

# Resine poliesteri insature

## Nuovi sviluppi nel campo dei materiali compositi

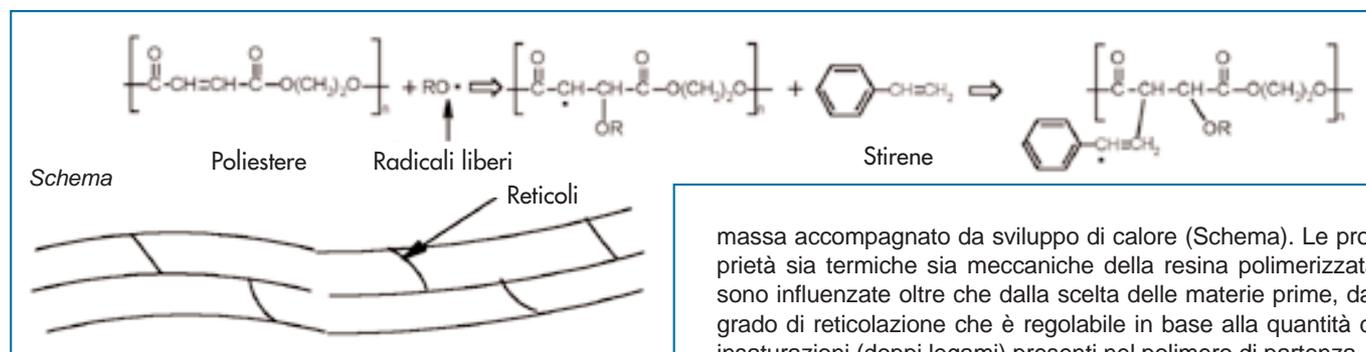
di Giuseppe Caramaschi, Maurizio Leonardi e Alessandro Tozzi

Le resine poliesteri insature (UP) sono conosciute e impiegate con successo da anni nel campo dei materiali compositi per la facile lavorabilità e per la loro economicità. La continua attenzione a criteri di prezzo/prestazione ha accresciuto l'interesse del mercato verso questa tipologia di materiali in sostituzione di matrici polimeriche più nobili, ma più costose, spingendo quindi i ricercatori a formulare UP sempre più performanti, ad esplorare nuovi settori applicativi e a sviluppare nuove tecnologie di trasformazione.

**C**himicamente i poliesteri derivano dalla reazione di polimerizzazione tra acidi dibasici e glicoli polifunzionali secondo un meccanismo di *step-polymerization*.

Se una delle specie acide contiene un'insaturazione (per esempio anidride maleica, acido fumarico) si ottiene un poliesteri insaturo. Il polimero risultante diluito in un monomero reticolante come per esempio lo stirene, genera un prepara-

Al momento dell'utilizzo finale la resina è polimerizzata per via radicalica mediante una reazione di ossido-riduzione, tra un perossido organico e un sale metallo-organico o un'ammina che porta alla formazione di radicali particolarmente reattivi verso i doppi legami del polimero e del monomero reticolante. La reazione a catena che ne consegue porta il sistema prima ad uno stadio di gel e quindi al completo indurimento della



massa accompagnato da sviluppo di calore (Schema). Le proprietà sia termiche sia meccaniche della resina polimerizzata sono influenzate oltre che dalla scelta delle materie prime, dal grado di reticolazione che è regolabile in base alla quantità di insaturazioni (doppi legami) presenti nel polimero di partenza.

to: la resina poliesteri insatura. La possibilità di combinare acidi, glicoli e monomeri reticolanti, rende in pratica infinito il numero di combinazioni e quindi le resine ottenibili; tuttavia criteri di carattere applicativo, prestazionale e soprattutto di costo, hanno fino ad oggi ridotto la scelta ad un ristretto numero di materie prime:

- glicoli: etilenico, dietilenico, propilenico, dipropilenico;
- acidi: anidride maleica, anidride ftalica, acido fumarico.

Per migliorare tuttavia alcune caratteristiche chimico-fisiche e comportamentali, si possono utilizzare altre materie prime meno comuni. Così ad esempio:

- acido isoftalico, glicol neopentilico, bisfenolo etossilato o propossilato per aumentare la resistenza all'idrolisi o all'aggressione chimica;
- materie prime alogenate quali anidride clorendica, anidride tetrabromoftalica o dibromo neopentilglicole per aumentare le caratteristiche di resistenza al fuoco.

### Compositi a base di poliesteri insaturo

Per materiale composito a matrice poliesteri insatura si intende un sistema ottenuto combinando una resina poliesteri, come precedentemente descritto, con cariche minerali ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al(OH)}_3$  ecc.) e/o fibre di rinforzo (vetro, carbonio ecc.) siano esse sotto forma di fibra lunga o tessuto.

