

LA CHIMICA NELLA VITA QUOTIDIANA

GLI ADESIVI, PRODOTTI CHIMICI CARATTERIZZATI COME MATERIALI

Gli adesivi sono dei formulati dove è sempre presente un polimero naturale o sintetico che esplica la funzione dell'adesione. Diverse sono le classificazioni degli adesivi utilizzate commercialmente: in questa nota sono state scelte quelle più scientifiche, basate sulla natura del polimero e sul metodo utilizzato per solidificarlo. Le proprietà finali di un adesivo sono ottenute con prove di tipo meccanico, di resistenza agli agenti atmosferici, chimica e termica, come se fossero, più che prodotti chimici, dei materiali veri e propri.

Gli adesivi sono prodotti chimici presenti in diversi oggetti con i quali veniamo a contatto ogni giorno, come automobili, libri, mobili, cellulari, computer, imballaggi, tessuti, prodotti medicali, DVD, contenitori di alimentari e aerei. Gli adesivi sono commercialmente quasi sempre accoppiati ai sigillanti: i primi sono sostanze che permettono di tenere insieme materiali per adesione, i secondi hanno la funzione di riempire gli interstizi, ma devono possedere anche una certa capacità adesiva per aderire al materiale su cui vengono collocati, anche se non sempre hanno la capacità di realizzare un vero e proprio incollaggio.

Sono circa 250.000 gli adesivi e i sigillanti disponibili sul mercato, la gran parte di questi presenta prestazioni diverse e circa l'80% viene utilizzato dall'industria o da specialisti.

Cosa caratterizza gli adesivi nel panorama dei prodotti chimici industriali? Innanzi tutto sono dei formulati dove è sempre presente un polimero, che esplica la funzione principale di realizzare l'adesione o di sigillare degli spazi vuoti, ma sono presenti diversi altri ingredienti, e questi caratterizzano e differenziano il più delle volte i singoli prodotti commerciali. Quello che è singolare negli adesivi, e questo evidenzia le difficoltà della loro formulazione, è che sono

dei prodotti chimici che vengono caratterizzati come se fossero dei materiali veri e propri, infatti, sono le diverse proprietà meccaniche, la stabilità agli agenti atmosferici, la resistenza termica ed ai prodotti chimici, le proprietà che determinano la scelta finale di un prodotto. Ed è proprio nel campo dei nuovi materiali che gli adesivi hanno portato le più grosse innovazioni. È utile ricordare che l'uso di adesivi ha consentito la messa a punto di nuovi materiali compositi, la costruzione di mezzi di trasporto più leggeri, sostituendo saldature, chiodi e rivetti nelle giunture, ha permesso di evitare saldature, laddove gradienti di temperatura potevano danneggiare i materiali, come nell'elettronica, e l'uso di tecniche di adesione in diverse applicazioni medicali e nell'edilizia.

Inoltre, non solo le proprietà dei prodotti sono importanti, ma anche le loro tecnologie d'applicazione, per questo anche le industrie che non producono in Italia sono presenti attivamente nel nostro Paese, per portare assistenza alla clientela, e questo è uno dei fattori di successo di questo settore industriale, insieme al marketing industriale, e nello stesso tempo è anche una barriera all'entrata di nuovi produttori.

Aspetti chimico-fisici dell'adesione

L'obiettivo tecnologico di un adesivo è di realizzare un'adesione fra due superfici con l'aiuto di un film di polimero [1-4]. Ci sono tre domande alle quali è necessario rispondere e queste costituiscono il punto di partenza d'ogni attività di formulazione: quali sono le forze coinvolte nell'adesione? quali sono i polimeri e quali le metodologie utilizzate per solidificare un film polimerico sulla superficie di un substrato?

Forze coinvolte nell'adesione

Le proprietà meccaniche di due superfici connesse con un adesivo dipendono dal loro pretrattamento, dalla loro bagnabilità da parte dell'adesivo liquido, dalle forze di adesione, ossia dal tipo di legame fra substrato e adesivo solidificato e dalla coesione, ossia dalle forze di legame all'interno dell'adesivo stesso. Il pretrattamento delle superfici non è solo una procedura di pulizia, ma anche un trattamento meccanico, fisico (per esempio scariche elettriche in presenza di ossigeno) ed un trattamento chimico, soprattutto per i metalli, ma anche per le plastiche. Tutti questi trattamenti portano a modifiche della struttura e/o della composizione chimica delle superfici da fare aderire.

