

I leganti sintetici per le patine

Zempt Alessandro
(Marsoni)

Relazione finale
1° Corso di Tecnologia per tecnici cartari
1991/92



**Scuola Interregionale
di tecnologia
per tecnici Cartari**

Via Don G. Minzoni, 50
37138 Verona

I LEGANTI SINTETICI PER LE PATINE

Introduzione

La patina è un sistema disperso in fase acquosa, costituito da uno o più pigmenti, e da una serie di prodotti ausiliari ciascuno dei quali esplica sulla patina una funzione ben precisa in tutte le fasi del processo di produzione (preparazione e applicazione sul supporto) e utilizzo finale della carta patinata. I leganti hanno la funzione di "incollare" le particelle le une alle altre ed al supporto. inoltre ad asciugamento avvenuto il film consolidato sulla superficie della patina permette, durante la stampa, di controllare il grado di assorbimento dell' inchiostro.

Classificazione dei leganti sintetici

I leganti sintetici o lattici utilizzati per le patine sono costituiti da polimeri caratterizzabili in base alla composizione e struttura monomerica. La composizione identifica direttamente il comportamento del lattice, determinandone direttamente proprietà come: durezza, porosità, lucido del film dopo essiccazione, potere legante e diametro delle particelle, nonché le caratteristiche della carta finita.

Costituzione monomerica dei lattici

Omopolimeri	polivinilacetato
	poliacrilati esterificati
Copolimeri	stirene-butadiene
	vinilacetato-acrilato
	vinilacetato-etilene
Terpolimeri	stirene-butadiene-acrilonitrile
	stirene-butadiene- acrilato

Caratteristiche delle dispersioni dei lattici

Questi prodotti ci presentano come dei liquidi opachi con un contenuto di secco di circa il 50% costituito da particelle con dimensioni comprese tra 0,1 e 0,3 micron.

Della dispersione possiamo distinguere tre fasi:

- la fase dispersa costituita essenzialmente da particelle di forma sferica
- l'interfaccia che separa il polimero dalla fase acquosa formata da colloidali protettori
- il mezzo disperdente formato da acqua in cui sono disciolte opportune quantità di tensioattivi ed emulsionanti che fungono da stabilizzanti della dispersione

Un fattore di rilevante importanza nell' utilizzo dei leganti è la stabilità chimica e meccanica della dispersione. I fenomeni che determinano l' instabilità delle dispersioni hanno due aspetti distinti:

Il primo è legato a indesiderate reazioni chimiche di idrolisi che portano alla formazione di acidi liberi.

Il secondo e più importante fattore destabilizzante riguarda le interazioni tra le particelle, che porta alla coalescenza con la formazione di particelle più grandi e se il processo continua di coaguli.

Lo stato di coagulo ha una energia libera superficiale minore dello stato disperso, pertanto i lattici sono termodinamicamente instabili. In realtà i processi di coalescenza sono così lenti che i lattici si possono considerare stabili. Infatti fattori di natura cinetica dipendenti dai tensioattivi e emulsionanti presenti in soluzione permettono un abbassamento dell' energia libera superficiale attraverso il loro adsorbimento, seguito da ionizzazione, che insieme ai carbossili ionizzati presenti nelle molecole di lattice, generano su tutte le particelle cariche di segno uguale provocando una repulsione elettrostatica che ne ostacola il contatto, inoltre si ha la presenza intorno alle particelle di uno strato di molecole acqua fortemente legate che agisce come barriera meccanica contro la coalescenza.

