



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale

In Ingegneria dei Materiali

A.A. 2021/2022

Sessione di Laurea di Ottobre 2022

Rivestimenti Fotopolimerizzati da Fonti Rinnovabili per la Protezione dalla Corrosione

Relatori:

prof. Sabrina Grassini

prof. Marco Sangermano

prof. Leonardo Iannucci

Candidati:

Valeria Gozzano

Indice

Prefazione.....	1
1. Introduzione	3
1.1 Corrosione e rivestimenti protettivi.....	3
1.1.1 Corrosione nei rivestimenti organici	4
1.2 Resine epossidiche	6
1.2.1 Resine epossidiche bioderivate.....	8
1.2.2 Resina derivante da vanillina.....	9
1.3 Rivestimenti nanocompositi con cariche lamellari.....	11
1.3.1 Nanoargilla montmorillonite.....	12
1.3.2 Tortuosità.....	13
1.3.3 Effetto della dispersione	13
1.3.4 Effetto dell'orientazione	14
1.4 Fotopolimerizzazione UV	15
2. Materiali e Metodi	17
2.1 Materiali	17
2.1.1 Acciaio al carbonio.....	17
2.1.2 Resina epossidica derivata dalla vanillina	17
2.1.3 Resina epossidica derivante da bisfenolo A	18
2.1.4 Argilla Montmorillonite	18
2.1.5 Fotoiniziatore.....	18
2.2 Preparazione dei campioni	19
2.3 Metodi	21
2.3.1 Spettrometria infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR)	21
2.3.2 Analisi Termica Dinamico-meccanica (DMTA).....	23
2.3.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	24
2.3.4 Durezza.....	26
2.3.5 Solvent rub resistance test	27
2.3.6 Angolo di contatto	27
2.3.7 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS)	28
2.3.8 Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM).....	36
3. Risultati e Discussione	39
3.1 Caratterizzazione dei rivestimenti	39
3.1.1 Proprietà chimiche.....	39
3.1.2 Proprietà termo-meccaniche.....	42

3.1.3	Proprietà di superficie	46
3.2	Protezione dalla corrosione	48
3.3	Caratterizzazione morfologica dei rivestimenti dopo le prove di corrosione.....	55
4.	Conclusioni.....	61
	Elenco delle Figure.....	63
	Elenco delle Tabelle	66
	Bibliografia.....	67
	Ringraziamenti	73

Prefazione

La presente tesi di laurea magistrale si prefigge come scopo principale quello di analizzare l'efficacia protettiva di rivestimenti nanocompositi in resina vegetale derivate da vanillina, contenenti all'interno nanolamelle di argilla montmorillonite in diversa percentuale, depositati su dei substrati in acciaio al carbonio e di confrontarli con gli equivalenti in resina epossidica derivata da fonti fossili.

Più precisamente, nel primo capitolo si introduce il lettore al concetto di corrosione e alla sua prevenzione tramite rivestimenti organici, descrivendo poi in che modo questi rivestimenti vadano incontro a degrado, alle problematiche che potrebbero insorgere con l'utilizzo delle resine epossidiche attualmente in commercio, proponendo come alternativa l'utilizzo di resine derivate da oli vegetali o da fenoli, come la vanillina, con la possibilità di aumentare ulteriormente la protezione dalla corrosione attraverso l'inserimento di cariche lamellari al loro interno, spiegando in che modo esse agiscono e suggerendo come tecnica per la reticolazione della resina, la fotopolimerizzazione cationica.

Successivamente, nel secondo capitolo si elencano i materiali e i metodi utilizzati per le caratterizzazioni chimiche (spettrometria infrarossa a trasformata di Fourier), termo-meccaniche (analisi dinamica-termo-meccanica e calorimetria differenziale a scansione) e superficiali (durezza, solvent rub resistance test e angolo di contatto), passando poi alla valutazione dell'efficacia protettiva dei rivestimenti contro la corrosione in ambiente salino attraverso la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e alla caratterizzazione morfologiche dei rivestimenti dopo corrosione mediante microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM).

Nel terzo capitolo si prosegue con la presentazione e la discussione dei risultati ottenuti, incentrandosi soprattutto sulle differenze tra resina epossidica derivante da petrolio e resina epossidica derivante da vanillina e sull'effetto che le cariche lamellari apportano ai rivestimenti. Infine, nel quarto e ultimo capitolo si espongono le conclusioni della tesi.

1. Introduzione

1.1 Corrosione e rivestimenti protettivi

La corrosione è un fenomeno naturale e irreversibile che implica la distruzione o la deteriorazione di un materiale per interazione con l'ambiente. Tutti gli ambienti sono corrosivi in una certa misura, e determinano quanto velocemente un materiale può andare incontro a degradazione. Nel caso in cui avvenga in presenza di un liquido, come nella presente tesi, si parla di *corrosione umida*, mentre, nel caso in cui si sia in presenza di un gas o di un vapore, si parla di *corrosione secca*. La stessa sostanza può essere corrosiva o meno in base allo stato fisico in cui si trova, come ad esempio, i cloruri che sono altamente corrosivi solo se in soluzione o in fase vapore [1]. In generale, la corrosione costituisce una grave problematica ambientale ed economica per tutta la società, in quanto può provocare la chiusura di impianti di produzione, diminuire l'affidabilità dei prodotti ed essere un rischio per la salute. Per questi motivi è importante prenderla in considerazione sin dalle prime fasi di progettazione, in modo da abbattere i futuri costi di manutenzione [1].

Durante le fasi di progettazione, al fine di scegliere il materiale più idoneo, è bene fare dei test di laboratorio, che hanno come scopo principale quello di accelerare i processi di corrosione tipici dell'ambiente in cui il materiale sarà in esercizio. Nel tempo si sono sviluppati diversi tipi di test in base alla proprietà e all'ambiente che si vogliono analizzare, possono essere test in ambiente controllato, ad immersione, ad alta temperatura e pressione ed elettrochimici [2]. Nella presente tesi, in particolare, si è scelto un tipo di test elettrochimico chiamato spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS).

Oltre a scegliere il materiale corretto all'applicazione, esistono anche altre strategie con cui è possibile prevenire la corrosione. Si possono usare degli inibitori, che se aggiunti ad un ambiente vanno a rallentare la velocità di corrosione, la protezione catodica ed anodica, in cui accoppiando due metalli dissimili, si favorisce la corrosione preferenziale di uno dei due e i rivestimenti protettivi, qui di seguito trattati [1].

L'applicazione di rivestimenti sui metalli è la soluzione più utilizzata per prevenire la corrosione, in quanto oltre a proteggere, permette di sfruttare le proprietà meccaniche dei metalli e di modificarne le proprietà superficiali [3]. Un buon rivestimento è considerato tale se è in grado di durare nel tempo, aderire al substrato, essere flessibile, ma anche duro e mantenere l'aspetto esterno anche se sotto stress [2]. In base alla loro natura chimica si suddividono in: metallici, inorganici e organici.

I rivestimenti metallici separano il substrato dall'ambiente creando una barriera e in alcuni casi agiscono come anodo sacrificale, che va ad aumentare ulteriormente la protezione dalla corrosione [4]. La maggior parte di questi rivestimenti sono applicati per galvanizzazione, in cui, ad esempio, il substrato è immerso in un bagno contenente un metallo a basso punto di fusione, come lo zinco o lo stagno [1]. Generalmente si usano per proteggere elettrodomestici, macchinari elettrici e tetti [4].

I rivestimenti inorganici sono usati per le loro proprietà barriera, anche se possiedono un comportamento fragile [1]. Di questa categoria fanno parte i cementi, le argille, i silicati e i materiali ceramici [5]. Sono usati soprattutto lì dove si potrebbero incontrare dei problemi di contaminazione, come nel caso delle tubature [3]. Possono essere applicati tramite spruzzatura, diffusione e conversione chimica. Quest'ultimo metodo è il più utilizzato e consiste nel

corrodere intenzionalmente il metallo in maniera controllata, creando un prodotto di reazione resistente alla corrosione con un'elevata adesione al substrato [3].

I rivestimenti organici sono i rivestimenti protettivi più utilizzati e ne esistono di vari tipi, anche con all'interno inibitori e additivi di diverso tipo [3]. Creano una sottile barriera fisica verso l'esterno, ma sono molto suscettibili ai difetti e in assenza di additivi, tendono ad assorbire acqua e ossigeno molto facilmente [5]. Inoltre, per una corretta adesione meccanica al substrato è necessario pretrattarne la superficie, in modo da rimuovere lo sporco e aumentare la rugosità superficiale [1]. Attualmente i più diffusi nel campo della prevenzione contro la corrosione sono quelli che si basano sulle resine epossidiche, sui polimeri acrilici, sui polisilossani e sui poliuretani [2].

1.1.1. Corrosione nei rivestimenti organici

Il degrado dei rivestimenti organici dipende soprattutto dalle condizioni operative. Nel caso in cui i rivestimenti siano costantemente immersi in una soluzione acquosa, i principali meccanismi di degrado sono la delaminazione, il blistering, e il danneggiamento fisico, dovuto all'impatto meccanico e all'abrasione [3, 2].

Il più importante tra questi meccanismi è la delaminazione indotta dalla presenza d'acqua, in cui le molecole d'acqua penetrando il rivestimento, si accumulano all'interfaccia con il substrato, diminuendo l'adesione che ha instaurato con esso e innescando, di conseguenza, la corrosione [2]. L'assorbimento dell'acqua può essere valutato attraverso la misurazione della variazione della capacità del rivestimento nel tempo, in quanto è facile da misurare, ad esempio con la sopramenzionata tecnica EIS, ed è molto sensibile alla presenza d'acqua, anche in piccole quantità [6]. Questa grandezza fisica può essere espressa tramite l'equazione 1.1:

$$C_c = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (1.1)$$

in cui A è l'area del campione esposta all'agente corrosivo, d è lo spessore del rivestimento, ϵ è la costante dielettrica del rivestimento e ϵ_0 è la permittività nel vuoto ed è pari a $8.854 \cdot 10^{-14}$ F/cm.

Come riportato da Deflorian et al l'assorbimento dell'acqua da parte di un rivestimento immerso in una soluzione acquosa è descritto dalla **Figura 1.1** in cui si possono identificare tre fasi principali [6]:

- 1- Diffusione omogenea dell'acqua e di ioni all'interno del rivestimento, in cui si registra un aumento della capacità
- 2- Saturazione del rivestimento, in cui la capacità raggiunge un valore costante
- 3- Accumulo e diffusione eterogenea dell'acqua nel rivestimento, con aumento ulteriore della capacità

Questo andamento è ideale e spesso non rappresenta le misurazioni reali, dove potrebbe mancare una delle fasi e ci potrebbe essere una diminuzione della capacità nel tempo [6], corrispondente al momento in cui gli ioni della soluzione sono assorbiti all'interno del rivestimento secondo il modello a due strati proposto da Nguyen et al [7]. Secondo questo modello il rivestimento è suddiviso in uno strato in cui solo l'acqua è stata assorbita e un secondo strato in cui sia l'acqua che gli ioni sono stati assorbiti, permettendo, quindi, di correlare la capacità con la distribuzione degli ioni [7].

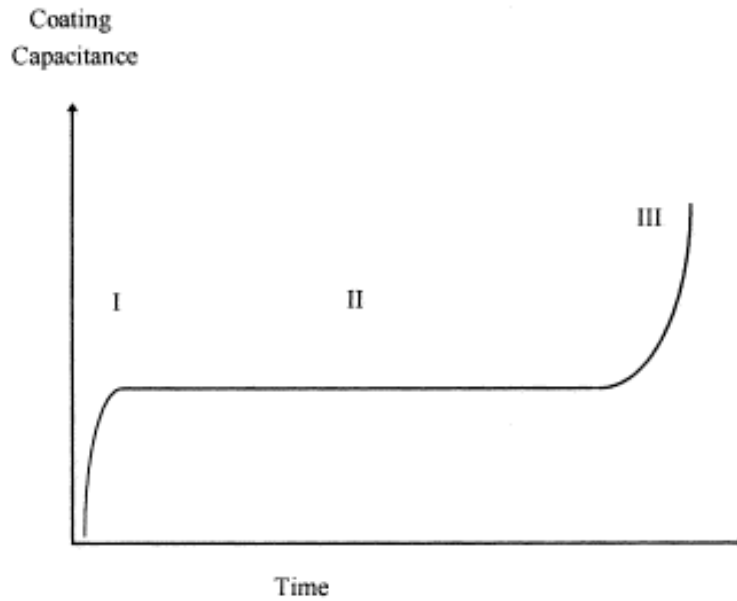


Figura 1.1 Andamento ideale della capacità del rivestimento nel tempo in soluzioni acquose
(Immagine tratta da [6])

L'assorbimento d'acqua all'interno di rivestimenti organici può essere stimato attraverso la gravimetria o l'equazione di Brasher-Kingsbury (1.2) riportata qui di seguito.

$$\Phi_t = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log \epsilon_w} \quad (1.2)$$

in cui Φ_t è la frazione volumica dell'acqua nel tempo t , anche detta *water uptake*, C_0 è la capacità iniziale del rivestimento asciutto, C_t è la capacità al tempo t e ϵ_w è la costante dielettrica dell'acqua. Questo modello è il più utilizzato tra tutti i modelli, anche se non è in grado di fornire dei risultati affidabili in tutte le casistiche spesso differisce dai risultati ottenuti con la gravimetria [8]. Questo avviene perché nella formulazione dell'equazione sono state fatte le seguenti ipotesi [9]:

- La capacità misurata dipende dal solo rivestimento e non dalla soluzione in cui il campione è immerso.
- La variazione della capacità nel tempo dipende solo ed unicamente dalla permeazione dell'acqua all'interno del rivestimento.
- La costante dielettrica dell'acqua assorbita è pari a 80, come la costante dielettrica dell'acqua pura.
- Lo swelling, cioè il rigonfiamento del rivestimento inseguito ad assorbimento, può essere ignorato o assunto pari al volume dell'acqua assorbita.
- La distribuzione dell'acqua all'interno del rivestimento è uniforme.
- Non ci sono solventi polari all'interno del rivestimento

Alcune delle ipotesi appena elencate possono portare a dei risultati poco affidabili. In particolare, la distribuzione dell'acqua all'interno del rivestimento non può essere omogenea, in quanto all'interno di quest'ultimo possono essere presenti pigmenti, difetti, porosità ed aree con diverso grado di polimerizzazione. In aggiunta, la costante dielettrica dell'acqua assorbita, nella realtà non è uguale alla costante dielettrica dell'acqua pura, ma è minore (circa 50 – 60), in quanto potrebbero formarsi dei legami tra le molecole d'acqua e il rivestimento organico. Infine, lo swelling non può essere ignorato, perché tramite l'assorbimento d'acqua, lo spessore

del rivestimento potrebbe aumentare, provocando la diminuzione della capacità secondo l'equazione 1.2 [6]. Di conseguenza, date queste ipotesi, l'equazione di Brasher-Kingsbury fornisce dei risultati affidabili solo se si è in presenza di una soluzione conduttiva (prima ipotesi), di un rivestimento con bassa permeabilità agli ioni della soluzione (seconda), si è in saturazione (quinta) e si ha una bassa quantità d'acqua [9].

