

**Università degli Studi dell' Insubria**

**Dipartimento di Scienze Chimiche e Ambientali**

**Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche XXII Ciclo**

**Raffaele Mangano**

**“Prodotti Vernicianti e Degradazione: *Service Life Prediction*”**

**Relatore:**

**Prof. Gabriele Morosi**

***Università degli Studi dell' Insubria***

**A.A. 2009/2010**

# INDICE

## INTRODUZIONE

### CAPITOLO 1

- 1.1) I parametri dell'esposizione
- 1.2) I fenomeni degradativi del coating
- 1.3) Le metodologie di valutazione della degradazione del coating

### CAPITOLO 2

- 2.1) Generalità sulla predizione dei tempi di vita, Service Life Prediction
- 2.2) Tecniche di predizione e modelli per i test di durabilità
- 2.3) Fitting dei modelli attraverso i dati della degradazione

### CAPITOLO 3

#### Sezione sperimentale:

- 3.1) I prodotti vernicianti ed i test di laboratorio
- 3.2) Radiazione solare e orientazione
- 3.3) Sistema epossipoliamicidico
  - 3.3.1) Verifica dell'equazione di Arrhenius
  - 3.3.2) Ingiallimenti (Db), invecchiamento accelerato: Weather-o-meter (ASTM G155)
  - 3.3.3) Ingiallimenti (Db), invecchiamento naturale: esposizioni all'esterno
  - 3.3.4) Perdita di gloss
  - 3.3.5) Perdita di gloss, invecchiamento accelerato: Weather-o-meter (ASTM G155)
  - 3.3.6) Perdita di gloss, invecchiamento naturale: esposizioni all'esterno.
- 3.4) Sistema alchidico
- 3.5) Sistema acrilico termoplastico

## CONCLUSIONI

## APPENDICE

## NOTE BIBLIOGRAFICHE

## INTRODUZIONE

Tutti i materiali sono soggetti alla degradazione.

La crosta terrestre, esposta ai vari fattori ambientali, è degradata da processi fisici e chimici la cui cinetica di degradazione dipende dalla natura dei materiali: per le rocce più dure la scala dei tempi è nell'ordine dei milioni di anni, mentre per i polimeri organici la scala dei tempi è nell'ordine dei mesi/anni. Le energie dei legami chimici e delle forze intermolecolari nei polimeri sono quelle tipiche delle molecole organiche e sono tali da consentire sia reazioni chimiche che movimenti molecolari alle temperature di esercizio del polimero in uso. Così le proprietà del polimero sono tipicamente più sensibili ai fattori ambientali rispetto ad altri materiali come le ceramiche o alcuni metalli.

La degradazione di materiali polimerici avviene in un'ampia varietà di condizioni ambientali e di servizio. Essa è il risultato di attacchi chimici o fisici dipendenti dall'ambiente, attacchi spesso causati dalla combinazione di agenti di degradazione, e può implicare diversi meccanismi di ordine chimico o fisico. Le fenomenologie degradative del materiale polimerico esposto attengono a ciò che in inglese viene definito *weathering*, ossia "l' indesiderabile variazione prodotta a causa dell'esposizione all'esterno" [1] o "il responso avverso di un materiale al clima" [2].

Il *weathering* è particolarmente severo per i materiali polimerici poiché combina gli effetti fotofisici e fotochimici della radiazione UV sia con gli effetti ossidativi dell'ossigeno atmosferico sia con gli effetti idrolitici dell'acqua presente nelle sue varie forme nell'atmosfera terrestre. Naturalmente queste forme di degradazione agiscono in maniera sinergica con la degradazione termica, sempre presente con intensità più o meno forti [1, 3, 4].

Pertanto la selezione di un materiale, in special modo di un materiale polimerico, deve essere condotta alla luce delle prestazioni che questo materiale manifesta in termini di durabilità nelle condizioni di esercizio, dove per durabilità si intende l'abilità che ha un materiale di resistere alle variazioni delle sue proprietà.

I fenomeni degradativi di un polimero sono riconoscibili dagli effetti che essi hanno sull'aspetto e sulle proprietà. Gli effetti più comuni sono decolorazioni, infragilimento, appiccicosità, perdita di brillantezza, fessurazioni, sfarinamenti...

Il prodotto verniciante, per sua natura e finalità, si presta ad essere per antonomasia l'oggetto di numerosi studi e valutazioni attinenti alla sua durabilità sia per motivi di natura squisitamente scientifica che per motivi di marketing.

Esistono diversi elementi nella storia del coating che hanno un effetto diretto sulla durabilità:

- Formulazione
- Materie prime
- Processo produttivo
- Ambiente

E' evidente che fra essi l'elemento Ambiente risulta essere il meno controllabile. La durabilità del prodotto verniciante è influenzata da una collezione molto ampia di variabili contemplata nelle condizioni ambientali: luce, temperatura, umidità, piogge, inquinamento, abrasioni, attacchi biologici...E' possibile pertanto definire l'ambiente come un iper-volume a n dimensioni [5]. C'è inoltre una complessità aggiunta, legata all'interazione fra le variabili, che genera modalità di degradazione non osservate nel caso di variabili singole, quindi non è sorprendente la difficoltà

presente nell'ambito della predizione dei tempi di vita -*Service Life Prediction*- del coating in esercizio d'uso.

L'attività di studio e ricerca nell'ambito del *weathering* dei polimeri in genere e del coating in particolare si avvale di due approcci concettualmente distinti [6-9]: l'approccio convenzionale o empirico e l'approccio meccanicistico.

#### L'approccio empirico.

E' il più vecchio ed il più utilizzato nell'Industria, ed è fondato su due principi empirici:

1) Tutti gli stress fisici e chimici che avvengono nell'esposizione reale possono essere riprodotti con test di laboratorio in opportune condizioni simulate.

2) I criteri di degradazione sono basati sulla valutazione dell'evoluzione di una o più proprietà osservabili del materiale.

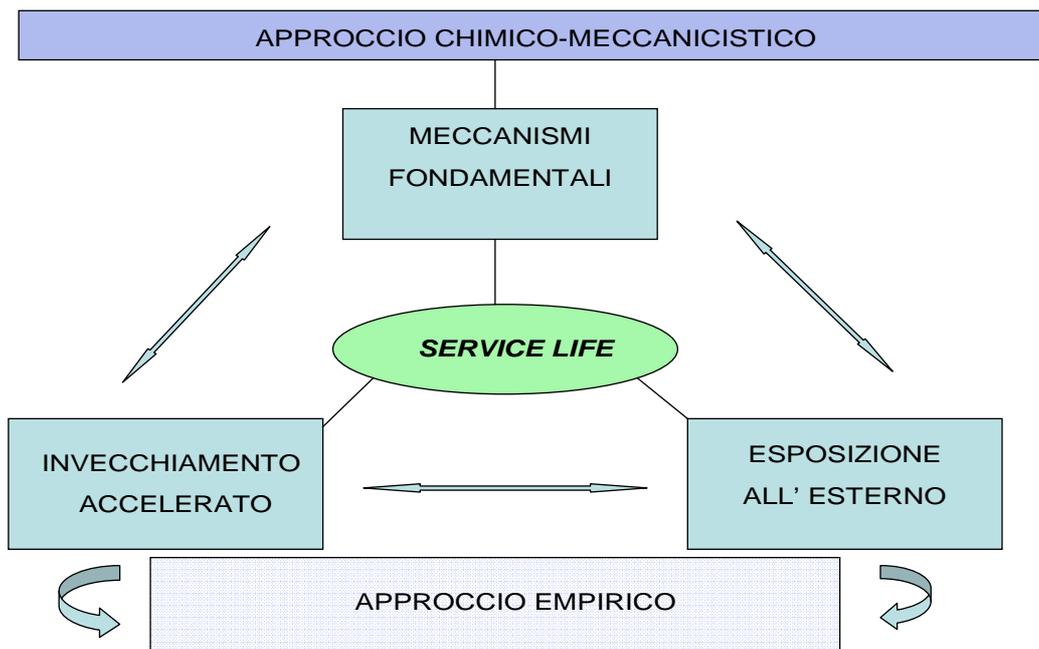
Perciò con questo approccio, nato intorno agli anni '40 del secolo scorso, il polimero è considerato come un sistema macroscopico con le proprietà rilevanti sensibili alle condizioni esterne, sistema che non dà alcuna informazione circa la chimica dei processi degradativi (polimero come una scatola nera, *black box*). Ogni relazione fra i tempi di vita nell'esposizione naturale e i tempi di vita nell'esposizione accelerata artificiale di laboratorio è una relazione di correlazione la cui origine non può essere svelata. Ciò può comportare notevoli errori in termini di predicibilità proprio per il fatto che la condizione del test di laboratorio non è la più appropriata per tutti i materiali e per tutti gli ambienti; inoltre alle due regole empiriche di cui sopra ne va aggiunta una terza: l'invecchiamento all'esterno deve verificare il test accelerato [10].

Va tuttavia segnalato che, a dispetto delle difficoltà viste, tale approccio è quello più diffuso a livello mondiale e ha generato un copioso numero di documenti standard ufficiali che normano le metodologie implicate nelle valutazioni di fenomeni degradativi simulati in test accelerati di laboratorio.

#### L'approccio meccanicistico

Dagli anni '70 in poi, grazie all'evoluzione tecnologica della strumentazione d'analisi chimica dello stato solido, il focus principale di pochi laboratori di ricerca è stato ed è una più precisa indagine dei processi chimici a livello molecolare o sopramolecolare implicati nei fenomeni degradativi. Formalmente si tratta di individuare l'esatta natura degli eventi chimici responsabili del deterioramento fisico, quali ad esempio foto ossidazioni, idrolisi, fotolisi non ossidative ... Tuttavia, va detto fin d'ora, l'analisi dell'evoluzione chimica di un materiale polimerico solido soggetto a luce, calore, ossigeno, acqua etc. è estremamente difficile e complessa, e richiede alte competenze e strumentazioni costose non sempre disponibili nell'Industria.

Utilizzando entrambe le metodologie attraverso correlazione fra le variazioni delle proprietà fisiche e variazioni delle concentrazioni di prodotto critico sotto condizioni accelerate è possibile determinare una stima del tempo di vita nelle condizioni di *weathering* usando un predeterminato fattore di accelerazione basato su una medesima chimica. Implicitamente qui si fa una forte assunzione che dovrebbe essere sempre verificata sperimentalmente: il meccanismo di degradazione in condizioni accelerate è lo stesso (e deve esserlo per una stima realistica) di quello in condizioni naturali (principio di similarità).



A fronte dell'alto numero di articoli relativi alle cinetiche di degradazione di specifici polimeri o coating organici [11-19], a fronte dell'alto numero di dati relativo ad osservazioni di durabilità in condizioni naturali o accelerate in qualunque parte del mondo e per qualunque materiale, gli studi relativi al fenomeno in questione in termini generali di modelli matematici sono relativamente poco numerosi.

Scopo di questo lavoro di tesi è la realizzazione di modelli matematici atti a descrivere con un livello di confidenza accettabile i fenomeni degradativi di film di prodotti vernicianti soggetti a processi di invecchiamento naturale e accelerato.

Tali modelli dovrebbero consentire la valutazione del tempo di vita del prodotto verniciante in esercizio d'opera (durabilità) con una ragionevole confidenza.

# CAPITOLO 1

## 1.1) I parametri dell'esposizione.

La comprensione dei parametri che influenzano il responso dei materiali alle condizioni atmosferiche risulta essere di importanza strategica per una descrizione quantitativa del fenomeno degradativo. Tali parametri sono:

- radiazione
- temperatura
- umidità
- ossigeno
- pioggia e rugiada
- inquinanti gassosi e polveri

In **generale**, il flusso radiativo solare determina le condizioni sotto le quali il materiale funziona e degrada. L'effetto della temperatura sulla velocità di degradazione deve essere altresì considerato poiché il calore agisce simultaneamente sul materiale. La composizione atmosferica influenza il flusso radiativo e l'umidità in particolare, insieme agli altri componenti atmosferici, promuove indesiderate modificazioni del materiale esposto spesso danneggiandolo. Vulcani in eruzione così come emissioni di origine industriale generano inquinanti gassosi e polveri sottili. I venti contribuiscono al trasporto della materia e influenzano così i tempi di residenza degli inquinanti in atmosfera, inoltre influenzano anche la distribuzione delle temperature nei materiali esposti. Le nuvole oltre a produrre precipitazioni assorbono la radiazione solare e riflettono o assorbono l'energia riemessa radiativamente dalla superficie terrestre. Anche i lampi giocano un ruolo importante nella produzione di energia utilizzata nelle reazioni chimiche in atmosfera.

Tutti questi elementi, in virtù dei fenomeni di trasporto planetari, contribuiscono alla determinazione delle condizioni climatiche o ambientali che influenzano il responso prestazionale del materiale esposto.

In **particolare**, vengono considerate in questo lavoro di tesi gli elementi sui quali è possibile esercitare un controllo quantitativo quali la radiazione solare, la temperatura e, se il caso, l'umidità/pioggia. Ciò è conforme a quanto visto in letteratura dove la terna dominante degli elementi atmosferici responsabili del *weathering* risulta essere radiazione/temperatura/acqua [9, 20, 21], elementi per i quali risulta possibile una modellizzazione con una affidabilità sufficiente.

Si presenta una breve descrizione dei tre parametri summenzionati [20].

### La radiazione solare

Il Sole emette energia generata attraverso la fusione termonucleare di Idrogeno in Elio, la radiazione solare è lo spettro totale delle radiazioni elettromagnetiche emesse dal Sole. Sulla Terra la radiazione solare è filtrata dall'atmosfera e la radiazione solare è interpretata come luce del giorno quando il sole è sopra all'orizzonte. Ci sono due aree primarie di indagine in tale ambito: la prima si riferisce alla determinazione dell'energia totale emessa dal Sole che effettivamente raggiunge la Terra, mentre la seconda si riferisce alla determinazione delle variazioni cicliche

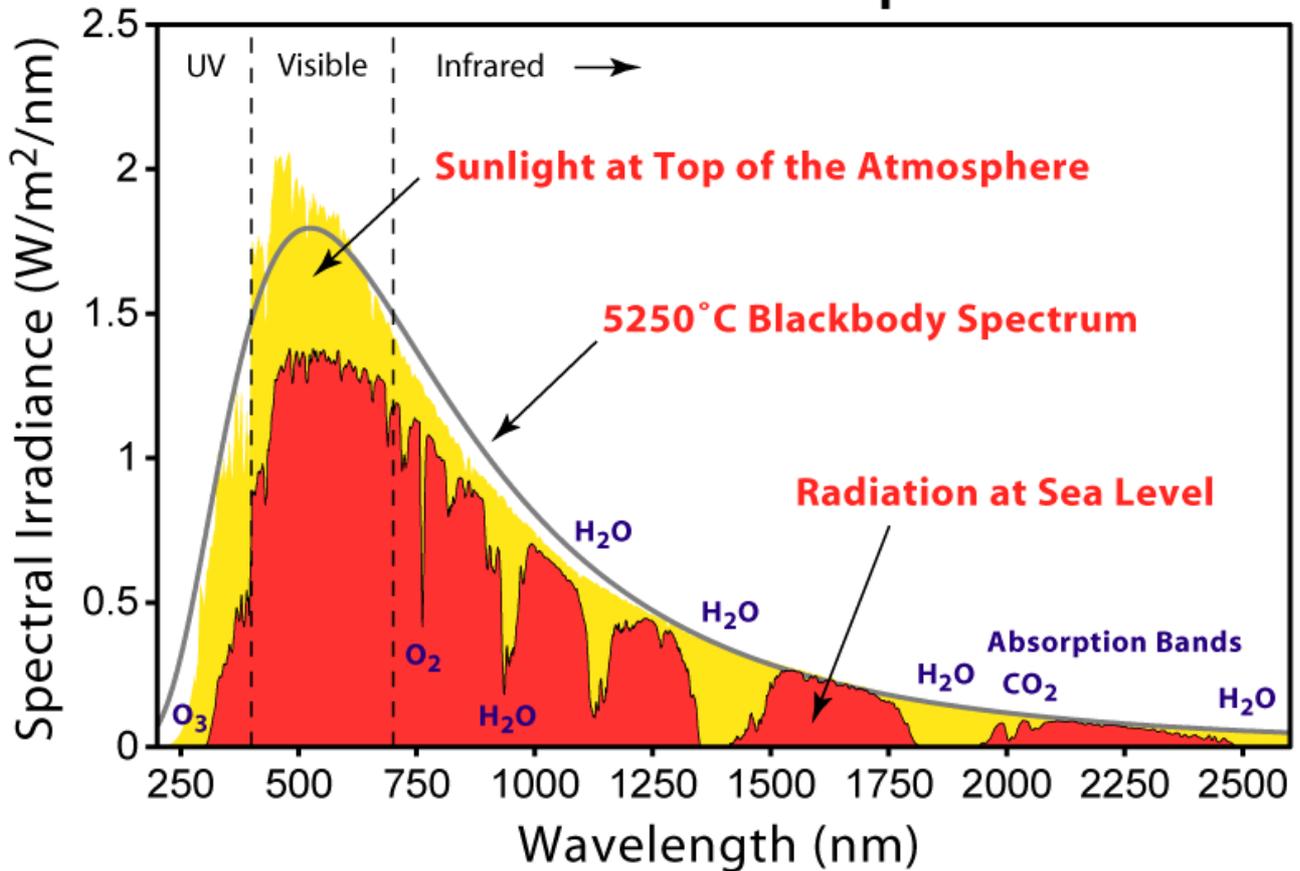
presenti nella radiazione emessa. Poiché tali variazioni sono comunque inferiori rispetto alle variazioni presenti nell'ambiente atmosferico, questa seconda area di indagine non ha interesse per le finalità del lavoro di tesi, mentre la prima area di indagine ha evidenti attinenze con tali finalità.

La costante solare è definita come la quantità di radiazione elettromagnetica solare per unità di area che raggiunge la superficie esterna dell'atmosfera terrestre. Essa è misurata attraverso l'utilizzo di satelliti e ha un valore medio pari a ca.  $1366 \text{ W/m}^2$  che fluttua del 7% a causa della variazione della distanza Sole Terra durante l'anno. Si segnala tuttavia che la Terra riceve una quantità totale di energia determinata dalla sua sezione ( $\pi \cdot R_E^2$ ), ma siccome essa ruota tale energia è distribuita attraverso l'intera area superficiale ( $4 \cdot \pi \cdot R_E^2$ ), quindi la media della radiazione solare arrivante (definita a volte irradianza solare) deve tener conto sia dell'angolo del raggio che colpisce la superficie e sia del fatto che in ogni momento solo metà del pianeta riceve tale radiazione. Tale radiazione media è  $\frac{1}{4}$  della costante solare, approssimativamente  $342 \text{ W/m}^2$ . In effetti, per qualunque istante, la quantità di radiazione ricevuta localmente su un dato punto della superficie terrestre dipende dallo stato dell'atmosfera e dalla latitudine del punto dato.

Basandosi su dati rilevati in continuo da osservazioni satellitari condotte in 10 anni la distribuzione dell'energia emessa è pari al 9% nella regione UV, al 45% nella regione del Visibile e al 46% nella regione dell'Infrarosso (errori di misura oscillanti fra il 5-15% in funzione della lunghezza d'onda). Lo spettro solare presenta variazioni spettrali in funzione:

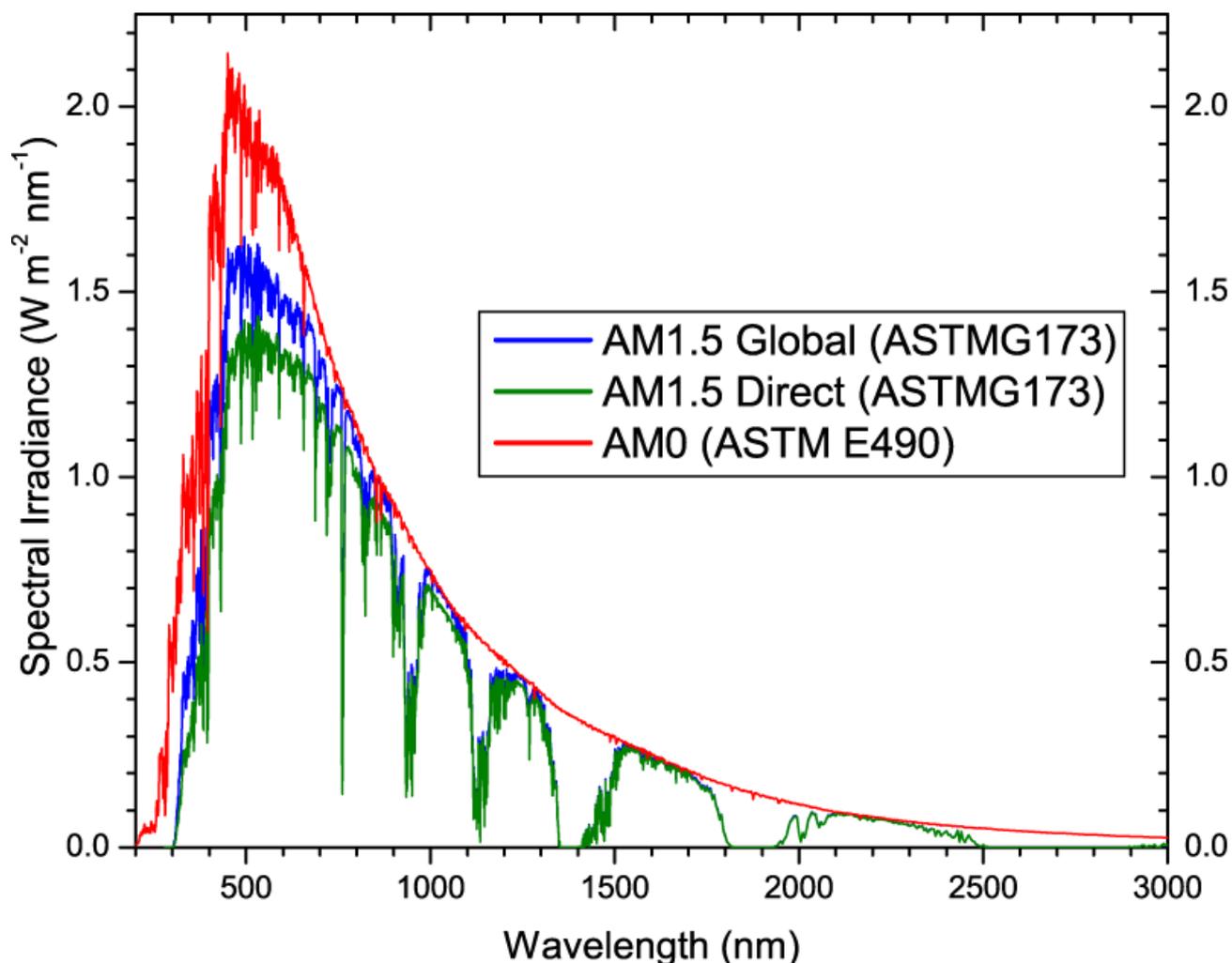
- degli assorbimenti delle specie chimiche presenti nella stratosfera e troposfera
- dello scattering atmosferico (scattering di Rayleigh per particelle con diametro minore rispetto alla lunghezza d'onda della luce, scattering di Mie per particelle con diametro maggiore rispetto alla lunghezza d'onda della luce)

# Solar Radiation Spectrum



Lo spettro solare cambia in funzione del giorno e del luogo. Sono stati pertanto definiti spettri di riferimento standard (*CIE No.85*; Technical Report; Solar Spectral Irradiance; Table 4; 1989 oppure ASTM E490) per permettere confronti fra le prestazioni di dispositivi fotovoltaici e per avere un riferimento univoco funzionale ai vari laboratori di ricerca sia di natura accademica che di natura industriale. Lo spettro standard per applicazioni spaziali è definito come AM0 (Air Mass 0, cioè in assenza di atmosfera). Ha una irradianza integrata pari alla costante solare media 1366. W/m<sup>2</sup>.

Per uso terrestre sono definiti due spettri standard con air mass (cammino ottico della radiazione solare nell'atmosfera espresso attraverso un coefficiente, allo zenith e al livello del mare il coefficiente di Air Mass è uguale a 1) pari a 1.5 e con irradianze integrate pari a 1000 e 900 W/m<sup>2</sup>. Il programma SMART (Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine) è stato utilizzato per la generazione di tali spettri di riferimento [22, 23].



Standard Solar Spectra for space and terrestrial use.

Oltre alla radiazione diretta solare e quella diffusa dall'atmosfera è necessario segnalare il contributo dell'albedo: frazione adimensionale di radiazione riemessa da una superficie, variabile da 0 a 1. Per la neve si hanno valori di ca. 0,9, per i suoli in terra si hanno valori di 0,3-0,4, etc. Esso è fortemente variabile in funzione della stagione, della latitudine, delle condizioni atmosferiche locali e delle lunghezze d'onda.

### Temperatura

La temperatura di un materiale dipende da:

- temperatura dell'aria
- radiazione infrarossa
- movimento dell'aria
- proprietà del materiale (colore e coefficienti termici)

Il controllo della temperatura negli studi di *weathering* è più complesso di una semplice misura della temperatura dell'aria. Temperature reali, frequentemente maggiori di 30°C rispetto alla temperatura ambiente, sono sufficientemente alte da indurre considerevoli effetti sulla velocità di degradazione di molti materiali, accelerandola. Inoltre alte temperature favoriscono una maggior diffusione degli inquinanti nel materiale. Forti escursioni termiche, tipiche dei climi continentali lontano dall'equatore inducono contrazioni ed espansioni del materiale e accelerano così fenomeni

di fessurazione e screpolature (cracking). Il movimento del materiale è ulteriormente aumentato da fenomeni di assorbimento e desorbimento d'acqua producendo così un tipico esempio di azione cooperativa temperatura-acqua tale da indurre ulteriori aggravi alla degradazione. Azioni cooperative si manifestano per la temperatura e la radiazione UV, generalmente mostrando effetti sinergici per i quali alte temperature in presenza di UV accelerano le cinetiche di degradazione nei processi di fotodegradazione.

### Acqua

Umidità e pioggia sono fenomeni climatici a carattere locale più che globale e pertanto necessitano di una attenta misurazione. L'atmosfera è la più piccola riserva d'acqua sulla Terra, contenendo solo lo 0,001% della massa totale presente sul pianeta. Tale quantità è comunque responsabile dei fenomeni di diffusione e di assorbimento dell'energia solare. Leggermente meno di un quarto del flusso solare è utilizzato per l'evaporazione dell'acqua, processo regolatore della temperatura del pianeta. La molecola d'acqua ha una elevata mobilità e un tempo di vita fra l'evaporazione e la condensazione di circa 9 giorni, tempo sufficientemente lungo per essere trasportata dai venti troposferici e quindi precipitare in forma condensata. Oltre a dilavamenti superficiali con relativa rimozione di additivi che tendono a migrare sulla superficie del materiale, la pioggia e l'umidità in genere danno origine a processi di idrolisi dei materiali che possono subentrare ad altri meccanismi degradativi in atto complicando così la cinetica implicata e rendendo a volte vani i tentativi di comparazione fra test di laboratorio ed esposizione all'esterno.

Come già accennato i parametri del *weathering* non agiscono mai da soli. L'azione combinata dei parametri visti ha un impatto cumulativo sul processo di degradazione: le variazioni osservate non sono pertanto il risultato di una singola componente atmosferica benché importante e a volte dominante come la radiazione UV.

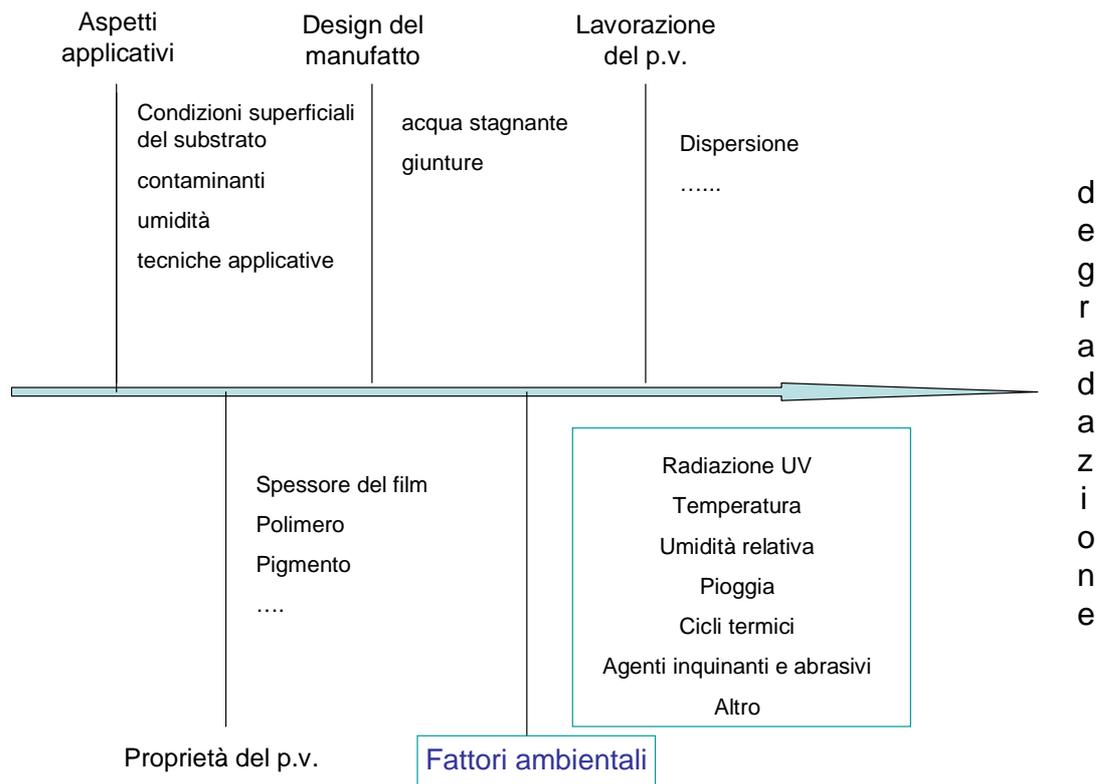
A causa della complessità in gioco e dell'interazione tra i parametri è molto difficile predire come la variazione di un parametro influenzerà il risultato totale delle prestazioni di un materiale.

Una simulazione prossima alle condizioni ambientali di interesse è il miglior approccio per selezionare le condizioni responsabili della degradazione.

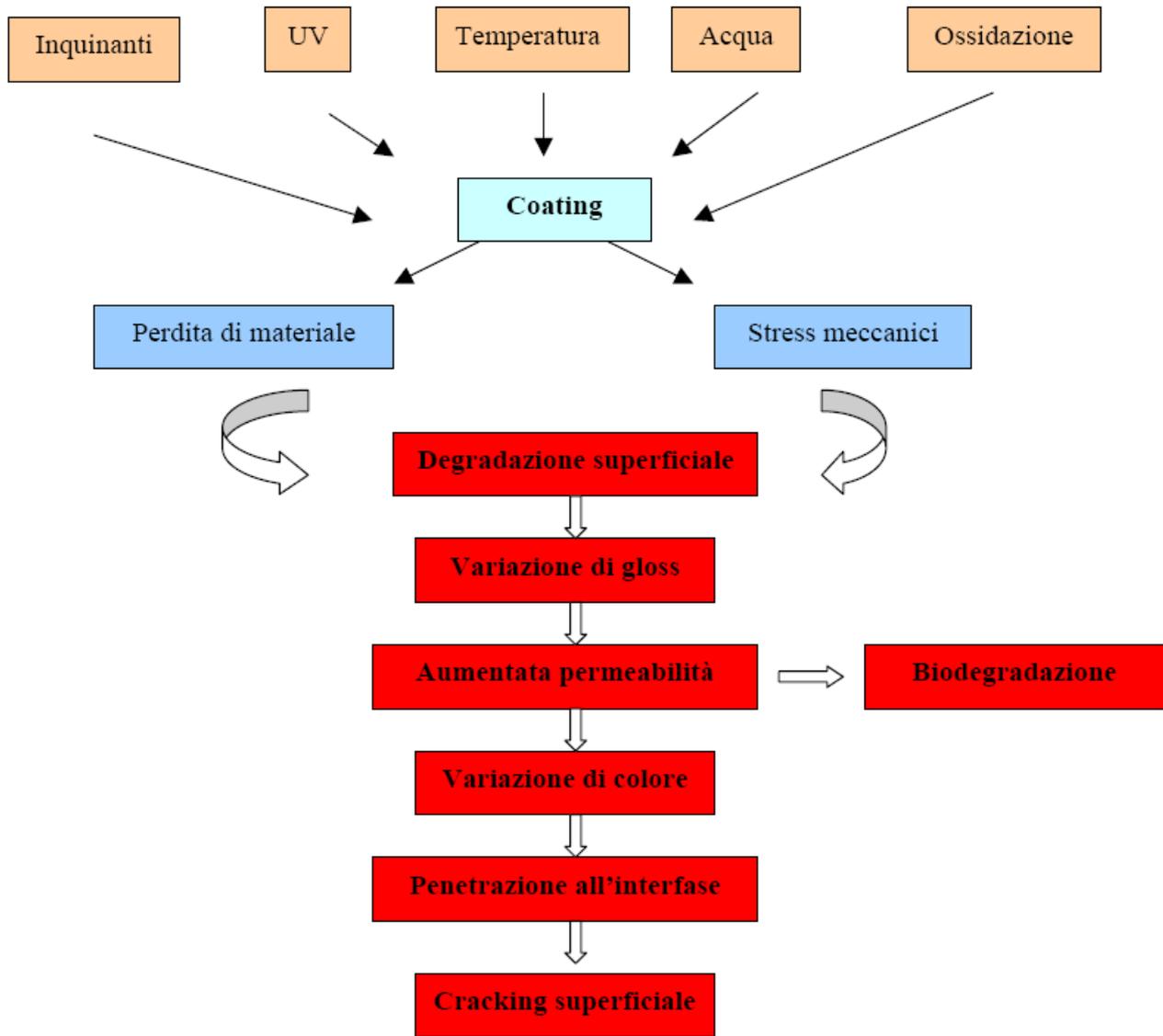
## 1.2) I fenomeni degradativi del coating

### Origini e modalità della degradazione

Le prestazioni di durabilità di un coating sono essenzialmente legate alla formulazione dello stesso, alle modalità applicative e alle condizioni ambientali alle quali il coating è sottoposto durante la sua fase di esercizio; quindi diversi fattori contribuiscono alla sua degradazione, come esemplificato nello schema seguente:



Nelle condizioni di servizio del coating hanno luogo una sequenza di eventi o step di degradazione che infine conducono al deterioramento delle proprietà del film. Quando le proprietà del coating superano una soglia critica di degradazione è possibile parlare di fallimento del sistema. Il fallimento avviene secondo un certo numero di modi ed è raramente possibile anticipare quale modo di fallimento sarà predominante rispetto agli altri. La specificità con la quale questi step di degradazione possono essere descritti dipende dalla nostra conoscenza dei meccanismi di degradazione: se essi sono noti a livello fondamentale allora è possibile definire una cinetica che governa il processo chimico o fisico di deterioramento del sistema. La nostra conoscenza del meccanismo soggiacente alla degradazione è spesso incompleta, pertanto ci si avvale di relazioni empiriche causa-effetto o di cosiddette relazioni *dose-response*. Se neanche queste sono plausibilmente identificabili si parla di “scatola nera” (*black box*) ossia di una spiegazione razionale mancante fra fenomeno degradativo osservato e la causa della sua generazione [21].



Come segnalato da diversi autori [5, 7, 8, 21, 24, 25] è proprio questa diversa profondità di indagine che rende estremamente difficoltosa una valutazione sistematica e globale del fenomeno del *weathering* per un sistema complesso quale un coating, specialmente se pigmentato: un accurato e dispendioso studio cinetico quali utili informazioni in più può fornire rispetto ad una relazione empirica di causa – effetto oppure rispetto ad una semplice constatazione che il prodotto esposto all'esterno, in quella località, dopo due anni opacizza ?

Nel mondo dell'Industria del Coating accurati studi cinetici sono pressoché assenti, rispetto invece ad una mole impressionante di misure di osservabili macroscopiche spesso fini a se stesse e volte ad individuare la durabilità di un dato coating indipendentemente dalle precise cause che lo generano. Pertanto l'indice della degradazione più o meno avanzata è misurato attraverso valutazioni a livello macroscopico: non esistono nell'Industria del coating misure a livello molecolare o sopramolecolare della degradazione che abbiano un valore universalmente riconosciuto.

La tabella seguente mostra i modi di fallimento più comuni e le relative norme internazionali atte a descriverne quantitativamente e univocamente l'entità della specifica degradazione:

Descrizione	Riferimento
Adesione Reticolo (Cross cut test)	ASTM D3359
Grado di erosione	ASTM D662
Grado di vescicamento (blistering)	ASTM D714
Grado di sfarinamento (chalking)	ASTM D4214
Grado di arrugginimento	ASTM D610
Grado di screpolatura (cracking)	ASTM D660
Grado di screpolatura profonda	ASTM D661
Grado di corrosione sulla croce	ASTM D1654

Un tentativo di sistematizzazione è stato recentemente proposto da Croll con l'intento di definire la variazione della proprietà del coating dovuta al weathering in funzione della localizzazione nel coating (superficie o bulk) e in funzione della tipologia di degradazione (legata ad uno specifico difetto oppure mediata su una area macroscopica):

	Superficie	Bulk
<b>Media macroscopica</b>	Brillantezza (Gloss), bagnamento	Colore, resistenze chimiche
<b>Difetto locale</b>	Cracking	Permeabilità
<b>Difetto + media</b>	Adesione	Protezione dalla corrosione

Croll, partendo dal concetto di “paradigma chimico” espresso da Dickie [26], propone una visione meccanicistica che consente di sezionare l'intero problema in “unit processes” che consentono un approccio sistematico al problema, in grado di realizzare predizioni verificabili sulle modalità di deterioramento delle proprietà [24, 27]:

Approccio meccanicistico: formulazione → definizione morfologia e reticolazione del coating → processi di *weathering* → accumulo del danno → degradazione della proprietà macroscopica

Approccio convenzionale R&D: formulazione → degradazione della proprietà macroscopiche

Tale modellizzazione sarà ulteriormente indagata nel Capitolo 2.

#### Effetti osservabili del *weathering* sulle proprietà del coating

Si presentano le due osservabili macroscopiche, quali indici della degradazione in corso, valutate in questo lavoro di tesi:

- *Variazioni di colore e delle proprietà ottiche*: frequentemente si tratta di ingiallimenti, legati alla formazione di prodotti in grado di assorbire luce blu e ovviamente il fenomeno dipende dalla natura chimica del polimero costituente il coating; in polimeri aromatici la formazione per via radicalica di un addizionale doppio legame coniugato con l'anello aromatico è la causa della variazione di colore. In generale è possibile assumere che esiste un certo numero di precursori cromofori capaci di assorbire fotoni e quindi di convertirsi in gruppi cromofori [28] responsabili dell'ingiallimento.

- *Modifiche superficiali*: la misura della brillantezza superficiale attraverso un glossmetro è una prassi estremamente diffusa per monitorare il deterioramento di molti materiali, fra i quali il coating. L'esposizione all'esterno produce cambi progressivi che comportano l'erosione del materiale esposto realizzando così una rugosità superficiale maggiore di quella esistente a tempo 0 (rugosità teoricamente nulla per superfici perfettamente speculari). Va tuttavia detto che una diminuzione di gloss può essere legata anche ad una micro screpolatura oppure ad una elevata presa di sporco oppure ad una riorganizzazione interna (favorita da umidità, shock termici,...) al polimero, capace di produrre stress influenzanti il gloss. Le misure di tale grandezza sono considerabili come aspecifiche e mediate su un'area macroscopica e non permettono perciò di distinguere l'origine precisa del fenomeno.

Altri effetti di carattere macroscopico sono

- *Perdita di massa (e di spessore)*: numerosi studi mostrano che il *weathering* procura erosioni superficiali indicando che una certa massa è persa durante il processo degradativi; l'andamento osservato è approssimativamente lineare.
- *Perdita delle proprietà meccaniche*: si tratta di variazioni *case-specific* causate dal meccanismo specifico di degradazione, dalla profondità di degradazione e dallo spessore del materiale. Generalmente si traducono in un infragilimento del film causato da un crosslinking fra catene sempre più corte di macromolecole che se coinvolge l'intero spessore può condurre ai noti fenomeni di screpolature (cracking) e perdite di adesioni[20].

Effetti non valutati in questa tesi sono la profondità della degradazione rispetto allo spessore del coating (misurata attraverso accurate tecniche spettroscopiche che si avvalgono di microtomie, tecniche cromatografiche ad esclusione di taglia, profilometrie bidimensionali,..), misure di variazione di pesi molecolari per valutare scissioni e/o reticolazioni, valutazioni spettroscopiche della composizione della superficie e del bulk, valutazioni morfologiche e strutturali degli strati superficiali.

Materiali polimerici pigmentati quali le vernici colorate in genere subiscono erosione superficiale. Il meccanismo implicato è complesso a causa della presenza di domini degradanti (polimero) e domini non degradanti (cariche e pigmenti- con alcune eccezioni-). E' pertanto evidente come la natura chimica del polimero nel ruolo di agente filmogeno del coating giochi il ruolo principale nei fenomeni degradativi. La letteratura in merito, estremamente vasta e articolata, è *case specific*, l'approccio utilizzato è molto spesso quello tipico della cinetica chimica e generalmente si riferisce a polimeri non pigmentati. La variabile dominante della degradazione è la coda UV della radiazione solare che attiva una serie di processi fotochimici.

La durabilità del polimero può essere aumentata con l'utilizzo di stabilizzanti che migliorano anche la ritenzione del gloss. Le migliori prestazioni sono ottenute con l'utilizzo di una opportuna combinazione di UV absorber (generalmente molecole eterocicliche coniugate quali benzofenoni derivati, benzotriazoli derivati,...) e ammine stericamente ingombrate (HALS, Hindered amine light stabilizers) con funzione antiossidante e scavenger di radicali [9, 15]. L'utilizzo e l'effetto di tali prodotti non è contemplato nell'attività di questa tesi.

Anche l'effetto dei pigmenti sulle caratteristiche del *weathering* del materiale è stato ed è tuttora oggetto di indagini e studi. Il biossido di Titanio è senza dubbio il pigmento più studiato[20] in virtù del suo largo impiego (più del 70% rispetto a tutti gli altri pigmenti impiegati nel settore Plastica), ma anche della sua attività fotocatalitica (relativa in special modo all'anatase), attività ricercata per le cosiddette vernici anti-pollution, ma naturalmente indesiderata per le vernici e pitture tradizionali. Gli indici di attività catalitica di anatase/rutilo non ricoperto/ rutilo ricoperto sono 10/1/0,1. I produttori di Ossido di Titanio hanno sviluppato diversi metodi per limitare tale attività utilizzando miscele di metalli di transizione (che favoriscono la reazioni di ricombinazione) o ricoprendo la particella di ossidi di Alluminio, Zirconio o Silicio.

E' possibile che rimanga tuttavia una minima attività fotocatalitica anche per il rutilo trattato, attività che genera microscopicamente il fenomeno dello sfarinamento (*chalking*): il polimero prossimo alla particella si erode fino a causare una separazione polimero-pigmento, il cosiddetto *chalking* appunto.

Va tuttavia segnalato che il pigmento presenta due influenze in competizione: una certa tendenza a degradare il polimero, ma anche una abilità di screening della radiazione, la penetrazione della luce è drasticamente ridotta dalla presenza di pigmento. Ciò controlla la profondità di degradazione come la velocità di degradazione, proporzionale alla quantità di energia ricevuta. Quindi, alla luce anche dell'esperienza Lechler, un buon grado di Ossido di Titanio favorisce il mantenimento di un elevato gloss per lunghi tempi di esposizione.

### **1.3) Le metodologie di valutazione della degradazione del coating**

#### Esposizione all'esterno

Il primo e il più semplice test di durabilità è l'esposizione all'esterno o esposizione naturale. Esso fornisce la verifica definitiva delle performance del materiale in quella data località ed in quel dato tempo. L'esperienza mostra che i prodotti sono in grado di manifestare prestazioni di durabilità sufficienti nella maggior parte delle condizioni climatiche presenti sul globo, ma possono fallire in certe condizioni estreme presenti in zone desertiche, foreste tropicali o zone polari, zone poco antropizzate dove la presenza di manufatti verniciati è praticamente nulla.

La selezione dei siti di esposizione richiede necessariamente il controllo della variabilità delle condizioni di esposizione. Le esposizioni all'esterno subiscono la variabilità delle condizioni climatiche dovute a cicli giornalieri, stagionali e annuali: la riproducibilità e la ripetibilità dei risultati di esposizione all'esterno risulta essere la *vexata quaestio* del *weathering*. Martin in una interessante rassegna [9] dichiara, alla luce di una estesa serie di articoli raccolti, che tali risultati non sono né riproducibili né ripetibili se uno qualunque dei seguenti parametri tipici è modificato:

- sito di esposizione
- angolo di esposizione
- durata dell'esposizione
- tempo dell'anno di esposizione (giorno e mese di inizio, giorno e mese di termine)
- anno di esposizione

Ciascuno di questi parametri può influenzare la velocità ed il meccanismo di degradazione.

La variabilità delle condizioni climatiche ne rende estremamente difficile la standardizzazione, benché esistano norme in merito che classificano le atmosfere quali la ISO12944 *Paint and Varnishes-Corrosion protection of steel structures by protective paint systems* oppure la classificazione della World Meteorological Organization; in letteratura ci sono articoli che presentano degli indici climatici tali da descrivere la severità dell'atmosfera [20]; inoltre essa è causa della difficile comparazione dei risultati relativi al *weathering* dei materiali in genere: questo è il principale motivo per il quale sono stati sviluppati i test di laboratorio.

La norma ASTM G141 *Standard Guide for addressing variability in exposure testing on non metallic materials* fornisce informazioni sulle sorgenti di variabilità e sulle strategie atte a ridurla durante l'esecuzione del test e l'analisi dei dati.

Mentre la norma che fornisce le linee guida nella esecuzione e valutazione dei lamierini verniciati esposti all'esterno è la ASTM D1014 *Standard Practice for conducting Exterior Exposure tests of paints and coatings on metal substrates*.

Ovviamente maggiore è il tempo di esposizione migliori saranno le confidenze associate ai risultati ottenuti; generalmente si ritengono sufficienti due anni (è la prassi Lechler) anche se non è infrequente trovare esposizioni della durata di 5 anni in letteratura [20], soprattutto per il settore auto.

Poiché la radiazione solare varia considerevolmente in funzione del tempo dell'anno, confronti di risultati per periodi di esposizione inferiori all'anno non sono raccomandati (a meno che i materiali non siano esposti allo stesso tempo nello stesso luogo).

Tuttavia va detto che non esiste un tempo minimo univocamente definito e riconosciuto di esposizione all'esterno, ciascuna industria stabilisce un tempo in funzione della propria esperienza.

La maggior parte dei siti riconosciuti internazionalmente forniscono condizioni climatiche speciali. I più noti e citati in letteratura sono senz'altro Phoenix in Arizona (clima desertico) e Miami in Florida (clima sub-tropicale). In Europa è noto il sito in Svizzera a 3580 m sullo Jungfrau, interessante per l'elevata concentrazione di raggi UV ricevuti. Altri siti spesso citati sono Ottawa (Canada), Hainan (Cina), Okinawa (Giappone), Soesan (Korea), Dharan (Arabia Saudita), Aeroporto Changi di Singapore, ...

I telai standard atti ad ospitare i vari provini sono in alluminio anodizzato, rivolti verso l'equatore (Sud per il ns. emisfero) con tipici angoli di inclinazione (tilt angle) del provino pari a 0° (orizzontale), 5°, 45° e 90° (verticale) oppure con tilt angle pari alla latitudine del luogo (26° Arizona, 37° Florida). La prassi Lechler comunemente accettata internazionalmente è un angolo di inclinazione di 45°, pari, in questo specifico caso, alla latitudine del sito stesso.

La componente UV della radiazione solare ricevuta da un campione decresce come l'angolo di inclinazione aumenta secondo una relazione non lineare.

Esistono accorgimenti e modifiche degli espositori tali da rendere la condotta del test e i relativi risultati più conformi alle destinazioni d'uso del prodotto. In breve:

- Esposizioni sotto vetro (verosimiglianza con situazioni interno- auto o interno- casa)
- Esposizioni in scatole nere (verosimiglianza con situazioni interno-auto in condizioni estive)
- Esposizioni con spray (spruzzi ciclici sui provini di opportune soluzioni acquose)

- Esposizioni a secco (è preclusa l'azione della pioggia)
- Esposizioni a traccia solare (il provino segue la posizione del sole nelle ore diurne)
- Esposizione con concentratori di luce (specchi concentratori della radiazione solare sul provino, fattore di concentrazione fino a 5.6).

Pertanto ogni test di esposizione all'esterno dovrebbe includere informazioni relative al sito di esposizione (latitudine) e alle modalità fisiche di esposizione quali angolo di inclinazione e direzione rispetto ai 4 punti cardinali.