Le dimensioni delle particelle

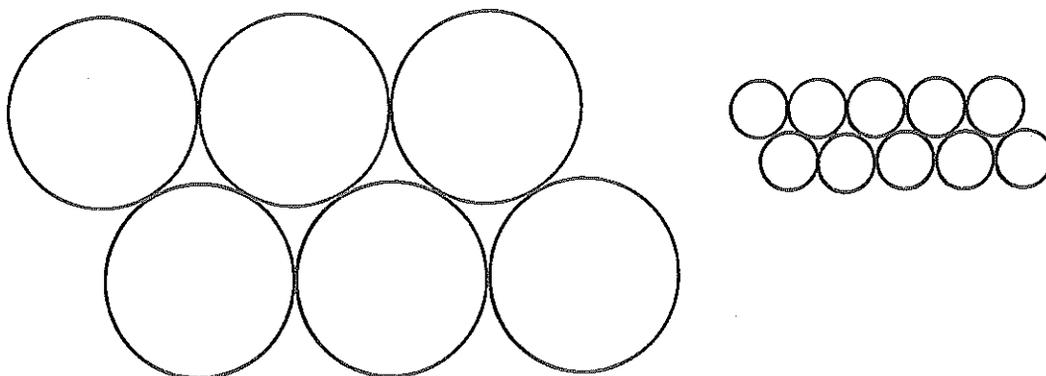
Il polimero è presente nel legante di cui costituisce la fase dispersa, sotto forma di particelle sferiche; le loro dimensioni possono essere variate in fase di polimerizzazione agendo opportunamente sulle condizioni operative, in fase di polimerizzazione, all' interno del reattore.

Il diametro delle particelle è usualmente compreso tra 0,1 e 0,3 micron, questo dato però ha un significato limitato perché uno stesso valore medio può derivare da particelle di dimensioni

molto simili e pressoché coincidenti con il valore medio; è importante conoscere le curve di distribuzione dei diametri particellari, in quanto ne condizionano l'impaccamento, la struttura, i rapporti tra i volumi vuoti e i volumi pieni (porosità), nonché la distribuzione delle dimensioni dei capillari. Considerando per semplicità le particelle di lattice come delle sfere rigide possiamo, in funzione della distribuzione granulometrica, distinguere due casi limite.

Sistema impaccato composto da particelle monogranulari (aventi tutte lo stesso diametro coincidente con il valor medio) che occupano il 50% del volume a loro disposizione, mentre il restante 50% è costituito da spazi vuoti (il rapporto volumi pieni/vuoti è indipendente dal diametro delle particelle) si ottiene quindi una porosità del 50% .

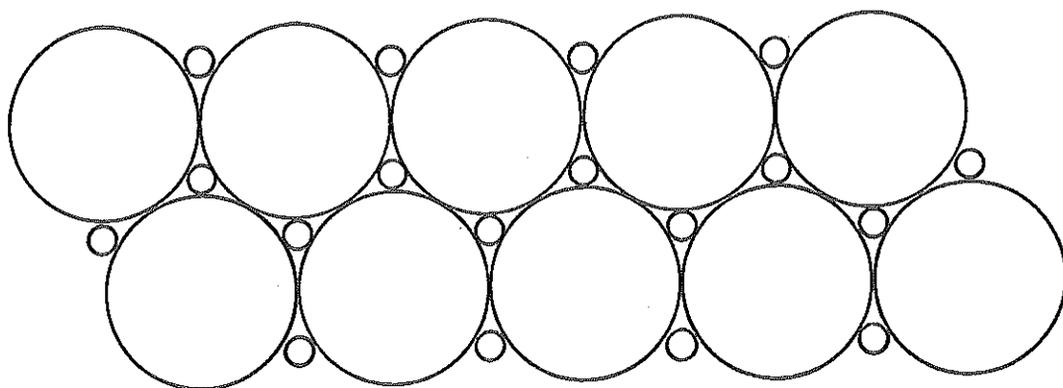
La distribuzione delle dimensioni dei pori interparticellari è invece legata al diametro delle particelle, infatti come mettono in evidenza le figure riportate di seguito si osserva che la diminuzione dei diametri delle sfere comporta una riduzione delle sezioni libere intersfere.



Le sezioni dei pori hanno una grossa importanza nell' essiccazione della patina, mentre le dimensioni delle particelle condizionano il potere legante, il lucido e la resistenza superficiale.

Il secondo tipo di distribuzione dei diametri delle particelle è costituito dalla miscela di due dispersioni monogranulari.

I diametri delle particelle che costituiscono le due dispersioni devono essere dimensionati in modo opportuno per ottenere il migliore impaccamento del sistema particellare. Infatti se all' interno dei volumi vuoti ottenuti dall'impaccamento delle sfere più grandi vengono introdotte sfere con dimensioni uguali o inferiori alle sezioni libere, (vedi figura)



si ottiene una tessitura più compatta del lattice, caratterizzata da una bassa porosità (le sezioni dei pori tra le sfere più grandi sono parzialmente ridotte per la presenza delle particelle più piccole), si ha una minore rugosità superficiale che permette l' ottenimento di superfici più lucide.