La velocità di diffusione dell'acqua all'interno del rivestimento è governata dalla presenza di difetti, come porosità e basse densità di crosslinking, che insieme vanno a costituire il volume libero del polimero e agiscono da cammini di diffusione preferenziali [10]. Un metodo per minimizzare la presenza di questi difetti è tramite l'utilizzo di polimeri aventi una temperatura di transizione vetrosa (T_g) maggiore della temperatura di esercizio, in quanto all'aumentare della temperatura, si registra un aumento della mobilità delle molecole, che provoca l'aumento del volume libero [10]. Oltre alla presenza di difetti, la velocità di diffusione dipende anche dallo spessore del rivestimento stesso, che deve essere abbastanza spesso da rallentare la diffusione, ma non troppo spesso da indurre cricche sul rivestimento [10], dalla presenza di pigmenti o di inibitori di corrosione e dal grado di adesione [3].

Nel caso in cui si abbia un substrato in acciaio, nel momento in cui l'acqua e l'ossigeno sono stati assorbiti e sono entrati in contatto con il substrato si crea una zona anodica, dove avviene la reazione (1.3), in cui si ha la produzione di ioni di ferro ed elettroni. Successivamente, per rispettare il bilancio di carica del sistema, nella zona adiacente, divenuta cationica, avviene la reazione (1.4), in cui si ha la riduzione dell'ossigeno con la produzione di ioni idrossidi [2] [3].



Dato che gli ioni di ferro prodotti dalla reazione (1.3) non sono stabili in presenza di ossigeno, questi tendono a reagire con l'acqua secondo la reazione (1.5), che ha come prodotto finale l'ematite idrata ($Fe(OH)_3$), anche chiamata ruggine [2].



Gli elettroni prodotti dalla reazione (1.5) vanno poi ad alimentare la riduzione dell'ossigeno nella reazione (1.4) e gli ioni idrossili prodotti da quest'ultima reazione vanno a rompere i legami che si sono formati tra il rivestimento e il substrato, causando la sua delaminazione e il blistering della superficie, andando a diminuire la forza di adesione [2]. Inoltre, nel caso in cui il rivestimento non sia molto adeso al substrato, sin dalla sua applicazione, oltre alle reazioni sopra descritte, si può avere anche la reazione catodica (1.6), in cui si ha la produzione e l'accumulo nella zona anodica di idrogeno gassoso (H_2), che va a diminuire ulteriormente la forza di adesione [3].



1.2 Resine epossidiche

Tra i rivestimenti organici più utilizzati nel campo industriale dei rivestimenti contro la corrosione si possono trovare le resine epossidiche. Queste resine sono preferite rispetto ad altri tipi di polimeri, in quanto possiedono un'elevata adesione su molti substrati e hanno una buona resistenza chimica e alle alte temperature, grazie alla presenza di legami stabili carbonio – carbonio e del legame etere e sono degli eccellenti isolanti elettrici [11, 2]. Tuttavia, il loro utilizzo è ancora limitato su larga scala, in quanto tendono ad ingiallire in seguito ad esposizione alla luce UV [2] e ad assorbire l'acqua, a causa della loro natura idrofila [12]. Oltre a questi

due problemi, bisogna prendere anche in considerazione il fatto che sono dei polimeri termoindurenti, quindi non riciclabili e che la maggior parte di queste resine sono sintetizzate a partire dal petrolio, una fonte non rinnovabile. A causa di ciò, questo tipo di rivestimento non si può inserire nell'economia circolare[13].

Ci sono diversi tipi di resine epossidiche, le principali appartengono alle seguenti classi: novolac, alifatiche e alogenate e le bisfenoliche [11]. Le resine novolac sono sintetizzate a partire dalla formaldeide e dai fenoli e posseggono un'elevata resistenza chimica, che permette la loro applicazione in ambienti molto aggressivi [2]. Le resine alifatiche sono sintetizzate o tramite la reazione di epossidazione del legame C=C, presente, ad esempio, negli oli vegetali o tramite reazione con l'epicloridrina (ECH) (**Figura 1.2b**). Le resine alogenate possono essere bromurate o fluorurate e vengono utilizzate per applicazioni ad alte prestazioni. Infine, le resine bisfenoliche sono sintetizzate a partire dai bisfenoli e dall'epicloridrina e sono le resine epossidiche più comuni in campo industriale. La più utilizzata tra di esse è il bisfenolo A diglicidietere (DGEBA [13], sintetizzato a partire dal bisfenolo A (BPA) (**Figura 1.2a**) e dall'epicloridrina. Il BPA, in particolare, è ottenuto tramite condensazione aromatica del fenolo e dell'acetone [13], è utilizzato per la sua capacità di aumentare le proprietà termomeccaniche nei rivestimenti, ma è tossico per il sistema endocrino umano e per l'ambiente [12]. L'ECH, invece, è usata per epossidare il BPA, ma anch'essa è altamente tossica [14]. Il bisfenolo A e l'epicloridrina reagiscono tramite la reazione ad apertura d'anello, riportata nella **Figura 1.3**.

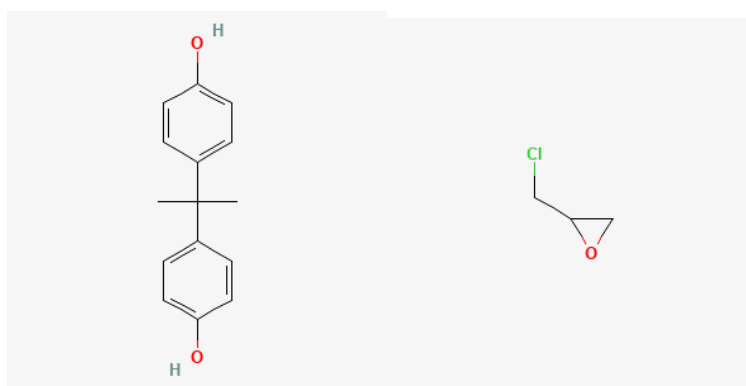


Figura 1.2 a sinistra è rappresentata la molecola di bisfenolo A, mentre a destra la molecola dell'epicloridrina (PubChem Database)

A causa delle problematiche ambientali che affliggono il DGEBA, negli ultimi decenni la comunità scientifica si è concentrata, in primo luogo ad aumentare l'idrofobicità delle resine epossidiche bisfenoliche inserendo all'interno della formulazione additivi idrofobici, come grafene o alfa-allumina [12] e in secondo luogo a sostituire il BPA e l'epicloridrina con altre molecole bio, ottenute da fonti rinnovabili [15] e con all'interno una struttura a doppi legami, dando vita alle resine epossidiche bioderivate [14].

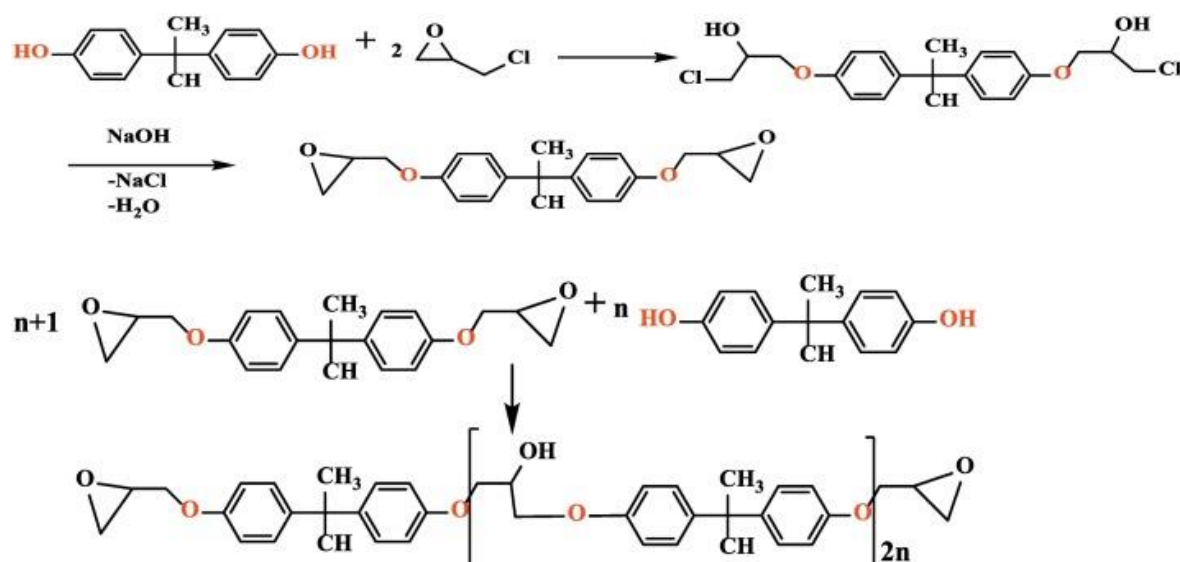


Figura 1.3 Reazione tra bisfenolo A e epicloridrina per la sintetizzazione del bisfenolo A diglicidietere (Immagine tratta da [11]).

1.2.1 Resine epossidiche bioderivate

Le resine epossidiche bioderivate sono tutte quelle resine sintetizzate a partire da fonti rinnovabili, come vegetali, animali e funghi [15]. L'utilizzo di queste resine rappresenta una buona alternativa all'utilizzo delle resine epossidiche derivanti da petrolio, perché contribuiscono a diminuire l'impatto ambientale e a ridurre l'utilizzo di fonti non rinnovabili [16]. Le principali resine epossidiche bioderivate sono ottenute a partire da oli vegetali, saccaridi e fenoli [17].

In letteratura tra le resine bioderivate più studiate si collocano quelle derivanti da oli vegetali, in quanto hanno un basso costo, possono essere biodegradabili e sono abbondanti in natura [18]. Gli oli vegetali hanno composizione differente a seconda della pianta da cui vengono estratti. Essi sono costituiti da una miscela di trigliceridi, i cui acidi grassi possono avere da zero ai tre doppi legami per catena e la cui epossidazione permette di ottenere resine epossidiche [18]. La presenza di trigliceridi, fa sì che queste resine presentino un'elevata idrofobicità [19], rendendole adatte ad essere applicate nell'industria dei rivestimenti contro la corrosione. Tuttavia, alcune di queste resine epossidiche, proprio a causa della diversa composizione possono portare alla formazione di rivestimenti termoindurenti con una bassa densità di crosslinking e basse proprietà termomeccaniche [20], rispetto alle resine derivanti da petrolio. Nell'ambito dei rivestimenti organici contro la corrosione, Noè et al. hanno studiato la possibilità di ottenere rivestimenti a partire da due resine ottenute da semi di rosa canina e da semi di uva, ottenendo dei buoni risultati, soprattutto con la prima resina, grazie alla suo più alto contenuto di anelli epossidici che ha portato ad ottenere un rivestimento con una maggior densità di crosslinking e una più alta temperatura di transizione vetrosa [9].

Oltre alle resine epossidiche derivanti da oli vegetali, negli ultimi anni la letteratura si è concentrata anche sulla caratterizzazione delle resine basate sui fenoli bioderivati, come il cardanolo, la tannina e la lignina [20]. Le uniche resine epossidiche bioderivate attualmente in commercio si basano sul cardanolo, liquido estratto delle noci di anacardo. Queste resine portano solitamente alla formazione di termoindurenti con una bassa T_g , ma con una buona resistenza alla corrosione e al ghiaccio, grazie alla loro idrofobicità [17]. Un altro fenolo

d'interesse tra quelli elencati è lignina, una risorsa naturale aromatica tra le più abbondanti al mondo. La principale fonte di lignina proviene dalla polpa e dall'industria della carta, dove viene estratta dal liquore nero, un sottoprodotto del processo Kraft [21]. Essa non può essere utilizzata tal quale, in quanto è insolubile con i polimeri e può provocare un deterioramento delle proprietà meccaniche [21], di conseguenza si sono sviluppate delle resine epossidiche a partire dai fenoli derivanti della lignina, come la vanillina [20] [16] e l'eugenolo [22]. Questo tipo di fenoli, hanno come vantaggio quello di essere reattivi, facilmente modificabili e con proprietà facilmente prevedibili [21]. Tuttavia, a rendere difficoltoso il loro utilizzo è il processo di estrazione a partire dalla lignina, in quanto è difficoltoso e dispendioso energeticamente [20]. I rivestimenti ottenuti da queste resine, senza l'aggiunta di inibitori o fillers, inoltre, hanno anche mostrato di non riuscire a competere con i rivestimenti a base petrolio, riducendo la loro sostenibilità a lungo termine [20].

1.2.2 Resina derivante da vanillina

La vanillina (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) (**Figura 1.4**) è un singolo aldeide fenolico aromatico, che si estrae dai bacilli di vaniglia, attraverso l'idrolisi enzimatica, in cui si separa dal glucosio [16]. Questo tipo di vanillina è però molto costosa, di conseguenza la maggior parte della vanillina in commercio è di origine sintetica [16]. Il metodo più comune attualmente utilizzato è la sintesi chimica attraverso la condensazione e l'ossidazione del guaicololo, un derivato del petrolio, che rende il processo non sostenibile [16]. Il secondo metodo di sintetizzazione, popolare soprattutto nello scorso secolo, invece è più ecosostenibile e consiste nella sintetizzazione della vanillina attraverso la degradazione e l'ossidazione della lignina, ottenuta durante il processo di spappolatura solfitica della carta. Questo metodo è stato, però, abbandonato, perché il metodo stesso di produzione della carta è stato pian piano soppiantato e sostituito dal processo Kraft, in quanto produce dei prodotti di scarto pericolosi per l'ambiente [16]. Recenti studi hanno mostrato come sia possibile ottenere la vanillina dalla lignina estratta dal liquore nero prodotto dal processo Kraft [21]. In dettaglio la lignina è estratta dal liquore nero attraverso precipitazione, poi è mandata in un reattore dove viene ossidata e infine tramite processi di separazione, evaporazione e condensazione, si ottiene la vanillina [21]. Nella **Figura 1.5** è riportato lo schema del processo di estrazione appena descritto [21].

Successivamente, la molecola di vanillina può essere ossidata ottenendo acido di vanillina e alcol di vanillina, da cui è possibile ottenere il diglidi-etero di alcol di vanillina (**Figura 1.6**) secondo il processo sviluppato da Frache et al [20]. In breve, l'alcol di vanillina è miscelato per quattro ore insieme al triethylbenzylammonium chloride (TEBAC) e alla epicloridrina, poi la miscela è fatta raffreddare, miscelata con idrossido di sodio (NaOH) e diluita con acqua deionizzata e acetato etilene. Infine, i layer organici che si formano sono raccolti e purificandoti da epicloridrina e acetato d'etilene attraverso l'evaporazione [20].

