Dalle molecole agli adesivi

La lunga strada della formulazione

di Ferruccio Trifirò

Diversi sono gli adesivi proposti per le numerose applicazioni (carta, imballaggio, calzature, tessile, edilizia, industria degli autoveicoli, aeronautica, legno e biomedicale).

Il componente di base è sempre un polimero termoplastico o termindurente, le cui proprietà adesive sono, quasi sempre, scarse. È l'aggiunta di diversi altri componenti, come resine adesive, stabilizzanti, solventi riempitivi, plastificanti, che fornisce al prodotto le proprietà ottimali.

Teorie sull'adesione

meccanica	↔	ancoraggio fra due parti
elettrostatica	↔	attrazione di Coulomb
della diffusione	↔	penetrazione fra due polimeri
dell'adsorbimento del legame di valenza	↔	forze di van der Waal fra due metalli
effetto ventosa	↔	di macromolecole adsorbite

Quella degli adesivi è una delle più vecchie tecnologie dell'umanità, nata con l'uso delle colle vegetali, poi del catrame per la costruzione della torre di Babele, delle colle animali per fabbricare mobili da parte degli Egiziani, ed infine di quelle a base di caseina o farina note già ai Romani. Solo nei primi del Novecento ebbe inizio il grosso sviluppo dell'industria degli adesivi sintetici, che hanno sostituito, ormai quasi completamente, quelli di originale vegetale ed animale. Attualmente sono circa 250.000 i prodotti presenti sul mercato, con un consumo mondiale di 6×10^6 t, senza tenere conto dei nastri adesivi. Gli adesivi sono utilizzati per creare legami e/o sigillare in tutti i settori industriali ed in quasi tutte le attività umane e per ogni settore di applicazione è possibile trovare prodotti personalizzati. Nel nostro paese sono 38 le aziende attive nel settore (più del 90% produttrici), associate al gruppo Avisa di Federchimica. Sugli aspetti chimico-fisici dell'adesione ci sono ancora controversie e l'interesse scientifico sull'argomento è mostrato dalla recente teoria dell'"effetto ventosa" formulata dal premio Nobel per la fisica Pierre Gilles de Gennes. Anche la problematica delle misure ottimali, per valutare la forza di adesione o le proprietà di un adesivo è ancora aperta.

Classificazione degli adesivi

È possibile individuare due grandi classi di adesivi a seconda del meccanismo di indurimento: quelli che esplicano la funzione senza che avvenga nessuna

reazione chimica e quelli invece che diventano efficaci dopo reazione chimica. Alla prima classe appartengono gli adesivi che hanno come legante principale una resina termoplastica e si suddividono a loro volta in:

- adesivi senza solvente, come i copolimeri a base di etilene e acetato di vinile, i polimeri a base di polivinilacetato, polietilene, polipropilene amorfo, poliammidi e poliesteri (gli hot melt) e quelli a base di Pvc o polimetilmetacrilato (i plastisol);
- adesivi applicati in soluzione con un solvente che viene eliminato prima di realizzare il legame, come quelli a base di gomme naturali o sintetiche, di polimeri vinilici, di polivinileteri, di poliaccrilati e di elastomeri;
- adesivi applicati con un solvente che viene eliminato durante l'indurimento, come quelli a base di ammidi, eteri cellululosici, derivati solubili in acqua di polimeri dell'acido acrilico, dell'alcool vinilico e del vinilpirrolidone;
- emulsioni acquose, omopolimeri dell'acetato di vinile e del vinile propionato o copolimeri dell'acetato di vinile con etilene o esteri maleici, acrilici e copolimeri dello stirene.

