POLITECNICO DI TORINO
Repository ISTITUZIONALE

Rivestimenti epossidici fotopolimerizzati derivati da oli vegetali = UV-cured epoxy coatings from vegetable oils

Original
Rivestimenti epossidici fotopolimerizzati derivati da oli vegetali = UV-cured epoxy coatings from vegetable oils / Iannucci, L; Noè, Camilla; Sangermano, M; Grassini, S; Malburet, S; Graillot, A. - In: LA METALLURGIA ITALIANA. - ISSN 0026-0843. - ELETTRONICO. - 10(2021), pp. 58-62.

Availability:
This version is available at: 11583/2959379 since: 2022-04-21T08:59:11Z

Publisher:
ASSOC ITALIANA METALLURGIA

Published
DOI:

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

26 April 2024

Rivestimenti epossidici fotopolimerizzati derivati da oli vegetali

a cura di: L. Iannucci, C. Noè, M. Sangermano, S. Grassini, S. Malburet, A. Graillot

Questo studio presenta la caratterizzazione di innovativi rivestimenti epossidici fotopolimerizzati prodotti a partire da oli vegetali. Si tratta di materiali ottenuti da oli epossidati derivati da semi d'uva oppure di rosa canina. È stata svolta una completa caratterizzazione dei rivestimenti, sia per quanto riguarda proprietà chimico-fisiche, quali angolo di contatto e temperatura di transizione vetrosa, sia per studiare la loro efficacia nella protezione di materiali metallici dalla corrosione. I rivestimenti sono stati depositati su substrati di acciaio dolce e quindi caratterizzati mediante Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), al fine di analizzare le loro proprietà barriera. I rivestimenti hanno mostrato una buona capacità protettiva, in particolare quelli ottenuti da oli con un più alto grado di epossidazione. I risultati mostrano quindi la possibilità di ottimizzare efficacemente le proprietà barriera di questi materiali derivati da fonti vegetali tramite un'opportuna selezione degli oli di partenza.

PAROLE CHIAVE: RIVESTIMENTI POLIMERICI, RESINE BIO-BASED, EIS

INTRODUZIONE

La necessità di ridurre il consumo di risorse non rinnovabili ha spinto negli ultimi anni la ricerca scientifica a sviluppare nuovi materiali polimerici non più derivati da petrolio bensì da fonti vegetali. Infatti, è possibile in questo modo ridurre sia il consumo di combustibili fossili sia le emissioni di anidride carbonica in atmosfera. Finora lo sviluppo di polimeri da fonti vegetali ha interessato soprattutto il campo delle resine termoplastiche, mentre l'ambito dei materiali termoindurenti è ancora poco studiato, nonostante la sua importanza in molte applicazioni [1],[2]. Alcuni studi nell'ambito della protezione dalla corrosione hanno già dimostrato l'efficacia protettiva di rivestimenti ottenuti da fonti vegetali e risultati interessanti sono stati ottenuti anche attraverso l'aggiunta di nanoparticelle di silice superidrofobiche [3],[4]. Precedenti ricerche hanno portato allo sviluppo di nuove resine termoindurenti derivate da vanillina e cardanolo, che hanno mostrato buone proprietà termomeccaniche [5],[6]. Il presente studio si pone quindi l'obiettivo di approfondire questa tematica e di analizzare anche le proprietà barriera di questi nuovi rivestimenti, che possono potenzialmente trovare applicazione anche nell'ambito della protezione dalla corrosione.

L. Iannucci, C. Noè,
M. Sangermano, S. Grassini
Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia,
Politecnico di Torino, Torino, Italia