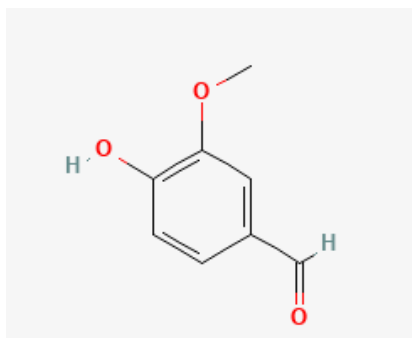


Figura 1.4 Molecola di vanillina (PubChem Database)

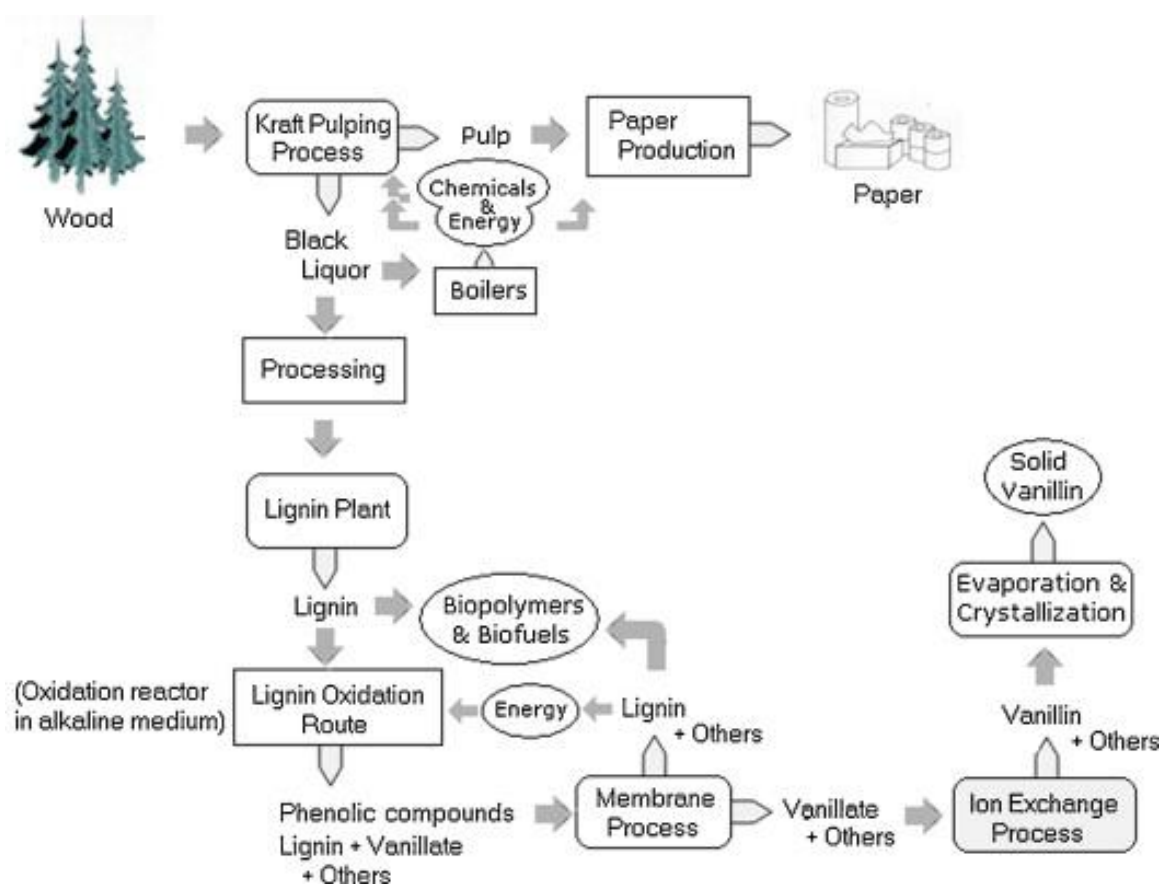


Figura 1.5 Schema di processo dell'estrazione della vanillina a partire dal liquore nero, prodotto dal processo Kraft (Immagine tratta da [21])

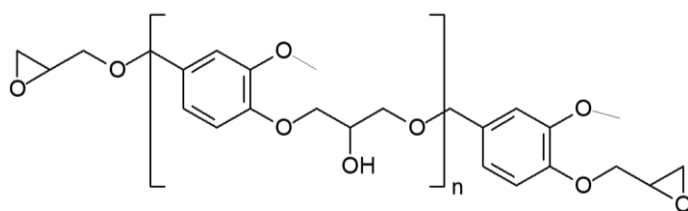


Figura 1.6 Resina vegetale derivata da vanillina (Specific Polymers)

1.3 Rivestimenti nanocompositi con cariche lamellari

Come scritto nei precedenti sotto-capitoli, durante la polimerizzazione delle resine epossidiche spesso si ha la formazione naturale di porosità, difetti interni e rugosità, che creano un percorso preferenziale per la diffusione dell'acqua e delle specie aggressive, diminuendo, quindi, la vita utile dei rivestimenti epossidici [23]. Per risolvere il problema, diversi ricercatori hanno proposto l'utilizzo dei nanomateriali, creando, quindi, dei rivestimenti nanocompositi [24]. Con il termine *nanomateriale* si identificano tutti quei materiali che hanno almeno una delle tre dimensioni sotto i 100 nm. All'interno di questa categoria di materiali si possono trovare, ad esempio, i quantum dots, in cui tutte le dimensioni sono sotto il nanometro, i nanotubi di carbonio, in cui una delle dimensioni non è nanometrica, le nanoargille, in cui due delle dimensioni non sono nanometriche e i materiali di bulk con all'interno nanoparticelle [5].

I nanomateriali dispersi all'interno delle resine epossidiche vanno ad occupare i pori e a collegare le molecole di resina tra di loro, provocando il miglioramento delle proprietà chimico-fisiche della resina, grazie alla diminuzione del volume libero totale e l'aumento della densità di crosslinking [24]. Questo miglioramento delle proprietà della resina grazie all'inserimento di nanomateriali è spiegato dalla *teoria del doppio strato*. Secondo questa teoria, nel momento in cui si inserisce una nanoparticella in una matrice polimerica si formano intorno ad essa due nanostrati, in cui il primo, che si trova ad una distanza massima di 20 Å dalla superficie della particella, è caratterizzato da catene polimeriche strettamente legate, mentre il secondo strato, che si trova ad una distanza di circa 100 Å, è caratterizzato da catene polimeriche debolmente legate (**Figura 1.7**). Per questo motivo solo le catene polimeriche che si trovano nel primo strato sono affette dalla presenza di nanoparticelle e provocano l'aumento della temperatura di transizione vetrosa, cioè la temperatura in cui si registra una diminuzione della mobilità delle catene polimeriche, nei nanocompositi [25].

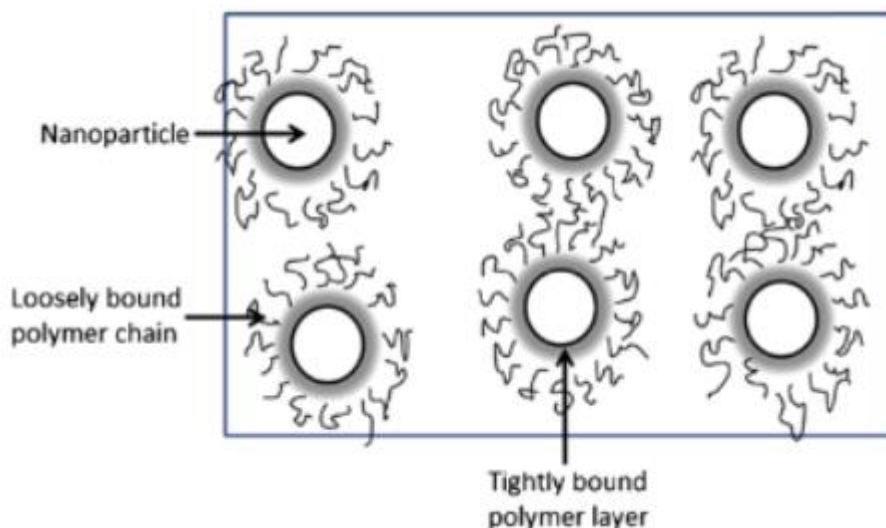


Figura 1.7 Rappresentazione della teoria del doppio strato in un polimero nanocomposito. Per ogni nanoparticella si identifica un primo strato costituito da catene polimeriche strettamente legate alla superficie della nanoparticella e un secondo strato formato da catene debolmente legate ad essa. (Immagine tratta da [25]).

Nell'ambito della resistenza alla corrosione, l'inserimento di nanomateriali, permette di aumentare le proprietà barriera, ostacolando la diffusione delle specie corrosive all'interno del rivestimento tramite la creazione di cammini più tortuosi [10]. Ad esempio, Shi et al hanno trovato buoni risultati inserendo all'interno delle resine epossidiche nanoparticelle di SiO_2 , Zn e Fe_2O_3 , che occupando le porosità hanno efficacemente rallentato la diffusione delle specie aggressive [24]. Tuttavia, questi benefici sono osservabili solamente se la concentrazione dei pigmenti per volume (PVC) è al di sotto della concentrazione critica (CPVC). Nel caso in cui si superasse, i pigmenti andrebbero a creare dei vuoti all'interno del rivestimento, accelerando, di conseguenza, la permeazione dell'acqua all'interno [10]. Inoltre, l'applicabilità dei nanocompositi a livello industriale è frenata dal fatto che non sia facile disperderli dentro la matrice e che tendano ad agglomerarsi [26].

Tra i materiali più studiati negli ultimi decenni si trovano i nanocompositi lamellari, in quanto permettono di massimizzare la tortuosità del percorso dell'acqua [27] e di migliorare le proprietà meccaniche dei rivestimenti in cui sono inseriti [2]. Chen et al, in uno studio, sono riusciti ad ottenere una buona resistenza alla corrosione attraverso l'utilizzo di lamelle di ossido di grafene funzionalizzato con cerio, che ha permesso una buona dispersione all'interno della matrice [23]. Tomić et al, invece, hanno mostrato che la nanoargilla montmorillonite dispersa all'interno delle resine epossidiche è in grado di migliorare le proprietà termomeccaniche e la resistenza alla corrosione, solamente se inserita in basse quantità [28]. In generale, le proprietà dei rivestimenti nanocompositi dipendono dalla dispersione e dall'orientazione che le cariche lamellari assumono all'interno della matrice [27].

1.3.1 Nanoargilla montmorillonite

Nella categoria dei nanocompositi lamellari si può trovare la famiglia dei silicati lamellari (o fillosilicati), caratterizzati da una struttura cristallina bidimensionale lamellare. A questa famiglia appartengono le nanoargille, come la montmorillonite, la saponite e l'ectorite [10]. Tra queste nanoargille quella che ha mostrato i risultati migliori nella prevenzione alla corrosione è la montmorillonite, grazie alla sua abilità di migliorare le proprietà meccaniche, l'idrofilicità e le proprietà barriera dei rivestimenti in cui è inserita, anche a basse quantità [29].

La montmorillonite è uno dei componenti principali delle betoniti [29] ed è composto da uno strato ottaedrico di allumina o magnesio unito, attraverso l'ossigeno posto ai vertici, a due strati tetraedrici di silice [10]. Sono caratterizzate da un'elevata area superficiale ($700 - 800 \text{ m}^2/\text{g}$) e da un alto aspect-ratio [30], in quanto le singole lamelle presentano uno spessore pari a 1 nm e una lunghezza, che può variare da pochi Armstrong a qualche micron in base al tipo di silicato [10]. Normalmente, le argille si organizzano in strutture ordinate, dette *tattoidi*, in cui le lamelle sono parallele tra di loro e sono tenute assieme da deboli forze di Van Der Waals, che vanno a creare un piccolo vuoto regolare, detto interstrato o galleria [10]. La somma dello spessore della singola lamella e dell'interstrato viene chiamato con il termine d-spacing [30].

Questa nanoargilla è in grado di modificare le sue proprietà superficiali. Attraverso la sostituzione isomorfa dell'ioni alluminio con il silicio negli strati tetragonali e degli ioni ferro o magnesio con l'alluminio degli strati ottaedrici, la superficie si carica negativamente [30]. Di conseguenza per mantenere la neutralità di carica, degli ioni alcalini o alcalino-terrosi sono attratti negli interstrati [10]. Nel caso in cui predominasse il catione Na^{2+} , la superficie diventa idrofila ed è in grado di assorbire l'acqua, mentre nel caso in cui si avesse una predominanza degli ioni Ca^{2+} , la superficie diventa idrofobica [29].

1.3.2 Tortuosità

La permeabilità dei rivestimenti nanocompositi dipende dalla tortuosità dei cammini di diffusione che si creano a suo interno. Secondo il modello di Bharadwaj, la tortuosità può essere definita mediante il fattore di tortuosità τ , come riportato nell'equazione 1.5 [27]:

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \phi_s \quad (1.5)$$

in cui d' è la lunghezza effettiva del cammino di diffusione, mentre d è la lunghezza del cammino di diffusione nel caso in cui non ci fosse la nanocarica, L è la lunghezza, W è lo spessore e ϕ_s è la frazione volumetrica delle lamelle. Inserendo, poi, il fattore di tortuosità all'interno dell'equazione 1.6 è possibile ricavare il rapporto tra la permeabilità del rivestimento con nanocariche P_s e la permeabilità del rivestimento senza nanocariche P_p [27].

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \phi_s}{\tau} \quad (1.6)$$

Dalle due equazioni si deduce il motivo per cui le nanocariche lamellari siano le più adatte nel campo della prevenzione della corrosione, in quanto grazie alla loro lunghezza elevata e al loro spessore piccolo, permettono di minimizzare la permeabilità, aumentando, quindi, la tortuosità dei cammini di diffusione, come si può vedere nella **Figura 1.8**. Opposta è la situazione delle nanoparticelle, che avendo lunghezza e spessore uguali, non apportano modifiche importanti nei cammini di diffusione, facendo sì che le molecole di acqua diffondano quasi direttamente dalla superficie all'interfaccia con il substrato [2].

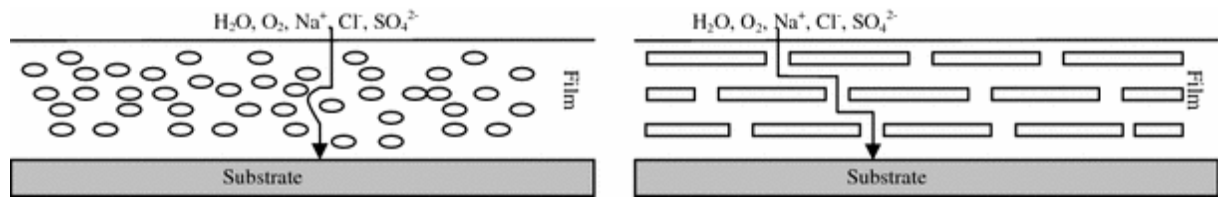


Figura 1.8 Differenza dei cammini di diffusione nei rivestimenti con nanoparticelle, in cui le specie corrosive arrivano direttamente al substrato e nei rivestimenti con nanolamelle, in cui le specie devono compiere un percorso molto tortuoso prima di arrivare al substrato (Immagine tratta da [2]).

1.3.3 Effetto della dispersione

Durante la dispersione delle cariche lamellari all'interno della matrice polimerica si possono andare a creare tre diverse strutture, come riportato in **Figura 1.9** [30, 10]

- *Struttura a fasi separate.* Il polimero non riesce a diffondere tra le lamelle della nanocarica, che rimane nel suo stato originale di aggregato. In questo caso, le nanocariche non apportano nessun miglioramento e il nanocomposito mostra proprietà simili a quelle di un microcomposito.
- *Struttura intercalata.* Le catene polimeriche riescono a inserirsi tra le lamelle della nanocarica, che però, mantiene la sua struttura ordinata con un d- spacing pari a 20 – 30 Å
- *Struttura esfoliata.* Le lamelle della nanocarica sono completamente e uniformemente disperse all'interno del polimero e con un d-spacing pari o superiore a 50 Å.

