

# I SISTEMI UV

## 1- Principi generali

L'UV è una radiazione elettromagnetica che copre la zona dello spettro tra i 200 e i 400nm. L'energia assorbita è data dalla seguente equazione:

$$E=h\nu$$

dove

E=energia

h= costante di Planck

$\nu$ =frequenza

L'energia fornita è responsabile delle transizioni elettroniche tra orbitali leganti e antileganti. In modo particolare le interazioni maggiormente interessate sono quelle  $\pi\pi^*$  e le  $n\pi^*$ , ossia le più deboli considerando un doppio legame tra due atomi. In realtà quelle più facilmente attaccabili risulterebbero essere le  $n\pi^*$ , tuttavia, considerando gli effetti del solvente e delle molecole circostanti, l'energia associata alle  $\pi\pi^*$  diviene più bassa e sono queste ad essere direttamente interessate dal processo. La radiazione comporta un passaggio da uno stato base di singoletto (2 elettroni nello stesso orbitale legante aventi spin opposto) ad uno stato di singoletto eccitato (1 elettrone in un orbitale legante e 1 in uno antilegante con spin opposti). Questo stato, tuttavia, ha un tempo di vita breve ( $10^{-9}$  sec), troppo breve per dar vita ad una polimerizzazione radicalica. Si presume che la molecola abbia un conversione interna, ossia un passaggio da uno stato di singoletto eccitato a uno di tripletto eccitato (1 elettrone in un orbitale legante e 1 in uno antilegante con spin uguali) che, viceversa, ha un tempo di vita 1000 volte più grande ( $10^{-6}$  sec) del precedente ed è l'iniziatore della reazione radicalica.



Pi=fotoinziatore

R=resina

La reazione è inibita dall'ossigeno atmosferico presente nell'aria, il quale ha un duplice effetto:

- elettronico, sul fotoinziatore
- chimico, sulla reazione radicalica

In primo luogo lo stato di tripletto eccitato nel quale si trova il fotoinziatore, tende ad essere spento (fenomeno di quenching) e riportato ad uno stato base "disattivo".

In secondo luogo le molecole radicaliche che via via si formano, tendono a reagire con l'O<sub>2</sub> dando perossidi che terminano la reazione.

L'ossigeno è presente sia a livello superficiale che all'interno dello strato di prodotto applicato, con una concentrazione che decresce dall'alto verso il basso. Questo spiega come mai la reazione radicalica avvenga dal basso verso l'alto (caso pratico una latta di vernice impolmonisce sotto, non sopra!)

L'assorbanza è determinata dalla legge di Lambert Beer:

$$-\ln(I/I_0) = A = \epsilon c l$$

dove

I= radiazione trasmessa

$I_0$ = radiazione

A= assorbanza

$\epsilon$ =coefficiente di estinzione

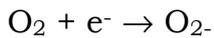
c=concentrazione della specie

l=spessore applicato

Il fotoiniziatore deve essere scelto in relazione a questa legge. Se avesse un  $\epsilon$  troppo grande, si avrebbe un'assorbanza altrettanto grande, ossia la radiazione verrebbe assorbita dalle molecole poste alla superficie dello spessore applicato senza possibilità di passare in profondità. Viceversa un  $\epsilon$  troppo piccolo comporterebbe un migliore passaggio della radiazione, ma un'insufficiente assorbanza, in cui per cui si avrebbero pochi siti radicalici per iniziare la reazione.  $\epsilon$  deve quindi avere valori intermedi perché il fotoiniziatore risulti efficace.

## 2- EB curing

Il grosso vantaggio di questo processo è la possibilità di estrarre il fotoiniziatore dalla miscela di reazione. Questo si traduce in un abbassamento del prezzo della vernice. Il sistema EB lavora sul seguente principio: se si scalda un filo di tungsteno nel vuoto, si generano elettroni che sotto l'azione di un campo elettrico possono essere accelerati. Gli elettroni così creati sono incanalati, attraverso una finestra metallica, verso il polimero che è completamente immerso in atmosfera di azoto. Infatti se l'O<sub>2</sub> fosse presente catturerebbe gli e<sup>-</sup> e la reazione non avverrebbe (un e<sup>-</sup> di 2 Kev nell'aria lavora solo per 4 cm)



La reazione radicalica è la seguente:



E' stato notato che minore è la velocità con cui sono accelerati gli e<sup>-</sup>, maggiore è il grado di polimerizzazione finale. Inoltre, come intuibile, a differenza dell'UV tradizionale, non essendoci ossigeno ed essendoci un fascio elettronico applicato, la polimerizzazione non parte dal basso verso l'alto ma in modo casuale. I vantaggi sono legati al più alto grado di polimerizzazione che si ottiene, legato anche al fatto che gli elettroni, a differenza della luce di una lampada, penetrano uniformemente nel film, producendo una durezza finale più elevata, e, di conseguenza, ad una resistenza ai solventi maggiore. Inoltre, nei sistemi pigmentati, con tale tecnologia, si ha più possibilità di aumentare il potere coprente del prodotto.

