



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



SC N2002 74 B

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique - BP 11
54501 VILLERS-LES-NANCY Cédex



e/n/s/t/i/b

Università degli Studi di Firenze

UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1
Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois

TESI in co-tutela Italia-Francia
THESE en co-tutelle France-Italie

Per ottenere il titolo di
DOTTORE DI RICERCA DELL'UNIVERSITA DI FIRENZE
Disciplina: Scienze del Legno (ciclo XIV)

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY 1
Discipline: Sciences et technologies Industrielles - Science du bois

Presentata da
Présentée par

MILENA PROPERZI

Titolo/Titre

**Sviluppo e applicazioni di nuove resine Melammina-Urea-
Formaldeide (MUF) per del legno/
Développement et utilisations de nouvelles résines Mélatamine-
Urée-Formaldéhyde (MUF) pour le bois**

Co-direttori di Tesi/ Co-directeurs de thèse

Antonio PIZZI : Professeur à l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 – ENSTIB, France
Luca UZIELLI : Professore dell'Università degli Studi di Firenze, Italia

Presidente/President

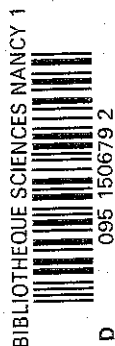
X. DEGLISE : Professeur à l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 – ENSTIB, France

Relatori /Rapporteurs

M. A. GANDINI : Professeur à l'Institut National Polytechnique de GRENOBLE-EFP, France
A. CECCOTTI : Professore dell'Università degli Studi di Venezia, Italia

Esaminatori/Examineurs

R. CAVALLI : Professore dell'Università degli Studi di Padova, Italia
A. PIZZI : Professeur à l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 – ENSTIB, France
L. UZIELLI : Professore dell'Università degli Studi di Firenze, Italia



Ringraziamenti

Approfitto di questa relazione per ringraziare i Professori Antonio Pizzi e Luca Uzielli, co-direttori della tesi per aver promosso questa collaborazione internazionale e per avermi seguito e incoraggiato con competenza e continuità nel corso degli ultimi tre anni.

Vorrei ugualmente ringraziare i Professori Xavier Déglise e Philip Humphrey per avermi accolto rispettivamente nei laboratori dell'ENSTIB in Francia ed in quelli dell'OSU negli Stati Uniti.

Un ringraziamento ai Professori che hanno accettato di partecipare alla commissione d'esame.

In ultimo, ma non certo in ordine d'importanza, vorrei porgere i miei più sentiti ringraziamenti agli amici e colleghi che hanno contribuito ad allietare i miei soggiorni in Italia, Francia e Stati Uniti. Ringrazio calorosamente tutti quelli che mi hanno aiutato a superare le difficoltà incontrate nel lavoro offrendomi preziosi consigli, momenti di svago e di divertimento.

Remerciements

Je profite de ce rapport pour remercier Messieurs les professeurs Antonio Pizzi et Luca Uzielli, co-directeurs de la recherche, pour avoir promu cette collaboration internationale et pour m'avoir suivi et encouragé avec compétence et continuité au cours des trois dernières années.

Je tiens également à remercier Monsieur Le professeur Xavier Déglise, Directeur du Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je suis également reconnaissante à Monsieur Le professeur Philip Humphrey pour m'avoir reçu dans les laboratoires de l'Oregon State University aux États Unis.

Ma considération toute entière aux membres du jury qui ont accepté de faire partie de la commission d'examen.

En dernier, mais certainement pas par ordre d'importance, je voudrais remercier tous ceux, amis et collègues, qui ont contribué à égayer mes séjours en Italie, en France et aux États-Unis. Je tiens à remercier chaleureusement tous ceux qui m'ont aidé à surmonter les difficultés rencontrées dans mon travail en m'offrant de précieux conseils et moments de distraction et d'amusement.

Sommario

Riassunto.....	2
Résumé.....	4
Objet de la recherche:.....	4
Objectifs de la recherche:.....	4
Résultats obtenus:.....	5
Contexte international:.....	5
<i>Conclusions et réflexions à propos des résultats obtenus et exposés au chapitre III.1: Analyses des résines collantes.....</i>	<i>7</i>
<i>Conclusions et réflexions à propos des résultats obtenus et exposés au chapitre III.2: Additifs pour résines MUF.....</i>	<i>10</i>
<i>Conclusions et réflexions à propos des résultats obtenus et exposés au chapitre III.3: Systèmes de collage "Lune de miel".....</i>	<i>11</i>
<i>Conclusions et réflexions à propos des résultats obtenus au chapitre III.4: Systèmes de collage pour bois à haute humidité.....</i>	<i>13</i>
 Studio Bibliografico	
I.1 <i>Notizie Storiche sugli adesivi naturali e sintetici, tendenze attuali e previsioni future.....</i>	<i>15</i>
I.2 <i>Colle per l'industria del legno.....</i>	<i>22</i>
I.3 <i>Le resine MF.....</i>	<i>25</i>
I.3.1 Sintesi delle resine MF.....	25
I.3.2 Cinetica della reazione delle resine MF.....	27
I.4 <i>Le resine MUF.....</i>	<i>28</i>
I.4.1 Principi nella fabbricazione delle resine MUF.....	28
I.4.2 Sintesi di resine MUF.....	30
I.5 <i>Materiali legnosi prodotti attraverso l'incollaggio.....</i>	<i>31</i>
I.5.1 I pannelli a base di legno.	31
I.5.2 Incollaggio del legno per usi strutturali: le travi lamellari.....	33
I.5.3 L'incollaggio delle travi lamellari: i sistemi ad indurimento rapido a temperatura ambiente di tipo honeymoon.	35
I.6 <i>Le resine aminoplastiche: il problema delle emissioni di formaldeide.....</i>	<i>37</i>
I.6.1 Metodi di determinazione del rilascio di Formaldeide.....	40
I.6.1.1 Il metodo della camera: EN 717-1 (norma europea sperimentale)	40
I.6.1.2 Il metodo dell'analisi dei gas: EN 717-2.....	41
I.6.1.3 Il metodo del perforatore: EN 120.....	42
I.6.1.4 Il metodo dell'emissione in vaso: EN 717-3.....	43
I.7 <i>Definizione di adesivo: fenomeni di adesione e coesione.....</i>	<i>44</i>
I.7.1 Proprietà delle resine aminoplastiche che condizionano le caratteristiche tecniche e le prestazioni dei materiali incollati.	46
I.7.1.1 Rapporto molare.....	46

I.7.1.2	Viscosità.....	46
I.7.1.3	Comportamento di flusso.....	47
I.7.1.4	Tensione superficiale e bagnabilità delle superfici.....	47
I.7.1.5	Reattività della resina collante.....	47
I.7.2	Proprietà della superficie del legno che condizionano le caratteristiche tecniche e le prestazioni dei materiali incollati.....	49
I.7.2.1	Caratteristiche fisiche:.....	49
I.7.2.1.1	Densità:.....	49
I.7.2.1.2	La fibratura del legno.....	50
I.7.2.1.3	Rugosità.....	51
I.7.2.1.4	Umidità del legno.....	51
I.7.2.1.5	Chimica delle superfici.....	53
I.8	<i>Analisi e caratterizzazione delle resine collanti</i>	54
I.9	<i>Comportamento termico dei polimeri Termoidurenti</i>	56
I.10	<i>Referenze bibliografiche</i>	59

Materiali e metodi

II.1	<i>Formulazione e sintesi delle resine MUF</i>	64
II.1.1	Tipi di Resine collanti prodotte.....	64
II.1.2	Formulazione chimica delle resine MUF.....	65
II.1.3	Metodo di Sintesi delle resine MUF.....	66
II.1.3.1	Materiali utilizzati.....	66
II.1.3.2	Metodo di sintesi.....	66
II.2	<i>Caratterizzazione delle resine collanti</i>	68
II.2.1	Determinazione dell'estratto secco.....	68
II.2.2	Misura della viscosità.....	68
II.2.3	Misura della tolleranza all'acqua.....	68
II.2.4	Analisi TMA e costruzione dei diagrammi CHT.....	69
II.2.4.1	L'analizzatore termomeccanico TMA: descrizione dell'apparecchio e delle procedure sperimentali.....	69
II.2.4.2	Descrizione dell'apparecchio.....	70
II.2.4.3	Preparazione dei provini.....	70
II.2.4.4	Applicazione del carico.....	70
II.2.4.5	Misura della deflessione.....	72
II.2.4.6	Elaborazione dei dati sperimentali.....	73
II.2.4.7	Calcolo del modulo di elasticità apparente.....	74
II.2.4.8	Caratterizzazione della reazione di vetrificazione.....	75
II.2.4.9	Il processo di policondensazione seguito attraverso le analisi TMA.....	76
II.2.4.10	Diagrammi CHT (continuous heating transformation).....	79
II.2.4.11	Costruzione dei diagrammi CHT.....	79
II.2.5	Analisi ABES.....	80
II.2.5.1	La ABES machine.....	80
II.2.5.2	Selezione del legno e preparazione dei provini.....	81
II.2.5.3	Preparazione delle resine.....	82
II.2.6	Spettroscopia ^{13}C NMR in fase liquida.....	84
II.2.7	Spettroscopia ^{13}C NMR in fase solida.....	84
II.2.8	Spettroscopia ^1H NMR.....	84
II.2.9	Cromatografia per permeazione di gel GPC.....	85
II.3	<i>Additivi Sperimentali</i>	86

II.4	<i>Sistemi di incollaggio di tipo "honeymoon" realizzati con resine MUF</i>	88
II.4.1	Sistemi "honeymoon MUF pura".....	88
II.4.2	Sistemi "honeymoon MUF modificati con R".....	88
II.4.3	Altri sistemi d'incollaggio sperimentati.....	90
II.4.3.1.	Sistemi "honeymoon PRF".....	90
II.4.3.2.	Adesivi poliuretatici (PU).....	90
II.5	<i>Valutazione dei sistemi di incollaggio Luna di miele</i>	91
II.5.1	Preparazione dei provini e incollaggio.....	91
II.5.2	Test sui sistemi adesivi utilizzati nell'incollaggio del legno ad alti valori di umidità di equilibrio.....	93
II.5.2.1.	Preparazione dei provini e incollaggio.....	93
II.6	<i>Realizzazione delle Travi lamellari</i>	95
II.6.1	Prove di delaminazione.....	96
II.6.2	Prove di taglio per compressione.....	98
II.6.3	Determinazione del rilascio di formaldeide (F).....	100
II.7	<i>Realizzazione di finger-joints</i>	102
II.8	<i>Produzione di pannelli di particelle</i>	104
II.8.1	Caratteristiche delle particelle e processo di fabbricazione dei pannelli.....	105
II.8.2	Test eseguiti sui pannelli di particelle.....	105
II.9	<i>Determinazione dell'umidità di equilibrio del legno</i>	108
II.10	<i>Modelli matematici utilizzati per approssimare l'andamento dei valori sperimentali</i>	109
II.11	<i>Referenze bibliografiche</i>	110

Risultati e discussioni

III.1	<i>Analisi e caratterizzazione delle resine MUF prodotte in laboratorio</i>	114
III.1.1	Sezione uno: analisi termomeccaniche.....	114
III.1.1.1.	Il processo di policondensazione seguito attraverso le analisi TMA.....	115
III.1.1.2.	Confronto dei moduli di elasticità apparente di differenti resine MUF.....	117
III.1.1.3.	Evoluzione del modulo di elasticità apparente in funzione della temperatura.....	123
III.1.1.4.	I Diagrammi CHT di differenti resine MUF.....	125
III.1.2	Sezione due: analisi ABES.....	129
III.1.2.1.	Lo sviluppo di forze degli adesivi in funzione del tempo e della temperatura.....	129
III.1.2.2.	Effetto della composizione chimica delle resine MUF.....	134
III.1.2.3.	Effetto della proporzione d'induritore.....	142
III.1.3	Sezione tre: analisi spettroscopiche ¹³ C NMR.....	150
III.1.4	Considerazioni e conclusioni a riguardo dei risultati ottenuti.....	162
III.1.5	Referenze bibliografiche.....	165
III.2	<i>Additivi per resine amminoplastiche di tipo MUF</i>	168
III.2.1	Fasi della ricerca.....	169
III.2.2	Prima fase: Analisi termomeccaniche (TMA).....	169
III.2.3	Effetto dell'aggiunta del Metilale sulle proprietà di resistenza a trazione trasversale dei pannelli di particelle.....	177
III.2.4	Analisi del processo di interazione tra le resine MUF e il Mutilale.....	179
III.2.5	Conclusioni e considerazioni a riguardo dei risultati ottenuti.....	187
III.2.6	Referenze bibliografiche.....	189

III.3.	<i>Sistemi d'incollaggio "honeymoon MUF pura"</i>	191
III.3.1	Sperimentazione del sistema collante ideato.....	193
III.3.2	Sistema d'incollaggio "honeymoon MUF pura".....	193
III.3.3	Effetto della composizione chimica delle resine MUF utilizzate.....	194
III.3.4	Effetto del grado di avanzamento della reazione di sintesi delle resine MUF utilizzate.....	199
III.3.5	Effetto della viscosità e dell'estratto secco delle MUF utilizzate.....	202
III.3.6	Effetto della variazione di pH delle resine MUF utilizzate.....	205
III.3.7	Sistemi "honeymoon MUF modificati con R".....	206
III.3.8	Applicazioni industriali.....	209
III.3.7.1	Realizzazione delle travi lamellari.....	209
III.3.7.2	Realizzazione di giunti a dita.....	212
III.3.8	Conclusioni e considerazioni a riguardo dei risultati ottenuti.....	214
III.3.9	Referenze bibliografiche.....	216
III.4.	<i>Sistemi d'incollaggio per Legno ad alto tenore di umidità</i>	219
III.4.1	Conclusioni e considerazioni a riguardo dei risultati ottenuti.....	229
III.4.2	Referenze bibliografiche.....	230
III.5	<i>Conclusioni generali</i>	231
III.6	<i>Riepilogo bibliografico</i>	234
	<i>Allegati</i>	240
	<i>Lista delle pubblicazioni prodotte</i>	269

Riassunto

Oggetto della ricerca:

La presente ricerca si inserisce nell'ambito di una collaborazione italo-francese volta ad ampliare le conoscenze sugli adesivi per usi strutturali. La ricerca è stata condotta integrando la sperimentazione di nuovi sistemi collanti (migliorati o no attraverso l'uso di additivi) con la formulazione, la sintesi e la caratterizzazione di specifiche resine MUF prodotte in laboratorio.

Obiettivi della ricerca:

L'incollaggio del legno è uno dei principali mezzi che la moderna tecnologia mette a disposizione per valorizzare questa importante materia prima, ecologica e rinnovabile. La scelta del sistema adesivo e della specifica tecnologia d'incollaggio condiziona però sempre pesantemente la qualità, il costo e l'impatto ambientale dei prodotti. Le crescenti esigenze del mercato indirizzano quindi l'attuale ricerca scientifico-tecnologica verso l'introduzione di collanti efficaci, economici e compatibili con l'ambiente. In tale contesto si inserisce il presente lavoro i cui obiettivi riguardano proprio la messa a punto di adesivi e sistemi d'incollaggio innovativi allo scopo di ottenere un migliore equilibrio tra qualità, ecocompatibilità e costo dei prodotti realizzati con l'incollaggio.

Più in dettaglio sono stati affrontate quattro differenti linee di ricerca:

1. Formulazione, sintesi e caratterizzazione di nuove resine amminoplastiche MUF (melammina-urea-formaldeide) di alte prestazioni e limitato impatto ambientale.
2. Sviluppo di un innovativo sistema d'incollaggio bi-componente ad indurimento rapido a temperatura ambiente, che consenta per la prima volta l'impiego di resine MUF pure.
3. Sperimentazione di nuovi additivi in grado di potenziare e di abbassare il grado di tossicità di resine MUF di produzione industriale.
4. Valutazione delle prestazioni e dei limiti di tre differenti sistemi collanti (PU, MUF PRF) utilizzati nell'assemblaggio del legno caratterizzato da elevate umidità d'equilibrio igroscopico.

Risultati conseguiti:

1. La caratterizzazione chimico-fisica delle resine formulate e prodotte in laboratorio, ha messo in evidenza che il metodo di sintesi adottato nel corso del presente studio, favorisce la preparazione di MUF aventi ottime caratteristiche chimiche e di resistenza meccanica. In relazione alla composizione chimica dei prodotti è stato verificato che le migliori prestazioni si ottengono utilizzando la MUF di formulazione n.1 avente un rapporto molare $[F/(M+U)]=1.9$ e un rapporto in peso $M:U=47:53$. A riguardo del comportamento termico e meccanico delle resine collanti è stato invece appurato che i cambiamenti nei valori di rigidità dei sistemi legno-colla, testati a tassi costanti d'incremento della temperatura, riflettono alcune importanti variazioni nella struttura

molecolare dei polimeri. Tali variazioni, possono essere quindi seguite e studiate in dettaglio utilizzando la TMA.

2. I risultati della sperimentazione di nuovi additivi hanno dimostrato che l'introduzione di specifici prodotti quali il Metilale e l'Etilale all'interno di resine MUF, può migliorarne sensibilmente le prestazioni favorendo una contemporanea diminuzione del grado di tossicità e dei costi di produzione di materiali incollati. L'innovazione introdotta è quindi di estrema importanza in quanto consente un'eccellente valorizzazione dei materiali, una diminuzione degli sprechi e un considerevole incremento dei profitti industriali.
3. La sperimentazione condotta su gli adesivi di tipo *honeymoon*, ha consentito l'introduzione di un innovativo sistema collante prodotto unicamente con resine MUF avente ottime caratteristiche di resistenza alle sollecitazioni e all'umidità. E' stato dimostrato, che tale sistema possiede tutti i requisiti economici e applicativi atti a garantirne il futuro successo in molteplici applicazioni industriali orientate verso la produzione di elementi strutturali di alta qualità, quali ad esempio travi lamellari e giunti a dita.
4. Le prove d'incollaggio sul legno ad elevate umidità hanno infine dimostrato che tutti e tre i sistemi testati (PU, MUF, PRF) possono essere utilmente applicati per questi specifici scopi. L'unico che riesce tuttavia a superare a pieno le specifiche (resistenza e % di frattura del legno) richieste dal BS 1204 è il sistema *honeymoon* realizzato con resine MUF pure. Tale risultato appare essere scientificamente interessante anche se la scarsa reattività e quindi gli elevati costi di applicazione dello stesso, rendono il sistema inutilizzabile su larga scala industriale.

Contesto internazionale:

Il presente studio, è stato condotto nell'ambito di una stretta collaborazione italo-francese che ha stimolato lo sviluppo di proposte ascrivibili ad un settore scientifico e tecnologico nuovo ed emergente. Il coinvolgimento dei due paesi ha quindi consentito un prezioso interscambio di competenze e di informazioni multidisciplinari. La ricerca è stata inoltre accompagnata da una attività di divulgazione intesa a promuovere e a valorizzare i risultati conseguiti.

Résumé

Objet de la recherche:

Cette recherche se situe dans le cadre d'une collaboration franco-italienne visant à développer les connaissances sur les adhésifs pour usages structurels. La recherche a été conduite en intégrant l'étude de nouveaux systèmes d'agents collants (améliorés ou non à travers l'utilisation d'additifs) par le biais de la formulation, de la synthèse et de la caractérisation des résines spéciales MUF produites en laboratoire.

Objectifs de la recherche:

Le collage du bois constitue l'un des principaux moyens proposés par les nouvelles technologies pour la valorisation de cette importante matière première, écologique et renouvelable. Toutefois le choix du système adhésif et de sa technique de collage sanctionnent toujours la qualité, le coût et l'impact sur l'environnement des produits. C'est pourquoi les exigences croissantes du marché orientent la recherche technique et technologique actuelle vers l'introduction de collants efficaces, économiques et compatibles avec l'environnement. Cette recherche intervient à l'intérieur de ce contexte et a pour but la mise au point d'adhésifs et de techniques de collage innovants permettant d'obtenir un meilleur équilibre entre qualité, compatibilité avec l'environnement et coûts de production réalisés par collage.

Voici plus en détail les quatre lignes de recherche abordées:

1. Formulation, synthèse et caractérisation de nouvelles résines aminoplastiques MUF (mélamine-urée-formaldéhyde) à hautes performances et faible impact sur l'environnement.
2. Développement d'une nouvelle technique de collage bi-composant et durcissement rapide à température ambiante, permettant pour la première fois l'emploi de résines MUF pures.
3. Test de nouveaux additifs capables d'augmenter les performances et de diminuer le degré de toxicité des résines MUF de production industrielle.
4. Évaluation des performances et des limites des trois différentes techniques de collage (PU, MUF, et PRF) utilisées pour l'assemblage du bois caractérisé par une haute humidité d'équilibre hygroscopique.

Résultats obtenus:

1. La caractérisation chimique et physique des résines formulées et produites en laboratoire a mis en évidence que la méthode de synthèse et la séquence d'addition des composants adoptées au cours de cette étude, favorisent la préparation de MUF aux excellentes caractéristiques chimiques et à grande résistance mécanique. En relation à la composition chimique des produits, nous avons pu constater que les meilleures performances ont été obtenues en utilisant la MUF de formulation n.1 avec un rapport molaire $[F/(M+U)]=1.9$ et un rapport en poids $M:U=47:53$.
En ce qui concerne les comportements thermique et mécanique des résines collantes, nous avons constaté que le changement des valeurs de résistance à la flexion des systèmes bois-colle, testé à des taux constants d'incrément de la température reflètent des variations importantes de la structure moléculaire des polymères. Par conséquent ces variations peuvent être suivies et étudiées plus amplement en utilisant la TMA.
2. Les résultats obtenus dans le domaine des nouveaux additifs ont démontré que l'introduction de produits spéciaux tels que le méthylal et l'éthylal à l'intérieur des résines MUF, peut sensiblement améliorer les performances en favorisant aussi bien la diminution du degré de toxicité que les coûts de production des matériaux collés. L'innovation introduite est donc d'une extrême importance puisqu'elle permet une excellente valorisation des matériaux, une diminution coûts de production industriels.
3. Les tests menés sur des adhésifs de type "lune de miel" ont permis l'introduction d'une nouvelle technique de collage produite uniquement avec des résines MUF dotées d'excellentes caractéristiques de résistance aux contraintes et à l'humidité. Nous avons démontré que ce système remplit toutes les conditions économiques et d'application requises afin d'en assurer un succès futur dans de nombreuses applications industrielles orientées vers la production d'éléments structurels de haute qualité, comme par exemple les poutres en lamellé collé et les joints à entures multiples.
4. Les tests de collage sur bois à haute humidité d'équilibre ont enfin démontré que les trois techniques testées (PU, MUF, PRF) peuvent être utilement appliquées pour ces usages particuliers. Toutefois la seule technique en mesure de satisfaire pleinement les exigences spécifiques (résistance et % de fracture du bois) demandées par le BS 1204 est représentée par le système "lune de miel" réalisé avec des résines MUF pures. Bien que ce résultat apparaisse intéressant d'un point de vue scientifique, la faible réactivité et donc les coûts importants pour son application rendent ce système inutilisable à grande échelle industrielle.

Contexte international:

Cette étude a été menée dans le cadre d'une étroite collaboration franco-italienne qui a stimulé le développement de propositions se rapportant à un secteur scientifique et

technologique nouveau et émergent. La participation des deux pays a donc permis des échanges précieux de compétences et de connaissances multidisciplinaires. En outre la recherche a été accompagnée par une activité de divulgation visant à promouvoir et à valoriser les résultats obtenus et à réaliser le transfert des informations dans les domaines technique et industriel.

Conclusions et réflexions à propos des résultats obtenus et exposés au chapitre III.1: Analyses des résines collantes

Le processus de caractérisation des MUF synthétisées en laboratoire a été mené en utilisant les méthodes associées d'analyse physique et chimique des produits. Cette étude avait pour but d'évaluer la qualité des résines formulées et produites et d'approfondir de manière générale les connaissances en matière de MUF. A cet effet, nous avons recueilli de nombreuses informations concernant:

1. Les effets de la composition chimique des résines collantes sur les propriétés des produits de réaction.
2. L'analyse du comportement thermique et mécanique des polymères thermodurcissables et la construction des diagrammes CHT.
3. L'analyse des effets dus aux variations de la proportion du durcisseur et des extraits secs des résines collantes sur le comportement des matériaux testés.

Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons affirmer que la méthode de synthèse et la séquence d'addition de constituants (urée-mélatamine-urée) adoptées au cours de cette étude, favorisent la préparation de MUF aux excellentes caractéristiques chimiques et de résistance mécanique. En effet, le schéma de synthèse adopté se base sur la connaissance des principes de réactivité spécifique des composants, qui permettent d'exploiter au maximum les performances des produits utilisés.

1. A propos de la composition chimique des résines collantes, nous avons constaté que les meilleurs résultats sont obtenus en employant la MUF de formulation n.1. En diminuant progressivement la proportion de formaldéhyde, la densité de réticulation ainsi que la stabilité thermique et dimensionnelle des polymères durcis décroissent. Les analyses TMA et ABES ont mis en évidence que les valeurs de résistance mécanique aux contraintes des échantillons collés avec les MUF, décroissent en fonction du rapport molaire $[F/(M+U)]$ des résines. Toutefois le phénomène décrit est accompagné par une réduction probable des émissions de formaldéhyde et donc par une amélioration de la compatibilité des produits avec l'environnement.

Nous avons constaté la même tendance, bien que moins marquée, au cours de l'analyse des résines MUF caractérisées par le même rapport molaire $[F/(M+U)]$ et différents rapports en poids M/U. L'étude des spectres ^{13}C NMR ont, en effet, révélé qu'il existe des différences essentielles dans la nature des produits de réaction. Cependant la corrélation entre les caractéristiques de ces derniers et les propriétés des matériaux collés par les résines, semble légèrement plus compliquée par rapport au cas décrit précédemment. Les résultats de la TMA et de la ABES ont démontré que la diminution de la proportion de mélatamine provoque, comme nous le supposions, une diminution générale du module d'élasticité et de la résistance à la traction des échantillons collés avec les différentes MUF. Il est évident que ces résultats sont influencés par le choix de paramètres spéciaux d'analyse et/ou par l'apparition de phénomènes physiques qui conditionnent les performances finals

des échantillons testés. Nous avons vérifié que le choix d'une basse température de durcissement de l'adhésif (analyses ABES) et l'importante capacité de dispersion des contraintes de la ligne de colle (analyses TMA), peuvent aplatir toutes les variations observées. C'est-à-dire que les résines MUF, caractérisées par des rapports variables en poids M:U donnent lieu aux mêmes résultats. D'ailleurs les valeurs de m , calculées en fonction de la flèche minimum de déflexion obtenue en TMA, démontrent que la densité du réseau polymérique durci, décroît progressivement en passant de la MUF n.1 (M:U=47:53) à la MUF n.7 (M:U=10:90).

L'analyse globale des résultats décrits suggère donc que la résistance maximale aux contraintes des matériaux collés avec cette série de résines MUF sera élevée et dans une certaine mesure semblable. Toutefois la diminution de la densité de réticulation, associée à d'autres facteurs, détermine une baisse sensible de la stabilité de ces derniers aux variations thermiques et hygrométriques de l'environnement d'utilisation. L'augmentation de la proportion de groupes chimiques impliquant l'urée et sensibles à hydrolyse accentuera ce phénomène en provoquant une augmentation du risque de hautes émissions de formaldéhyde des produits.

2. A propos du comportement thermique et mécanique des résines collantes, nous avons vérifié que les changements des valeurs de résistance à la flexion des systèmes bois-colle, testée à des taux constants d'incrément de la température, reflètent d'importantes variations de la structure moléculaire des polymères. Par conséquent le processus de polycondensation et les changements de l'état de l'adhésif qui en découlent peuvent être facilement suivis en utilisant la TMA. De plus, cette méthode d'analyse permet la construction des diagrammes CHT, instruments d'exploration utiles du comportement de l'adhésif pendant les processus d'application industrielle.

En outre, les résultats des analyses thermiques et mécaniques (TMA) ont démontré qu'en utilisant la même résine MUF, la vitesse d'augmentation de la température conditionne fortement les performances de l'adhésif durci en présence du bois. En effet, le choix de gradients élevés provoquent une rapide immobilisation de la MUF dans un réseau covalent tridimensionnel à basse rigidité d'où une diminution importante du module d'élasticité des échantillons. Ce phénomène semble très important puisqu'il nous fournit des informations précieuses sur le choix des paramètres de production industrielle capable de maximaliser les performances des matières de synthèse.

D'autre part, nous avons obtenu d'importantes informations supplémentaires sur le comportement thermique de l'adhésif en provoquant son durcissement dans des conditions isothermes. A ce sujet, les résultats des analyses ABES ont démontré que le choix de la température conditionne, encore une fois, aussi bien la rapidité de développement des forces que les valeurs de résistance maximale des échantillons, sollicités à traction. Il est clair qu'il existe une relation proportionnelle entre les valeurs de résistance maximale obtenues et la température choisie. Cependant nous avons constaté qu'au-dessus de 140°C, les résines et/ou le substrat subissent une dégradation thermique qui baisse les performances des échantillons.

3. Enfin, nous avons vérifié dans le contexte des variations de la proportion du durcisseur et de l'extrait sec des résines collantes que des proportions de NH_4Cl supérieures à 3% n'améliorent pas les valeurs de résistance maximale des échantillons testés en utilisant l'ABES. De plus, une dilution excessive du mélange collant, provoquée par des doses importantes de durcisseur, entraîne une baisse nette des performances des résines collantes.

Conclusions et réflexions à propos des résultats obtenus et exposés au chapitre III.2: Additifs pour résines MUF

Sur la base des résultats obtenus, nous avons constaté que l'introduction de nouveaux additifs peut augmenter les performances des résines MUF disponibles sur le marché et faire baisser leur degré de toxicité.

Parmi les additifs testés, le Méthylal et l'Éthylal ont donné lieu aux incréments les plus importants des modules d'élasticité des systèmes bois-colle analysés en TMA. La fiabilité des indications obtenues en TMA a été démontrée concrètement à travers la fabrication et la caractérisation d'une série limitée de panneaux de particules, réalisés avec des quantités décroissantes d'une résine MUF industrielle, améliorée par l'addition du Méthylal. Les résultats des essais de résistance à la traction transversale (V20 norme DIN 52365/65), menés sur ces matériaux ont révélé qu'avec la même quantité de MUF, l'addition du Méthylal incrémente de façon importante les performances des panneaux de particules. De plus, les panneaux ne subissent aucune modification après l'emploi de l'additif malgré un décretement de 20 à 30% de la proportion de la résine collante.

Les résultats obtenus apparaissent importants sous le profil de la réduction des coûts de fabrication industrielle et de la compatibilité avec l'environnement des matériaux collés. La substitution d'une proportion importante de résines MUF par des produits non toxiques et à bas coût, tels que le Méthylal et l'Éthylal, détermine une nette amélioration écologique et économique des procédés de fabrication industrielle. En vue d'une future diminution de l'impact des adhésifs pour bois sur l'environnement, ces produits pourraient augmenter les performances d'une nouvelle catégorie d'additifs caractérisés par un taux faible de composants toxiques telle que le formaldéhyde. Par conséquent la réduction des matières toxiques entraînerait une nette amélioration des conditions de travail dans les chaînes de production industrielle et garantirait la compétitivité de nombreuses entreprises, actuellement en danger en raison des futures restrictions pour la protection de l'environnement.

En outre, nous avons vérifié que le principal mécanisme responsable des effets d'accélération et d'incrément des forces des adhésifs obtenu est lié de quelque manière à l'augmentation de la fonctionnalité et de la solubilité de la Mélamine présente dans la résine MUF. D'autres facteurs semblaient entrer en jeu rôle mais que nous ne pouvions pas déchiffrer sur la base des informations recueillies jusqu'alors.

En conclusion, l'innovation introduite est donc d'une extrême importance parce qu'elle permet une meilleure valorisation des matériaux et la diminution des coûts de fabrication industrielle. Cependant elle nécessite des approfondissements supplémentaires afin de définir la gamme des champs d'application possibles et d'expliquer les processus d'interaction chimique et physique entre les additifs et les différentes classes d'adhésifs pour bois.

Conclusions et réflexions à propos des résultats obtenus et exposés au chapitre III.3: Systèmes de collage "Lune de miel"

Sur la base des résultats obtenus dans cette série approfondie de recherches, nous pouvons affirmer que les résines MUF pures sans aucun ajout de résorcine peuvent être utilisées avec succès dans la préparation des systèmes de collage "lune de miel". Celles-ci peuvent être employées dans la production industrielle d'éléments de haute qualité faisant partie des structures portantes en bois comme par exemple les poutres en lamellés-collés et les joints à entures multiples.

Les essais de cisaillement par compression et de délamination menés sur les poutres en lamellés-collés ont mis en évidence que les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant la MUF n.1, caractérisée par des contenus élevés de formaldéhyde et de mélamine. En outre, le système produit avec cette résine permet la formation des joints à entures multiples très résistantes lorsqu'elles sont soumises à la flexion.

En relation à l'étude des paramètres influençant les performances maximales et les limites du système conçu, nous avons constaté que la composition chimique des résines MUF, influence aussi bien la résistance finale des échantillons collés que la réactivité du système de collage. En ce qui concerne la relation entre la variation de la proportion de F dans les résines MUF utilisées et la résistance au cisaillement par traction des échantillons collés avec le système "lune de miel", on a vérifié que la diminution de F (diminution du r.m. $[F : (M+U)]$) entraîne toujours une réduction de la résistance aux contraintes de la ligne de collage. Les cycles de vieillissement en eau froide et eau bouillante accentuent ce phénomène. Les variations les plus importantes sont aussi accompagnées d'une faible diminution du pourcentage de rupture du bois. La même tendance se manifeste de façon encore plus marquée quand les collants "lune de miel" sont réalisés par des résines MUF caractérisées par un r.m. $[F : (M+U)] = 1.9$ et différents rapports en poids entre M et U. Dans ce cas, la diminution du contenu en M influence surtout la résistance à l'eau de la ligne de collage.

Par contre, le pH et la distribution des masses molaires des résines ne déterminent des variations importantes que dans la vitesse de durcissement des systèmes testés. Nous avons également vérifié que le système offre une tolérance extrêmement élevée aux variations de viscosité des deux composants et de l'extrait sec des MUF d'où une grande efficacité, même dans des conditions d'utilisation extrêmement difficiles.

Au sujet des émissions de formaldéhyde, typiques des matériaux collés avec des résines aminoplastiques, les résultats de l'analyse des gaz ont démontré que la quantité de formaldéhyde émise par les poutres en lamellés-collés est basse et donc que le degré de toxicité du système lié à ce facteur est extrêmement limité.

La comparaison avec les autres systèmes lune de miel constitués par des résines PRF (phénol-résorcine-formaldéhyde) révèle clairement que le système conçu offre l'avantage d'être plus simple et plus économique puisqu'il ne contient aucune trace de résorcine, substance à grand impact sur l'environnement. De plus, le système lune de miel MUF a été conçu afin de concentrer complètement la substance adhésive dans l'un des deux

composants alors que les adhésifs bi-composants PRF traditionnels sont composés par deux résines collantes qu'il faut appliquer séparément sur les deux surfaces du joint. Par conséquent le système lune de miel MUF permet d'utiliser 50% en moins de colle et de réduire de façon importante les coûts de production des matériaux collés.

En plus des avantages du système, précédemment cités, nous devons ajouter que l'utilisation des résines MUF, permet la formation d'une ligne de collage transparente, très appréciée sous le profil commercial. Les MUF sont également faciles à appliquer et s'adaptent bien au collage de nombreuses essences de bois. Enfin, dernier avantage et non des moindres, elles peuvent compter sur un réseau européen important de distribution. En effet, les résines aminoplastiques sont les colles pour bois les plus utilisées en Europe.

En conclusion, la nouveauté introduite apparaît très intéressante sous le profil économique et applicatif. Elle réunit toutes les conditions pour garantir son succès dans le domaine de nombreuses applications industrielles actuelles et futures.

Conclusions et réflexions à propos des résultats obtenus au chapitre III.4: Systèmes de collage pour bois à haute humidité

Les processus de collage du bois à haute humidité posent de nombreux problèmes liés à la chimie de réaction des adhésifs et au développement des contraintes dues aux variations naturelles des dimensions du bois. Au stade actuel, il n'existe ni collants spécifiques et ni standards européens pour l'évaluation de la qualité du collage sur bois humide.

Nous avons remarqué de nombreux éléments intéressants en analysant les résultats obtenus à partir de notre recherche sur trois différents systèmes de collage (PRF, MUF et PU) selon les modalités établies par le BS 1204. Premièrement, nous avons vérifié, comme supposé, que l'augmentation de l'humidité du bois provoque une diminution générale de l'efficacité des systèmes de collage testés à sec et après les cycles de vieillissement en eau froide et bouillante. Le polyuréthane (PU), présente l'incontestable avantage d'être extrêmement réactif en présence d'eau, alors que les résines phénol-résorcine-formaldéhyde (PRF) et celles mélamine-urée-formaldéhyde (MUF) demandent des temps prolongés d'immobilisation en presse pour atteindre les mêmes performances. D'autre part, nous avons constaté la faible résistance aux variations thermiques et hygrométriques du PU, et l'apparition de phénomènes de fluage observé en TMA, qui dans l'ensemble rendent ce produit inadapté à la réalisation de matériaux structurels.

En conclusion, il semble évident que les trois produits testés sont en mesure de coller le bois à des taux élevés d'humidité. Néanmoins le seul qui réussit à satisfaire pleinement les conditions (résistance et % de fracture du bois) du BS 1204 est le système lune de miel réalisé avec des résines MUF. Ce résultat est d'un point de vue scientifique intéressant même si la faible réactivité et donc les coûts élevés d'application de celui-ci le rendent inutilisable sur grande échelle industrielle.

I

Studio Bibliografico

1.1 Notizie Storiche sugli adesivi naturali e sintetici, tendenze attuali e previsioni future.

Sin dai tempi dell'artigianato egiziano fino a poco tempo fa le industrie lavoratrici del legno dipendevano interamente dagli adesivi naturali che venivano impiegati in tutte le varie forme di incollaggio. Queste applicazioni, anche in tempi più recenti, rimasero preminenti a causa del loro basso costo rispetto agli adesivi sintetici derivati dal petrolio. Da quando, però, il volume e l'utilità dei prodotti in legno assemblati con miscele collanti aumentarono enormemente e la continua disponibilità di adesivi sintetici iniziò a divenire sempre più incerta, presero via numerose ricerche sulle risorse rinnovabili per la produzione di adesivi naturali e sul miglioramento delle loro prestazioni.

C'è un riferimento che risale a circa 70 anni fa che dà un chiaro quadro delle scelte operate dalle industrie del legno sugli adesivi nel periodo che va dalla rivoluzione industriale, nel 1700, fino a circa il 1930. Il bollettino del 1929 del Dipartimento dell'Agricoltura tramite T.R. Truax intitolato "The Gluing of Wood" definì 5 classi di adesivi usati principalmente durante questo arco di tempo. Queste includevano colle animali, colle liquide, colle a base di proteina vegetale e caseina, colle d'amido, colle a base di sangue e albumina. Per quanto riguarda le colle liquide queste consistevano in colle di pesce o colle di animali stabilizzate con acido durante il lungo periodo d'immagazzinamento in forme già pronte per l'uso. Furono fatti anche riferimenti fugaci su altre "sostanze adesive" come silicato di sodio, mucillagini, composti fenolo-aldeidi, asfalti, mastici, paste, gomme e gomme lacca che erano usate occasionalmente per l'incollaggio del legno.

A quei tempi, adesivi capaci di fornire una durabilità ad esposizioni esteriori non esistevano. Tuttavia, certe colle naturali basate sulla caseina in ambiente alcalino e sul sangue animale sviluppavano una significativa resistenza all'acqua. Con un'adeguata protezione superficiale esse potevano essere impiegate per un uso esterno. Questi erano gli adesivi utilizzati, principalmente, fino alla prima guerra mondiale.

Fu a questo punto che sorse un bisogno urgente di colle durevoli per legno in grado di fornire delle prestazioni elevate per poter essere impiegate in campo militare come, ad esempio, per la fabbricazione di eliche o di altri componenti per aerei.

In assenza di migliori alternative sia le colle a base di sangue che quelle a base di caseina furono ulteriormente migliorate nella durabilità tramite l'alterazione delle loro proteine con vari denaturanti chimici e tramite l'applicazione di calore durante le fasi d'indurimento. In questo modo questi adesivi servirono molto bene allo sforzo di guerra degli alleati, e nel frattempo ponevano le basi per lo sviluppo di una tecnologia avanzata applicabile ad essi negli anni successivi.

La seconda guerra mondiale, fu infatti caratterizzata dall'uso estensivo di colle a base di proteine vegetali in ambiente alcalino e di colle a base di sangue nella produzione di compensati. Questo contribuì pesantemente al successo logistico in tempo di guerra.

Dal 1930 al 1990, colle a base di caseina furono usate con successo per la fabbricazione di travi lamellari e di archi per ambienti interni o esterni ma coperti. Fino al 1900, colle a base di caseina venivano usate per la fabbricazione di travi lamellari facenti parte di strutture portanti più semplici.

Colle animali e d'amido, caratterizzate da un colore tenue e dalla semplicità d'applicazione su giunti anche di forma complessa, furono gli adesivi impiegati, principalmente, nella produzione di mobili e di armadi, dai giorni coloniali fino all'avvento degli adesivi sintetici, dopo la seconda guerra mondiale. Ovviamente l'uso di questi adesivi era fondamentalmente limitato ad ambienti interni.

Questi sono alcuni esempi che possono essere citati per dare un'idea sull'uso degli adesivi naturali da parte delle industrie del legno.

La sfida della seconda guerra mondiale dette come risultato l'incontro fortunato fra la grande disponibilità di petrolio grezzo e le industrie petrolchimiche.

La pressione economica volta a sviluppare nuovi sbocchi per questa capacità produttiva fu tremenda. Le industrie di resine sintetiche e plastiche come le conosciamo oggi sembrano essere state create allora da questa pressione. In realtà resine resorciniche furono utilizzate durante la guerra per l'incollaggio delle strutture degli spazzamine (unità della marina militare equipaggiate per il dragaggio delle mine) in quercia bianca e per le impiallaccature di betulla per le pale degli elicotteri al fine di venire incontro alle emergenze nazionali; in questo caso il costo non aveva alcuna rilevanza.

E' anche vero che resine fenolo-formaldeide, erano impiegate sin dal 1930, inizialmente come "films" umidi su carta e più tardi come resine liquide per la formulazione di adesivi. Comunque il costo dei materiali chimici grezzi per produrre queste resine sintetiche era

sufficientemente alto durante questo periodo per limitare il loro uso in applicazioni speciali o militari. La situazione cambiò completamente con il dopoguerra quando il basso costo di questi materiali si affiancò alla loro enorme disponibilità. Già si sapeva che le resine fenoliche davano degli ottimi risultati in fatto di durabilità che non potevano essere comparati con quelli degli adesivi naturali o con qualsiasi altro tipo di adesivo esistente. Questo fatto rappresentava un forte stimolo per le ricerche commerciali volte ad ottimizzare le prestazioni delle resine fenoliche ed estenderne le applicazioni. Rimaneva solo che il prezzo del fenolo, resorcina e formaldeide diventasse abbastanza basso affinché le resine basate su questi composti prendessero un largo sviluppo nel mercato dei prodotti in legno.

Questo avvenne tra il 1945 e il 1950. Inizialmente solo il mercato dei prodotti destinati ad ambienti esterni risentì l'avvento delle resine sintetiche. I prodotti incollati per interni continuarono ad essere il dominio di adesivi naturali fino agli inizi del 1960 (per lo più caseina, sangue e soia), a causa del loro tempo di pressatura molto corto e della loro capacità di essere pressati a freddo. A questo punto però il prezzo dei prodotti petrolchimici diventò così basso, a causa delle pressioni competitive mondiali, che si poteva usufruire di colle sintetiche sia per usi interni che esterni.

Per esempio, diventò più semplice ed economico acquistare una pressa a caldo per raggiungere un livello di produzione di compensati garantito fino ad allora dall'utilizzo delle colle a base di proteine a rapido indurimento.

Grazie a questo cambiamento la conversione alle resine sintetiche era completata.

Una storia simile per quanto riguarda lo sviluppo tecnico, la riduzione del costo dei materiali grezzi e l'ottimizzazione degli adesivi può essere indicata per le resine amminoplastiche. Soprattutto a causa della loro capacità di indurire sia a freddo che a caldo, il loro sviluppo portò alla sostituzione, in larga scala, degli adesivi naturali. La rapida crescita nel dopoguerra delle resine amminoplastiche assieme alle colle fenoliche e ai vinili è chiaramente indicata nella tabella sottostante

Anno	Resine Fenoliche	Ammino Resine	Resine Viniliche	Totale
1942	2.6	-	1.5	4.1
1945	22	30.4	13	65.4
1950	31.5	85.6	15.5	132.6

1955	166.7	106.7	37.7	311.1
1959	209.6	134.1	59.5	403.2

L'utilizzo di questi tre tipi di resine portò ad affermare un'industria di prodotti in legno fondata, inizialmente sugli adesivi naturali e successivamente su resine sintetiche in grado di fornire delle prestazioni fino ad allora irraggiungibili.

Le industrie del legno, ora convertite quasi totalmente al sintetico, crebbero e prosperarono per circa un decennio tra il 1963 e il 1973. Poi la crisi mondiale del petrolio costrinse rapidamente i fornitori di prodotti petrolchimici a collocare i loro prodotti ad assegnazione.

L'impossibilità di accedere illimitatamente ai derivati del petrolio e il loro conseguente aumento del prezzo sconvolse profondamente le industrie del legno; basti pensare che nel 1973 per il 70% dei prodotti in legno si faceva ricorso a resine fenoliche.

La minaccia nei confronti del mercato esistente era molto estesa e profonda. Le industrie reagirono alla crisi cercando immediatamente altre alternative. In molti casi, i vecchi adesivi naturali furono ripresi e utilizzati (erano ancora approvati da agenzie di certificazione ed erano ancora utilizzabili); in altri casi le uniche strade percorribili erano la riduzione della produzione o la cessazione dell'attività. La crisi del petrolio del 1973 è ormai passata ma il ricordo di ciò è rimasto indelebile nelle industrie del legno. Cosa accadrebbe se ci fosse un altro impedimento nei confronti del petrolio? Cosa accadrebbe se le riserve di petrolio si riducessero fortemente in un futuro non molto distante e le industrie energetiche si appropriassero delle riserve rimaste?

Quindi, sia a causa di una potenziale interruzione delle forniture che di un possibile aumento del prezzo, le industrie del legno favoriscono fortemente la ricerca di materiali grezzi rinnovabili e di pratici sistemi adesivi basati su questi materiali.

Le ricerche enfatizzate dalle industrie si dividono in 5 categorie. La prima categoria riguarda il recupero o la produzione di materiali grezzi, per la preparazione di resine sintetiche, direttamente da risorse rinnovabili o da sottoprodotti delle industrie che utilizzano tali risorse. Alcuni esempi possono essere:

- recupero di fenoli, creosoli e guaiacoli tramite estrazione dal liquore nero;
- la pirolisi a vapore del petrolio grezzo per produrre composti fenolici tramite una decomposizione termica;

- l'estrazione e la successiva modificazione chimica di composti resorcinici dalla corteccia di vari alberi, gusci di noci, e altri residui naturali;
- la produzione di metanoli tramite fermentazione o idrogenazione di monossidi di carbonio;
- l'ossidazione di metano a formaldeide;
- l'estrazione di emicellulose e pentosani dalla biomassa legnosa e la loro conversione a composti furanici;
- la diretta fissazione di azoto atmosferico e sua conversione in ammoniaca, poi urea, poi melammina.

La lista potrebbe proseguire. Tutti i punti hanno comunque un denominatore comune; il prodotto ricercato in questa categoria è un composto organico specifico utilizzabile per la produzione dei polimeri adesivi sintetici che noi conosciamo e usiamo oggi.

La seconda categoria riguarda lo sviluppo di resine sintetiche con ottime prestazioni basate su una parziale o totale sostituzione del fenolo con un composto organico funzionale derivato da risorse rinnovabili. Alcuni esempi sono:

- l'introduzione di una lignina chimicamente modificata in sostituzione totale o parziale del fenolo nella sintesi delle resine PF (fenolo-formaldeide). Questo potrebbe includere in particolar modo nuove forme di lignina ottenute con una minima alterazione strutturale;
- la sostituzione totale o parziale del fenolo con carboidrati modificati nella sintesi delle resine PF;
- la reazione di tannini isolati da risorse naturali con la formaldeide per produrre adesivi termoindurenti a basse temperature; queste resine possono essere utilizzate da sole o in combinazione con le convenzionali resine RF o PRF (fenolo-resorcin - formaldeide);
- l'incorporazione di proteine animali o vegetali nelle resine fenoliche per produrre adesivi ad indurimento rapido e caratterizzati da una buona durabilità all'esposizione in ambienti caratterizzati da forti variazioni termo-igrometriche;

- lo sviluppo di adesivi basati sull'interazione di isocianati con polimeri naturali come la lignina, le proteine e i carboidrati.

La terza categoria, che è particolarmente interessante per le industrie del legno, riguarda lo sviluppo di adesivi totalmente basati su nuovi concetti includendo anche pretrattamenti sulla superficie del legno per aumentare le capacità leganti degli adesivi convenzionali. Questo includerebbe il tentativo, di autoadesione del legno con se stesso.

Alcuni esempi sono:

- l'adesione di superfici in legno tramite pretrattamenti chimici sulle superfici e probabilmente con attivazione tramite calore;
- il recupero e la riattivazione di adesivi naturali o polimeri.

Esempi di questi sono :

- attivazione lignina;
- conversione di carboidrati in resine furaniche grezze ;
- recupero di bioadesivi marini;
- conversione di cellulosa o derivati della cellulosa in adesivi durabili per legno.

La quarta categoria è rivolta ad aumentare le prestazioni di adesivi naturali già affermati per legno con lo scopo di raggiungere una durabilità equivalente a quella degli adesivi sintetici. Questo è molto importante poiché gli adesivi naturali presentano già dei vantaggi nei confronti delle resine sintetiche come tempi di pressatura più corti. Alcuni esempi sono:

- colle a base di sangue resistenti permanentemente al calore e alla muffa;
- colle a base di soia, caratterizzate da limitati tempi di pressatura a freddo, alta durabilità in ambienti esterni e resistenza alla muffa;
- colle a base di caseina per laminati resistenti alle intemperie e alla muffa;

Attualmente alcuni adesivi naturali sono in generale usati per lo più a causa delle proprietà che le resine sintetiche attualmente non forniscono. Alcuni dei correnti usi sono:

- sangue di animale parzialmente insolubilizzato utilizzato come agente schiumoso per l'estensione delle colle fenoliche per compensati;

- adesivi a base di soia e caseina per l'assemblaggio di porte incassate con tempi d'indurimento corti e a temperatura ambiente;
- sangue d'animale completamente solubile in urea per la produzione di compensati di legno duro con lo scopo di migliorarne la resistenza all'acqua;

Come indicano questi suggerimenti ed esempi, è evidente che le industrie del legno dimostrano una certa speranza in questi adesivi e nella loro potenzialità perfino in questa era del sintetico. E' chiaro che le industrie continueranno a rivolgersi alle resine sintetiche senza freno finché disponibilità e prezzo lo permetteranno.

I.2 Colle per l'industria del legno

In base alla natura chimica dei prodotti di reazione le principali colle per legno possono essere suddivise in tre importanti categorie:

- Resine Amminoplastiche: resine UF (urea-formaldeide), MF (melammina - formaldeide) e MUF (melammina-urea-formaldeide)
- Resine prodotte con materiali fenolici
 - a. di sintesi: resine PF (fenolo-formaldeide), RF (resorcina-formaldeide) e PRF (fenolo-resorcina-formaldeide)
 - b. naturali: resine a base di T (tannino) e altri polifenoli di origine naturale.
- Isocianati: MDI e PU (poliuretani)

Il principale vantaggio delle resine PF e PRF, è la straordinaria resistenza alle variazioni termo-igrometriche degli ambienti di messa in opera dei materiali incollati. Il mercato di questi prodotti è soprattutto concentrato negli Stati Uniti, nel nord Europa ed in Germania. Il colore scuro della linea d'incollaggio è inoltre poco gradito sotto il profilo commerciale.

Le resine UF sono quindi di gran lunga più utilizzate. Esse sono caratterizzate da costi contenuti, limitati tempi di pressatura ed inoltre danno luogo a linee d'incollaggio totalmente incolore. I principali svantaggi di queste resine sono da ascrivere alla scarsa resistenza all'umidità [30] e al rilascio di formaldeide da parte dei materiali incollati. Quest'ultimo problema è stato considerevolmente ridotto attraverso l'introduzione di nuove categorie di resine UF a limitatissimo rilascio di formaldeide (resine collanti denominate E1).

Le resine MF uniscono ai vantaggi delle UF anche quello dell'elevata resistenza alle variazioni termo-igrometriche di messa in opera [48]. L'elevata reattività della melammina nei confronti della formaldeide, riduce ulteriormente il problema delle emissioni da parte dei materiali incollati. L'elevato prezzo della melammina e l'eccessiva rigidità della linea di colla, restringono tuttavia gli impieghi delle resine MF idonee a scopi unicamente decorativi.

Le resine MUF, rappresentano quindi da sempre una soluzione di compromesso tra qualità, costo ed ecocompatibilità dei materiali incollati. Esse presentano una buona resistenza all'acqua e per questa ragione sono utilizzate nella produzione di materiali destinati ad esposizione esteriori o semi esteriori.

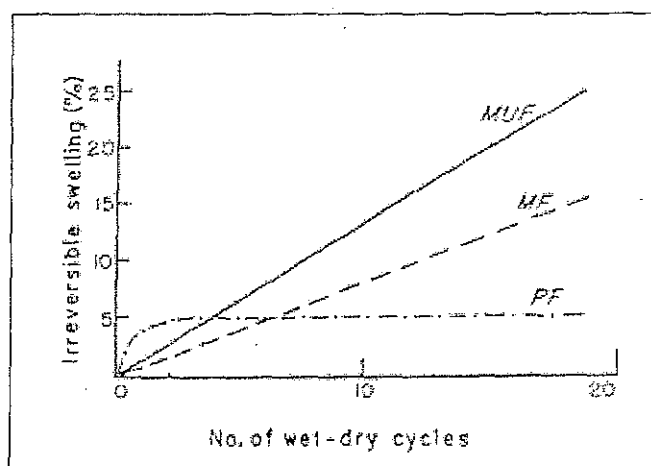


Figura I. 1 Rigonfiamento dopo i cicli d'invecchiamento in acqua di pannelli di particelle prodotti con resine MF, MUF e PF. [44][42]

Il PMDI (4,4'-difenil metano diisocianato) è più recente nel dominio delle resine termoindurenti. Esso trova importanti applicazioni nella produzione di schiume termoindurenti e nell'assemblaggio di materiali legnosi con plastiche e metalli in combinazione con il PVA. Tali prodotti sono quindi in grado di garantire delle buone prestazioni esteriori e dei tempi di pressatura limitati. Il loro costo è tuttavia molto elevato, ma non si hanno emissioni di formaldeide anche se la presenza di gruppi $N=C=O$ può essere pericolosa per la salute sia del personale operante nelle linee d'incollaggio industriale sia per il consumatore finale. Per l'utilizzazione del PMDI è inoltre necessario adattare e modificare le installazioni industriali dato che possono insorgere dei problemi di adesione del materiale collante sui piatti delle presse. Il consumo di PMDI per la fabbricazione di pannelli di particelle, MDF e OSB sono in continuo aumento in paesi quali l'Italia, la Francia e la Germania.

Le colle a base di tannino sono conosciute da lungo tempo e largamente utilizzate in Australia, nei paesi del Sud America e del Sud Africa. Il loro impiego è in espansione anche in Europa. Esse possono essere utilizzate nella produzione di pannelli di qualità esteriore caratterizzati da tempi di pressatura corti ed emissioni di formaldeide poco importanti. L'effetto di accelerazione della reazione di indurimento sulle resine PF è ben conosciuta.

I.3 Le resine MF^{[44][42]}

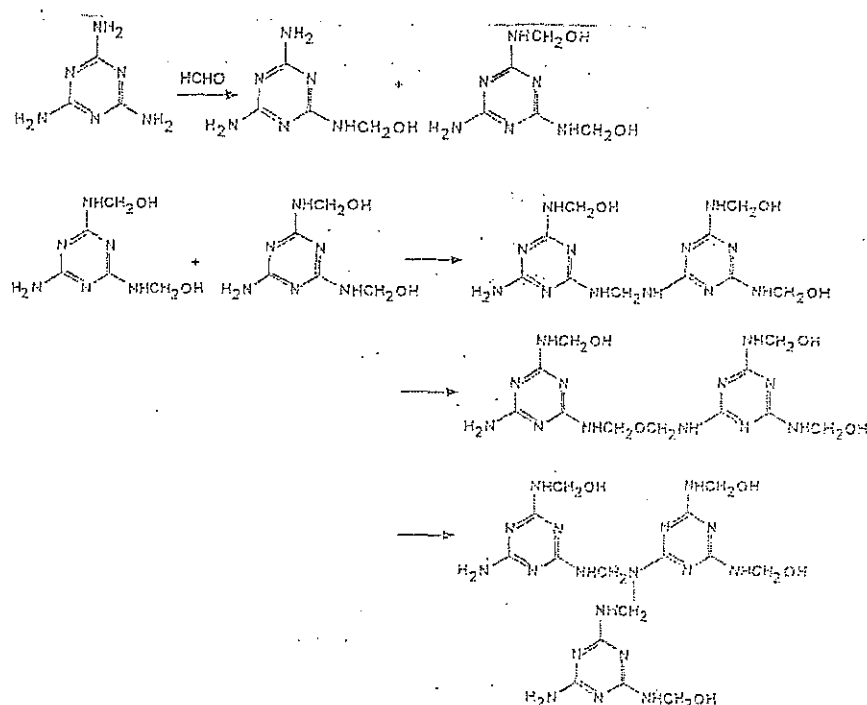
La melammina fu scoperta da Liebig nel 1834 e la fabbricazione industriale delle resine melammina-formaldeide è cominciata all'inizio degli anni trenta.

Le resine MF presentano un colore bianco o trasparente simile a quello delle resine UF. La resistenza all'acqua bollente di questi prodotti è tuttavia simile a quella delle resine PF (fenolo-formaldeide), almeno nelle prime fasi di esposizione.

In ragione del prezzo elevato l'utilizzazione delle resine MF è tuttavia limitato alle finiture e a scopi decorativi.

I.3.1 Sintesi delle resine MF

La melammina reagisce con la formaldeide in modo molto simile a quello dell'urea.



Nella prima fase la formaldeide attacca i gruppi amminici della melammina con conseguente formazione di gruppi metiloli. La reazione di addizione della formaldeide

sulla melammina è tuttavia più rapida rispetto a quella dell'urea. La condensazione delle melammine metilolate avviene così come per l'urea attraverso l'eliminazione di acqua e di formaldeide. La melammina è tuttavia meno solubile in acqua rispetto all'urea ed i prodotti idrofobici di reazione si formano quindi prima. Le due reazioni (addizione e condensazione) sono inoltre spesso più complicate a causa dell'elevata reattività della melammina nei confronti della formaldeide.

La condensazione delle resine MF avviene, infatti, sia in condizioni di pH acido che neutro e alcalino, mentre nelle resine UF si verifica solo in ambiente acido.

L'indurimento delle resine MF non produce molta formaldeide.

Tomita (1977) propose una teoria sulla cinetica di reazione della melammina con la formaldeide. Egli dimostrò che rapporti molari iniziali M/F esercitano una grande influenza sulla distribuzione dei prodotti metilolati: con un rapporto molare inferiore a 3 si ottiene una miscela di mono, di e trimetilolmelammina. Quando il rapporto è più elevato (superiore a 10), si forma l'esametilolmelammina.

La reticolazione delle resine MF necessita di una temperatura minima di 65°C. In realtà tali resine possono polimerizzare a temperature più basse se catalizzate con elevate proporzioni di acido, ma ne consegue una linea d'incollaggio fragile con una resistenza a taglio dei pannelli mediocre.

Così come le resine UF anche le resine MF sono utilizzate nella fabbricazione dei pannelli ad temperature elevate. L'addizione di un induritore (un acido o un sale in grado di liberare un acido) è necessaria per produrre una rapida reticolazione della colla.

Nella struttura reticolata delle resine MF, gli anelli di melammina sono collegati tra loro da ponti metilene o dimetilene etere.

Le proporzioni di questi due tipi di legami dipende dal rapporto molare della MF. Rapporti elevati favoriscono, infatti, la formazione di ponti dimetilene-etere.

I.3.2 Cinetica della reazione delle resine MF

La cinetica di reazione delle resine MF è differente da quella delle resine UF. L'idrossimetilazione iniziale è molto rapida ed i composti si formano spontaneamente a temperatura ambiente e a temperature elevate, fatta eccezione per le condizioni di pH acido. La reazione è reversibile nel completo intervallo di pH.

Le metilolmelammine formano dei dimeri per condensazione con la melammina in condizioni di pH neutro e acido ($T=70^{\circ}\text{C}$). Questo processo è irreversibile.

La velocità dell'idrossimetilazione è proporzionale al rapporto $[\text{melammina}]^2 [\text{HCHO}]$ e quando il rapporto $[\text{acidi minerali}]/[\text{melammina}]$ è pari a 0.0:1.0 il tasso di avanzamento della reazione è:

$$1) \quad k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{MH}][\text{HCHO}] + k_1[\text{MH}_2^+][\text{HCHO}] + k_{\text{MH}_2^+}[\text{MH}_2^+][\text{MH}][\text{HCHO}] + k_{\text{MH}}[\text{MH}]^2[\text{HCHO}]$$

In assenza di acidi aggiunti, quindi quando il rapporto $[\text{acidi minerali}]/[\text{melammina}]$ è uguale a 0

$$2) \quad k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{MH}][\text{HCHO}] + k_{\text{MH}}[\text{MH}]^2[\text{HCHO}]$$

dove MH è la melammina e MH_2^+ rappresenta l'acido coniugato.

I.4 Le resine Melammina-Urea-Formaldeide [44][42]

Come già descritto precedentemente le resine MUF rappresentano una soluzione di compromesso tra resistenza all'acqua e costo dei materiali adesivi. Esse possono infatti considerarsi come prodotti aventi caratteristiche intermedie tra quelle delle resine UF e MF.

I.4.1 *Principi nella fabbricazione delle resine MUF*

La sintesi delle resine MUF può essere condotta per semplice miscelazione di una resina UF con una resina MF. Questo tipo di resina presenta tuttavia un basso tasso di co-reazione tra i due prepolimeri utilizzati e il rapporto prestazione costo del prodotto è spesso molto basso.

Per ottenere un vero copolimero melammina-urea-formaldeide è necessario miscelare i singoli composti nel corso di una medesima reazione di sintesi. E' stato inoltre ampiamente dimostrato che gli intervalli di pH , di temperatura e la sequenza di addizione dei costituenti condizionano le prestazioni delle resine collanti [34].

Vi sono tre possibili tipi di sequenza dei costituenti:

- 3) sequenza MUU: cioè melammina-urea-urea Figura I. 2
- 4) sequenza UUM: cioè urea-urea-melammina Figura I. 3
- 5) sequenza UMU: cioè urea-melammina-urea Figura I. 4

Quando le proporzioni di melammina adottate sono basse, non sussistono differenze evidenti tra le prestazioni delle resine fabbricate con procedimento MUU e UMU.

A delle percentuali intermedie di melammina (50%), le formulazioni UMU sono migliori delle MUU.

Per proporzioni di melammina superiori (60%), le formulazioni MUU sono migliori delle formulazioni UMU, ad indicare che si tratta principalmente di resine di tipo MF nelle quali l'urea partecipa solo marginalmente alla formazione del reticolo covalente tridimensionale della resina indurita.

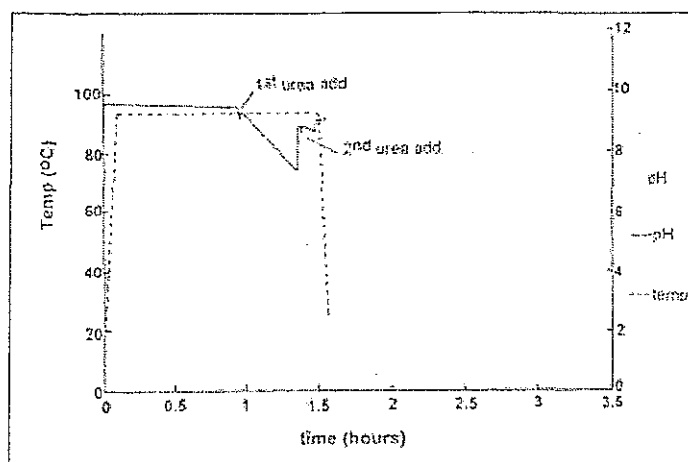


Figura I. 2 Metodo di sintesi MUU [34]

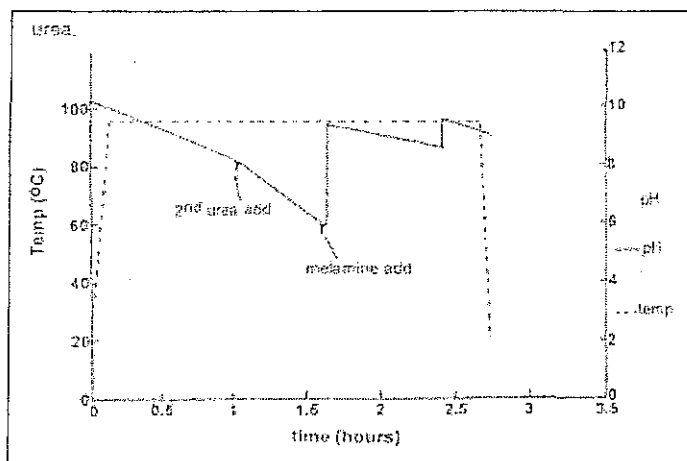


Figura I. 3 Metodo di sintesi UUM [34]

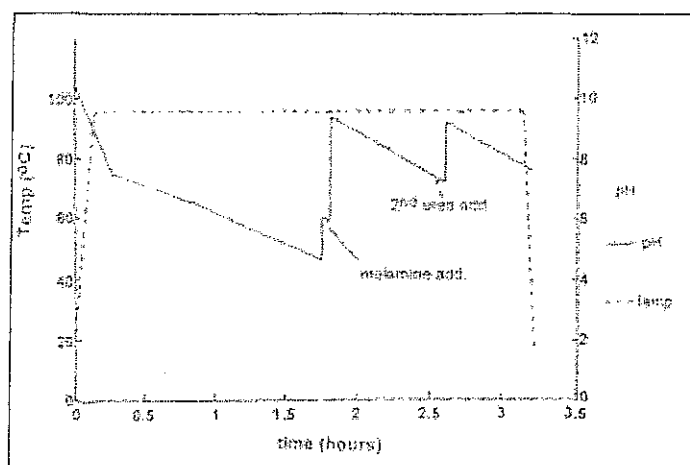


Figura I. 4 Metodo di sintesi UMU [34]

E' inoltre interessante osservare a quali rapporti molari $[F/(M+U)]$ le resine danno luogo alle più alte prestazioni. A basse percentuali di melammina il rapporto molare che dà luogo ad una buona resistenza dei pannelli di particelle sottoposti a cicli di invecchiamento in acqua è pari a $[F/(M+U)]=1.6$. La resistenza dei pannelli di particelle testati a secco aumenta inoltre proporzionalmente incrementando la quantità di formaldeide.

A medie percentuali di melammina (50%) la resistenza a secco dei pannelli continua ad aumentare in funzione della proporzione di formaldeide. E' stato tuttavia osservato che rapporti molari $[F/(M+U)]$ maggiori di 1.6, 1.8 non modificano in alcun modo la resistenza all'acqua dei materiali incollati [34].

I.4.2 Sintesi di resine MUF

Resine MUF di buona qualità possono essere sintetizzate con un procedimento che può essere definito sequenziale.

Per valori intermedi delle percentuali di melammina le reazione può essere condotta facendo prereagire l'urea con la formaldeide e aggiungendo di seguito la melammina ed in ultimo la seconda urea. La melammina che è molto più reattiva nei confronti della formaldeide reagirà sulle catene lineari UF dando luogo alla formazione di ponti di reticolazione. La successiva addizione della seconda urea serve fondamentalmente per abbassare il rapporto molare della resina e per assorbire la formaldeide in eccesso.

Una certa quantità di urea libera dovrà essere inoltre presente all'interno della resina prodotta. Essa sarà utile per tamponare le emissioni di formaldeide che si verificheranno durante i processi d'indurimento a caldo degli adesivi, ed in seguito a causa dei processi di degradazione chimica degli stessi.

I.5 Materiali legnosi prodotti attraverso l'incollaggio

I.5.1 *I pannelli a base di legno.*

I pannelli prodotti a base di legno sono principalmente di tre tipi:

1. Pannelli compensati e paniforti
2. Pannelli di particelle
3. Pannelli di fibre (alta e media densità)

Tali pannelli si distinguono fondamentalmente per il procedimento primario di trasformazione della materia prima legno (sfogliati, particelle oppure fibre).

1. I Compensati sono costituiti da tre o più strati di legno sfogliato, sovrapposti con fibratura incrociata e resi solidali tra di loro mediante incollaggi a base di resine sintetiche e pressatura a caldo. I paniforti hanno gli strati esterni in legno sfogliato, ma la parte centrale, "anima" è costituita dal listelli di legno massiccio. Possono essere ottenuti diversi livelli di resistenza all'umidità tramite la scelta di adesivi appropriati.
2. I pannelli di particelle sono prodotti utilizzando come materie prime diversi materiali cellulosici, come il legno, gli steli di canapa, la paglia, il lino, la bagassa ed altri. Questi materiali sono trasformati meccanicamente in particelle di determinate dimensioni; esse vengono essiccate, trattate con un legante a base di resine sintetiche termoindurenti e poi uniformemente distribuite su di una superficie, in modo da formare un materasso che è sottoposto a pressatura a caldo per essere portato allo stato di pannello. I pannelli di particelle utilizzati nell'industria del mobile hanno una massa volumica che è genericamente nell'ordine di $550\div750\text{ kg/m}^3$. Inclusi all'interno della categoria dei pannelli di particelle ci sono gli OSB, ossia i pannelli a scaglie orientate. Questi ultimi sono normalmente formati da tre strati: le scaglie degli strati esterni sono orientate approssimativamente nella direzione longitudinale del pannello, mentre

quelle dello strato centrale sono disposte in direzione trasversale. Si tratta di una specie di pannello truciolare.

3. I pannelli di fibra sono invece composti da fibre di legno che possono essere ottenute per sfibratura meccanica in pressione di vapore e a temperatura elevata. Si fabbricano diversi tipi di pannelli di fibra, differenziati dal processo di formazione (umido o secco), dalla quantità e dalla natura del legante, dalla massa volumica determinata dalle condizioni di pressatura. Tutti i pannelli di fibra hanno una struttura omogenea, risultante dalla formazione di un unico strato, o in più stati sovrapposti, nonché dall'uniformità della compattezza attraverso lo spessore dei pannelli. Tra i pannelli di fibra ci sono gli MDF ossia i pannelli a media densità ottenuti con procedimento "secco". Le fibre sono cioè essiccate prima della formazione del materasso da pressare; le temperature di pressatura adottate in questo caso sono inferiori a quelle che caratterizzano la pressatura dei feltri "umidi". La coesione delle fibre, data dai soli componenti naturali del legno, non sarebbe sufficiente; quindi per la fabbricazione degli MDF si applica alle fibre un legante a base di resina sintetica termoindurente. Le esperienze condotte dalle industrie del mobile hanno dimostrato che l'MDF unisce i vantaggi e le proprietà dei pannelli di fibra semiduri e del truciolare e ha caratteristiche meccaniche, tecnologiche e fisiche che sono paragonabili a quelle del legno naturale e può essere adoperato in molti casi come suo sostituto.