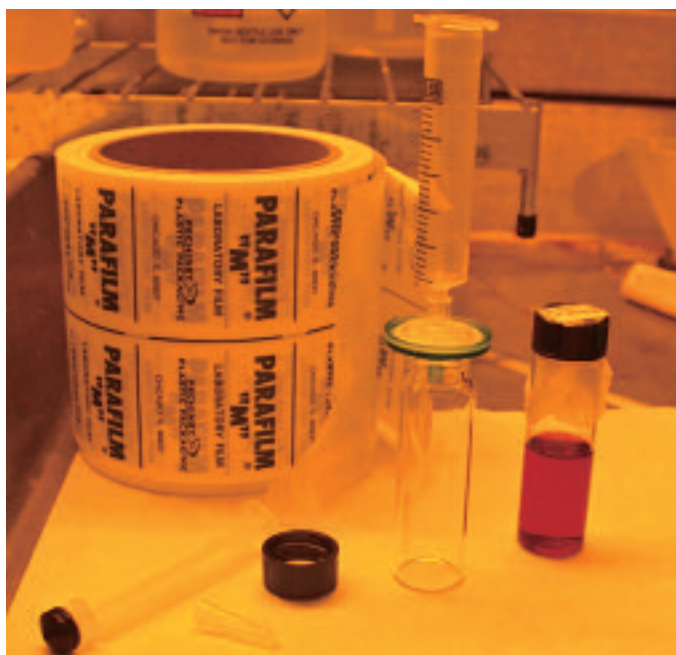
La bagnabilità di un substrato da parte dell'adesivo liquido, è necessaria per l'adesione e dipende dalla tensione superficiale adesivo/substrato e quindi dalle proprietà reologiche (viscosità e tixotropia) dell'adesivo liquido e dalle proprietà della superficie del substrato. Le forze di coesione sono legami chimici, interazioni deboli intermolecolari e meccaniche fra le singole molecole del

polimero e dipendono solo dalle sue proprietà allo stato solido. L'adesione, invece, dipende dalle forze d'interazione fra substrato e polimero, che sono essenzialmente forze intermolecolari deboli ed in minore misura legami chimici veri e propri od interazioni meccaniche polimero/substrato. Queste forze sono condizionate dal tipo di pretrattamento della superficie del substrato e dalle proprietà dell'adesivo.

Ci sono diverse teorie sulla natura delle forze dell'adesione e tutte potrebbero essere valide ed operare simultaneamente. Queste forze si esercitano in una sottile fascia di transizione (da qualche nanometro a millimetri di spessore) d'interfaccia con i substrati. Questa fascia di transizione non ha più le proprietà del polimero di partenza e questo crea difficoltà nelle previsioni a priori delle proprietà adesive.

Le diverse teorie proposte sono le seguenti:

- 1) teoria elettrostatica, secondo la quale nell'adesione si crea una doppia lamina elettrica all'interfaccia adesivo/substrato e le relative forze di attrazione di Coulomb fra i due componenti contribuiscono all'adesione;
- 2) teoria dell'adsorbimento, per la quale le forze di legame sono di tipo van der Waals (sono coinvolti i dipoli presenti nei due componenti) che diventano attive quando la distanza fra le molecole dell'adesivo e dell'aderente sono a livello molecolare, per questo è richiesta una completa bagnabilità della superficie da parte dell'adesivo;
- 3) teoria della diffusione, per la quale l'adesione è provocata dalla mutua penetrazione dell'adesivo e del substrato (per esempio le superfici delle plastiche possono essere sciolte dallo stesso solven-





te dell'adesivo), dove avviene un'interdiffusione delle molecole del polimero dell'adesivo e di quelle del substrato;

4) la teoria del legame chimico, effettiva solo per pochi casi (per esempio nell'adesione di superfici di alluminio con resine epossidiche e di vetro con poliuretani o siliconi);

5) effetto ventosa quando si forma il vuoto fra il film dell'adesivo e la superficie del substrato;

6) teoria meccanica, ossia ancoraggio dell'adesivo nei pori e nelle irregolarità del substrato (ad esempio nel caso di materiali rugosi, come il legno).

Il tipo di polimero

Ci sono più di 40 polimeri diversi coinvolti nella preparazione degli adesivi e dei sigillanti che possono essere raggruppati in cinque classi. Questa, che è una prima classificazione approssimativa nel razionalizzare il comportamento di un polimero nelle sue applicazioni come adesivo, è stata scelta perché sembra quella più utile dal punto di vista accademico, anche se ce ne sono diverse altre, più precise, utilizzate commercialmente.