Ci sono, tuttavia, notevoli svantaggi legati all'impiantistica ( in modo particolare alla fragilità delle macchine in dotazione che si rompono abbastanza facilmente) e, soprattutto, ai costi notevoli di installazione e di manutenzione.

### 3- I fotoiniziatori

Ne esistono di due tipi: cationici e radicalici. Questi ultimi si dividono in due ulteriori categorie:

TIPO1 = fotoiniziatori che subiscono una rottura di legame, indipendenti dalla viscosità della miscela in cui si trovano

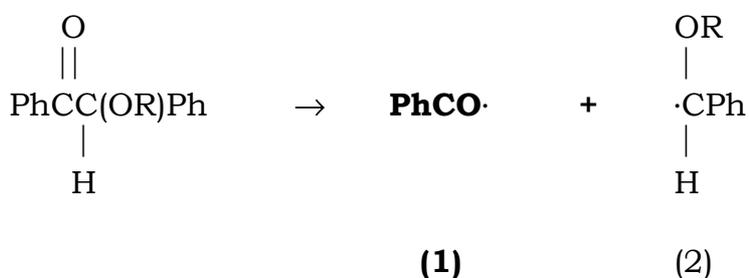
TIPO2 = fotoiniziatori che necessitano di un aiuto sinergico per produrre radicali, influenzati dalla viscosità della miscela in cui si trovano (più alta la viscosità, più difficile trovare le specie donatrici di protoni)

Evidentemente tutt' e due i tipi devono possedere particolari caratteristiche:

- corretto assorbimento
- rotture radicaliche efficienti per generare specie iniziali efficaci con resine e monomeri con cui vengono a contatto
- adeguata solubilità e stabilità nella miscela di reazione
- non devono essere tossici

PS: la conversione di un fotoiniziatore nella miscela di reazione è pari a circa 60% e comporta una contrazione del film pari al 20%.

#### TIPO 1



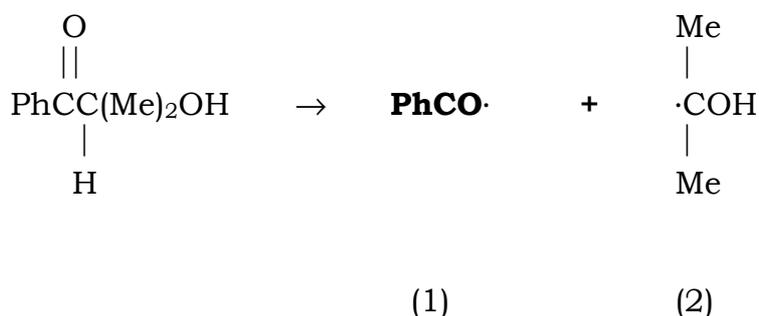
La specie in grassetto è quella reattiva. Il carbonile è responsabile dell'assorbimento della radiazione e, quindi, della successiva conversione interna. Quando R=alchile lo stato di tripletto subisce una rottura radicalica rapida ( $10^{10} \text{ sec}^{-1}$ ), viceversa quando R=acile la rottura è di gran lunga rallentata ( $10^6 \text{ sec}^{-1}$ ), viste le formule di risonanza che stabilizzano il radicale 2 formatosi. Ecco perchè nell'etere di benzoino, per esempio, R=metile. Nonostante al carbonile tripletto sia associata un'energia di 70 Kcal /mole, il processo non è esotermico. Dall'analisi del polimero finale, si è dimostrato che è la specie 1 ad iniziare la reazione. La 2 è responsabile di pochi processi polimerici come ad esempio quello dell'acido acrilico. Inoltre, un'attenta analisi del composto formatosi può spiegare il perchè dell'ingiallimento associato a questo tipo di fotoiniziatore (la 2 presenta molte possibilità di risonanza radicalica interne al fenile, transizioni elettroniche, quindi ingiallimento). Fotoiniziatori come sopra, sono stati via via abbandonati

nonostante l'ottima capacità di assorbire radiazioni e l'ottima resistenza all'inibizione dell'ossigeno. Ciò per due motivi:

-ingiallimento

-limitato potere assorbente che ne limita l'impiego a vernici trasparenti

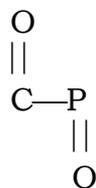
Con l'introduzione di un altro gruppo OR nella specie 2 al posto dell'idrogeno, si è aumentato il range di assorbimento ma non si è evitato l'ingiallimento. Per far ciò si è introdotto il seguente:



La 2, perdendo un protone nella miscela, forma acetone, che viene perso, non è maleodorante e non ingiallisce. Per renderlo più solubile all'acqua, senza alterarne le proprietà, esiste la versione in cui il Ph è sostituito in 4 con un gruppo 2-idrossietossi. Per avere meno specie non reattive presenti nella miscela, la Lamberti ha pensato di ancorare fotoiniziatori del tipo precedente ad una parte polimerica, costruendo il KIP 2959, rendendolo anche watercompatible.

Un altro tipo non ingiallente comporta l'introduzione di un gruppo 1OH cicloesile al posto del C(Me)<sub>2</sub>OH. Questo ha un ottimo funzionamento ma porta alla formazione di cicloesanone come prodotto secondario di reazione, maleodorante.

Un altro tipo 1 di fotoiniziatori sono gli acil e, ancora più interessanti, bisacil fosfinossidi. Questa tipologia è caratterizzata da un alto potere assorbente, fattore che ne ha permesso l'impiego in sistemi pigmentati. Il gruppo



subisce rottura radicalica molto facilmente dando vita a due specie entrambi reattive e capaci di dare polimerizzazione. Limite di questi reagenti è l'alta sensibilità all'ossigeno, fattore che li rende poco utilizzabili in applicazioni su bassi spessori, laddove è necessaria un'aggiunta di ammina. Viceversa su alti spessori, dove l'inibizione si sente meno, funzionano benissimo.

Il gruppo COPO disegnato sopra, è un gruppo cromoforo in risonanza, fattore che spiega il colore giallo ad essi associato. La sua particolarità è legata al fatto che una volta rotto il legame CP, si ha la rottura del cromoforo e il prodotto diventa trasparente. Questo permette alla luce di passare più facilmente e quindi alla reazione di procedere. Questo fatto associato all'alto potere assorbente tra i 380 e 420 nm, ne spiega la grossa efficacia. In poche parole è come se, una volta applicato il film di vernice, questo decolorasse gradualmente e permettesse sempre di più alla luce di filtrare in profondità e di fare partire la reazione. L'assorbimento così spostato verso il visibile è da attribuirsi al legante 2,5 metossifenilico situato sull'atomo di carbonio. Vista la completa schermatura dello spettro del biossido di titanio fino a 400nm, si capisce come mai questo fosfinossido sia efficace nell'essiccazione di composti pigmentati. In questi sistemi occorre considerare che la luce si diffonde all'interno del film di vernice applicato, tramite il fenomeno di light scattering, ossia tramite fenomeni di riflessione e rifrazione che si propagano dalle particelle di pigmento presenti che le permettono di penetrare. Il  $Ti_2O$  ben si presta a questo tipo di fenomeno a differenza del nero e, in generale, dei pigmenti scuri.

## TIPO 2

A questa categoria di fotoiniziatori appartengono i benzofenoni. Questa classe necessita della presenza di un agente sinergico nella miscela di reazione che è costituito solitamente da ammine con protoni in  $\alpha$  disponibili. Il meccanismo di reazione non è più basato sulla rottura radicalica, bensì sulla donazione di un protone al gruppo carbonilico. Questo porta alla formazione di un idrossi radicale e di un  $\alpha$ -ammino radicale che è la vera specie reattiva nella miscela di reazione. Utilizzando questa classe di composti l'inibizione dell'ossigeno è ancora più ridotta, questo perché il radicale amminico ha una grossa affinità con questa molecola. Infatti, a differenza delle specie  $R\cdot$  delle resine che portano allo spegnimento della polimerizzazione, formando perossidi via via degradantisi, questi ammino perossidi che si formano sono ottimi persecutori radicalici. Inoltre, come intuibile, questi permettono un progressivo consumo dell'ossigeno nel film di reazione e, quindi, un deciso aumento della cinetica della reazione. Tutto ciò spiega il perché dell'impiego della classe 2 nell'essiccazione di bassi spessori di prodotto applicato, laddove la concentrazione di  $O_2$  è elevata.

Il motivo per cui questa classe sottostà a un meccanismo di donazione protonica anziché di rottura radicalica, è spiegabile col fatto che lo stato di tripletto del benzofenone ha un tempo di vita molto lungo (risonanza con due sistemi benzenici) e quindi è molto sensibile al quenching dell'ossigeno. Tuttavia la cinetica proposta dalle ammine, ha un'energia di attivazione più bassa e l'inibizione dell'ossigeno passa in secondo piano. Ovviamente qualsiasi specie donatrice di protoni può fare da quencher sulla reazione (esempio acrilati, metacrilati e stirene la rallentano).

