®] 130 addizionata del solo fotoiniziatore (ED) rispettivamente della superficie a contatto con il vetro (lato substrato) e della superficie a contatto con l'aria in fase di polimerizzazione (lato aria). La Figura 3.1 riporta in ascissa il range di numeri d'onda che lo strumento fornisce in output. Si osserva la banda relativa alla vibrazione del legame C-H a 2950 cm^{-1} ed una serie di picchi contenuti nell'intervallo $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$. Per una migliore valutazione visiva dei segnali, i grafici sono ristretti al range $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ e gli spettri normalizzati, a partire dalla Figura 3.2.

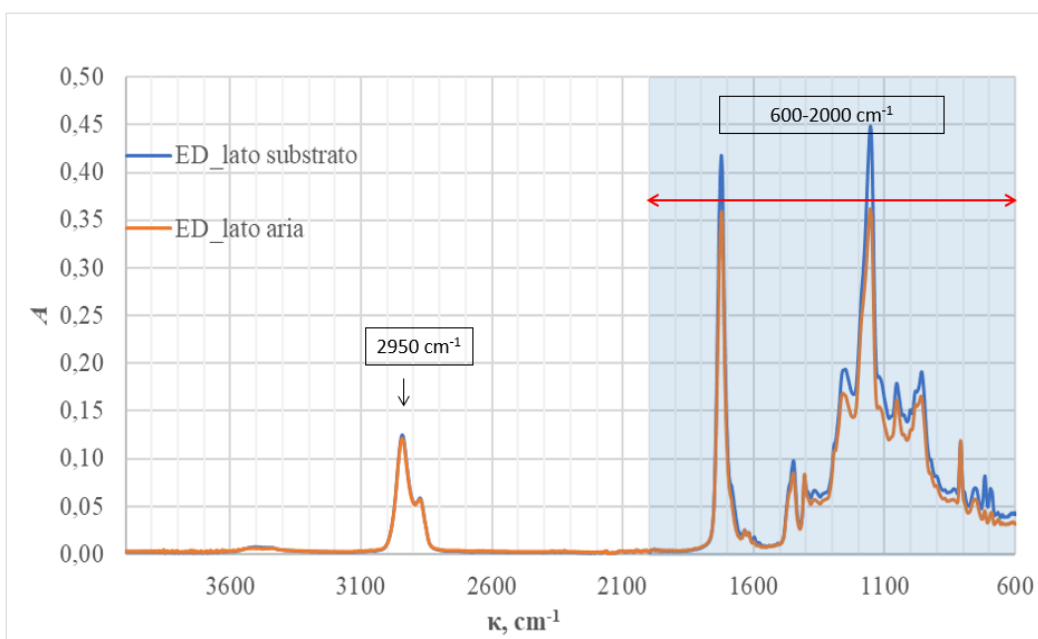


Figura 3.1: Spettri di ED sui due lati: superficie a contatto con il vetro (lato substrato) e superficie a contatto con l'aria in fase di polimerizzazione (lato aria); range 600-4000 cm^{-1} .

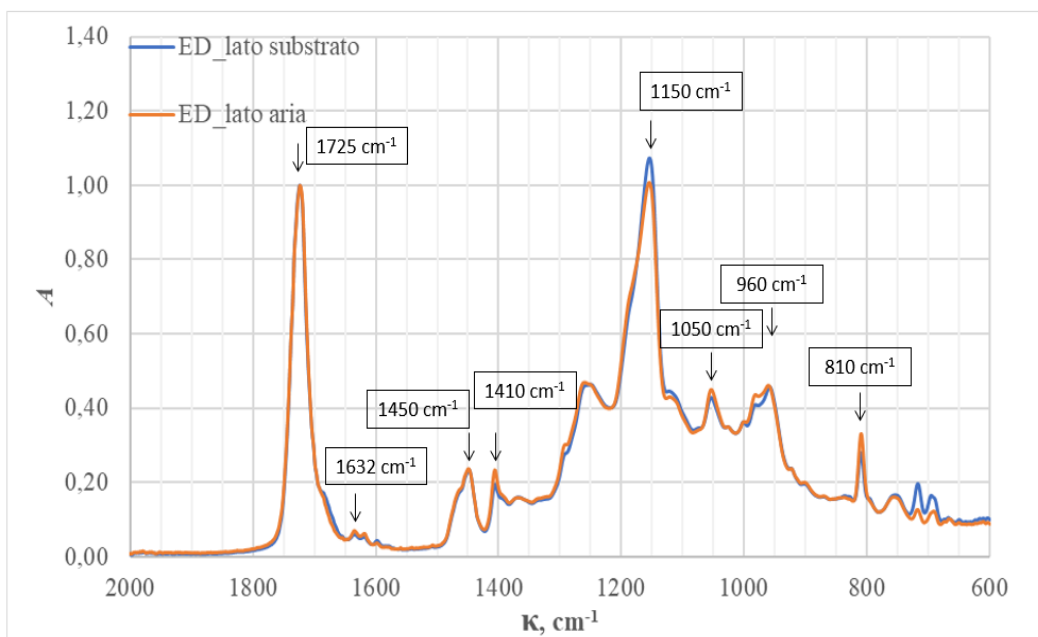


Figura 3.2: Spettri di ED sui due lati: superficie a contatto con il vetro (lato substrato) e superficie a contatto con l'aria in fase di polimerizzazione (lato aria); range 600-2000 cm^{-1} e normalizzati.

Si osservano in Figura 3.2:

- la banda di assorbimento relativa alla vibrazione di piegamento del legame C-H a 1410 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} e 810 cm^{-1} ;
- il segnale a 960 cm^{-1} legato alla vibrazione di piegamento del legame C-O;
- il picco a 1150 cm^{-1} e a 1050 cm^{-1} che si riferiscono alla vibrazione di stiramento del legame C-O;
- il picco a 1725 cm^{-1} relativo alla vibrazione del carbonile negli esteri insaturi;
- il picco a 1632 cm^{-1} stiramento del doppio legame del metacrilato.

La sovrapposizione degli andamenti dell'assorbanza (A) lungo tutto il range di numeri d'onda (κ) dimostra che tra i due lati non vi è, come atteso, alcuna differenza di composizione. La presenza del picco relativo al doppio legame indica che la polimerizzazione non è completa ma, poiché il valore di assorbanza normalizzata in questo punto è inferiore a 0,1 si può affermare che le condizioni di curing imposte portano ad un grado di conversione elevato. Probabilmente, la viscosità elevata che si origina al progredire della reazione impedisce il movimento delle catene radicaliche pendenti e il completamento della polimerizzazione. Per poter valutare in modo quantitativo il grado di polimerizzazione si effettua una prova di percento gel, i cui risultati sono riportati più avanti.

Anche la formulazione FD è analizzata mediante FTIR ATR, il cui spettro normalizzato è rappresentato in Figura 3.3. Per questa, tuttavia, la normalizzazione viene effettuata rispetto al picco a 1060 cm^{-1} essendo prevalente l'assorbanza a questo specifico numero d'onda. Si osservano una serie di picchi differenti nel range $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$; in particolare vi è:

- un'importante banda, contenente i picchi a numeri d'onda pari a 1050 e 1170 cm^{-1} , nell'intervallo $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ appartenente allo stiramento del legame C-F;
- il picco a 960 cm^{-1} legato alla vibrazione di piegamento del legame C-O;
- il segnale a 1725 cm^{-1} relativo alla vibrazione del carbonile negli esteri insaturi.

È assente un segnale a 1632 cm^{-1} indicando che non è presente alcuna insaturazione residua. Anche per il rivestimento a matrice F non si hanno distinzioni di composizione superficiale tra i due lati sottoposti ad analisi, come mostrato dalla sovrapposizione degli spettri in Figura 3.3.

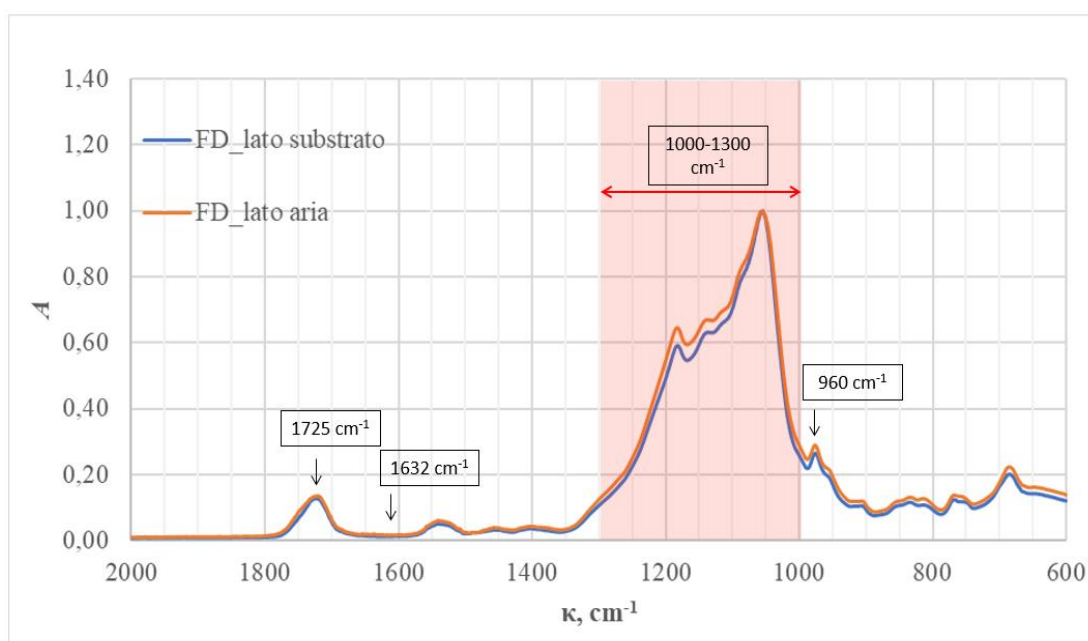


Figura 3.3: Spettri di FD sui due lati: superficie a contatto con il vetro (lato substrato) e superficie a contatto con l'aria in fase di polimerizzazione (lato aria); range $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ e normalizzati.

Lo studio viene ripetuto per le formule EDS (Figura 3.4) e FDS (Figura 3.5) per verificare eventuali perturbazioni causate dal silano e per la EFDS (Figura 3.6) per monitorare il comportamento del fluorurato in presenza della resina alifatica. Lo spettro della EDS, sempre normalizzato rispetto al picco del carbonile (1725 cm^{-1}), mostra un'assorbanza a 1632 cm^{-1} dell'ordine di quella ottenuta con ED a conferma che il silano non comporta variazioni in termini di conversione. La coincidenza tra il lato substrato e il lato aria presuppone che non vi sia una migrazione preponderante del silano verso uno dei due lati. L'assenza del segnale relativo all'insaturazione negli acrilati in Figura 3.5 per la formulazione FDS conferma l'ininfluenza della presenza del silano alle condizioni di reazione imposte. Come risulta dalla Figura 3.6, il Fluorolink[®] MD700 abbassa il grado di conversione mostrando una maggiore intensità del segnale relativo al doppio legame C=C (1632 cm^{-1}). La causa è attribuibile ad un maggior effetto di inibizione da parte dell'ossigeno non essendo prevista per questa formulazione una fase di inertizzazione prima dell'irraggiamento. In Figura 3.6 si nota la comparsa di una serie di picchi ($1050, 1170, 1260$ e 1290 cm^{-1}) nell'intervallo $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (vibrazione di stiramento del legame C-F) per la resina EFDS, più intensi per il lato aria. Tale intervallo denota una presenza importante del fluorurato sulla superficie a contatto con l'aria. La presenza, non altrettanto netta per la superficie a contatto con il vetro, porta ad ipotizzare che vi sia una direzione preferenziale di migrazione del Fluorolink[®] MD700 verso l'esterno del rivestimento.

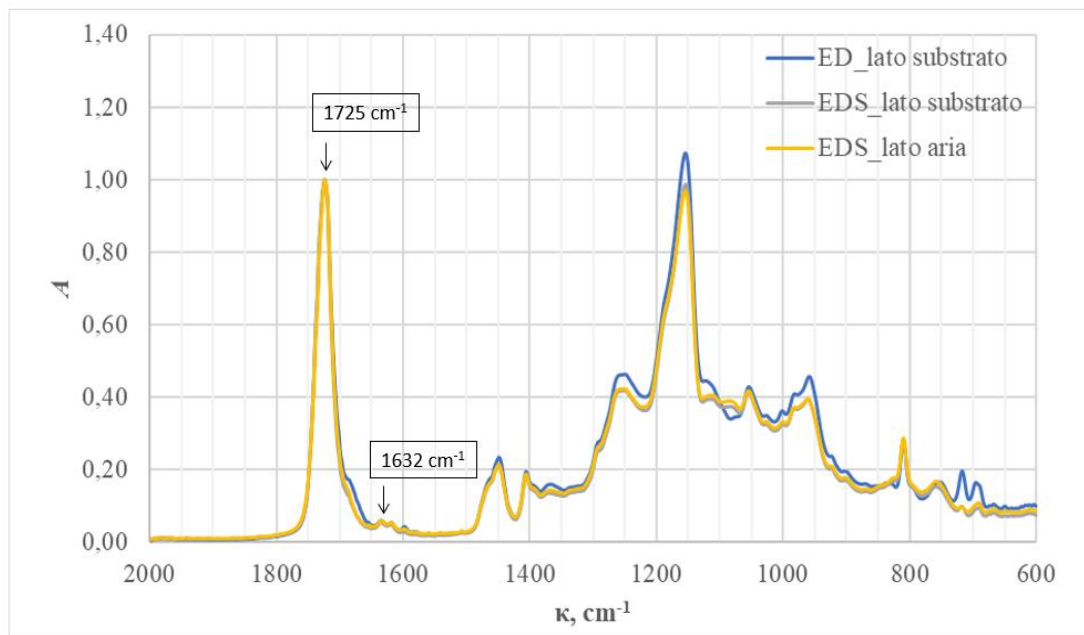


Figura 3.4: Spettri di EDS sui due lati: superficie a contatto con il vetro (lato substrato) e superficie a contatto con l'aria in fase di polimerizzazione (lato aria); spettro di ED (lato substrato) per comparazione; range $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ e normalizzati.

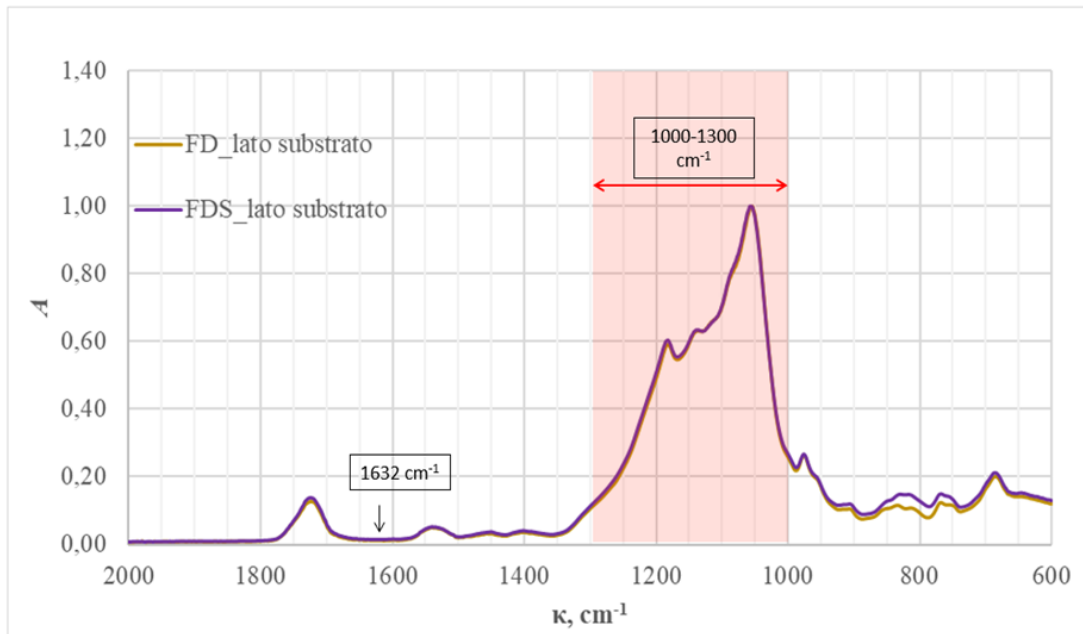


Figura 3.5: Spettri di FD e FDS sulla superficie a contatto con il vetro (lato substrato): range 600-2000 cm^{-1} e normalizzati.

