



Università degli Studi di Udine

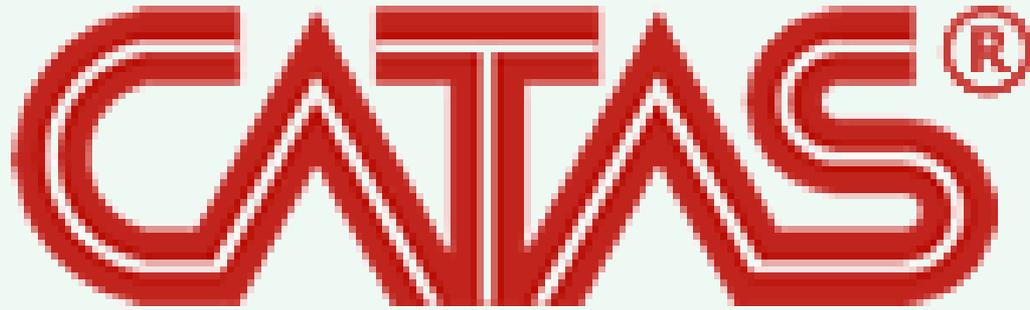
Dottorato di Ricerca in Tecnologie Chimiche ed Energetiche  
Ciclo XXII

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Tesi di Dottorato di Ricerca

**Indagini chimico-fisiche e meccaniche su prodotti vernicianti per legno**

**Dottorando  
Davide Menotti**



-Centro ricerche-sviluppo e laboratorio di prove nei settori legno-arredo ed ambiente-alimenti -

S. Giovanni al Natisone

# 1. Obiettivi

## 2. Introduzione

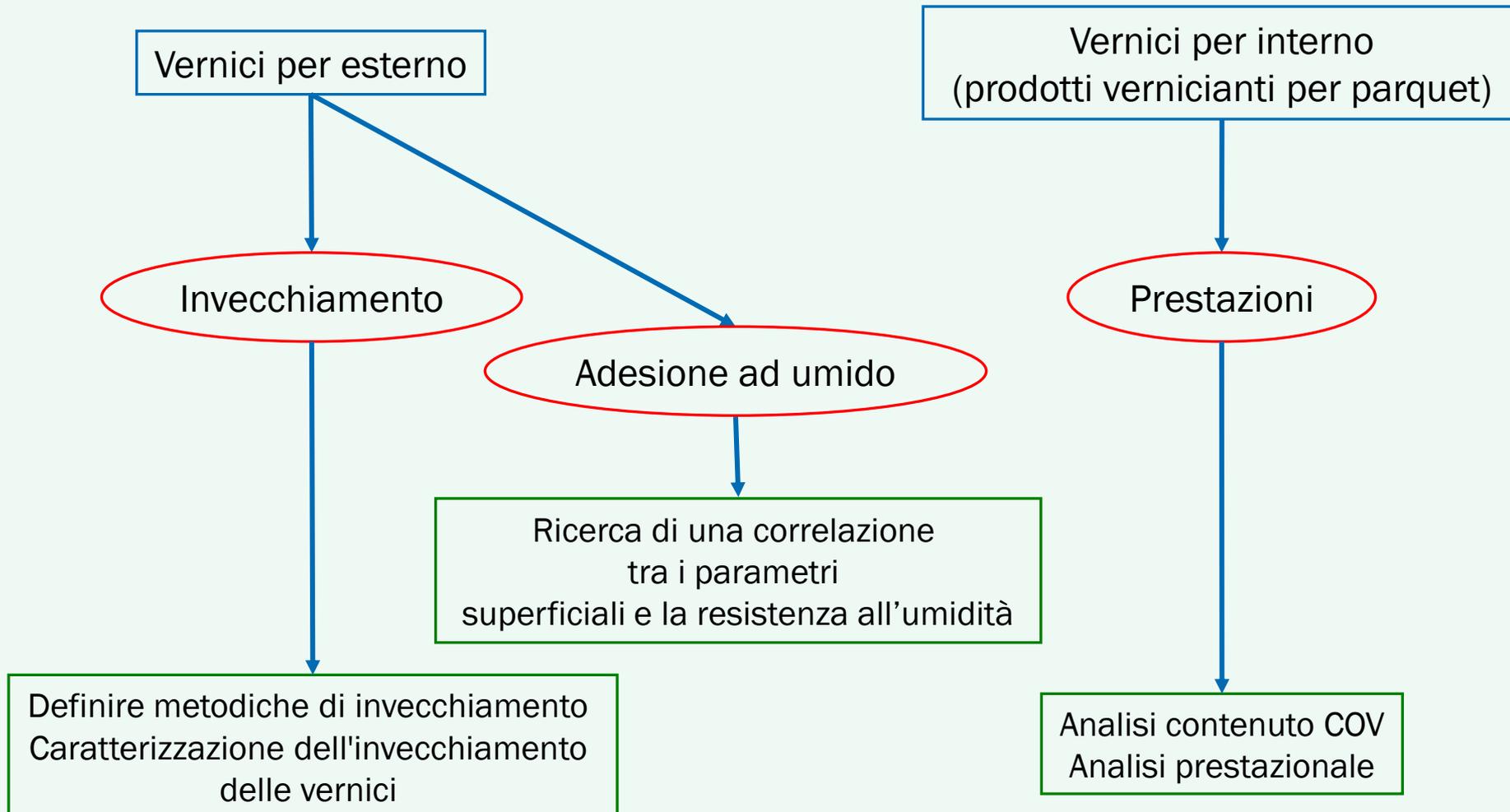
- Composti Organici Volatili – COV
- Vernici all'acqua

## 3. Risultati

- Caratterizzazione dell'invecchiamento delle vernici per legno per esterni
- Indagine sull'adesione ad umido nei cicli di verniciatura all'acqua
- Analisi prestazionali di prodotti vernicianti per parquet

## 4. Conclusioni

## Oggetto di ricerca: vernici all'acqua per legno



## 2. Introduzione – Composti Organici Volatili

**1966** - Legge ordinaria del Parlamento, *Provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico*

**1990** - Decreto Ministeriale, *Linee guida per il contenimento delle emissioni degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione*

**1999** - Direttiva del Consiglio dell'Unione Europea, *Direttiva del Consiglio sulla limitazione delle emissioni di composti organici volatili dovute all'uso di solventi organici in talune attività ed in taluni impianti*

