



CROSSLINKERS PER FORMULAZIONI DI ADESIVI

In questo lavoro di tesi sono state studiate diverse tipologie di crosslinkers a base di poliisocianati nella variazione delle proprietà applicative di adesivi polivinilici. Questa ricerca è stata promossa dall'azienda Vinavil SpA per ottenere informazioni sul diverso comportamento da loro evidenziato nell'uso di crosslinkers simili con diverse formulazioni di adesivi polivinilici.

Per migliorare le prestazioni di adesivi non strutturali a base di polivinilacetato (PVAc) e ottenere una maggiore resistenza agli stress termoigrometrici è necessaria l'aggiunta di crosslinkers. Infatti, gli adesivi non strutturali possono essere classificati in base alla loro resistenza a questo tipo di stress secondo la classificazione EN 204 in D1-D2-D3-D4 (Tab. 1); i prodotti commerciali di maggiore interesse sono di tipo D3, ma le loro prestazioni possono essere ulteriormente migliorate con l'aggiunta di crosslinkers prima dell'impiego, raggiungendo così la classe di durabilità D4. In particolare, l'azienda ha concentrato la sua attenzione su due tipologie di adesivi commerciali, indicate in questo lavoro con le sigle AV1 e AV2. La formulazione dell'adesivo AV1

differisce da quella di AV2 perché contiene catene del PVAc modificate dalla presenza del comonomero NMA (N-metilolacrilammide). La reazione di condensazione tra le funzioni alcoliche porta alla costituzione di un reticolo, che può formarsi a temperatura ambiente grazie alla presenza di tricloruro di alluminio ($AlCl_3$) che, oltre a coordinare i gruppi ossidrilici, favorisce la condensazione come acido di Lewis. Sebbene questa reazione porti a maggiori performance, ha la problematica dell'emissione di formaldeide. Pertanto, in previsione di future norme più restrittive, risulta necessario studiare altre formulazioni non modificate dalla presenza di NMA o altri monomeri, capaci di mantenere elevata sicurezza e basso impatto ambientale, selezionando poi

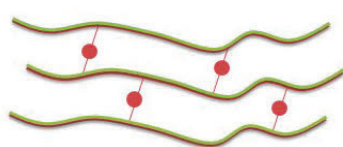
Classi di durabilità	Esempi di condizioni climatiche e campi di applicazione
D1	Interni in cui il contenuto di umidità del legno non è maggiore del 15%.
D2	Interni con occasionale esposizione a breve termine all'acqua corrente o di condensa e/o occasionale umidità elevata a condizione che il contenuto di umidità del legno non sia maggiore del 18%.
D3	Interni con frequente esposizione a breve termine all'acqua corrente o di condensa e/o notevole esposizione a umidità elevata. Esterni non esposti alle intemperie.
D4	Interni con frequente esposizione a lungo termine all'acqua corrente o di condensa. Esterni esposti alle intemperie ma protetti mediante adeguato rivestimento superficiale.

Tab. 1 - Classificazione di adesivi per legno termoplastici per applicazioni non-strutturali secondo EN 204

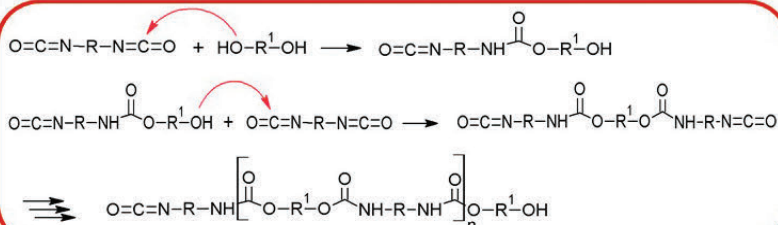
La Divisione di Chimica Industriale ha assegnato a Silvia Giorgi il premio "Miglior Tesi di Laurea Magistrale" 2019 per il manoscritto intitolato "Studio di crosslinkers per formulazioni a base di polivinilalcol".