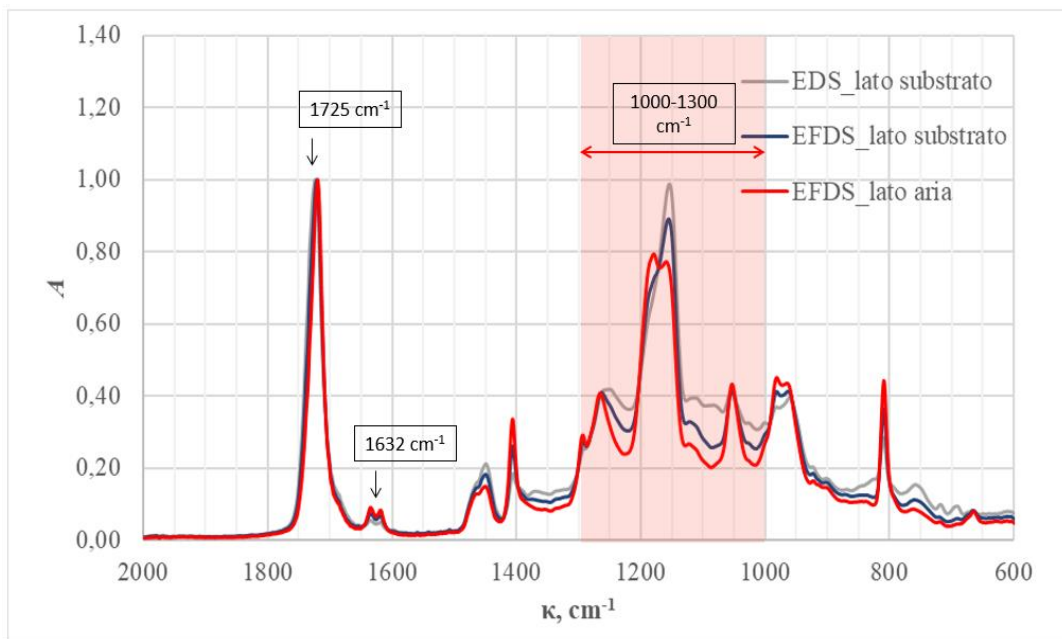


Figura 3.6: Spettri di EFDS sui due lati: superficie a contatto con il vetro (lato substrato) e superficie a contatto con l'aria in fase di polimerizzazione (lato aria); spettro di EDS (lato substrato) per comparazione; range 600-2000 cm^{-1} e normalizzati.

%Gel

Per monitorare, in modo quantitativo, la fotopolimerizzazione si effettua una prova di percento gel con due diversi solventi su resine ED e FD fotopolimerizzate in due diversi solventi; le frazioni insolubili sono riportate in Tabella 3.3. La frazione polimerizzata, per entrambe le formulazioni, risulta elevata e superiore al 96% confermando una conversione elevata per le condizioni di polimerizzazione imposte. Si ha la conferma da parte di entrambi i solventi. La frazione solida del FD sembra maggiore rispetto alla ED, potendo ipotizzare che il periodo di inertizzazione che precede il curing abbia un effetto positivo sullo stesso. La maggiore aggressività del diclorometano sul campione di fluorurato non è confermata per la resina acrilica alifatica ma, tuttavia, le differenze percentuali sono minime. Le oscillazioni, inoltre, possono derivare da un errore strumentale di misura poiché una variazione dell'ultima cifra significativa del peso incide in modo significativo sul %gel.

Tabella 3.3: Risultati della prova %gel.

Codice	Solvente	P₀, g	P₁, g	%Gel
ED	Diclorometano	0,0686	0,0669	97,5 ± 0,4
ED	Acetone	0,0512	0,0494	96,5 ± 0,9
FD	Diclorometano	0,0619	0,0607	98,1 ± 0,6
FD	Acetone	0,0937	0,0933	99,6 ± 0,4

3.1.3 Proprietà fisiche delle resine

Trasparenza

Poiché il rivestimento deve essere applicato ad un vetro, la trasparenza è, a livello estetico, una caratteristica essenziale. Per dimostrare che i rivestimenti studiati siano effettivamente trasparenti ci si serve di un'indagine di spettroscopia nel campo del visibile. La prova è condotta per le formulazioni principali su campioni di tipo giunto. Per conseguire un quadro completo si estende l'indagine anche a vetri trattati. Lo spettrofotometro fornisce, in output, il valore di assorbanza (A) in funzione della lunghezza d'onda (λ); gli spettri sono mostrati in Figura 3.7 dove la legenda riporta tutte le formulazioni utilizzate. (Norm. si riferisce ad un vetrino non trattato mentre Sil. indica i vetri silanizzati in soluzione di etanolo e silano all'1%v/v). Nel range del visibile (380-700nm), il valore massimo di assorbimento rilevato dallo strumento è di circa 0,2 confermando che il fenomeno è trascurabile. Tale valore è raggiunto, come prevedibile al valore di lunghezza d'onda di confine tra il campo del visibile e il campo delle radiazioni ultraviolette. Si può quindi affermare che nessuna delle formule impiegate altera la trasparenza del vetro in modo percettibile. Anche il processo di silanizzazione non ha conseguenze sulla trasparenza.

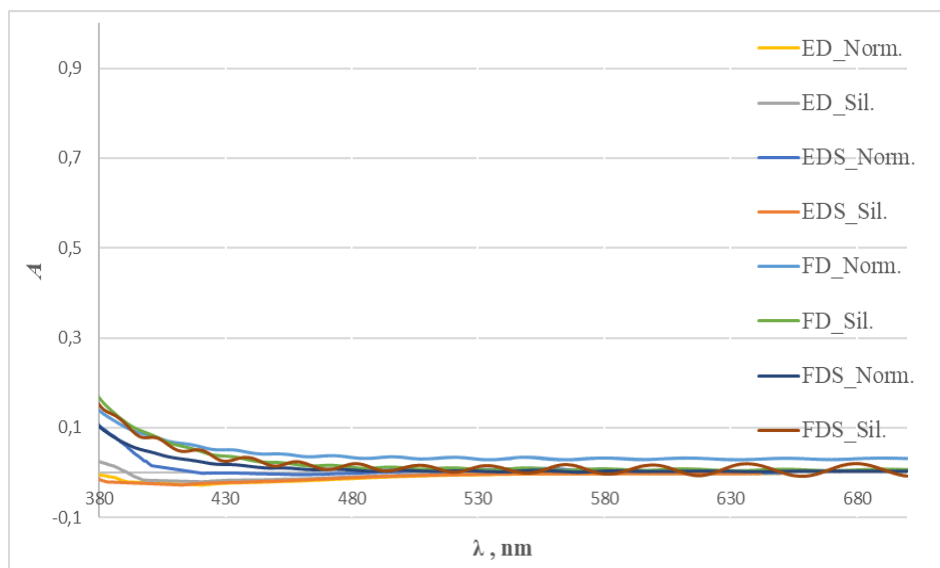


Figura 3.7: Distribuzione in frequenza dell'assorbanza relativa delle resine nel campo delle lunghezze d'onda del visibile (380-700 nm).

Analisi termica

La capacità di un rivestimento di non rammollire al di sotto di una temperatura di circa 60°C è una proprietà indispensabile per l'impiego in esterno. La misura della temperatura di transizione vetrosa permette di stimare numericamente questo mutamento e quindi l'idoneità delle formule implementate. Si parte dal determinare la temperatura di transizione vetrosa di ED e successivamente valutare se la presenza di fluorurato e silano influenzano il parametro. Si ripetono le analisi di calorimetria a scansione differenziale su due provini per ogni prova. In Figura 3.8 è riportato uno zoom del flusso di calore in funzione della temperatura, nel range 50-100°C dove si osserva un punto di flesso intorno a 92°C. Come evidente dalla Figura 3.8 la variazione di pendenza non è elevata ma comunque presente. Da un precedente lavoro (A. Vitale, 2012) è noto che il Fluorolink® MD700 indurito ha due T_g , la prima a -68°C e la seconda a 47°C. Le formulazioni EFD e EFDS sono sottoposte a DSC in modo analogo per evidenziare rispettivamente l'influenza del PFPE e del silano. Le analisi riportano variazioni di pendenza quasi impercettibili in entrambi i casi per cui è impossibile stimare correttamente la temperatura di transizione vetrosa. Sebbene le concentrazioni dei due composti siano rispettivamente limitate a 2 e 1 phr, si rende necessario, nel caso di impieghi ad uso esterno delle resine proposte, condurre una prova di tipo diverso per verificare la temperatura che la resina può sopportare senza rammollire. La prova di Vicat (ISO 306) o un test di esposizione sono indicate a tale scopo.

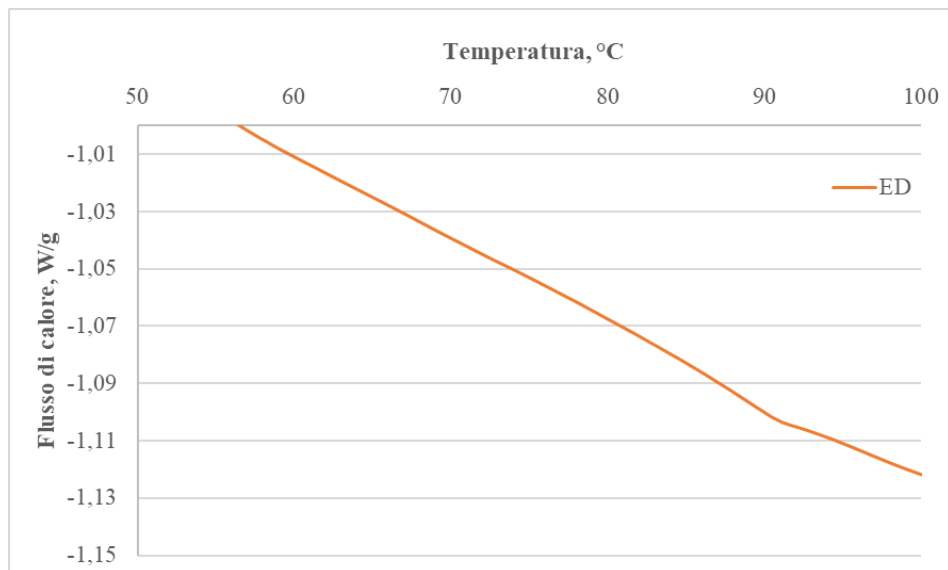


Figura 3.8: Analisi DSC della formulazione ED, zoom intorno al range di temperatura dove si osserva la presenza del flesso.

Resistenza meccanica

Si studiano le proprietà meccaniche delle resine in termini di resistenze normale a trazione (σ_{max}). Gli andamenti delle prove relative alla resina ED sono mostrati in Figura 3.9 e riassunti in Tabella 3.4; i campioni sono larghi 7,75 mm e spessi 1,2 mm per cui l'area della sezione rettangolare (A_r) su cui agisce il carico è di 9,3 mm². La lunghezza iniziale di riferimento (l_0) è 18,6 mm; la dimensione dei provini è legata alla difficile realizzazione degli stessi che, se fatti con uno spessore maggiore, tendono a fratturarsi in fase di polimerizzazione. Quindi, nonostante lo spessore di 1,2 mm porti all'ottenimento di provini che presentano una tendenza a curvarsi, si è deciso di tenere questa serie come riferimento, vista la buona riproducibilità delle misure. Vi è da sottolineare che la rottura è sempre avvenuta in prossimità di una delle due morse dello strumento e mai in una sezione intermedia; questo porta a pensare che, in tali punti, vista e considerata la rigidità dei campioni, non sia presente solo lo sforzo normale, ma vi sia anche una componente di flessione che favorisce la rottura. Quindi, in conclusione, il valore medio sopra riportato di 32,8 MPa deve essere visto come conservativo. Una ulteriore analisi su tale aspetto risulta difficile da effettuare per via delle problematiche relative alla realizzazione dei campioni e dell'impossibilità di quantificare la componente flessionale; tuttavia, il valore è elevato e sufficiente per il caso specifico. Il modulo elastico, ovvero il rapporto tra lo sforzo e la deformazione è elevato, a conferma della rigidità del materiale.

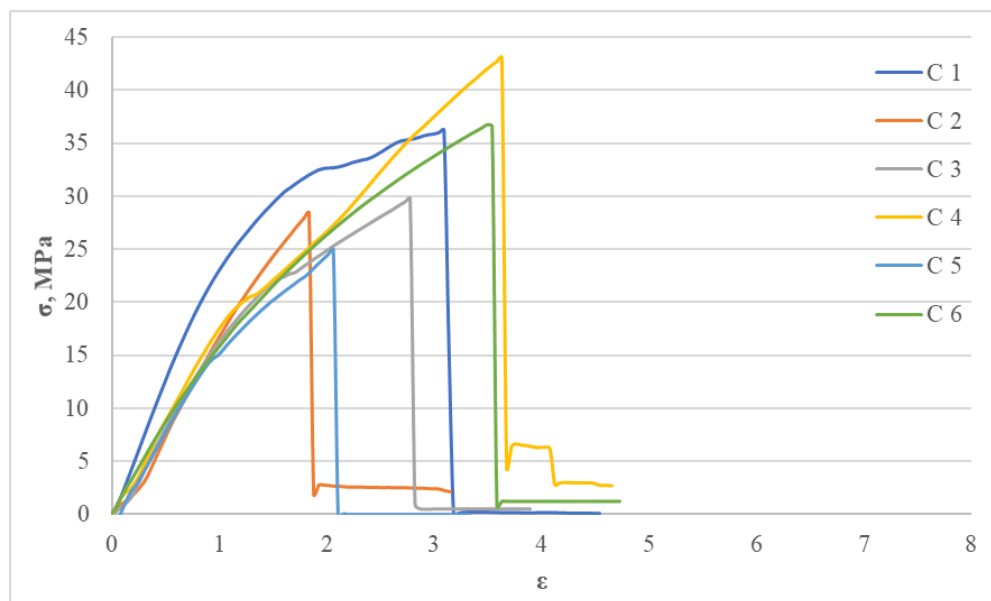


Figura 3.9: Andamento dello sforzo normale in funzione della deformazione della resina ED.

Tabella 3.4: Risultati della prova di trazione della resina ED: vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}), resistenza normale (σ_{max}), modulo elastico (E) e deformazione percentuale a rottura (ϵ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	F_{max} , N	σ_{max} , MPa	E , MPa	ϵ_{max}
1	332,2	35,7	5647,3	3,09
2	263,3	28,3	4464,3	1,84
3	273,1	29,4	3971,4	2,78
4	394,1	42,4	3882,8	3,63
5	229,8	24,7	3886,8	2,06
6	336,4	36,2	3667,8	3,49
Media	304,9	32,8	4253,4	2,8
Massimo	394,2	42,4	5647,3	3,6
Dev. Std.	60,1	6,5	732,4	0,7

Le resistenze ottenute per la resina FD sono rappresentate in Figura 3.10 e riassunte in Tabella 3.5; i campioni sono larghi 7,75 mm e spessi 1,05 mm per cui l'area della sezione rettangolare (A_r) su cui agisce il carico è di 8,1375 mm². La lunghezza iniziale di riferimento (l_0) è 18,6 mm. Le curve si sovrappongono indicando una buona ripetibilità della prova, il valore medio ricavato è tuttavia estremamente basso. Come nel caso dell'ED la rottura sopraggiunge al punto di contatto con la morsa. Grandezze quali deformazione percentuale e modulo elastico ottenute convalidano il carattere meno rigido del PFPE rispetto alla resina alifatica.

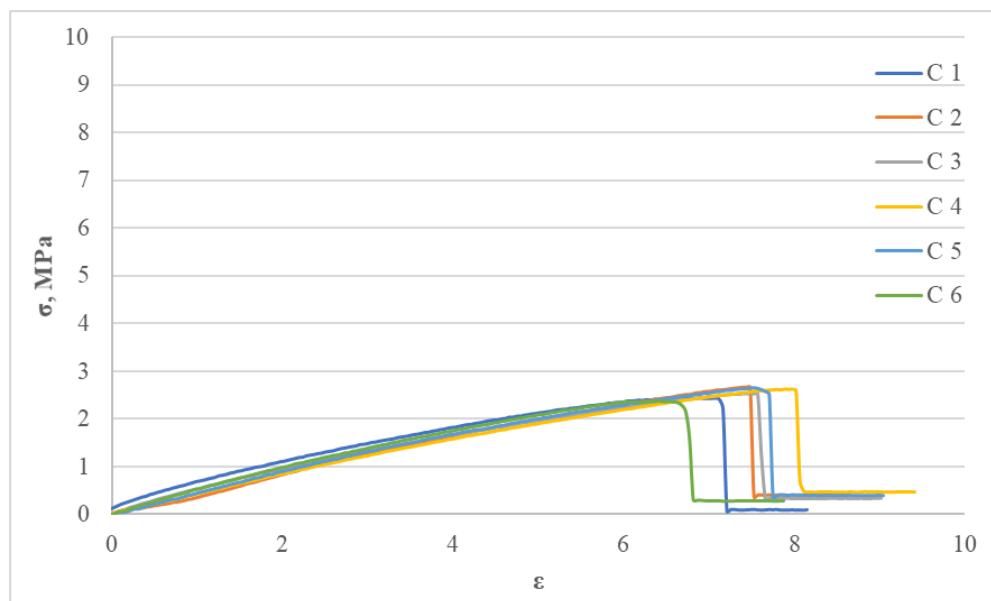


Figura 3.10: Andamento dello sforzo normale in funzione della deformazione della resina FD.