1.5.2 *Incollaggio del legno per usi strutturali: le travi lamellari*

Le travi lamellari sono elementi compositi in legno costituiti di tavole sovrapposte o in qualche caso affiancate, di spessore relativamente esiguo rispetto alla sezione dell'intero elemento. Queste tavole o lamelle sono unite a formare una sezione solidale per mezzo di adesivi in grado di garantirne resistenza e durevolezza nel tempo. Il loro impiego nelle strutture presenta notevoli vantaggi dal punto di vista tecnico-economico ma si rivela interessante soprattutto dal punto di vista ambientale. La messa a punto di elementi strutturali in legno dalla tecnologia innovativa con un'ottima resistenza al fuoco, ha infatti reso possibile la creazione di grandi coperture impiegando pezzi di lunghezza contenuta trasportabili e assemblabili con facilità.

Rispetto alle tradizionali travi in legno massiccio le travi lamellari possono essere realizzate in lunghezze maggiori, con un rapporto base / altezza più favorevole ai fini della resistenza meccanica e con forme non necessariamente rettilinee.

Una struttura in legno lamellare ha un buon comportamento a flessione e compressione, una ridotta dilatazione termica, una grande resistenza agli attacchi chimici e biologici, e caratteristiche di resistenza meccanica poco variabili in funzione della temperatura.

Nelle grandi strutture, il legno lamellare consente di coprire luci molto ampie con pesi assai contenuti (470 kg/m³). L'eccellente rapporto tra peso e resistenza meccanica, rende infatti il legno lamellare competitivo con l'acciaio e con il cemento armato; inoltre deve essere tenuta in considerazione la sua elevata resistenza alla corrosione e la scarsa conducibilità termica. Il legno, pur essendo un materiale combustibile, è infatti resistente al fuoco ed ha un comportamento comunque prevedibile (velocità di penetrazione della carbonizzazione: 0.7 mm/min secondo la UNI 9504). La trave lamellare non si piega o scheggia alle alte temperature e conserva una elevata resistenza meccanica (in proporzione alla sezione incombusta) fino al momento della completa carbonizzazione: risulta quindi possibile progettare le travi in modo da garantire elevati livelli di sicurezza in caso di incendio.

Nell'economia globale di una costruzione, la maggior leggerezza del legno lamellare incide inoltre positivamente sui costi totali, sulla struttura e sull'entità delle deformazioni;

per queste ultime sono infatti importanti il minor peso proprio e le ridotte dimensioni delle sezioni resistenti [7].

I.5.3 L'incollaggio delle travi lamellari: i sistemi ad indurimento rapido a temperature ambiente di tipo honeymoon.

Il processo d'incollaggio delle travi lamellari può essere estremamente delicato data la difficoltà con cui il calore penetra all'interno degli strati legnosi per poi raggiungere la linea di colla. Per questa ragione è spesso necessario utilizzare fonti di riscaldamento a radiofrequenza o in alternativa impiegare materiali collanti in grado di indurire rapidamente a temperatura ambiente.

Notevoli progressi nell'industria di produzione delle travi lamellari sono stati compiuti attraverso l'introduzione dei sistemi adesivi di tipo "*honeymoon*". Si tratta di miscele collanti bi-componenti variamente costituite nelle quali uno dei composti funziona da induritore, ossia da acceleratore del processo di polimerizzazione dell'altro componente, con il quale viene a contatto solo nell'istante in cui gli elementi da incollare vengono uniti. Tali sistemi richiedono ovviamente l'impiego di due linee di spalmatura separate.

I sistemi honeymoon sono tradizionalmente prodotti utilizzando resine collanti di tipo PRF (fenolo-resorcina-formaldeide) capaci di garantire ottime caratteristiche di prestazioni e durata [1][23][51]. La matrice resorcinica di cui sono composti questi materiali è tuttavia estremamente costosa. La linea d'incollaggio è di colore scuro e quindi per questa ragione poco gradita sotto il profilo commerciale dei prodotti.

Nel corso degli anni sono stati proposti numerosi sistemi alternativi. Uno dei più promettenti riguarda la sostituzione totale o parziale del fenolo e della resorcina attraverso l'impiego di polifenoli di origine naturale quali ad esempio i tannini estratti dalla corteccia e dai frutti di numerose specie vegetali [24][26][25][39][40][42][50]. Questi sistemi, basati sull'introduzione di prodotti derivanti da risorse naturali e rinnovabili, consentono di migliorare la compatibilità ambientale dei materiali assemblati con l'incollaggio. La linea d'incollaggio permane tuttavia di colore scuro, ma la resistenza alle variazioni termogrometriche dei materiali è elevata ed il costo degli adesivi è estremamente ridotto.

Recenti innovazioni sono state introdotte da altri autori che hanno proposto l'impiego combinato di resine PRF e di materiali collanti di origine naturale, quale ad esempio la soia

(Kreibich nel 1994). Tali sistemi hanno dato esiti incoraggianti anche quando adoperati nell'incollaggio del legno avente un'umidità superiore al 30% [49]. In questo caso il sistema necessita tuttavia di una fonte di riscaldamento aggiuntivo o di prolungate esposizioni a temperatura ambiente per sviluppare soddisfacente resistenza.

Altre varianti sul tema riguardano i sistemi basti sull'utilizzo di resine melamminiche combinate alla resorcina [16] e l'utilizzo di resine prereagite per produrre sistemi d'incollaggio rapido a temperatura ambiente in grado di incollare il legno ad elevate umidità d'equilibrio [47].

A seguito degli studi bibliografici condotti e della breve descrizione del presente paragrafo emergono due importanti fattori che devono essere tenuti in alta considerazione:

1. La ricerca in questo settore è stata e continua ad essere molto attiva.
2. Tutti i sistemi ideati, caratterizzati da indici di efficienza più o meno elevati sono accomunati da un unico denominatore: quello di ridurre al massimo il volume della costosissima resorcina promuovendo nello stesso tempo un miglioramento della compatibilità ambientale dei prodotti.

I.6 Le resine amminoplastiche: il problema delle emissioni di formaldeide

Nel passato i più importanti criteri di scelta degli adesivi per legno erano le proprietà tecniche, i comportamenti durante i processi d'incollaggio ed in ultimo non certo in ordine d'importanza, i costi. Negli ultimi anni è stato introdotto un nuovo criterio di scelta dei prodotti: gli aspetti ambientali e quelli di tutela della salute hanno infatti assunto un carattere prioritario[8][9][32][44].

La formaldeide è un composto avente formula chimica HCHO ampiamente presente in natura. Essa fu sintetizzata per la prima volta da uno scienziato Russo nel 1859 ma la vera produzione industriale cominciò alla fine dell'ottocento. Nei decenni successivi le proprietà della formaldeide furono investigate in dettaglio e la sua reattività nei confronti di numerose altre sostanze fu ampiamente determinata. Attualmente la formaldeide è utilizzata nella produzione di materiali a base di legno, e nei prodotti impiegati nella coibentazione di muri e soffitti. La formaldeide è presente anche nelle tende, nella carta da parati e nelle moquette. Viene usata come conservante anche in alcuni prodotti come i cosmetici, il sapone, lo shampoo, il dentifricio, le vernici e per il trattamento di alcuni tessuti (Tabella I. 1).

Proprietà	Valore o descrizione
Peso molecolare	30.05
Stato fisico a 20°C	gas
Punto di ebollizione	-21°C
Densità	0.815g/cm ³
Densità relativa (aria=1)	1.03
Solubilità	Acqua, alcol, etere, acetone

Tabella I. 1 Descrizione delle proprietà fisiche della formaldeide [32]

La formaldeide è anche uno dei costituenti principali delle più utilizzate resine collanti per legno. L'instabilità e quindi le emissioni di questo composto, che aumentano in presenza di calore e umidità, rappresentano indubbiamente il peggiore difetto di tutti gli adesivi di natura amminoplastica (resina UF, MF e MUF). A temperatura ambiente la formaldeide si presenta come un gas incolore avente una densità leggermente più alta di

quella dell'aria. Essa è infiammabile, ed è solubile in acqua, alcol ed altri solventi organici. Se inalata la formaldeide provoca infatti irritazione degli occhi, del naso e del tratto respiratorio; edema e spasmo laringeo, disfagia, bronchite, polmonite. Altri sintomi da contatto cutaneo sono: irritazione, necrosi da coagulazione, dermatite. Esposizioni di lungo termine possono inoltre avere effetti di natura cancerogena. Attualmente esistono quindi importanti restrizioni a tutela dell'ambiente e della salute pubblica che fissano i valori massimi ammissibili, sia delle emissioni di formaldeide da parte dei prodotti, sia delle concentrazioni della stessa negli ambienti di lavoro.

Il tasso di emissione di formaldeide da parte dei materiali incollati è fortemente condizionato da numerosi fattori. In prima analisi esso dipende dal tipo di resina collante utilizzata. E' noto ad esempio che gli adesivi UF sono maggiormente soggetti al rilascio di formaldeide rispetto agli adesivi MF e MUF. La maggiore reattività e la resistenza all'idrolisi dei legami formati dalla melammina riducono infatti sensibilmente il problema. Altro fattore che deve essere considerato, riguarda il rapporto molare delle resine collanti. Il tasso di emissione di formaldeide liberata dai materiali incollati è infatti strettamente dipendente dalla proporzione di composto presente all'interno della specifica resina collante. A pari composizione chimica il tasso di emissione di formaldeide varia inoltre a seconda del metodo di preparazione della resina collante e della quantità di colla utilizzata nei processi di fabbricazione dei materiali.

Il rilascio di formaldeide da parte dei materiali incollati è un fenomeno che assume proporzioni importanti durante le fasi di pressatura a caldo dei prodotti e nelle prime quarantotto ore successive la fabbricazione degli stessi. Emissioni di formaldeide inferiori accompagneranno tuttavia l'intera vita dei materiali incollati. Il fenomeno è accentuato dalle variazioni termiche ed igrometriche degli ambienti di messa in opera. Queste ultime causano infatti degradazione chimica della rete covalente tridimensionale delle resine indurite e di conseguenza il rilascio di formaldeide. Altri fattori da considerare sono il ricambio e la velocità di movimento dell'aria.

In ultimo è necessario aggiungere che le emissioni di formaldeide sono condizionate da fattori legati alla natura propria dei prodotti legnosi quali ad esempio la tipologia, la struttura, e l'eventuale rivestimento degli stessi.

A riguardo della tipologia dei materiali è possibile affermare che i pannelli di particelle e di fibre offrono maggiori vie di fuga della formaldeide e quindi danno luogo a maggiori emissioni rispetto a pannelli compensati ed altri materiali nobilitati o comunque rivestiti esternamente.

I.6.1 Metodi di determinazione del rilascio di Formaldeide

I metodi di determinazione del rilascio di formaldeide sono stabiliti da vigenti normativi europei.

Tra i metodi più comuni possono essere ad esempio citati il metodo della camera, il metodo dell'analisi dei gas, il metodo del perforatore e il metodo dell'emissione in vaso.

I.6.1.1 Il metodo della camera: EN 717-1 (norma europea sperimentale)

La determinazione delle specifiche emissioni di formaldeide dai prodotti a base di legno a specifici valori di temperatura, umidità, e tasso di scambio dell'aria, necessita di un ambiente in cui questi parametri sono esattamente controllati. Quando questo ambiente è uno spazio confinato, esso è normalmente denominato camera o camera di esposizione.

Il metodo della camera misura dinamicamente l'emissione di formaldeide dei prodotti legnosi sotto condizioni che simulano quelle ambientali. Le potenziali emissioni di formaldeide sono quindi determinate spettroscopicamente per reazione della stessa con acetilacetone [11].

Il metodo specifica tre opzioni di camere di prova, i risultati sono ovviamente restituiti in ppm.

Esempio di schema di costruzione di una camera grande di prova con flusso di aria parallelo

Legenda

- | | |
|--|---|
| 1 Camera di prova | 5 Iniezione di vapore per il mantenimento dell'umidità relativa |
| 2 Bocca di entrata dell'aria | 6 Bocca di uscita dell'aria |
| 3 Ventilatore | 7 Provitini |
| 4 Strumentazione per il mantenimento della temperatura | |

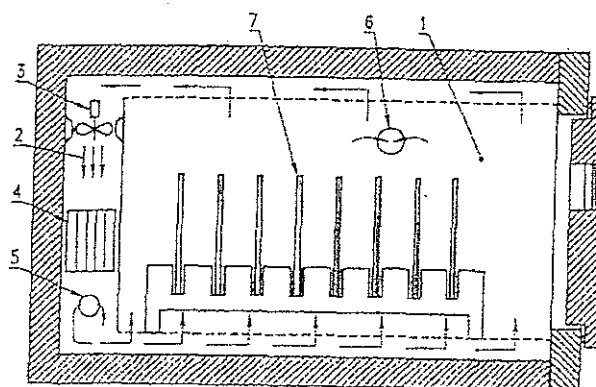


Figura I. 5 Esempio dello schema di costruzione di una camera grande. EN 717-1

I.6.1.2 Il metodo dell'analisi dei gas: EN 717-2

Il metodo dell'analisi dei gas è ideale per determinare il rilascio di formaldeide da parte dei pannelli di particelle, dei pannelli compensati e dei pannelli di fibre a media densità (MDF).

I provini tagliati alle dimensioni di 40x5 cm, vengono posti all'interno di una cella caratterizzata da valori noti di temperatura, umidità, ventilazione e pressione. L'aria della cella miscelata alla formaldeide emessa dai provini viene campionata in continuo; il rilascio di formaldeide è quindi determinato spettroscopicamente per reazione della stessa con acetilacetone. I risultati sono riportati in funzione della superficie del provino e del tempo ($\text{mg/h} \cdot \text{m}^2$) [12].

Apparecchiatura di prova per l'analisi dei gas

Legenda

- | | |
|---|---|
| 1 Filtro dell'aria | 12 Uscita dell'aria di prova |
| 2 Bottiglia di lavaggio | 14 Ingresso del fluido di riscaldamento |
| 3 Essiccatore | 15 Isolante |
| 4 Pompa dell'aria | 16 Porta della camera di prova |
| 5 Valvola a spillo | 17 Doppia parete |
| 6 Dispositivo per la miscelazione dell'aria | 18 Ingresso dell'aria nella serpentina di riscaldamento |
| 7 Camera di prova | 19 Elettrovalvola di spurgo |
| 8 Serpentina di riscaldamento | 20 Tubo di collegamento |
| 9 Termostato | 21 Coppie di bottiglie di lavaggio |
| 10 Elettrovalvole | 22 Indicatore di pressione |
| 11 Ingresso dell'aria nella camera di prova | 23 Indicatore di temperatura |
| 12 Uscita del fluido di riscaldamento | |

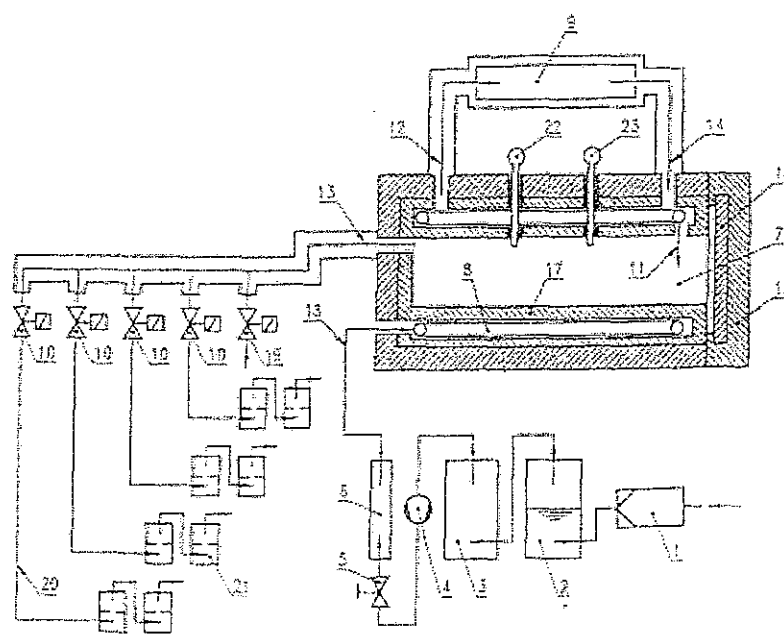


Figura I. 6 Apparecchiatura di prova per l'analisi dei gas. EN 717-2

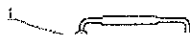
I.6.1.3 Il metodo del perforatore: EN 120

Il metodo del perforatore è stato sviluppato negli anni settanta dalla European Particleboard Association. A partire dal 1984 esso è stato riconosciuto dalla norma europea EN 120 [10].

Sicuramente più facile ed economico da realizzare rispetto al metodo della camera, esso consiste nella estrazione della formaldeide da provini di piccole dimensioni attraverso l'uso del toluene in ebollizione. Essa è poi trasferita in acqua distillata o demineralizzata. La concentrazione è quindi determinata con metodo spettrofotometrico.

Apparecchiatura di estrazione

Legenda	
1	Adattatore conico 25/32
2	Refrigerante Dimroth
3	Adattatore conico 45/40 o 71/51
4	Inserito fissante
5	Dispositivo perforatore
6	Tubo a (doppio) bulbo
7	Borrina da 250 ml
8	Adattatore conico 79/32 o 45/40
9	Palone da 1000 ml, femmina 45/40



mg di formaldeide /100g di pannello allo stato anidro. Esistono delle correlazioni tra i valori determinati con il metodo della camera e quello del perforatore sui pannelli di particelle e pannelli compensati.

I dati delle analisi del perforatore sono calcolati a dei valori di umidità dei pannelli del 6.5%. Differenti valori di umidità provocano variabili valori di emissione di formaldeide; per questa ragione è necessario applicare un fattore di correzione utilizzando l'equazione seguente:

$$F = (- 0.133U + 1.86)$$

Con

F= valore di emissione di formaldeide

U= umidità del pannello

I.6.1.4 Il metodo dell'emissione in vaso: EN 717-3

La norma specifica un metodo per determinare il rilascio di formaldeide dai pannelli a base di legno non rivestiti.

Principio: provini di massa nota sono sospesi sull'acqua in un recipiente chiuso, mantenuto a temperatura costante.

La formaldeide emessa per un tempo prestabilito passa in soluzione acquosa. La concentrazione di formaldeide è quindi determinata con metodo fotometrico. Il risultato si esprime in mg/kg di pannello anidro [13].

1.7 Definizione di adesivo: fenomeni di adesione e coesione

Un adesivo è un materiale non metallico in grado di assemblare degli elementi per aderenza. In questo processo la struttura degli elementi in assemblaggio rimane immutata. Nell'assemblaggio di due materiali qualunque la resistenza finale dipende quindi da quella del substrato, dall'adesivo e dall'interfaccia. La resistenza globale è allora determinata dalla più debole delle tre. Quando il giunto è sottoposto a sollecitazione meccanica al valore di resistenza massima corrisponderanno la rottura del substrato, dello strato adesivo o dell'interfaccia. L'adesione totale dipende quindi da un insieme di forze caratteristiche dell'assemblaggio. Queste forze sono determinate convenzionalmente dall'adesione e dalla coesione. L'adesione agisce al livello di contatto tra il substrato e l'adesivo mentre la coesione agisce all'interno del substrato o dell'adesivo [37][31][46].

Il termine adesione è quindi utilizzato per descrivere l'insieme di forze adesive che agiscono al livello della superficie di contatto tra due superfici, identiche o meno.

Nel corso dell'applicazione di un adesivo allo stato liquido, l'adesione agisce in modo uniforme. Le molecole dell'adesivo sono portate a debole distanza dalle molecole della superficie del substrato. Secondo la natura delle superfici e proprietà fisiche dell'adesivo, si può avere una bagnabilità soddisfacente o meno. Le molecole dell'adesivo sono infatti trattenute sulla superficie, grazie alle forze di adsorbimento. Queste forze agiscono quando le molecole si trovano ad una distanza inferiore di 5×10^{-8} cm.

Quando l'adesivo è indurito, l'adesione tra le superfici solidificate dell'adesivo e del substrato è ormai stabilita. In questo caso intervengono delle forze di legame aventi natura fondamentalmente fisica.

Nel corso degli anni sono state formulate numerose teorie al fine di conferire una spiegazione dei fenomeni che intervengono nell'adesione. Si è parlato per lungo tempo della teoria dell'ancoraggio meccanico, della teoria riguardante la formazione di legami chimici covalenti, la teoria della diffusione, e quella termodinamica dell'adesione. Ognuna di loro offre una spiegazione almeno parzialmente valida dei fenomeni di adesione. L'argomento è tuttavia complesso e ricco di controversie non ancora sanate. Le proprietà dell'interfaccia sono infatti condizionate, sia dalla natura e dalla composizione chimica del legno, sia da quella della resina collante. Esse variano inoltre ampiamente in funzione di

parametri puramente applicativi quali ad esempio, i metodi di distribuzione e d'indurimento dell'adesivo.

Con il termine coesione si intendono invece l'insieme delle forze che assicurano il legame tra le molecole presenti all'interno di uno stesso materiale. La coesione dipende quindi anche dalla temperatura ed è determinata dallo stato di aggregazione dei materiali. Mentre una forte coesione conduce allo stato solido e favorisce la resistenza interna dei materiali, bassi valori di coesione determinano la dislocazione della struttura sino allo stato liquido o gassoso. In casi particolari essa può facilitare la degradazione chimica dei prodotti. A parità di substrato incollato la coesione è determinata sia dalla tenacità dell'adesivo durante i processi di messa in opera, sia dalla sua resistenza conseguente i processi d'indurimento[46].

1.7.1 Proprietà delle resine amminoplastiche che condizionano le caratteristiche tecniche e le prestazioni dei materiali incollati.

Nella produzione dei materiali legnosi incollati la scelta dell'adesivo deve essere condotta in funzione delle caratteristiche dei materiali e degli specifici processi di produzione industriale utilizzati.

I parametri di scelta delle resine amminoplastiche che condizionano la natura dei prodotti finiti sono discusse di seguito.

1.7.1.1 Rapporto molare

Il rapporto molare è il rapporto tra il numero di moli dei singoli costituenti presenti all'interno di una resina collante. Elevati rapporti molar $[F/(M+U)]$ nel caso delle resine MUF o $[F/U]$ nel caso delle UF e $[F/M]$ nel caso delle MF, danno luogo ad elevate emissioni di formaldeide (soprattutto nel caso delle UF) ma anche ad elevate caratteristiche di resistenza e durata dei prodotti. Sono altresì normalmente basse la suscettibilità all'idrolisi (e quindi la degradazione chimica della colla), l'assorbimento di acqua ed il rigonfiamento dei materiali sottoposti a cicli d'invecchiamento in acqua fredda e bollente [5].

1.7.1.2 Viscosità

La viscosità della miscela collante è condizionata dalla viscosità della resina (fortemente dipendente dal grado di condensazione e dall'estratto secco) e dalla composizione chimica della miscela collante (induritore, farine vegetali ecc.). Quando la viscosità della miscela è molto bassa, una grande proporzione di essa tende a penetrare all'interno del substrato legnoso, causando la formazione di una linea d'incollaggio "magra". In queste condizioni non esiste una reale linea di colla e di conseguenza non si verifica l'incollaggio.

Quando al contrario la viscosità della miscela è troppo alta, si ha una scarsa bagnabilità e insufficiente penetrazione dell'adesivo all'interno delle superfici. Anche in caso la qualità dell'incollaggio sarà scarsa.

I.7.1.3 Comportamento di flusso

La capacità della resina di fluire liberamente sulle superfici legnose è dipendente dalla viscosità, dall'estratto secco e quindi dalle variazioni di viscosità generate da temperature elevate utilizzate per l'indurimento della stessa. Capacità di flusso troppo basse o troppo elevate determinano rispettivamente scarsa o eccessiva penetrazione dell'adesivo e di conseguenza formazione di materiali di qualità scadente.

I.7.1.4 Tensione superficiale e bagnabilità delle superfici.

La bagnabilità delle superfici è una manifestazione macroscopica di un fenomeno di interazione molecolare tra un liquido e un solido posti a diretto contatto. Esso si verifica quando la distanza tra i due è tale da essere compresa nel raggio d'azione delle forze di attrazione intermolecolari. La bagnabilità è normalmente espressa in funzione dell'angolo formato da una goccia di liquido posato su di una superficie solida. Nel presente caso è l'angolo formato da una goccia di colla posata su di un substrato legnoso. Esso è ovviamente funzione della tensione superficiale della resina collante che è a sua volta condizionata sia dalle caratteristiche chimiche e fisiche della stessa, sia da quelle del substrato.

I.7.1.5 Reattività della resina collante

Uno dei principali obiettivi perseguiti nello sviluppo di nuove resine collanti è quello di ottenere materiali ad alta reattività in grado di indurire rapidamente a temperature di applicazione industriale. L'elevata reattività conduce però spesso alla formazione di resine collanti aventi una vita utile di stoccaggio limitata e quindi inaccettabile sotto il profilo dello sfruttamento industriale dei prodotti.

La reattività della miscela adesiva è spesso condizionata dai seguenti fattori:

- Tipo di resina collante
- Composizione chimica e metodo di sintesi della stessa (rapporto molare, grado di condensazione ecc.).

- Tipo e ammontare d'induritore
- Presenza di altri additivi
- Temperature d'indurimento
- Proprietà delle superfici legnose.

1.7.2 Proprietà della superficie del legno che condizionano le caratteristiche tecniche e le prestazioni dei materiali incollati.

L'adesivo agisce al livello delle superfici, per questa ragione le proprietà fisiche e chimiche delle stesse sono estremamente importanti per garantire le buone prestazioni dei giunti incollati. In generale le superfici del legno devono presentarsi come piate, levigate e prive di irregolarità e di sostanze estranee generate durante i processi di preparazione delle stesse.

Le caratteristiche del legno che influenzano le proprietà dei materiali finiti possono essere suddivise in due importanti categorie: caratteristiche fisiche e chimiche

1.7.2.1 Caratteristiche fisiche:

1.7.2.1.1 Densità:

Il legno è un materiale eterogeneo costituito da tessuti cellulari variamente formati e orientati. Con il termine di massa volumica apparente o densità si intende la massa dell'unità di volume[2]. A pari valori di umidità d'equilibrio igroscopico del legno, essa varia significativamente in funzione della struttura anatomica dello stesso. Di conseguenza essa dipende sia dalla specie legnosa sia dalle condizioni specifiche di accrescimento della pianta.

La forza di un giunto incollato cresce in funzione dell'aumento della densità del legno all'interno di un intervallo compreso tra $0.7 \div 0.8 \text{ g/cm}^3$ (umidità d'equilibrio del legno del 12%). Al disopra di tali valori la forza del giunto e la percentuali di frattura del legno decrescono in modo importante.

Materiali legnosi aventi elevata densità sono difficili da incollare per varie ragioni. Aumentando la densità del legno, cresce anche lo spessore delle pareti cellulari e di conseguenza diminuisce la capacità dell'adesivo di penetrare all'interno della superficie legnosa. La profondità di penetrazione dello stesso è infatti spesso limitata ad un solo o al massimo due strati di cellule legnose. Sono quindi necessarie elevate pressioni per assicurare una soddisfacente superficie di contatto e di ancoraggio meccanico dell'adesivo

al legno. Pressioni d'incollaggio eccessive determinano tuttavia la formazione di una linea di colla di spessore insufficiente a garantire una buona coesione.

Un altro fenomeno strettamente correlato ai materiali legnosi aventi elevata densità, è la presenza di elevate quantità di estrattivi, che compromettono ulteriormente i processi d'incollaggio.

Le variazioni di umidità in legni caratterizzati da alti valori di densità determinano inoltre l'insorgenza di forti tensioni interne che sollecitano negativamente ed intaccano profondamente la tenuta della linea di colla.

Al contrario i materiali legnosi aventi una bassa densità possono dar luogo ad eccessiva penetrazione dell'adesivo e di conseguenza alla formazione di una linea d'incollaggio magra. Le percentuali di frattura del legno sono generalmente elevate ed i valori di resistenza dello stesso possono risultare insoddisfacenti.

1.7.2.1.2 La fibratura del legno

La fibratura è la caratteristica del legno individuata dalla direzione generale prevalente degli assi degli elementi cellulari longitudinali costituenti il tessuto legnoso; in ogni punto del legno essa ne identifica la direzione anatomica longitudinale propriamente detta [2].

La direzione della fibratura del legno assume particolare importanza nei processi d'incollaggio dello stesso. Essa influenza infatti la resistenza meccanica e la stabilità dimensionale del legno. La fibratura ideale dovrebbe essere assiale e parallela in tutto il tronco. In realtà anche nel caso degli assortimenti più regolari, la naturale rastremazione dei fusti comporta inevitabilmente un andamento della fibratura più o meno convergente verso il midollo. Oltre a tale leggera deviazione possono sussistere spesso anomalie ben più gravi in cui la direzione della fibratura si allontana in modo significativo dalla direzione geometrica del tronco. A seconda del tipo di anomalia si parlerà quindi di fibratura elicoidale, fibratura intrecciata, fibratura irregolare.

Conseguenze dirette di anomalie più o meno marcate della fibratura sono: difficoltà nella lavorazione del materiale e una notevole diminuzione della resistenza meccanica in direzione assiale. A causa dell'anisotropia del ritiro volumetrico, i materiali incollati

tendono inoltre a deformarsi in conseguenza delle variazioni termiche ed igrometriche, sottoponendo a forti tensioni la linea di colla la cui efficienza è estremamente limitata.

I.7.2.1.3 *Rugosità*

La rugosità è uno degli indici della qualità della finitura superficiale del legno ed è largamente influenzata sia dalle caratteristiche anatomiche dei materiali (tessitura, durezza, umidità, regolarità della fibratura, ecc.) sia dagli effetti della lavorazione meccanica adottata. Gli elementi dei vasi, le cellule dei raggi ed i canali resiniferi, quando sono sezionati durante i processi di preparazione dei materiali creano delle aperture o delle porosità sulla superficie legno. Esse possono avere degli effetti positivi e negativi sull'incollaggio. L'aumento della superficie incrementa infatti la penetrazione e l'ancoraggio meccanico dell'adesivo. D'altro canto l'eventuale aria intrappolata può limitare il contatto tra le due superfici legnose sovrapposte, causando incollaggi di cattiva qualità.

Superfici parallele, piatte e levigate consentono all'adesivo di fluire liberamente e permettono la formazione di una linea d'incollaggio uniformemente distribuita su materiali. Lo schiacciamento delle cellule e la bruciatura delle superfici inibiscono al contrario la penetrazione meccanica dell'adesivo.

Le caratteristiche delle superfici legnose sono quindi profondamente condizionate dai metodi di preparazione delle stesse. A parità di materiale legnoso i processi di manifattura, di taglio, di essiccazione, di sfogliatura, possono infatti drasticamente mutare la natura delle superfici. Esse condizioneranno così come già indicato la bagnabilità, il flusso superficiale, la penetrazione e l'ancoraggio meccanico dell'adesivo.

I.7.2.1.4 *Umidità del legno*

L'umidità delle superfici legnose rappresenta una componente estremamente importante nel condizionamento della qualità dei materiali incollati. Essa influenza infatti la bagnabilità, il flusso, la penetrazione e l'indurimento degli adesivi [28].

Generalmente i valori di umidità del legno ideali per l'incollaggio sono quelli compresi tra il 6 e il 14%. Gli ottimali valori di umidità sono tuttavia determinati dalla esperienza pratica e dalle specifiche condizioni di produzione dei materiali.

Generalmente gli adesivi tendono a disidratarsi quando vengono utilizzati su legno avente una umidità inferiore al 6%. L'acqua viene assorbita così rapidamente dal legno da impedire la penetrazione dell'adesivo stesso anche ad elevate pressioni. Una umidità inferiore del 3%, rende al contrario il legno impermeabile. La bagnabilità delle superfici diviene infatti insoddisfacente a causa della carenza di acqua necessaria per esercitare attrazione molecolare nell'adesivo.

Quando il legno contiene al contrario eccessiva umidità il processo di assorbimento dell'acqua presente nell'adesivo è reso estremamente difficoltoso. Ne consegue una eccessiva mobilità dell'adesivo che tende a fuoriuscire dalle superfici sottoposte a pressatura. Il fenomeno assume particolare importanza durante i processi d'indurimento a caldo degli stessi. L'elevata quantità di acqua presente nel legno può infatti invertire il suo movimento in direzione della linea di colla e causarne degradazione e forti ritardi nell'indurimento.

Quando si decide d'incollare il legno ad elevate umidità è necessario considerare le tensioni interne da ritiro generate in conseguenza di naturali cambiamenti nell'equilibrio igroscopico dello stesso.

1.7.2.1.5 *Chimica delle superfici*

La superficie del legno è un complesso di polimeri eterogenei composti essenzialmente da cellulosa, emicellulose, e lignina. Essa è influenzata dalla morfologia dei polimeri, dalla chimica degli estrattivi ecc. [15].

La superficie del legno può essere chimicamente modificata attraverso processi di contaminazione chimica, ossidazione e pirolisi del legno, ed impregnazione con sostanze preservanti e ingniritardanti. Alcuni di questi fattori, spesso difficili da individuare, rappresentano un serio problema nel corso dell'incollaggio delle superfici legnose. Essi interferiscono sia al livello di adesione e causando problemi all'interfaccia legno-colla, sia al livello delle caratteristiche di coesione propri dell'adesivo.

A esempio l'essiccazione eccessiva dei materiali legnosi causa tra gli altri effetti anche la migrazione in superficie degli estrattivi e il collasso delle cellule con conseguente chiusura irreversibile dei lumi cellulari. La presenza di elevate quantità di acidi grassi saturi ed insaturi, quali sono gli estrattivi, altera significativamente le proprietà delle superfici. Essi danno luogo ad una insoddisfacente bagnabilità e fungono inoltre da catalizzatori chimici incontrollabili della reazione d'indurimento degli adesivi di natura fenolica.

I.8 Analisi e caratterizzazione delle resine collanti

L'analisi e la caratterizzazione chimica e fisica degli adesivi è spesso necessaria per comprendere e prevedere fenomeni che si verificheranno al livello macroscopico.

Le principali caratteristiche degli adesivi determinate sperimentalmente sono: l'estratto secco, la viscosità, il punto di gel, il pH, la solubilità e il grado di miscibilità in acqua delle stesse.

Per comprendere le proprietà fisiche meccaniche e reologiche degli adesivi è necessario inoltre avere una completa descrizione della distribuzione di masse molari dei polimeri. Tali informazioni possono essere ottenute utilizzando il metodo della cromatografia per permeazione di gel (GPC).

Lo spettroscopio RNM C^{13} chiarisce invece, la struttura delle molecole organiche fornendo informazioni dettagliate a riguardo dello scheletro carbonioso. L'uso di questo strumento è molto utile per prevedere e per interpretare fenomeni che si verificano a livello macroscopico. Le caratteristiche dei co-costituenti, formati durante la simultanea reazione dell'urea e della melammina con la formaldeide sono note. L'assegnazione degli spostamenti chimici rilevati attraverso le analisi C^{13} RMN, è inoltre ben documentata in letteratura.

La scelta della formulazione chimica, del processo di sintesi e dello schema d'addizione sequenziale dei costituenti, condiziona tuttavia la natura dei prodotti di reazione e di conseguenza la struttura generale degli spettri C^{13} RMN. Recenti studi, hanno dimostrato l'esistenza di una stretta relazione tra alcune caratteristiche di questi ultimi, e qualità dei pannelli di particelle fabbricati con le resine MUF. Il metodo di correlazione, proposto e adottato con successo anche nelle amminoplastiche di tipo UF, è basato sul principio della interdipendenza reciproca dei gruppi chimici presenti all'interno delle resine liquide. Anche se l'abbondanza assoluta di tali gruppi non può essere stabilita attraverso gli spettri C^{13} RMN, il rapporto esistente tra le aree sottese da particolari gruppi chimici, rappresenta infatti un dimostrato indice di fenomeni che si verificheranno nella realtà sperimentale. A pari metodo di sintesi delle resine, l'analisi degli spettri C^{13} RMN può essere quindi

condotta al fine di prevedere e confrontare la qualità delle MUF, in funzione della composizione chimica delle stesse [36][33].

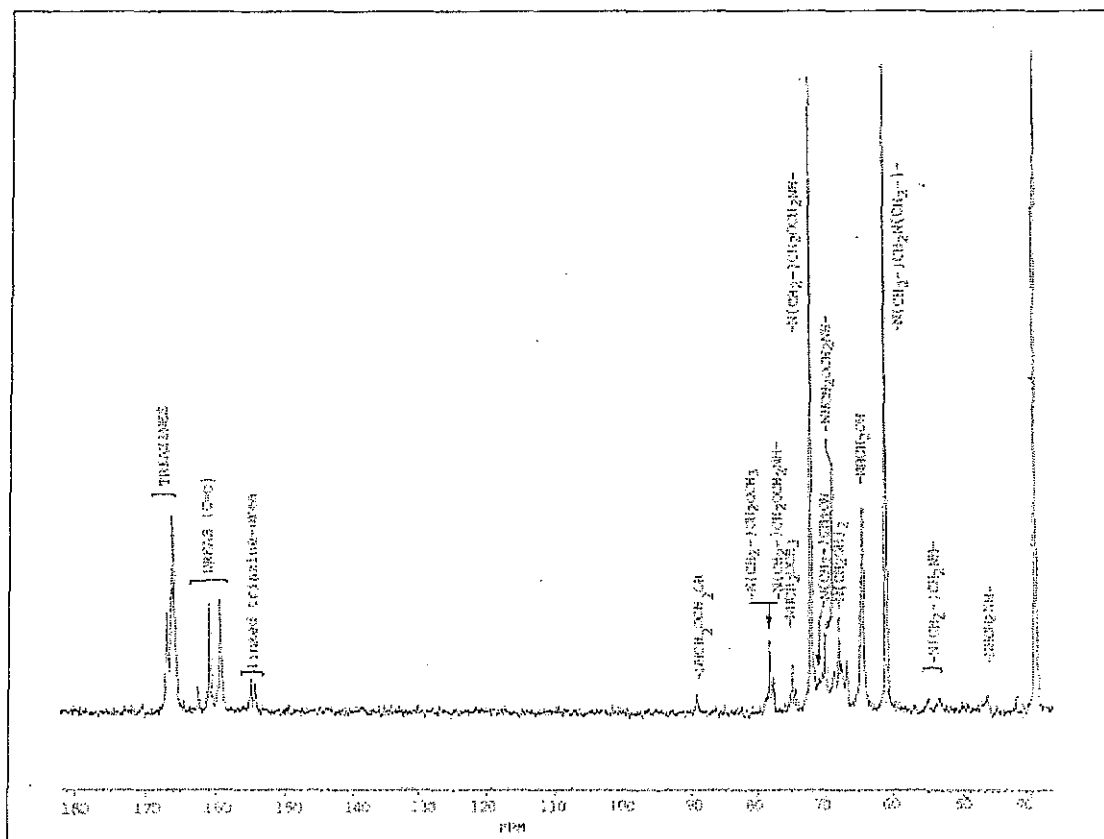


Figura I. 8 Tipico spettro C^{13} RMN di una resina MUF

I.9 Comportamento termico dei polimeri Termoidurenti

Un polimero termoidurente è un materiale nel quale il processo di polimerizzazione è arrestato ad un certo livello prestabilito della sintesi attraverso il raffreddamento delle miscele e la regolazione adeguata del pH. Nel caso delle resine amminoplastiche che induriscono in ambiente acido la policondensazione è arrestata portando il pH di tali materiali in un range alcalino. L'indurimento successivo del prepolimero così preparato sarà condotto per riscaldamento e acidificazione delle miscele collanti. Il processo di reticolazione dei prepolimeri farà intervenire quindi le stesse reazioni chimiche che hanno condotto alla sintesi dello stesso.

La caratterizzazione di un adesivo termoidurente può essere effettuata in tre tempi:

- 1) Prima dell'indurimento, per conoscere tutte le caratteristiche d'impiego
- 2) Durante l'indurimento
- 3) Dopo l'indurimento, per assicurarsi che l'incollaggio sia conforme alle classi di servizio dei prodotti.

Nella fase precedente l'indurimento, il polimero si comporta come un liquido viscoso avente una resistenza praticamente nulla. Durante l'indurimento esso passerà allo stato fisico di gomma non gelificata. A seguito di un ulteriore aumento della temperatura, l'adesivo passa dallo stato fisico di gomma non gelificata a quello di gomma gelificata. Questo punto, definito come punto di **gel**, segna una fase irreversibile ed estremamente critica del percorso di policondensazione della colla. Al di là del punto di gel, l'aumento del grado di policondensazione e dunque la crescita di massa molare, conducono ad un addensamento e una conseguente immobilizzazione della rete polimerica. La vetrificazione del sistema, corrispondente al passaggio dallo stato liquido o caotico allo stato vetroso, rappresenta una conseguenza diretta di questo fenomeno [38][14][41][53][54][29].

Un materiale termoidurente completamente polimerizzato, non possiede quindi più alcuna fluidità e non può essere messo più messo in forma né trasformato in oggetto utilizzabile. L'ulteriore aumento della temperatura non può causare nient'altro che degradazione dello stesso.

La fase che intercorre tra il tempo di gel e quello di totale reticolazione del sistema è quindi estremamente critica. Una reticolazione troppo lenta o troppo rapida può rivelarsi nefasta sulle proprietà dei prodotti finali. Ad esempio nel corso della produzione di un termoindurente espanso, la struttura può afflosciarsi se la formazione del gel si verifica troppo lentamente. Al contrario nella produzione di materiali stratificati o rinforzati, le forze di coesione rischiano di essere troppo deboli se la reticolazione si produce rapidamente.

I prepolimeri utilizzati presentano normalmente delle masse molari comprese tra 500 e 5000 e possono essere allo stato liquido o solido.

I polimeri termoindurenti sono quindi classificati in classe A, B, e C secondo il tasso di avanzamento della reazione p attesa per rapporto a p_c , avanzamento della reazione al punto di gel. I polimeri corrispondono allo stato A se $p < p_c$ e allo stato se il sistema è vicino al punto di gel (p_c) e allo stato C se si trova al di là del punto di gel. I polimeri di tipo A sono normalmente solubili e fusibili, quelli di tipo B sono ancora fusibili ma scarsamente solubili. I polimeri che hanno raggiunto lo stato C sono altamente reticolati, insolubili e non fusibili. I trasformatori utilizzano normalmente prepolimeri allo stato B ed in qualche caso allo stato A [35].

I precursori dei termoindurenti (in genere appellati resine), possono essere classificati ulteriormente in due gruppi: il primo comprende i polimeri dove la sintesi e la reticolazione sono effettuate con la stessa reazione chimica, il secondo assomigliano a dei prepolimeri per i quali due differenti tipi di reazioni chimiche sono impiegate. In generale i termoindurenti più anziani fanno appello alla reticolazione statica di monomeri bifunzionali con altri monomeri aventi una funzionalità superiore a due. La polimerizzazione è quindi favorita attraverso l'aumento di temperatura e l'utilizzo di catalizzatori. I termoindurenti moderni fanno appello a dei prepolimeri concepiti in modo più specifico. Questi polimeri reticolano in una seconda tappa per l'intervento di una reazione chimica differente a quella della prima tappa. Dato che i processi chimici delle due tappe sono differenti, non ci si preoccupa molto delle considerazioni relative al p_c della prima tappa. Tali polimeri presentano dei vantaggi che normalmente consentono un

miglior controllo della policondensazione reticolata ed in particolare, cosa capitale della struttura finale dei prodotti [35].

Il comportamento dei polimeri termoindurenti può essere studiato utilizzando strumenti di analisi quali ad esempio la TMA (thermo-mechanical analysis), la DMA (dynamic mechanic analysis) e la ABES machine (automated bonding evaluation system)[21][18][19][27][20]. Ognuno di loro è in grado di misurare lo sviluppo di forze degli adesivi in funzione del tempo e della temperatura. Tali strumenti possono quindi essere impiegati per analizzare ed interpretare fenomeni che si verificheranno nella realtà sperimentale.

I.10 *Referenze bibliografiche*

- [1] Baxter G.F. *et al.* : *A fast-curing phenolic adhesives system*. Forest Prod. J. 23(1): pag.17-22. 1973
- [2] Bonamini G., *et al.*: *Elementi di tecnologia del legno e utilizzazione forestale*. Dispense, Università Degli studi di Firenze.1993
- [3] Breitmaier E. *et al.* : *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 3rd edition. VCU Weinheim. 1987
- [4] Burnet G.M. : *Mechanism of polymer reaction*. Interscience N.Y. 1954
- [5] COST Action E13: *Wood adhesives and glued Products, State of the Art*. Dunky M. Editor, 2001
- [6] Cremonini C.: *Amelioration del la resistance a l'eau des resines uree formaldehyde* - Tesi di Dottorato, Université Henry Poincare, Nancy 1-Francia 1999
- [7] CTBA: *Les structures en bois lamellé-collé*. Charier n93, Paris. 1973
- [8] Dunky M.: *Formaldehyde based glue resins: European state of the art in 90s* Proceedings of wood Adhesives 1995, Portland, OR. 1995
- [9] Dunky M.: *Wood Adhesives: Research and Development in Europe*. IUFRO XX World Congress Meeting. Scrivi anno
- [10] EN 120: *Pannelli a base di legno. Determinazione del contenuto di Formaldeide. Metodo di estrazione detto al perforatore*. 1995
- [11] EN 717-1: *Pannelli a base di legno. Determinazione del rilascio di Formaldeide. Emissione di Formaldeide con il metodo della camera (norma europea sperimentale)*. 2000
- [12] EN 717-2: *Pannelli a base di legno. Determinazione del rilascio di Formaldeide con il metodo dell'analisi dei gas*. 1996
- [13] EN 717-3: *Pannelli a base di legno. Determinazione del rilascio di Formaldeide. Rilascio di Formaldeide con il metodo dell'emissione in vaso*. 1997
- [14] Garcia R., *et al.*: *Cross-linked and entanglement networks in thermomechanical analysis of polycondensation resins* - Journal of Applied Polymer Science, n.70, pag.1111. 1998
- [15] Gardner D.J., *et al.*: *Understanding of Wood Surface Chemistry*. Wood Adhesives1995, Portland OR. 1995
- [16] Greenweld: *US patent 5,674,338*. 1997
- [17] Hse C.Y. *et al.* : *Melamine modified urea-formaldehyde resin for bonding flakeboards*. Forest Prod. J. 35(7/8) pag. 155-159. 1992
- [18] Humphrey P.E. *et al.*: *A technique to evaluate the bonding reactivity of thermosetting adhesives*. J. Testing and evaluation 17(6) pag. 323-328. 1989
- [19] Humphrey P.E.: *A device to test Adhesive bond*. U.S. patent number 5,176,028. U.S. patent

office, Washington D.C. 1993

- [20] Humphrey P.E.: *The bonding speed of Adhesives: an Automated Evaluation System*- 33rd International Particleboard/Composite Materials Symposium. 2000
- [21] Humphrey P.E.: *Thermoplastic characteristics of partially cured thermosetting adhesive to-wood bonds: the significance for wood based composites manufacture*. Proceeding third Rim bio-based composites, Symposium Kyoto. Pag.366-373. 1996
- [22] Kamoun C.: *Mise au point de nouveaux adhésifs aminoplastiques pour panneaux de particules* - Tesi di Dottorato, Université Henry Poincare, Nancy 1-Francia. 2000
- [23] Kreibich R.E. : *High-speed adhesives for wood gluing industry*. Adesive Age. 17(1) pag.26-33. 1974
- [24] Kreibich R.E. : *Tannin-based wood adhesives*. In: *Chemistry and Significance of condensate Tannins*. R.W. Hemingway and J.J. Karchesy .eds. Plenum Press N.Y. pag. 457-478. 1989
- [25] Kreibich R.E. et al.: *Condensated tannin sulfonate derivatives in cold-setting wood-laminating adhesives*. Forest Prod J. 37(2):43-46. 1987
- [26] Kreibich R.E. et al.: *Condensated tannin-resorcinol adducts in laminated adhesives*. Forest Prod J. 35(3) pag. 23-25. 1985
- [27] Lindner T.: *The Characterization of thermosetting resins during hot-pressing-Doplnoma Thesis, University of Hamburg-Department of Wood Science and Technology*. Marzo 2000
- [28] Liu C. et al.: *The manufacture and gluing method of adhesive for high moisture content wood*. Journal of Agriculture and Forestry 34-35 (1996) 1-2, pag 11-24. 1996
- [29] Lu X., et al.: *Curing conditions effects on the characteristics of thermosetting adhesives-bonded wood joints-Part 1: Substrate influence on TTT and CHT curing diagrams of wood adhesives*- Holz als Roh-und Werkstoff, n.56, pag. 339-346. 1998
- [30] Luchi G.: *Indagine sulla sensibilità all'acqua di colle sintetiche termoindurenti. Contributi scientifico pratici per una migliore conoscenza ed utilizzazione del legno*. Quaderni CNR XIII (26) Roma. 1970
- [31] Marra A.: *Technology of wood bonding*. Van Nostrand Reinhold Company, N.Y. 1982
- [32] Marutzky M: *Release of Formaldehyde by Woos Products*- Pizzi A., Advanced wood adhesives Tecchnology- Marcel Dekker Inc., New York. 1994
- [33] Mercer A.T., et al.: *A ¹³C-NMR Analysis method for MF and MUF Resins Strenght and Formaldehyde Emission from Wood Particleboard. I. MUF Resins* - Journal of Applied Polymer Science, n.61, pag.1687-1695. 1996
- [34] Mercer T.A., et al.: *Considerations on the priciples of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard*-Holzforschung und Holzverwertung, n.3, pag.51-54. 1994
- [35] Odian G.: *La polymerisation, Principes et applications* - Ed. Polytechnica. 1994
- [36] Panangama L.A., et al.: *A ¹³C-NMR Analysis method forMUF and MF resin strength and Formaldehyde Emission*- Journal of Applied Polymer Science, n.59, pag.2055-2068. 1996
- [37] Patton T.C.: *Simplified review of adhesion theory based on surface energetics*. Tappi 53(3) pag.

421-429. 1970

- [38] Pizzi A., *et al.*: *Lignocellulosic Substates Influence on TTT and CHT Curing Diagrams of Polycondensation Resins*- Journal of Applied Polymer Science, n.71, pag. 915-925. 1999
- [39] Pizzi A., *et al.*: *Fast-set adhesives for glulam*. Forest Prod. J., 34 (9) pag.61-68. 1984
- [40] Pizzi A., *et al.*: *Honeymoon phenolic and tannini-based fast setting adhesive systems for exterior grade fingerjoints*. Holzforschung und Holzverwertung, n.32 (6), pag.140-151. 1980
- [41] Pizzi A., *et al.*: *TTT and CHT curing diagrams of water-borne polycondensation resins on lignocellulosic substrates* - Journal of Applied Polymer Science, 2001. Documento in corso di stampa
- [42] Pizzi A.: *Advanced wood adhesives Tecchnology*- Marcel Dekker Inc., New York. 1994
- [43] Pizzi A.: *On the correlation of some theoretical and experimental parameters in polycondensation cross-linked networks*- Journal of Applied Polymer Science, n.63(3), pag. 603-617. 1997
- [44] Pizzi A.: *Wood adhesives Chemistry and Technology*-Vol. n.2, Marcel Dekker Inc., New York. 1989
- [45] Presch E. *et al.*: *Tables of Spectral Data for structure and determination of organic components*. 2 edition , Springer- Varlag, Berlin 1989
- [46] Schindel-Bidinelli E.H.: *Pratique du Collage Industriel*- Ed. Lavoisier. 1992
- [47] Scopelitis E., *et al.*: *The chemistry and development of branched wood adhesives of low resorcinol content*. Journal of Applied Polymer Science, n.47, pag.351-360. 1993
- [48] Selbo M.L.: *Performances of melamine resin adhesives in various exposure*. Forest Prod. J. 21(5) pag.475-783. 1965
- [49] Steele P., *et al.*: *Finger joints green southern yellow pine with a soy-based adhesives*. Adhesives Age.-41(10), pag. 49-53
- [50] Stephanou A., *et al.*: *Some drawbacks of an alternative type of honeymoon fast-set adhesive system for fingerjointing*. Holzforschung und Holzverwertung, n.45 (4), pag.73-74. 1994
- [51] Tiedeman G.T. *et al.*: *The chemistry of fast-curing phenolic adhesives* . Journal of Applied Polymer Science 17 pag.1813. 1973
- [52] Troughton G.E.: *Effect of degree of cure on the acid hydrolysis rates of formaldehyde glue-wood samples*. J. Inst. Wood Sci. 23 pag.51-96. 1969
- [53] Yin S., *et al.*: *Thermomechanical Analysis of Wood/Aminoplastic Adhesives Joints Cross-Linking*- UF. MUF, PMUF- Holzforschung, n.49, pag. 575-580. 1995
- [54] Yin S.: *Caracterisation par analyses thermiques de la polycondensation d'adhésifs aminoplastes et du durcissement de composites modèles bois-adhésifs*- Tesi di Dottorato, Université Henry Poincare, Nancy 1-Francia 1994

II.

Materiali e Metodi

Formulazione Sintesi e Caratterizzazione di Resine MUF

II.1 Formulazione e sintesi delle resine MUF

II.1.1 Tipi di Resine collanti prodotte

Nel corso del presente studio sono state formulate e di seguito sintetizzate 7 differenti resine MUF variabili per contenuto di Formaldeide e di Melammina. Le caratteristiche delle resine MUF prodotte sono indicate in Tabella II. 1.

Metodo di sintesi	Formulazione	Rapporto molare [F/(M+U)]	Rapporto in peso M:U	Estratto secco (%)	Viscosità 20giri/min T=20°C (mPa.s)	Vita di stoccaggio (a temp. ambiente)	pH
Sequenziale [19][25]	MUF n.1	1.9	47:53	63,5÷68	300	7 giorni	9.0÷9.5
	MUF n.2	1.7	47:53		180		
	MUF n.3	1.5	47:53		239		
	MUF n.4	1.9	40:60		254		
	MUF n.5	1.9	30:70		176		
	MUF n.6	1.9	20:80		182		
	MUF n.7	1.9	10:90		160		

Tabella II. 1 Caratteristiche delle resine MUF prodotte in laboratorio

II.1.2 Formulazione chimica delle resine MUF

La Tabella II. 2 indica le proporzioni dei reattivi nelle formulazioni delle resine MUF prodotte in laboratorio:

Costituenti (parti in peso)	MUF formulazione n.						
	1	2	3	4	5	6	7
Formurea (UFC) *	132.49	118.54	104.6	138.93	148.14	157.34	166.54
I) Urea (1 ^a U)	15.02	17.16	19.29	18.7	23.95	29.20	34.46
I) H ₂ O	30.03	34.31	38.59	37.39	37.84	43.81	43.07
Melamina (M)	47	47	47	40	30	20	10
II) H ₂ O	26.19	25.12	24.05	17.35	14.78	6.7	5.3
II) Urea (2 ^a U)	7.5	8.58	9.64	9.35	11.98	14.60	17.23
Dimetilformammide (DMF)	1	1	1	0.85	0.64	0.42	0.21

Tabella II. 2 Rappresentazione schematica dei costituenti chimici delle 7 formulazioni di resine MUF sintetizzate. *La formurea (UFC) utilizzata è costituita da: 54% di F+ 23% di U+ 23% di H₂O

II.1.3 Metodo di Sintesi delle resine MUF

II.1.3.1. Materiali utilizzati

Le resine MUF sono state sintetizzate (Figura II.1), utilizzando un refrigeratore ed un pallone in vetro a 2 aperture posto su di un agitatore magnetico munito di un sistema di riscaldamento elettrico. Il controllo della temperatura e del pH è stato eseguito durante tutto il corso della sintesi.

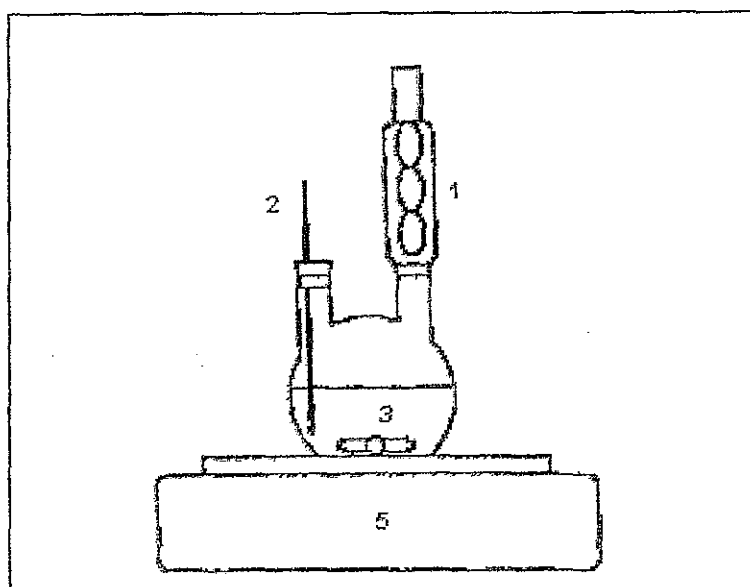


Figura II. 1 Strumenti utilizzati per la sintesi delle resine MUF. 1: Refrigeratore, 2: Termometro, 3: Magnete 4: Agitatore munito di sistema di riscaldamento.

II.1.3.2. Metodo di sintesi

Le resine MUF sono state preparate utilizzando un processo di sintesi di tipo sequenziale[19][25]. Tale procedimento, schematizzato in FiguraII.2è descritto di seguito:

- Una miscela composta di H_2O , UFC (formurea) e 1^{a}U , è posta all'interno del pallone sormontato dal refrigeratore. Il pH della soluzione è quindi innalzato ad un valore di 10.0÷10.4, mediante l'aggiunta di NaOH (NaOH in soluzione al 33%).

- La miscela così preparata è omogeneizzata e riscaldata sino al raggiungimento della temperatura di 90°C; tale momento è considerato come il tempo 0 della reazione.
- La temperatura della miscela è mantenuta costante durante l'intero corso della reazione, mentre il pH è progressivamente abbassato utilizzando NH_4Cl (NH_4Cl in soluzione al 20%).
- Dopo 90min dall'inizio della reazione, il pH della soluzione ha ormai raggiunto il valore di 5.70. Esso è mantenuto costante per altri 5min.
- Il pH viene quindi di nuovo aumentato e regolato a 9.50 mediante aggiunta di NaOH . In questa fase si aggiungono la **M** pre-miscelata con l' H_2O e la **DMF** (dimetilformammide). A partire da questo momento, il controllo del pH (che non deve mai scendere al di sotto di 7.20), e della tolleranza all' H_2O sono eseguiti ogni 5min.
- Quando la tolleranza all' H_2O diviene pari a 300% (in questa fase il pH è uguale a 7.60-7.70), il pH è di nuovo innalzato a 9.5 ed è aggiunta la **2^aU**.
- Dopo l'aggiunta della **2^aU**, la tolleranza all'acqua è testata ogni 2min e la reazione di sintesi si considera conclusa quando essa è pari a 150%. La resina è quindi raffreddata a temperatura ambiente e il pH è successivamente corretto al valore definitivo di 9.0.

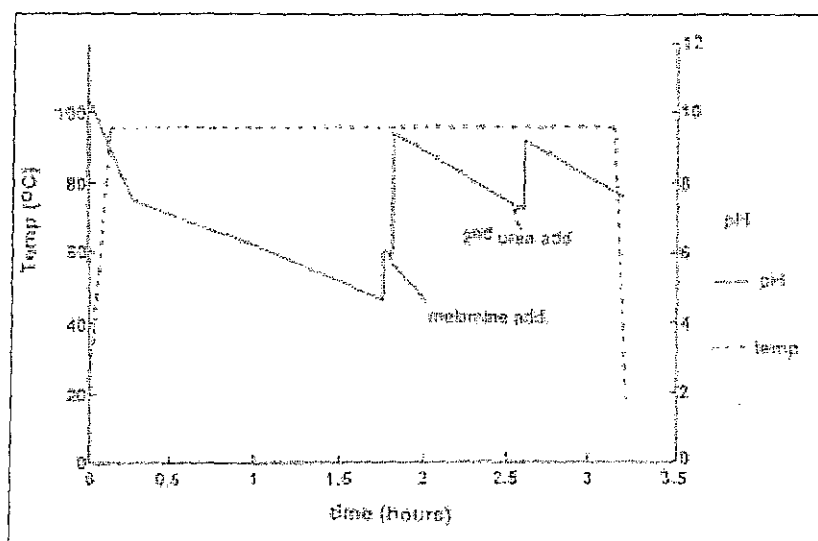


Figura II.2 Metodo di sintesi di una MUF sequenziale [25].

II.2 Caratterizzazione delle resine collanti

II.2.1 Determinazione dell'estratto secco

L'estratto secco è stato determinato secondo le modalità stabilite dalla norma EN 827: 1±0.1g di resina è posto ad essiccare per un ora in una stufa ventilata e termostata a 120±1°C. Al termine di questa operazione i contenitori all'interno dei quali si trovava la resina anidra, sono stati messi a raffreddare in un essiccatoio e sono stati successivamente pesati. L'estratto secco è stato calcolato secondo la seguente formula:

$$E_s = [(m3-m1)/(m2-m1)] * 100$$

Con: m1= peso del contenitore
m2= peso del contenitore e del prodotto prima dell'essiccazione
m3= peso del contenitore e del prodotto dopo l'essiccazione

II.2.2 Misura della viscosità

La viscosità è stata determinata impiegando un viscosimetro digitale Brookfield DVII+. E' stato utilizzato un disco S21, una rapidità di rotazione di 20giri/min ed una temperatura costante pari a 20°C.

II.2.3 Misura della tolleranza all'acqua

Il punto di tolleranza all'acqua è stato determinato ponendo 3÷5 ml di resina all'interno di una provetta graduata, mantenuta alla temperatura di 40÷45°C e sottoposta ad agitazione permanente. Dell'acqua è stata quindi gradualmente aggiunta alla resina fino ad ottenere la formazione di un precipitato bianco colore latte. Il punto di tolleranza all'acqua è stato allora calcolato utilizzando la seguente formula:

$$\text{Punto di Tolleranza all'acqua} = (\text{ml di H}_2\text{O} / \text{ml di colla}) * 100$$

II.2.4 Analisi TMA e costruzione dei diagrammi CHT

Tutte le resine amminoplastiche MUF, preparate con il processo di sintesi sequenziale precedentemente illustrato, sono state caratterizzate mediante analisi termomeccanica. L'analizzatore termomeccanico è stato utilizzato nella modalità flessione su tre punti ed i test sono stati condotti su ogni MUF variando la temperatura da 25°C a 250°C ed utilizzando gradienti costanti d'incremento della stessa pari a: 5°C/min, 7.5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min, 50°C/min, 60°C/min.

I risultati delle prove TMA eseguite sulle tre resine MUF di formulazione 1,2 e 3, sono stati ulteriormente elaborati al fine di costruire e confrontarne i relativi diagrammi CHT (continuous heating transformation)[28][24][23][12].

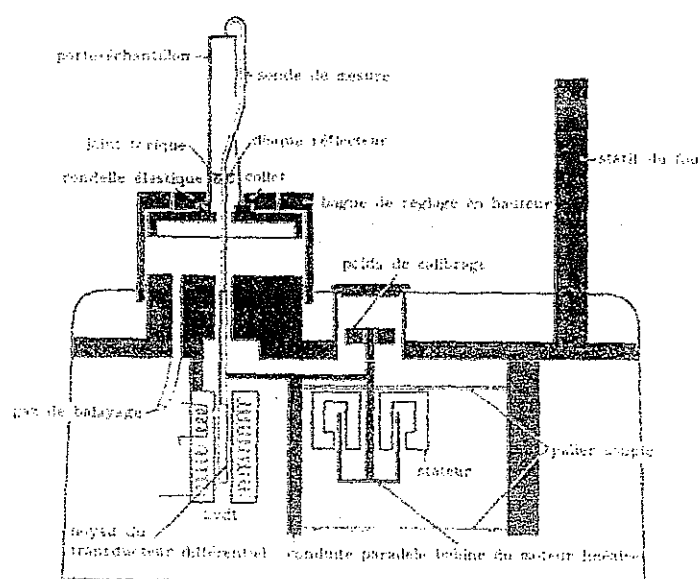


Figura II. 3 Analizzatore termomeccanico. Descrizione schematica dell'apparecchio

II.2.4.1. L'analizzatore termomeccanico TMA: descrizione dell'apparecchio e delle procedure sperimentali

Un analizzatore termomeccanico permette di misurare le variazioni dimensionali di un provino posto in un ambiente termico controllato. Secondo il metodo utilizzato (compressione, penetrazione, trazione o flessione), e secondo il carico applicato (statico o dinamico), è possibile dedurre i comportamenti relativi alle variazioni dimensionali.

Queste ultime possono essere analizzate per ricavarne il coefficiente di espansione termica, la temperatura di transizione vetrosa, la viscosità, il modulo di Young ecc.

II.2.4.2. *Descrizione dell'apparecchio*

L'apparecchio utilizzato in questo studio è un analizzatore termomeccanico, Mettler TMA 40, collegato ad un processore TC 11 e ad un computer che permette di registrare il termogramma ottenuto, per l'ulteriore trattamento dei dati sperimentali. La Figura II.3 mostra una rappresentazione schematica di questo apparecchio.

L'insieme sonda-supporto-provino è piazzato in un forno dove la variazione di temperatura può essere programmata da 25°C a 1000°C, con un gradiente massimo di 100°C/min. Nel corso dell'analisi, la sonda e il supporto sono riscaldati alla stessa temperatura del provino studiato; anch'esse subiscono quindi delle variazioni dimensionali. Al fine di minimizzare questo fenomeno, la sonda e il supporto sono realizzati in quarzo, materiale di basso coefficiente di dilatazione termica.

II.2.4.3. *Preparazione dei provini*

Due provini di forma rettangolare ricavati da sfogliati di *Fagus sylvatica* L. aventi umidità d'equilibrio pari a 11.03%, sono stati incollati con 30mg di MUF addizionata con 2% di induritore (NH₄Cl in soluzione acquosa al 20%). I campioni così ottenuti, aventi dimensioni complessive di 21 x 6 x 1.2mm con spessore dello strato di colla liquida di 350µm, sono stati quindi posti nel forno dell'analizzatore termomeccanico al fine di essere testati.

II.2.4.4. *Applicazione del carico*

Nel corso del presente studio, l'analizzatore termomeccanico è stato utilizzato nella modalità flessione su tre punti, con applicazione di un carico dinamico di $0.3 \pm 0.2\text{N}$ e periodo pari 6 secondi. La Figura II. 4 rappresenta un particolare degli accessori TMA per le prove a flessione su tre punti:

- Un porta provino
- Un cilindro che permette di applicare uniformemente il carico su tutta la larghezza del provino
- Un provino da analizzare costituito da due placchette di sfogliato di legno unite da uno strato adesivo inizialmente liquido

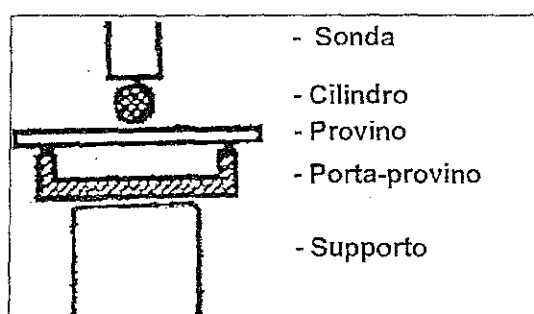


Figura II. 4 Particolari accessori TMA

La Figura II. 5 e Figura II. 6 schematizzano le condizioni alle quali è sottoposto il provino nel corso di un'analisi TMA: una forza F è applicata dalla sonda di misura in corrispondenza di un punto situato al centro di L (distanza tra gli appoggi). Questa forza F provoca la deformazione del provino, quantificabile attraverso la misura della *freccia di inflessione* in mezzeria f , e lo sviluppo di due forze di reazione $F/2$ al livello dei punti di contatto tra il provino e gli appoggi. Ogni 6 secondi, la forza permanente F_{stat} (assunta uguale a 0.3N) è modificata da una componente dinamica F_{din} (assunta uguale a 0.2N). Il carico totale applicato passa quindi da 0.1N ($F_{\text{min}} = F_{\text{stat}} - F_{\text{din}}$) a 0.5N ($F_{\text{max}} = F_{\text{stat}} + F_{\text{din}}$).

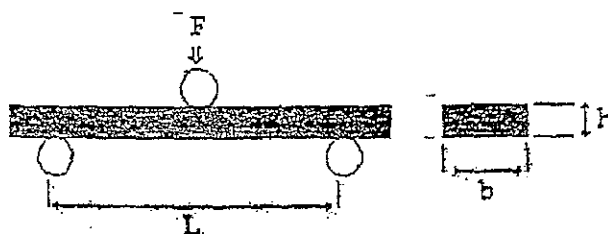


Figura II. 5 Rappresentazione schematica del provino sottoposto a flessione su tre punti.

L'analizzatore termomeccanico registra le modificazioni della *freccia di inflessione* Δf generata da ΔF , differenza delle due forze F_{max} e F_{min} sopra indicate ($\Delta F = (F_{\text{max}} - F_{\text{min}}) = 2 * F_{\text{din}} = 0.4\text{N}$).

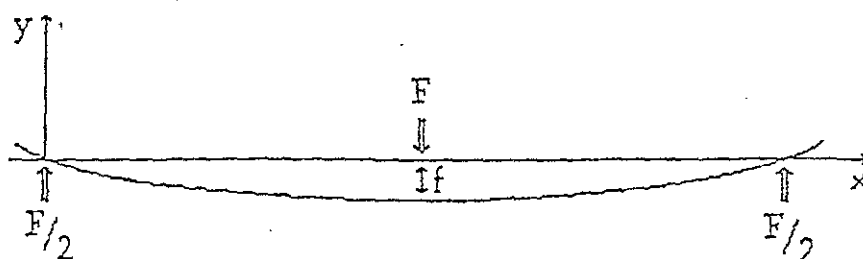


Figura II. 6 Freccia di deflessione

II.2.4.5. Misura della deflessione

Nel corso dell'aumento della temperatura e di conseguenza dell'indurimento dell'adesivo, viene dunque misurata la modificazione della freccia di inflessione Δf generata da ΔF .

La Figura II. 7 schematizza l'inflessione in funzione della temperatura: la forza applicata è minima nei punti A e C e massima nel punto B.

$$F_A = F_C = F_{\min} \text{ e } F_B = F_{\max} = F_{\min} + \Delta F$$

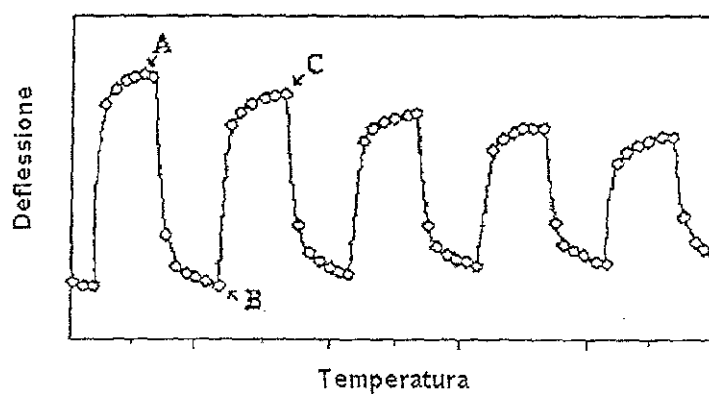


Figura II. 7 Particolari della freccia di deflessione rilevata dallo strumento.

Se chiamiamo f_A , f_B e f_C le frecce rispettive ai punti A, B e C, Δf nel punto B sarà allora:

$$\Delta f_B = \left| f_B - \frac{(f_A + f_C)}{2} \right|$$

Tuttavia, per effettuare una misura valida del modulo relativo, è necessario considerare le variazioni dimensionali della sonda di misura e del supporto. Questi valori, che devono essere sottratti alla deformazione del provino, sono assunti pari a 3.15 μm (istruzioni Mettler, 1989).