Le classi di adesivi, che coincidono con il tipo di polimero utilizzato, sono le seguenti:

1) adesivi naturali, comprendenti materiali d'origine animale o vegetale (amido, destrina, proteine, colle animali e di pesce, caseina, colofonia, gomma lacca, balsamo del Canada e proteine);

2) adesivi termoplastici, comprendenti resine naturali e sintetiche (esteri o eteri cellulósici, poliacetato di vinile, polialcool vinilico, poliacrilati, poliesteri saturi, resine silconiche, cianoacrilati, polietilene, etilene vinilacetato, poliammide, polipropilene atattico, poliuretani, copolimeri e PVC);

3) adesivi termoindurenti, comprendenti solo le resine sintetiche (poliesteri insaturi, fenolo-formaldeide, formaldeide-resorcinica, urea-formaldeide, melammina-formaldeide, epossidica-poliammidica,

epossidica-polisulfurica, e poliuretani);

4) adesivi elastomerici, comprendenti materiali di tipo gommoso di origine naturale o sintetica (acrilonitrile-butadiene, policloroprene, gomme silconiche, butiliche, butadiene-stirene, polisolfuri, polibutadiene e gomma naturale, copolimeri a blocchi come stirene-butadiene-stirene (SBS) o stirene-isoprene-stirene (SIS));

5) adesivi a due polimeri, in genere materiali composti derivati dalle categorie (2), (3) e (4) come fenolico-nitriliche, fenolico-neopreniche, fenolico-poliviniliche, acetaliche ed epossidiche.

I confini fra le diverse classi stanno diventando sempre più indefiniti: per esempio, alcuni adesivi sono applicati come termoplastici e poi sono reticolati mediante reazione chimica per formare elastomeri o per radiazione UV per formare termoindurenti.

Metodologie di formazione del film polimerico

È possibile individuare tre metodologie diverse di formazione di un film polimerico solido e queste saranno utilizzate per presentare una seconda classificazione degli adesivi.

Alla prima classe appartengono gli adesivi che contengono già il polimero preformato prima dell'adesione e che solidificano per evaporazione del solvente (*solvent adhesives*). In questa classe sono presenti tutti gli adesivi naturali, una parte degli elastomeri e dei termoplastici. Il solvente può essere organico (per polivinil cloruro, gomma nitrilica e polimetilmetacrilato), acqua (per gli adesivi naturali e il polivinilacetato) o si possono avere emulsioni acquose (polivinilacetato e copolimero del vinilacetato e polivinidene cloruro, poliacrilati, gomme stirene-butadiene, poliuretani e gomme policloropreniche). A questa classe appartengono gli adesivi dove il solvente viene eliminato prima che il polimero solidifichi e questo avviene o con il tempo (negli adesivi per contatto) o con la pressione (nei *pressure sensitive adhesives*).

La seconda classe è quella degli "hot melts" costituiti dagli adesivi a base di polimeri termoplastici, di elastomeri, come i poliuretani, ed terpolimeri termoplastici, come SIS e SBS e stirene-olefine (etilene o propilene o butene): tutti questi polimeri liquefanno per riscaldamento e solidificano per successivo raffreddamento. Anche in questa classe, il polimero è già presente nell'adesivo, ma non è necessario l'utilizzo di un solvente. La terza classe è quella degli adesivi indurenti per reazione chimica (*reactive adhesives*), che può avvenire sia a caldo che a freddo e a questa classe appartengono gli adesivi a due polimeri, una parte degli elastomeri ed i termoindurenti. La reazione chimica che porta al film polimerico può essere una polimerizzazione radicalica o ionica (per i poliesteri insaturi polimetilmetacrilati, cianoacrilati, diacrilati di dioli, epossiacrilati); una poliaddizione, per resine organo-silconiche, epossidi-

che e poliuretatiche, una policondensazione (per resine silicologiche, poliammidiche, fenolo-formaldeide, melamina-formaldeide, resorcinolo-formaldeide); una polimerizzazione per irradiazione UV o con fasci di elettroni o infine una vulcanizzazione per aggiunta di reticolanti.

Prima del processo di adesione questi prodotti consistono essenzialmente di monomeri od oligomeri ed il solvente può essere assente. Ci sono sistemi ad un componente, costituiti da una resina e da un reticolante o catalizzatore (induritore), che devono essere riscaldati e/o mantenuti sotto pressione per ottenere il polimero reticolato e quindi l'adesione finale. Ci sono sistemi a due componenti costituiti da resina e catalizzatore o reticolante che solidificano per reazione chimica dopo il miscelamento o sistemi a due componenti che vengono applicati separatamente su facce diverse.