Come per altre matrici termoindurenti o termoplastiche, le UP devono soddisfare alcuni requisiti di base per svolgere al meglio la loro funzione ed in particolare devono garantire:

- un'ottima bagnabilità della fibra di rinforzo e/o delle cariche minerali;
- una buona processabilità delle varie tecnologie di trasformazione;
- le prestazioni meccaniche e comportamentali del manufatto;
- un soddisfacente aspetto estetico.

I compositi a base UP possono essere classificati secondo diverse tipologie. In Tabella 1 (nella pagina successiva) si riportano oltre alla tipologia, le principali tecnologie applicative ed alcune importanti applicazioni.

G. Caramaschi, M. Leonardi, Lonza SpA - Scanzorosciate (BG); A. Tozzi, Lonza Compounds SpA - Brembate (BG). Giuseppe.Caramaschi@lonza.it

**Tabella 1 - Tecnologie applicative e applicazioni per tipologia**

Tipologia	Tecnologia applicativa	Applicazione principale
Caricati	Colata	Marmo e cemento sintetico
Rinforzati	Laminazione a mano e a spruzzo (Hand-lay up & Spray-up)	Laminati, tubi, serbatoi, profili
	Avvolgimento(filament winding)	
	Pultrusione	
Rinforzati e caricati	Laminazione a mano e a spruzzo (Hand-lay up & Spray-up)	Laminati, tubi, serbatoi, profili, parti elettriche e di carrozzeria
	Avvolgimento(filament winding)	
	Pultrusione, RTM <sup>1</sup> , SMC/BMC <sup>2</sup>	

<sup>1</sup> Resin Transfer Moulding; <sup>2</sup> Sheet Moulding Compounds/Bulk Moulding Compounds

## Sviluppi nel settore

Come già precedentemente riportato, il settore delle UP sta risentendo in maniera positiva degli stimoli provenienti dal mercato che richiede prodotti performanti ed a basso costo; problematiche di tipo ecologico spingono a limitare l'utilizzo di alcune materie prime quali ad esempio lo stirene (bassa emissione nell'ambiente di lavoro) e le materie prime alogenate (bassa emissione di fumi tossici in caso di incendio). In questo ambito rientrano alcuni importanti sviluppi del settore, tra i quali ad esempio:

- resine e compositi SMC/BMC ad alte prestazioni (settore auto);
- resine e compositi a polimerizzazione UV;
- resine a bassa emissione/contenuto di stirene;
- resine "Fire resistant Halogen free".

Di questi sviluppi tratteremo brevemente gli SMC strutturali e i compositi a polimerizzazione UV.

## Compositi SMC/BMC ad alte prestazioni per il settore automobilistico

Durante gli ultimi anni stiamo assistendo ad una sempre maggiore attenzione del legislatore per le tematiche di ecologia ed inquinamento. Ne è un esempio quanto riportato nella regolamentazione delle emissioni di gas di scarico nelle auto e nelle norme relative al consumo di benzine. Per l'adeguamento a queste normative le case automobilistiche chiedono materiali tali da poter permettere una riduzione di peso delle vetture.

I materiali a matrice termoindurente possono essere una valida alternativa ai materiali tradizionalmente impiegati. I compositi SMC/BMC, pur caratterizzati da elevate resistenze meccaniche, mostrano una fragilità a rottura tale da limitarne spesso l'utilizzo. Riportiamo in Tabella 2 le proprietà meccaniche tra i diversi materiali attualmente utilizzati. La ricerca dei produttori di resine poliestere insature e di SMC si è indirizzata pertanto allo sviluppo di prodotti a prestazioni più elevate. Da qui l'uti-

**Tabella 2 - Confronto caratteristiche meccaniche di alcuni metalli rispetto al SMC**

Prodotto	Densità, g/ml	Resistenza alla flessione, MPa	Modulo di flessibilità, MPa	Resistenza alla tensione, Mpa
Acciaio	7,85	190	210.000	370
Alluminio	2,70	190	65.000	170
SMC standard	1,80	340	12.500	220

lizzo di fibre di natura diversa (carbonio, aramidiche od altro ancora) o di resine poliestere modificate sempre più performanti. Anche Lonza Compounds, la divisione materiali compositi di Lonza, si è dedicata intensamente a questa attività, sviluppando un sistema originale di ibridazione della matrice poliestere termoindurente al fine di renderla più tenace o come si usa dire "toughness", termine inglese di difficile traduzione, che sta ad indicare la capacità del componente polimerico di assorbire molta energia d'urto, deformandosi relativamente poco. L'ibridazione del sistema polimerico può essere di due tipi e precisamente:

- sistema monofasico caratterizzato da una struttura unica e complessa, ottenuta dalla reazione chimica di famiglie polimeriche distinte;
- sistema polifasico costituito dalla miscela intima di due o più differenti famiglie polimeriche.