Tabella 3.5: Risultati della prova di trazione della resina FD: vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}), resistenza normale (σ_{max}), modulo elastico (E) e deformazione percentuale a rottura (ϵ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	F_{max} , N	σ_{max} , MPa	E , MPa	ϵ_{max}
1	19,2	2,4	127,1	6,90
2	21,0	2,6	101,1	7,39
3	19,9	2,5	110,7	7,53
4	20,6	2,5	88,5	7,93
5	20,7	2,6	97,6	7,53
6	18,7	2,3	111,3	6,68
Media	20,1	2,5	106,0	7,3
Massimo	21,0	2,6	127,1	7,9
Dev. Std.	0,9	0,1	13,4	0,5

3.2 Caratterizzazione dei rivestimenti

Per caratterizzazione di un prodotto si intende lo studio di diverse proprietà dello stesso, che siano di tipo chimico-fisico o meccanico, al fine di aumentare il grado di conoscenza relativo al materiale. Da un altro punto di vista, come in questo caso, le proprietà possono essere analizzate per diversi prodotti (diverse formulazioni di resine) per poi essere messe a confronto al fine di ricercare quella che, tra tutti risulta la formulazione più adatta all'applicazione richiesta. Nell'elaborato, caratteristiche come la bagnabilità, la permeabilità e l'adesione vengono messe a confronto.

3.2.1 Bagnabilità

La bagnabilità dei rivestimenti è stata valutata come mostrato in Tabella 3.6. Il θ_w per la resina acrilica ED è nel range atteso per un acrilato cicloalifatico, al di sotto della soglia di idrofobicità (90°). L'aggiunta del silano non influenza la bagnabilità che rimane la stessa. Per selezionare il fluorurato più adatto si opera un'analisi di bagnabilità su formulazioni di tipo EFDS dove la componente fluorurata (F) è sostituita, di volta in volta, con diversi prodotti della gamma Fluorolink®. L'angolo di contatto più alto è ottenuto con l'MD700, che è quindi scelto per continuare il lavoro. Con la resina PFPE si ha un incremento notevole del valore di angolo di contatto che supera la soglia di idrofobicità, portandosi ad un valore superiore a 100° . Il valore è molto influenzato dal metodo numerico di analisi dell'immagine scelto, con variazioni da un metodo all'altro anche di $10-20^\circ$; infatti, paragonando il valore risultante, pari a $102,95^\circ$, con quello ottenuto in scritti precedenti di 114° (A. Vitale, 2012) risulta esservi una discrepanza, ma anche i metodi utilizzati sono diversi. Anche per il fluorurato la presenza del silano è ininfluenza. Dalla Tabella 3.6 emerge una differenza interessante tra le formulazioni ED, EFD e EFDS che presentano angoli rispettivamente di $67,63^\circ$, $103,18^\circ$ e $99,87^\circ$ ad indicare che il fluorurato si distribuisce sulla superficie, raggiungendo valori prossimi a FD, ove presente. Si potrebbe ipotizzare che il silano tenda ad abbassare leggermente l'angolo di contatto distribuendosi anche sulla superficie a contatto con l'aria e non solo migrando verso il substrato vetroso, ma le deviazioni standard associate ai valori $103,18^\circ$ e $99,87^\circ$ non permettono di confermare numericamente questa tesi. Le migliori proposte, quindi sono le combinazioni FD ed EFD dal punto di vista della bagnabilità. Al fine di ottimizzare i costi del rivestimento è preferibile evitare un'elevata quantità di fluorurato, essendo questo molto costoso, facendo ricadere la scelta finale sulla formula EFD. Per abbassare ulteriormente il costo si è prevista una comparazione tra formulazioni EFD in cui la componente fluorurata viene ridotta (rispetto allo standard fissato di 1 phr) a 0,5 e 0,2 phr. La variazione è trascurabile per cui, in una eventuale applicazione futura, è consigliabile limitare la concentrazione di Fluorolink® a 0,2 phr.

Tabella 3.6: Angoli di contatto con acqua (θ_w) statici dei coating acrilici.

Vetro	Codice	$\theta_w, ^\circ$
Std.	ED	$67,63 \pm 4,07$
Std.	EDS	$68,60 \pm 0,82$
Std.	FD	$102,95 \pm 2,61$
Std.	FDS	$102,82 \pm 1,34$
Std.	EFDS	$99,87 \pm 2,69$
Std.	EF _{F10} DS	$81,78 \pm 2,17$
Std.	EF _{S10} DS	$91,43 \pm 3,64$
Std.	EF _{MD500} DS	$91,53 \pm 4,31$
Std.	EF _{0,2} D	$101,61 \pm 1,60$
Std.	EF _{0,5} D	$103,21 \pm 1,46$
Std.	EFD	$103,18 \pm 1,58$

Dalle misure di angolo di contatto è possibile valutare anche la tensione superficiale dei coating; queste sono riportate in Tabella 3.7. In presenza del fluorurato, la tensione superficiale si aggira ad un valore di 19 mN/m ad indicare che esso si distribuisce sulla superficie esterna variandone

opportunamente le caratteristiche, come già osservato con gli angoli di contatto. L'effetto del silano è quello di abbassare leggermente la tensione superficiale; questo lo si osserva per ED e EDS mentre la differenza è minima tra FD e FDS. Tuttavia, considerando che gli errori sulla misura degli angoli di contatto influenzano inevitabilmente il valore della tensione superficiale ricavata è difficile affermare la precisione di tali dati e quindi quanto supposto. La distribuzione delle componenti dispersiva e polare della tensione superficiale vede in ED e EDS una porzione polare importante che è invece minima quando sulla superficie è presente il Fluorolink®.

Tabella 3.7: Angoli di contatto in acqua (θ_w), esadecano (θ_h) e tensioni superficiali dei rivestimenti (γ_s), distinguendo tra componente dispersiva (γ_s^D) e polare (γ_s^P).

Codice	$\theta_w, ^\circ$	$\theta_h, ^\circ$	$\gamma_s, \text{mN/m}$	$\gamma_s^D, \text{mN/m}$	$\gamma_s^P, \text{mN/m}$
ED	67,63 ± 4,07	43,03 ± 2,43	37,16	20,60	16,56
EDS	68,60 ± 0,82	48,98 ± 1,91	35,81	18,86	16,96
EFD	103,18 ± 1,58	52,10 ± 2,18	19,28	17,92	1,363
FD	102,95 ± 2,61	52,67 ± 3,12	19,18	17,74	1,442
FDS	102,82 ± 1,34	52,82 ± 1,98	19,17	17,70	1,478

3.2.2 Permeabilità

Sono testate le formulazioni principali e comparate con un film polimerico noto con buone proprietà di barriera al vapore. Tramite microscopio ottico si studia la superficie del film soggetti a test di permeabilità ricercando eventuali degradazioni che intercorrono durante la misura. Una prima serie di test è sviluppata su film di polietilentereftalato (PET) per verificare la bontà del tempo di condizionamento imposto. Inoltre il valore trovato può essere utilizzato come paragone per le proprietà barriera dei rivestimenti, misurate nelle stesse condizioni. Il grafico rappresentato in Figura 3.11 mostra l'andamento della WVTR del PET in funzione del tempo di misura; le prove sono arrestate al raggiungimento di un valore stabile, i risultati sono riassunti in Tabella 3.8. Il grafico che riporta l'andamento della WVTR è piuttosto omogeneo con piccole deviazioni causate da picchi di umidità riscontrati durante la misura stessa che, tuttavia, non vanno ad influenzare la prova in sé ma ne aumentano solamente il tempo richiesto per l'esecuzione. Poiché lo spessore del film è pari a 25 μm , la WVTR misurata coincide con la $WVTR_{25}$. Dalla buona ripetibilità delle misure riportate, risulta adeguato il tempo di condizionamento impostato a 15 ore.

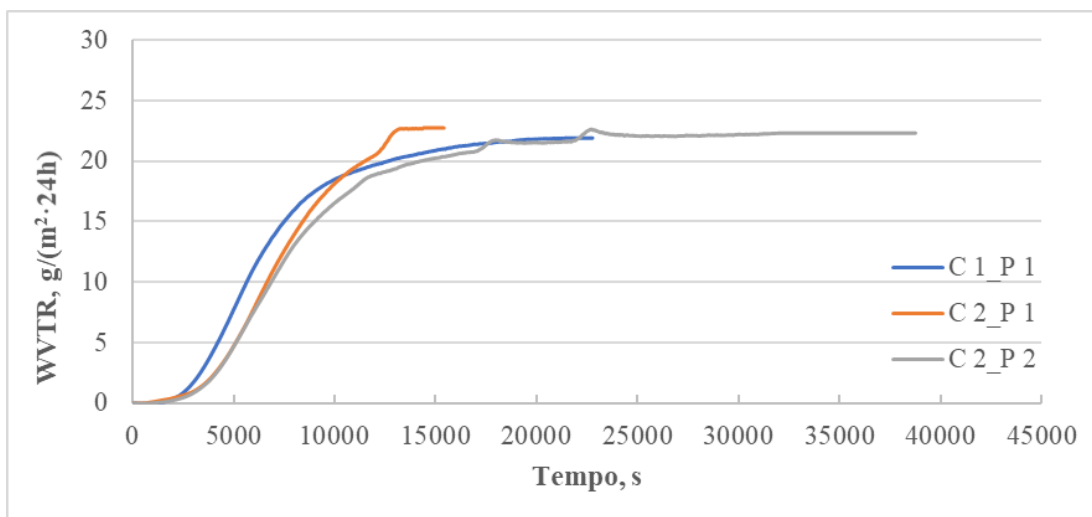


Figura 3.11: Andamento della WVTR in funzione del tempo di misura per i film di PET ad un'umidità relativa dell'80% e temperatura di 38°C.

Tabella 3.8: Valori di s (spessore), WVTR (coincidente con $WVTR_{25}$) del PET.

Campione (C)	Prova (P)	s , μm	WVTR (= $WVTR_{25}$), $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$
1	1	25	21,86
2	1	25	22,65
2	2	25	22,63
Media			$22,38 \pm 0,45$

I grafici ottenuti per la resina ED sono visibili in Figura 3.12 e i risultati sono sintetizzati in Tabella 3.9. La ripetibilità risulta buona per le due prove sullo stesso campione; la diversità di valori ai quali viene raggiunto lo stazionario nel secondo campione rispetto al primo, invece, è giustificata da uno spessore diverso che porta a valori di WVTR differenti. Tale difformità è eliminata andando a normalizzare lo spessore in modo da rendere confrontabili i dati ($WVTR_{25}$, calcolata con l'equazione 2.4 del paragrafo 2.2.3.). Anche in questo caso sono presenti oscillazioni legate all'umidità. La $WVTR_{25}$ normalizzata media di $53,12 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ rivela un valore poco più che doppio rispetto al PET ($22,38 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$) per cui la barriera appare buona nei confronti del vapore d'acqua. ED si dimostra, quindi, una valida soluzione in grado di rallentare la diffusione di acqua all'interno del vetro e ridurre i problemi di tensocorrosione. Il cambiamento della superficie, subito durante la prova è apprezzabile visivamente in Figura 3.13. La superficie si dimostra molto omogenea sia prima che dopo la permanenza prolungata ad un'umidità dell'80%. Si nota la formazione di piccoli crateri superficiali e sporadici; la maggior parte dei difetti, presenti anche prima della misura, sono imputabili alla presenza di polvere e impurità inglobate in fase di applicazione che, tuttavia, non sono distinguibili ad occhio nudo.

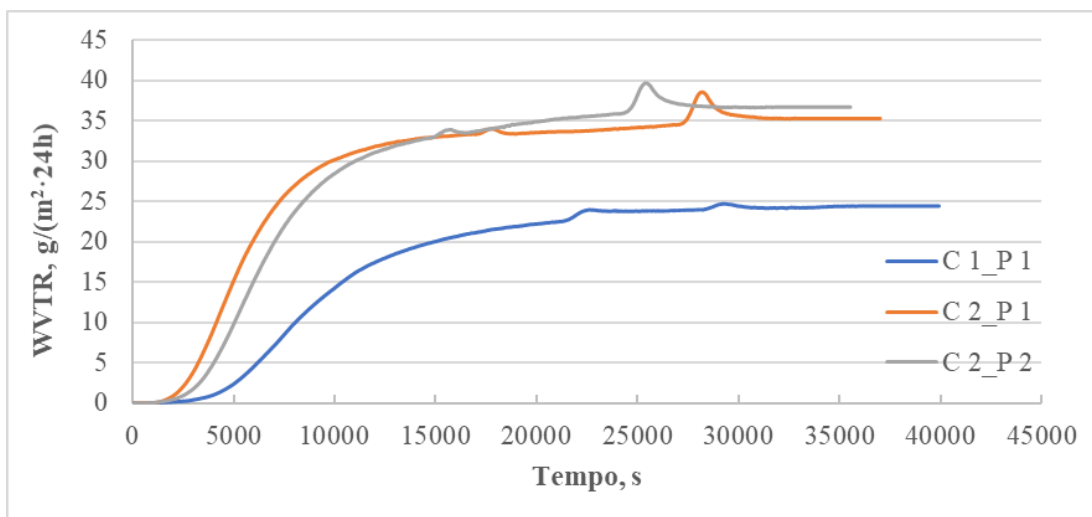


Figura 3.12: Andamento della WVTR in funzione del tempo di misura per i film di ED ad un'umidità relativa dell'80% e temperatura di 38°C.

Tabella 3.9: Valori di s (spessore), WVTR e $WVTR_{25}$ della resina ED.

Campione (C)	Prova (P)	s , μm	WVTR, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$	WVTR ₂₅ , $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$
1	1	45	24,57	44,24
2	1	40	35,28	56,45
2	2	40	36,66	58,65
Media				$53,12 \pm 7,76$

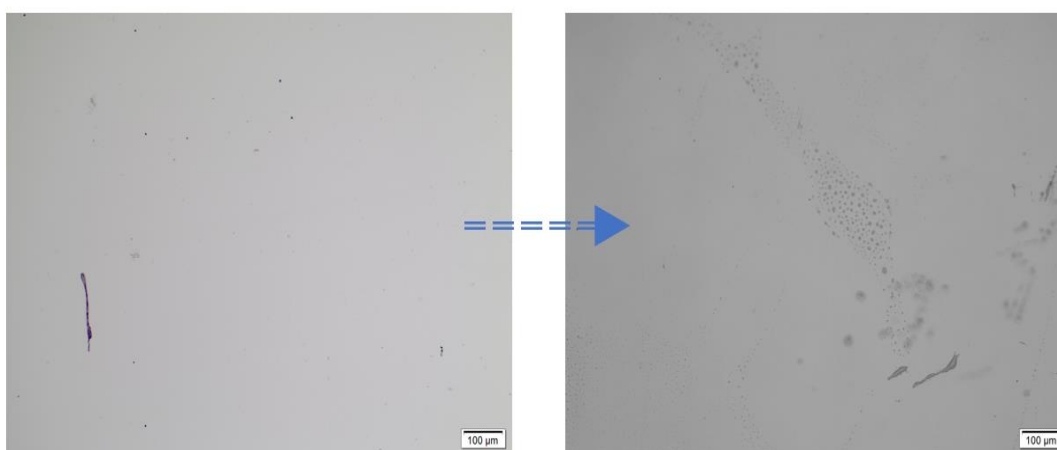


Figura 3.13: Istantanee della superficie del coating ED, realizzate con microscopio ottico (10x); a sinistra scattata prima della misura di WVTR, a destra dopo.

Per la formula FD lo studio è svolto in modo analogo (Figura 3.14 e Tabella 3.10). La permeabilità dell'FD fotoreticolato è effettivamente molto maggiore di quella del PET e dell'ED, con una differenza di un ordine di grandezza. Tuttavia, è possibile che, in combinazione con l'idrofobicità

del coating, tali valori siano sufficienti per prevenire la tensocorrosione sul vetro; è necessario provvedere con test mirati, come ad esempio un test di esposizione, in modo da confermare o confutare tale ipotesi. La buona sovrapposizione iniziale e il range relativamente ristretto in cui cadono i valori finali portano ad affermare che la prova è consistente e gode di una buona ripetibilità. Anche per la FD è stata condotta un'osservazione della superficie mediante microscopia ottica, come mostrato in Figura 3.15. La barra stendifilm, in fase di applicazione del rivestimento FD, crea superficialmente delle striature, ovvero una serie di piccole bolle allineate alla direzione di stendimento. Queste, presenti sul rivestimento non ancora sottoposto al test di barriera ma distinguibili solo ad ingrandimenti maggiori del 10x, si notano invece in modo chiaro una volta effettuata la misura; Contrariamente al caso precedente, l'analisi al microscopio rivela un'importante aggressione dell'umidità nei confronti del film polimerico fluorurato con formazione di crateri chiaramente distinguibili.