La seconda classe è quella degli adesivi reattivi, dove il polimero si forma durante la fase di indurimento, a partire da monomeri od oligomeri dello stesso tipo o diversi: in questo caso ci si trova in genere di fronte a resine termindurenti. Anche in questa classe è possibile fare alcune distinzioni:

- formazione del film adesivo per polimerizzazione di poliesteri insaturi con

monomeri vinilici o adesivi ad un componente a base di polimeri dell'acido cianoacrilico o di esteri metacrilici (anaerobici);

- formazione del film adesivo per poliaddizione di composti epossidici con ammine, poliammineammide o anidridi di acidi bicarbossilici o per sintesi di prepolimeri poliuretanic;
- formazione del film adesivo per policondensazione di fenolo-formaldeide, di urea-formaldeide, di melamina-formaldeide, di resorcinolo-formaldeide, di silicani o di polimmidi;
- esteri acrilici reticolati mediante radiazioni UV ed EB (electron beam);
- adesivi conduttori a base di resine epossidiche o polimmidi.

L'importanza della formulazione

La gran parte delle materie utilizzate negli adesivi non sono specifiche del settore e sono largamente disponibili. Il polimero, l'agente legante, è la materia prima principale, ma non è sufficiente a fornire le richieste proprietà di adesione, occorre la presenza di numerosi altri componenti. I più importanti componenti, oltre alla presenza di uno o più polimeri descritti nel paragrafo precedente, per sfruttare effetti sinergici, sono i seguenti:

- resine non reattive. Queste sono resine terpeniche, colofonia o suoi derivati, resine idrocarburiche o di esteri carbammici e del cicloesanoone. L'aggiunta di queste resine al polimero aumenta le proprietà di adesione e sigillanti, modifica la viscosità e la fluidità;

Industrie che aderiscono al gruppo adesivi e sigillanti di Federchimica

Adesital	3M Italia
Akzo Nobel Coatings	National Starch
A.T.E.S. di Ing. Magnini	Mapei Centro Sud
Cer.Col.	Nuova Unicol
Costenaro Mino	Polimeri Europa
Du Pont De Nemours Italiana	PPG Industries Italia
Durante & Vivian	Retel Chemie
F.A.R. Fabbriche Adesivi Resine	Rohm and Haas Italia
Forestali	Roser Adesivi
Frabo Adesivi	S.A.P.I.C.I.
Fratelli Zucchini	Saint Gobain Weber
H.B. Fuller Italia Produzione	Savarè L.C.
Henkel Loctite Adesivi	Stufex Commerciale
S.N.C di Cattini G.	Technochem Italiana
Jowat Italia	Torggler Chimica
Lechner	Vinavil
Leuenerberger	Wacker Chemie Italia
Mapei	Wictor
Mydrin Findley	Wilbra di Fossati e C.

- plastificanti. I più usati sono quelli a base di ftalati ed adipati ma anche oli, oligomeri, polibuteni e polieteri;
- riempitivi sono in genere polveri inorganiche con particolari dimensioni e forma come carbonati, silicati e silice e servono anche per aumentare la resistenza dell'adesivo.

Altri componenti importanti sono stabilizzanti, catalizzatori, acceleratori, solventi, antiossidanti, agenti antischiuma e pigmenti.

Un esempio, gli adesivi anaerobici

Gli adesivi anaerobici sono costituiti da miscele di esteri metacrilici che induriscono per polimerizzazione radicalica, ma rimangono liquidi finché è presente l'ossigeno dell'aria. L'ossigeno molecolare reagisce velocemente con i radicali liberi formando dei perossiradicali, che sono poco efficienti iniziatori della polimerizzazione. Solo quando l'ossigeno viene a mancare, dopo avere confinato

Classificazione per composizione degli adesivi venduti in Italia

Ciano-acrilici	A base di resine poliestere
Vinilici	A base di gomma
Poliuretani	A base di polivinilacetato
Stirenici/acrilici	A base di urea-formaldeide
Conduttori	Termofusibili
Epossidici	A base di resine sintetiche

l'adesivo fra le due parti da attaccare, ha inizio il processo di polimerizzazione-indurimento. I diversi adesivi, rivendicati dalle aziende, sono costituiti da esteri diversi dell'acido metacrilico ed è la presenza di acidità libera, introdotta facendo reagire una parte dell'estere con anidridi, che aumenta le proprietà di adesione del prodotto finito. Come iniziatori della polimerizzazione vengono aggiunti idroperossidi, tra cui il più usato è il cumene idroperossido. La reazione ha bisogno, comunque, di un attivatore dell'idroperossido e numerosi sono stati i brevetti che hanno rivendicato prodotti diversi, tra gli altri sono stati proposti la tri-*n*-butilammina e la combinazione di saccarina e *N,N*-dimetil-*p*-toluidina. Sembra che uno dei ruoli dell'attivatore sia quello di portare