### Test accelerati di Laboratorio

L'assenza di contaminazioni, la variabilità praticamente nulla, il continuo controllo delle condizioni applicate ed il raggiungimento di risultati in breve tempo sono i motivi principali che hanno contribuito alla nascita ed allo sviluppo dei test accelerati di laboratorio. A dispetto di questi vantaggi c'è difficoltà da parte degli esperti del settore nell'accettare risultati di laboratorio senza prima convincersi di una similarità sufficiente fra le condizioni di laboratorio e l'ambiente esterno. Come già accennato nell'introduzione, affinché i risultati di un test accelerato siano plausibili deve essere verificata la similarità del meccanismo di degradazione in atto all'esterno ed in laboratorio [8, 21].

La strumentazione di laboratorio dedicata allo scopo deve considerare due obiettivi chiave:

- Corretta selezione della sorgente di radiazione UV e Visibile, controllo della temperatura, dell'umidità, ...
- Corretta selezione della combinazione di tali parametri

Le sorgenti di luce [29-32] rappresentano l'aspetto più strategico nella corretta definizione di un ciclo di invecchiamento. Le fotoreazioni richiedono una particolare quantità di energia e possono avvenire solo a certe lunghezze d'onda: è imperativo assumere che non ci siano lunghezze d'onda nella sorgente artificiale minori di quelle presenti nello spettro solare.

Nella figura si presentano le varie distribuzioni spettrali artificiali a confronto con la distribuzione spettrale media globale della radiazione solare.

Le lampade utilizzate ai fini del lavoro di tesi sono quelle allo Xenon. Le due caratteristiche principali della lampada allo Xenon sono la possibilità di utilizzo di filtri tali da rispettare il cosiddetto cut-off solare (cioè la lampada filtrata non emette radiazioni a lunghezze d'onda inferiori a 295 nm) e l'intensità della radiazione simile a quella solare: con opportuni filtri tale lampada simula molto bene la radiazione solare. In merito alle lampade fluorescenti UV utilizzate in ambito weathering si segnala che esse mancano della componente IR e non sono certo rappresentative della distribuzione solare spettrale, tuttavia in virtù del costo inferiore della strumentazione hanno una presenza piuttosto estesa nei capitolati della durabilità. La lampada UVA-340 nm è una evoluzione della UVB-313 nm e rispetto a quest'ultima presenta una maggior verosimiglianza con la coda UV della radiazione solare.

Lo strumento per i test accelerati con la maggior diffusione a livello mondiale è certamente il Weather-O-Meter WOM (Atlas): una camera con una lampada allo Xenon ( $0,35 \text{ W/m}^2$  a 340 nm) intorno alla quale ruotano, su una apposita giostra, lamierini standard verniciati (fino a 80 lamierini) con controllo della temperatura del campione (generalmente la temperatura è impostata su  $60^\circ\text{C}$ ) e

con la possibilità di nebulizzazione ciclica sui provini di acqua demineralizzata (il ciclo più esteso, implementato anche da Lechler, è 102' di secco e 18' di pioggia). La durata del test è di prassi 2000 ore per i prodotti ad alte prestazioni. Tale strumento è quello utilizzato nella sezione sperimentale del presente lavoro di tesi.

Strumenti che si avvalgono di lampade fluorescenti hanno un costo sensibilmente minore; l'UV-Condenser, in dotazione presso Lechler, oltre che irradiare i provini con le lampade già citate ( $0,35 \text{ W/m}^2$  a 340 nm o  $0,63 \text{ W/m}^2$  a 310 nm) è in grado di realizzare una umidità del 100% (condensazione di acqua sulla superficie del lamierino) per 4 ore dopo una irradiazione di 8 ore. La durata del test è di prassi 500 ore per i prodotti ad alte prestazioni.

<b>DESCRIZIONE</b>	<b>TEST</b>
Esposizione all'esterno	ASTM D1014
W.O.M.	ASTM G155
UV Condenser	ASTM G154
Umidostato	ASTM D2247

Rimane aperta la questione sulla effettiva capacità di tali strumentazioni di simulare la degradazione all'esterno attraverso l'impostazione di opportuni cicli di irradiazione, temperatura, umidità, e pioggia. Tale questione è stata assimilata da Crewdson alla ricerca del Sacro Graal [10]; allo stesso modo Wypych assimila la rincorsa a questa improbabile macchina alla ricerca dell'elisir di lunga vita o dell'ultima illuminazione [20].

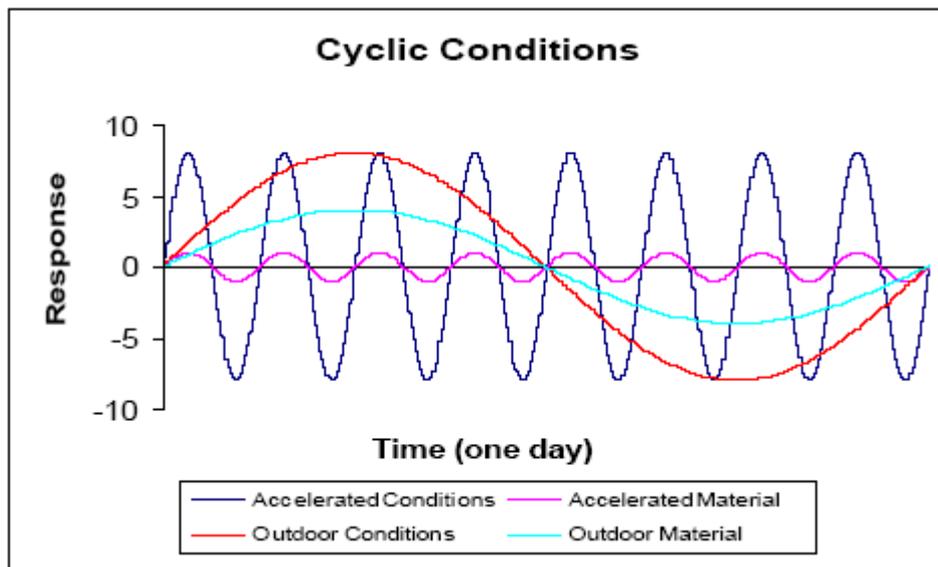
In realtà ci sono tre problemi che richiedono una soluzione a nostro parere impossibile da dare:

- la variabilità del tempo atmosferico il quale non riproduce neanche se stesso
- quale parte dell'anno deve essere simulata
- quali condizioni climatiche devono essere selezionate per prodotti usati ovunque nel mondo.

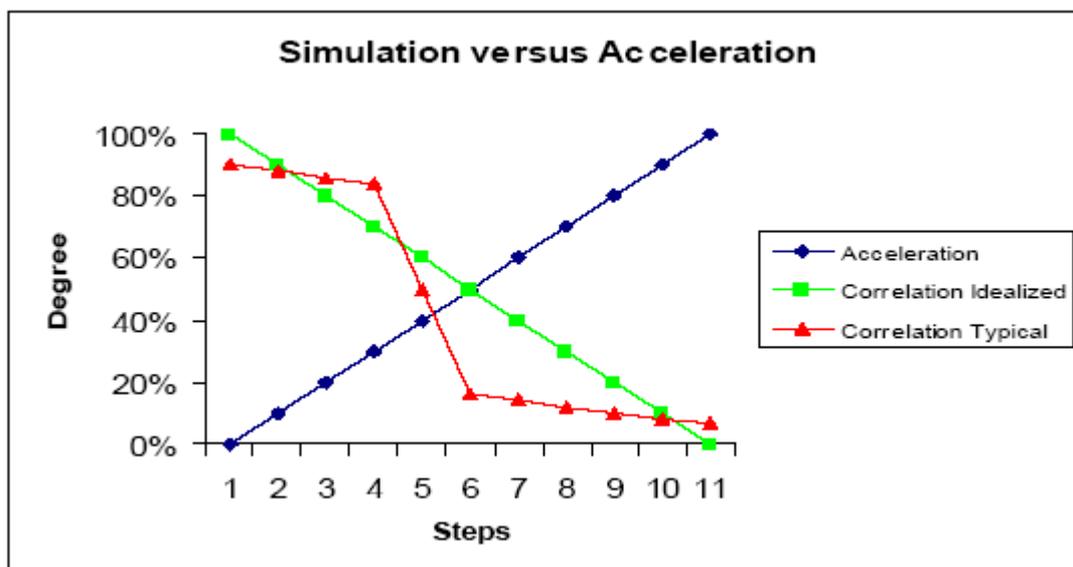
Nella tabella seguente è possibile un confronto fra i fattori di invecchiamento implicati nei test accelerati e all'esterno; ogni nuovo fattore genera la possibilità di ulteriori interazioni:

<b>Test Accelerati</b>	<b>Esposizioni all'esterno</b>
Luce artificiale	Luce solare
Temperatura	Temperatura
Acqua nebulizzata	Pioggia
	Condensa
	Umidità
	Contaminazioni biologiche
	Depositi acidi
	Sporco e contaminanti fisici e chimici

Vanno inoltre considerate le differenze fra i cicli temporali dei test accelerati e quelli dell'esposizione naturale in termini di responso del materiale in funzione delle mutate condizioni da esso percepite.



I test accelerati implicano l'esistenza di un fattore di accelerazione del quale si parlerà diffusamente in termini quantitativi nel prossimo capitolo. Si anticipa qui il fatto che la valutazione di tale fattore è piuttosto controversa e non è affatto detto che ad un incremento lineare dell'accelerazione corrisponda un decremento lineare dell'accordo fra le due tipologie di test, come si potrebbe supporre in una situazione ideale. Spesse volte esistono soglie critiche che generano discontinuità nella correlazione, come esemplificato in figura:



La più importante conclusione che si può trarre in virtù di quanto citato è che *i test accelerati devono essere verificati dall'esposizione all'esterno*[10].

E' inoltre evidente che tali strumenti possono giocare un ruolo strategico nelle prove comparative fra le varie formule testate e/o i vari competitor facendo emergere da questo primo screening le

formule migliori rispetto alle altre; quindi l'esposizione al WOM di una singola formulazione-prova non ha senso alcuno!

La domanda faticosa "quanto dura questa vernice all'esterno alla luce dei risultati ottenuti dopo tre mesi di WOM?" è la domanda principe che domina la mitologia del weathering (e del Marketing!) alla quale non è possibile dare alcuna risposta *precisa*!

Pertanto conviene seguire i cicli maggiormente estesi a livello internazionale tenendo ben presente che non esistono norme che *impongono* particolari cicli o definiscono durate del test; sono le parti in causa ad operare tale scelta in funzione dell'esperienza raccolta.

I test accelerati di laboratorio sono uno dei più potenti mezzi disponibili ai ricercatori nella fase di sviluppo di nuovi prodotti, ma per minimizzare i rischi di conclusioni errate è necessario un confronto con dati realistici onde evitare fallimenti laddove non dovevano esserci secondo quanto predetto dal test accelerato.

La letteratura in merito ai test di accelerati di degradazione applicati al coating è vasta ed articolata [6, 14, 16, 18, 19, 30, 32-48].

# Sunlight vs. Artificial Light Sources

## A Comparison of Relative Spectral Power Distribution

- **Global Solar Radiation**

Average Miami Sunlight  
26° South Direct.

- **Xenon Arc Lamp**

As used in an  
Atlas Weather-Ometer®  
with CIRA inner filter  
and soda lime outer filter.

- **UVA-340  
Fluorescent Lamp**

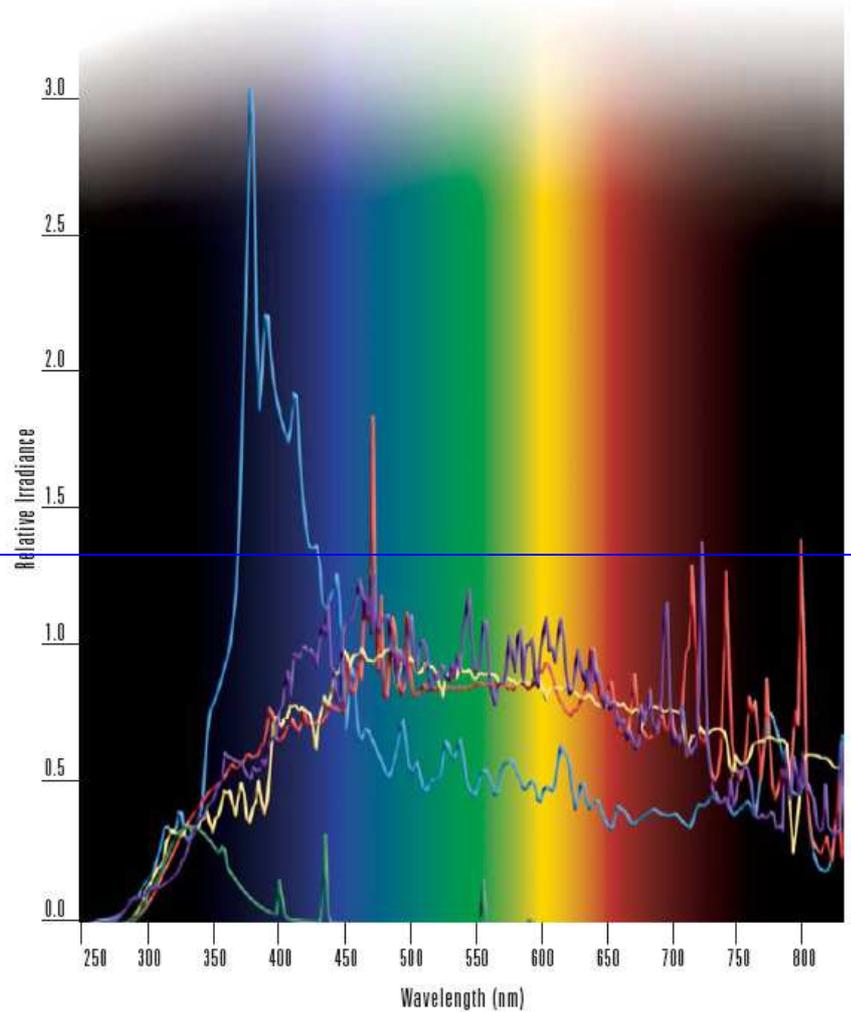
Commonly used  
in the Atlas UV2000.

- **Metal Halide**

As used in the SolarClimatic  
340, 600, 1000 and 2000 systems  
equipped with MHG  
(Metal Halide Global) lamps.

- **Sunshine Carbon Arc**

As used in an  
Atlas Weather-Ometer®  
with Corex D filters.



Sunlight Measurements		Irradiance Ranges W/m <sup>2</sup>				
		300-400 nm	340 nm	420 nm	300-800 nm	300-2450 nm
Average Optimum Natural Daylight	Measured 45° South Cloudless Miami, FL	28.40	0.30	0.67	287.20	
Peak Natural Daylight	Measured solar noon on Vernal Equinox at normal incidence Miami, FL	66.20	0.70	1.53	617.00	
Peak Natural Daylight Standard	Defined for Horizontal Plane (0°) in CIE Publication No. 85 Table 4	69.20	0.68	1.50	669.70	1087.80

## CAPITOLO 2

**How can one ever expect a laboratory method to duplicate the weather when the weather can never duplicate itself? (Grinsfelder)[21]**

In questo capitolo si presentano le metodologie e le tecniche di interpretazione dei dati ricavabili dai test di durabilità. Tali metodologie sono finalizzate all'ottenimento di una predizione ragionevole dei tempi di vita del coating nelle condizioni di servizio attraverso l'utilizzo di un opportuno modello.

### **2.1) Generalità sulla predizione dei tempi di vita, *Service Life Prediction*.**

La predizione dei tempi di vita è, da sempre, un soggetto controverso [8, 9, 20, 21, 24, 25, 49].

La controversia è relativa all'affidabilità di tali predizioni ed in letteratura emerge piuttosto chiaramente l'esistenza di due paradigmi apparentemente contrapposti:

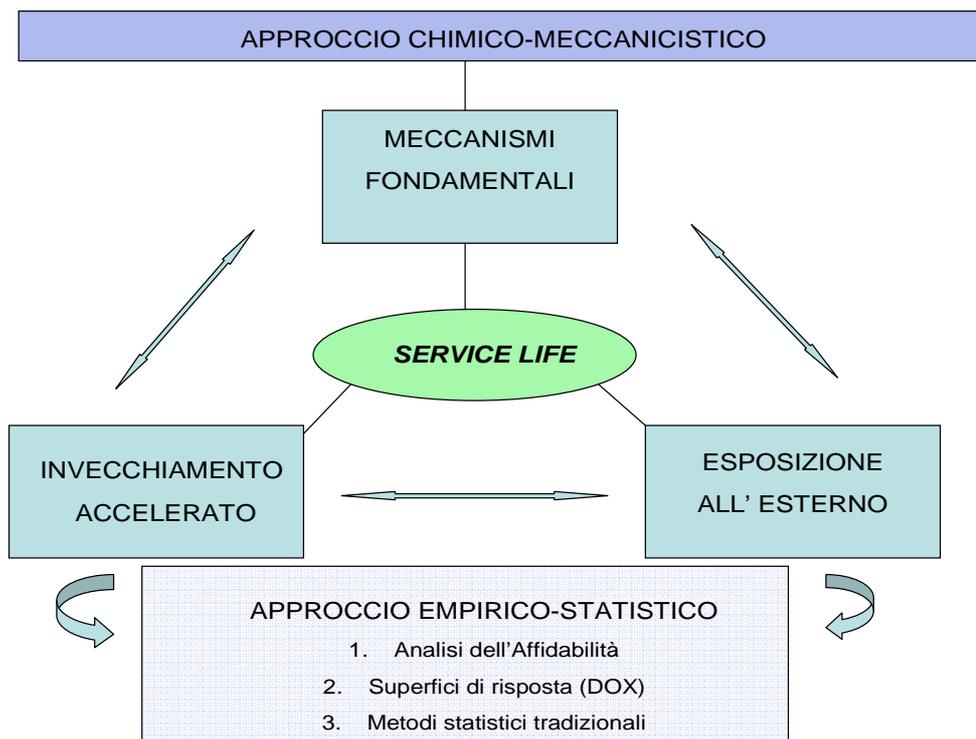
- 1) non è possibile una *affidabile* predizione dei tempi di vita basata sui test accelerati di laboratorio, l'utilizzo di un "singolo numero magico" quale il fattore di accelerazione che permetterebbe, tramite una moltiplicazione, di definire la durabilità all'esterno di un coating è estremamente semplicistico e fallace. Ciò che manca non è la capacità tecnologica di realizzazione di strumenti sempre più complessi, ma la capacità di conoscere la variabilità inerente al tempo atmosferico, come visto nel precedente capitolo. Le correlazioni fra i parametri atmosferici sono troppo numerose e confondono l'output dei calcoli del modello con incertezze, errori umani e modelli troppo semplici. Tale aspetto è stato autorevolmente ripreso dalla norma ASTM G151 *Standard Practice for exposing nonmetallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources*. Tale visione suppone un limite epistemologico non valicabile: la variabilità atmosferica in termini spaziali e temporali.
- 2) la variabilità atmosferica può essere modellata con una confidenza tale da consentire ragionevoli predizioni dei tempi di vita basati sui test di laboratorio accelerati. La letteratura in merito è vasta (si vedano in proposito le centinaia di note bibliografiche presenti in [20]) e non si limita ovviamente alla definizione di un "singolo numero magico" quale strumento unico per ottenere predizioni dei tempi di vita. Devono essere ottemperate le condizioni già citate nel paragrafo 1.1.: identificazione dei modi di fallimento più probabili, identificazione delle cause di fallimento, identificazione dei parametri chiave che influiscono sul tempo al fallimento. Ulteriori elementi possono essere: una funzione di distribuzione della densità della severità dell'esposizione, la percentuale di manufatti esposti a certe condizioni, la variazione del range di condizioni atmosferiche, formule e colori [33, 34].

Fra tutte le condizioni segnalate, la più importante è quella dettata dal principio di similarità: il meccanismo di degradazione osservato in campo deve essere il medesimo di quello osservato in laboratorio.

In realtà il primo paradigma è interpretabile sia come limite effettivo per un'indagine di tipo deterministico, tipica per esempio nella cinetica tradizionale (approccio meccanicistico), sia come criterio guida per una definizione del modello statisticamente corretta. Tutta la fenomenologia della degradazione dei materiali presenta anche un carattere statistico, pertanto un certo modello di

predizione avrà una affidabilità tanto più elevata quanto meglio sono definite le variabilità delle grandezze che lo caratterizzano.

Nella figura seguente si osserva il possibile contributo delle scienze statistiche sperimentali alla questione in oggetto:



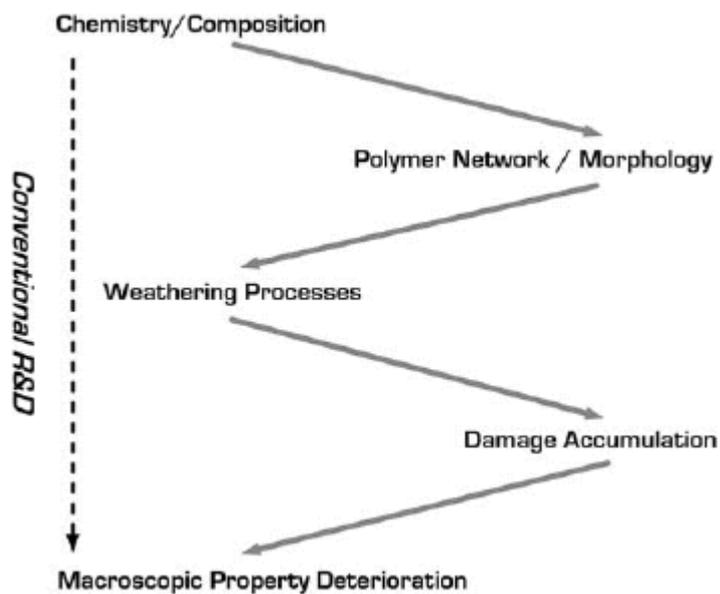
Vi è inoltre un altro fondamentale aspetto da considerare, quello legato all'Industria: essa esige che informazioni affidabili e pratiche siano ottenute il più velocemente possibile relativamente alla selezione dei prodotti migliori, così da soddisfare prontamente il cliente finale: il prodotto migliore possibile realizzato nel minor tempo possibile. L'Industria pertanto si avvale, come accennato nell'introduzione, dell'approccio empirico-statistico. E' nell'ambito di tale approccio che l'ingegneria dell'affidabilità, basata sulla teoria statistica dell'affidabilità [49-56], presenta il suo utilizzo più efficace: test di laboratorio condotti sui manufatti in condizione di alto stress (calore, concentrazione, UV, velocità) atti a generare distribuzioni di probabilità dei tempi di fallimento, senza attendere il fallimento nelle condizioni normali d'esercizio. La teoria dell'affidabilità è, per sua natura, generalista ed estendibile a qualunque cosa che si consuma, comprese le vernici: Martin, nel suo lavoro [21], propone l'utilizzo di tale strumento statistico nella conduzione ed elaborazione dei dati di un esperimento di *weathering* attinente ai sistemi vernicianti rispetto all'utilizzo dei metodi tradizionali della statistica fondati sostanzialmente solo su correlazioni in gran parte non parametriche. L'utilizzo della teoria dell'affidabilità richiede un gran numero di provini esposti, un gran numero di valutazioni, competenze statistiche non elementari e spesso software dedicati,

elementi questi generalmente indisponibili per la gran parte delle Industrie del Coating. Pertanto, benché abbia prodotto alcuni risultati interessanti in questo lavoro di tesi, la teoria dell'affidabilità non presenta in genere un favorevole rapporto in termini di risorse spese rispetto alle informazioni ottenute nella definizione dei tempi di vita con le confidenze richieste. Ciò sembra essere confermato da comunicazioni personali di Haillant e Crewdson, l'esperienza secolare di Lechler e dei competitor, la scarsità di letteratura (ad eccezione di Guseva [57]) in merito all'utilizzo della teoria in oggetto nel coating.

L'approccio meccanicistico, espresso in una letteratura estremamente copiosa, può dare certamente grossi contributi alla causa del *Service Life Prediction* attraverso la comprensione dei meccanismi responsabili della degradazione chimica, tuttavia ha due grandi limiti:

1. è *case-specific*: a rigore ogni singola formulazione, contenente anche 15-20 ingredienti, dovrebbe essere considerata nell'indagine dei meccanismi cinetici di degradazione
2. presenta risultati che molto raramente possono essere traslati in proprietà finali di utilizzo.

E' proprio per superare questi ostacoli che Croll [24] ha proposto un semplice framework atto a rendere più sistematica e trattabile l'analisi del fenomeno di degradazione del coating individuando delle unit process all'interno della stima dei tempi di vita, tempi di vita che dipendono dalle condizioni iniziali, dalla corretta valutazione dei processi degradativi, dall'ambiente e dalle richieste minime di servizio:



In tale schema la variazione delle proprietà con il periodo di esposizione è valutata con espressioni algebriche. Il primo passo contempla tutte le informazioni quantitative che si possono raccogliere in merito al coating e all'ambiente, tali informazioni servono per la definizione della costante di reazione di degradazione (*degradation rate parameter*). Elemento fondamentale del framework è che la degradazione sia causata da una moltitudine di ripetuti eventi casuali per i quali è possibile utilizzare l'approssimazione normale, superate le prime fasi di degradazione. Inoltre lo schema permette una conoscenza chimica/fisica del materiale che procede in direzione "bottom-up", tale

conoscenza potrebbe essere inclusa quantitativamente nei calcoli della velocità di accumulo del danno o nei conseguenti deterioramenti delle proprietà. se vi è una impossibilità nella definizione di espressioni algebriche è possibile avvalersi di un approccio teorico, numerico o simulato via tecniche Monte Carlo, benché la letteratura in merito non sia abbondante [58-63].

A proposito delle tecniche di simulazione si segnala qui che nella fase iniziale dell'attività sono state tentate implementazioni di metodi Monte Carlo classici al fenomeno di degradazione in termini di perdita di gloss: tali implementazioni non hanno conseguito a nostro parere risultati ritenuti significativi e soddisfacenti alla luce della complessità del sistema in esame.

## 2.2) Tecniche di predizione e modelli per i test di durabilità

Per definizione un test accelerato richiede che l'agente (gli agenti) degradante sia presente a livelli più alti rispetto a quelli in condizioni di servizio. La procedura generale è la misura del grado di degradazione attraverso la variazione delle proprietà di interesse in funzione del tempo di esposizione all'agente degradante, se necessario si utilizzano diversi livelli dell'agente (degli agenti) degradante preferibilmente secondo le modalità del Design of Experiments .

Schematicamente [64]:

$\Delta P = f(t)$ ; variazione delle proprietà P di interesse in funzione del tempo



$\frac{\Delta P}{\Delta t} = f(\text{agente})$ ; velocità di variazione delle proprietà P in funzione del livello di agente

degradante



estrapolazione nelle condizioni di esercizio

In linea di principio con queste relazioni è possibile predire la variazione della proprietà per lunghi tempi in presenza di bassi livelli dell'agente degradante (condizioni di servizio).

La bontà della predizione è dipendente criticamente dalla validità del modello assunto. Il frequente utilizzo di semplici confronti dei risultati dei test rispetto all'utilizzo di modelli è giustificato, come detto, da una mancanza di validità universale del modello, dalla complessità del materiale sotto indagine e da un eccessivo utilizzo di risorse in termini temporali e di elaborazione di dati.

La costruzione di un modello statistico che possa fornire ragionevoli estrapolazioni richiede

- corretta identificazione dell'agente o degli agenti degradanti
- valutazione quantitativa dell'effetto di diversi livelli dell'agente o degli agenti degradanti sulla proprietà sotto indagine
- valutazione delle incertezze atte a definire i limiti di confidenza della predizione.

La giustificazione teorica del modello costruito è certamente un elemento decisivo che depone per la bontà del modello, tuttavia molto spesso non è possibile e pertanto ci si avvale di modelli empirici, i quali tuttavia presentano forti limiti in termini di estrapolazioni

I modelli ricavati dai test accelerati richiedono la valutazione degli effetti dei parametri rispetto l'osservabile misurata [21, 50, 65]:

**Effetto della temperatura:** il modello di Arrhenius predice tempi di fallimento  $t_f$  in condizioni accelerate dovute ad aumenti di temperatura

$$t_f = A \exp(-E_0/RT)$$

Consente il calcolo del fattore di accelerazione AF tra la temperatura più alta  $T_2$  e quella più bassa  $T_1$  (generalmente assunta come temperatura di esercizio):

$$AF = \exp[E_0/R(1/T_1 - 1/T_2)].$$

Un modello più flessibile, ma più complicato è quello di Eyring:

$$t_f = AT^a \exp(-E_0/RT).$$

L'equazione di Arrhenius è la prima scelta per interpretare gli effetti della temperatura, ma non esiste una regola generale che può essere fornita per misurare la costante cinetica di reazione  $k$  da utilizzare nell'equazione. In genere si pone  $k = t_f$  relativo al 50°esimo percentile

**Effetto della radiazione:** il modello più diffuso e affidabile è quello presentato da Martin [21, 62]: il modello del dosaggio effettivo. Avvalendosi dell'esperienza condotta in campo biologico e medico, è possibile fare predizioni attraverso il dosaggio totale effettivo della radiazione UV, che tiene conto del fatto che:

- non tutta la radiazione UV viene assorbita
- non tutta la radiazione assorbita degrada fotoliticamente il materiale

Le assunzioni del modello attengono ai principi della fotochimica quali la legge di Lambert-Beer, la legge di Grothaus-Draper, l'indipendenza spettrale del danno (i contributi di ogni lunghezza d'onda fotoliticamente attive sono indipendenti e additivi) e la legge di reciprocità per la quale l'entità del foto responso -il danno- è direttamente proporzionale alla dose di energia fornita, indipendentemente dalle modalità in cui tale dose viene fornita [66, 67]. Il dosaggio effettivo totale  $D_{tot}$  è calcolato tramite il dosaggio effettivo istantaneo  $D_{eff}$ , per il coating è

$$D_{eff}(t) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_0(\lambda, t)(1 - e^{-A(\lambda)})\phi(\lambda)d\lambda$$

dove

$\lambda_{min}, \lambda_{max}$  = lunghezze d'onda minima e massima fotoliticamente effettive

$I_0(\lambda, t)$  = irradianza spettrale UV alla quale il materiale è sottoposto al tempo  $t$ . ( $\text{W cm}^{-2}$ )

$A(\lambda)$  = assorbanza spettrale del materiale

$\phi(\lambda)$  = resa quantica spettrale o spettro d'azione del materiale

$D_{\text{eff}}(t)$  = dosaggio effettivo istantaneo ( $\text{W cm}^{-2}$ ).

sperimentalmente i coefficienti di assorbimento spettrale e di resa quantica sono determinati in laboratorio con test a breve termine, mentre le misure di irradianza spettrale sono condotte sia in campo che in laboratorio.

Il dosaggio effettivo totale  $D_{\text{tot}}$  è quindi

$$D_{\text{tot}} = \int_{t_0}^{t_f} D_{\text{eff}}(t) dt$$

Ad esso è legato il danno materiale  $\Gamma$  da una specifica funzione detta funzione danno le cui forme possono essere le seguenti:

$$\Gamma = a D_{\text{tot}}$$

$$\Gamma = a D_{\text{tot}}^b$$

$$\Gamma = a e^{bD_{\text{tot}}}$$

con  $a$  e  $b$  costanti empiriche.

La resa quantica spettrale  $\phi(\lambda)$  del polimero è così definita:

$\phi(\lambda) = (\text{n}^\circ \text{ molecole degradate alla lung. d'onda } \lambda) / (\text{n}^\circ \text{ fotoni di lung. d'onda } \lambda \text{ assorbiti dal polimero})$

$\phi(\lambda) = 1 \rightarrow$  ogni fotone produce una reazione fotochimica (scissione)

$\phi(\lambda) < 1 \rightarrow$  processo competitivo di dissipazione del fotone assorbito come calore rispetto alla fotoreazione

$\phi(\lambda) > 1 \rightarrow$  processi di reazione a catena.

Per film polimerici  $\phi(\lambda)$  è pari a  $10^{-2}$ - $10^{-3}$ , essa dipende non solo dalla natura chimica del polimero, ma anche dallo spessore, dalla  $T_g$ , dal contenuto di solvente e umidità e ovviamente dalla formulazione chimica per quanto riguarda un coating.

Non c'è una procedura standard per la determinazione di  $\phi(\lambda)$  per materiali polimerici solidi, solitamente i valori sono stimati da variazioni delle proprietà macroscopiche del film (perdita di gloss, ingiallimento, variazioni delle proprietà meccaniche,...), trattandosi di valori relativi valutati alle varie lunghezze d'onda vanno normalizzati ossia la misura della degradazione ad ogni lunghezza d'onda è normalizzata dividendola con la misura della degradazione alla lunghezza d'onda che causa il massimo danno. Lo spettro ottenuto è stato definito *spettro d'azione* o

alternativamente *spettro di sensibilità alle lunghezze d'onda* (sensibilità relativa di una fotoreazione o sequenza di fotoprocessi in un polimero in funzione delle lunghezze d'onda della luce incidente). In pratica, come visto, non si utilizzano sorgenti monocromatiche, ma sorgenti luminose policromatiche e gli spettri di sensibilità del polimero così ottenuti, dipendenti specificamente da quella sorgente luminosa, sono definiti *spettri di attivazione*  $\Lambda(\lambda)$  :

$$\Lambda(\lambda) = I_0(\lambda)(1 - e^{-A(\lambda)})\phi(\lambda)$$

Per un materiale polimerico il massimo dello spettro di azione è intorno ai 290 nm mentre il minimo è osservato fra i 340 e 400 nm [62].

**Effetti cooperativi:** si tratta della generalizzazione del modello di accelerazione di Eyring che può contenere altri parametri di stress  $X_i$  non termico oltre alla temperatura interagenti o meno fra loro. Il caso più generale è

$$t_f = AT^a \exp [(-E_0/RT) + (b + c/T)X_1 + (d + e/T)X_2 + \dots].$$

Un tipico esempio dell'utilizzo di tale relazione è il modello a tre stress non interagenti temperatura  $T$ , voltaggio  $V$  e umidità  $RH$ :  $t_f = A e^{-E/RT} V^b RH^{-c}$  oppure la funzione danno associata all'equazione di Arrhenius:  $t_f = A \Gamma \exp(-E_0/RT)$ .

### 2.3) Fitting dei modelli attraverso i dati della degradazione.

La teoria dell'affidabilità si fonda sulla distribuzione dei tempi di fallimento  $t_f$  di numerosi campioni nominalmente uguali sottoposti a condizioni di elevato stress: la distribuzione ricavata è generalmente assimilabile a distribuzioni parametriche note quali ad esempio quella di Weibull o la Log-normale. Nei casi trattati il campione fallisce (dato non censurato) quando cessa di funzionare, oppure rimane funzionante oltre il tempo limite di prova (dato censurato): tale comportamento è ascrivibile al dualismo *pass or fail*.

Se il fallimento è direttamente relazionabile ad una variazione nel tempo di un certo parametro misurabile del prodotto, si apre la possibilità di misurare la degradazione nel tempo e di utilizzare tali dati per estrapolare i tempi di fallimento.

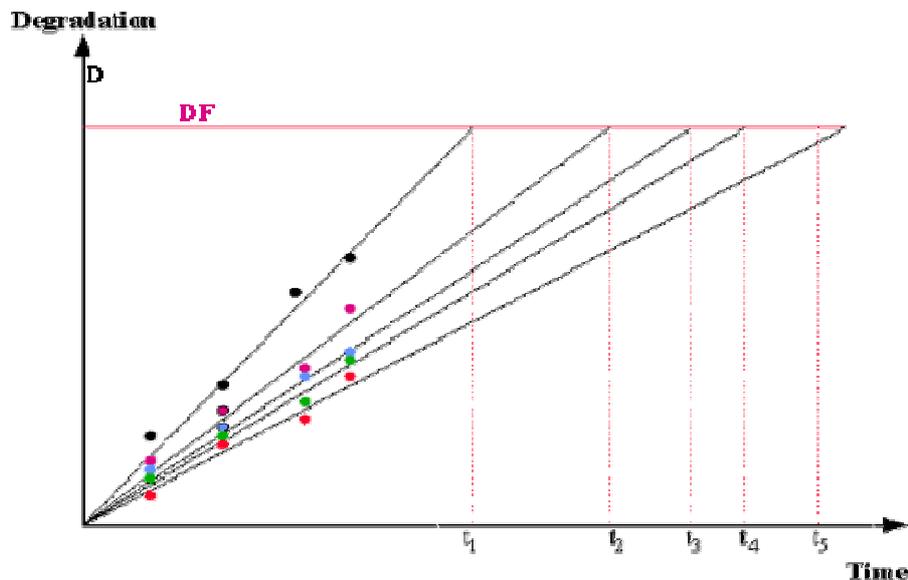
In tal caso valgono le seguenti assunzioni:

- il parametro misurabile di degradazione  $D$  nel tempo si muove monotonicamente verso una soglia critica di fallimento  $DF$  (distanza al fallimento) opportunamente ed arbitrariamente definita
- l'andamento è lineare nel tempo con una pendenza  $R$  (velocità di degradazione) che dipende sia dagli stress che il campione subisce nelle condizioni del test e sia dalle caratteristiche intrinseche (random) di ciascuno dei campioni uguali solo nominalmente. Spesso risulta necessaria una linearizzazione attraverso l'utilizzo di funzioni logaritmo o potenza.

- è preferibile che  $D$  parta da 0 a tempo zero, affinché le varie linee teoriche della degradazione di ciascun campione partano tutte dall'origine
- gli errori di misura hanno un impatto trascurabile rispetto all'accuratezza del modello

I principali vantaggi dell'analisi della degradazione sono: l'elevato numero di dati e quindi di informazione valutabile senza il vincolo dettato dalla necessità di fallimento, la ridotta durata temporale del test, la possibilità di usare basse condizioni di stress ed avere risultati più verosimili nei confronti delle normali condizioni d'uso. A fronte di tali vantaggi vanno segnalati i seguenti svantaggi: difficoltà nell'individuazione del parametro osservabile, difficoltà di linearizzazione dell'andamento di degradazione, incapacità di valutazione dei fenomeni di recupero, possibile presenza di significativi errori di misura che pregiudicano il modello.

Un semplice approccio è l'estensione di ciascuna linea di degradazione relativa ad un dato campione fino al valore  $DF$  in modo tale da ottenere un tempo di fallimento proiettato, come esemplificato in figura per 5 campioni sottoposti ad una medesima cella di stress



Noti i tempi di fallimento si stimano i parametri della distribuzione di vita per quella cella (la distribuzione tipicamente assunta è il modello Log-normale o Weibull), cioè la media campionaria e la deviazione standard (ossia  $\ln T_{50}$  e  $\sigma$  per la distribuzione Log-normale).

Date  $k$  celle ciascuna con diverse condizioni di stress è possibile il fitting del modello di accelerazione usando tutte le  $k$  medie ricavate. La stima dell'incertezza del modello è calcolabile con la radice quadrata della media – ponderale se è il caso- delle  $\sigma^2$  di ogni cella.

Attraverso la regressione lineare è applicabile un approccio più rigoroso nell'ipotesi di:

- $D = 0$  a tempo 0
- $DF$  è la stessa per tutti i campioni

Qui il modello è realizzato tramite *tutte* le letture di degradazione e non con i soli tempi di fallimento proiettati come precedentemente visto:

Sia  $D_{ijk}$  la misura di degradazione dello  $i$ -esimo campione alla  $j$ -esima lettura nella  $k$ -esima cella, mentre il corrispondente tempo di lettura sia  $t_{jk}$ . Tale singola lettura fornisce una stima della velocità di degradazione (pendenza)  $D_{ijk}/t_{jk}$  nella semplice, ma ragionevole assunzione lineare:

$$(\text{velocità di degradazione}) \times (\text{tempo trascorso}) = (\text{quantità di degradazione})$$

al fallimento si ha

$$(\text{velocità di degradazione}) \times (\text{tempo di fallimento, } t_f) = DF$$

pertanto vale la relazione che consente di stimare il  $t_f$  da una singola lettura:

$$DF/t_f = D_{ijk}/t_{jk} \quad t_f = t_{jk} DF/D_{ijk}$$

$$y_{ijk} = \ln t_f = \ln DF - (\ln D_{ijk} - \ln t_{jk})$$

Nel caso di un modello di Arrhenius, nota la temperatura  $T_k$  della  $k$ -esima cella e  $y_{ijk}$  attraverso un programma di regressione è possibile calcolare il coefficiente pre-esponenziale  $A$  (come  $\ln A$ ) e  $E_0$ :

$$\ln t_f = \ln A + (-E_0/kT_k), \quad y_{ijk} = a + bx_k$$

$$a = \ln A \quad b = -E_0$$

Assumendo una distribuzione di  $t_f$  log-normale, l'errore quadratico medio del fitting di regressione può essere considerato stima di  $\sigma^2$  della distribuzione.

Se, per esempio,  $t_f = DF/R$  è log-normale ne segue che anche la velocità di degradazione  $R$  ha una distribuzione log-normale con media determinata attraverso i parametri del modello di accelerazione: l'aleatorietà in  $R$  deriva dalla variabilità caratteristica intrinseca ad ogni campione.

Con tale approccio ciascuna singola lettura dell'  $i$ -esimo campione realizzata al  $k$ -esimo tempo contribuisce alla definizione del tempo di fallimento medio dei campioni sottoposti alle condizioni di stress caratterizzanti la  $k$ -esima cella.

## CAPITOLO 3

### Sezione sperimentale

#### 3.1) I prodotti vernicianti ed i test di laboratorio

Nella fase iniziale dell'attività sono state considerate finiture di colore bianco e nero di diversa natura chimica e quindi con diversa risposta al weathering:

- sistema poliaccriluretanico, poliolo acrilico reticolato con isocianato alifatico (sistema bi componente)
- sistema alchidico, poliestere modificata con oli essiccante per ossidazione atmosferica (sistema monocomponente)
- sistema acrilico termoplastico, acrilica termoplastica ad essiccazione (sistema monocomponente)
- sistema poliepossiammidico, epossidica da epiclorigidrina e bisfenolo A reticolata con addotto poliammidico (sistema bicomponente)

Il sistema acriluretanico, alla luce delle sue elevate resistenze all'esterno è stato in seguito considerato poco significativo per le finalità dell'attività di tesi: esso presenta solo qualche sintomo di degradazione dopo 2 anni abbondanti di esposizione all'esterno e non consente una ragionevole modellizzazione della degradazione nell'ambito del periodo di attività di dottorato.

I sistemi monocomponente sono sensibili al *weathering*, con risposte diverse in virtù della diversa natura chimica, e di essi si presenteranno sommariamente risultati e modelli mentre il sistema oggetto del maggior scrutinio sperimentale è quello epossidico, notoriamente molto sensibile agli agenti di degradazione atmosferica e quindi sistema ideale per essere modellizzato.

Da un punto di vista merceologico i sistemi vernicianti valutati appartengono tutti alla medesima classe delle finiture (top coat) e sono tutti commercialmente disponibili come *binder* neutri tinteggiabili con basi colorate concentrate non filmogene.

Per la realizzazione dei provini i prodotti vernicianti sono stati applicati a spruzzo pneumatico su adeguati supporti in alluminio o ABS seguendo le modalità applicative e di essiccazione segnalate nelle schede tecniche dei prodotti (reperibili sul sito [www.lechler.it](http://www.lechler.it))

Oltre all'esposizione all'esterno, le indagini sperimentali di laboratorio compiute sui sistemi per la valutazione delle resistenze ai diversi stress sono state inizialmente le più diverse (si veda paragrafo 1.3):

resistenza alla camera umido statica (40°C e 100% di umidità relativa)  
resistenza al calore secco  
resistenza alle immersioni in acqua a T° nota  
resistenza all'UV- con A (ASTM G154,340 nm)  
resistenza all' UV-con B (ASTM G154,313nm)  
resistenza al WOM (ASTM G155)

Tuttavia il test di invecchiamento accelerato più significativo, che maggiormente si è prestato ad un confronto con i risultati ottenuti dall'esposizione naturale, è stato il WOM, coerentemente con quanto atteso, e pertanto si è ritenuto opportuno presentare le varie elaborazioni e modelli alla luce dei dati di tale test

Software di elaborazione dati: Statgraphics Centurion XV

### **3.2) Radiazione solare e orientazione**

Pur essendo la radiazione solare la causa dominante riconosciuta della degradazione dei materiali esposti all'esterno, in letteratura sono scarsi gli articoli relativi alla radiazione solare effettivamente ricevuta dal materiale in funzione della orientazione, dell'angolo di inclinazione rispetto il piano della superficie terrestre e del periodo di esposizione[9].

I principi, le definizioni e le equazioni trigonometriche necessarie per il calcolo della radiazione solare incidente su superfici inclinate e diversamente orientate nell'anno sono presentati nei dettagli in appendice. Tali procedure di calcolo, spesso utilizzate nell'ambito dell'ingegneria solare, sono state da noi implementate per la determinazione della radiazione che effettivamente colpisce i provini esposti diversamente orientati ed inclinati.

Un altro aspetto poco osservato in letteratura è il contributo che ciascuna delle tre componenti della radiazione solare totale, ossia diretta, diffusa e riflessa, fornisce alla degradazione del provino verniciato esposto. A Nord avremo, alle nostre latitudini, un contributo della radiazione solare diretta trascurabile rispetto a quello della radiazione solare diffusa o riflessa dalla superficie circostante il provino. Pertanto risulta fondamentale riuscire a scomporre i tre contributi della radiazione solare globale in radiazione incidente diretta, radiazione diffusa e radiazione riflessa. Esistono in proposito metodi e modelli atti a risolvere, con un certo grado di approssimazione, la questione, quali il metodo di Liu-Jordan o i modelli ASHRAE (America Society of Heating, Refrigerating and air-Conditioning Engineers, [www.ashrae.org](http://www.ashrae.org)), tuttavia nel ns. caso, avendo a disposizione il dato reale di irradianza ( $W/m^2$ ) solare ricevuta nel tempo (campionamento ogni mezz'ora) da una superficie esposta verso Sud a  $45^\circ$  di inclinazione, si è preferito optare per l'utilizzo della relazione presente nella norma UNI 8477 (Appendice) del 1985 avvalendosi dei dati reali misurati dalla stazione meteo Lechler, sita nel campo esposizioni Lechler ove sono stati condotti i test di invecchiamento naturale

Coordinate sito di esposizione Lechler:

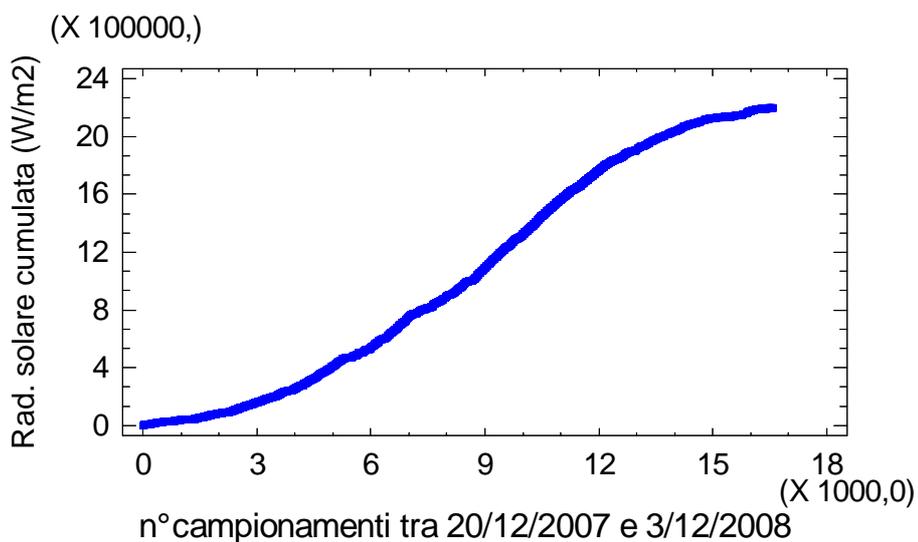
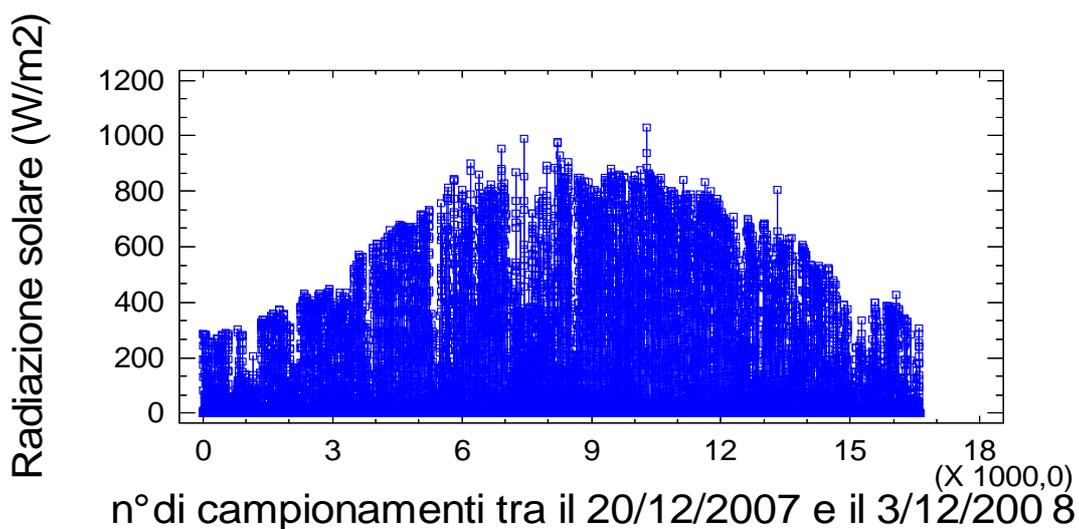
Latitudine  $45^\circ 46' 58''$  Nord

Longitudine  $9^\circ 03' 48''$  Est

Altitudine 298 m slm

Angolo di inclinazione  $45^\circ$

Il campionamento ogni 30 minuti consente di costruire la distribuzione dell'intensità della radiazione solare (irradianza) in un determinato periodo espressa in  $W/m^2$ , ad esempio il grafico che segue è relativo al periodo compreso tra il 20 Dicembre 2007 ed il 3 Dicembre 2008



Si osservi come la radiazione solare cumulata non cresce linearmente in funzione del tempo trascorso, condizione ben diversa dai test artificiali dove l'irraggiamento è costante nel tempo e quindi la radiazione cumulata cresce linearmente nel tempo.