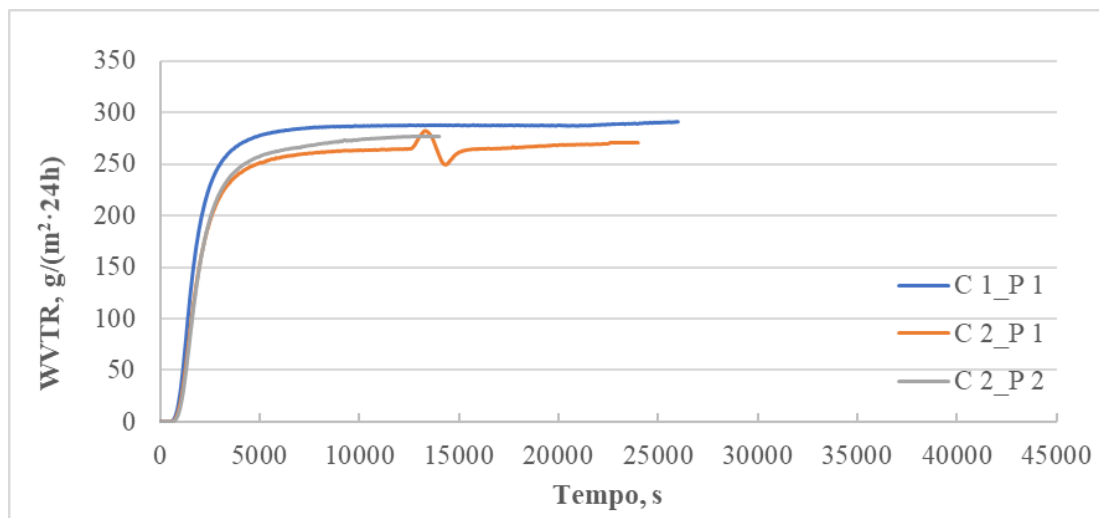


Figura 3.14: Andamento della WVTR in funzione del tempo di misura per i film di FD ad un'umidità relativa dell'80% e temperatura di 38°C.

Tabella 3.10: Valori di s (spessore), WVTR e WVTR₂₅ della resina FD.

Campione (C)	Prova (P)	s , μm	WVTR, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$	WVTR ₂₅ , $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$
1	1	25	292,62	292,62
2	1	30	273,19	327,83
2	2	30	272,87	327,45
Media				$315,97 \pm 20,21$

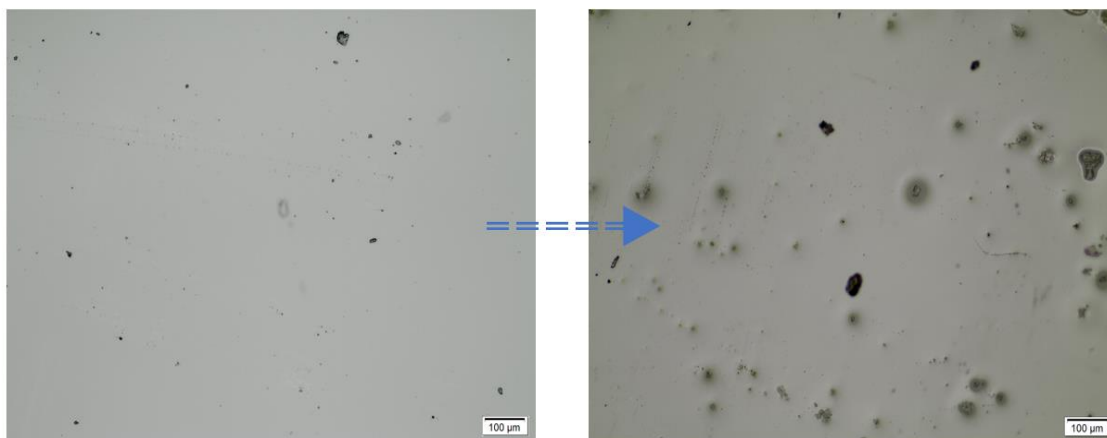


Figura 3.15: Istantanee della superficie del coating FD, realizzata con microscopio ottico (10x); a sinistra scattata prima della misura di WVTR, a destra dopo.

Per completare la caratterizzazione riguardo le proprietà di barriera, anche il film di EFD è sottoposto alla misura, in condizioni analoghe alle precedenti. I risultati sono riportati in Tabella 3.11 e Figura 3.16. In assenza del substrato vetroso, a causa della fragilità delle formule EFD si è reso necessario produrre dei rivestimenti più spessi, impiegando una barra stendifilm da 100 µm. Nonostante ciò, la normalizzazione rende confrontabili le misure di barriera. Il raggiungimento di una condizione di stabilità è posticipato, probabilmente, sempre a causa dello spessore maggiore e la variabilità sulle misure risulta anch'essa influenzata. Si ottiene comunque un valore medio di massima che è coerentemente compreso tra quelli delle formulazioni ED e FD. Nello specifico, trattandosi di un'analisi relativa al bulk del rivestimento e non superficiale come, ad esempio, la bagnabilità, è coerente che il valore di $87,10 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ sia più prossimo a quello dell'ED, essendo questo la componente principale della formulazione. Nonostante ciò, la presenza del fluorurato a 1 phr fa crescere la quantità di grammi di vapore permeati di una decina di unità. Le istantanee della superficie prima e dopo il test sono presentate in Figura 3.17. L'indagine visiva mostra un comportamento della formulazione EFD simile a quello precedentemente emerso per la resina FD con formazione di crateri ma con una frequenza di formazione e dimensioni nettamente inferiori al caso del coating FD. Le striature, presenti anche nella immagine di sinistra della Figura 3.17, probabilmente a causa di un'eccessiva pressione in fase di realizzazione, non crescono in modo evidente come per il caso della formula FD. Le considerazioni sono frutto di uno studio di microscopia che si estende ad ingrandimenti superiori del 10x, le cui immagini non sono riportate in quanto non suggeriscono ulteriori fenomeni e appesantirebbero il discorso. Dalla totalità delle prove di permeabilità, la formulazione ED si dimostra la più adatta ad impedire il passaggio dell'acqua ma la barriera di EFD è solo di poco inferiore. Tenendo conto dei risultati di idrorepellenza, la scelta dell'ottimo ricade nuovamente sulla formulazione EFD.

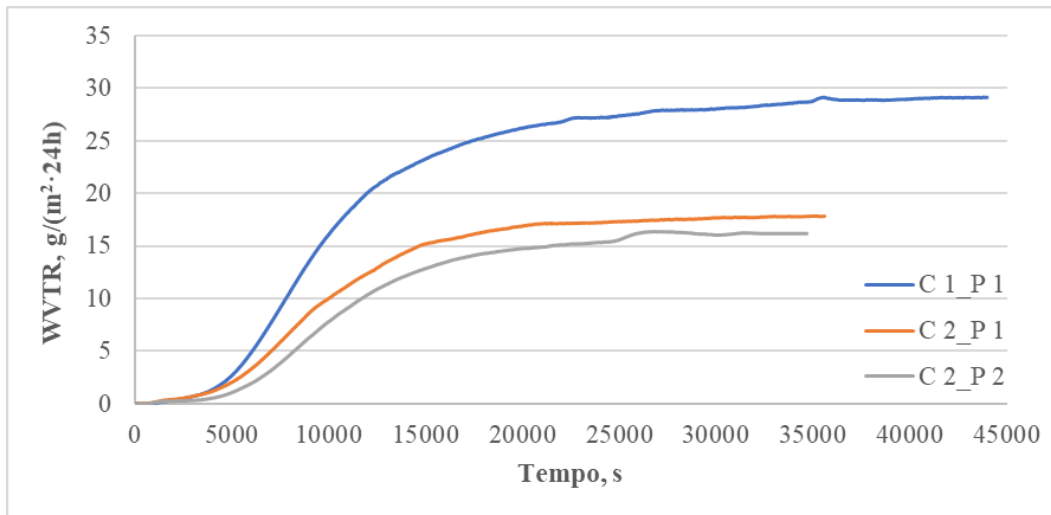


Figura 3.16: Andamento della WVTR in funzione del tempo di misura per i film di EFD ad un'umidità relativa dell'80% e temperatura di 38°C.

Tabella 3.11: Valori di s (spessore), WVTR e $WVTR_{25}$ della resina EFD.

Campione (C)	Prova (P)	s , μm	WVTR, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$	WVTR ₂₅ , $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$
1	1	90	29,11	104,81
2	1	115	17,83	82,04
2	2	115	16,18	74,45
Media				$87,10 \pm 15,81$

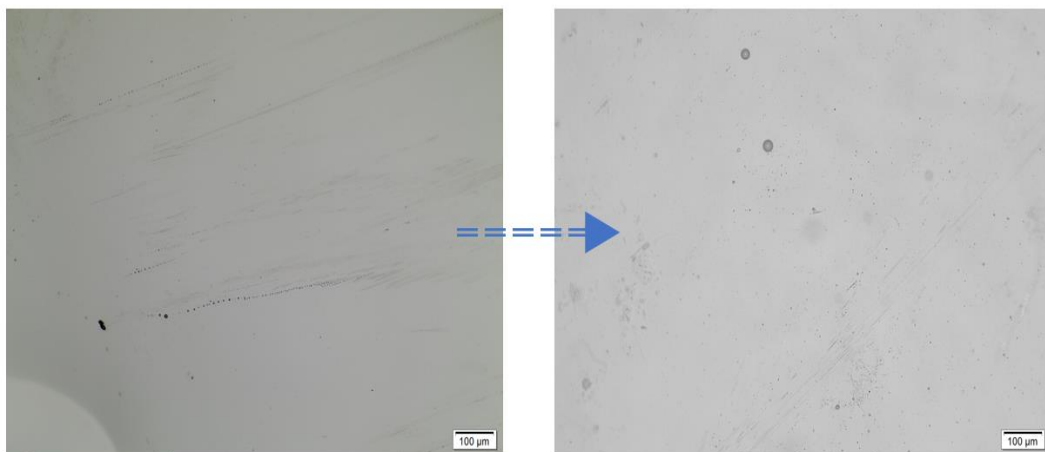


Figura 3.17: Istantanee della superficie del coating EFD, realizzata con microscopio ottico (10x); a sinistra scattata prima della misura di WVTR, a destra dopo.

3.2.3 Adesione

Diverse sono le metodiche impiegate che, nonostante siano unite dal tema comune dell'adesione, permettono di commentare le proprietà di resistenza dei coating da punti di vista differenti. Un primo approccio prevede una prova di immersione in acqua. L'acqua simula un ambiente applicativo limite per un rivestimento in generale. Nella Tabella 3.12, che riassume i dati di immersione in acqua, è indicato il periodo di tempo, in giorni, dopo il quale sopraggiunge il distacco; il termine NO indica assenza di distacco, ovvero il superamento della prova. L'analisi è condotta su formulazioni applicate su campioni tipo rivestimento e campioni tipo giunto al fine di evidenziare eventuali differenze. Dalla Tabella 3.12 si rileva che la presenza del silano è indispensabile per far sì che sia il rivestimento che il giunto di resina ED resistano. Lo stesso comportamento compare per il rivestimento e per il giunto EFD che si delamina dopo il primo giorno, non essendo presente un legante che lega covalentemente il vetro al polimero. Il rivestimento FD, composto principalmente da PFPE, invece, anche in assenza del silano, resiste per un periodo di 7 giorni; la migliore resistenza, comparata a quella di ED è imputabile alla maggiore idrofobicità del fluorurato che sfavorisce l'ingresso di acqua all'interfaccia PFPE-vetro. La conferma è fornita dal giunto FD che resiste per l'intera durata della prova senza l'ausilio del silano. Nonostante l'idrofobicità, comunque, una resistenza di 7 giorni non è sufficiente ed è quindi indispensabile impiegare il silano. In tutti i casi in cui i vetri sono funzionalizzati, indipendentemente dal metodo e dalla formulazione, la prova di immersione dà esito positivo. Anche l'aggiunta del silano nella formulazione (EDS e FDS) migliora le proprietà di adesione, sebbene in modo meno efficace, come dimostra il distacco dopo 14 giorni della resina EDS. Interessante è il caso della EFDS: contrariamente alle aspettative, il copolimero si stacca dopo un solo giorno nonostante la presenza del silano e del fluorurato. Una ipotesi per questo comportamento riguarda la presenza simultanea di silano e PFPE; il fluorurato, presente in concentrazione pari a 1 phr non impedisce all'acqua di penetrare in prossimità dell'interfaccia con il vetro ma ostacola una distribuzione uniforme del silano. Senza la presenza di un efficace sistema di adesione al substrato il comportamento è pari a quello delle resine ED e EFD.

Tabella 3.12: Risultati della prova di immersione in acqua. Nella colonna “Trattamento vetro” sono indicati i diversi metodi di silanizzazione, rispettivamente in soluzione alcolica di etanolo allo 0,2% (Sil_{0,2}) o all’1% (Sil₁) di silano o in soluzione acquosa allo 0,2% (Sil_{0,2_H2O}) di silano; il trattino indica l’assenza di un trattamento di silanizzazione. Nelle colonne relative al distacco viene indicato o il numero di giorni dopo il quale avviene la delaminazione o il termine “NO” che rappresenta il superamento della prova.

Codice	Trattamento vetro	Distacco Rivestimento	Distacco Giunto
ED	-	1 giorno	1 giorno
ED	Sil _{0,2}	NO	NO
ED	Sil ₁	NO	NO
ED	Sil _{0,2_H2O}	NO	NO
EDS	-	14 giorni	NO
EFD	-	1 giorno	1 giorno
EFD	Sil _{0,2}	NO	NO
EFD	Sil ₁	NO	NO
EFD	Sil _{0,2_H2O}	NO	NO
EFDS	-	1 giorno	1 giorno
FD	-	7 giorni	NO
FD	Sil _{0,2}	NO	NO
FD	Sil ₁	NO	NO
FD	Sil _{0,2_H2O}	NO	NO
FDS	-	NO	NO

Parallelamente alla prova in acqua, un controllo qualitativo dell’adesione è conseguito con un test di quadrettatura standardizzato ISO 2409. La tabella 3.13 riporta le classi di adesione ISO assegnate ai coating; le classi vanno da 0 a 5 dove 0 indica nessun segno di distacco e 5 identifica una delaminazione completa. Le differenze tra le classi intermedie si basano sul comportamento lungo i bordi di incisione e il numero di quadratini che vengono persi. Ad esempio le classi 3 e 4 prevedono entrambe che vi siano chiari segni di allontanamento di frammenti lungo i bordi di incisione ma, in particolare, la 4 viene assegnata quando la percentuale di quadratini rimossi varia tra il 35 e il 65%. La fragilità dei rivestimenti impedisce una realizzazione ottimale della prova i cui risultati sono delle stime approssimative. In assenza dell’agente di adesione, sopraggiunge il distacco completo del coating già dopo la prima incisione (Figura 3.18) per cui si decreta una classe 5 per entrambe le formule. Come per l’immersione, anche la resistenza al cross-cut è migliore per i campioni silanizzati portando rispettivamente ED a classe 4 e FD a classe 2 (Figura 3.19). È necessario sottolineare che la rigidità della resina causa un comportamento fragile e quindi può essere la causa della bassa adesione ottenuta da ED rispetto ad FD in questo test specifico. Infatti il PFPE, essendo più flessibile è inciso più facilmente, ma non necessariamente possiede un’adesione migliore.

Tabella 3.13: Classi di adesione ISO assegnate ai rivestimenti. Il termine Sil. fa riferimento ad un vetro silanizzato secondo uno qualsiasi dei metodi proposti.

Codice	Trattamento	
	vetro	
ED	no	5
ED	Sil.	4
FD	no	5
FD	Sil.	2



Figura 3.18: Distacco completo del coating di FD su vetrino non trattato in seguito alla prima incisione del cross-cut test.

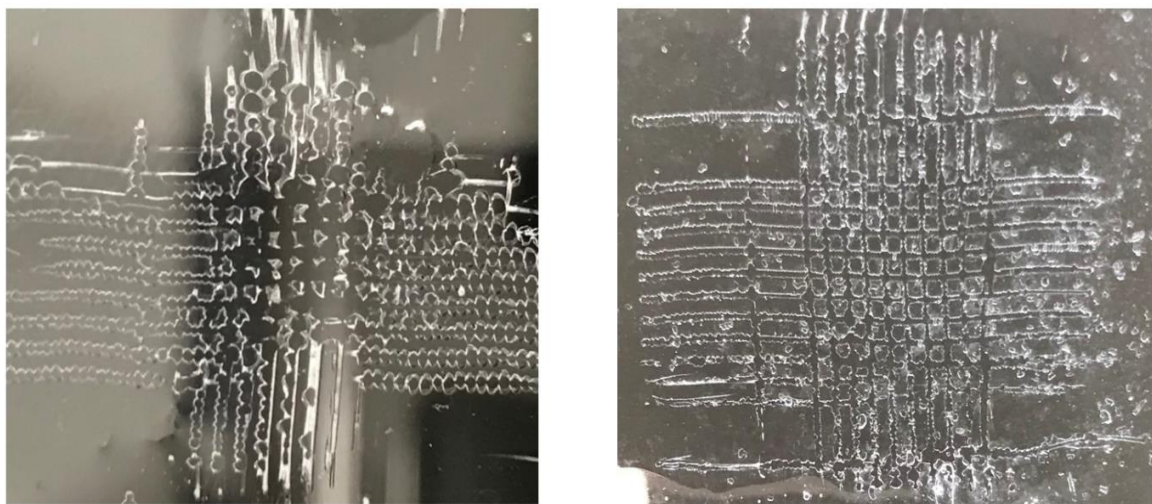


Figura 3.19: a sinistra il campione di ED su vetro silanizzato per il quale si definisce una classe ISO pari a 4; a destra il campione di resina FD su vetro silanizzato e classificato come ISO 2.