Stabilità meccanica

La stabilità meccanica dei lattici rappresenta l'attitudine a mantenere lo stato di dispersione del sistema a fronte di sollecitazioni meccaniche. L'applicazione al lattice di sollecitazioni meccaniche come agitazione, filtrazione, pompaggio di una certa entità può comportare fenomeni di destabilizzazione con modifiche della struttura spesso irreversibili.

La flocculazione e aggregazione delle particelle determina la formazione di associazioni caratterizzate da distanze interparticellari fortemente ridotte, in cui però non c'è contatto tra le particelle, grazie all'inclusione nell'associato di una certa quantità di molecole d'acqua che fa da mezzo di separazione.

Se il fenomeno di flocculazione si presenta in modo spinto è irreversibile portando alla separazione di aggregati in cui le singole particelle hanno perso la propria individualità con la coagulazione dell'emulsione.

Un altro fenomeno indesiderato è la diffusione micellare costituita dall'accrescimento di particelle di dimensioni maggiori a spese di quelle più piccole con le quali entrino casualmente in contatto. La stabilità meccanica della patina è influenzata dalla stabilità meccanica del legante, che può essere valutata con procedimenti di ultra centrifugazione a 15000-20000 giri al minuto. La prova consiste nel sottoporre il lattice per tempi lunghi fino a un'ora, e nel separare per filtrazione su reti i coaguli eventualmente formatisi, che dopo essiccazione vengono pesati; la stabilità meccanica del lattice viene espressa

come peso di solido eventualmente separato riferito all' unità di volume.

Plasticità

Esaminiamo le caratteristiche della componente polimerica, e cioè delle particelle disperse, e del film che da esse si origina: in quest' ambito un aspetto interessante è costituito dalla plasticità o deformazione permanente sotto sforzo.

I polimeri a seconda delle condizioni in cui si trovano posseggono sia le proprietà elastiche dei solidi, sia il comportamento reologico dei liquidi; si tenga presente che i polimeri non hanno una temperatura di fusione che definisce il passaggio dallo stato solido a liquido, il riscaldamento provoca la trasformazione da uno stato duro e vetroso in uno soffice. In questo processo è possibile identificare una temperatura in cui si verificano delle singolarità in alcune caratteristiche quali il volume specifico, viscosità, modulo di elasticità, indice di rifrazione ecc.

La temperatura alla quale avvengono queste variazioni è definita come temperatura di transizione vetrosa T_g .

Questo parametro viene normalmente utilizzato come indice numerico della morbidezza o durezza di un film di lattice. Ogni monomero che entra nella composizione di un lattice ha un corrispondente omopolimero che ha una ben definita temperatura di transizione vetrosa, ad eccezione del polibutadiene in virtù della capacità che ha il monomero di dare legami incrociati e

quindi favorire la formazione di una struttura che rende variabile la temperatura di transizione vetrosa.

Temperature di transizione vetrosa dei principali omopolimeri

	Tg° C°
poli propilene	-180
poli etilene	-170
poli butadiene	-85/110
poli n-butilacrilato	-54
poli 2-esilacrilato	-50
poli vinilacetato	32
poli terz-butilacrilato	50
poli vinilcloruro	85
poli stirene	100
poli acrilonitrile	103
poli metilmetacrilato	105

Per molti lattici è possibile calcolare la Tg° partendo dalla composizione percentuale del polimero utilizzando l' equazione che segue che è una delle più classiche riportate in letteratura

$$1/Tg^{\circ} = W_1/Tg^{\circ}1 + W_2/Tg^{\circ}2 + \dots + W_n/Tg^{\circ}n$$

Wn = percentuale monomero n

Tg°n = Tg° del monomero n

Dal punto di vista applicativo un aumento di plasticità determina un incremento di:

- coalescenza in quanto risulterà più agevole la sinterizzazione di particelle a contatto
- adesione del pigmento alle fibre, in quanto il polimero si

adatta meglio alle irregolarità di forma

-calandrabilità

Per contro a una maggiore plasticità corrisponde una diminuzione di:

- stabilità della dispersione giacchè aumenta la probabilità che urti casuali tra le particelle generino grappoli o pellicole
- porosità della patina applicata che risulterà più compatta

Effetto della composizione chimica dei lattici sulle caratteristiche finali della carta patinata utilizzata per la stampa Offset

L' indagine si articola in due fasi: nella prima si vuole mettere in evidenza come le proporzioni relative dei monomeri all'interno del polimero modificano le proprietà della carta patinata, nella seconda si sono messi a confronto lattici di tipo diverso.