Sono stati esposti presso il sito Lechler, latitudine 45° 46' Nord, i vari provini nelle seguenti condizioni di orientazione e inclinazione rispetto al piano orizzontale:

- Nord, 90°
- Est, 90°
- Ovest, 90°
- Sud, 90°
- 0°
- Sud, 45° (ASTM D1014)

### 3.3) Sistema epossi poliammidico

Le osservabili valutate sono state l'ingiallimento e la perdita di gloss, i valori critici di fallimento sono i seguenti:

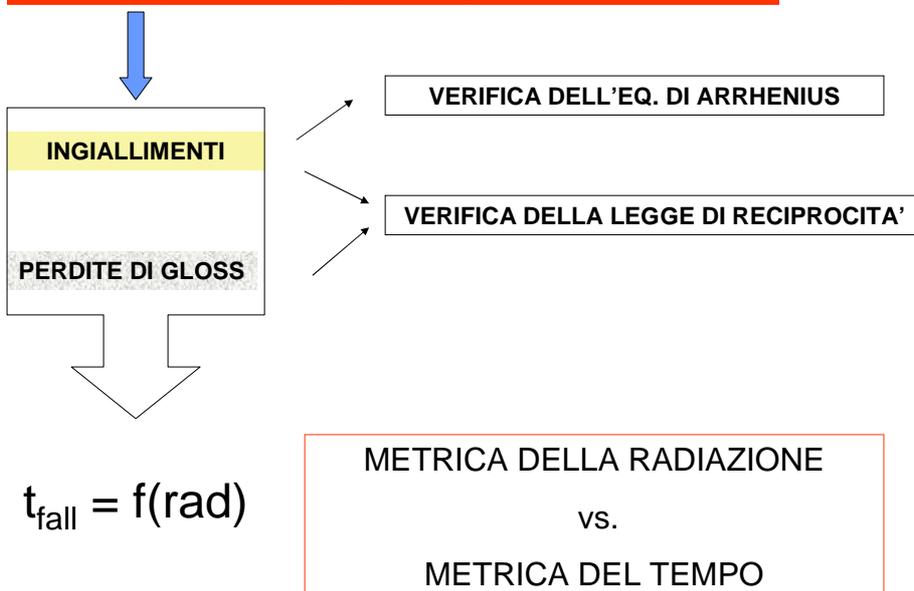
ingiallimento, soglia critica  $Db=2$  (Spazio CIE Lab)

perdita di gloss 60°, soglia critica perdita del 20%

perdita di gloss 20°, soglia critica perdita del 30%

Come esemplificato nello schema seguente ci si propone di validare l'equazione di Arrhenius e la legge di reciprocità, ciò ci consente di valutare la metrica del tempo, comunemente utilizzata nell'Industria, rispetto alla metrica della radiazione.

**Radiazione solare: agente degradante dominante**



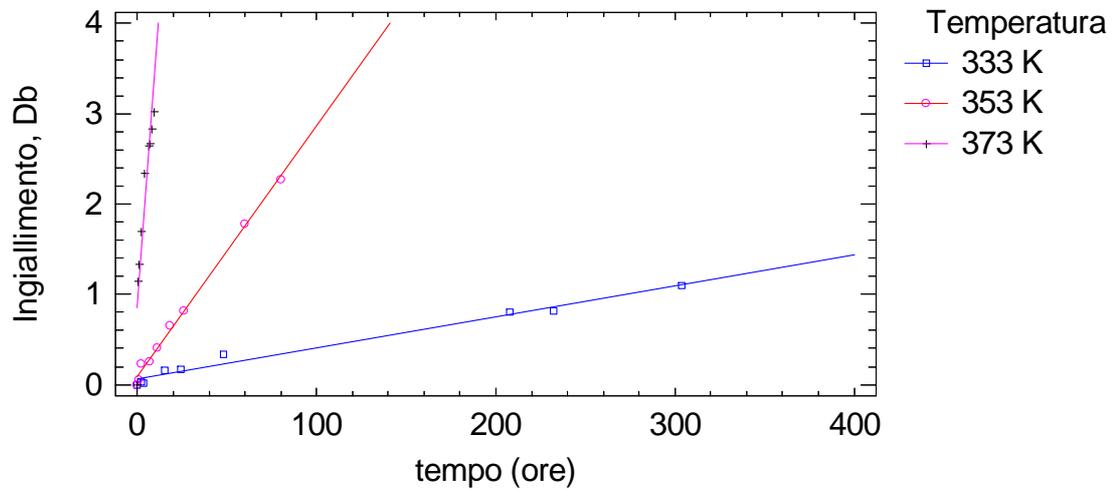
Il sistema epossipoliammidico, generalmente destinato per manufatti siti all'interno, è stato oggetto della maggior indagine sperimentale in virtù della nota bassa resistenza alla radiazione solare. I dati ricavati sono stati statisticamente elaborati secondo le metodologie più opportune per ottenere il massimo dell'informazione finalizzata alla realizzazione di modelli.

#### **3.3.1) Verifica dell'equazione di Arrhenius.**

E' noto che il sistema in oggetto ha notevole tendenza all'ingiallimento per azione della radiazione e della temperatura. Per valutare il singolo effetto della temperatura sono stati posti tre lamierini bianchi in forno ventilato rispettivamente a 333 K , 353 K e 373 K. Sono stati quindi misurati i valori nel tempo di  $Db$ .

#### Regressione semplice

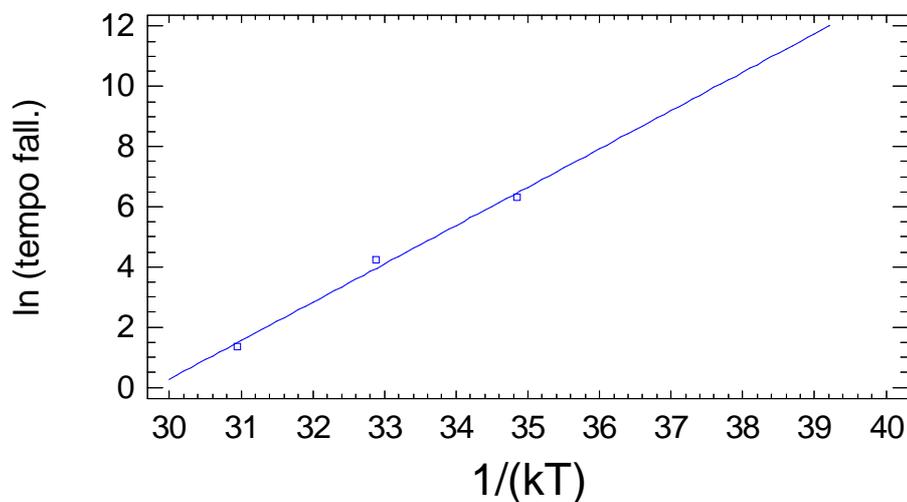
Il grafico mostra i punti e le relative linee di regressione semplice



Temperatura (K)	Equazione di regressione	Coeff. correlazione	Tempo fallimento in h proiettato a Db=2	errore
333	$Db = 0,0617763 + 0,00343576*t$	0,991329	556	33,5
353	$Db = 0,0838864 + 0,0278294*t$	0,997334	68,6	2,14
373	$Db = 1,16385 + 0,216778*t$	0,988431	3,86	0,427

Calcolati i tempi al fallimento osservati o proiettati a Db=2, è possibile verificare l'equazione di Arrhenius come indicato nel capitolo 2.3.

Si mostra di seguito il caratteristico grafico:



$$\ln(T_f) = -37,9281 + 1,27365*(kT)^{-1}$$

Coefficiente di correlazione = 0,995311

Per  $(kT)^{-1} = 39,61$  ( $T = 293K$ ),  $\ln(T_f) = 12,52$

Errore associato calcolato secondo la prop. degli errori: 6,38

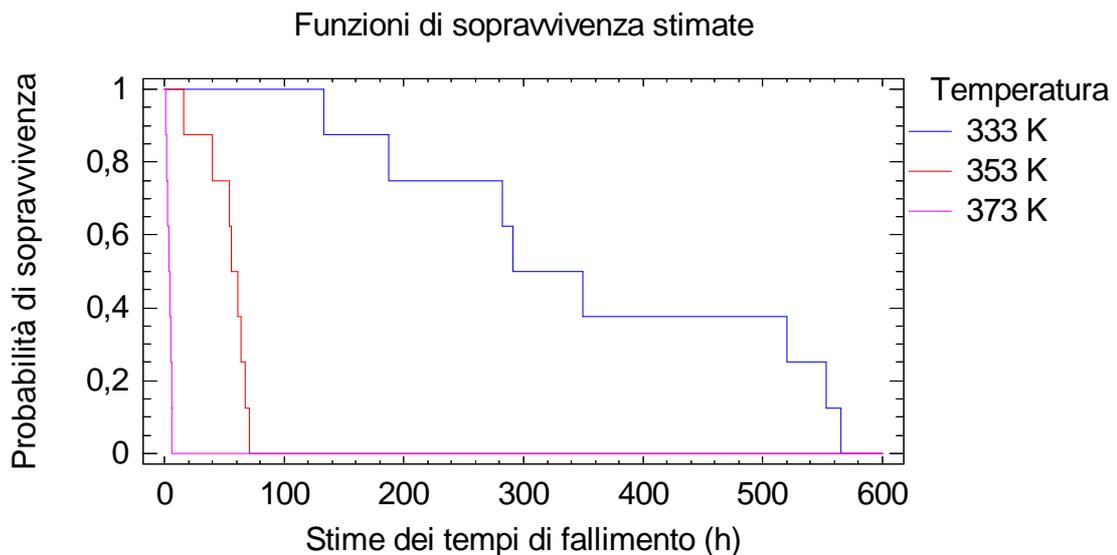
$T_f = 273578$  h pari a ca. 31 anni

$$T_f = 3,37315 \times 10^{-16} e^{(1,27365/kT)}$$

### Regressione dei tempi di vita

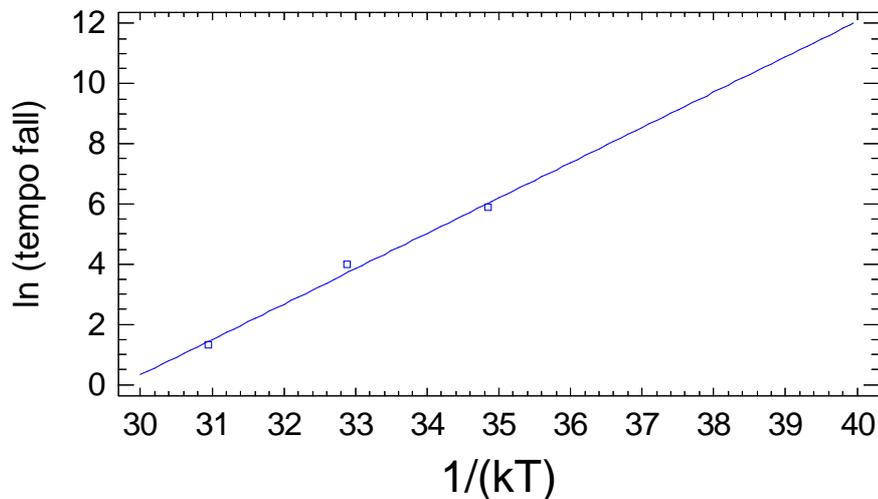
Come visto nel paragrafo 2.3 è possibile una seconda metodologia di calcolo capace di dedurre da ciascuna lettura un tempo al fallimento e quindi di realizzare un grafico di Arrhenius impostato su una valutazione dei tempi di vita distribuiti parametricamente (secondo la distribuzione di Weibull) oppure distribuiti non parametricamente

Poiché il test di Kolmogorov-Smirnov per la bontà del fitting rigetta l'ipotesi che i dati derivino da una distribuzione di Weibull con una confidenza del 95 %, si procede con una valutazione non parametrica:



Temperatura (K)	Tempo di fallimento medio (h)	Errore standard (h)
333	360	59,3
353	53,4	6,31
373	3,69	0,690

Di seguito il caratteristico grafico



$$\ln(T_f) = -34,886 + 1,17377 \cdot (kT)^{-1}$$

Coefficiente di correlazione = 0,994812

Errore associato calcolato secondo la prop. degli errori: 6,18.

Per  $(kT)^{-1} = 39,61$  (per  $T = 293K$ ),  $\ln(T_f) = 11,61$   $T_f = 110194$  h pari a ca. 13 anni

$$T_f = 7,06647 \times 10^{-16} e^{(1,17377/kT)}$$

Con coefficienti di correlazione così alti l'equazione di Arrhenius è pertanto da considerarsi verificata nel caso in cui l'unica sorgente di degradazione risulti essere la temperatura, tale caso simula la durabilità del sistema verniciante epossidico bianco (o colori chiari) per manufatti posti all'interno.

<b>Previsioni</b>	<b>Regr.semplice</b>	<b>Regr.dativita</b>
<b>Pseudo <math>E_{attiv.}(eV)</math></b>	1,27365	1,17377
<b>tempo al fall a 293K</b>	31 anni	13 anni

Piccole variazioni all'esponente generano sensibili variazioni nel valore di  $E_{att}$  e quindi nella durata espressa in anni.

Benché l'errore sia elevato in entrambi i casi, l'affidabilità maggiore è data dalla regressione non parametrica dei dati di vita in virtù del numero molto più elevato di misure elaborate per ottenerla (si veda par.2.3). L'informazione ricevuta in termini di durata in anni, ca. 13 per  $Db = 2$ , è coerente con l'esperienza empirica dell'ingiallimento di manufatti verniciati con sistemi epossipoliamicidici posti all'interno (non sottoposti a radiazione solare) alla temperatura di 20°C.

### 3.3.2) Ingiallimenti (Db), invecchiamento accelerato: Weather-o-meter (ASTM G155)

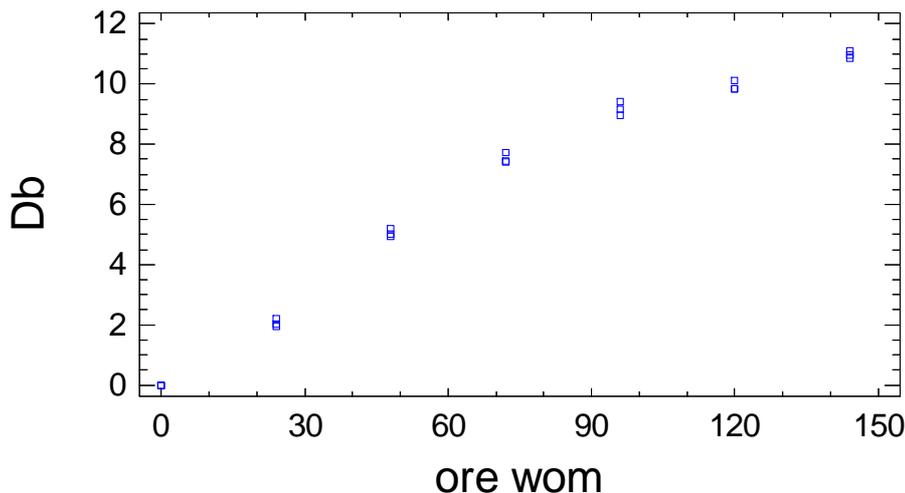
#### Weather-o-meter (WOM) ASTM G 155

Lo strumento presenta una potenza di riferimento costante di  $0,35 \text{ W/m}^2$  a  $340 \text{ nm}$ .

Nel caso di esposizione a test accelerati con radiazione della sorgente luminosa costante nel tempo, la metrica della radiazione coincide con la metrica del tempo e vale la seguente semplice relazione:

$$E_{(340\text{nm})} [\text{KJ/m}^2] = 0,35 [\text{W/m}^2] \times 3,600 [10^3\text{s}] \times \text{Ore}_{\text{wom}} [\text{h}]$$

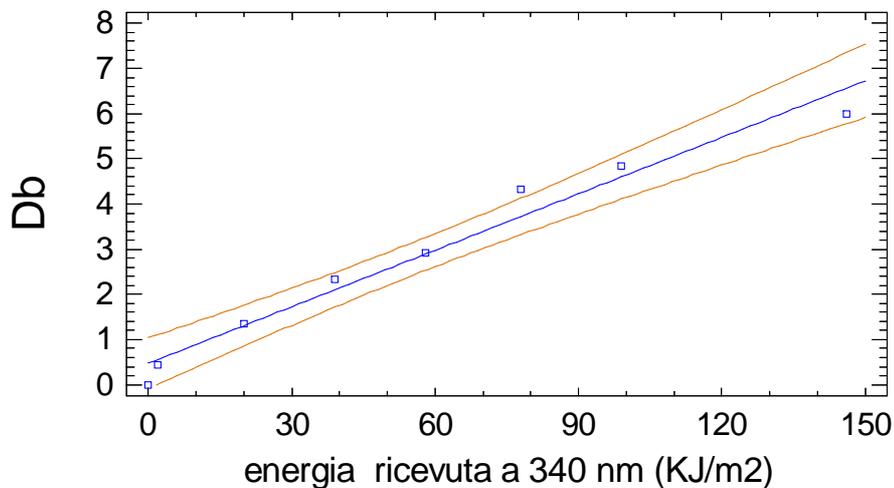
Sono state condotte prove di screening in triplo per valutare l'entità dell'errore associato alla misura del Db di ciascun dei tre provini: trattandosi di uno strumento di laboratorio i cui parametri di funzionamento sono rigorosamente controllati le differenze fra gli ingiallimenti dei tre provini (applicati nelle medesime condizioni naturalmente) sono estremamente ridotte (inferiori al 4% rispetto la misura media), come esemplificato nel seguente grafico:



Da questa prima valutazione emerge come l'ingiallimento sia direttamente proporzionale alle ore di WOM, almeno per valori di Db inferiori a 10. Nel caso di una esposizione al WOM, *con radiazione continua emessa costante nel tempo*, l'ingiallimento sembra seguire una legge lineare.

Tuttavia, per una valutazione quantitativa, risulta necessaria una misura dell'ingiallimento con un numero di letture maggiori nell'intorno delle 20-40 ore. Poiché l'errore è trascurabile le valutazioni sono realizzate su un singolo provino.

Nel grafico seguente si presentano le letture ed il relativo modello con gli intervalli di confidenza espresse in funzione dell'energia ricevuta a  $340 \text{ nm}$ :

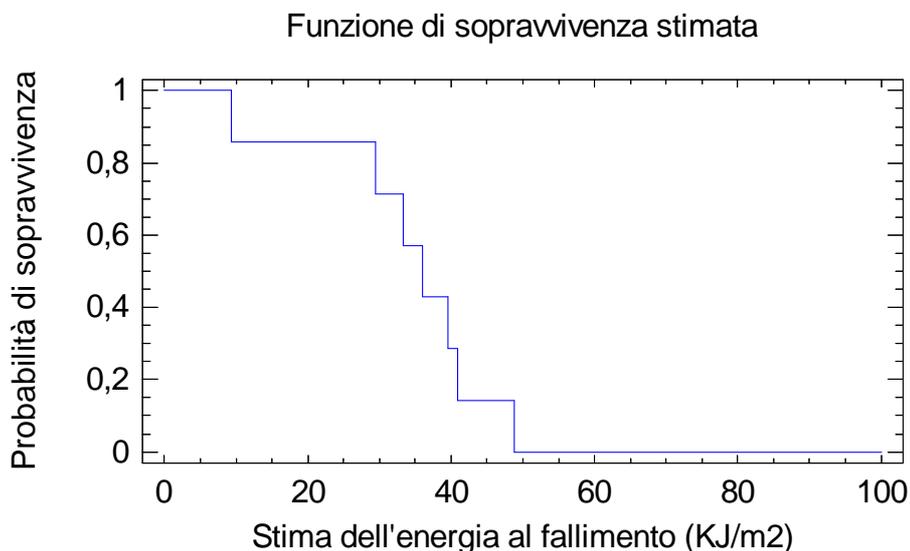


$$Db = 0,475076 + 0,0418086 * E_{(340 \text{ nm})}$$

Coefficiente di correlazione = 0,983205

**Valore critico: 36,5 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (29 h) per Db=2, errore pari a 10,3 KJ/m<sup>2</sup> (8,2 h)**

Secondo la metodologia di regressione dei dati di vita si ottengono i seguenti risultati:



**<Rad><sub>fall Db=2</sub> = 33,9 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (27 h) errore standard = 4,7 KJ/m<sup>2</sup> (3,7 h)**

#### Conclusioni:

- per il sistema sotto esame l'agente di degradazione (ingiallimento) dominante è la radiazione della sorgente

- nell'ambito dell'errore sperimentale la cinetica di degradazione in termini di ingiallimento è approssimabile con una funzione lineare come riportato in letteratura (Croll)
- conferma della legge di reciprocità: nei range considerati esiste una proporzionalità diretta fra radiazione ricevuta e entità del danno.

### 3.3.3)Ingiallimenti (Db),invecchiamento naturale: esposizioni all'esterno

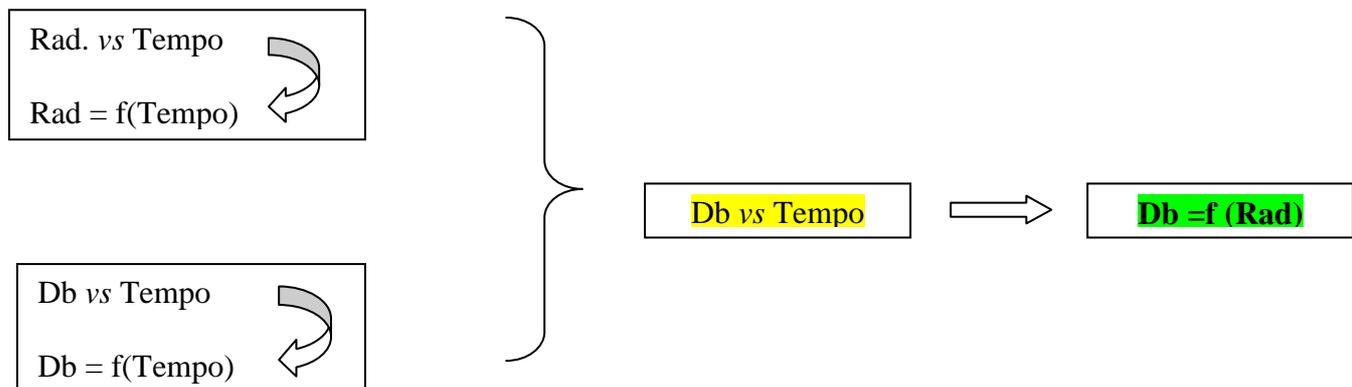
L'esposizione del sistema verniciante in oggetto al WOM mostra un ingiallimento che segue una legge lineare rispetto all'energia ricevuta dalla sorgente luminosa ( $0,35\text{W/m}^2$  a 340 nm).

Alla luce di quanto osservato nel test accelerato di laboratorio, scopo delle seguenti esperienze è verificare

- se l'agente degradante in massima parte responsabile dell'ingiallimento sia la radiazione solare
- se la cinetica di degradazione sia assimilabile ad una legge lineare fra l'ingiallimento e l'agente degradante.

In tal caso agenti degradativi non simulabili al WOM, quali pioggia battente, neve, vento, inquinamenti etc. darebbero un contributo trascurabile o nullo all'ingiallimento.

Si riporta nel seguente schema la procedura sperimentale implementata:



La radiazione accumulata dal provino durante il periodo di esposizioni verrà generalmente espressa in  $\text{W/m}^2$ , tuttavia, in virtù del campionamento costante ogni 30 minuti, valgono sempre le seguenti relazioni:

$$Rad_{cum} = \sum_{i=1}^n W_i = \frac{1}{\Delta t} \sum_{i=1}^n E_i = \frac{1}{\Delta t} E_{cum} \Rightarrow E_{cum} = 1,8 \cdot Rad_{cum}$$

dove

$Rad_{cum}$  = intensità di radiazione solare (irradianza) in  $W/m^2$  accumulata nel tempo di esposizione

$E_{cum}$  = energia della radiazione solare in  $kJ/m^2$  accumulata nel tempo di esposizione (dose)

1,8 = termine di intervallo temporale espresso in s/1000 (30 minuti = 1800 s)

Coordinate sito di esposizione Lechler:

Latitudine 45° 46' 58'' Nord

Longitudine 9° 03' 48'' Est

Altitudine 298 m slm

Osservabili di degradazione misurate:

ingiallimento (Db) su lamierino bianco

Spettrofotometro: Datacolor SF600 Plus-CT

Per quanto attiene agli errori associati alle letture colorimetriche, prove di screening iniziale hanno evidenziato che letture realizzate su diverse posizioni del pannellino e su più pannellini nominalmente uguali esposti nelle medesime condizioni hanno registrato deviazioni standard percentuali inferiori del 3%. Pertanto ciascuna esposizione è stata condotta con un singolo provino con un n° di letture colorimetriche sullo stesso pari a tre.

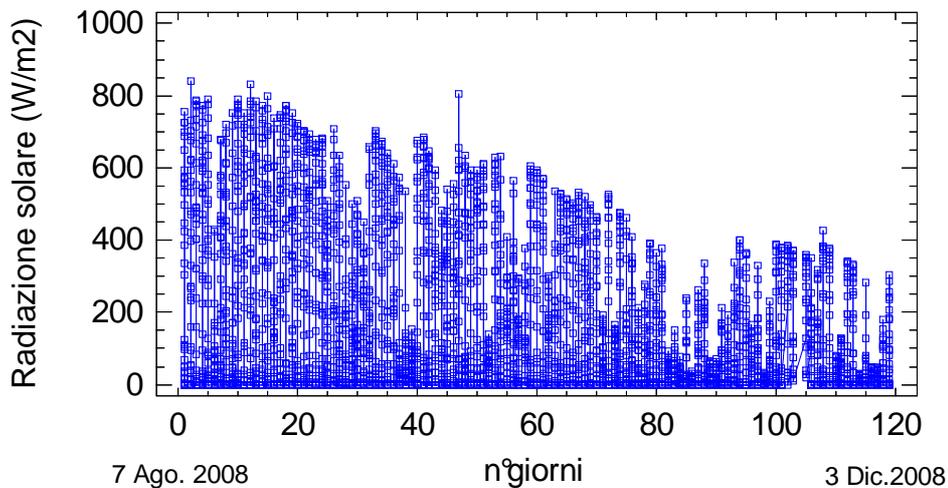
La sensibilità strumentale dello spettrofotometro è 0,2% sul valore di percentuale di riflettanza misurato ad una data lunghezza d'onda relativamente alla piastrella bianca di calibrazione (Certificato di calibrazione Datacolor).

#### Valutazione dal 7 Agosto 2008 – 3 Dicembre 2008

Inclinazione 90°, direzioni Nord, Sud, Est e Ovest

Inclinazione 0°

Nei grafici seguenti la distribuzione della radiazione solare e la radiazione solare cumulata nel primo periodo secondo i dati rilevati dalla stazione meteo (angolo di inclinazione 45°):

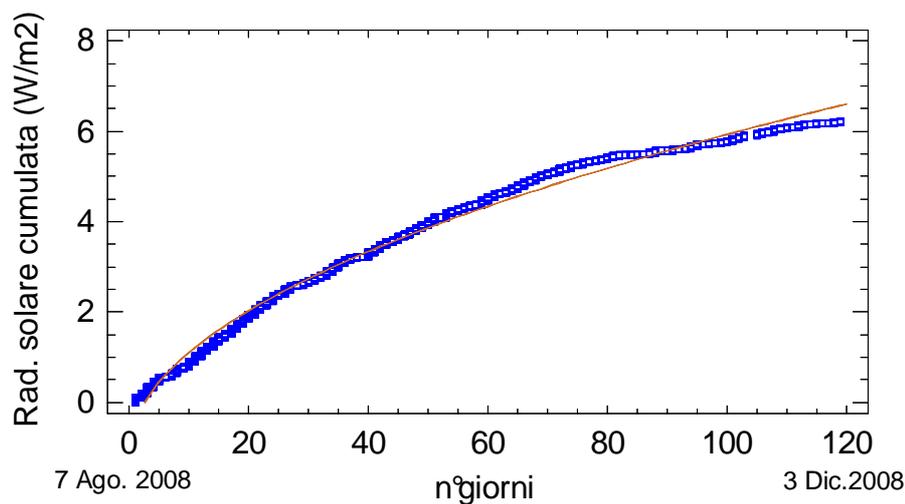


L'andamento della radiazione solare cumulata  $Rad_{cum}$  nell'intervallo di tempo definito dai giorni di esposizione  $t_g$  è ben modellato da un eq. del tipo  $y = a + bx^{0,5}$ , specificamente:

$$Rad_{cum} = -112625 + 70562 * (t_g)^{0,5}$$

Coefficiente di correlazione = 0,994988

(X 100000,)

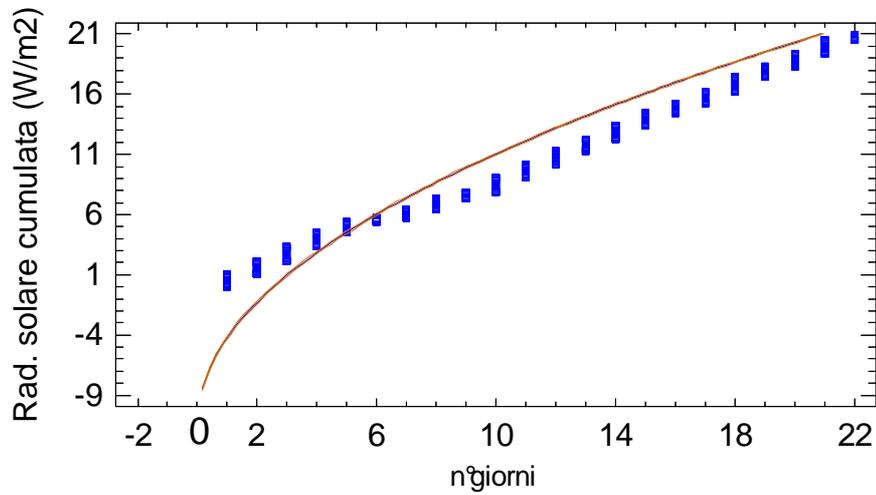


Emerge subito la problematica di plausibilità fisica del modello per la quale a tempo 0 (cioè  $t_g = 0$ ) dovrebbe essere naturalmente nulla la radiazione ( $Rad_{cum} = 0$ ).

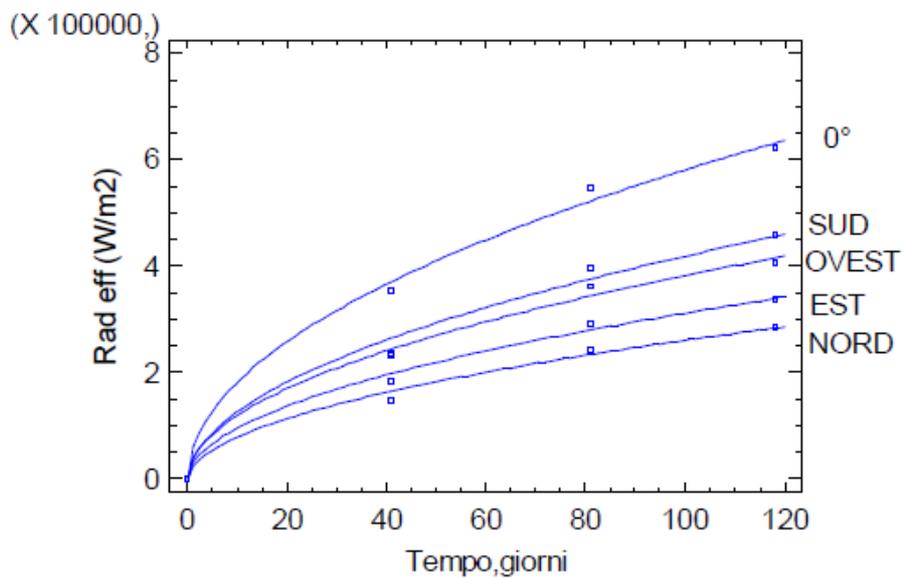
Risulta però evidente la natura statistica delle funzioni ricavate: per una plausibilità fisica dei modelli adattati è necessario imporre dei campi di esistenza del modello stesso. In questo caso il

modello ottenuto si può considerare valido  $t_g > 4$  giorni, come ben esemplificato nel grafico successivo che riporta in dettaglio i valori dei primi 22 giorni con il modello adattato:

(X 10000,0)



Per le condizioni geometriche di esposizione di questa prima valutazione il grafico successivo riporta l'andamento della radiazione accumulata nel tempo effettivamente ricevuta (calcolata secondo quanto riportato in appendice)



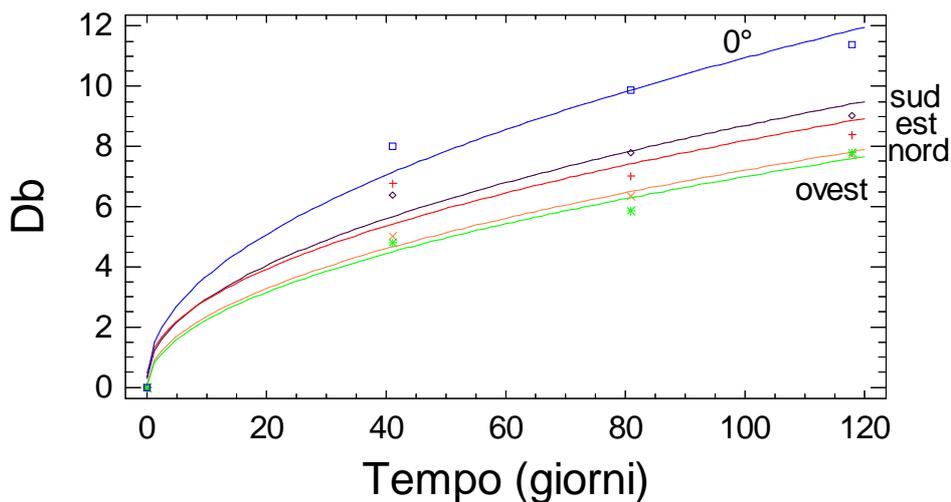
In tutti i cinque casi la forma matematica dell'equazione di miglior fitting è sempre la stessa, ove il coefficiente  $b$  è massimo nel caso  $0^\circ$  e minimo nel caso Nord, come da attendersi:

$$Rad = a + b (t_g)^{0,5}$$

	equazione della Rad. effettiva vs tempo	Coeff. correlazione
Nord	$-5385,37 + 26592,4*(t_g)^{0,5}$	0,995399
Sud	$-8515,87 + 42668,8*(t_g)^{0,5}$	0,994924
Est	$-4012,27 + 31543,6*(t_g)^{0,5}$	0,997023
Ovest	$-1792,17 + 38361,1*(t_g)^{0,5}$	0,997379
0°	$-2938,15 + 58299,1*(t_g)^{0,5}$	0,997672

Si presentano di seguito i grafici relativi all'ingiallimento con le curve di regressione che meglio si adattano ai punti, in tutti i casi la forma matematica di miglior fitting è la stessa di quella precedentemente vista:

$$Db = c + d (t_g)^{0,5}$$



	equazione dell'ingiallimento Db vs tempo	Coeff. correlazione	Tempo fall. Db=2 (giorni)
Nord	$0,118177 + 0,709181*(t_g)^{0,5}$	0,997558	7
Sud	$0,289822 + 0,839899*(t_g)^{0,5}$	0,992097	4
Est	$0,283944 + 0,772264*(t_g)^{0,5}$	0,990011	5
Ovest	$0,0516112 + 0,694191*(t_g)^{0,5}$	0,994847	8
0°	$0,348304 + 1,05943*(t_g)^{0,5}$	0,992854	2

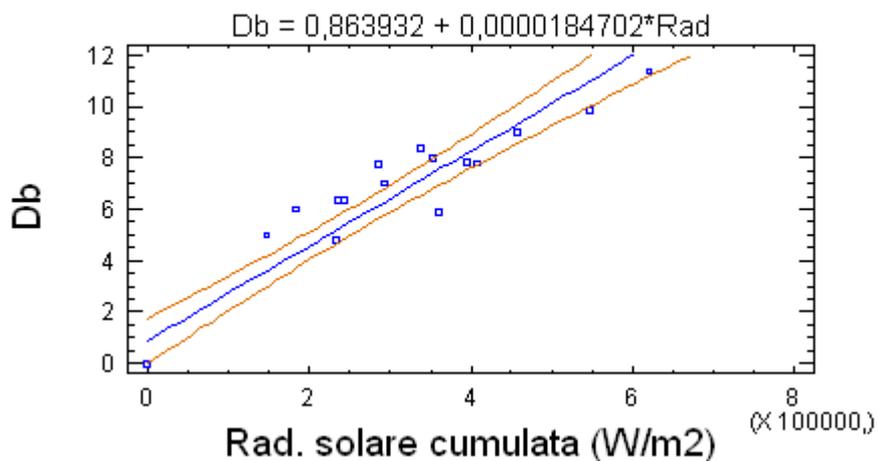
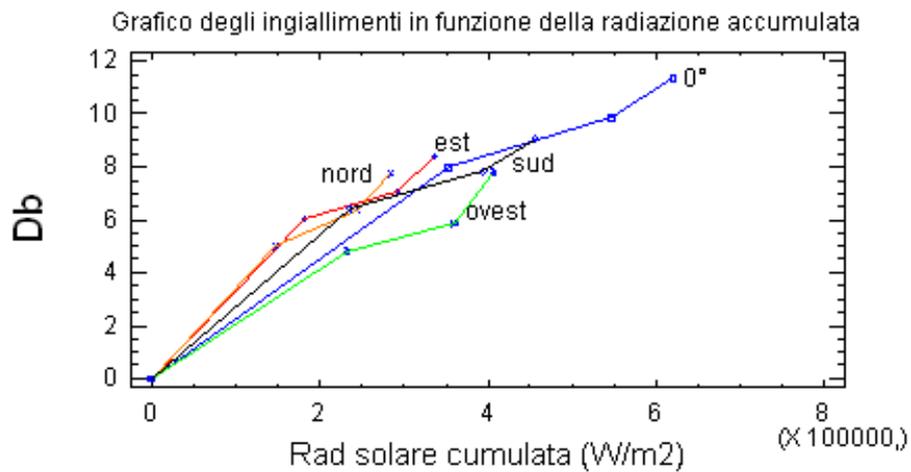
Poiché  $Rad = a + b (tempo)^{0,5}$  e  $Db = c + d (tempo)^{0,5}$ , con il medesimo esponente in entrambe le relazioni, ne consegue che:

$$Db = a' + b' (Rad)$$

ossia l'ingiallimento è formalmente una funzione lineare della radiazione solare ricevuta, per la quale è possibile calcolare i coefficienti  $a'$  e  $b'$ .

La linearità osservata giustifica una valutazione sperimentale della degradazione in funzione della radiazione solare accumulata nelle varie orientazioni.

Poiché la degradazione a  $Db = 2$  si suppone essere funzione di *una data* quantità di radiazione ricevuta (valore univoco raggiunto in tempi diversi in funzione delle posizioni e orientazioni) i punti rilevati sperimentalmente dell'ingiallimento vs. la radiazione solare effettivamente ricevuta dovrebbero giacere su una retta:



$$Db = 0,863932 + 1,84702 \times 10^{-5} * Rad_{cum}$$

Coefficiente di correlazione: 0,955312

E' interessante notare che una tale linearità non è presente nella valutazione dell'ingiallimento in funzione del tempo esposto: *essa fa supporre, nell'intervallo di tempo considerato, una proporzionalità diretta fra radiazione accumulata e danno subito, verificando così la legge di reciprocità.*

Si osservi tuttavia l'assenza di valori prossimi a  $Db=2$ , ciò rende poco affidabile questa valutazione non solo per il ridotto numero dei dati sperimentali misurati, ma anche perché la concentrazione di tali punti è appunto ben al di là della soglia critica.

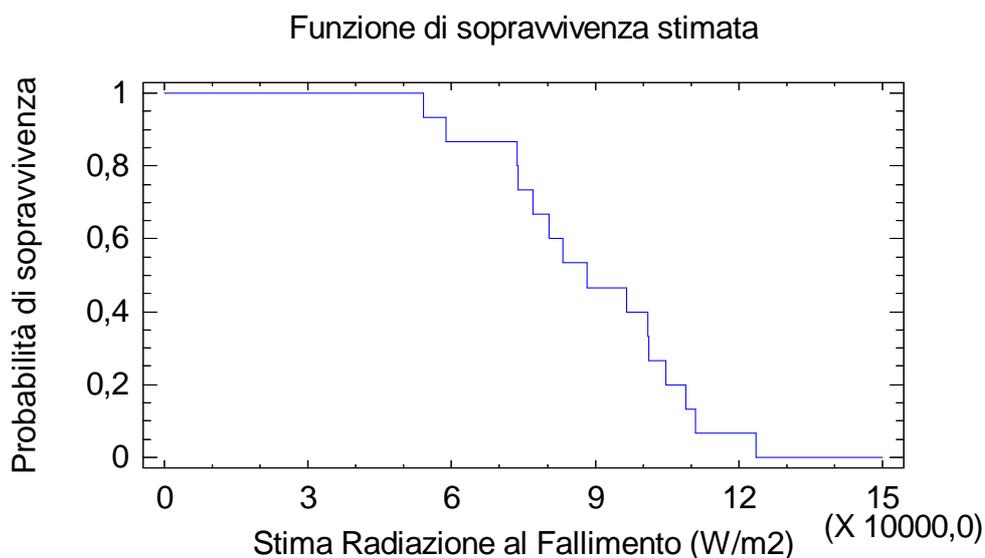
L'estrapolazione del valore critico di radiazione accumulata tale da conferire un ingiallimento pari a  $Db=2$  *prescindendo dall'orientazione del campione* risulta così essere relativamente significativo

**Valore critico: 78300 W/m<sup>2</sup> per  $Db=2$ , errore pari a 12500 W/m<sup>2</sup>**

Una analoga analisi più affidabile è stata quindi condotta nel periodo seguente dal 19 Gennaio 2009 al 20 Luglio 2009

In virtù della linearità osservata è possibile implementare la stima delle radiazioni al fallimento attraverso la metodologia della regressione dei tempi di vita, utilizzando la seguente relazione per la stima della radiazione al fallimento per  $Db=2$ :  $2 * Rad_i / Db_i = Rad_{fall}$

Poiché il test di bontà del fitting di Kolmogorov-Smirnov ha prodotto un rifiuto dell'ipotesi che i valori derivino da una distribuzione di Weibull al 95% di confidenza, si opta per una valutazione non parametrica di tali stime:



**<Rad>** <sub>fall Db=2</sub> = 89100 W/m<sup>2</sup> errore standard = 5124 W/m<sup>2</sup>

La comparazione statistica delle due medie ricavate con le due metodologie ( $78300 \pm 12500 \text{ W/m}^2$  vs  $89100 \pm 5124 \text{ W/m}^2$ ) mostra che la differenza non è statisticamente significativa al livello di confidenza del 95%.

Si noti come i tempi di fallimento abbiano valori molto diversi fra loro, con differenze anche maggiori del 300% in funzione dell'inclinazione e della direzione di esposizione, ciò è coerente con il fatto che sia la dose di radiazione a generare il danno, i tempi in cui tale danno occorre sono ovviamente in funzione degli aspetti geometrici dell'esposizione.

Il dato stimato di radiazione al fallimento è invece indipendente dagli aspetti geometrici: ha valore univoco qualunque sia l'inclinazione e l'orientazione.

Scopo delle prossima valutazione, con un maggior numero di misure, è una conferma quantitativamente più affidabile di quanto osservato nel periodo dal 7 Agosto 2009 al 3 Dicembre 2009.

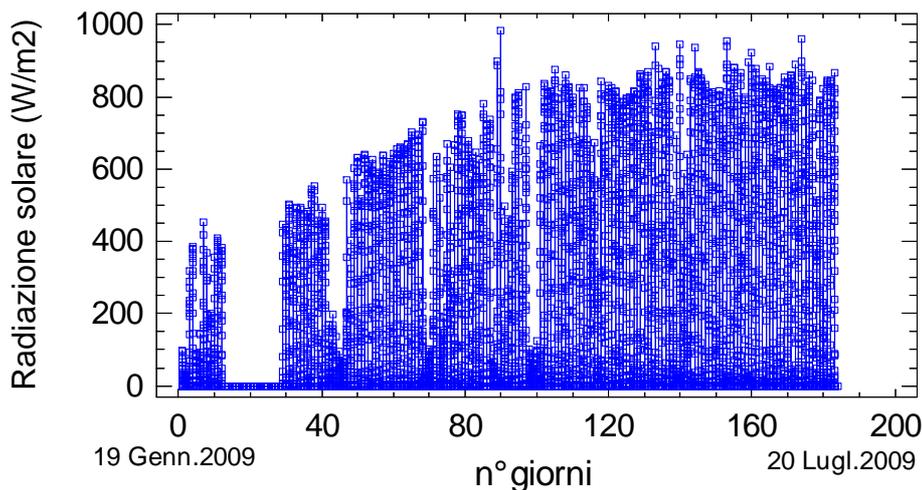
#### Valutazione dal 19 Gennaio 2009-20 Luglio 2009

Ciò che caratterizza la seconda esposizione all'esterno rispetto alla prima è indicato nei punti seguenti:

- esecuzione del test in un periodo annuale nettamente diverso
- una numerosità maggiore di misure.

In tal modo è possibile considerare l'effetto della diversa dose di radiazione ricevuta con un numero di misure elevato al fine di ottenere valutazioni più significative rispetto alle precedenti.

Nei due grafici seguenti vengono riportati la distribuzione della radiazione solare e la radiazione solare cumulata nel secondo periodo alla luce dei dati rilevati dalla stazione meteo (angolo di inclinazione  $45^\circ$  verso Sud):

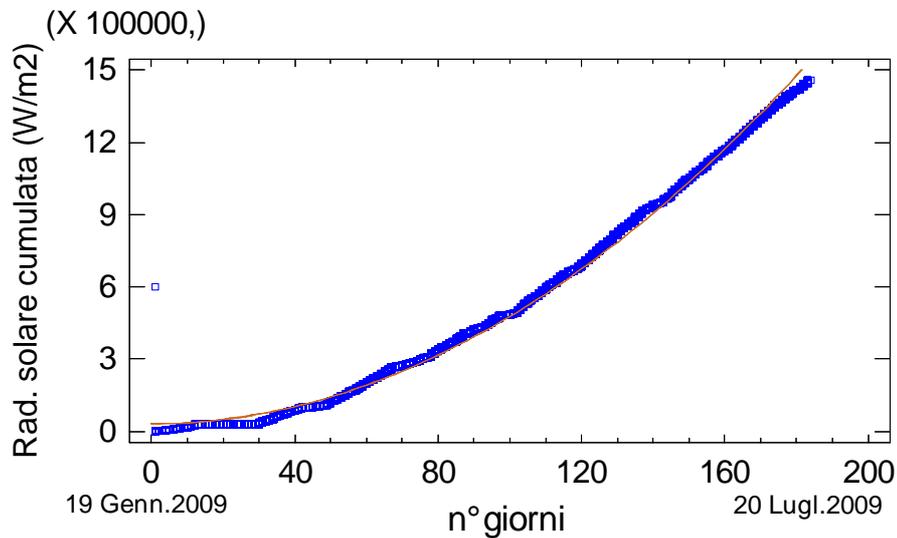


Nella seconda metà di gennaio, per 17 giorni, strumento non funzionante.

L'andamento della radiazione solare cumulata  $Rad_{cum}$  nell'intervallo di tempo definito dai giorni di esposizione  $t_g$  è ben modellato da un eq. del tipo  $y = a + bx^2$ , specificamente:

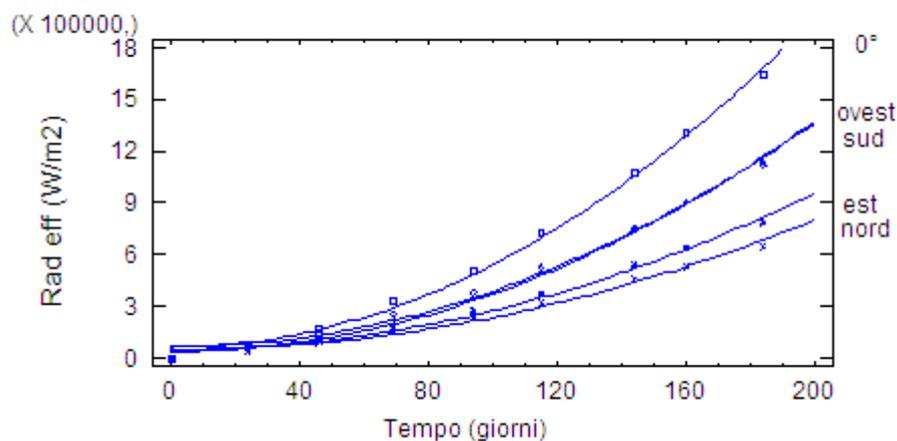
$$Rad_{cum} = 31583 + 44,6008 \cdot (t_g)^2$$

Coefficiente di correlazione = 0,998302



Per una plausibilità fisica dei modelli adattati è necessario imporre dei campi di esistenza del modello stesso. In questo caso il modello ottenuto si può considerare valido per  $t_g > 15$  giorni.