Per condurre un'indagine più accurata delle proprietà adesive sono impiegate prove di trazione in grado di fornire una stima quantitativa della resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Tali prove vedono descritto lo sforzo di taglio (τ) in funzione della corsa (l). Su ogni serie di campioni, viene valutato il tipo di rottura e misurato l'angolo di contatto sul vetrino nel punto di distacco del giunto. L'angolo di contatto può emergere come strumento utile a capire quali e quanti residui sono presenti sulla superficie del vetro, dopo il distacco. La prima formula analizzata è la ED su vetrino standard, con giunto di diametro di 6 mm; i relativi risultati sono mostrati in Figura 3.20 e riassunti Tabella A.1 (le tabelle che riportano i risultati delle prove di lap-shear sono poste in appendice). Nonostante una eterogeneità dei valori di resistenza al taglio, con una deviazione standard di quasi 3 MPa su una media di 10,7 MPa, l'andamento dello sforzo (Figura 3.20) possiede una buona ripetibilità. Il valore medio ottenuto, da qui in poi usato come riferimento, non è elevato ma comunque potrebbe rivelarsi sufficiente per un rivestimento.

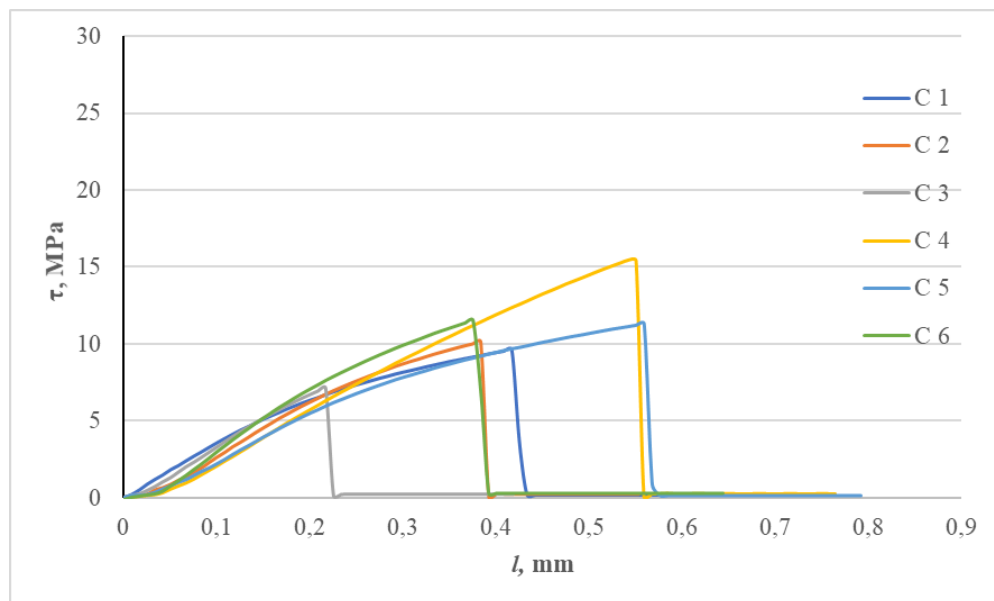


Figura 3.20: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione ED su vetro normale e di giunto di 6 mm.

Il lap-shear test permette anche di valutare l'efficacia dei diversi metodi di silanizzazione proposti; in Figura 3.21 e Tabella A.2 è riassunta la prova a trazione della resina EDS. L'aggiunta del silano nella formulazione aumenta il valore di τ_{max} da 10,7 MPa a 12,8 MPa, ma la deviazione standard di 4,1 MPa non permette di confermare numericamente quanto ipotizzato. La deviazione elevata, inoltre, è indicatrice di una distribuzione non omogenea del silano sulla superficie. Per verificare se il distacco della resina avviene preferenzialmente da un lato a causa di una diversa composizione sulle due superfici, causata a sua volta da una diversa migrazione del silano o da un diverso grado di polimerizzazione, si esegue una FTIR ATR sui campioni di EDS sottoposti a lap-shear; gli spettri sono riportati in Figura 3.22. L'analisi non evidenzia differenze fra i due lati del giunto. Una comparazione, volta ad accertare che le composizioni superficiali della resina siano le medesime per un campione di lap-shear e per un rivestimento, al fine di poter validare le prove di adesione è condotta in modo analogo tramite indagine FTIR ATR. La comparazione, presentata in Figura 3.23 e relativa alla formula EDS, vede la rappresentazione di due spettri: "EDS_lap-shear" fa riferimento allo spettro di un provino soggetto alla prova di taglio mentre "EDS_coating" a quello di un rivestimento. La ripetizione dei picchi è coerente lungo tutto l'intervallo di analisi confermando la

similitudine delle due superfici, per cui si verifica che i risultati dei test di lap-shear sono utilizzabili per valutare l'adesione dei rivestimenti.

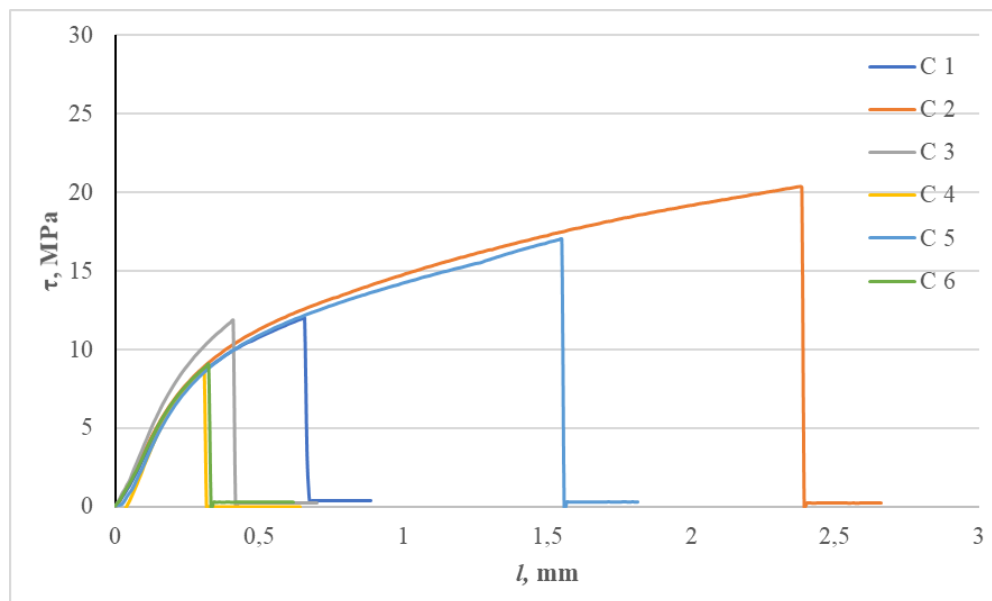


Figura 3.21: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione EDS su vetro normale e di giunto di 6 mm.

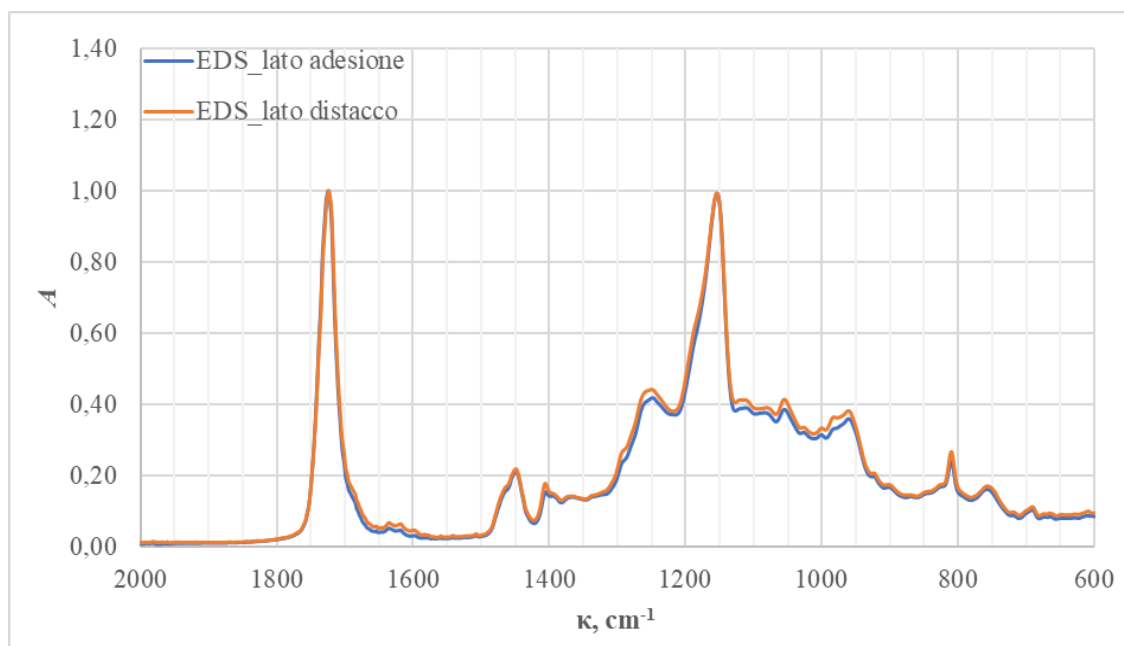


Figura 3.22: Spettri dei giunti di resina EDS testati precedentemente in macchina di trazione, si distinguono il lato di cedimento (lato distacco) e il lato resistente (lato adesione).

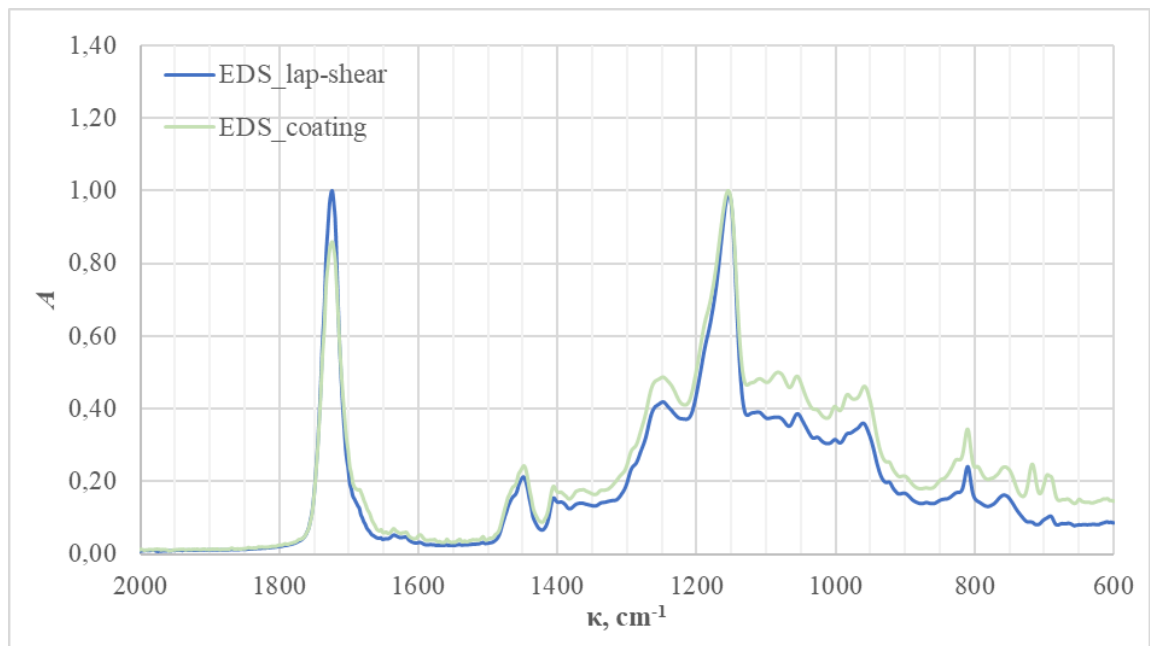


Figura 3.23: Spettri dei campioni di resina EDS: un primo spettro riferito al coating e un secondo spettro relativo al lato adesione del giunto utilizzato nel lap-shear test.

In Figura 3.24 e Tabella A.3 sono riportati i risultati ottenuti per ED su vetro silanizzato in soluzione alcolica di etanolo, con concentrazione di silano del 1%v/v. Anche in questo caso, a titolo comparativo è stata usata un'area di 28,26 mm² corrispondente a quella di un cerchio di diametro 6mm. La funzionalizzazione in etanolo si verifica essere efficace nel creare un legame tra il substrato vetroso e la resina, permettendo di raggiungere un valore medio per τ_{max} pari a 16,9 MPa, con una minore dispersione dei risultati. Questo può significare che il silano sotto forma funzionale si distribuisce in maniera più omogenea sulla superficie e permette una migliore adesione rispetto allo stesso inserito della formulazione, il quale, probabilmente non migra sufficientemente verso le superfici vetrose. Vi è da sottolineare che, per 2 provini su 6, la rottura è avvenuta nel substrato vetroso e non per distacco della resina dallo stesso, quindi il valore medio misurato è più basso di quello reale.

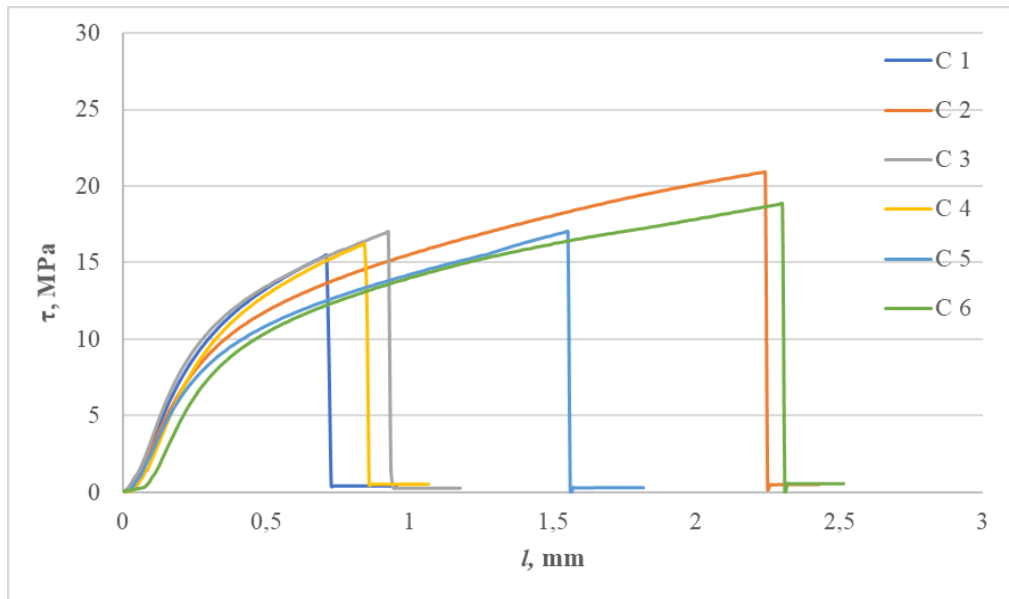


Figura 3.24: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione ED su vetro silanizzato in etanolo (1%v/v) e giunto di diametro di 6 mm.

Si prosegue l'analisi di ED con substrato funzionalizzato, sempre in soluzione alcolica, ma con una concentrazione allo 0,2%v/v di silano, riportata in Figura 3.25 e Tabella A.4. La minore concentrazione da una parte riduce i costi di processo ma dall'altra potrebbe indurre una minore o più eterogenea distribuzione del silano sulla superficie causando ripercussioni sulla resistenza dell'adesivo. Contrariamente alle aspettative, in tutti i casi si è ottenuta una rottura del vetrino e non un distacco della resina ad indicare che la resistenza del giunto è maggiore dei valori ricavati. Una possibile spiegazione, di questo comportamento inaspettato, si può attribuire al fatto che il silano, se troppo, possa tendere a distribuirsi su più strati perdendo parte delle proprietà di adesione richieste. Nel caso specifico dello 0,2%v/v quindi, è possibile che si formi un minor numero di strati di silano per cui la resina risulta più aderente.

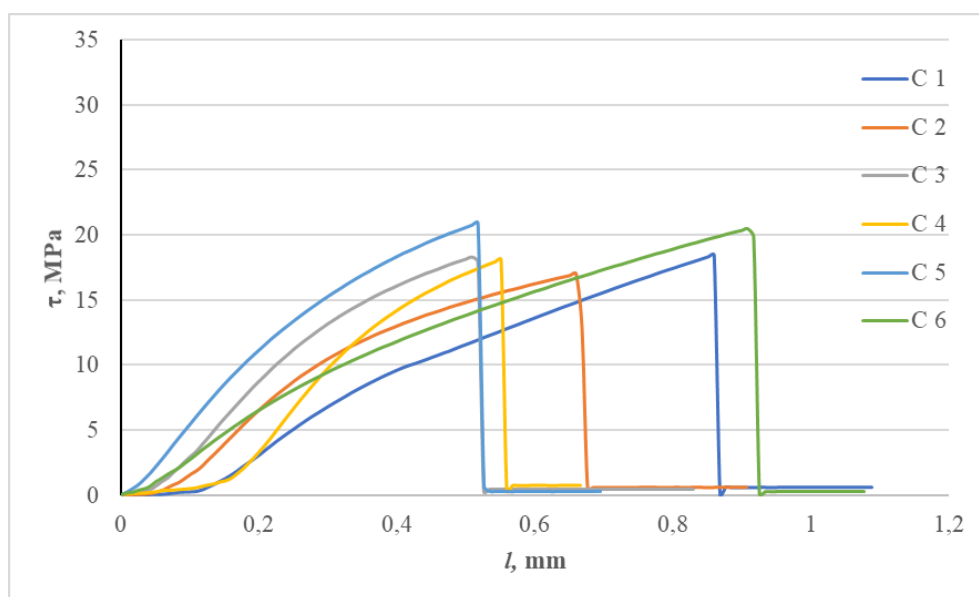


Figura 3.25: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione ED su vetro silanizzato in etanolo (0,2%v/v) e giunto di diametro di 6 mm.