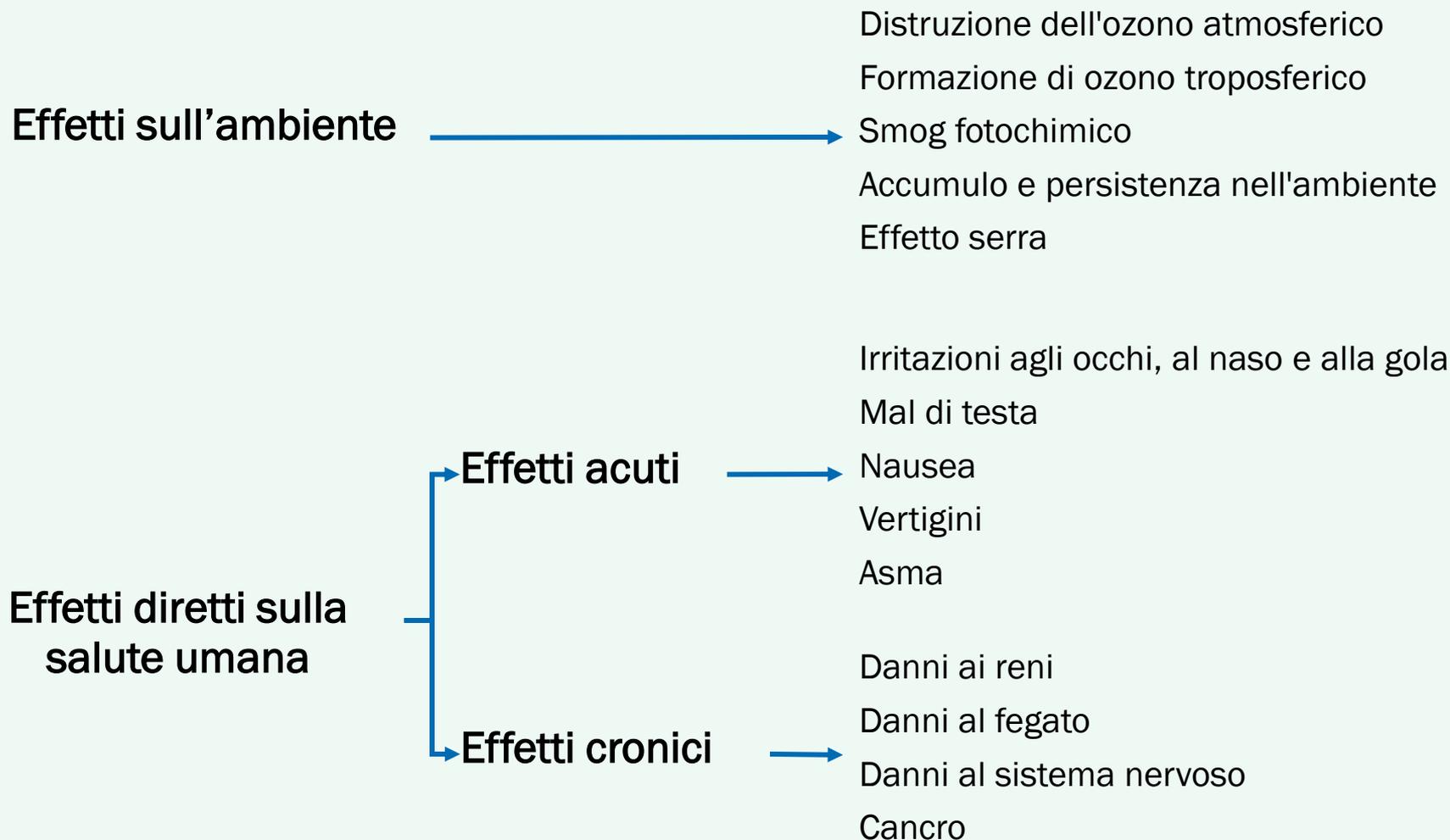
**2004** - Decreto Ministeriale, *Recepimento della direttiva 1999/13/CE relativa alla limitazione delle emissioni di composti organici volatili di talune attività industriali, ai sensi dell'articolo 3, comma 2, del D.P.R. 24 maggio 1988, n° 203*

**2004** - Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio del 21 aprile 2004 relativa alla limitazione delle emissioni di composti organici volatili dovute all'uso di solventi organici in talune pitture e vernici e in taluni prodotti per carrozzeria e recante modifica della direttiva 1999/13/CE

**2006** - Decreto Legislativo, *Norme in materia ambientale*

**2006** - Decreto Legislativo, *Attuazione della direttiva 2004/42/CE per la limitazione delle emissioni di composti organici volatili conseguenti all'uso di solventi in talune pitture e vernici, nonché in prodotti per la carrozzeria*

### Effetti dei COV



## 2. Introduzione – Composti Organici Volatili

Estratto della tabella dell'Allegato III alla parte quinta del D.Lgs. 152/2006, recante i limiti di emissione per le singole attività.

| Attività (soglie di consumo di solvente in tonnellate/anno) | Soglie di consumo di solvente (tonn/anno) | Valori limite per le emissioni convogliate (mgC/Nm <sup>3</sup> ) | Valori limite per le emissioni diffuse (% di input di solvente) |
|---|---|---|---|
| Verniciatura in continuo (coil coating) (>25)               |   | 50  | 5   |
| Rivestimento delle superfici di legno (>15)                 | ≤25                                       | 100   | 25  |
|   | >25                                       | 50/75   | 20  |
| Impregnazione del legno (>25)                               |   | 100   | 45  |

## 2. Introduzione – Composti Organici Volatili

Limiti massimi previsti D.Lgs. 161/2006 per le diverse categorie di prodotto.

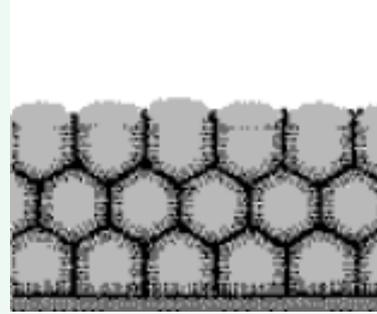
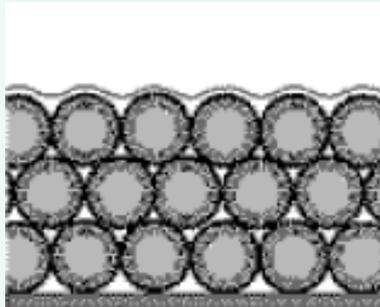
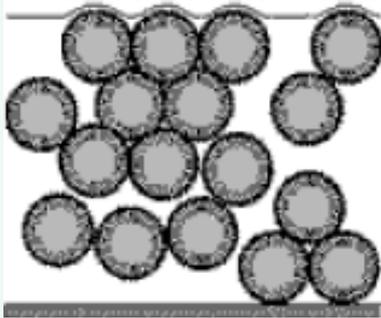
| Prodotto   | Base | Valore limite espresso in g/l di prodotto pronto all'uso |                        |
|--|------|--|------------------------|
|  |      | A partire dal 01/01/07                                   | A partire dal 01/01/10 |
| <i>d) pitture per finiture e tamponature da interni/esterni per legno metallo o plastica</i> | BA   | 150  | 130                    |
|  | BS   | 400  | 300                    |
| <i>e) vernici ed impregnanti per legno per finiture interne/esterne</i>                      | BA   | 150  | 130                    |
|  | BS   | 500  | 400                    |
| <i>f) impregnanti non filmogeni per legno</i>  | BA   | 150  | 130                    |
|  | BS   | 700  | 700                    |
| <i>g) primer</i>   | BA   | 50   | 30                     |
|  | BS   | 450  | 350                    |
| <i>h) primer fissanti</i>  | BA   | 50   | 30                     |
|  | BS   | 750  | 750                    |
| <i>i) pitture monocomponenti ad alte prestazioni</i>   | BA   | 140  | 140                    |
|  | BS   | 600  | 500                    |
| <i>j) pitture bicomponenti</i>   | BA   | 140  | 140                    |
|  | BS   | 550  | 500                    |
| <i>k) pitture multicolori</i>  | BA   | 150  | 100                    |
|  | BS   | 400  | 100                    |
| <i>l) pitture per effetti decorativi</i>   | BA   | 300  | 200                    |
|  | BS   | 500  | 200                    |

BA: prodotto a base acqua BS: prodotto a base solvente

## 2. Introduzione – Vernici all'acqua

Vernici in cui legante è **disperso** in acqua

Contengono comunque una certa percentuale di solvente organico (~ 10%) → **Coalescente**



Contengono anche altri componenti



Pigmenti

Cariche

UV-absorbers (UVA)

Captatori di radicali (HALS)

Antischiuma

etc...