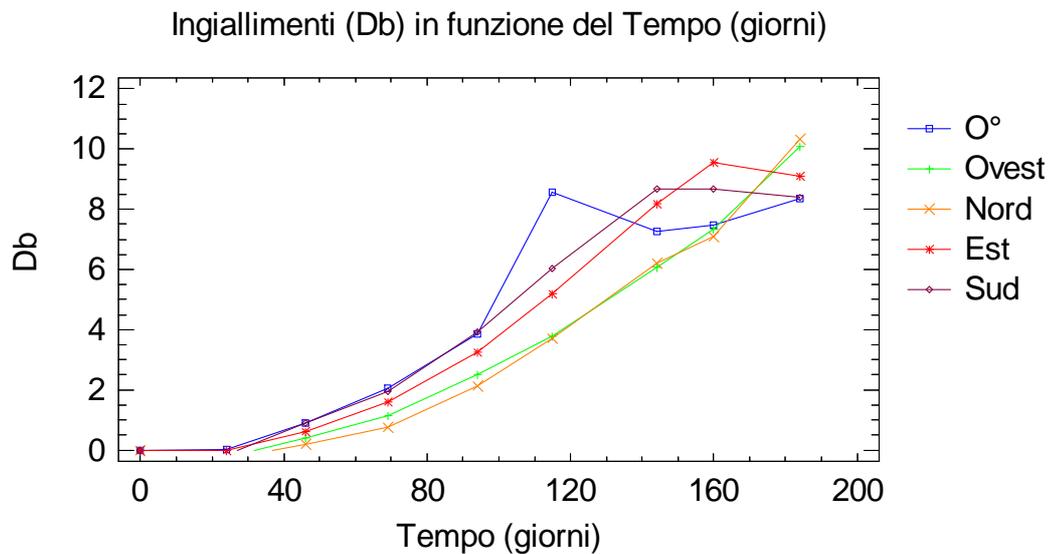
Si presenta il grafico dei modelli adattati relativi all'andamento della radiazione effettiva accumulata nel tempo per le condizioni geometriche di esposizione citate.



In tutti i cinque casi la forma matematica dell'equazione di miglior fitting è sempre la stessa:

$$Rad = a + b (t_g)^2$$

Nell'elaborazione seguente si valutano gli ingiallimenti in funzione del tempo di esposizione



Si possono dedurre le seguenti osservazioni:

- l'andamento della degradazione segue grosso modo il profilo della radiazione accumulata nel tempo confermando quanto visto nelle prove di screening (un punto anomalo, pare essere quello prossimo ai 120 giorni per la linea 0°).
- per  $Db > 8$  (cioè superati i 120 giorni), condizione che ha abbondantemente oltrepassato la soglia tipica di accettabilità convenzionalmente definita pari a  $Db = 2$ , si notano alcune flessioni probabilmente legate alla notevole opacizzazione del film raggiunta a causa della degradazione oppure ad un rallentamento significativo del fenomeno di formazione di gruppi cromofori a minor peso molecolare che assorbono nel blu. Si noti come questi plateau siano assenti nei casi Nord e Ovest per i quali il valore di  $Db = 8$  è raggiunto proprio nell'ultima lettura
- per i mesi invernali e primaverili (primi 90 giorni ca.) risulta netta la differenza fra le varie orientazioni, differenza che si riduce sempre più fino ad arrivare a valori confrontabili nell'ultima valutazione di Luglio 2009 nella quale, a ns. parere, è stato determinante l'effetto della elevata temperatura ambiente – considerabile in prima approssimazione indipendente dalle orientazioni dei provini bianchi- sull'ingiallimento.

Occorre inoltre dire che i provini sottoposti a tale esposizione hanno presentato una significativa presa di sporco (particelle presenti in atmosfera di varia natura adsorbite sul film di vernice progressivamente degradato non eliminabili per semplice lavaggio con acqua e sapone) il cui contributo di disturbo rispetto alle letture è risultato essere ovviamente sempre maggiore a mano a mano che la valutazione progrediva nel tempo.

Di seguito le equazioni specifiche dell'ingiallimento nel tempo, tutte nella forma

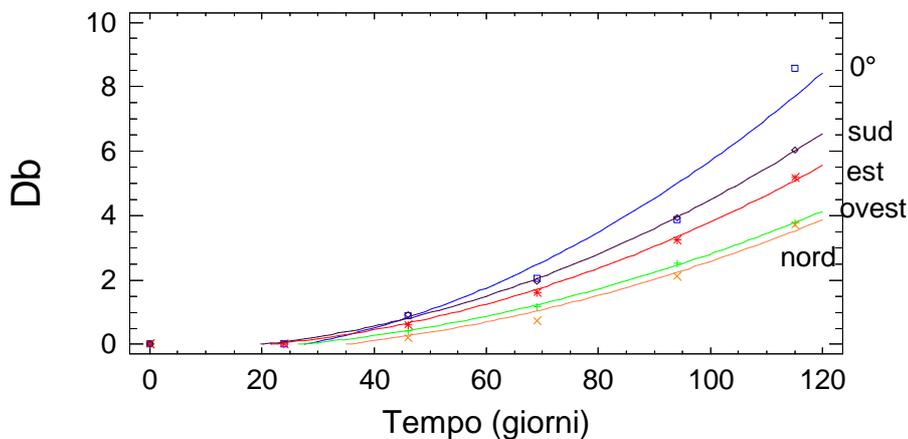
$$Db = a + b (t_g)^2$$

Valutando i tempi di fallimento per 115 giorni, cioè per  $Db < 8$ , si ottengono i seguenti risultati:

	equazione dell'ingiallimento $Db$ vs Tempo 115 giorni	Coeff. correlazione	Tempo fall. $Db=2$ (giorni)
Nord	$-0,359505 + 0,000293658*(t_g)^2$	0,988388	90
Sud	$-0,183907 + 0,000467691*(t_g)^2$	0,998259	68
Est	$-0,184118 + 0,000398276*(t_g)^2$	0,998383	68
Ovest	$-0,211132 + 0,000301782*(t_g)^2$	0,996353	86
$0^\circ$	$-0,469275 + 0,000617526*(t_g)^2$	0,977126	63

Non ci sono differenze significative nelle due proiezioni, tuttavia la valutazione a 115 giorni presenta coefficienti di correlazione più affidabili.

Nel grafico seguente si riportano i modelli adattati dell'ingiallimento in funzione del tempo per i soli 115 giorni:



$$Db = c + d (t_g)^2$$

Anche qui si ha una importante conferma di quanto già osservato: il miglior fitting fra il  $Db$  ed il tempo è rappresentato dalla medesima relazione quadratica osservata fra la Radiazione effettiva ed il tempo.

Si noti come l'andamento relativo a questo periodo (relazione quadratica) sia completamente diverso da quello relativo al periodo precedente: ciò è naturalmente giustificabile dal fatto che nel precedente periodo si passava dall'estate all'inizio dell'inverno, con una diminuzione sempre maggiore nel tempo della radiazione solare media ricevuta, mentre in questo periodo si ha un aumento sempre maggiore della radiazione solare passando dall'inverno all'estate

Tuttavia si può osservare che la forme matematiche generali della radiazione accumulata rispetto al tempo e degli ingiallimenti rispetto al tempo sono le medesime:

$$Rad = a + bt^k$$

$$Db = c + dt^k$$

dove i coefficienti ottimizzabili sono soltanto  $a$  e  $b$  e il parametro  $k$  rimane lo stesso per le due relazioni e varia esclusivamente in funzione della modalità di accumulo della radiazione, ossia, in pratica, dal particolare periodo dell'anno nel quale è stato condotto l'esperimento di durabilità. Nello specifico si osserva  $k=0,5$  nel primo periodo (dal 7 Agosto 2008 al 3 Dicembre 2008) e  $k=2$  nel secondo (dal 19 Gennaio 2009 al 20 Luglio 2009).

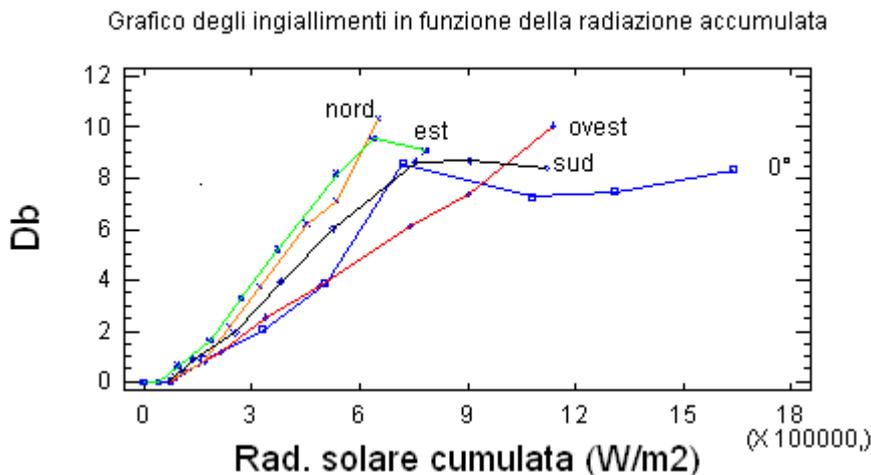
Se  $Rad = a + b (tempo)^k$  e  $Db = c + d(tempo)^k$  ne consegue che:

$$Db = (c-ad/b) + (d/b) (Rad) = a' + b' (Rad)$$

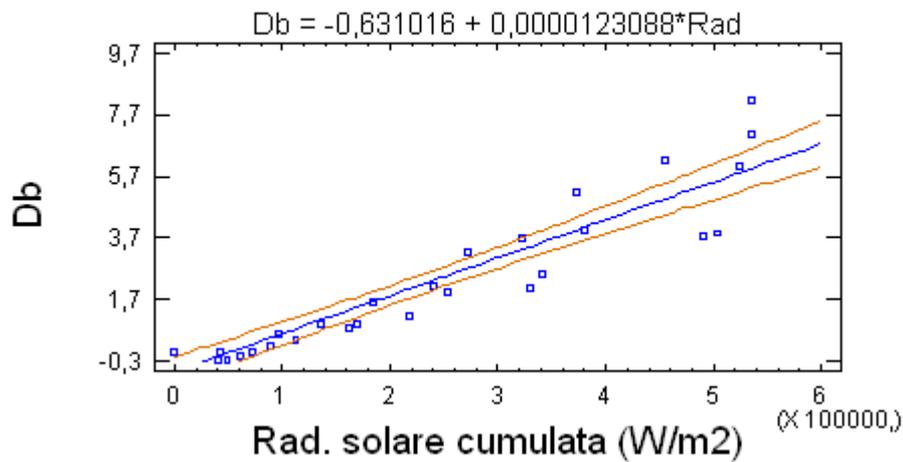
per la soglia di fallimento  $Db = 2$  si ricava la quantità di radiazione al fallimento

$$Rad_{fall} = (2 - a')/b'$$

Si valuta quindi l'andamento degli ingiallimenti in funzione della radiazione ricevuta calcolata con le equazioni trigonometriche mostrate in appendice... applicate al valore misurato dalla stazione meteo ogni 30'di di radiazione solare: alla luce di quanto visto dovremmo attenderci, nell'ambito dell'approssimazione sperimentale, un andamento lineare.



Si osservano anche qui i plateau (ad esclusione per il Nord e l'Ovest) ma soprattutto si nota una soglia critica nel valore di ca.  $6 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$ : per valori minori si osserva l'andamento lineare atteso in virtù del quale si definisce il valore critico *sperimentale* di Radiazione accumulata per un ingiallimento pari a  $Db=2$  prescindendo dall'orientazione del campione:

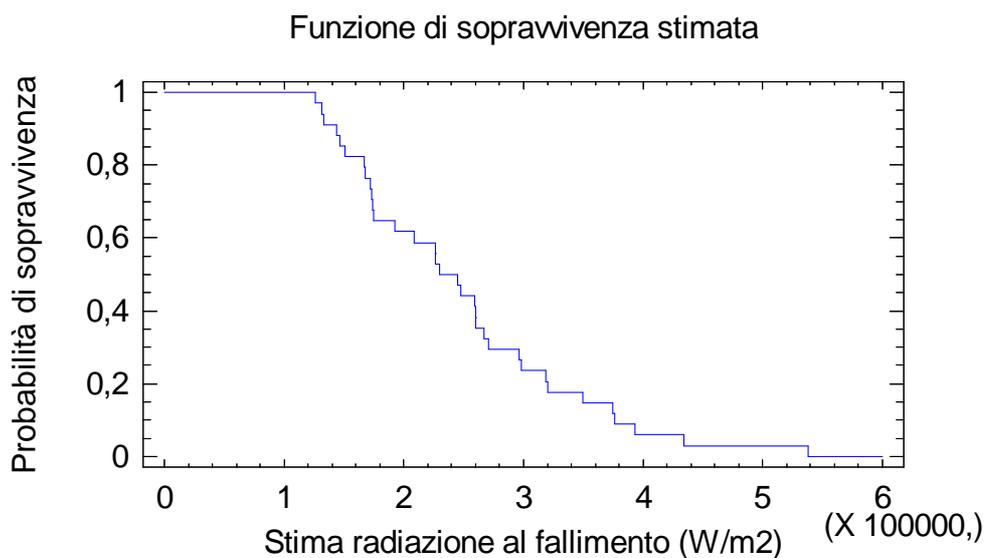


Coefficiente di correlazione: 0,9345

$$Db = -0.631016 + 1,2309 \cdot 10^{-5} (Rad) \quad \text{valida per Rad} < 600000 \text{ W/m}^2$$

**Valore critico: 214000 W/m<sup>2</sup> per Db=2, errore pari a 24500 W/m<sup>2</sup>**

Entro l'ambito dei 600 000 W/m<sup>2</sup> si può prendere in considerazione un trattamento dei dati secondo la metodologia della regressione dei dati di vita non parametrica già vista in precedenza (valutazioni di tipo parametrico non sono significative in virtù del rifiuto dell'ipotesi di una distribuzione di Weibull per i dati risultato dal test di bontà del fitting di Kolmogorov-Smirnov):



$$\langle \text{Rad} \rangle_{\text{fall Db}=2} = 248000 \text{ W/m}^2 \quad \text{errore standard} = 16700 \text{ W/m}^2$$

*Si osserva che le medie ricavate secondo le due metodologie non sono statisticamente diverse.*

Si noti come, coerentemente con quanto atteso, i tempi di fallimento abbiano valori molto diversi fra loro, con differenze nell'ordine del 50% in funzione dell'inclinazione e della direzione di esposizione mentre i valori di radiazione al fallimento, significativamente non diversi, hanno un errore associato molto minore.

Si ha qui pertanto una conferma di quanto osservato nella prima valutazione.

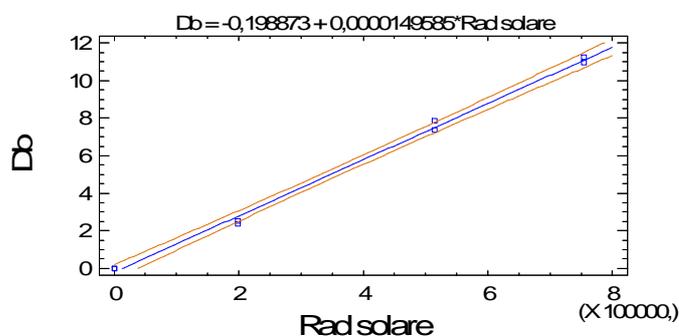
Dopo esposizioni orizzontali (0°) e a 90° direzionate verso i 4 punti cardinali, si procede con una esposizione secondo la norma ASTM D1014.

#### Valutazione ASTM D1014 dal 29 Settembre 2009 al 21 Aprile 2010 :

Ciò che caratterizza questa terza esposizione all'esterno rispetto alla precedente è indicato nei punti seguenti:

- esecuzione del test in un periodo annuale nettamente diverso
- esposizione secondo la norma ASTM D1014 (direzione sud, inclinazione 45°) integrata ulteriormente con una esposizione orizzontale ed una a 90° sempre e soltanto verso sud

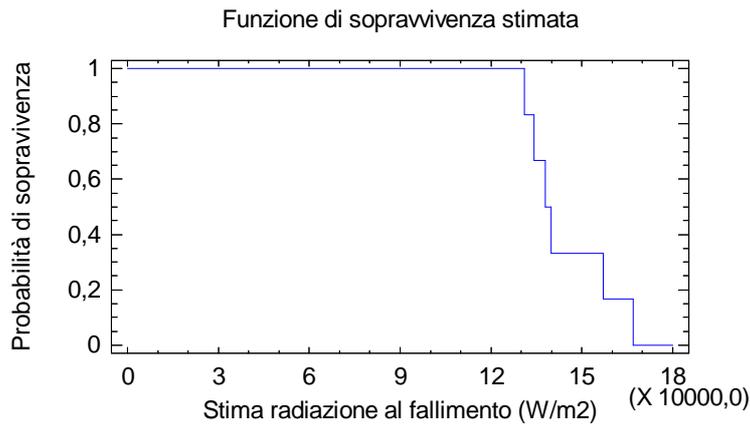
Precedentemente alla valutazione in oggetto è stata condotta una valutazione di screening in doppio con 6 rilevamenti compiuti tra 21 Aprile 2009 e 20 Luglio 2009 secondo norma ASTM D1014 della quale si mostrano esclusivamente i due grafici relativi alle due metodologie di regressione con i rispettivi risultati:



Coefficiente di correlazione: 0,998399

Tempo di fallimento per Db=2: 14,7 giorni

Radiazione al fallimento per Db=2: 147000 W/m<sup>2</sup>



$\langle \text{Rad} \rangle_{\text{fall Db}=2} = 144000 \text{ W/m}^2$ , errore standard =  $5810 \text{ W/m}^2$

*Le medie ricavate secondo le due metodologie non sono statisticamente diverse.*

Si proceduto quindi alla valutazione più accurata, come segnalato di seguito:

Colore valutato: bianco

Coordinate sito di esposizione Lechler:

Latitudine  $45^\circ 46' 58''$  Nord

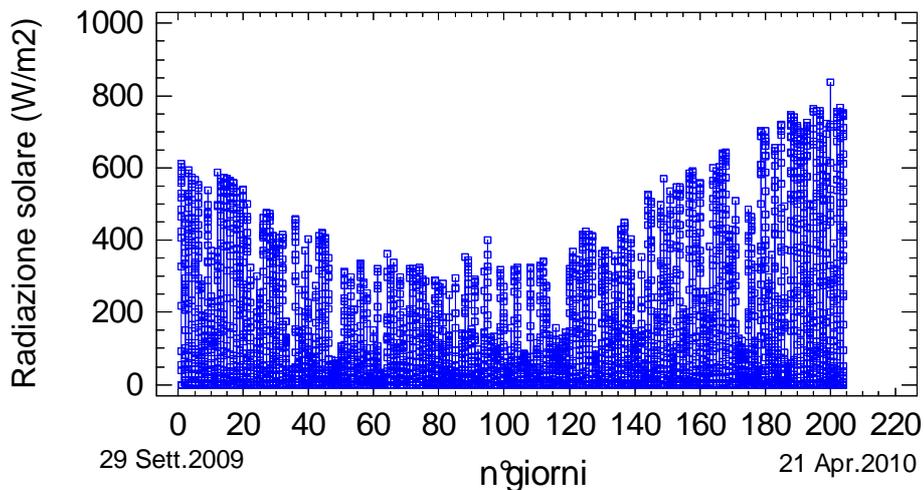
Longitudine  $9^\circ 03' 48''$  Est

Altitudine 298 m slm

Le misure sono state condotte su tre singoli pannelli posti rispettivamente nelle tre inclinazioni segnalate.

La stagionalità dell'esposizione non è mai stata riprodotta nelle precedenti esperienze: ci si attende qui un certo periodo di latenza del fenomeno degradativo se esso è principalmente determinato dalla quantità di radiazione solare ricevuta, radiazione con valori minimi nel periodo invernale.

Di seguito si mostra il grafico dell'andamento della radiazione solare nel periodo in oggetto, per un totale di 9840 letture (rilevamento ogni 30'). Come noto, il fotodetector è posizionato con angolo di inclinazione pari a  $45^\circ$ .

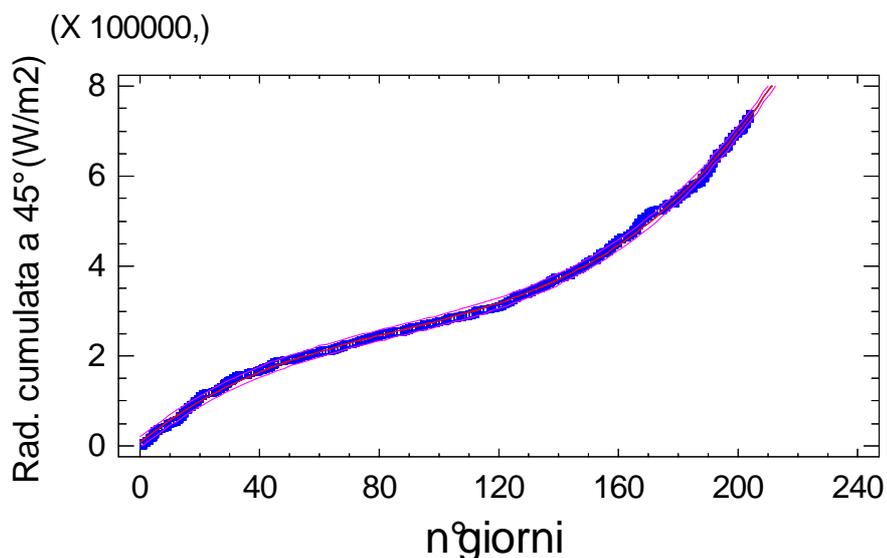


L'andamento è coerente con quanto atteso: valori decrescenti in autunno, pressoché costanti in inverno e crescenti in primavera.

Un modello dell'andamento della radiazione solare cumulata  $Rad_{cum}$  nell'intervallo di tempo  $t_g$  non è adeguatamente rappresentato dalle equazioni di regressione semplice, bisogna riferirsi alle equazioni di regressione polinomiale, in tale ambito quella di terzo grado presenta una sorprendente qualità di fitting per il consueto caso dell'inclinazione a  $45^\circ$ , sperimentalmente più affidabile :

$$Rad_{cum} = 8259,8 + 5389,12*(t_g) - 43,9869*(t_g)^2 + 0,171394*(t_g)^3$$

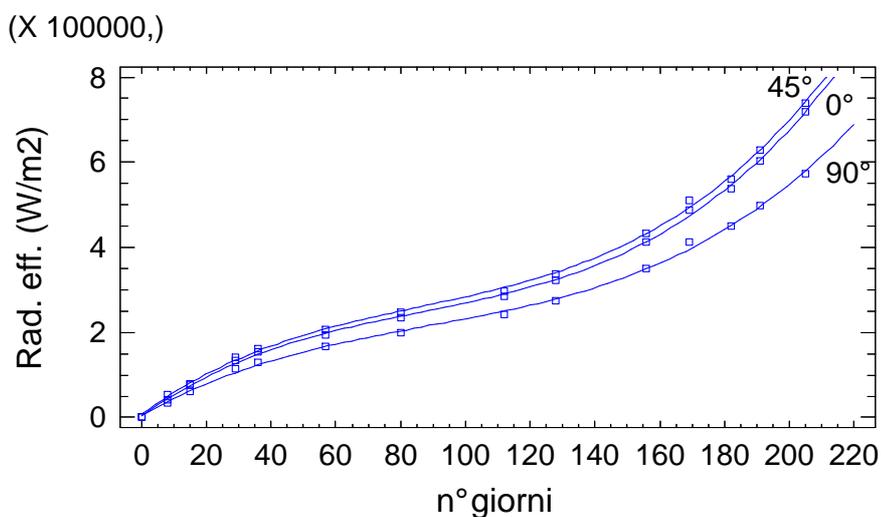
Coeff. Correlazione: 0,99935



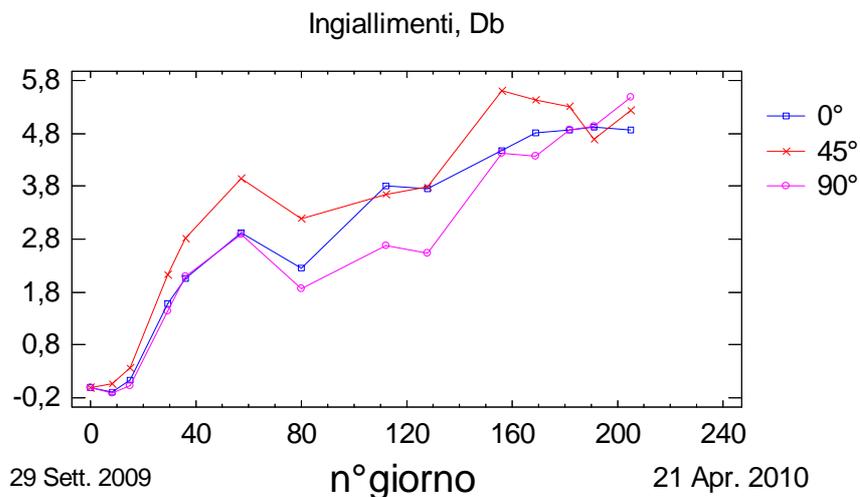
Per una plausibilità fisica dei modelli adattati è necessario imporre dei campi di esistenza del modello stesso. In questo caso, in virtù dell'elevata qualità di fitting, il modello ottenuto si può considerare valido per già per  $t_g > 3$  giorni.

Valutando la radiazione cumulata ricevuta dai provini diversamente inclinati, come segnalato in appendice, si osserva che anche negli altri due casi ( $0^\circ$  e  $90^\circ$ , sempre verso Sud), la forma matematica dell'equazione di miglior fitting è sempre la stessa:

$$Rad = a + b(t_g) + c(t_g)^2 + d(t_g)^3$$



Per quanto attiene agli ingiallimenti degli stessi provini, si presenta di seguito il grafico descrittivo relativo alle tre inclinazioni considerate con esposizione verso Sud:

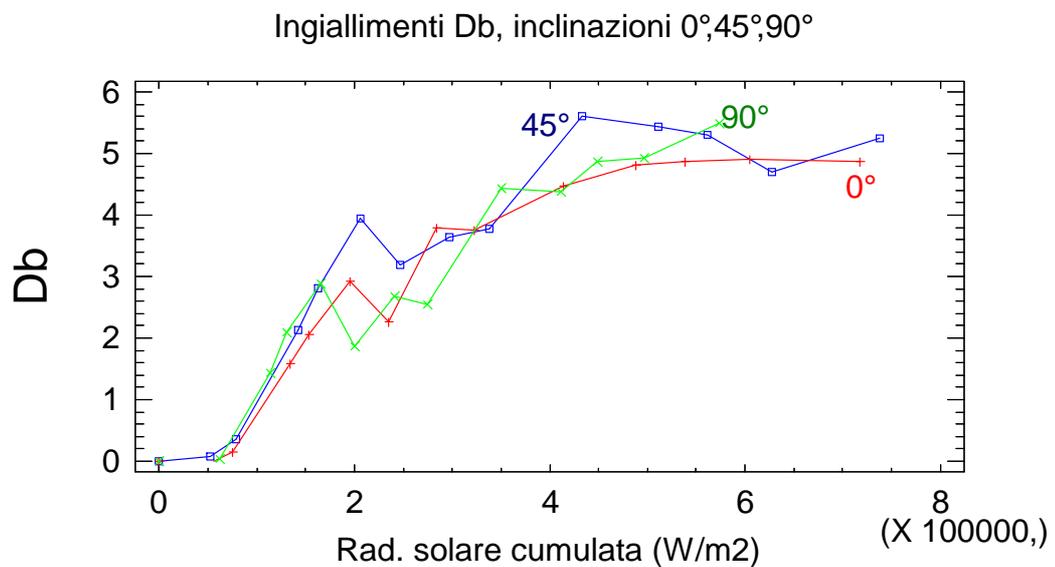


In questo caso si osserva un leggero ingiallimento nelle prime settimane (autunno) quindi una anomala fase di decremento in inverno per poi riprendere ad aumentare a fine inverno. Tale

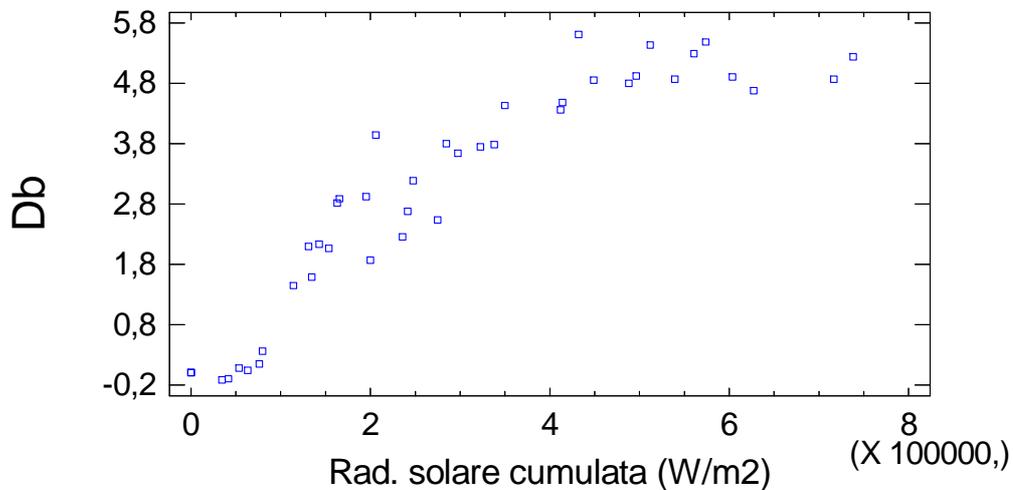
andamento è approssimativamente confrontabile con quello della radiazione nel l'intervallo di tempo considerato.

Tuttavia le due precedenti esposizioni hanno mostrato come la metrica del tempo, che implica la definizione di tempi di fallimento differenti per ciascuna condizione geometrica, fornisca una metodologia poco affidabile e non generalizzabile; pertanto per quest'ultima esposizione si ritiene più opportuno trattare con la sola metrica della radiazione.

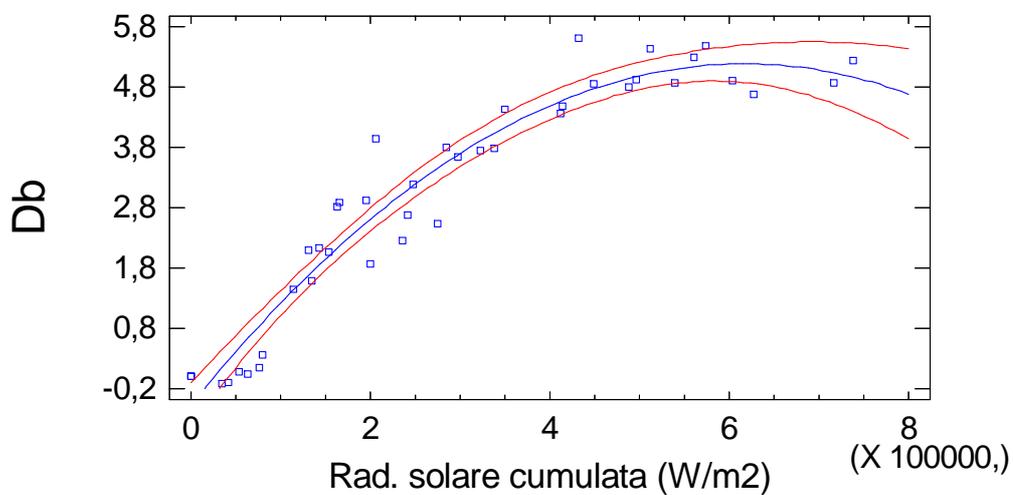
Si presentano il grafico descrittivo degli ingiallimenti in relazione alla radiazione cumulata per ciascuna delle tre inclinazioni 0°,45° e 90°



Poiché è la dose di radiazione ricevuta, che varia in funzione dell'inclinazione, la causa considerata largamente dominante dell'ingiallimento, è possibile realizzare un unico grafico dell'ingiallimento in funzione della dose di radiazione ricevuta a prescindere dall'inclinazione del provino esposto:



Il miglior fitting, *nel range considerato*, non è quello lineare ma è rappresentato da un'equazione polinomiale del secondo grado del quale si presenta il grafico del modello adattato con gli intervalli di confidenza al 95%:



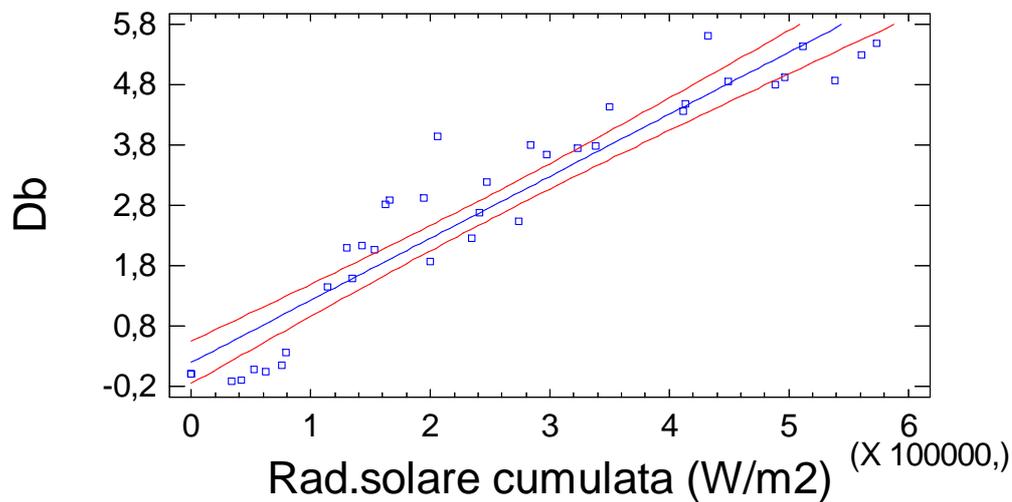
In entrambi i casi le migliori equazioni di regressione hanno la medesima forma matematica, un'equazione di 2° del tipo  $Y = a + bX + cX^2$ :

$$Db = -0,508155 + 0,0000178941 \cdot \text{rad} - 1,39933E-11 \cdot \text{rad}^2$$

Coefficiente di correlazione: 0,977199

$$\text{Rad}_{\text{fall } Db=2} = 161730 \text{ W/m}^2$$

Considerando valori di radiazione cumulata inferiori a  $600000 \text{ W/m}^2$ , medesimo valore di soglia della precedente esposizione, ed escludendo quindi gli ingiallimenti ben oltre a  $Db = 2$ , si osserva una distribuzione dei punti modellabile secondo una legge lineare con un coefficiente di correlazione relativamente buono:



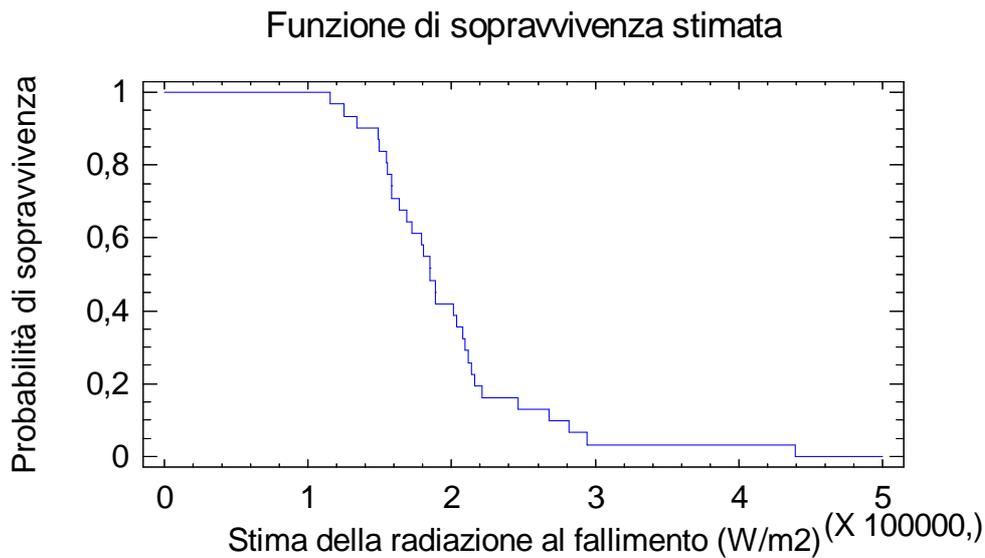
$$Db = 0,0519422 + 0,0000104811 \cdot \text{rad}$$

Coefficiente di correlazione: 0,96498

**Valore critico:  $186000 \text{ W/m}^2$  per  $Db=2$ , errore pari a  $16800 \text{ W/m}^2$**

Si osservi come il valore di radiazione al fallimento sia confrontabile con quello precedente relativo al polinomio interpolante tutti i valori, inoltre si osservi il valore di intercetta di ca. 0,05, valore con maggior plausibilità fisica rispetto a ca. 0,5 ottenuto dal polinomio.

Utilizzando la metodologia non parametrica per la stima dei tempi di vita applicata all' accumulo di radiazione solare affinché si arrivi ad un ingiallimento pari a  $Db = 2$ , si osservano i seguenti risultati:

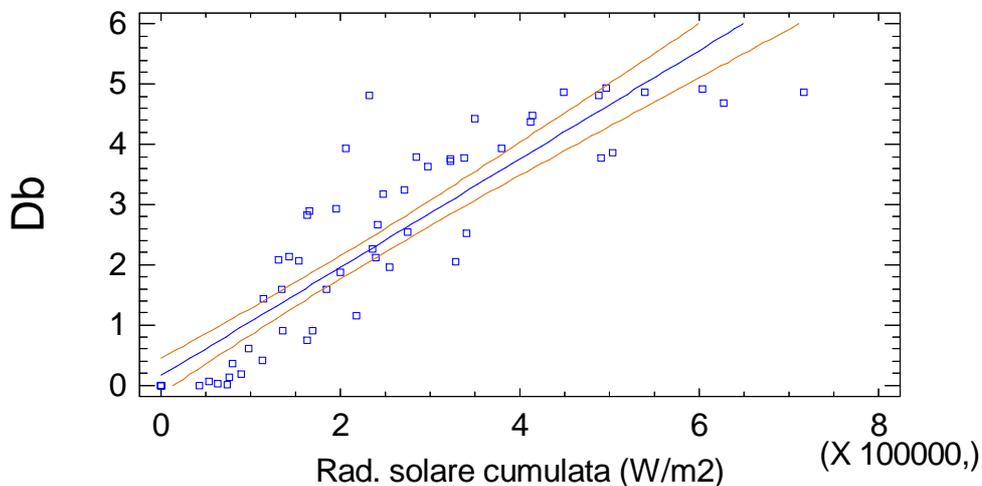


$\langle \text{Rad} \rangle_{\text{fall Db}=2} = 197515 \text{ W/m}^2$ , errore standard =  $11130 \text{ W/m}^2$

Si noti come i tempi di fallimento abbiano valori molto diversi fra loro, con differenze nell'ordine del 60% in funzione dell'inclinazione e della direzione di esposizione mentre i valori di radiazione al fallimento hanno un errore associato molto minore

Se la radiazione solare è l'agente di degradazione dominante allora è possibile valutare in un *unico* grafico gli ingiallimenti osservati in *tutte* le esposizioni rispetto alla radiazione solare cumulata, a prescindere dal periodo e dalla geometria di esposizione. A tal proposito si veda il grafico sotto riportato che presenta la miglior retta di regressione con relativo intervallo di confidenza per valori di  $\text{Db} < 5$ , cioè in un ragionevole intorno del valore critico.

Si ricorda infine che lo scopo principale non è tanto l'individuazione del miglior modello quanto una stima statistica del valore di radiazione al fallimento per  $\text{Db} = 2$ :

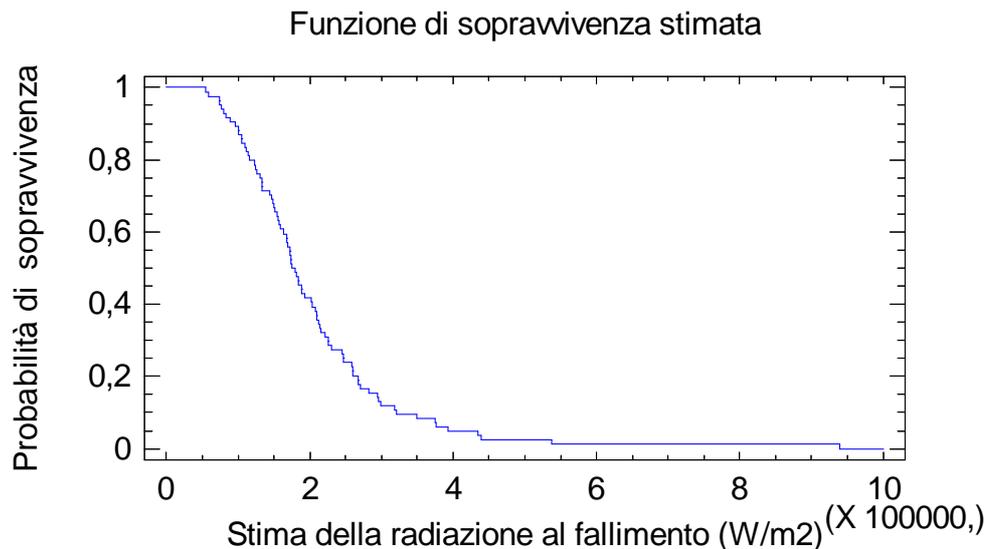


$$Db = 0,162678 + 0,0000089899 \cdot \text{rad}$$

Coefficiente di correlazione: 0,90552

**Valore critico: 204400 W/m<sup>2</sup> per Db=2, errore pari a 20100 W/m<sup>2</sup>**

Secondo la metodologia di regressione dei dati di vita si ottiene la seguente stima non parametrica:



$$\langle \text{Rad} \rangle_{\text{fall Db}=2} = 204800 \text{ W/m}^2, \text{ errore standard} = 13500 \text{ W/m}^2$$

### Conclusioni:

- l'utilizzo delle equazioni trigonometriche ha consentito di correlare la geometria di esposizione con la radiazione rilevata dal radiometro. Le differenti dosi di radiazione effettivamente ricevute dai provini in condizioni geometriche diverse generano entità di ingiallimento diverse: provini esposti a Nord e/o a 90° hanno tempi di fallimento che possono essere doppi rispetto a quelli esposti per esempio a 0° o a Sud
- per il sistema sotto esame l'agente di degradazione (ingiallimento) dominante è la radiazione solare
- il valore critico di radiazione al fallimento, a differenza del valore del tempo di fallimento, è indipendente dagli aspetti geografici e geometrici dell'esposizione oltreché dal periodo di esposizione.
- nell'ambito dell'errore sperimentale la cinetica di degradazione in termini di ingiallimento è approssimabile con una funzione lineare come riportato in letteratura [59]
- conferma della legge di reciprocità: nei range considerati esiste una proporzionalità diretta fra radiazione ricevuta e entità del danno
- secondo la metodologia di regressione semplice alla luce di tutte le valutazioni realizzate (per Db<5) il valore di radiazione al fallimento medio è 204400 W/m<sup>2</sup> cioè 367900 kJ/m<sup>2</sup>

con errore pari a 20100 W/m<sup>2</sup> (36200 kJ/m<sup>2</sup>) pari ad un errore percentuale di 9,8 % calcolato secondo la legge di propagazione dell'errore.

- secondo la metodologia di regressione dei dati di vita alla luce di tutte le valutazioni realizzate (per Db<5) il valore di radiazione al fallimento medio è 204800 W/m<sup>2</sup> cioè 368600 kJ/m<sup>2</sup> con errore pari a 13500 W/m<sup>2</sup> (24300 kJ/m<sup>2</sup>) pari ad un errore percentuale di 6,6 %
- la metrica della radiazione consente una valutazione della cinetica di degradazione (ingiallimento) più generale e più semplice della metrica del tempo
- Poiché l'E<sub>fall</sub> è univocamente determinata ed è costante (nell'ambito dell'errore sperimentale), si avranno brevi tempi di fallimento t<sub>fall</sub> per provini che ricevono mediamente radiazioni <W> ad elevata intensità (esposizione a sud o 0°, regioni equatoriali) oppure si avranno lunghi tempi di fallimento t<sub>fall</sub> per provini che ricevono mediamente radiazioni <W> a bassa intensità (esposizione a Nord, regioni lontane dall'equatore):

$$E_{fall} = k = \sum_{i=1}^N W_i \Delta t = \sum_{i=1}^N W_i \frac{t_{fall}}{N} = \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N W_i \right) t_{fall} = \langle W \rangle t_{fall}$$

### 3.3.4) Perdita di gloss

Il *gloss* (brillantezza) di una superficie è associato alla capacità di questa di riflettere più luce in alcune direzioni rispetto ad altre. Le direzioni relative alla speculare hanno in genere la più alta riflettanza R.

La giustificazione teorica di tale fenomeno ottico è da ricercarsi nell'equazione di Fresnel per i dielettrici che esprime la Riflettanza R in funzione dell'angolo di incidenza e dell'indice di rifrazione della superficie.

E' opportuno qui segnalare che la sensibilità strumentale del glossmetro (cioè lo strumento che misura l'intensità della luce riflessa nella direzione speculare secondo la geometria definita dai tre angoli 20°, 60° e 85°) non è linearmente correlabile in tutto l'intervallo con la sensibilità di percezione dell'occhio umano.

Il grafico sotto riportato presenta la relazione esistente fra gloss percepito dall'occhio umano (asse x, definito per ranking correlation) e quello misurato dallo strumento nella scala 0-100 (asse y):



Pertanto per una precisa caratterizzazione dell'appearance di superfici molto lucide è necessario l'angolo di 20°, per superfici semilucide l'angolo di 60° e per superfici opache o molto opache è necessario avvalersi dell'angolo di 85°.

E' evidente che nei casi presentati di degradazione di una superficie lucida (quindi con valori di gloss molto elevati, fra 90 e 100) con relativa perdita di gloss si hanno misure iniziali più attendibili con la geometria di lettura di 20° (lineare fin dall'inizio) rispetto a quella di 60°, attendibile dopo almeno una perdita del 20%. Le misure a 20° perdono però progressivamente attendibilità una volta superata la percentuale di perdita di gloss pari a ca. 70%, dove invece in tale regione rimangono ancora attendibili le misure a 60°. Queste ultime a loro volta diventano progressivamente meno attendibili superata la percentuale di perdita pari a ca. 90%, zona comunque dove il provino, completamente distrutto, risulta essere molto al di là della soglia critica di fallimento arbitrariamente definita secondo le esigenze del Mercato.

E' questo il motivo per il quale non sono state condotte misure a 85°, significative solo per superfici opache, cioè già degradate !.

Benché in presenza di tali correlazioni, l'angolo di lettura a 60° è quello maggiormente utilizzato in tutti i capitolati e documenti tecnici relativi ai requisiti richiesti per finiture molto lucide (o molto opache) nell'ambito auto, moto e veicolato industriale in genere, ove la specifica di gloss richiesta è puramente strumentale, mettendo in subordine la valutazione visiva, per sua natura difficilmente quantificabile se non attraverso le cosiddette ranking correlation.

Tali implicazioni saranno considerate nella realizzazione dei modelli di degradazione.

A differenza della misura colorimetrica dell'ingiallimento, la misura della brillantezza (gloss) di una superficie è soggetta ad una maggiore variabilità, legata ai diversi valori di gloss ottenuti nelle letture realizzate in diverse localizzazioni della superficie verniciata stessa, in modo tale da ottenere un valore medio affidabile. Non sorprenderà pertanto una valutazione statistica dell'errore in tale ambito, come peraltro è noto dalla letteratura [20].

I dati non saranno espressi come valori della misura letta dallo strumento, ma come perdita % della misura di gloss al tempo di degradazione i-esimo rispetto alla misura iniziale a t=0 :

$$[(\text{Valore}_{t=0} - \text{Valore}_{t=i}) / \text{Valore}_{t=0}] \cdot 100$$

Ciò naturalmente consente un adeguato confronto fra le varie valutazioni condotte nei diversi tempi di esposizione.

Specificamente le due osservabili di degradazione sono

Perdita di gloss con geometria 60°, valore critico: 20%

Perdita di gloss con geometria 20°, valore critico: 30%

I valori critici (o valori al fallimento) individuati, arbitrari per loro natura, sono quelli comunemente utilizzati nei documenti tecnici e garanzie relativamente ai requisiti di durabilità del ciclo di verniciatura per manufatti industriali e veicolato industriale; altri segmenti merceologici (per esempio carrozzeria di autoriparazione, caschi, yachting, interno auto,...) possono richiedere valori diversi, generalmente ancora più stringenti.