Vista la rottura prematura dei provini, la prova viene ripetuta per la stessa formulazione con un giunto con diametro da 4 mm, i cui risultati sono mostrati in Figura 3.26 e Tabella A.5. Si conferma l'ottima adesione del giunto quando il substrato è silanizzato in soluzione alcolica allo 0,2 %v/v; infatti vengono raggiunti valori di resistenza al taglio di oltre 25 MPa. Ne consegue un doppio vantaggio nel funzionalizzare i vetri con lo 0,2%v/v di silano. Il primo vantaggio lo si ha in termini di prestazione e il secondo in termini di costo.

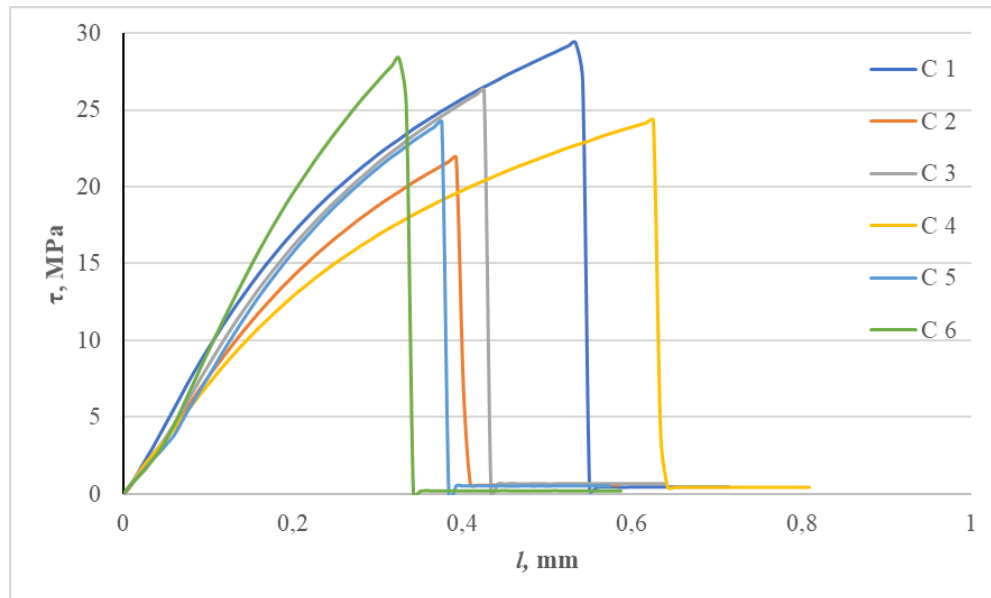


Figura 3.26: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione ED su vetro silanizzato in etanolo (0,2%v/v) e giunto di diametro di 4 mm.

Infine, anche la silanizzazione in acqua viene testata, l'andamento dello sforzo è mostrato in Figura 3.27 e i valori di resistenza al taglio sono riassunti in Tabella A.6. Alla luce del comportamento in soluzione alcolica, per la serie di vetri silanizzati in acqua si opta per un diametro della maschera da 4 mm ottenendo valori di resistenza ancora maggiori che superano la barriera dei 30 MPa classificando, come miglior metodo di silanizzazione, quello in acqua. Il vantaggio è notevole anche dal punto di vista economico ed ambientale vista l'assenza di alcol nel processo. La riproducibilità è buona e la deviazione standard pari al 10% del valore medio (3,7 su 30,7 MPa) convalida una omogeneità di distribuzione dell'agente di adesione sulla superficie.

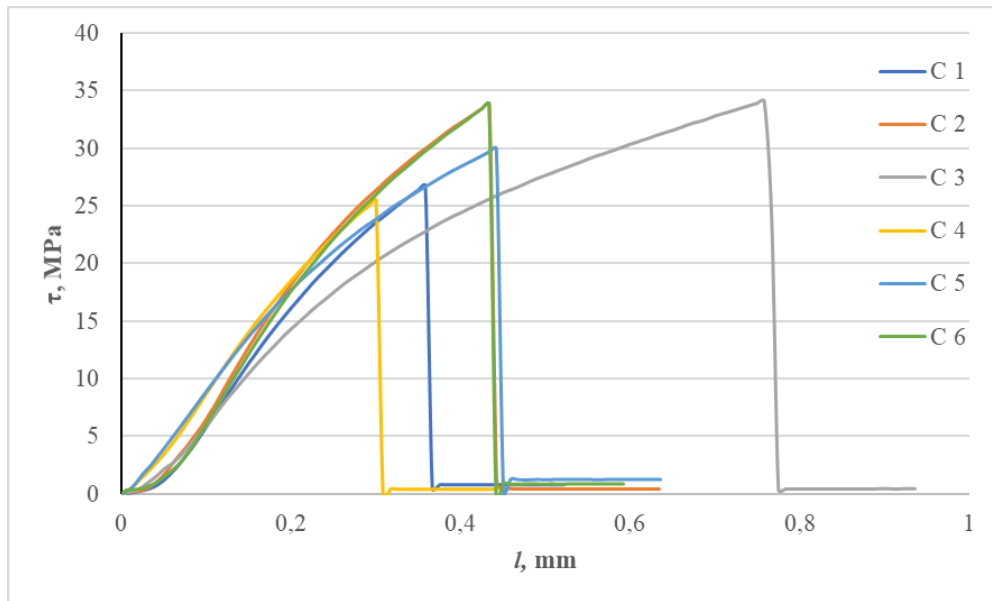


Figura 3.27: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione ED su vetro silanizzato in acqua (0,2%v/v) e giunto di diametro di 4 mm.

In modo analogo ai precedenti, anche i giunti fluorurati sono testati in macchina da trazione; come riferimento iniziale si realizzano provini di FD su vetrini standard e maschera da 6 mm di diametro. Tuttavia questi sono estremamente fragili e si rompono prima di poter essere caricati in macchina; solo un campione ha dato un carico di rottura pari a 2 N. Si procede quindi con le versioni che vedono impiegato il silano partendo dalla FDS i cui risultati sono raccolti in Figura 3.28 e Tabella A.7. Sebbene non permetta una visualizzazione ottimale degli andamenti sforzo/corsa, la scala imposta allo sforzo in Figura 3.28 aiuta a intuire la differenza tra le resine ED e FD. Infatti la resistenza al taglio misurata per FD si ferma ad un valore medio di 2,9 MPa che è notevolmente inferiore ai valori raggiunti con le resine ED.

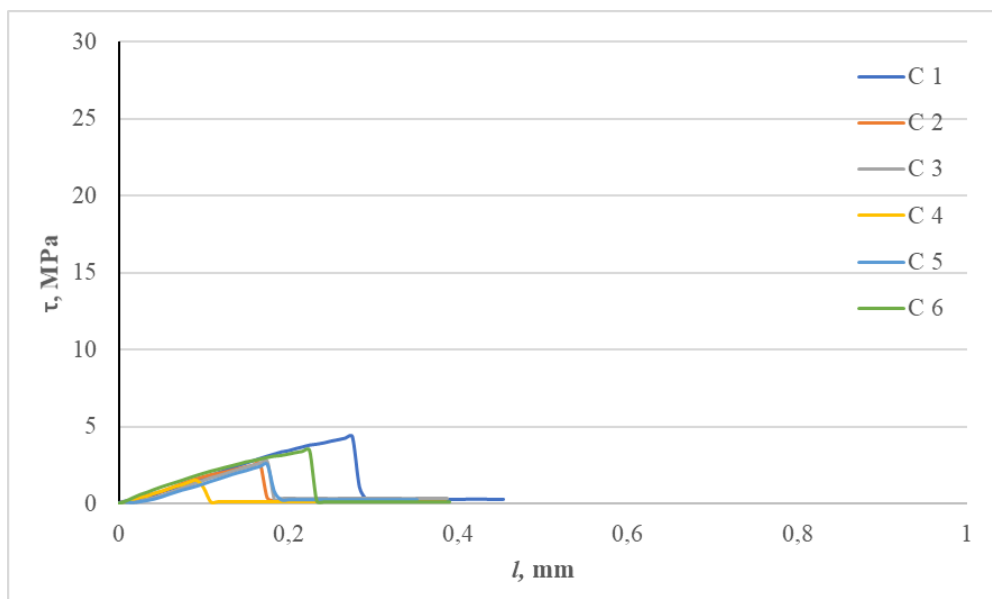


Figura 3.28: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione FDS su vetro normale e giunto di diametro di 6 mm.

La serie di prove relative alla resina FD applicata su vetrini silanizzati in soluzione di etanolo all'1%v/v è presentata in Figura 3.29 e Tabella A.8. La silanizzazione, anche per il fluorurato, si presenta come una soluzione preferibile alla semplice addizione in formula, arrivando ad un valore medio di τ_{max} di 6 MPa, per cui, si conferma, in tutti i casi la scelta di funzionalizzare il vetro per quanto riguarda la resistenza al taglio. La riproducibilità è buona, con valori piuttosto uniformi e solo uno un caso in cui il carico a rottura oltrepassa i 200 N. Lo stesso ha un andamento particolare che può essere spiegato dalla presenza di un'area di resistenza ulteriore al carico, creatasi per errore durante la fase di polimerizzazione sul lato esterno della maschera; infatti lo sforzo subisce una oscillazione, come a dimostrare che vi sono due zone distinte di adesione che cedono a carichi diversi. Ciò giustificherebbe anche il valore più elevato ottenuto. La media di 6 MPa comunque, è simile a quella ottenuta per giunti fluorurati proposti e studiati (A. Vitale, 2014) per la realizzazione di gomme che permettano l'assemblaggio di tubi o altri componenti nel campo automotive e nell'industria di processo.

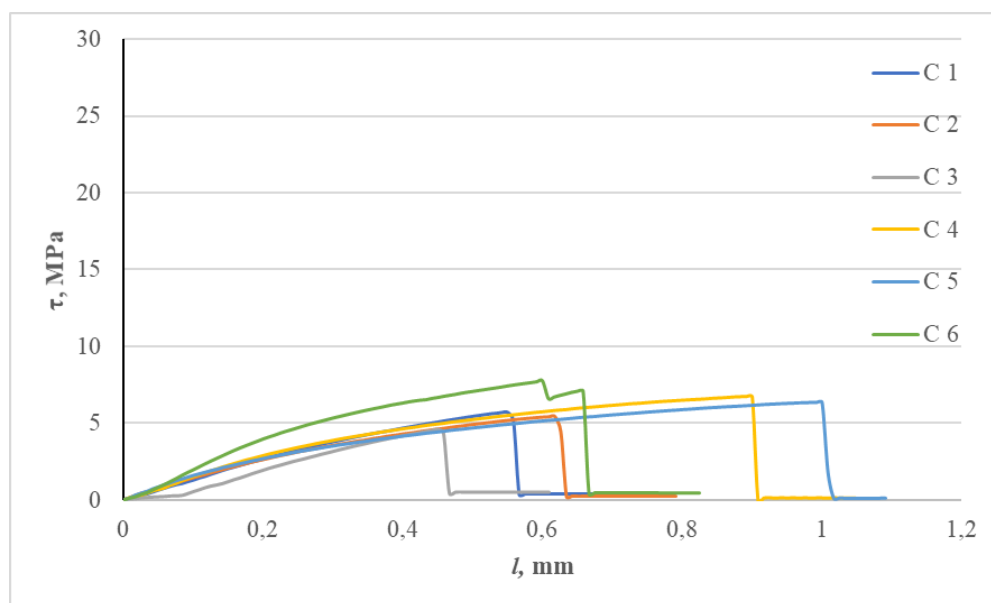


Figura 3.29: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione FD su vetro silanizzato in etanolo (1%v/v) e giunto di diametro di 6 mm.

I risultati ottenuti con i vetrini silanizzati in soluzione alcolica e concentrazione 0,2%v/v di silano sono riportati in Figura 3.30 e Tabella A.9. Anche le curve di questa ultima serie di test, sebbene leggermente sfalsate, presentano una pendenza simile; il fatto che esse risultino sfalsate è da imputare al minimo movimento di assestamento iniziale degli inserti di gomma. Il valore medio dello sforzo ottenuto (5,8 MPa) è prossimo a quello del caso precedente di FD individuando una similitudine tra i due casi la cui differenza rientra pienamente nella deviazione standard, seppur bassa. Questo risultato va in contrasto con quanto affermato per la resina ED riguardo la ipotetica formazione di più strati di silano. Un'ipotesi, in questo caso, è che essendo la resistenza della resina FD decisamente più bassa, non si raggiunga il limite di adesione tra diversi strati di silano, bensì vi sia una frattura interna alla resina. È interessante, quindi, analizzare l'angolo di contatto nel sito di distacco, per controllare la veridicità di quanto affermato.

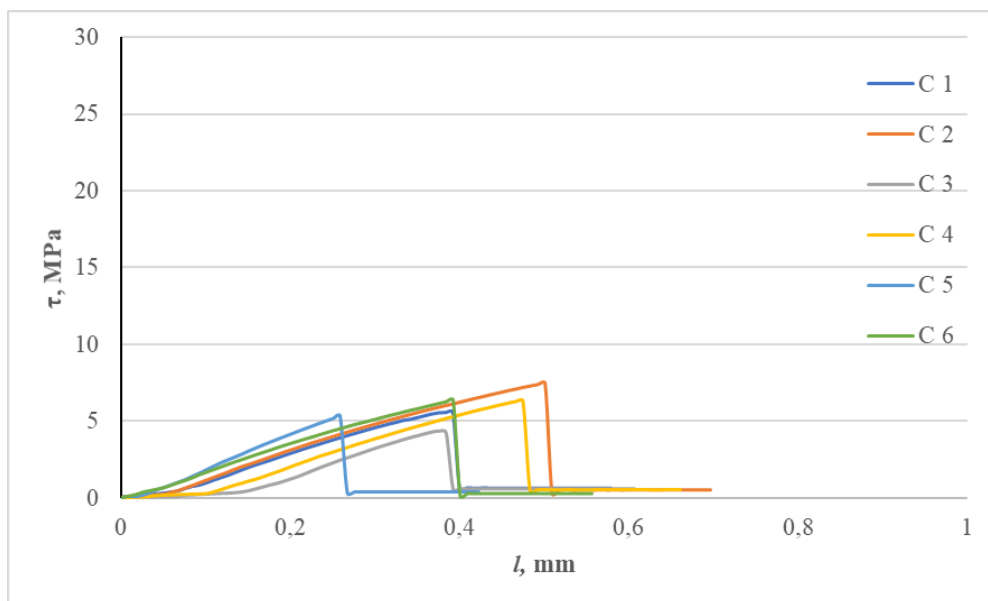


Figura 3.30: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione FD su vetro silanizzato in etanolo (0,2%v/v) e giunto di diametro di 6 mm.

Infine, come ultima prova comparativa sulla formula FD si testa la silanizzazione in acqua (Figura 3.31 e Tabella A.10). La resistenza legata alla silanizzazione in acqua sembra leggermente migliore rispetto alle relative serie in etanolo. Tuttavia, a causa della deviazione standard di 1,8 MPa, il valore medio di 7,2 MPa non è statisticamente distinguibile dai casi precedenti (τ_{max} circa 6 MPa). Tale riscontro è in linea con quanto affermato precedentemente, cioè che viene raggiunta la resistenza intrinseca del PFPE metacrilato.

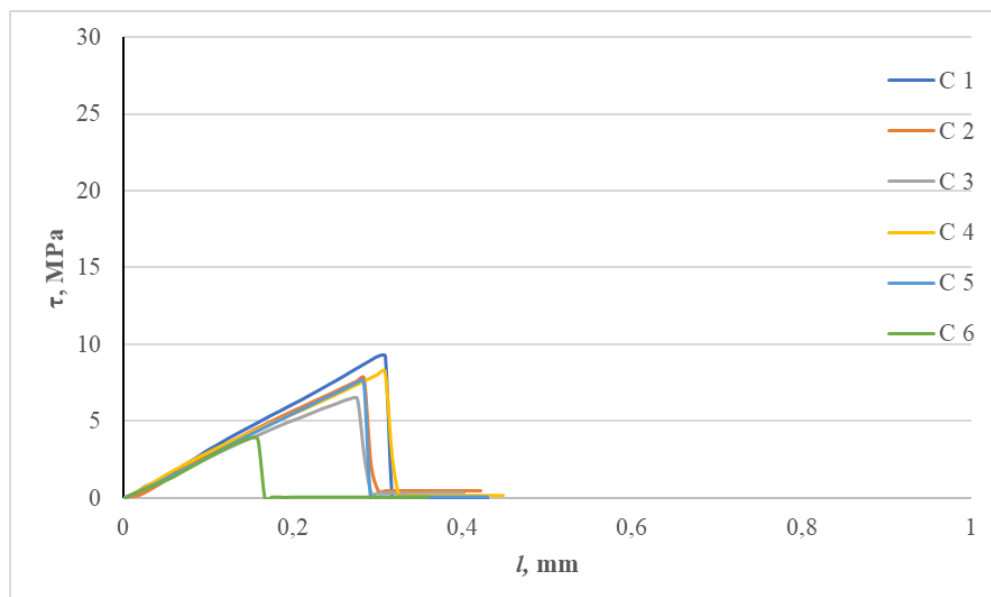


Figura 3.31: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione FD su vetro silanizzato in acqua (0,2%v/v) e giunto di diametro di 6 mm.