S. Malburet, A. Graillot
Specific Polymers, Castries, Francia

MATERIALI E METODI

I rivestimenti oggetto di studio sono stati realizzati a partire da tre formulazioni differenti, caratterizzate da un diverso contenuto di doppi legami nei monomeri di partenza. Due rivestimenti sono ottenuti da oli epossidati derivati da semi di rosa canina (chiamati ERHO-4.5 e ERHO-6) e uno da oli epossidati derivati da semi d'uva (EGRP-5); tutti gli oli di partenza sono stati forniti da Specific Polymers (Castries, Francia). All'interno della formulazione è stato aggiunto il fotoiniziatore cationico (esafluoroantimoniato di triaril-solfonio) in concentrazione pari al 2% in peso. I rivestimenti sono stati quindi depositati su substrati di acciaio dolce (Q-Panel Standard Test Substrate) tramite barre stendifilm e infine fotoreticolati tramite lampada UV Dymax ECE 5000 per 15 s con un'intensità di 95 mW/cm^2. Lo spessore dei film è di circa 50 μm. Il grado di conversione al termine della reazione di fotoreticolazione è stato valutato tramite spettroscopia infrarossa (FTIR). Le misure sono state effettuate tramite lo spettrometro Nicolet iS 50 in modalità di trasmissione. Gli spettri sono stati acquisiti nell'intervallo di frequenze tra 500 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} prima e dopo irradiazione con lampada UV. La temperatura di transizione vetrosa (Tg) è stata misurata tramite Analisi Termica Dinamo-Meccanica (DMTA), utilizzando una velocità di riscaldamento di 3°C/min e una deformazione uniassiale dello 0.02% alla frequenza di 1 Hz. Le misure di angolo di contatto sono state effettuate tramite strumentazione Kruss DSA10 con l'uso di una videocamera. Per ciascun campione sono state fatte sei misure, utilizzando acqua distillata come liquido. Le misure di spettroscopia d'impedenza sono state effettuate in una cella elettrochimica a tre elettrodi, utilizzando un elettrodo di riferimento Ag/AgCl, un filo di Ni-Cr come controelettrodo e il campione di acciaio rivestito come elettrodo di lavoro (superficie esposta all'elettrolita pari a 0.78 cm^2) [7]. Le misure sono state fatte a temperatura ambiente in soluzione aerata 0.1 M di NaCl, per una durata complessiva della prova pari a 312 ore. Gli spettri d'impedenza sono stati acquisiti al potenziale di libera corrosione (EOCP) applicando un segnale sinusoidale di ampiezza pari a 10 mV nell'intervallo di frequenza compreso tra 10^4 Hz e 10^{-2} Hz tramite un analizzatore di risposta in frequenza Ivium-n-Stat. Al termine della prova di immersione i campioni sono stati analizzati tramite microscopia elettronica a scansione (FESEM Supra 40, ZEISS) al fine di caratterizzare la morfologia superficiale dei rivestimenti dopo esser stati a contatto con l'elettrolita.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le analisi tramite spettroscopia infrarossa mostrano l'elevata percentuale di conversione raggiunta al termine della fotopolimerizzazione. Confrontando gli spettri prima e dopo la reticolazione, è infatti possibile osservare l'abbassamento di intensità del picco attribuito all'anello epossidico posizionato a 840 cm^{-1}. La percentuale di conversione raggiunge il 95% per i campioni ERHO-4.5, il 99% per i campioni EGRP-5 e il 93% per i campioni ERHO-6 [8]. I diversi rivestimenti presentano differenti valori di temperatura di transizione vetrosa; questa è legata alla densità di reticolazione nella resina, a sua volta dipendente dal grado di epossidazione dell'olio di partenza. Le temperature di transizione vetrosa più basse sono state misurate per i campioni ERHO-4.5 e EGRP-5, pari rispettivamente a 9°C e 16°C, mentre per i campioni ERHO-6 sono stati misurati valori pari a 57°C [8]. Ciò è in accordo con il crescente grado di epossidazione delle tre formulazioni e ha potenzialmente un'influenza anche sulle proprietà barriera dei tre rivestimenti. Infatti, solo i campioni ERHO-6 si trovano in uno stato vetroso (Tg>25°C) durante le misure elettrochimiche, mentre gli altri si trovano in uno stato gommoso (Tg<25°C) con catene aventi maggiore mobilità. Questo può chiaramente influire sulla diffusività delle specie aggressive che attraversano il rivestimento dalla soluzione elettrolitica verso la superficie del metallo e quindi sull'efficacia della protezione dai fenomeni di corrosione. Per quanto riguarda le misure di angolo di contatto con l'acqua, sono stati trovati valori simili per i tre rivestimenti. In particolare, per ERHO-4.5 e EGRP-5 sono stati misurati angoli di 75°, mentre per ERHO-6 di 81°. Tutti i rivestimenti presentano quindi un comportamento idrofobico, che è più marcato per i campioni ERHO-6; questo può essere dovuto alla sua maggiore densità di reticolazione.