#### 4- I monomeri

Composti a basso peso molecolare, che aiutano a tagliare la viscosità del prodotto e, contemporaneamente, aumentano il numero di gruppi funzionali disponibili per la polimerizzazione. Sono i responsabili dell'essiccazione del polimero. I difetti legati all'impiego di questi composti sono la loro volatilità e la loro alta irritabilità. Sono classificati come mono, bi, tri, etc. funzionali.

##### -monofunzionali

I più usati sono:

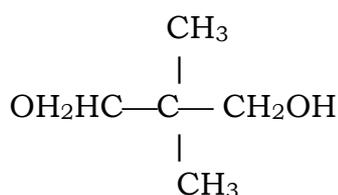
- isobornilacrilato (molto reattivo, fornisce film molto consistenti)
- 2 idrossietilacrilato
- acido acrilico
- butilacrilato

##### -difunzionali

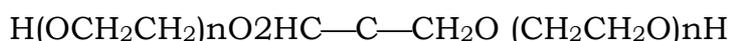
I più usati sono:

- TPGDA
- HDDA
- TEGDA

La funzionalità è definita dal numero di gruppi funzionali per mole di prodotto. L'irritabilità è tanto più alta quanto più alto è il numero di gruppi acrilici per mole. Quindi maggiore funzionalità più alta irritabilità. Per ridurla si opera una semplice reazione. Presa la base:



e fatta reagire con una base epossidica, si arriva a



ossia, dopo l'esterificazione con acido acrilico, il numero di acrilati diminuisce in rapporto al peso molecolare, quindi il prodotto risulta meno irritante, ma anche meno reattivo.

## -trifunzionali

I più usati sono:

-TMPTA

-PETA ( reattivissimo, ma alta viscosità, dovuta alla presenza di legami idrogeno nel prodotto)

La reattività è direttamente proporzionale alla funzionalità. Tuttavia una funzionalità troppo alta può comportare un eccesso di doppi legami non reagiti e, di conseguenza, una maggiore inconsistenza del film essiccato.

Confrontando le due tipologie di monomeri si può affermare che:

i monofunzionali hanno bassa viscosità, polimerizzano attraverso un “groviglio molecolare”, servono per plasticizzare il polimero, molti sono tossici e volatili. I di e tri funzionali hanno più alta viscosità, polimerizzano formando una rete tridimensionale ben precisa, si contraggono notevolmente, forniscono film molto duri e poco elastici.

## -oligomeri

Molti sono ottenuti dal bisfenolo A e sono caratterizzati da buona aderenza, flessibilità e resistenza chimica. Utilizzando il Bisfenolo f (H al posto del metile) si ha un polimero meno ingombrante stericamente e quindi più elastico.

Gli epossidici sono ottenuti da un acido insaturo in reazione con l'eossido e l'acido acrilico. Sono caratterizzati da bassi costi, bassa irritabilità, ma sono più lenti in essiccazione.

Uretano acrilati: si formano da un isocianato multifunzionale con un acrilico con siti potenzialmente funzionali (es. 2-idrossietilacrilato). Più aumento la concentrazione dell'acrilato, più aumenta la flessibilità del sistema, più diminuiscono la durezza e la velocità di essiccazione.

I polioli con i diisocianati danno vita a strutture ramificate.

Un interessante classe di composti è quella dei dendrimeri. Si costruiscono a partire da composti tetrafunzionali (4OH), facendoli reagire con dioli acrilati, in modo tale da raddoppiare la funzionalità del sistema, e così via. Se si utilizzano gli acidi grassi come terminatori di catena, si ottengono polimeri assolutamente non idrosolubili. Con acido acrilico, si ottengono composti con caratteristiche simili ai poliuretanic.

Classe interessante è quella dei poliesteri insaturi, ottenuta per reazione tra i dioli e le anidridi isoftalica e maleica.

Da tenere in considerazione i siliconi acrilati, flessibili e estensibili stranamente molto sensibili all'inibizione dell'ossigeno.

## 5- Resine

Le resine sono macromolecole che impartiscono le richieste proprietà finali alle vernici. Sono classificate a seconda dei principali gruppi chimici che le caratterizzano (uretanici, poliesteri, etc.) Possono essere preparate da prodotti naturali quali gommalacca, colofonia, etc.. Possono essere caratterizzate tramite

- residui idrossilici presenti
- viscosità
- peso molecolare
- valore di acidità
- funzionalità
- colore

Le resine acriliche uv sono preparate facendo reagire i residui acidi e idrossilici del polimero, che va formandosi, con l'acido acrilico. questo passaggio giustifica il notevole innalzamento di prezzo (20-25%) che si registra passando da una resina convenzionale a una acrilica.