Da cui:

$$\Delta f_B = \left| f_B - \frac{(f_A + f_C)}{2} \right| - 3,15 \quad (\text{en } \mu\text{m})$$

II.2.4.6. Elaborazione dei dati sperimentali

L'analizzatore termomeccanico restituisce i dati sperimentali in formato.TXT. Un programma scritto in Turbo Pascal (v. 7.0, Borland Ed) ad opera di R. Garcia, permette di rielaborare i risultati per ottenere nuovi file descrittivi:

- Il *modulo di elasticità relativo* e il *modulo di elasticità apparente* in funzione della temperatura
- L'evoluzione della deflessione in funzione della temperatura e del tempo
- La deflessione minima e la temperatura corrispondente

Il successivo trattamento dei dati sperimentali mediante il programma Origin (v.5.0, Microcal Ed.) permette di ottenere le curve del *modulo di elasticità relativo*, del *modulo di elasticità apparente* e delle corrispondenti funzioni derivate.

II.2.4.7. *Calcolo del modulo di elasticità apparente*

Per un provino appoggiato agli estremi e sollecitato da un carico centrale, il modulo di elasticità o **Modulo di Young** è costituito da:

$$E = \frac{1}{4b} \left(\frac{L}{h} \right)^3 \frac{\Delta F}{\Delta f}$$

con L: distanza dagli appoggi (17mm)

b: larghezza del provino (6mm)

h: spessore del provino

Il sistema legno-adesivo non è tuttavia un materiale elastico; esso può essere piuttosto ritenuto un materiale viscoelastico. Il suo comportamento meccanico dipende dal legno, dallo stato dell'adesivo, dalla temperatura e dai tempi di misura. Per queste ragioni nel caso delle analisi TMA è preferibile chiamare il modulo di elasticità, definito dall'equazione sovrastante, come *modulo di elasticità apparente*. In ogni caso questo modulo di elasticità apparente dipende in parte dal modulo della resina e in parte da quello del supporto utilizzato (nel caso specifico legno). Al fine di minimizzare l'influenza della variabilità del legno ed esaminare il ruolo dell'adesivo nell'evoluzione del modulo di elasticità del sistema, è stato utilizzato il *modulo di elasticità relativo* E_r definito secondo la seguente equazione:

E_r : modulo di elasticità relativo ad una data temperatura T

$$E_r = \frac{E - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}}$$

con E: modulo di elasticità apparente alla temperatura T

$E_{\max}$: modulo di elasticità apparente massimo, dell'ordine di circa 5000MPa

$E_{\min}$ ($\sim E_0$): modulo di elasticità apparente minimo, nell'ordine di circa 1000MPa

E_0 : modulo di elasticità apparente a temperatura ambiente

Il *modulo relativo* E_r è proporzionale al modulo di elasticità e il suo valore varia tra 0 e

1. Nel corso dell'analisi di un provino, ΔF e L sono costanti. Restano costanti anche la lunghezza b e lo spessore del provino h .

Il *modulo relativo* E_r alla temperatura T può allora esprimersi:

$$E_r = \frac{\frac{1}{\Delta f(T)} - \frac{1}{\Delta f_{\min}}}{\frac{1}{\Delta f_{\max}} - \frac{1}{\Delta f_{\min}}}$$

avec $\Delta f(T)$: Deflessione alla temperatura T

$\Delta f_{\min}$: Deflessione minima

$\Delta f_{\max}$: Deflessione massima

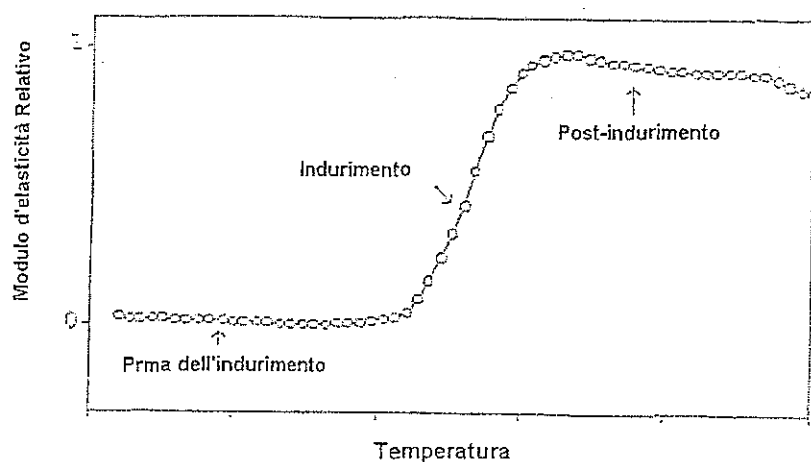


Figura II. 8 Rappresentazione schematica di un termogramma TMA (modulo d'elasticità relativo)

II.2.4.8. Caratterizzazione della reazione di vetrificazione

La reazione di indurimento dell'adesivo può essere così seguita ed espressa in funzione dei cambiamenti nella rigidità del giunto legno-adesivo.

La Figura II. 8 e la Figura II. 9, rappresentano rispettivamente un termogramma TMA e l'andamento del corrispondente *modulo relativo*. Su queste figure è possibile osservare tre porzioni ben distinte:

- Prima dell'indurimento della resina, con forte deflessione e basso modulo relativo
- L'indurimento stesso, con diminuzione della deflessione e aumento del modulo relativo
- Una parte rappresentante il post-indurimento, con deflessione debole e modulo relativo elevato.

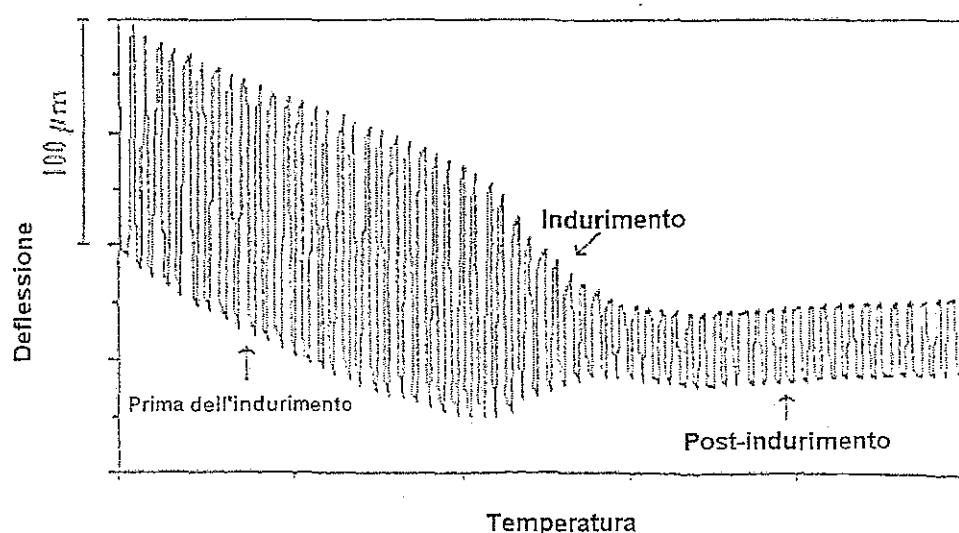


Figura II. 9 Termogramma TMA (evoluzione della freccia di deflessione)

II.2.4.9. Il processo di policondensazione seguito attraverso le analisi TMA

La reazione di indurimento dell'adesivo, può essere seguita ed espressa attraverso lo studio dei cambiamenti nella rigidità del giunto legno-colla in funzione della temperatura (Figura II. 10). Le evoluzioni del modulo di elasticità apparente e della corrispondente funzione derivata prima, riflettono infatti al livello macroscopico i cambiamenti nella struttura molecolare della materia polimerica. Essi possono essere cioè utilizzati per individuare i punti di : Pseudo-gel, Gel, Inizio e Totale Vetrificazione del sistema[22][23][24][28][29][17].

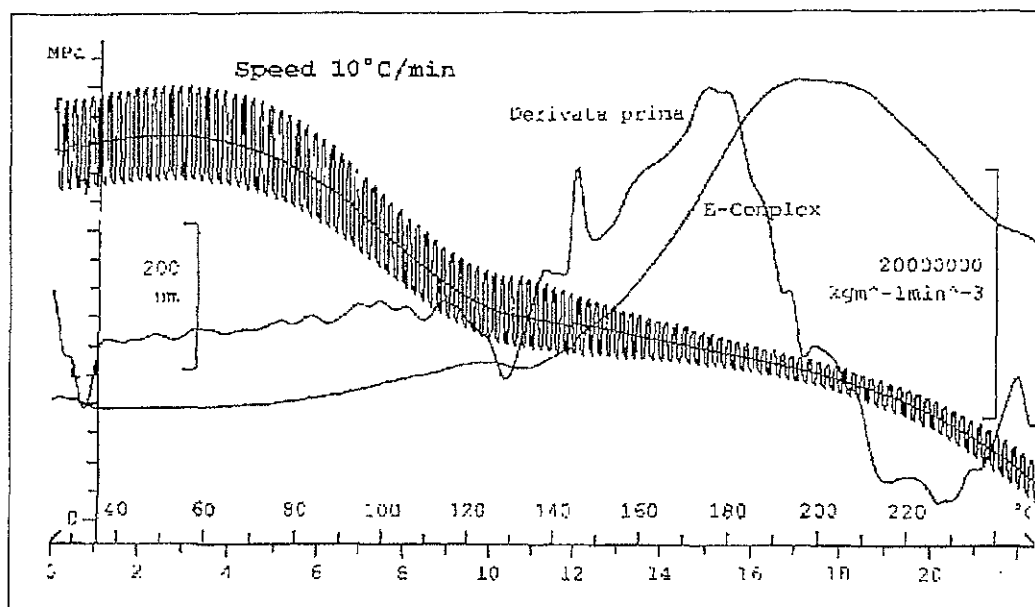


Figura II. 10 Rappresentazione di un termogramma di una resina MUF: Modulo d'elasticità apparente, Derivata prima e evoluzione della freccia di deflessione espresse in funzione del tempo e della temperatura.

Recenti studi [26][3], hanno inoltre dimostrato l'esistenza di una relazione matematica tra la misura della freccia d'inflessione ottenuta in TMA, e i valori di specifici parametri applicabili nello studio dei fenomeni di formazione delle reti polimeriche.

In particolare è stato osservato che il processo di policondensazione delle resine collanti può essere seguito attraverso la determinazione del numero medio di gradi di libertà m dei segmenti dei polimeri compresi tra i nodi della rete polimerica. Attraverso l'impiego della TMA a gradienti costanti d'incremento della temperatura, è possibile infatti costruire un'equazione correlante il valore minimo della freccia di deflessione con l'energia d'interazione tra i nodi della rete indurita e m .

$$f = -(K \cdot m) / (\alpha \cdot E)$$

Con:

f = deflessione minima ottenuta in TMA (μm)

m = grado di libertà medio tra i nodi della rete

E = energia d'interazione segmento/segmento espressa in Kcal/mole

K = costante dipendente dalle dimensioni del provino e dalla condizioni d'impiego della TMA (in generale $k \approx \pm 16$)

α = coefficiente di ramificazione di Flory [21]

Nell'equazione sopra indicata il parametro più difficile da determinare è E . Sono state quindi messe a punto altre equazioni più semplici da utilizzare. Queste equazioni correlanti direttamente m con E e m con f sono derivate da analisi condotte su resine collanti indurite di tipo PF (fenolo-formaldeide), MF (melammina-formaldeide), e TF (tannino-formaldeide). E' stata individuata una funzione lineare del tipo:

$$m = (a * \alpha * f) - b \quad [1]$$

dove a e b sono coefficienti di regressione lineare.

Nel caso di un materiale composito legno-colla, i coefficienti sono indicati nell'equazione sottostante:

$$m = 0.919 * \alpha * f - 0.579 \quad [2]$$

segue che:

$$E = k * m / (0.1081 * m + 0.683) \quad [3]$$

L'equazione [1] presenta validità generale e può quindi essere utilizzata per reti covalenti ottenute attraverso reazioni di tipo differente, non solo per policondensazione.

II.2.4.10. Diagrammi CHT (*continuous heating transformation*)

Un diagramma CHT (Figura II. 11) riassume in modo schematico l'evoluzione dei cambiamenti di stato di un adesivo nel corso dell'indurimento a differenti gradienti di incremento della temperatura. Per una singola analisi TMA condotta a riscaldamento continuo e a tasso costante di incremento della temperatura, esso esprime la relazione esistente tra tempo e temperatura richiesti dall'adesivo al fine di raggiungere simili eventi (pseudo-gel, gelificazione e vetrificazione).

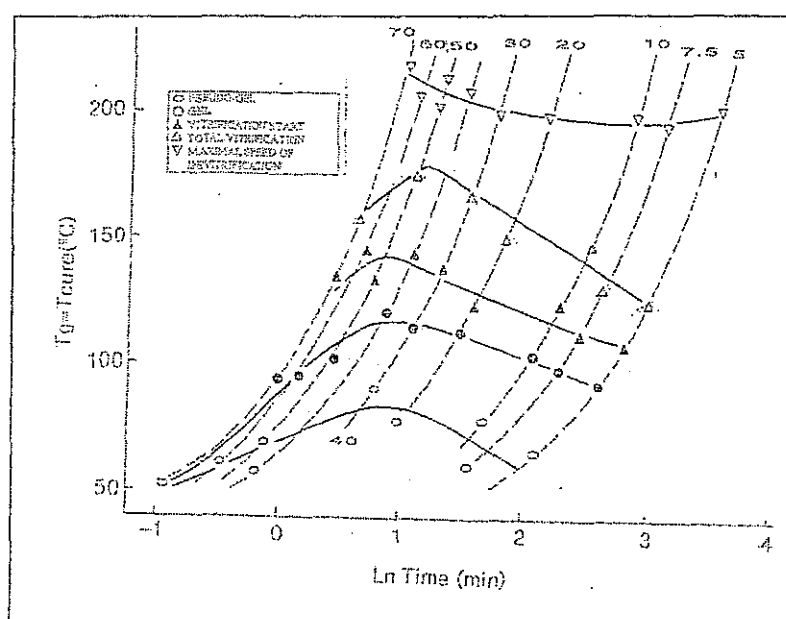


Figura II. 11 Diagramma CHT di una resina amminoplastica di tipo MUF [24]

II.2.4.11. Costruzione dei diagrammi CHT

I punti di **pseudo-gel**, di **gel** e di **totale vetrificazione** dell'adesivo individuati mediante l'uso del *modulo di elasticità relativo* e della corrispondente funzione derivata prima, sono stati utilizzati per costruire i diagrammi CHT delle tre resine MUF formulazione 1, 2 e 3.

II.2.5 Analisi ABES

Le resine amminoplastiche MUF, sintetizzate in laboratorio, sono state ulteriormente caratterizzate mediante l'impiego della ABES machine (Figura II. 12). Le analisi sono state condotte sulle MUF alle temperature di 80°C, 90°C, 100°C, 120°C, 140°C e 180°C. Per ogni temperatura, la resistenza massima dei provini è stata testata dopo tempi di pressatura compresi tra 10 e 300 secondi, con incrementi di 10, 20 e 50 secondi. L'effetto della proporzione d'induritore sulle prestazioni delle resine collanti è stato verificato eseguendo una serie supplementare di analisi della MUF n.1, catalizzata con lo 0.5%, 1.5%, 3%, 5% e 7% di NH_4Cl .

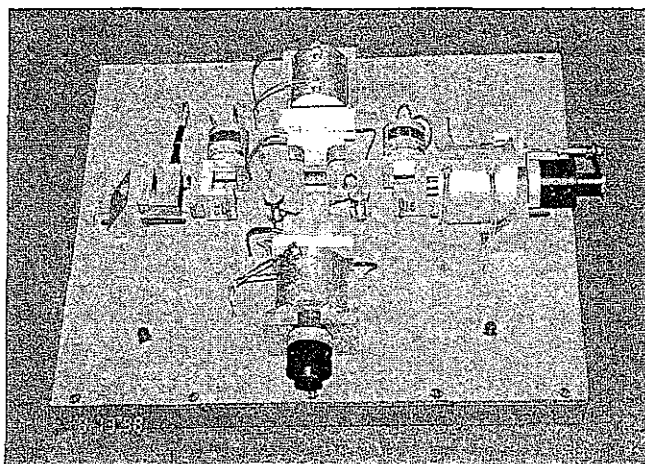


Figura II. 12 Rappresentazione della ABES machine.

II.2.5.1. La ABES machine

L'Automated Bonding Evaluation System (Figura II. 12), è uno strumento che permette di esplorare lo sviluppo di forze di un'ampia gamma di combinazioni di adesivi e di aderenti in funzione della temperatura[13][16]. Esso fornisce quindi una serie di informazioni utili nel confronto di differenti materiali collanti, e nella valutazione della risposta degli stessi alle variazioni di temperatura nel corso dei processi di manifattura industriale.

Il principio di funzionamento dell'apparecchio è rappresentato schematicamente in Figura II. 13 . Due provini di legno cosparsi di adesivo vengono posizionati nel sistema che

determina l'indurimento della linea di colla in condizioni altamente controllate di temperatura, tempo e pressione di carico. Immediatamente dopo la pressatura, il giunto incollato è sollecitato a sforzo di taglio per trazione sino a rottura (Figura II. 14). Il carico di tensione e l'allungamento del provino, sono monitorati durante l'intera esecuzione del test al termine del quale è calcolata la resistenza massima del giunto espressa in MPa.

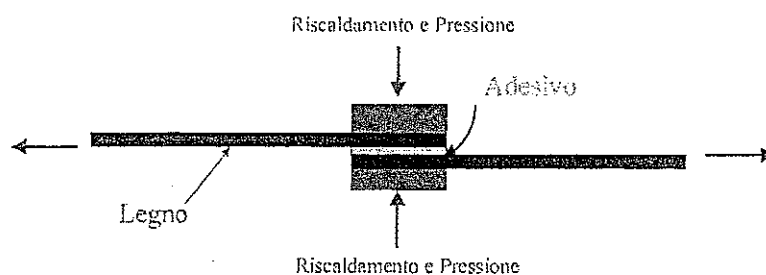


Figura II. 13 Meccanismo di funzionamento dello strumento

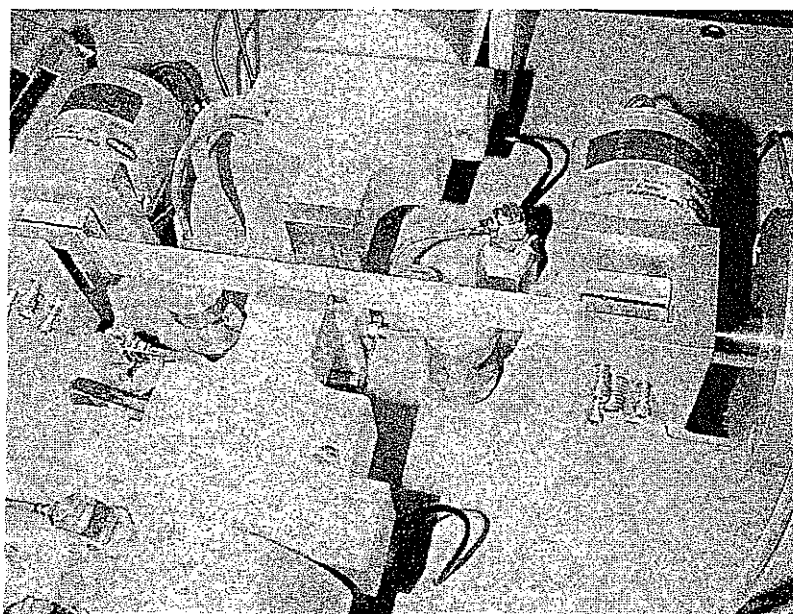


Figura II. 14 Prova di taglio per trazione di un provino di legno incollato

II.2.5.2. Selezione del legno e preparazione dei provini

I test sono stati condotti utilizzando sfogliati di Acero americano duro (*Acer nigrum* M., *Acer saccharum* M) dello spessore di 0.03 ± 0.04 inches (pari a 0.75 ± 0.8 mm). I provini sono stati tagliati alle dimensioni di 4.6×0.8 inches (pari a 116.93×20.35 mm), e sono

stati posti in cella alla temperatura di 20°C e 65% di umidità. L'umidità media di equilibrio del legno, calcolata (su alcuni provini a perdere) con il metodo gravimetrico, è risultata dopo tale trattamento pari a 11.75%. Per evitare cambiamenti di umidità, ogni provino è stato prelevato dalla cella solo al momento dell'esecuzione dell'analisi.

Le due superfici legnose sono state quindi cosparse con 13mg di MUF addizionata nella prima serie di analisi con un 3% di induritore (NH_4Cl in soluzione acquosa al 20%). I campioni così ottenuti, aventi una superficie di sovrapposizione incollata pari a 0.14 x 0.8 inches (pari a 3.7 x 20.35mm), sono stati immediatamente analizzati.

II.2.5.3. Preparazione delle resine

La Tabella II. 3 e la Tabella II. 4, descrivono le caratteristiche delle resine testate, le proporzioni di induritore utilizzato e le correzioni di acqua apportate al fine di ottenere MUF aventi sempre lo stesso estratto secco:

MUF n.	pH	Estratto secco della MUF prima dell'aggiunta dell'induritore	Proporzione di NH_4Cl (in soluzione al 20%)
1	9.0÷9.3	65%	3%
2		64%	
3		65.6%	
4		63.4%	
5		63%	
6		68%	

Tabella II. 3 Caratteristiche delle resine MUF testate con un 3% di induritore

MUF formulazione n.1			
Proporzione di NH_4Cl aggiunto in % sul solido della resina (NH_4Cl in soluzione al 20%)	Correzione di H_2O (aggiunta in % sul solido della resina)	Estratto secco della MUF prima dell'aggiunta dell'induritore (%)	Estratto secco delle miscele MUF analizzate
0.5%	no	65%	64.5%
1.5%	no		63.5%
3%	no		62.1%
5%	no		60.4%
7%	no		58.8%
0.5%	si		58.8%
1.5%	si		58.8%
3%	si		58.8%
5%	si		58.8%
7%	no		58.8%

Tabella II. 4 Caratteristiche della resina MUF testata con proporzioni variabili di induritore e di estratto secco

II.2.6 Spettroscopia ^{13}C NMR in fase liquida

La spettroscopia ^{13}C NMR è uno strumento molto importante in quanto permette di chiarire le strutture delle molecole organiche fornendo informazioni dettagliate a riguardo dello scheletro carbonioso [18][22].

Nel corso del presente studio, gli spettri dei campioni in soluzione ^{13}C NMR sono stati registrati su di uno spettrometro Bruker MSL 300 FT-NMR. Gli spostamenti chimici sono stati calcolati in relazione al TMS (Tetrametilsilano $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{SO}_3\text{Na}$) in D_2O .

Gli spettri sono apparsi a 62.90 MHz, per un numero di trasmissioni pari a 1000, un tempo di distensione di 5s e una precisione di 1ppm. I provini sono stati diluiti in D_2O con un rapporto 1:4.

II.2.7 Spettroscopia ^{13}C NMR in fase solida

Le analisi CP/MAS ^{13}C NMR, sono state condotte su campioni di resina MUF indurita attraverso l'aggiunta di una proporzione pari all'1.5% di NH_4Cl (proporzione calcolata in funzione dell'estratto secco della resina). Gli spettri sono stati ottenuti ad una frequenza di 75.45MHz con una rapidità di rotazione dei campioni di 3.5kHz. Essi sono stati quindi registrati su di uno spettrometro Bruker MSL 300 FT-NMR. Gli spostamenti chimici sono stati calcolati in relazione al TMS (Tetrametilsilano $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{SO}_3\text{Na}$). I tempi d'acquisizione sono stati di 0.026 con un numero di transienti pari a circa 1000. L'accuratezza degli spettri è di 1ppm [14][3].

II.2.8 Spettroscopia ^1H NMR

Le percentuali d'idrolisi del Metilale, Etilale, 1.3 dioxolano, utilizzati nella sperimentazione degli additivi per resine amminoplastiche di tipo MUF, sono state seguite e determinate in un periodo di 5h alla temperatura di 20°C, attraverso analisi ^1H NMR. Le soluzioni acide a pH = 0, 1 e 2, sono state preparate utilizzando il D_2SO_4 (97%) e il D_2O (99.5%). La concentrazione di tutti e tre i prodotti era del 5% (valore espresso in peso) [15].

Per il Propilale e il Butilale è stata utilizzata una concentrazione del 2% ed è stato impiegato il C₂D₅OD come cosolvente. Data la loro scarsa solubilità la loro idrolisi è stata prolungata per un periodo pari a 15 giorni.

II.2.9 Cromatografia per permeazione di gel GPC

Ogni campione di MUF analizzato è stato preparato dissolvendo la colla in Dimetilformammide (DMF) e facendo passare tale soluzione attraverso un filtro di 0.45µm.

Nello svolgimento delle analisi è stata utilizzata una sola colonna di tipo styragel HR1, la cui precisione è massima in un intervallo di massa molecolare in peso Mw compresa tra 100 e 5000. L'identificazione è stata effettuata utilizzando un rifrattometro differenziale di tipo Waters 410.

II.3 Additivi Sperimentati

E' stato sperimentato l'effetto dell'aggiunta degli additivi sulle prestazioni di resine amminoplastiche di tipo MUF. Le caratteristiche degli additivi, prodotti e commercializzati dalla LAMBIOTTE - Belgio, sono riportate nella tabella sottostante.

Proprietà	Tipi di additivo				
	Metilale (C ₃ H ₈ O ₂)	Etilale (C ₅ H ₁₂ O ₂)	Dioxolano (C ₃ H ₆ O ₂)	Propilale (C ₇ H ₁₆ O ₂)	Butilale
Forma fisica	Liquido volatile	Liquido volatile	Liquido volatile	Liquido volatile	Liquido volatile
Colore	Trasparente	Trasparente	Trasparente	Trasparente	Trasparente
Peso molecolare	76.1	104.17	74.06	132.20	-
Punto di ebollizione (1atm)	42.3°C	87.5°C	74-5°C	137.20°C	180.5 °C
Densità (20°C)	0.86 g/cm ³	-	1.06 g/cm ³	0.83 g/cm ³	0.83g/cm ³
Viscosità	0.325 cps (30°C)	-	-	7.697 E-7 m ² /s	-
Solubilità in acqua g/100ml a 20°C	33	6.3	-	0.4	Insolubile
Temperatura di autoignizione	237°C	174°C	-	-	220°C
Punto di Flash	-18°C (open cup)	-5°C	2°C (closed cup)	26°C (closed cup)	62°C (closed cup)

Tabella II. 5 Caratteristiche degli additivi testati (Lambiotte- schede di sicurezza dei materiali).

Sperimentazione di Sistemi d'incollaggio

II.4 Sistemi di incollaggio di tipo "honeymoon" realizzati con resine MUF

Nel corso del presente studio, è stata indagata per la prima volta la possibilità di produrre innovativi ed efficienti sistemi d'incollaggio "honeymoon", utilizzando esclusivamente resine amminoplastiche di tipo MUF catalizzate per mezzo di una soluzione acida. Le 7 resine MUF formulate e sintetizzate in laboratorio sono state quindi impiegate nella preparazione di questi sistemi d'incollaggio denominati sistemi "honeymoon MUF pura". Al fine di verificare se l'aggiunta di resorcina (R) determini o meno miglioramenti nella funzionalità globale dei sistemi ideati, 5 ulteriori adesivi "Luna di Miele" sono stati prodotti e sperimentati. Questi ultimi, denominati "honeymoon MUF modificati con R" differiscono dai precedenti per l'aggiunta del 4% di resorcina nel componente B del sistema.

II.4.1 Sistemi "honeymoon MUF pura"

Dopo un'ampia serie di prove preliminari, non riportate per praticità nel presente studio, si è deciso di preparare i due componenti del sistema *honeymoon* nel modo seguente:

Componente A: una resina amminoplastica MUF di pH compreso tra 9.0-9.5, contenuto in solidi 72-75% e viscosità a 20°C di 2000-2500mPa.s. Nessuna carica è stata aggiunta.

Componente B: 1.01 parti in peso di CMC (carbossimetilcellulosa) è stata dissolta in 55 parti di acqua. La soluzione è stata quindi posta ad idratare per 24h a temperatura ambiente dopo di che sono state aggiunte 27 parti in peso di HCOOH (acido formico).

II.4.2 Sistemi "honeymoon MUF modificati con R"

Cinque delle sette resine MUF prodotte in laboratorio, ed in particolare quelle di formulazione n.2, 3, 5, 6, 7, sono state utilizzate nella preparazione di questi sistemi

d'incollaggio modificati mediante l'aggiunta di resorcina (R). La composizione chimica dei due componenti è riportata di seguito:

Componente A: una resina amminoplastica MUF di pH approssimativamente pari a 9.0, contenuto in solidi 72-75% e viscosità di 2000-2500mPa.s

Componente Ba: Alla miscela B preparata secondo le modalità precedentemente illustrate è stato addizionato il 4% (sul peso globale di B) di resorcina (R).

II.4.3 Altri sistemi d'incollaggio sperimentati

Lo studio sulle potenzialità adesive dei sistemi "*honeymoon MUF pura*" nell'incollaggio del legno ad alta umidità è stato condotto, testando a scopo comparativo due ulteriori sistemi adesivi. Sono stati saggiati un tradizionale sistema "*honeymoon PRF*" ed un adesivo di natura poliuretanica di produzione industriale.

II.4.3.1. Sistemi "*honeymoon PRF*"

Questi sistemi sono stati preparati utilizzando una resina PRF (fenolo-resorcina-formaldeide) industriale catalizzata mediante l'aggiunta di idrossido di sodio. La composizione chimica dei due componenti è riportata di seguito:

Componente A: Una resina PRF di pH approssimativamente pari a 9.45 e contenuto in solidi del 58%, alla quale sono addizionati un 20% di $(CH_2)_n$ (paraformaldeide) ed un 2% di farina di cocco. La viscosità della miscela, misurata alla temperatura di 20°C, è stata abbassata a 2800m.Pa.s mediante l'aggiunta di un 8% di metanolo (utilizzato in soluzione del 20%).

Componente B: Una miscela composta dalla resina PRF alla quale è stato addizionato il 6.81% di farina di legno (*Picea excelsa* L.), catalizzata a pH 11.53 mediante l'aggiunta di NaOH (NaOH in soluzione al 33%), avente viscosità a 20°C pari a 2500m.Pa.s

II.4.3.2. Adesivi poliuretanici (PU)

L'adesivo poliuretanico (PU) utilizzato è una colla monocomponente di produzione industriale, indicata per impieghi strutturali e per l'incollaggio di materiali resistenti alle variazioni termoigrometriche dell'ambiente di messa in opera. I test sono stati condotti con modalità simili a quelle utilizzate per i sistemi *honeymoon*.

II.5 Valutazione dei sistemi di incollaggio Luna di miele

La valutazione della qualità dei sistemi d'incollaggio *honeymoon* ideati è stata condotta secondo le modalità stabilite dalla BS 1204[1][2]. Questa norma definisce i requisiti ed i metodi di test per quattro tipi di adesivi, di cui tre per usi esterni ed uno per usi interni.

II.5.1 Preparazione dei provini e incollaggio

I provini in legno di *Fagus sylvatica* L. aventi umidità di equilibrio pari a $10 \pm 2.5\%$ sono stati tagliati alle dimensioni di $120 \times 3.2 \times 25 \text{ mm}^1$. I due componenti dei sistemi adesivi *honeymoon* sono stati applicati separatamente sulle facce dei suddetti provini utilizzando un pennello. Le due superfici incollate sono state quindi poste in contatto e il giunto così formato (Figura II. 15), è stato immobilizzato per mezzo di un apposito morsetto in grado di calibrare con esattezza la dimensione della superficie incollata ($25 \times 25 \text{ mm}$). La pressione generata dalla morsa dello strumento è pari a 450N e lo spessore del film adesivo formato è minore di 0.15mm .

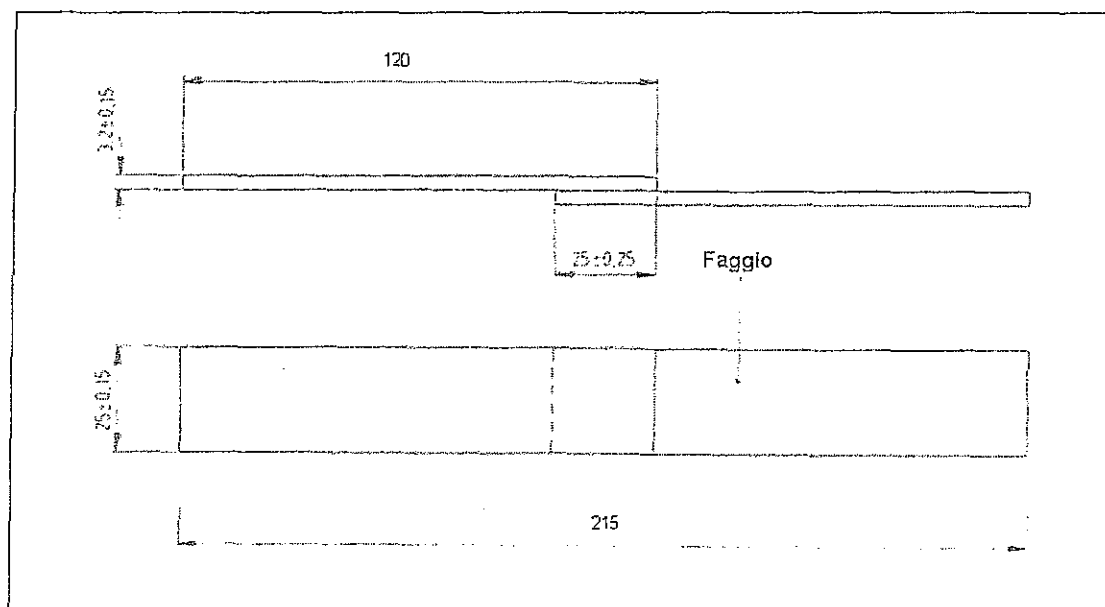


Figura II. 15 Forma e dimensione dei provini realizzati secondo il BS 1204:1993[2].

¹ I provini realizzati sono leggermente più lunghi di quelli previsti dalla norma le cui dimensioni dovrebbero essere $115 \times 3.2 \times 25$

Trascorsi sette giorni dal momento dell'incollaggio i provini sono stati sottoposti a prove di invecchiamento accelerato in acqua fredda e acqua bollente. La resistenza finale della linea di colla indicata in kN è stata determinata attraverso prove di taglio per trazione. La Tabella II. 6 sottostante definisce i limiti ammessi dalla norma :

numero di provini	Trattamenti		
	Secco dopo sette giorni di stabilizzazione e T. ambiente (kN)	Dopo 24h di immersione in acqua fredda (kN)	Dopo 2ore di immersione in acqua bollente (kN)
5	2.5*	2.2	1.3

Tabella II. 6 limiti riportati dalla norma BS 1204:1993. *BS 1204: 1979 parte 2.

Le prove sulla rapidità di indurimento dei sistemi collanti sono state eseguite su provini, preparati secondo le modalità precedentemente illustrate, e testati a trazione ad intervalli regolari a partire dal primo quarto d'ora successivo al momento dell'incollaggio.

II.5.2 *Test sui sistemi adesivi utilizzati nell'incollaggio del legno ad alti valori di umidità di equilibrio*

Data l'assenza di una specifica norma europea per la caratterizzazione degli adesivi adatti all'incollaggio del legno ad alta umidità di equilibrio, l'applicabilità dei sistemi *honeymoon* ideati è stata saggiata seguendo le metodologie indicate dal BS 1204 [1][2].

II.5.2.1. *Preparazione dei provini e incollaggio*

I provini in legno di *Fagus sylvatica* L. tagliati alle dimensioni di 120 x 3.2 x 25mm, sono stati posti a condizionare in cella a 20°C e 93% di umidità relativa dell'aria. Quando il legno ha raggiunto un'umidità di equilibrio di $22\pm 1\%$ i provini sono stati prelevati dalla cella ed immediatamente incollati. I giunti così preparati, immobilizzati per mezzo dell'apposito morsetto in grado di generare una pressione di 450N, sono stati messi ad asciugare in cella a 20°C e 65% umidità. I test previsti dallo standard BS 1204 sono stati eseguiti quando i giunti incollati hanno raggiunto una umidità di equilibrio del $12\pm 0.5\%$.

Realizzazione di Travi lamellari, giunti a dita e pannelli di particelle

II.6 Realizzazione delle Travi lamellari

I sistemi adesivi "honeymoon", realizzati utilizzando le resine MUF di formulazione 1, 2 e 3, sono stati impiegati per produrre travi lamellari orizzontali. Le travi lamellari, sono stati fabbricate seguendo le prescrizioni stabilite dalla EN 386 del 1995 [8] e sono state caratterizzate mediante prove di resistenza a taglio per compressione e prove di delaminazione secondo le modalità delle EN 391 e 392 del 1995[10][9]. Il rilascio di formaldeide (F) da parte dei materiali prodotti, è stato determinato attraverso il metodo dell'analisi dei gas indicato dalla norma europea EN 717-2 del 1996[11].

La Tabella II. 7, descrive le caratteristiche dei materiali impiegati e le condizioni specifiche di produzione delle travi lamellari.

1) Specie legnosa utilizzata	Pinus sylvestris
2) Umidità d'equilibrio del legno	12±2%
3) N. di travi realizzati per ogni sistema d'incollaggio	2
4) N. di lamelle per trave	4
5) N. di linee di incollaggio presenti in ogni trave	3
6) Dimensione delle lamelle in mm	150x400x24
7) A: area della sezione trasversale delle lamelle mm ²	3600
8) Tipo di sistema collante impiegato	"honeymoon MUF pura"
9) Tipi di resine collanti utilizzate	MUF: formulazione 1, 2, 3
10) Grammatura della resina collante	350g/m ²
11) Temperatura della pressa	25°C
12) Pressione di serraggio	0.6 N/mm ²
13) Tempo di pressatura	12h
14) Tempo di stabilizzazione delle travi fabbricati	7 giorni (T=20°C e U=65%)

Tabella II. 7 Caratteristiche dei materiali impiegati e condizioni specifiche di fabbricazione delle travi lamellari.

II.6.1 Prove di delaminazione

Le travi lamellari prodotte sono state caratterizzate mediante test di delaminazione eseguiti in conformità alla norma europea EN 391 del 1995. Tale standard specifica tre differenti metodi di delaminazione destinati al controllo, in corso di produzione, dell'integrità dei giunti d'incollaggio nei travi lamellari. La delaminazione dei provini, è valutata attraverso la misura delle porzioni di distacco dei giunti al termine dei test ciclici d'invecchiamento artificiale. A seconda del metodo scelto e del numero di cicli considerati, il tasso di delaminazione di ogni provino deve essere sempre inferiore ai valori indicati nella Tabella II. 8 (EN 386:1995):

Metodi di delaminazione	Tipo di adesivo corrispondente	Tasso di delaminazione tot. max al termine del ciclo n.:		
		1	2	3
A	Tipo 1	-	5	10
B	Tipo 1	4	8	-
C	Tipo 2	10	-	-

Tabella II. 8 Tassi massimi di delaminazione ammessi dalla norma EN 386:1995. *Per ogni metodo adottato il tasso max di delaminazione dovrà essere inferiore o uguale al 40%.

Nel corso del presente studio i provini sono stati tagliati alle dimensioni di 75x130x96mm.

I cicli di invecchiamento artificiale sono stati condotti secondo le modalità specificate dal **metodo A** della norma, di seguito descritto:

- I provini sono stati posti all'interno dell'autoclave, totalmente immersi in acqua alla temperatura compresa tra 10 e 20°C. E' stata creata una depressione di 70÷85kPa (cioè una pressione assoluta di 15÷30kPa) mantenuta per 5min. La pressione è stata quindi aumentata ad un valore compreso tra 500 e 600kPa (pressione assoluta da 600 a 700kPa) e mantenuta a tali valori per 1h. Questo ciclo di impregnazione in acqua è stato ripetuto ancora una volta per una durata totale del trattamento pari a 130min.

- Al termine del trattamento i provini sono stati posti ad asciugare in stufa per 22h ad una temperatura compresa tra 60 e 70°C ed umidità relativa dell'aria inferiore al 15%.

Il tasso di *delaminazione totale* (1) e quello di *delaminazione massima* (2) sono stati quindi calcolati per ogni provino utilizzando le rispettive formule:

$$(1) (D_{tot}) = (L_{tot. delaminazione} / L_{tot. giunti}) * 100$$

$$(2) (D_{max}) = (L_{max. delaminazione} / L_{giunto}) * 100$$

con:

$L_{max. delaminazione}$ = Lunghezza massima della delaminazione di uno dei giunti di incollaggio del provino (in mm)

L_{giunto} = Lunghezza di uno dei giunti di incollaggio del provino, generalmente uguale a b (larghezza della sezione trasversale in mm)

$L_{tot. delaminazione}$ = Lunghezza della delaminazione dell'insieme dei giunti di incollaggio del provino (in mm)

$L_{tot. giunti}$ = Lunghezza dell'insieme dei giunti di incollaggio, sulle due sezioni trasversali del provino, misurato in mm.

II.6.2 Prove di taglio per compressione

Le prove di taglio per compressione, sono state eseguite sui provini (Figura II. 16) ricavati dalle travi lamellari prodotte in laboratorio, seguendo le modalità indicate dalla norma europea EN 392 del 1995. Le dimensioni e il numero di provini testati per ogni sistema adesivo sono riporti in Tabella II. 9.

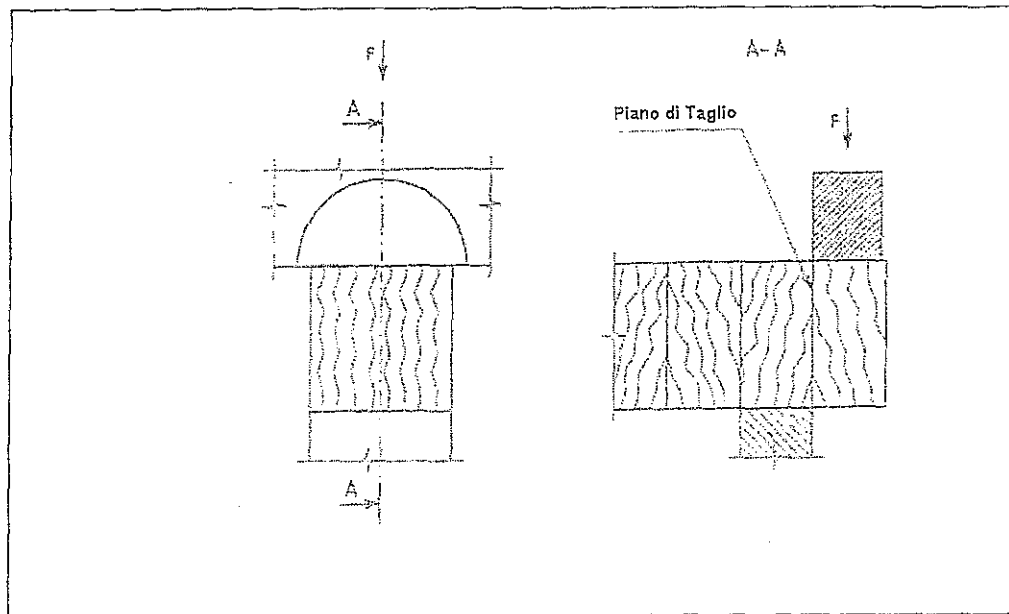


Figura II. 16 Prove di taglio per compressione

1) Dimensione dei provini (mm)	40x40x96
2) l: lunghezza dei provini (mm)	96
3) b: larghezza (mm)	40
4) t: spessore (mm)	40
5) A: Area della superficie sollecitata a taglio per compressione (mm ²)	1600
6) n. di provini testati per ogni sistema adesivo	5
7) n. di linee di incollaggio saggiate per provino	3

Tabella II. 9 Numero e dimensioni dei provini sollecitati a taglio per compressione

Il valore di resistenza equivalente al taglio f_v è stato calcolato secondo la seguente formula:

$$f_v = k \cdot (F_u / A)$$

con:

F_u : carico di rottura in N

A = area di taglio

k = è un fattore di correzione: $k = 0,78 + 0,0044 t$

t = spessore in mm

La norma europea EN 386 del 1995 stabilisce che la resistenza a taglio di ogni piano di incollaggio deve essere superiore a 6.0MPa. Per i provini realizzati con legno di conifere e di pioppo, una resistenza al taglio di 4.0MPa deve essere considerata accettabile se il tasso di rottura del legno corrisponde al 100%. La Tabella II. 10 sottostante indica i tassi di rottura minima del legno in rapporto ai valori di resistenza a taglio per compressione:

	Valori medi			Valori individuali		
Resistenza a taglio f_v MPa*	6.0	8.0	≥ 11.0	4.0÷6.0	6.0	≥ 10
Tasso minimo di rottura del legno %	90	72	45	100	74	20

Tabella II. 10 Valori di resistenza a taglio e percentuali di rottura del legno stabiliti dalla EN 386:1995. * Per i valori medi il tasso minimo di rottura nel legno è $= 144 - (9 f_v)$. Per i valori individuali e di resistenza a taglio $f_v \geq 6.0$ MPa, il tasso minimo di rottura nel legno è $= 153,3 - (13,3 f_v)$

II.6.3 Determinazione del rilascio di formaldeide (F)

Data l'assenza di uno standard europeo specifico per travi lamellari, le emissioni di formaldeide sono state stimate attraverso il metodo dell'analisi dei gas, indicato per pannelli compensati dalla norma EN 717-2 del 1996. Al fine di adattare tale standard alle necessità poste dal caso in esame, i campioni ricavati dalle travi lamellari, sono stati tagliati in modo da ottenere provini simili a pannelli compensati, aventi cioè ogni linea di colla racchiusa tra due strati di legno dello spessore ridotto a 5mm. La forma e le dimensioni dei provini analizzati sono indicate in Figura II. 17 .

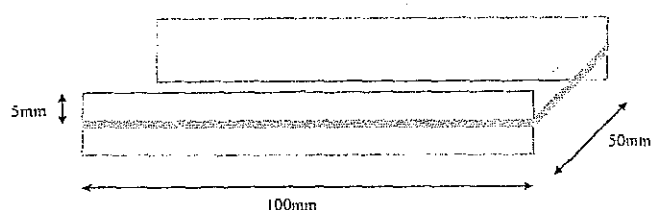


Figura II. 17 Dimensione e forma dei provini preparati per la determinazione del rilascio di F

I provini così preparati, sono stati posti all'interno di una camera caratterizzata da valori noti di temperatura, umidità, ventilazione e pressione. L'aria della camera miscelata alla formaldeide emessa dai provini è stata campionata in continuo; il rilascio di formaldeide è stato quindi determinato spettroscopicamente per reazione della stessa con acetilacetone.

Tipo di pannello	Metodo	Classi	Valori	Unità
Compensati	EN 712-2	A	< 3.5	mg/(h*m ²)
		B	< 8	mg/(h*m ²)
		C	≥ 8	mg/(h*m ²)

Tabella II. 11 Classi di emissioni dei pannelli compensati secondo lo standard europeo EN 1084

La Tabella II. 11 indica le classi di emissione (A, B e C) dei pannelli compensati secondo lo standard europeo EN 1084. Per il metodo dell'analisi dei gas i risultati sono espressi in funzione della superficie e del tempo ($\text{mg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$).

II.7 Realizzazione di finger-joints

Il sistema "*honeymoon MUF pura*", realizzato con la resina MUF n.1, è stato utilizzato nell'incollaggio di giunti a dita; tali giunti sono stati tagliati e assemblati seguendo le specifiche indicate dalla norma europea EN 385 del 1995[7]. I materiali prodotti sono stati successivamente sottoposti a prove di resistenza a flessione su 4 punti Figura II. 18 secondo le modalità indicate dalla norma NF B 51-021[20].

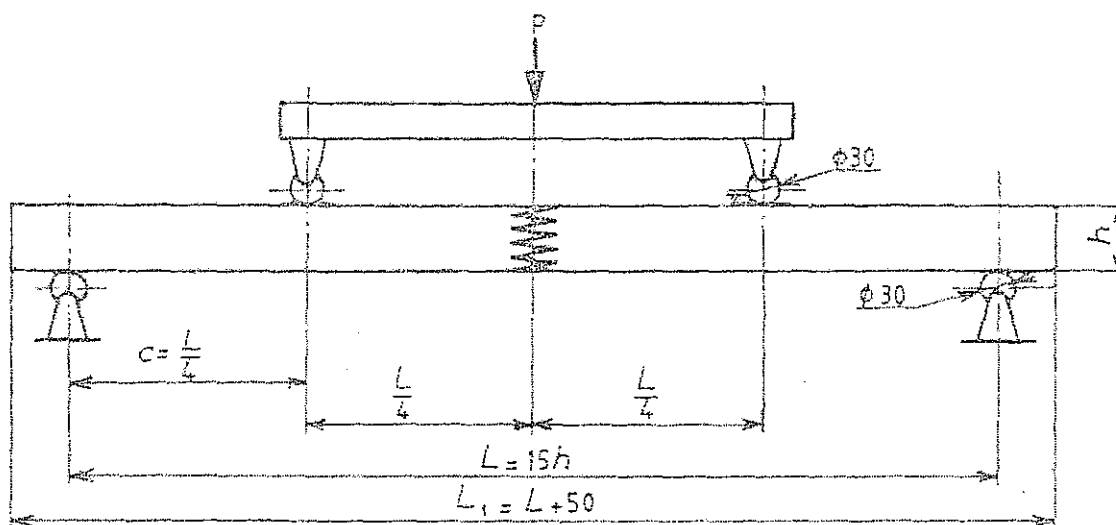


Figura II. 18 Prove di flessione su quattro punti

La Tabella II. 12 sottostante indica le caratteristiche dei materiali impiegati e le specifiche condizioni di produzione dei giunti a dita:

1. Specie legnosa utilizzata	Pinus sylvestris
2. n. di giunti a dita realizzati	20
3. Umidità di equilibrio del legno	12±2%
4. L_1 = Lunghezza totale dei provini in mm (il giunto è situato a $L/2$)	375

5. b = Larghezza della sezione trasversale (mm)	100
6. h = Altezza della sezione trasversale (mm)	25
7. l = Lunghezza dei giunti (mm)	4
8. Tempo di assemblaggio h	da 0.5h a 24h
9. Temperatura di assemblaggio	23±2%
10. Sistema d'incollaggio utilizzato	"honeymoon MUF pura"
11. Resina utilizzata	MUF formulazione n.1
12. Prove eseguite	Flessione su 4 punti

Tabella II. 12 Caratteristiche dei materiali impiegati e condizioni specifiche di fabbricazione dei giunti a dita.

La resistenza (n_H) di ogni giunto a dita sollecitato flessione, espressa in MPa, è stata calcolata utilizzando la seguente formula :

$$n_H = (3 * P * c) / b * h^2 = (3 * P * L) / (4 * b * h^2)$$

con: P= espresso in N è il carico totale applicato

$$c = L/4$$

L= espressa in mm è la distanza tra gli appoggi

b = espressa in mm è la larghezza della sezione trasversale del provino

h = espressa in mm è l'altezza del provino

II.8 Produzione di pannelli di particelle

Una serie limitata di pannelli di particelle è stata prodotta in laboratorio al fine di verificare l'effetto dell'aggiunta del Metilale sulle prestazioni delle resine MUF utilizzate. I vantaggi ed i limiti derivanti dall'impiego dell'additivo, sono stati evidenziati comparando le prestazioni dei quattro tipi di pannelli, preparati utilizzando quantità progressivamente decrescenti di colla. La Tabella II. 13 riporta le percentuali di colla, di induritore e di additivo utilizzate durante il processo di fabbricazione.

Tipo di pannello n.	Numero di ripetizioni per ogni tipo	Colla utilizzata	Rapporto molare [F/(M+U)]	Rapporto in peso M:U	Proporzione di MUF (in % sul peso delle particelle di legno)	Proporzione di NH ₄ Cl* (in % sull'estratto secco della MUF)	Proporzione di Metilale (in % sull'estratto secco della MUF)
1	2	MUF ²	1.1.5	47:53	10	2	-
2					10	2	10
3					8	2	10
4					6	2	10

Tabella II. 13 Proporzioni di colla, induritore e Metilale nei 4 tipi di pannelli di particelle prodotti in laboratorio. * NH₄Cl in soluzione acquosa al 20%

² Resina collante prodotta e commercializzata dalla Sadepan Chimica - Italia

II.8.1 *Caratteristiche delle particelle e processo di fabbricazione dei pannelli*

Sono stati fabbricati pannelli di tipo omogeneo, costituiti cioè da un unico strato di particelle omogeneamente ripartite nel senso dello spessore del pannello stesso. E' stata utilizzata una miscela di particelle, avente umidità di $3\pm 0.5\%$, e composta da un 70% di legno di conifere e da un 30% di legno di latifoglie. I pannelli, aventi dimensioni di 350 x 310 x 14mm, sono stati prodotti ad una temperatura compresa tra 190 e 195°C, attraverso un processo di pressatura di durata pari a 3min (12.8s/mm). Essi sono stati pressati inizialmente ad una pressione massima di 28 Kg/cm^2 alla quale ha fatto seguito un ciclo di pressatura a pressione decrescente.

I pannelli così preparati, aventi densità di $695\pm 700 \text{ Kg/m}^3$ [4] sono stati sottoposti a levigatura superficiale, e sono stati tagliati alle dimensioni di 50 x 50 x 14mm.

II.8.2 *Test eseguiti sui pannelli di particelle*

La caratterizzazione dei pannelli di particelle è stata eseguita attraverso prove di resistenza a trazione trasversale realizzate in conformità alla norma DIN 52365/65 [5]. Sono stati eseguiti due tipi di test:

a. Esecuzione del test V20

I provini tagliati alle dimensioni di 50 x 50 x 14mm sono stati condizionati in cella alla temperatura di $20\pm 2^\circ\text{C}$ e $65\pm 5\%$ di umidità relativa dell'aria sino al raggiungimento del peso costante. Sono stati quindi incollati a mezzo di una colla termoplastica su due supporti metallici (Figura II. 19), dopo di che sono stati testati a trazione perpendicolare.

b. Esecuzione del test V100 modificato

I provini sono stati immersi in acqua bollente per una durata di tempo pari a due ore. A seguito di questo trattamento sono stati posti ad asciugare in stufa alla temperatura di 105°C . Trascorse 16h sono stati estratti dalla stufa, incollati sui due supporti metallici e di seguito testati.

Il carico unitario (espresso in MPa) necessario per distaccare lo strato centrale di particelle costituenti il pannello è stato determinato utilizzando la seguente equazione:

$$\sigma_{tt} = P/A$$

con: P: Carico di rottura espresso in N

A: Area della sezione di prova espressa in mm²

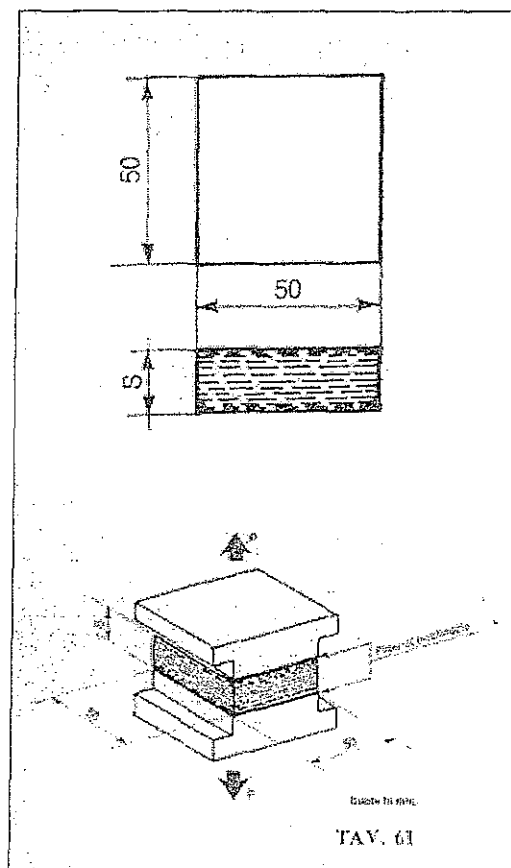


Figura II. 19 Preparazione dei provini per i test di trazione trasversale.

La Tabella II. 14, descrive i valori di resistenza minima a trazione trasversale, dipendenti dallo spessore e dalla densità dei pannelli, indicati dalla norma DIN 68761/82 [6].

Spessore del pannello (mm)	Densità (Kg/m ³)	Trazione perpendicolare (MPa)	
		V20	V100
< 8	750	0.4	0.15
8-13	700	0.4	0.15
13-20	680	0.35	0.15
20-25	600	0.30	0.15
25-32	600	0.24	0.1
32-40	550	0.20	0.1
> 40	550	0.20	0.07

Tabella II. 14 Valori minimi di resistenza a trazione trasversale indicati dalla norma DIN 68761/82.

II.9 Determinazione dell'umidità di equilibrio del legno

L'umidità media di equilibrio del legno dei provini di varia forma e dimensione utilizzati nel corso del presente studio, è stata determinata sperimentalmente attraverso il metodo gravimetrico. A seguito di una prima pesata allo stato umido i provini sono stati posti ad essiccare in stufa ventilata e termostata a $100\pm 105^{\circ}\text{C}$ sino al raggiungimento del peso costante, assunto come peso anidro del legno.

L'umidità del legno in equilibrio igroscopico con l'ambiente circostante è stata quindi calcolata utilizzando la seguente formula:

$$U = ((p - p_0) / p_0) * 100 \quad [\%]$$

con: p = peso umido

p_0 = peso anidro

II.10 Modelli matematici utilizzati per approssimare l'andamento dei valori sperimentali

I dati ottenuti dalle analisi ABES sono stati approssimati utilizzando un modello sigmoide del tipo:

$$y=(a*(1-\exp(-b*x))^c)$$

I valori dei singoli coefficienti sono riportati in appendice.

I dati relativi alle prove di resistenza a trazione in funzione del tempo dei sistemi d'incollaggio testati sono stati approssimati utilizzando il modello sigmode di Boltzman avente funzione:

$$y = A2 + (A1-A2)/(1+\exp((x-x0)/dx))$$

Anche in questo caso i valori dei singoli coefficienti sono stati riportati in appena

II.11 Referenze bibliografiche

- [1] British Standards: *BS 1204- Synthetic resin adhesives (phenolic and aminoplastic) for wood. Specification for close-contact adhesives-part 2.* 1979
- [2] British Standards: *BS 1204- Type MR phenolic and aminoplastic synthetic resin adhesives for wood.* 1993
- [3] Cremonini C.: *Amelioration del la resistance a l'eau des resines uree formaldehyde* - Tesi di Dottorato, Università Henry Poincare, Nancy 1-Francia 1999
- [4] DIN 52361/65: *Peso dell'unità di superficie e del peso specifico apparente (massa volumica o densità).*
- [5] DIN 52365/65: *Resistenza alla trazione trasversale (Trazione perpendicolare alle superfici).*
- [6] DIN 68761/82: *Requisiti generali per pannelli grezzi pressati di piano- Pannelli di tipo FPY.*
- [7] EN 385: *Giunti a dita nel legno da costruzione. Prescrizioni di prestazioni e prescrizioni minime di fabbricazione.* 1995
- [8] EN 386: *Legno lamellare incollato, prescrizioni di prestazioni e prescrizioni minime di fabbricazione.* 1995
- [9] EN 391: *Legno lamellare incollato. Prove di delaminazione dei giunti d'incollaggio.* 1995
- [10] EN 392: *Legno lamellare incollato. Prove di taglio dei giunti d'incollaggio.* 1995
- [11] EN 717-2: *Pannelli a base di legno. Determinazione del rilascio di Formaldeide con il metodo dell'analisi dei gas.* 1996
- [12] Garcia R., et al.: *Cross-linked and entanglement networks in thermomechanical analysis of polycondensation resins* - Journal of Applied Polymer Science, n.70, pag.1111. 1998
- [13] Humphrey P.E.: *The bonding speed of Adhesives: an Automated Evaluation System-* 33rd International Particleboard/Composite Materials Symposium. 2000
- [14] Kamoun C.: *Mise au point de nouveaux adhésifs aminoplastiques pour panneaux de particules* - Tesi di Dottorato, Università Henry Poincare, Nancy 1-Francia. 2000
- [15] Lambiotte: *Dati tecnici.* 2001
- [16] Lindner T.: *The Characterization of thermosetting resins during hot-pressing-Doplna Thesis, University of Hamburg-Department of Wood Science and Technology.* Marzo 2000
- [17] Lu X., et al.: *Curing conditions effects on the characteristics of thermosetting adhesives-bonded wood joints-Part 1: Substrate influence on TTT and CHT curing diagrams of wood adhesives-* Holz als Roh-und Werkstoff, n.56, pag. 339-346. 1998
- [18] Mercer A.T., et al.: *A ¹³C-NMR Analysis method for MF and MUF Resins Strenght and Formaldehyde Emission from Wood Particleboard. I. MUF Resins* - Journal of Applied Polymer Science, n.61, pag.1687-1695. 1996
- [19] Mercer T.A., et al.: *Considerations on the priciples of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard-Holzforschung und Holzverwertung,* n.3,

- pag.51-54. 1994
- [20] NF B 51-021: *Aboutages à entures multiples. Essai de flexion.* 1979
- [21] Odian G.: *La polymerisation, Principes et applications* - Ed. Polytechnica. 1994
- [22] Panangama L.A., et al.: *A ^{13}C -NMR Analysis method for MUF and MF resin strength and Formaldehyde Emission-* Journal of Applied Polymer Science, n.59, pag.2055-2068. 1996
- [23] Pizzi A., et al.: *Lignocellulosic Substates Influence on TTT and CHT Curing Diagrams of Polycondensation Resins-* Journal of Applied Polymer Science, n.71, pag. 915-925. 1999
- [24] Pizzi A., et al.: *TTT and CHT curing diagrams of water-borne polycondensation resins on lignocellulosic substrates* - Journal of Applied Polymer Science, 2001. Documento in corso di stampa
- [25] Pizzi A.: *Advanced wood adhesives Tecchnology-* Marcel Dekker Inc., New York. 1994
- [26] Pizzi A.: *On the correlation of some theoretical and experimental parameters in polycondensation cross-linked networks-* Journal of Applied Polymer Science, n.63(3), pag. 603-617. 1997
- [27] SABS 1349: *Phenolic and aminoplastic resin adhesives for laminating and fingerjointing of timber.* 1981
- [28] Yin S., et al.: *Thermomechanical Analysis of Wood/Aminoplastic Adhesives Joints Cross-Linking-* UF, MUF, PMUF- Holzforschung, n.49, pag. 575-580. 1995
- [29] Yin S.: *Caracterisation par analyses thermiques de la polycondensation d'adhésifs aminoplastes et du durcissement de composites modèles bois-adhésifs-* Tesi di Dottorato, Université Henry Poincare, Nancy I-Francia 1994

III

Risultati e Discussioni

III.1

Analisi e caratterizzazione delle resine MUF prodotte in laboratorio

III.1 Analisi e caratterizzazione delle resine MUF prodotte in laboratorio

La caratterizzazione delle resine MUF prodotte in laboratorio è stata eseguita utilizzando gli strumenti d'analisi messi a disposizione dalle più moderne tecnologie. Questo studio, ha quindi coinvolto tre differenti laboratori di ricerca, distribuiti in Europa e negli USA, dei quali è doveroso ringraziare la collaborazione.

Data l'ampio volume di materiale raccolto, si è deciso di suddividere questo capitolo in tre sezioni dedicate rispettivamente, alla presentazione e alla discussione dei risultati delle analisi condotte utilizzando la TMA, la ABES e la spettroscopia RNM C¹³.

I primi due, sono strumenti normalmente utilizzati nella caratterizzazione fisica degli adesivi. Essi permettono di esplorare i cambiamenti di stato e lo sviluppo della resistenza dei sistemi legno-colla in funzione della temperatura.

Lo spettroscopio RNM C¹³ chiarisce invece, la struttura delle molecole organiche fornendo informazioni dettagliate a riguardo dello scheletro carbonioso. L'uso di questo strumento è molto utile per prevedere e per interpretare fenomeni che si verificano a livello macroscopico.

Al termine del capitolo, è riportato un paragrafo di conclusioni nel quale sono riassunte le principali caratteristiche delle resine MUF, determinate attraverso la valutazione globale dei risultati ottenuti.

III.1.1 Sezione uno: analisi termomeccaniche

Le resine amminoplastiche MUF preparate in laboratorio, sono state caratterizzate mediante analisi termomeccanica. L'analizzatore termomeccanico, è stato utilizzato in modo flessione su tre punti e i test sono stati condotti su ogni MUF, aumentando la temperatura da 25°C a 250°C ed utilizzando gradienti costanti d'incremento della stessa pari a: 5°C/min, 7.5°C/min, 10°C/min, 20°C/min, 30°C/min, 40°C/min, 50°C/min, 60°C/min.

I risultati delle prove TMA eseguite sulle tre resine MUF di formulazione 1, 2 e 3, sono stati ulteriormente elaborati al fine di costruire e confrontarne i relativi diagrammi CHT (continuous heating transformation).

III.1.1.1. Il processo di policondensazione seguito attraverso le analisi TMA

La reazione d'indurimento dell'adesivo, può essere seguita ed espressa attraverso lo studio dei cambiamenti nella rigidità del giunto legno-colla, in funzione della temperatura. Le evoluzioni del modulo d'elasticità relativo¹ e della corrispondente funzione derivata prima, riflettono infatti al livello macroscopico i cambiamenti nella struttura molecolare della materia polimerica. Recenti studi, hanno inoltre dimostrato l'esistenza di una relazione matematica tra la misura della freccia d'inflessione ottenuta in TMA, e i valori di specifici parametri applicabili nello studio dei fenomeni di formazione delle reti polimeriche [24]. La TMA rappresenta dunque, un attuale ed efficace metodo d'analisi del processo di policondensazione delle resine collanti in presenza di un substrato legnoso.

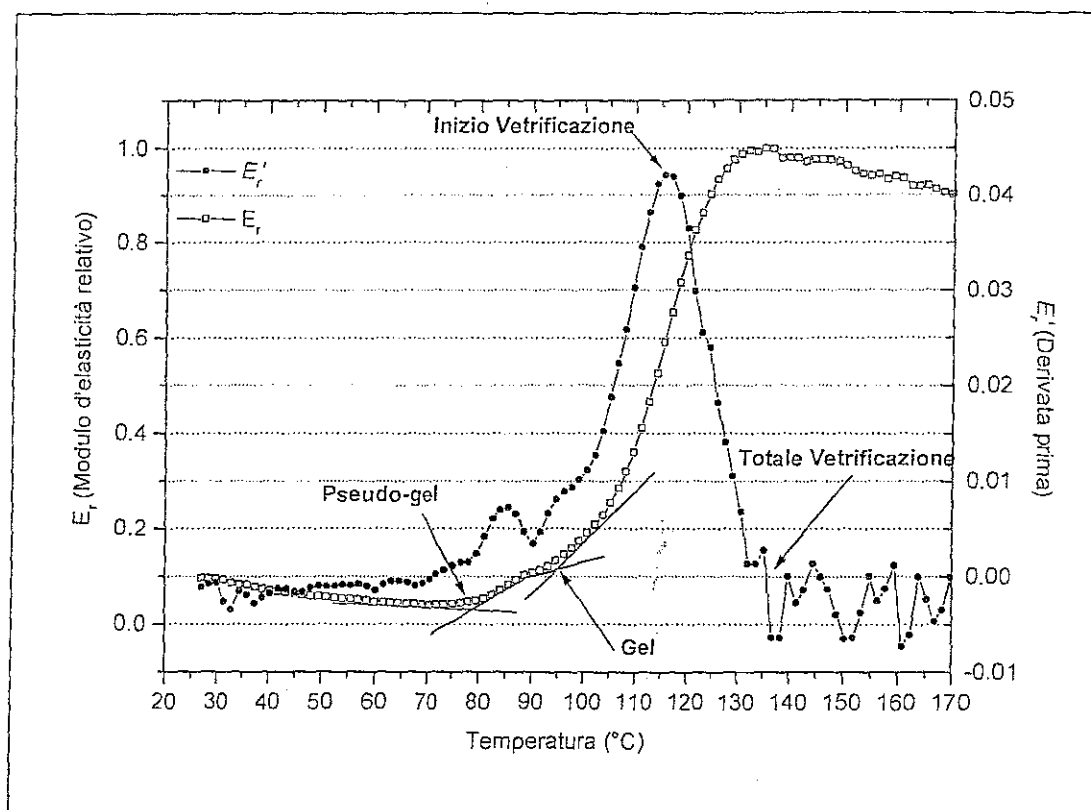


Figura III.1.1.1 Rappresentazione di E_r e E_r' di una resina amminoplastica MUF analizzata in TMA con un gradiente di incremento della temperatura di $7.5^\circ\text{C}/\text{min}$.

¹ Il modulo di elasticità relativo E_r è ottenuto utilizzando la seguente formula: $E_r = (E - E_{\min}) / (E_{\max} - E_{\min})$ con E =modulo d'elasticità apparente, $E_{\min}$ = valore minimo del modulo d'elasticità apparente, $E_{\max}$ =valore massimo del modulo d'elasticità apparente [29].

Osservando la Figura III.1.1.1, rappresentante E_r ed E_r' di una resina amminoplastica MUF, è possibile notare una fase iniziale dell'analisi, in cui l'adesivo si comporta ancora come un liquido, avente modulo d'elasticità praticamente nullo. Esso è cioè incapace di trasferire le sollecitazioni tangenziali generate dalla flessione tra i due strati di legno incollato. Di conseguenza, la rigidità del provino corrisponde essenzialmente a quella dei due strati di legno sovrapposti. In questa fase, l'adesivo è ancora costituito da un insieme di oligomeri aventi struttura lineare.

Aumentando gradualmente la temperatura, la resina perde la sua fluidità e passa dallo stato liquido a quello di gomma non gelificata, con conseguente incremento di E_r . Tale stato, è definito nel presente studio come **pseudo-gel**. La struttura molecolare dell'adesivo osservato alla temperatura di pseudo-gel è quella di una rete aggrovigliata formata da polimeri lineari aventi alto peso molecolare [21][13].

Il fenomeno di formazioni delle reti aggrovigliate di polimeri lineari, e quindi la prima variazione di pendenza nel tratto ascendente di E_r , riflette un comportamento tipico delle resine di policondensazione, i cui polimeri crescono all'inizio in modo lineare e solo in seguito reticolano per formare una struttura tridimensionale. Il meccanismo di formazione di queste reti, dipende dal bilancio relativo esistente tra incremento lineare nella lunghezza dei polimeri, e concentrazione degli stessi all'interno della resina. All'avanzare della reazione di policondensazione, la lunghezza dei polimeri aumenta, il solvente acquoso è progressivamente rimosso dalla linea di colla, e di conseguenza cresce anche la concentrazione polimerica.

Quando saranno raggiunti determinati valori critici nella lunghezza e nella concentrazione dei polimeri lineari, il fenomeno descritto avverrà [21][13][6].

A seguito di un ulteriore aumento della temperatura, l'adesivo passa dallo stato fisico di gomma non gelificata a quello di gomma gelificata. Questo punto, definito come punto di **gel**, segna una fase irreversibile ed estremamente critica del percorso di policondensazione della colla. Esso rappresenta infatti, l'istante in cui ha inizio il processo di reticolazione della resina; la formazione cioè di una rete ordinata di polimeri tridimensionali [6][21][13]. Al livello macroscopico, la gelificazione è quindi sempre accompagnata da una diminuzione della flessibilità del giunto, anche se i segmenti tra i ponti di ramificazione sono ancora

sufficientemente flessibili, per conferire al materiale proprietà simili a quelle di un elastomero. Lo stato descritto, corrisponde all'inizio della seconda oscillazione della curva del modulo rappresentata in Figura III.1.1.1.

Al di là del punto di gel, l'aumento del grado di policondensazione e dunque la crescita di massa molare, conducono ad un addensamento e una conseguente immobilizzazione della rete polimerica. La vetrificazione del sistema, corrispondente al passaggio dallo stato liquido o caotico allo stato vetroso, rappresenta una conseguenza diretta di questo fenomeno. Il punto d'**inizio di vetrificazione** è dunque quello, nel quale il tasso d'incremento del modulo raggiunge il suo massimo [29].