### 3. Risultati – Caratterizzazione dell'invecchiamento delle vernici per legno per esterni

Come tutti i polimeri organici, le vernici sono soggette a fenomeni di degrado

#### Cause esterne

- Ossigeno
- Radiazione solare
- Acqua
- Vento
- Sostanze inquinanti

#### Cause interne

- Reticolazione
- Perdita di plastificanti
- Migliore impacchettamento

#### Conseguenze

- Variazione del peso molecolare
- Ramificazioni
- Modificazione di gruppi chimici funzionali
- Aumento della Tg
- Aumento rigidità
- Infragilimento

### 3. Risultati – Caratterizzazione dell'invecchiamento delle vernici per legno per esterni

---



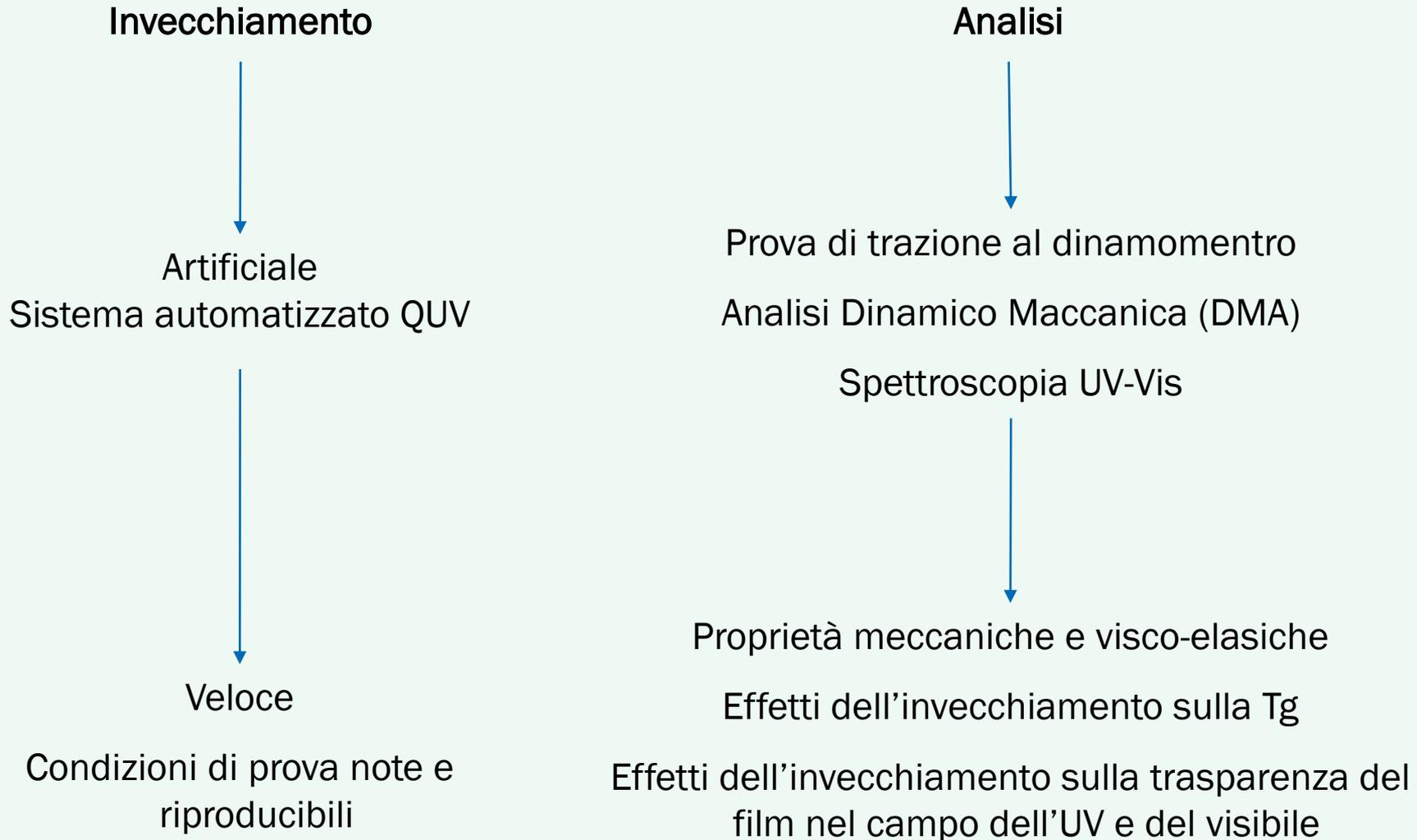
- Variazione del gloss ISO 2813
- Variazione del colore ISO 7724
- Sfarinamenti ISO 4628-6
- Blistering ISO 4628-2
- Sfogliamenti ISO 4628-5
- Fessurazione ISO 4628-4
- Adesione ISO 2409
- Aspetto complessivo

#### Limiti

- Lungo periodo di test
- Valutazioni visive
- Differenti condizioni di prova
- Risultato influenzato da fattori esterni

### 3. Risultati – Caratterizzazione dell'invecchiamento delle vernici per legno per esterni

---



### 3. Risultati – Caratterizzazione dell'invecchiamento delle vernici per legno per esterni

#### Lotto 1

| Campione | Legante                             | UVA                     | Coalescente    |
|----------|-------------------------------------|-------------------------|----------------|
| <b>A</b> | Resina acrilica anionica – 7 °C     | A base di benzotriazolo | Butildiglicole |
| <b>B</b> | Resina acrilica anionica – 4 °C     | A base di benzotriazolo | Butildiglicole |
| <b>C</b> | Resina acrilica anionica – MTF 5 °C | A base di benzotriazolo | Butildiglicole |
| <b>D</b> | Resina acrilica anionica – MTF 5 °C |                         |                |
| <b>E</b> | Come formulazione B                 | A base di benzotriazolo |                |
| <b>F</b> | Come formulazione B                 | A base di benzotriazolo | Butildiglicole |

#### Lotto 2

| Prodotto | Descrizione                                  |
|----------|--|
| <b>G</b> | Prodotto Gold <sup>1</sup>                   |
| <b>H</b> | Prodotto con certificazione CQA <sup>2</sup> |
| <b>I</b> | Prodotto di scarsa qualità                   |
| <b>L</b> | Prodotto per il fai da te                    |

<sup>1</sup>Definito tale dalla ditta fornitrice.  
<sup>2</sup>Catas Quality Award Certificato di qualità CATAS.

