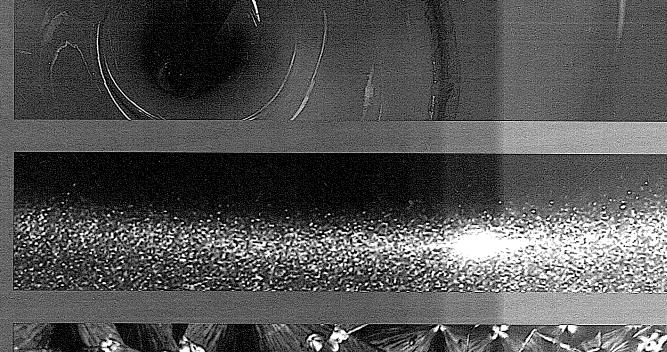
Vernici

materiali tecnologie proprietà





a cura di Stefano Turri



CASA EDITRICE AMBROSIANA

Copyright @ 2007 C.E.A. Casa Editrice Ambrosiana

I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica, di riproduzione e di adattamento totale o parziale, con qualsiasi mezzo (compresi i microfilm e le copie fotostatiche) sono riservati per tutti i paesi.

Fotocopie per uso personale (cioè privato e individuale) nei limiti del 15% di ciascun volume possono essere effettuate negli esercizi che aderiscono all'accordo tra SIAE - AIE - SNS e CNA - Confartigianato - CASA del 18 dicembre 2000, dietro pagamento del compenso previsto in tale accordo. Per riproduzioni ad uso non personale l'editore potrà concedere a pagamento l'autorizzazione a riprodurre un numero di pagine non superiore al 15% delle pagine del presente volume. Le richieste per tale tipo di riproduzione vanno inoltrate a:

Associazione Italiana per i Diritti di Riproduzione delle Opere dell'ingegno (AIDRO)
Corso di Porta Romana 108
20122 Milano
tel. 02 89280804, fax 02 89280864
e-mail: secreteria@aidro.org

L'editore, per quanto di propria spettanza, considera rare le opere fuori del proprio catalogo editoriale. La riproduzione a mezzo fotocopia degli esemplari di tali opere esistenti nelle biblioteche è consentita, non essendo concorrenziale all'opera. Non possono considerarsi rare le opere di cui esiste, nel catalogo dell'editore, una successiva edizione, le opere presenti in cataloghi di altri editori o le opere antologiche. Nel contratto di cessione è esclusa, per biblioteche, istituti di istruzione, musei ed archivi, la facoltà di cui all'art. 71 - ter legge diritto d'autore.

Realizzazione editoriale: Epitesto srl, Milano Impaginazione: BaMa srl, Vaprio d'Adda Copertina: Francesca Gambardella e Paolo Soro

Si ringrazia Sergio Aveta di Alter Ego (Senago), per le immagini di pagina 77 (utilizzata anche in copertina), pagina 98 e pagina 107. Si ringrazia il sig. Mario Carrieri per l'immagine di pagina 147.

Prima edizione: febbraio 2007

Ristampa

4 3 2 1 0 2007 2008 2009 2010 201

Realizzare un libro è un'operazione complessa, che richiede numerosi controlli: sul testo, sulle immagini e sulle relazioni che si stabiliscono tra loro. L'esperienza suggerisce che è praticamente impossibile pubblicare un libro privo di errori. Saremo quindi grati ai lettori che vorranno segnalarceli.

Per segnalazioni o suggerimenti relativi a questo libro rivolgersi a: C.E.A. Casa Editrice Ambrosiana via Gargano 21, 20139 Milano fax 02 52202260

e-mail: redazione@ceaedizioni.it

Sul sito www.ceaedizioni.it è possibile verificare se sono disponibili errata corrige per questo volume. Accedendo, attraverso il menu sulla sinistra, alla pagina *Per l'università*, è possibile visualizzare l'elenco dei volumi per i quali è disponibile un errata corrige cliccando sulla voce *Errata corrige* presente nelle diverse categorie dell'elenco degli strumenti per lo studio. Nel caso, è possibile scaricare il relativo PDF alla sezione *Servizi* della scheda dedicata al volume, raggiungibile cliccando sul titolo del volume stesso.