I risultati delle misure di spettroscopia d'impedenza sono riportati in Figura 1, rappresentati come grafici di Nyquist. È possibile osservare che all'inizio della prova, ovvero nella misura dopo un'ora di immersione nella soluzione elettrolitica, tutti i campioni presentano una buona efficacia protettiva, con un comportamento capacitivo a più alte frequenze e poi resistivo a basse frequenze. I moduli di impedenza più alti vengono misurati per i campioni ERHO-4.5 e ERHO-6, dell'ordine di grandezza di circa 10^8 Ω·cm^2, mentre valori più

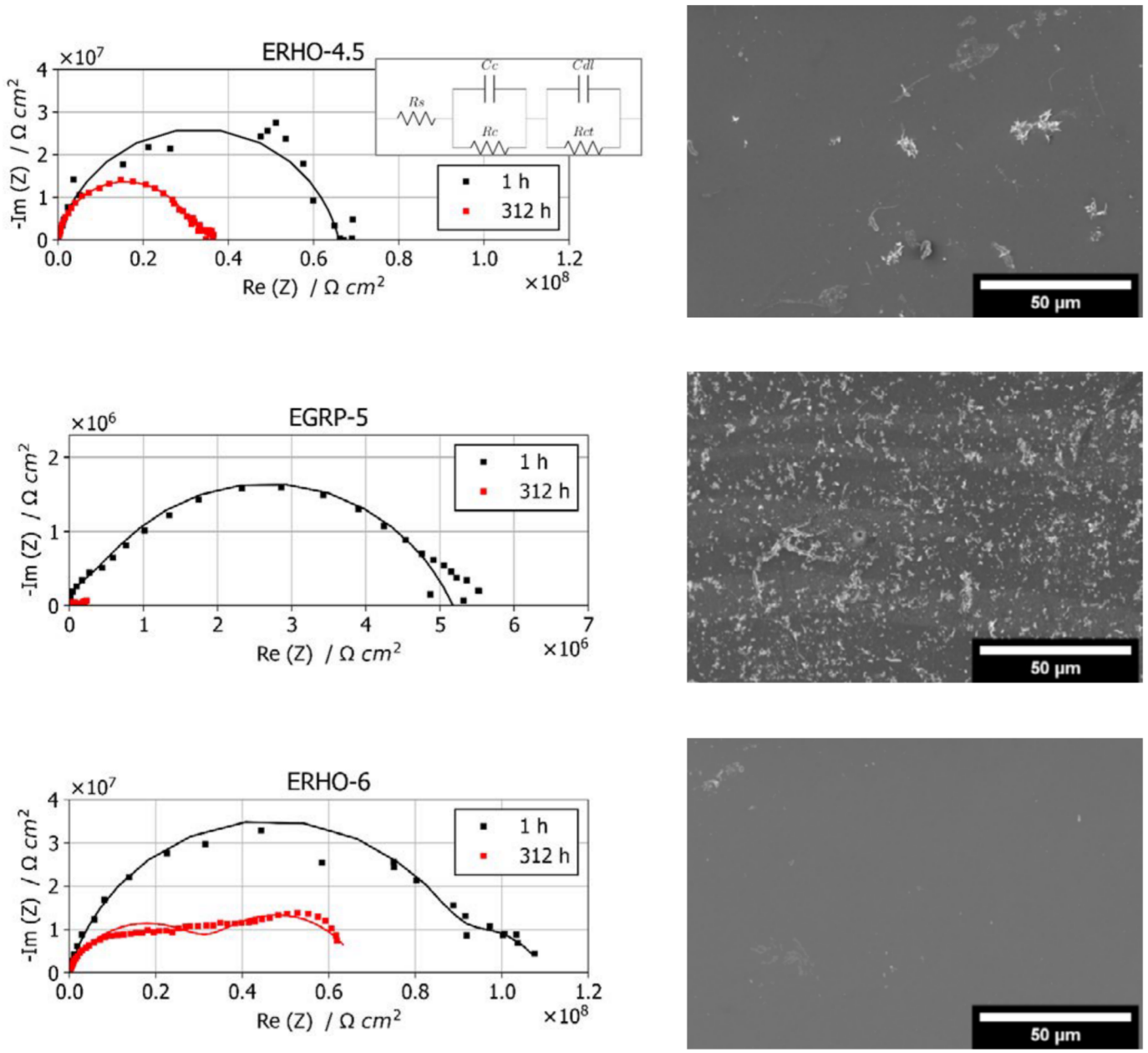

Fig.1 - (A sinistra) Spettri di impedenza acquisiti dopo 1 ora e 312 ore di immersione in soluzione aerata di NaCl 0.1 M; i punti rappresentano i dati sperimentali, mentre le linee continue sono il risultato della modellizzazione tramite circuito elettrico equivalente (rappresentato nell'inserto in alto). (A destra) Immagini FESEM dei tre rivestimenti al termine della prova. / (On the left) Impedance spectra acquired after 1 hour and 312 hours of immersion in 0.1 M NaCl aerated solution; points represent experimental data, while continuous lines are the result from equivalent electrical circuit modelling (the circuit is shown in the inset). (On the right) SEM images of the three coatings at the end of the test.