Sintesi chimiche all'interfaccia di due solidi

Per gli adesivi che solidificano mediante reazione chimica si utilizzano alcune procedure di sintesi peculiari, che si discostano dalle usuali sintesi chimiche, perché la reazione deve avvenire al momento opportuno all'interno dell'interfaccia fra due substrati, non in un reattore. Ne ricorderemo solo alcune, le più significative. Gli adesivi cianoacrilici allo stato fluido, sono composti da monomeri reattivi, stabilizzati in una sostanza acida debole, la polimerizzazione del monomero avviene in maniera anionica al comparire di nuclei innescenti di basi deboli, come gli ossidrilici dell'acqua. Per il fatto che quasi tutti i substrati assorbono l'umidità sulle loro superfici, quando si comprime o si distribuisce tra due superfici una goccia d'adesivo



cianoacrilico, la sottile pellicola risultante entra a contatto con le tracce d'umidità adsorbite dai substrati, dando origine ad una rapida polimerizzazione. Negli adesivi anaerobici, per i quali si usano esteri acrilici, la polimerizzazione avviene, invece quando l'adesivo entra in contatto con un metallo-catalizzatore (la superficie del substrato) in un ambiente senza ossigeno. L'ossigeno viene a mancare nell'ambiente di reazione solo quando le due facce del substrato coperte dall'adesivo sono messe a contatto e così parte la polimerizzazione radicalica, che in presenza dell'ossigeno era inibita dalla formazione di perossidi stabili con i radicali del monomero, mentre la presenza del metallo (rame e ferro sono i più attivi) è necessaria per formare i radicali che attivano la polimerizzazione. Gli elastomeri a base di poli-solfuri, poliuretani e siliconi invece polimerizzano quando vengono a contatto con l'aria che consente la formazione di perossidi-catalizzatori. Ci sono, inoltre, adesivi utilizzati per l'incollaggio del vetro o di plastiche trasparenti, i cui monomeri polimerizzano con la luce che attiva il promotore formando dei radicali o monomeri presenti in un adesivo che polimerizzano attraverso l'immissione di fasci di elettroni che funzionano da catalizzatori. Infine negli adesivi a base di metilmetacrilato, il monomero può essere spalmato su una delle due superfici, mentre il catalizzatore dibenzoil perossido e l'acceleratore *N,N*-dimetiloluidina vengono spalmati sull'altra faccia del substrato e la polimerizzazione avviene solo dopo il contatto fra le due superfici. Gli adesivi epossidici polimerizzano quando il catalizzatore viene rilasciato per riscaldamento ad alta temperatura. Infine gli adesivi polimmidici polimerizzano quando viene liberato il solvente per riscaldamento ad alta temperatura, in quanto i prepolimeri sono solubili nel solvente.

La formulazione di un adesivo

I polimeri, naturali o sintetici o i monomeri e gli oligomeri sono gli ingredienti principali di un adesivo, ma ne sono presenti diversi altri che servono per migliorare sia le proprietà di adesione che la stabili-

tà dell'adesivo prima del suo uso. I polimeri ed i monomeri utilizzati hanno, in gran parte, impieghi generici e sono per esempio simili a quelli impiegati nelle vernici ed in diversi altri settori. Quindi queste materie prime sono prodotte in grandi quantità, sono a basso costo e non sembrano rappresentare, per la maggioranza delle tipologie di adesivi, significative barriere all'entrata.

Oltre a queste materie prime sono presenti le cosiddette "resine non reattive" che sono macromolecole di basso peso molecolare e di alta temperatura di rammollimento (fra 40-150 °C), come le resine a base di acido rosinico e suoi derivati, resine terpeniche o idrocarburiche che servono ad aumentare le proprietà adesive del polimero (l'appiccicosità).

Sono presenti plasticizzanti, utili per migliorare le proprietà reologiche, sostanze liquide di basso peso molecolare che abbassano la Tg (transizione vetrosa) dell'adesivo e sono di diverso tipo: esteri a lunga catena di acidi organici come adipico, sebacico, ftalico e trimellitico, oligomeri come polibuteni, polieteri e poliesteri ramificati ed oli minerali. Possono essere presenti in un adesivo stabilizzanti, sostanze che intrappolano i radicali ed evitano reazioni di polimerizzazione in presenza di ossigeno, ad esempio, fenoli impediti, esteri fosfatici tioesteri che decompongono i perossidi e stabilizzanti UV che assorbono radiazioni UV (derivati del benzotriazolo e benzofenone o ammine impediti); antiossidanti per aumentare la stabilità all'ossidazione durante l'applicazione, come fenoli impediti.