### 3. Risultati – Caratterizzazione dell'invecchiamento delle vernici per legno per esterni

#### Preparazione dei campioni

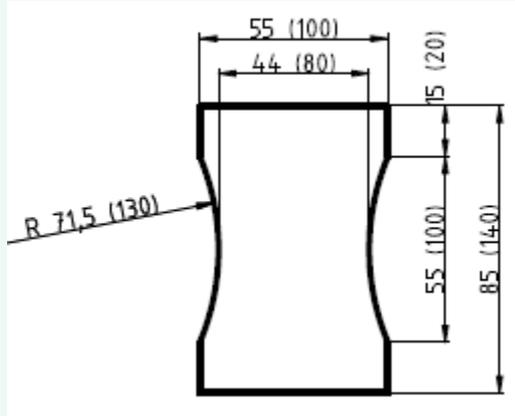
Stesura: 250 µm film umido

Essiccazione: 20±2 °C 65±5 %UR

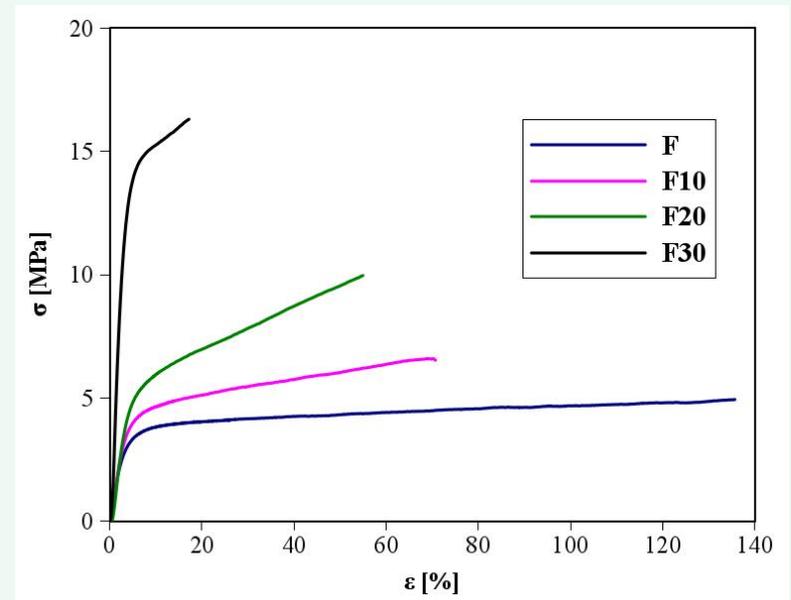
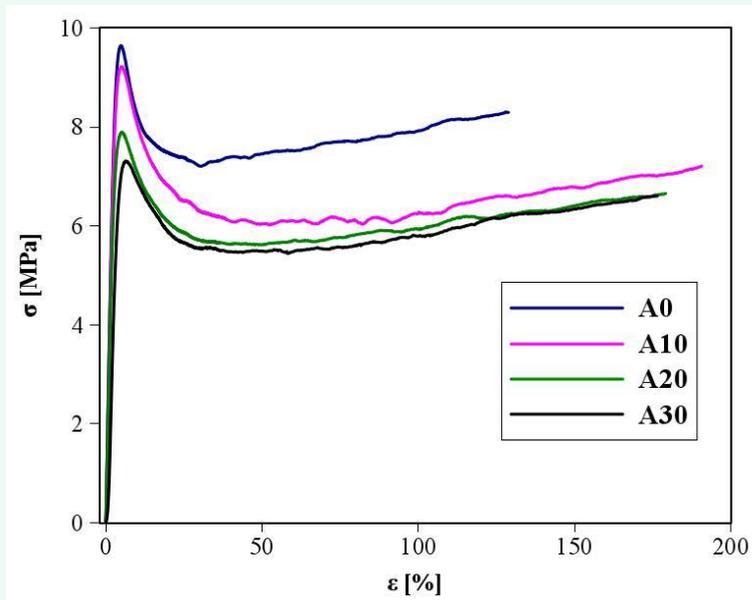
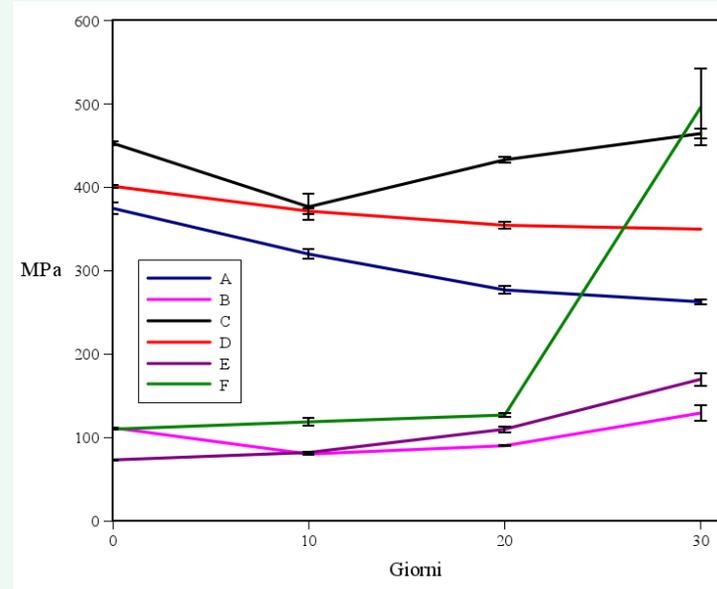


| Fase            | Funzione              | Temperatura | Durata   | Condizioni                           |
|-----------------|-----------------------|-------------|--|--------------------------------------|
| 1               | UV                    | 60 (3) °C   | 4 h  | Irraggiamento 0,89 W/(m2nm) a 310 nm |
| 2               | Condensa              | 50 (3)      | 4 h  |                                      |
| <b>EN 927-6</b> |                       |             |  |                                      |
| 1               | Condensa              | 45 (3) °C   | 24 h   |                                      |
| 2               | Sottociclo fase 3 + 4 |             | 144 h dovute a 48 ripetizioni di cicli di 3 h formati dalle fasi 3 e 4 |                                      |
| 3               | UV                    | 60 (3) °C   | 2,5 h  | Irraggiamento 0,89 W/(m2nm) a 340 nm |
| 4               | Spray                 |             | 0,5 h  | 6 l/min UV spento                    |

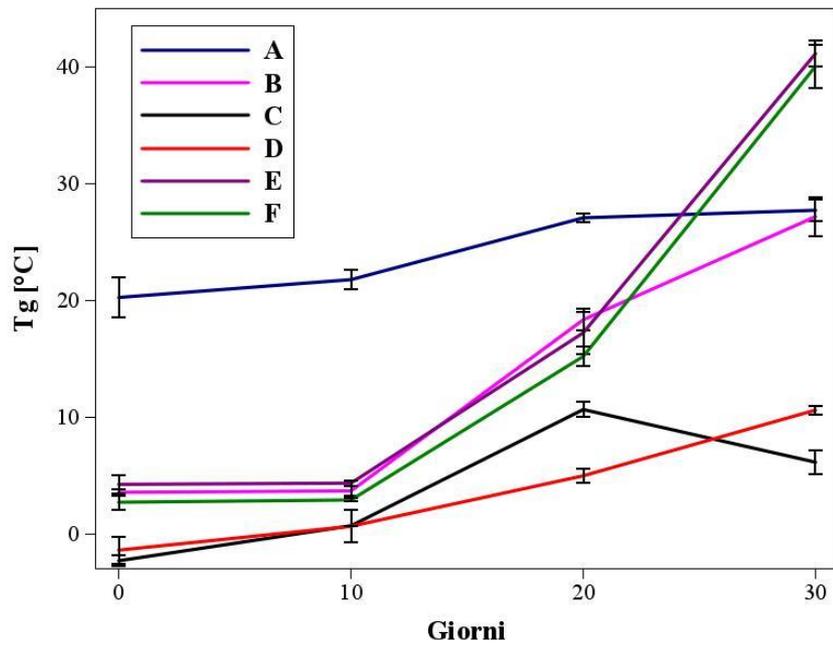
# 3. Risultati – Prova di trazione al dinamometro Lotto 1



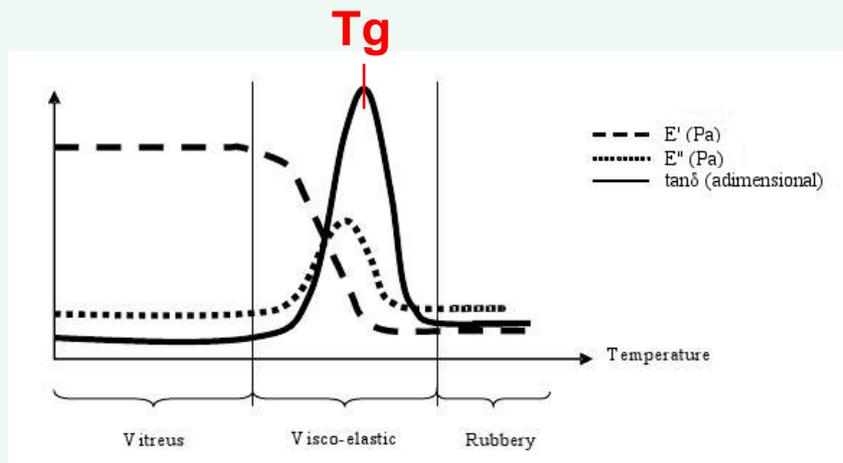
Forma introdotta dal WKI (Wilhelm-Klauditz-Institut - Fraunhofer-Institute for Wood Research)



