Impiego di polibutadieni per la flessibilizzazione di coating epossidici UV-reticolati

Use of polybutadienes for the flexibilization of UV-cured epoxy-coatings

M. Sangermano, G. Malucelli, R. Bongiovanni, G. Gozzelino, F. Peditto, A. Priola
Dipartimento di Scienza dei Materiali, e Ingegneria Chimica - Politecnico di Torino, Italy

Introduzione

Il processo di reticolazione UV è una tecnica di polimerizzazione in cui la radiazione induce la trasformazione rapida di un monomero liquido in un polimero solido. Specie cationiche o radicaliche vengono generate per interazione della luce UV con un adatto fotoiniziatore[1]; nel caso di polimerizzazione con meccanismo cationico si utilizzano i sali di onio per generare acidi di Brönsted molto forti tramite fotodecomposizione[2].
Il processo cationico presenta alcuni vantaggi rispetto a quello radicalico[3], in particolare l'assenza di inibizione da parte dell'ossigeno, basso ritiro del prodotto finale, le buone proprietà meccaniche dei materiali reticolati, la buona adesione a diversi substrati. Inoltre, i monomeri che vengono impiegati sono generalmente caratterizzati da basso potere irritante e bassa tossicità. Diversi tipi di monomeri e oligomeri sono stati proposti e sono riportati in letteratura[4, 5]; tra questi vengono impiegati principalmente gli epossidi. Una delle principali limitazioni all'impiego delle resine epossidiche UV reticolabili attualmente disponibili è la loro bassa reattività, specialmente se paragonate alle resine acriliche[6]. Tra le strutture più reattive vi sono i diepossidi cicloalifatici che risultano più reattivi dei glicidil eteri a causa della tensione dell'anello[7, 8].
Si osserva tuttavia che la loro polimerizzazione procede rapidamente negli istanti iniziali, poi la velocità di processo diminuisce sensibilmente fino a che la diffusione delle specie reattive viene impedita dalla gelificazione del sistema. La polimerizzazione pertanto si ferma spesso prima che tutti i gruppi polimerizzabili siano consumati e un elevato numero di gruppi epossidici rimane non reagito.
La struttura rigida creata contribuisce inoltre ad uno scarso allungamento e notevole rigidità del coating: in molte applicazioni nel campo dei rivestimenti c'è invece la necessità di materiali caratterizzati da resilienza e flessibilità. Un modo per ottenere allo stesso tempo una polimerizzazione veloce e completa e migliorare le caratteristiche del materiale è quello di introdurre degli agenti plasticizzanti reattivi. In un lavoro precedente sui sistemi epossidici è stato riportato l'impiego di olio di soia epossidato[9]. In questo lavoro riportiamo i risultati ottenuti impiegando dei polibutadieni epossifunzionalizzati o idrossifunzionalizzati come additivi per sistemi epossidici modello, descrivendo sia la cinetica di fotopolimerizzazione che le proprietà dei prodotti reticolati.

Introduction

The UV curing process is a polymerization technique in which radiations induce a fast transformation of a liquid monomer into a solid polymer. Radical or cationic species are generated by interaction of UV light with a suitable photoinitiator[1]. Onium salts initiate the cationic curing process by generating very strong Brönsted acids upon photodecomposition[2]. Cationic photoinduced process presents some advantages over the radical ones[3], in particular lack of inhibition by oxygen, low shrinkage, good mechanical properties of the UV cured materials and good adhesion properties to various substrates. In addition, the monomers employed are generally characterized by low irritation and toxicity properties.
Different types of monomers and oligomers have been proposed and reported in the literature[4,5]; among them epoxides are mainly used at present in industry because of their availability and their good properties after curing. One of the main limitation to the use of UV curable epoxy resins lies in their relatively low reactivity, especially when compared to the widely used acrylic resins[6]. Biscycloaliphatic diepoxides are known to be more reactive than glycidyl ethers, because of the strain of the adjacent cyclohexane ring[7]; for this reason they are the most used in photocuring applications[8]. In such network forming systems, polymerization proceeds rapidly in the first step, then slows down but still occurs till the monomer can diffuse to the fixed propagating sites within the swollen gel. However, as the Tg of the network approaches the curing temperature, vitrification sets in. At this point, the diffusion of the monomers is prevented and polymerization actually stops before all the polymerizable groups are consumed. As a result, a large amount of epoxy groups can remain unreacted.
While such resins have excellent solvent resistance, their rigid structures contributes to their rather poor elongation and flexibility characteristics. In many coatings applications there is a need for tough, but flexible materials.
A way to obtain a fast but complete polymerization of epoxy resins and assure flexibility consists in introducing reactive plasticizing agents. A previous paper describes the use of epoxide soybean oil[9]. In this paper we report the results obtained by using a typical epoxy functionalized polybutadiene, we will discuss both the kinetics of the photopolymerization and the properties of the epoxy networks.