Si osservi come il valore al fallimento per la geometria a 60° sia ancora, per le finiture lucide, nell'area di non linearità, cionondimeno tale soglia è generalmente accettata e riconosciuta a livello mondiale.

Ciascun valore di brillantezza è una media in genere di 5 letture sulla superficie esposta, pertanto il glossmetro fornisce, oltre al valor medio, la deviazione standard con la quale è possibile ricavare l'errore associato alla perdita di gloss.

Il calcolo degli errori associati alle misure è realizzato attraverso la nota legge di propagazione degli errori:

$$\frac{a-b}{a} = 1 - \frac{b}{a} = \Delta$$

$$\sigma_{\Delta}^2 = \left(\frac{\partial \Delta}{\partial a}\right)^2 \sigma_a^2 + \left(\frac{\partial \Delta}{\partial b}\right)^2 \sigma_b^2 = \left(\frac{b}{a^2}\right)^2 \sigma_a^2 + \left(\frac{-1}{a}\right)^2 \sigma_b^2 = \frac{b^2}{a^2} \frac{\sigma_a^2}{a^2} + \frac{b^2}{a^2} \frac{\sigma_b^2}{b^2} \Rightarrow$$

$$\sigma_{\Delta} = \frac{b}{a} \left[ \left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 \right]^{0,5}$$

Sempre attraverso le legge di propagazione dell'errore è possibile calcolare per una relazione lineare  $Y = q + mX$  l'errore  $\sigma_f$  associato al valore di variabile indipendente  $X_f$  (per esempio radiazione) a cui corrisponde il valore critico della variabile dipendente  $Y_f$  (per esempio una perdita di gloss del 20%): attraverso le incertezze della pendenza angolare  $m$ ,  $\sigma_m$ , e dell'intercetta  $q$ ,  $\sigma_q$ , si ottiene

$$\sigma_f^2 = \left(\frac{c}{m^2}\right)^2 \sigma_m^2 + \left(\frac{-1}{m}\right)^2 \sigma_q^2 = \frac{1}{m^2} \left[ \left(\frac{c^2}{m^2}\right) \sigma_m^2 + \sigma_q^2 \right] \Rightarrow \sigma_f = \frac{1}{m} \left( \frac{c^2}{m^2} \sigma_m^2 + \sigma_q^2 \right)^{0,5}$$

con  $c = q - Y_f$

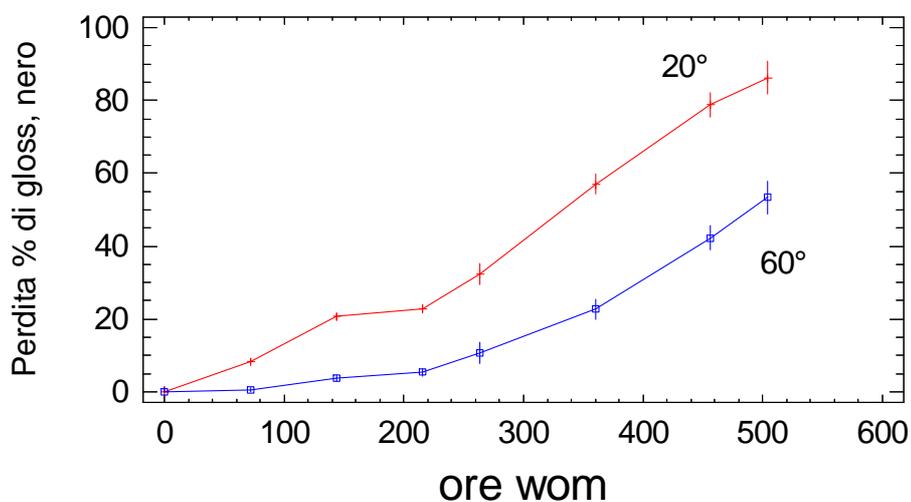
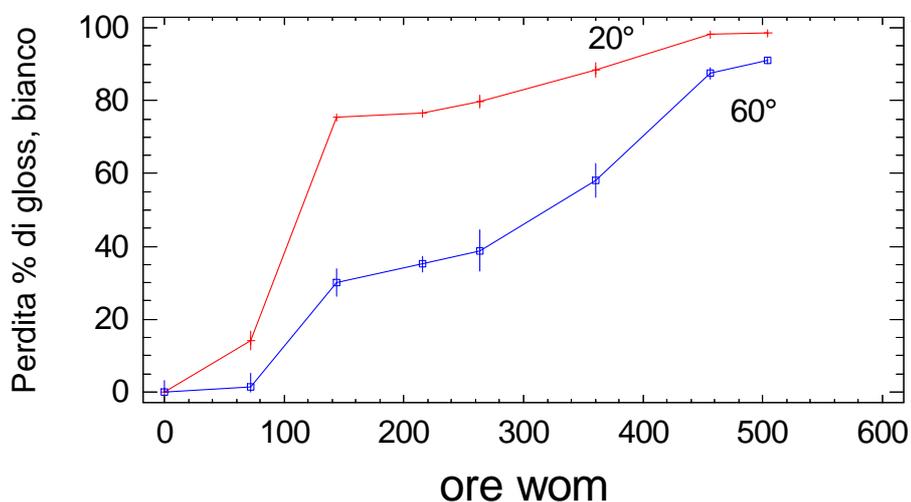
### 3.3.5) Perdita di gloss, invecchiamento accelerato: Weather-o-meter (ASTM G155)

#### Weather-o-meter (WOM) ASTM G 155

Lo strumento presenta una potenza di riferimento costante di  $0,35 \text{ W/m}^2$  a  $340 \text{ nm}$ .

Nel caso di esposizione a test accelerati con radiazione della sorgente luminosa costante nel tempo, la metrica della radiazione coincide con la metrica del tempo.

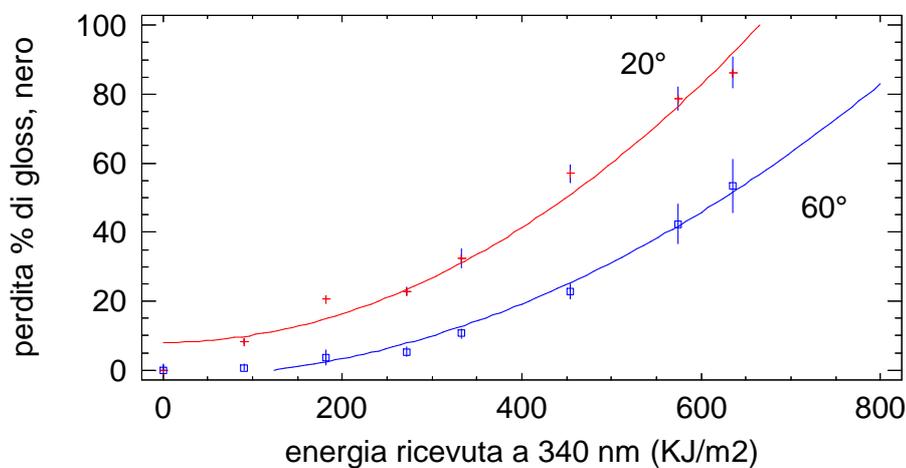
Per quanto riguarda la perdita di gloss dei provini bianchi e neri, si osservino i seguenti grafici descrittivi relativi ai valori medi ottenuti da esposizioni in doppio con relativa barra di errore dopo 504 ore di WOM:



Si osserva immediatamente che per i bianchi non hanno senso valutazioni quantitative alla luce della scarsità dei dati nell'intorno della soglia critica del 20% e del 30% rispettivamente per le letture a 60° e a 20°.

Per i neri sono invece possibili alcune considerazioni quantitative esplicitate nel grafico seguente nel quale compare, sull'asse delle X, la metrica della radiazione invece della metrica del tempo (ore wom), alla luce della relazione esistente:

$$E_{(340\text{nm})} [\text{KJ/m}^2] = 0,35 [\text{W/m}^2] \times 3,600 [10^3\text{s}] \times \text{Ore}_{\text{wom}} [\text{h}]$$



$$\Delta\text{gloss}_{60^\circ\text{n}} = -2,04732 + 0,000132941 * E^2_{(340\text{nm})}$$

Coefficiente di correlazione = 0,995030

**Valore critico: 407 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (323 h) per  $\Delta\text{gloss}_{60^\circ\text{n}} = 20\%$ , errore pari a 20 KJ/m<sup>2</sup> (8 h)**

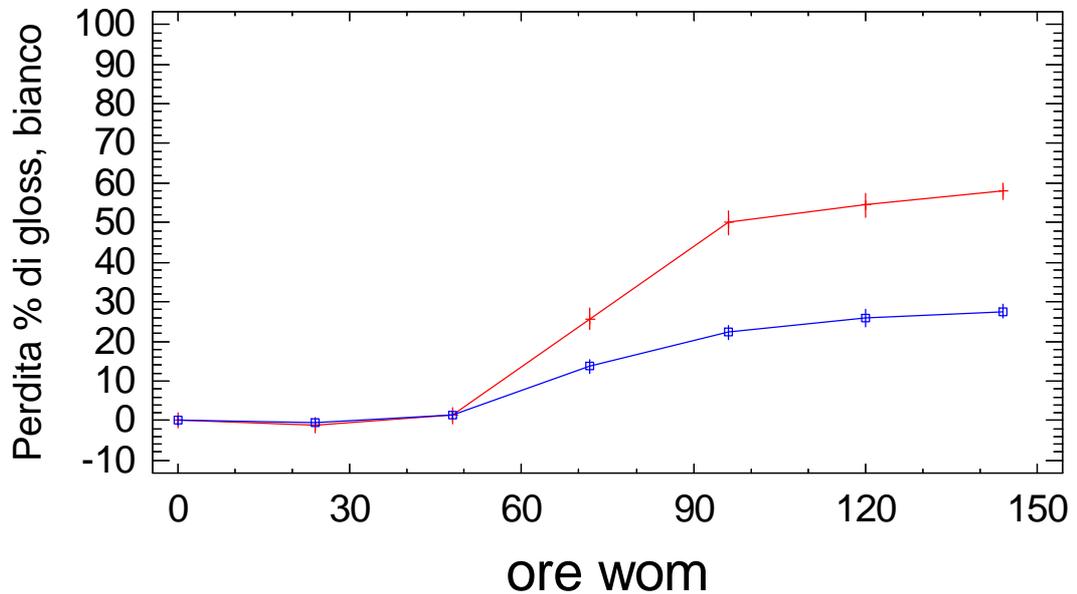
$$\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{n}} = 8,01991 + 0,000208014 * E^2_{(340\text{nm})}$$

Coefficiente di correlazione = 0,987903

**Valore critico: 325 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (258 h) per  $\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{n}} = 30\%$ , errore pari a 36 KJ/m<sup>2</sup> (29 h)**

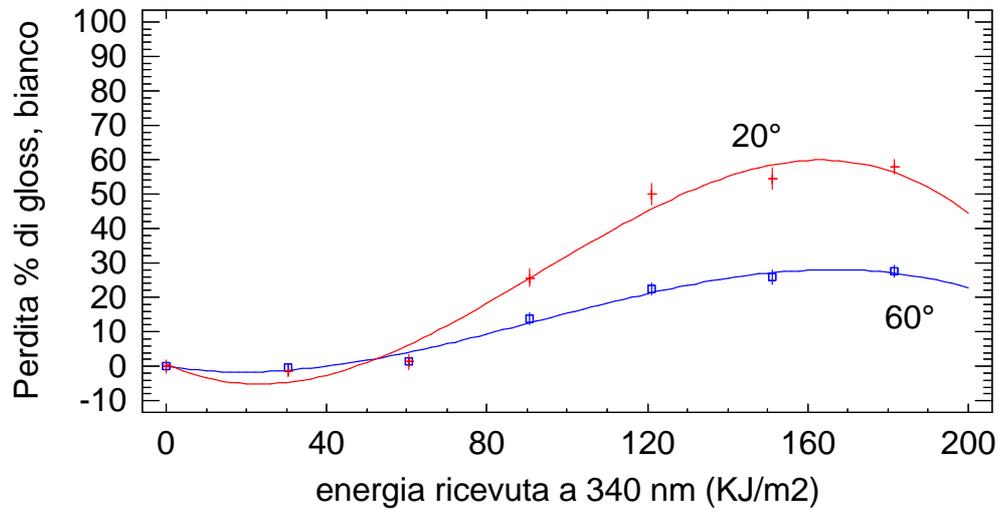
Poiché la valutazione della degradazione a 504 ore di WOM ha raggiunto valori di perdita di gloss per i bianchi ben maggiori rispetto la soglia critica, è stato ripetuto in triplo il test sul solo colore bianco per una durata complessiva pari a 144 ore, con letture ogni 24 ore.

Il grafico sotto riportato presenta i valori medi di perdita di gloss per tale esposizione in triplo con relative barre di errore:



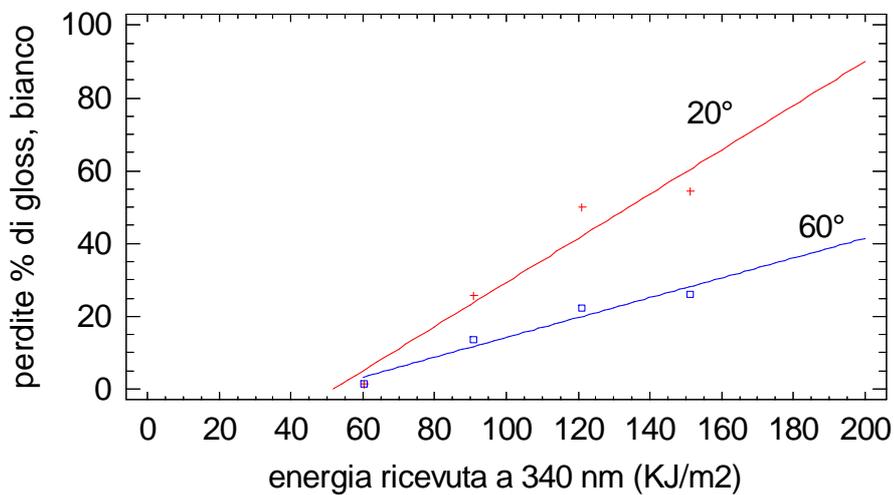
Nel range considerato si osserva una prima fase di latenza, presente anche nel caso dei neri, quindi un certo aumento della velocità di degradazione seguita da un rallentamento della stessa. Tali andamenti non sono modellabili con linee di regressione semplice, i modelli con migliore adattamento nel range considerato sono polinomiali di terzo grado (coefficienti di correlazione  $>0,99$ ) che tuttavia non aggiungono ulteriore e significativa informazione rispetto ad un modello lineare valido però in un range adeguatamente ridotto.

Si riporta a titolo di esempio il grafico dei modelli di terzo grado con i valori critici di fallimento relativi e il modello lineare approssimato rispetto all'energia ricevuta a 340 nm



Valore critico: 115 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (92 h) per  $\Delta\text{gloss}_{60^\circ\text{b}} = 20\%$

Valore critico: 96,6 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (77 h) per  $\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{b}} = 30\%$



$$\Delta\text{gloss}_{60^\circ\text{b}} = -13,04 + 0,272487 * E_{(340\text{nm})}$$

Valido per  $60 \text{ KJ/m}^2 < E_{(340\text{nm})} < 180 \text{ KJ/m}^2$

Coefficiente di correlazione = 0,972553

**Valore critico: 121 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (96 h) per  $\Delta\text{gloss}_{60^\circ\text{b}} = 20\%$ , errore pari a 28 KJ/m<sup>2</sup> (22 h)**

Tale valore critico ( $121 \text{ KJ/m}^2$ ) è confrontabile con quello precedentemente ricavato secondo il modello di terzo grado ( $115 \text{ KJ/m}^2$ ).

$$\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{b}} = -31,41 + 0,607143 * E_{(340\text{nm})}$$

Valido per  $E_{(340\text{nm})} < 180 \text{ KJ/m}^2$

Coefficiente di correlazione = 0,966302

**Valore critico:  $101 \text{ KJ/m}^2$  a  $340 \text{ nm}$  (80 h) per  $\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{b}} = 30\%$ , errore pari a  $28 \text{ KJ/m}^2$  (22 h)**

Tale valore critico ( $101 \text{ KJ/m}^2$ ) è confrontabile con quello precedentemente ricavato secondo il modello di terzo grado ( $96,6 \text{ KJ/m}^2$ ).

Non si implementa la metodologia di regressione secondo i dati di vita a causa dell'esigua quantità di valori che rispettano la condizione di linearità.

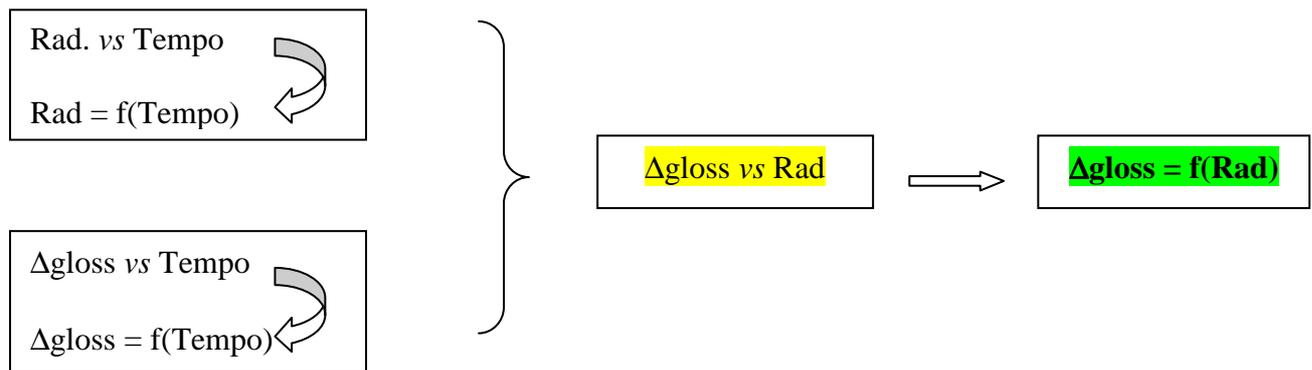
#### Conclusioni:

- Per il sistema sotto esame l'agente di degradazione (perdita di gloss) dominante è la radiazione della sorgente
- Il colore nero presenta una velocità di degradazione molto più lenta del colore bianco, ciò è probabilmente dovuto all'elevata capacità assorbente del pigmento nero che consente di preservare meglio il polimero (il legante di natura epossipoliamicca) dalla scissione di questo ad opera della radiazione rispetto alla finitura bianca contenente  $\text{TiO}_2$
- Nell'ambito dell'errore sperimentale la cinetica di degradazione in termini di perdita di gloss non è generalmente approssimabile con una funzione lineare, ciò vale a prescindere dal colore e dalla geometria di lettura.
- Pur essendo il valore di energia emessa costante nel tempo, si osserva in tutti i casi una fase iniziale di bassa velocità di degradazione (tempo di induzione), l'energia ricevuta inizialmente viene dissipata secondo un meccanismo diverso (rilassamento del film) rispetto a quello che genera la perdita di gloss.
- In particolare solo definendo adeguatamente i range della variabile indipendente (energia ricevuta/ore di WOM) è possibile approssimare la degradazione con una funzione lineare con valori di energia al fallimento confrontabili con quelli ricavati da modelli non lineari, più accurati ma più complicati. *Solo* in tali range si ha una proporzionalità diretta fra radiazione ricevuta ed entità del danno (legge di reciprocità).

### 3.3.6) Perdita di gloss, invecchiamento naturale: esposizioni all'esterno.

Lo scopo della valutazione in oggetto è verificare se le conclusioni ottenute per l'esposizione dei provini al test accelerato valgono anche per l'esposizione all'esterno ossia se anche in questo caso l'agente di degradazione dominante risulti essere la quantità di radiazione ricevuta e se l'entità del danno rispetti la legge di reciprocità o presenti deviazioni analoghe a quelle osservate al WOM.

Lo schema seguito è analogo a quello implementato nel caso degli ingiallimenti:



Coordinate sito di esposizione Lechler:

Latitudine 45° 46' 58'' Nord

Longitudine 9° 03' 48'' Est

Altitudine 298 m slm

A tali coordinate sono state condotte le medesime esposizioni viste nei casi degli ingiallimenti:

Esposizione nelle direzioni Nord, Sud, Est, Ovest con angolo di inclinazione di 90° (perpendicolare al piano) e 0° (parallelo al piano)

Esposizione secondo norma ASTM D 1014 (angolo di inclinazione di 45° in direzione Sud)

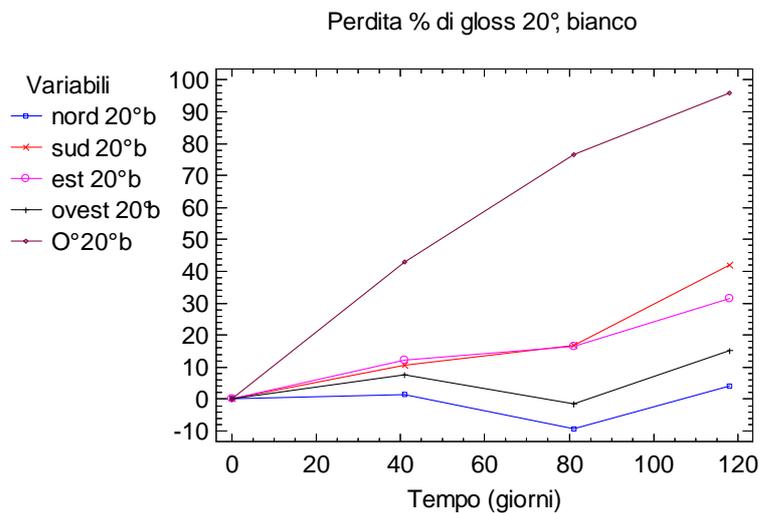
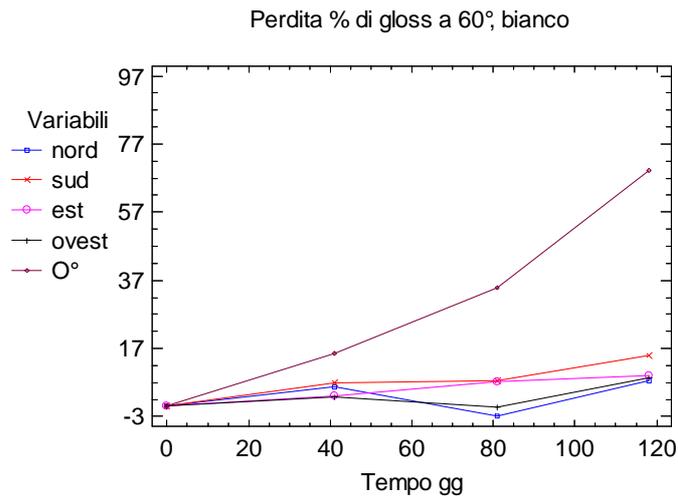
Valutazione dal 7 Agosto 2008 al 3 Dicembre 2008

A pagina 33 è proposto l'andamento della radiazione solare, registrata nel periodo indicato, di equazione

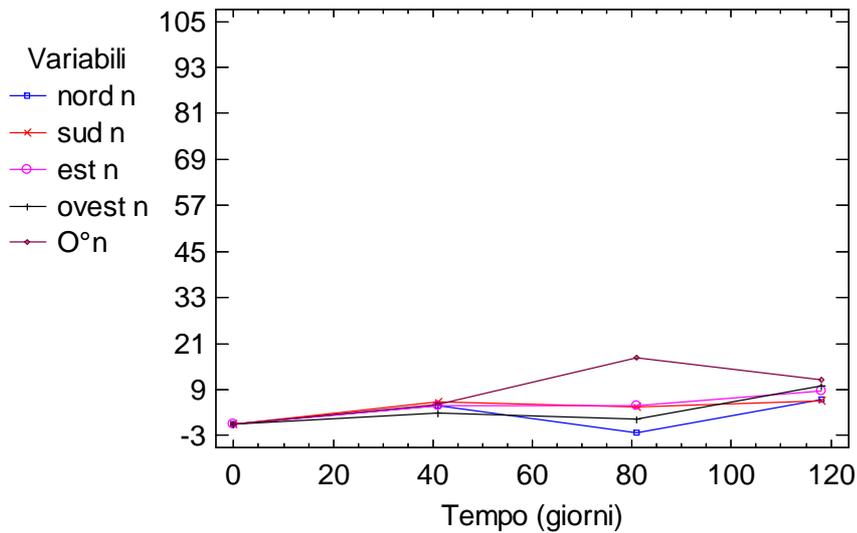
$$\text{Rad}_{\text{cum}} = -112625 + 70562 \cdot (t_g)^{0,5}$$

Esposizione nelle direzioni Nord, Sud, Est, Ovest con angolo di inclinazione di 90° (perpendicolare al piano) e 0° (parallelo al piano)

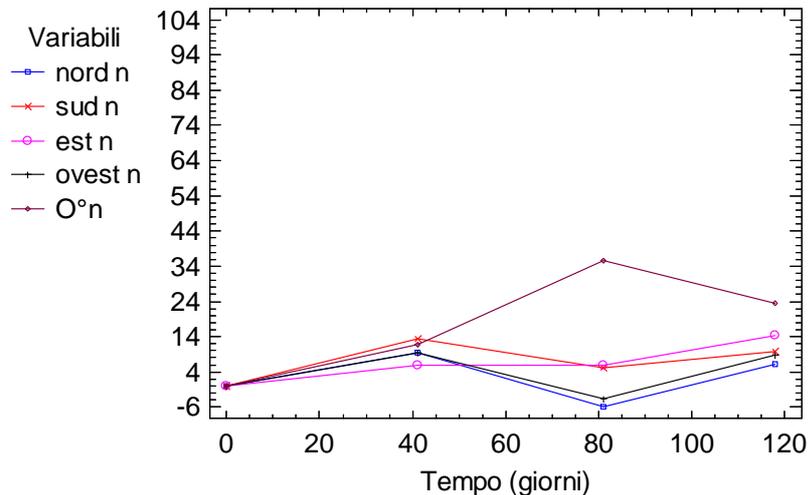
Si presentano i seguenti grafici in proposito, sia con la metrica del tempo sia con la metrica della radiazione solare accumulata effettivamente ricevuta (W/m<sup>2</sup>).



Perdita % di gloss 60°, nero



Perdita % di gloss 20°, nero



Ciò che emerge immediatamente dai quattro grafici su esposti è sintetizzabile nei seguenti punti:

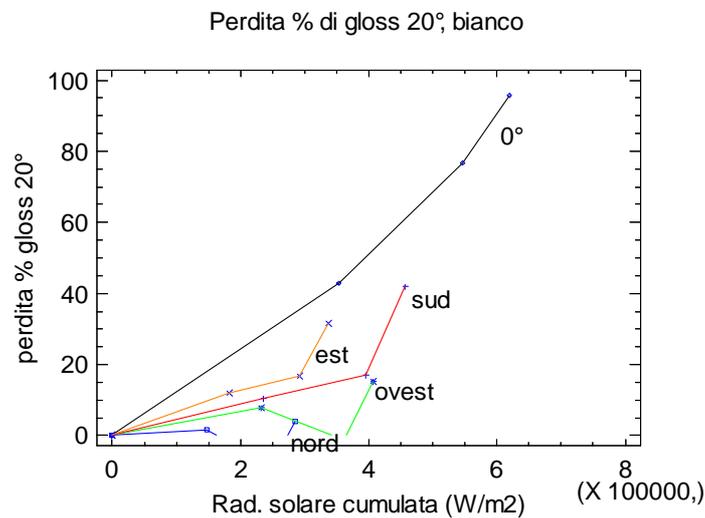
- la perdita maggiore di brillantezza è relativa alla posizione orizzontale (0°), la perdita minore è relativa all'orientazione Nord in posizione 90°: ciò è coerente con l'esperienza ed è ovviamente imputabile alla maggior dose di radiazioni ricevute a 0° rispetto a quella di 90°, prescindendo dall'orientazione.
- la finitura di colore bianco presenta perdite ben maggiori rispetto a quella di colore nero con entrambe le geometrie: ciò è probabilmente dovuto all'elevata capacità assorbente del pigmento nero che consente di preservare meglio il polimero (il legante di natura epossipoliamicca) dalla scissione di questo ad opera della radiazione rispetto alla finitura bianca contenente TiO<sub>2</sub>
- Si conferma pertanto che l'elevata temperatura raggiunta dalla finitura nera esposta non è causa di perdita di gloss, come visto nel caso precedente della verifica dell'equazione di Arrhenius: i provini posti a forno ingiallivano, ma non perdevano alcun valore di brillantezza.

- Si osservano alcuni valori negativi (ossia un aumento di brillantezza) probabilmente imputabili a fenomeni di rilassamento del film.

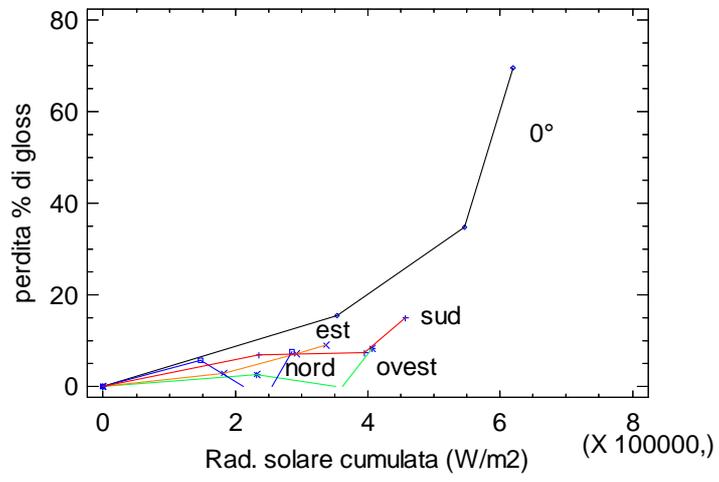
L'esigua quantità di dati (4 misure) per ciascuna direzione e orientazione non consente una significativa analisi quantitativa della perdita di gloss rispetto al tempo, pertanto qui non si stimeranno i tempi al fallimento.

Diversa è la situazione delle misure rispetto alla radiazione solare cumulata ricevuta dal provino per la quale è possibile realizzare una valutazione più completa in virtù dell'indipendenza del valore di degradazione dalle geometrie di esposizione: se la degradazione fosse proporzionale alla quantità di radiazione ricevuta dovremmo attenderci una localizzazione dei punti su una ipotetica retta.

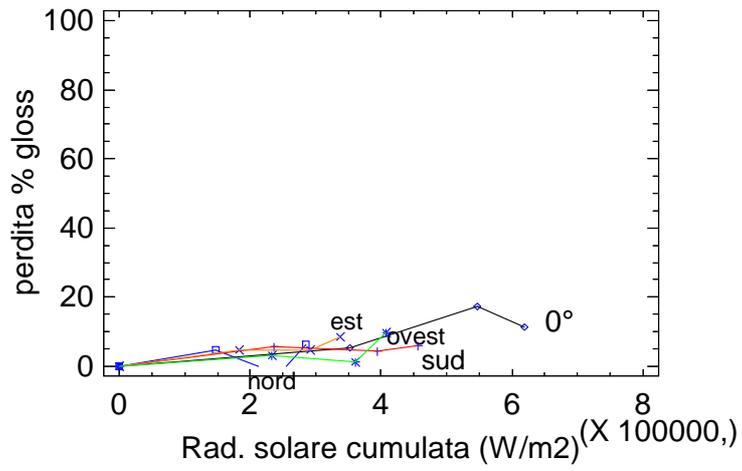
Si mostrano i quattro grafici descrittivi della perdita percentuale di gloss in funzione della radiazione solare cumulata.

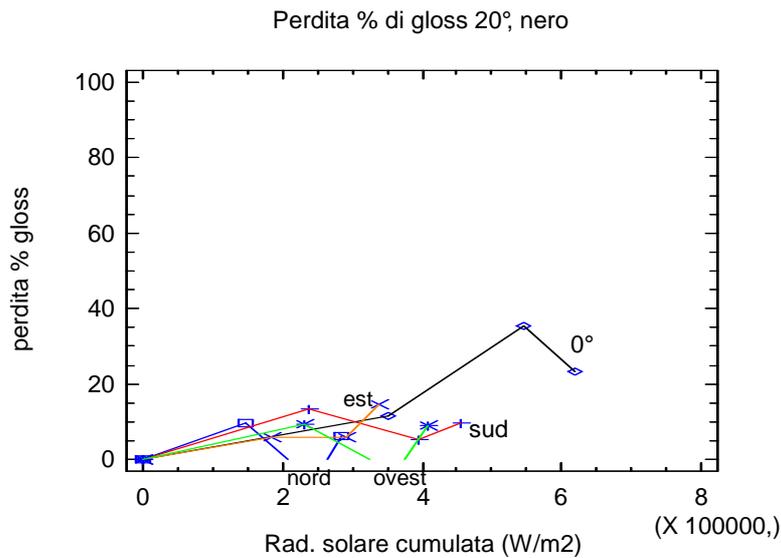


Perdita % di gloss 60°, bianco



Perdita % di gloss 60°, nero

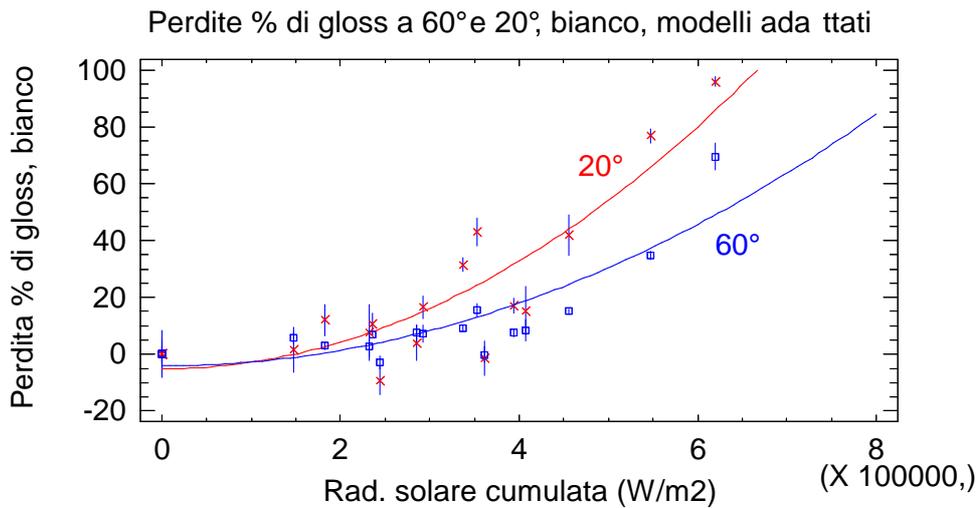




Confermando in sostanza quanto segnalato nei punti precedenti relativi alla metrica del tempo, ciò che emerge dai quattro grafici è sintetizzabile nei seguenti punti:

- La maggior perdita di gloss è generalmente associata alla maggior dose di radiazione ricevuta, con la radiazione ricevuta a 0° responsabile del maggior danno: ciò è coerente con quanto atteso
- Tuttavia si osserva una maggior omogeneità e coerenza dei dati relativamente alle quattro esposizioni verticali verso i rispettivi punti cardinali
- La perdita di gloss relativa al colore nero è poco sensibile e da minor informazioni sulle modalità di degradazione rispetto alla finitura di colore bianco.
- Per il nero solo l'esposizione a 0° si avvicina alla soglia critica, ciò fa supporre che i tempi di esposizione (e quindi la dose di radiazione ricevuta) debbano essere ben più lunghi.

Si presenta il grafico relativo al colore bianco della perdita % di gloss con le barre di errore in funzione della radiazione accumulata, ai punti sono sovrapposti i rispettivi modelli adattati



$$\Delta\text{gloss}_{60^\circ\text{b}} = -4,13864 + 1,38282\text{E-}10 \cdot (\text{Rad})^2$$

Coefficiente di correlazione = 0,882352

Rad<sub>fall20%</sub> = 417800 W/m<sup>2</sup>, errore sperimentale = 79800 W/m<sup>2</sup>

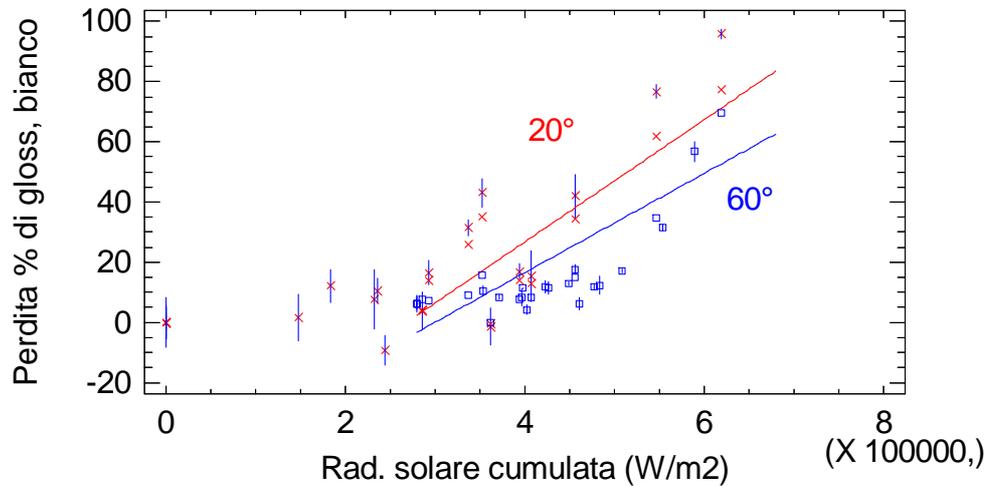
$$\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{b}} = -5,18124 + 2,36607\text{E-}10 \cdot (\text{Rad})^2$$

Coefficiente di correlazione = 0,902695

Rad<sub>fall30%</sub> = 385600 W/m<sup>2</sup>, errore sperimentale = 29900 W/m<sup>2</sup>

Si osserva una soglia intorno alle 250000 W/m<sup>2</sup> superata la quale si ha un forte incremento della degradazione, alla luce di ciò è possibile realizzare un modello lineare di degradazione superata tale soglia, come esemplificato nei seguenti grafici:

Perdite % di gloss a 60° e 20°, bianco, rad>250000 W/m<sup>2</sup>



**Per rad>250000**

$$\Delta\text{gloss}_{60^\circ\text{b}} = -49,2393 + 0,000164511 \cdot \text{Rad}$$

Coefficiente di correlazione = 0,869843

$$\text{Rad}_{\text{fall}20\%} = 420900 \text{ W/m}^2, \text{ errore sperimentale} = 119000 \text{ W/m}^2$$

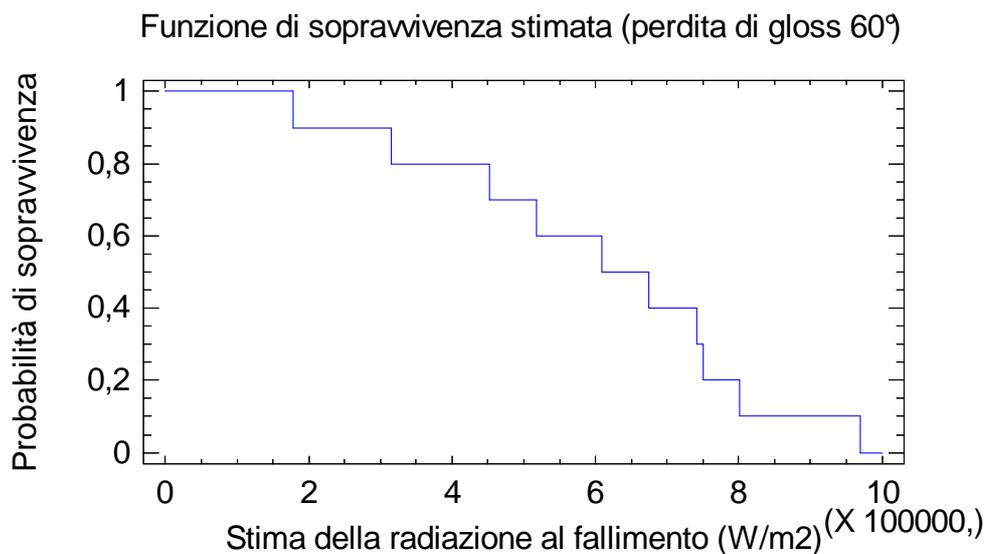
$$\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{b}} = -68,6536 + 0,000253365 \cdot \text{Rad}$$

Coefficiente di correlazione = 0,872075

$$\text{Rad}_{\text{fall}30\%} = 349900 \text{ W/m}^2, \text{ errore sperimentale} = 113400 \text{ W/m}^2$$

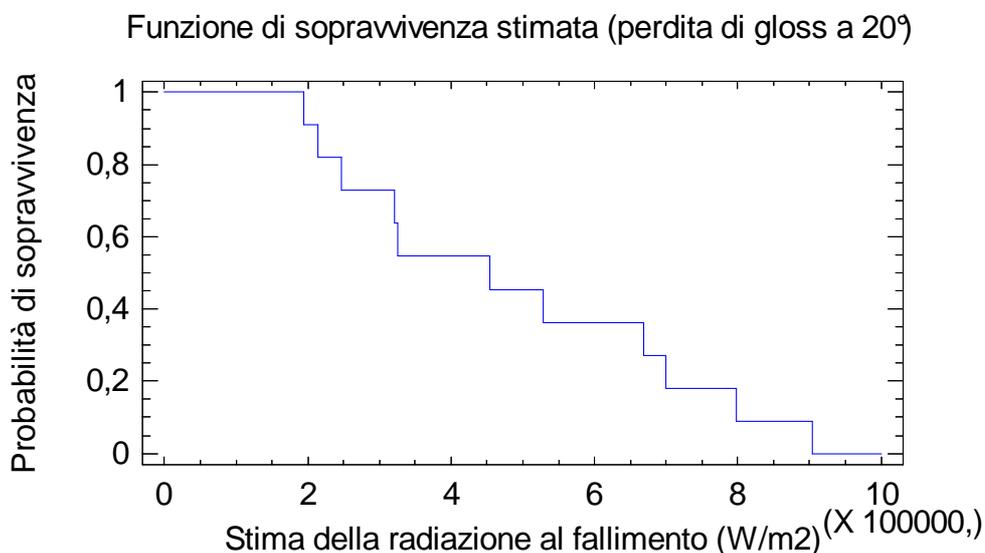
Per radiazione solare cumulata superiore ai 250000 W/m<sup>2</sup> con il modello lineare si osservano errori molto più elevati a causa della correlazione inferiore, tuttavia i valori di radiazione al fallimento sono confrontabili con quelli ricavati per interpolazione dal modello quadratico

In tale ambito è possibile condurre un' analisi dei dati secondo la metodologia dei dati di vita non parametrica, di seguito presentata :



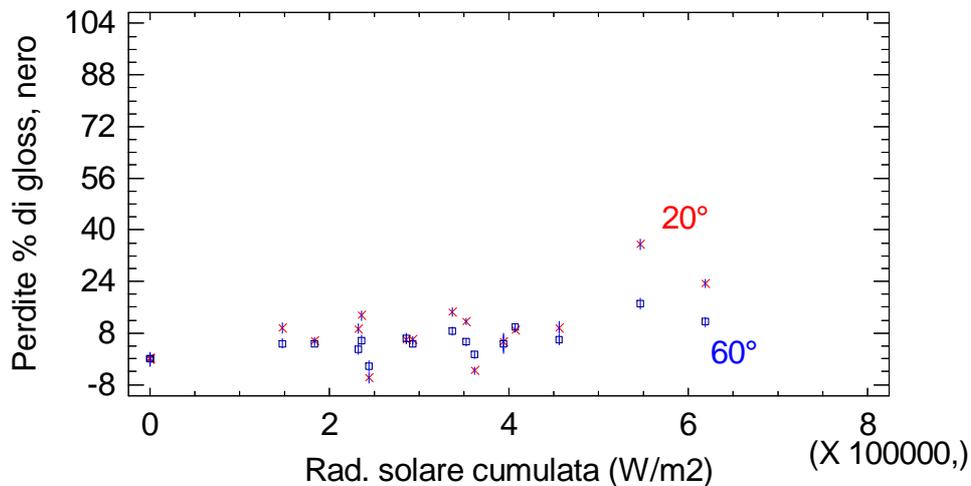
$\langle \text{Rad} \rangle_{\text{fall } 20\%} = 600700 \text{ W/m}^2$ , Errore standard=  $75400 \text{ W/m}^2$

Per quanto attiene alle letture a 20° si ottengono valori confrontabili, benché più elevati, con quelli dell'interpolazione per regressione semplice:



$\langle \text{Rad} \rangle_{\text{fall } 30\%} = 486600 \text{ W/m}^2$ , Errore standard=  $75300 \text{ W/m}^2$

Per il nero non è possibile realizzare modelli significativi, dal grafico sotto riportato si osserva che praticamente tutti i valori misurati sono al di sotto delle rispettive soglie critiche del 20% per le letture a 60° e del 30% per le letture a 20°: per valori inferiori ai  $600000 \text{ W/m}^2$  non si osservano degradazioni significative, pertanto non si procede ad alcuna elaborazione.



#### Valutazione dal 19 Gennaio 2009 a 20 Luglio 2009

Ciò che caratterizza la seconda esposizione all'esterno rispetto alla prima è indicato nei punti seguenti:

- esecuzione del test in un periodo annuale nettamente diverso
- una numerosità maggiore di misure.

In tal modo è possibile considerare l'effetto della diversa dose di radiazione ricevuta con un numero di misure elevato al fine di ottenere valutazioni più significative rispetto alle precedenti.

A pagina 47 è proposto l'andamento della radiazione solare, registrata nel periodo indicato, di equazione

$$Rad_{cum} = 31583 + 44,6008 * (t_g)^2$$

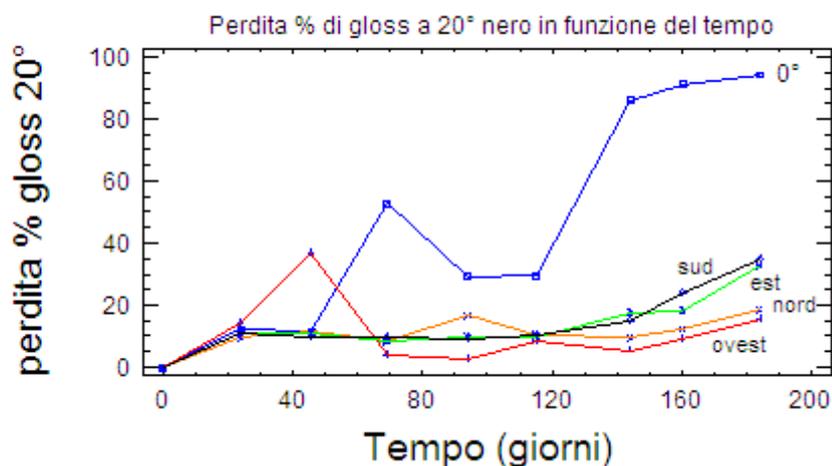
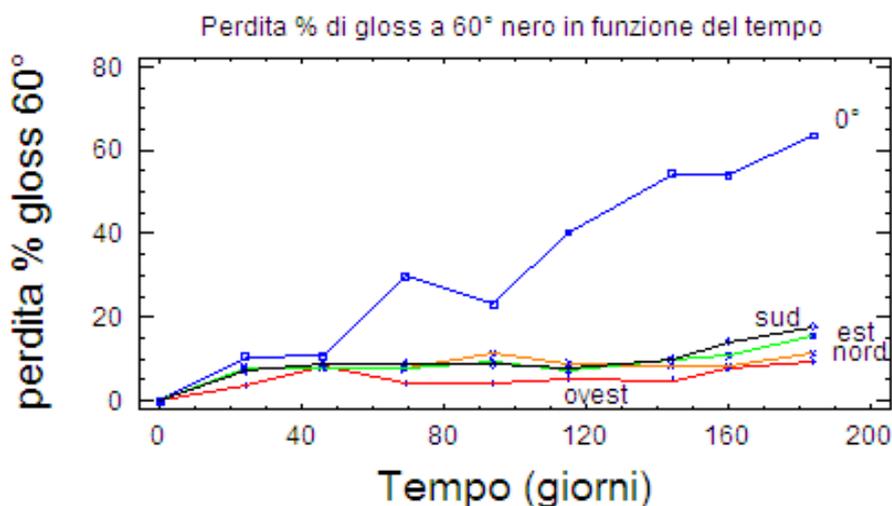
Come già visto nel caso degli ingiallimenti, in tutti i cinque casi la forma matematica dell'equazione di miglior fitting della Radiazione effettivamente accumulata sulla superficie diversamente orientata e diversamente inclinata e il tempo  $t_g$  espresso in giorni è sempre la stessa (vedi pag 18):

$$Rad_{eff.} = a + b (t_g)^2$$

Si presentano le elaborazioni dei dati rispettivamente per il colore nero e bianco

#### *Colore nero*

Si presentano i 2 grafici di natura descrittiva:



Si osserva una risposta diversa dei pannelli posti a 90° nelle quattro direzioni rispetto a quello posto in posizione orizzontale, più sensibile alla degradazione.