Al di sopra della temperatura di transizione vetroso, la rigidità del giunto continua tuttavia ad aumentare. Gli arrangiamenti finali nella struttura molecolare dei polimeri, dovuti principalmente alla trasformazione dei ponti metilene-etere in ponti metilene, determinano infatti un'ulteriore crescita del modulo di elasticità apparente. Quest'ultimo raggiunge il massimo alla temperatura è indicata come quella di **totale vetrificazione** del sistema.

La diminuzione di modulo osservabile a partire dal punto di totale vetrificazione del sistema, è infine attribuibile a degradazione del supporto ligneo e/o della resina amminoplastica MUF.

III.1.1.2. *Confronto dei moduli di elasticità apparente di differenti resine MUF*

Il massimo *modulo di elasticità apparente* di un sistema legno-colla, è un indice della rigidità finale dei provini incollati. Esso dipende, infatti, dal valore della freccia di inflessione e quindi, dalla deformazione dei materiali sollecitati nel corso dell'analisi. A parità di condizioni sperimentali (gradienti d'incremento della temperatura, natura dimensioni e forma dei provini di legno utilizzati), quest'ultima varia in funzione della quantità e della qualità dell'adesivo impiegato. Per questa ragione, la valutazione dei massimi *moduli di elasticità apparente*, può favorire il confronto tra resine collanti di differente natura.

Recenti studi [31] [10][11], hanno dimostrato l'esistenza di una correzione lineare, tra i valori di resistenza a trazione dei pannelli di particelle prodotti con una specifica resina, e la

deflessione minima della stessa ottenuta in TMA. Lo strumento, può quindi essere utilizzato come un rapido e affidabile mezzo di previsione delle prestazioni materiali incollati, ancora prima della produzione degli stessi.

La deflessione minima ottenuta in TMA, può essere inoltre utilizzata per calcolare il valore di m , ossia il grado di libertà medio dei segmenti delle catene di polimero comprese tra due nodi covalenti tridimensionali della rete di policondensazione [24]. Questo parametro, è molto importante in quanto esprime la densità dei legami d'incrocio e quindi la rigidità dei polimeri formati, nell'intervallo compreso tra il punto di gel e il totale indurimento del sistema.

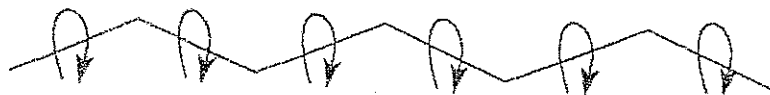
Per esempio:



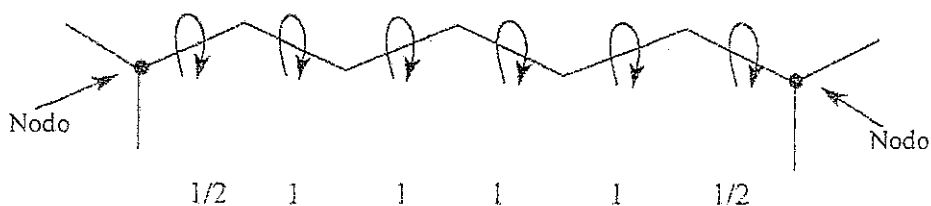
Il contributo dei gradi di libertà vibrazionali:



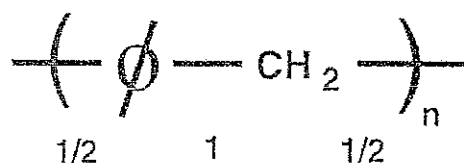
è normalmente trascurabile in una rete covalente. Il contributo principale è infatti di natura rotazionale (contributo dei ponti $\text{-CH}_2\text{-}$):



Dato che i nodi della rete sono convenzionalmente considerati come fissi, cioè in posizione immutabile, $m=5$ corrisponderebbe ad esempio ad una situazione di questo genere:



$$m = 5$$



Con m dei ponti adiacenti al nodo è considerato per convenzione come uguali ad $\frac{1}{2}$ a causa della scarsa mobilità rotazionale dovuta alla presenza del nodo.

In un sistema complesso quale quello delle resine MUF è possibile però ipotizzare che anche i ponti $=C-NH$ dell'Urea e della Melammina siano dotati di una certa mobilità contribuendo in qualche modo a m . Quantificando la bassa mobilità degli stessi (in principio i ponti ammidici e amminici legati a un carbonio presentante un doppio legame di qualsiasi tipo dovrebbero considerarsi non rotabili come conseguenza della delocalizzazione del doppio legame per risonanza) con un valore pari ad $\frac{1}{2}$ - cioè considerandoli come solo parzialmente mobili come se nel caso della presenza di un nodo, un'assunzione corretta se si tiene conto della severa ma incompleta limitazione causata dalla delocalizzazione del doppio legame sui legami adiacenti - un valore di $m=5$ corrisponderebbe in realtà ad una densità di reticolazione maggiore di quella determinata sperimentalmente. Questo fenomeno potrebbe quindi indicare che gli elevati valori di m descritti di seguito corrispondono a polimeri aventi una densità effettiva dei legami d'incrocio e quindi della rigidità decisamente più elevata di quella calcolata.

I dati riportati in Tab. III.1.1.1 e Tab. III.1.1.2, indicano chiaramente che il massimo valore del *modulo di elasticità apparente*, è ottenuto dai provini incollati con la resina MUF di formulazione n.1, caratterizzata da un rapporto molare $[F/(M+U)] = 1.9$ e da un rapporto in peso $M:U=47:53$.

Relativamente alla relazione esistente tra variazione nel contenuto di F (Tab. III.1.1.1) all'interno delle MUF e i valori dei *massimi moduli di elasticità apparente*, è stato verificato che la diminuzione del tenore di F nelle MUF, è sempre accompagnata da un aumento del valore minimo della freccia d'inflexione. I sistemi legno-colla, si deformano cioè maggiormente quando sollecitati a sforzo di flessione. Come conseguenza di questo fatto, anche i valori dei *massimi moduli di elasticità apparente* diminuiscono sensibilmente.

MUF n.	Rapporto molare [F/(M+U)]	Rapporto in peso M:U	$f(\mu m)$	Modulo di elasticità apparente (MPa)	$\alpha^{[2]}$	$p_c^{[2]}$	$r^{[2]}$	$m^{[2]}$
1	1.9	47:53	21.28	3432	0.30	0.55	0.98	5.36
2	1.7	47:53	22.50	3245	0.34	0.58	0.87	6.44
3	1.5	47:53	23.16	3153	0.38	0.62	0.77	7.60

Tabella III.1.1.1 Confronto tra i valori del massimo *modulo di elasticità apparente* di resine MUF aventi variabili rapporti molarari. Le analisi sono state condotte in TMA utilizzando un gradiente d'incremento della temperatura di 10°C/min. $f(\mu m)$: valore minimo della freccia d'inflexione, m : grado di libertà medio tra i nodi di una rete polimerica.

La diminuzione del contenuto di F determina anche un progressivo aumento di m , ossia del grado di libertà medio tra i nodi di una rete polimerica. Il valore di questo parametro è molto importante; esso indica, infatti, la lunghezza delle catene che congiungono e immobilizzano i polimeri lineari, nella finale rete tridimensionale. Più alto è il valore di m , minore sarà quindi la densità dei legami d'incrocio nei polimeri della resina indurita.

Osservando la Tabella III.1.1.1, appare allora evidente che, la diminuzione di F favorisce la formazione di una rete tridimensionale di densità inferiore e quindi meno efficiente dal punto di vista delle prestazioni meccaniche (rigidità e stabilità dimensionale) attese [31].

^[2] Il valore di m è stato determinato utilizzando l'equazione di regressione lineare $m=0.919*\alpha*f-0.579$ [24]. Con: f = freccia di deflessione ottenuta in TMA, α =coefficiente di ramificazione di Flory. Nel presente studio è stato assunto che $\alpha=p_c^2$. Trattandosi di un sistema complesso p_c è stato calcolato utilizzando la formula di Durand-Bruneau (Odian, 1994) $p_c=[1/(r*(f_{w,a}-1)*(f_{w,b}-1))^{1/2}]$ con $f_{w,a}$ e $f_{w,b}$ rappresentanti le funzionalità medie di gruppi di tipo A e B definite come: $f_{w,a}=\sum f_A^2/N_A/\sum f_A/N_A$ [4][18].

Per quanto concerne le analisi condotte su MUF aventi il medesimo r.m. $[F:(M+U)]=1.9$ e variabile rapporto in peso M:U, i risultati in Tabella III.1.1.2 mostrano che la diminuzione nel contenuto di melammina, determina un aumento della freccia di inflessione solo nel passaggio dalla MUF 47:53 alla 40:60. I valori della freccia e quindi del modulo, restano infatti stabili a partire dalla MUF di formulazione n.4.

MUF n.	Rapporto molare $[F:(M+U)]$	Rapporto in peso M:U	$f(\mu\text{m})$	Modulo di elasticità apparente (MPa)	$\alpha^{[2]}$	$p_c^{[2]}$	$r^{[2]}$	$m^{[2]}$
1	1.9	47:53	21.28	3432	0.30	0.55	0.98	5.36
4	1.9	40:60	24.81	2994	0.31	0.56	1.02	6.48
5	1.9	30:70	24.00	3043	0.32	0.57	1.08	6.52
6	1.9	20:80	24.35	2999	0.34	0.58	1.14	7.01
7	1.9	10:90	24.33	3002	0.36	0.60	1.21	7.53

Tabella III.1.1.2 Confronto tra i valori del massimo *modulo di elasticità apparente* di resine MUF aventi il medesimo rapporto molare e caratterizzate da quantità decrescenti di melammina. Le analisi sono state condotte in TMA utilizzando un gradiente d'incremento della temperatura di $10^\circ\text{C}/\text{min}$. $f(\mu\text{m})$: valore minimo della freccia d'inflessione, m : grado di libertà medio tra i nodi di una rete polimerica.

Osservando la Tabella III.1.1.2, è possibile però constatare che il valore di m continua ad aumentare progressivamente passando dalla MUF 47:53 alla 10:90. Quest'ultimo, è infatti collegato alla funzionalità media dei reattivi presenti nel sistema. Modificando il rapporto M:U a vantaggio dell'U, la resina MUF assomiglierà sempre di più ad una semplice resina UF, avente una funzionalità inferiore e quindi un m maggiore, e di conseguenza una densità di reticolazione più bassa.

Diminuendo la densità di reticolazione, aumentano comunque l'elasticità della resina collante, e con questa anche la capacità di dispersione degli stress da parte della linea di colla. I risultati ottenuti, potrebbero così rappresentare gli effetti dovuti all'azione congiunta di questi due fenomeni. Da un lato il calo di M dovrebbe favorire un aumento della freccia di deflessione e quindi una diminuzione del modulo, dall'altro però, la capacità di dispersione degli stress da parte della linea di colla, compenserebbe la variazione dovuta proprio alle differenti densità di reticolazione.

E' inoltre ipotizzabile che diminuendo la proporzione di melammina migliori anche l'efficienza dell'urea. I due composti competono sempre e tuttavia in modo impari, nei

confronti dell'utilizzo della formaldeide. La melammina presenta infatti una reattività molto più elevata nei confronti della formaldeide rispetto all'urea. Per questa ragione modificando il rapporto percentuale tra i due costituenti a vantaggio dell'urea migliora la probabilità che essa entri a far parte in modo più attivo della rete covalente tridimensionale dei polimeri induriti. L'ipotesi formulata, potrebbe essere tuttavia smentita considerando l'elevato rapporto molare $[F/(M+U)]$ delle MUF, e quindi l'elevata disponibilità di Formaldeide all'interno di sistemi analizzati. Quest'ultimo fenomeno, potrebbe a sua volta contribuire ad un ulteriore appiattimento dei dislivelli tra resine, condizionando l'andamento dei risultati osservato in Tabella III.1.1.2.

In conclusione, è intuitivamente affermabile che le prestazioni dei materiali che potrebbero essere prodotti con quest'ultima serie di MUF analizzate, saranno elevate ed entro certi limiti simili, nei riguardi della resistenza massima alle sollecitazioni. L'abbassamento della densità di reticolazione determinerà tuttavia, un netto calo della stabilità degli stessi alle variazioni termo-igrometriche dell'ambiente di messa in opera. Le resine saranno infatti soggette ad importanti riarrangiamenti molecolari a seguito dei quali si verificheranno fenomeni di degradazione.

Al contrario, le caratteristiche di resistenza alle sollecitazioni e all'umidità dei materiali prodotti utilizzando la prima serie di MUF analizzate, diminuiranno contemporaneamente al calo di F.

III.1.1.3. Evoluzione del modulo di elasticità apparente in funzione della temperatura

Le curve dei *moduli di elasticità apparente*, ottenute mediante l'analisi TMA ed espresse in funzione del tempo e della temperatura, indicano che esistono importanti differenze di comportamento quando una stessa resina MUF, è indurita a differenti gradienti di temperatura. Osservando i dati riportati in Tabella III.1.1.3, ed il grafico³ in Figura III.1.1.2, rappresentante le curve dei *moduli di elasticità apparente* in funzione della temperatura di una delle resine MUF 47:53 analizzata in TMA, è possibile notare che:

1. Esiste una relazione di proporzionalità inversa tra i massimi valori dei *moduli di elasticità apparente* e i gradienti di incremento della temperatura utilizzati.
2. Più lento è il tasso di incremento della temperatura, maggiore è il tempo necessario per raggiungere il valore massimo del *modulo di elasticità apparente*.
3. Il valore di m , ossia del grado di libertà medio tra i nodi della rete polimerica, calcolato nel punto di totale vetrificazione del sistema, cresce all'aumentare del gradiente d'incremento della temperatura.

MUF n.3								
Tasso d'incremento della Temperatura (°C/min)	Rapporto molare [F/(M+U)]	Rapporto in peso M:U	f (μm)	Modulo di elasticità apparente (MPa)	$\alpha^{[2]}$	$p_c^{[2]}$	$r^{[2]}$	$m^{[2]}$
5°C/min	1.5	47:53	23.75	3075	0.38	0.62	0.77	7.81
7.5°C/min	1.5	47:53	24.05	3037	0.38	0.62	0.77	7.92
10°C/min	1.5	47:53	23.16	3153	0.38	0.62	0.77	7.60
20°C/min	1.5	47:53	27.33	2672	0.38	0.62	0.77	9.08
30°C/min	1.5	47:53	28.91	2526	0.38	0.62	0.77	9.63
40°C/min	1.5	47:53	30.36	2405	0.38	0.62	0.77	10.15
50°C/min	1.5	47:53	30.80	2371	0.38	0.62	0.77	10.30
60°C/min	1.5	47:53	31.86	2292	0.38	0.62	0.77	10.68

Tabella III.1.1.3 Valori della freccia di deflessione f (μm), del modulo di elasticità apparente, di m e della temperatura corrispondente al punto di totale vetrificazione del sistema nella resina MUF n.3 analizzata in TMA a differenti tassi d'incremento della temperatura.

³ I grafici TMA relativi a tutte le MUF analizzate a differenti gradienti di temperatura sono riportati nell'allegato inserito al termine del capitolo "Conclusioni generali".

Questi risultati, confermano quanto già descritto in passato da altri autori [21][13] ed evidenziano che a parità di resina collante analizzata, la scelta del gradiente d'incremento della temperatura, condiziona fortemente le prestazioni degli adesivi induriti in presenza di un substrato legnoso. A bassi tassi di incremento della temperatura, i polimeri hanno infatti il tempo di crescere attraverso una ottimale utilizzazione degli spazi vuoti disponibili. Il processo di policondensazione, condurrà così alla formazione di polimeri induriti, aventi una densità di reticolazione più elevata (bassi valori di m) rispetto a quella ottenuta ad alti gradienti di temperatura. Tali polimeri, saranno più rigidi e caratterizzati da una migliore stabilità dimensionale, rispetto a quelli aventi una bassa densità di reticolazione.

L'entità dell'effetto descritto nel caso in esame è considerevole: in conseguenza della rapida immobilizzazione della resina MUF in una rete tridimensionale covalente di scarsa densità, il massimo valore del modulo ottenuto a 60°C/min corrisponde a ~2300MPa. Al contrario, quello ottenuto con un gradiente di 5°C/min è pari a ~3100MPa.

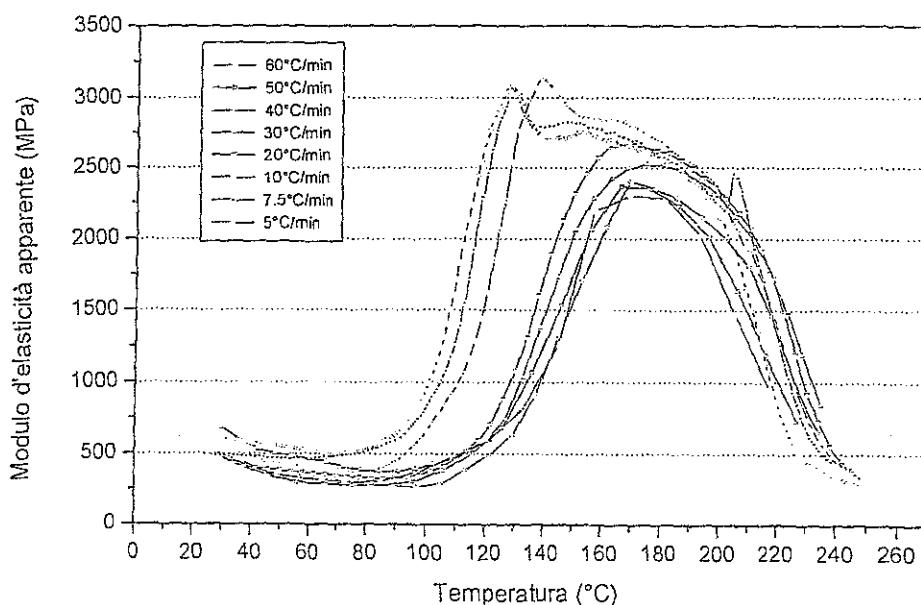


Figura III.1. 1.2 Sviluppo del modulo d'elasticità relativo in funzione della Temperatura, relativi alla MUF n.3, analizzata in TMA a differenti tassi d'incremento della temperatura.

III.1.1.4. I Diagrammi CHT di differenti resine MUF

Un diagramma CHT (*continuous heating transformation*), riassume in modo schematico l'evoluzione dei cambiamenti di stato di un adesivo, nel corso dell'indurimento a differenti gradienti di incremento della temperatura. Per una singola analisi TMA, condotta a tasso costante di incremento di T. (°C), esso esprime la relazione esistente tra tempo e temperatura richiesti dall'adesivo al fine di raggiungere i diversi stati (pseudo-gel, punto di gelificazione, totale vetrificazione).

Lo studio dei diagrammi CHT di una specifica resina indurita in presenza di un substrato legnoso rappresenta quindi un interessante strumento di esplorazione del comportamento dell'adesivo, durante i processi di applicazione industriale. A parità di resina collante, le eventuali differenze nella natura del substrato legnoso faranno slittare verso l'alto o verso il basso, i tempi e le temperature ai quali saranno raggiunti i medesimi eventi, ma lasceranno completamente invariato l'andamento del CHT [13]. I diagrammi CHT, costruiti per un certo tipo di resina collante, presentano quindi il vantaggio di avere un carattere di validità generale.

La struttura dei CHT delle resine MUF, è stata recentemente investigata e descritta [22]. Ciò che appare comunque di estremo interesse e che resta ancora da chiarire, riguarda proprio l'influenza di alcuni parametri di manifattura delle resine collanti, aventi alto significato tecnologico nei processi di applicazione degli adesivi.

Il presente paragrafo propone così i risultati di uno studio volto a confrontare la posizione delle curve di pseudo-gel, di gel e di totale vetrificazione, dei CHT relativi a tre differenti MUF. Queste ultime, sono state prodotte in laboratorio utilizzando un unico metodo di sintesi (sintesi di tipo sequenziale [22]) e variano solo nei confronti del contenuto di formaldeide. La costruzione dei diagrammi, è stata eseguita elaborando i risultati delle analisi TMA (condotte a differenti gradienti di temperatura), secondo le metodologie indicate nel paragrafo III.1.1.1.

Le Figure III.1.1.4, III.1.1.5 e III.1.1.6, rappresentano i particolari delle curve di totalvetrificazione, di gel e di pseudo-gel, ottenute dai CHT caratteristici⁴ delle tre resine MUF di formulazione n.1, 2 e 3 aventi rispettivo rapporto molare F/(M+U) di 1.9, 1.7 e 1.5.

⁴ I diagrammi CHT delle tre resine sono disponibili in allegato al termine del capitolo "Conclusioni generali"

Osservando la Figura III.1.1.3 è possibile notare che il punto di massimo delle curve (inversione di tendenza della curva) di totale vetrificazione del sistema, dovuto all'inversione del movimento dell'acqua nel giunto[21][22], si verifica comparabilmente alla stessa temperatura. Al contrario, il tempo necessario per raggiungere il simile evento, diventa tanto più lungo quanto più basso è il rapporto molare della resina MUF. Altre differenze, riguardano il maggiore salto verso l'alto della MUF n.3, e la marcata discesa verso il basso della MUF n.1 rispetto alle altre due. Questo andamento potrebbe significare che minore è il rapporto molare della resina, più lungo è il tempo a cui l'inversione del trasferimento dell'acqua del giunto si verifica, oppure, e ciò conduce a simili conclusioni, minore è la reattività della resina. L'effetto descritto, diviene meno evidente incrementando il rapporto molare e quindi aumentando, sia la reattività specifica della resina, che la sua possibilità di formare reti polimeriche indurite di alta densità.

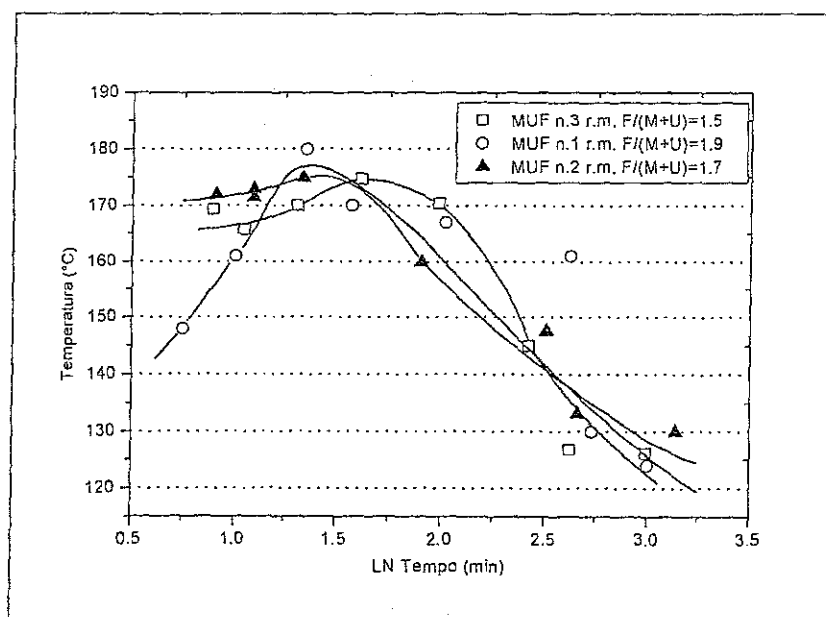


Figura III.1.1.3 Particolare del diagramma CHT rappresentante le curve di totale vetrificazione di tre sistemi analizzati.

L'andamento di dipendenza dal tempo indicato per le curve di totale vetrificazione, è riscontrabile, anche se in modo meno marcato, nel diagramma relativo alle curve di gel (Figura III.1.1.4) dei tre sistemi analizzati. In questo caso, si possono osservare sensibili variazioni soprattutto nei valori della massima temperatura raggiunta, che passa da 130 a 122 e quindi a

117°C, aumentando il rapporto molare e quindi di conseguenza la reattività della resina MUF.

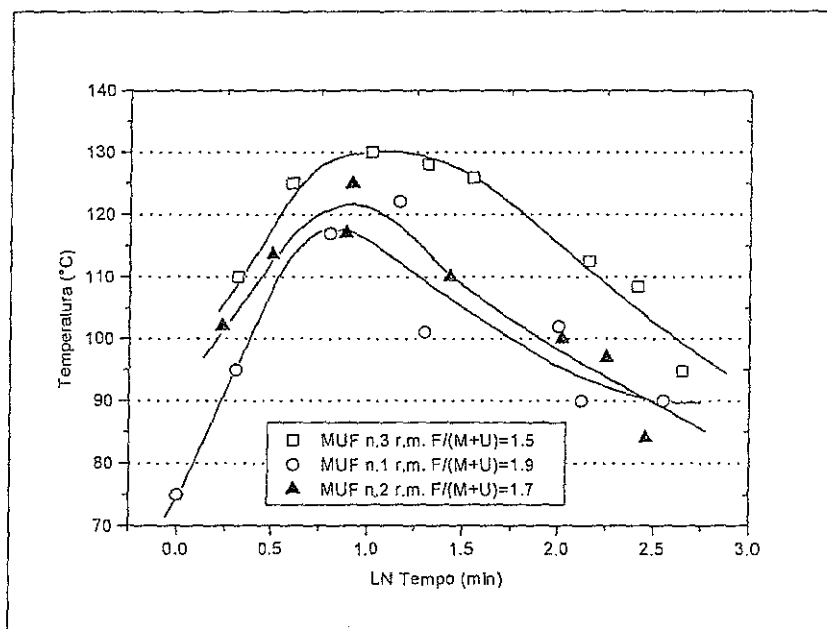


Figura III.1.1.4 Particolare del diagramma CHT rappresentante le curve di gel di tre sistemi analizzati.

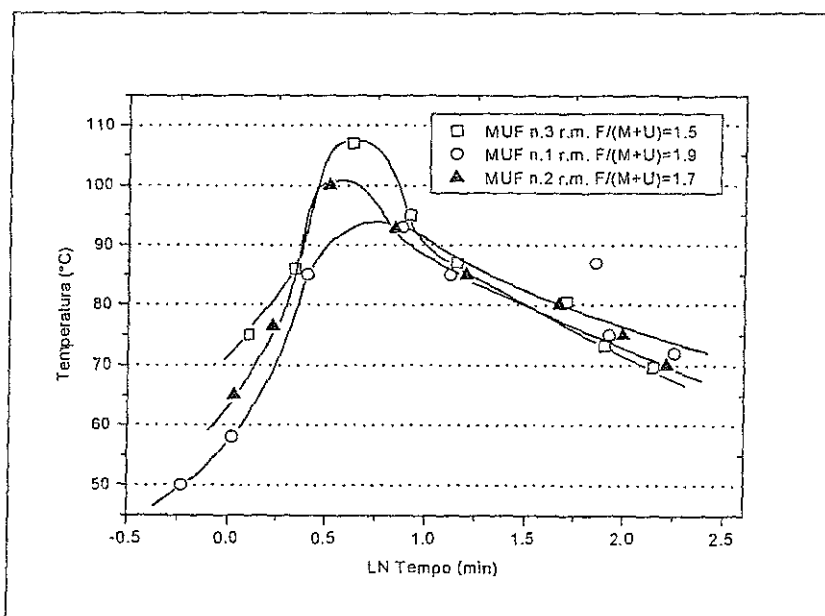


Figura III.1.1.5 Particolare del diagramma CHT rappresentante le curve di pseudo-gel di tre sistemi analizzati.

Per quanto concerne le tre curve rappresentanti lo stato di pseudo-gel dei sistemi (Figura III.1.1.5), non è stata osservata alcuna dipendenza dal tempo. Le uniche variazioni riscontrate riguardano unicamente il valore di massima temperatura raggiunto dalle differenti resine. Da

questo punto di vista, l'andamento del diagramma è molto simile a quello rappresentante le curve di gel del sistema; la massima temperatura raggiunta passa infatti da 108 a 101 e quindi a 94°C, aumentando il rapporto molare della resina.

In seguito ai risultati descritti, appare quindi evidente, che la proporzione di formaldeide condiziona in modo esplicito la reattività dei sistemi analizzati e quindi la posizione delle tre curve rappresentanti lo pseudo-gel, il gel e la totale vetrificazione del sistema. Così come introdotto nella parte iniziale del paragrafo, le variazioni osservate non modificano l'andamento generale del CHT. Esse consentono tuttavia, l'approfondimento e la riflessione a riguardo di alcuni aspetti aventi alto significato tecnologico, nei processi di applicazione industriale degli adesivi.

III.1.2 Sezione due: analisi ABES

Le resine amminoplastiche MUF, sintetizzate in laboratorio, sono state ulteriormente caratterizzate mediante l'impiego della ABES machine. Le analisi sono state condotte sulle MUF alle temperature di 80°C, 90°C, 100°C, 120°C, 140°C e 180°C. Per ogni temperatura, la resistenza massima dei provini è stata testata dopo tempi di pressatura compresi tra 10 e 300 secondi, con incrementi di 10, 20 e 50 secondi. L'effetto della proporzione d'induritore sulle prestazioni delle resine collanti è stato verificato eseguendo una serie supplementare d'analisi della MUF n.1, catalizzata con lo 0.5%, 1.5%, 3%, 5% e 7% di NH_4Cl .

III.1.2.1. *Lo sviluppo della resistenza degli adesivi in funzione del tempo e della temperatura*

L'Automated Bonding Evaluation System (ABES), è uno strumento che permette di esplorare lo sviluppo di resistenza di un'ampia gamma di combinazioni d'adesivi e di aderenti in funzione della temperatura [8][7][1][9]. Così come la TMA esso fornisce quindi, una serie d'informazioni utili nel confronto di differenti materiali collanti, e nella valutazione della risposta degli stessi alle variazioni di temperatura nel corso dei processi di manifattura industriale. Il principio di funzionamento dello strumento è descritto nel paragrafo II.3.5.1.

Il grafico in Figura III.1.2. 1, rappresenta l'evoluzione della resistenza a trazione dei giunti incollati con la MUF n.1, in funzione della temperatura e del tempo di pressatura. L'andamento dei punti sperimentali è stato approssimato utilizzando una curva sigmoideale avente equazione: $y = (a * (1 - \exp(-b * x))^c)^5$. Osservando tale figura è possibile notare che:

- per ogni temperatura utilizzata, la resistenza a taglio per trazione dei provini aumenta in funzione del tempo, sino al raggiungimento di un valore massimo. Un'ulteriore estensione del tempo di pressatura, non determina alcun miglioramento delle prestazioni dei giunti incollati, la cui resistenza si stabilizza su di un valore costante. Tale valore, corrispondente allo stato di totale vetrificazione dell'adesivo, è raggiunto tanto più velocemente quanto più elevata è la temperatura di settaggio dello strumento. Appare evidente inoltre, che a

⁵ I coefficienti dei modelli utilizzati nel corso del presente studio per rappresentare l'andamento dei punti sperimentali, sono riportati in allegato.

basse temperature (80 e 90°C), l'intervallo di tempo preso in considerazione (da 0÷300 secondi), è troppo breve per garantire la formazione della definitiva rete covalente tridimensionale, tipica dello stato di totale vetrificazione dei polimeri termoindurenti. Come conseguenza di questo fatto, il valore resistenza dei provini, osservato in corrispondenza delle curve approssimanti l'andamento dei punti sperimentali a 80 e 90°C, cresce progressivamente durante l'intero arco temporale.

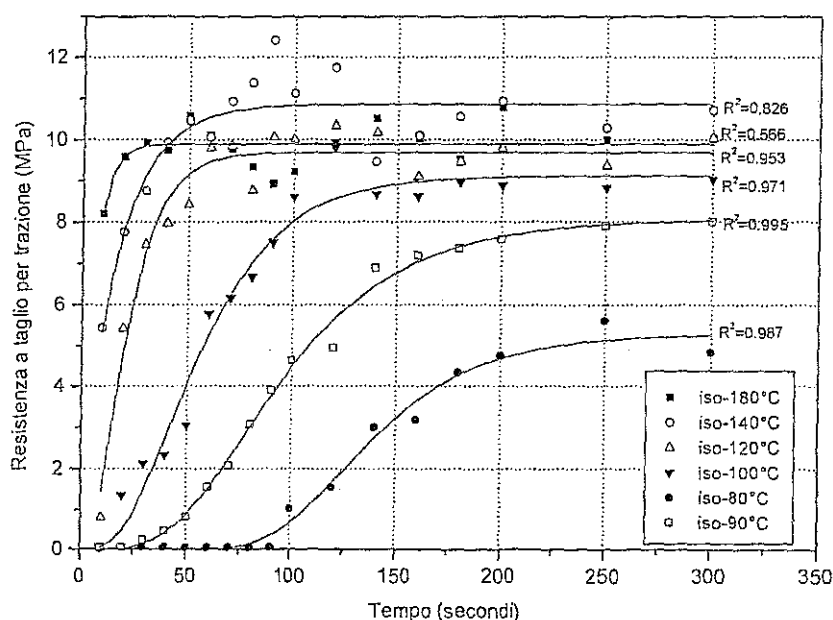


Figura III.1.2. 1 Resistenza a taglio per trazione di provini incollati con la MUF di formulazione n.1: r.m. $F/(M+U)=1.9$, rapporto in peso $M:U=47:53$.

Il confronto tra i valori di massima resistenza a trazione dei provini pressati a differenti temperature suggerisce inoltre, che le prestazioni dei giunti crescono a mano a mano che la temperatura aumenta dagli 80°C ai 140°C (Figura III.1.2. 1). Al di sopra dei 140°C, i fenomeni di degradazione termica della resine e/o del substrato legnoso, determinano una diminuzione dello sviluppo massimo delle resistenze ottenibili.

A riguardo della funzione matematica utilizzata, è necessario inoltre puntualizzare che si tratta di un modello particolarmente rigido, efficace nella descrizione dell'andamento medio

dei punti sperimentali in funzione della temperatura, ma incapace di esprimere il lieve e per certi versi significativo balzo verso l'alto dei punti sperimentali, in corrispondenza delle zone in cui il valore di massima resistenza a trazione è raggiunto (Figura III.1.2. 2). Questo balzo e il successivo decremento di resistenza dei provini, evidente alle temperature superiori a 100°C, potrebbe essere sintomatico dei riarrangiamenti nella struttura molecolare della resina, a seguito della iniziale degradazione termica della rete polimerica indurita a temperature elevate. I medesimi fenomeni di degradazione, saranno i responsabili del decremento di resistenza massima dei provini analizzati a temperature inferiori ma sottoposti a pressatura prolungata, rispetto all'intervallo di tempo preso in considerazione nel corso del presente studio.

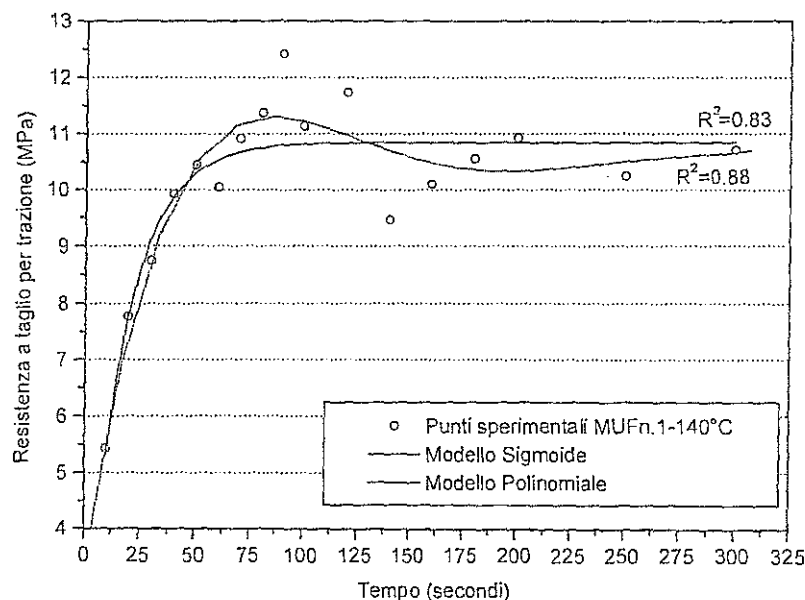


Figura III.1.2. 2 Approssimazione Sigmoide e Polinomiale dei punti sperimentali ottenuti analizzando la MUF n.1 alla temperatura di 140°C.

Approssimando con una regressione lineare (Figura III.1.2. 3), l'insieme dei punti sperimentali precedenti il valore di massima resistenza a trazione, è possibile inoltre costruire un grafico, rappresentante la rapidità di sviluppo della resistenza della resina MUF, in funzione della temperatura adottata (Figura III.1.2. 4). In considerazione dei fenomeni di degradazione termica precedentemente descritti, l'analisi di quest'ultimo fattore è di rilevante importanza. Esso suggerisce infatti, indicazioni preziose a riguardo della scelta dei parametri

(tempi e temperature) che consentano il massimo sfruttamento delle proprietà delle resine collanti, utilizzate nei processi di manifattura industriale dei pannelli a base di legno.

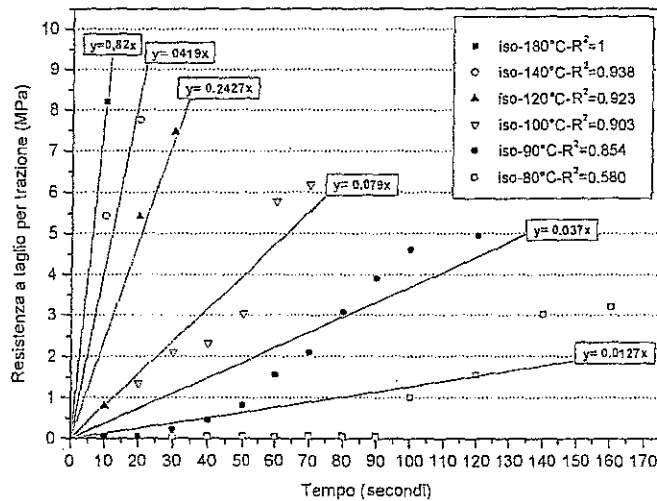


Figura III.1.2. 3 Regressione lineare dell'insieme dei punti sperimentali precedenti il valore di massima resistenza a taglio per trazione⁶.

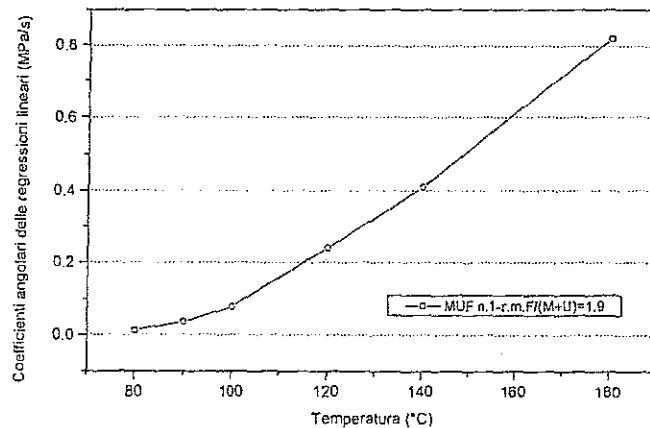


Figura III.1.2. 4 Rapidità di sviluppo delle resistenze della MUF di formulazione n.1

Osservando il grafico in Figura III.1.2. 4 è possibile così verificare che la rapidità d'indurimento e quindi quella di sviluppo della resistenza della MUF analizzata, varia in

funzione della temperatura con valori che vanno da 0.013 a 0.81 MPa/s, passando da 80 a 180°C.

In conclusione, è possibile affermare che nelle resine termoindurenti la temperatura condiziona fortemente le proprietà dei materiali incollati. In particolare, aumentando quest'ultima, migliorano anche la reattività ed entro certi limiti, la resistenza meccanica dei sistemi legno-colla [12]. Aumentando la temperatura, diminuiscono tuttavia anche gli intervalli di tempo ai quali sopraggiungono i fenomeni di degradazione termica della resina e/o del substrato. La temperatura ideale d'indurimento dell'adesivo deve quindi essere scelta a seguito di un'attenta valutazione d'insieme delle condizioni illustrate. Nel caso specifico, 140°C rappresentano quindi il migliore compromesso tra qualità e costo di produzione dei materiali. Il primo fattore è infatti legato alla resistenza, mentre il secondo è condizionato dalla rapidità d'indurimento del film adesivo. La temperatura ottimale d'indurimento della resina collante non deve essere tuttavia confusa con quella da adottare nel corso dei processi di manifattura industriale dei materiali assemblati. I risultati delle analisi ABES si riferiscono infatti allo studio del comportamento delle resine collanti in presenza di un substrato legnoso, ma trascurano i fenomeni legati al trasferimento effettivo di calore dagli strati legnosi esterni alla linea di colla centrale. Questi ultimi possono provocare infatti, la formazione di importanti gradienti termici, assenti per definizione nei materiali testati secondo le metodologie adottate nel corso del presente studio.

⁶ La curva è stata troncata in corrispondenza del punto di tangenza della retta passante per zero sulla curva sigmoide (punto d'incrocio della curva sigmoide con la rispettiva funzione derivata prima).

III.1.2.2. *Effetto della composizione chimica delle resine MUF*

Le analisi condotte sulle MUF sintetizzate in laboratorio, hanno evidenziato che esiste una stretta relazione tra composizione chimica delle resine e prestazioni dei provini incollati con le stesse. I risultati ottenuti concordano, in linea di principio, con quelli della TMA, anche se sono state individuate alcune discordanze attribuibili sostanzialmente alle differenti metodologie d'analisi.

I grafici riportati in Figura III.1.2. 1 e Figura III.1.2. 6 si riferiscono alle evoluzioni nei valori di resistenza a taglio per trazione di provini incollati con la prima serie di resine MUF (formulazioni n.1, 2 e 3), caratterizzate dal medesimo rapporto in peso M:U=47:53 e rapporto molare $[F/(M+U)]$ variabile.

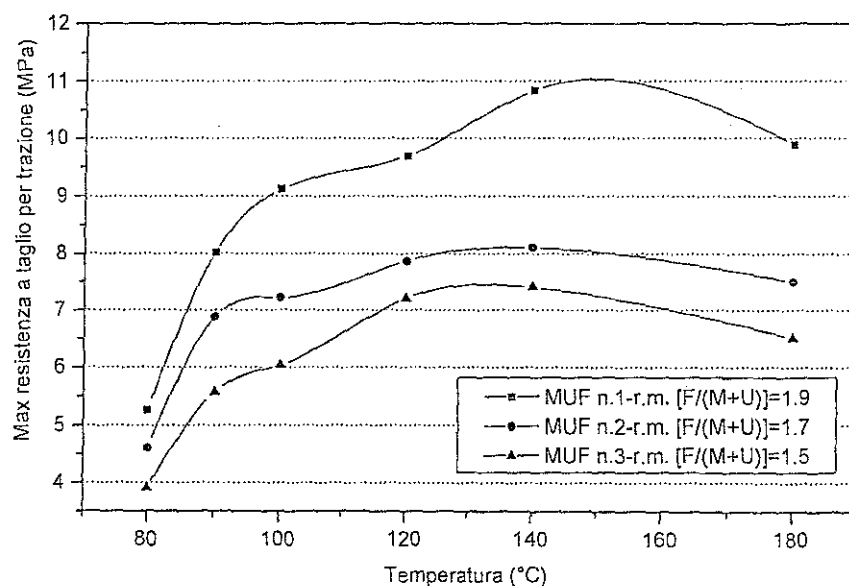


Figura III.1.2. 5 Evoluzione dei valori medi di resistenza massima a trazione dei provini in funzione della temperatura d'indurimento degli adesivi, in tre resine MUF caratterizzate dal medesimo rapporto in peso M:U=47:53 e variabile rapporto molare $[F/(M+U)]$.

Il grafico indicato in Figura III.1.2. 5, riassume l'andamento globale dei valori medi di resistenza massima⁷ delle tre resine MUF, in funzione della temperatura d'indurimento adottata. Osservando tale grafico è possibile notare che:

⁷ Il valore medio di resistenza massima è individuato attraverso le curve approssimanti l'andamento dei punti sperimentali.

1. Per ogni resina analizzata il valore di resistenza a taglio per trazione, aumenta passando dalla temperatura di 80°C a quella di 140°C. I fenomeni di degradazione termica della resina e/o del substrato, determinano i cali di prestazione osservabili in corrispondenza della temperatura di 180°C.

2. Per ogni temperatura presa in considerazione, il valore di resistenza della resina MUF n.1, è sempre superiore a quello delle altre due. Questo risultato conferma, ancora una volta, che esiste una relazione di proporzionalità tra quantità di formaldeide presente all'interno della resina e prestazioni dei materiali incollati. E' importante sottolineare inoltre, che i miglioramenti nella resistenza attribuibili alle variazioni di rapporto molare, sono particolarmente marcati passando dalla MUF n.1 alla MUF n.2.

3. Un'ulteriore variazione riguarda la temperatura alla quale il valore di resistenza massima dei provini incollati con le tre resine si stabilizza. Le MUF di formulazione n.2 e n.3, si stabilizzano alla temperatura di circa 120°C, mentre, la resistenza della MUF n.1 continua ad aumentare sino a 140°C. Tale risultato suggerisce, quindi, che più elevata è la quantità di formaldeide, maggiore sarà la temperatura ideale d'indurimento delle resine; oppure, e ciò condurrebbe a simili risultati, minore sarà l'influenza dei fenomeni di degradazione termica, nell'intervallo di tempo preso in considerazione. Aumentando la quantità di formaldeide, crescerà infatti la densità di reticolazione, e con questa anche la stabilità termica e dimensionale dei polimeri induriti[18].

4. Il brusco decremento nei valori di resistenza massima a trazione, osservabile nelle tre resine in corrispondenza delle temperature di 90 e 80°C, è probabilmente dovuto alla scelta del tempo massimo di svolgimento delle analisi (pari a 300 secondi), troppo breve per garantire il totale indurimento dell'adesivo a basse temperature.

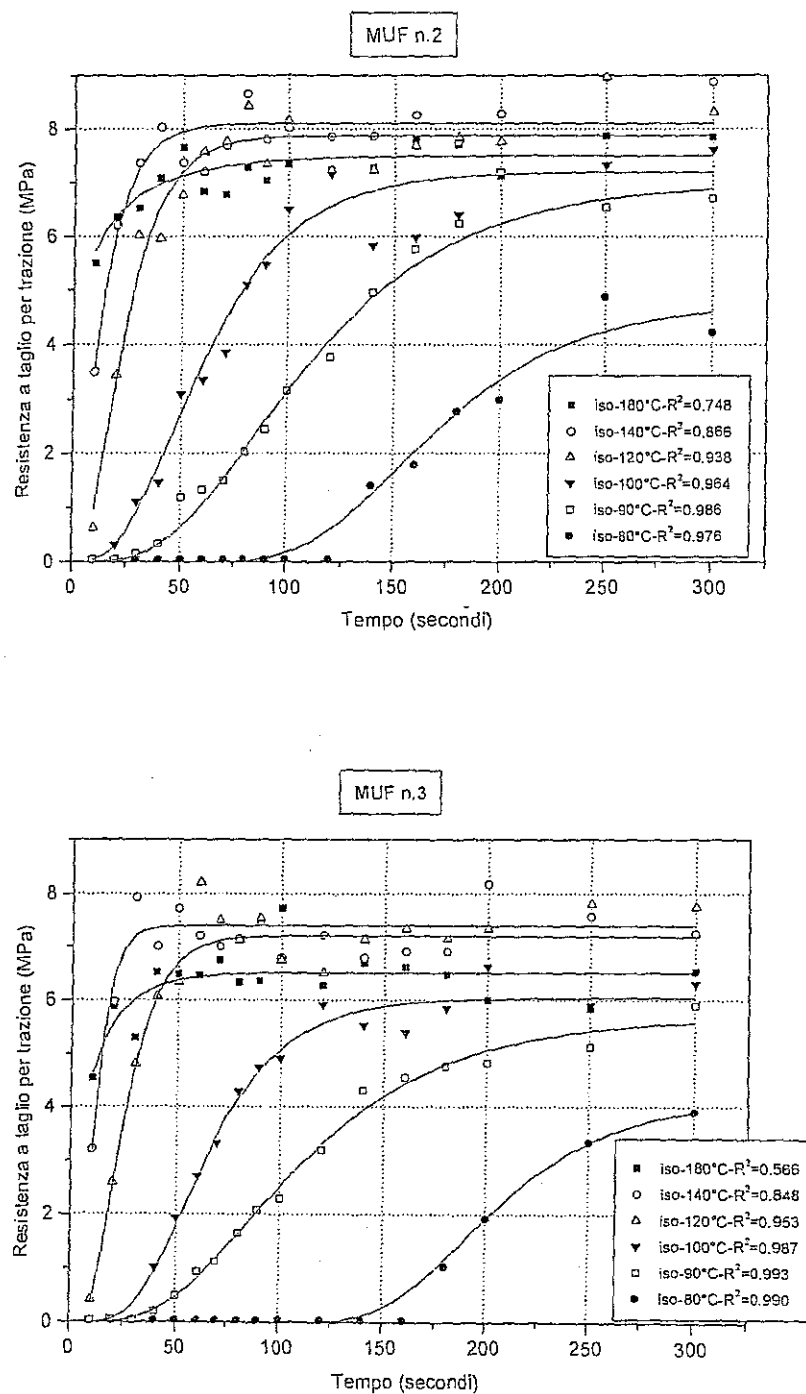


Figura III.1.2. 6 Resistenza a taglio per trazione di provini incollati con la MUF di formulazione n.2 e n.3. MUF n.2: r.m. $F/(M+U)=1.7$, rapporto in peso M:U=47:53. MUF n.3: r.m. $F/(M+U)=1.5$, rapporto in peso M:U=47:53.

In relazione alla rapidità di sviluppo delle resistenze degli adesivi nelle condizioni isoterme prese in considerazione, appare evidente che anche la reattività dei sistemi è condizionata dal contenuto di formaldeide presente all'interno delle resine MUF. Il grafico in Figura III.1.2. 7 evidenzia infatti, che esiste una relazione di proporzionalità tra il rapporto molare della MUF e la rapidità d'indurimento dell'adesivo (rapidità di sviluppo delle resistenze). L'effetto descritto è particolarmente marcato a temperature elevate e nel passaggio dalla resina MUF n.1 alla n.2. Al contrario, la reattività della resina MUF n.2, sembra essere molto simile a quella della MUF di formulazione n.3.

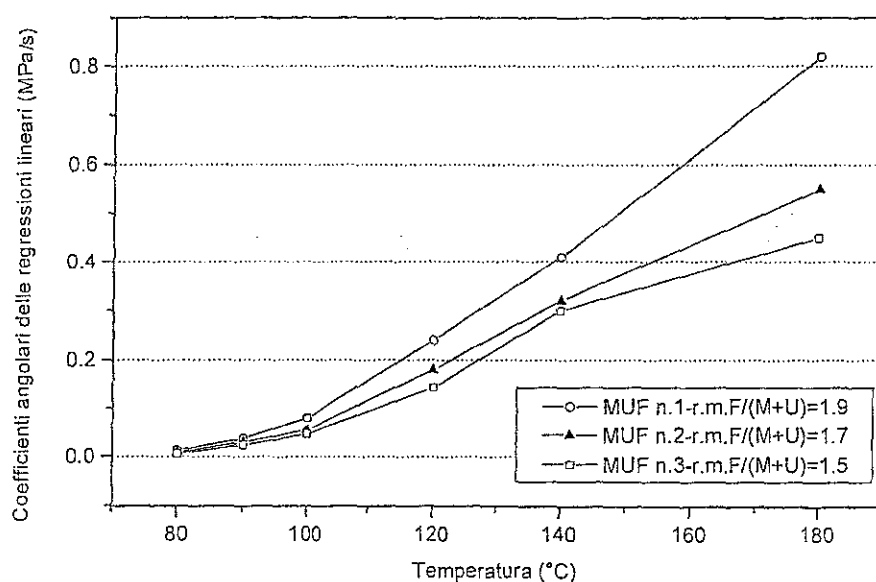


Figura III.1.2. 7 Rapidità di sviluppo delle forze in funzione della temperatura di tre resine MUF caratterizzate dal medesimo rapporto in peso M:U=47:53 e variabile rapporto molare $[F/(M+U)]$.

A seguito dei risultati conseguiti e descritti in questa prima fase della sperimentazione, è stato ritenuto opportuno condurre le analisi sulla seconda serie di MUF, a temperature comprese tra 90 e 140°C. Le isoterme di 80 e 180°C, sono state trascurate in quanto considerate rispettivamente troppo basse e troppo alte, per offrire una rappresentazione significativa delle proprietà delle resine collanti, nell'intervallo di tempo preso in considerazione.

I grafici riportati in Figura III.1.2. 9 e Figura III.1.2. 1, rappresentano i risultati della seconda serie di analisi ABES relative a quattro MUF (formulazione n. 1, 4, 5, e 6) aventi il medesimo rapporto molare $[F/(M+U)]=1.9$, e variabile rapporto in peso M:U. I cambiamenti nei valori medi di resistenza massima di tali MUF, espressi in funzione della temperatura, sono rappresentati in Figura III.1.2. 8. Osservando tale grafico è possibile verificare che le prestazioni delle differenti resine collanti, sono approssimativamente equivalenti alle temperature di 90 e 100°C. A temperature superiori, gli effetti dovuti alla variazione del rapporto in peso tra M:U, cominciano tuttavia a manifestarsi. Appare così chiaro che, quando la proporzione di melammina (in relazione all'urea) è del 20%, la temperatura ottimale d'indurimento della resina, è pari a 100°C. Tale valore è destinato ad aumentare a 120°C nelle resine contenenti il 30 e 40% di melammina e a 140°C nella MUF avente il 47% di melammina. Il fenomeno potrebbe essere collegato ad un maggiore sfruttamento della melammina disponibile, determinato dall'incremento della temperatura.

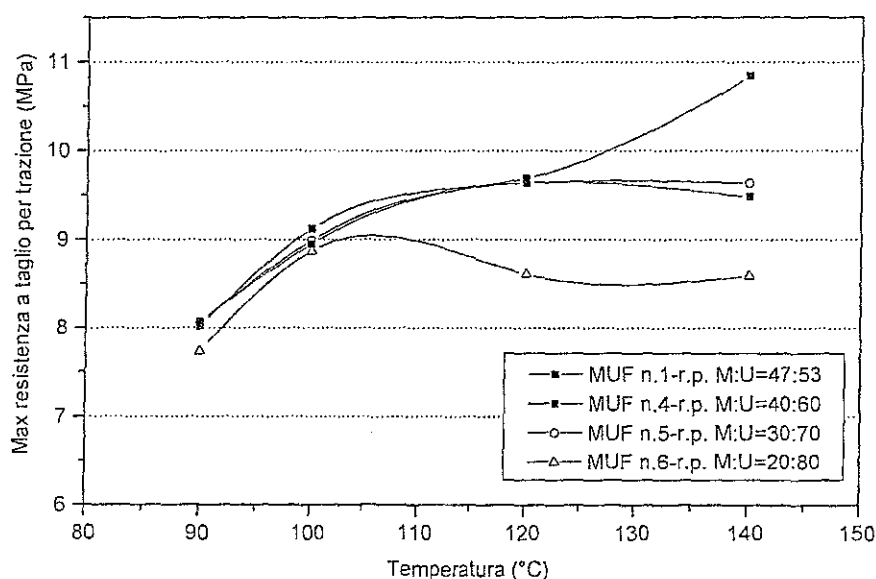
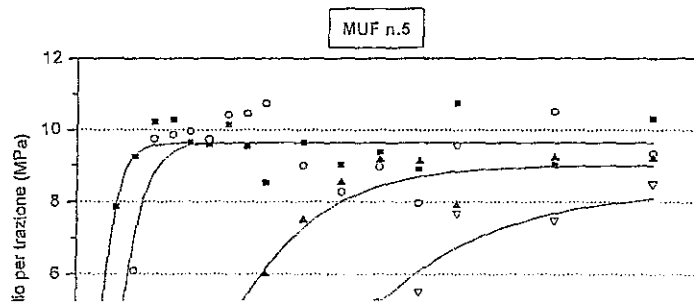
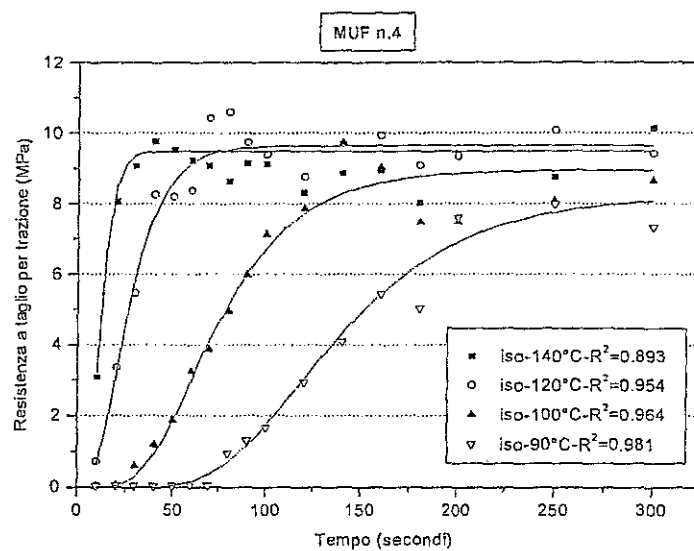


Figura III.1.2. 8 Evoluzione della resistenza media massima a trazione dei provini in funzione della temperatura d'indurimento degli adesivi, in quattro resine MUF caratterizzate dal medesimo r.m. $[F/(M+U)]=1.9$ e variabile rapporto in peso M:U.



Relativamente alla rapidità di sviluppo delle resistenze degli adesivi analizzati, il grafico in Figura III.1.2. 10 conferma ancora una volta che la reattività dei sistemi, è fortemente condizionata dalla temperatura e dalla composizione chimica delle resine collanti. A riguardo di quest'ultimo fattore, è stato riscontrato che la diminuzione nella proporzione di melammina, determina rallentamenti nei processi d'indurimento degli adesivi. L'assenza di variazione, nel passaggio dalla MUF contenete il 30% a quella contenete il 40% di melammina, indica che si tratta di due materiali collanti aventi simili prestazioni, quando sollecitati a sforzo di taglio per trazione, nelle condizioni analitiche descritte.

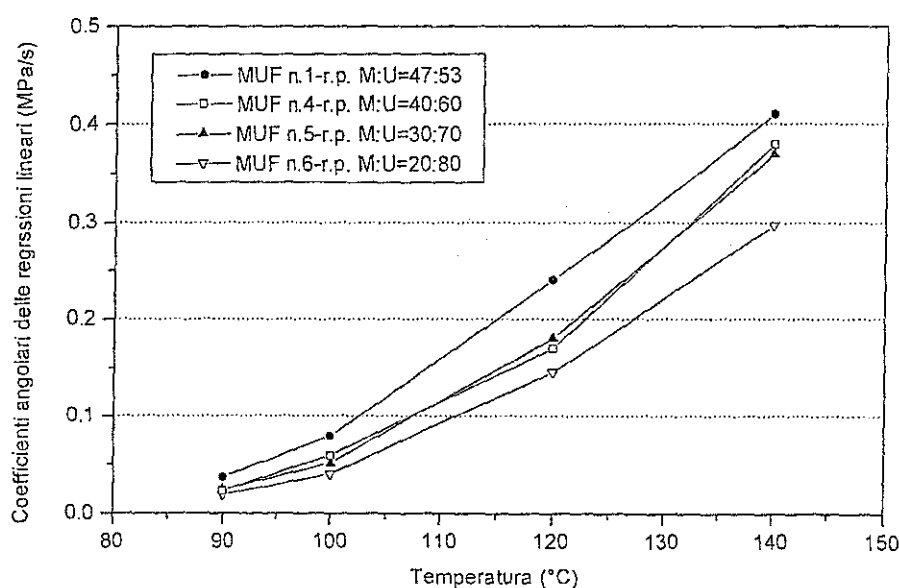


Figura III.1.2. 10 Rapidità di sviluppo delle forze in funzione della temperatura delle di quattro resine MUF caratterizzate dal medesimo r.m. $[F/(M+U)]$ e variabile rapporto in peso M:U.

In conclusione è possibile affermare che la composizione chimica delle resine MUF condiziona in modo esplicito le prestazioni (resistenza media massima e rapidità d'indurimento) dei materiali incollati. I risultati descritti nel presente paragrafo, hanno infatti evidenziato che esiste una relazione diretta tra proporzione di costituenti, quali la formaldeide e la melammina, e rapidità di sviluppo delle resistenze degli adesivi testati a temperature superiori a 100°C. La medesima relazione, evidente anche a basse temperature, è stata

individuata a riguardo della resistenza media massima a trazione dei provini, il cui valore aumenta in funzione della quantità di formaldeide presente all'interno delle resine. A parità di formaldeide, la proporzione di melammina, determina invece variazioni nei valori di resistenza media massima dei provini, solo a temperature elevate.

III.1.2.3. *Effetto della proporzione d'induritore*

Un ulteriore aspetto utile nella valutazione delle prestazioni delle resine collanti termoindurenti riguarda proprio la risposta delle stesse alla variazione della proporzione d'induritore impiegato. Recenti studi condotti in TMA hanno infatti dimostrato che esiste una relazione di proporzionalità tra quantità d'induritore e rapidità di sviluppo delle resistenze degli adesivi. Un'importante quantità di NH_4Cl provoca infatti un'accelerazione del processo di policondensazione nelle MUF. Tale fenomeno si traduce in un abbassamento della temperatura di gelificazione e quindi in quella di totale vetrificazione delle resine in presenza del substrato legnoso [4][30]. D'altro canto aumentando la proporzione d'induritore, utilizzato in soluzione acquosa, diminuisce progressivamente anche l'estratto secco della resina collante. E' ipotizzabile che, entro certi limiti, tale riduzione causi una diminuzione delle prestazioni dei materiali incollati.

Obiettivo di questa parte del presente studio è proprio la caratterizzazione degli adesivi in funzione della proporzione d'induritore utilizzato. Le analisi sono state condotte sulla MUF n.1, alle temperature di 90, 100 e 120°C. La quantità di NH_4Cl è stata di volta in volta calcolata come percentuale in relazione all'estratto secco della resina. Nella prima serie di sperimentazioni, proporzioni crescenti NH_4Cl in soluzione acquosa sono state addizionate alla resina senza tenere conto del progressivo abbassamento dell'estratto secco della miscela collante, che è stata di seguito analizzata. Nella seconda serie di sperimentazioni gli estratti secchi delle miscele composte da MUF + soluzione indurente, sono stati corretti ad un valore costante, mediante aggiunta di acqua, prima dell'esecuzione dell'analisi ABES.

I grafici rappresentati in Figura III.1.2. 11 e Figura III.1.2. 12, riassumono l'evoluzione dei valori medi di resistenza massima dei provini in funzione delle differenti proporzioni d'induritore. La Figura III.1.2. 11 si riferisce alla prima serie di analisi (l'andamento dei punti sperimentali è indicato in Figura III.1.2. 13). I valori riportati in parentesi indicano i cambiamenti nell'estratto secco delle miscele collanti analizzate. Osservando tale grafico è possibile verificare che:

1. Per ogni proporzione d'induritore, i valori di resistenza media massima dei provini aumentano in funzione della temperatura.

2. Quantità molto basse di NH_4Cl (pari a 0.5%), non sono inoltre in grado di promuovere efficacemente il processo di policondensazione della MUF, nell'intervallo di tempo preso in considerazione. Ne deriva una resistenza media massima decisamente ridotta rispetto alle effettive potenzialità della resina oggetto di analisi.

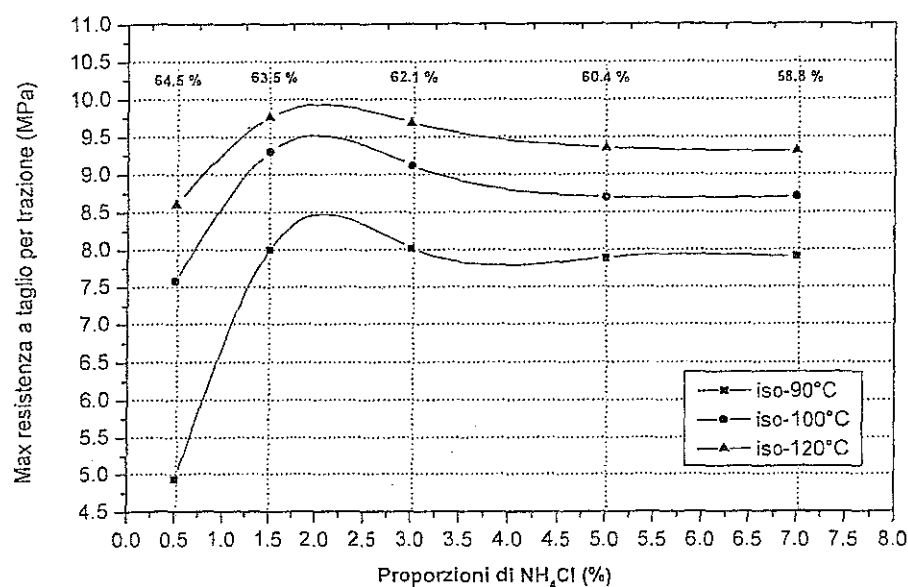


Figura III.1.2. 11 Evoluzione dei valori di resistenza media massima dei provini incollati in funzione della proporzione d'indurente e di estratto secco della miscela collante analizzata.

3. Le potenzialità della resina sono al contrario sfruttate al massimo quando, la proporzione d'indurente è compresa tra l'1.5 e il 3%. Quantità superiori favoriscono invece una diminuzione delle prestazioni dei materiali incollati. Il fenomeno descritto potrebbe rappresentare la conseguenza dell'azione congiunta di più fattori legati alla eccessiva diluizione della miscela. In prima analisi è possibile infatti affermare che l'aggiunta di dosi massicce di soluzione indurente, determina una diminuzione dell'estratto secco della resina e quindi della quantità effettiva di materiale collante distribuito sulla superficie del giunto. Aumentando la proporzione di soluzione indurente, si abbassa inoltre la viscosità della MUF. E' risaputo che quest'ultima condiziona in modo importante le proprietà degli adesivi termoindurenti [5]. L'iniziale aumento di temperatura, nelle fasi precedenti l'indurimento della resina, causa infatti un'ulteriore diminuzione di viscosità dei prodotti, promuovendo così

un'eccessiva penetrazione degli stessi all'interno della superficie legnosa. Ne consegue la formazione di una linea d'incollaggio "magra", caratterizzata da una limitata resistenza a trazione. Parte dell'acqua trasferita inizialmente negli strati legnosi, potrebbe inoltre invertire il suo movimento e dirigersi di nuovo verso la linea di colla, provocando così una degradazione supplementare della stessa [12]. Ovviamente quest'ultimo fenomeno sarà tanto più evidente, quanto maggiore sarà la proporzione di acqua presente all'interno della miscela collante utilizzata. In ultima analisi, è necessario aggiungere che studi condotti a proposito delle resine amminoplastiche di tipo UF, hanno dimostrato che la permanenza di catalizzatori acidi non reagiti all'interno della rete covalente tridimensionale indurita, può rappresentare un'ulteriore causa di degradazione chimica [5][17]. E' possibile che ciò si verifichi, seppure con minore entità, anche nelle resine MUF.

L'andamento dei valori di resistenza media massima in funzione della proporzione d'induritore cambia, rispetto allo schema illustrato, quando ad essere analizzate sono miscele collanti aventi il medesimo estratto secco.

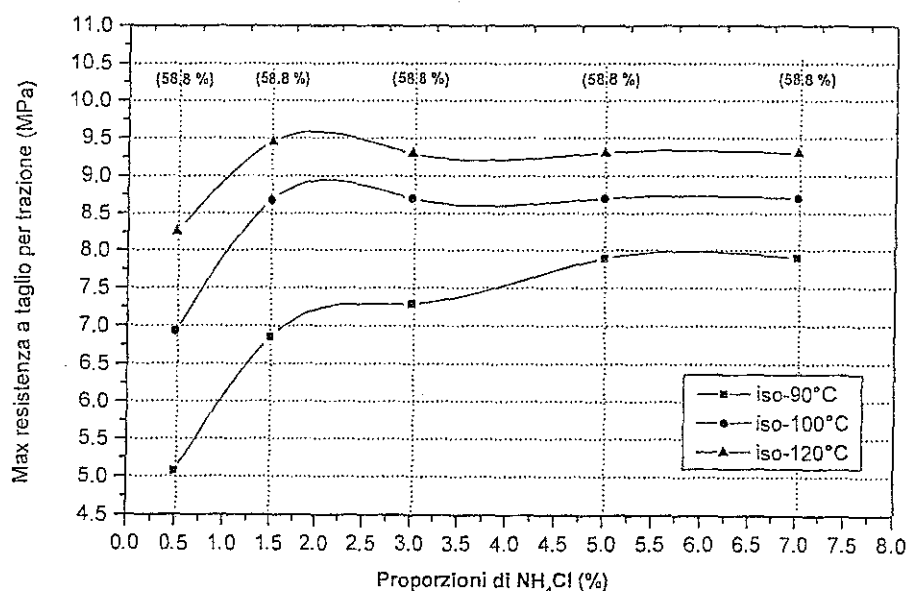


Figura III.1.2. 12 Evoluzione dei valori di resistenza media massima dei provini incollati in funzione della proporzione d'induritore. L'estratto secco della miscela è stato corretto ad un valore costante pari a 58.8%

Il grafico in Figura III.1.2. 12 si riferisce ai risultati della seconda serie di prove sperimentali condotte sulla MUF di formulazione n.1 (l'andamento dei punti sperimentali è indicato in Figura III.1.2. 14). Osservando tale grafico è possibile verificare che a parità d'estratto secco della miscela collante, quantità d'indurente superiori all'1.5%, non determinano alcuna variazione nelle prestazioni dei materiali incollati alle temperature di 100 e 120°C. Appare chiaro quindi che la diminuzione di resistenza dei materiali precedentemente descritta è dovuta, così come ipotizzato, alla diluizione delle miscele collanti, provocata da dosi eccessive di soluzione indurente. I risultati delle analisi mostrano inoltre che alla temperatura di 90°C, la resistenza media massima dei provini cresce in corrispondenza delle aumentate quantità di NH_4Cl , nell'intervallo compreso tra 0.5 e 5%. L'interpretazione di quest'ultimo fenomeno, potrebbe essere fatta tenendo presente che a basse temperature la reattività dei sistemi analizzati è fortemente limitata. Saranno quindi, necessarie maggiori quantità d'indurente per raggiungere il medesimo livello di policondensazione, nel breve intervallo di tempo (0 ÷ 300 secondi) preso in considerazione

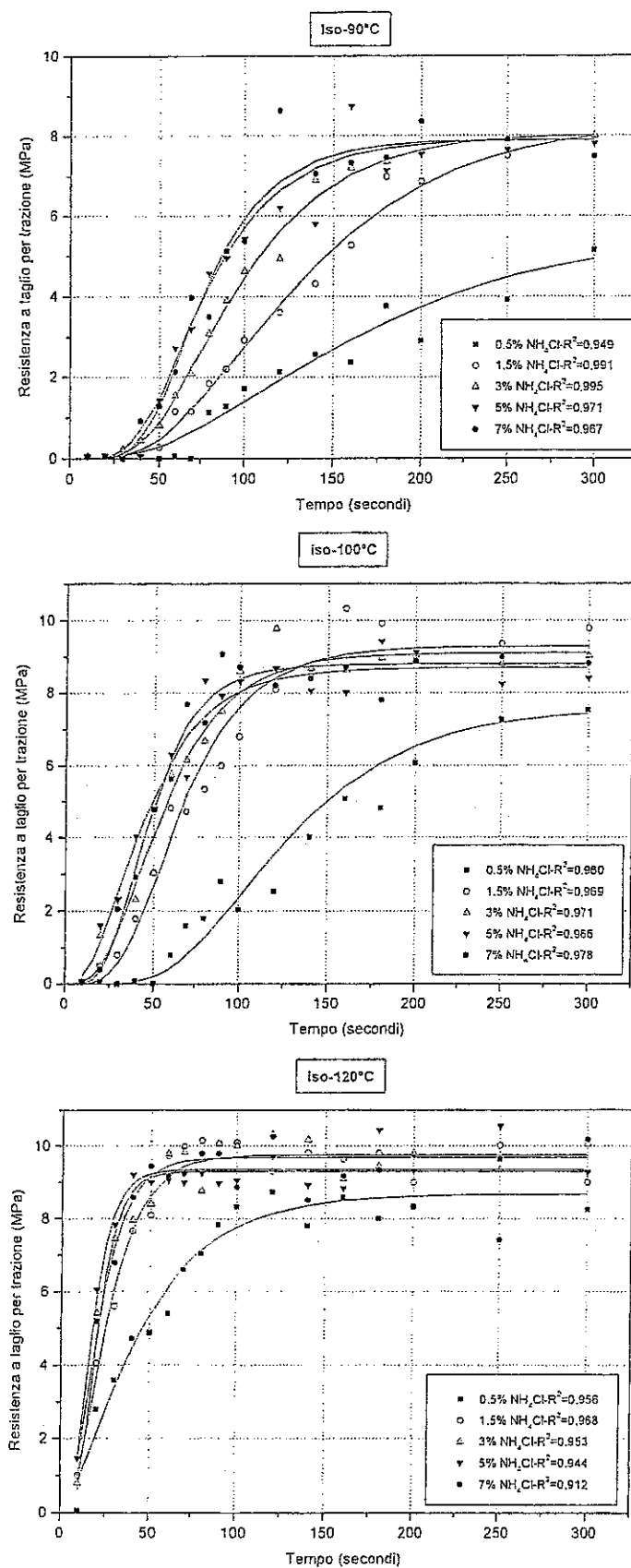


Figura III.1.2. 13 Evoluzione della resistenza a taglio per trazione in funzione della proporzione d'induritore della MUF n.1 analizzata a differenti temperature. Prima serie di prove, estratto secco della miscela non corretto.

