

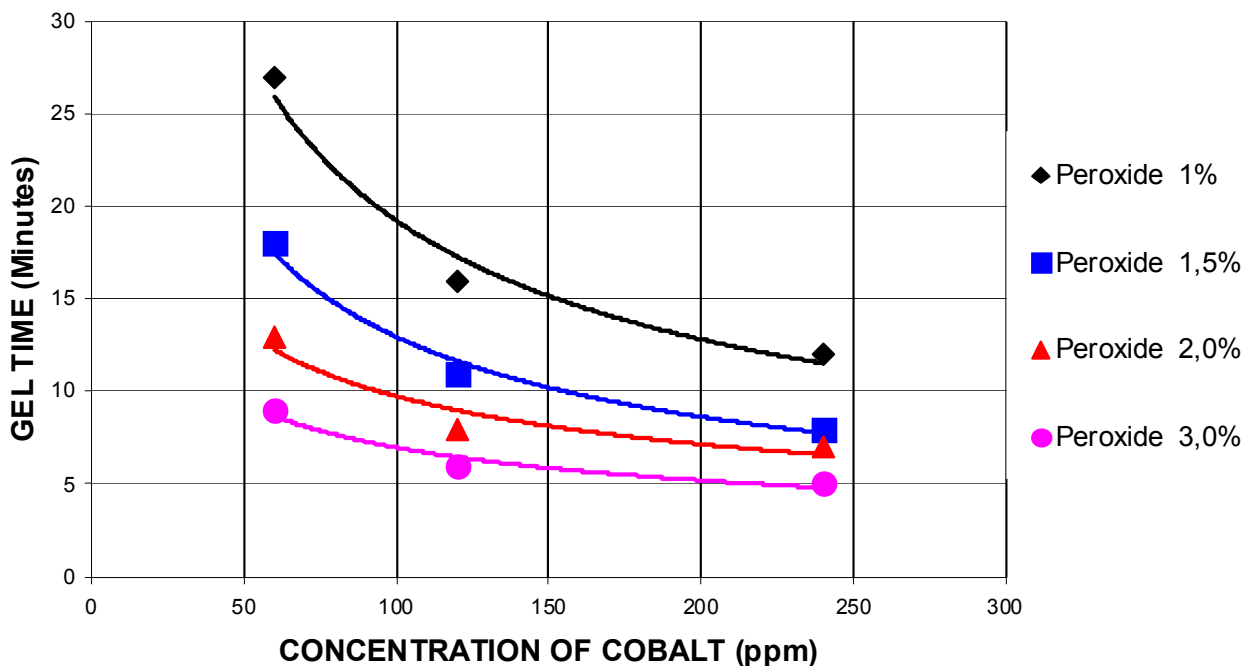
PARAMETRI CHE INFLUENZANO LA POLIMERIZZAZIONE

Esaminiamo ora, in maniera maggiormente dettagliata, il comportamento di alcuni perossidi Promox della serie P200 durante la reazione di polimerizzazione di una resina Poliesteri insatura a temperatura ambiente ed in presenza di acceleranti.

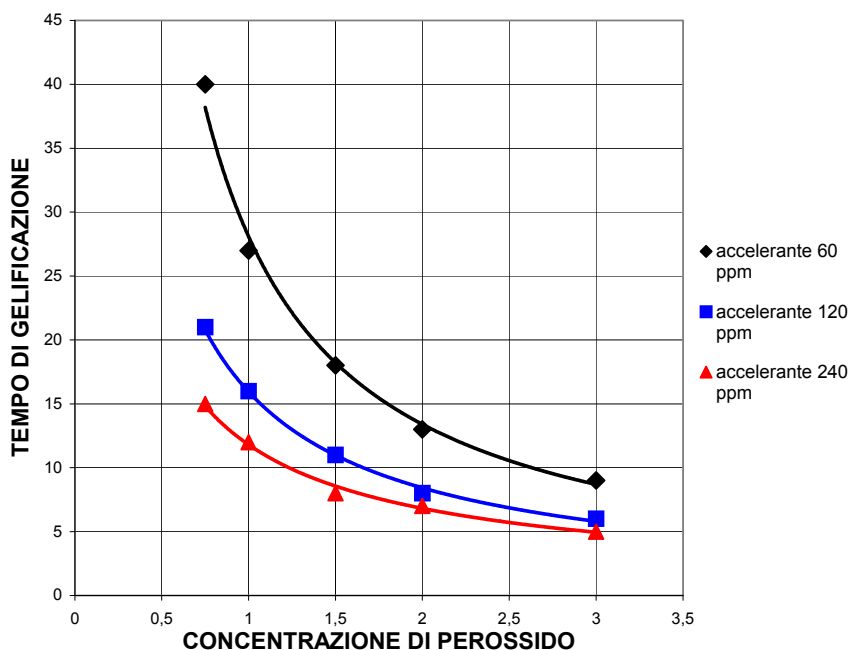
Nei diagrammi di seguito viene esemplificata l'influenza di alcuni parametri sull'indurimento della resina poliestere:

- Temperatura;
- Quantità di perossido;
- Quantità di Accelerante.

Andamento del tempo di gelo a 25°C in funzione della quantità di Perossido a diverse concentrazioni di Accelerante.



Andamento del tempo di gelo a 25°C in funzione della quantità di accelerante a diverse concentrazioni di Perossido



Dall'esame dei precedenti diagrammi emergono le seguenti considerazioni:

- Le curve del tempo di gelo in funzione della concentrazione di perossido sono delle iperboli e quindi asintotiche con entrambi gli assi cartesiani. Con quantità superiori al 3% di perossido non si hanno variazioni apprezzabili del tempo di gelo mentre al di sotto del 1% piccole riduzioni della concentrazione di perossido portano a sensibili allungamenti del tempo di gelo. Le normali formulazioni di perossido vanno, perciò impiegate, in questo intervallo di concentrazione (1-3% max).
- Se la velocità di formazione dei radicali è eccessiva (troppo accelerante, perossido troppo reattivo) le reazioni parassite prendono il sopravvento, portando alla decomposizione del perossido ed al conseguente sviluppo di ossigeno. Questo causa uno dei più gravi problemi dei GRP : la formazione di porosità.
- Al contrario l'impiego di concentrazioni di perossido (0,7-0,8%) non permette, nella generalità casi, di raggiungere la completa reticolazione della resina e quindi le migliori caratteristiche meccaniche proprie della resina stessa. Questo inconveniente si riscontra, inoltre, quando anche gli altri parametri (Temperatura, concentrazione di accelerante) sono vicini ai minimi consigliati. Tutto ciò deriva dalla possibilità dei radicali perossidici di dar luogo a reazioni secondarie che ne causano l'esaurimento prima che tutti i legami insaturi della resina abbiano preso parte alla reticolazione.

- La temperatura, la concentrazione di accelerante e la concentrazione di perossido influenzano, in modo analogo, il tempo di gelo. Un incremento del valore numerico di questi parametri provoca una diminuzione di questo valore.
- L'incremento preponderante di uno di questi tre parametri riduce, notevolmente, l'effetto dovuto alla variazione dei rimanenti. Applicando il concetto di temperatura critica alla normale pratica industriale è possibile affermare che non è mai conveniente trasformare le resine poliestere insature in ambienti freddi. Temperature al di sotto del 12°-15°C non permettono alla resina di reticolare completamente rendendo indispensabile un post indurimento termico a 40°-50°C.
- La concentrazione di accelerante è generalmente correlata alla tecnologia ed al tipo di resina utilizzata. Tali additivi hanno l'inconveniente di provocare la colorazione del manufatto per cui è consigliabile, nel caso si vogliano ottenere manufatti molto chiari, utilizzarne quantità non superiori alle 60 ppm. Molte resine sono commercializzate già addizionate di acceleranti che da soli non modificano sostanzialmente la stabilità della resina stessa.
- Un eccesso di accelerante non compensa eventuali deficienze nel dosaggio di perossido. Nel caso di eccessi di accelerante sono favorite reazioni secondarie di disattivazione dei radicali perossidici per cui l'indurimento ne risulta essere compromesso.
- Un aumento di accelerante e/o di perossido riduce i tempi di gelo.
- Salendo con le concentrazioni di perossido e/o di accelerante le riduzioni di tempo di gelo ottenibili sono sempre di minore entità.
- Ciò dimostra l'inutilità di lavorare con elevate concentrazioni di accelerante e perossido.
- Nel caso in cui si richiedano tempi più rapidi occorrerà modificare le altre condizioni operative.