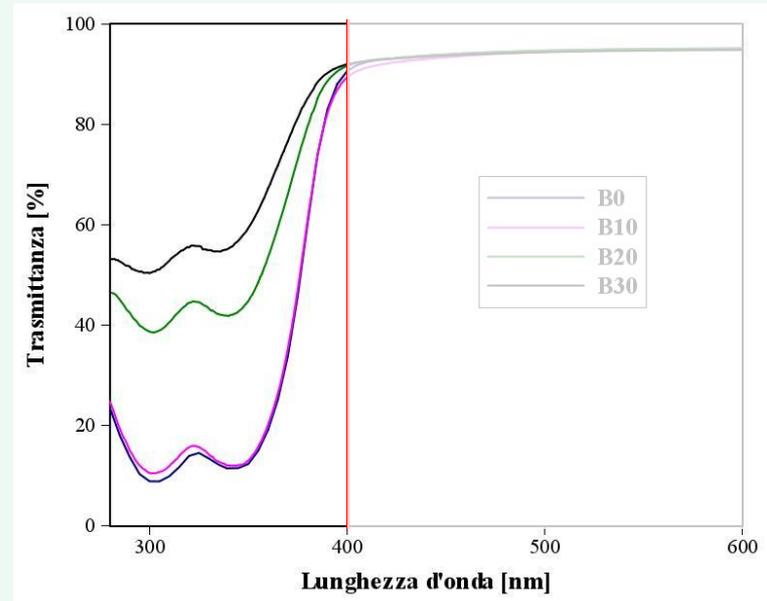
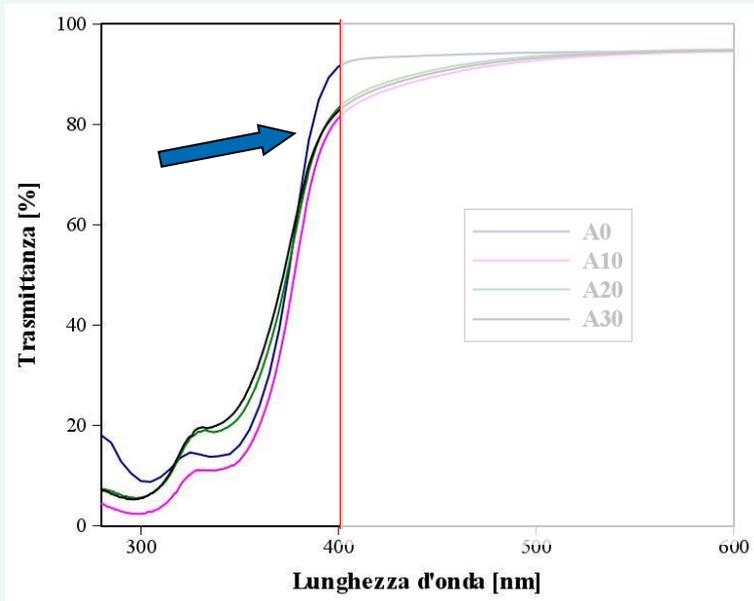
### 3. Risultati - DMA Lotto 1



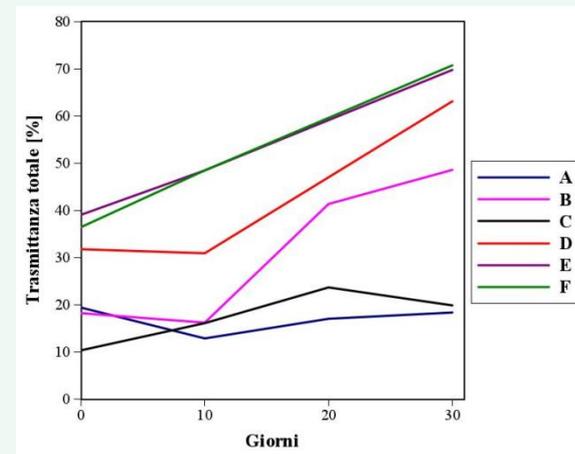
| Campione | E' [MPa] | E'' [MPa] | tanδ  |
|----------|----------|-----------|-------|
| A        | 657      | 124       | 0,189 |
| A30      | 764      | 164       | 0,214 |
| B        | 289      | 80        | 0,278 |
| B30      | 630      | 187       | 0,302 |
| C        | 637      | 109       | 0,171 |
| C30      | 685      | 132       | 0,193 |
| D        | 576      | 91        | 0,158 |
| D30      | 485      | 115       | 0,237 |
| E        | 150      | 54        | 0,362 |
| E30      | 976      | 245       | 0,251 |
| F        | 177      | 51        | 0,282 |
| F30      | 911      | 225       | 0,247 |



### 3. Risultati – Spettroscopia UV - Vis Lotto 1



- Fenomeni di ingiallimento per la vernice A
- Forte perdita dell'UVA nel campione B



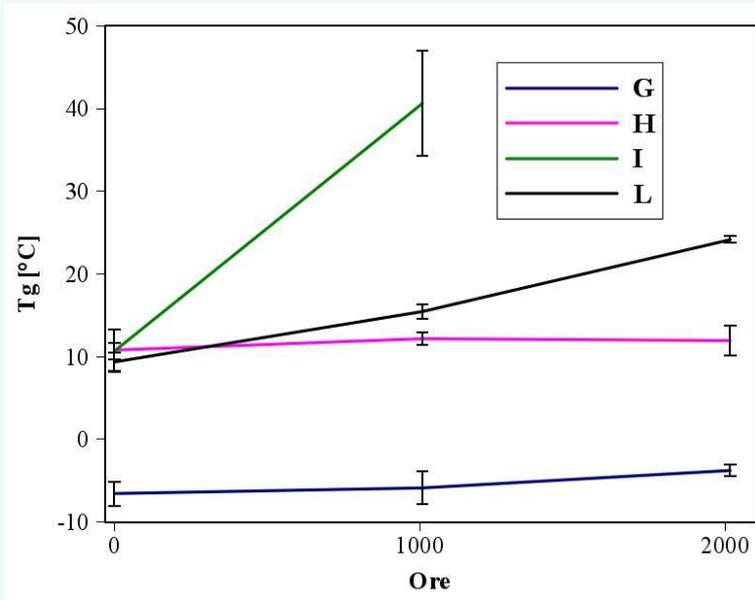
### 3. Risultati – Conclusioni Lotto 1

#### EN 927-6



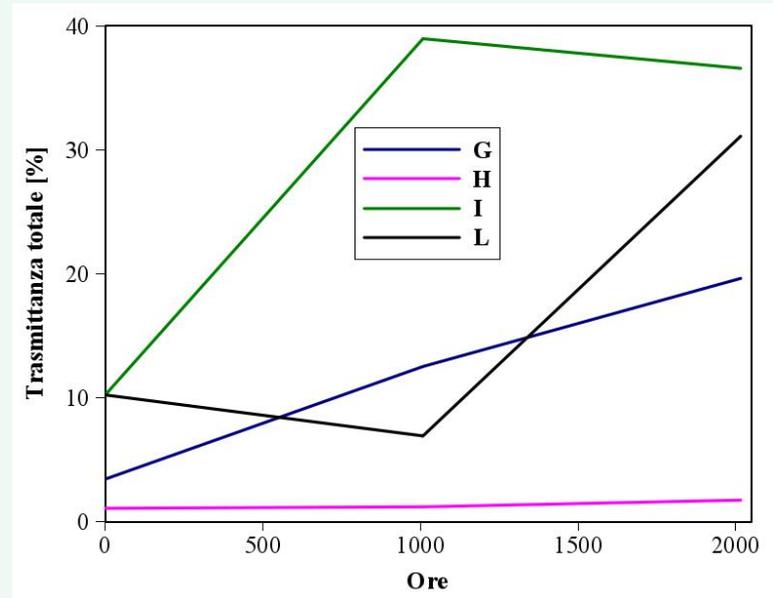
- A schermo efficacemente le radiazioni UV
- A aumenta il valore di  $\tan\delta$
- B perde velocemente l'UVA
- C elevato valore di  $E'$  e basso valore di  $\tan\delta$