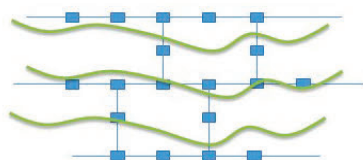
Formazione di poliuretano



Reticolazione delle catene (●)



Formazione di poliurea



Reticolo che blocca le catene di PVAc e PVOH

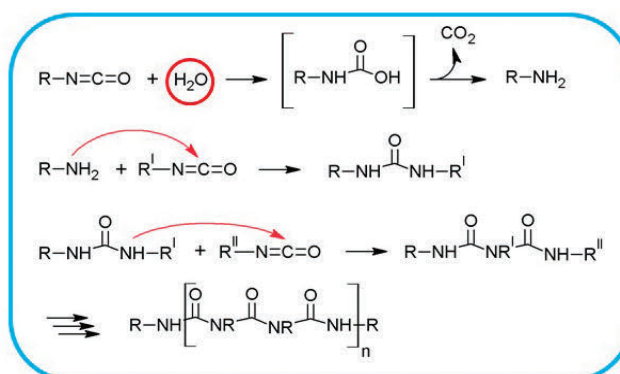


Fig. 1 - Reazioni del crosslinker

conseguentemente, i sistemi reticolanti per mantenere elevate prestazioni. Per questo motivo è stata studiata la formulazione AV2 priva sia di NMA sia di AlCl_3 , che però non garantisce le stesse prestazioni di AV1. In questo lavoro sono state indagate anche altre due formulazioni di adesivo non presenti sul mercato, per studiare il ruolo di AlCl_3 . In particolare, le formulazioni AV3 e AV4 corrispondono alle formulazioni AV1 e AV2, rispettivamente eliminando o additivando AlCl_3 . Tutte le formulazioni sono state esaminate realizzando la filmazione in presenza di diversi sistemi reticolanti a base di poliisocianati.

I crosslinkers testati in questo lavoro di tesi, indicati con le sigle CL1 e CL2, sono trimeri dell'esametilendiidocianato a struttura ciclica, ma sono stati resi idrofilici in modo diverso: nel CL1 su un gruppo isocianato è inserito un gruppo idrofilico, nel CL2 sono invece presenti gruppi ionici liberi. Nonostante questi prodotti siano simili, in azienda hanno evidenziato un diverso comportamento con la formulazione AV2, ovvero il superamento del test D4 EN 204 solo con il crosslinker CL2, ma un peggioramento delle prestazioni dopo trattamento termico in presenza dello stesso crosslinker. La reattività dei crosslinkers

può favorire la formazione di poliuretani, bloccando le catene di PVAc modificato e del polivinilalcol (PVOH) presente nella formulazione come colloide protettore. Tuttavia, questa reazione è competitiva con quella di formazione di poliuree per reazione con l'acqua presente nelle formulazioni (Fig. 1). Inizialmente, prima di valutare il comportamento con gli adesivi, sono stati studiati i crosslinkers commerciali e le loro reazioni con acqua e PVOH, valutando anche il possibile impiego di questi sistemi per la produzione di gel chimici. Successivamente, sono state confrontate le quattro formulazioni di adesivi a base di PVAc ed è stato studiato il loro comportamento sia tal quali che dopo miscelazione con i crosslinkers.

Per determinare l'efficienza dei sistemi reticolanti e la conseguente diminuzione di solubilità dei principali costituenti polimerici (PVOH e PVAc), è stato progettato un protocollo diagnostico (Fig. 2). Tutti i film ottenuti sono stati analizzati effettuando estrazioni in solventi a diversa polarità, come acetone e dimetilsolfossido (DMSO) e le frazioni solubili sono state analizzate mediante spettroscopia FT-IR e NMR. La solubilità in acetone è stata misurata me-