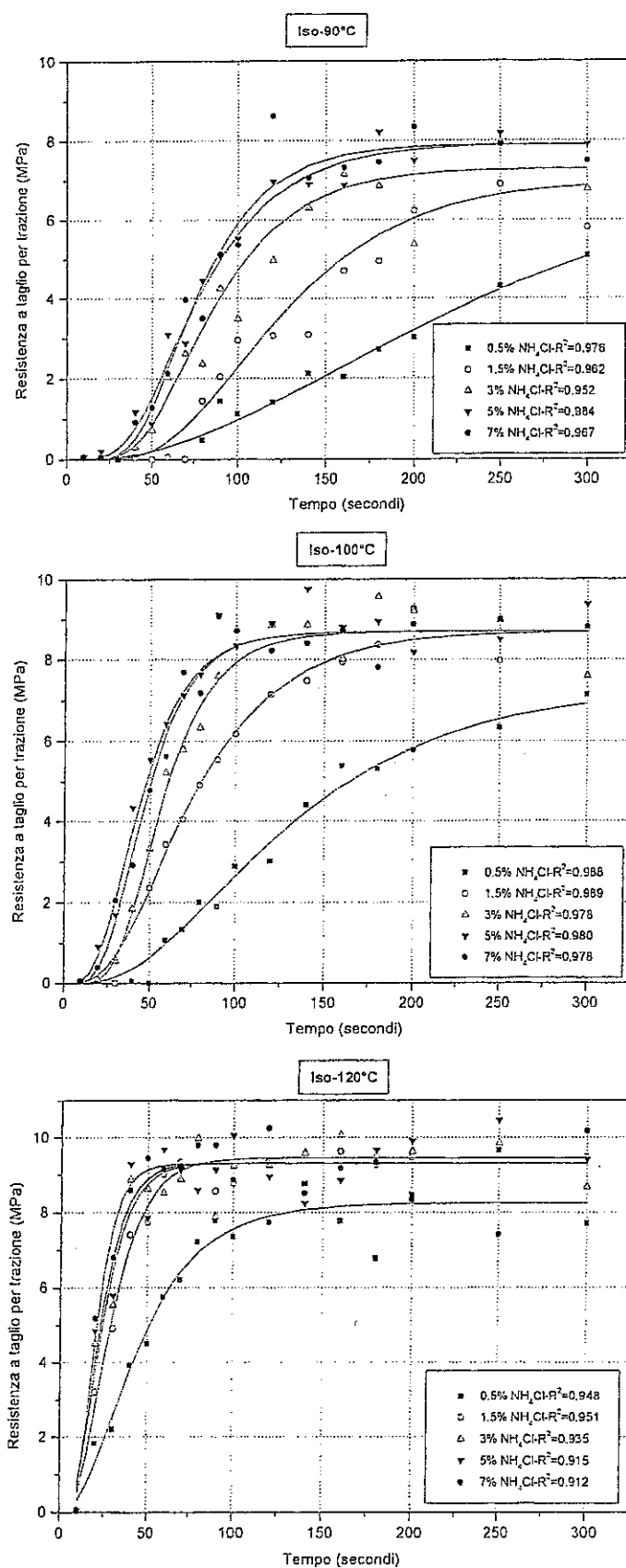


Figura III.1.2. 14 Evoluzione della resistenza a taglio per trazione in funzione della proporzione d'induritore della MUF n.1 analizzata a differenti temperature. Prima serie di prove, estratto secco della miscela corretto.

Relativamente alla rapidità di sviluppo della resistenza della resina MUF n.1 analizzata, il grafico rappresentato in Figura III.1.2. 15 indica che la reattività dei sistemi aumenta in funzione della temperatura e della proporzione d'induritore. Le variazioni nell'estratto secco delle miscele collanti condizionano la rapidità d'indurimento dei sistemi solo nei casi in cui vengono utilizzate quantità NH_4Cl comprese tra 0.5 e 1.5%.

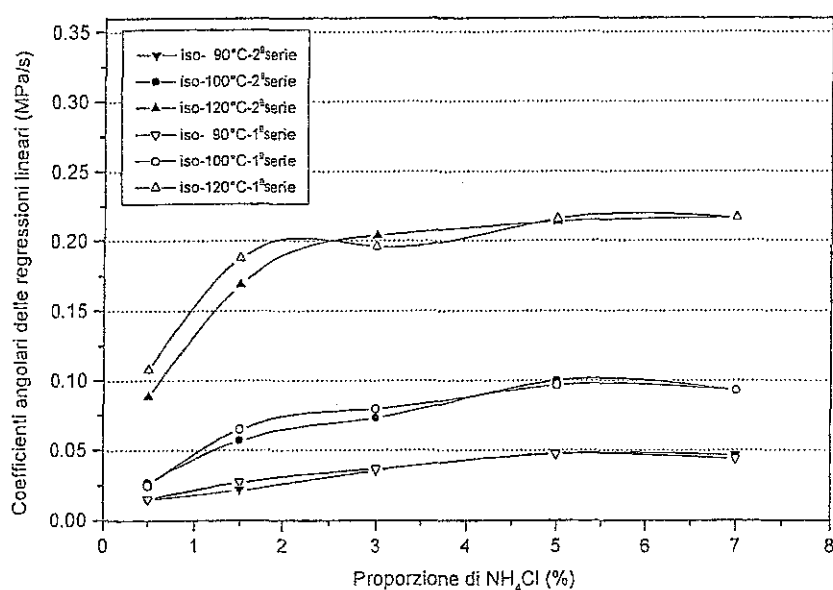


Figura III.1.2. 15 Evoluzione della rapidità di sviluppo delle forze degli adesivi in funzione della proporzione d'induritore. 1ª Serie di analisi: estratto secco della miscela collante non corretto. 2ª Serie di analisi: estratto secco della miscela collante corretto ad un valore costante.

In conclusione, volendo individuare la proporzione d'induritore, che consenta nel pratico impiego industriale, il massimo sfruttamento delle potenzialità della MUF analizzata, è necessario tenere presente che per quantità di NH_4Cl superiori al 3%, si verificano decrementi nei valori di resistenza meccanica dei materiali incollati. D'altro canto una proporzione pari allo 0.5% potrebbe risultare troppo bassa e richiedere così, prolungati tempi di pressatura dei materiali. I risultati conseguiti dimostrano quindi che la scelta della quantità d'induritore, condiziona in modo importante le proprietà dei prodotti incollati. Per questa ragione, essa deve essere condotta in modo altrettanto oculato della scelta di altri parametri di produzione industriale. Se da un lato, l'aggiunta di elevate quantità di soluzione indurente, accelera il tasso di sviluppo della resistenza degli adesivi, dall'altro l'eccessiva quantità di

acqua introdotta nella linea di colla, può infatti danneggiare la qualità dei materiali così come precedentemente illustrato. Il confronto tra le due serie di prove condotte suggerisce tuttavia, che l'eventuale presenza di residui di tipo acido, dovuti all'impiego di dosi eccessive d'induritore, non peggiora le prestazioni dei materiali testati.

III.1.3 Sezione tre: analisi spettroscopiche ^{13}C NMR

La natura chimica di tutte le MUF prodotte in laboratorio è stata indagata utilizzando la spettroscopia ^{13}C NMR. L'uso di questo strumento è molto utile nelle fasi di formulazione e di sintesi delle resine, per prevedere e comprendere fenomeni che si verificheranno a livello macroscopico. Le caratteristiche dei co-costituenti formati durante la simultanea reazione dell'urea e della melammina con la formaldeide sono note [23]. L'assegnazione degli spostamenti chimici rilevati attraverso le analisi ^{13}C NMR, è inoltre ben documentata in letteratura [4][11][15][19][2][25].

La scelta della formulazione chimica, del processo di sintesi e dello schema d'addizione sequenziale dei costituenti, condiziona tuttavia la natura dei prodotti di reazione e di conseguenza la struttura generale degli spettri ^{13}C NMR [16]. Recenti studi [19][15] hanno dimostrato l'esistenza di una stretta relazione tra alcune caratteristiche di questi ultimi, e qualità dei pannelli di particelle fabbricati con le resine MUF. Il metodo di correlazione, proposto e adottato con successo anche nelle amminoplastiche di tipo UF, è basato sul principio della interdipendenza reciproca dei gruppi chimici presenti all'interno delle resine liquide. Anche se l'abbondanza assoluta di tali gruppi non può essere stabilita attraverso gli spettri ^{13}C NMR, il rapporto esistente tra le aree sottese da particolari gruppi chimici, rappresenta infatti un dimostrato indice di fenomeni che si verificheranno nella realtà sperimentale. A pari metodo di sintesi delle resine, l'analisi degli spettri ^{13}C NMR può essere quindi condotta al fine di prevedere e confrontare la qualità delle MUF, in funzione della composizione chimica delle stesse.

Nelle figure che seguono sono rappresentati gli spettri di alcune delle MUF prodotte in laboratorio, attraverso la medesima procedura di sintesi e variando le proporzioni di formaldeide e di melammina. L'identificazione dei principali picchi di tutte le MUF è stata eseguita utilizzando le informazioni disponibili in letteratura [4][11][15][19]. Gli spostamenti di segnali calcolati in relazione al $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ sono indicati in Tabella III.1.3. 1. La superficie dei tracciati ^{13}C NMR delle MUF, può essere suddivisa in quattro importanti regioni:

- Una prima regione, relativa all'anello triazinico della melammina sostituita e non sostituita e dei gruppi carbonilici dell'urea che trasmettono il segnale nell'intervallo compreso tra 161.7 e 169 ppm.
- Una seconda regione con segnale da 48.9 a 56.8 ppm, attribuibile ai ponti metilenici ($-\text{CH}_2-$) collegati direttamente a due gruppi amminici o ammidici.
- Una terza regione, attribuibile ai gruppi metilolo ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{OH}$) con segnale da 66.6 a 73.4 ppm.
- Una quarta regione dei gruppi metilene-etere ($\text{N}-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{N}$) con segnale da 70.8 a 88.8 ppm.

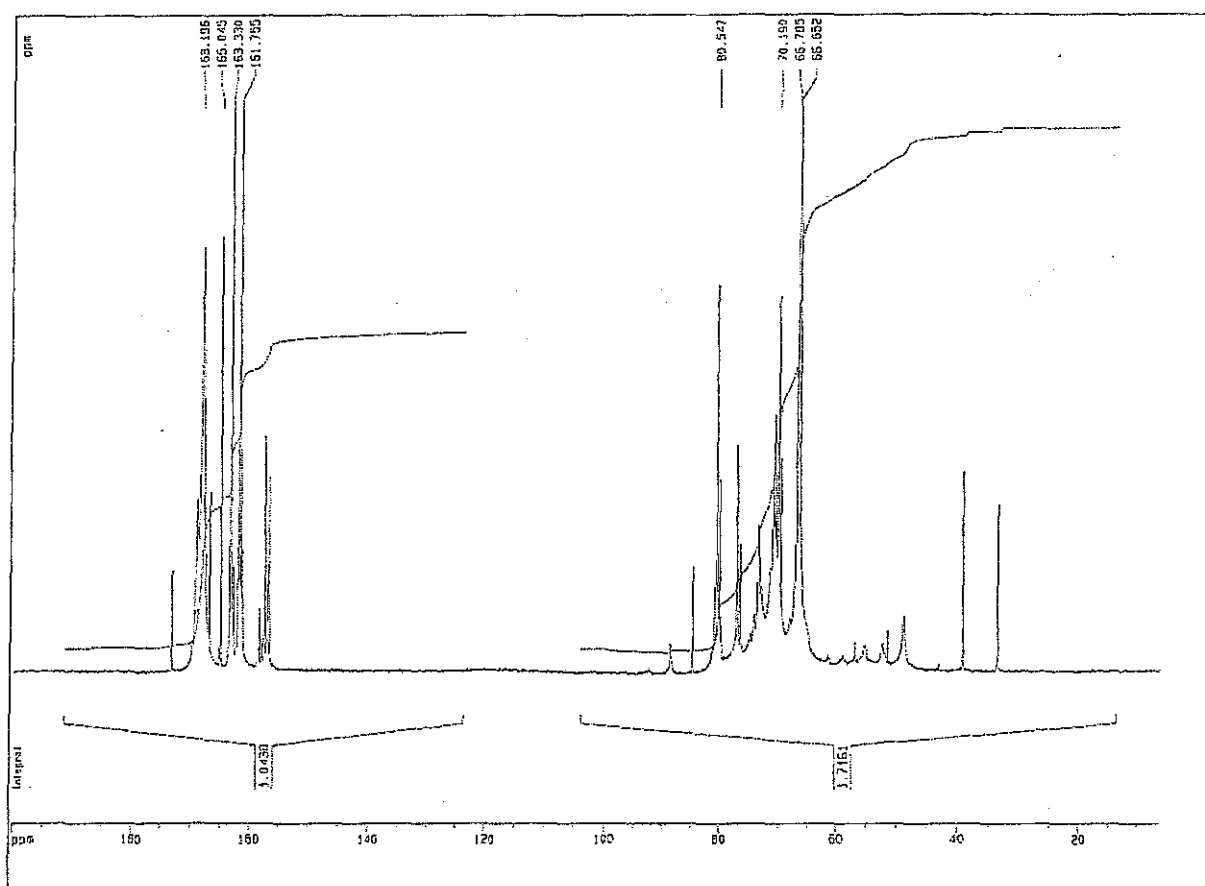


Figura III.1.3. 1 Spettro ^{13}C NMR della MUF n.1. Rapporto in peso M:U=47:53 e rapporto molare $[\text{F}/(\text{M}+\text{U})]=1.9$

In Figura III.1.3. 1 è rappresentato lo spettro ^{13}C NMR della MUF di formulazione n.1. Tale resina è caratterizzata da un rapporto in peso M:U=47:53 e un rapporto molare $[\text{F}/(\text{M}+\text{U})]=1.9$. Dall'analisi dello spettro, emergono numerosi elementi che lasciano intuire

che si tratta di un materiale collante ad alte prestazioni, così come per altro dimostrato dall'evidenza sperimentale. Le caratteristiche salienti del tracciato sono discusse di seguito:

1. La regione compresa tra 161.7 e 169ppm, indica che la reazione di idrossimetilazione è avvenuta in modo soddisfacente. La presenza di melammina e di urea non reagita è segnalata dai picchi a 169.1 e 165.4ppm. Tali sostanze, normalmente individuabili all'interno delle MUF liquide, sono utili per tamponare le potenziali emissioni di formaldeide, generate durante i processi di produzione e d'impiego dei materiali incollati. D'altro canto, un incremento nella proporzione di questi composti, che si verifica sempre a spese di quelli reagiti, promuove un calo nelle prestazioni attese dalle resine collanti [15]. Per questa ragione è sempre necessario che sussista un certo equilibrio tra l'insieme dei componenti, presenti all'interno della prima regione. Nel caso specifico il rapporto tra l'integrale dei picchi della melammina e dell'urea non reagite con quelli dei medesimi composti sostituiti (rapporto $[(M+U)/(M_{(MS+BS)}+U_{(MS+BS)})]$ indicato in Tabella III.1.3. 2) è pari a 0.20.
2. L'elevata area integrata dei picchi compresi nella regione che va da 156 a 158ppm, rappresenta una indicazione laterale della avvenuta co-reazione tra la frazione ureica e quella melamminica. Anche se tale regione è attribuibile sostanzialmente agli uroni (composti ciclici dell'urea) l'elevato numero di segnali (più abbondante di quello osservabile nelle resine UF pure) lascia intuire la presenza di strutture miste coinvolgenti sia la melammina sia l'urea che trasmetterebbero nel medesimo campo.
3. La presenza di formaldeide libera è invece segnalata dal picco delle specie metilenglicoliche che trasmettono a 84.77ppm. La proporzione di formaldeide libera all'interno della resina liquida è correlabile all'integrale del segnale trasmesso. L'effettivo rilascio di formaldeide da parte dei materiali fabbricati con una MUF è tuttavia condizionato da un più vasto insieme di fattori che devono sempre essere considerati in modo congiunto. Tra questi è possibile menzionare: il rapporto molare della resina $[F/(M+U)]$, il rapporto in peso M:U, e quindi la proporzione di gruppi chimici instabili alle alte temperature e all'umidità [15]. E' necessario inoltre considerare che a pari resina MUF, le emissioni di formaldeide dipenderanno dal tipo di materiale incollato, dagli ambienti di messa in opera

e dalla scelta degli appositi parametri di produzione industriale (temperatura e tempi di pressatura).

4. Una ulteriore conferma che l'idrossimelatazione è proceduta in modo soddisfacente è data dall'elevata area integrata del picco $\text{-NHCH}_2\text{OH}$ rilevato a 66.6ppm. In una MUF liquida, l'incremento nella proporzione di questo gruppo, si verifica tuttavia a spese dei picchi denotanti potenziali punti di ramificazione e unità di reticolazione. Per questa ragione, in una resina collante di buona qualità, l'integrale di tale picco deve essere approssimativamente corrispondente a quella dei gruppi chimici osservati nella prima regione [23]. Essa deve essere inoltre accompagnata, da una relativa prominenza dei picchi corrispondenti a gruppi metilene, metilene-etere e a gruppi metilolo congiunti ai ponti metilene. I requisiti descritti sono ampiamente soddisfatti dallo spettro della MUF n.1, che può quindi essere considerata un materiale collante di alta qualità.
5. In ultima analisi, è interessante osservare l'elevata intensità (testimoniata dall'elevata area integrata) dei picchi attribuibili ai composti ciclici dell'urea (uronati sostituiti e non sostituiti) individuati a 80.55 e 157.4 ppm. La presenza di questi composti è collegata al rapporto molare $[\text{F}/(\text{M}+\text{U})]$, al metodo di sintesi della resina e agli intervalli di pH (maggiore di 6 e minore di 4) ai quali è proceduta la reazione [27][11]. L'osservazione dello spettro evidenzia quindi che lo schema d'addizione dei costituenti (urea-melammina-urea), e i parametri di sintesi delle MUF adottati nel corso del presente studio, favoriscono la formazione degli uronati. Tale fenomeno appare essere di rilevante importanza, in conseguenza del fatto che esiste una dimostrata relazione tra l'abbondanza di questi composti all'interno delle resine liquide, e i valori di resistenza a trazione trasversale dei pannelli di particelle fabbricati con le stesse [27].

Nome	Struttura	Spostamenti di segnale (ppm)						
		MUF n.1	MUF n.2	MUF n.3	MUF n.4	MUF n.5	MUF n.6	MUF n.7
Nuclei triazinici	$\begin{array}{c} \\ =\text{CNH}_2 \end{array}$	169.1	169.02	169.03	169.02	169.0	169.0	-
	$\begin{array}{c} \\ =\text{CNHCH}_2- \end{array}$	168.19	168.17	168.17	168.2	168.3	168.3	168.36
	$\begin{array}{c} \\ =\text{CN}(\text{CH}-)_2- \end{array}$	166.91	168.9	-	166.92	167.0	167.1	167.19
Urea residua	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	165.04	165.04	165.04	165.03	165.05	165.08	165.18
	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}(\text{CH}_2-)$	163.33	163.3	163.32	163.32	163.3	163.3	163.47
	$(-\text{CH}_2)\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}(\text{CH}_2-)$	161.75	161.73	161.72	161.73	161.8	161.79	161.89
Gruppi metilenici	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$	48.9	48.9	48.9	48.9	48.8	48.8	48.8
	$-\text{N}(\text{CH}_2-)-\text{CH}_2-\text{NH}-$	55.3	55.4	55.4	55.4	55.4	55.4	55.43
	$-\text{N}(\text{CH}_2-)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-)$	56.8	56.8	56.8	56.8	56.8	56.85	57.0
Gruppi metilolo	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	66.6	66.6	66.6	66.6	66.6	66.6	66.7
	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	73.4	73.38	73.4	73.38	73.38	73.39	73.4
Forme dimetilene- etere	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$	70.8	70.8	70.8	70.8	70.9	70.8	70.9
	$-\text{N}(\text{CH}_2-)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$	76.65	76.65	76.62	76.64	76.68	76.65	76.68
Metanolo	CH_3OH	52.3	52.4	52.57	52.5	52.5	51.4	51.74
Specie metilen- goliche	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{OH}$	84.77	84.77	84.739	84.77	84.77	84.77	84.79
	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	-	-	-	-	-	-	92.35
Forme emiformaliche di gruppi metilolo	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$	88.8	88.8	88.8	88.8	88.8	88.8	88.69
Uroni	$\begin{array}{c} \text{HN}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \end{array}$	157.4	157.4	157.4	157.49	157.48	157.42	157.4
	Uron- CH_2OH	80.55	80.51	80.51	80.55	80.57	80.60	80.64

Tabella III.1.3. 1 Identificazione dei principali picchi degli spettri ^{13}C NMR delle MUF prodotte in laboratorio.

A pari metodo di sintesi le variazioni nel contenuto di formaldeide (espresso dal r.m. $[F/(M+U)]$) favoriscono la formazione di resine collanti aventi specifiche proprietà e condizionano la natura degli spettri ^{13}C NMR. In Figura III.1.3. 2, è rappresentato lo spettro della MUF n.3, caratterizzata da un rapporto in peso $M:U=47:53$ e da un rapporto molare $[F/(M+U)]=1.5$. L'analisi delle principali caratteristiche del tracciato, discusse di seguito, suggerisce che esistono importanti differenze tra tale resina e la MUF n. 1, presentata precedentemente.

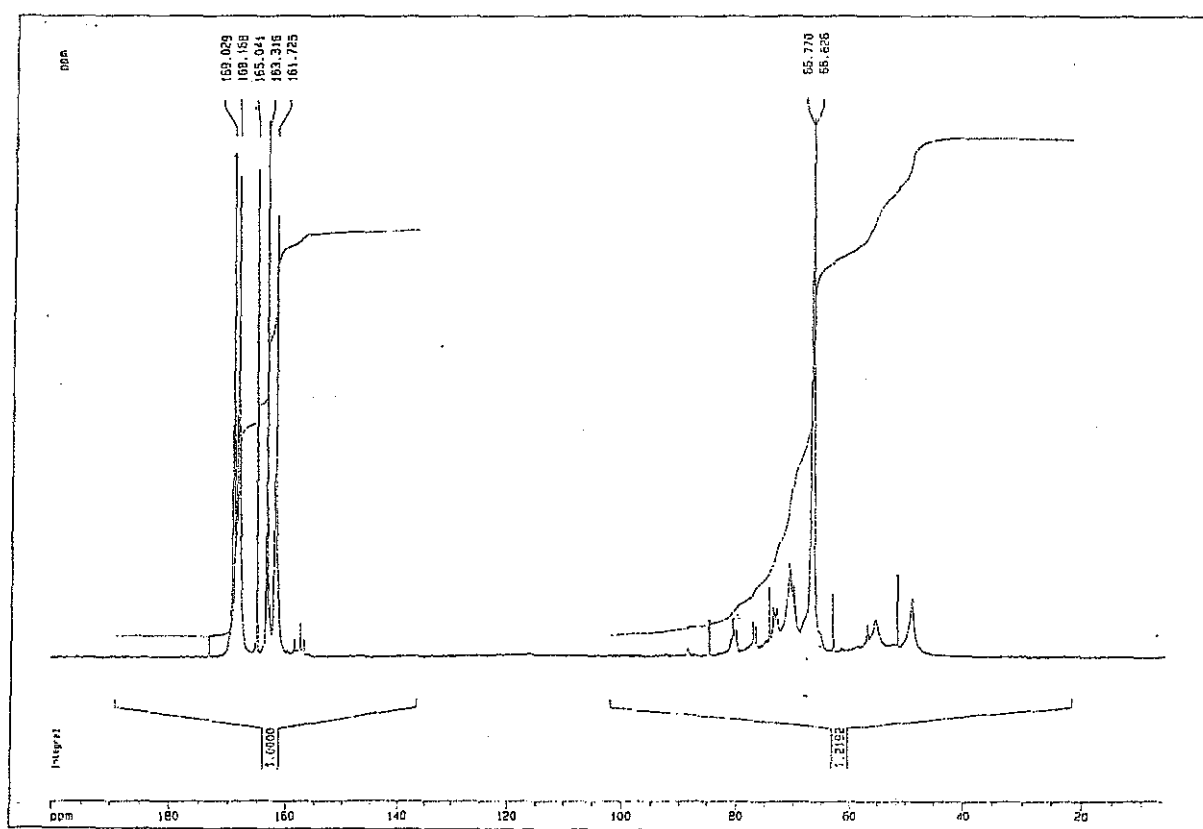


Figura III.1.3. 2 Spettro della MUF n.3. Rapporto in peso $M:U=47:53$ e rapporto molare $[F/(M+U)]=1.5$

1. Osservando la prima regione dello spettro è possibile così verificare che, diminuendo il contenuto di formaldeide, crescerà anche la probabilità che monomeri non reagiti permangano all'interno della resina liquida. Tale fenomeno, è testimoniato dall'incremento della proporzione di tali gruppi chimici, rispetto a quelli della melammina e dell'urea sostituita. Il rapporto tra l'integrale dei gruppi non sostituiti e sostituiti, presenti nella prima regione e pari a 0.20 nella MUF n.1, aumenta infatti ad un valore corrispondente a 0.25 nella MUF n.2 e a 0.45 nella MUF n.3 (rapporto $[(M+U)/(M_{(MS+BS)} + U_{(MS+BS)})]$

indicato in Tabella III.1.3. 2). Quest'ultimo, testimonia comunque un buon equilibrio tra i gruppi, e conferma che la reazione di sintesi è stata condotta in modo razionale e efficiente.

2. Il processo di idrossimetilazione è inoltre avvenuto in modo soddisfacente, cosa per altro confermata dall'area integrata del picco $\text{-NHCH}_2\text{OH}$ rilevato a 66.6ppm.
3. La co-reazione tra la frazione ureica e melamminica sussiste, anche se l'area integrata dei picchi rilevati nella regione 156-158 ppm assume proporzioni inferiori rispetto a quella osservata nello spettro della resina MUF di formulazione n.1.
4. Diminuendo il rapporto molare, decresce anche l'integrale del picco attribuibile ai gruppi metilen-glicolici volgarmente denominati come formaldeide libera, e quella dei gruppi metilene e metilene-etere, condizionanti lo sviluppo di resistenze da parte degli adesivi induriti. Anche l'integrale del segnale trasmesso dagli uroni è meno evidente, il che conferma che a pari metodo di sintesi la proporzione di questi composti, è legata al rapporto molare $[\text{F}/(\text{M}+\text{U})]$ della resina.

In conclusione, l'impressione che emerge dal confronto delle caratteristiche degli spettri relativi alle MUF n.1 e 3 è che, a pari metodo di sintesi, la diminuzione nel contenuto di formaldeide determini un calo nella proporzione di gruppi chimici (metilene, metilene-etere, uroni), sospettati di contribuire ai valori caratteristici di resistenza dei materiali incollati [15]. E' ipotizzabile quindi, che le prestazioni delle resine collanti diminuiscano in conseguenza del decremento di rapporto molare $[\text{F}/(\text{M}+\text{U})]$. Il fenomeno descritto sarà tuttavia accompagnato da una riduzione delle potenziali emissioni di formaldeide e quindi da un miglioramento della compatibilità ambientale dei prodotti sintetizzati.

Gruppi chimici	Integrale dei gruppi chimici calcolati sugli spettri ^{13}C NMR delle differenti MUF analizzate						
	MUF n.1 r.m. [F/(M+U)]= 1.9 r.p. M:U=47:53	MUF n.2 r.m. [F/(M+U)]= 1.7 r.p. M:U=47:53	MUF n.3 r.m. [F/(M+U)]= 1.5 r.p. M:U=47:53	MUF n.4 r.m. [F/(M+U)]=1. r.p. M:U=40:60	MUF n.5 r.m. [F/(M+U)]= 1.9 r.p. M:U=30:70	MUF n.6 r.m. [F/(M+U)]= 1.9 r.p. M:U=20:80	MUF n.7 r.m. [F/(M+U)]= 1.9 r.p. M:U=10:90
M	13	16	27	4	5	3.5	-
M _{MS}	37	38	32	18	27	20	10
M _{BS}	2	1.5	0	1	2	1	2
U	3.8	4	6	2	3	3	2.8
U _{MS}	19	20	18	11.5	22	24	17
U _{BS}	25	21	24	13	34	41	57
$=M/(M_{MS}+M_{BS})$	0.33	0.40	0.84	0.21	0.17	0.17	0
$=U/(U_{MS}+U_{BS})$	0.09	0.1	0.14	0.08	0.05	0.05	0.04
$=[(M+U)/(M_{MS}+M_{BS}+U_{MS}+U_{BS})]$	0.20	0.25	0.45	0.14	0.09	0.07	0.03

Tabella III.1.3. 2 Integrale dei picchi calcolati sugli spettri delle MUF di formulazione n.1, 3, 4, 5, e 7. M=melammina, M_{MS}=melammina mono-sostituita, M_{BS}=bi-sostituita, U=urea, U_{MS}= urea mono-sostituita e U_{BS}= urea bi-sostituita.

Così come il rapporto molare, anche le variazioni nella proporzione di melammina presente all'interno delle MUF, condizionano le caratteristiche degli spettri ^{13}C NMR. I tracciati rappresentati nelle Figura III.1.3. 3, Figura III.1.3. 4 e Figura III.1.3. 5, si riferiscono alle MUF di formulazione n.4, 5, e 7 aventi rispettivamente un rapporto in peso M:U corrispondente a 40:60, 30:70 e 10:90. Il rapporto molare $[F/(M+U)]$ è costante in e pari a 1.9.

L'osservazione degli spettri suggerisce che in ognuna delle resine la reazione di sintesi è stata condotta in modo efficiente. L'integrale dei picchi, testimonianti la reazione di idrossimetilazione, è infatti elevata nelle tre formulazioni analizzate.

1. Il confronto tra questi spettri e quelli della MUF n.1, evidenzia tuttavia, che mantenendo costante il rapporto molare e diminuendo progressivamente la proporzione di melammina (in relazione all'urea), decresce anche l'integrale dei picchi attribuibili all'anello triazinico della melammina sostituita e non sostituita, presenti all'interno della prima regione. Nel caso limite, indicato dalla MUF n.7 (r.p. M:U=10:90), non è infatti presente alcuna traccia della melammina non reagita (assenza del picco a ~169.02 ppm). Tale fenomeno, legato all'alta reattività della melammina nei confronti della formaldeide, dimostra che in resine MUF caratterizzate dal medesimo rapporto molare, un decremento nel rapporto M:U, aumenta il tasso di sfruttamento percentuale della melammina. Diminuirà quindi, la probabilità che tracce di melammina non reagita permangano all'interno della resina liquida, così come per altro verificato dall'analisi dello spettro della MUF n.7.

In conseguenza dei fenomeni descritti, il rapporto tra gli integrali $[(M+U)/(M_{(MS+BS)} + U_{(MS+BS)})]$ pari a 0.20 nella MUF n.1, si ridurrà ad un valore di 0.14, 0.09, 0.07 e quindi 0.03, passando dalla MUF n.4 alla MUF di formulazione n.7 (dati descritti in Tabella III.1.3. 2).

2. Anche l'integrale dei picchi denotanti la co-reazione tra la frazione ureica e quella melamminica decresce naturalmente, in funzione del rapporto M:U. Resta invece alta, a testimonianza dell'elevato rapporto molare $[F/(M+U)]$, la proporzione degli uroni trasmettenti segnale a ~80.5ppm.
3. Per quanto concerne i picchi attribuibili alla formaldeide libera (specie metilen-glicoliche) presente all'interno delle resine collanti, il confronto tra gli spettri suggerisce che l'intensità (e l'integrale) di tali segnali è relativamente alta, in ognuna della MUF analizzate. Il fenomeno descritto, appare essere di rilevante importanza soprattutto se considerato congiuntamente a quello dell'abbassamento del contenuto di melammina. Nelle MUF caratterizzate da un elevato rapporto M:U, l'alta reattività della melammina nei confronti della formaldeide, limita infatti il rilascio di quest'ultima da parte dei materiali incollati con le resine. Per questa ed altre ragioni, l'integrale del picco della formaldeide libera non può essere considerato indicativo delle potenziali emissioni di formaldeide. Quando però il rapporto M:U si abbassa drasticamente (come ad es. nel caso della MUF n.7), gli effetti benefici dovuti alla presenza di melammina si minimizzano. Di

conseguenza la resina collante assomiglierà sempre di più ad una classica UF di alte prestazioni, ma caratterizzata da una elevata proporzione di gruppi chimici coinvolgenti l'urea, tipicamente instabili alle alte temperature e all'idrolisi. In tali resine, l'integrale del picco della formaldeide libera, rappresenta un dimostrato indice delle potenziali emissioni di formaldeide da parte dei pannelli di particelle incollati con le stesse.

In considerazione dei fenomeni descritti, è quindi evidente che a pari area integrata del segnale trasmesso a 84.77, la diminuzione del rapporto M:U nelle MUF analizzate aumenterà il rischio di avere resine collanti inaccettabili a causa dell'elevato rilascio di formaldeide. La riduzione di melammina causerà anche un probabile calo nei valori di resistenza alle variazioni termo-igrometriche dei materiali collanti induriti.

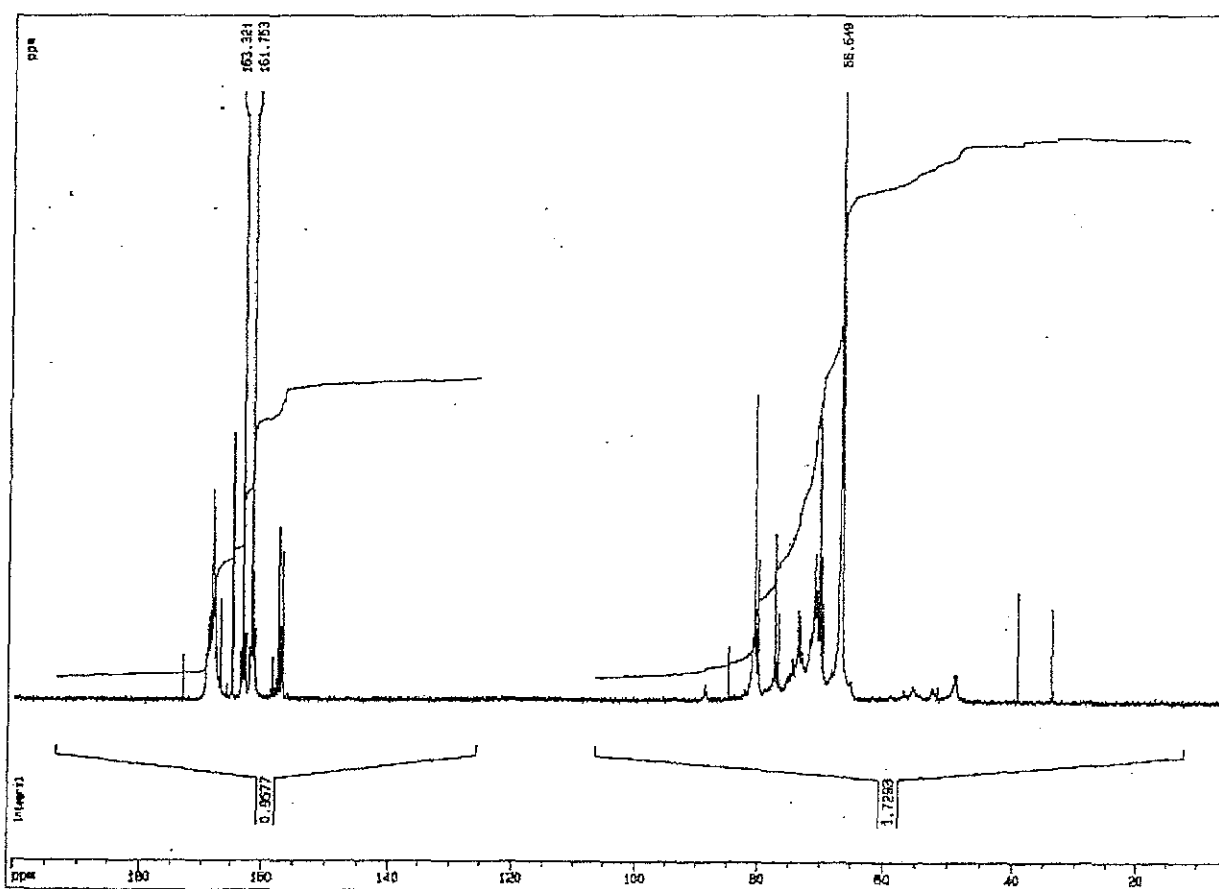


Figura III.1.3. 3 Spettro della MUF n.4. Rapporto in peso M:U=40:60 e rapporto molare $[F/(M+U)]=1.9$

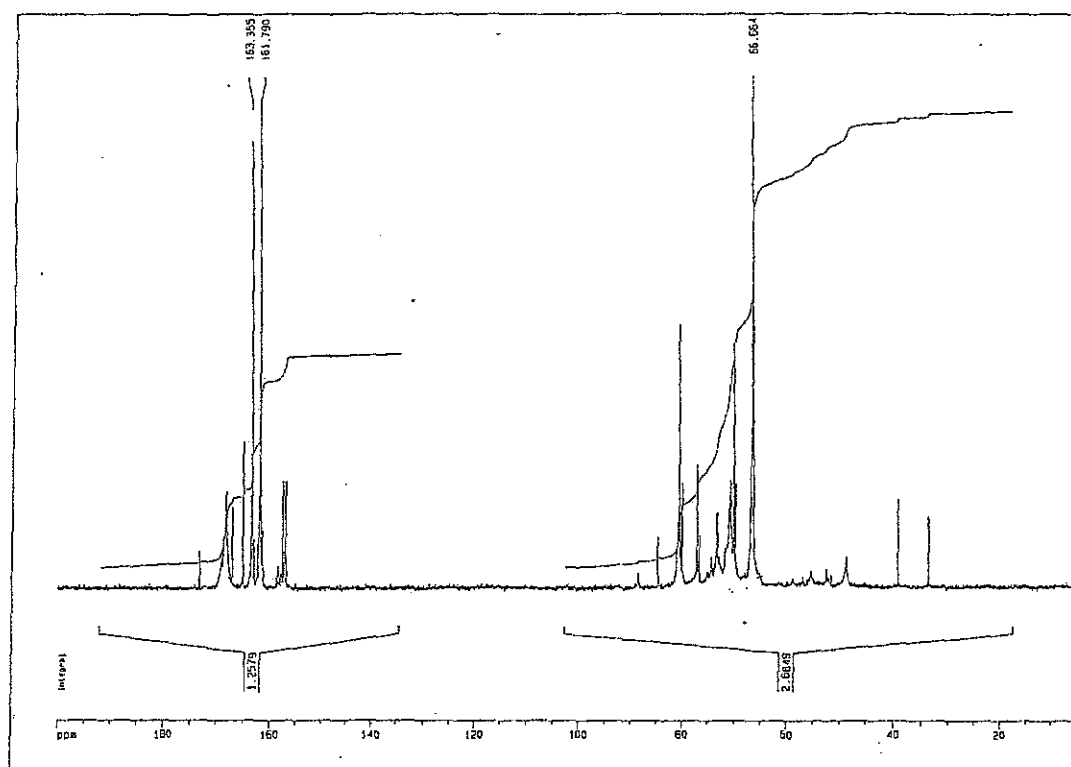


Figura III.1.3. 4 Spettro della MUF n.5. Rapporto in peso M:U=30:70 e rapporto molare $[F/(M+U)]=1.9$

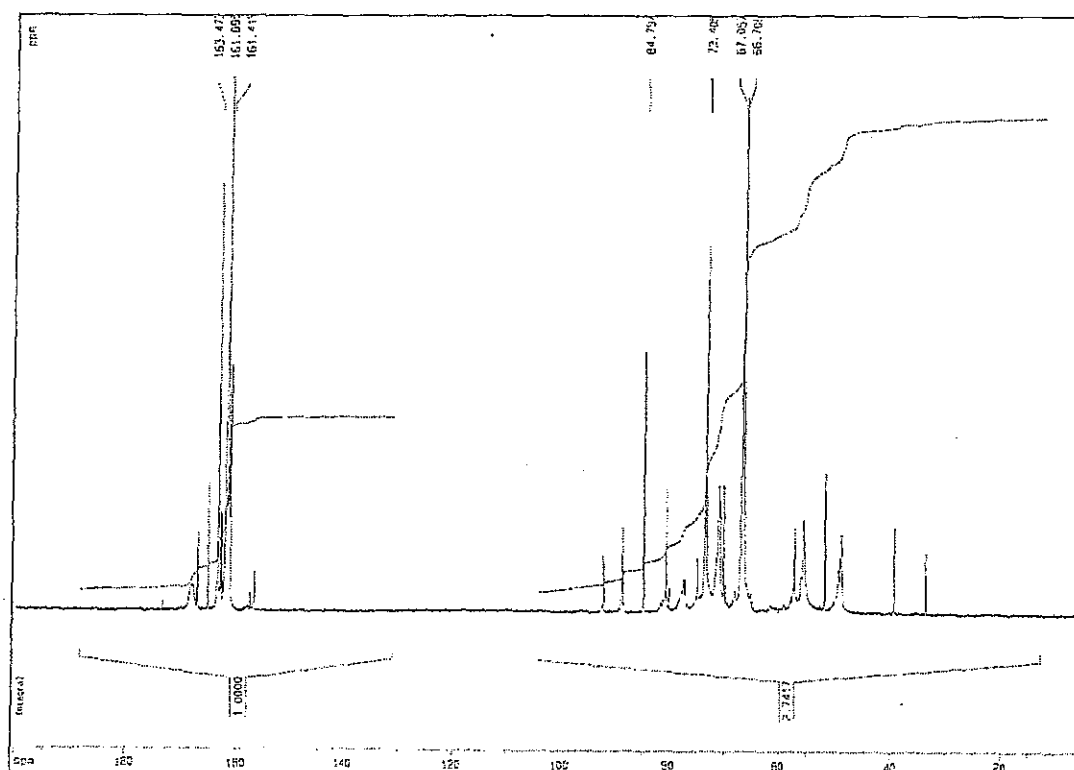


Figura III.1.3. 5 Spettro della resina MUF n.7. Rapporto in peso M:U=10:90 e rapporto molare $[F/(M+U)]=1.9$.

Appare inoltre importante sottolineare che gli spettri della MUF n. 4 e 5 (Figura III.1.3. 3 Figura III.1.3. 4), presentano numerose similitudini a riprova del fatto che la lieve variazione nel contenuto di melammina non condiziona in modo forte la natura dei prodotti chimici di reazione. E' possibile quindi ipotizzare che le due resine collanti avranno un comportamento molto simile a riguardo dei valori di resistenza attesi.

III.1.4 Considerazioni e conclusioni a riguardo dei risultati ottenuti

Il processo di caratterizzazione delle MUF sintetizzate in laboratorio, è stato condotto utilizzando metodi combinati d'analisi fisica e chimica dei materiali. Obiettivi del presente studio erano, la valutazione della qualità delle resine formulate e prodotte, ma anche l'approfondimento generale delle conoscenze in materia MUF. A tal fine, sono state raccolte numerose informazioni concernenti:

1. Gli effetti della composizione chimica delle resine collanti sulle proprietà dei prodotti di reazione.
2. L'analisi del comportamento termico e meccanico dei polimeri termoidurenti, e costruzione dei diagrammi CHT.
3. L'analisi degli effetti dovuti a variazioni nelle proporzioni d'induritore e negli estratti secchi delle resine collanti, sulle prestazioni dei materiali testati.

Sulla base dei risultati ottenuti è possibile affermare, che il metodo di sintesi e la sequenza d'addizione dei costituenti (urea-melammina-urea) adottati nel corso del presente studio, favoriscono la preparazione di MUF, aventi ottime caratteristiche chimiche e di resistenza meccanica. Lo schema di sintesi adottato è, infatti, basato sulla conoscenza dei principi di reattività specifica dei composti, che consentono il massimo sfruttamento delle potenzialità dei materiali impiegati.

1. A riguardo della composizione chimica delle resine collanti, è stato verificato che le migliori prestazioni si ottengono utilizzando la MUF di formulazione n.1. Diminuendo progressivamente la proporzione di formaldeide, decresce la densità di reticolazione e con questa anche la stabilità termica e dimensionale dei polimeri induriti. Le analisi TMA e ABES hanno infatti evidenziato che i valori di resistenza meccanica a dei provini incollati con le MUF, decrescono in funzione del rapporto molare $[F/(M+U)]$ delle stesse. Il fenomeno descritto è tuttavia accompagnato da una probabile riduzione delle potenziali emissioni di formaldeide e quindi da un miglioramento della compatibilità ambientale dei prodotti.

La medesima tendenza, sebbene meno marcata, si evidenzia quando ad essere analizzate sono resine MUF, aventi il medesimo rapporto molare e variabile rapporto in peso M:U.

Lo studio degli spettri ^{13}C NMR, ha infatti rivelato che esistono sostanziali differenze nella natura dei prodotti di reazione. La correlazione tra le caratteristiche dei medesimi e le proprietà dei materiali incollati con le resine, appare tuttavia leggermente più complicata, rispetto al caso illustrato precedentemente.

I risultati della TMA e della ABES hanno dimostrato che la diminuzione nella proporzione di melammina causa, così come sospettato, una generale riduzione del modulo d'elasticità apparente e della resistenza a trazione dei provini incollati con le differenti MUF. Appare però chiaro che tali risultati sono influenzabili dalla scelta degli appositi parametri d'analisi e/o dall'insorgenza di fenomeni fisici condizionanti le prestazioni finali dei provini testati. E' stato infatti verificato che la scelta di una bassa temperatura d'indurimento dell'adesivo (analisi ABES), e l'elevata capacità di dispersione degli stress da parte della linea di colla (analisi TMA), possono appiattire tutte le variazioni osservate. Resine collanti caratterizzate da variabili rapporti in peso M:U danno cioè luogo a medesime prestazioni. D'altro canto i valori di m , calcolati in funzione della freccia minima di deflessione ottenuta in TMA, dimostrano che la densità della rete polimerica indurita decresce progressivamente passando dalla MUF n.1 (M:U=47:53) alla MUF n.7 (M:U=10:90).

L'analisi complessiva dei risultati descritti suggerisce quindi che le prestazioni dei materiali incollati con questa serie di resine MUF saranno elevate, ed entro certi limiti simili, nei riguardi della resistenza massima alle sollecitazioni. L'abbassamento della densità di reticolazione determinerà tuttavia, congiuntamente ad altri fattori, un sensibile calo nella stabilità degli stessi alle variazioni termo-igrometriche degli ambienti di messa in opera. L'aumento della proporzione di gruppi chimici coinvolgenti l'urea e sensibili ad idrolisi accentuerà questo fenomeno, provocando un incremento del rischio d'alte emissioni di formaldeide, da parte dei prodotti.

2. Relativamente al comportamento termico e meccanico delle resine collanti, è stato verificato che i cambiamenti nei valori di rigidità di sistemi legno-colla, testati a tassi costanti d'incremento della temperatura, riflettono alcune importanti variazioni nella struttura molecolare dei polimeri. Il processo di policondensazione, e di conseguenza i cambiamenti di stato dell'adesivo, possono essere quindi agevolmente seguiti utilizzando la TMA. Quest'ultima consente inoltre la costruzione dei diagrammi CHT, utili strumenti

d'esplorazione del comportamento dell'adesivo durante i processi d'applicazione industriale.

I risultati delle analisi termomeccaniche (TMA) hanno inoltre dimostrato che, a pari resina collante, la scelta del gradiente d'incremento della temperatura, condiziona fortemente le prestazioni dell'adesivo indurito in presenza di un substrato legnoso. Gradienti elevati causano infatti una rapida immobilizzazione della MUF in una rete covalente tridimensionale di scarsa rigidità, determinando così una sostanziale diminuzione del modulo d'elasticità apparente dei provini. Tale fenomeno appare essere di rilevante importanza, in quanto suggerisce informazioni preziose a riguardo della scelta di parametri di produzione industriale, atti a massimizzare le potenzialità dei materiali di sintesi.

Ulteriori importanti informazioni riguardanti il comportamento termico dell'adesivo, possono essere ottenute provocando l'indurimento dello stesso in condizioni isotermitiche. A tal proposito i risultati delle analisi ABES hanno dimostrato che la scelta della temperatura condiziona, ancora una volta, sia la rapidità di sviluppo delle resistenze sia i valori di resistenza massima dei provini, sollecitati a sforzo di taglio per trazione. Appare chiaro che esiste una relazione di proporzionalità tra i valori di massima resistenza ottenuti e la temperatura adottata. Al di sopra dei 140°C sopraggiungono tuttavia fenomeni di degradazione termica delle resine e/o del substrato, che diminuiscono le prestazioni dei materiali incollati.

3. A riguardo delle variazioni nella proporzione d'induritore e dell'estratto secco delle resine collanti, è stato infine verificato che proporzioni di NH_4Cl superiori al 3% non migliorano i valori di resistenza massima dei provini testati utilizzando la ABES machine. Inoltre, l'eccessiva diluizione della miscela collante, causata da dosi massicce di soluzione indurente, provoca un netto abbassamento delle potenzialità delle resine collanti.

III.1.5 Referenze bibliografiche

- [1] Bolton A.J. *et al.*: *Physical aspects of wood Adhesive bond formation with formaldehyde based adhesives. Part I. The effect of curing conditions on the physical properties of urea-formaldehyde films.* *Holzforschung* 41, pag. 155-158. 1987
- [2] Breitmaier E. *et al.* : *Carbon-13 NMR Spectroscopy, 3rd edition.* VCU Weinheim. 1987
- [3] Burnet G.M. : *Mechanism of polymer reaction.* Interscience N.Y. 1954
- [4] Cremonini C.: *Amelioration del la resistance a l'eau des resines uree formaldehyde* - Tesi di Dottorato, Université Henry Poincare, Nancy 1-Francia 1999
- [5] Dunky M.: *Influence of the adhesive on the bonding process and the properties of wooden products- COST Action E13-WG 1, Report on state of the Art.* 2001
- [6] Garcia R. *et al.*: *Cross-linked and entanglement networks in thermomechanical analysis of polycondensation resins* - *Journal of Applied Polymer Science*, n.70, pag.1111. 1998
- [7] Humphrey P. E. : *A device to test adhesive bonds.* U.S. patent n.5,176,028. U.S. Patent Office, Washington D.C. 1993
- [8] Humphrey P. E. *et al.*: *A technique to evaluate the Bonding Reactivity of thermosetting adhesives.* *J. Testing and Evaluation* 17(6), pag 323-328. 1989
- [9] Humphrey P.E.: *The bonding speed of Adhesives: an Automated Evaluation System- 33rd International Particleboard/Composite Materials Symposium.* 2000
- [10] Kamoun C. *et al.* *Particleboard I.B. forecast by TMA bending in MUF adhesives curing* - *Holz Roh Werkstoff* 2000. Documento in corso di stampa
- [11] Kamoun C.: *Mise au point de nouveaux adhésifs aminoplastiques pour panneaux de particules* - Tesi di Dottorato, Université Henry Poincaré, Nancy 1-Francia. 2000
- [12] Lindner T.: *The Characterization of thermosetting resins during hot-pressing* - Diploma Thesis, University of Hamburg - Department of Wood Science and Technology. Marzo 2000
- [13] Lu X. *et al.*: *Curing conditions effects on the characteristics of thermosetting adhesives-bonded wood joints-Part I: Substrate influence on TTT and CHT curing diagrams of wood adhesives-* *Holz als Roh-und Werkstoff*, n.56, pag. 339-346. 1998
- [14] Luchi G.: *Indagine sulla sensibilità all'acqua di colle sintetiche termoindurenti. Contributi scientifico pratici per una migliore conoscenza ed utilizzazione del legno.* Quaderni CNR XIII (26) Roma. 1970
- [15] Mercer A.T. *et al.*: *A ¹³C-NMR Analysis method for MF and MUF Resins Strenght and Formaldehyde Emission from Wood Particleboard. I. MUF Resins* - *Journal of Applied Polymer Science*, n.61, pag.1687-1695. 1996
- [16] Mercer T.A. *et al.*: *Considerations on the priciples of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboards-* *Holzforschung und Holzverwertung*, n.3, pag.51-54. 1994
- [17] Myers G.E.: *Use of acid scavengers to improve durability of acid-catalyzed adhesive wood bonds-* *For. Prod. J.* 33 (4), pag. 35 -41. 1983

- [18] Odian G.: *La polymerisation, Principes et applications* - Ed. Polytechnica. 1994
- [19] Panangama L.A. et al.: *A ¹³C-NMR Analysis method for MUF and MF resin strength and Formaldehyde Emission*- Journal of Applied Polymer Science, n.59, pag.2055-2068. 1996
- [20] Pizzi A. et al.: Journal of Applied Polymer Science n.58, pag. 109.1995
- [21] Pizzi A. et al.: *Lignocellulosic Substrates Influence on TTT and CHT Curing Diagrams of Polycondensation Resins*- Journal of Applied Polymer Science, n.71, pag. 915-925. 1999
- [22] Pizzi A. et al.: *TTT and CHT curing diagrams of water-borne polycondensation resins on lignocellulosic substrates* - Journal of Applied Polymer Science, 2001. Documento in corso di stampa
- [23] Pizzi A.: *Advanced wood adhesives Technology*- Marcel Dekker Inc., New York. 1994
- [24] Pizzi A.: *On the correlation of some theoretical and experimental parameters in polycondensation cross-linked networks*- Journal of Applied Polymer Science, n.63(3), pag. 603-617. 1997
- [25] Presch E. et al.: *Tables of Spectral Data for structure and determination of organic components*. 2 edition, Springer- Varlag, Berlin 1989
- [26] Selbo M.L.: *Performances of melamine resin adhesives in various exposure*. Forest Prod. J. 21(5) pag.475-783. 1965
- [27] Soulard C. et al.: *Uron and Uron-Urea-Formaldehyde resins*- Journal of Applied Polymer Science, n.72, pag.277-289. 1999
- [28] Troughton G.E.: *Effect of degree of cure on the acid hydrolysis rates of formaldehyde glue-wood samples*. J. Inst. Wood Sci. 23 pag.51-96. 1969
- [29] Yin S. et al.: *Thermomechanical Analysis of Wood/Aminoplastic Adhesives Joints Cross-Linking-UF, MUF, PMUF*- Holzforschung, n.49, pag. 575-580. 1995
- [30] Yin S.: *Caracterisation par analyses thermiques de la polycondensation d'adhésifs aminoplastes et du durcissement de composites modèles bois-adhésifs*- Tesi di Dottorato, Université Henry Poincare, Nancy 1-Francia 1994
- [31] Zhao C. et al.: *Fast Advancement and Hardening Accelration of Low-Condensation Alkaline PF Resins by Esters and Copolymerized Urea*- Journal of Applied Polymer Science n.74, pag. 359-378. 1999

III.2

Additivi per resine amminoplastiche di tipo MUF

III.2 Additivi per resine amminoplastiche di tipo MUF

Lo sviluppo dell'industria dei pannelli derivati dal legno e quella dell'impregnazione della carta è fortemente legato all'uso di adesivi di natura sintetica: in breve, in assenza di questi prodotti tale settore industriale non esisterebbe. Negli ultimi dieci anni il consumo europeo della vasta gamma di pannelli derivati dal legno è aumentato di circa il 30% (dati rilevati dalla European Panels Federation). Tale fenomeno, è stato accompagnato da una costante e attenta attività di ricerca industriale volta a migliorare la qualità dei prodotti, nell'intento di favorirne un'ulteriore espansione dei campi d'impiego. Il contemporaneo insorgere di nuove restrizioni a tutela dell'ambiente, ha condizionato ed indirizzato le politiche aziendali verso la scelta di processi produttivi e l'utilizzo di materiali collanti aventi un limitato tasso di impatto ambientale. Sono stati così messi a punto sistemi di recupero e di reintegrazione nei processi produttivi di sostanze inquinanti, altrimenti riversate nell'ambiente. Notevoli progressi sono stati inoltre compiuti con l'introduzione di adesivi per pannelli caratterizzati da un limitato rilascio di sostanza tossiche e cancerogene, quali ad esempio la formaldeide. Allo stato attuale persiste comunque un conflitto di interessi tra le specifiche di qualità e costo dei prodotti e quelle di compatibilità ambientale degli stessi. Un'ulteriore inasprimento delle regolamentazioni - dovuto ad esempio all'introduzione di standard più severi e limitanti - potrebbe inoltre sbilanciare questo equilibrio precario causando notevoli problemi di natura socioeconomica. La ricerca scientifico-tecnologica si indirizza quindi al presente verso l'introduzione di materiali innovativi, in grado di potenziare le prestazioni e di abbassare nello stesso tempo il grado di tossicità delle principali resine collanti per legno disponibili sul mercato.

Scopi della ricerca, i cui risultati saranno presentati e discussi nei paragrafi successivi, riguardano la sperimentazione di nuovi additivi non tossici, che consentano di minimizzare la quantità di resina collante MUF utilizzata nell'incollaggio dei pannelli di particelle, pur garantendo le caratteristiche di resistenza e durata degli stessi specificatamente richieste dalle vigenti normative europee.

Gli additivi sperimentati, prodotti industrialmente e venduti sul mercato europeo come solventi, sono denominati commercialmente come: Metilale, Etilale, Dioxolano, Propilale

e Butilale. Le proprietà fisico-chimiche di tali prodotti, sono esposte in dettaglio nel paragrafo II.3 del capitolo dedicato ai materiali e metodi.

III.2.1 *Fasi della ricerca*

La ricerca è stata condotta attraverso tre fasi:

1. Nella prima fase, le potenzialità degli additivi sono state testate analizzando in TMA (analisi termomeccanica) la rigidità finale dei provini incollati con le miscele resina MUF+additivo.
2. Nella seconda fase, sono stati realizzati e testati pannelli di particelle incollati con quantità decrescenti di MUF e quantità costanti dell'additivo considerato più promettente.
3. Nella terza fase, sono state condotte alcune analisi al fine di fornire una spiegazione logica del processo d'interazione chimica tra resine collanti e additivi.

III.2.2 *Prima fase: Analisi termomeccaniche (TMA)*

Nel corso del presente studio, l'analizzatore termomeccanico (TMA) è stato utilizzato per saggiare e comparare i *moduli d'elasticità apparente* di provini incollati con resine amminoplastiche pure di tipo MUF e con resine MUF miscelate a variabili proporzioni di additivo. La TMA è stata impiegata ancora una volta in modalità flessione, e le analisi sono state condotte a tassi costanti d'incremento della temperatura pari a 10°C/min, in un intervallo compreso tra 25 e 230°C. Ogni analisi è stata replicata 3 volte; i risultati dei valori medi dei *massimi moduli d'elasticità apparente* e della corrispondente freccia di deflessione ottenuta in TMA, sono rappresentati in Tabella III.2. 1 .

Come già descritto nel capitolo relativo alle analisi strumentali, *il massimo modulo d'elasticità apparente* di un sistema legno-colla, è un indice della rigidità finale dei provini incollati. Esso dipende, infatti, dal valore della freccia d'inflessione e quindi, dalla deformazione dei materiali sollecitati nel corso dell'analisi. A parità di condizioni sperimentali (gradienti d'incremento della temperatura, natura dimensioni e forma dei provini di legno utilizzati), quest'ultima varia in funzione della quantità e della qualità di adesivo impiegato. Per questa ragione, la valutazione dei *massimi moduli d'elasticità apparente* può favorire il confronto tra resine collanti di differente natura. Recenti studi [5][6][7], hanno inoltre dimostrato l'esistenza di una correlazione lineare, tra i valori di resistenza a trazione dei pannelli di particelle prodotti con una specifica resina, e la deflessione minima della stessa ottenuta in TMA. Lo strumento può quindi essere utilizzato come rapido e affidabile mezzo di previsione delle prestazioni dei materiali incollati ancora prima della fabbricazione degli stessi.

Nome commerciale dell'additivo testato	Proporzione di additivo espresso in % sull'estratto secco della MUF	Proporzione di induritore NH ₄ Cl espressa in % sull'estratto secco della resina MUF utilizzata	Valore medio del massimo modulo d'elasticità apparente ottenuto in TMA (MPa)		Valore medio freccia minima d'inflexione ottenuta in TMA (µm)	
			Rapporto molare della MUF ¹ [F/(M+U)] =1.5	Rapporto molare della MUF ² [F/(M+U)] =1.2	Rapporto molare della MUF ¹ [F/(M+U)] =1.5	Rapporto molare della MUF ² [F/(M+U)] =1.2
Nessun additivo	-	1.5%	2995	2223	24.38	32.85
Metilale	3%	1.5%	3026	2523	24.13	28.94
	10%	1.5%	4059	3581	17.99	20.39
	20%	1.5%	5231	3733	13.96	19.56
Etilale	3%	1.5%	3207	2744	22.77	26.61
	10%	1.5%	3963	4200	18.43	17.39
	20%	1.5%	4859	3206	15.03	22.78
Dioxolano	3%	1.5%	3564	2442	20.49	29.90
	10%	1.5%	2823	2842	25.87	25.70
	20%	1.5%	2893	2831	25.24	25.80
Propilale	3%	1.5%	-	2890	-	25.27
	10%	1.5%	-	2695	-	27.10
	20%	1.5%	-	2486	-	29.38
Butilale	3%	1.5%	-	2473	-	29.53
	10%	1.5%	-	2302	-	31.72
	20%	1.5%	-	2013	-	36.28

Tabella III.2. 1 Valori medi dei massimi moduli d'elasticità apparente e delle corrispondenti frecce di deflessione, ottenuti in TMA per le diverse miscele composte da resina MUF + Additivo.

I risultati delle analisi TMA rappresentati in Tabella III.2. 1, evidenziano che l'impiego di alcuni degli additivi testati (Metilale e Etilale), favorisce un netto incremento delle prestazioni dei sistemi legno-colla e quindi delle resine MUF indurite a tassi costanti d'incremento della temperatura. In particolare:

¹ Resina MUF prodotta e commercializzata dalla Sadepan Chimica - Italia

² Resina MUF prodotta e commercializzata dalla Chimica Pomponesco - Italia

I. Per quanto concerne i test condotti su provini incollati con resine MUF addizionate a quantità crescenti di Metilale i dati in Tabella III.2. 1 , rappresentati in dettaglio nella Figura III.2. 1 e nella Figura III.2. 2, sottolineano che l'aggiunta di quantità crescenti di additivo, determinano un aumento consistente dei valori dei massimi *moduli d'elasticità apparente* dei sistemi legno-colla. I sistemi sono cioè più rigidi, e danno luogo a deformazioni inferiori (minori valori della freccia minima di inflessione) quando sollecitati a sforzo di flessione. In particolare:

- Nella resina MUF avente un rapporto molare $[F/(M+U)]=1.5$, il valore del massimo *modulo d'elasticità apparente* aumenta dell'1% del 35% e del 75%, a seguito dell'aggiunta di proporzioni di Metilale, rispettivamente pari al 3, 10 e 20%.
- Nella resina MUF avente un rapporto molare $[F/(M+U)]=1.2$, il valore del massimo *modulo d'elasticità apparente* aumenta invece del 13%, del 61% e del 68%, a seguito dell'aggiunta proporzioni di Metilale, rispettivamente pari al 3, 10 e 20%.

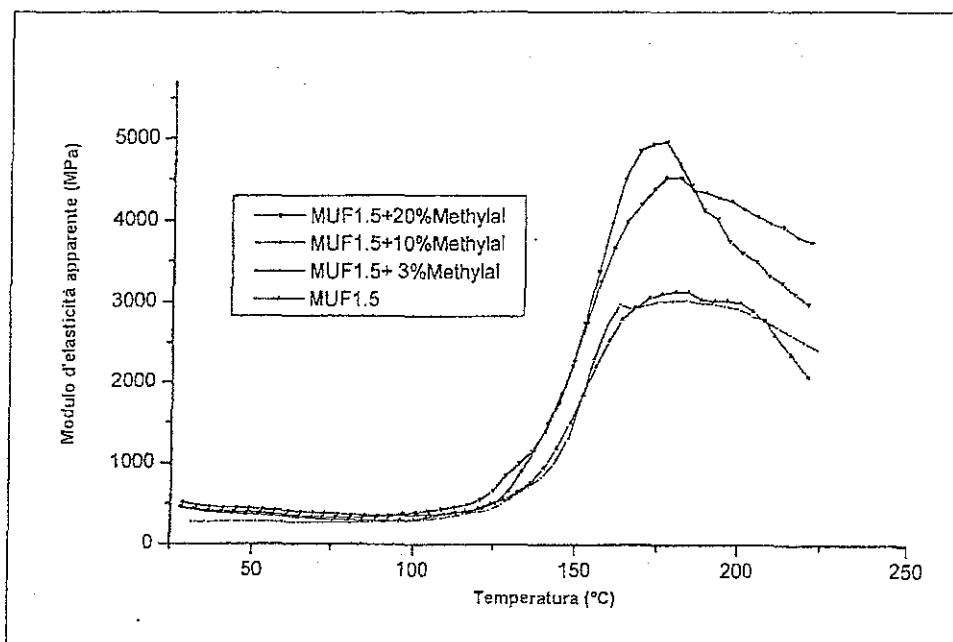


Figura III.2. 1 MUF r.m. $[F/(M+U)]=1.5$ pura e addizionata a quantità crescenti (3%, 10% e 20%) di Metilale.

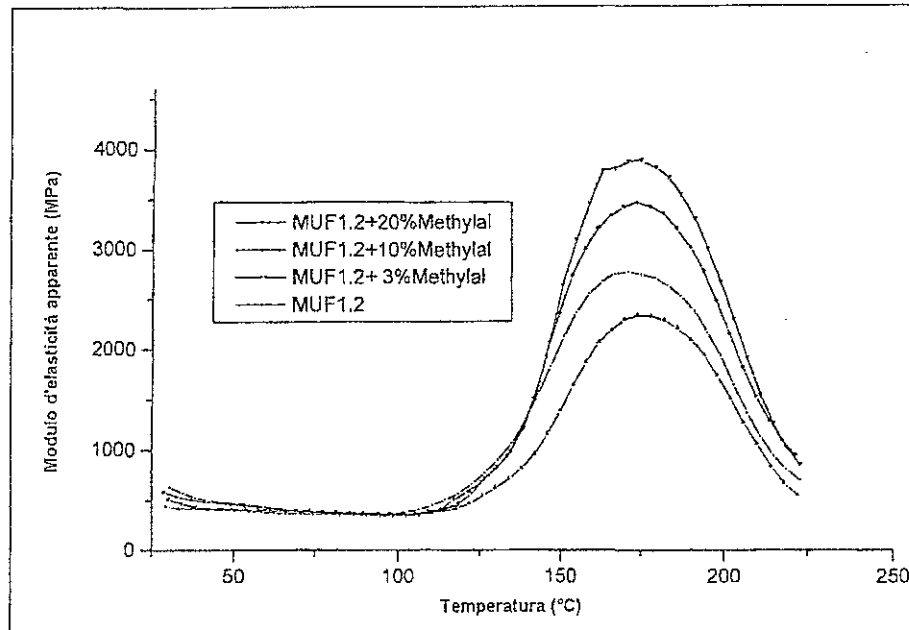


Figura III.2. 2 MUF r.m. $[F/(M+U)]=1.2$ pura e addizionata a quantità crescenti (3%, 10% e 20%) di Metilale.

2. Per quanto concerne l'uso dell'Etilale, i risultati delle analisi termomeccaniche rappresentati in dettaglio in Figura III.2. 3 e Figura III.2. 4 , evidenziano che anche l'aggiunta di questo prodotto determina un miglioramento sostanziale delle prestazioni dei sistemi legno-colla testati in TMA. In particolare:

- Nel caso della MUF avente un rapporto molare $[F/(M+U)]=1.5$, il valore del *massimo modulo d'elasticità apparente* aumenta del 7, 32 e 62% aggiungendo alla resina porzioni di additivo rispettivamente pari a 3, 10 e 20%.
- Nel caso della MUF avente un rapporto molare $[F/(M+U)]=1.2$, il valore del *massimo modulo d'elasticità apparente* aumenta del 23, 89, e 44% aggiungendo alla resina porzioni di additivo rispettivamente pari a 3, 10 e 20%. In questo secondo caso appare altresì evidente che diminuendo il rapporto molare della resina decresce anche la quantità di additivo in grado di massimizzare le potenzialità della stessa. Il fenomeno osservato potrebbe ascriversi ad un'eccessiva diluizione della resina collante - intesa come diminuzione critica del rapporto molare della MUF - oppure più semplicemente ad un errore di natura sperimentale.

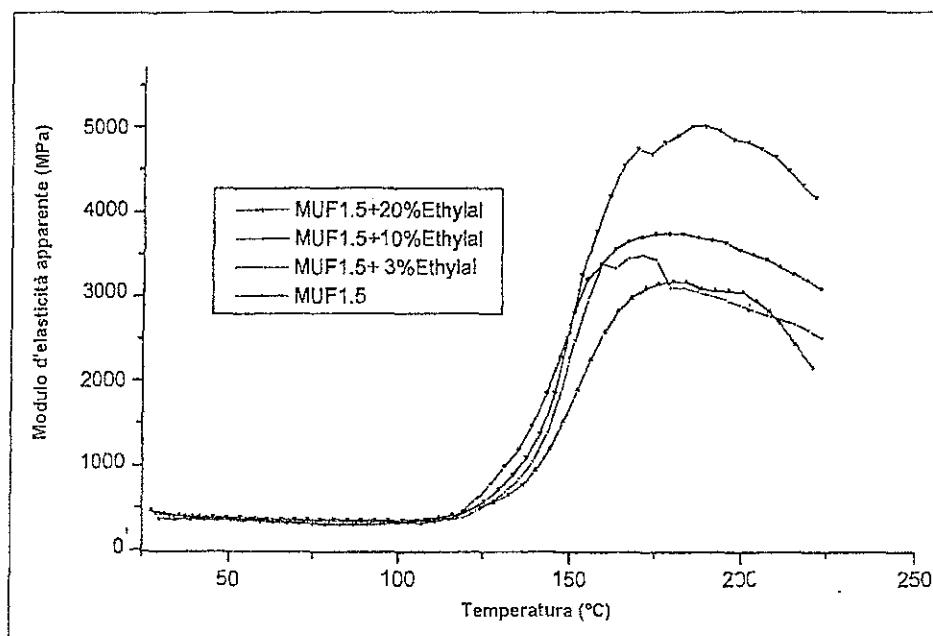


Figura III.2.3 MUF r.m. $[F/(M+U)]=1.5$ pura e addizionata a quantità crescenti (3%, 10% e 20%) di Etilale.