### 3. Risultati - Lotto 2



| Campione | E' [MPa] | E'' [MPa] | tanδ  |
|----------|----------|-----------|-------|
| G        | 354      | 91        | 0,269 |
| G2       | 486      | 96        | 0,198 |
| H        | 206      | 55        | 0,267 |
| H2       | 237      | 66        | 0,279 |
| I        | 93       | 23        | 0,250 |
| I2       | -        | -         | -     |
| L        | 235      | 60        | 0,253 |
| L2       | 415      | 106       | 0,253 |

- Migliore è la qualità della vernice maggiore è la stabilità della Tg
- Dal punto di vista visco-elastico la vernice non deve generare forti stress all'interfaccia
- La stabilità dell'UVA influisce direttamente sulla qualità della vernice



### 3. Risultati – Indagine sull'adesione ad umido nei cicli di verniciatura all'acqua

---

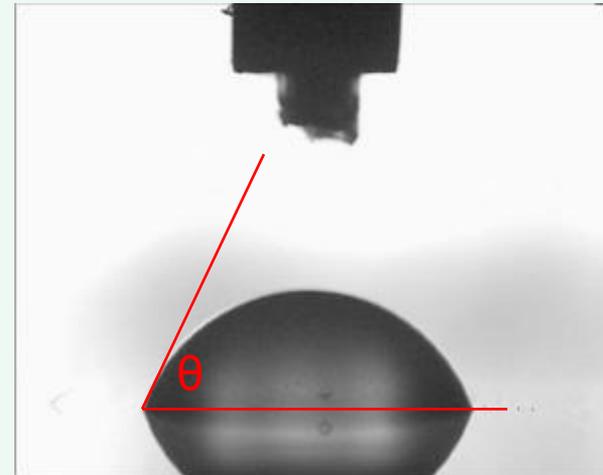
Distacco improvviso del film verniciante in presenza di acqua



Determinazione dell'energia superficiale e calcolo delle grandezze che descrivono il legame adesivo tra due materiali mediante misure di angolo di contatto.

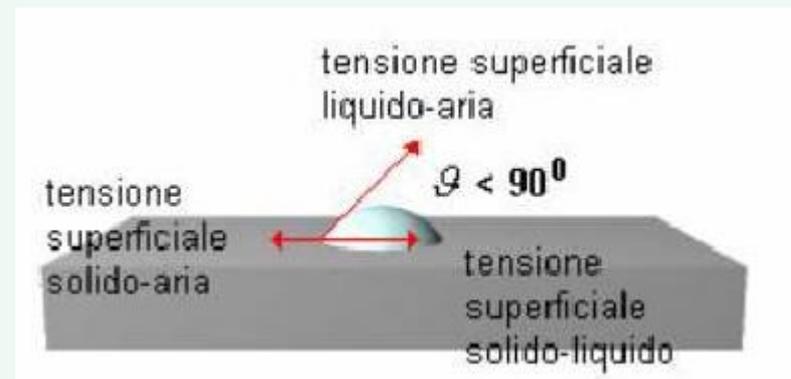
### 3. Risultati - Indagine sull'adesione ad umido nei cicli di verniciatura all'acqua

Tecnica della goccia sessile



Equazione di Young

$$\sigma_S = T_{SL} + \sigma_L \cos \theta$$



### 3. Risultati - Indagine sull'adesione ad umido nei cicli di verniciatura all'acqua

#### Teoria di Fowkes

$$\left[ (\sigma_L^D)^{1/2} (\sigma_S^D)^{1/2} + (\sigma_L^P)^{1/2} (\sigma_S^P)^{1/2} \right] = \frac{\sigma_L (\cos \theta + 1)}{2}$$

$\sigma$  = Tensione superficiale

$S$  = Solido

$L$  = Liquido

$D$  = Componente dispersa

$P$  = Componente polare

|                                 | acqua<br>W | diiodiometano<br>DIM |
|---------------------------------|------------|----------------------|
| Tensione superficiale<br>[mN/m] | 72,8       | 50,8                 |
| Componente polare<br>[mN/m]     | 51         | 0                    |
| Componente dispersa<br>[mN/m]   | 21,8       | 50,8                 |

#### Energia di adesione

$$W_A = 2 \left[ (\sigma_L^D)^{1/2} (\sigma_S^D)^{1/2} + (\sigma_L^P)^{1/2} (\sigma_S^P)^{1/2} \right]$$

#### Tensione all'interfaccia

$$T_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2 (\sigma_L^D)^{1/2} (\sigma_S^D)^{1/2} - 2 (\sigma_L^P)^{1/2} (\sigma_S^P)^{1/2}$$

### 3. Risultati – Indagine sull'adesione ad umido nei cicli di verniciatura all'acqua

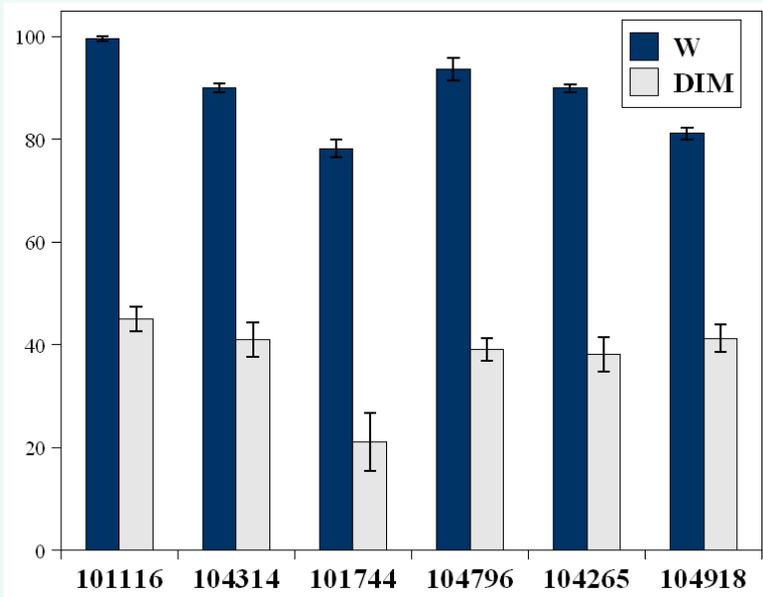
| Ciclo  | Resistenza (MPa) |
|--------|------------------|
| 101116 | 3,3              |
| 104314 | 1,4              |
| 101744 | 1,1              |
| 104796 | 0,6              |
| 104265 | 0,4              |
| 104918 | 0,2              |



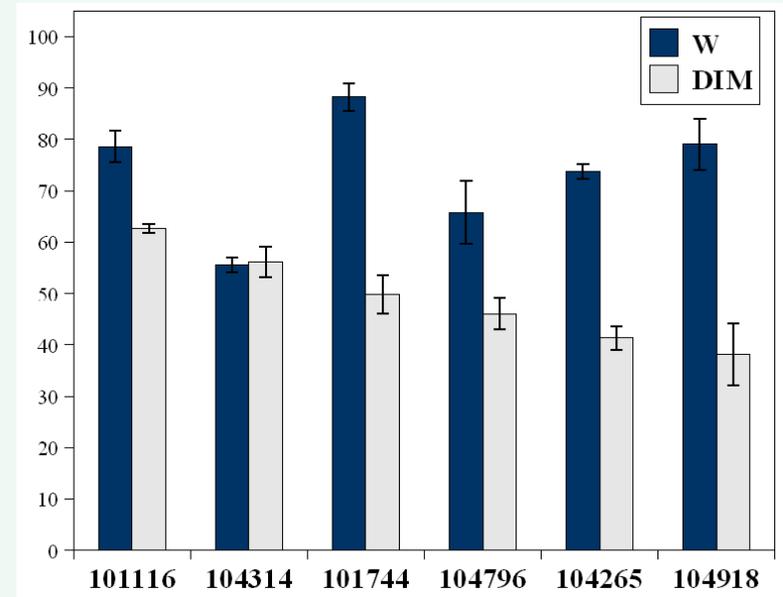
Prova del pull off ad umido (prEN 927-8)