L'ordine di reattività delle strutture aventi doppi legami e che reagiscono coi sistemi uv cresce in questo senso:

legame doppio interno < sistema vinilico < sistema allilico(per es stirene) < metacrilato << acrilato

### -TIPI DI RESINE

#### *Epossiacrilate*

Si formano da acido insaturo epossidato e fatto reagire con acido acrilico. Nella loro formulazione può essere introdotto il bisfenolo A o F(più flessibile) per migliorarne la reattività (il protone dell'eossido che reagisce col bisfenolo è molto facile da asportare e migliora moltissimo la reattività del sistema) e alterarne le caratteristiche. In generale queste resine sono:

economiche, veloci in essiccazione, durezza elevata, hanno un'ottima resistenza, scarsa aderenza, scarso bagnamento dei pigmenti

#### *polieteri acrilate*

essiccazione veloce, scarsa durezza

#### *Poliesteri acrilate*

Si formano da anidridi ftalica o maleica in reazione con un diolo o un triolo. Successivamente i siti idrossilici e acidi sono fatti reagire con l'acido acrilico per ottenere il prodotto finale. Hanno:

buon bagnamento dei pigmenti, reattività bassa, bassa viscosità

## *Poliuretane acrilate*

Si ottengono per reazione tra i siti idrossilici con isocianati e acido acrilico. Sono caratterizzate da:

alti costi, buona flessibilità, buona resistenza, buona adesione

Facciamo un confronto generale tra resine e monomeri:

I monomeri influenzano: la struttura del polimero, la reologia del prodotto, la velocità di reazione, la densità del crosslink, la resistenza del prodotto, il tg del film essiccato, la contrazione del polimero, l'adesione.

Le resine influenzano: l'ingombro sterico del polimero finale, la durezza o la flessibilità di questo, la resistenza all'abrasione e ai solventi e, in modo inferiore al monomero, la velocità di reazione.

PS: più un prodotto è reattivo più è liscio alla fine il film che si ottiene. Infatti occorre considerare che la reazione di essiccazione comporta il passaggio da un doppio legame ad un legame semplice, dove la lunghezza di legame C-C è superiore. Questo implica uno stretching molecolare che giustifica l'affermazione precedente. E' evidente che ciò comporta un problema inverso, ossia, tanto più reattivo è un prodotto tanto più difficile sarà opacizzarlo (reattività maggiore, riflessione maggiore).

## 6- Valutazione del grado di essiccazione

Ci sono tre tipologie differenti di valutazione:

- spettroscopiche
- fisiche
- empiriche

### Spettroscopiche

Si basano sull'osservazione di spettri NMR o IR. Si prende il campione prima dell'essiccazione e lo si analizza, dopodichè si osserva la progressiva scomparsa dei picchi correlati ai caratteristici gruppi funzionali della molecola (nell' IR, per es., gli acrilati assorbono a 810, 1640/1620  $\text{cm}^{-1}$ , gli epossidici a 795  $\text{cm}^{-1}$ , i vinil eteri a 1635  $\text{cm}^{-1}$ ).

### -Fisiche

Il metodo migliore è seguire le variazioni del Tg nel composto che viene essiccato. Si avranno valori in continua crescita, col progredire del grado di essiccazione.

### -Empiriche

*Test del pollice:* Facendo pressione col pollice sul film essiccato, si osserva la traccia lasciata, questa sarà tanto più marcata quanto più molle è la pellicola.

*Test di sfregamento:* Un panno di feltro imbevuto d'acetone, è stracciato meccanicamente avanti e indietro sulla superficie campione. Il numero di passaggi necessari all'alterazione del film è indice del grado di polimerizzazione del polimero e della sua resistenza al solvente.

*Durezza della matita:* la consistenza del film è analizzata scrivendo sulla superficie con una matita a pressione d'incidenza variabile. Quanto meno essiccato tanto più facile sarà inciderlo.

*Fragilità:* occorre ripiegare a 180° la pellicola essiccata (per esempio su un cartoncino) e verificare il numero di spaccature che si registrano sulla piega. Tante più se ne vedono, tanto più fragile sarà il film.

*Test acido base:* simile a quello dell' acetone, ma utilizzando HCl e NaOH. Questo test misura il grado di idrolisi associabile alla vernice.

*Durezza del pendolo:* si fa oscillare un pendolo sulla superficie del film e si contano il numero di oscillazioni o il tempo necessario affinché si fermi. Tanto più essiccato tanto più lungo sarà il tempo e tanto più numerose le oscillazioni.