La struttura più desiderata è quest'ultimo tipo di struttura, in quanto è l'unica che permette di migliorare le proprietà dei rivestimenti organici. Si può ottenere questa struttura solamente se

si ineriscono piccole quantità di nanocarica [10] e se si applicano alla miscela dei forti sforzi di taglio, mediante miscelazione meccanica e sonicazione [30].

Nei rivestimenti compositi con nanoargille risulta particolarmente difficile ottenere l'esfoliazione delle lamelle, in quanto presentano una natura idrofila che è incompatibile con l'idrofobicità della matrice polimerica [10]. Per questo motivo le nanoargille, prima di essere disperse all'interno del monomero, devono essere modificate, in modo tale da renderle organofile. Il metodo più utilizzato per questo scopo è l'inserimento di ioni ammonio per scambio ionico con i cationi presenti all'interno degli interstrati [30]. Gli ioni ammonio avendo un volume maggiore, aumentano il d-spacing di qualche nanometro [30], diminuendo la forza di adesione tra le lamelle [28]

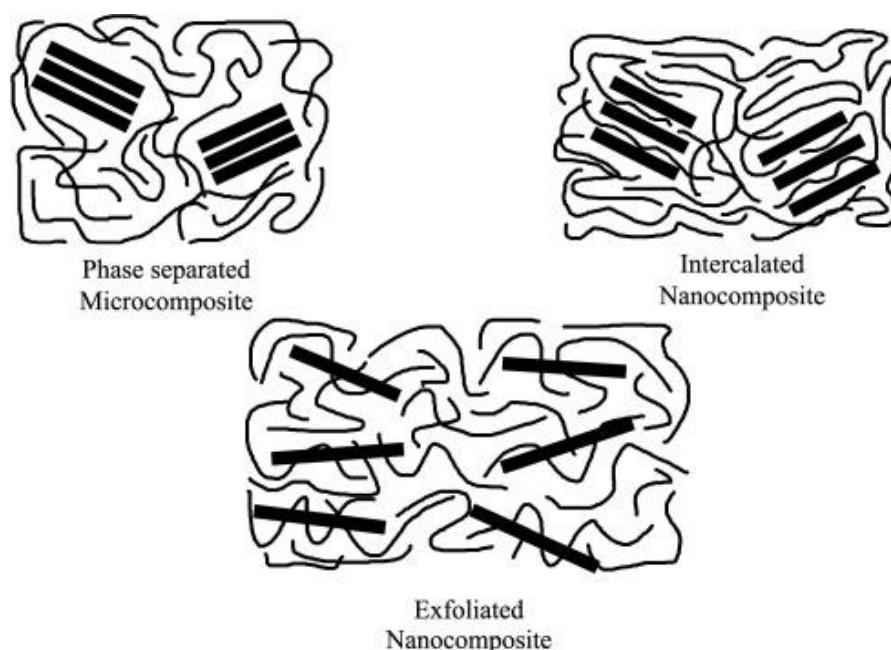


Figura 1.9 Rappresentazione delle tre strutture che si possono ottenere durante la dispersione di nanocariche lamellari in una matrice polimerica: separazione di fase, intercalata ed esfoliata (Immagine tratta da [23]).

1.3.4 Effetto dell'orientazione

Nei nanocompositi con cariche lamellari la tortuosità, oltre che dipende dalla lunghezza delle lamelle, dipende anche dall'orientazione che le lamelle assumono dentro alla matrice. L'orientazione è definita attraverso il parametro S riportato nell'equazione 1.7 [27]:

$$S = \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1) \quad (1.7)$$

In cui θ è l'angolo tra l'orientazione preferenziale e la normale alla lamella. Il parametro S può assumere un qualsiasi valore tra 0 (orientazione casuale) e 1 (perfetta orientazione). L'orientazione delle lamelle non deve essere trascurata nel caso in cui si stiano utilizzando nanocariche con una lunghezza inferiore a 500 nm [27].

1.4 Fotopolimerizzazione UV

I rivestimenti epossidici possono essere polimerizzati attraverso o la *fotopolimerizzazione UV* o la *polimerizzazione termica*. La prima tecnica è stata scelta in questa tesi, in quanto non solo è più economica, ma anche perché risulta più ecologica rispetto alla seconda [31]. Attraverso essa, infatti, è possibile polimerizzare molto velocemente senza l'utilizzo di solventi, riducendo, quindi, le emissioni dei composti organici volatili [12], non necessita il preriscaldamento del substrato come nel caso della polimerizzazione termica [32] e può essere condotta a temperatura ambiente [12]. Questo tipo di reazione progredisce attraverso reazioni a catena a partire da un centro attivo, che può essere radicalico o cationico. L'uso di un centro attivo cationico presenta alcuni vantaggi rispetto all'uso del radicalico, tra cui la non necessità di avere un'atmosfera inerte durante la polimerizzazione, perché non inibito dall'ossigeno e il fatto che la reazione continui anche dopo che la rimozione della fonte luminosa, in quanto gli acidi di Lewis che si formano hanno vita lunga [33], con la possibilità di migliorare le proprietà con trattamento termico [31]. I fotoiniziatori più usati nell'ambito della polimerizzazione cationica di epossidi eterociclici-alifatici sono i sali di diaryliodonium e triarylsulphonium [31].

La fotopolimerizzazione cationica è stata studiata da Bongiovanni et al. per la realizzazione di rivestimenti di nanocompositi con cariche lamellari, in quanto permette l'intercalazione o l'esfoliazione delle cariche [34].

Lo scopo della presente tesi è quello di realizzare tramite fotopolimerizzazione cationica delle resine epossidiche a base di diglidi-etero di alcol di vanillina con all'interno diverse percentuali di argilla montmorillonite per analizzare la loro resistenza alla corrosione rispetto alle normali resine epossidiche a base petrolio, osservando in particolar modo l'effetto che l'argilla ha sulle proprietà delle resine.

2. Materiali e Metodi

Nella parte iniziale di questo capitolo sono riportati i materiali che sono stati utilizzati nell'ambito di questa tesi. In specifico, si sono volute testare e comparare due diverse resine epossidiche: la resina epossidica derivante da bisfenolo A, identificata nei dati con il carattere B e la resina epossidica bioderivata dalla vanillina, identificata con la lettera V. Inoltre, per entrambe le resine si è voluto testare l'effetto che diverse contenuti di nanoargilla apportano alla resistenza alla corrosione, per un totale di sei diversi rivestimenti, che sono stati successivamente applicati su dei substrati in acciaio al carbonio.

Nella seconda parte del capitolo si passa alla descrizione delle tecniche: FT-IR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy), con cui è stato possibile caratterizzare chimicamente le resine, dell'analisi termica dinamica-meccanica (DMTA, Dynamic Thermal Mechanical Analysis) e della calorimetria differenziale a scansione (DSC, Differential Scanning Calorimetric), con cui è stato possibile caratterizzare le proprietà termo-meccaniche e della prova di durezza, dell'angolo di contatto, del solvent rub test, da cui si sono ottenute le proprietà di superficie. Per la valutazione della resistenza alla corrosione si è utilizzata la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy), in cui i campioni in acciaio al carbonio sono stati immersi in acqua con il 3,5% in peso di NaCl per simulare un ambiente aggressivo. Infine, si presenta il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM, Field Emission Scanning Microscopy) con cui è stato possibile caratterizzare morfologicamente la superficie dei campioni dopo le prove di corrosione.

2.1 Materiali

2.1.1 Acciaio al carbonio

I rivestimenti realizzati sono stati applicati su dei substrati in acciaio al carbonio (Q-panels), la cui composizione è riportata nella **Tabella 2.1**:

Tabella 2.1 Composizione dell'acciaio al carbonio utilizzato

Componenti	% in peso
C	0,10 wt%
Cr	0,15wt%
Ni	0,2 wt%
Mn	0,6 wt%

2.1.2 Resina epossidica derivata dalla vanillina

Le resine vegetali utilizzate nella presente tesi sono state ottenute a partire dall'alcol di vanillina diglidi etere (CAS : 1584677-14-4), sintetizzata da Specific Polymers. anche nota con il nome di 2-[[2-Methoxy-4-[(2-oxiranylmethoxy)methyl]phenoxy]methyl]oxirane ed ha un peso molecolare di 266,29 g/mol.

2.1.3 Resina epossidica derivante da bisfenolo A

Le performance della resina vegetale a base vanillina sono state confrontate con le performance della resina epossidica ottenuta dal bisfenolo A diglicidi etere, anche detta DGEBA, fornita da Sigma – Aldrich, con peso molecolare pari a 340,41 g/mol.

2.1.4 Argilla Montmorillonite

Per la realizzazione delle resine nanocomposite si è disperso all'interno delle formulazioni l'argilla montmorillonite, contenente il 35-45% di dimethyl dialkyl (c14 – c18) amine, fornita da Sigma - Aldrich. Nella **Tabella 2.2** sono riportate le specifiche tecniche dell'argilla.

Tabella 2.2.2 Specifiche tecniche dell'argilla montmorillonite

Proprietà	Specifiche
Colore	Beige
Forma	Polvere
Perdita di peso	$\leq 3\%$
Densità	200 – 500 kg/m ³
Dimensione media delle particelle	≤ 20 microns

2.1.5 Fotoiniziatore

Si è scelto come fotoiniziatore cationico il triarylsulfonium hexafluoroantimonate salts mischiato con il 50% in peso di propilene carbonato, realizzato da Sigma – Aldrich, la cui formula chimica è $C_{60}H_{47}F_{18}S_5Sb_3$ (**Figura 2.1**).

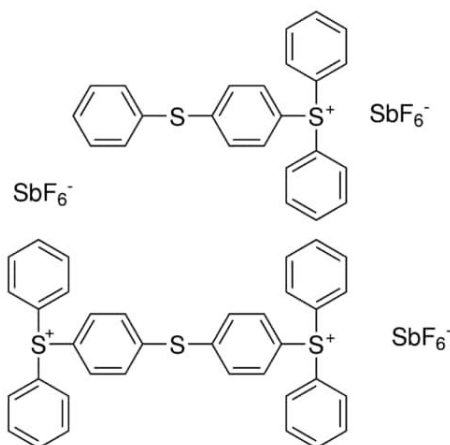


Figura 2.1 Fotoiniziatore cationico Triarylsulfonium Hexafluoroantimonate Salts con il 50% in peso di propilene carbonato (Sigma-Aldrich)

2.2 Preparazione dei campioni

Per ottenere i substrati in acciaio al carbonio si sono tagliati tramite troncatrice i Q-panels, in campioni di dimensione pari a 20 x 20 mm². Successivamente i campioni sono stati lucidati con carta abrasiva da 180 e 320 grid, risciacquati in acqua e puliti con dell'acetone, al fine di asportare dalla superficie gli ossidi che si erano formati su di essa e rimuovere gli eventuali residui lasciati dalla troncatrice.

Per realizzare i rivestimenti in resina epossidica si sono pesati tramite la microbilancia Radwag, la resina epossidica e l'argilla nelle percentuali di 0% (B0), 1% (B1) e 3%(B3) in peso. Al fine di ottenere una dispersione ottimale della nanocarica, essi sono stati sottoposti a agitazione magnetica su piastra riscaldante a 60°C per circa 5 min. In seguito, sono stati posti all'interno del sonicatore GT Sonic per circa 2 ore a 50°C (**Figura 2.2**). Dopo si è aggiunto il 4% in peso di fotoiniziatore cationico in modo da ottenere le miscele riportate in **Tabella 2.3** e si sono inserite nuovamente le miscele nel sonicatore per altri 10 min a 50°C. Per i rivestimenti a base vegetale si è effettuata la stessa procedura, ottenendo i rivestimenti V0, V1 e V3, ma si è aggiunto il 6% in peso di fotoiniziatore (**Figura 2.3**).



Figura 2.2 Sonicatore GT Sonic Orma utilizzato per disferdere la nanoargilla all'interno delle resine epossidiche

Tabella 2.3 Composizione dei rivestimenti

Campione	Resina, mg	Clay, mg	Fotoiniziatore, mg
B0	768	0	32
B1	760	8	32
B3	744	24	32
V0	752	0	48
V1	744	8	48
V3	728	24	48

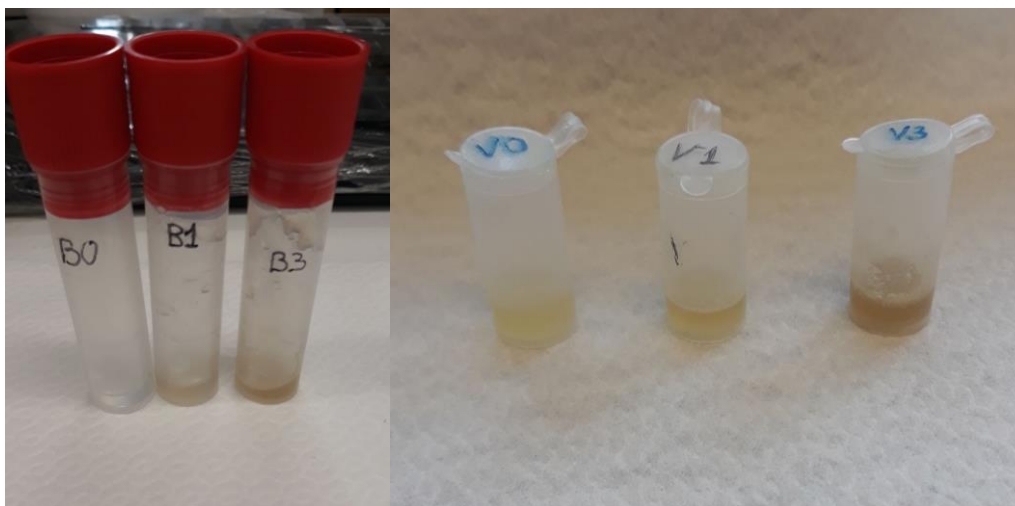


Figura 2.3 A sinistra sono mostrati i campioni in resina epossidica a base bisfenolo A con 0%, 1% e 3% di argilla e 4% di fotoiniziatore dopo sonicazione, mentre a destra sono riportati i campioni di resina epossidica a base vanillina con 0%, 1% e 3% di argilla e 6% di fotoiniziatore dopo sonicazione.

I campioni così ottenuti sono stati fatti foto-polimerizzare con la lampada UV Dymax ECE 50000 Flood (**Figura 2.4**) per 60 secondi con un'intensità di $130,41 \text{ mW/cm}^2$. I campioni in vanillina, dopo fotopolimerizzazione, sono stati inseriti nel forno Argo Lab TCN-30 a 120°C per 7 minuti per il post-trattamento. Questo ulteriore passaggio è stato fatto per aumentare il grado di polimerizzazione, l'adesione e la resistenza alla corrosione dei rivestimenti.