bassi sono misurati per EGRP-5, ovvero al di sotto di $10^7 \Omega \cdot cm^2$; i valori trovati sono paragonabili a quelli riportati per resine epossidiche derivate da fonti fossili [9]. Nel corso della prova è possibile osservare per i rivestimenti EGRP-5 un drastico abbassamento del modulo d'impedenza, che si riduce di più di un ordine di grandezza dopo 312 ore. Nel caso dei campioni ERHO-4.5 e ERHO-6 è invece possibile notare come il decremento del modulo di impedenza al termine della prova sia notevolmente più contenuto e si mantenga al di sopra di $10^7 \Omega \cdot cm^2$ in entrambi i casi. Al fine di comprendere in maniera più approfondita il meccanismo di degrado, gli spettri di impedenza sono

stati analizzati tramite circuiti elettrici equivalenti (il risultato dell'elaborazione è rappresentato nei grafici di Nyquist in Figura 1 come una linea continua). Il circuito è composto dalla resistenza della soluzione (R_s) in serie a due RC che modellizzano nel primo caso la resistenza (R_c) e la capacità (C_c) del rivestimento e la resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}) e la capacità di doppio strato (C_{dl}) nel secondo. Le due capacità sono state modellizzate tramite CPE (Constant Phase Elements) al fine di tener conto di possibili eterogeneità superficiali [10]. Prendendo in considerazione la resistenza al trasferimento di carica, che è proporzionale alla velocità di corrosione del metallo durante la prova, si può osservare come questa resti su valori pressoché costanti nei campioni ERHO-6 (che presentano quindi il comportamento protettivo più stabile ed efficace), mentre sia decrescente per ERHO-4.5, seppur in maniera ridotta, e per EGRP-5. Come già osservato dagli spettri di impedenza, questi ultimi sono i rivestimenti per cui si osservano i fenomeni di degrado più evidenti nel corso della prova di immersione (Tabella 1). Questo comportamento trova ulteriore conferma nelle analisi morfologiche finali tramite microscopia elettronica a scansione. Infatti, come è possibile osservare in Figura 1, i campioni ERHO-6 sono gli unici a mostrare una superficie quasi del tutto priva di difetti e senza prodotti di corrosione. Al contrario, i campioni ERHO-4.5 e, in misura maggiore, EGRP-5 sono caratterizzati dalla presenza di difetti sulla superficie del rivestimento e di prodotti di corrosione.

Tab.1 - Valori dei parametri circuitali determinati per gli spettri d'impedenza di Fig.1 / Values of the equivalent circuit model components derived for the impedance spectra shown in Fig. 1.

		R_s (Ω cm^2)	R_c (Ω cm^2)	C_c		R_{ct} (Ω cm^2)	C_{dl}	
				Q_c ($s^n \Omega^{-1}$ cm^{-2})	n		Q_{dl} ($s^n \Omega^{-1}$ cm^{-2})	n
ERHO-4.5	1 h	62.8	$4.01\ 10^7$	$3.48\ 10^{-10}$	0.92	$2.65\ 10^7$	$2.51\ 10^{-9}$	1.00
	312 h	62.8	$3.13\ 10^7$	$3.48\ 10^{-10}$	0.91	$5.03\ 10^6$	$8.47\ 10^{-8}$	0.77
EGRP-5	1 h	62.8	$4.63\ 10^5$	$4.17\ 10^{-10}$	0.99	$4.71\ 10^6$	$2.70\ 10^{-9}$	0.85
	312 h	62.8	$1.02\ 10^5$	$2.16\ 10^{-10}$	0.99	$3.14\ 10^4$	$4.37\ 10^{-7}$	0.78
ERHO-6	1 h	62.8	$8.87\ 10^7$	$7.13\ 10^{-10}$	0.84	$1.88\ 10^7$	$1.03\ 10^{-7}$	0.86
	312 h	62.8	$2.68\ 10^7$	$1.41\ 10^{-9}$	0.77	$4.00\ 10^7$	$3.85\ 10^{-8}$	0.73

CONCLUSIONI

Il presente studio ha mostrato la diversa efficacia protettiva di tre rivestimenti derivati da oli vegetali. Per tutte le formulazioni la reazione di fotopolimerizzazione è avvenuta in modo completo, raggiungendo una percentuale di conversione superiore al 90%. Sebbene le misure di angolo di contatto abbiano dato risultati simili per i tre rivestimenti, che hanno tutti un buon comportamento idrofobico, è stata osservata una diversa efficacia protettiva nei confronti dei fenomeni di corrosione. Ciò è stato attribuito alla differente densità di reticolazione nelle tre formulazioni; infatti un network polimerico più stretto, con catene aventi una ridotta mobilità, permette di rallentare più efficacemente la diffusione di acqua e ioni dall'ambiente esterno verso la superficie del metallo garantendo migliori proprietà barriera.