## **7- Vernici in polvere**

Le vernici in polvere hanno un ben definito ambito nel mercato, molto usate per superfici metalliche vista la loro durabilità e ottima adesione alla superficie. Il processo di essiccazione avviene attraverso due stadi:

- fusione tramite un forno IR
- essiccazione sotto lampade uv

Le resine utilizzate sono termoindurenti di natura acrilica, epossidica e poliestere. Il vantaggio di questa tecnologia è strettamente correlato al fatto che, trattandosi di polveri, si ha un residuo secco maggiore nella vernice, non si hanno emissioni di solvente o altro come si possono avere nell'uv tradizionale e si hanno prodotti meno tossici.

Il processo di fusione avviene attraverso due stadi:

- scioglimento della polvere
- distensione della vernice applicata

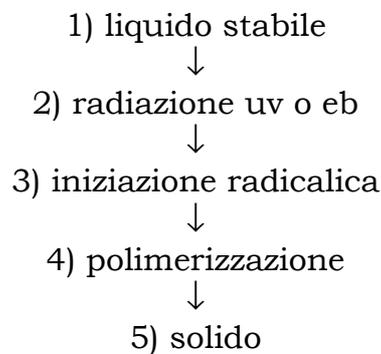
Il grosso problema correlato a questa tipologia di verniciatura è legato alle alte temperature necessarie alla fusione della polvere stessa. Questo impedisce il suo impiego per l'applicazione su substrati quali il legno, facilmente alterabile ad temperature superiori ai 100°. L'ideale sarebbe trovare un punto di fusione sufficientemente basso per estendere questa tecnologia. Progressi sono stati fatti ma la tecnica resta ancora inutilizzabile.

## 8- Panoramica generale sulle vernici uv

Le vernici sono applicate per 4 ragioni principali:

- protezione (contro abrasione e corrosione)
- decorazione (vernici e inchiostri)
- informazione (adesivi, libri, etichette)
- funzionalizzazione (circuiti stampati)

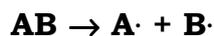
Solitamente i metodi applicativi richiedono che la vernice sia fluida, per questo in essa vi sono buone percentuali di solvente. Essa deve rimanere fluida durante l'applicazione ma, contemporaneamente, essiccare rapidamente sia fisicamente che chimicamente. I passaggi necessari all'essiccazione sono i seguenti:



La fase cruciale è rappresentata dai passaggi 3 e 4 e avviene in un tempo compreso tra il decimo e il centesimo di secondo.

Può avvenire attraverso tre differenti tipi di meccanismo:

- radicalico



- cationico



- eb



$e^k$ = elettrone ad alta energia

$e^t$ = elettrone a energia termica

$A\cdot$  specie che inizia la polimerizzazione radicalica

Per quanto riguarda il sistema eb, come già detto in precedenza, necessita di un atmosfera inerte quale ad esempio quella d' azoto. Tuttavia una drastica riduzione di costo si avrebbe facendo uso della anidride carbonica ma, essendo questa un catturatore di e-, il sistema eb diverrebbe meno efficiente.

Particolare attenzione merita l'ultima innovazione che prevede l' utilizzo dei sistemi uv in una camera a immersione in CO<sub>2</sub>. Per questo tipo di verniciatura sarebbero sufficienti normali lampadine da pochi watt di potenza (quelle di casa nostra per internderci). Ciò permetterebbe di ridurre drasticamente la concentrazione di fotoinziatore nelle formulazioni e un drastico abbassamento dei prezzi degli impianti di verniciatura.

#### -VANTAGGI E SVANTAGGI DELLA VERNICIATURA UV

##### VANTAGGI

- essiccazione istantanea
- costi di energia ridotti
- riduzione VOC
- Pot life lungo
- Spazio impianti richiesto ristretto

##### SVANTAGGI

- inibizione dell'ossigeno
- sensibilità all'umidità (cationica)
- alti costi materie prime
- materie prime irritanti,nocive
- Range limitato di materie prime