### 3. Risultati - Indagine sull'adesione ad umido nei cicli di verniciatura all'acqua

Finitura



Impregnante

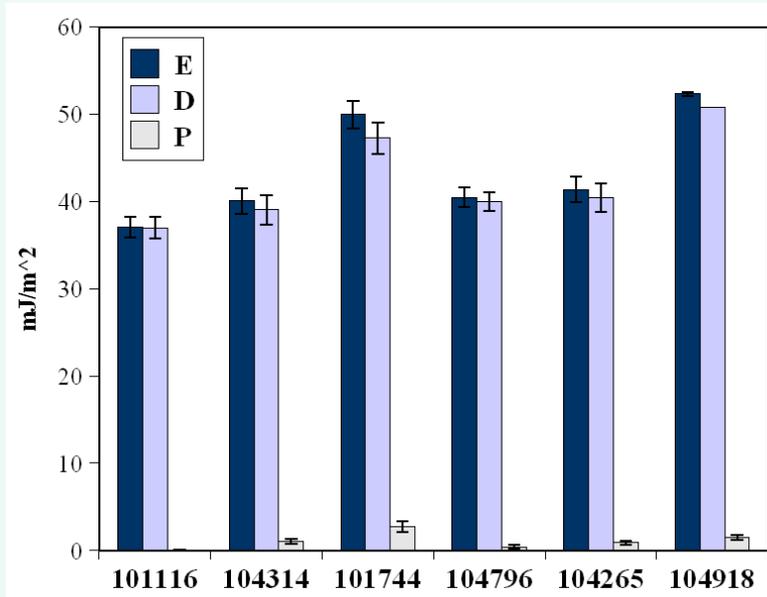


Angoli di contatto ottenuti con acqua (W) e diiodometano (DIM) misurati sulla finitura e sull'impregnante.

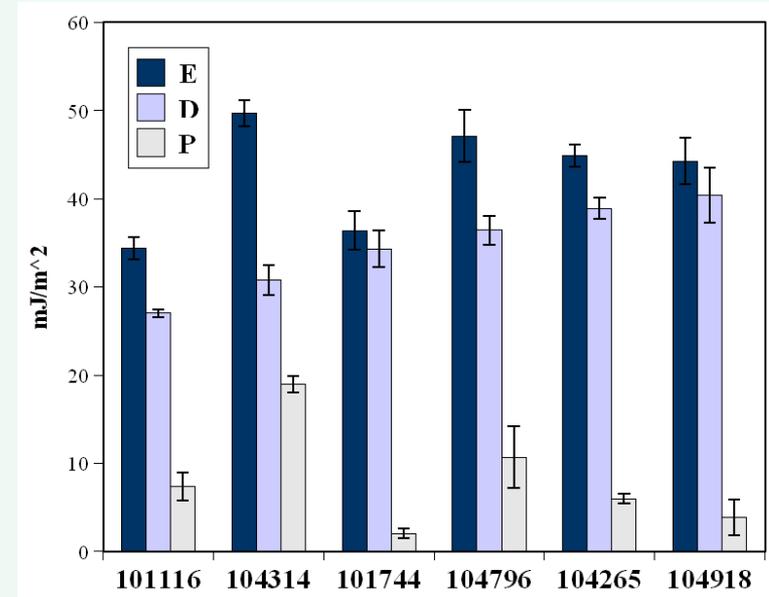
- Le finiture risultano poco bagnabili dall'acqua
- Per gli impregnanti il valore dell'angolo ottenuto con il DIM è proporzionale al prestazione ottenuta nella prova di adesione ad umido.

### 3. Risultati - Indagine sull'adesione ad umido nei cicli di verniciatura all'acqua

Finitura



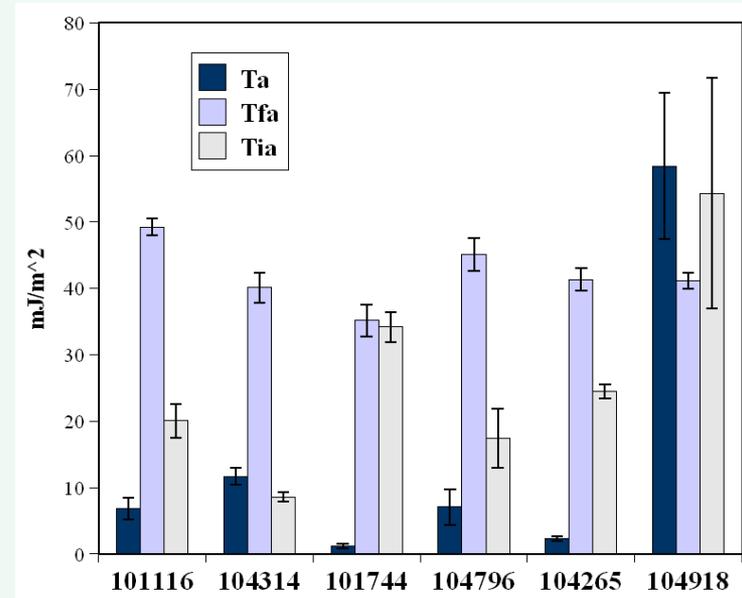
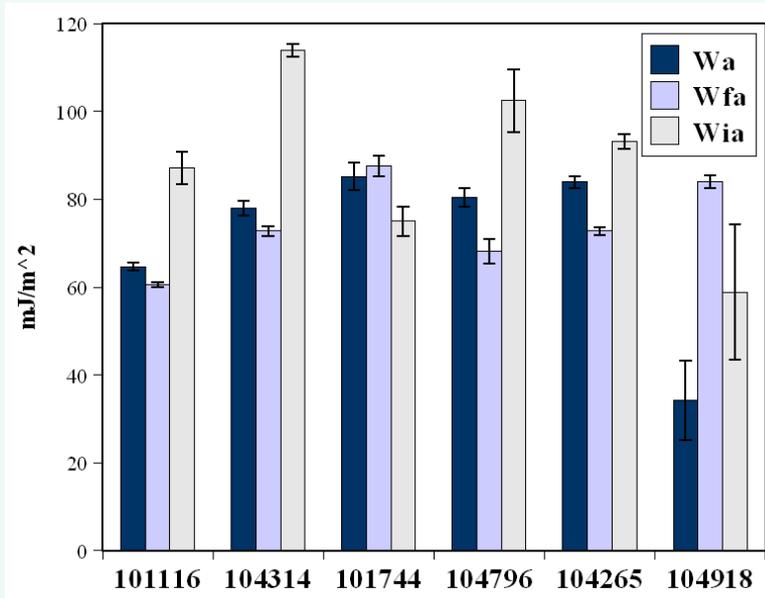
Impregnante



Valori dell'energia superficiale  $E$  e della relativa componente dispersa  $D$

Per gli impregnanti il valore di  $D$  è proporzionale alla resistenza all'umidità.

### 3. Risultati - Indagine sull'adesione ad umido nei cicli di verniciatura all'acqua



- Il ciclo 104918 presenta il valore più basso di Wa, mentre Wfa e Wia sono superiori.
- La tensione all'interfaccia impregnante-vernice, Ta, è più alta di quella tra la finitura e l'acqua e paragonabile a quella tra impregnante ed acqua

### 3. Risultati – Analisi prestazionali di prodotti vernicianti per parquet

| Campione   | Sigla | Campione   | Sigla |
|--|-------|--|-------|
| Vernice all'acqua monocomponente poliuretanica                 | AMP   | Vernice a base solvente poliuretanica bicomponente | SBP   |
| Vernice all'acqua monocomponente prodotta da fonti rinnovabili | AMFR  | Olio   | OL    |
| Vernice all'acqua bicomponente                                 | AB    |  |       |

#### Analisi su campioni liquidi

- determinazione del residuo secco: UNI EN 827:2006;
- determinazione del contenuto di COV: UNI EN ISO 11890-2:2007 (la norma fa riferimento alle vernici ad acqua);
- analisi IR: ASTM E 1252:2002.