Stampato da GECA Industrie Grafiche via Magellano 11, Cesano Boscone (MI) per conto della C.E.A. Casa Editrice Ambrosiana, via Gargano 21, 20139 Milano

Indice

	Prefazione		3.5	Le leggi costitutive	87
	L'industria dei prodotti vernicianti:		3.6	Fluidi di Bingham e soglia	
mer	cato, ambiente, innovazione			di scorrimento	90
(Car	(Carlo Parodi)		3.7	Effetti tempo dipendenti	
				nei fluidi viscosi. La tissotropia	91
Cap	itolo 1 – INTRODUZIONE AI MATER	IALI	3.8	Misura della viscosità e reometria	93
POL	IMERICI (Stefano Turri)	1	3.9	La reologia delle sospensioni	98
1.1	Introduzione	2			
1.2	Pesi molecolari e distribuzioni	3	Cap	itolo 4 – MECCANISMI DI FORMAZ	IONE
1.3	Polimerizzazione	5	DEI	. FILM (Giuseppe Gozzelino)	107
1.4	Morfologia e temperatura		4.1	Introduzione	108
	di transizione vetrosa T_a	8	4.2	Deposizione del film liquido a	
1.5	Comportamento meccanico			spessore controllato	108
	e reologico	13	4.3	Evoluzione del film liquido	
1.6	Reticolazione	17		dopo deposizione	116
1.7	Previsione delle proprietà		4.4	Indurimento del film	126
	dei polimeri	19	4.5	İndurimento per	
				essiccamento fisico	127
Capi	Capitolo 2 – STRUTTURA E REATTIVITÀ		4.6	Indurimento per reazione chimica	142
DEI	LEGANTI (Stefano Turri)	23		-	
2.1	Introduzione	24	Cap	itolo 5 – PRINCIPI DI FORMULAZ	IONE
2.2	Oli siccativi e resine alchidiche	27	(Pac	olo Gronchi)	147
2.3	Poliesteri	32	5.1	Introduzione	148
2.4	Resine poliacriliche	36	5.2	Scelta e selezione delle resine	
2.5	Resine epossidiche	42		leganti	150
2.6	Resine a base formaldeide	50	5.3	Scelta e selezione dei pigmenti	152
2.7	Isocianati e poliuretani	53	5.4	Scelta e selezione dei solventi	160
2.8	Resine viniliche	62	5.5	Scelta e selezione degli additivi	170
2.9	Polimeri speciali	63	5.6	Esempi di attività formulativa	175
2.10	Polimeri a base acquosa	66		-	
2.11	Polimeri reticolabili con radiazioni	75	Cap	itolo 6 – SUPERFICI E INTERFACC	E
			(Rob	perta Bongiovanni)	181
Capi	itolo 3 – REOLOGIA (Marinella Levi)	78	6.1	Introduzione	182
3.1	Introduzione	79	6.2	Superfici e interfacce nei	
3.2	La viscosità	80		rivestimenti organici	182
3.3	I fluidi newtoniani	83	6.3	Formazione di interfacce liquido-	solido
3.4	I fluidi non-newtoniani	84		nel rivestimento di un substrato	187

VI Indice ISBN 88-408-1384-6

192

Adesione di un rivestimento

su un substrato

Capitolo 10 – DURABILITÀ E DEGRADO

299

(Stefano Turri, Stefano Rossi)