Si prendono in esame i lattici stirene/butadiene in cui si valuta come i rapporti relativi dei due monomeri determinano parametri come: grado di lucido, microporosità, resistenza superficiale .

Caratteristiche dei leganti impiegati

rapporto stirene/butadiene	0,75	1,82	3,04
% acido carbossilante	7%	7%	7%
diametro particelle in micron	0,2	0,2	0,2
distribuzione particellare	monomodale		

Le carte patinate prodotte con i tre leganti sono state

analizzate limitatamente alle caratteristiche più significative. I risultati sono espressi come variazione percentuale sul valore massimo misurato.

Grado di lucido

grado di lucido	stirene/butadiene
85%	0,75
91%	1,82
100%	3,04

La superiore durezza del lattice permette una migliore abrasività della superficie durante la calandratura che incrementa il grado di lucido della superficie patinata.

Microporosità

microporosità	stirene/butadiene
74%	0,75
86%	1,82
100%	3,04

A una diminuzione del contenuto di stirene nel lattice segue la diminuzione della rigidità. Questo determina un calo della porosità, perchè le microsferiche del lattice sono più plastiche, risentono in modo maggiore delle sollecitazioni meccaniche a cui sono sottoposte deformatosi, riducendo le dimensioni dei pori interparticellari.

Resistenza superficiale

strappo a secco IGT	stirene/butadiene	strappo a umido Prufbau
100%	0,85	100%
58%	1,82	60%
25%	3,04	40%

Ho la diminuzione della resistenza allo strappo con l' aumento del contenuto stirene nel lattice; l' effetto di una maggiore plasticità del legante si fa sentire anche nella prova di resistenza superficiale.

Il tiro dell' inchiostro genera sulla superficie della carta patinata delle tensioni che nel caso di un sistema rigido (legante con un elevato contenuto di stirene) sono concentrate in aree limitate con l' aumento delle sollecitazioni specifiche che portano alla rottura del film di patina. Nel caso di sistemi plastici si ha la distribuzione degli sforzi su aree maggiori (minore sollecitazioni specifiche) con un incremento della resistenza superficiale.

Come leganti sintetici utilizzati per le patine off-set e roto off-set si impiegano i lattici stirene/butadiene, stirene/acrilato, ma si possono utilizzare anche dispersioni di polivinilacetato non solo come legante additivo ma anche come legante sostitutivo.

Nei lattici costituiti da polimeri come stirene/butadiene o stirene acrilato, la rigidità può essere variata entro certi limiti modificando la percentuale di monomero rigido, (nei casi indicati lo stirene) ciò non è possibile per il polivinilacetato

che è un omopolimero assai rigido per sua natura. La rigidità del film che si forma dalla dispersione si trasferisce anche alla patina; di conseguenza le carte patinate avranno porosità e rigidità più elevate.

In particolare la porosità della patina conferisce una buona permeabilità al vapore d' acqua anche nel caso di carte bipatinate facilitandone l' essiccazione, ciò permette di soddisfare pienamente una delle proprietà richieste dalla carta per stampare in roto-off-set, che come è noto non deve avere la formazione di bolle durante la stampa. Un' altra proprietà importante del polivinilacetato è l' eccellente stabilità alla luce e all' invecchiamento.

Caratteristiche dei leganti esaminati

prodotto	monomeri contenuti	Tg° (C°)	dimensioni particelle in micron
PVAc	vinilacetato	35°	0,2
SA	stirene-acrilico	27°	0,2
SBl	stirene-butadiene	24°	0,17
SBl	stirene-butadiene	29°	0,17

Per valutare le caratteristiche impartite alla carta patinata dai leganti sopra descritti sono state effettuate le misure che seguono.