#### Analisi sui campioni stesi

- prova di adesione: EN ISO 2409:2007;
- determinazione della durezza: UNI 10782:1999;
- determinazione della resistenza agli agenti chimici: UNI EN 13442:2003;
- valutazione degli effetti dell'esposizione alla luce: UNI EN 15187:2007;
- determinazione dello spessore del film: UNI EN ISO 2808:2007;
- determinazione della resistenza all'usura per abrasione: UNI ENV 13696:2002;
- determinazione dell'elasticità: UNI ENV 13696:2002.

### 3. Risultati – Analisi prestazionali di prodotti vernicianti per parquet

#### Determinazione del contenuto di COV: UNI EN ISO 11890-2:2007

| Prodotti    | Contenuto di solventi (%) | Tipologia di solventi contenuti                     | Prodotti   | Contenuto di solventi (%) | Tipologia di solventi contenuti               |
|-------------|---------------------------|---|------------|---------------------------|---|
| <b>AMFR</b> | 3,81                      | Dipropilenglicole dimetiletere (Proglyde DMM)       | <b>SBP</b> | componente A              |   |
|             | 0,81                      | Dipropilenglicole monometiletere                    |            | 54                        | n-butyl-acetato                               |
|             | 0,69                      | Glicole propilenico                                 |            | 15,2                      | mix xileni isomeri                            |
|             | 0,12                      | Glicole etilenico                                   |            | 26,5                      | metossipropanol acetato                       |
| <b>AMP</b>  | 3,81                      | Dipropilenglicole dimetiletere (Proglyde DMM)       |            | 4,1                       | diacetonalcol                                 |
|             | 0,81                      | Dipropilenglicole monometiletere                    |            | 0,2                       | inferiori allo 0,1%                           |
|             | 0,69                      | Glicole propilenico                                 |            | componente B              |   |
|             | 0,12                      | Glicole etilenico                                   |            | 70                        | n-butyl-acetato                               |
| <b>AB</b>   | 3,65                      | Dietilenglicole monobutiletere (Butylcarbitolo)     |            | 29,8                      | metossipropanol acetato                       |
|             | 0,83                      | Glicole propilenico                                 |            | 0,2                       | inferiori allo 0,1%                           |
|             | 1,07                      | Dipropilenglicole monobutiletere                    | <b>OL</b>  | 55,4                      | Ragia minerale (mix di idrocarburi alifatici) |
|             |                           | presente anche l'ottoato di cobalto come induritore |            |                           |   |

### 3. Risultati - Analisi prestazionali di prodotti vernicianti per parquet

Confronto tra i valori limite del contenuto di COV ammessi per legge nei prodotti vernicianti ed i valori misurati.

| Prodotti | Valore limite a partire dal 01/01/07 [g/l] | Valore limite a partire dal 01/01/10 [g/l] | Valore riportato sull'etichetta [g/l] | Valore effettivo [g/l] |
|----------|--|--|---------------------------------------|------------------------|
| AMFR     | 140  | 140  | 50                                    | 57,02                  |
| AMP      | 140  | 140  | 60                                    | 57,02                  |
| AB       | 140  | 140  | 63                                    | 56,61                  |
| SBP      | 550  | 500  | 540                                   | 535,96                 |
| OL       | 500  | 400  | 490                                   | 500,82                 |

Determinazione del residuo secco: UNI EN 827:2006

Analisi IR: ASTM E 1252:2002

|                           | AMFR | AMP  | AB   | SBP     |         | OL   |
|---------------------------|------|------|------|---------|---------|------|
|                           |      |      |      | comp. A | comp. B |      |
| Residuo secco (% in peso) | 34,3 | 34,2 | 31,7 | 56,4    | 38,2    | 44,6 |

| Prodotti     | Natura (IR-MIC)                       |
|--------------|---------------------------------------|
| AMFR         | dispersione mix poliuretana alchidica |
| AMP          | dispersione mix poliuretana alchidica |
| AB           | acrilica                              |
| SBP(mix A+B) | Poliuretano catalizzato               |
| OLIO         | mix oli                               |

### 3. Risultati - Analisi prestazionali di prodotti vernicianti per parquet

| Prova   |                        | Campione |     |        |      |     |                            |
|---|------------------------|----------|-----|--------|------|-----|----------------------------|
|   |                        | AMFR     | AM  | AB     | SBP  | OL  | PREFINITO<br>(poro aperto) |
| Prova di adesione                                       |                        | ↑        | ↑   | ↑      | ↑    | ↑   | ↑                          |
| Determinazione della durezza                            |                        | B        | B   | B      | F    | 3B  | 2H                         |
| Determinazione della resistenza agli agenti chimici     |                        | —        | —   | —      | ↑    | ↓   | ↑                          |
| Valutazione degli effetti dell'esposizione alla luce    |                        | —        | —   | —      | —    | ↑   | ↑                          |
| Determinazione dello spessore del film (µm)             |                        | 40       | 90  | 80     | 100  | 70  | 60                         |
| Determinazione della resistenza all'usura per abrasione | Numero di giri         | 70       | 180 | 60     | 160  | 70  | 60                         |
|   | R <sub>w100</sub> (µm) | 57,14    | 50  | 133,33 | 62,5 | 100 | 100                        |
| Determinazione dell'elasticità                          |                        | —        | —   | ↓      | ↑    | —   | ↓                          |

### Caratterizzazione dell'invecchiamento di vernici all'acqua per legno per esterno

- La stabilità della  $T_g$  è associata ad un prodotto di alta qualità;
- L'incremento della rigidità ed un basso valore di  $\tan\delta$  sono strettamente correlati con il degrado della vernice;
- La perdita di protezione nei confronti della radiazione UV causa una variazione delle proprietà meccaniche e di conseguenza una scarsa prestazione della vernice oltre che un degrado del legno sottostante;

### Indagine sull'adesione ad umido nei cicli di verniciatura all'acqua

- Al diminuire della resistenza all'umidità diminuiscono i valori degli angoli di contatto ottenuti con il DIM sugli impregnanti
- Al diminuire della resistenza all'umidità aumenta il valore della componente dispersa degli impregnanti
- Nessuna corrispondenza significativa è emersa dai valori del lavoro di adesione e della tensione all'interfaccia

Risulta necessario prendere in esame ulteriori parametri come per esempio il modulo elastico della vernice e la deformazione a seguito del rigonfiamento causato dalla presenza dell'acqua.

## 4. Conclusioni

### Analisi prestazionali di prodotti vernicianti per la finitura del parquet

| Prodotti | Aspetti positivi   | Aspetti negativi   |
|----------|--|--|
| AMFR     | Contenuto ridotto di solventi.   | Ingiallimento durante l'esposizione alla luce.<br>Prove di resistenza non sempre soddisfacenti (agenti chimici, elasticità).                           |
| AMP      | Contenuto ridotto di solventi.<br>Resistenza meccanica nel complesso abbastanza soddisfacente.   | Prove di resistenza non sempre soddisfacenti (luce, agenti chimici).   |
| AB       | Contenuto ridotto di solventi.   | Scarsissima elasticità e resistenza all'abrasione, dovuta alla presenza dell'indurente.<br>Prova di resistenza agenti chimici non molto soddisfacente. |
| SBP      | Ottima resistenza agli agenti chimici.<br>Buone resistenze meccaniche.   | Alto contenuto di solventi.  |
| OL       | Fattore estetico: effetto di pienezza e profondità; lascia al legno il suo aspetto più naturale.<br>Rinnovabilità: può essere rimosso e riapplicato con facilità anche su punti specifici. | Alto contenuto di solventi.<br>Scarso valore protettivo agli agenti chimici, acqua e umidità.<br>Prestazioni non eccellenti in ogni prova.             |

**Grazie per  
l'attenzione**