6.5 Proprietà di superficie di rivestimenti		ti:	10.1	Introduzione	300
	idrofobia ed effetto lotus	194	10.2	Durabilità agli esterni	300
6.6	Misura della tensione superficiale		10.3	Resistenza chimica	322
	e della bagnabilità	196	10.4	Degrado per usura meccanica	326
	-		10.5	Reazione al fuoco	336
Capi	tolo 7 – PROPRIETÀ OTTICHE				
ED E	STETICHE (Roberta Bongiovanni)	205	Capi	tolo 11 – TECNOLOGIE	
7.1	Introduzione	206	DI A	PPLICAZIONE (Flavio Deflorian,	
7.2	Proprietà ottiche	206	Giulio	o Malucelli)	341
7.3	Brillantezza	207	11.1	Introduzione	342
7.4	Opacità	211	11.2	Preparazione della superficie:	
7.5	Trasparenza	214		i substrati metallici	342
7.6	Colore	215	11.3	Preparazione della superficie:	
7.7	Difetti di verniciatura	227		i substrati polimerici	359
			11.4	Tecnologie di applicazione	
Capi	tolo 8 – PROPRIETÀ MECCANICHE	3		delle vernici liquide	361
(Rob	erto Frassine, Stefano Rossi)	235	11.5	Tecnologie speciali di applicazione	
8.1	Introduzione	236		delle vernici	373
8.2	Comportamento meccanico	237			
8.3	Dipendenza dalla temperatura	244		tolo 12 – TECNOLOGIA DELLE VER	
8.4	Adesione	245		OLVERE (Stefano Turri)	393
8.5	Metodi sperimentali	247		Introduzione	394
8.6	Prove tecnologiche	251		Composizioni	394
				Produzione	400
	tolo 9 – PROTEZIONE DALLA		12.4	Tecnologie di applicazione	
	ROSIONE (Giacomo Cerisola,	_		delle polveri	404
	o Defloriani)	263	12.5	Formazione del film	415
9.1	Introduzione	264			
9.2	I principi generali del processo	_			/10
	corrosivo	265	Bibli	ografia	419
9.3	Meccanismi di protezione	268	Glos	sario dei termini inglesi	
9.4	Meccanismi di danneggiamento			zati nelle tecnologie delle vernici	421
	dei rivestimenti organici			and accept the control of the contro	
	in condizioni umide	273	Indice dei principali simboli		
9.5	Prove di valutazione delle capacità		e acr	onimi	429
	di protezione dalla corrosione		. 1·	11.1	(01
	di vernici	284	Indio	ce analitico	431

Prefazione

Il settore dei prodotti vernicianti è caratterizzato da un forte contenuto industriale e da un'elevata importanza economica nel panorama nazionale. I rivestimenti rappresentano d'altra parte uno stimolante argomento multidisciplinare che abbraccia molti aspetti della scienza e tecnologia dei materiali e della chimica industriale.

La maggiore difficoltà che si incontra nello scrivere un libro in italiano dedicato alle vernici è quindi la scelta dell'approccio da adottare. Nel nostro caso si è scelto di non scrivere un manuale tecnico, ma piuttosto di privilegiare gli aspetti didattici di base ricorrendo al contributo di più autori appartenenti a diversi atenei italiani, tutti direttamente coinvolti in attività di ricerca e/o didattica nell'ambito delle vernici.

Il libro si apre con un'introduzione all'industria dei prodotti vernicianti, cui seguono dodici capitoli che coprono i diversi aspetti della chimica, della tecnologia e della caratterizzazione dei rivestimenti organici. Ciascun capitolo è consultabile separatamente, e per tutti i capitoli viene proposto un doppio livello di lettura, con riquadri che contengono approfondimenti quantitativi la cui lettura non è però essenziale alla comprensione del testo.

L'esigenza di contenere il numero di argomenti trattati e l'ampiezza della trattazione stessa ha imposto delle scelte. Non si sono quindi affrontati, se non a livello introduttivo, i temi della produzione delle materie prime, dei segmenti di applicazione, gli aspetti di ricerca ancora non sufficientemente radicati nella realtà industriale, come per esempio l'impiego delle nanotecnologie.

Si è invece scelto di approfondire i temi di base della chimica e reologia della formulazione, dei meccanismi di reticolazione e formazione del film, della durabilità dei prodotti e delle loro prestazioni in termini di proprietà fisico-meccaniche, protezione dalla corrosione, superficie e aspetto del rivestimento.