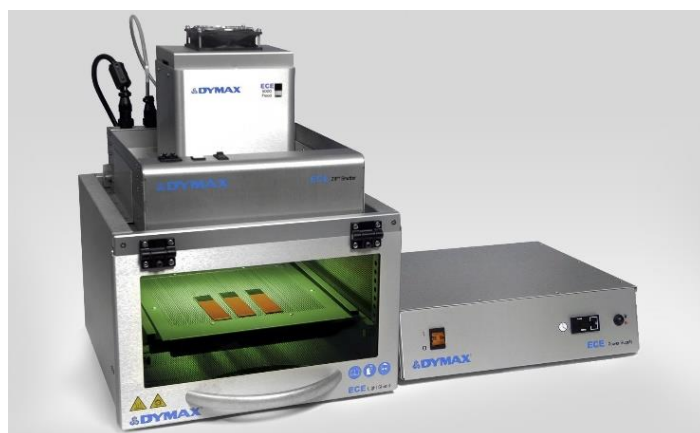


Figura 2.4 lampada UV Dymax ECE 50000 Flood

Dopo aver preparato le resine, si sono depositate sui substrati attraverso una barra stendifilm. Esse sono delle barre in acciaio inossidabile con avvolto su di esse una spirale, anch'essa in acciaio, il cui diametro determina lo spessore umido del film, permettendo di ottenere dei rivestimenti con uno spessore costante per tutto il campione. Nella presente tesi la barra stendifilm utilizzata ha permesso di ottenere dei rivestimenti con spessore pari a $50 \mu\text{m}$.

2.3 Metodi

2.3.1 Spettrometria infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR)

La spettroscopia infrarossa è una tecnica analitica non distruttiva che permette di caratterizzare chimicamente i materiali. È usata soprattutto in campo industriale e nei laboratori accademici per comprendere la struttura e i meccanismi di reazione delle molecole e per effettuare controlli di qualità, volti a minimizzare le impurezze [35]. Per funzionare utilizza la luce infrarossa, radiazione elettromagnetica che si colloca tra la regione della luce visibile e la regione delle microonde con una frequenza media dell'ordine dei 10^{-3} cm^{-1} [36].

Si basa sul principio che quando un fascio di luce nell'infrarosso colpisce il campione da analizzare, viene in parte assorbito dalle molecole presenti sulla superficie, provocando la loro rotazione e vibrazione. Le radiazioni non vengono assorbite in maniera casuale, ma si ha l'assorbimento delle sole radiazioni aventi un'energia pari all'energia dei livelli energetici vibrazionali dei legami chimici presenti nella molecola. Di conseguenza, analizzando le bande di assorbimento ottenute è possibile studiare i legami e le molecole presenti nel campione [35].

All'interno di uno spettrometro infrarosso si può trovare: una sorgente di radiazioni IR, un sistema ottico in grado di dividere la radiazione IR attraverso una serie di specchi, un monocromatore a dispersione, un detector in grado di convertire la radiazione IR in un segnale elettrico, un sistema di elaborazione dei dati e di registrazione dello spettro [36].

L'evoluzione della spettroscopia infrarossa è la spettroscopia infrarossa ad analisi di Fourier (FTIR). L'analisi di Fourier è una funzione matematica che permette di separare le onde e di riportare le frequenze delle onde in funzione del tempo [37]. Al suo interno invece del monocromatore a dispersione è presente un interferometro di Michelson (**Figura 2.5**), al cui interno è presente un sistema costituito da uno specchio fisso e uno mobile, che permette di ottenere spettri in pochi secondi e con una miglior sensibilità [38].

Lo FTIR può lavorare anche in riflettanza attenuata totale (ATR, Attenuated Total Reflection) in cui si utilizzano dei cristalli trasparenti all'IR, come germanio o silicio, per riflettere la radiazione IR. In particolare, quando la radiazione IR è mandata al cristallo su cui è depositato il campione, essa viene riflessa più volte attraverso il cristallo, penetrando ogni volta di qualche micron all'interno del campione, dove viene in parte assorbita. Dopo un certo numero di riflessioni e assorbimenti, il segnale è rilevato dal detector. Questa tecnica è utilizzata soprattutto per la caratterizzazione dei film spessi o dei materiali solidi, in quanto non richiede una preparazione del campione [36].

Lo spettro ottenuto è un grafico in cui sull'asse delle ascisse è riportato il numero d'onda, mentre sull'asse delle ordinate è riportata la trasmittanza o l'assorbanza. Il numero d'onda è pari all'inverso della lunghezza d'onda e rappresenta l'energia vibrazionale del legame [37]. La trasmittanza è la capacità di un materiale di lasciarsi attraversare da una luce incidente e può assumere valori da 0%, nel caso di massimo assorbimento a 100%, nel caso di minimo assorbimento [39]. L'assorbanza, invece, è l'intensità della radiazione elettromagnetica assorbita e può assumere un valore compreso tra 0, nel caso di assorbimento nullo e infinito, nel caso di assorbimento massimo [39].

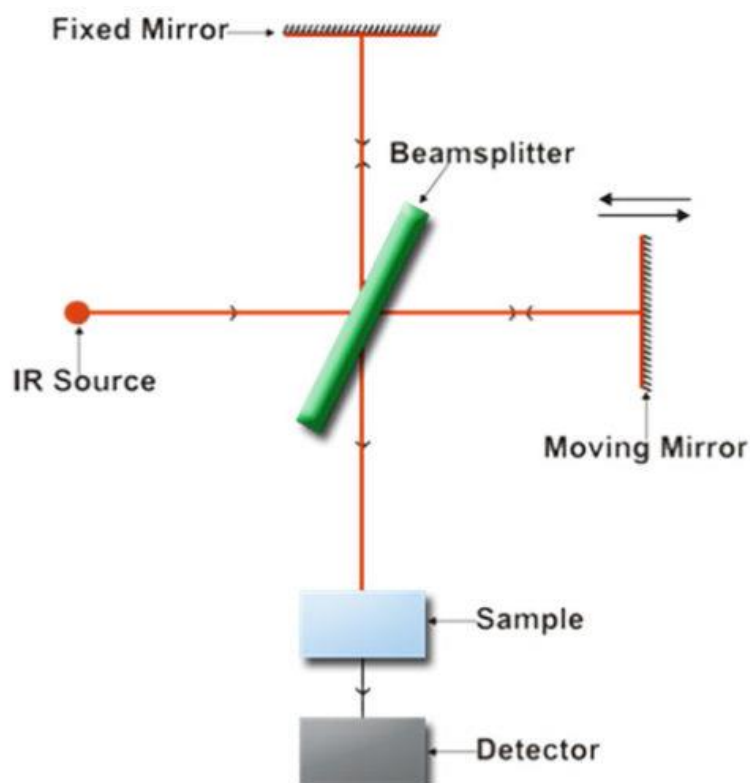


Figura 2.5 Disegno schematico delle componenti all'interno di uno spettrometro infrarosso a trasformata di Fourier (Immagine tratta da [38]).

In uno spettro IR si possono trovare due tipi di segnali [36]

- I segnali *finger-print* che sono una combinazione dei vari modi vibrazionali caratteristici della molecola nel suo complesso
- I segnali provenienti dai gruppi funzionali, in cui ogni picco dipende dai legami che sono presenti al suo interno e di solito cadono quasi sempre alla stessa frequenza o in range molto ristretti, che non dipendono dalla struttura della molecola

Ogni picco è caratterizzato da una posizione espressa con numero d'onda, dall'intensità, che può essere forte, medio o debole e dalla forma, che può essere stretta o ampia [36]. Per l'interpretazione corretta dei picchi esistono dei database in cui sono riportati i picchi più frequenti [37].

Nella presente tesi gli spettri sono stati ottenuti con l'utilizzo dello spettrofotometro Nicolet iS50 prodotto dalla Thermo Fisher Scientific (**Figura 2.6**). I campioni sono stati preparati stendendo un rivestimento di spessore pari a 12 μm su un cristallo di silicio monocristallino e gli spettri sono stati acquisiti nell'intervallo di numeri d'onda dai 400 ai 4000 cm^{-1} . Nel caso della resina epossidica non caricata a base petrolio si sono effettuati gli spettri prima e dopo la fotopolirizzazione UV per calcolare la percentuale di reticolazione, nel caso della resina epossidica senza argilla derivante dalla vanillina si è effettuato anche uno spettro dopo il trattamento termico, per vedere il suo effetto sulla reticolazione. L'analisi degli spettri ottenuti è stata fatta con l'ausilio del software Scientific OMNIC Spectra e di MatLab. Tutti gli spettri sono stati acquisiti almeno tre volte.



Figura 2.6 Spettrofotometro Nicolet iS50 della Thermo Fisher Scientific (Thermo Fisher Scientific Inc)

2.3.2 Analisi Termica Dinamico-meccanica (DMTA)

L'analisi termica dinamico-meccanica (DMTA) è una tecnica che permette la caratterizzazione delle proprietà viscoelastiche dei polimeri, tramite l'applicazione di una forza ciclica e la misurazione della deformazione indotta [40]. La misura può essere effettuata su un intervallo molto ampio di temperature o di frequenze e in diverse modalità: compressione e tensione, se la forza è applicata parallela all'asse del campione, piegamento e torsione, se la forza è applicata perpendicolarmente al campione [25]. Differisce dall'analisi termomeccanica, in quanto quest'ultima imprime una forza statica e misura le variazioni dimensionali [40] ed è più precisa rispetto alla calorimetria differenziale a scansione (DSC) [25].

I polimeri, essendo materiali viscoelastici, hanno un comportamento viscoelastico intermedio tra quello dei solidi elastici ideali e quello dei liquidi viscosi ideali. Di conseguenza, quando si applica ad un polimero uno sforzo ciclico esso si deforma istantaneamente in maniera elastica e successivamente in maniera viscosa. Lo stress nel tempo è espresso tramite la formula 2.1, in cui w è la frequenza angolare, t il tempo, ε_0 è lo sforzo iniziale, E' è il *modulo conservativo*, che esprime la deformazione elastica, mentre E'' è il *modulo dissipativo*, che esprime la deformazione viscosa [25].

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E' \sin(wt) + \varepsilon_0 E'' \cos(wt) \quad (2.1)$$

Il rapporto tra il modulo dissipativo e il modulo conservativo è pari al *fattore di smorzamento*, indicato con $\tan \delta$. Può assumere valori che vanno da 0, nel caso di solidi elastici ideali a infinito, nel caso di un liquido ideale [41]. Dipende dai movimenti delle molecole, dalle transizioni, dall'omogeneità strutturale e dalle microstrutture [25]. Il massimo della $\tan \delta$ corrisponde alla temperatura di transizione vetrosa T_g , temperatura in cui il polimero dallo stato vetroso passa allo stato viscoso [25]. Questa temperatura è influenzata da diversi fattori, come la frequenza utilizzata e le caratteristiche del materiale, come la cristallinità, l'umidità e la presenza di filler. In quest'ultimo caso si ha la modificazione del network polimerico e la conseguente variazione della T_g verso temperature maggiori [41].

Un campione di geometria e dimensioni note è fissato all'interno della testa dello strumento, in cui attraverso una sonda è sollecitato con una forza sinusoidale con uno sforzo noto, che inducono al suo interno una deformazione. Successivamente, tramite un detector si ha la

rilevazione della deformazione, che viene correlata alla forza applicata, permettendo di ottenere le proprietà viscoelastiche del polimero analizzato [42]. Per una corretta misura è necessario utilizzare dei provini aventi uno spessore costante lungo tutti i lati e con delle proporzioni adeguate [40].

Dentro alla DMTA si possono trovare i seguenti elementi: il generatore di forza, il detector, la termocoppia, la sonda, la fornace e il portacampione, costituito da due morse [42].

Per la presente tesi, le analisi dinamo-termo-meccaniche sono state fatte utilizzando lo strumento della Triton Technology (**Figura 2.7**), in cui si è impostato un range di temperatura da temperatura ambiente a 180°C con una velocità di riscaldamento di 3°C al minuto, una frequenza di 1 Hz con uno sforzo di 0,02%. I provini sono stati ottenuti versando le miscele in stampi di silicone, dove sono state successivamente reticolate tramite luce UV. Per le resine epossidiche a base petrolio si sono usati dei provini di circa 10 mm x 7 mm x 0.4 mm, mentre per le resine a base vanillina si sono usati dei provini di circa 10mm x 7 mm x 0.1 mm.



Figura 2.7 Triton Technology (LabWrench)

2.3.3 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è una tecnica che permette di caratterizzare le proprietà termiche di un materiale, come la temperatura di transizione vetrosa, la temperatura di cristallizzazione e la temperatura di fusione, il grado di purezza mediante la misurazione del calore assorbito o rilasciato [43]. Si configura come una tecnica veloce e facile da eseguire e che necessita piccole quantità di materia (nell'ordine dei milligrammi) per essere effettuata. Per questi motivi, è diventato un test di routine all'interno dei laboratori accademici e industriali [41].

Esistono due tipi di DSC [41]:

- *A flusso di calore.* In questo caso una singola fornace, collegata al crogiolo contenente il campione da analizzare e al crogiolo di riferimento (di solito vuoto) è scaldata secondo una rampa lineare di temperatura e dei sensori a termocoppia registrano la differenza di temperatura tra i due crogioli. Nella **Figura 2.8** è stato riportato un disegno schematico dell'interno di una DSC.

- *A compensazione di potenza.* In questo caso in un contenitore a temperatura costante si dispongono su due supporti separati, aventi il proprio riscaldatore e termocoppia, il crogiolo contenente il campione da analizzare e il crogiolo di riferimento. Successivamente, entrambi i crogioli vengono riscaldati secondo una rampa di calore lineare e i segnali provenienti dalle termocoppie vengono comparati e inviati ai riscaldatori per ridurre o aumentare la quantità di calore fornita ai singoli crogioli, in modo che abbiano la stessa temperatura

Prima di effettuare le misure è necessario calibrare lo strumento, in modo che la temperatura e il calore riportati siano corretti a quelle reali. Per farlo si deve far partire una misura con un materiale le cui proprietà termiche sono note [41]. In questa tesi per calibrare lo strumento si è utilizzato un campione contenente indio.

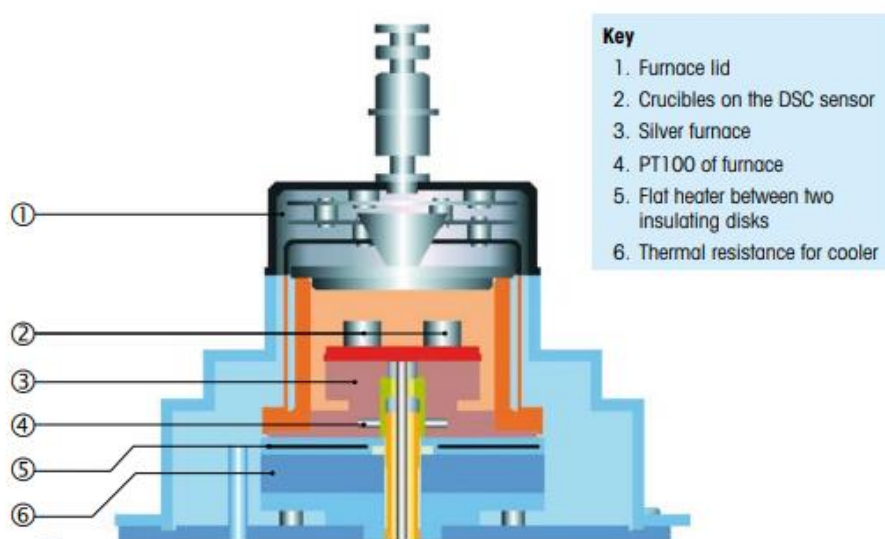


Figura 2.8 Disegno schematico della DSC (MettlerToledo)

In entrambi i casi i test devono essere condotti in presenza di un gas inerte estremamente puro, come l'azoto. Questo è fatto per prevenire la condensazione di acqua, per portare via i contaminanti rilasciati, per mantenere costante la composizione dell'atmosfera ed evitare la deposizione dei prodotti di degradazione nelle parti interne dello strumento [41]. In alcuni casi i test possono essere condotti anche in presenza di ossigeno o aria, se si vuole osservare il comportamento dei materiali in condizioni diverse [41].