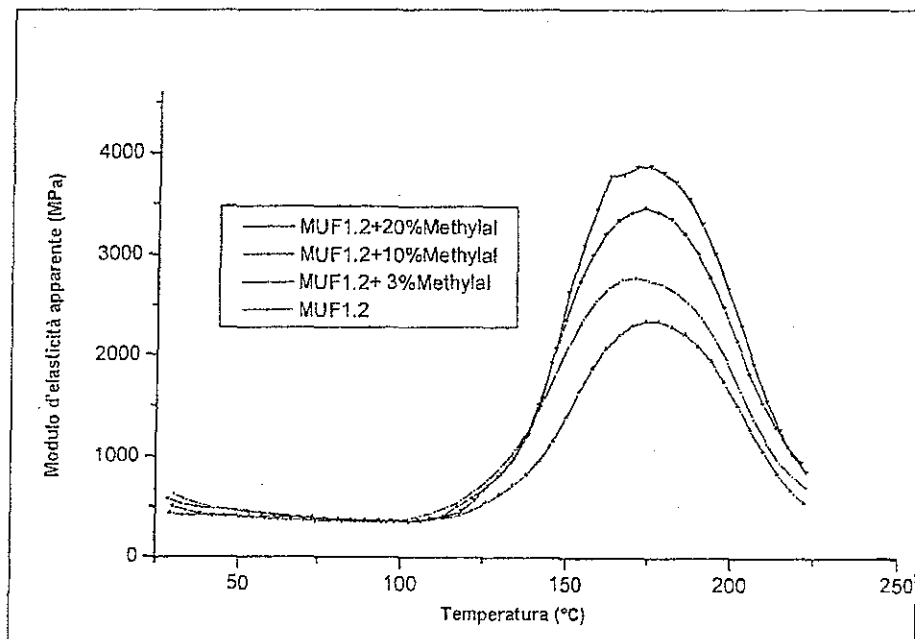


Figura III.2.4 MUF r.m. $[F/(M+U)]=1.2$ pura e addizionata a quantità crescenti (3%, 10% e 20%) di Etilale.

3. Relativamente all'impiego del Dioxolano i risultati delle analisi TMA (Tabella III.2. 1), hanno messo in evidenza che anche l'addizione di questo prodotto favorisce incrementi nei valori dei *massimi moduli d'elasticità apparente* dei provini incollati utilizzando la MUF avente un rapporto molare $[F/(M+U)]=1.2$. Tali valori aumentano del 10, 28 e 27% aggiungendo alla resina porzioni di additivo pari al 3, 10 e 20%. Nel caso dell'impiego del Dioxolano come additivo alla MUF avente un rapporto molare $[F/(M+U)]=1.5$, i valori dei massimi moduli d'elasticità apparente crescono del 10% a seguito dell'aggiunta di un 3% di prodotto alla resina. Aumentando la proporzione di Dioxolano al 10 e quindi al 20%, si sono verificate però delle perdite di prestazioni da parte dei provini incollati il cui modulo diminuisce rispettivamente del 5 e 3% rispetto a quello della MUF pura.

4. Per quanto concerne gli altri additivi testati (Propilale e Butilale), alcuni miglioramenti sono stati ottenuti a seguito dell'impiego del Propilale. I risultati delle analisi termomeccaniche, dimostrano tuttavia che l'efficacia dell'additivo si attenua (diminuzione dei valori dei *massimi moduli d'elasticità apparente* dei provini) aumentando la proporzione dello stesso all'interno della MUF testata. I dati rappresentati in Tabella III.2. 1 indicano inoltre che l'addizione del Butilale non dà luogo ad alcun miglioramento significativo delle prestazioni dei sistemi legno-colla analizzati. Il fenomeno potrebbe rappresentare una conseguenza diretta della insolubilità del prodotto in acqua [9] ed indicare che le reazioni chimiche, determinanti gli osservati miglioramenti nelle prestazioni delle resine collanti, avvengono probabilmente in fase omogenea in soluzione acquosa.

Dall'osservazione dei diagrammi rappresentati nelle Figure III.2. 1 ,2,3,4 è possibile inoltre trarre un'altra importante conclusione. L'impiego degli additivi quali ad esempio il Metilale e l'Etilale causa, sia un aumento consistente dei massimi moduli d'elasticità apparente dei provini analizzati, sia un innalzamento del tasso d'incremento del modulo dei sistemi legno-colla. Questo fenomeno potrebbe indicare che:

- Gli acetali esercitano un ruolo di semplici acceleratori dell'indurimento del sistema.

- Gli acetali accelerano la formazione della rete polimerica tridimensionale attraverso l'incremento della funzionalità di uno dei reagenti.
- Gli acetali reagiscono con la resina e la sua reazione incomincia prima di ogni altra reazione di reticolazione. Il possibile incremento della energia di dissipazione viscoelastica, comincia quindi prima della formazione della rete polimerica tridimensionale, e cresce progressivamente durante l'indurimento del sistema.

III.2.3 *Effetto dell'aggiunta del Metilale sulle proprietà di resistenza a trazione trasversale dei pannelli di particelle.*

Al fine di convalidare i risultati ottenuti attraverso le analisi termomeccaniche e di verificare in concreto gli effetti dell'aggiunta del Metilale sulle proprietà dei materiali incollati con una specifica resina di tipo MUF³, una serie limitata di pannelli di particelle è stata prodotta in laboratorio. Sono stati fabbricati pannelli di tipo omogeneo, costituiti cioè da un unico strato di particelle omogeneamente ripartite nel senso dello spessore del pannello stesso; ogni tipologia di pannello è stato prodotta in due esemplari⁴. I vantaggi ed i limiti derivanti dall'impiego dell'additivo, sono stati evidenziati comparando le prestazioni dei quattro tipi di pannelli, preparati utilizzando quantità progressivamente decrescenti resina MUF, miscelata ad un 10% (quantità calcolata sull'estratto secco della MUF) di Metilale.

I risultati, delle prove a trazione trasversale eseguite in conformità alla DIN 52365/65 [3] (Tabella III.2. 2), confermano l'attendibilità dei dati ottenuti in TMA e dimostrano chiaramente che il Metilale può essere utilizzato per potenziare le proprietà di resine amminoplastiche di tipo MUF.

- A pari proporzione di MUF (pannelli n.1 e 2), l'aggiunta del Metilale determina infatti, un netto incremento delle prestazioni dei pannelli di particelle. La resistenza media dei provini sollecitati a trazione trasversale secondo le modalità stabilite dal V20, aumenta infatti del 33,7% a seguito dell'aggiunta dell'additivo.
- L'impiego del Metilale può inoltre compensare a pieno una riduzione del 20% di resina MUF. Le caratteristiche di resistenza a trazione dei pannelli di particelle restano cioè invariate nonostante la diminuzione della quantità di colla utilizzata (pannello n.3).
- Riducendo ulteriormente (ossia del 40%) la proporzione di resina MUF, i valori di resistenza media a trazione trasversale decrescono lievemente anche se le prestazioni dei pannelli di particelle sono ancora sufficientemente elevate tali da superare ampiamente le specifiche richieste dal V20.

³ Resina MUF prodotta e commercializzata dalla Sadepan Chimica - Italia

⁴ Maggiori particolari, concernenti le modalità (spessore, tempo, temperatura e pressione) di fabbricazione dei pannelli sono disponibili nel capitolo dedicato ai "Materiali e metodi".

Tipo di pannello n.	Proporzione di MUF (in % sul peso delle particelle di legno)	Proporzione di NH_4Cl * (in % sull'estratto secco della MUF)	Proporzione di Metilale (in % sull'estratto secco della MUF)	Resistenza media a Trazione trasversale (MPa) dei pannelli (test V20)	Resistenza media a trazione trasversale dei pannelli (MPa) dopo il trattamento in acqua bollente (test V100 modificato)
1	10	2	-	1.01	0.40
2	10	2	10	1.34	0.39
3	8	2	10	1.03	0.30
4	6	2	10	0.83	0.18

Tabella III.2. 2 Proporzione di colla, induritore (NH_4Cl) e Metilale nei 4 tipi di pannelli di particelle prodotti in laboratorio. * NH_4Cl in soluzione acquosa al 20%

Dall'analisi dei risultati appare inoltre evidente che l'utilizzo del Metilale non modifica la resistenza dei provini sottoposti ad un ciclo d'invecchiamento in acqua bollente (confronto tra il pannello n.1 e 2). L'abbassamento dei valori osservabile nei pannelli di tipo 3 e 4, può essere interpretato come una conseguenza diretta del forte decremento nella quantità di MUF e non un come uno svantaggio legato all'impiego dell'additivo.

I risultati ottenuti devono inoltre essere considerati come puramente indicativi; in questa fase di sperimentazioni preliminari si è voluto dimostrare che l'aggiunta del Metilale può compensare forti riduzioni nella quantità di costose resine MUF utilizzate nell'incollaggio dei pannelli. D'altro canto, quello che emerge e che potrebbe rappresentare un enorme vantaggio in termini di miglioramento della compatibilità ambientale degli attuali adesivi per legno, riguarda la possibilità di utilizzare il Metilale per aumentare le prestazioni di una nuova categoria di resine collanti, caratterizzate da un basso tenore di componenti tossici e cancerogeni quali ad esempio la Formaldeide, normalmente responsabili delle caratteristiche di resistenza e durata dei prodotti.

III.2.4 *Analisi del processo di interazione tra le resine MUF e il Metilale*

In prima analisi è stato ipotizzato che l'efficacia del Metilale (miglioramento della resistenza a trazione e della rapidità d'indurimento della resina) poteva essere in qualche modo collegata ad un'eventuale co-reazione chimica con le resine collanti identificabile attraverso analisi spettroscopiche. Al fine di verificare la correttezza dell'ipotesi formulata, sono state eseguite quindi delle analisi CP-MAS ^{13}C NMR, sia della resina MUF pura, sia della resina MUF indurita in presenza di Metilale.

Osservando i grafici rappresentati in Figura III.2. 5 e Figura III.2. 6, è possibile però verificare che le uniche differenze tra i due sistemi analizzati riguardano: le prominenze a 60- 65ppm, e l'incremento dell'intensità relativa dei picchi presenti nella regione compresa tra 54 e 57ppm, rilevabili nello spettro della MUF indurita in presenza di Metilale.

Dato che i gruppi $-\text{CH}_2\text{-O-}$ e a quelli $\text{CH}_3\text{-O-}$ appartenenti al Metilale puro trasmettono rispettivamente a 99ppm e 57-58ppm, gli incrementi nell'intensità dei picchi presenti nella regione compresa tra 57 e 58ppm, potrebbero indicare la presenza dell'additivo puro o non ancora reagito all'interno del sistema analizzato.

Le prominenze a 60 e 65ppm corrispondono invece ai gruppi metilolo ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) non reagiti delle resine MUF [2][16], ai gruppi metilene-etere ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$) presenti nella rete tridimensionale indurita della MUF [2][16], e forse anche a ponti $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$ ottenuti per transacetalizzazione. Ammettendo la formazione di questi ultimi gruppi chimici all'interno dei sistemi analizzati (e questo non può essere affermato con certezza dall'analisi dello spettro), la loro proporzione appare essere comunque troppo limitata per giustificare i forti incrementi nelle prestazioni dei sistemi MUF+Additivo osservati in TMA, e confermati dai valori di resistenza dei pannelli di particelle prodotti e testati in laboratorio.

Gli altri picchi presenti in ambedue gli spettri sono quelli a 165-167ppm e 160ppm, appartenenti rispettivamente all'anello triazinico della Melammina (sostituita e non), e al gruppo carbonilico dell'Urea presenti all'interno della resina MUF. I ponti metilene ($-\text{NH-}$

$\text{CH}_2\text{-NH-}$), normalmente individuabili nel corso delle analisi di una classica resina di tipo MUF, trasmettono invece il segnale in un intorno di 49ppm [2][16].

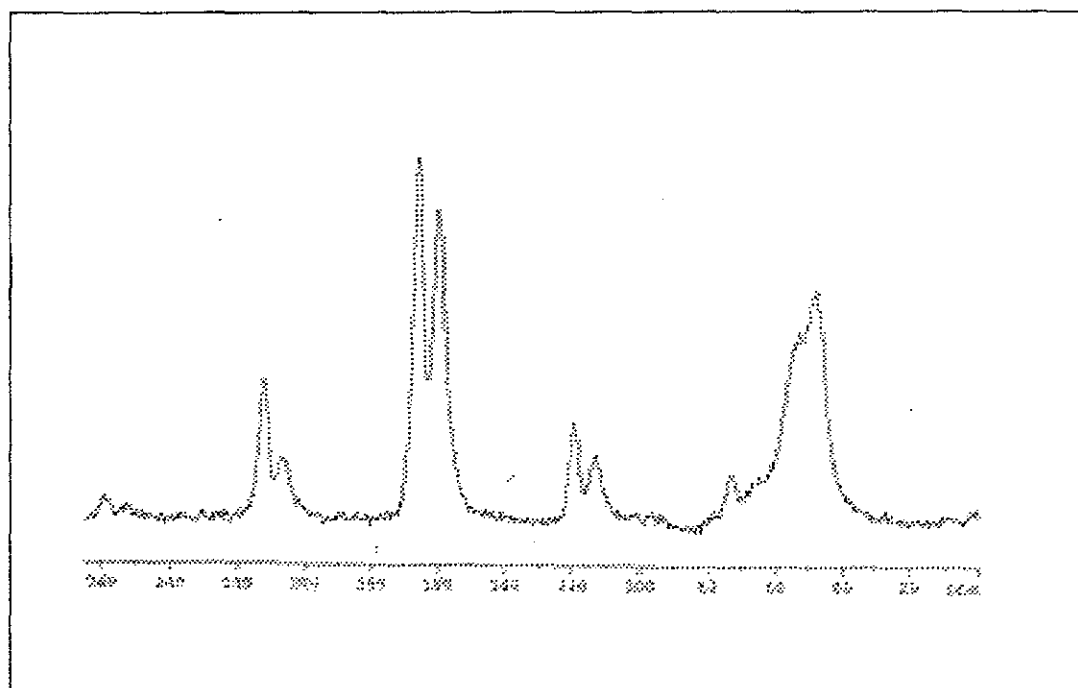


Figura III.2. 5 Spettro ^{13}C NMR della resina MUF pura

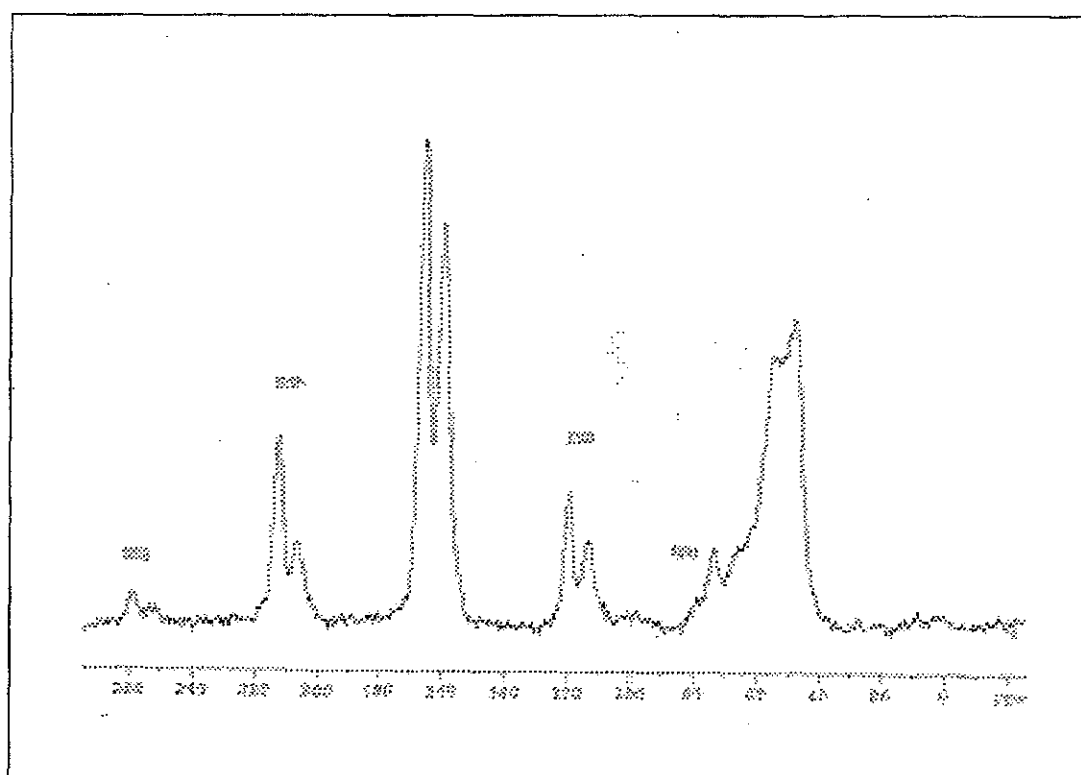


Figura III.2. 6 Spettro ^{13}C NMR della resina MUF indurita in presenza di Metilale

In conseguenza dei fenomeni descritti e osservati appare chiaro che gli effetti del Metilale sulle prestazioni delle resine amminoplastiche di tipo MUF, sono legati a qualche cosa di completamente differente rispetto alla reazione di transacetalizzazione ipotizzata nelle fasi iniziali del presente studio.

Nella seconda fase si è voluto verificare, ancora una volta attraverso analisi ^{13}C NMR (sia in fase solida che liquida [1][14][2][16]), l'effetto dell'aggiunta del Metilale su costituenti base delle resine amminoplastiche MUF, quali la Melammina e l'Urea. I risultati delle analisi (uno degli esempi del CP-MAS ^{13}C NMR è riportato in Figura III.2. 7), hanno tuttavia dato esito negativo. Le caratteristiche degli spettri dei prodotti di reazione (Melammina+Acqua+Metilale e Urea+Acqua+Metilale) sintetizzati a riflusso alla temperatura di 45-50°C e a pH pari a 3 e 11, sono cioè esattamente corrispondenti a quelle della Melammina e dell'Urea pura.

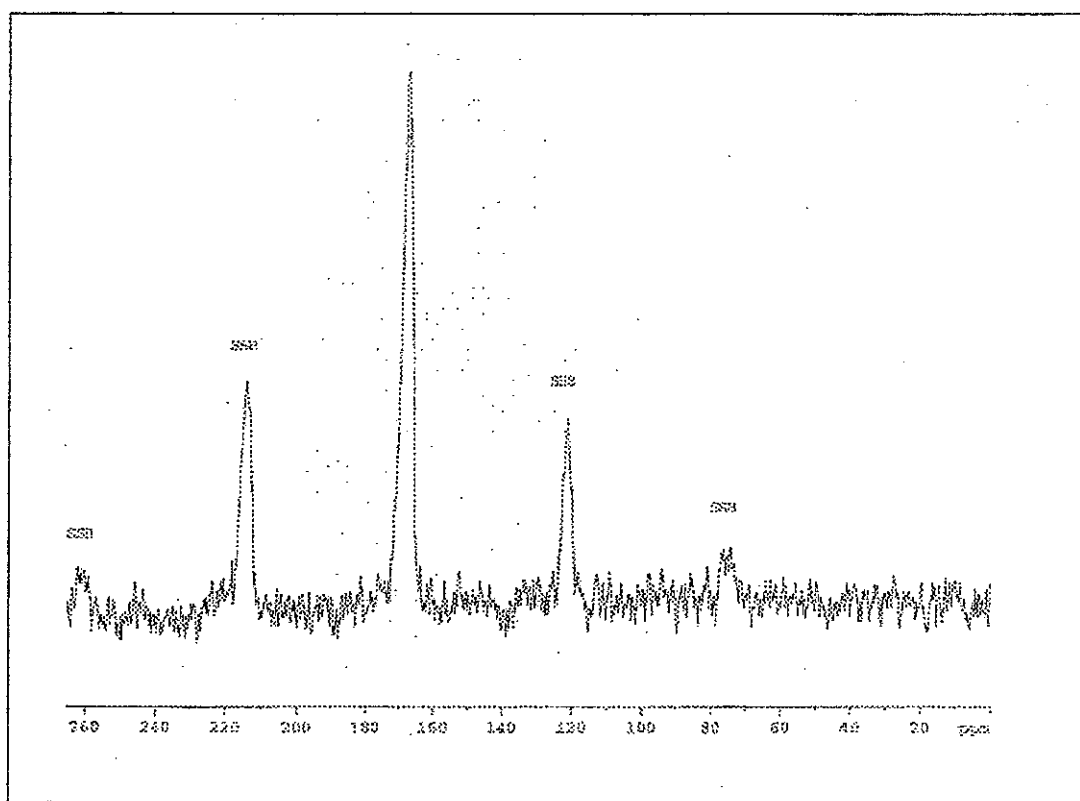


Figura III.2. 7 Tipico spettro CP-MAS ^{13}C NMR in fase solida del precipitato filtrato di Melammina dopo l'aggiunta del 20% di Metilale a pH corrispondente a 3. L'unico picco osservabile a 170ppm appartiene all'anello triazinico della Melammina non sostituita.

Nel corso delle sperimentazioni fu tuttavia osservato che l'aggiunta di Metilale, aumentava la solubilità in acqua della Melammina (Figura III.2. 8). La Melammina è un

prodotto notoriamente difficile da dissolvere in acqua e il processo di manifattura delle resine collanti richiede prolungati tempi e alte temperature ($>90^{\circ}\text{C}$) di reazione in presenza di Formaldeide, sostanza che agisce determinando l'introduzione di un'elevata quantità di gruppi metilolo nell'anello triazinico. Tuttavia, anche in presenza di acqua e dimetilformammide (noto solvente), senza l'azione della formaldeide la componente melamminica permane in larga parte insolubile. Recenti lavori [13], riguardanti la solubilizzazione della Melammina attraverso la formazione dei suoi sali organici, hanno posto in evidenza che l'aumento nella solubilità della stessa determina un forte miglioramento nelle prestazioni delle resine collanti. Fu dimostrato che tale effetto era legato all'incremento dei prodotti di reazione della Melammina con la formaldeide, e di conseguenza ad alcune modificazioni nella natura della rete covalente tridimensionale dei polimeri induriti. Si concluse quindi, che nei tradizionali approcci di manifattura delle resine collanti a base di Melammina, anche dopo la reazione con la Formaldeide, permane comunque nei prodotti di sintesi un'alta proporzione di Melammina inutilizzata, che deve essere considerata a rigore di logica come sprecata. Migliore è l'azione del solvente utilizzato, più elevato è il tasso di sfruttamento della Melammina e quindi maggiore la compartecipazione di quest'ultima ai legami covalenti tridimensionali, che determinano le caratteristiche di resistenza e durata della resina collante indurita.

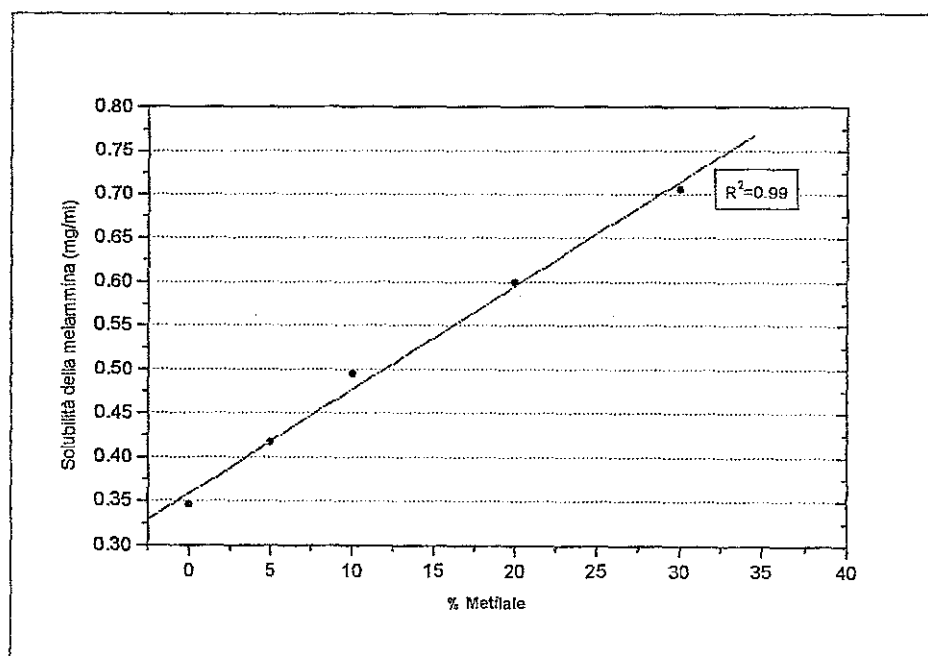


Figura III.2. 8 Solubilità della Melammina in acqua e Metilale alla temperatura di 20°C [8].

E' probabile quindi, che il meccanismo attraverso il quale gli acetali incrementano le prestazioni delle resine amminoplastiche MUF, sia in qualche modo legato all'azione solvente e co-solvente in acqua esercitata dagli stessi nei confronti della Melammina. Il caso riferito riguardante i sali di Melammina e la conseguente perdita di efficacia delle MUF dovuta all'incompleta utilizzazione della Melammina, è utilmente applicabile anche in questo caso. Quando la Melammina è addizionata agli altri componenti durante il processo di manifattura della resina, reagisce con gli stessi in fase eterogenea. Parte di essa si trova cioè in uno stato di equilibrio transitorio tra quello di soluzione e non soluzione; di conseguenza la sua efficacia è fortemente ridotta.

L'introduzione di un eccellente solvente, fa sì che la reazione sia condotta soprattutto in fase omogenea, determinando un maggiore sfruttamento della Melammina e quindi anche un'ottimizzazione dell'andamento della reazione.

Al fine di stabilire se l'efficacia del Metilele e gli altri additivi testati in TMA fosse in qualche modo collegata ad un probabile rilascio di formaldeide, le percentuali d'idrolisi degli acetali in condizioni controllate di pH e alla temperatura di 20°C, sono state seguite e determinate attraverso analisi ^1H NMR.

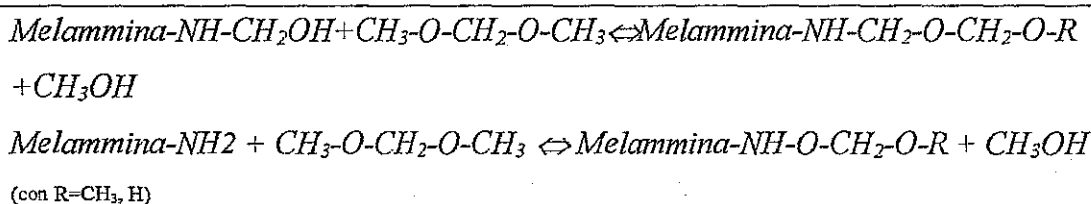
Percentuali d'idrolisi			
	pH=0	pH=1	pH=2
Metilale (dopo 5 ore)	52%	4%	0%
Etilale (dopo 5 ore)	33%	22%	0%
Propilale (dopo 5 ore)	0%	0%	0%
Propilale (dopo 15 giorni)	66%	0%	0%
Butilale (dopo 5 ore)	0%	0%	0%
Butilale (dopo 15 giorni)	20%	0%	0%
Dioxolano (dopo 5 ore)	9%	0%	0%

Tabella III.2. 3 Percentuali d'idrolisi ottenute attraverso metodi standardizzati sotto il controllo del pH e della temperatura pari a 20°C [8].

I risultati, rappresentati in Tabella III.2. 3, indicano che i prodotti analizzati non rilasciano formaldeide a pH superiori a 1. Appare quindi evidente che questi composti non possono in alcun modo contribuire alle emissioni di formaldeide da parte dei prodotti legnosi, incollati tradizionalmente con resine amminoplastiche a pH compresi tra 3 e 4.

Valori di pH inferiori a quelli appena riferiti sono infatti sconsigliati in quanto favoriscono la permanenza di residui acidi nei materiali con conseguente degradazione del substrato legnoso.

Dall'analisi globale dei risultati ottenuti emerge quindi che l'ipotesi iniziale secondo la quale l'impiego degli acetali favorirebbero attraverso la reazione di transacetalizzazione, un aumento del rapporto molare della resina MUF senza tuttavia determinare alcun addizionale incremento delle emissioni di formaldeide, sembra perdere di validità. Altrettanto improbabile è l'ipotesi che la facile e parziale reazione di transacetalizzazione (che non arriva alla fase di formazione legami covalenti tridimensionali) e che si trova in un equilibrio reversibile di tipo:



possa contribuire al considerevole aumento della solubilità della Melamina, che determina l'incremento di resistenza riscontrato nelle resine collanti. Questa seconda ipotesi poteva rappresentare un'interessante possibilità che tuttavia non è stata riscontrata in nessuna delle analisi ^{13}C NMR svolte (né in fase liquida che in fase solida).

In conclusione, è possibile che l'effetto di accelerazione dell'indurimento degli adesivi, osservato in TMA sia correlato all'apparente o effettivo incremento di funzionalità di uno dei reagenti presenti all'interno delle resine MUF. La funzionalità della Melamina è infatti sempre molto bassa e non solo a causa del problema di solubilità citato. D'altro canto l'incremento di solubilità favorito dagli acetali, determina anche una maggiore attivazione della Melamina, sia nelle fasi di preparazione delle MUF, sia durante il processo d'indurimento delle stesse. Questo secondo fattore potrebbe spiegare, anche se solo parzialmente, lo straordinario incremento di resistenze causato dagli additivi e riscontrato nel corso del presente studio. Appare altresì evidente l'intervento di altri fattori, tuttavia non decifrabili attraverso le informazioni disponibili in questa fase della ricerca,

che deve essere considerata a tutti gli effetti come parte di una più vasta indagine preliminare avente carattere esplorativo.

III.2.5 Conclusioni e considerazioni a riguardo dei risultati ottenuti.

L'insieme dei risultati ottenuti ha messo in evidenza che l'introduzione di additivi innovativi può migliorare le prestazioni e abbassare contemporaneamente il grado di tossicità delle resine amminoplastiche di tipo MUF, disponibili sul mercato.

Tra gli additivi testati, quelli che hanno dato luogo ai più alti incrementi dei massimi moduli d'elasticità apparente dei sistemi legno-colla osservati in TMA sono stati il Metilale e l'Etilale. L'affidabilità delle indicazioni ottenute in TMA è stata dimostrata in concreto attraverso la fabbricazione e la caratterizzazione di una limitata serie di pannelli di particelle, prodotti con quantità decrescenti di una resina MUF di provenienza industriale, potenziata attraverso l'aggiunta del Metilale. I risultati delle prove di resistenza a trazione trasversale, condotte su questi materiali in conformità a quanto stabilito dal V20 ([3]), hanno rivelato che a pari quantità di MUF l'aggiunta del Metilale incrementa notevolmente le prestazioni dei pannelli di particelle. A seguito dell'impiego dell'additivo, queste ultime permangono inoltre inalterate, nonostante un decremento nella proporzione della resina collante compreso tra il 20 e il 30%.

I risultati conseguiti appaiono essere di rilevante importanza sia in termini della riduzione dei costi di fabbricazione industriale dei materiali incollati, sia a riguardo del miglioramento della compatibilità ambientale degli stessi. La sostituzione di una proporzione importante di resina MUF con prodotti non tossici [10] e di basso costo, quali il Metilale e l'Etilale, determina infatti un netto miglioramento ecologico ed economico dei processi di manifattura industriale. Un'ulteriore prospettiva, nell'ottica di una futura diminuzione dell'impatto ambientale degli adesivi per legno, riguarda il possibile utilizzo di questi additivi per aumentare le prestazioni di una nuova categoria di resine collanti, caratterizzate da un basso tenore di componenti tossici e cancerogeni, quali ad esempio la Formaldeide, normalmente responsabile delle caratteristiche di resistenza e durata dei prodotti. Il decremento nell'uso di materiale tossici migliorerebbe di conseguenza la tutela della salute del personale impiegato nelle linee di produzione industriale, garantendo nello stesso tempo la persistenza e la competitività di numerose aziende, attualmente in pericolo a causa di future restrizioni a tutela dell'ambiente.

Dalle analisi svolte è stato inoltre accertato che il principale meccanismo responsabile degli effetti di accelerazione di incremento delle resistenze degli adesivi ottenuto, è in qualche modo correlato all'aumento della funzionalità e della solubilità della Melammina presente all'interno delle resina MUF. Appariva altresì possibile l'intervento di altri fattori, non decifrabili attraverso le informazioni disponibili in questa fase preliminare di ricerca.

In conclusione l'innovazione introdotta è di estrema importanza, in quanto consente una migliore valorizzazione dei materiali, una diminuzione degli sprechi e dei costi di produzione industriale. Essa necessita tuttavia di ulteriori approfondimenti volti a definire la gamma dei possibili campi d'impiego, e a chiarire i processi d'interazione chimico-fisica tra gli additivi e le varie classi di adesivi per legno.

III.2.6 *Referenze bibliografiche*

- [1] **Breitmaier E. et al.:** *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. 3rd Edition, VCH, Weinheim. 1987
- [2] **Dixon, W.T.:** *Journal Chem.Phys.* 77, 1800. 1982
- [3] **DIN 52365/65:** *Resistenza alla trazione trasversale (Trazione longitudinale alle superfici).*
- [4] **Ferg E. et al.:** *¹³C NMR analyses for UF resin Strength and formaldehyde emission.* *Journal of Applied Polymer Science*, n.50, pag. 907. 1994
- [5] **Kamoun C. et al.:** *Particleboard I.B. forecast by TMA bending in MUF adhesives curing-Holz Roh Werkstoff 2000.* Documento in corso di stampa
- [6] **Kamoun C.:** *Mise au point de nouveaux adhésifs aminoplastiques pour panneaux de particules - Tesi di Dottorato, Université Henry Poincaré, Nancy I-Francia. 2000*
- [7] **Laigle Y. et al. :** *Holz Roh Werkstoff*, n.56, pag 154. 1998
- [8] **Lambiotte & Co.:** Dati tecnici. 2000
- [9] **Lambiotte&Co.:** Dati tecnici. 1999
- [10] **NIOSH:** National Institute for Occupational and Safety Healt, IDLH tables; OSHA regulations (Standard 29CFR), Table Z1, limits for air contamination, 1910.1000
- [11] **Pizzi A. et al.:** *Journal of Applied Polymer Science* n.58, pag. 109.1995
- [12] **Pizzi A.:** *Advanced wood adhesives Tecchnology-* Marcel Dekker Inc., New York. 1994
- [13] **Prestifilippo M. et al.:** *Low addition of melamine salts for improved UF adhesives water resistance.* *Holz Roh Werkstoff*, n.54(6), pag.393-398. 1996
- [14] **Pretsch E. et al.:** *Spectral data for Structure Determination of Organic Compounds.* 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin 1989
- [15] **Rammon R.:** *Journal Aadhesion* n.19, pag 115. 1986
- [16] **Soulard C. et al.:** *Uron and uron-urea-formaldehyde resins.* *Journal of Applied Polymer Science*, n.72, pag 277. 1999
- [17] **Tomita B., et al. :** *Journal Polymer Sc., Chem. Ed*, 16, 2509. 1978
- [18] **Tomita B., et al. :** *Journal Polymer Sc., Chem. Ed*, 17, 3205. 1979

III.3

Sistemi d'incollaggio di tipo *honeymoon*

III.3. Sistemi d'incollaggio "*honeymoon MUF pura*"

Gli adesivi impiegati per usi strutturali, devono consentire incollaggi con caratteristiche di resistenza e durata tali che l'integrità del collegamento si mantenga per tutta la vita attesa della struttura. Tali requisiti possono essere garantiti da numerosi adesivi preparati da sostanze di diversa origine (naturale oppure sintetica) e diversa natura fisico-chimica. La scelta del sistema adesivo (legno-colla) e della specifica tecnologia d'incollaggio, condiziona però sempre pesantemente i costi di produzione. Per questa ragione, accanto nella scelta di un adesivo adeguato, oltre alle caratteristiche di resistenza e durata, la sua facilità d'applicazione, la sua rapidità d'indurimento e dunque la sua economicità d'impiego rappresentano da sempre condizioni necessarie a garantirne il successo.

Tutti i requisiti sopra elencati sono pienamente soddisfatti dai sistemi di incollaggio bi-componenti del tipo "*honeymoon*", impiegati da molti anni nella produzione industriale di elementi di alta qualità facenti parte di strutture portanti in legno quali ad esempio travi lamellari e giunti a dita. Questi sistemi, capaci di incollare rapidamente due superfici a temperatura ambiente, furono per la prima volta proposti agli inizi degli anni settanta da Kreibich ed altri Autori. Essi erano originariamente basati sull'impiego di due differenti resine contenenti fenolo-resorcina-formaldeide e m-aminofenolo, applicate separatamente e in uguale misura sulle due facce di un giunto da incollare. L'unione delle due superfici e quindi il contatto tra le due resine, differentemente catalizzate, determinava l'attivazione del sistema e di conseguenza il suo rapido indurimento. L'elevato costo dei materiali impiegati, unitamente ad altri fattori, rese tuttavia economicamente svantaggioso questo sistema così come concepito in origine; d'altro canto l'innovazione da esso introdotta e la possibilità di ottimizzarne l'efficienza impiegando tecnologie e costituenti alternativi suscitò l'immediato interesse di numerosi studiosi. Furono così sviluppati e commercializzati nuovi ed efficienti sistemi di incollaggio "*honeymoon*" destinati ad essere impiegati per usi strutturali [1][14][15][16][21][25][27]. Tutti questi adesivi, nelle numerose varianti proposte in alternativa al sistema originale, rappresentano nel loro insieme il risultato di differenti ricerche aventi in comune l'obiettivo di sostituire o minimizzare la quantità della costosissima resorcina all'interno delle resine, pur

conservandone le proprietà di resistenza meccanica e all'acqua specificatamente richieste dagli standard.

Attualmente le principali resine impiegate nei sistemi di incollaggio "*honeymoon*" contengono, comunque, fenolo resorcina e tannino. In questo capitolo saranno presentati i risultati di una ricerca, volta a sviluppare un nuovo sistema di incollaggio "*honeymoon*" composto esclusivamente da resine di tipo amminoplastico MUF (melammina-urea-formaldeide), capaci di alte prestazioni senza alcuna aggiunta di resorcina. Oltre ai già citati vantaggi dei sistemi di incollaggio "*honeymoon*", l'impiego delle resine MUF comporta altri importanti vantaggi quali ad esempio: la facilità di adattamento a numerose specie legnose e una linea di incollaggio totalmente incolore.

III.3.1 *Sperimentazione del sistema collante ideato*

La sperimentazione del sistema collante ideato, è stata condotta eseguendo una dettagliata analisi dei parametri condizionanti le prestazioni massime da esso ottenibili. Sono stati presi in considerazione, sia parametri riguardanti i processi di manifattura delle resine collanti, quali ad esempio la formulazione chimica e il grado di policondensazione delle MUF, che parametri di natura applicativa. Tra questi ultimi, sono stati esaminati: le variazioni di pH, di viscosità e d'estratto secco della colla.

Per ogni parametro studiato, è stata analizzata sia la rapidità d'indurimento sia la resistenza massima alle sollecitazioni e all'umidità, specifica d'ogni sistema d'incollaggio.

Al fine di verificare se l'aggiunzione di piccole quantità di Resorcina (R) potesse determinare o meno miglioramenti nella funzionalità complessiva del sistema ideato, un ulteriore sistema adesivo bi-componente è stato sperimentato. Quest'ultimo, denominato "*honeymoon MUF modificato con R*" differisce dal primo, unicamente per l'aggiunta di un 4% di R costituente il componente B del sistema collante precedentemente testato.

Al termine della sperimentazioni la concreta efficacia del sistema collante ideato è stata testata attraverso la realizzazione e caratterizzazione di travi lamellari e giunti a dita.

III.3.2 *Sistema d'incollaggio "honeymoon MUF pura"*

Dopo un'ampia serie di prove preliminari, si è deciso di preparare i due componenti del sistema *honeymoon* nel modo seguente:

Componente A: una resina amminoplastica MUF di pH compreso tra 9.0-9.5, contenuto in solidi 72-75% e viscosità a 20°C di 2000-2500mPa.s. Nessuna carica è stata aggiunta.

Componente B: 1.01 parti in peso di CMC (carbossimetilcellulosa sodica) sono state dissolte in 55 parti d'acqua. La soluzione è stata quindi posta ad idratare per 24h a temperatura ambiente, dopo di che sono state aggiunte 27 parti in peso di HCOOH (acido formico).

III.3.3 *Effetto della composizione chimica delle resine MUF utilizzate*

Sono stati realizzati e testati 7 sistemi d'incollaggio "*honeymoon MUF pura*", prodotti utilizzando le differenti MUF sintetizzate in laboratorio con procedimento di tipo sequenziale[22]. L'impiego di queste resine, caratterizzate da variabili contenuti di Formaldeide e di Melammina, ci ha consentito di verificare l'efficienza ed i limiti dei sistemi collanti ideati in relazione alla composizione chimica delle MUF utilizzate.

I risultati delle prove, condotte secondo le modalità stabilite dal BS 1204 [2][3], indicano che resine MUF pure possono essere utilizzate con successo nella preparazione di rapidi ed efficienti sistemi d'incollaggio di tipo "*honeymoon*" da impiegarsi nella produzione industriale d'elementi d'alta qualità facenti parte di strutture portanti in legno, quali ad esempio travi lamellari e giunti a dita.

I dati riportati in Tabella III.3. 1 e Tabella III.3. 2, evidenziano che i valori di massima resistenza alle sollecitazioni e all'umidità si raggiungono utilizzando la resina MUF di formulazione n.1 caratterizzata cioè da un rapporto in peso M:U pari a 47:53 e da un rapporto molare $[F:(M+U)]$ corrispondente a 1,9.

Relativamente alla relazione esistente tra variazione del contenuto di F all'interno delle resine MUF utilizzate e resistenza a trazione dei provini incollati con i sistemi "*honeymoon*", è stato verificato che la diminuzione del tenore di F (diminuzione di r.m. $[F:(M+U)]$) nelle resine MUF, determina sempre, a pari contenuto di M, un decremento di resistenza alle sollecitazioni della linea d'incollaggio (Tabella III.3. 1). I cicli d'invecchiamento in acqua fredda e acqua bollente accentuano questo fenomeno, le cui variazioni più significative sono accompagnate anche da una lieve riduzione della percentuale di rottura del legno. Nonostante l'abbassamento di rapporto molare, tutti e tre i sistemi descritti, superano comunque le specifiche richieste dallo standard [2]. Le resine collanti MUF utilizzate nel corso del presente studio, sono state infatti formulate e sintetizzate in accordo con i logici principi di reattività dei prodotti, che consentono il massimo sfruttamento delle potenzialità dei materiali impiegati [23][26][17].

MUF n.	r.p. M:U	r.m. [F:(M+U)]	TRATTAMENTI					
			Secco		24 ore d'immersione in H ₂ O fredda		2 ore d'immersione in H ₂ O bollente	
			Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)	Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)	Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)
1	47:53	1.9	3.36	100	2.82	100	2.31	100
2	47:53	1.7	2.76	100	2.53	100	2.14	90
3	47:53	1.5	2.76	100	2.49	100	2.12	80
BS 1204			≥2.5	≥ 75	≥ 2.3	≥75	≥1.3	≥ 75

Tabella III.3. 1 Variazione della resistenza a taglio per trazione dei provini incollati con i sistemi "honeymoon MUF pura" utilizzando MUF aventi un rapporto in peso M:U=47:53 e differenti rapporti molari [F : (M+U)].

MUF n.	r.p. M:U	r.m. F:(M+U)]	TRATTAMENTI					
			Secco		24 ore d'immersione in H ₂ O fredda		2 ore d'immersione in H ₂ O bollente	
			Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)	Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)	Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)
1	47:53	1.9	3.36	100	2.82	100	2.31	100
4	40:60	1.9	2.91	100	2.61	100	2.22	100
5	30:70	1.9	2.98	100	2.55	100	1.95	80
6	20:80	1.9	2.96	100	2.39	90	2.02	70
7	10:90	1.9	2.86	100	2.04	70	0.40	0
BS 1204			≥ 2.5	≥ 75	≥2.3	≥75	≥1.3	≥ 75

Tabella III.3. 2 Variazione della resistenza a taglio per trazione dei provini incollati con i sistemi "honeymoon MUF pura" utilizzando MUF aventi rapporti molari [F : (M+U)]=1.9 e variabili rapporti in peso M:U.

La stessa tendenza sebbene ancora più marcata, si manifesta quando adesivi "*honeymoon*" sono realizzati mediante l'impiego di resine MUF aventi il medesimo r.m. $[F:(M+U)]=1.9$ e variabile rapporto in peso M:U. In questo caso (Tabella III.3. 2), la diminuzione del contenuto di melammina influenza soprattutto la resistenza all'acqua della linea d'incollaggio. Quando il rapporto in peso M:U scende al di sotto di 20:80 si verificano infatti, netti crolli di resistenza a taglio per trazione e di percentuale di frattura del legno nei provini pretrattati in acqua bollente. In funzione della scarsa resistenza alle condizioni d'elevata umidità, le resine MUF 10:90 non sono quindi adeguate per essere utilizzate nella realizzazione dei sistemi d'incollaggio "*honeymoon*"; esse possiedono infatti proprietà che le rendono per natura simili a tradizionali miscele collante UF, d'alte prestazioni ma indicate per essere utilizzate in ambienti interni caratterizzati da limitate variazioni termo-igrometriche.

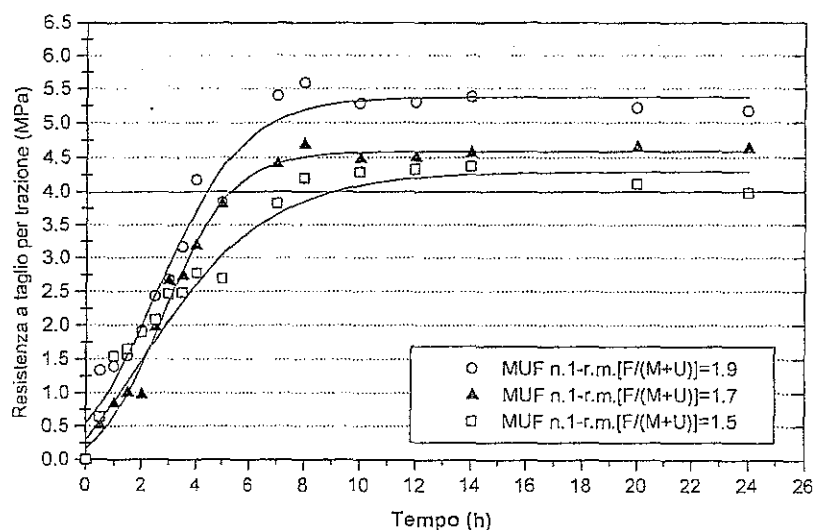


Figura III.3.1 Rapidità d'indurimento¹ del sistema in funzione del rapporto molare delle resine MUF utilizzate. N.B. Le resine utilizzate hanno tutte un grado di tolleranza all'acqua del 300%

Lo sviluppo di resistenza degli adesivi in funzione del tempo, rappresenta un importante parametro nella valutazione della qualità dei sistemi *honeymoon*. La rapidità d'indurimento

¹ Il modello matematico utilizzato per l'approssimazione dei punti sperimentali è una Sigmoide di Boltzman : $y=A2+(A1-A2)/(1+\exp((x-x_0)/dx))$.

della colla incide infatti sui tempi di permanenza in pressa dei materiali incollati. Essa condiziona quindi l'intera organizzazione logistica e di conseguenza i costi del processo produttivo adottato. Il grafico riportato in Figura III.3. 1 , rappresentante la massima resistenza a trazione di provini incollati in funzione del tempo, evidenzia che esiste una relazione diretta tra rapporto molare $[F:(M+U)]$ delle resine e rapidità d'indurimento dell'adesivo. Così, il sistema "*honeymoon*" realizzato mediante l'impiego della MUF n.1, caratterizzata dai valori di massima resistenza alle sollecitazioni e all'umidità, indurisce anche molto più rapidamente degli altri. Esso è infatti in grado di superare lo standard anidro dopo circa 4h mentre, il sistema prodotto con la resina a basso contenuto di formaldeide (MUF n.3), necessita di 9h per raggiungere le stesse prestazioni.

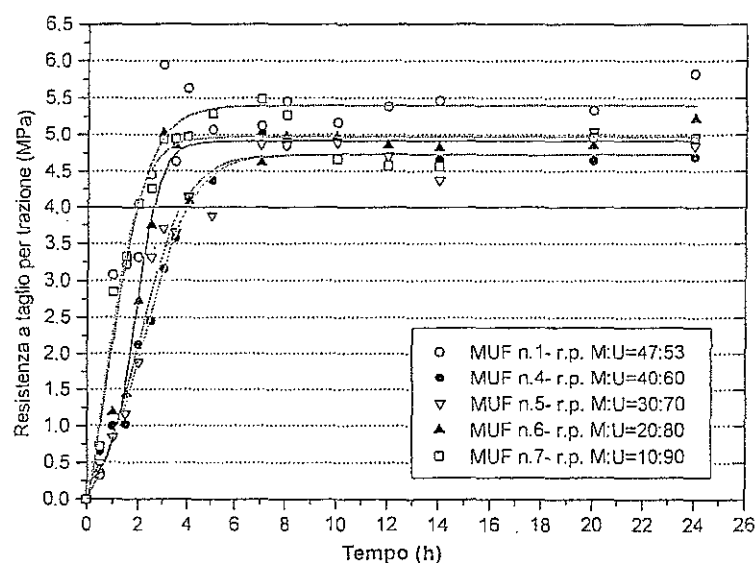


Figura III.3. 2 Rapidità d'indurimento dei sistemi *honeymoon* in funzione del rapporto in peso M:U. N.B. Le resine MUF utilizzate hanno un grado di tolleranza all'acqua del 150%

Al contrario del rapporto molare, la variazione di rapporto in peso tra M:U, non sembra condizionare in modo chiaro la velocità d'indurimento del sistema. Osservando il grafico in Figura III.3. 2, è possibile notare che il sistema più rapido è quello costituito dalla MUF n.1, avente il massimo tasso di melammina. Diminuendo lievemente il contenuto di melammina nelle resine utilizzate, si verifica un rallentamento nell'indurimento dei sistemi adesivi. Un

ulteriore decremento del tasso di melammina favorisce però, contro ogni aspettativa, una ripresa di reattività del sistema. Nella condizione limite, il sistema *honeymoon* realizzato con la MUF n.7, avente una proporzione limitatissima di melammina, indurisce infatti altrettanto rapidamente di quello preparato con la MUF n.1.

I risultati ottenuti potrebbero trovare giustificazione nella presenza concomitante di due differenti fattori, operanti in modo agonistico nel condizionamento delle prestazioni del sistema. A riguardo del primo fattore, è possibile affermare che la funzionalità media del sistema è proporzionale al tasso di melammina congiunta nelle resine [19]. Diminuendo la quantità di melammina, si verificano infatti cali progressivi nelle prestazioni dell'adesivo. D'altro canto, un importante decremento di melammina determina anche sensibili aumenti nella flessibilità specifica delle resine e quindi, nella capacità di dispersione degli stress della linea di colla [6][7]. Come conseguenza di questo fenomeno, entro certi limiti, migliorano anche i valori di resistenza dei materiali incollati.

E' ipotizzabile che nei casi estremi, la carenza di uno dei due fattori sia pienamente compensata dall'azione predominante dell'altro; di conseguenza le prestazioni del sistema collante resterebbero immutate. Quando però i due fattori agiscono in modo congiunto e in uguale misura, come nel caso delle resine aventi una quantità intermedia di melammina, gli effetti precedentemente descritti non riuscirebbero a sommarsi. Ne deriverebbe un sistema collante avente una funzionalità media leggermente limitata.

III.3.4 Effetto del grado di avanzamento della reazione di sintesi delle resine MUF utilizzate

Lo studio riguardante gli effetti del grado avanzamento della reazione di sintesi delle resine collanti sulle prestazioni degli *honeymoon*, è stato condotto testando due sistemi adesivi prodotti utilizzando resine MUF, preparate nel corso del medesimo processo di sintesi, e variabili unicamente nei confronti del punto di tolleranza all'acqua. Quest'ultimo parametro, è normalmente utilizzato per controllare lo stato di avanzamento della reazione di policondensazione durante il processo di manifattura delle resine amminoplastiche. A mano a mano che la reazione di sintesi procede nel reattore e che la proporzione dei prodotti idrofobici aumenta, diminuisce infatti il grado di solubilità della resina in acqua. Le differenze nel punto di tolleranza all'acqua di una resina riflettono quindi, sempre, altrettante variazioni al livello molecolare.

La distribuzione delle masse molari delle MUFn.1 e n.1_a utilizzate, aventi rispettivamente gradi di tolleranza all'acqua di 150 e 300%, è stata esplorata attraverso il metodo della cromatografia per permeazione di gel (GPC). I risultati delle analisi GPC indicano, così come previsto, che esistono importanti differenze nei livelli della massa molare media in peso (M_w) e della massa molare media in numero (M_n) delle due resine. La MUF avente il 300% di tolleranza all'acqua, presenta infatti un indice di polidispersità (M_w/M_n) decisamente inferiore a quello della MUF avente il 150% di tolleranza all'acqua.

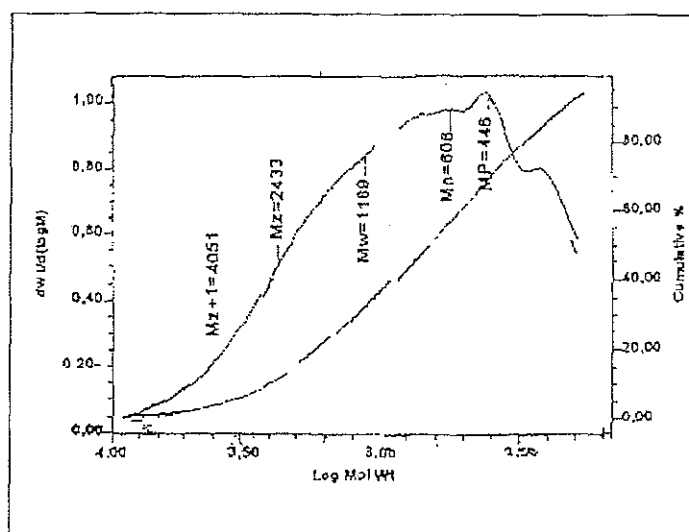


Figura III.3. 3 Spettro GPC resina MUF avente un grado di tolleranza all'acqua del 150%.

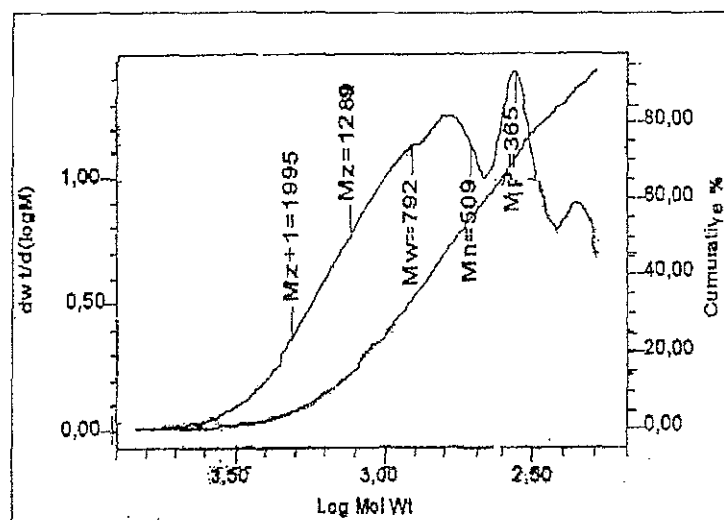


Figura III.3. 4 Spettro GPC resina MUF avente un grado di tolleranza all'acqua pari al 150%.

Come conseguenza diretta del differente grado di policondensazione delle due resine descritte, si sono verificate importanti variazioni di reattività nei sistemi *honeymoon* testati. Osservando il grafico in Figura III.3. 5 è possibile notare, che il sistema adesivo preparato utilizzando la MUF n.1, supera lo standard anidro dopo solo 2h, mentre quello realizzato con la MUF n.1_a, necessita di circa 4h per raggiungere le medesime prestazioni.

Contrariamente alla rapidità d'indurimento, la resistenza massima alle sollecitazioni e all'umidità dei provini incollati con i due sistemi adesivi, non appare essere condizionata dalle differenze nel grado di avanzamento della reazione di policondensazione prese in considerazione.

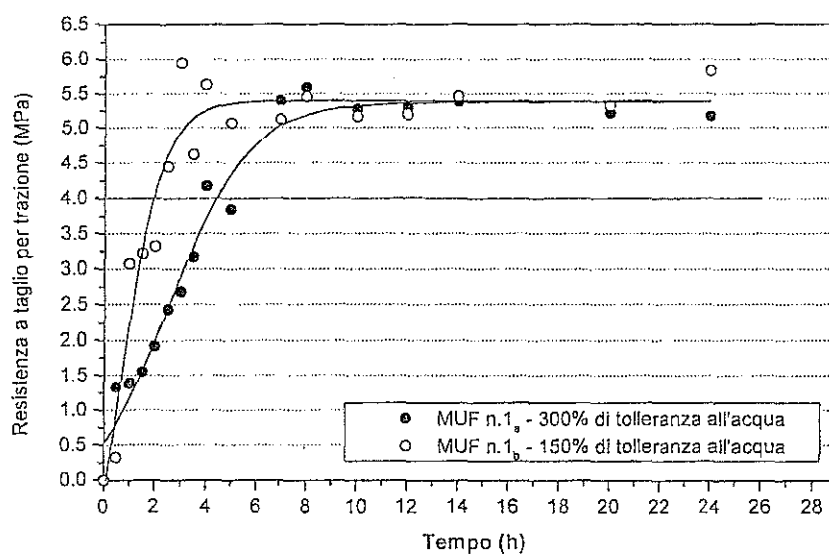


Figura III.3.5 Effetto della tolleranza all'acqua delle resine MUF sulla rapidità d'indurimento dei sistemi honeymoon. Le resine MUF utilizzate presentano un r.m. $[F/(M+U)]=1.9$ e un r.p. $M:U= 47:53$, sono state preparate nel corso del medesimo processo di sintesi e differiscono unicamente riguardo al grado di tolleranza all'acqua.

III.3.5 Effetto della viscosità e dell'estratto secco delle MUF utilizzate

Un ulteriore parametro di valutazione dei sistemi bi-componenti, è rappresentato dalla tolleranza degli stessi alle variazioni di viscosità dei due componenti e dell'estratto secco della resina utilizzata. La tolleranza a questi due fattori esprime infatti la capacità del sistema adesivo e della resina, di lavorare anche in condizioni estremamente difficili. Essa può quindi essere considerata come un indice di efficienza dei sistemi collanti [20][23].

Nel presente paragrafo, sono riportati i risultati di una ricerca condotta su differenti sistemi "*honeymoon MUF pura*", prodotti variando la viscosità del componente A e lasciando immutata quella del componente B. La viscosità e l'estratto secco del componente A, costituito dalla resina MUF n.1, sono stati incrementati sottraendo progressivamente acqua a questa ultima a temperatura ambiente.

Viscosità componente A (mPa.s)	Viscosità componente B (mPa.s)	Estratto secco MUF n.1 (%)	TRATTAMENTI					
			Secco		24 ore di immersione in H ₂ O fredda		2 ore di immersione in H ₂ O bollente	
			Resistenz a media (kN)	Rottura del legno (%)	Resistenz a media (kN)	Rottura del legno (%)	Resistenz a media (kN)	Rottura del legno (%)
2500	2200	73	3.36	100	2.82	100	2.31	100
1500	2200	61	3.35	100	2.88	100	2.12	100
450	2200	67	2.93	100	2.50	100	2.00	90
360	2200	66	2.62	100	2.62	100	2.46	80
BS 1204			≥ 2.5	≥ 75	≥ 2.3	≥ 75	≥ 1.3	≥ 75

Tabella III.3. 3 Variazione della resistenza a taglio per trazione dei provini incollati con i sistemi "*honeymoon MUF pura*" utilizzando MUF aventi differente viscosità.

I risultati delle prove di resistenza a trazione riportati in Tabella III.3. 3, indicano che il sistema testato è solo marginalmente influenzato dalla differenza di viscosità dei due

componenti. Esso è infatti capace di alte prestazioni anche quando la viscosità del componente A è 6 volte inferiore a quella del componente B.

La capacità del sistema di superare i valori fissati dal BS 1204 anche quando preparato con MUF avente viscosità di 360mPa.s, appare essere di estremo interesse per un'ulteriore ragione. La viscosità della resina è infatti inversamente proporzionale alla penetrazione della stessa all'interno della superficie legnosa. Quando la viscosità è troppo bassa, si verificano fenomeni di eccessiva penetrazione della resina nel legno, con conseguente formazione di una linea di incollaggio di spessore insufficiente a garantire una buona tenuta. Nel caso analizzato, la diminuzione di viscosità della resina è inoltre accompagnata da un decremento dell'estratto secco e quindi, della quantità effettiva di materiale adesivo distribuito nel giunto da incollare. Il grafico in Figura III.3. 6, relativo alla rapidità di indurimento del sistema di migliori prestazioni e di quello preparato con la resina MUF di bassissima viscosità, evidenziano la perdita globale di efficienza del sistema dovuta all'azione congiunta dei fattori precedentemente descritti.

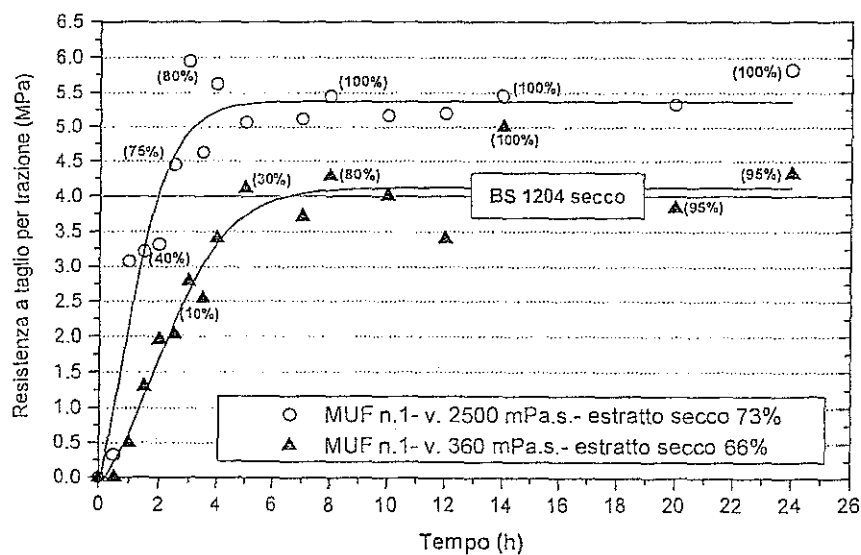


Figura III.3. 6 Rapidità d'indurimento e percentuali di rottura del legno dei sistemi honeymoon realizzati con resine MUF aventi differente viscosità

I risultati ottenuti confermano comunque che tutti i sistemi testati possiedono i requisiti del BS 1204 e che la resina MUF n.1 è un prodotto estremamente efficiente, anche quando adoperata in condizioni particolarmente difficili ed in quantità limitatissime.

III.3.6 Effetto della variazione di pH delle resine MUF utilizzate

L'effetto della variazione di pH delle resine collanti, sulla reattività dei sistemi *honeymoon* è stato determinato conducendo una serie di prove su tre MUF caratterizzate rispettivamente da valori di pH pari a 8.7, 7.0 e 5.0.

Il grafico riportato in Figura III.3. 7 dimostra che la variazione di pH delle resine MUF induce un incremento nella rapidità di sviluppo della resistenza dei sistemi adesivi. Nel caso in cui è stata utilizzata la resina MUF a pH 5.0, il sistema è infatti in grado di superare le specifiche richieste dallo standard trascorsi 90 minuti mentre, quello preparato con la MUF a pH 8.5 necessita di 125 minuti. Il miglioramento della reattività del sistema ottenuto variando questo specifico parametro presenta comunque qualche svantaggio. A seguito dell'abbassamento di pH della MUF si verifica infatti anche una netta diminuzione della pot-life della resina. Nel sistema più rapido essa può abbassarsi a 3h, rappresentando un limite all'impiego degli adesivi negli impianti industriali.

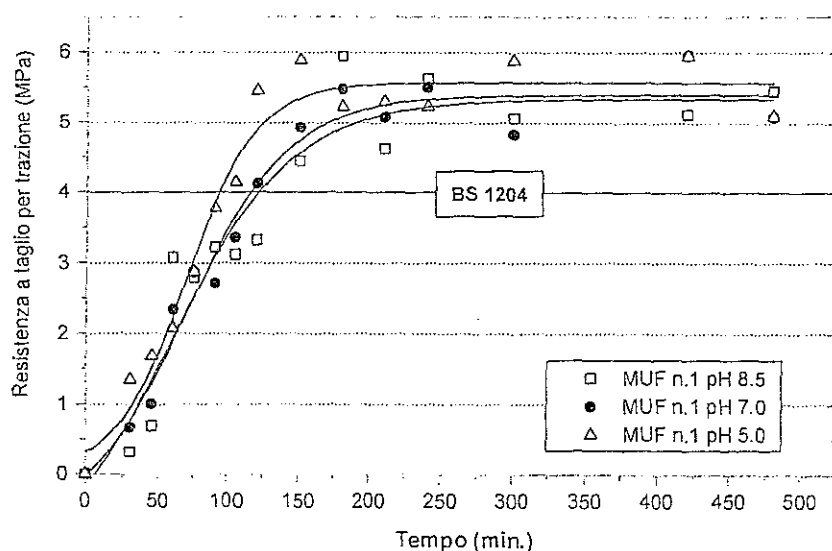


Figura III.3. 7 Rapidità d'indurimento dei sistemi *honeymoon* realizzati con resine MUF aventi differente pH

III.3.7 Sistemi "*honeymoon* MUF modificati con R"

Tutti i risultati presentati sino a questo paragrafo sono stati raggiunti utilizzando sistemi *honeymoon* costituiti unicamente da resine collanti di tipo MUF. Dato che la resorcina rappresenta da sempre l'insostituibile composto chiave di ogni tradizionale sistema *honeymoon* attualmente in commercio, si è deciso di compiere uno studio comparativo volto a verificare le differenze di prestazioni esistenti tra il sistema "*honeymoon* MUF pura" ideato ed il medesimo sistema modificato mediante l'aggiunta di resorcina.

I risultati delle prove di resistenza a trazione condotte secondo il BS 1204, indicano chiaramente che l'aggiunta di resorcina ai sistemi di incollaggio "*honeymoon* MUF pura", non determina alcuna variazione di rilievo tale da giustificare l'impiego.

I dati riportati in Tabella III.3. 4, sottolineano infatti, che la resorcina migliora sensibilmente la resistenza all'acqua degli adesivi solo nei casi in cui sono utilizzate resine MUF di basse prestazioni, come quella in cui il rapporto in peso M:U è di 20:80 e 10:90. In tutti gli altri casi in cui sono state impiegate resine ad alta proporzione di melammina l'addizione di resorcina si è rivelata praticamente superflua.

Tale fenomeno, che può essere spiegato dall'incapacità della resorcina di reagire efficacemente con la MUF, riflette quanto già riportato in letteratura da altri Autori relativamente a studi condotti sugli adesivi termindurenti PMUF (fenolo-melammina-urea-formaldeide) [4][5][13].

Quando sostanze di natura fenolica sono addizionate alle MUF al termine del processo di sintesi delle stesse, la copolimerizzazione tra la frazione fenolica e quella amminoplastica è infatti estremamente limitata. Il rischio è proprio quello di ottenere una rete polimerico indurito nel quale il fenolo, semplicemente aggrappato alle estremità della rete, non può partecipare al miglioramento delle prestazioni della colla [4]. Nei casi peggiori, un'importante frazione di fenolo potrebbe anche essere presente sotto forma non reagita all'interno della resina liquida, con conseguente incremento della tossicità e dell'impatto ambientale dei materiali collanti. Gli intervalli di pH ai quali i sistemi *honeymoon* ideati induriscono aggravano inoltre notevolmente il problema. Essi rappresentano infatti le condizioni alle quali le reattività del fenolo, e ovviamente anche quella della resorcina, sono minime.

Se a queste considerazioni si aggiunge anche il fatto che la resorcina è una sostanza il cui costo estremamente elevato ne limita spesso l'impiego, sorge il dubbio della effettiva necessità di utilizzarla, nella realizzazione dei sistemi *honeymoon* ideati.

MUF n.	r.p. M:U	r.m. [F:(M+U)]	TRATTAMENTI					
			Secco		24 ore di immersione in H ₂ O fredda		2 ore di immersione in H ₂ O bollente	
			Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)	Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)	Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)
2	47:53	1.7	2.76	100	2.53	100	2.14	90
2+R	47:53	1.7	2.81	100	3.15	100	2.32	100
3	47:53	1.5	2.76	100	2.42	100	2.12	80
3+R	47:53	1.5	2.69	100	2.46	100	2.19	100
5	30:70	1.9	2.98	100	2.55	100	1.95	80
5+R	30:70	1.9	2.94	100	2.70	100	2.00	80
6	20:80	1.9	2.96	100	2.39	90	2.02	60
6+R	20:80	1.9	2.92	100	2.54	100	1.87	60
7	10:90	1.9	2.86	100	2.04	70	0.40	0
7+R	10:90	1.9	2.87	100	2.87	100	1.72	30
BS 1204			≥2.5	≥ 75	≥2.3	≥ 75	≥1.3	≥ 75

Tabella III.3. 4 Effetto dell'aggiunta di resorcina sui sistemi d'incollaggio *honeymoon*

Per quanto concerne la rapidità d'indurimento dei sistemi *honeymoon* testati, il grafico riportato in Figura III.3. 8 mostra che in presenza di resorcina la reattività del sistema resta

totalmente immutata. L'andamento dei punti sperimentali dei sistemi con e senza resorcina, può essere infatti adeguatamente descritto utilizzando un'unica curva di tendenza.

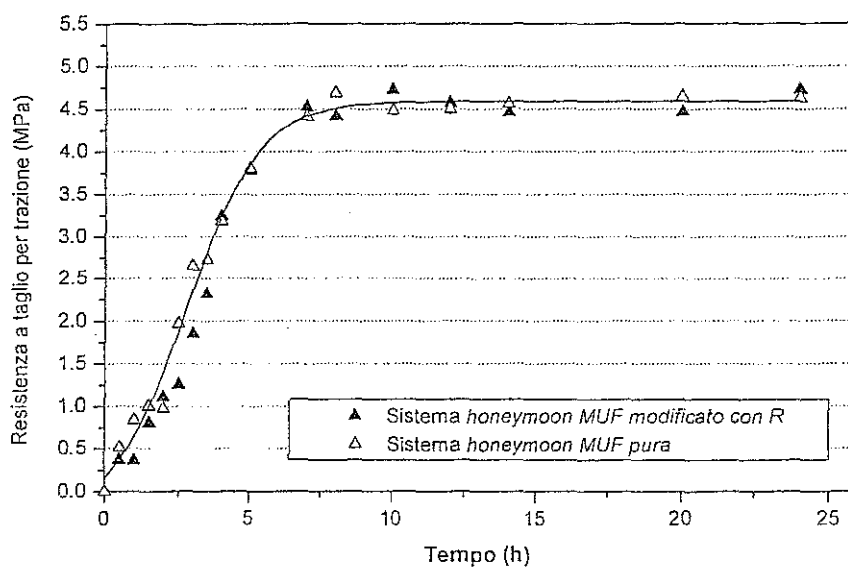


Figura III.3. 8 Resistenza a trazione in funzione del tempo di provini incollati con il sistema "*honeymoon MUF pura*" e con il sistema "*honeymoon MUF modificati con R*". In entrambi i casi è stata utilizzata la resina MUF di formulazione n. 2

III.3.8 *Applicazioni industriali*

Per completare il quadro dei risultati ottenuti e verificare l'effettiva applicabilità del sistema ideato, si è deciso di produrre una serie di travi lamellari e giunti a dita.