L'intenzione è stata quella di creare un ponte tra le esigenze del mondo industriale dei prodotti vernicianti e le competenze disponibili a livello accademico nazionale. Il libro, unico nel suo genere tra quelli scritti in lingua italiana, crediamo potrà essere proficuamente utilizzato tanto dai tecnici operanti nell'industria quanto, nei suoi aspetti più quantitativi, da studenti o giovani laureati in ingegneria industriale e scienze chimiche.

Gli Autori

Milano, dicembre 2006

Gli autori

Roberta Bongiovanni

Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino, C.so Duca degli Abruzzi 24, Torino

Giacomo Cerisola

Dipartimento di Ingegneria Chimica e di Processo "G.B. Bonino", Università degli Studi di Genova, P.le Kennedy 1, Genova

Flavio Deflorian

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali, Università degli Studi di Trento, Via Mesiano 77, Trento

Roberto Frassine

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano, P.zza Leonardo da Vinci 32, Milano

Giuseppe Gozzelino

Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino, C.so Duca degli Abruzzi 24, Torino

Paolo Gronchi

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano, P.zza Leonardo da Vinci 32, Milano

Marinella Levi

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano, P.zza Leonardo da Vinci 32, Milano

Giulio Malucelli

Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino, C.so Duca degli Abruzzi 24, Torino

Stefano Rossi

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali, Università degli Studi di Trento, Via Mesiano 77, Trento

Stefano Turri

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano, P.zza Leonardo da Vinci 32, Milano

L'industria dei prodotti vernicianti: mercato, ambiente, innovazione

I prodotti vernicianti (PV) sono essenzialmente delle formulazioni, cioè miscele di composti chimici in forma liquida o in polvere, capaci di formare una pellicola solida, continua e aderente quando applicati in strato sottile su un substrato.

Più in dettaglio si usa distinguere tra rivestimento (coating), vernice (varnish), pittura (paint), smalto (enamel), lacca (lacquer).

Il significato di "rivestimento" è molto ampio e normalmente include anche trattamenti superficiali di tipo non organico. Con il termine di "pittura" si intende un film almeno parzialmente polimerico colorato o comunque coprente, e contenente quindi dei pigmenti.

La "vernice" è invece a rigore il film trasparente, anche se nella terminologia corrente spesso indica un qualsiasi prodotto verniciante a base organica. Un'ulteriore fonte di confusione sta nel fatto che con il termine di vernice o pittura si indicano indifferentemente sia il prodotto, generalmente liquido, prima dell'applicazione, che il film una volta essiccato.

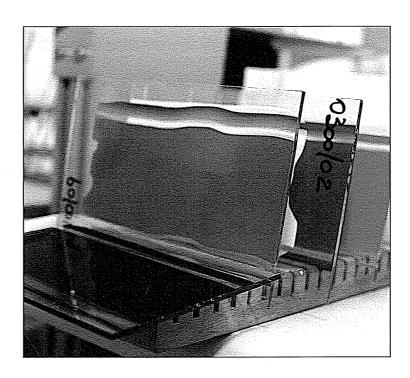
I substrati che vengono correntemente rivestiti con i PV sono i più svariati: substrati cementizi e lapidei come mura interne o esterne di edifici, substrati metallici come scocche di autoveicoli, macchine e impianti industriali, elettrodomestici, e ancora mobili in legno, manufatti in plastica, componenti elettronici, cuoio e pelli. Le funzioni svolte possono essere di volta in volta sia di tipo protettivo (dagli agenti atmosferici, dalla corrosione e dalle macchie) che decorativo (colore). In molti casi i rivestimenti svolgono anche compiti di tipo funzionale.