Altri ingredienti utilizzati sono solventi, cariche (polveri inorganiche

come carbonati, silicati, silice, ZnO e vetri), catalizzatori, reticolanti, antiossidanti, agenti antischiuma e conservanti, questi ultimi per gli adesivi solubili in acqua o in emulsione acquosa.

Proprietà degli adesivi commerciali

Gli adesivi vengono scelti essenzialmente in base alle seguenti proprietà: lo stato fisico in cui si trovano in commercio, la metodologia di applicazione, il tipo di materiale da incollare, il settore commerciale in cui possono essere utilizzati e la resistenza meccanica, termica e chimica delle superfici incollate. In base a queste proprietà, commercialmente sono state proposte ulteriori classificazioni degli adesivi.

Gli adesivi sono disponibili in diverse forme fisiche: la maggior parte può esistere allo stato liquido, sia come dispersione in un solvente, sia come emulsione in acqua; si possono trovare adesivi solidi, usati per la preparazione di bacchette adesive e di materiali che fondono con il calore, od in pasta o in mastice più adatti per la produzione in serie, in polvere, che devono essere mescolati con un liquido o attivati a caldo per raggiungere lo stato liquido, ed infine è possibile trovare degli adesivi in pellicole o nastri applicabili solamente su superfici lisce.

Sono diverse anche le tecniche di applicazione utilizzate. Può essere applicata la tecnica a pennello, facile ma non adatta per una produzione rapida, quella ad aspersione, utilizzabile per adesivi con solvente o per i tipi a fusione a caldo, quella a spruzzo che assicura uno strato più uniforme di quello delle due tecniche precedenti, ed infine la tecnica a rullo usata per la fabbricazione veloce di laminati di grande superficie. Tutte queste proprietà degli adesivi dipendono anche dal tipo di polimero presente. Gli adesivi naturali sono utilizzati, in genere, per applicazioni per usi domestici, ma anche per imballaggio industriale, i substrati incollati con questi adesivi presentano una bassa resistenza meccanica e scadente resistenza all'umidità, ma discreta resistenza al calore ed agli agenti chimici.

Gli adesivi termoplastici sono utilizzati, in genere, in applicazioni soggette a bassi carichi di esercizio e i substrati incollati con questi adesivi presentano una discreta resistenza meccanica ed una massima temperatura di esercizio di circa 90 °C.

Gli adesivi termoindurenti sono utilizzati, in genere, in applicazioni strutturali coinvolgenti giunti carichi tra parti metalliche o in legno, per incollare metalli, legno, ceramiche o vetro. Le superfici incollate con questi adesivi presentano una buona resistenza meccanica ed una massima temperatura di esercizio tra 200 °C e 250 °C.

Gli adesivi elastomerici sono utilizzati, in genere, per giunti non carichi tra materiali leggeri e giunti flessibili e per incollare plastiche, gomme, tessuti, cuoio. Le superfici incollate con questi adesivi presentano una bassa resistenza meccanica ed una massima temperatura di esercizio tra 80 °C e 100 °C, e più di 200 °C



per le gomme siliconiche. Infine gli adesivi a due polimeri sono utilizzati, in genere, per strutture soggette a forti carichi o ad avverse condizioni di esercizio, quali calore ed umidità, e per incollare plastiche, gomme, tessuti, cuoio. Le superfici incollate con questi adesivi presentano una resistenza generalmente più elevata in un più ampio campo di temperatura e buona resistenza agli agenti chimici rispetto agli altri tipi.

Classificazione degli adesivi commerciali

Gli adesivi disponibili in commercio nel nostro Paese, evidenziabili nel sito Federchimica [5] sono classificati in base alle seguenti quattro proprietà:

- 1) al metodo di indurimento del polimero (adesivi a contatto, conduttori e termofusibili);
- 2) alla natura chimica (adesivi cianoacrilici, poliuretani, stirene/acrilici, vinilici, a base di gomma, di polivinilacetato, di resine poliestere, epossidiche, di urea-formaldeide, colle animali, vegetali, a base di caseina e di amidi);
- 3) al settore industriale di applicazione (adesivi per calzature, cartotecnica ed imballaggio, edilizia, industria degli autoveicoli, industrie diverse, per pavimenti e per stampa);
- 4) ai materiali da incollare (adesivi per fibre, per gomma, per legno, per cemento).