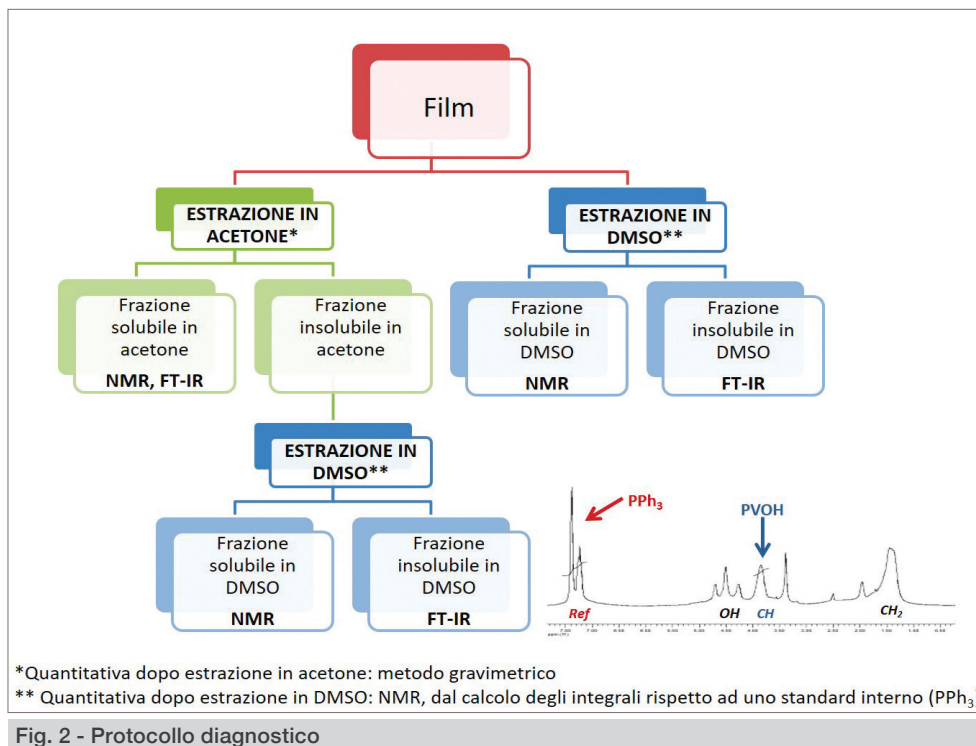


Fig. 2 - Protocollo diagnostico

dante gravimetria, mentre quella in DMSO attraverso la spettroscopia NMR, usando come standard interno la trifenilfosfina (PPh₃). Negli adesivi tal quali si osserva che l'effetto migliore nella riduzione della solubilità dei componenti polimerici si ha con la concomitante presenza di NMA e AlCl₃. L'impiego di crosslinkers con l'adesivo AV1 non ha evidenziato variazioni di solubilità in quanto la presenza di AlCl₃ e NMA risultava già efficace. Il ruolo dei reticolanti è stato invece osservato per gli adesivi AV2, AV3 e AV4, manifestando in tutti i casi la riduzione della solubilità dei componenti. Per l'adesivo AV2 è possibile osservare, a temperatura ambiente, una maggiore solubilità in presenza del crosslinker CL1 ma, effettuando la filmazione a 100 °C, si nota un'inversione del comportamento con una maggiore riduzione di solubilità in presenza del CL1. Le variazioni di solubilità dei singoli componenti dell'adesivo sono correlabili alla formazione di poliuretani che bloccano nella reticolazione le catene di PVOH e PVAc, ma la performance di ogni formulazione deve essere spiegata anche con la formazione di poliuree con diversa idrofobicità. Infatti, in presenza di un altro crosslinker, il polimetilen-polifenil-poliisocianato (PMDI), caratterizzato da maggiore idrofobicità, non

si osservano variazioni sostanziali nella solubilità ma prestazioni migliori nella resistenza allo stress termomeccanico.

In conclusione, la metodologia di studio ha permesso di evidenziare le differenze tra diverse formulazioni nella variazione della solubilità dei componenti. Ha anche mostrato che la variazione in termini di solubilità non è la sola responsabile del miglioramento delle performance dal punto di vista applicativo; in termini di resistenza meccanica risulta importante sia la presenza del reticolo tridimensionale di poliurea che quello di

poliuretano. Inoltre, una maggiore idrofobicità del reticolante può rendere il film di adesivo più resistente alla penetrazione dell'acqua nel giunto. Infine, un altro aspetto da tenere in considerazione in fase di utilizzo è l'interazione che la formulazione di adesivo riesce a creare con il legno.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia l'azienda Vinavil SpA, in particolare nella persona del Dr. Fabio Chiozza (Product/Sales Manager) e del Sig. Fabrizio Bernardini (Assistenza Tecnica Adesivi), per la fornitura dei campioni e per la preziosa collaborazione nella selezione delle tematiche di interesse per l'azienda.

Crosslinkers for Adhesives Formulations

In this work different types of polyisocyanate-based crosslinkers have been studied in the variation of the application properties of polyvinyl adhesives. This research was promoted by Vinavil company to obtain informations on the different behavior observed by them in the use of analogous crosslinkers with different formulations of polyvinyl adhesives.