Si osserva un elevato valore di perdita di gloss a 69 giorni per la posizione a 0°, si osserva altresì un valore anomalo a 46 giorni per la direzione Ovest per la lettura a 20°.

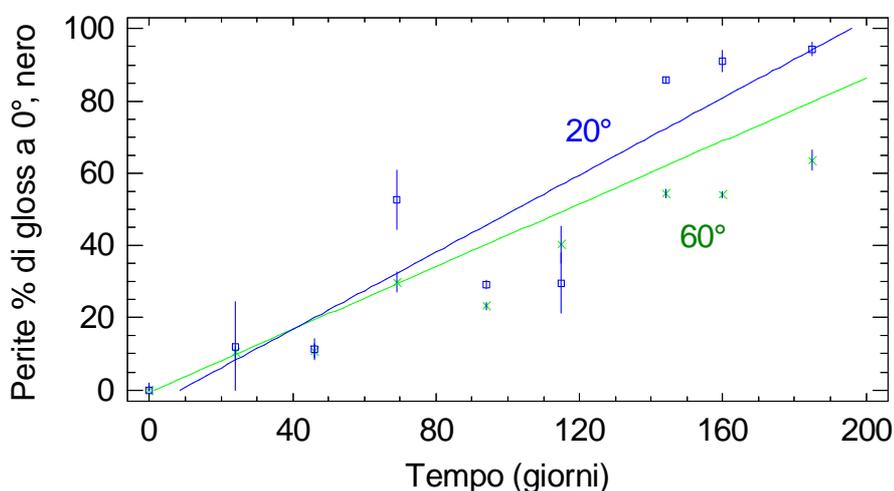
Tuttavia i pannelli in posizione verticale non arrivano neanche alla soglia di degradazione per le letture a 60°, mentre per le letture a 20° solo una minima parte dei punti rilevati raggiunge la soglia del 30%.

Si ritiene che abbia senso una trattazione quantitativa della sola esposizione a 0°, infatti i modelli di regressione relativi alla perdita di gloss dei neri letti a 60° mostrano andamenti incoerenti fra loro per le 4 direzioni con inclinazione pari a 90°: non emerge nessuna equazione dominante che sia comune fra i quattro modelli di miglior adattamento, i coefficienti di correlazione sono bassi (pari ca. a 0,80).

Le letture a 20° mostrano un comportamento analogo al precedente: le quattro posizioni verticali presentano degradazioni relativamente basse, benché la direzione Sud, come atteso, sia più sensibile delle altre.

Considerando il valore a 69 giorni, le migliori equazioni di adattamento relative alla posizione orizzontale sono quelle lineari:

	Eq. Della perdita % di gloss 60° nel tempo	Coeff. Correl.	$T_{fall}$ per perdita > 20%
0°	$-0,473589 + 0,347506*(t_g)$	0,978096	59 giorni
	Eq. perdita % di gloss 20° nel tempo	Coeff. Correl.	$T_{fall}$ per perdita > 30%
0°	$-4,55895 + 0,533967*(t_g)$	0,913635	65 giorni

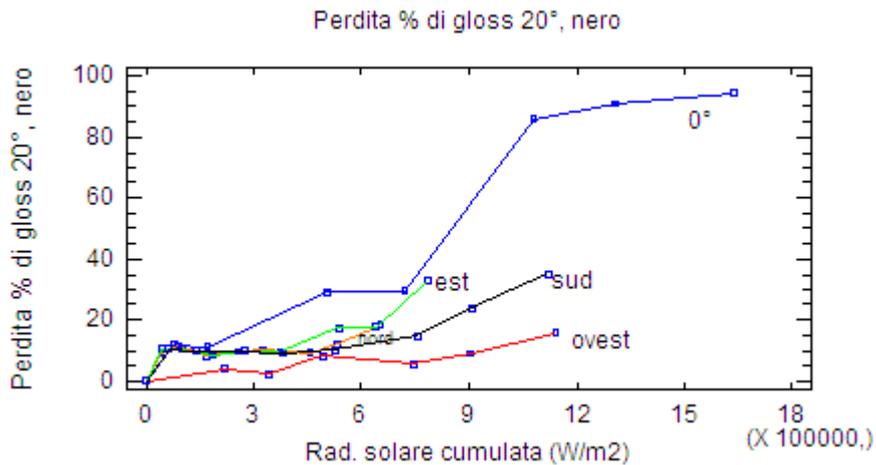
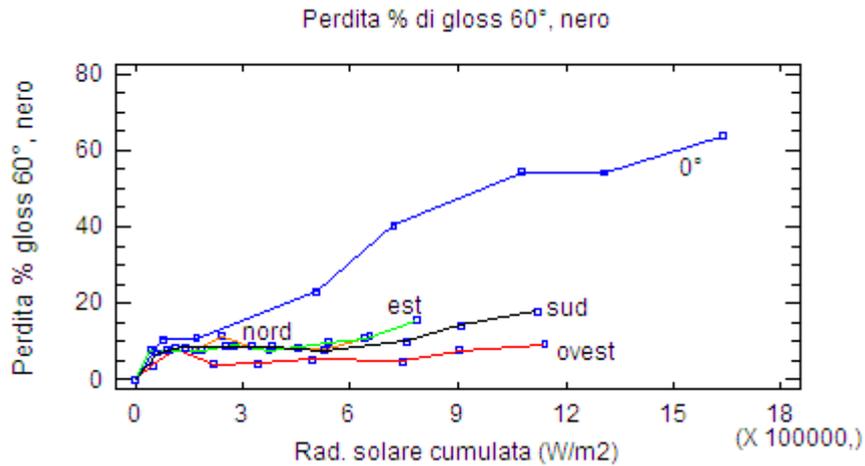


Si noti l' errore estremamente elevato associato ad alcune di queste misure nel caso delle letture a 20°.

Escludendo il valore a 69 giorni si ottengono correlazioni migliori e  $T_{fall}$  confrontabili ai precedenti, tuttavia si osservano valori di intercetta più elevati in senso assoluto:

	Eq. Della perdita % di gloss 60° nel tempo	Coeff. Correl.	$T_{fall}$ per perdita > 20%
0°	$-1,79789 + 0,352973*(t_g)$	0,983962	62 giorni
	Eq. perdita % di gloss 20° nel tempo	Coeff. Correl.	$T_{fall}$ per perdita > 30%
0°	$-8,786116 + 0,551418*(t_g)$	0,936731	70 giorni

Il diverso comportamento dell'esposizione a 0° è confermato anche dai grafici riportati di seguito relativi alla perdita di gloss in funzione della radiazione solare cumulata:



Si osservano forti deviazioni dalla legge di reciprocità:

- NON è vero che si ha una proporzionalità diretta fra energia della quantità di radiazione ricevuta ed entità del danno
- NON è vero che a parità di radiazione ricevuta si ha il medesimo danno.

Specificamente nel ns. caso *solo* le quattro esposizioni in verticale hanno un andamento coerente con la legge di reciprocità, soprattutto nelle letture a 60°, benché tutti i valori siano sostanzialmente inferiori alla soglia critica definita.

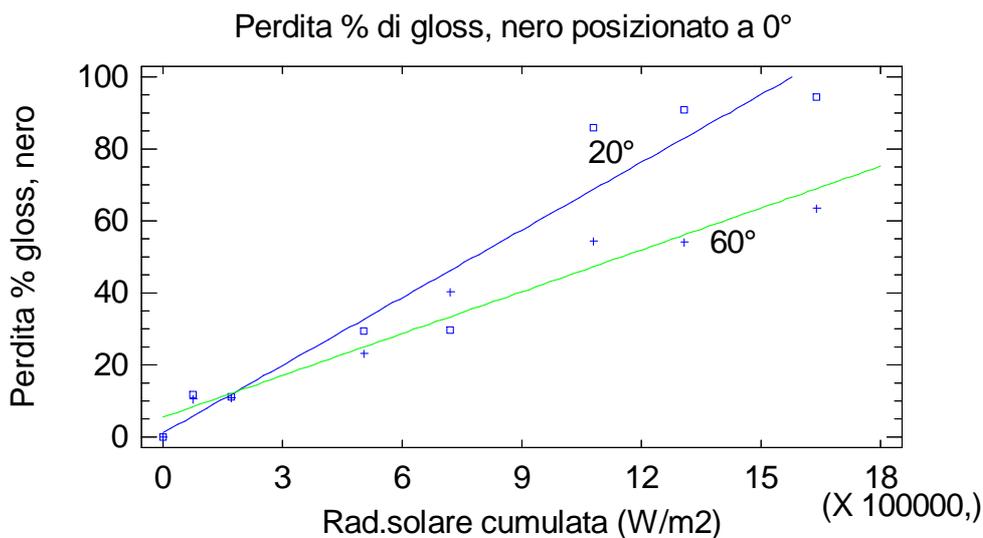
Non è quindi possibile definire un valore univoco di radiazione cumulata che, indipendentemente dagli aspetti geometrici di esposizione, indichi la quantità di energia ricevuta tale che si abbia una data perdita di gloss (20% a 60° o 30% a 20°).

Il nero, posto verticalmente nelle quattro direzioni cardinali, non si degrada significativamente nel range temporale considerato.

Come anticipato, la ragione della bassa degradazione della finitura nera è da ricercarsi nelle proprietà schermanti (screening activity) del carbon black, il quale è in grado di ridurre il numero di radicali liberi e l'entità delle scissioni interne alla macromolecola [20].

Il contributo maggiore alla deviazione della legge di reciprocità, (ossia una maggior degradazione del provino a 0° rispetto a quelli posti a 90° a parità di radiazione solare totale ricevuta) è *probabilmente* dovuto alla differente presa di sporco (dirt pick up) fra la superficie orizzontalmente esposta e le altre quattro verticalmente esposte. La superficie a 0° subisce certamente un innalzamento di temperatura ben maggiore rispetto alle altre, ciò provoca una mobilità maggiore del film comportante un adsorbimento maggiore dello sporco aereo, tale sporco adsorbito risulta essere difficilmente lavabile secondo le ordinarie modalità di lavaggio da noi eseguite (lavaggio a mano con acqua tiepida e sapone, asciugatura del provino con aria calda senza strofinio alcuno con panno).

L'unica informazione quantitativa che abbia significato è la verifica se, alla luce delle misure rilevate per la *sola* posizione orizzontale, la perdita di gloss segua una legge lineare o no. Escludendo il valore di gloss relativo a 69 giorni:



$$\Delta \text{gloss}_{20^\circ n} = 1,19535 + 0,0000625595 * (\text{Rad})$$

Coefficiente di correlazione: 0,964015

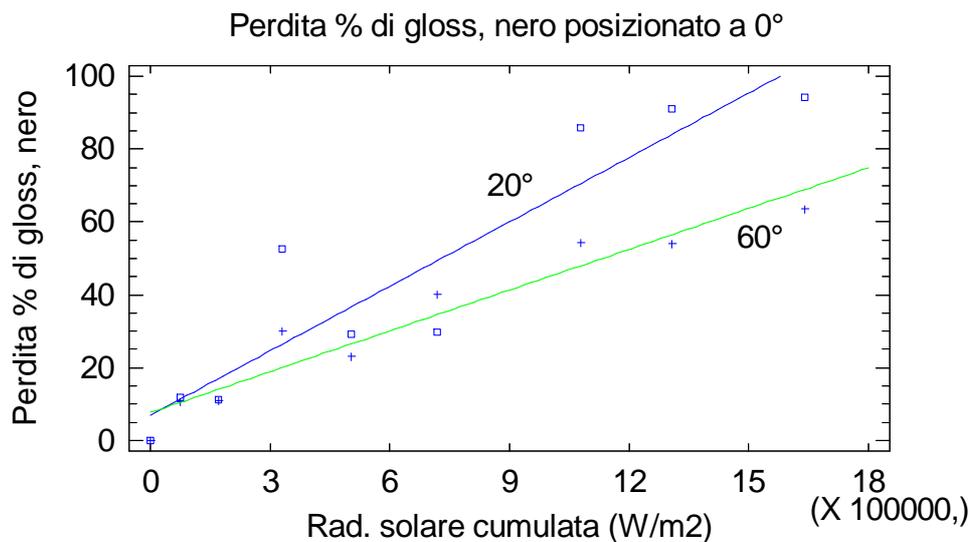
$$\text{Rad}_{\text{fall } 30\%} = 460400 \text{ W/m}^2, \text{ errore sperimentale} = 172000 \text{ W/m}^2$$

$$\Delta \text{gloss}_{60^\circ n} = 5,51196 + 0,0000387048 * (\text{Rad})$$

Coefficiente di correlazione: 0,978721

$$\text{Rad}_{\text{fall } 20\%} = 374300 \text{ W/m}^2, \text{ errore sperimentale} = 133000 \text{ W/m}^2$$

Considerando anche il valore anomalo a 69 giorni si ottengono, come atteso, peggioramenti in termini di coefficienti di correlazione e di errore sperimentale, soprattutto per le letture a 20°:



$$\Delta \text{gloss}_{20^\circ n} = 6,97753 + 0,0000589337 * (\text{Rad})$$

Coefficiente di correlazione: 0,925064

$$\text{Rad}_{\text{fall } 30\%} = 390600 \text{ W/m}^2, \text{ errore sperimentale} = 236800 \text{ W/m}^2$$

$$\Delta \text{gloss}_{60^\circ n} = 7,69153 + 0,0000373381 * (\text{Rad})$$

Coefficiente di correlazione: 0,964100

$$\text{Rad}_{\text{fall } 20\%} = 329600 \text{ W/m}^2, \text{ errore sperimentale} = 156000 \text{ W/m}^2$$

Con errori così grandi i valori trovati con o senza il dato anomalo non sono statisticamente diversi.

Nel *caso unico* dell'esposizione in posizione orizzontale l'andamento della degradazione subita rispetto alla radiazione ricevuta è approssimabile con una funzione lineare.

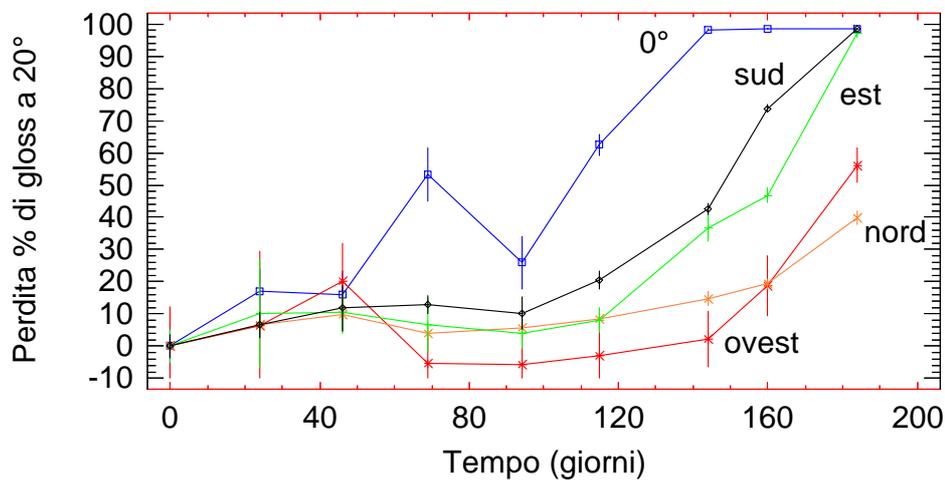
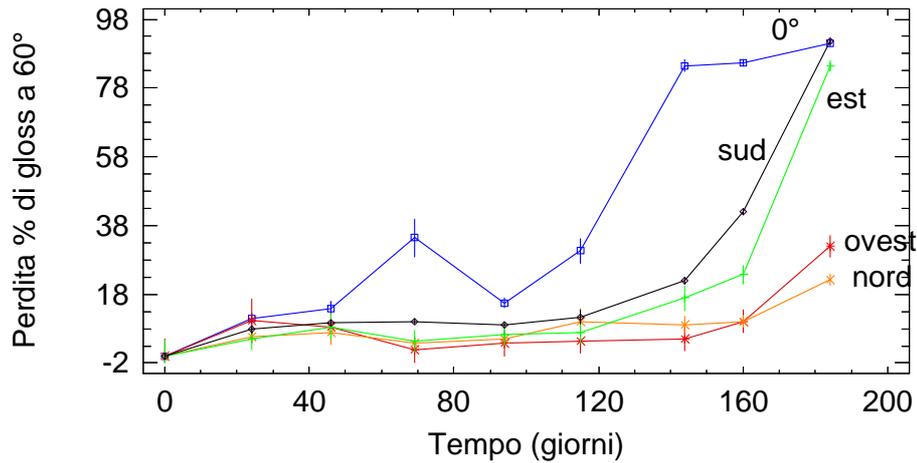
Tale valore di radiazione al fallimento, va ricordato, ha valore dipendente dalle condizioni geometriche e, visto il suo valore relativo, non si ritiene opportuno condurre ulteriori indagini quantitative.

Alla luce delle considerazioni sopra menzionate, degli elevati errori osservati in alcune misure e delle considerazioni tratte nella prima esposizione si abbandonano future valutazioni quantitative per il colore nero.

### Colore bianco

Rispetto alla tinta nera, il colore bianco si presta a maggior degradazione quindi le informazioni che si possono trarre dall'elaborazioni dei dati hanno maggior valore e contenuto di quelle tratte dal precedente caso.

Si presentano i due grafici descrittivi delle perdite % di gloss rispetto al tempo di esposizione con le barre di errore:



Si osserva la presenza di 5 valori (su 45 misurati) anomali, considerabili potenzialmente come *outlier*:

a 0° i due valori (sia a 20° che a 60°) a 69 giorni (come nel caso dei neri, probabile inadeguata pulizia dei provini)

a Ovest il valore a 46 giorni letto a 20°

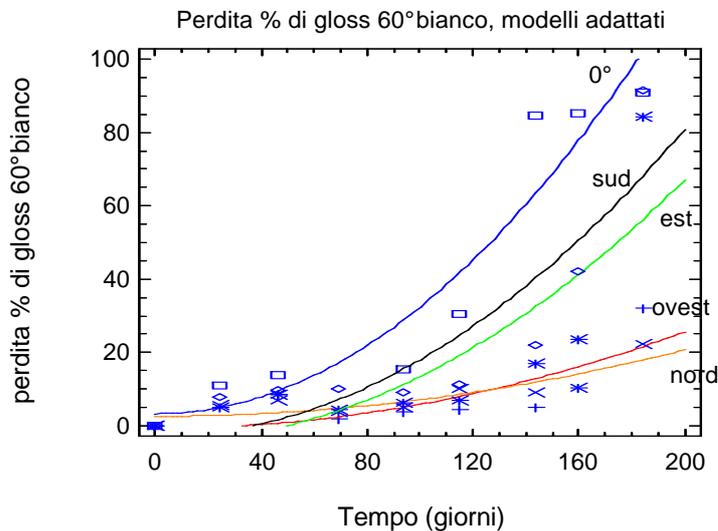
a Ovest i due valori a 24 giorni (sia a 20° che a 60°).

Per tutti i dati è possibile osservare una certa flessione del valore nei giorni centrali dell'esposizione.

Si noti come l'Ovest presenti alcuni valori negativi assenti negli altri casi e presenti elevatissimi errori di misura (maggiori del valore misurato in alcuni casi !). Si osservi altresì come alle letture a 20° siano associati maggiori errori, soprattutto per la direzione Ovest le cui misure hanno pertanto carattere controverso.

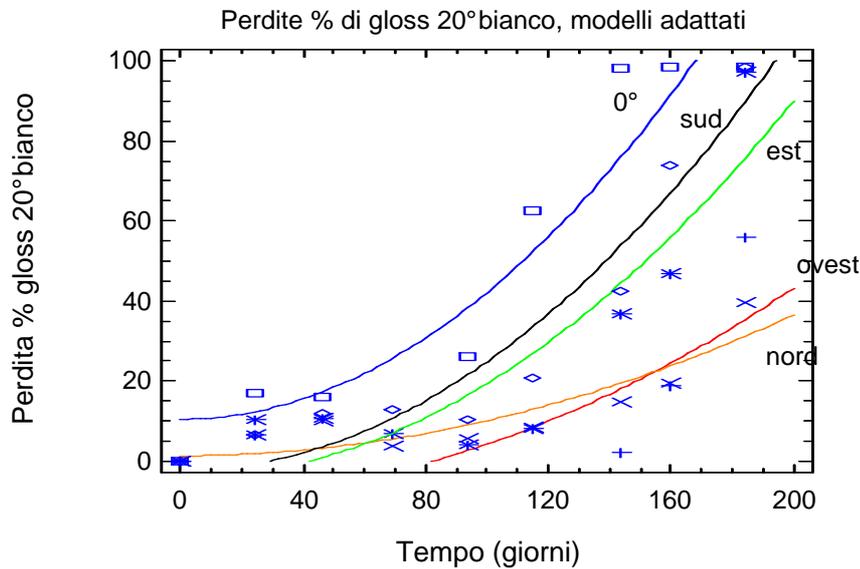
L'andamento della degradazione nel tempo ha un profilo confrontabile all'accumulo di radiazione nel tempo, a differenza di quanto visto per i neri. In tutti e cinque i casi la degradazione presenta un andamento più marcato superati i 100 giorni ca. per le letture a 20° e i 120 giorni ca. per le letture a 60°, coerentemente con quanto segnalato in merito alle sensibilità strumentali per le letture a 20° e 60°.

Si presentano i modelli di regressione dai quali sono interpolati i valori dei tempi di fallimento, i modelli sono realizzati considerando i cinque valori controversi citati precedentemente come *outlier*, anche alla luce degli elevati errori associati a queste misure specifiche.



	Eq. perdita % di gloss 60° nel tempo	Coeff. Correl.	$T_{fall}$ per perdita > 20%
0°	$3,26533 + 0,00291369*(t_g)^2$	0,951456	76
Ovest*	$-0,709168 + 0,000655854*(t_g)^2$	0,78103	178
Nord	$2,57183 + 0,000451694*(t_g)^2$	0,875389	196
Est	$-4,39963 + 0,00178474*(t_g)^2$	0,828659	117
Sud	$-2,86476 + 0,00208998*(t_g)^2$	0,888285	105

\*Il basso valore del coefficiente di correlazione rende tale specifica elaborazione poco affidabile



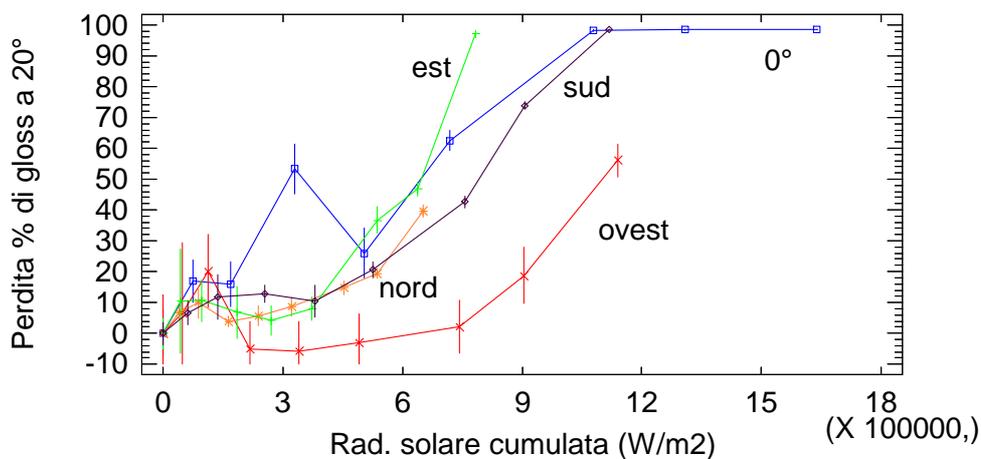
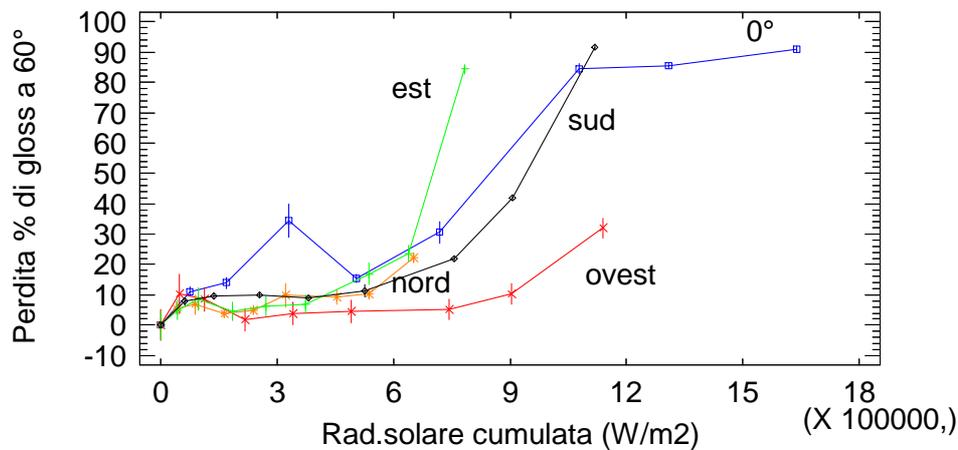
	Eq. perdita % di gloss 20° nel tempo	Coeff. Correl.	$T_{fall}$ per perdita > 30%
0°	$10,4899 + 0,00316909*(t_g)^2$	0,946715	78
Ovest*	$-8,7712 + 0,00129909*(t_g)^2$	0,770964	173
Nord	$1,34511 + 0,000877746*(t_g)^2$	0,896794	181
Est	$-4,16751 + 0,00235181*(t_g)^2$	0,906309	121
Sud	$-2,26125 + 0,00271044*(t_g)^2$	0,962541	109

\*Il basso valore del coefficiente di correlazione rende tale specifica elaborazione poco affidabile

Ciò che emerge, nel complesso, è un andamento della perdita di gloss nel tempo analogo a quello della radiazione solare cumulata (pag 18) di equazione

$$Rad_{cum} = 31583 + 44,6008*(t_g)^2$$

Più interessanti sono i due grafici descrittivi di seguito riportati relativi alla perdita percentuale di gloss a 60° e 20° misurata in funzione della radiazione cumulata ricevuta, con relative barre di errore:



E' evidente nel caso del bianco un andamento più coerente rispetto al caso del nero: per tutte e cinque le condizioni geometriche si osserva una fase iniziale nella quale pare esserci una diversa risposta del sistema alla radiazione ricevuta rispetto alla perdita di gloss che si farà più consistente superata tale fase iniziale: la soglia è certamente dello stesso ordine di grandezza di quella individuata nella prima esposizione, ca.  $300000 \text{ W/m}^2$  (nella precedente esperienza la soglia era pari a  $250000 \text{ W/m}^2$ ).

Rimangono anomali i 5 punti individuati precedentemente.

Le misure in direzione Ovest, a ciascuna delle quali è associato un errore ben più elevato delle altre soprattutto a  $20^\circ$ , sembrano essere soggette ad uno scostamento sistematico costante (la cui origine

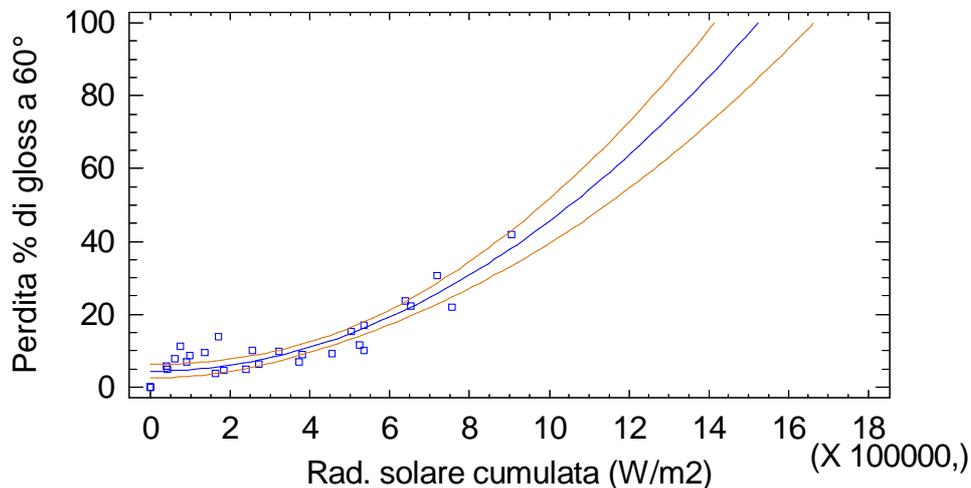
non è chiara) rispetto a tutte le altre benché l'andamento sia confrontabile con esse, scostamento che genera un forte contributo di errore nel modello.

Le anomalie presenti nelle misure nella direzione Ovest in termini di deviazioni dei valori assoluti letti rispetto alle altre direzioni e gli elevati errori associati ad essi rendono tali misure non affidabili e quindi nella costruzione dei modelli non verranno considerate.

Nei grafici si osserva un aumento della degradazione per valori di radiazione cumulata nell'ordine dei 300000 W/m<sup>2</sup>, (nella precedente esperienza la soglia era pari a 250000 W/m<sup>2</sup>).

Pertanto il miglior fitting ai valori sperimentali per le letture a 60° è fornito da un modello non lineare, ma quadratico del tipo  $y = a + bx^2$  (punto a 69 giorni -328869 W/m<sup>2</sup>- a 0° outlier).

Limitando i valori di perdita di gloss a 80% massimo e trascurando i valori relativi alla direzione Ovest si ottiene :



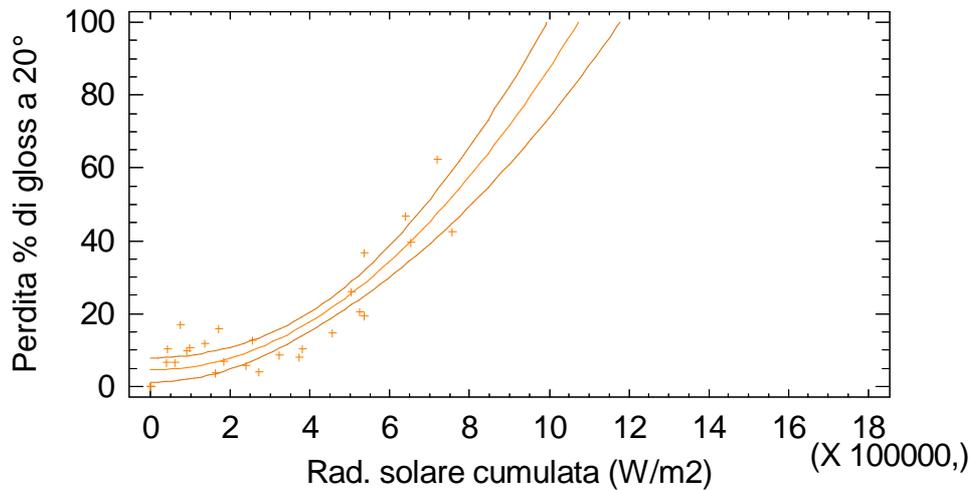
$$\Delta\text{gloss}_{60^\circ b} = 4,35691 + 4,12373E-11*(\text{Rad})^2$$

Coefficiente di correlazione = 0,914900

$$\text{Rad}_{\text{fall}20\%} = 616500 \text{ W/m}^2, \text{ errore sperimentale} = 41000 \text{ W/m}^2$$

Il coefficiente di correlazione del modello lineare è pari a 0,8649.

Analogamente per le letture a 20°, limitando i valori di perdita di gloss a 70% massimo e trascurando i valori relativi alla direzione Ovest, si ottiene:



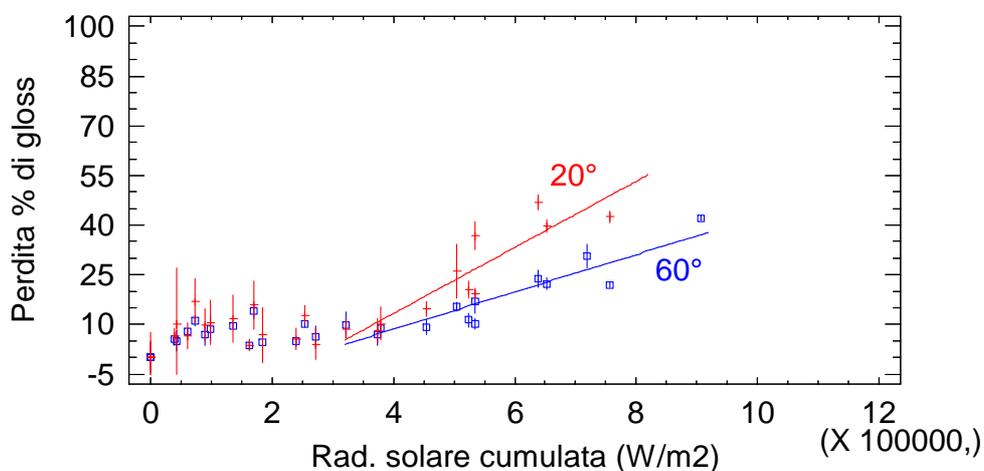
$$\Delta\text{gloss}_{20^\circ b} = 4,46845 + 8,30912\text{E-}11 * (\text{Rad})^2$$

Coefficiente di correlazione = 0,904646

$$\text{Rad}_{\text{fall}30\%} = 554300 \text{ W/m}^2, \text{ errore sperimentale} = 43200 \text{ W/m}^2$$

Il coefficiente di correlazione del modello lineare è pari a 0,8475.

Come nella precedente esposizione, si osserva una soglia intorno alle 300000 W/m<sup>2</sup> superata la quale si ha un forte incremento della degradazione, alla luce di ciò è possibile realizzare una approssimazione del modello quadratico tramite un modello lineare di degradazione valido superata tale soglia, come esemplificato nei seguenti grafici:



**Per rad > 300000 W/m<sup>2</sup>**

$$\Delta\text{gloss}_{60^\circ b} = -13,9843 + 0,0000563366 * \text{Rad}$$

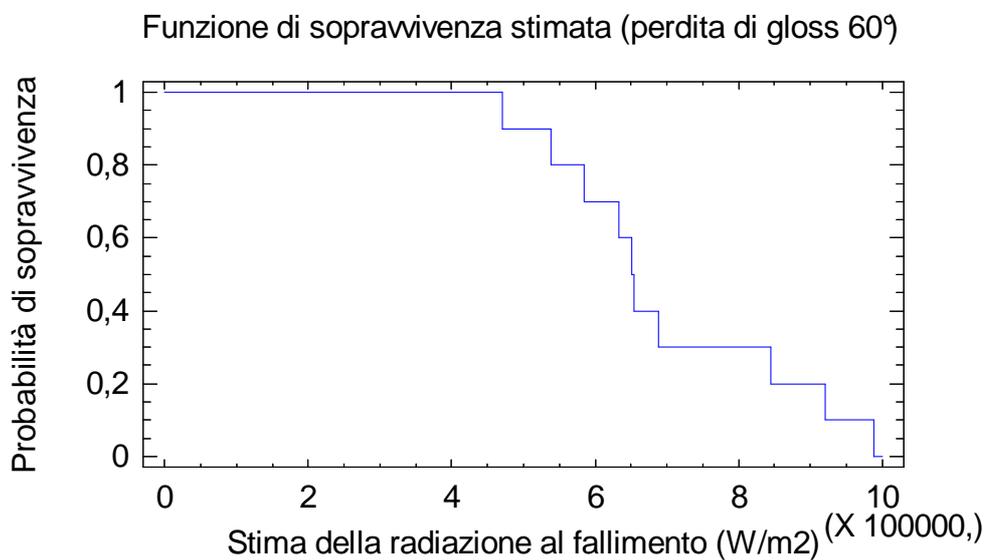
Coefficiente di correlazione = 0,924367

$\text{Rad}_{\text{fall}20\%} = 603000 \text{ W/m}^2$ , errore sperimentale = 46000  $\text{W/m}^2$

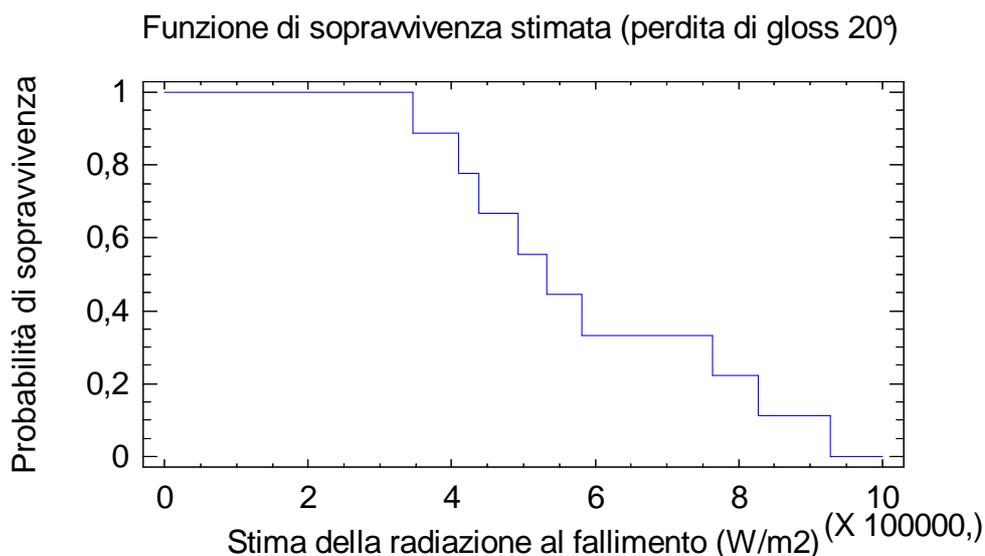
$\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{b}} = -26,559 + 0,0000996745 * \text{Rad}$

Coefficiente di correlazione = 0,910882

$\text{Rad}_{\text{fall}30\%} = 567000 \text{ W/m}^2$ , errore sperimentale = 49000  $\text{W/m}^2$



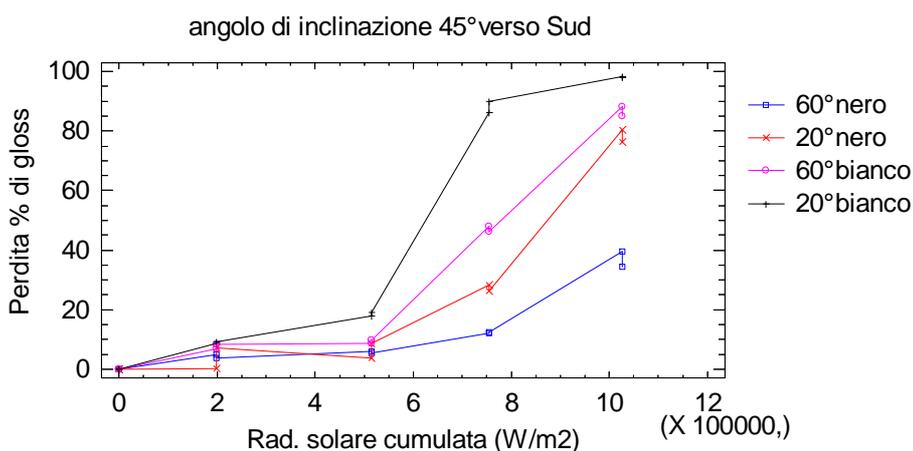
$\langle \text{Rad} \rangle_{\text{fall} 20\%} = 697000 \text{ W/m}^2$ , Errore standard = 53000  $\text{W/m}^2$



$\langle \text{Rad} \rangle_{\text{fall } 30\%} = 591000 \text{ W/m}^2$ , Errore standard =  $67600 \text{ W/m}^2$

Valutazione ASTM D1014 dal 29 Settembre 2009 al 21 Aprile 2010

Precedentemente alla valutazione in oggetto è stata condotta una valutazione di screening in doppio con rilevamenti compiuti tra 21 Aprile 2009 e 20 Luglio 2009 secondo norma ASTM D1014 della quale si mostrano esclusivamente i due grafici relativi all'andamento delle perdite di gloss rispetto alla radiazione ricevuta:



Si osservano andamenti simili a quelli precedentemente visti: non si registrano perdite di gloss proporzionali alla radiazione ricevuta e si conferma la presenza di una soglia sotto la quale l'entità della degradazione è poco significativa. La degradazione del colore nero è inferiore a quella del colore bianco.

Poiché il colore bianco è più sensibile alla degradazione la valutazione in oggetto seguente è riferita solamente a provini di tale colore.

Ciò che caratterizza questa terza esposizione all'esterno rispetto alla precedente è indicato nei punti seguenti:

- esecuzione del test in un periodo annuale nettamente diverso rispetto ai due precedenti
- esposizione secondo la norma ASTM D1014 (direzione sud, inclinazione 45°) integrata ulteriormente con una esposizione orizzontale ed una a 90° sempre e soltanto verso sud

Periodo di esposizione: dal 28 Settembre 2009 al 21 Aprile 2010

Esposizione: 90°, 45°, 0° di inclinazione, direzione Sud

Colore valutato: bianco

Coordinate sito di esposizione Lechler:

Latitudine 45° 46' 58'' Nord

Longitudine 9° 03' 48'' Est

Altitudine 298 m slm

Le misure sono state condotte su tre singoli pannelli (5 letture per ogni pannello) posti rispettivamente nelle tre inclinazioni segnalate.

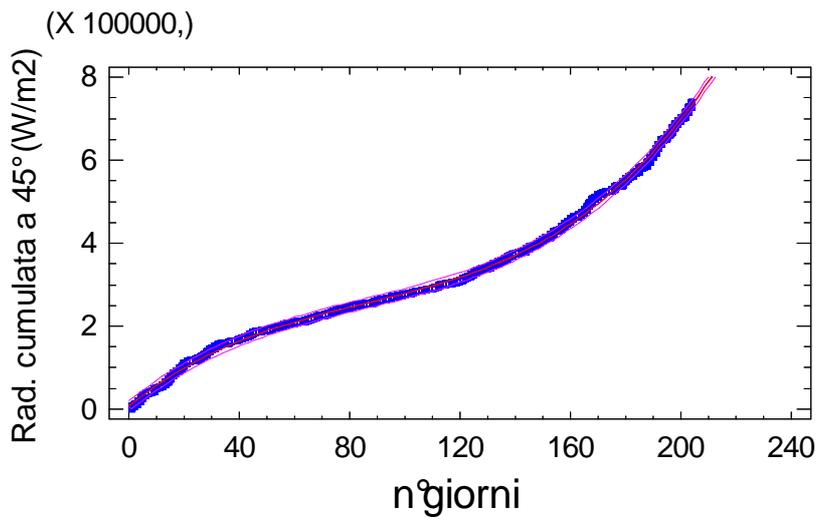
Il grafico dell'andamento della radiazione solare nel periodo in oggetto è quello di pagina 24, relativo ad un totale di 9840 letture (rilevamento ogni 30'). Come noto, il fotodetector è posizionato con angolo di inclinazione pari a 45°.

L'andamento è coerente con quanto atteso: valori decrescenti in autunno, pressoché costanti in inverno e crescenti in primavera.

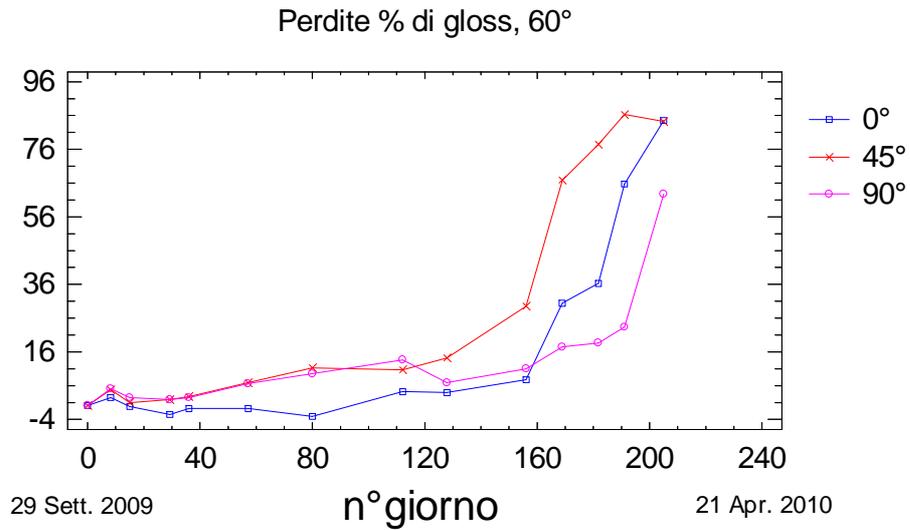
La radiazione cumulata nell'intervallo di tempo considerato è molto ben modellata da un'equazione di 3° grado, come visto a pag. 55

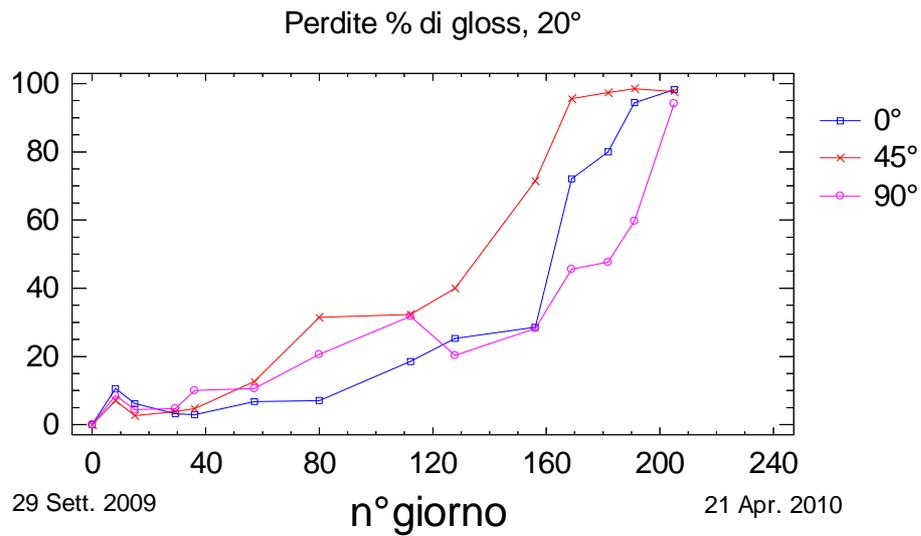
$$\text{Rad}_{\text{cum}} = 8259,8 + 5389,12 \cdot (t_g) - 43,9869 \cdot (t_g)^2 + 0,171394 \cdot (t_g)^3$$

Coeff. Correlazione: 0,99935



Si presentano ora i grafici descrittivi relativi alla perdita percentuale di gloss (letture a 60° e 20°) nell'intervallo visto:

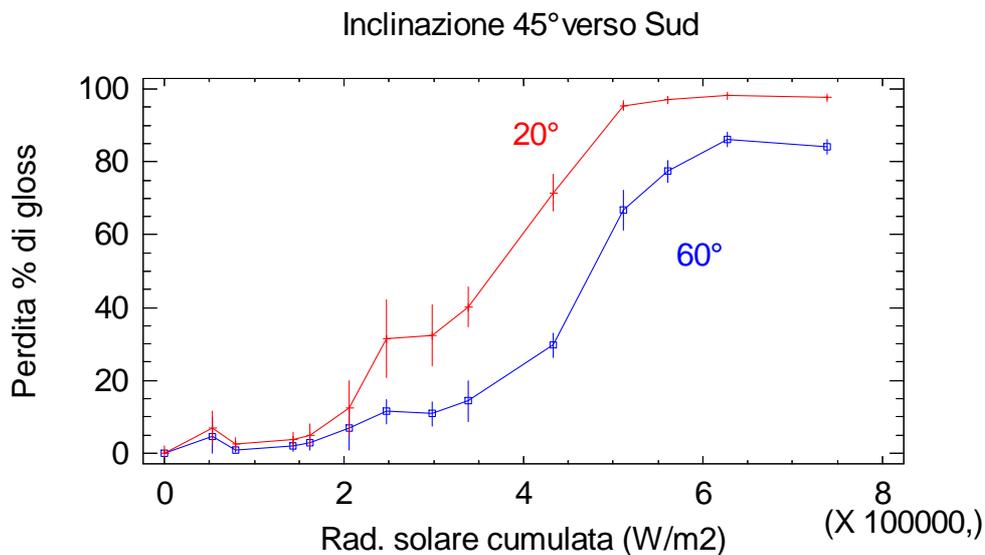


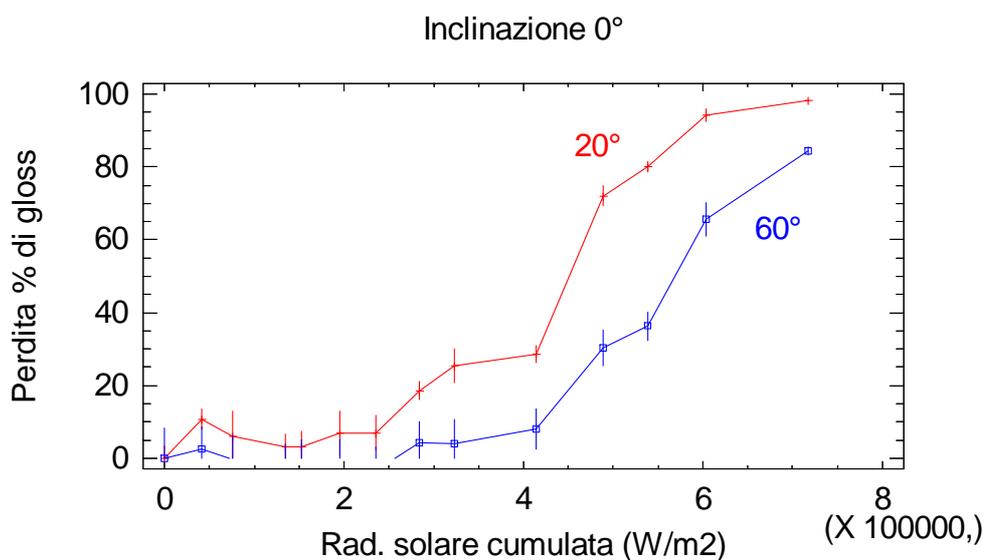
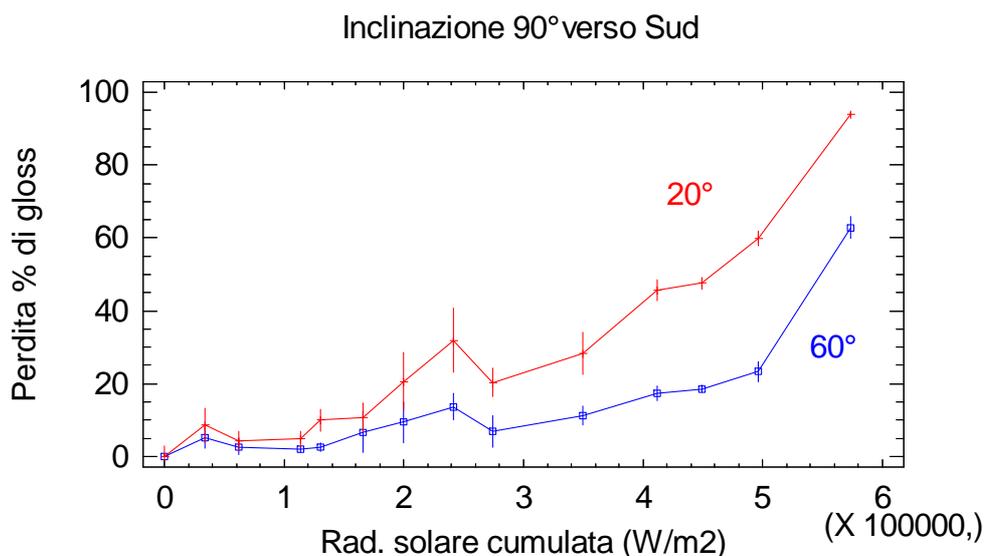


Appare, ad una prima osservazione, una fase di latenza del fenomeno degradativo: per le misure a 60° tale periodo di latenza ha fine intorno al 150° giorno (26 Febbraio 2010), per le misure a 20°, più sensibili nell'intervallo degli alti gloss, si ha un leggero aumento della degradazione intorno al 80° giorno per poi incrementare decisamente intorno al 150° giorno (26 Febbraio 2010).