Infine, è utile fare una prima classificazione merceologica dei prodotti vernicianti, che ha anche una ricaduta diretta sulle tecnologie e le applicazioni coinvolte. Si hanno quindi:

- PV a solvente (convenzionali)
- PV ad alto secco
- PV a base acquosa
- PV senza solvente (reticolabili con radiazioni)
- PV in polvere

Capitolo 4

Meccanismi di formazione del film



Sommario						
4.1	Introduzione	108				
4.2	Deposizione del film liquido					
	a spessore controllato	108				
4.3	Evoluzione del film liquido					
	dopo deposizione	116				
4.4	Indurimento del film	126				
4.5	Indurimento per essiccamento fisico	127				
4.6	Indurimento per reazione chimica	142				

ISBN 88-408-1384-6

Introduzione

I prodotti vernicianti vengono usualmente depositati sul substrato sotto forma di liquidi, in modo da formare un film che si accoppi alla superficie solida e ne ricalchi esattamente il profilo. Questo è un requisito fondamentale affinché nella fase successiva, quando il film è convertito in un rivestimento solido, si generi una interfaccia continua tra rivestimento e superficie del substrato, una premessa indispensabile alla creazione di un forte legame adesivo tra le due fasi solide.

Le vernici in polvere costituiscono un'eccezione in quanto sono applicate al substrato allo stato solido e solo dopo l'applicazione, quando sono introdotte in forno, formano un film liquido che successivamente solidifica, per raffreddamento, acconpiato alla superficie.

La formazione su di un substrato di un film di rivestimento che sia solido, aderente e duraturo richiede pertanto due processi consecutivi e distinti: la deposizione del film liquido e il suo indurimento.

4.2 Deposizione del film liquido a spessore controllato

Il prodotto verniciante liquido viene depositato sulla superficie del substrato, utilizzando opportune tecniche di deposizione che permettono di ottenere un film continuo. Il prodotto deve venire formulato in modo opportuno non solo per garantire definite proprietà del rivestimento solido finale, ma anche per garantire un comportamento ottimale del film di rivestimento quando ancora in forma liquida.

Due sono le proprietà del film liquido che ne governano il comportamento sul substrato: la tensione superficiale γ e la viscosità η .

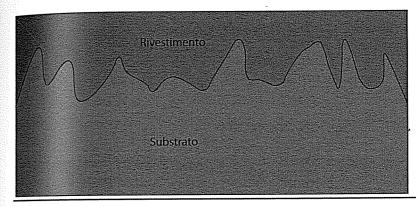
La tensione superficiale del prodotto verniciante condiziona la bagnabilità del substrato. Un substrato è completamente bagnato quando il liquido si interfaccia con continuità su tutta la sua superficie reale (fig. 4.1), in altre parole quando non sono presenti sacche d'aria all'interfaccia tra le due fasi (fig. 4.2). Perché questo avvenga è indispensabile che la tensione superficiale del liquido sia inferiore alla tensione superficiale del solido sottostante.

Questa condizione è normalmente rispettata nel caso di super-

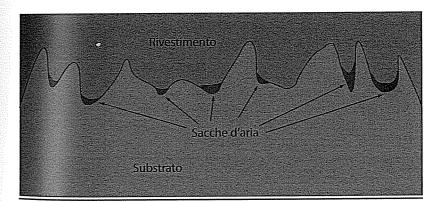
fici solide ad alta energia superficiale, quali quelle dei metalli o dei ceramici, ma può venire meno quando queste superfici sono contaminate da liquidi a bassa tensione superficiale, come grasși e oli, nel qual caso è indispensabile una accurata pulizia della superficie del substrato per garantirne la bagnabilità.

Invece nel caso di substrati di natura polimerica, e particolarmente se sono di natura poliolefinica, la tensione superficiale del solido può essere talmente bassa da richiedere pretrattamenti che alterino la struttura chimica della superficie, al fine di garantirne la bagnabilità.

La viscosità governa il processo di deposizione e la stabilità del film depositato. Non solo la scelta della tecnologia adatta per rivestire un substrato e la velocità con cui si può procedere nel rivestirlo sono governate in modo critico dalla viscosità del pro-



Interfacciamento ottimale tra rivestimento liquido e substrato.



Interfacciamento difettoso tra rivestimento liquido e substrato a bassa tensione superficiale.

Figura 4.1

Figura 4.2