Le travi lamellari sono stati incollati utilizzando i sistemi "*honeymoon MUF pura*" preparati con le resine MUF di formulazione 1, 2 e 3, mentre, nei giunti a dita si è deciso di impiegare unicamente la MUF n.1.

III.3.7.1 *Realizzazione delle travi lamellari*

Le travi lamellari orizzontali, sono stato fabbricati in legno di *Pinus sylvestris* seguendo le prescrizioni stabilite dalla EN386 del 1995 [9]. La resistenza della linea d'incollaggio alle sollecitazione e all'umidità è stata determinata mediante prove di resistenza al taglio per compressione e prove di delaminazione eseguite secondo le modalità delle EN 392 [11] e 391 [10] del 1995. Il rilascio di formaldeide da parte dei materiali prodotti, è stato misurato attraverso il metodo dell'analisi dei gas indicato dalla norma europea EN717-2 del 1996 [12].

I risultati dei test (Tabella III.3. 5 e Tabella III.3. 6), mostrano che i sistemi "*honeymoon MUF pura*", preparati con resine MUF di alte prestazioni, possono essere utilizzati con successo nella fabbricazione di travi lamellari capaci di resistere a forti variazioni termoigrometriche dell'ambiente di messa in opera (classe di servizio 3).

Osservando la Tabella III.3. 5 e la Tabella III.3. 6, è possibile notare che i massimi valori di resistenza al taglio ed i minimi tassi di delaminazione, si ottengono dai provini ricavati da travi lamellari incollate con i sistemi *honeymoon* realizzati utilizzando la resina MUF di formulazione n.1.

Per quanto concerne la resistenza al taglio (Tabella III.3. 5), la norma EN 386 del 1995, stabilisce che nei provini realizzati con legno di conifere o di pioppo, una resistenza maggiore o uguale a 4.0MPa è accettabile quando il tasso di rottura del legno è del 100%. Nel caso in esame, i provini incollati con la MUF n.1 superano ampiamente lo standard, con valori medi di resistenza al taglio di 6.41MPa e tassi di rottura del legno del 100%. Al

contrario, i provini incollati con la MUF n.2 e n.3, hanno elevati valori di resistenza al taglio, ma presentano percentuali di frattura del legno inferiori a quelle richieste dallo standard.

MUF n.	Rapporto in peso M:U	Rapporto molare F/(M+U)	Valore medio di resistenza a taglio f_v (MPa)	Tasso minimo di rottura del legno (%)	Valore minimo di resistenza a taglio f_v (MPa)	Tasso minimo di rottura del legno (%)
1	47:53	1.9	6.41	100	4.06	100
2	47:53	1.7	5.88	95	3.87	100
3	47:53	1.5	4.15	65	1.47	10
EN 386:1995			>4.00	144-(9 f_v)	>4.00	100

Tabella III.3. 5 Resistenza al taglio f_v e della % di rottura del legno

MUF n.	Rapporto in peso M:U	Rapporto molare F/(M+U)	Metodo	2cicli	2cicli	3 cicli *	3 cicli*
				Valore max del tasso di delaminazione totale (%)	Delaminazione max di un giunto incollato (%)	Valore max del tasso di delaminazione totale (%)	Delaminazione max di un giunto incollato (%)
1	47:53	1.9	A	0	0	2	3
2	47:53	1.7	A	11.8	12.6	-	-
3	47:53	1.5	A	38.5	39.2	-	-
EN 386:1995			A	≤ 5 %	≤ 40%	≤ 10 %	≤ 40%

Tabella III.3. 6 Valore max del tasso di delaminazione totale e delaminazione max di un giunto incollato.

*non necessario quando i valori di delaminazione superano quelli indicati dalla norma

Per quanto riguarda i risultati delle prove di delaminazione, la Tabella III.3. 6 mostra che i provini incollati con i sistemi *honeymoon*, realizzati utilizzando la resina MUF n.1, superano ancora una volta ampiamente lo standard EN 386 del 1995. Il valore massimo del tasso di delaminazione totale, pari allo 0% dopo i primi 2 cicli di invecchiamento previsti dalla norma, sale infatti al 2% (contro il limite massimo ammissibile del 10%), a seguito dell'esecuzione di un terzo ciclo d'invecchiamento supplementare. I provini incollati con le MUF n.2 e 3, presentano invece tassi di delaminazione decisamente superiori a quelli richiesti dallo standard.

In relazione al rilascio di formaldeide da parte delle travi lamellari, i risultati dei test condotti in conformità alla norma EN 717-2 del 1996, evidenziano che tutte le resine MUF utilizzate, compresa quella di alto rapporto molare e migliori prestazioni, danno luogo alla produzione di materiali capaci di superare tranquillamente le specifiche dello standard. I livelli di emissione di formaldeide, rappresentati in Tabella III.3. 7, sono infatti sempre compresi tra un 1/6 e un 1/2 dei limiti fissati dalla norma.

MUF n.	Rapporto in peso M:U	Rapporto molare F/(M+U)	Rilascio di formaldeide (mg/(h*m ²))
1	47:53	1.9	1.17
2	47:53	1.7	0.72
3	47:53	1.5	0.57
EN 712-2			Classe A < 3.5 mg/(h*m ²)

Tabella III.3. 7 Rilascio di formaldeide stimato secondo il metodo dell'analisi dei gas stabilito dalla EN 712-2 del 1996

III.3.7.2 Realizzazione di giunti a dita

L'incremento di resistenza in funzione del tempo relativo al sistema realizzato con la resina MUF di formulazione n.1 è stato indagato attraverso la realizzazione di giunti a dita. Tali incollaggi, ci hanno consentito di verificare l'efficacia del sistema nei processi di giunzione di testa dei materiali.

Così come i travi lamellari anche i giunti a dita sono stati prodotti utilizzando legno di *Pinus sylvestris*. Essi sono stati tagliati e assemblati seguendo le specifiche indicate dalla norma europea EN 385 del 1995 [8] e sono stati sottoposti a prove di resistenza flessione su 4 punti secondo le modalità indicate dalla norma NF B 51-021 [9].

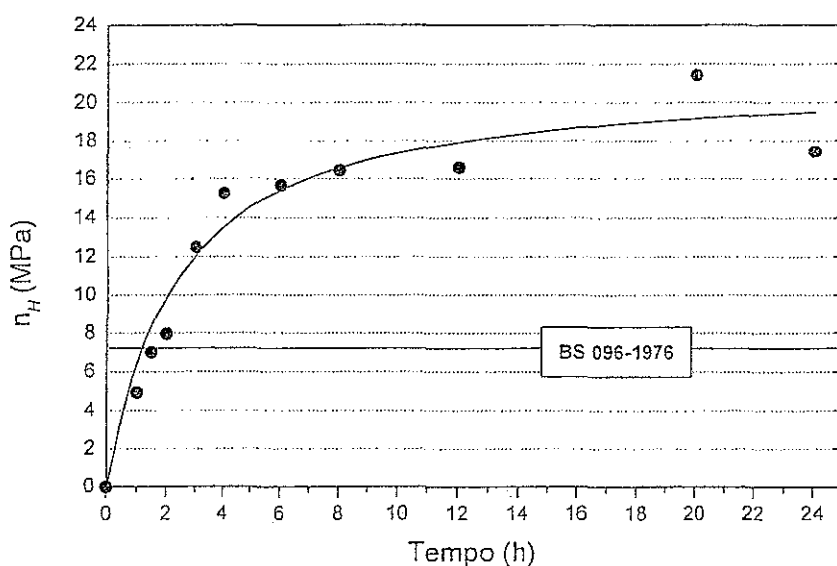


Figura III.3. 9 Resistenza a flessione e tempo² dei giunti a dita incollati con sistema *honeymoon* MUF pura realizzati utilizzando la MUF n.1

I risultati delle prove a tempo di resistenza a flessione rappresentati in Figura III.3. 9 indicano che il sistema è molto reattivo anche nella giunzione di testa dei materiali. Esso è infatti capace di superare le specifiche del BS 096:1976 [24] dopo solo 70 minuti

² Il modello matematico utilizzato nell'approssimazione dei punti sperimentali è una Iperbole avente funzione: $y=x/(\theta_1 \cdot x + \theta_2)$. I valori dei coefficienti $\theta_1=0.047$ e $\theta_2=0.108$, e con $\chi^2 = 2.51$

dall'applicazione. Il valore di resistenza dei giunti a dita testati dopo 24 ore è inoltre 3 volte superiore a quello minimo richiesto dallo standard.

III.3.8 Conclusioni e considerazioni a riguardo dei risultati ottenuti

In base ai risultati ottenuti in questa approfondita serie di sperimentazioni, è lecito affermare che resine MUF pure senza alcuna addizione di resorcina, possono essere utilizzate con successo nella preparazione di sistemi d'incollaggio "*honeymoon*", aventi ottime caratteristiche di resistenza alle sollecitazioni e all'umidità. Per questa ragione, essi sono adatti per essere impiegati nella produzione di elementi strutturali di alta qualità, quali ad esempio travi lamellari e giunti a dita.

Le prove di taglio per compressione e le prove di delaminazione condotte su travi lamellari realizzate in laboratorio, hanno evidenziato che i migliori risultati si ottengono utilizzando la MUF n.1, caratterizzata dai più alti contenuti di formaldeide e di melammina. Il sistema prodotto con questa resina consente inoltre la formazione di giunti a dita aventi eccellenti valori di resistenza quando sollecitati a flessione.

In relazione allo studio sui parametri condizionanti le prestazioni massime ed i limiti del sistema ideato, è stato verificato che a pari metodo di sintesi, la composizione chimica delle resine MUF influenza sia la resistenza finale dei provini che la reattività del sistema. Diminuendo progressivamente la quantità di melammina e di formaldeide all'interno delle resine, si verifica infatti un contemporaneo calo nelle prestazioni della linea d'incollaggio. Il pH e la distribuzione delle masse molari delle resine, inducono invece apprezzabili variazioni unicamente nella rapidità d'indurimento dei sistemi testati. È stato infine appurato, che il sistema presenta una tolleranza estremamente alta alle variazioni di viscosità dei due componenti e dell'estratto secco delle MUF. Esso è quindi caratterizzato da un notevole tasso di efficienza, anche in condizioni d'impiego estremamente difficili.

Per quanto concerne il problema legato al rilascio di formaldeide, tipico dei materiali incollati con resine amminoplastiche, i risultati dell'analisi dei gas hanno dimostrato che la quantità di formaldeide emessa dai travi lamellari è molto bassa e che quindi il grado di tossicità del sistema legato a questo fattore è estremamente limitato.

Dal confronto con i tradizionali sistemi *honeymoon* costituiti da resine PRF (fenolo-resorcina-formaldeide), emerge chiaramente che il sistema ideato presenta il vantaggio di

essere più semplice ed economico, dato che non contiene alcuna traccia di resorcina, sostanza peraltro di elevato impatto ambientale. Inoltre, mentre gli adesivi bi-componenti PRF, sono composti da due differenti resine collanti, da applicare separatamente sulle due superfici del giunto, il sistema *honeymoon MUF pura*, è stato progettato in modo da avere la sostanza adesiva interamente concentrata in uno dei due componenti. Esso consente quindi, un risparmio effettivo del 50% di colla e di conseguenza, una riduzione notevole dei costi di produzione dei materiali assemblati.

Accanto ai sopracitati vantaggi del sistema, è doveroso aggiungere che l'impiego delle resine MUF permette la formazione di una linea di incollaggio trasparente, molto gradita sotto il profilo commerciale. Le MUF sono inoltre facili da applicare, si adattano bene all'incollaggio di numerose specie legnose e in ultimo, non certo in ordine d'importanza, presentano un'ampia distribuzione sul mercato europeo. Le resine amminoplastiche sono infatti le colle per legno più utilizzate in Europa.

In conclusione, la novità introdotta appare essere di estremo interesse sia sotto il profilo economico sia sotto quello applicativo. Essa presenta infatti tutti i requisiti atti a garantirne il successo in molteplici future applicazioni industriali.

III.3.9 *Referenze bibliografiche*

- [1] Baxter G.F. *et al.* : *A fast-curing phenolic adhesives system*. Forest Prod. J. 23(1): pag.17-22. 1973
- [2] British Standards: *BS 1204- Synthetic resin adhesives (phenolic and aminoplastic) for wood. Specification for close-contact adhesives-part 2*. 1979
- [3] British Standards: *BS 1204- Type MR phenolic and aminoplastic synthetic resin adhesives for wood*. 1993
- [4] Cremonini C., Pizzi A., Terkely P.: *Influence of PMUF resins preparation method on their molecular structure and performance as adhesives for plywood* - Holz als Roh-und Werkstoff, n.54 (2), pag.85-88. 1996.
- [5] Cremonini C.: *Amelioration de la resistance a l'eau des resines uree formaldehyde* - Tesi di Dottorato, Université Henry Poincare, Nancy 1-Francia 1999
- [6] Ebewe R., *et al.*: *Flexibilising effects of methylene amines in UF resin adhesives-Part I*, Journal of Applied Polymer Science, n.42, pag.2997-3002. 1991
- [7] Ebewe R., *et al.*: *Flexibilising effects of methylene amines in UF resin adhesives-Part II*, Journal of Applied Polymer Science, n.43, pag.1483-1489. 1991
- [8] EN 385: *Giunti a dita nel legno da costruzione. Prescrizioni di prestazioni e prescrizioni minime di fabbricazione*. 1995
- [9] EN 386: *Legno lamellare incollato, prescrizioni di prestazioni e prescrizioni minime di fabbricazione*. 1995
- [10] EN 391: *Legno lamellare incollato. Prove di delaminazione dei giunti d'incollaggio*. 1995
- [11] EN 392: *Legno lamellare incollato. Prove di taglio dei giunti d'incollaggio*. 1995
- [12] EN 717-2: *Pannelli a base di legno. Determinazione del rilascio di Formaldeide con il metodo dell'analisi dei gas*. 1996
- [13] Higuchi M., *et al.*: *Polymeric structures of melamine- based composite adhesive* - Proceedings n.4735, of Adhesives and bonded wood symposium, Forest products Society, Madison, pag.429-449. 1994
- [14] Kreibich R.E. : *High-speed adhesives for wood gluing industry*. Adesive Age. 17(1) pag.26-33. 1974
- [15] Kreibich R.E. : *Tannin-based wood adhesives*. In: *Chemistry and Significance of condensate Tannins*. R.W. Hemingway and J.J. Karchesy .eds. Plenum Press N.Y. pag. 457-478. 1989
- [16] Kreibich R.E. *et al.*: *Condensated tannin sulfonate derivatives in cold-setting wood-laminating adhesives*. Forest Prod J. 37(2):43-46. 1987
- [17] Mercer T. A., *et al.*: *Considerations on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard* - Holzforschung Holzverwertung, n.3, pag.51-54. 1994
- [18] NF B 51-021: *Aboutages à entures multiples. Essai de flexion*. 1979
- [19] Odian G.: *La polymerisation, Principes et applications* - Ed. Polytechnica. 1994

- [20] Pizzi A., et al.: *"Honeymoon" phenolic and tannin-based fast setting adhesives systems for exterior grade fingerjoints* - *Holzforschung Holzverwertung*, n.32 (6), pag. 140-151. 1980
- [21] Pizzi A., et al.: *Fast-set adhesives for glulam*. *Forest Prod. J.*, 34 (9) pag.61-68. 1984
- [22] Pizzi A.: *Advanced Wood Adhesives Technology*-Marcel Dekker Inc., New York. 1994
- [23] Pizzi A.: *Wood adhesives Chemistry and Technology*-Vol. n.2, Marcel Dekker Inc., New York. 1989
- [24] SABS 1349: *Phenolic and aminoplastic resin adhesives for laminating and fingerjointing of timber*. 1981
- [25] Scopelitis E., et al.: *The chemistry and development of branched wood adhesives of low resorcinol content*. *Journal of Applied Polymer Science*, n.47, pag.351-360. 1993
- [26] Soulard C., et al.: *Uron and Uron-Urea-Formaldehyde resins*-*Journal of Applied Polymer Science*, n.72, pag.227-289. 1999
- [27] Tiedeman G.T. et al.: *The chemistry of fast-curing phenolic adhesives*. *Journal of Applied Polymer Science* 17 pag.1813. 1973

III.4

Sistemi d'incollaggio per legno ad alto tenore di umidità

III.4. Sistemi d'incollaggio per Legno ad alto tenore di umidità

L'umidità delle superfici legnose rappresenta una componente estremamente determinante nella qualità dei materiali incollati. Le tradizionali tecnologie d'incollaggio del legno necessitano di materiali essiccati a valori di umidità ben inferiori di quello del punto di saturazione delle pareti cellulari. A valori di umidità compresi tra il 6 e il 14%, corrispondono generalmente prodotti legnosi incollati aventi ottime caratteristiche di resistenza e durata. Tuttavia, in alcune circostanze l'utilizzazione della materia legnosa può essere compromessa a causa dell'insorgenza di fenomeni di degrado, conseguenti i processi di essiccazione della stessa. Modificazioni chimico-fisiche delle superfici e deformazioni da ritiro quali ad esempio imbarcamenti, svergolature, falcature, e arcature, rappresentano importanti difetti che devono essere assolutamente rimossi per poter assicurare un incollaggio efficiente delle superfici. I fenomeni descritti - correlati alla naturale anisotropia del legno e/o alla presenza di importanti anomalie anatomiche dello stesso - sono particolarmente frequenti nell'uso di assortimenti ricavati da numerose latifoglie e conifere europee caratterizzate dalla presenza di legno di reazione (legno di tensione e legno di compressione), fibratura elicoidale ecc.

L'incollaggio del legno ad elevate umidità rappresenta quindi un valido strumento messo a punto dalle moderne tecnologie per valorizzare materiali altrimenti inutilizzabili. Attraverso una limitazione degli scarti, una riduzione dei costi legati ai processi di essiccazione artificiale e conseguente eliminazione delle problematiche connesse a questi ultimi, l'incollaggio del legno umido aumenta di fatto gli indici di efficienza industriale.

L'introduzione industriale dei sistemi adesivi di tipo "*honeymoon*", prodotti tradizionalmente con resine collanti di tipo PRF (fenolo-resorcina-formaldeide) e con resine PRF modificate attraverso l'aggiunta del Tannino e la soia, ha reso possibile per la prima volta la fabbricazione di travi lamellari e giunti a dita ottenuti attraverso l'incollaggio del legno ad elevate umidità [11][5][6][7]. Recenti lavori di ricerca [10][4][12], hanno dimostrato che anche adesivi monocomponenti di natura poliuretanica (PU), possono essere validamente utilizzati per questi specifici impieghi. L'elevata reattività in presenza di acqua dei gruppi isocianato, rende infatti il poliuretano altamente efficiente sia per

quanto concerne la rapidità di presa, sia a riguardo dei valori di resistenza sviluppati a temperatura ambiente. A seguito dei risultati ottenuti nel corso della sperimentazione del sistema "*Honeymoon MUF pura*" è stato ipotizzato che anche quest'ultimo potesse essere utilizzato come valido mezzo d'incollaggio del legno ad elevata umidità.

Questo studio rappresenta quindi un'analisi comparativa volta ad individuare le prestazioni ed i limiti dei tre sistemi adesivi sopra descritti nell'incollaggio di provini di legno aventi una umidità pari al 12 e 22%. In particolare sono stati testati:

- Un sistema bi-componente di tipo *honeymoon*, preparato utilizzando una resina PRF (fenolo-resorcina-formaldeide) di produzione industriale¹.
- Un sistema bi-componente di tipo *honeymoon MUF pura*, preparato secondo le modalità illustrate nel capitolo precedente e utilizzando la MUF di formulazione n.1.
- Un adesivo poliuretanico (PU) monocomponente di produzione industriale.

I risultati delle prove di resistenza a trazione, condotte secondo le modalità stabilite dal BS 1204 [2][1], e rappresentati in Tabella III.4. 1 indicano che il PU dà luogo ai massimi valori di resistenza dei provini testati dopo sette giorni dall'incollaggio (trattamento n.1, umidità d'equilibrio del legno pari al 12 e 22%). Tale fenomeno rappresenta probabilmente una conseguenza diretta della elevata capacità di distribuzione e dispersione degli stress da parte della linea di colla; il poliuretano indurito possiede infatti una elasticità decisamente maggiore di quella delle resine fenoliche e melamminiche. Dai dati riportati in tabella è possibile tuttavia verificare che i valori di resistenza dei provini incollati con il poliuretano, crollano decisamente quando i materiali sono sottoposti ad invecchiamento artificiale in acqua fredda e bollente.

¹ Maggiori particolari concernenti i metodi di preparazione del sistema PRF Honeymoon, sono disponibili nel capitolo dedicato ai materiali e metodi.

Sistema collante	Umidità del legno all'incollag- gio	TRATTAMENTI					
		n.1) Secco		n.2) 24 ore d'immersione in H ₂ O fredda		n.3) 2 ore d'immersione in H ₂ O bollente	
		Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)	Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)	Resistenza media (kN)	Rottura del legno (%)
MUF honeymoon	12 %	3.360	100	2.820	100	2.308	100
MUF honeymoon	22 %	2.686	100	2.650	80	2.371	80
PRF honeymoon	12 %	3.251	85	3.100	75	2.054	77
PRF honeymoon	22 %	2.571	42.5	2.592	40	2.099	45
PU monocomponente	12 %	4.010	95	2.142	0	2.313	2
PU monocomponente	22 %	3.519	69	1.985	0	1.758	0
BS 1204		≥2.5	≥ 75	≥ 2.3	≥75	≥1.3	≥ 75

Tabella III.4. 1 Valori di resistenza media dei provini di legno incollati con i tre sistemi ad una umidità d'equilibrio pari al 12 e 22% e testati secondo le modalità stabilite dal BS 1204.

Osservando i risultati rappresentati in Tabella III.4. 1 è possibile inoltre constatare che in tutti e tre i sistemi analizzati l'aumento dell'umidità del legno all'incollaggio determina, così come sospettato, una diminuzione della prestazioni dei giunti testati a secco e dopo il trattamento in acqua fredda e bollente.

In particolare:

- Per quanto concerne i sistemi honeymoon realizzati con resine MUF (melammina-urea-formaldeide), i valori medi di resistenza a taglio per trazione diminuiscono di una proporzione pari al 20 e 6% rispettivamente dopo i trattamenti n. 1 e 2. Essi rimangono invece totalmente invariati dopo il trattamento n.3.
- Nei sistemi honeymoon realizzati con resine PRF (fenolo-resorcina-formaldeide), i valori medi di resistenza a taglio per trazione diminuiscono invece di una proporzione pari al 21 e 16% rispettivamente dopo i trattamenti n.1 e 2. Essi rimangono totalmente invariati dopo il trattamento n.3.

- Per quanto riguarda l'adesivo monocomponente PU (poliuretano), è stato invece riscontrato un calo nelle prestazioni dei giunti pari a 12, 7 e 24% rispettivamente dopo i trattamenti n.1, 2 e 3.

L'analisi dei risultati evidenzia inoltre che l'esecuzione dell'incollaggio su legno a maggiore umidità determina anche una netta diminuzione della percentuale di frattura del legno. Quest'ultima, notoriamente correlata ai fenomeni d'adesione dell'interfaccia legno-colla e alla densità del supporto legnoso, è estremamente bassa nei materiali incollati con il poliuretano e sottoposti a cicli di invecchiamento in acqua calda e fredda. Per questa ragione, tale prodotto non supera le specifiche richieste dallo standard, anche nei casi in cui i valori medi di resistenza a taglio per trazione sono più alti di quelli indicati dalla norma. Il medesimo fenomeno è stato osservato, seppure con minore entità anche nel caso dell'utilizzo dei sistemi honeymoon preparati con resine PRF. Al contrario, quelli preparati con resine MUF superano sempre lo standard con percentuali di frattura del legno $\geq 80\%$.

Il grafico illustrato in Figura III.4. 1 , rappresenta l'incremento di resistenze in funzione del tempo per provini incollati con i tre differenti sistemi a valori di umidità del legno pari al 12%. Il confronto tra i tre adesivi suggerisce che la rapidità d'indurimento della linea di colla è massima nel caso dell'impiego delle resine PRF (i provini superano lo standard dopo solo 30min), seguita dalla PU (con 45min) e quindi dalla MUF (con 120min). Altre differenze di comportamento osservabili, riguardano i massimi valori di resistenza a taglio per trazione raggiunti dai provini dopo 24 ore dall'incollaggio. In questo caso, il PU dà luogo alle migliori prestazioni, seguito dalla resina PRF ed in coda da quella MUF.

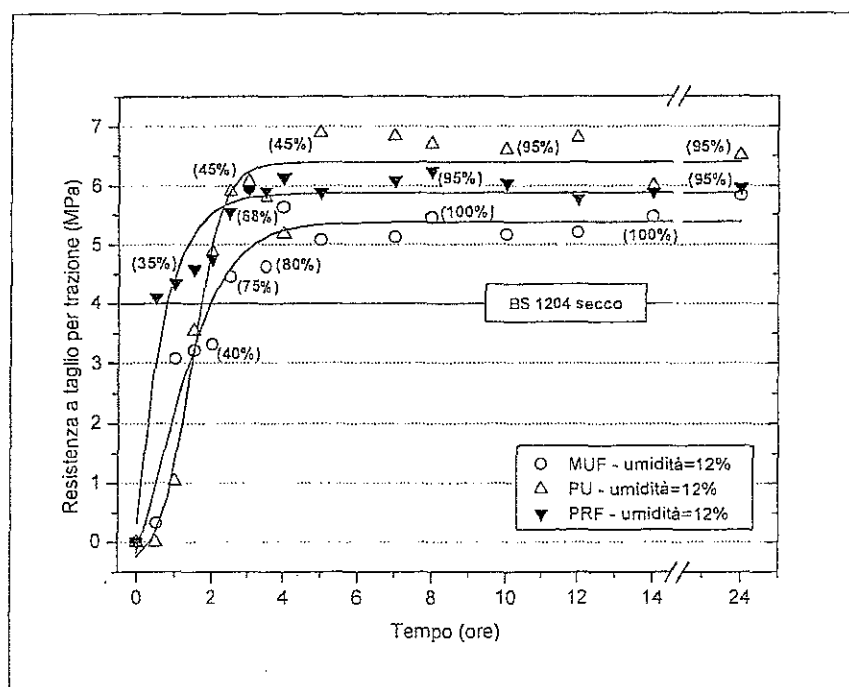


Figura III.4. 1 Resistenza a taglio per trazione in funzione del tempo di provini incollati con tre differenti sistemi adesivi applicati sul legno avente una umidità pari al 12%. N.B. I valori riportati in parentesi si riferiscono alle percentuali di frattura del legno.

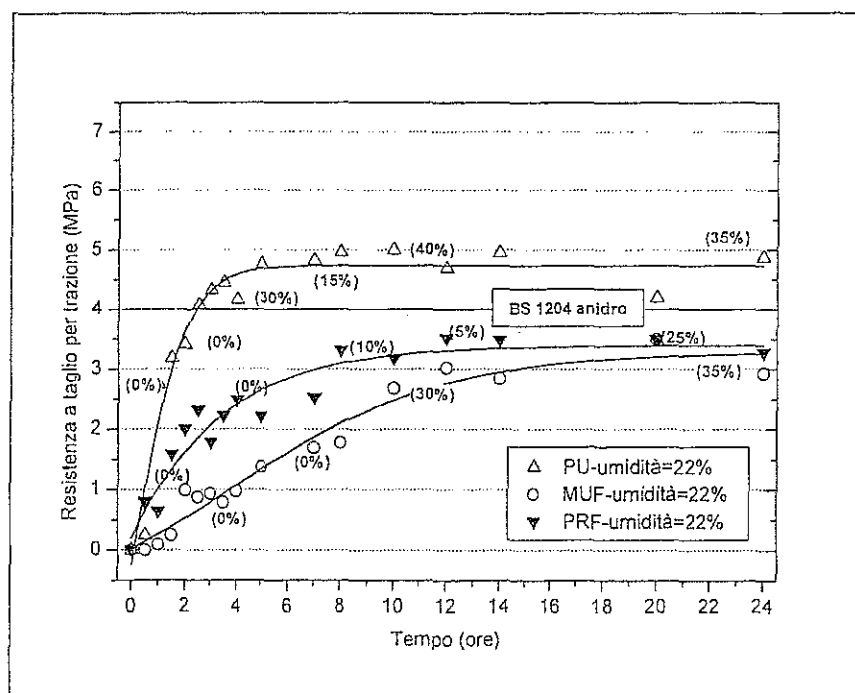


Figura III.4. 2 Resistenza a taglio per trazione in funzione del tempo di provini incollati con tre differenti sistemi adesivi applicati sul legno avente una umidità pari al 12%. N.B. I valori riportati in parentesi si riferiscono alle percentuali di frattura del legno.

Il comportamento dei sistemi adesivi cambia in modo importante, quando ad essere testati sono provini di legno incollati ad una umidità pari al 22% (Figura III.4. 2). Anche se i valori di resistenza a trazione continuano ad aumentare in funzione del tempo, lo sviluppo di resistenze dei sistemi PRF e MUF è infatti estremamente rallentato a causa dell'incremento nella proporzione di acqua all'interno del substrato legnoso[8][9]. Al contrario, quest'ultima induce un lieve effetto di accelerazione iniziale del processo d'indurimento dell'adesivo poliuretanico (PU), che per questa ragione supera le caratteristiche di resistenza richieste dallo standard dopo solo 3 ore dall'incollaggio. Il fenomeno osservato, rappresenta una conseguenza diretta dell'elevata reattività dei gruppi isocianato in presenza di acqua, ed evidenzia l'enorme vantaggio derivante dall'impiego del poliuretano per questi specifici scopi.

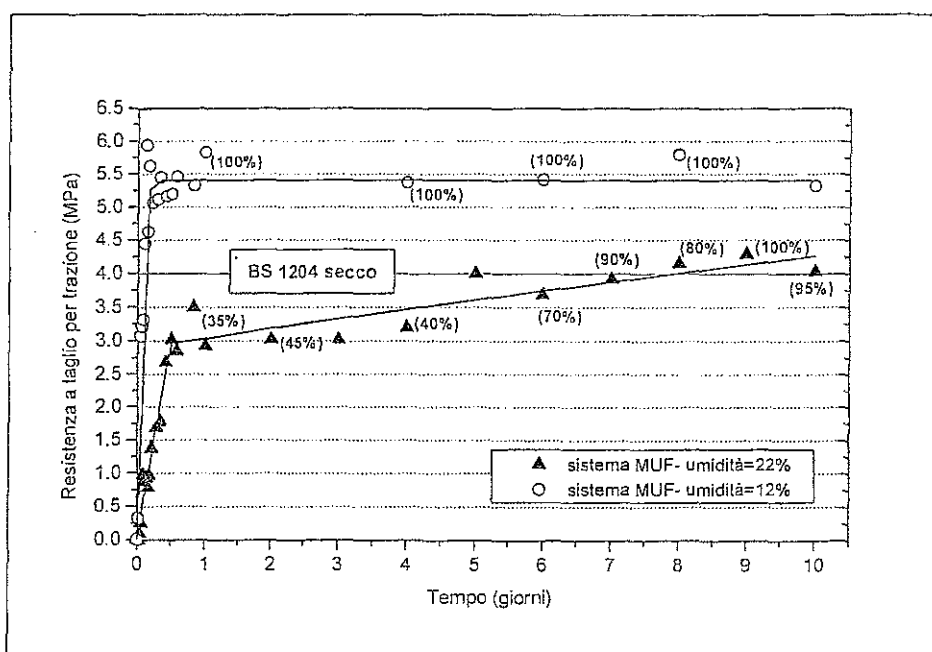


Figura III.4. 3 Rapidità d'indurimento dei sistemi honeymoon MUF pura in funzione del tempo e condizioni di umidità d'equilibrio igroscopico al quale sono stati incollati i provini di legno.

Le tradizionali resine PRF e MUF, che necessitano di prolungati tempi di permanenza in pressa per raggiungere le medesime prestazioni (Figura III.4. 3), sembrerebbero quindi in prima analisi più indicate nell'assemblaggio di materiali legnosi aventi un'umidità compresa tra il 12 e il 14%. Tuttavia, così come già evidenziato nel corso della presentazione dei risultati delle prove di resistenza a taglio per trazione condotte secondo le modalità stabilite dal BS 1204 (Tabella III.4. 1), i sistemi MUF sono in ultima analisi gli

unici che riescono a superare lo standard, sia per le caratteristiche di resistenza alle sollecitazioni e all'umidità, sia per le percentuali di frattura del legno.

Al fine di quantificare l'effettivo tempo di immobilizzazione in pressa indispensabile per garantire ai materiali incollati con i sistemi *honeymoon MUF pura*, i valori minimi di resistenza richiesti dal BS 1204, sono state condotte alcune prove supplementari. In Figura III.4. 4 sono quindi presentate tre differenti situazioni:

- La curva n.3 è quella corrispondente ai provini di legno incollati ad una umidità pari al 12%.
- La curva n.2 si riferisce ai test condotti sui provini incollati al 22% di umidità e saggiati immediatamente dopo gli indicati intervalli nel tempo.
- La curva n.1, è invece quella corrispondente ai provini incollati al 22% di umidità, estratti dalla pressa ad intervalli regolari, posti a condizionare in cella climatizzata e sollecitati a trazione solo dopo che il legno ha raggiunto valori di umidità d'equilibrio del 12%.

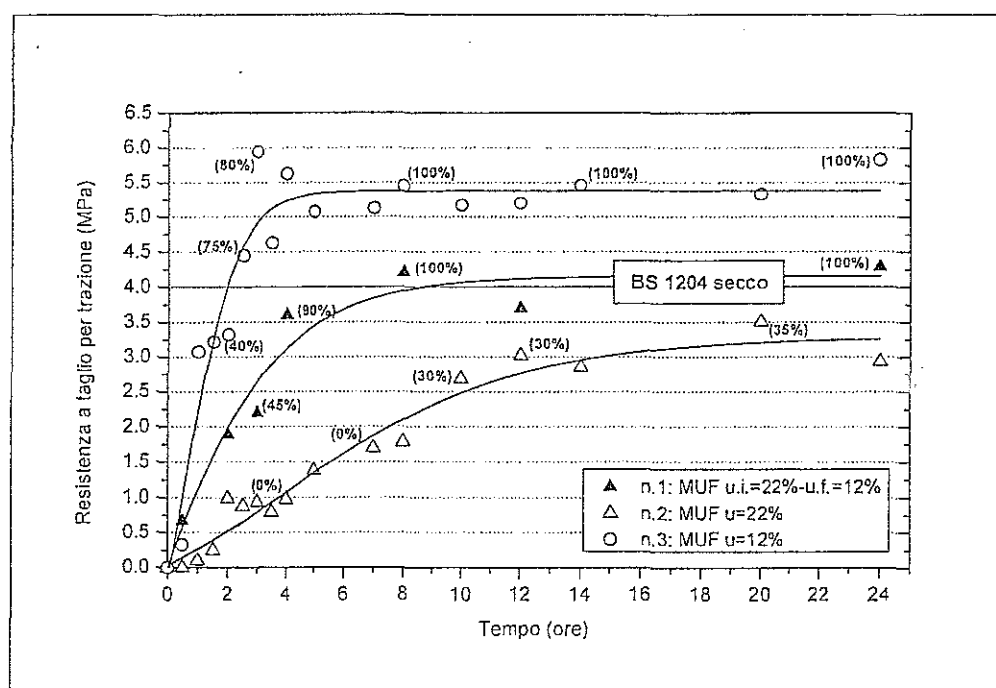


Figura III.4. 4 Rapidità di sviluppo delle forze dei sistemi honeymoon MUF pura, testati in tre differenti condizioni.

I risultati delle prove rappresentati in Figura III.4. 4 dimostrano quindi che sono necessari prolungati tempi di immobilizzazione in pressa dei materiali incollati (almeno 8 ore) per

garantire le prestazioni minime richieste dallo standard. In questo contesto gli adesivi MUF e PRF devono essere quindi considerati importanti in quanto consentono l'incollaggio più o meno efficace del legno umido; la loro applicazione pratica risulta essere tuttavia estremamente limitata a causa degli elevati costi di produzione industriale, derivanti dalla scarsa reattività dei sistemi nelle condizioni illustrate.

In ultima analisi le proprietà specifiche dei tre materiali collanti è stata indagata in TMA. Nel corso della discussione è stato fatto accenno al concetto di elevata capacità di dispersione degli stress da parte della linea di colla poliuretanica. L'elasticità di quest'ultima rappresenta infatti la principale causa delle elevate caratteristiche di resistenza dei materiali incollati. Per questa ragione numerosi autori sostengono l'ipotesi del possibile impiego di questo prodotto per usi strutturali. Tuttavia, tra gli svantaggi spesso trascurati e associabili alle proprietà fisico-chimiche del PU è necessario citare i fenomeni di Creep, ossia i processi di slittamento delle superfici legnose incollate e sottoposte a carico in specifiche condizioni termo-igrometriche dell'ambiente di messa in opera dei materiali.

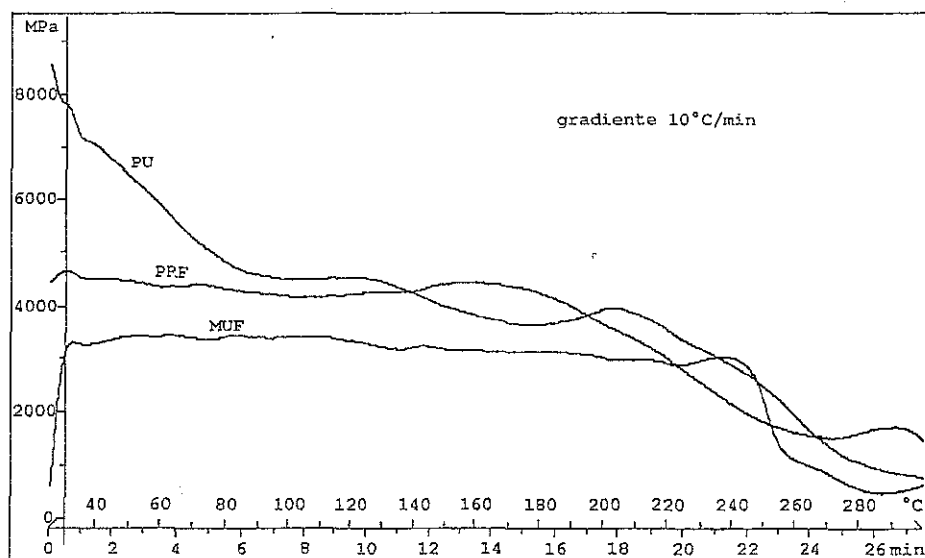


Figura III.4. 5 Valori dei moduli d'elasticità apparente ottenuti in TMA a seguito delle analisi di tre resine collanti ad un gradiente d'incremento della temperatura pari a 10°C/min.

I risultati delle analisi termomeccaniche, condotte in questa fase della ricerca su giunti prefabbricati (la linea di colla è già indurita al momento dell'esecuzione delle analisi) con resina PRF, MUF e PU sono rappresentati in Figura III.4. 5. I test sono stati eseguiti in

modalità flessione su tre punti, utilizzando gradienti d'incremento della temperatura pari a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. L'osservazione del grafico rappresentato in Figura III.4. 5 , conferma che il poliuretano dà luogo a consistenti fenomeni di creep in un intervallo compreso tra 25 e 80°C . Il valore del modulo di elasticità apparente, che è inversamente proporzionale alla freccia di deflessione del provino sottoposto a carico, diminuisce cioè considerevolmente. Al contrario, le prestazioni delle resine MUF e PRF permangono pressoché costanti sino alla fase precedente la degradazione del substrato legnoso e/o della linea di colla. Questo risultato sottolinea quindi, che le elevate prestazioni del poliuretano, legate fondamentalmente alla sua capacità di dispersione degli stress, sono in molti casi apparenti. Esse possono essere considerate valide solo nei casi in cui il prodotto è utilizzato in condizioni di scarsa umidità atmosferica e a temperature inferiori a 25°C . Tali condizioni, non corrispondono di certo a quelle delle applicazioni tipiche dei materiali strutturali.

Al fine di avvalorare ulteriormente l'ipotesi di creep del PU precedentemente formulata, sono state condotte alcune analisi TMA dei provini in condizioni isoterme. Il principale fenomeno che emerge dall'osservazione dei grafici riportati in Figura III.4. 6 e Figura III.4. 7 è che mentre nel grafico della PRF il modulo d'elasticità apparente dei provini aumenta in funzione della temperatura, nel PU la tendenza è completamente opposta. Aumentando la temperatura le prestazioni di quest'ultimo diminuiscono sensibilmente.

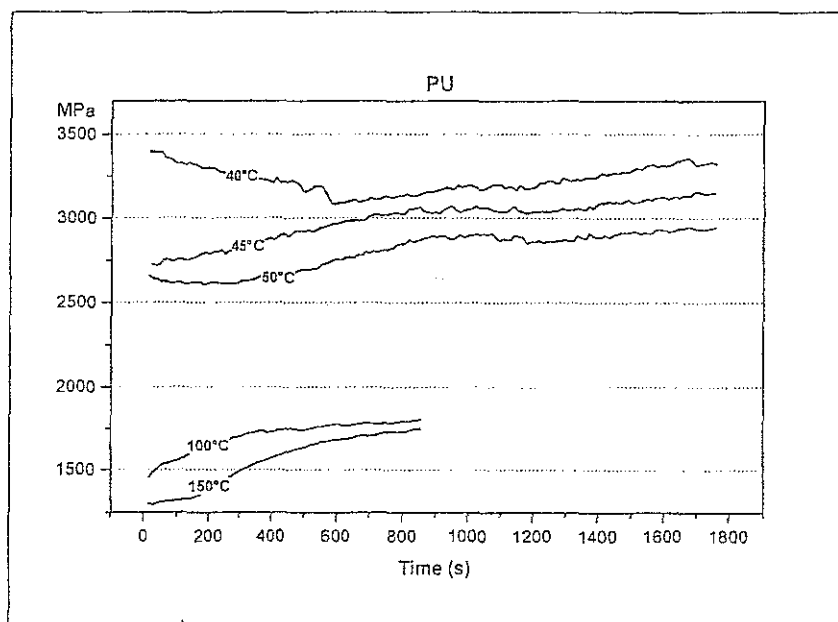


Figura III.4. 6 PU analizzato in TMA in condizioni isoterme

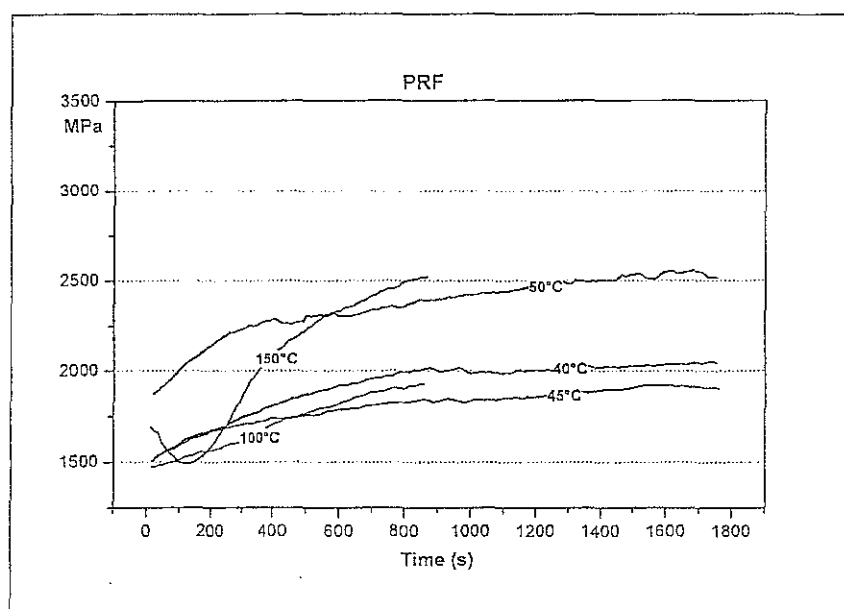


Figura III.4. 7 Resina PRF analizzata in TMA in condizioni isotermeche.

III.4.1 *Conclusioni e considerazioni a riguardo dei risultati ottenuti*

I processi d'incollaggio del legno ad elevate umidità presentano numerose problematiche legate sia alla chimica di reazione degli adesivi, sia allo sviluppo di tensioni interne ai materiali conseguenti le naturali variazioni dimensionali del legno. Allo stato attuale non esistono comunque specifici collanti adatti allo scopo, così come del resto non esistono neppure appropriati standard europei di valutazione della qualità d'incollaggio del legno umido.

Dai risultati ottenuti nel corso della presente sperimentazione, condotta su tre differenti sistemi adesivi (PRF, MUF e PU) secondo le modalità stabilite dal BS 1204, sono emersi numerosi elementi interessanti. In primo luogo è stato verificato, così come peraltro sospettato, che l'aumento dell'umidità del legno al momento dell'incollaggio induce una diminuzione generale della efficienza dei sistemi collanti, testati sia a secco sia dopo i cicli d'invecchiamento in acqua fredda e bollente. Il poliuretano (PU), presenta l'innegabile vantaggio di essere estremamente reattivo in presenza di acqua, mentre le resine fenolo-resorcina-formaldeide (PRF) e quelle melammina-urea-formaldeide (MUF) necessitano di prolungati tempi d'immobilizzazione in pressa per raggiungere le medesime prestazioni. E' stato inoltre appurata la scarsa resistenza alle variazioni termo-igrometriche del PU, e l'insorgenza dei fenomeni di creep individuati in TMA, che nel complesso rendono questo prodotto inadatto nella realizzazione di materiali strutturali.

In conclusione appare comunque evidente che tutti e tre i prodotti testati sono in grado d'incollare il legno ad alti valori di umidità. L'unico che riesce tuttavia a superare a pieno le specifiche (resistenza e % di frattura del legno) del BS 1204 è il sistema honeymoon realizzato con resine MUF. Il risultato è scientificamente interessante anche se la scarsa reattività e quindi gli elevati costi di applicazione dello stesso, lo rendono inutilizzabile su larga scala industriale.

III.4.2 *Referenze bibliografiche*

- [1] British Standards: *BS 1204- Synthetic resin adhesives (phenolic and aminoplastic) for wood. Specification for close-contact adhesives-part 2.* 1979
- [2] British Standards: *BS 1204- Type MR phenolic and aminoplastic synthetic resin adhesives for wood.* 1993
- [3] Garcia R., *et al.*: *Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins-* J. Appl.Polymer Sci., Vol. 70, pag.1093-1109. 1998
- [4] Lange D.A. *et al.*: *Fingerjoint application potentials for one-part polyurethanes.* Wood adhesives 2000-extended abstracts. Pag.17-18. 2000
- [5] Pizzi A., *et al.*: *Fast-set adhesives for glulam -* Forest Prod. J., n.34, pag. 61-68. 1984
- [6] Pizzi A., *et al.*: *"Honeymoon" phenolic and tannin-based fast setting adhesives systems for exterior grade fingerjoints -* Holzforschung Holzverwertung, n.32 (6), pag. 140-151. 1980
- [7] Pizzi A.: *Advanced Wood Adhesives Technology*-Marcel Dekker Inc., New York. 1994
- [8] Pizzi A.: *Wood adhesives Chemistry and Technology*-Vol. n.1, Marcel Dekker Inc., New York. 1983
- [9] Pizzi A.: *Wood adhesives Chemistry and Technology*-Vol. n.2, Marcel Dekker Inc., New York. 1989
- [10] Sakuno T. *et al.*: *Gluing green hardwood with aqueous polyvinyl isocyanate (API) resin adhesive.* Wood adhesives 2000-extended abstracts. Pag.21-23. 2000
- [11] Steele P., *et al.*: *Finger joints green southern yellow pine with a soy-based adhesives.* Adhesives Age.- 41(10), pag. 49-53
- [12] Sterley M.: *Relazione.* COST E 13 M.C. meeting. Edinburgh, 2001

IV

Conclusioni generali

IV. Conclusioni generali

Obiettivo del presente studio era l'approfondimento generale delle conoscenze in materia di resine amminoplastiche di tipo MUF (melammina-urea-formaldeide). La ricerca è stata condotta integrando la sperimentazione di nuovi sistemi collanti (migliorati o no attraverso l'uso di additivi) con la formulazione, la sintesi e la caratterizzazione di specifiche resine MUF prodotte in laboratorio.

Sono stati sviluppate quattro differenti linee di ricerca, che hanno prodotto i seguenti risultati:

1. La caratterizzazione chimico-fisica delle resine formulate e prodotte in laboratorio, ha messo in evidenza che il metodo di sintesi adottato nel corso del presente studio, favorisce la preparazione di MUF aventi ottime caratteristiche chimiche e di resistenza meccanica. In relazione alla composizione chimica dei prodotti è stato verificato che le migliori prestazioni si ottengono utilizzando la MUF di formulazione n.1 avente un rapporto molare $[F/(M+U)]=1.9$ e un rapporto in peso $M:U=47:53$. A riguardo del comportamento termico e meccanico delle resine collanti è stato invece appurato che i cambiamenti nei valori di rigidità sistemi legno-colla, testati a tassi costanti d'incremento della temperatura, riflettono alcune importanti variazioni nella struttura molecolare dei polimeri. Tali variazioni, possono essere quindi seguite e studiate in dettaglio utilizzando la TMA. Infine, è stato accertato che aumentando la proporzione di induritore (NH_4Cl) migliora la reattività degli adesivi mentre resta totalmente immutata la resistenza meccanica della linea di colla.
2. I risultati della sperimentazione di nuovi additivi hanno dimostrato che l'introduzione di specifici prodotti quali il Metilale e l'Etilale all'interno di resine MUF, può migliorarne sensibilmente le prestazioni favorendo una contemporanea diminuzione del grado di tossicità e dei costi di produzione di materiali incollati. L'innovazione introdotta è quindi di estrema importanza in quanto consente un'eccellente valorizzazione dei materiali e un considerevole riduzione dei costi di produzione industriale.

3. La sperimentazione condotta su gli adesivi di tipo *honeymoon*, realizzati utilizzando le resine sintetizzate in laboratorio, ha consentito l'introduzione di un innovativo sistema collante prodotto unicamente con resine MUF avente ottime caratteristiche di resistenza alle sollecitazioni e all'umidità. E' stato dimostrato che tale sistema, possiede tutti i requisiti economici e applicativi atti a garantirne il futuro successo in molteplici applicazioni industriali orientate verso la produzione di elementi strutturali di alta qualità, quali ad esempio travi lamellari e giunti a dita.

4. Le prove d'incollaggio sul legno ad elevate umidità hanno infine dimostrato che tutti e tre i sistemi testati (PU, MUF, PRF) possono essere utilmente applicati per questi specifici scopi. L'unico che riesce tuttavia a superare a pieno le specifiche (resistenza e % di frattura del legno) richieste dal BS 1204 è il sistema *honeymoon* realizzato con resine MUF pure. Tale risultato appare essere scientificamente interessante anche se la scarsa reattività e quindi gli elevati costi di applicazione dello stesso, rendono il sistema inutilizzabile su larga scala industriale.

III.5 Riepilogo bibliografico

- [1] **Baxter G.F. et al. :** *A fast-curing phenolic adhesives system.* Forest Prod. J. 23(1): pag.17-22. 1973
- [2] **Bolton A.J. et al.:** *Physical aspects of wood Adhesive bond formation with formaldehyde based adhesives. Part I. The effect of curing conditions on the physical properties of urea-formaldehyde films.* Holzforschung 41, pag. 155-158. 1987
- [3] **Bonamini G., et al.:** *Elementi di tecnologia del legno e utilizzazione forestale.* Dispense, Università Degli studi di Firenze.1993
- [4] **Breitmaier E. et al. :** *Carbon-13 NMR Spectroscopy, 3rd edition.* VCU Weinheim. 1987
- [5] **British Standards:** *BS 1204- Synthetic resin adhesives (phenolic and aminoplastic) for wood. Specification for close-contact adhesives-part 2.* 1979
- [6] **British Standards:** *BS 1204- Type MR phenolic and aminoplastic synthetic resin adhesives for wood.* 1993
- [7] **Burnet G.M. :** *Mechanism of polymer reaction.* Interscience N.Y. 1954
- [8] **COST Action E13:** *Wood adhesives and glued Products, State of the Art.* Dunky M. Editor, 2001
- [9] **Cremonini C., et al.:** *Influence of PMUF resins preparation method on their molecular structure and performance as adhesives for plywood - Holz als Roh-und Werkstoff, n.54 (2), pag.85-88.* 1996.
- [10] **Cremonini C.:** *Amelioration de la resistance a l'eau des resines uree formaldehyde - Tesi di Dottorato, Université Henry Poincare, Nancy 1-Francia* 1999
- [11] **CTBA:** *Les structures en bois lamellé-collé.* Charier n93, Paris. 1973
- [12] **DIN 52361/65:** *Peso dell'unità di superficie e del peso specifico apparente (massa volumica o densità).*
- [13] **DIN 52365/65:** *Resistenza alla trazione trasversale (Trazione perpendicolare alle superfici).*
- [14] **DIN 68761/82:** *Requisiti generali per pannelli grezzi pressati di piano- Pannelli di tipo FPY.*
- [15] **Dioxon, W.T.:** Journal Chem.Phys. 77, 1800. 1982
- [16] **Dunky M.:** *Formaldehyde based glue resins: European state of the art in 90s* Proceedings of wood Adhesives 1995, Portland, OR. 1995
- [17] **Dunky M.:** *Influence of the adhesive on the bonding process and the properties of wooden products- COST Action E13-WG 1, Report on state of the Art.* 2001
- [18] **Dunky M.:** *Wood Adhesives: Research and Development in Europe.* IUFRO XX. World Congress Meeting. Scrivi anno

- [19] Ebewele R., *et al.*: *Flexibilising effects of methylene amines in UF resin adhesives-Part 1*, Journal of Applied Polymer Science, n.42, pag.2997-3002. 1991
- [20] EN 120: *Pannelli a base di legno. Determinazione del contenuto di Formaldeide. Metodo di estrazione detto al perforatore*. 1995
- [21] EN 385: *Giunti a dita nel legno da costruzione. Prescrizioni di prestazioni e prescrizioni minime di fabbricazione*. 1995
- [22] EN 386: *Legno lamellare incollato, prescrizioni di prestazioni e prescrizioni minime di fabbricazione*. 1995
- [23] EN 391: *Legno lamellare incollato. Prove di delaminazione dei giunti d'incollaggio*. 1995
- [24] EN 392: *Legno lamellare incollato. Prove di taglio dei giunti d'incollaggio*. 1995
- [25] EN 717-1: *Pannelli a base di legno. Determinazione del rilascio di Formaldeide. Emissione di Formaldeide con il metodo della camera (norma europea sperimentale)*. 2000
- [26] EN 717-2: *Pannelli a base di legno. Determinazione del rilascio di Formaldeide con il metodo dell'analisi dei gas*. 1996
- [27] EN 717-3: *Pannelli a base di legno. Determinazione del rilascio di Formaldeide. Rilascio di Formaldeide con il metodo dell'emissione in vaso*. 1997
- [28] Ferg E. *et al.*: *¹³C NMR analyses for UF resin Strength and formaldehyde emission*. Journal of Applied Polymer Science, n.50, pag. 907. 1994
- [29] Garcia R., *et al.*: *Cross-linked and entanglement networks in thermomechanical analysis of polycondensation resins* - Journal of Applied Polymer Science, n.70, pag.1111. 1998
- [30] Garcia R., *et al.*: *Polycondensation and autocondensation networks in polyflavonoid tannins- J. Appl.Polymer Sci., Vol. 70, pag.1093-1109*. 1998
- [31] Gardner D.J., *et al.*: *Understanding of Wood Surface Chemistry*. Wood Adhesives1995, Portland OR. 1995
- [32] Greenweld: *US patent 5,674,338*. 1997
- [33] Higuchi M., *et al.*: *Polymeric structures of melamine- based composite adhesive* - Proceedings n.4735, of Adhesives and bonded wood symposium, Forest products Society, Madison, pag.429-449. 1994
- [34] Hse C.Y. *et al.* : *Melamine modified urea-formaldehyde resin for bonding flakeboards*. Forest Prod. J. 35(7/8) pag. 155-159. 1992
- [35] Humphrey P. E. : *A device to test adhesive bonds*. U.S. patent n.5,176,028. U.S. Patent Office, Washington D.C. 1993
- [36] Humphrey P. E. *et al.*: *A technique to evaluate the Bonding Reactivity of thermosetting adhesives*. J. Testing and Evaluation 17(6), pag 323-328. 1989
- [37] Humphrey P.E.: *The bonding speed of Adhesives: an Automated Evaluation System- 33rd International Particleboard/Composite Materials Symposium*. 2000

- [38] **Humphrey P.E.:** *Thermoplastic characteristics of partially cured thermosetting adhesive to-wood bonds: the significance for wood based composites manufacture.* Proceeding third Rim bio-based composites, Symposium Kyoto. Pag.366-373. 1996
- [39] **Kamoun C. et al.** *Particleboard I.B. forecast by TMA bending in MUF adhesives curing-Holz Roh Werkstoff 2000.* Documento in corso di stampa
- [40] **Kamoun C.:** *Mise au point de nouveaux adhésifs aminoplastiques pour panneaux de particules* - Tesi di Dottorato, Université Henry Poincare, Nancy 1-Francia. 2000
- [41] **Kreibich R.E. :** *High-speed adhesives for wood gluing industry.* Adesive Age. 17(1) pag.26-33. 1974
- [42] **Kreibich R.E. :** *Tannin-based wood adhesives. In: Chemistry and Significance of condensate Tannins.* R.W. Hemingway and J.J. Karchesy .eds. Plenum Press N.Y. pag. 457-478. 1989
- [43] **Kreibich R.E. et al.:** *Condensated tannin sulfonate derivatives in cold-setting wood-laminating adhesives.* Forest Prod J. 37(2):43-46. 1987
- [44] **Kreibich R.E. et al.:** *Condensated tannin-resorcinol adducts in laminated adhesives.* Forest Prod J. 35(3) pag. 23-25. 1985
- [45] **Laigle Y. et al. :** Holz Roh Werkstoff, n.56, pag 154. 1998
- [46] **Lambiotte & Co.:** Dati tecnici. 2000
- [47] **Lambiotte&Co.:** Dati tecnici. 1999
- [48] **Lambiotte:** Dati tecnici. 2001
- [49] **Lange D.A. et al.:** *Fingerjoint application potentials for one-part polyurethanes.* Wood adhesives 2000-extended abstracts. Pag.17-18. 2000
- [50] **Lindner T.:** *The Characterization of thermosetting resins during hot-pressing-Doplopa Thesis, University of Hamburg-Department of Wood Science and Technology.* Marzo 2000
- [51] **Liu C. et al.:** *The manufacture and gluing method of adhesive for high moisture content wood.* Journal of Agriculture and Forestry 34-35 (1996) 1-2, pag 11-24. 1996
- [52] **Lu X. et al.:** *Curing conditions effects on the characteristics of thermosetting adhesives-bonded wood joints-Part 1: Substrate influence on TTT and CHT curing diagrams of wood adhesives-Holz als Roh-und Werkstoff, n.56, pag. 339-346. 1998*
- [53] **Luchi G.:** *Indagine sulla sensibilità all'acqua di colle sintetiche termoidurenti. Contributi scientifico pratici per una migliore conoscenza ed utilizzazione del legno.* Quaderni CNR XIII (26) Roma. 1970
- [54] **Marra A.:** *Technology of wood bonding.* Van Nostrand Reinhold Company, N.Y. 1982
- [55] **Marutzky M:** *Release of Formaldehyde by Woos Products-* Pizzi A., Advanced wood adhesives Tecchnology- Marcel Dekker Inc., New York. 1994
- [56] **Mercer A.T. et al.:** *A ¹³C-NMR Analysis method for MF and MUF Resins Strenght and Formaldehyde Emission from Wood Particleboard. I. MUF Resins - Journal of Applied Polymer Science, n.61, pag.1687-1695. 1996*

- [57] Mercer T.A. *et al.*: *Considerations on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard*-Holzforschung und Holzverwertung, n.3, pag.51-54. 1994
- [58] Mercer T.A., *et al.*: *Considerations on the principles of preparation of melamine-urea-formaldehyde adhesive resins for particleboard*-Holzforschung und Holzverwertung, n.3, pag.51-54. 1994
- [59] Myers G.E.: *Use of acid scavengers to improve durability of acid-catalyzed adhesive wood bonds*-For. Prod. J. 33 (4), pag. 35 -41. 1983
- [60] NF B 51-021: *Aboutages à entures multiples. Essai de flexion*. 1979
- [61] NIOSH: National Institute for Occupational and Safety Health, IDLH tables; OSHA regulations (Standard 29CFR), Table Z1, limits for air contamination, 1910.1000
- [62] Odian G.: *La polymerisation, Principes et applications* - Ed. Polytechnica. 1994
- [63] Panangama L.A. *et al.*: *A ¹³C-NMR Analysis method for MUF and MF resin strength and Formaldehyde Emission*- Journal of Applied Polymer Science, n.59, pag.2055-2068. 1996
- [64] Patton T.C.: *Simplified review of adhesion theory based on surface energetics*. Tappi 53(3) pag. 421-429. 1970
- [65] Pizzi A. *et al.*: Journal of Applied Polymer Science n.58, pag. 109.1995
- [66] Pizzi A. *et al.*: *Lignocellulosic Substrates Influence on TTT and CHT Curing Diagrams of Polycondensation Resins*- Journal of Applied Polymer Science, n.71, pag. 915-925. 1999
- [67] Pizzi A. *et al.*: *TTT and CHT curing diagrams of water-borne polycondensation resins on lignocellulosic substrates* - Journal of Applied Polymer Science, 2001. Documento in corso di stampa
- [68] Pizzi A., *et al.*: *"Honeymoon" phenolic and tannin-based fast setting adhesives systems for exterior grade fingerjoints* - Holzforschung Holzverwertung, n.32 (6), pag. 140-151. 1980
- [69] Pizzi A., *et al.*: *Fast-set adhesives for glulam* - Forest Prod. J., n.34, pag. 61-68. 1984
- [70] Pizzi A., *et al.*: *Honeymoon phenolic and tannini-based fast setting adhesive systems for exterior grade fingerjoints*. Holzforschung und Holzverwertung, n.32 (6), pag.140-151. 1980
- [71] Pizzi A., *et al.*: *Lignocellulosic Substates Influence on TTT and CHT Curing Diagrams of Polycondensation Resins*- Journal of Applied Polymer Science, n.71, pag. 915-925. 1999
- [72] Pizzi A.: *Advanced wood adhesives Tecchnology*- Marcel Dekker Inc., New York. 1994
- [73] Pizzi A.: *On the correlation of some theoretical and experimental parameters in polycondensation cross-linked networks*- Journal of Applied Polymer Science, n.63(3), pag. 603-617. 1997
- [74] Pizzi A.: *On the correlation of some theoretical and experimental parameters in polycondensation cross-linked networks*- Journal of Applied Polymer Science, n.63(3), pag. 603-617. 1997

- [75] Pizzi A.: *Wood adhesives Chemistry and Technology*-Vol. n.1, Marcel Dekker Inc., New York. 1983
- [76] Pizzi A.: *Wood adhesives Chemistry and Technology*-Vol. n.2, Marcel Dekker Inc., New York. 1989
- [77] Presch E. et al.: *Tables of Spectral Data for structure and determination of organic components*. 2 edition, Springer- Varlag, Berlin 1989
- [78] Prestifilippo M. et al.: *Low addition of melamine salts for improved UF adhesives water resistance*. Holz Roh Werkstoff, n.54(6), pag.393-398. 1996
- [79] Rammon R.: *Journal Aadheseion* n.19, pag 115. 1986
- [80] SABS 1349: *Phenolic and aminoplastic resin adhesives for laminating and fingerjointing of timber*. 1981
- [81] Sakuno T. et al.: *Gluing green hardwood with aqueous polyvinyl isocyanate (API) resin adhesive*. Wood adhesives 2000-extended abstracts. Pag.21-23. 2000
- [82] Schindel-Bidinelli E.H.: *Pratique du Collage Industriel*- Ed. Lavoisier. 1992
- [83] Scopelitis E., et al.: *The chemistry and development of branched wood adhesives of low resorcinol content*. Journal of Applied Polymer Science, n.47, pag.351-360. 1993
- [84] Selbo M.L.: *Performances of melamine resin adhesives in various exposure*. Forest Prod. J. 21(5) pag.475-783. 1965
- [85] Soulard C. et al.: *Uron and Uron-Urea-Formaldehyde resins*- Journal of Applied Polymer Science, n.72, pag.277-289. 1999
- [86] Steele P., et al.: *Finger joints green southern yellow pine with a soy-based adhesives*. Adhesives Age.-41(10), pag. 49-53
- [87] Stephanou A., et al.: *Some drawbacks of an alternative type of honeymoon fast-set adhesive system for fingerjointing*. Holzforschung und Holzverwertung, n.45 (4), pag. 73-74. 1994
- [88] Sterley M.: *Relazione*. COST E 13 M.C. meeting. Edinburgh, 2001
- [89] Tiedeman G.T. et al.: *The chemistry of fast-curing phenolic adhesives* . Journal of Applied Polymer Science 17 pag.1813. 1973
- [90] Tomita B., et al. : *Journal Polymer Sc., Chem. Ed*, 16, 2509. 1978
- [91] Tomita B., et al. : *Journal Polymer Sc., Chem. Ed*, 17, 3205. 1979
- [92] Troughton G.E.: *Effect of degree of cure on the acid hydrolysis rates of formaldehyde glue-wood samples*. J. Inst. Wood Sci. 23 pag.51-96. 1969
- [93] Yin S. et al.: *Thermomechanical Analysis of Wood/Aminoplastic Adhesives Joints Cross-Linking- UF, MUF, PMUF*- Holzforschung, n.49, pag. 575-580. 1995
- [94] Yin S.: *Caracterisation par analyses thermiques de la polycondensation d'adhésifs aminoplastes et du durcissement de composites modèles bois-adhésifs*- Tesi di Dottorato, Université Henry Poincare, Nancy 1-Francia 1994

- [95] **Zhao C. et al.:** *Fast Advancement and Hardening Accelration of Low-Condensation Alkaline PF Resins by Esters and Copolymerized Urea-* Journal of Applied Polymer Science n.74, pag. 359-378. 1999

ALLEGATI

Sommario ALLEGATI

- ALLEGATO n.1** 1: Analisi TMA delle resine MUF di formulazione n.1 e n.2
2 : Diagrammi CHT delle resine MUF di formulazione n. 1, 2, e 3
3: Spettri C¹³ RMN resina MUF n. 2 e n. 6
- ALLEGATO n.2** Analisi ABES: regressioni lineari dei punti sperimentali.
a. Resine MUF di formulazione n.1, 2 e 3 testate a differenti temperature.
b. Resine MUF di formulazione n.4, 5 e 6 testate a differenti temperature.
c. Resistenza a trazione dei provini incollati con la resina MUF di formulazione n. 1 in relazione alle proporzioni di induritore, estratto secco della miscela collante corretto.
d. Resistenza a trazione dei provini incollati con la resina MUF di formulazione n. 1 in relazione alle proporzioni di induritore, estratto secco della miscela non collante corretto.
Valori caratteristici dei modelli matematici utilizzati per approssimare l'andamento dei punti sperimentali
- ALLEGATO n.3** Additivi
a. Moduli d'elasticità apparente della resina MUF Pura e addizionata al Dioxolano
b. Spettri C¹³ RMN del Metilale e dell'Etilale
c. Spettri CP/MAS C¹³ RMN della melammina addizionata al metilale
- ALLEGATO n. 4** Sistemi *honeymoon*
1: Figure dei provini ricavati dalle travi lamellari
2: Valori caratteristici dei modelli utilizzati per approssimare l'andamento dei valori di resistenza a trazione in funzione del tempo dei provini incollati con i sistemi *honeymoon*
- ALLEGATO n. 5** 1: Incollaggio del legno ad alto tenore d'umidità
a. Analisi TMA del PU, della MUF e della PRF
b. Spettro C¹³ RMN del Poliuretano (PU)
c. Spettro C¹³ RMN del Poliuretano (PU)
2: Valori caratteristici dei modelli utilizzati per approssimare l'andamento dei valori di resistenza a trazione dei provini in funzione del tempo

ALLEGATO n.1	1: Analisi TMA delle resine MUF di formulazione 1 e 2 2: Diagrammi CHT delle resine MUF di formulazione n.1, 2 e 3 3: Spettri C13 RMN della resine MUF n.2 e n.6.
---------------------	---

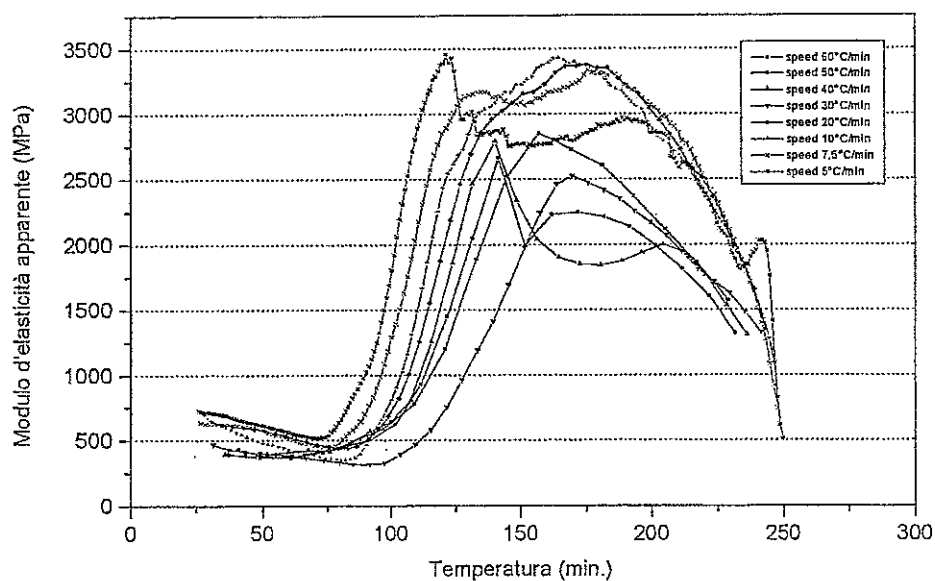
1: Analisi TMA delle resine MUF di formulazione 1 e 2