Alla luce di quanto rivelato dalle prove su ED e FD, è intrapresa una serie di prove riguardanti la copresenza dell'Ebecryl® 130 e del Fluorolink® MD700. Le prove sono state effettuate solo in presenza di silano, avendone verificata l'efficacia nell'aumentare l'adesione per entrambe le formulazioni ED e FD. Si esegue dunque una serie di verifica con resina EFDS su vetrini standard. Questa formulazione risulta avere un'adesione insufficiente e i provini si rompono prima di poter essere testati come visto in precedenza per FD. L'incompatibilità tra silano e fluorurato, quando entrambi sono presenti della formulazione, è riscontrata similmente al test di immersione dove si suppone che il fluorurato impedisca una distribuzione efficace del silano sulla superficie vetrosa. Si decide quindi di aumentare la quantità di silano all'interno in modo da poter realizzare la prova, riassunta in Figura 3.32 e Tabella A.11; la quantità è fissata a 10 phr. La resistenza media è di 11,5 MPa (deviazione standard di 1,7 MPa), di poco inferiore al valore ottenuto con la resina EDS, avvalorando l'ipotesi che la presenza del silano all'interfaccia contrasti efficacemente la perdita di adesione dovuta alla presenza del fluorurato. È necessario sottolineare, però, che la quantità di silano introdotta in questa serie è cinque volte superiore al caso EDS.

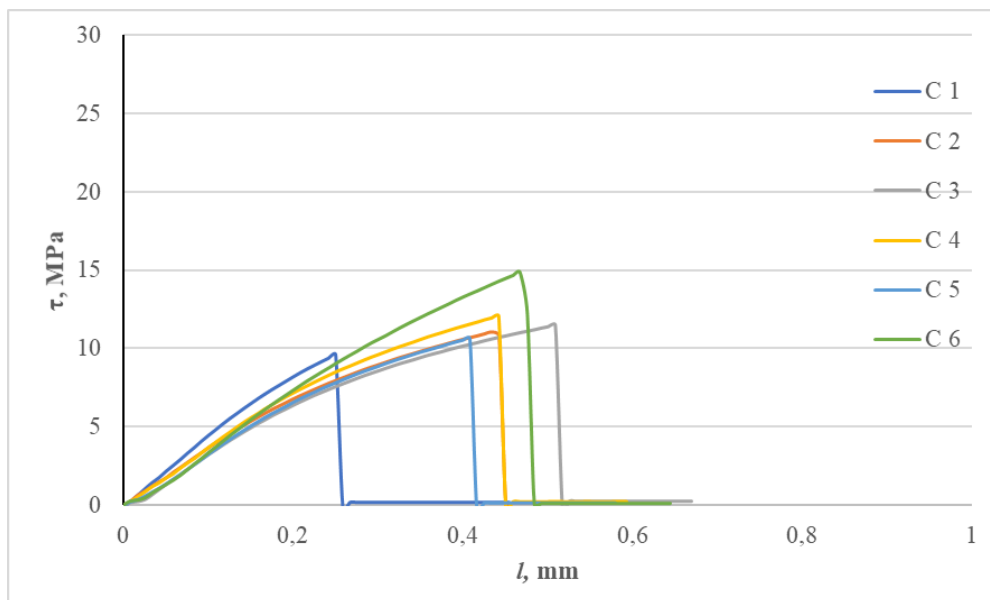


Figura 3.32: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione EFDS₁₀ su vetro standard e giunto di diametro di 6 mm.

Per concludere, è stata valutata la resistenza al taglio della formulazione EFD (Figura 3.33 e Tabella A.12) su vetrini silanizzati in etanolo (0,2%v/v) che è di 24,9 MPa, vicina dunque ai 25,4 MPa misurati per ED, dimostra che la presenza in concentrazione di 1 phr di Fluorolink® MD700 non debilita le prestazioni in termini di adesione quando il silano è presente all'interfaccia resina-vetro.

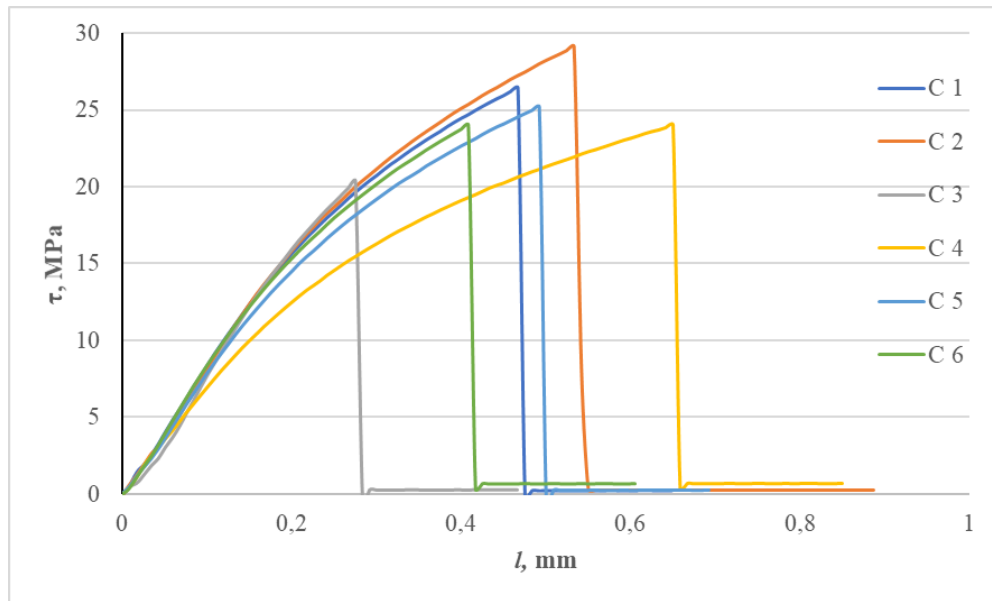


Figura 3.33: Andamento dello sforzo di taglio in funzione della corsa dei provini con formulazione EFD su vetro silanizzato in etanolo (0,2%v/v) e giunto di diametro di 4 mm.

I valori di resistenza allo sforzo di taglio ottenuti per tutte le formulazioni e le misure di angolo di contatto, realizzate nell'area di distacco del giunto, sono raccolte in Tabella 3.14; Nella tabella è anche riportata la valutazione del modo di rottura del giunto: ADH denota una rottura adesiva, TLC una rottura coesiva di tipo thin-layer (ASTM D5573, 2012). La prima parte della Tabella 3.14 riassume i risultati ottenuti con le resine ED. Il basso angolo di contatto sancisce che la rottura avviene all'interfaccia vetro-silano nel caso di ED su vetro standard e di EDS. Essendo l'angolo di contatto della resina ED simile a quello del silano per i campioni di ED su vetri silanizzati in acqua e in etanolo, non si può distinguere se la rottura avviene all'interno della resina o tra silano e resina. Tuttavia, la differenza della resistenza al taglio al variare della metodologia di silanizzazione suggerisce che non sia stato raggiunto il livello intrinseco di resistenza della resina alifatica per i casi relativi alla silanizzazione in soluzione alcolica classificando quindi la rottura come adesiva. Per l'FD su vetrini silanizzati si misurano angoli di contatto superiori a quelli dei vetrini silanizzati (Tabella 3.2). Questo presuppone che vi sia la presenza di tracce di fluorurato, a ribadire che la rottura avviene all'interno della resina, oltre l'interfaccia di questa con il silano. In conseguenza a ciò viene individuata la rottura in questi casi come TLC e non ADH. Di difficile attribuzione è il residuo nel caso FDS; l'angolo di $53,72^\circ$ potrebbe essere legato ad uno strato disuniforme di silano ma negli altri casi in cui il silano è posto nella resina (in concentrazione di 2 phr) non si supera il valore di $21,38^\circ$.

Tabella 3.14: Riassunto delle resistenze al taglio per le diverse formulazioni e misura dell'angolo di contatto realizzate nell'area di distacco del giunto prima (θ_w) e dopo lavaggio con acqua distillata (θ_w'). ADH denota una rottura adesiva, TLC una rottura coesiva di tipo thin-layer (ASTM D5573, 2012).

Codice	Trattamento	τ_{max} , MPa	Rottura	θ_w , °	θ_w' , °
ED	no	10,7 ± 2,7	ADH	14,85 ± 3,37	<10
EDS	no	12,8 ± 4,1	ADH	19,73 ± 2,90	<10
ED	Sil ₁	16,9 ± 1,6	ADH	63,48 ± 2,98	60,75 ± 3,36
ED	Sil _{0.2}	25,4 ± 2,8	ADH	61,48 ± 2,64	60,77 ± 2,37
ED	Sil _{0.2_H2O}	30,3 ± 3,7	ADH	58,78 ± 4,02	57,03 ± 4,62
FD	no	//	ADH	30,23 ± 2,51	28,23 ± 3,25
FDS	6	2,9 ± 0,9	ADH	53,72 ± 4,49	51,88 ± 4,77
FD	Sil ₁	6,0 ± 1,1	TLC	84,25 ± 2,86	82,32 ± 1,53
FD	Sil _{0.2}	5,8 ± 1,0	TLC	75,10 ± 2,49	72,62 ± 4,27
FD	Sil _{0.2_H2O}	7,2 ± 1,8	TLC	76,08 ± 6,66	74,40 ± 5,43
EFD	Sil _{0.2}	24,9 ± 2,8	ADH	68,35 ± 2,52	65,83 ± 2,85
EFDS	no	//	ADH	21,38 ± 2,22	<10
EFDS₁₀	no	11,5 ± 1,7	ADH	34,62 ± 3,67	18,70 ± 5,49

In conclusione, il Fluorolink[®] MD700 da solo dimostra un'adesione troppo debole mentre l'Ebecryl[®] 130 è dotato di una maggior adesione, in particolare se il vetro viene precedentemente trattato. Unendo il fatto che l'aggiunta del fluorurato in piccola quantità non perturba l'adesione su vetrini silanizzati e i risultati di idrofobicità e permeabilità, la formula EFD si conferma essere l'alternativa ottimale.

4. Conclusioni

Questo lavoro di Tesi si propone di sviluppare un rivestimento fotoreticolato adatto ad impedire, o quantomeno limitare, il fenomeno di tensocorrosione del vetro. A tale scopo si sono utilizzate metodologie in grado di comparare, sotto diversi aspetti, le formulazioni proposte tra di loro e le stesse con altri rivestimenti commerciali. Le formulazioni prevedono l'impiego di una resina bifunzionale acrilica (triciclodecandiolo diacrilato, Ebecryl[®] 130), di un fluorurato (PFPE dimetacrilato, Fluorolink[®] MD700), di un agente di adesione (3-(acrilossi) propiltrimetossisilano) e di un fotoiniziatore radicalico (Darocur[®] 1173) secondo diverse combinazioni.

In primo luogo ci si è accertati che le condizioni di fotoreticolazione imposte fossero adeguate e conducessero ad un indurimento completo del polimero attraverso indagini di FTIR in ATR e %Gel che hanno confermato una conversione superiore al 96%. La seconda parte del lavoro, dedicata alla caratterizzazione completa delle resine proposte, ha messo in risalto le differenze in termini idrorepellenza, permeabilità, trasparenza, adesione e rammollimento. Il confronto si estende anche al metodo di impiego del silano come agente di adesione al fine di definire una combinazione ottimale che da un lato abbia proprietà sufficienti allo scopo proposto e dall'altra non risulti eccessivamente cara per un ipotetico impiego in ambito commerciale. Dai test di angolo di contatto è risultato che la presenza del PFPE è necessaria a garantire una elevata idrorepellenza, riportando valori superiori ai 100° per resine tipo EFD con una composizione di 100 phr di resina acrilica (E), 0,2 phr di fluorurato (F) e 3 phr di fotoiniziatore (D). Una bassa permeabilità del rivestimento al vapore acqueo è un aspetto cruciale in grado di ridurre la quantità di acqua presente sul vetro e quindi la tensocorrosione. I test di WVTR rivelano che l'Ebecryl[®] 130 da solo ha una buona barriera al vapore acqueo di poco inferiore a quella del PET; il Fluorolink[®], invece, tende ad aumentare la quantità di acqua permeata ma, se presente in concentrazioni ridotte, non compromette eccessivamente la permeabilità. La trasparenza è stata affermata, per tutte le soluzioni impiegate, da un basso valore di assorbanza nel campo del visibile. L'individuazione di una temperatura di transizione vetrosa si è dimostrata difficoltosa per cui, volendo poter impiegare il rivestimento in ambienti esterni, si rende necessario compiere test differenti ma comunque in grado di fornire la temperatura a cui si ha il rammollimento del coating. I test relativi all'adesione sono stati svolti per monitorare il comportamento nel tempo in condizioni estreme e per determinare quale metodo risultasse essere il migliore per creare un legame tra il vetro e il polimero. È risultato che, in presenza del silano, grazie alla formazione di legami di tipo covalente, i coating sono in grado di perdurare in ambiente acquoso, fatta eccezione per la formula EFDS dove la co-presenza di silano e fluorurato nella miscela non favorisce una buona distribuzione del primo all'interfaccia con il vetro e causando la delaminazione dopo appena un giorno. Tra i vari impieghi possibili dell'agente di adesione, la scelta di porlo direttamente nella formulazione si è dimostrata la meno efficace in termini di prestazione; tuttavia aumentando la quantità di silano a 10 phr si ottiene un valore di resistenza al taglio dell'adesivo, per la formulazione EFDS, di $11,5 \pm 1,7$ MPa che si dimostra relativamente buono per un rivestimento. In ogni caso, il risultato è nettamente peggiore che utilizzando il silano per funzionalizzare i vetri. In questo caso si raggiungono livelli di resistenza al taglio oltre i 30 MPa nel caso di silanizzazione in acqua e oltre i 25 MPa per quella in etanolo. È inoltre verificata, rientrando la differenza tra i risultati ottenuti all'interno della deviazione standard, l'uguaglianza della resistenza al taglio tra le formulazioni ED e EFD a parità di trattamento dei vetri determinando, in questo caso, come ininfluyente per l'adesione la presenza del fluorurato. La resistenza al taglio intrinseca dei giunti di FD si ferma invece a 6 MPa. Misure di FTIR, in ATR, hanno permesso di convalidare il metodo seguito per i lap-shear test non riscontrando differenze di composizione superficiale tra la resina posta tra i due vetri e poi soggetta a trazione e la resina semplicemente applicata come coating.

In conclusione, per poter essere idrorepellente, il coating necessita di una frazione, seppur minima, di PFPE all'interno della miscela che, come confermato dai test FTIR migra efficacemente verso la superficie a contatto con l'aria. Questa quantità introdotta ha ripercussioni trascurabili in termini di permeabilità e nulle per quanto riguarda l'adesione e la trasparenza. L'alternativa costituita principalmente da PFPE è più costosa e lontana da valori di adesione e permeabilità accettabili, quindi, la formulazione EFD composta da 100 phr di Ebecryl[®] 130, 3 phr di fotoiniziatore e 0,2 phr di Fluorolink[®] MD700 si candida come migliore alternativa fotoreticolabile al problema della tensocorrosione, mantenendo limitati i costi di produzione. Per legare efficacemente la resina EFD al substrato vetroso, i dati suggeriscono di adottare una procedura di silanizzazione in acqua che, oltre a rivelare prestazioni di adesione migliori, ha il vantaggio di abbassare ulteriormente dei costi produttivi evitando, ad esempio, l'uso di elevate quantità di etanolo.