## 9- Parametri associati al processo di polimerizzazione radicalica

### -VELOCITA' DI REAZIONE

La penetrazione della luce in un film di vernice applicata varia con la seguente equazione:

$$I = I_0 e^{-\epsilon c l}$$

Tanto più guardo in profondità tanto meno la luce filtra. Ciò comporta che una molecola di fotoiniziatore situata a 60  $\mu\text{m}$  è meno colpita dalla luce e, quindi, meno attivata di una a 10 (Si possono così avere dei gruppi funzionali non reagiti che inficiano le proprietà del film essiccato). La velocità della reazione dipende sia dalla intensità della luce sia dalla quantità di fotoiniziatore presente. Quest'ultima affermazione è vera sino ad una determinata concentrazione di attivatore, oltrepassata la quale si ha l'effetto contrario. Infatti occorre considerare che quest'ultimo è sì un'iniziatore di catena, ma può anche essere sito terminale; quindi, maggiore è la quantità, maggiore è la probabilità di terminare il polimero che va formandosi, il quale si ritrova ad avere un minor tempo di gel e, quindi, un tempo insufficiente per crescere e propagarsi. Di conseguenza si ottiene una maggiore essiccazione a livello superficiale e un minor grado di polimerizzazione in profondità. Inoltre, non ultimo, occorre tener presente che l'iniziatore radicalico è anche assorbitore di luce uv. Tutto ciò porta ad ottenere un film più raggrinzito, friabile, con scarsa adesione e scarsa resistenza allo sfregamento.

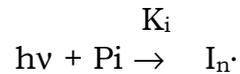
Per quanto concerne le resine e i monomeri, questi ultimi avendo più mobilità e più siti reattivi sono i veri responsabili del crosslink finale del polimero e, di conseguenza, la cinetica di reazione è strettamente connessa alla loro concentrazione. Riassumendo:

$$\text{Rate} \propto \frac{[P_i]}{dt} \cdot \frac{[\text{monomero}]}{dt}, I_0, \text{efficienza quantica di } P_i, \text{ mobilità della catena}$$

che si forma, numero e tipo di siti terminali, funzionalità delle specie

Analizziamo più a fondo la dipendenza della **velocità di reazione** dalla **intensità applicata**.

All'**inizio** si ha che



Ma

$$hv \propto I_{ab} \text{ (luce assorbita)}$$

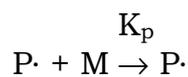
Ma  $I_{ab}$

$$I_{ab} = \text{intensità applicata} - \text{intensità trasmessa} = I_0 - I = I_0(1 - I_0 e^{-\epsilon c l})$$

La velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione del fotoiniziatore e della luce assorbita, ossia

$$\frac{d[I_n]}{dt} = K_i I_0(1 - e^{-\epsilon c l})[P_i]$$

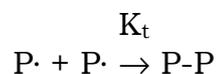
Considerando la reazione di **polimerizzazione** si ha che



Quindi

$$\frac{-d[M]}{dt} = K_p [P \cdot][M]$$

Alla **fine**



All'equilibrio si avrà che

$$\frac{d[P-P]}{dt} = K_t [P\cdot]^2 = \frac{d[I]}{dt} = K_i I_0 (1 - e^{-\epsilon c l})$$

Quindi

$$P\cdot = \frac{(K_i)^{1/2}}{(K_t)^{1/2}} (I_0 - I_0 e^{-\epsilon c l})^{1/2}$$

Da cui

$$\frac{-d[M]}{dt} = K_p K_i^{1/2} I_0^{1/2} (1 - e^{-\epsilon c l})^{1/2} [M]$$

Cioè la velocità di reazione dipende dal quadrato dell'intensità applicata, traducendo in soldoni: meglio avere due lampade a intensità dimezzata che una lampada sola al doppio dell'intensità. Infatti supponendo l'intensità pari a 64:

1 lampada

$$\text{velocità} = 64^{1/2} = 8$$

2 lampade a 32

$$\text{velocità} = 32^{1/2} + 32^{1/2} = 11,2$$

#### - GRADO DI POLIMERIZZAZIONE

Non può essere definito allo stesso modo della velocità di reazione. Esso dipende dai centri reattivi potenziali presenti nella miscela di reazione. Quanto più l'essiccazione avanza, la viscosità del sistema aumenta e la mobilità dei siti reattivi diminuisce, cosicché siti potenziali di reazione restano isolati e possono rimanere non reagiti. Il grado di polimerizzazione dipende da:

- viscosità
- mobilità della catena crescente di polimerizzazione
- temperatura
- concentrazione delle specie insature
- natura chimica di resine e monomeri
- reazioni di terminazione

- reazione di post cure

Occorre tener presente che nè il grado di polimerizzazione nè la velocità di reazione inficiano il grado di essiccazione. Un polimero allo stesso grado di essiccazione può essere costituito da catene corte o lunghe. Ci possono essere vari gradi di crosslinking interni al reticolo polimerizzato.

Da cosa dipende l'adesione tra vernice e substrato?