Analisi del rischio

Esistono problemi di sicurezza nella produzione degli adesivi, legati all'infiammabilità, all'esplosività, alla reattività, alla tossicità e all'ecotossicità degli ingredienti utilizzati.

L'impatto ambientale, invece, nella fase di applicazione degli adesivi è modesto, infatti non sono utilizzati in maniera dispersiva, quindi non vanno direttamente nell'ambiente. I problemi ambientali più rilevanti sono l'emissione di sostanze volatili, in genere il solvente, durante l'applicazione e la collocazione dei rifiuti che contengono adesivi. Comunque negli impianti industriali esistono apparecchiature di abbattimento dei solventi. Negli adesivi in cui il polimero è già presente prima del processo di adesione, questo è in genere non reattivo ed inerte biologicamente ed i problemi di tossicità ed ecotossicità sono solo legati al solvente ed agli altri ingredienti.

Il pericolo per adesivi senza solvente, praticamente non esiste, mentre in quelli con solvente è dovuto alla sua infiammabilità o alle

sue proprietà irritanti. Per gli adesivi solubili in acqua ed in emulsione acquosa il pericolo può essere dovuto alle allergie provocate dai conservanti presenti.

Per gli adesivi reattivi il pericolo esiste solo prima che sia realizzata la completa messa in opera dell'adesivo, che è simile a quello della loro produzione, ed è dovuto all'instabilità, tossicità ed ecotossicità degli ingredienti presenti, ma una volta solidificato il polimero, il pericolo è fortemente ridotto.

Si può prevedere che gli adesivi che saranno autorizzati dalla futura direttiva Reach, non saranno molto diversi da quelli che hanno ottenuto recentemente l'ecolabel nei Paesi nordici [6]. Sostanze come ftalati, alchilfenoli etossilati, etilene glicole, eteri e solventi alogenati non potranno essere più utilizzati e sarà fortemente ridotta la concentrazione di formaldeide e di metalli pesanti.

Per adesivi utilizzati in applicazioni interne, per esempio mobili, carta da parati i VOC, ossia sostanze con $T_{eb} < 260$ °C, devono essere presenti in concentrazione molto basse <1%, mentre in altre applicazioni la concentrazione di TVOC (*total volatile organic compounds*) emessa dopo 4 settimane, espressa in toluene equivalente, deve essere <0,2 mg/m²/h. Sostanze allergeniche, cancerogene, mutagene, e tossiche per il sistema riproduttivo devono essere presenti in conc. <0,1% in peso o molto probabilmente assenti. Sostanze ecotossiche devono essere presenti in conc. <1%, con un massimo, se sono presenti più sostanze, del 2%, i conservanti non devono essere bioaccumulanti ed i vapori emessi non devono influenzare lo strato di ozono. Gli imballaggi non devono avere sostanze plastiche alogenate e devono poter essere sigillati dopo l'uso. I contenitori degli adesivi devono indicare la presenza di sostanze allergeniche e portare informazioni su come trattare i rifiuti e come maneggiare gli stessi adesivi. Infine i monomeri liberi devono essere presenti in concentrazione <1 mg/g di polimero. In quest'ultimi anni c'è stata una forte diminuzione dell'utilizzo dei solventi organici con la messa a punto di adesivi solubili in acqua o preparati in emulsione acquosa o con l'utilizzo di adesivi senza solvente. In futuro continuerà questa tendenza ed aumenteranno gli adesivi basati su sostanze naturali o in miscela con polimeri sintetici e saranno inoltre messi a punto adesivi che possono essere facilmente eliminati a fine vita dai manufatti per permettere il loro riciclo e nuove tecniche di polimerizzazione in situ, per esempio utilizzando microonde.

Bibliografia

- [1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Adhesives, Wiley, sito web.
- [2] www.feica.com/pdf/040418_Textheft_RZ1.pdf
- [3] <http://cdm.unipr.it/EVENTI/adesivi/monografia.doc>

- [4] G. Gierenz, W. Karmann, Adhesives and Adhesives tapes, Wiley-VCH, 2001.
- [5] www.federchimica.it/repertorio.asp?Settore=39&Action=Cerca
- [6] www.swanen.nu/DocEng/024e.pdf