Tuttavia le due precedenti esposizioni hanno mostrato come la metrica del tempo, che implica la definizione di tempi di fallimento differenti per ciascuna condizione geometrica, fornisca una metodologia non generalizzabile, pertanto per quest'ultima esposizione si ritiene più proficuo trattare con la sola metrica della radiazione.

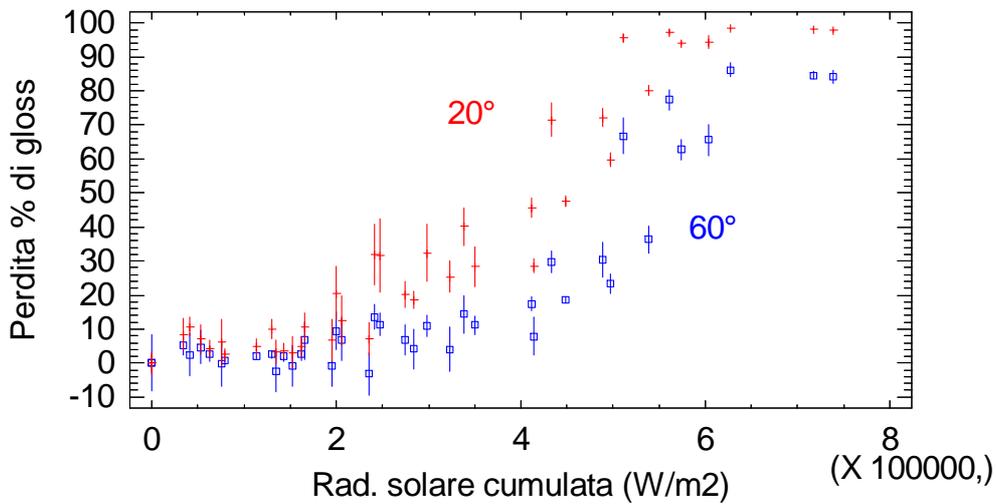
Si presentano il grafico descrittivo degli ingiallimenti in relazione alla radiazione cumulata per ciascuna delle tre inclinazioni 0°,45° e 90° con relative barre di errore:



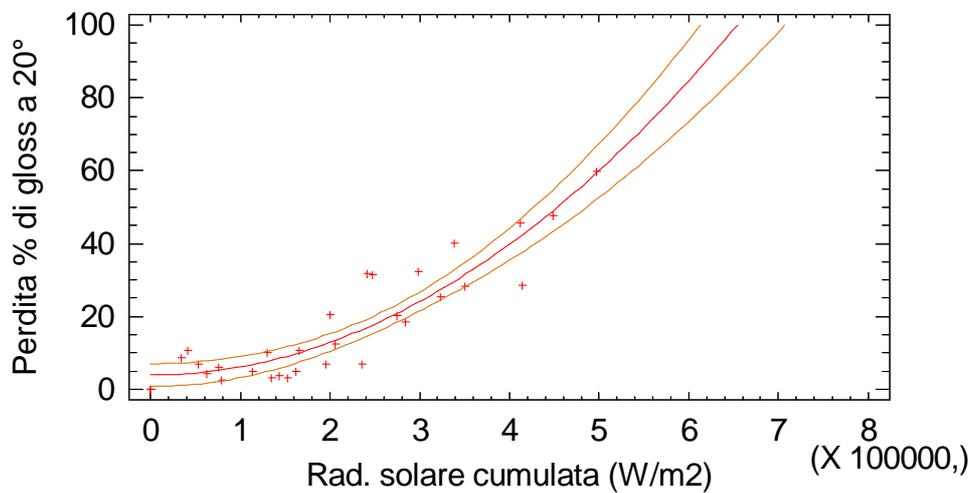


In tutti i tre casi è possibile osservare un periodo di latenza del fenomeno degradativo, particolarmente evidente per le inclinazioni a 0° e 90°. Superata una certa soglia di radiazione cumulata, compresa fra i 100000 e 150000 W/m<sup>2</sup> seconda dell'inclinazione, il fenomeno degradativo è senz'altro più marcato. Ciò fa supporre la presenza di un meccanismo di degradazione legato alla scissione e rimozione di gruppi a basso peso molecolare che diventa dominante dopo tale soglia.

Poiché è la dose di radiazione ricevuta, che varia in funzione dell'inclinazione, la causa considerata largamente dominante della perdita di gloss, è possibile realizzare un unico grafico della perdita di gloss in funzione della dose a prescindere dall'inclinazione del provino esposto. Visto il comune periodo di latenza iniziale del fenomeno degradativo è ragionevole aspettarsi un andamento non lineare:



I migliori modelli adattati su questo grafico sono presentati nei due grafici sotto riportati realizzati escludendo dati di perdita di gloss maggiori del 70 e dell'80% rispettivamente per le letture a 20° e a 60°, rispettando così le condizioni di linearità di misura strumentale

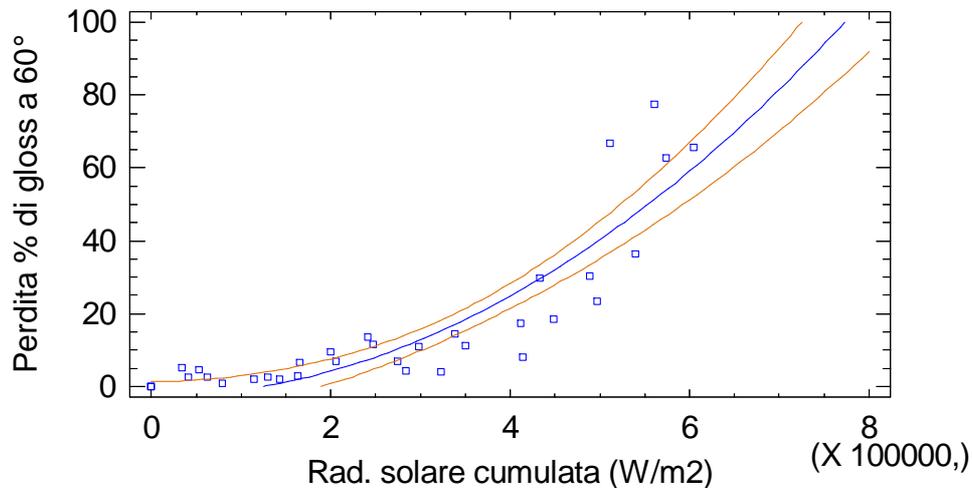


$$\Delta\text{gloss}_{20^\circ b} = 3,85216 + 2,24753E-10 * (\text{Rad})^2$$

Coefficiente di correlazione = 0,917362

$\text{Rad}_{\text{fall}30\%} = 341200 \text{ W/m}^2$ , errore sperimentale = 20300  $\text{W/m}^2$

Il coefficiente di correlazione del modello lineare è pari a 0,8931.



$$\Delta \text{gloss}_{60^\circ} = -2,68024 + 1,71814\text{E-}10 * (\text{Rad})^2$$

Coefficiente di correlazione: 0,898993

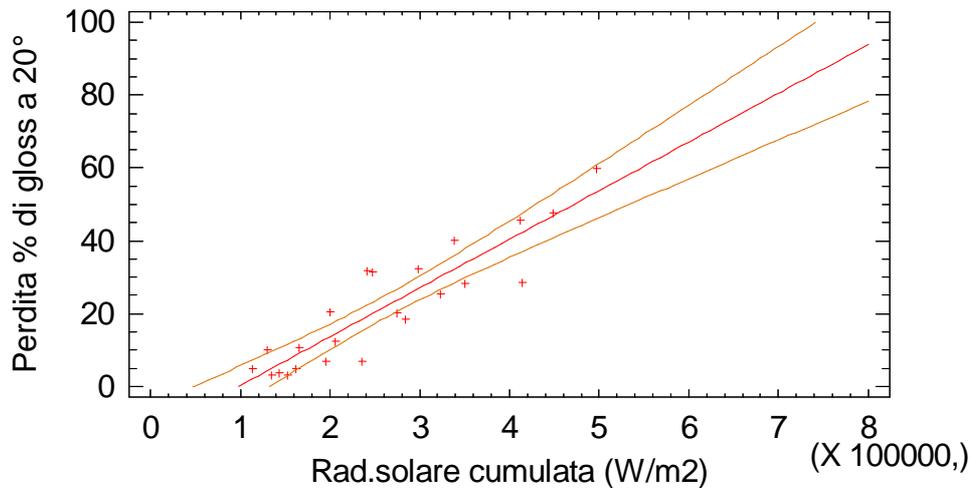
$\text{Rad}_{\text{fall } 20\%} = 361500 \text{ W/m}^2$ , errore sperimentale = 26900  $\text{W/m}^2$

Il coefficiente di correlazione del modello lineare è pari a 0,8133.

Si osservi come in entrambe i casi ai valori al fallimento sia associato un errore sperimentale basso, dell'ordine del 5-7%, in virtù della numerosità dei dati presenti nell'intorno delle rispettive soglie critiche.

Si osservi inoltre come il modello relativo alle letture dei 60° non sia molto efficiente per valori compresi fra il 60 e l'80% della perdita di gloss: tale area non è però interessante ai fini del fallimento, ormai avvenuto.

Per le letture a 20°, definendo il valore di 100000  $\text{W/m}^2$  come valore minimo di radiazione accumulata dal provino esposto affinché si manifesti il meccanismo degradativo di perdita di gloss, è possibile realizzare ulteriori considerazioni. Infatti in tali condizioni vengono esclusi i dati che non portano informazione alcuna ai fini dell'identificazione della radiazione al fallimento consentendo però la realizzazione di modelli approssimati più semplici (lineari), pertanto per le letture a 20°:

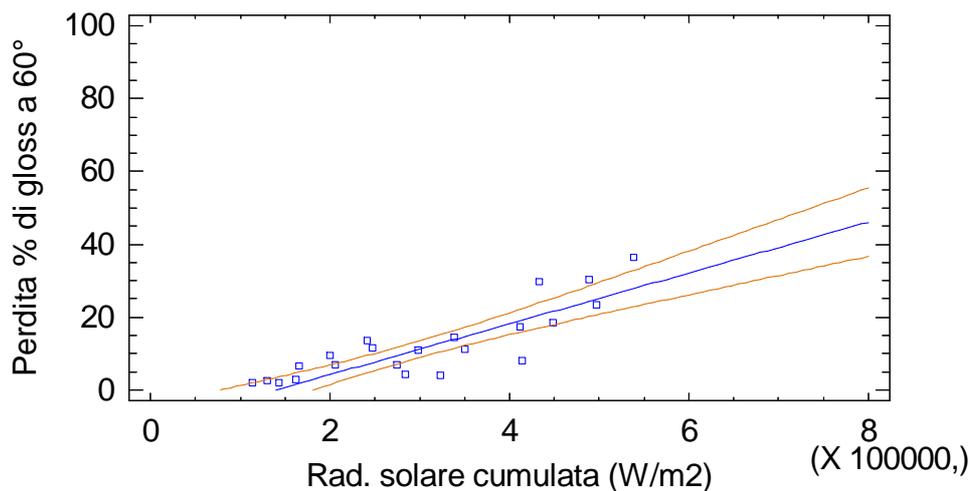


$$\Delta\text{gloss}_{20^\circ} = -13,0725 + 0,000133703 \cdot \text{Rad} \quad \text{valida per Rad} > 100000 \text{ W/m}^2$$

Coefficiente di correlazione: 0,906479

Rad<sub>fall 30%</sub> = 321400 W/m<sup>2</sup>, errore sperimentale = 29300 W/m<sup>2</sup>

Analogo discorso per le letture 60° con l'esclusione dei 4 punti siti nell'area compresa fra 60 e 80% di perdita di gloss, poco significativi ai fini della stima della radiazione al fallimento per una perdita di gloss del 20%:

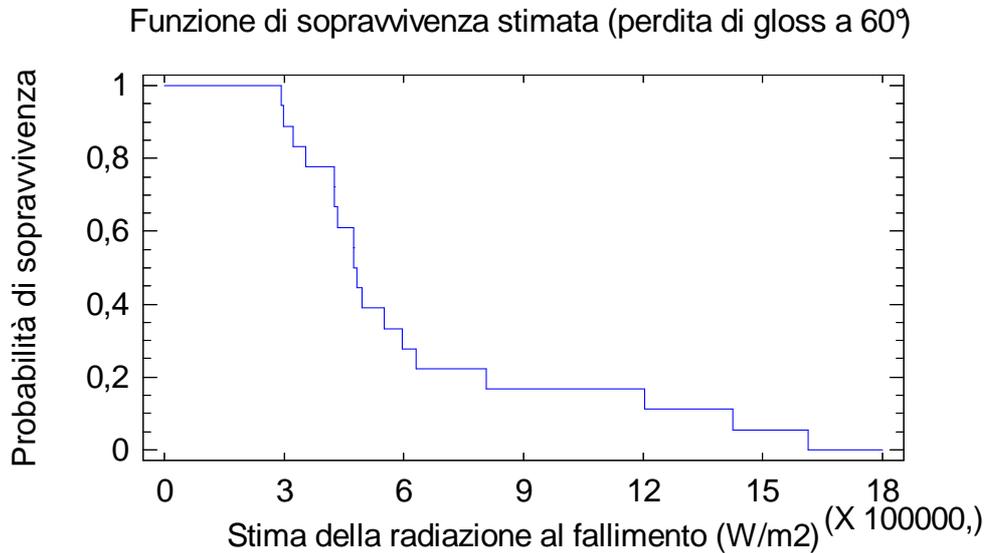


$$\Delta\text{gloss}_{60^\circ} = -9,7621 + 0,0000698002 \cdot (\text{Rad}) \quad \text{valida per Rad} > 100000 \text{ W/m}^2$$

Coefficiente di correlazione: 0,856014

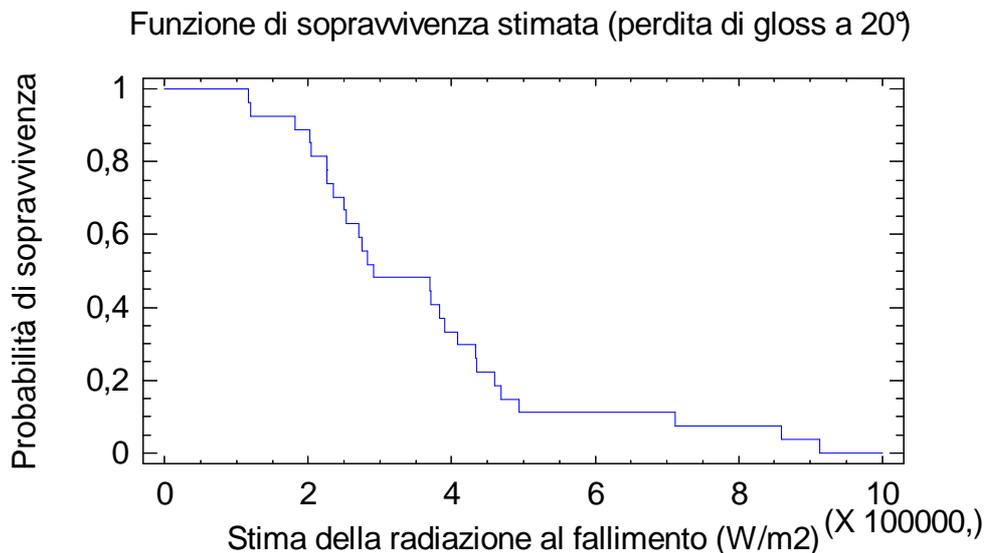
$\text{Rad}_{\text{fall } 20\%} = 426400 \text{ W/m}^2$ , errore sperimentale =  $46000 \text{ W/m}^2$

Utilizzando la metodologia non parametrica per la stima dei tempi di vita applicata all' accumulo di radiazione solare affinché si arrivi ad una perdita di gloss pari al 20% per le letture a  $60^\circ$ , si osservano i seguenti risultati:



$\langle \text{Rad} \rangle_{\text{fall } 20\%} = 594300 \text{ W/m}^2$ , Errore standard=  $90500 \text{ W/m}^2$

Per una perdita di gloss pari al 30% per le letture a  $20^\circ$ :

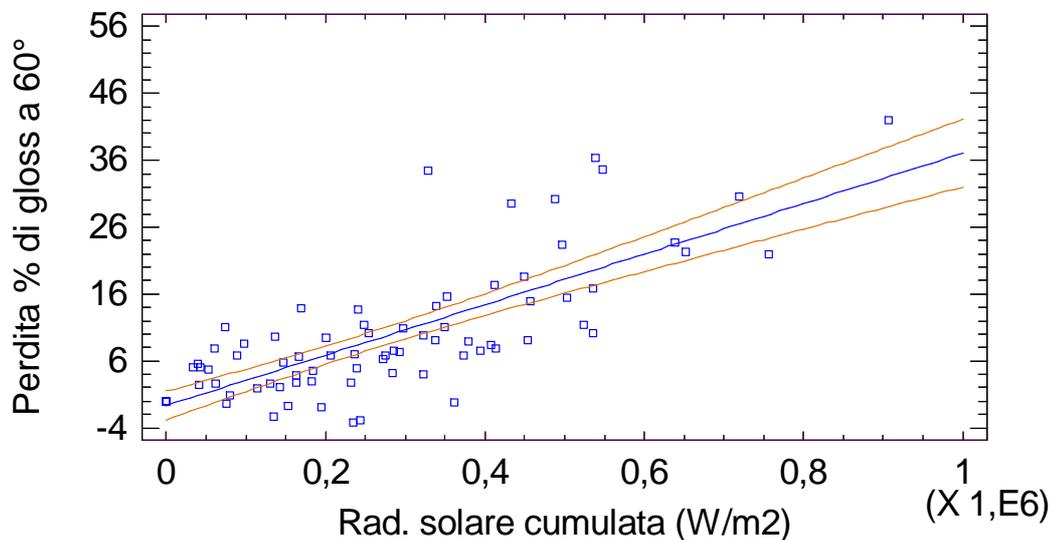


$\langle \text{Rad} \rangle_{\text{fall } 30\%} = 364100 \text{ W/m}^2$ , Errore standard=  $38400 \text{ W/m}^2$

Considerando l'intorno del valore di fallimento, quindi valori di perdita di gloss inferiori al 60% (valore per il quale il provino è ampiamente degradato) *per tutte le esposizioni a 60°* si ottiene il seguente modello lineare (compreso degli intervalli di confidenza) di modesto coefficiente di correlazione (0,782579) ma con un errore associato al valore di radiazione al fallimento per una perdita di gloss pari al 20 % relativamente basso ed un valore di intercetta fisicamente plausibile, prossimo allo zero:

$$\Delta\text{gloss}_{60^\circ} = -0,652297 + 0,0000377007*(\text{Rad})$$

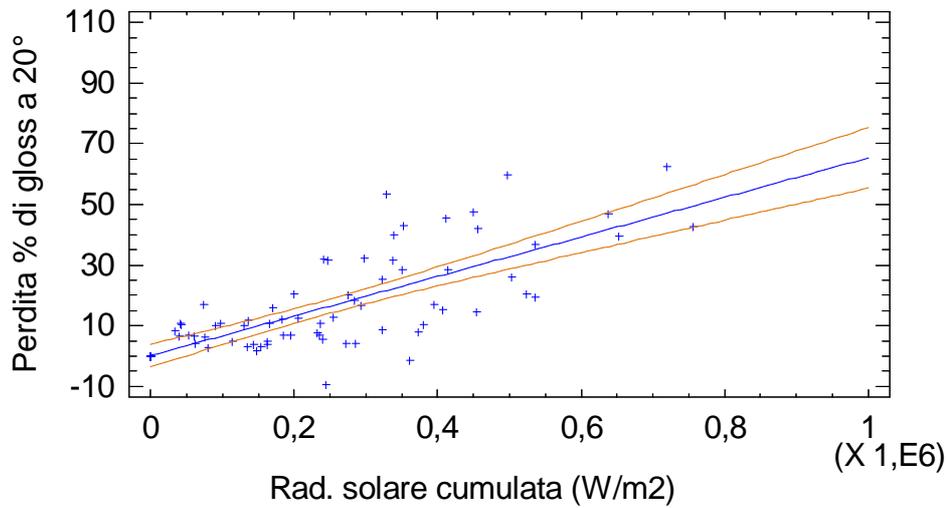
$$\text{Rad}_{\text{fall } 20\%} = 547800 \text{ W/m}^2, \text{ errore sperimentale} = 55700 \text{ W/m}^2$$



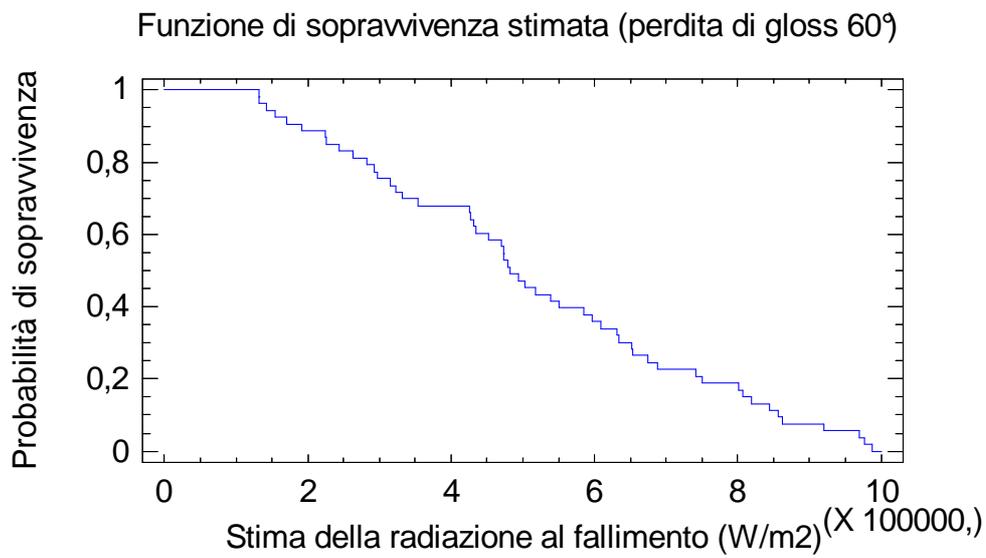
Analogamente, per la lettura a 20° si ha uno scarso coefficiente di correlazione (0,758124) ma con un errore associato la valore di radiazione al fallimento per una perdita di gloss pari al 30 % relativamente basso ed un valore di intercetta fisicamente plausibile, prossimo allo zero:

$$\Delta\text{gloss}_{20^\circ} = 0,172875 + 0,0000651719*(\text{Rad})$$

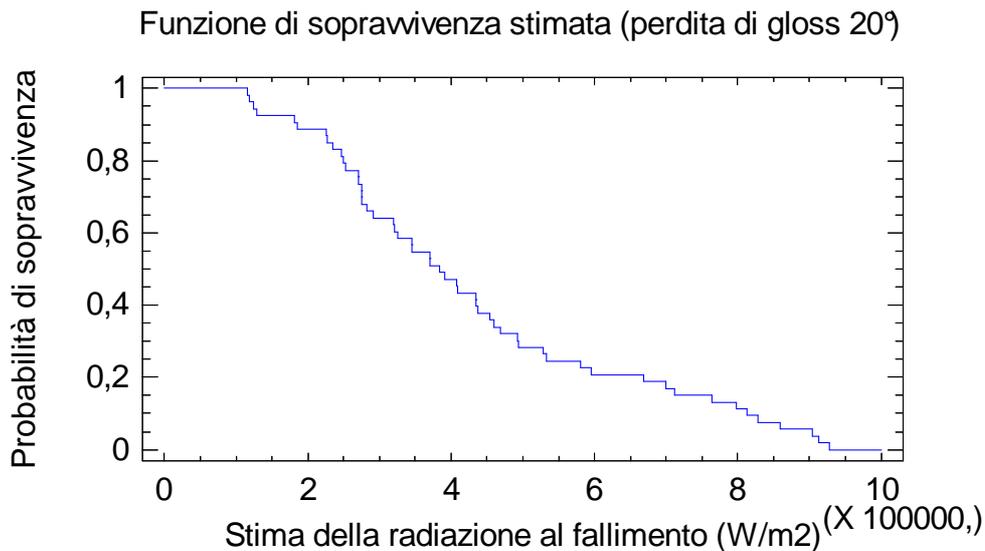
$$\text{Rad}_{\text{fall } 30\%} = 457700 \text{ W/m}^2, \text{ errore sperimentale} = 53300 \text{ W/m}^2$$



Con i medesimi insiemi di dati (ad esclusione dei valori nulli e negativi) si ottengono le seguenti funzioni di sopravvivenza stimata:



$$\langle \text{Rad} \rangle_{\text{fall } 20\%} = 514900 \text{ W/m}^2, \text{ Errore standard} = 33400 \text{ W/m}^2$$



**<Rad>** <sub>fall 30%</sub> = 434300 W/m<sup>2</sup>, Errore standard= 31100 W/m<sup>2</sup>

### Conclusioni

- Per il sistema sotto esame l'agente di degradazione (perdita di gloss) dominante è la radiazione solare
- Il colore nero presenta una velocità di degradazione molto più lenta del colore bianco, ciò è probabilmente dovuto all'elevata capacità assorbente del pigmento nero che consente di preservare meglio il polimero (il legante di natura epossipoliamicca) dalla scissione di questo ad opera della radiazione rispetto alla finitura bianca contenente TiO<sub>2</sub>
- Per il colore nero si osservano forti deviazioni dalla legge di reciprocità: non è vero che si ha una proporzionalità diretta fra la dose di radiazione ricevuta e l'entità del danno, non è vero che a parità di radiazione ricevuta si ha il medesimo danno.
- Per il colore bianco si osservano deviazioni dalla legge di reciprocità benché meno marcate rispetto al nero e, nell'ambito dell'errore sperimentale, a parità di radiazione ricevuta si ha il medesimo danno: si osserva in tutti i casi una fase iniziale di bassa velocità di degradazione (tempo di induzione), l'energia ricevuta inizialmente viene dissipata secondo un meccanismo diverso (rilassamento del film) rispetto a quello che genera la perdita di gloss.
- La cinetica di degradazione in termini di perdita di gloss rispetto alla radiazione cumulata non è *generalmente* approssimabile con una funzione lineare ma con una equazione quadratica, ciò vale a prescindere dalla geometria di lettura, dalla geometria di esposizione, dal periodo di esposizione
- In particolare solo definendo adeguatamente i range della radiazione solare cumulata è possibile approssimare la degradazione con una funzione lineare con valori di energia al fallimento confrontabili con quelli ricavati da modelli non lineari, più accurati ma più complicati. *Solo* in tali range si ha una proporzionalità diretta fra radiazione ricevuta ed entità del danno (legge di reciprocità).

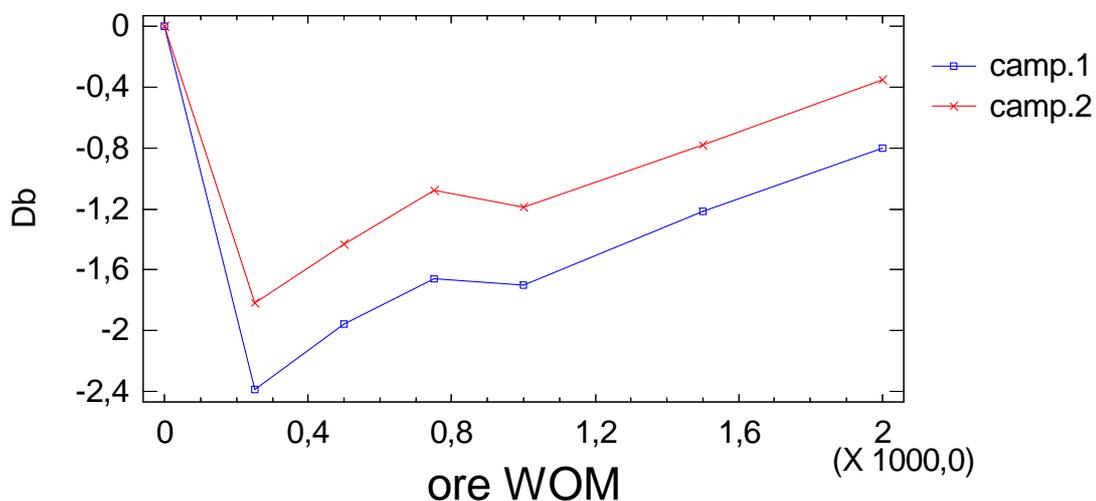
- Servendosi di *tutti* i dati delle varie esposizioni e riferendosi a valori di perdita di gloss inferiori al 60% per le letture a 60° e inferiori del 70% per le letture a 20° è possibile stimare il valore critico di radiazione al fallimento compreso tra i 900000 kJ/m<sup>2</sup> e i 1080000 kJ/m<sup>2</sup> per le letture a 60° e tra i 730000 kJ/m<sup>2</sup> e i 920000 kJ/m<sup>2</sup> per le letture a 20° tramite semplici funzioni lineari ricavate per regressione semplice
- I valori al fallimento ricavati tramite la metodologia di regressione dei dati di vita non sono statisticamente diversi da quelli ricavati per regressione semplice: valore critico di radiazione al fallimento compreso tra i 870000 kJ/m<sup>2</sup> e i 990000 kJ/m<sup>2</sup> per le letture a 60° e tra i 725000 kJ/m<sup>2</sup> e gli 840000 kJ/m<sup>2</sup> per le letture a 20°.

### **3.4) Sistema alchidico**

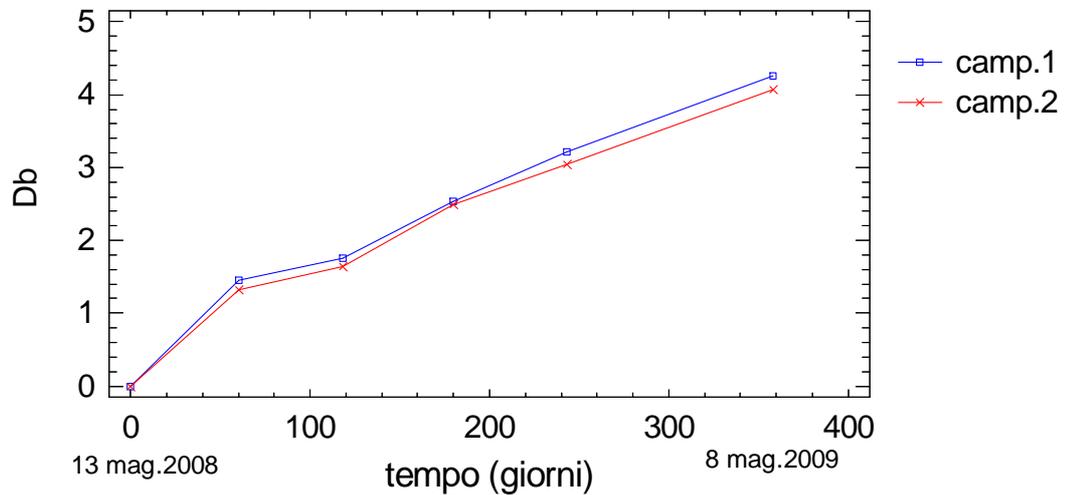
Sono state condotte valutazioni di degradazione in merito ad un sistema verniciante di natura alchidica corto olio nelle tinte bianco e nero lucidi. Come noto il sistema in esame reticola per ossidazione atmosferica della componente oleosa con meccanismi complessi e non del tutto chiari, pertanto anche i fenomeni di degradazione di tale sistema sono piuttosto complessi e implicano diversi meccanismi fra loro sovrapposti [20].

E' noto altresì che il fenomeno di ingiallimento dei colori bianchi, comunque presente nel sistema nelle normali condizioni di esercizio, è comunque presente anche in assenza di luce: durante la reticolazione del film reazioni secondarie producono gruppi cromofori facilmente degradati dalla radiazione luminosa, tuttavia se la reticolazione avviene al buio essi non vengono degradati e si osserva un certo ingiallimento del film, pertanto la valutazione degli ingiallimenti nelle condizioni di irraggiamento artificiale assume un valore relativo.

In effetti la valutazione dell'ingiallimento dei bianchi posti al WOM produce risultati apparentemente paradossali: dopo 250 ore di WOM il campione è molto più blu (ossia meno giallo,  $Db < 0$ ) rispetto al valore originale, quindi tale tendenza al blu tende a diminuire mano a mano senza mai ritornare al valore iniziale dopo 2000 ore di esposizione al WOM: di seguito il grafico riportante l'andamento del  $Db$  rispetto alle ore di WOM, esposizione in doppio

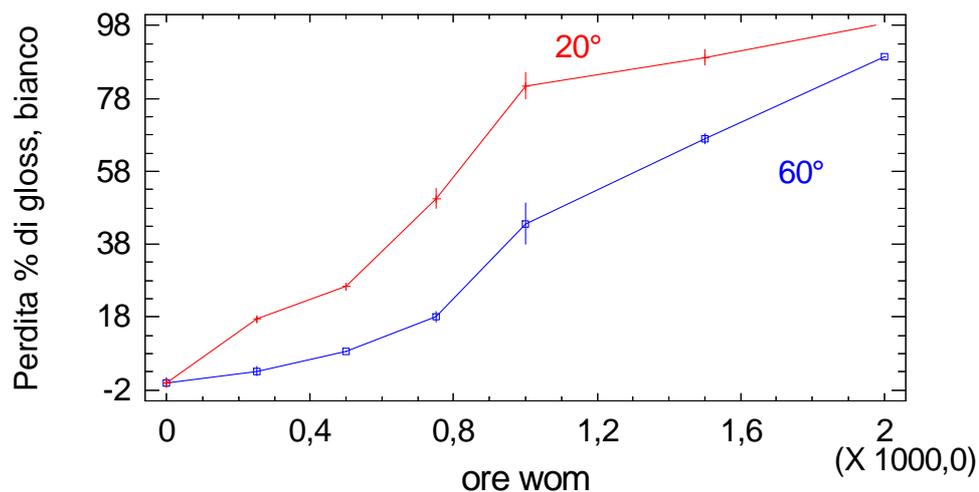


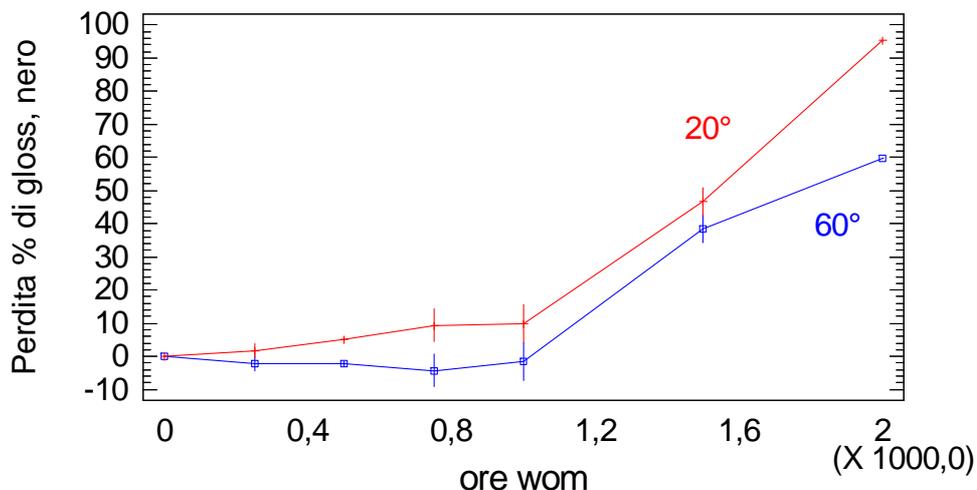
Tale andamento non è ovviamente confrontabile con un ingiallimento all'esterno, con i cicli buio e luce subiti dal provino, come illustrato nel grafico seguente, sempre relativo ad un'esposizione naturale in doppio, dove appare evidente un  $Db > 0$ :



Alla luce di quanto osservato approfondimenti e determinazioni quantitative nell'ambito degli ingiallimenti di prodotti alchidici bianchi non sono stati realizzati.

Nei seguenti grafici si presentano i valori di degradazione in termini di perdita di gloss a  $20^\circ$  e  $60^\circ$  di provini esposti al WOM:

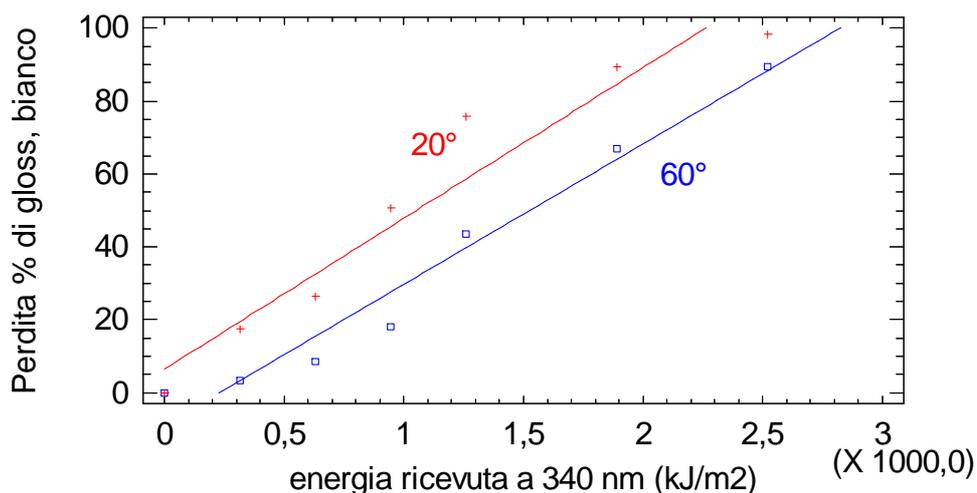




Si osserva per i bianchi l'assenza di un marcato periodo di latenza, presente invece nei neri per i quali prima delle 1000 ore non si osservano degradazioni (anzi, la lettura a 60° mostra valori negativi indicando ciò un certo rilassamento del film).

Di seguito i modelli relativi agli andamenti visti espressi in funzione dell'energia ricevuta a 340 nm alla luce della relazione:

$$E_{(340\text{nm})} [\text{KJ/m}^2] = 0,35 [\text{W/m}^2] \times 3,600 [10^3\text{s}] \times \text{Ore}_{\text{wom}} [\text{h}]$$



$$\Delta\text{gloss}_{60^\circ\text{b}} = -8,71976 + 0,0384707 * E_{(340\text{nm})}$$

Coefficiente di correlazione = 0,983203

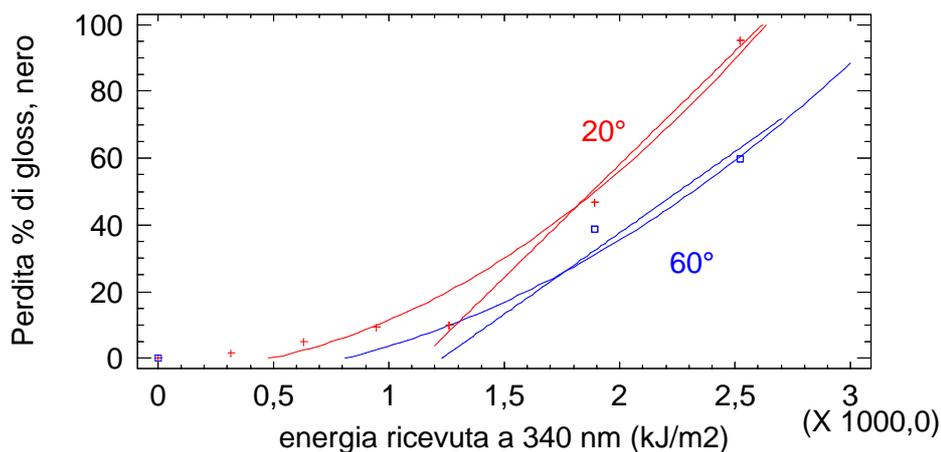
**Valore critico: 746 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (592h) per  $\Delta\text{gloss}_{60^\circ\text{b}} = 20\%$ , errore pari a 128 KJ/m<sup>2</sup> (102 h)**

$$\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{b}} = 6,51796 + 0,0413326 * E_{(340\text{nm})}$$

Coefficiente di correlazione = 0,965659

**Valore critico: 568 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (450 h) per  $\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{b}} = 30\%$ , errore pari a 172 KJ/m<sup>2</sup> (136h)**

E' possibile avvalersi di un modello più semplice quale quello lineare considerando la soglia critica di inizio degradazione pari a 1000 kJ/m<sup>2</sup> (800 h):



$$\Delta\text{gloss}_{60^\circ\text{n}} = -59,8333 + 0,0487302 * E_{(340\text{nm})} \quad \text{valida per } E_{(340\text{nm})} > 1000 \text{ kJ/m}^2$$

Coefficiente di correlazione = 0,984413

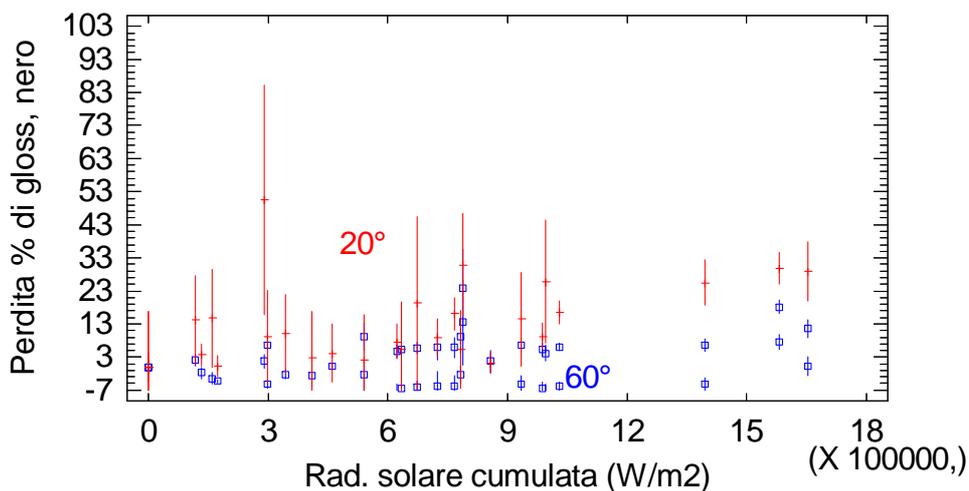
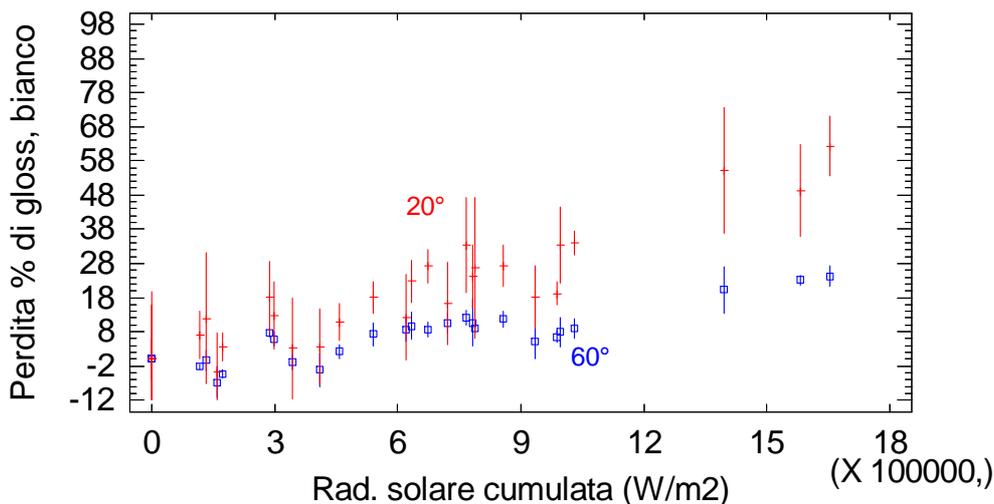
**Valore critico: 1638 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (1300 h) per  $\Delta\text{gloss}_{60^\circ} = 20\%$ , errore pari a 444 KJ/m<sup>2</sup> (352h)**

$$\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{n}} = -77,2833 + 0,0676984 * E_{(340\text{nm})}$$

Coefficiente di correlazione = 0,996772

**Valore critico: 1585 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (1258h) per  $\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{b}} = 30\%$ , errore pari a 203 KJ/m<sup>2</sup> (161 h)**

Si presentano ora le perdite di gloss % relative all'esposizione all'esterno condotta tra il 6 Maggio 2008 e il 3 Dicembre 2008 in posizione orizzontale (0°) e in posizione verticale (90°) relativamente alle orientazioni dei quattro punti cardinali. La metrica utilizzata è quella della radiazione essendo la metrica del tempo meno generalizzabile rispetto alla prima, come dimostrato dalle precedenti esperienze.

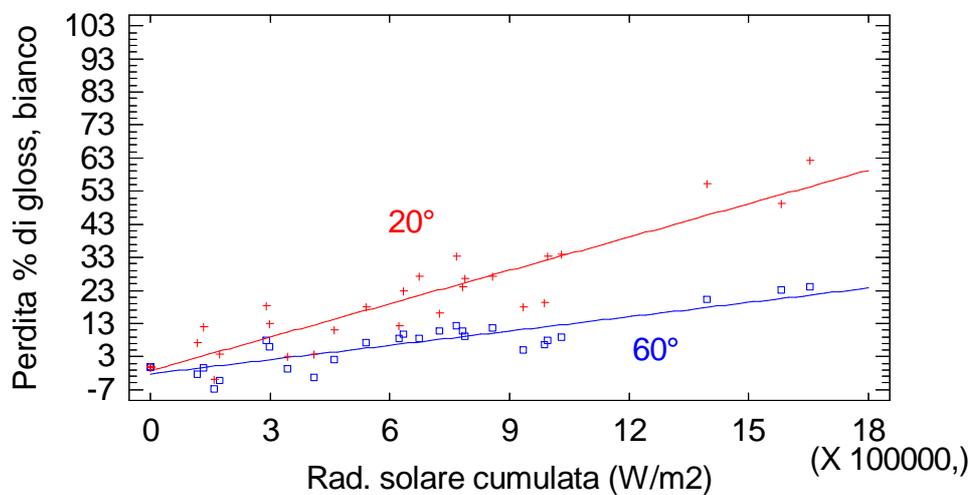


Si osservano, soprattutto per le letture a 20° e nel caso dei neri, elevatissimi errori.

La presenza di errori così elevati per le letture a 20°, come noto più sensibili alle variazioni di gloss, implica una variazione notevole dei valori di gloss misurati dallo strumento sulle diverse localizzazioni del provino esposto. La natura parzialmente termoplastica della finitura in oggetto contribuisce a generare sulla superficie del film esposto morfologie diverse che rendono il fenomeno degradativo non uniformemente distribuito sull'intera superficie. Le letture a 60°, meno sensibili, producono effettivamente errori minori.