Dai seguenti fattori:

- da un collegamento interpenetrante tra prodotto e substrato
- da eventuali legami idrogeno
- da interazioni dipolo dipolo

## 10- La strumentazione

La dose di energia necessaria per una vernice uv è difficile da definire, dato che non tutte le lunghezze d'onda emesse sono assorbite dal sistema. Comunque, sapendo che l'efficacia della lampada, espressa in W/cm, è la potenza della lampada diviso la sua lunghezza e che l'energia dipende dalla velocità di uscita del pezzo dal tunnel si può derivare che:

se  $n$  è il numero delle lampade,  $P$  la potenza e  $T_p$  la velocità di uscita, l'energia emessa è pari a :

$$E = (1/T_p)nP$$

Dalla geometria della lampada si può calcolare l'area della superficie esposta e, tramite il suo spessore, il volume esposto, con il quale si ricava la dose di energia espressa come:

$$\text{Dose} = \text{Energia/volume}$$

che è esprimibile come

$$\text{MJ/Kg}$$

MJ=megajoule

dove 1 joule=1 watt secondo

### - Le Lampade

Sfruttando queste conoscenze sono state create le lampade per i sistemi uv. Queste sono costituite da un tubo di quarzo all'interno del quale si pone un elettrodo di tungsteno. Nel bulbo di quarzo sono posti un gas nobile, Ar per solito, e vapori di mercurio. Gli elettroni prodotti dal filamento di tungsteno, eccitano le molecole di Ar le quali per collisione con il Hg nebulizzato, trasferiscono la loro energia. Il Hg ricadendo allo stato fondamentale emette una radiazione nel campo ultravioletto. La reazione interna è la seguente:



Queste lampade hanno un'emissione tipica a 366nm e sono di colore giallo. Drogandole col Gallio si arriva ad un'emissione vicino al visibile a 420nm e il colore diventa violetto. In quest'ultimo caso, data l'interazione tra il filamento e gli alogenuri del metallo, le lampade hanno un tempo di vita inferiore.

Nel caso delle lampade Hg, sono da tenere in considerazione i picchi che si trovano nella regione compresa tra i 220 e i 280nm, zona tipica dell'assorbimento dei legami  $\pi-\pi^*$ . Il picco caratteristico a 366 dipende molto dalla T interna della lampada, la quale, per solito, si aggira intorno i 600°. Il calore interno aiuta a vaporizzare ulteriormente altri atomi di mercurio. Gli ioni del Hg conducono e quindi contribuiscono al passaggio di corrente tra i due elettrodi, finchè si raggiunge uno stadio di equilibrio.

Precauzioni nell'uso delle lampade:

- mai maneggiarle a mani nude, perchè si potrebbero lasciare delle sostanze sull'involucro che, una volta accesa la lampada, carbonizzano e possono agire come filtri di luce o attenuatori oppure bucare la lampada stessa
- attenzione nell'operazione di montaggio dato che contengono materiali potenzialmente esplosivi.

Il tempo di vita è di solito vicino alle 3000 ore. La pressione interna vicina alle 10 atm.

- *I riflettori*

Per non disperdere la luce emessa dalla lampada sono stati inventati i riflettori. Ve ne sono di due specie, ambedue fatte di alluminio:

- parabolici
- ellittici

Se su una sorgente uv si monta il primo tipo, ci si trova in presenza di una lampada non focalizzata, viceversa nel secondo caso si ha una lampada focalizzata. Nel primo caso i fasci di luce riflessa che si abbattono sul film di vernice, sono uniformemente distribuiti sulla sua superficie, viceversa, nel secondo caso si ha una confluenza in un punto solo.

Quali sono le differenze tra i due sistemi? Nel caso di riflettori paralleli il grafico dell'intensità mostra una parabola schiacciata con un vertice non ben definito, viceversa nell'altro caso si ha una parabola appuntita.

Che effetti si registrano sul film di vernice? Mentre il riflettore parabolico consente una polimerizzazione graduale, il riflettore ellittico dà vita ad una polimerizzazione istantanea.

Sostanzialmente il primo tipo si preferisce al secondo, anche se questo meglio si adatta per l'essiccazione di grossi spessori di prodotto applicato. La dose energetica applicata è indipendente dal riflettore utilizzato. Sopra questo, solitamente, si monta un sistema di raffreddamento ad acqua o ad aria, che può essere adattato per rimuovere l'ozono che si forma.

A causa dell' eccessivo calore che possono fornire tali tipi di lampade, sono state inventate le cosiddette albatros o lampade fredde. Queste permettono di eliminare la componente IR dall'emissione tramite riflettori diecrici. E' stato comunque constatato che il grado di crosslink di un polimero essiccato in questo modo è decisamente inferiore a quello di una lampada normale. Infatti la cinetica di una reazione è strettamente dipendente dalla T, più alta T migliore la reazione.