VALUTAZIONE DEL GRADO DI RETICOLAZIONE

Il controllo del grado di reticolazione di una resina poliestere insatura indurita è un parametro di importanza fondamentale specie in alcuni settori applicativi (contenitori per alimenti, ondulati, serbatoi, barche). Tale parametro può essere determinato attraverso l'impiego di metodologie fisiche che chimiche. Tra i metodi di tipo fisico il più utilizzato è la determinazione della durezza "Barcol" che può essere effettuato mediante l'impiego di uno strumento portatile direttamente sul manufatto senza la necessità di preparare provini speciali. La durezza è la prima caratteristica meccanica che tende asintoticamente al raggiungimento di un valore massimo. Al valore massimo si potranno però osservare ancora sensibili aumenti del modulo di elasticità a flessione e successivamente della temperatura di inflessione sotto carico (HDT).

In merito alla valutazione del grado di reticolazione di una resina poliestere mediante metodi chimici tale analisi viene effettuata determinando il contenuto in monomero residuo all'interno del manufatto. Tale metodologia è molto significativa per valutare sia bassi che alti stadi di avanzamento della reticolazione.

Ovviamente tale metodo non può essere confrontato a quello fisico di Barcol in semplicità e rapidità. Il metodo Barcol, infatti, viene spesso ad essere impiegato come metodo routinario in fase di produzione. Il metodo chimico, al contrario, è consigliabile per determinazioni in laboratorio in quanto permette di ottenere risultati maggiormente riproducibili e discriminanti.

POST INDURIMENTO DEI MANUFATTI

I manufatti reticolati a temperatura ambiente hanno sempre contenuti in stirene monomero residuo abbastanza elevati tra il 2 - 5%.

Già in presenza di un residuo in stirene di 1 - 2% si raggiunge il valore massimo di tutte le caratteristiche meccaniche del manufatto, collegate al grado di reticolazione. Nel caso di contenitori destinati all'industria alimentare ed all'industria chimica è però necessario che tale residuo scenda al di sotto le 100 ppm allo scopo di evitare ed impedire variazioni delle caratteristiche organolettiche dell'alimento e di aumentare le proprietà di inerzia chimica del manufatto stesso. Tale valore di concentrazione di stirene monomero residuo si raggiunge, normalmente, mediante trattamento termico di temperatura a temperatura prossima ai 100°C. Otto - dodici ore di trattamento sono, in genere, sufficienti ad abbassare il contenuto in stirene residuo al valore desiderato. Molto spesso nei cicli produttivi in continuo si abbina una tecnologia di lavorazione a freddo (utilizzando il sistema di indurimento Perossido/Accelerante Cobalto) e successivo indurimento in tunnel riscaldato ad aria calda e/o forno. Si può operare a temperature comprese fra i 40 - 70°C riducendo sensibilmente i tempi di indurimento e di formatura del manufatto dello stampo. Compatibilmente a tutti gli altri problemi tecnici tale metodologia può aumentare la produttività di ogni singolo stampo anche di 5 volte.

In alcuni casi particolari l'indurimento può essere effettuato in presenza di due perossidi. Il Primo, in genere metiletilchetone perossido, promuove l'indurimento a temperatura ambiente in presenza dell'opportuno accelerante mentre il Secondo si decompone solo in presenza di calore e quindi nella fase di indurimento riscaldata, garantendo una più completa reticolazione.

PROMOX S.p.A.

Via A. Diaz, 22/a 21038 Leggiano (VA)

Tel. +39/0332/648380

e-mail: info@promox.eu

Numero di Emergenza +39/0332/649267 Attivo 24 Ore su 24

Fax +39/0332/648105

Sito Internet: <http://www.promox.eu>