I crogioli utilizzati nelle DSC dei polimeri sono realizzati in metallo, come l'alluminio o l'acciaio inossidabile, e vengono chiusi meccanicamente con un coperchio, su cui si deve effettuare un foro per far sì che il campione sia in diretto contatto con il gas inerte. Nella preparazione dei crogioli bisogna prestare particolarmente attenzione nella fase di pesata, in quanto il peso del campione può influenzare la velocità di riscaldamento [41].

Il risultato dell'analisi viene rappresentato tramite dei grafici in cui sull'asse delle ascisse è riportata la temperatura, mentre sull'asse delle ordinate il flusso di calore. Il flusso di calore può essere riportato secondo due convenzioni diverse: nel caso in cui si considerano i picchi esotermici positivi, si inserisce la scritta "[^]exo" vicino all'asse delle ordinate, mentre nel caso

in cui si considerano i picchi endotermici positivi, si mette la scritta “^endo” vicino all’asse delle ordinate [41]. Nel caso delle resine epossidiche la DSC è utile per misurare la temperatura di transizione vetrosa T_g , che si presenta come una discontinuità e la reazione di polimerizzazione, che si presenta come un picco esotermico [41]. L’entalpia di quest’ultimo picco, in particolare, dipende dal grado di conversione degli anelli epossidici: maggiore è la conversione, minore è l’entalpia del picco. Di conseguenza, nel caso in cui si stessero analizzando diversi campioni di una stessa resina, tramite il calcolo dell’integrale dell’area del picco esotermico, è possibile stimare quale dei campioni abbia raggiunto un grado di conversione maggiore [44].

Nella seguente tesi, la DSC è stata utilizzata per determinare le T_g e le temperature dei picchi esotermici di tutte e sei le resine analizzate. Le misure sono state effettuate tramite lo strumento Mettler Toledo DSC Instrument (**Figura 2.9**), impostando una velocità di riscaldamento di 10°C al minuto in un range da 25°C a 250°C in azoto. Al raggiungimento dei 250°C , i campioni sono stati fatti raffreddare fino a temperatura ambiente e successivamente si è effettuata una seconda misura con le stesse impostazioni della prima. Questo secondo riscaldamento è stato fatto per controllare se la polimerizzazione fosse completa su tutta la resina. I provini sono stati realizzati inserendo 6-8 mg di resina già fotopolimerizzata all’interno di contenitori in alluminio di $40\ \mu\text{L}$ forati al centro dopo chiusura.



Figura 2.9 Mettler Toledo DSC Instrument (MettlerToledo)

2.3.4 Durezza

La durezza del rivestimento è stata determinata seguendo l’ASTM D 3363–74 attraverso l’uso di matite. In particolare, sulla superficie dei campioni si deve passare una matita di durezza conosciuta con un angolo di 45° a forza costante. Si inizia con la matita 6B, che è la più soffice e si continua con matite di durezza maggiore fino ad arrivare alla matita 6H, che è la più dura. Il test si interrompe nel momento in cui la matita, appena passata, ha provocato l’indentazione del rivestimento [45].

La grandezza del campione deve essere sufficiente per ripetere il test due volte. Nel caso in cui la superficie del rivestimento sia abbastanza grande e piano è possibile utilizzare un apparecchio apposito che tiene le matite in posizione, mentre nel caso in cui la superficie sia troppo piccola si deve fare manualmente. Inoltre, il test deve essere effettuato ad una

temperatura di 23 ± 2 °C e ad una umidità relativa di $50 \pm 5\%$ [45]. In questa tesi si sono utilizzate delle matite in grafite.

2.3.5 Solvent rub resistance test

La resistenza chimica dei rivestimenti è stata misurata attraverso il solvent rub resistance seguendo l'ASTM D5402. Questo standard è applicabile nel caso in cui si abbia un rivestimento organico che ha subito dei cambiamenti chimici durante il processo di polimerizzazione, come nel caso delle resine epossidiche [46].

Per individuare la resistenza chimica si deve strofinare un panno imbevuto con metiletilen chetone sul campione fino ad esporre il substrato o fino al raggiungimento massimo di 200 passate [46].

2.3.6 Angolo di contatto

L'angolo di contatto dei rivestimenti è stato misurato usando lo strumento Kruss DSA10 dotato di videocamera (**Figura 2.10**). Con l'aiuto di una siringa contenente dell'acqua distillata purissima, avente un'energia libera di superficie pari a $\gamma=72.8$ mN/m⁻¹, si è depositato sui campioni una goccia di liquido e con l'aiuto di manopole si è inquadrata nel monitor del computer collegato allo strumento. Successivamente, attraverso il programma *drop shape analysis* si è calcolato l'angolo di contatto e il relativo errore, tramite il metodo delle tangenti. Tutte le misure sono state fatte a temperatura ambiente e sono state ripetute cinque volte per ogni campione, avendo cura di depositare le gocce in punti diversi del campione e di asciugare la goccia dopo averla analizzata. La stessa procedura è stata ripetuta anche con il diodometano, avente un'energia libera di superficie pari a $\gamma=50.8$ mN/m⁻¹.

Utilizzando il metodo Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (WORK) è stato possibile ricavare l'energia libera di superficie dei rivestimenti. Secondo questo metodo la energia libera di una superficie è data dall'equazione di Young (formula 2.2), in cui γ_s è l'energia libera della superficie, γ_{sl} è la tensione interfacciale tra il solido e il liquido, γ_l è la tensione del liquido e θ è l'angolo di contatto.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \quad (2.2)$$

Oltre all'incognita dell'energia libera del solido, rimane sconosciuto anche il valore della tensione interfacciale γ_{sl} . Questo valore è calcolato secondo la funzione 2.3, in cui è funzione dell'energia libera di superficie, della tensione del liquido e dei contributi dati dai legami idrogeno, indicati con l'apice P e dei contributi dati dalle forze di dispersione, indicati con l'apice D [47].

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^D \gamma_l^D} + \sqrt{\gamma_s^P \gamma_l^P}) \quad (2.3)$$

Inserendo la 2.3 nella 2.2, si rimane con solo due incognite: il contributo polare e il contributo delle forze dispersive del solido, in quanto i contributi del liquido, invece, si possono trovare facilmente in letteratura per un'ampia selezione di liquidi. Dato che rimangono due incognite, l'unico modo per calcolare l'energia libera del solido è utilizzare due liquidi diversi, come è stato fatto in questa tesi [47].



Figura 2.10 Kruss DSA10 (Kruss)

2.3.7 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) è una tecnica non distruttiva che permette di determinare la resistenza alla corrosione dei rivestimenti. Questa tecnica fa parte del gruppo delle tecniche elettrochimiche, che attualmente sono tra le più utilizzate nel campo della corrosione, in quanto permettono di ottenere informazioni sullo stato di degradazione sia del rivestimento che del substrato, ancor prima che sia visibile ad occhio nudo.

L'impedenza (Z) è descritta come la somma di un contributo reale (Z_{Re}), che è collegato all'abilità di un circuito di resistere al flusso di corrente elettrica e di un contributo immaginario (Z_{Im}), che è collegato all'abilità di un circuito di immagazzinare energia elettrica. Sperimentalmente, l'impedenza è misurata attraverso l'applicazione di un potenziale alternato $V(t)$ (formula 2.4) all'interno di una cella elettrochimica e la misura della corrente elettrica che è generata al suo interno $I(t)$ (formula 2.5) [48].

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (2.4)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2.5)$$

In cui V_0 è l'ampiezza del potenziale, I_0 è l'ampiezza della corrente, ω è la velocità angolare, che è pari a $2\pi f$, dove f è la frequenza del segnale e ϕ è la fase. L'impedenza, di conseguenza, è definita tramite la formula 2.6 [48]:

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (2.6)$$

Utilizzando la teoria dei numeri complessi la formula 2.6 è possibile esprimerla nei termini di impedenza reale e immaginaria (formula 2.7), menzionati all'inizio del capitolo [48].

$$Z^* = Z_0(\cos\phi + i\sin\phi) = Z_{Re} + Z_{Im} \quad (2.7)$$

Dalla formula 2.7 si può ricavare che la fase ϕ è pari alla formula 2.8:

$$\phi = \arctan\left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}\right) \quad (2.8)$$

I dati ottenuti dalla misurazione dell'impedenza possono essere rappresentati in due modi diversi [48]:

- *Il diagramma di Nyquist (Figura 2.11a)*, in cui sull'asse delle ordinate si ha l'opposto dell'impedenza immaginaria ($-Z_{Im}$) e sull'asse delle ascisse si ha l'impedenza reale Z_{Re} . Attraverso questo diagramma è possibile comparare il contributo resistivo, dato dalla parte reale con quello capacitivo, dato dalla parte immaginaria ed inoltre, è possibile avere anche delle informazioni sui meccanismi di conduzione e sulla cinetica: un semicerchio perfetto rappresenta un singolo processo di trasferimento di carica, mentre due o più semicerchi rappresentano due o più processi di trasferimento [49].
- *Il diagramma di Bode (Figura 2.11b)*, in cui si riporta il logaritmo dell'impedenza e la fase in funzione del logaritmo della frequenza. Attraverso questo diagramma è possibile vedere in modo più chiaro che cosa succede anche ad alte frequenze ed è possibile modellizzare più facilmente il comportamento elettrochimico tramite l'utilizzo dei circuiti elettrici equivalenti, che verranno successivamente illustrati nel sotto capitolo 2.3.7.1.-

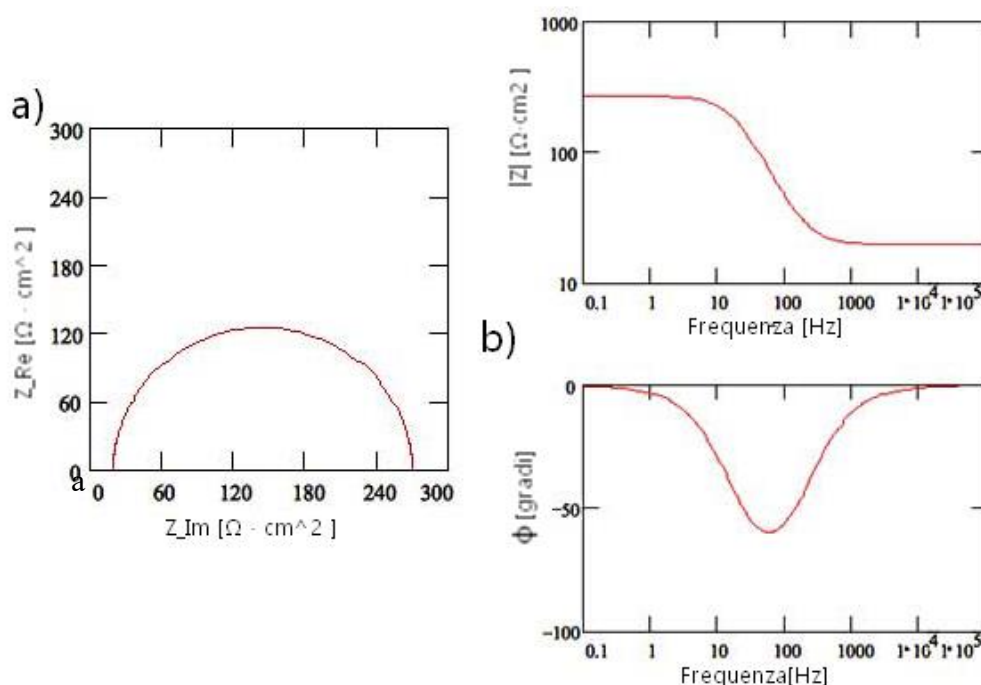


Figura 2.11 a. Diagramma di Nyquist per una corrosione di 1mm all'anno [49], b. Diagramma di Bode per una corrosione di 1mm all'anno con modifiche [49]

Le analisi d'impedenza generalmente vengono effettuate mediante l'utilizzo di una cella a tre elettrodi, così formata [48]:

- *Elettrodo di lavoro (WE)*, costituita del materiale che si vuole studiare e che è posta vicino all'interfaccia elettrochimica
- *Controelettrodo (CE)*, costituito da un'ampia area superficiale di un metallo nobile, quindi inerte all'elettrolita, in modo da non produrre specie che potrebbero corrodere il substrato

- *Elettrodo di riferimento (RE)*, costituito da un materiale non polarizzabile, con un potenziale costante e riproducibile, in modo da poter controllare il potenziale dell'elettrodo di lavoro

In questo setup sperimentale la differenza di potenziale è applicata tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro, mentre la corrente passa tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo. Questo fa sì che le misure di impedenza siano influenzate solamente dalle proprietà dell'elettrodo di lavoro e da quelle del materiale analizzato [48].

In questa tesi, le prove elettrochimiche sono state effettuate utilizzando la cella a tre elettrodi riportata in **Figura 2.12**, che è stata riempita con una soluzione di 3,5% in peso di NaCl per simulare l'ambiente corrosivo. Come elettrodo di lavoro si sono usati i campioni in acciaio rivestiti con le resine, lasciando un'area esposta pari a 0.78 cm^2 ; come contro elettrodo si sono usati sia dei fili di Nichel-Cromo che delle laminette di titanio e come elettrodo di riferimento un elettrodo contenente Ag/AgCl. Per fare le misure i tre elettrodi sono stati collegati al potenziostato Ivium CompactStat, che è stato a sua volta collegato al computer tramite un cavo USB, da cui è stato possibile utilizzare lo strumento attraverso il software IviumStat. Tutte le misure sono state condotte a temperatura ambiente in un arco di sette giorni. Dopo l'inserimento del campione all'interno della cella le misure sono effettuate ogni cinque minuti fino al raggiungimento della prima mezz'ora nel range di frequenze che va da 0.1 Hz a 100kHz con l'applicazione di una tensione di 10mV, in modo da acquisire 5 punti per decade, ovvero 36 punti in totale. Successivamente, le misure sono state acquisite ogni ventiquattro ore nel range da 0.01 Hz a 100KHz nella frequenza 10mV, acquisendo 10 punti per decade.