In entrambi i casi si ottengono "ibridi" le cui caratteristiche non sono sempre quelle desumibili dai polimeri di origine, considerati separatamente, in quanto talvolta si riscontrano effetti di sinergia non prevedibili a priori. Da questa idea è nato un nuovo prodotto strutturale, chiamato SMC S 8000, che può essere utilizzato in sostituzione di parti metalliche. SMC S 8000 oltre a mostrare un comportamento più tenace rispetto agli SMC tradizionali, e quindi una più elevata resistenza a rottura, ne mantiene le caratteristiche peculiari, quali l'economicità, la facilità di scorrimento e stampaggio del compound nello stampo, la libertà nella forma del manufatto. Si illustrano di seguito due delle applicazioni in cui l'SMC S 8000 è stato positivamente valutato. Alcune applicazioni sono già in fase industriale.

### Porta per prototipo autovettura Fiat

Il target di questo studio era la riduzione di peso del manufatto di circa il 15%, oltre a una riduzione degli investimenti e dei costi di assemblaggio del particolare finito. La portiera per autovetture è un sistema di sicurezza di fondamentale importanza per l'incolumità dei passeggeri. Per questo motivo finora



Figura 1 - Elemento strutturale metallico

l'utilizzo di materiali compositi nel settore auto è stato limitato ai pannelli esterni od ai portelloni posteriori. Nella Figura 1 riportiamo la soluzione in metallo del prototipo.

Il manufatto metallico è ottenuto dallo stampaggio ed assemblaggio successivo di varie decine di particolari. Nella Figura 2 riportiamo



Figura 2 - La soluzione in plastica

la soluzione ottenuta utilizzando SMC S 8000. L'utilizzo di SMC S 8000 porta ad un elevato grado di integrazione avendo eliminato tutti i passaggi relativi all'assemblaggio.

### Cerchioni per karting

Un'altra importante ed interessante applicazione è quella relativa alla produzione di ruote per karting. Attualmente il particolare è in lega di alluminio per l'utilizzo standard ed in lega di magnesio per cerchi da gara. Il cerchio deve avere elevata rigidità, poiché è sottoposto a forti carichi dinamici in curva. Le leghe di magnesio mostrano limitazioni a causa della scarsa resistenza all'impatto laterale (cordoli delle piste) con frequenti rotture dei cerchi. Anche in questo caso l'utilizzo di SMC serie 8000 permette, a parità di condizioni ambientali, pilota e macchina, un risparmio sul giro quantificabile tra i 0,3 ed i 0,6 s rispetto ad un cerchio in lega di magnesio. Inoltre la resistenza all'impatto è risultata di 4 volte superiore rispetto al manufatto in metallo. In Figura 3 è riprodotto un cerchio attualmente in produzione.



Figura 3 - Cerchio prodotto in SMC S 8000

### Tecnologia UV

Il processo di polimerizzazione radicalica indotta da irraggiamento UV di una matrice polimerica è conosciuto da molti anni. Applicato con successo al settore del coating, in tempi relativamente recenti è stato introdotto anche nel settore dei materiali compositi. Il composito, poiché utilizzato in applicazioni strutturali, necessita di spessori applicativi dell'ordine dei millimetri ed inoltre è generalmente rinforzato con fibra sotto forma di mat di vetro, stuoia, roving: lo spessore elevato pertanto po-

trebbe limitare la penetrazione della radiazione UV se comparata alla realtà dei film vernicianti, di solito di spessore di pochi micron. Per questo tipo di applicazione Lonza ha condotto un'attività di ricerca che ha portato allo sviluppo di nuove matrici polimeriche a base di anidridi cicloalifatiche che, oltre a conferire al composito caratteristiche di resistenza agli agenti atmosferici, garantiscono un ottimo grado di polimerizzazione anche su alti spessori, con l'ausilio di fotoiniziatori quali benzil chetali, acetofenoni, fosfinossidi ecc.