in soluzione ioni di metalli di transizione che catalizzano la decomposizione dell'idroperossido. Viene anche aggiunto uno stabilizzante del radicale libero, come per esempio idrochinone o *p*-metossifenolo e benzochinone, senza che questi abbiano effetti ritardanti sulla reazione di polimerizzazione successiva. Per evitare la polimerizzazione del monomero durante lo stoccaggio, in assenza di idroperossido, vengono aggiunti un'ammine o un'ammina terziaria e per stabilizzare il monomero, rispetto alla presenza di eventuali impurezze metalliche, vengono aggiunti agenti chelanti, come tetrasodio etilendiammina.

La possibilità di utilizzare questi adesivi in un largo spettro di settori richiede un'appropriata viscosità, che può essere modificata aggiungendo eteri o esteri cellulose, copolimeri butadiene-stirene, Pvc o altre resine termoplastiche. Le caratteristiche di flusso sono controllate per addizione di silice o di altri solidi con proprietà tissotropiche. Per diminuire la forza dell'adesivo, quando è richiesto, sono aggiunti plastificanti liquidi, come per esempio poliesteri a basso peso molecolare. La tenacità dell'adesivo viene aumentata con l'introduzione di elastomeri reattivi, mentre la resistenza al calore viene incrementata per aggiunta di prodotti come la bis-maleimide, che reagisce con eventuali spezzoni del metacrilato, formando prodotti più resistenti. L'aggiunta di

coloranti o pigmenti può essere utile per l'identificazione ed il controllo del prodotto, in particolare quella di coloranti che emettono fluorescenza con luce UV. Come riempitivi sono utilizzati mica o talco, che non devono essere contaminati da metalli, che potrebbero influenzare la polimerizzazione. Inoltre per alcune applicazioni sono introdotti lubrificanti, come grafite in polvere, polietilene o politetrafluoretilene. Infine la velocità di indurimento e l'adesione possono essere incrementate da un trattamento preliminare delle superfici da attaccare con soluzioni di prodotti di condensazione di un'aldeide con un acceleratore radicalico contenente zolfo o con composti di un elemento di transizione ossidabile.

Questo frettoloso elenco dei componenti di un adesivo anaerobico, ha voluto offrire un esempio della complessità della formulazione e del ruolo, ben preciso ed in gran parte individuato, che gioca ogni molecola addizionata.

Conclusioni

La strada che porta dalle materie prime al prodotto finito, un adesivo o un nastro adesivo, è molto lunga e molti sono gli aspetti scientifici che richiederebbero una maggiore curiosità da parte dell'Accademia. Le teorie che spiegano la forza dell'adesione sono diverse e nessuna di esse riesce a spiegare in maniera soddisfacente, come si possa creare un forte legame fra parti diverse. Occorrerebbe sviluppare una nuova teoria che possa mettere insieme tutte le forze coinvolte. La chimica-fisica dell'adesione è, inoltre, un bell'esempio per far capire la pervasività della chimica nella vita di tutti i giorni ed un'occasione per spiegarla scendendo dal comportamento del prodotto, aspetto più facilmente comprensibile a tutti, fino al linguaggio delle molecole: dal legame macroscopico a quello microscopico.

Bibliografia

- [1] G. Gierenz, W. Karmann, Adhesives and Adhesives Tapes, Wiley-VCH, Weinheim (D), 2001.
- [2] D.H. Kaelble, Physical Chemistry of Adhesion Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [3] J. Shieldes, Adhesion Handbook, Newnes-Butterworths, London, 1978.
- [4] D. Sates, Handbook of Pressure-Sensitive Adhesives Technology, Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.