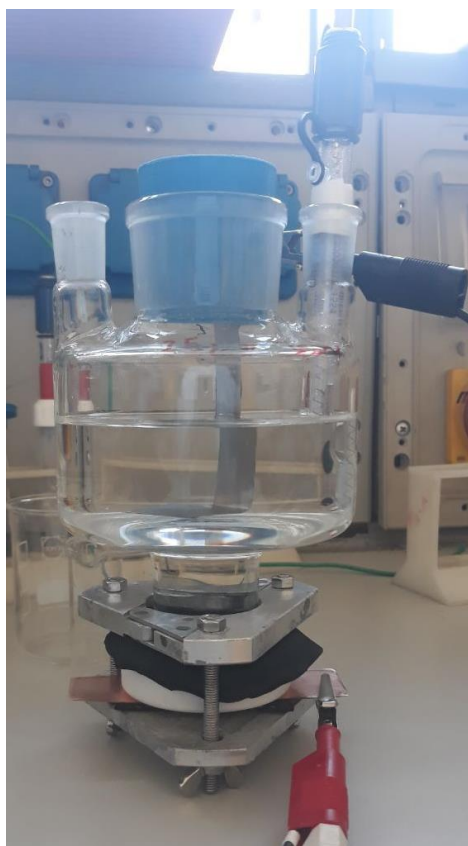


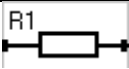
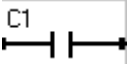
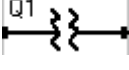
Figura 2.12 Cella elettrochimica a tre elettrodi utilizzata in laboratorio: in rosso in basso l'elettrodo di lavoro, in nero al centro il contro elettrodo e in blu in alto l'elettrodo di riferimento

2.3.7.1 Circuiti Equivalenti

Una delle ragioni per cui la spettroscopia d'impedenza elettrochimica è preferita rispetto agli altri test che vanno a valutare la resistenza alla corrosione nei materiali è il fatto di poter distinguere il contributo di ogni singolo elemento presente nel campione attraverso la modellizzazione per circuiti elettrici equivalenti. All'interno di questi circuiti i fenomeni elettrochimici, che avvengono tra il rivestimento e il substrato, sono rappresentati da elementi elettrici passivi, come resistenze e capacità, connessi tra di loro [2, 50]. Durante la modellizzazione bisogna prestare particolare attenzione nella scelta del circuito elettrico più appropriato, in quanto ogni elemento elettrico deve avere un significato chimico e fisico all'interno del sistema e si deve cercare di semplificare il circuito il più possibile [48]. Nella presente tesi, le misure d'impedenza dei campioni presi in esame sono state modellizzate tramite i circuiti elettrici equivalenti, utilizzando il software IviumSoft.

I principali elementi elettrici che si possono trovare all'interno di un circuito sono divisi tra ideali, come resistenza, capacità e induttanza e non ideali, come l'elemento a fase costante (CPE) e l'elemento di Warburg [48]. Nella **Tabella 2.4** si può trovare un breve elenco degli elementi appena citati, assieme al loro simbolo identificativo utilizzato nel software IviumSoft e all'espressione dell'impedenza corrispondente, in cui $j = \sqrt{-1}$, ω è la frequenza, Y_0 è una costante indipendente dalla frequenza e α è la potenza del CPE.

Tabella 2.4 Principali elementi elettrici all'interno dei circuiti elettrici equivalenti [50] con simbologia utilizzata in IviumSoft

Elemento	Abbr.	Simbolo	Espressione d'impedenza
Resistenza	R		$Z = R$
Capacità	C		$Z = 1/j\omega C$
Induttanza	L		$Z = j\omega L$
Warburg	W		$Z = 1/[Y_0(j\omega)^{1/2}]$
CPE	Q		$Z = 1/[Y_0(j\omega)^\alpha]$

La resistenza R identifica la resistenza che una carica incontra nel materiale o in un processo elettrochimico. La sua impedenza è indipendente dalla frequenza e ha solo una componente reale, che fa sì che la corrente sia sempre in fase con il potenziale [48]. All'interno di un circuito equivalente le resistenze possono assumere diversi significati fisici. La *resistenza della soluzione* R_{sol} è la resistenza tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro. La *resistenza del rivestimento* R_c è legata al grado di penetrazione dell'elettrolita all'interno delle porosità del rivestimento e per questo motivo è utilizzata soprattutto per determinare il deterioramento del rivestimento. Essa dipende dal substrato e dall'elettrolita presi in esame e tende a diminuire molto velocemente nel tempo, fino a stabilirsi ad un valore costante, man mano che la degradazione procede. Tuttavia, si potrebbe registrare un aumento di tale valore, nel caso in cui le porosità vengano occluse dai prodotti di corrosione. Nel caso di substrati in acciaio, un rivestimento è considerato protettivo se ha un valore di R_c pari ad almeno $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ [50]. Infine,

si ha la *resistenza al trasferimento di carica* R_{ct} , che è spesso utilizzata per monitorare la proprietà protettive del rivestimento. In caso di deterioramento del rivestimento, è legata all'area in cui il rivestimento è delaminato e per questo tende a diminuire con il tempo [50].

La capacità C modella l'accumulo delle specie cariche. La sua impedenza è inversamente proporzionale alla frequenza e ha una sola componente immaginaria, che fa sì che la sua corrente sia traslata di -90° rispetto al potenziale [48]. Come nel caso delle resistenze, un circuito può presentare diverse capacità contemporaneamente, ognuna avente un significato fisico diverso. La *capacità del rivestimento* C_c , come già descritto nel capitolo introduttivo, permette di valutare la permeazione dell'acqua all'interno del rivestimento nel tempo attraverso l'equazione di Brasher-Kingsbury, ma non può essere utilizzata per valutare in modo diretto lo stato di degradazione del rivestimento stesso. Questo è dovuto al fatto che dopo un certo periodo di tempo, il valore assunto dalla capacità diventa costante, anche se il degrado continua. Spesso non mostra un comportamento ideale a causa del rigonfiamento del rivestimento, per cui è necessaria la sua sostituzione con una CPE, all'interno dei circuiti equivalenti [50]. La *capacità del doppio strato* C_{dl} , invece, modella la capacità del doppio strato, che si viene a formare quando gli ioni della soluzione vanno a contatto con il metallo [49]. Solitamente è almeno il doppio della capacità del rivestimento C_c e può essere misurata solamente quando il rivestimento è già ad una fase avanzata di deterioramento [50].

L'induttanza L modella la deposizione sulla superficie di strati passivati. La sua impedenza è direttamente proporzionale alla frequenza e come nel caso della capacità, ha anch'essa una sola componente immaginaria, ma la sua corrente è traslata di $+90^\circ$ rispetto al potenziale [48].

L'elemento di Warburg W è usato quando si è in presenza di uno strato di diffusione con spessore infinito, in cui sta avvenendo una diffusione semi-infinita [50].

L'elemento a fase costante, detto anche CPE, è usato per rappresentare un comportamento non ideale del sistema, che può verificarsi quando la superficie dell'elettrodo è rugosa o quando i materiali dielettrici non sono omogenei. Il valore di α è utilizzato come parametro per monitorare la degradazione dei rivestimenti e in base al valore che assume può rappresentare elementi diversi: se $\alpha = 1$ si comporta come una capacità pura, se $\alpha = 0$ si comporta come una resistenza ideale, se $\alpha = 0.5$ si comporta come un elemento di Warburg e se $-1 < \alpha < 1$ rappresenta un comportamento dielettrico non ideale. [48, 50].

I circuiti elettrici equivalenti sono di solito costituiti da due o più elementi collegati tra di loro in serie o in parallelo. Uno dei metodi più utilizzati per rappresentare i circuiti elettrici è quello definito a *scala gerarchica* (**Figura 2.13**), in cui alle più alte frequenze si hanno sempre i processi che avvengono all'interno del campione e poi successivamente si hanno i processi che avvengono all'interfaccia.

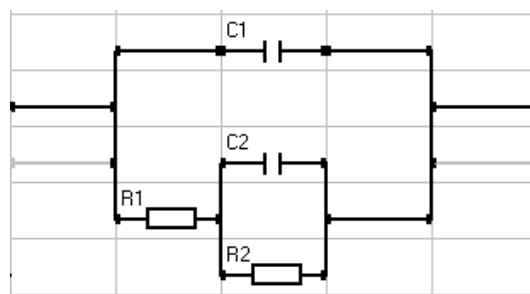


Figura 2.13 Circuito a scala gerarchica

Il circuito di Randles (**Figura 2.14**) è uno dei circuiti equivalenti più utilizzati per descrivere i rivestimenti capacitivi, è costituito da una resistenza di soluzione in serie con una capacità del doppio strato in parallelo con una resistenza al trasferimento di carica. Il suo diagramma di Nyquist (**Figura 2.15a**) è sempre costituito da un semicerchio, la cui intercetta ad alte frequenze con l'asse reale è pari alla resistenza di soluzione e il cui diametro è pari alla resistenza al trasferimento di carica. Il suo diagramma di Bode per l'impedenza (**Figura 2.15b**), invece, mostra ad alte frequenze la resistenza della soluzione e a basse frequenze la somma della capacità del doppio strato e della resistenza al trasferimento di carica. Il diagramma per la fase mostra una fase pari a 0° ad alte frequenze, che poi decresce fino a raggiungere valori negativi quando l'impedenza diventa capacitiva e che poi risale di nuovo a 0° , una volta raggiunte le basse frequenze [48].

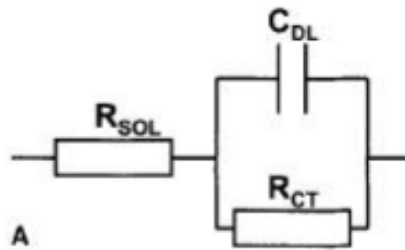


Figura 2.14 Circuito di Randles [48]

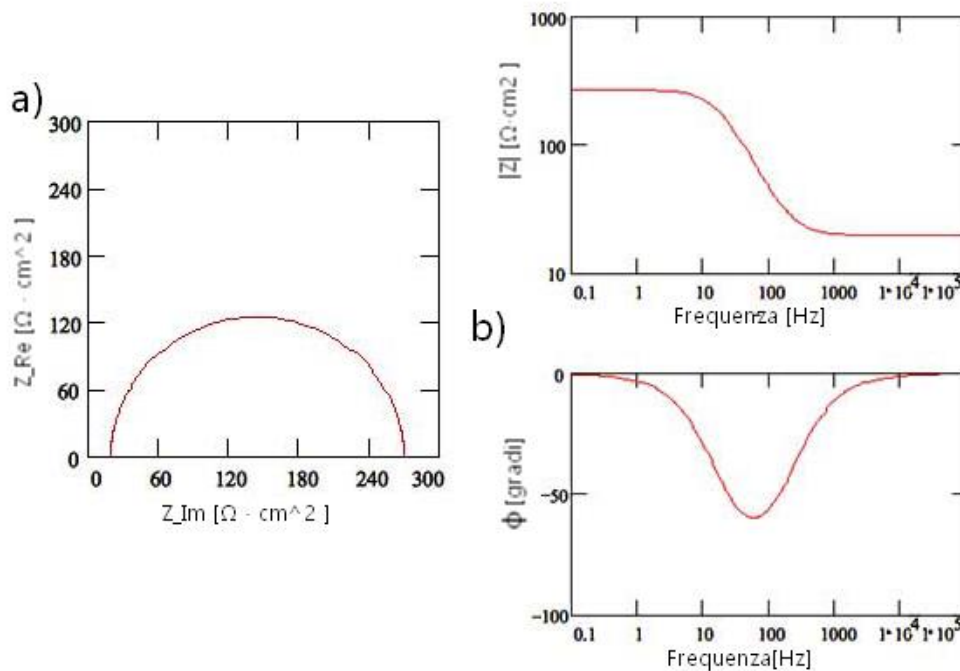


Figura 2.15 Diagramma di Nyquist (a) e Bode (b) per il circuito di Randles con modifiche [49]

Dato che molto spesso i rivestimenti protettivi sui substrati metalli tendono a degradarsi con il tempo, con la formazione di una nuova interfaccia liquido/metallo dovuta alla permeazione dell'acqua all'interno del rivestimento, essi non mostrano più un comportamento puramente

capacitivo e necessitano di essere modellizzati con dei circuiti equivalenti più complessi del circuito di Randles [49]. Nella **Figura 2.16** è stato riportato uno dei circuiti elettrici che spesso viene proposto per spiegare il processo di corrosione all'interno dei metalli rivestiti. Esso comprende una resistenza di soluzione in serie R_{sol} con una capacità di rivestimento C_c , in parallelo con una resistenza del rivestimento R_c , a sua volta in serie con una capacità del doppio strato C_{dl} in parallelo con una resistenza al trasferimento di carica. R_{ct} . Di conseguenza, in questo circuito si assume che gli ioni della soluzione penetrando all'interno del rivestimento, abbiano delaminato una parte di quest'ultimo e si siano andati a concentrare in una zona a contatto con il metallo, creando, quindi, una nuova interfaccia, la cui capacità è pari alla capacità del doppio strato [49].

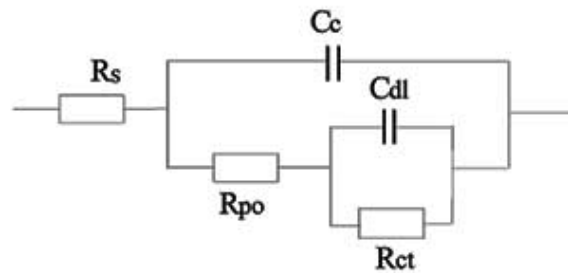


Figura 2.16 Circuito equivalente per un metallo rivestito [49]

In questo caso, il diagramma di Nyquist, riportato in **Figura 2.17a**, rappresenta due semicerchi, in quanto sono presenti due costati di tempo, che si possono osservare, anche se in maniera meno pronunciata, nel diagramma di Bode, nella **Figura 2.17b**.

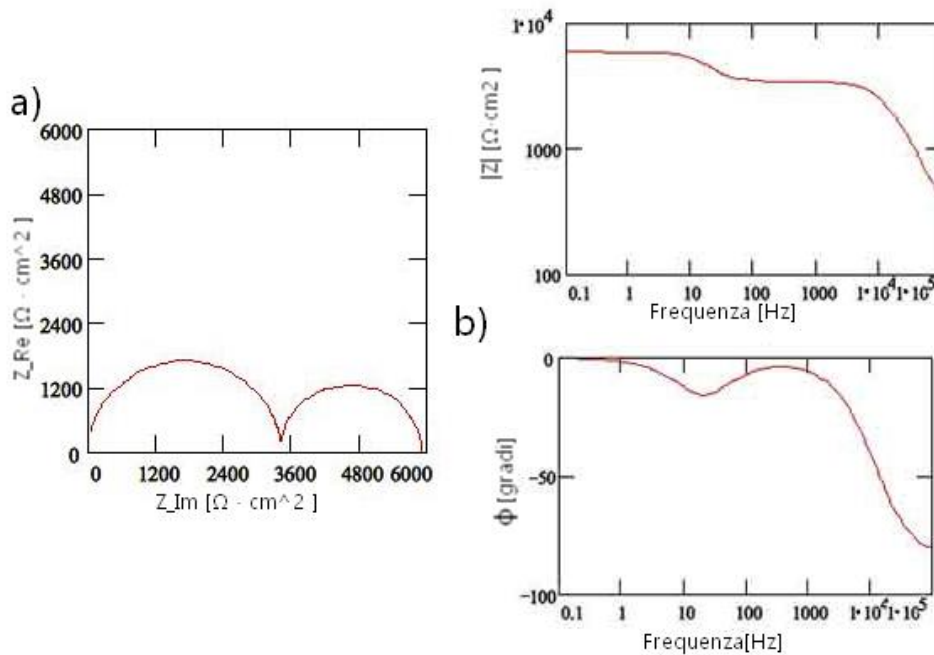


Figura 2.17 a) Diagramma di Nyquist per un metallo rivestito corrosivo b) Diagramma di Bode per un metallo rivestito corrosivo. [49]

Il circuito elettrico appena descritto, benché più complesso del circuito di Randles, non è in grado di modellizzare tutte le possibili curve d'impedenza che si potrebbero ottenere con l'EIS, perché assume che il sistema preso in considerazione si comporti come un sistema ideale. Pertanto, nel caso in cui il sistema si comportasse in modo non ideale, è necessario apportare delle modifiche al circuito elettrico per ottenere una modellizzazione più corretta. Ad esempio, Tomić et al, nello studio del comportamento alla corrosione di un rivestimento in resina epossidica con all'interno nanoargilla di montmorillonite in diverse percentuali, hanno proposto i circuiti elettrici equivalenti in **Figura 2.18**.