Figura 1.1 Modulo d'elasticità apparente in funzione della Temperatura MUF n.1

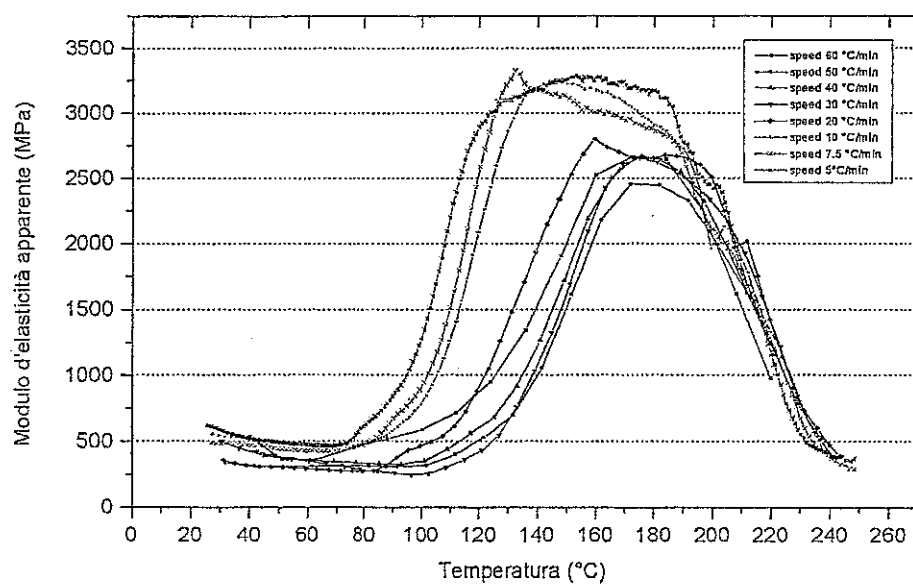


Figura 1.2 Modulo d'elasticità apparente in funzione della Temperatura MUF n.2

2: Diagrammi CHT delle resine MUF di formulazione n.1, 2 e 3

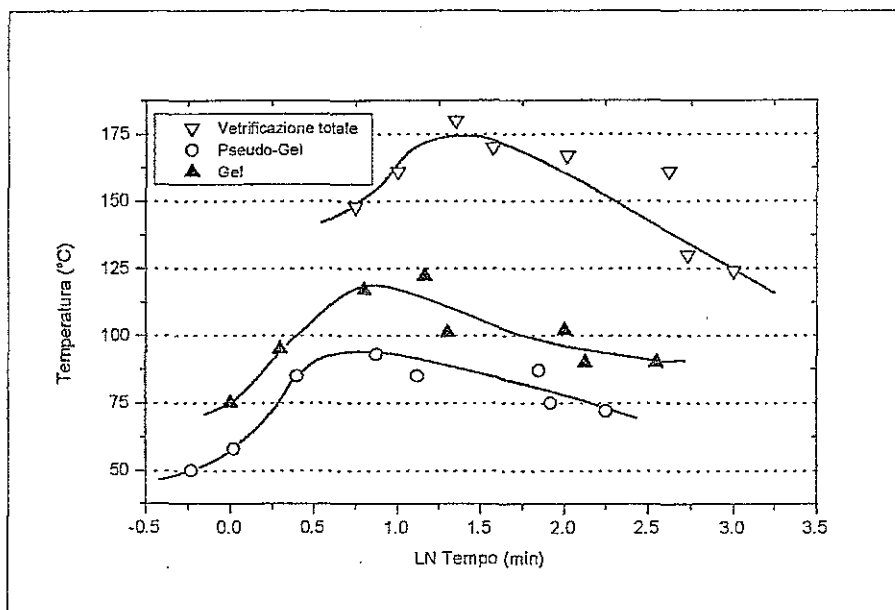


Figura 1.3 CHT della resine MUF n.1

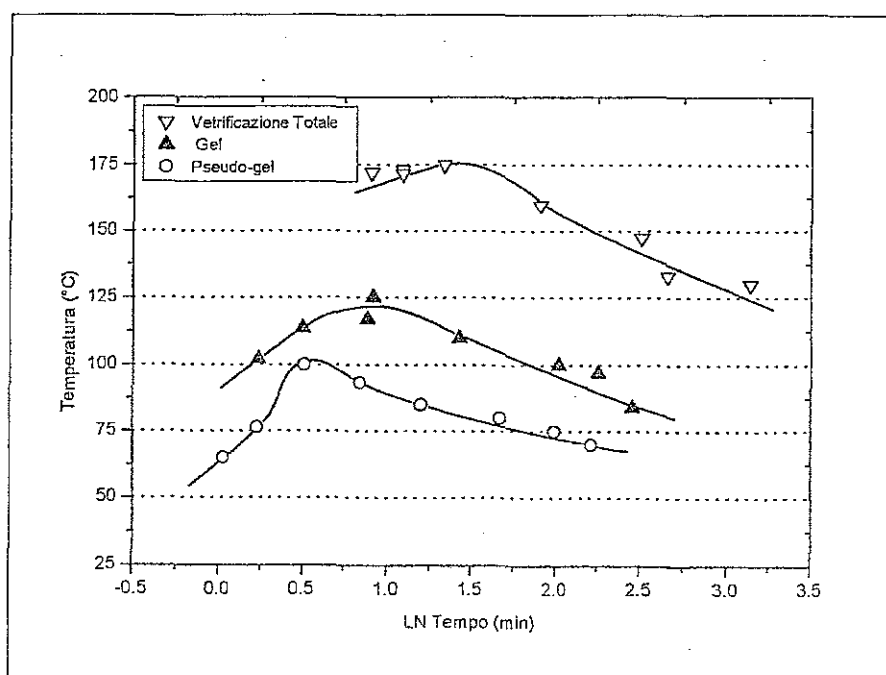


Figura 1.4 CHT della resina MUF n.2

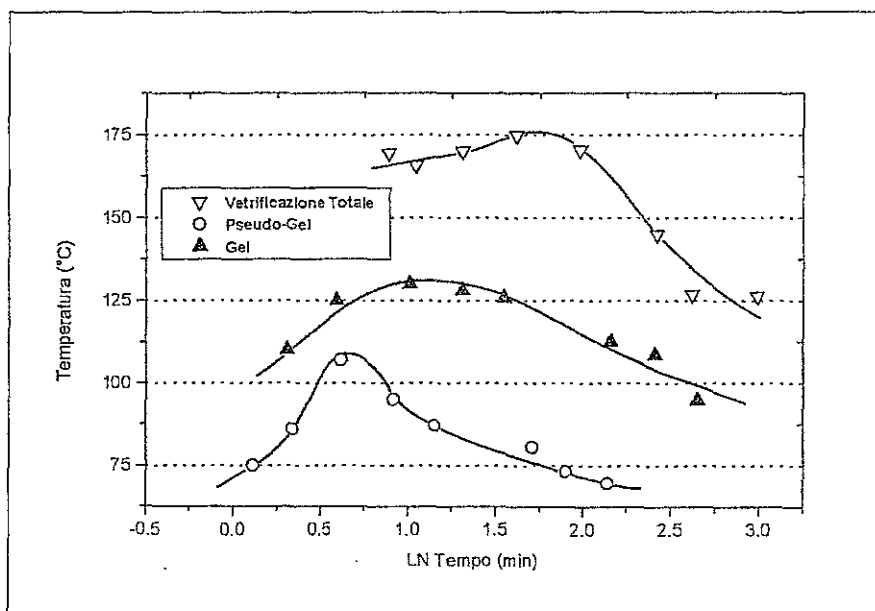


Figura 1.5 CHT della resina MUF n.3

3: Spettri C13 RMN resina MUF n. 2 e n. 6

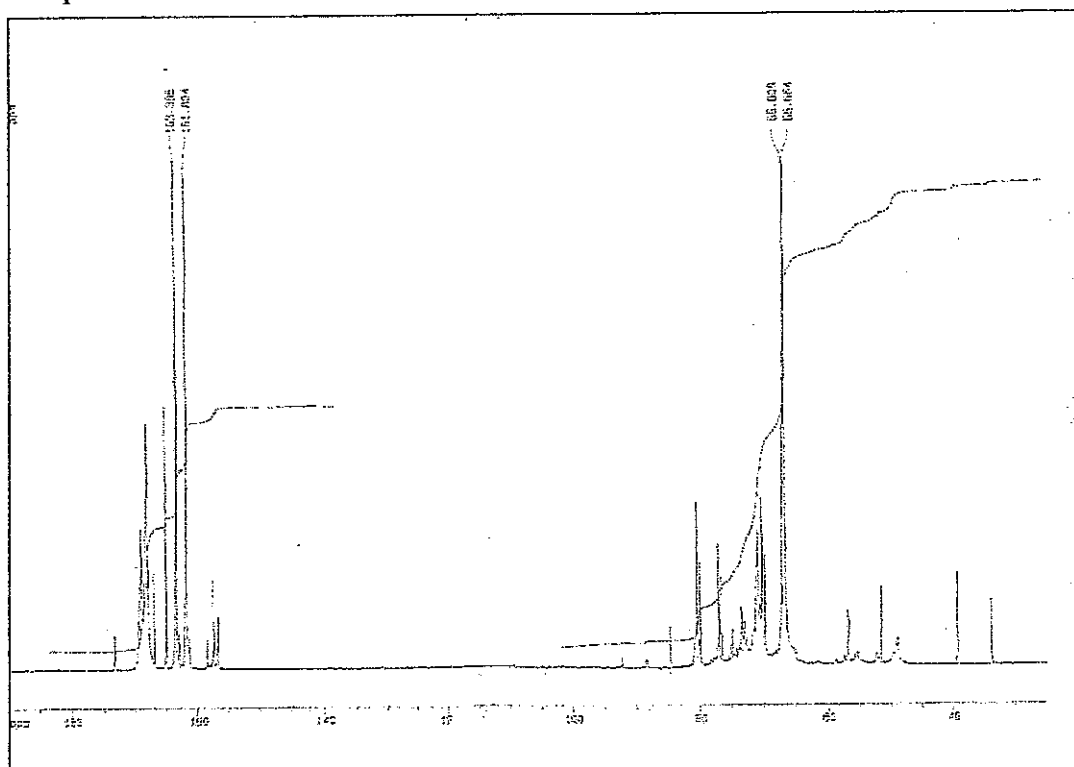


Figura 1.6 Spettro resina MUF n. 2

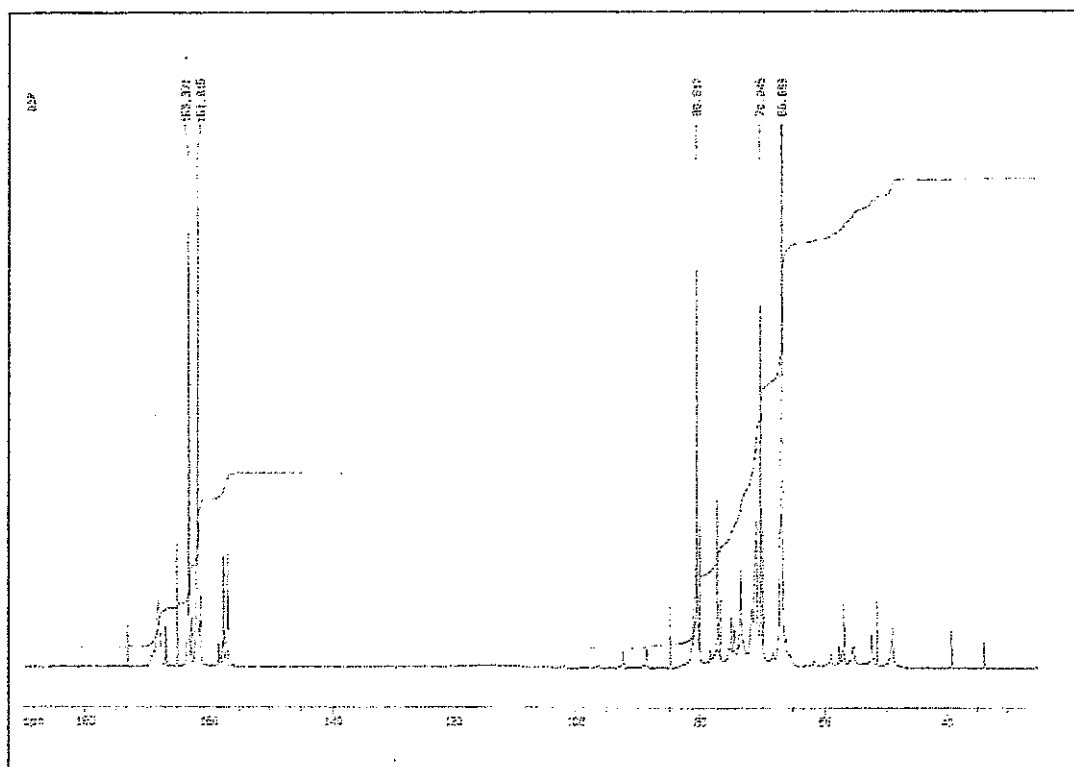


Figura 1.7 Spettro resina MUF n. 6

ALLEGATO n.2	Analisi ABES: regressioni lineari dei punti sperimentali. a. Resine MUF di formulazione n.1, 2 e 3 testate a differenti temperature. b. Resine MUF di formulazione n.4, 5 e 6 testate a differenti temperature. c. Resistenza a trazione dei provini incollati con la resina MUF di formulazione n.1, in relazione alle proporzioni d'induritore, estratto secco della miscela collante corretto. d. Resistenza a trazione dei provini incollati con la resina MUF di formulazione n.1, in relazione alle proporzioni d'induritore, estratto secco della miscela collante non corretto. Valori caratteristici dei modelli matematici utilizzati per approssimare l'andamento dei punti sperimentali
----------------------------	--

Allegato n.2 a. Resine MUF di formulazione n.1, 2 e 3 testate a differenti temperature.

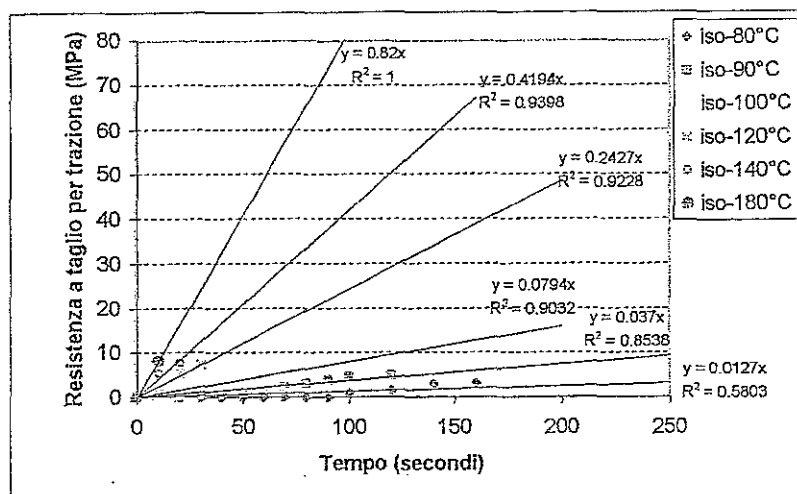


Figura 2. 1 Resina MUF di formulazione n.1

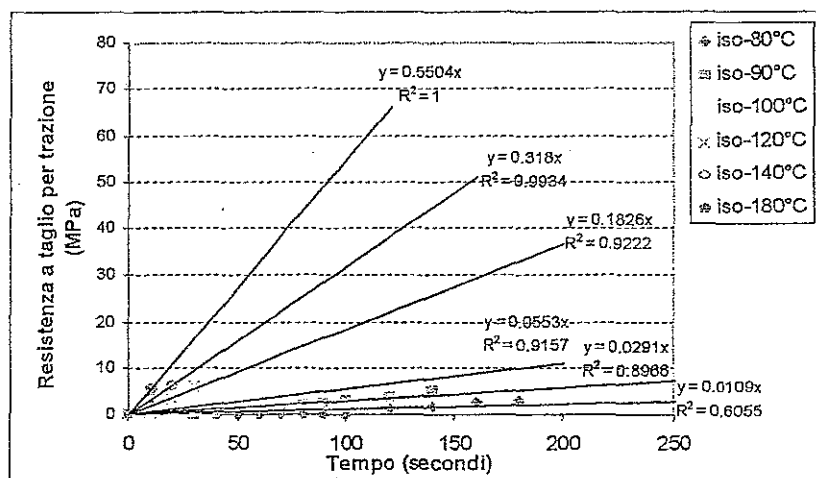


Figura 2. 2 Resina MUF di formulazione n.2

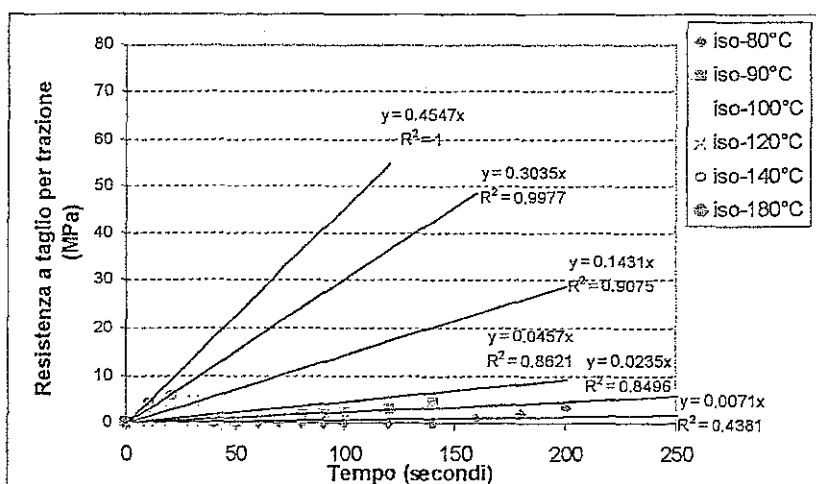


Figura 2. 3 Resina MUF di formulazione n.3

Allegato n.2 b. Resine MUF di formulazione n.4, 5 e 6 testate a differenti temperature.

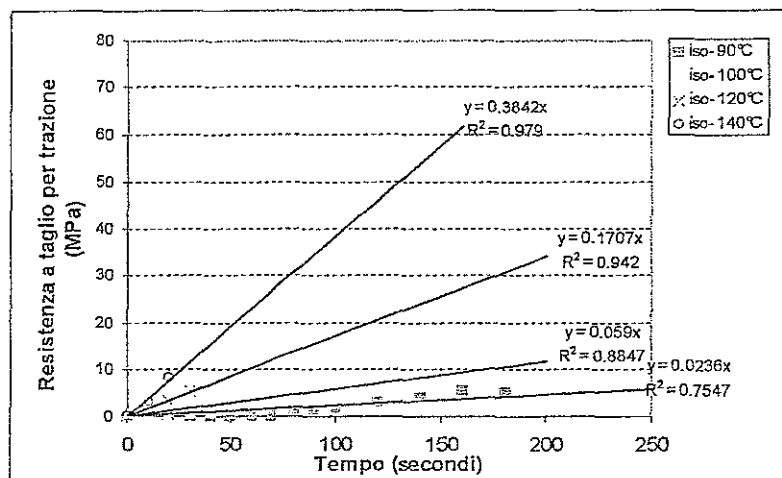


Figura 2. 4 Resina MUF di formulazione n.4

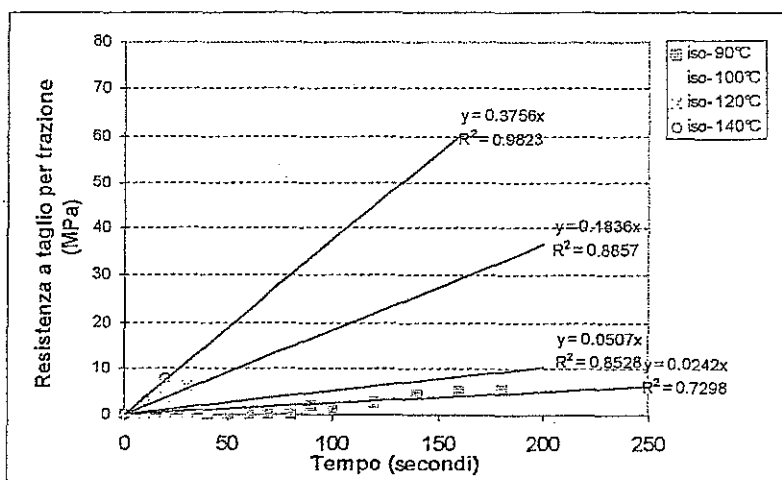


Figura 2. 5 Resina MUF di formulazione n.5

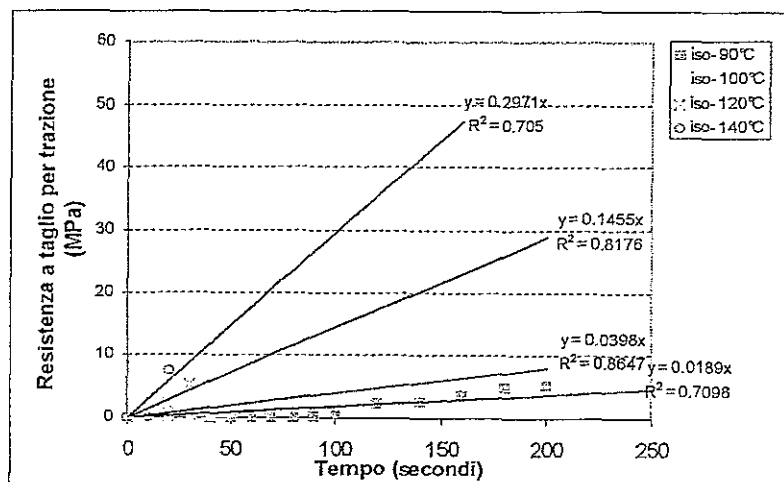


Figura 2. 6 Resina MUF di formulazione n.6

Allegato 2.c Resistenza a trazione dei provini incollati con la resina MUF di formulazione n.1, in relazione alle proporzioni d'induritore, estratto secco della miscela collante corretto.

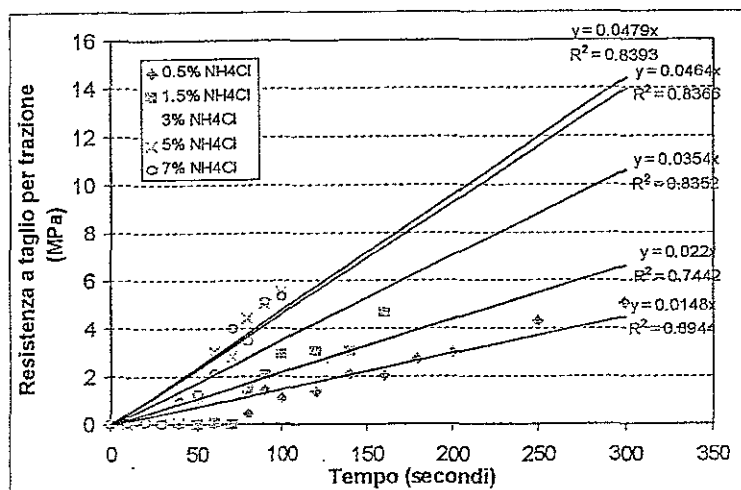


Figura 2.7 MUF n.1, temperatura 90°C estratto secco della miscela corretto.

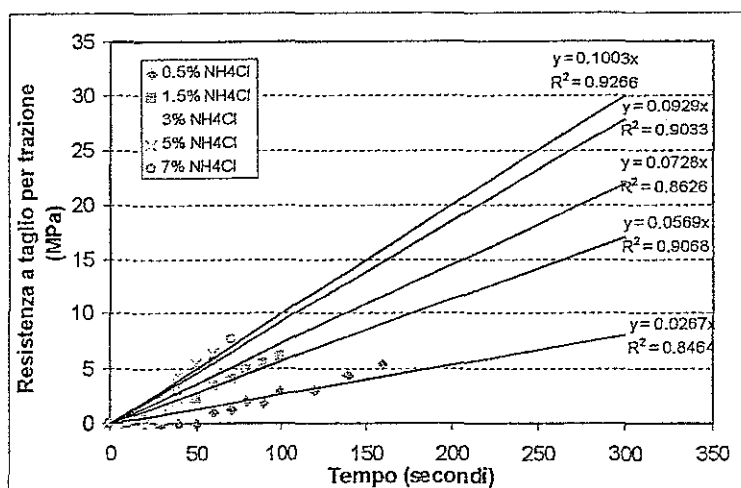


Figura 2.8 MUF n.1, temperatura 100°C estratto secco della miscela corretto.

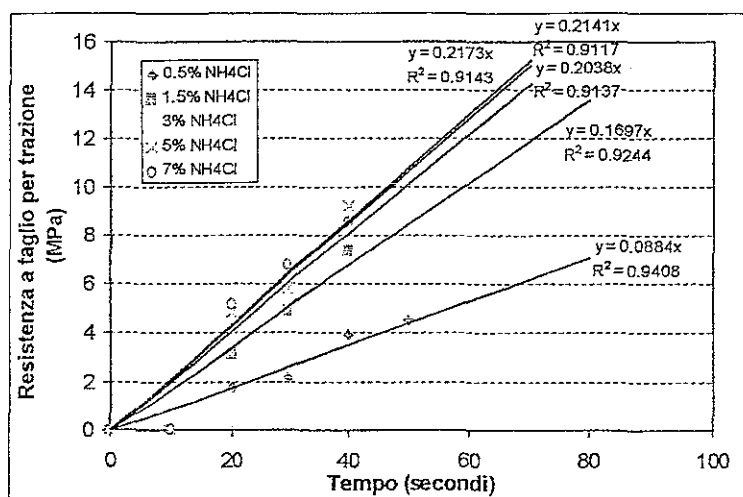


Figura 2.9 MUF n.1, temperatura 120°C estratto secco della miscela corretto.

Allegato 2.d Resistenza a trazione dei provini incollati con la resina MUF di formulazione n.1, in relazione alle proporzioni d'induritore, estratto secco della miscela collante non corretto.

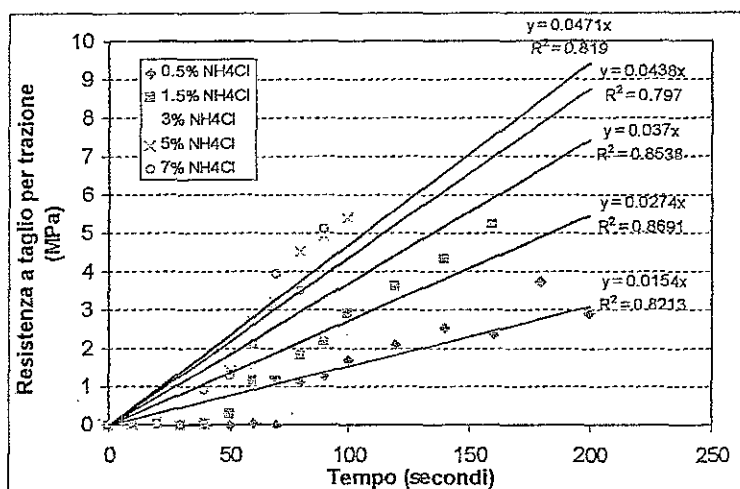


Figura 2. 10 MUF n.1, temperatura 90°C estratto secco della miscela non corretto.

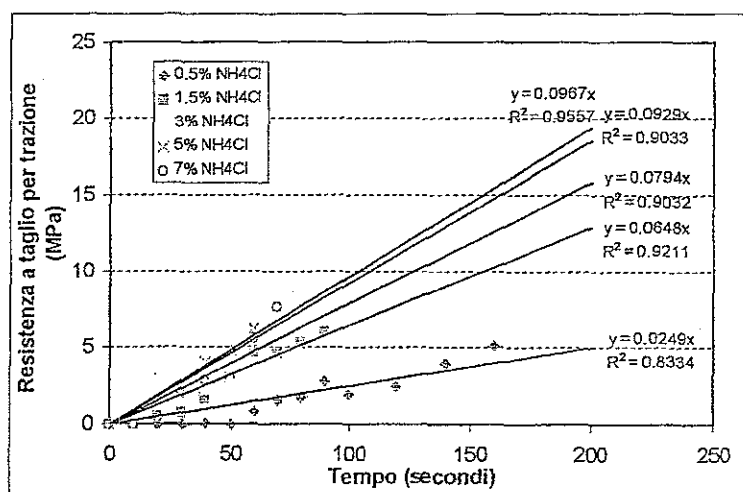


Figura 2. 11 MUF n.1, temperatura 100°C estratto secco della miscela non corretto.

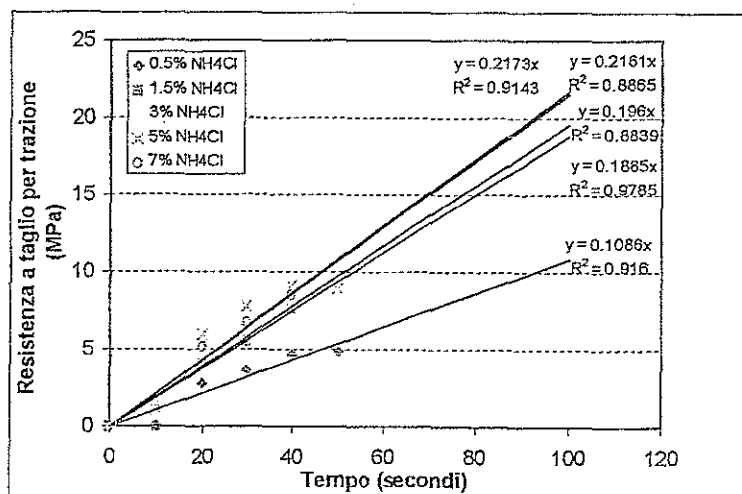


Figura 2. 12 MUF n.1, temperatura 120°C estratto secco della miscela non corretto.

2: Valori caratteristici dei modelli matematici utilizzati per approssimare l'andamento dei punti sperimentali

Modello Sigmoidale $y=(a*(1-EXP(-b*x))^c)$							
		Valori caratteristici modelli					
Temperature	Variabili	MUF n. 1	MUF n.2	MUF n. 3	MUF n.4	MUF n.5	MUF n.6
80°C	a	5.287	4.792	4.151	-	-	-
	b	0.028	0.022	0.025	-	-	-
	c	32.285	28.000	118.085	-	-	-
90°C	a	8.053	7.000	5.658	8.250	8.300	8.200
	b	0.024	0.019	0.019	0.021	0.020	0.018
	c	6.204	4.832	5.166	12.003	11.034	13.505
100°C	a	9.118	7.200	6.040	8.950	9.000	8.935
	b	0.035	0.032	0.037	0.032	0.029	0.022
	c	4.313	4.226	7.296	7.000	6.553	5.823
120°C	a	9.688	7.869	7.200	9.636	9.642	8.615
	b	0.082	0.072	0.087	0.073	0.120	0.111
	c	3.289	3.149	5.409	4.110	11.411	12.319
140°C	a	10.854	8.095	7.400	9.480	9.625	8.592
	b	0.057	0.090	0.169	0.222	0.169	0.358
	c	0.854	1.558	4.128	9.384	5.593	190.789
180°C	a	9.892	7.500	6.510	-	-	-
	b	0.178	0.030	0.060	-	-	-
	c	1.020	0.200	0.430	-	-	-

Tabella 2. 1 Resine MUF analizzate con la ABES a differenti temperature

Modello Sigmoidale $y=(a*(1-EXP(-b*x))^c)$						
		Valori caratteristici modelli Resina MUF n.1 solido della miscela non corretto				
Temperature	Variabili	0.5% NH4Cl	1.5% NH4Cl	3% NH4Cl	5% NH4Cl	7% NH4Cl
90°C	a	5.600	8.353	8.053	7.900	7.904
	b	0.011	0.016	0.024	0.031	0.035
	c	3.480	4.735	6.204	7.072	9.875
100°C	a	7.580	9.300	9.118	8.699	8.800
	b	0.020	0.035	0.035	0.037	0.050
	c	8.000	6.500	4.313	3.094	7.000
120°C	a	8.681	9.759	9.688	9.349	9.300
	b	0.027	0.065	0.082	0.120	0.122
	c	1.610	3.047	3.289	4.956	7.690

Tabella 2. 2 MUF analizzate con la ABES con differenti quantità di induritore

Modello Sigmoidale $y=(a*(1-EXP(-b*x))^c)$						
		Valori caratteristici modelli Resina MUF n.1 solido della miscela corretto ad un valore costante				
Temperature	Variabili	0.5% NH4Cl	1.5% NH4Cl	3% NH4Cl	5% NH4Cl	7% NH4Cl
90°C	a	7.568	7.000	7.300	7.900	7.904
	b	0.007	0.020	0.030	0.030	0.035
	c	2.938	7.517	8.500	6.403	9.875
100°C	a	7.315	8.700	8.700	8.700	8.701
	b	0.014	0.026	0.046	0.048	0.051
	c	3.572	4.058	9.320	5.311	7.038
120°C	a	8.254	9.452	9.303	9.311	9.300
	b	0.034	0.067	0.088	0.094	0.122
	c	2.667	4.062	4.790	5.117	7.690

Tabella 2. 3 MUF analizzate con la ABES con differenti quantità di induritore solido della miscela corretto ad un valore costante.

ALLEGATO n.3	a. Moduli d'elasticità apparente della resina MUF Pura e addizionata al Dioxolano b. Spettri C13 RMN del Metilale e dell'Etilale c. Spettri CP/MAS C13 RMN della melammina addizionata al metilale
---------------------	--

a. Moduli d'elasticità apparente della resina MUF Pura e addizionata al Dioxolano

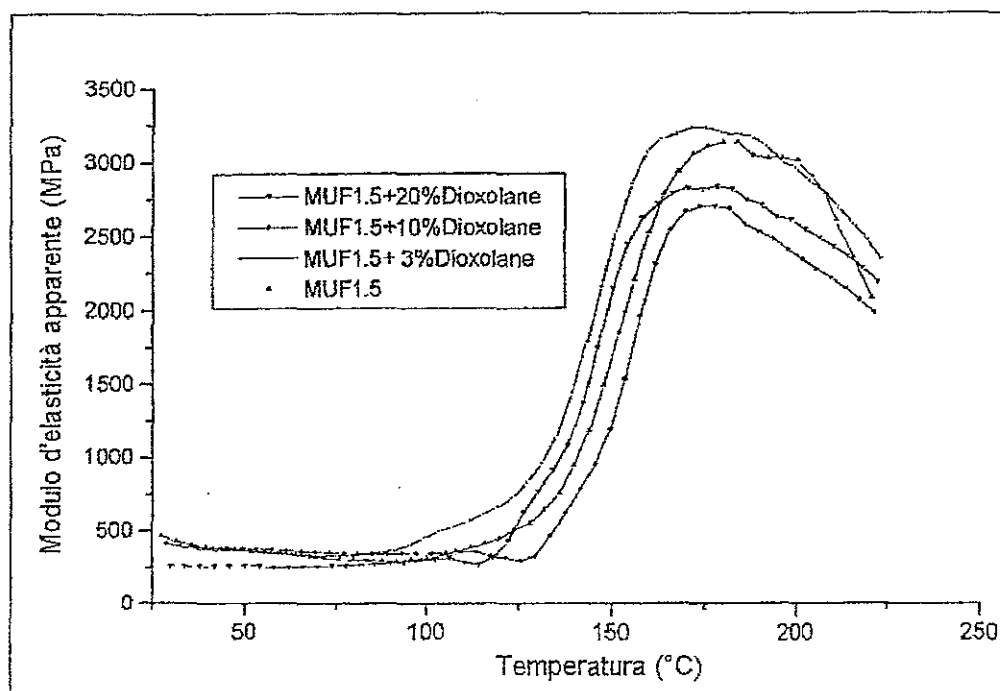


Figura 4. 1 Analisi TMA MUF rapporto molare 1.5.

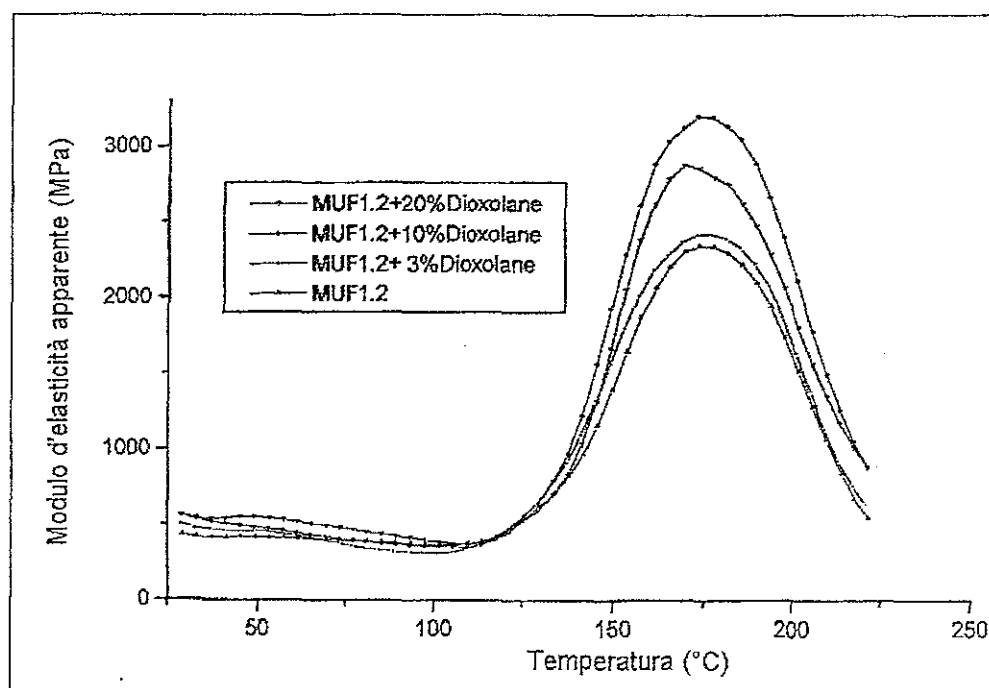
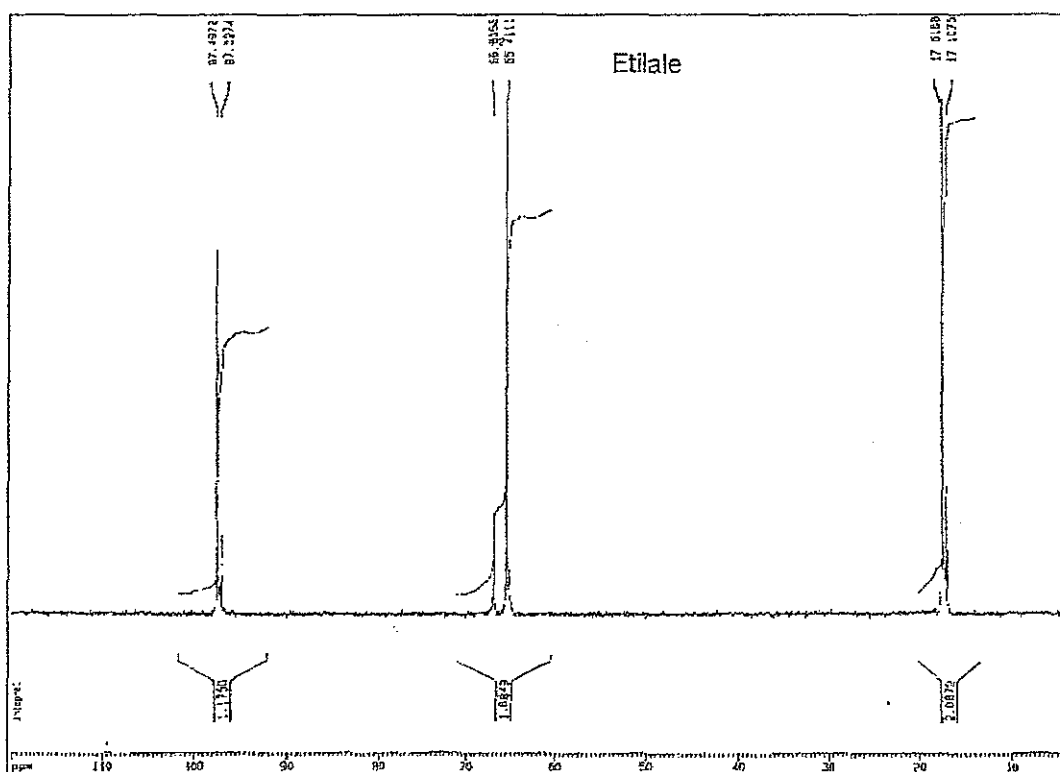
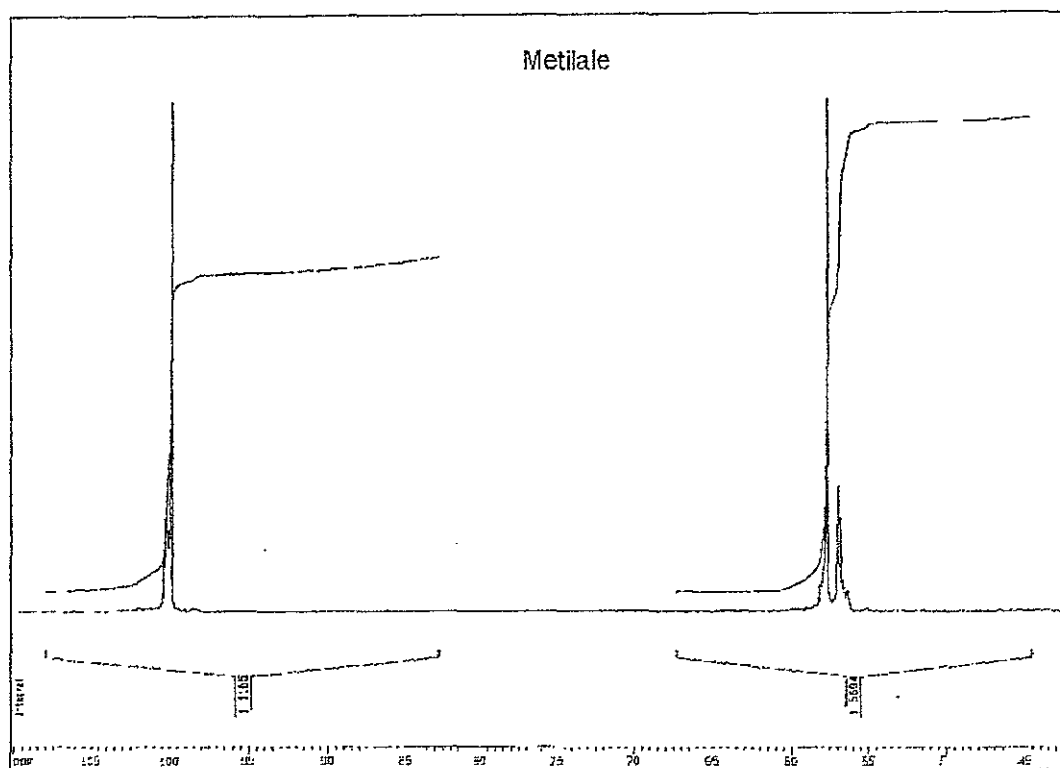


Figura 4. 2 Analisi TMA MUF rapporto molare 1.2

b. Spettri C13 RMN del Metilale e dell'Etilale



c. Spettri CP/MAS C13 RMN della melammina addizionata al metilale

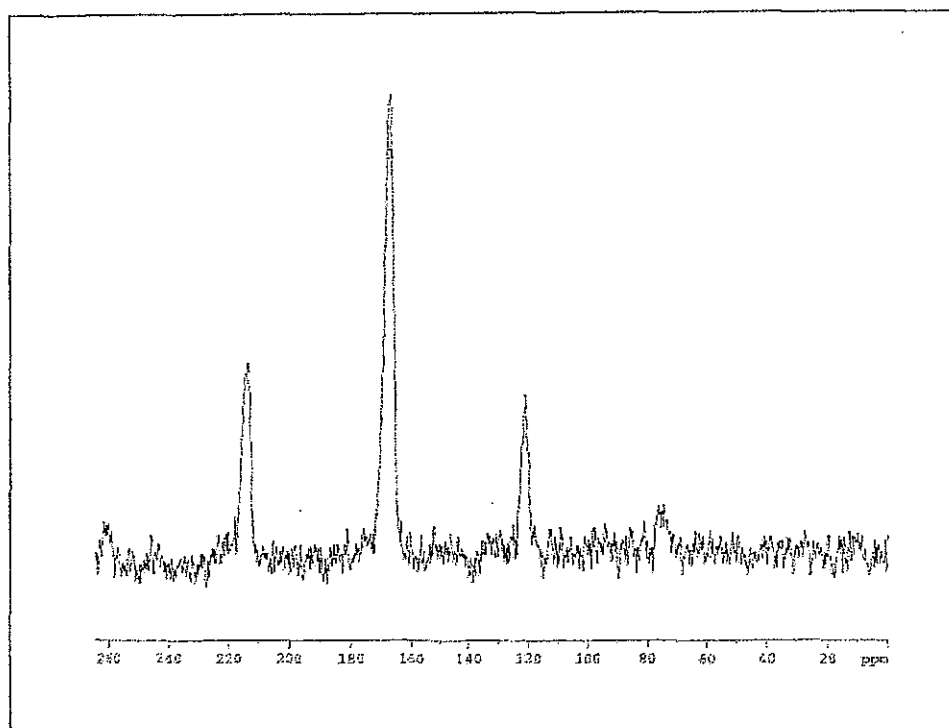


Figura 4.3 Parte in soluzione filtrata pH 3

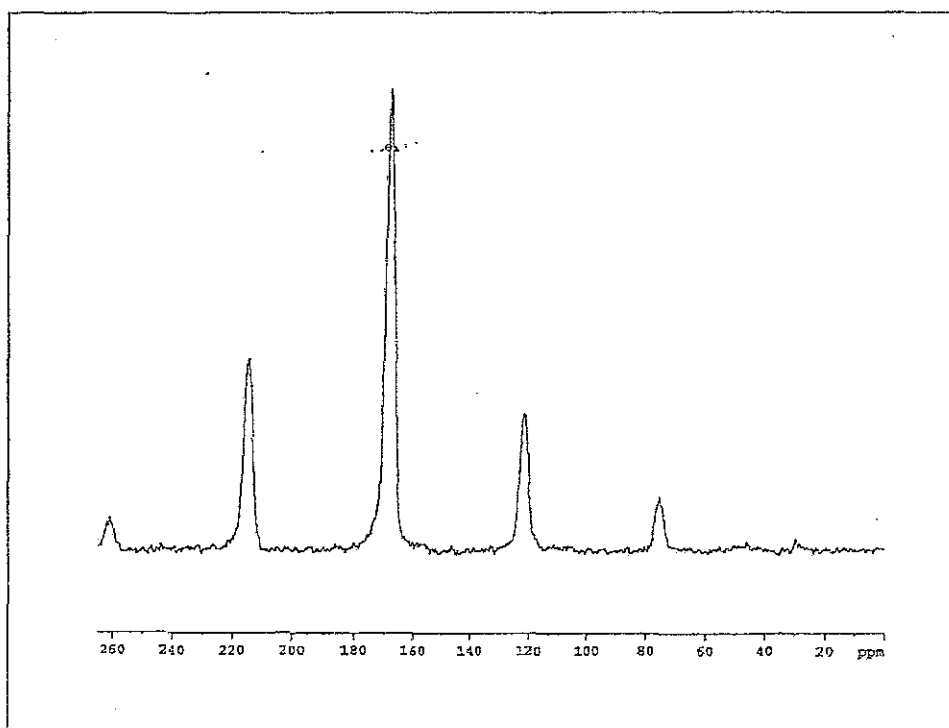


Figura 4.4 Parte in soluzione filtrata a pH=11

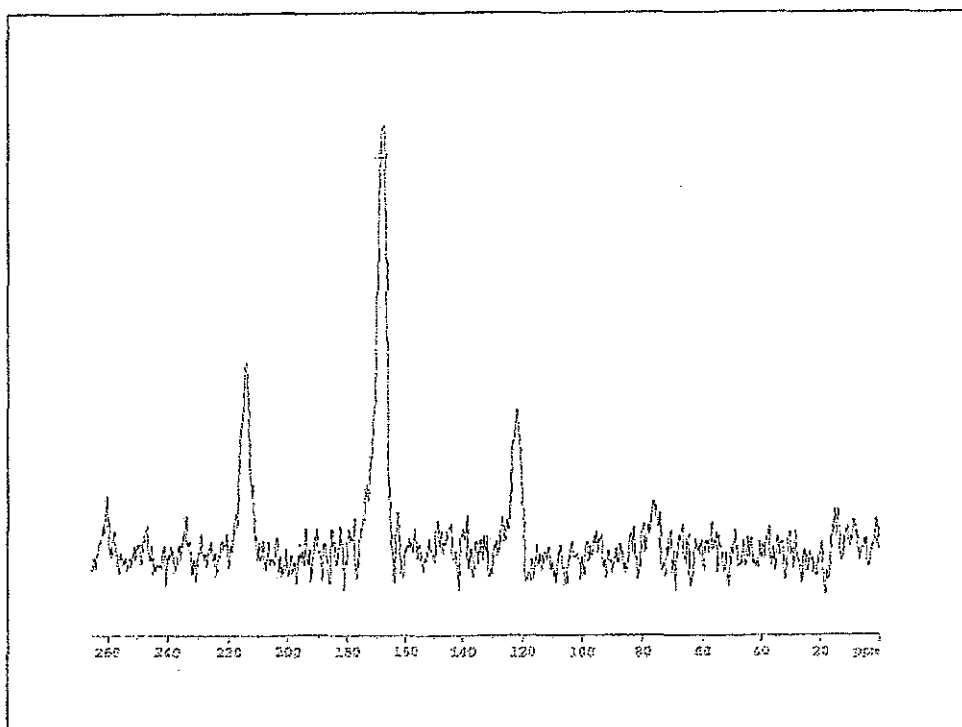


Figura 4.5 Filtrato solido pH 3

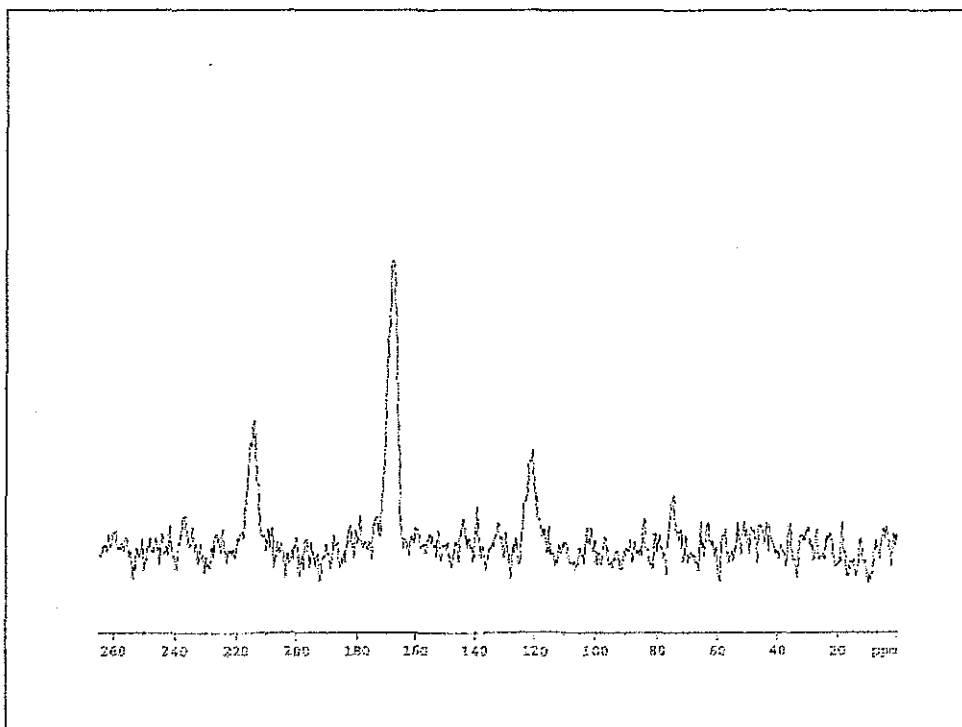


Figura 4.6 Filtrato solido pH=11

ALLEGATO n.4	1: Figure dei provini ricavati dalle travi lamellari 2: Valori caratteristici dei modelli utilizzati per approssimare l'andamento dei valori di resistenza a trazione in funzione del tempo dei provini incollati con i sistemi honeymoon
---------------------	---

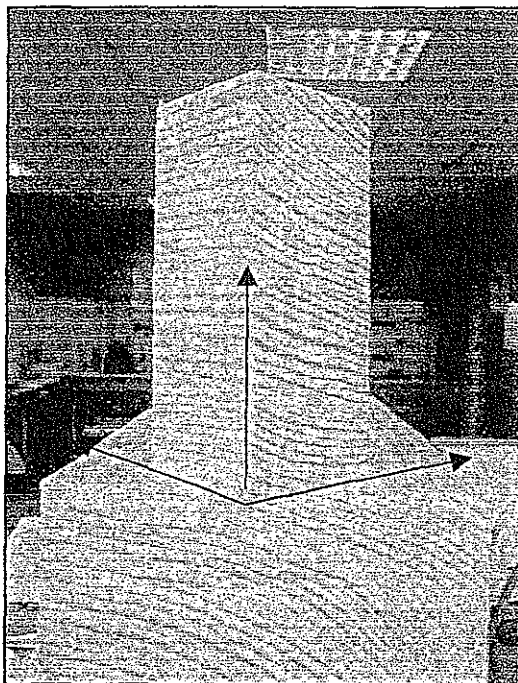


Figura 3.1 Provino ricavato dalle travi lamellari prodotte in laboratorio

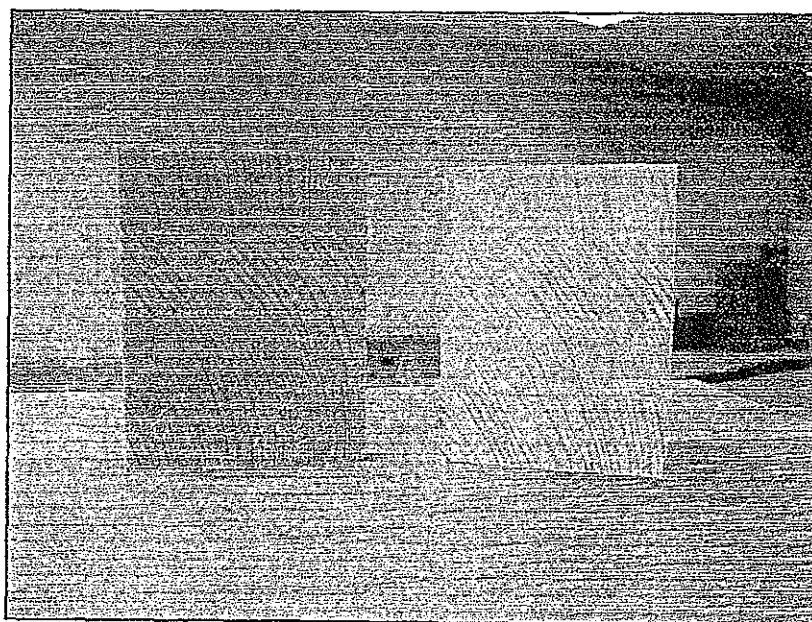


Figura 3.2 Caratteristiche dei provini prima e dopo le prove di delaminazione. (sistema d'incollaggio honeymoon MUF pura n.1)

2: Valori caratteristici dei modelli utilizzati per approssimare l'andamento dei valori di resistenza a trazione in funzione del tempo dei provini incollati con i sistemi honeymoon

Rapidità d'indurimento resine MUF di variabile rapporto molare $[F/(M+U)]$. Figura III.3.1

Modello matematico utilizzato: Sigmoidale di Boltzman
Equazione: $y = A2 + (A1-A2)/(1+\exp((x-x0)/dx))$

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.1

$\chi^2 = 0.11535$

A1	-0.50261
A2	5.37502
x0	2.49373
dx	1.61318

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.2

$\chi^2 = 0.03357$

A1	-0.36274
A2	4.59037
x0	2.75299
dx	1.28384

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.3

$\chi^2 = 0.13246$

A1	-1.82349
A2	4.29522
x0	1.60596
dx	2.49831

Rapidità d'indurimento resine MUF di variabile rapporto in peso M/U
Figura III.3.2

Modello matematico utilizzato: Sigmoidale di Boltzman
Equazione: $y = A2 + (A1-A2)/(1+\exp((x-x0)/dx))$

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.1

$\chi^2 = 0.27932$

A1	-2.91818
A2	5.39769
x0	0.60083
dx	0.83206

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.4

$\chi^2 = 0.03367$

A1	-0.27873
A2	4.72727
x0	2.24393
dx	0.98389

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.5

$\chi^2 = 0.09807$

A1	-0.63771
----	----------

A2	4.72551
x0	1.93018
dx	0.95973

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.6

$\text{Chi}^2 = 0.11559$

A1	0.11919
A2	4.90707
x0	1.87785
dx	0.48286

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.7

$\text{Chi}^2 = 0.10725$

A1	-2.31467
A2	4.97233
x0	0.58524
dx	0.69666

Rapidità d'indurimento sistemi realizzati utilizzando la MUF n.2 con e senza resorcina(R). Figura III.3.8

$\text{Chi}^2 = 0.03357$

A1	-0.36274
A2	4.59037
x0	2.75299
dx	1.28383

Rapidità d'indurimento sistemi realizzati utilizzando la MUF n.1a e 1b variabili nei confronti del punto di tolleranza all'acqua. Figura III.3.5

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.1a

$\text{Chi}^2 = 0.11535$

A1	-0.50261
A2	5.37502
x0	2.49373
dx	1.61318

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.1b

$\text{Chi}^2 = 0.27932$

A1	-2.91818
A2	5.39769
x0	0.60083
dx	0.83206

Rapidità sistemi realizzati utilizzando la MUF n.1 di viscosità ed estratto secco variabile. Figura III.3.6

Modello matematico utilizzato: Sigmoide di Boltzman

Equazione: $y = A2 + (A1-A2)/(1+\exp((x-x0)/dx))$

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.1 alta viscosità

$\chi^2 = 0.27932$

A1	-2.91818
A2	5.39769
x0	0.60083
dx	0.83206

Sistema realizzato utilizzando la MUF n.1 bassa viscosità

$\chi^2 = 0.16857$

A1	-1.1968
A2	4.12688
x0	1.79745
dx	1.26901

Rapidità d'indurimento sistemi realizzati utilizzando la MUF n.1
avente pH variabile. Figura III.3.7

Modello matematico utilizzato: Sigmoide di Boltzman

Equazione: $y = A2 + (A1-A2)/(1+\exp((x-x0)/dx))$

MUF n.1 pH=8.5

$\chi^2 = 0.38521$

A1	-1.7632
A2	5.3425
x0	56.203
dx	44.621

MUF n.1 pH=6

$\chi^2 = 0.15084$

A1	-0.89515
A2	5.3999
x0	68.738
dx	37.486

MUF n.1 pH=5

$\chi^2 = 0.16115$

A1	-0.013251
A2	5.5704
x0	69.802
dx	25.124

- ALLEGATO n. 5**
- 1: Incollaggio del legno ad alto tenore d'umidità
 - a. Analisi TMA del PU, della MUF e della PRF
 - b. Spettro C13 RMN del Poliuretano (PU)
 - c. Spettro C13 RMN del Poliuretano (PU)
 - 2: Valori caratteristici dei modelli utilizzati per approssimare l'andamento dei valori di resistenza a trazione dei provini in funzione del tempo.

a. Analisi TMA del PU, della MUF e della PRF

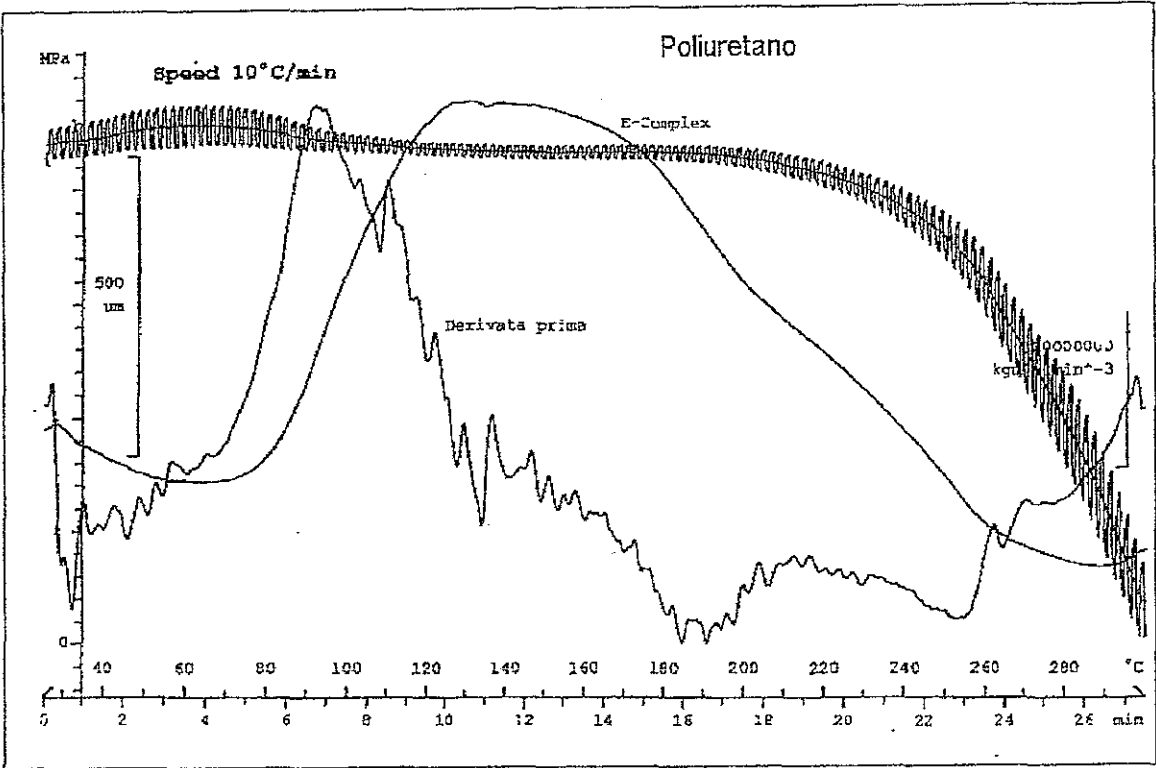


Figura 5. 1 Analisi TMA del Poliuretano .

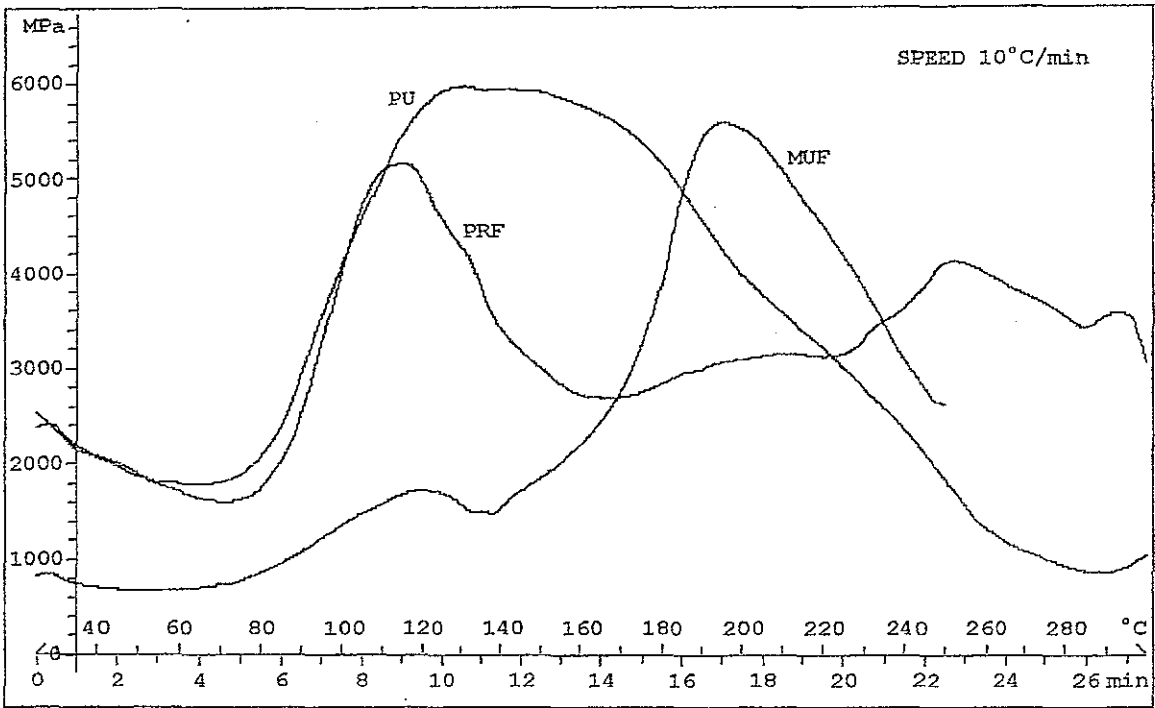


Figura 5. 2 Analisi TMA tre resine : PU, PRF, MUF

b. Spettro C13 RMN del Poliuretano (PU)

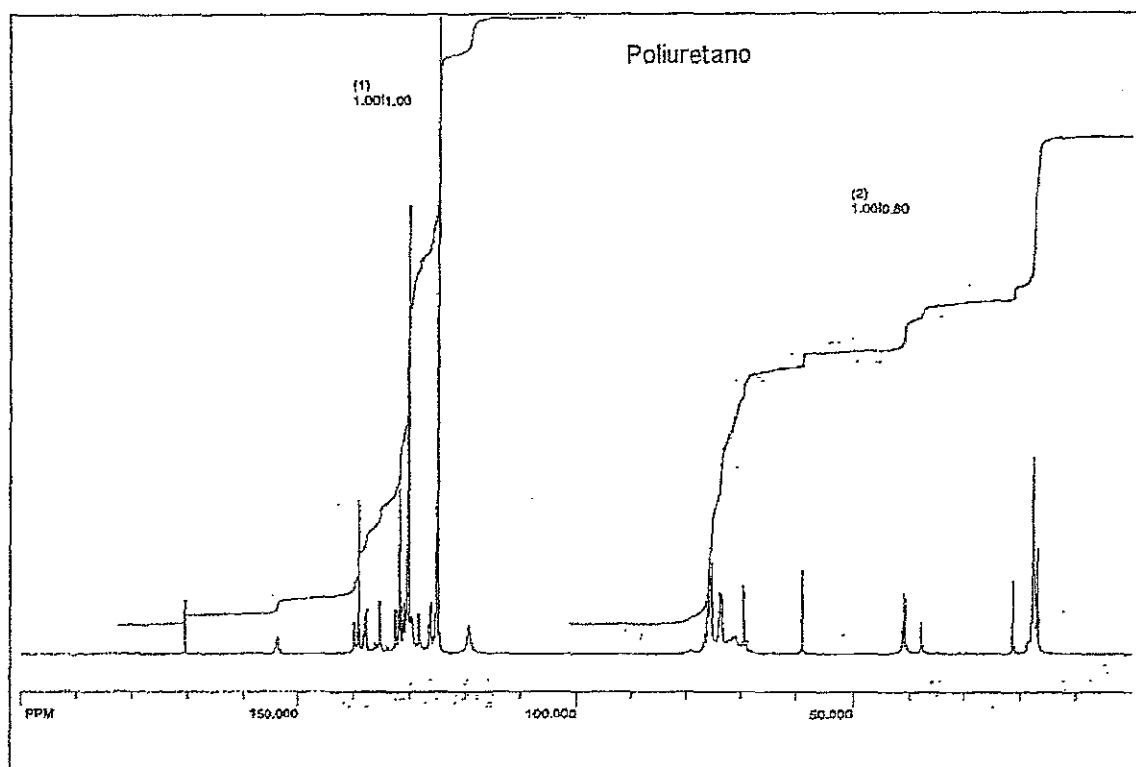


Figura 5. 3 Spettro C13 RMN Poliuretano.

2: Valori caratteristici dei modelli utilizzati per approssimare l'andamento dei valori di resistenza a trazione dei provini incollati in funzione del tempo.

Rapidità d'indurimento resine MUF, PRF, PU utilizzate
nell'incollaggio del legno al 12% di umidità. Figura III:4.1

Modello matematico utilizzato: Sigmoide di Boltzman
Equazione: $y = A2 + (A1-A2)/(1+\exp((x-x0)/dx))$

Sistema realizzato utilizzando la MUF honeymoon

$\chi^2 = 0.27932$

A1	-2.91818
A2	5.39769
x0	0.60083
dx	0.83206

Sistema realizzato utilizzando il PU monocomponente

$\chi^2 = 0.23703$

A1	-0.42044
A2	6.3877
x0	1.4473
dx	0.40588

Sistema realizzato utilizzando la PRF honeymoon

$\chi^2 = 0.20396$

A1	-32.652
A2	5.8474
x0	-1.1292
dx	0.63085

Rapidità d'indurimento resine MUF, PRF, PU utilizzate
nell'incollaggio del legno al 22% di umidità. Figura III:4.2

Modello matematico utilizzato: Sigmoide di Boltzman
Equazione: $y = A2 + (A1-A2)/(1+\exp((x-x0)/dx))$

Sistema realizzato utilizzando il PU monocomponente

$\chi^2 = 0.13812$

A1	-4.6794
A2	4.7361
x0	0.10431
dx	0.93284

Sistema realizzato utilizzando la MUF honeymoon

$\chi^2 = 0.06391$

A1	-1.1796
A2	3.2862
x0	3.9395
dx	3.9909

Sistema realizzato utilizzando la PRF honeymoon

ALLEGATI

Chi² = 0.10036

A1	-29.327
A2	3.4115
x0	-7.4627
dx	3.3285

Rapidità d'indurimento resine MUF testate in differenti condizioni di umidità del legno. Figura III.4.4

Modello matematico utilizzato: Sigmoide di Boltzman

Equazione: $y = A2 + (A1-A2)/(1+\exp((x-x0)/dx))$

Sistema realizzato utilizzando la MUF honeymoon su legno avente umidità del 12%

Chi² = 0.27932

A1	-2.91818
A2	5.39769
x0	0.60083
dx	0.83206

Sistema realizzato utilizzando la MUF honeymoon su legno avente umidità del 22%

Chi² = 0.06391

A1	-1.1796
A2	3.2862
x0	3.9395
dx	3.9909

Sistema realizzato utilizzando la MUF honeymoon su legno incollato al 22% e testato al 12% di umidità

Chi² = 0.17536

A1	-10.398
A2	4.1608
x0	-2.2185
dx	2.4250

Lista delle pubblicazioni prodotte

Pubblicazioni su riviste internazionali

- 2001. M. Properzi, A. Pizzi, L. Uzielli - *Influence of preparation parameters on the variation of CHT curing diagram of MUF polycondensation resins*-J. Appl. Polymer Sci.vol.81, pag. 2821-2825 (2001)
- 2001. M. Properzi, A. Pizzi, L. Uzielli - *Performances limits of pure MUF Honeymoon adhesives for exterior grade glulam and finger joints*. Holzforschung Holzverwertung vol. 53(4) pag.73-77.
- 2001. M. Properzi, A. Pizzi, L. Uzielli - *Honeymoon MUF adhesives for exterior grade glulam*. Holz Roh Werkstoff 59 (6) pag.413-421
- 2001. M. Properzi, C. Simon, A. Pizzi, B. George, L. Uzielli, G. Elbez - *Comparative performance of fast-setting single and separate application exterior wood adhesives for structural glulam*. Holzforschung Holzverwertung (accettata in stampa)
- 2001. M. Properzi, A. Pizzi, L. Uzielli - *Nouveaux systèmes de collage "Lune de miel" pour les structures en bois*. Les Cahiers Scientifiques du Bois n.2, pag. 119-126. 2001
- 2000. A. Pizzi, M. Beaujean, C. Zhao, M. Properzi, Z. Huang: *Acetals-induced strength increases and lower resin contents in MUF and PF wood adhesives*. Holz Roh Werkstoff (accettata ed in stampa)
- 2000. A. Pizzi, M. Beaujean, C. Zhao, M. Properzi, Z. Huang: *Acetals-induced strength increases and lower resin contents in MUF and other polycondensation adhesives*. J. Appl. Polymer Sci.
- 2001. B. George, C. Simon, M. Properzi, A. Pizzi, G. Elbez - *Comparative creep characteristics of structural glulam wood adhesives*. Holz Roh Werkstoff (accettata ed in stampa)
- 2001. M. Properzi, A. Pizzi, L. Uzielli - *Comparative wet wood gluing performance of different types of glulam wood adhesives*. Holz Roh Werkstoff (accettata ed in stampa)

Conferenze e simposi

- 2001. M. Properzi - *Bonding high moisture content wood: a review of gluing technology*. COST E13 Action WG meeting - Svezia.
- 2001. M. Properzi, A. Pizzi - *Comparative behaviour of exterior wood Adhesives for wet timber glueing*. COST E13 Action MC meeting - April 4th and 5th, Edinburg.
- 1998 M. Michelozzi, M. Radicati, M. Properzi - *"Resin monoterpene composition of Mediterranean pines of group halepensis"* C.N.-I.R. Firenze. Simposio de Aprovechamiento de resinas naturales, Segovia 1998.
- 1998. M. Michelozzi, M. Radicati, M. Properzi - *"HS-GC determination of monoterpene mixtures of Mediterranean pines of group halepensis"* International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda 1998.

Mademoiselle Milena PROPERZI

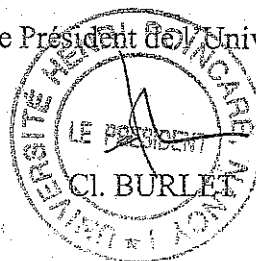
DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY-1

en SCIENCES et TECHNOLOGIES INDUSTRIELLES

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 10 avril 2002 n° 666...

Le Président de l'Université



3C-F9