Nel caso dei neri gli elevatissimi errori associati alle misure a 20° rendono poco significativa una analisi statistica di tali dati risultando il valore al fallimento per una perdita del 30% compreso tra  $15 \times 10^6$  e  $25 \times 10^6$  W/m<sup>2</sup> con un basso coefficiente di correlazione, nell'ordine di 0,73. Le misure a 60°, pur presentando errori minori, hanno tutti i dati rilevati inferiori rispetto alla soglia del 20%, generando così una stima del valore di radiazione al fallimento compresa fra i  $21 \times 10^6$  e i  $35 \times 10^6$  W/m<sup>2</sup> con coefficiente di correlazione pari a 0,77 : alla luce di tali considerazioni la finitura nera non sarà oggetto di indagini quantitative.

La finitura bianca, pur presentando errori piuttosto elevati, mostra un andamento che consente una ulteriore indagine statistica:



$$\Delta \text{gloss}_{60^\circ \text{b}} = -2,21538 + 0,0000143875 * E$$

Coefficiente di correlazione = 0,886529

**Valore critico: 1544100 W/m<sup>2</sup> per  $\Delta \text{gloss}_{60^\circ} = 20\%$ , errore pari a 168800 W/m<sup>2</sup>**

$$\Delta \text{gloss}_{20^\circ \text{b}} = -1,16412 + 0,0000335832 * E$$

Coefficiente di correlazione = 0,930931

**Valore critico: 927900 W/m<sup>2</sup> per  $\Delta \text{gloss}_{20^\circ \text{b}} = 30\%$ , errore pari a 87900 W/m<sup>2</sup>**

### Conclusioni

- La natura chimica della finitura in oggetto è tale da non consentire comparazioni tra l'esposizione all'esterno e WOM in termini di ingiallimento.

- In termini di perdita di gloss per la finitura bianca si osserva al WOM una proporzionalità diretta fra la radiazione ricevuta e l'entità della degradazione stessa, raggiungendo il valore al fallimento intorno alle 600 ore di WOM a 60° e 450 ore a 20°.
- In termini di perdita di gloss per la finitura nera si osserva al WOM una soglia intorno alle 800 h superata la quale è possibile realizzare un semplice modello lineare in grado di fornire valori al fallimento statisticamente uguali a quelli realizzati con il modello quadratico più completo. Tali valori sono 1300 h ca. a 60° e 1200 h ca. a 20°.
- L'esposizione all'esterno della finitura nera genera dati di perdita di gloss a 20° con elevatissimi errori, mentre a 60° la distribuzione degli stessi non raggiunge il valore critico del 20%. Da ciò ne consegue l'impossibilità di realizzare indagini quantitative significative.
- L'esposizione all'esterno della finitura bianca genera dati di perdita di gloss a 20° (con errori rilevanti) e a 60° che consentono la realizzazione di un modello statistico lineare implicante la proporzionalità fra radiazione ricevuta ed entità del danno. Tali valori sono ca  $1,5 \times 10^6 \text{ W/m}^2$  ( $2,7 \times 10^6 \text{ kJ/m}^2$ ) a 60° e  $0,9 \times 10^6 \text{ W/m}^2$  ( $1,62 \times 10^6 \text{ kJ/m}^2$ ) a 20°.

### 3.4) Sistema acrilico termoplastico

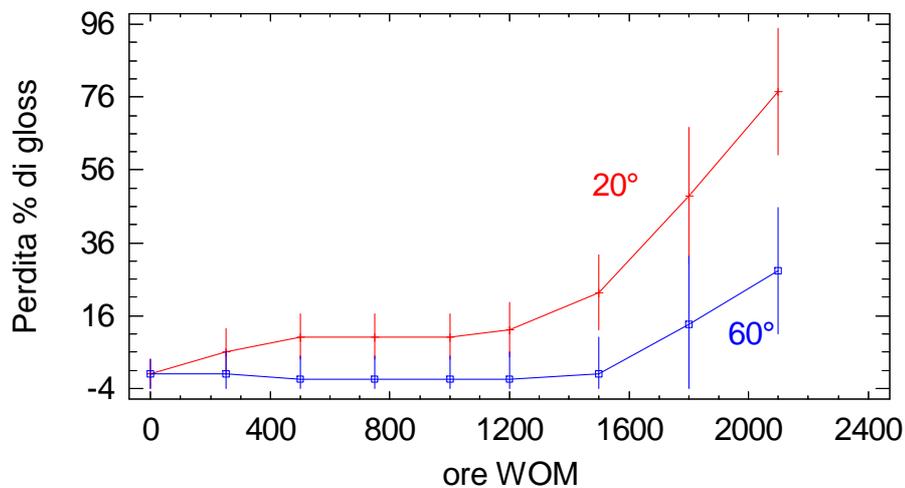
Il sistema termoplastico valutato è costituito da una resina acrilica BMA/MMA copolimero con massa molecolare pari a 40000 u.m.a. in soluzione, essiccante per semplice evaporazione fisica del solvente. La finitura realizzata in tinta bianca e di aspetto lucido possiede notoriamente buone resistenze all'ingiallimento e scarse resistenze chimiche.

Non si procede alla valutazione della degradazione in termini di ingiallimento: sia dopo 2000 ore di WOM sia dopo un anno di esposizione all'esterno i valori di Db sono significativamente inferiori a 2.

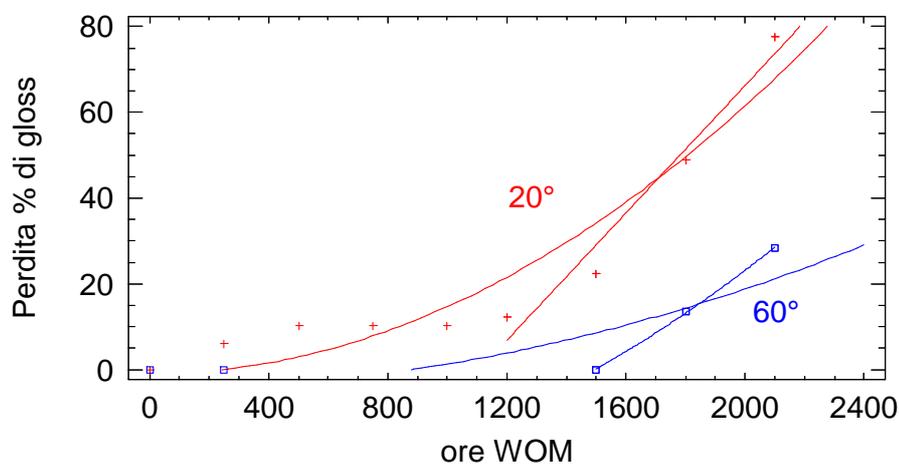
Tale finitura non manifesta neanche una perdita di gloss legata a frammentazioni e rimozioni di polimero a livello microscopico, piuttosto manifesta un fenomeno di degradazione fisica quale il cracking caratteristico dei film termoplastici la cui giustificazione teorica risiede nella teoria di Griffith e nelle sue successive evoluzioni [20, 58].

Poiché le manifestazioni di fenomeni di cracking sono normati secondo scale di standard fotografici di difficile elaborazione quantitativa, si è optato per una misura indiretta del fenomeno attraverso la misura macroscopica del gloss, supponendo una proporzionalità fra entità e diffusione del cracking e perdita di gloss.

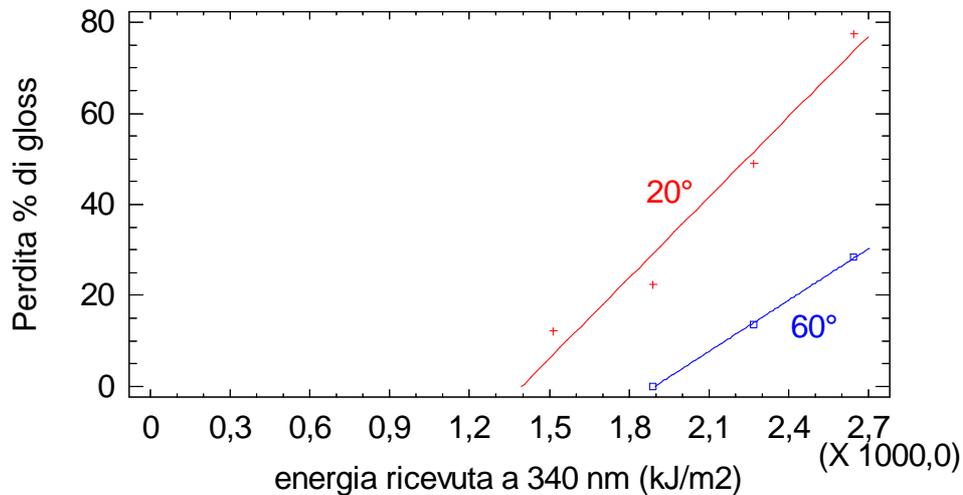
Nei seguenti grafici si presentano i valori di degradazione in termini di perdita di gloss a 20° e 60° di provini esposti al WOM:



E' molto evidente la presenza di una soglia superata la quale si ha marcato incremento della degradazione, per cui è possibile utilizzare un semplice modello lineare nell'intorno del valore critico di degradazione definendo opportunamente il campo di esistenza della funzione lineare:



Alla luce dell'equazione  $E_{(340nm)} [KJ/m^2] = 0,35 [W/m^2] \times 3,600 [10^3s] \times Ore_{wom} [h]$  è possibile esprimere la perdita in funzione dell'energia ricevuta:



$$\Delta\text{gloss}_{60^\circ\text{b}} = -71,2333 + 0,0375661 * E_{(340\text{nm})} \quad \text{valida per } E_{(340\text{nm})} > 1600 \text{ kJ/m}^2$$

Coefficiente di correlazione = 0,999595

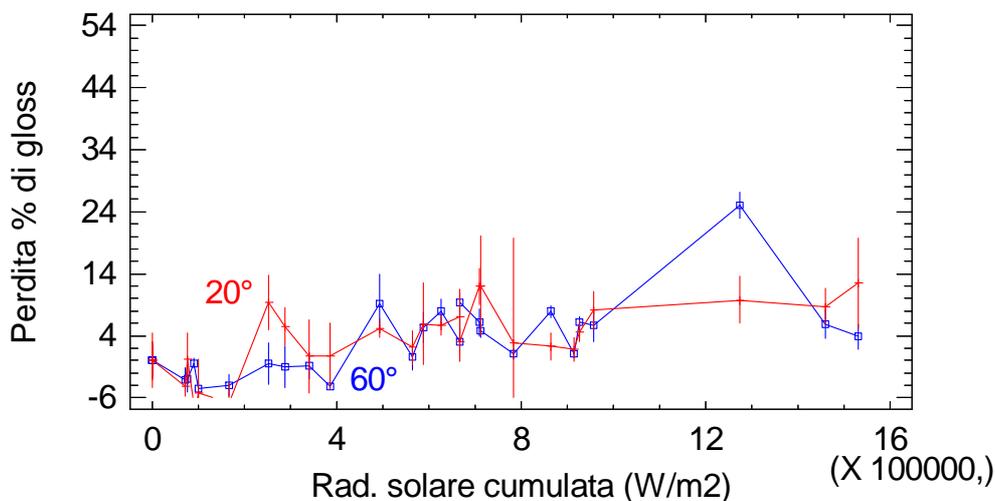
**Valore critico: 2400 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (1900 h) per  $\Delta\text{gloss}_{60^\circ} = 20\%$ , errore pari a 95 KJ/m<sup>2</sup> (75 h)**

$$\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{n}} = -82,24 + 0,0589418 * E_{(340\text{nm})} \quad \text{valida per } E_{(340\text{nm})} > 1300 \text{ kJ/m}^2$$

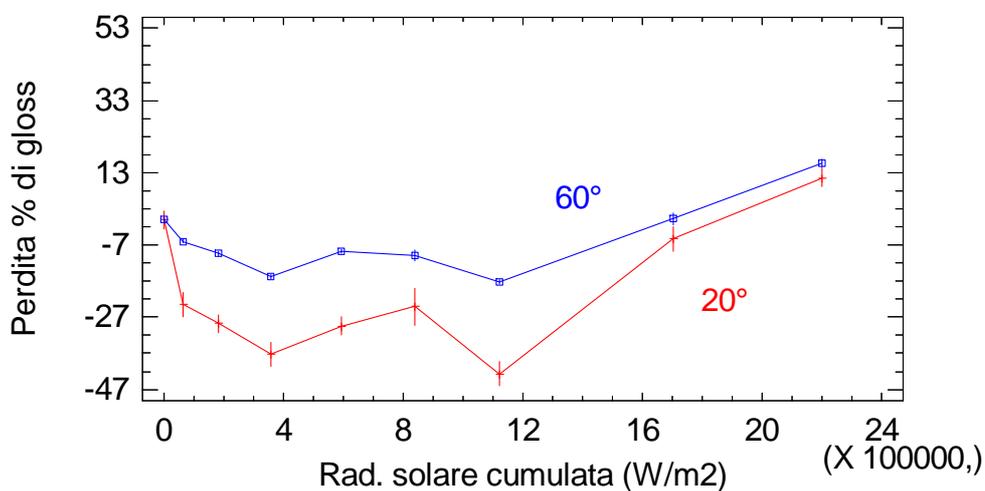
Coefficiente di correlazione = 0,981393

**Valore critico: 1900 KJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (h) per  $\Delta\text{gloss}_{20^\circ\text{b}} = 30\%$ , errore pari a 379 KJ/m<sup>2</sup> (300 h)**

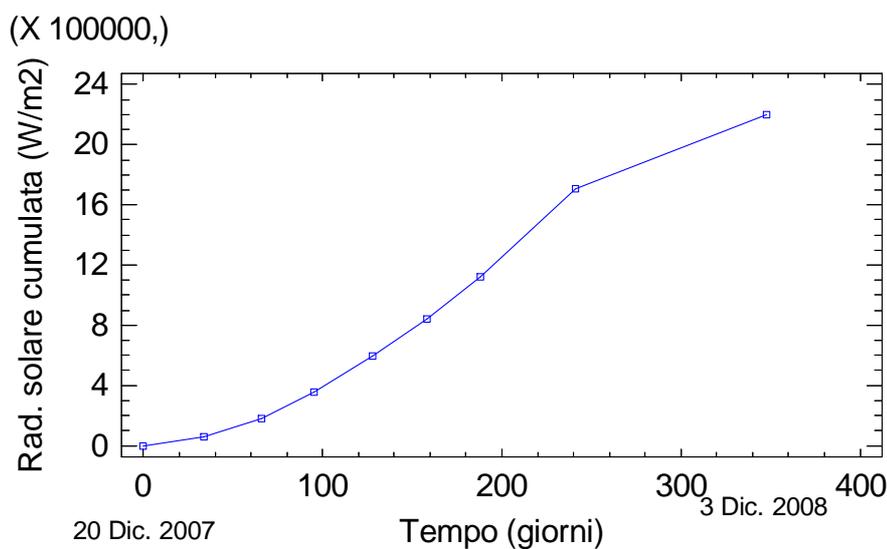
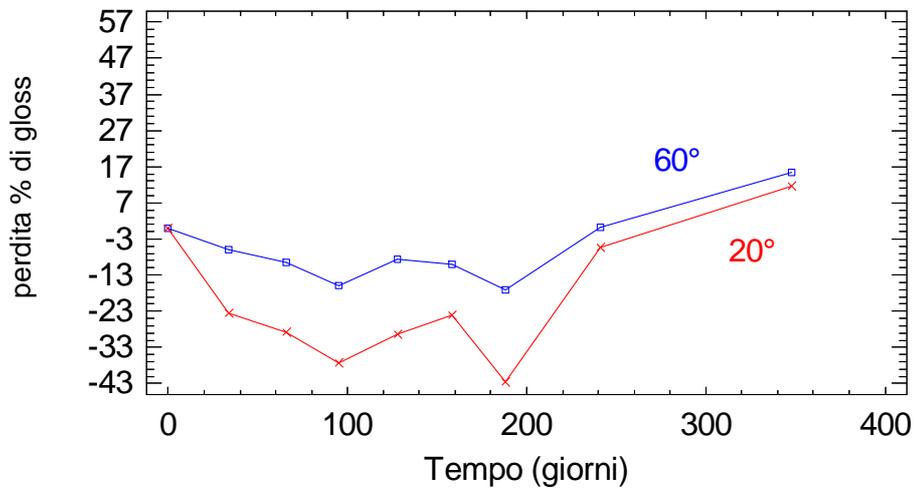
Si presentano ora le perdite di gloss % relative all'esposizione all'esterno condotta tra il 16 Maggio 2008 e il 3 Dicembre 2008 in posizione orizzontale (0°) e in posizione verticale (90°) relativamente alle orientazioni dei quattro punti cardinali. La metrica utilizzata è quella della radiazione essendo la metrica del tempo meno generalizzabile rispetto alla prima, come dimostrato dalle precedenti esperienze.



La distribuzione dei dati è tale da non consentire la realizzazione di alcun modello significativo, inoltre sono tutti inferiori alle soglie critiche rispettive e mostrano elevati errori. Si presentano i valori relativi ad una esposizione secondo la norma ASTM D1014 (45° verso Sud) cominciata il 20 dicembre 2007 e terminata il 3 dicembre 2008 sempre secondo la metrica della radiazione:



Si osservano forti fenomeni di rilassamento del film con significativi aumenti del gloss giustificati dalla natura termoplastica del polimero e una perdita di gloss che comincia ad essere significativa solo dopo 1700000 W/m<sup>2</sup> senza mai raggiungere, dopo un anno di esposizione, i valori critici del 20% e 30%. L'andamento della radiazione cumulata nel medesimo intervallo di tempo non si correla affatto con la perdita di gloss:



Si può osservare che proprio dove l'andamento della radiazione è alla massima pendenza non si hanno perdite di gloss con andamento analogo: pertanto l'agente degradante dominante nella formazione del cracking (e quindi, indirettamente, nella perdita di gloss) non è la radiazione solare o non è la sola radiazione solare. Il fenomeno è piuttosto correlato con il cosiddetto *aging* del polimero che come noto genera nel tempo fenomeni di aumento di Tg e quindi infragilimento (*embrittlement*)[28, 68-70] .

### Conclusioni

- non si osservano né ingiallimenti né perdite di gloss uniformi
- il sistema presenta un'osservabile di degradazione, il cracking, difficilmente quantificabile strumentalmente

- i fenomeni di cracking e microcracking del film osservati sono indirettamente ritenuti correlabili con misure di gloss
- l'entità della degradazione osservata dopo 2000 ore di WOM non è stata riprodotta nell'esposizione di un anno all'esterno (dal 20 Dic.2007 al 3 Dic. 2008)
- l'esposizione all'esterno ha presentato forti rilassamenti del film assenti nell'esposizione al WOM, assenza di una specifica correlazione con la radiazione solare (e con gli altri parametri atmosferici), distribuzione dei dati di degradazione inferiori alle soglie critiche del 20% e del 30%
- non è stato possibile individuare un parametro atmosferico specificamente responsabile dei fenomeni degradativi osservati.
- la degradazione osservata è piuttosto correlata con il cosiddetto *aging* del polimero che genera nel tempo fenomeni di aumento di Tg e quindi infragilimento (*embrittlement*) del film stesso .

## CONCLUSIONI

Il tema del *Service Life Prediction* rimane un tema aperto e di elevata complessità.

Le esperienze condotte in questa tesi mostrano come il primo e indispensabile elemento per una plausibile, benché approssimata definizione del SLP sia la determinazione dell'agente responsabile della degradazione e che tale agente sia significativamente simulabile nei test accelerati di laboratorio.

L'elevato numero di variabili in gioco nella determinazione della durabilità di un prodotto verniciante esposto alle intemperie implica un approccio squisitamente statistico al fenomeno, per cui l'indicazione della durabilità di un film dovrebbe sempre essere corredata da una tolleranza che tenga conto della variabilità intrinseca delle variabili in gioco, a cominciare dalla mancata riproducibilità del tempo atmosferico con se stesso. Inoltre nell'ambito della metrica del tempo bisognerebbe sempre integrare la stima della durabilità almeno con la localizzazione del sito di esposizione, alla quale corrispondono i parametri atmosferici tipici del sito stesso: se c'è degradazione, in genere uno di tali parametri è l'agente di degradazione principale che può agire sinergicamente con altri parametri atmosferici.

Per quanto attiene alla correlazione fra esposizione all'esterno e test accelerati di laboratorio la condizione necessaria, ma non sufficiente per una correlazione statisticamente accettabile è che il test di laboratorio simuli significativamente l'agente naturale di degradazione, per esempio la radiazione solare, l'umidità e la pioggia ad una data temperatura, il contenuto di composti inquinanti o salini in atmosfera, ... La definizione del fattore di accelerazione (*single magic number*) è alquanto critica in virtù della specificità del microclima subito dal pannello esposto all'esterno in quelle date condizioni geometriche: pertanto anche qui l'approccio corretto non può essere che di natura statistica e ad ogni fattore di accelerazione andrebbe associata una tolleranza, come detto.

Nel caso del sistema maggiormente indagato nella tesi, è emerso piuttosto chiaramente che l'agente degradante risulta essere la radiazione solare ricevuta ed è con tale metrica che sarebbe possibile mappare le durabilità di tale sistema nel pianeta, andando ben aldilà della semplice metrica del

tempo, ben espressa nella logorante domanda “ma quanto dura questa vernice?” che ha valore puramente relativo e la cui risposta non può essere che vaga e imprecisa come lo è la domanda!

La domanda, per avere maggiore plausibilità scientifica, dovrebbe essere “ma quanto dura questa vernice su questo manufatto di siffatta forma e geometria esposto in questa località caratterizzata da questi parametri atmosferici medi?”

Se poi il manufatto è un mezzo in moto (auto, moto, nave, aereo,...) bisognerebbe conoscere la superficie media maggiormente esposta e il tempo medio di esposizione all'esterno rispetto al tempo di vita di esercizio totale stessa del manufatto.

A dimostrare sperimentalmente la criticità del fattore di accelerazione (F.A.) si osservino i seguenti F.A. calcolati secondo quanto ottenuto dall'esposizione all'esterno (da 19 Genn.2009 a 20 Lugl. 2009) e dall'esposizione al WOM relativamente alla posizione a massimo degrado (0°) e a quella minimo degrado (Nord):

Ingiallimenti

$$F.A._{nord} = t_{fallWOM}/t_{fallnord} = 74,5$$

$$F.A._{0^\circ} = t_{fallWOM}/t_{fall0^\circ} = 52,1$$

Perdita di gloss 60°

$$F.A._{nord} = t_{fallWOM}/t_{fallnord} = 19,0$$

$$F.A._{0^\circ} = t_{fallWOM}/t_{fall0^\circ} = 49,0$$

Perdita a 20°

$$F.A._{nord} = t_{fallWOM}/t_{fallnord} = 54,3$$

$$F.A._{0^\circ} = t_{fallWOM}/t_{fall0^\circ} = 23,4$$

Il F.A. , lungi dall' essere caratteristico del sistema verniciante dato, è fortemente influenzato dalle geometrie di esposizione. Analoghi notevoli scostamenti si osservano, a parità di geometrie di esposizione, anche in funzione della stagionalità di esposizione, ad esempio l'ingiallimento dei pannellini esposti dal 7 Ago. 2008 al 3 Dic. 2008, in estate mostrano un F.A.<sub>nord</sub> pari a 5,8 e un F.A.<sub>0°</sub> pari a 1,7, quasi prossimo all'invecchiamento accelerato !!

Specificamente per il sistema epossipoliamicidico si può concludere che:

- è stata verificata l'equazione di Arrhenius in termini di ingiallimento del film. Ciò ha consentito una stima della vita di esercizio rispetto all'ingiallimento del film a 20°C posto all'interno pari a ca. 13 anni secondo la metodologia di regressione dei dati di vita
- la cinetica di ingiallimento del provino posto in invecchiamento accelerato (WOM) segue una legge approssimativamente lineare in funzione della dose di radiazione ricevuta, confermando così la legge di reciprocità.
- i provini esposti all'esterno in diverse geometrie e periodicità temporali presentano tempi di fallimento alquanto diversi
- l'utilizzo di funzioni trigonometriche adeguate ha consentito il calcolo della dose di radiazione solare effettivamente ricevuta, mostrando che l'agente responsabile dell'ingiallimento è la radiazione solare secondo una legge approssimativamente lineare, confermando così la legge di reciprocità
- il valore critico di radiazione al fallimento è indipendente dal periodo di esposizione e dagli aspetti geografici e geometrici ed è compreso tra 300000 e 350000 kJ/m<sup>2</sup>. Il valore critico di radiazione E<sub>fall</sub> è pertanto considerevole costante, nell'ambito dell'errore sperimentale, e

anche caratteristico del sistema verniciante utilizzato. Nel caso in oggetto il tempo al fallimento  $t_{fall}$  è legato all'energia al fallimento secondo la semplice relazione

$E_{all} = cost = \langle W \rangle t_{fall}$  dove  $\langle W \rangle$  è l'irradianza media caratteristica del sito di esposizione

- le perdite di gloss a 20° e 60° presentano deviazioni dalla legge di reciprocità, sia nel caso di invecchiamento accelerato sia nei casi di invecchiamento naturale, presentando in tutti i casi soglie superate le quali la degradazione si fa più significativa
- il colore nero è molto più stabile del colore bianco alle sollecitazioni dell'agente degradante e si presta meno alla modellizzazione
- nelle esposizioni all'esterno i modelli di migliore adattamento sono sempre quelli quadratici nella metrica della radiazione
- in tutti i casi definendo adeguatamente gli intervalli della variabile indipendente (energia ricevuta) è possibile approssimare la degradazione con una funzione lineare con valori di energia al fallimento confrontabili con quelli ricavati da modelli non lineari, più accurati, ma più complicati. *Solo* in tali intervalli si ha una proporzionalità diretta fra radiazione ricevuta ed entità del danno (legge di reciprocità)
- i valori critici di radiazione al fallimento, indipendente dal periodo di esposizione e dagli aspetti geografici e geometrici, sono compresi tra 900000 e 1080000 kJ/m<sup>2</sup> per le letture a 60° e tra 730000 e 920000 kJ/m<sup>2</sup> per le letture a 20°.

Per il sistema alchidico si può concludere che

- la natura chimica della finitura in oggetto è tale da non consentire comparazioni tra l'esposizione all'esterno e WOM in termini di ingiallimento
- in termini di perdita di gloss per la finitura bianca si osserva al WOM una proporzionalità diretta fra la radiazione ricevuta e l'entità della degradazione stessa, confermando così la legge di reciprocità. Per la finitura nera si osserva una soglia superata la quale è possibile realizzare un modello lineare confermando così, solo in questo intervallo, la legge di reciprocità.
- l'esposizione all'esterno della finitura nera genera dati di perdita di gloss a 20° e 60° con elevatissimi errori e non adeguatamente distribuiti. Da ciò ne consegue l'impossibilità di realizzare indagini quantitative significative.
- L'esposizione all'esterno della finitura bianca genera dati di perdita di gloss a 20° e a 60° che consentono la realizzazione di un modello statistico lineare.
- i valori critici di radiazione al fallimento, indipendente dal periodo di esposizione e dagli aspetti geografici e geometrici, sono compresi tra 2400000 e 3000000 kJ/m<sup>2</sup> per le letture a 60° e tra 1500000 e 1800000 kJ/m<sup>2</sup> per le letture a 20°.

Per il sistema acrilico termoplastico si può concludere che

- non si osservano né ingiallimenti né perdite di gloss uniformi
- si osservano fenomeni di cracking e microcracking del film, indirettamente ritenuti correlabili con misure di gloss
- l'entità della degradazione osservata dopo 2000 ore di WOM non è stata riprodotta nell'esposizione di un anno all'esterno (dal 20 Dic.2007 al 3 Dic. 2008)

- l'esposizione all'esterno ha presentato forti rilassamenti del film, assenza di correlazione con la radiazione solare (e con gli altri parametri atmosferici)
- la degradazione osservata è piuttosto correlata con il cosiddetto *aging* del polimero che genera nel tempo fenomeni di aumento di Tg e quindi infragilimento (*embrittlement*) .

## APPENDICE

### ° POSIZIONE DEL SOLE NEL CIELO RISPETTO AD UN PUNTO

Necessari due angoli:

Altezza solare  $\alpha$  → angolo tra direzione dei raggi solari e la proiezione di questi sul piano orizzontale

Azimut solare  $y$  → angolo sul piano azimutale compreso fra la direzione SUD e la proiezione sul piano orizzontale dei raggi solari ( $y > 0$  → EST ;  $y < 0$  → OVEST)

$$\sin \alpha = \sin L \sin \delta + \cos L \cos \delta \cos h$$

$$\sin \psi = \frac{\cos \delta \sin h}{\cos \alpha}$$

- $\delta$  = declinazione solare =  $23,45 \sin \left[ 360 \left( \frac{284+n}{365} \right) \right]$
- L = Latitudine da  $0^\circ$  a  $90^\circ$  emisfero NORD
- h = Angolo Orario =  $\omega_{\text{rot}} = \frac{360^\circ}{24h} = \frac{15^\circ}{h}$   
h ore 00:00 →  $180^\circ$   
h ore 12:00 →  $0^\circ$   
h ore 24:00 →  $-180^\circ$
- z = Angolo Zenit, complementare ad  $\alpha$  :  $\alpha + z = 90^\circ$

### ° RADIAZIONE DIRETTA INTERCETTATA DALLA SUPERFICIE INCLINATA DI ANGOLO $\beta$ ; $G_\beta$

$$G(\beta) = I(\beta \perp) \cos i \rightarrow \beta = \text{inclinazione della superficie}$$

→  $\hat{i}$  = angolo d'incidenza: angolo tra la normale alla superficie e i raggi solari (direzione sole – superficie)

$$G(\beta) = \frac{I(\beta \sigma)}{\sin \alpha} \cos i = I(\beta \sigma) R(\beta) \rightarrow I_{\beta \sigma} = \text{radiazione diretta istantanea incidente sul piano orizzontale}$$

$$\rightarrow R_\beta = \text{fattore d'inclinazione} = \frac{\cos i}{\sin \alpha}$$

$$\rightarrow I_{\beta \perp} = \text{irraggiamento diretto normale}$$

$$\rightarrow \text{per } \hat{i} = 0 \rightarrow G_\beta = I_{\beta \perp}$$

In generale vale:

$$\begin{aligned} \cos \hat{i} &= \sin \delta \sin L \cos \beta - \sin \delta \cos L \sin \beta \cos \psi_s + \cos \delta \cos h \cos L \cos \beta + \\ &\cos \delta \cos h \sin L \sin \beta \cos \psi_s + \cos \delta \sin \beta \sin \psi_s \sin h \end{aligned}$$

Dove  $\psi_s$  = azimut della superficie: angolo  $\psi$  con la proiezione sul piano della normale alla superficie e la direzione N-S.  $\psi_s \rightarrow 0$  per  $\beta=0$

In particolare:

$$\beta = 0 \quad \cos \hat{i} = \sin \delta \sin L + \cos \delta \cos h \cos L$$

$$\beta = 90^\circ \text{ a SUD } \psi_s = 0 \quad \cos \hat{i} = -\sin \delta \cos L + \cos \delta \sin L \cos h$$

$$\beta = 90^\circ \text{ a EST } \psi_s = 90^\circ \quad \cos \hat{i} = \cos \delta \sin h$$

$$\beta = 90^\circ \text{ a OVEST } \psi_s = -90^\circ \quad \cos \hat{i} = -\cos \delta \sin h$$

$$\beta = 90^\circ \text{ a NORD } \psi_s = 180^\circ \quad \cos \hat{i} = \sin \delta \cos L - \cos \delta \sin L \cos h$$

$$\beta = K \text{ (???) } \psi_s = 0 \quad 0 < K < 90^\circ \quad \cos \hat{i} = \sin(L-K) \sin \delta + \cos(L-K) \cos \delta \cos h$$

$$\text{per } K = 45^\circ \text{ e } L = 45^\circ \rightarrow \cos \hat{i} = \cos \delta \cos h$$

### ° RADIAZIONE DIFFUSA INCIDENTE SU SUPERFICIE INCLINATA DI ANGOLO $\beta$ ; $G_d$

$$G_d = I(d\sigma) R(d)$$

$I_{d\sigma}$  = Radiazione diffusa incidente sul piano orizzontale

$$= I(d\sigma) \frac{1 + \cos \beta}{2}$$

per  $\beta = 0 \quad G_d = I_{d\sigma}$

Per  $\beta = 90^\circ \quad G_d = \frac{1}{2} I_{d\sigma}$

### ° RADIAZIONE RIFLESSA INCIDENTE SU SUPERFICIE INCLINATA DI ANGOLO $\beta$ , $G_r$

$$G_r = (I(\beta\sigma) + I(d\sigma)) R_r$$

$\rho$  = coefficiente di Albedo  $0 < \rho < 1$

$$= (I(\beta\sigma) + I(d\sigma)) \rho \frac{(1 - \cos \beta)}{2}$$

per  $\beta = 0 \quad G_r = 0$

$$\text{Per } \beta = 90^\circ \quad G(r) = (I(\beta\sigma) + I(d\sigma)) \frac{\rho}{2}$$

## ° RADIAZIONE GLOBALE $G_t$ INCIDENTE SU SUPERFICIE INCLINATA DI ANGOLO $\beta$

$$G_t = G_\beta + G_d + G_r = I_{\beta\sigma} * R_\beta + I_{d\sigma} * R_d + (I_{\beta\sigma} + I_{d\sigma}) * R_r$$

In particolare:

- $\beta=0$                        $G = I_{\beta\sigma} + I_{d\sigma}$                        $\sin\alpha = \sin L \sin\delta + \cos L \cos\delta \cos h$
- $\beta=90^\circ$  SUD               $G = I_{\beta\sigma} * \left( \frac{-\sin\delta \cos L + \cos\delta \sin L \cos h}{\sin\alpha} \right) + \frac{1}{2} I_{d\sigma} + \rho/2 (I_{\beta\sigma} + I_{d\sigma})$
- $\beta=90^\circ$  EST               $G = I_{\beta\sigma} * \frac{\cos\delta \sin h}{\sin\alpha} + \frac{1}{2} I_{d\sigma} + \rho/2 (I_{\beta\sigma} + I_{d\sigma})$
- $\beta=90^\circ$  OVEST             $G = I_{\beta\sigma} * \frac{-\cos\delta \sin h}{\sin\alpha} + \frac{1}{2} I_{d\sigma} + \rho/2 (I_{\beta\sigma} + I_{d\sigma})$
- $\beta=90^\circ$  SUD               $G = I_{\beta\sigma} * \left( \frac{\sin\delta \cos L + \cos\delta \sin L \cos h}{\sin\alpha} \right) + \frac{1}{2} I_{d\sigma} + \rho/2 (I_{\beta\sigma} + I_{d\sigma})$

Caso Lechler campo esposizione :       $\beta = 45^\circ$                $L = 45^\circ$               SUD

$$G = I_{\beta\sigma} * \left( \frac{\cos\delta \cos h}{\sin 45 \sin \delta + \cos 45 \cos \delta \cos h} \right) + I_{d\sigma} * \left( \frac{1 + \cos 45}{2} \right) + \rho * (I_{\beta\sigma} + I_{d\sigma}) * \left( \frac{1 - \cos 45}{2} \right)$$

La norma UNI 8477 del 1983 (Energia solare. Calcolo degli apporti per applicazioni in edilizia. Valutazione dell' energia raggiante ricevuta) consente attraverso una equazione empirica approssimata il calcolo del contributo della radiazione diffusa  $G_d$  rispetto a quella globale  $G_t$  registrata dal fotodetector, determinando così anche il valore della radiazione diretta (la radiazione riflessa si trascura in virtù della posizione del foto detector):

$$G_t/G_d = 0,881 - 0,972K_t \quad \text{dove } K_t = G_t/1354$$

con  $1354 \text{ W/m}^2$  irradianza solare media

Tali valori sono quindi utilizzati nelle equazioni trigonometriche viste per calcolare le grandezze necessarie a stimare la radiazione effettivamente ricevuta da provini diversamente posizionati e orientati nel tempo.

## NOTE BIBLIOGRAFICHE

1. Feldman, D., *Polymer weathering: Photo-oxidation*. Journal of Polymers and the Environment, 2002. **10**(4): p. 163-173.
2. Hardcastle III, H.K., *Applying Taguchi Designs to EMMAQUA Weathering Experiments*. Int Symp Weather, 2000. **4**: p. 113-118.
3. Andrady, A.L., Hamid, H.S., and Torikai, A., *Effects of climate change and UV-B on materials*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2003. **2**(1): p. 68-72.
4. Haillant, O., *The Photofading of Colored Materials*. Material Testing Product and Technology News, 2009. **39**(84): p. 4-11.
5. Hardcastle III, H.K., *Variables, Methods and Philosophies Considered in Coatings Durability*, Atlas Weathering Services Group, Atlas Electric Devices Co.
6. Haillant, O., *Correctly assessing weathering experiments*. Nachrichten Aus Der Chemie, 2006. **54**(2): p. 147-148.
7. Haillant, O., *Polymer weathering: a mix of empiricism and science*. Material Testing Product and Technology News, 2006. **36**(76): p. 3-12.
8. Lemaire, J., *Predicting polymer durability*. Chemtech, 1996. **26**(10): p. 42-47.
9. Martin, J.W. and Bauer, D.R., eds. *Service Life Prediction Methodology and Metrologies*. ACS Symposium series 805. 2002, American Chemical Society.
10. Crewdson, M. *Outdoor exposure must verify accelerated tests*. XXIX FATIPEC Congress. 2008. Ghent (Belgium).
11. Christensen, P.A., Dilks, A., Egerton, T.A., and Temperley, J., *Infrared spectroscopic evaluation of the photodegradation of paint - Part I - The UV degradation of acrylic films pigmented with titanium dioxide*. Journal of Materials Science, 1999. **34**(23): p. 5689-5700.
12. Croll, S. and Skaja, A., *Quantitative use of ultraviolet spectroscopy to calculate the effective irradiation dosage during weathering*. Macromolecular Symposia, 2002. **187**: p. 861-871.
13. Fernando, B.M.D., Shi, X., and Croll, S.G., *Molecular relaxation phenomena during accelerated weathering of a polyurethane coating*. Journal of Coatings Technology and Research, 2008. **5**(1): p. 1-9.
14. Gu, X.H., Michaels, C.A., Drzal, P.L., Jastnin, J., Martin, D., Nguyen, T., and Martin, J.W., *Probing photodegradation beneath the surface: a depth profiling study of UV-degraded polymeric coatings with microchemical imaging and nanoindentation*. Journal of Coatings Technology and Research, 2007. **4**(4): p. 389-399.
15. Haillant, O. and Lemaire, J., *Natural and artificial photo-aging of non-stabilized and pigmented, hindered-amine stabilized propylene-ethylene copolymers*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(11): p. 2748-2760.
16. Nagai, N., Matsunobe, T., and Imai, T., *Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **88**(2): p. 224-233.
17. Nguyen, T., Martin, J.W., Byrd, E., and Embree, E. *Effects of Spectral UV on Degradation of Acrylic-Urethane Coatings*,. 80th Annual Meeting of the Federation of Societies for Coatings Technologies. 2002. New Orleans.
18. Rezig, A., Nguyen, T., Martin, D., Sung, L., Gu, X., Jasmin, J., and Martin, J.W., *Relationship between chemical degradation and thickness loss of an amine-cured epoxy coating exposed to different UV environments*. Jct Research, 2006. **3**(3): p. 173-184.
19. Skaja, A.D. and Croll, S.G., *Quantitative ultraviolet spectroscopy in weathering of a model polyester-urethane coating*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **79**(1): p. 123-131.
20. Wypych, G., *Handbook of Material Weathering, 4th Edition*. 2008, Toronto: ChemTec Publishing.

21. Martin, J.W., Saunders, S.C., Floyd, F.L., and Wineburg, J.P., *Methodologies for Predicting the Service Life of Coating Systems*. 1996, Federation of Societies for Coatings Technology Monograph Series: Blue Bell, PA.
22. Schönlein, A. *Accelerated Weathering Test of Plastics and Coatings New Technologies and Standardization*. XXX FATIPEC Congress. 2010. Genova.
23. Gueymard, C., *SMARTS22. A simple Model of the Atmospheric Radiation Transfer of Sunshine: Algorithms and Performance Assessment*. 1995.
24. Croll, S.G. and Hinderliter, B.R., *Estimating service lifetimes in weathering: an optimistic view*. Journal of Coatings Technology and Research, 2007. **4**(3): p. 217-230.
25. Bierwagen, G.P. *A New Perspective on Lifetime Prediction for Organic Coatings*. XXX FATIPEC Congress. 2010. Genova.
26. Dickie, R.A., *Chemical Origins of Paint Performance*. Journal of Coatings Technology, 1994. **66**(834): p. 28-37.
27. Croll, S. and Hinderliter, B., *A framework for predicting the service lifetime of composite polymeric coatings*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(20): p. 6630-6641.
28. Hinderliter, B.R. and Croll, S.G., *Simulations of nanoscale and macroscopic property changes on coatings with weathering*. Jct Research, 2006. **3**(3): p. 203-212.
29. Scott, K.P., *Light: Its Relevance, Characterization, and Measurement in Weathering Tests*. Material Testing Product and Technology News, 2003. **33**(69): p. 5-13.
30. Riedl, A., *Weathering and Lightfastness Testing in the Automotive Industry - Overview and Current Trends*. Material Testing Product and Technology News, 2005. **35**(74): p. 3-12.
31. Klemann, B.M., *Correlations Between Xenon Arc Accelerated Weathering Tests and Outdoor Weathering*. Material Testing Product and Technology News, 2005. **35**(75): p. 3-9.
32. Hoeflaak, M., de Ruiter, B., and Maas, J.H., *Artificial Weathering and Outdoor Exposure of Polyester Coatings*. Material Testing Product and Technology News, 2006. **36**(78): p. 4-15.
33. Bauer, D.R., *Interpreting weathering acceleration factors for automotive coatings using exposure models*. Polymer Degradation and Stability, 2000. **69**(3): p. 307-316.
34. Bauer, D.R., *Global exposure models for automotive coating photo-oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 2000. **69**(3): p. 297-306.
35. Bellenger, V., Ganem, M., Mortaigne, B., and Verdu, J., *Lifetime Prediction in the Hydrolytic Aging of Polyesters*. Polymer Degradation and Stability, 1995. **49**(1): p. 91-97.
36. Gu, X.H., Sung, L., Kidah, B., Oudina, M., Clerici, C., Hu, H.Q., Stanley, D., Byrd, W.E., Jean, J.Y.C., Nguyen, T., and Martin, J.W., *Multiscale physical characterization of an outdoor-exposed polymeric coating system*. Journal of Coatings Technology and Research, 2009. **6**(1): p. 67-79.
37. Hinderliter, B.R., Croll, S.G., Tallman, D.E., Su, Q., and Bierwagen, G.P., *Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties*. Electrochimica Acta, 2005. **51**(21): p. 4505-4515.
38. Malesic, J., Kolar, J., Strlic, M., Kocar, D., Fromageot, D., Lemaire, J., and Haillant, O., *Photo-induced degradation of cellulose*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **89**(1): p. 64-69.
39. Martin, J.W., Nguyen, T., Byrd, E., Dickens, B., and Embree, N. *Laboratory Apparatus and Cumulative Damage Model for Linking Field and Laboratory Exposure Results*. Service Life Prediction: Methodology and Metrologies. American Chemical Society Symposium Series 805. 2002: American Chemical Society.
40. Mortaigne, B. and Régnier, N., *Study of epoxy and epoxy-cyanate networks thermal degradation to predict materials lifetime in use conditions*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **77**(14): p. 3142-3153.
41. Pickett, J.E. and Gardner, M.M., *Reproducibility of Florida weathering data*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **90**(3): p. 418-430.

42. Pickett, J.E., Gardner, M.M., Gibson, D.A., and Rice, S.T., *Global weathering of aromatic engineering thermoplastics*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. **90**(3): p. 405-417.
43. Schutz, E., Berger, F., Dirckx, O., and Chambaudet, A., *Study of degradation mechanisms of a paint coating during an artificial aging test*. *Polymer Degradation and Stability*, 1999. **65**(1): p. 123-130.
44. Skaja, A., Fernando, D., and Croll, S., *Mechanical property changes and degradation during accelerated weathering of polyester-urethane coatings*. *Jct Research*, 2006. **3**(1): p. 41-51.
45. Vidal, D., Zou, X.J., and Uesaka, T., *Modeling coating structure development using a Monte Carlo deposition method Part 2: Validation of the model and case study*. *Tappi Journal*, 2003. **2**(5): p. 16-20.
46. Smith, C.A., Gerlock, J.L., and Carter, R.O., *Determination of ultraviolet light absorber longevity and distribution in automotive paint systems using ultraviolet micro-spectroscopy*. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. **72**(1): p. 89-97.
47. Yang, X.F., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P., Croll, S.G., and Rohlik, S., *Blistering and degradation of polyurethane coatings under different accelerated weathering tests*. *Polymer Degradation and Stability*, 2002. **77**(1): p. 103-109.
48. Yang, X.F., Vang, C., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P., Croll, S.G., and Rohlik, S., *Weathering degradation of a polyurethane coating*. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. **74**(2): p. 341-351.
49. Meeker, W.Q. and Yang, C. *Using Accelerated Tests to Predict Service Life of Organic Materials Subjected to Outdoor Weathering*. Degradation Modeling and Analysis Conference. 2004. St. Petersburg.
50. Meeker, W.Q. and Escobar, L.A., *Statistical Methods for Reliability Data*. 1998, New York: John Wiley & Sons.
51. Meeker, W.Q., Escobar, L.A., and Chan, V., *Using Accelerated Tests to Predict Service Life in Highly Variable Environments*, in *Service Life Prediction: Methodologies and Metrologies*, D.R. Bauer and J.W. Martin, Editors. 2001, American Chemical Society: Washington.
52. Meeker, W.Q., Escobar, L.A., and Lu, J.C., *Accelerated degradation tests: Modeling and analysis*. *Technometrics*, 1998. **40**(2): p. 89-99.
53. Meeker, W.Q. and Luvalle, M.J., *An Accelerated Life Test Model-Based on Reliability Kinetics*. *Technometrics*, 1995. **37**(2): p. 133-146.
54. Escobar, L.A. and Meeker, W.Q., *Planning Accelerated Life Tests with 2 or More Experimental Factors*. *Technometrics*, 1995. **37**(4): p. 411-427.
55. Escobar, L.A. and Meeker, W.Q., *A review of accelerated test models*. *Statistical Science*, 2006. **21**: p. 552-577.
56. Escobar, L.A., Meeker, W.Q., Kugler, D.L., and Kramer, L.L., *Accelerated destructive degradation tests: Data, models and analysis*, in *Mathematical and Statistical Methods in Reliability*, B.H. Lindqvist and K.A. Doksum, Editors. 2003, World Scientific: River Edge, NJ. p. 319-337.
57. Guseva, O., Brunner, S., and Richner, P., *Service life prediction for aircraft coatings*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **82**(1): p. 1-13.
58. Croll, S.G. and Hinderliter, B.R., *Monte Carlo approach to estimating coating service lifetime during weathering*. *Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions*, 2005. **88**(3): p. 177-183.
59. Croll, S.G., Hinderliter, B.R., and Liu, S., *Statistical approaches for predicting weathering degradation and service life*. *Progress in Organic Coatings Coatings Science International Conference Program*, 2006. **55**(2): p. 75-87.

60. Burch, D., Martin, J.W., and Van Landingham, M.R., *Computer analysis of a polymer coating exposed to field weather conditions*. Journal of Coatings Technology, 2002. **74**(924): p. 75-86.
61. Hunt, F.Y., Galler, M.A., and Martin, J.W., *Microstructure of weathered paint and its relation to gloss loss: Computer simulation and modeling*. Journal of Coatings Technology, 1998. **70**(880): p. 45-54.
62. Allan, D.S., Maecker, N.L., Priddy, D.B., and Schrock, N.J., *Modeling Photodegradation in Transparent Polymers*. Macromolecules, 1994. **27**(26): p. 7621-7629.
63. Lewis, J.A., Galler, M.A., and Bentz, D.P., *Computer simulations of binder removal from 2-D and 3-D model particulate bodies*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(5): p. 1377-1388.
64. Brown, R.P., *Predictive Techniques and Models for Durability Tests*. Polymer Testing, 1995. **14**(5): p. 403-414.
65. *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*. 2005.
66. Martin, J.W., Chin, J.W., and Nguyen, T., *Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review*. Progress in Organic Coatings, 2003. **47**(3-4): p. 292-311.
67. Chin, J., Nguyen, T., Byrd, E., and Martin, J., *Validation of the reciprocity law for coating photodegradation*. Jct Research, 2005. **2**(7): p. 499-508.
68. Hay, J.N., *The Physical Aging of Amorphous and Crystalline Polymers*. Pure and Applied Chemistry, 1995. **67**(11): p. 1855-1858.
69. Shi, X.D., Fernando, B.M.D., and Croll, S.G., *Concurrent physical aging and degradation of crosslinked coating systems in accelerated weathering*. Journal of Coatings Technology and Research, 2008. **5**(3): p. 299-309.
70. Perera, D.Y., *Physical ageing of organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 2003. **47**(1): p. 61-76.