BIBLIOGRAFIA

[1] Auvergne R., Caillol S., David G., Boutevin B., Pascault J.-P., Biobased thermosetting epoxy: Present and future, Chemical Reviews, 2014, 114:2, 1082-1115.

[2] Noè C., Hakkarainen M., Sangermano M., Cationic uv-curing of epoxidized biobased resins, Polymers, 2021, 13:1, 1-16.

[3] Kathalewar M., Sabnis A., Epoxy resin from cardanol as partial replacement of bisphenol-A-based epoxy for coating application, J. Coat. Technol. Res., 2014, 11(4), 601-618.
[4] Zheng S., Bellido-Aguilar D. A., Huang Y., Zeng X., Zhang Q., Chen Z., Mechanically robust hydrophobic bio-based epoxy coatings for anti-corrosion application, Surface and Coatings Technology, 2019, 363, 43-50
[5] Malburet S., Di Mauro C., Noè C., Mija A., Sangermano M., Graillot A., Sustainable access to fully biobased epoxidized vegetable oil thermoset materials prepared by thermal or UV-cationic processes, RCS Advances, 2020, 10:68, 41954-41966.
[6] Noè C., Malburet S., Milani E., Bouvet-Marchand A., Graillot A., Sangermano M., Cationic UV-curing of epoxidized cardanol derivatives, Polymer International, 2020, 69:8, 668-674.
[7] Es Sebar L., Iannucci L., Angelini E., Grassini S., Electrochemical Impedance Spectroscopy System Based on a Teensy Board, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2021, 70
[8] Noè C., Iannucci L., Malburet S., Graillot A., Sangermano M., Grassini S., New UV-Curable Anticorrosion Coatings from Vegetable Oils, Macromolecular Materials and Engineering, 2021, 306:6.
[9] Iannucci L., Parvis M., Sangermano M., Angelini E., Grassini S., Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection, Metallurgia Italiana, 2019, 111:11-12, 59-63.
[10] Orazem M. E., Tribollet B., Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2017, John Wiley & Sons iso.org/obp/ui/ #iso:std:iso:148:-3:ed-3:v1:en); ISO: Geneva, Switzerland, 2016; 22.
[13] Gondi P, Montanari R. On the Cr distribution in MANET steel. Phys. Status Solidi A. 1992; 131: 465–480.
[14] Fava A, Montanari R, Varone A. Mechanical spectroscopy investigation of point defects driven phenomena in a Cr martensitic steel. Metals. 2018; 8: 870.
[15] Li H, Xia S, Zhou B, Liu W. C-Cr segregation at grain boundary before the carbide nucleation in Alloy 690. Mater. Charact. 2012; 66: 68–74.
[16] Saraf L V, Lea A S, Wang C M, Dohnalkova A, Arey B W. Chromium Segregation at the Grain Boundaries in Ni-Fe-Cr Alloys. Microsc. Microanal. 2010; 16: 690–691.
[17] Zhou X, Yu X, Kaub T, Martens R L, Thompson G B. Grain Boundary Specific Segregation in Nanocrystalline Fe (Cr). Nat. Sci. Rep. 2016; 6: 1–14.
[18] Kuronen A, Granroth S, Heinonen M H, Perälä R E, Kilpi T, Laukkanen P, Lång J, Dahl Punkkinen M P J, Kokko K. Segregation, precipitation, and α-α phase separation in Fe-Cr alloys. Phys. Rev. B. 2015; 92: 1–16.

UV-cured epoxy coatings from vegetable oils

This study presents the characterization of innovative epoxy coatings derived from vegetable oils. They are photo-polymerized materials derived from epoxidized grape seed oils or epoxidized rose hip seed oils. A complete characterization of the coatings was performed, both to study chemico-physical properties such as contact angle and glass transition temperature, and to investigate their corrosion protection effectiveness. The coatings were deposited on mild steel substrates and then characterized by means of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in order to analyse their barrier properties. A good protection effectiveness was found, specifically for the coatings characterized by a higher crosslinking density. Thus, results show the possibility to optimize the barrier properties of these bio-based materials by means of a proper choice of the precursor oils.

KEYWORDS: COATINGS, BIO-BASED RESINS, EIS