Potere legante

legante	strappo a secco I.G.T	strappo a umido Prufbau
PVAc 10 pp dry	38%	70%
PVAc/SB1 3/7 pp dry	80%	95%
SB1 10 pp dry	100%	100%
SB2 10 pp dry	87%	90%
SA 10 pp dry	90%	70%

Dai risultati ottenuti si osserva che la dispersione PVAc presenta un potere legante inferiore rispetto agli altri lattici utilizzati; questo inconveniente si può limitare impiegando la dispersione di PVAc in miscela con altri prodotti.

Confrontando le differenze tra i valori di resistenza superficiale ottenuti impiegando i lattici SB1 e SB2 si può affermare che è dovuta alla diversa plasticità, che oltre a dare una diversa distribuzione delle tensioni superficiali in fase di stampa, rende il lattice più adattabile alla superficie, quindi più coprente con il conseguente aumento del potere legante.

Rigidità

legante	rigidità
PVAc 10 pp dry	100%
PVAc/SB1 3/7 pp dry	82%
SB1 10 pp dry	78%
SB2 10 pp dry	79%
SA 10 pp dry	73%

Il contributo alla rigidità delle carte patinate dato dal PVAc è evidente ed è dovuto alla sua elevata temperatura di transizione vetrosa.

Resistenza alla luce

Viene valutata dalla diminuzione del grado di bianco dopo 96 ore di esposizione alla lampada allo Xeno.

legante	esposizione	
	tempo 0	tempo 96 h
PVAc 10 pp dry	81	81
PVAc/SB1 3/7 pp dry	79	75
SB1 10 pp dry	80	74
SB2 10 pp dry	80	73
SA 10 pp dry	81	80

E' palese l' estrema stabilità alla luce delle patine prodotte utilizzando come leganti PVAc SA. La fotodegradazione o degradazione fotochimica di cui sono stati oggetto i lattici SB1 e SB2 consiste in cambiamenti fisici e chimici per effetto della luce U.V. e visibile assorbita.

L' assorbimento della luce è un requisito determinante per la fotodegradazione del polimero irradiato, ed è in relazione con le caratteristiche della sorgente irraggiante, e della struttura (tipo di legami) presenti nella molecola del lattice. La radiazione solare che colpisce la superficie della terra ha uno spettro compreso nell' intervallo di frequenze tra 290 nm e 3000 nm, la distribuzione dello spettro dipende dalle condizioni

atmosferiche, e dalla latitudine; mediamente il 10% è nell' U.V. circa il 50% nel visibile, e il restante 40% nell' I.R.

Per potere effettuare le prove di stabilità alla luce in condizioni ripetibili e riproducibili, viene utilizzata una sorgente standard costituita da una lampada allo Xeno la cui distribuzione spettrale è simile a quella solare.

La presenza nei lattici SB1 e SB2 di molecole di stirene, facilita l' assorbimento della radiazione incidente, con la formazione di molecole elettronicamente eccitate (in possesso di un contenuto di energia eccessivo che le rende instabili).

Le molecole eccitate possono successivamente riportarsi in uno stato di stabilità, dissipando l' energia fotonica assorbita attraverso la rottura dei legami (parziale depolimerizzazione) con il successivo ingiallimento della superficie patinata.

Formazione di bolle

leganti	temperatura di formazione di bolle in bagno d'olio al silicone
PVAc 10 pp dry	250°
PVAc/SB1 3/7 pp dry	220°
SB1 10 pp dry	180°
SB2 10 pp dry	190°
SA 10 pp dry	250°

I risultati ottenuti evidenziano la maggiore porosità della patina legata con PVAc e SA per la loro elevata durezza.

Conclusioni

Da quanto esposto emerge che i leganti sintetici in dispersione hanno una importanza determinante nelle operazioni di patinatura e di prestazioni delle carte patinate; è quindi di grande interesse pratico conoscerne i dati caratteristici attraverso le schede informative che accompagnano i prodotti commerciali, che rappresentano uno strumento valido per l' utilizzatore, al fine di renderne più corretto ed efficace il loro utilizzo.