In Tabella 3 è riportato a titolo di esempio un provino realizzato con matrice fotopolimerizzabile a UV e chopped strands mat da 450 g/m<sup>2</sup>. Del suddetto provino si riportano in Tabella 4 anche le caratteristiche meccaniche valutate con un dinamometro Instron 4505 in paragone a quelle di un identico laminato polimerizzato con un sistema standard redox. (MEKP/cobalto ottoato). I dati di laboratorio confermano un'ottima corrispondenza delle

**Tabella 3 - Condizioni di realizzazione del provino vetro-resina**

Strati di vetro	4 mat da 450 g/m <sup>2</sup>
Rapporto resina/vetro	1/1
Spessore composito	4 mm
Quantità fotoiniziatore	0,4% sulla resina
Sorgente UV	Bassa pressione TL03 6x40W
Tempo esposizione	15 minuti
Calore residuo	<5J/g

**Tabella 4 - Caratterizzazione meccanica dei laminati redox e UV**

Proprietà	Metodo	Catalisi redox	Catalisi UV
Resistenza a trazione (MPa)	Iso 527-1997	140	150
Modulo a trazione (MPa)	Iso 527-1997	10.500	11.000
Resistenza a flessione (MPa)	Iso 14125-1998	250	270
Modulo a flessione	Iso 14125-1998	8.500	9.000
Durezza Barcol (Unità Barcol)	Astm D2583-1987	50	55

caratteristiche meccaniche con quelle ottenibili dalla tradizionale e collaudata tecnologia redox. È possibile quindi ipotizzare che alcune tecnologie di trasformazione attualmente in uso (laminazione manuale e continua, taglio e spruzzo, avvolgimento ecc.), purché a stampo aperto, possano essere compatibili con la lavorazione a ciclo UV dei compositi poliesteri. Alcune di queste trovano già applicazione industriale, anche se ancora limitate a nicchie di mercato, a causa dei costi più elevati derivanti dall'uso dei fotoiniziatori e soprattutto degli impianti UV.

### Prepreg fotopolimerizzabile

Un interessante ulteriore sviluppo in questo campo è l'abbinamento della tecnologia UV alla tecnologia di preimpregnazione (prepreg fotopolimerizzabile). Per prepreg si intende un materiale ottenuto dall'impregnazione di mat o stuoie di fibra di rinforzo con una matrice polimerica e può essere prodotto con un apparato analogo a quello utilizzato per la fabbricazione di preimpregnati SMC. Nel nostro caso la matrice polimerica è rappresentata dalla UP già additivata del fotoiniziatore e il rinforzo è costituito da fibra di vetro. Questo materiale, prodotto con spessori che possono variare dai 2 ai 5 mm, viene protetto tra due film termoplastici che evitano l'evaporazione del monomero e la penetrazione della luce durante il magazzinaggio. All'atto

dell'applicazione il prepreg viene fatto aderire alle pareti dello stampo e può essere applicato a più strati a seconda dello spessore desiderato. La polimerizzazione avviene per irraggiamento UV, mediante batterie di lampade idonee allo scopo. Questa tecnologia innovativa potrebbe sostituire altre tecnologie applicative ancora molto diffuse, ma ad elevato impatto ambientale, quali ad esempio la laminazione manuale e il taglio e spruzzo, che è la tecnica più in voga per produrre imbarcazioni in vetro resina. I vantaggi e gli svantaggi di tale tecnologia sono riassunti nella Tabella 5.

## Conclusioni

Gli esempi citati rappresentano solo alcune delle attività innovative nel campo delle resine poliestere insature e dei relativi compositi. Crediamo che quanto brevemente illustrato, dimostri ancora una volta come questi polimeri, seppur conosciuti e utilizzati da oltre mezzo secolo, possano offrire, per la loro versatilità, economicità e facilità di impiego, ancora interessanti opportunità di sviluppo.

**Tabella 5 - Vantaggi e svantaggi del prepreg**

<i>Vantaggi ecologici</i>	<i>Vantaggi tecnologici</i>	<i>Svantaggi tecnologici</i>
Bassi valori di VOC <sup>a</sup> e HAP <sup>b</sup>	Nessuna operazione di miscelazione	Tecnologia limitata a stampi aperti
Nessun utilizzo di perossidi organici, sali metallici o ammine	Eliminazione errori di dosaggio	Costo dell'attrezzatura
Nessuna dispersione di resina e fibra di vetro durante la lavorazione	Distribuzione omogenea delle fibre di rinforzo e delle cariche	Costo del prodotto
Minori scarti di lavorazione	Rapporto vetro/resina controllato	Spessori limitati
	Eliminazione del postindurimento	
	Razionalizzazione degli stoccaggi	

<sup>a</sup> Volatile Organic Content; <sup>b</sup> Hazardous Air Pollutant

## Bibliografia

- [1] M. Reyne, *Technologie des Composites*, Ed. Hermes, 1994, cap. 4.
- [2] G. Caramaschi *et al.*, *Special Anhydrides in Unsaturated Polyester Resins: Formulations, Properties and Possible Industrial Applications*, First Mediterranean Exhibition of Technological Innovation, Seminari, Napoli, novembre 1994.
- [3] M. Scoconi *et al.*, *Photooxidation of UV Cured Acrylated Clear Coatings Containing Unsaturated Polyesters*, Modest 2000: First International on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, Palermo, 3-7 settembre 2000.