Lista dei simboli

A	Assorbanza
A_r	Area della sezione rettangolare, mm ²
A_c	Area della sezione circolare, mm ²
$A_{1632\text{ cm}^{-1}}$	Assorbanza a 1632 cm ⁻¹
$A_{1735\text{ cm}^{-1}}$	Assorbanza a 1735 cm ⁻¹
b	Parametro dell'equazione di Wiederhorn
C	Fattore pre-esponenziale
Com.	Vetro commerciale
D	Darocur [®] 1173
ΔE_a	Energia di attivazione, J/mol
E	Modulo elastico di Young, MPa
E	Ebecryl [®] 130
F	Carico, N
F_{max}	Carico a rottura, N
F	Fluorolink [®] MD700
F_{MD500}	Fluorolink [®] MD500
F_{S10}	Fluorolink [®] S10
F_{F10}	Fluorolink [®] F10
G	Monomeri acrilici
G	Tasso di rilascio dell'energia, J/mm ²
h	Esadecano
I	Intensità della radiazione uscente, cd
I_0	Intensità della radiazione entrante, cd
$I\bullet$	Radicale dell'iniziatore
K_I	Fattore di intensità degli sforzi, MPa·m ^{1/2}
l	Corsa, mm
l_0	Lunghezza iniziale del provino, mm
m	Parametro dell'equazione di Wiederhorn
M_1	Prima unità monomerica
$M_1\bullet$	Iniziatore di catena
M_n	Polimero con n unità monomeriche
$M_n\bullet$	Radicale con n unità monomeriche
n	Parametro di fatica

P	Forza, N
P_0	Peso iniziale del campione, g
P_1	Peso finale del campione, g
p_0	Pressione totale del sistema, Pa
p_{H_2O}	Pressione parziale del vapore, Pa
R	Costante universale dei gas, J/(mol·K)
R_h	Spaziatori idrogenati
R	Radicale alchilico
s	Spessore del rivestimento, mm
S	Silano
Sil.	Vetro silanizzato (generale)
Sil _{0,2}	Vetro silanizzato in etanolo (0,2%v/v di silano)
Sil ₁	Vetro silanizzato in etanolo (1%v/v di silano)
Sil _{0,2_H2O}	Vetro silanizzato in acqua (0,2%v/v di silano)
Std.	Vetrino da laboratorio standard
T	Trasmittanza
T	Temperatura, °C
T_g	Temperatura di transizione vetrosa
w	Acqua
W	residui o impurezze
WVTR	Water Vapour Transmission Rate, g/(m ² ·24h)
WVTR ₂₅	Water Vapour Transmission Rate normalizzata a 25 μm, g/(m ² ·24h)
X	Gruppo idrolizzabile
%Gel	Frazione di gel
γ	Tensione superficiale, mN/m
γ_i	Tensione superficiale del liquido i , mN/m
γ_i^D	Componente dispersiva della tensione superficiale del liquido i , mN/m
γ_i^P	Componente polare della tensione superficiale del liquido i , mN/m
γ_s	Tensione superficiale del solido, mN/m
γ_s^D	Componente dispersiva della tensione superficiale del solido s , mN/m
γ_s^P	Componente polare della tensione superficiale del solido s , mN/m
γ^D	Componente dispersiva della tensione superficiale, mN/m
γ^P	Componente polare della tensione superficiale, mN/m
ε	Deformazione

ε_{max}	Deformazione a rottura
η	Grado di conversione
θ_i	Angolo di contatto del liquido i , °
θ_i'	Angolo di contatto del liquido i dopo lavaggio con acqua distillata, °
K	Permeabilità, g/(m·24h)
κ	Numero d'onda, cm ⁻¹
λ	Lunghezza d'onda, nm
σ	Sforzo normale, MPa
σ_{max}	Resistenza normale a trazione, MPa
τ	Sforzo di taglio, MPa
τ_{max}	Resistenza al taglio dell'adesivo, MPa
ν	Velocità di propagazione, m/s

Bibliografia

- Andrzejewska E., 2001, Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers, *Progress in Polymer Science* **26**, 605-665.
- Arkles B., 1977, Tailoring Surface with Silanes, *CHEMTEC*, **7**, 766-778.
- Baker T.C., Preston F.W., 1946, The Effect of Water on the Strength of Glass, *Journal of Applied Physics* **17**, 179-188.
- Bongiovanni R., Medici A., Zompatori A., Garavaglia S., Tonelli C., 2011, Perfluoropolyether polymers by UV curing: design, synthesis and characterization, *Polym. Int.* **61**, 65-73.
- Bunker B.C., 1994, Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* **179**, 300-308.
- Charles R.J., 1958, Static Fatigue of Glass I, *Journal of Applied Physics* **29**, 1549-1553.
- Ciccotti M., 2009, Stress corrosion mechanism in silicate glasses, *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 1-18.
- Davidson R.S., Hageman H.J., Lewis S.P., 1998, The application of some polymeric type-I photoinitiators based on α -hydroxymethylbenzoin and α -hydroxymethylbenzoin methyl ether, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **118**, 183-188.
- Fouassier J.P., Lalevée J., 2012, *Basic Principles and Applications of Photopolymerization Reactions*, RCS, Londra, UK.
- Fouassier J.P., Allonas X., Burget D., 2002, Photopolymerization reactions under visible light: principle, mechanism and examples of applications, *Progress in Organic Coatings* **47**, 16-36.
- Freiman S.W., White G.S., Fuller E.R., 1985, Environmentally Enhanced Crack Growth in Soda-Lime Glass, *Journal of the American Ceramic Society* **68**, 108-112.
- Glasstone S., Leizer K.J., Eyring H., 1941, *The Theory of Rate Processes*, New York, USA.
- Grenet L., 1899, Mechanical Strength of Glass, *Bull. Soc. Enc. Industr. Nat. Paris* **4**, 838-848.
- Gy R., 2003, Stress corrosion of silicate glass: a review, *Journal of Non-crystalline Solids* **316**, 1-11.
- Gy R., 2008, Ion exchange for glass strengthening, *Materials Science and Engineering: B* **149**, 159-165.
- Haldimann M., 2006, Fracture strength of structural glass elements – analytical and numerical modelling, testing and design, Thèse N° 3671 pour l'obtention du grade de docteur ès sciences, Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne, 79-95.
- Jellali R., Duval J., Leclerc E., 2016, Analysis of the biocompatibility of perfluoropolyether dimethacrylate network using an ogranotypic method, *Material Science and Engineering C* **65**, 295-302.
- Kita H., Ito K., 1972, *Process for the manufacture and sizing of float glass*. U.S. Patent Appl. No. US3637361 A.
- Lawn B.R., 1993, *Fracture of Brittle Solids 2nd Ed.*, Cambridge University.
- Lee B., Choi J., Kim H., 2006, Coating Performance and Characteristic for UV-Curable Aliphatic Urethane Acrylate Coatings Containing Norrish Type I Photoinitiators, *JTC Research*, Vol.3 **3**, 221-229.

- Lee T.Y., Guymon C.A., Sonny Jonsson E., Hoyle C.E., 2004, The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization, *Polymer* **45**, 6155-6162.
- Leyden D.E., 1985, *Silanes, Surfaces and Interfaces*, Gordon and Breach, New York, USA.
- Lindqvist M., Louter C., Lebet J., 2012, Edge-Strengthening of Structural Glass with Protective Coatings, *Key Engineering Materials*, Vols. 488-489, 331-334.
- Marchionni G., Ajroldi G., Pezzin G., 1989, Structure-Property Relationships in Perfluoropolyethers: A Family of Polymeric Oils, *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 347-388.
- Michalske T.A., Freiman S.W., 1983, A Molecular Mechanism for Stress Corrosion in Vitreous Silica, *Journal of the American Ceramic Society* **66**, 284-288.
- Michalske T.A., Bunker B.C., 1987, Steric Effect in stress corrosion fracture of glass, *Journal of the American Ceramic Society* **70**, 780-784.
- Mittal K.L., 2004, *Silanes and other Coupling Agents*, Volume 3, UTRECHT, Boston, USA.
- Mittal K.L., 2007, *Silanes and other Coupling Agents*, Volume 4, UTRECHT, Boston, USA.
- Mittal K.L., 2009, *Silanes and other Coupling Agents*, Volume 5, CRC Press, Florida, USA.
- Normativa ASTM D5573, 2012, Standard Practice for Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic (FRP) Joints, American Society for Testing and Materials.
- Normativa ASTM F372, 2003, Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Flexible Barrier Materials Using an Infrared Detection Technique, American Society for Testing and Materials.
- Ooij W.J., Zhu D., Stacy M., Seth A., Mugada T., Gandhi J., Puomi P., 2005, Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes-An Overview, *Tsinghua Science and Technology* **10**, 639-664.
- Pape P.G., 2011, *Adhesion Promoters*, Applied Plastics Engineering Handbook, volume in Plastics Design Library, 369–386.
- Pilkington L.A.B., 1969, Review Lecture. The Float Glass Process, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, *Mathematical and Physical Sciences* **314**, 1-25.
- Plueddemann E.P., 1991, *Silane Coupling Agents*, Springer, Boston, USA.
- Ronchetti C., Lindqvist M., Louter C., Salerno G., 2013, Stress-corrosion failure mechanism in soda-lime silica glass, *Engineering Failure Analysis* **35**, 427-438.
- Rykowki J.J., 1979, *Silane Coupling Agents*. U.S. Patent Appl. No. US4179537 A.
- Sangermano M., Carbonaro W., Bongiovanni R., Thomas R.R., Kaush C.M., 2010, Interpenetrating Polymer Networks of Hydrocarbon and Fluorocarbon Polymers: Epoxy/Fluorinated Acrylic Macromonomers, *Macromol. Mater. Eng.* **295**, 469-475.
- Shelby J.E., 1989, Properties and structure of soda-lime aluminosilicate glasses, *Journal of Applied Physics* **66**, 1947-1950.
- Sterman S., Marsden J.G., 1966, Silane Coupling Agents, *Industrial and Engineering Chemistry* **58**, 33-37.
- Swentek I., Wood J.T., 2013, Measuring polymer composite interfacial strength, *Composites: Part B* **58**, 235-241.
- Tehfe M.A., Louradour F., Lalevée J., Fouassier J., 2013, Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry, *Applied Science* **3**, 490-514.

- Tonelli C., Gavezotti P., Strepparola E., 1999, Linear perfluoropolyether difunctional oligomers: chemistry, properties and applications, *Journal of Fluorine Chemistry* **95**, 51-70.
- Turri S., Scicchitano M., Simeone G., Tonelli C., 1997, Chemical approaches toward the definition of new high-solid and high performance fluorocoatings, *Progress in Organic Coatings* **32**, 205-213.
- Vitale A., Quaglio M., Cocuzza M., Pirri C.F., Bongiovanni R., 2012, Photopolymerization of a perfluoropolyether oligomer and photolithographic processes for the fabrication of microfluidic devices, *European Polymer Journal* **48**, 1118-1126.
- Vitale A., Priola A., Tonelli C., Bongiovanni R., 2013, Nanoheterogeneous networks by photopolymerization of perfluoropolyethers and acrylic co-monomers, *Polymer Int.* **62**, 1395-1401 (a).
- Vitale A., Quaglio M., Marasso S.L., Chiodini A., Cocuzza M., Bongiovanni R., 2013, Direct Photolithography of Perfluoropolyethers for Solvent-Resistant Microfluidics, *Langmuir* **29**, 15711–15718 (b).
- Vitale A., Priola A., Tonelli C., Bongiovanni R., 2014, Improvement of adhesion between a UV curable fluorinated resin and fluorinated elastomers: Effect of chemical modification onto the mechanical properties of the joints, *International Journal of Adhesion & Adhesives* **48**, 303-309.
- Wang B., Cuning B.V., Park S., Huang M., Kim J., Ruoff R.S., 2016, Graphene Coatings as Barrier Layers to prevent the Water-Induced Corrosion of Silicate Glass, *ACS Nano* **10**, 9794-9800.
- Wen M., Chabagno J., Silverman G., Bourrel M., 2008, Edge-strengthening of flat glass with acrylate coatings, *Journal of Non-crystalline Solids* **354**, 5060-5067.
- Wiederhorn S.M., 1967, Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass, *Journal of the American Ceramic Society* **50**, 407-414.
- Wiederhorn S.M., Bolz L.H., 1970, Stress Corrosion and Static Fatigue of Glass, *Journal of the American Ceramic Society* **53**, 543-548.
- Weissenbach K., Mack H., 2005, Silane Coupling Agents, in “*Functional Filler for Plastics*”, (M. Xanthos, Ed.), Chap. 4. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Wu S., 1982, *Polymer interface and adhesion*, Marcel Dekker, New York.
- Yau W., Cheung D., Jeng S., Liu K., Yu Y., 2000, *Low Power Method of Depositing a Low k Dielectric with Organo Silane*. U.S. Patent Appl. No. US6072227 A.

Appendice

Tabella A.1: Risultati della prova lap-shear della resina ED (giunto 6 mm) su vetro standard: vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max} , N	τ_{max} , MPa
1	6	269,8	9,6
2	6	283,6	10,0
3	6	200,0	7,1
4	6	430,3	15,2
5	6	315,2	11,2
6	6	323,2	11,4
Media	6	303,7	10,7
Massimo	6	430,3	15,2
Dev. Std.	0	76,0	2,7

Tabella A.2: Risultati della prova lap-shear della resina EDS (giunto 6 mm) su vetro standard: vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max} , N	τ_{max} , MPa
1	6	333,6	11,8
2	6	540,5	19,1
3	6	331,3	11,7
4	6	245,1	8,7
5	6	461,0	16,3
6	6	254,6	9,0
Media	6	361,1	12,8
Massimo	6	540,6	19,1
Dev. Std.	0	117,1	4,1

Tabella A.3: Risultati della prova lap-shear della resina ED (giunto 6 mm) su vetro silanizzato in etanolo (1%v/v): vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna. (“*” indica la rottura del vetro).

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max}, N	τ_{max}, MPa
1	6	430,1	15,2
2	6	556,6	19,7*
3	6	469,6	16,6
4	6	447,7	15,8
5	6	460,1	16,3
6	6	501,8	17,8*
Media	6	477,7	16,9
Massimo	6	556,7	19,7
Dev. Std.	0	45,5	1,6

Tabella A.4: Risultati della prova lap-shear della resina ED (giunto 6 mm) su vetro silanizzato in etanolo (0,2%v/v): vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna. (“*” indica la rottura del vetro).

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max}, N	τ_{max}, MPa
1	6	509,9	18,0*
2	6	473,5	16,8*
3	6	510,0	18,0*
4	6	503,9	17,8*
5	6	582,5	20,6*
6	6	563,5	19,9*
Media	6	523,9	18,5
Massimo	6	582,6	20,6
Dev. Std.	0	40,8	1,4

Tabella A.5: Risultati della prova lap-shear della resina ED (giunto 4 mm) su vetro silanizzato in etanolo (0,2%v/v): vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max}, N	τ_{max}, MPa
1	4	363,7	29,0
2	4	271,7	21,6
3	4	326,5	26,0
4	4	300,2	23,9
5	4	301,0	24,0
6	4	352,8	28,1
Media	4	319,4	25,4
Massimo	4	363,7	29,0
Dev. Std.	0	35,0	2,8

Tabella A.6: Risultati della prova lap-shear della resina ED (giunto 4 mm) su vetro silanizzato in acqua (0,2%v/v): vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max}, N	τ_{max}, MPa
1	4	332,8	26,5
2	4	419,9	33,4
3	4	419,7	33,4
4	4	317,6	25,3
5	4	372,2	29,6
6	4	420,2	33,5
Media	4	380,5	30,3
Massimo	4	420,3	33,5
Dev. Std.	0	46,8	3,7

Tabella A.7: Risultati della prova lap-shear della resina FDS (giunto 6 mm) su vetro standard: vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max}, N	τ_{max}, MPa
1	6	122,3	4,3
2	6	72,8	2,6
3	6	77,6	2,7
4	6	43,0	1,5
5	6	71,6	2,5
6	6	96,3	3,4
Media	6	80,6	2,9
Massimo	6	122,3	4,3
Dev. Std.	0	26,7	0,9

Tabella A.8: Risultati della prova lap-shear della resina FD (giunto 6 mm) su vetro silanizzato in etanolo (1%v/v): vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max}, N	τ_{max}, MPa
1	6	159,6	5,7
2	6	150,8	5,3
3	6	128,5	4,5
4	6	185,6	6,6
5	6	174,2	6,2
6	6	216,5	7,7
Media	6	169,3	6,0
Massimo	6	216,6	7,7
Dev. Std.	0	30,4	1,1

Tabella A.9: Risultati della prova lap-shear della resina FD (giunto 6 mm) su vetro silanizzato in etanolo (0,2%v/v): vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max}, N	τ_{max}, MPa
1	6	155,9	5,5
2	6	208,8	7,4
3	6	122,0	4,3
4	6	174,9	6,2
5	6	150,2	5,3
6	6	178,5	6,3
Media	6	165,1	5,8
Massimo	6	208,8	7,4
Dev. Std.	0	29,5	1,0

Tabella A.10: Risultati della prova lap-shear della resina FD (giunto 6 mm) su vetro silanizzato in acqua (0,2%v/v): vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max}, N	τ_{max}, MPa
1	6	258,8	9,2
2	6	218,3	7,7
3	6	181,0	6,4
4	6	231,5	8,2
5	6	214,4	7,6
6	6	109,6	3,9
Media	6	202,3	7,2
Massimo	6	258,9	9,2
Dev. Std.	0	51,9	1,8

Tabella A.11: Risultati della prova lap-shear della resina EFDS₁₀ (giunto 6 mm) su vetro standard: vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max} , N	τ_{max} , MPa
1	6	270,3	9,6
2	6	307,8	10,9
3	6	319,0	11,3
4	6	336,6	11,9
5	6	297,9	10,5
6	6	414,3	14,7
Media	6	324,4	11,5
Massimo	6	414,3	14,7
Dev. Std.	0	49,3	1,7

Tabella A.12: Risultati della prova lap-shear della resina EFD (giunto 4 mm) su vetro silanizzato in etanolo (0,2%v/v): vengono riportati i valori di carico a rottura (F_{max}) e di resistenza al taglio dell'adesivo (τ_{max}). Le ultime righe riassumono il valore medio, il valore massimo e la deviazione standard della grandezza in colonna.

Campione (C)	Diametro, mm	F_{max} , N	τ_{max} , MPa
1	4	327,9	26,1
2	4	361,0	28,7
3	4	254,0	20,2
4	4	326,1	26,0
5	4	312,2	24,9
6	4	298,7	23,8
Media	4	313,4	24,9
Massimo	4	361,1	28,7
Dev. Std.	0	35,7	2,8