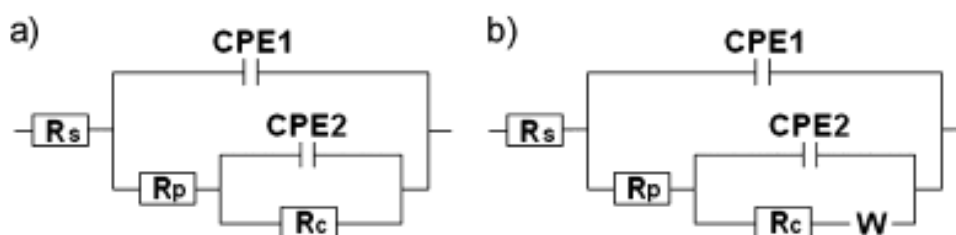


Figura 2.18 Circuiti elettrici equivalenti proposti da Tomić et al per modellizzare l'impedenza di rivestimenti in resina epossidica con all'interno nanoargilla [28].

Il primo circuito elettrico (**Figura 2.18a**) è stato utilizzato per modellizzare il diagramma di Nyquist ottenuto testando a corrosione per venti giorni in 3% di NaCl dei rivestimenti in resina epossidica senza, con l'1%, il 3% e il 5% in peso di nanoargilla (**Figura 2.19**). In questo caso, si è scelto il circuito elettrico nella **Figura 2.16** per tener conto delle due costanti di tempo, ma si sono apportate delle modifiche, sostituendo la capacità del rivestimento e la capacità del doppio strato con due CPE, per tener conto anche del comportamento non ideale del sistema [28].

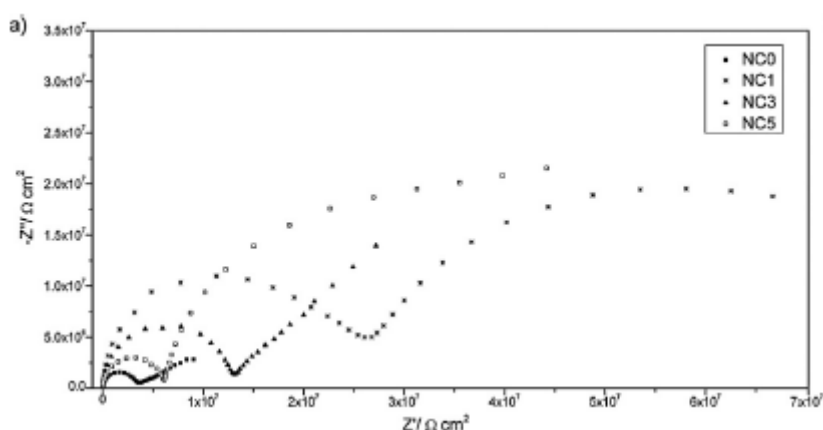


Figura 2.19 Diagramma di Nyquist per dei rivestimenti in resina epossidica con senza nanoargilla e con 1%, 3%,5% in peso di nanoargilla dopo 20 giorni dall'immersione in 3% di NaCl [28].

Il secondo circuito (**Figura 2.18b**), invece, è stato utilizzato per modellizzare il diagramma di Nyquist ottenuto testando i medesimi rivestimenti, ma dopo 104 giorni dall'immersione in

3% di NaCl (**Figura 2.20**). Con il procedere della corrosione, il sistema, oltre a presentare due costanti di tempo e un comportamento non ideale, ha iniziato a mostrare anche una componente diffusiva, che ha reso necessario l'inserimento di un elemento di Warburg in serie con la resistenza del rivestimento [28].

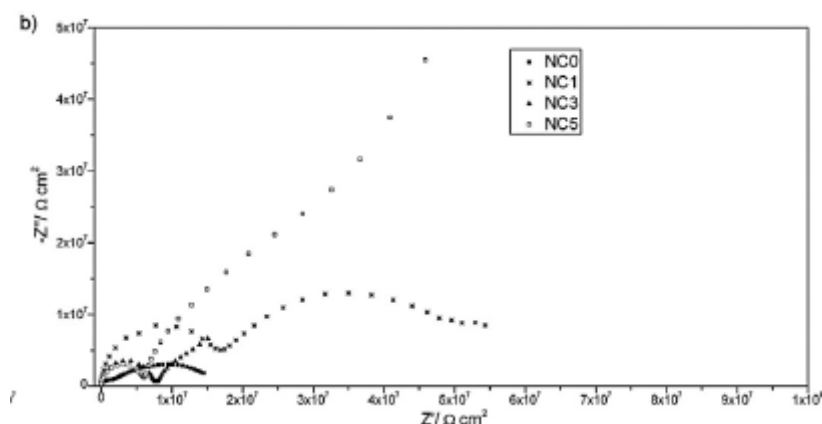


Figura 2.20 Diagramma di Nyquist per dei rivestimenti in resina epossidica con senza nanoargilla e con 1%, 3%,5% di nanoargilla dopo 104 giorni dall'immersione in 3% di NaCl [28].

Nella presente tesi, in base al tipo di rivestimento analizzato e al tempo trascorso dall'immersione si sono utilizzati il circuito di Randles, in cui la capacità del rivestimento è stata sostituita con una CPE, dato il comportamento non ideale del sistema (**Figura 2.21**) e il circuito nella **Figura 2.18a**.

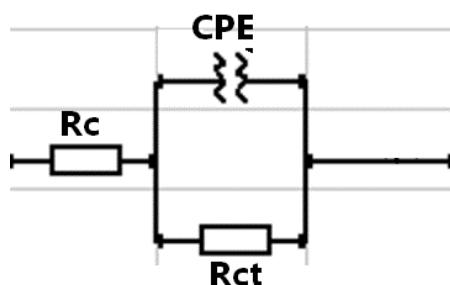


Figura 2.21 Circuito di Randles con modifiche utilizzato per modellizzare alcuni dei diagrammi di Bode e di Nyquist ottenuti nella presente tesi.

2.3.8 Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM)

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è un dispositivo che è in grado di fornire informazioni sulla topografia e sulla morfologia delle superfici dei materiali, con un ingrandimento variabile dai 10x ai 500kx [51], permettendo, quindi, di analizzare i nanomateriali. Attraverso esso è possibile vedere le rugosità superficiali, le porosità, i grani cristallini e l'omogeneità dei materiali e se accoppiato ad un rivelatore EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) o ad un rivelatore WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) permette anche di analizzare gli elementi chimici presenti nei primi strati atomici della superficie [51].

Ha lo stesso principio di funzionamento del microscopio ottico, ma invece di lavorare con la luce visibile, lavora tramite un fascio di elettroni accelerati. Questo permette di raggiungere ingrandimenti maggiori rispetto al primo, in quanto gli elettroni hanno una minor lunghezza d'onda rispetto la luce [52]. A differenza del TEM (Microscopio Elettronico a Trasmissione), un altro microscopio elettronico largamente diffuso nell'analisi dei nanomateriali, invece di analizzare gli elettroni trasmessi, analizza gli elettroni secondari e gli elettroni retrodiffusi provenienti dalla superficie del campione, colpita dal fascio primario di elettroni[52].

All'interno del microscopio un fascio monocromatico di elettroni è prodotto da un cannone elettronico, accelerato verso il campione, dove interagisce con gli atomi sulla sua superficie, che in risposta produce elettroni secondari ed elettroni retrodiffusi, che sono poi raccolti da un detector. Analizzando gli elettroni secondari è possibile ricostruire la morfologia e la topografia della superficie, mentre analizzando gli elettroni retrodiffusi è possibile ottenere informazioni sulla composizione del campione [53]. Il volume analizzato dipende dal numero atomico, più è alto, meno gli elettroni interagiscono con la superficie e dall'energia del fascio primario, maggiore è, più il volume analizzato è grande [53].

La facilità nell'utilizzo e la velocità con cui è possibile acquisire le immagini, rendono il SEM utilizzabile in molte applicazioni industriali. Tuttavia, ha alcune limitazioni che bisogna prendere in considerazione, tra cui il costo molto elevato, l'alto peso, che non consente un facile trasporto, la sensibilità alle vibrazioni e ai campi elettromagnetici, che limita l'utilizzo dentro a stanze prive di essi [54]. In aggiunta, per evitare lo scattering e la dispersione degli elettroni primari o degli elettroni emessi dal campione è necessario operare in ultra-alto vuoto e si possono analizzare solamente campioni conduttivi. In particolare, nel caso in cui il campione fosse non conduttivo gli elettroni del fascio primario si andrebbero ad accumulare sulla superficie, producendo delle immagini molto luminose e di scarsa qualità. Di conseguenza, le superfici non conduttive devono necessariamente ricoperte, tramite sputtering, da uno strato di oro o di platino [53].

All'interno del SEM si possono identificare le seguenti componenti (**Figura 2.22**) : un cannone elettronico, un sistema per fare il vuoto e una colonna, in cui si trovano le lenti di condensazione, che servono a selezionare l'energia del fascio, le bobine di deflessione, che servono a indirizzare il fascio verso il campione, le lenti obiettivo, che servono a focalizzare il fascio verso il campione, il porta-campione e il detector, che è in grado di differenziare tra gli elettroni secondari e gli elettroni retrodiffusi [54].

Il cannone elettronico può produrre il fascio di elettroni tramite due modalità diverse: l'emissione termoionica e l'emissione di campo. Nell'emissione termoionica, la sorgente è costituita da un filamento di tungsteno, che riscaldato mediante energia elettrica, produce un fascio di elettroni. Nell'emissione di campo, invece, una tensione elevata è applicata ad un singolo cristallo di esaboruro di lantanio o di tungsteno, che in risposta produce un elevato campo elettrico, che permette agli elettroni di fuoriuscire per effetto tunnel. Oltre all'applicazione della tensione, si può anche riscaldare la sorgente, in modo da superare direttamente la barriera di potenziale. Nel primo caso si parla di emissione di campo freddo, mentre nel secondo caso si parla di emissione di campo Schottky. I SEM che utilizzano quest'ultima modalità sono identificati con l'acronimo FESEM (Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo) [53].

Grazie all'emissione di campo il FESEM permette di realizzare un fascio più collimato e stabile, che permette di ottenere delle immagini più nitide, in cui la distorsione elettrostatica è minimizzata e con una risoluzione maggiore, fino ad un massimo di 700kx. Tuttavia, necessita di vuoto maggiore rispetto al SEM. In particolare, a livello del cannone elettronico è necessario

un vuoto di $10^{-10} - 10^{-11}$ Torr, mentre nella camera dei porta-campione è necessario un vuoto di $10^{-5} - 10^{-6}$ Torr [53].

Nella presente tesi è stato utilizzato il FESEM Supra40 ZEISS (**Figura 2.23**), un microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo Schottky con una sorgente di esaboruro di lantanio accoppiata ad una colonna GEMINI Supra. Per ottenere le immagini si è selezionata una tensione di accelerazione pari a 5kV con un'apertura pari a 30 μm . I rivestimenti essendo polimerici sono stati ricoperti tramite sputtering da uno strato di circa 12 – 15 μm di platino.

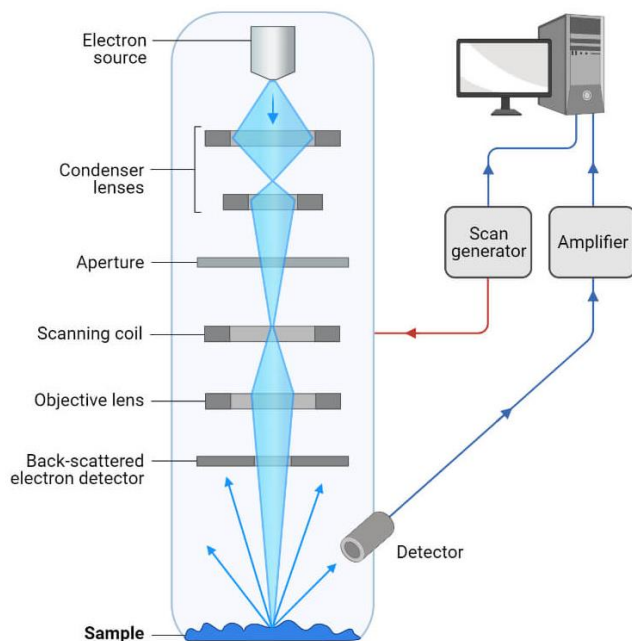


Figura 2.22 Disegno schematico degli elementi che si trovano all'interno di un SEM: cannone elettronico, lenti di condensazione, bobine, lenti obiettivo, porta campioni e detector [54]



Figura 2.23 FESEM Supra40 con colonna GEMINI e postazione per l'analisi delle immagini (Brochure ZEISS)

3. Risultati e Discussione

3.1 Caratterizzazione dei rivestimenti

3.1.1 Proprietà chimiche

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) ha permesso di analizzare la chimica della superficie e di seguire il grado di conversione dei legami epossidici dei seguenti campioni: resina epossidica a base di bisfenolo A senza argilla, resina derivante da vanillina senza argilla con il 4% in peso di fotoiniziatore e resina derivante da vanillina con il 6% in peso di fotoiniziatore.

Per l'analisi si sono presi in considerazione i picchi caratteristici degli anelli epossidici, che durante la fotopolimerizzazione aprendosi, provocano l'attenuazione o la scomparsa dei picchi stessi. L'anello epossidico è costituito da due legami CO e un legame COC, che vibrando in fase tra loro, generano nello spettro IR, il picco di stretching dei CO nell'intervallo tra 1280 e 1230 cm^{-1} , il picco di stretching asimmetrico del legame COC nell'intervallo tra 950 e 810 cm^{-1} e il picco di stretching simmetrico del legame COC nell'intervallo tra 880 e 750 cm^{-1} [55]. In tutti e tre gli spettri qui analizzati si è scelto il picco centrato tra 880 e 750 cm^{-1} , per calcolare la percentuale di conversione, che è espressa come il rapporto tra l'area del picco dopo la polimerizzazione e l'area del picco prima la polimerizzazione [55].

Per prima cosa, si sono confrontati gli spettri FT-IR della resina a base di bisfenolo A prima e dopo fotopolimerizzazione (**Figura 3.1**).

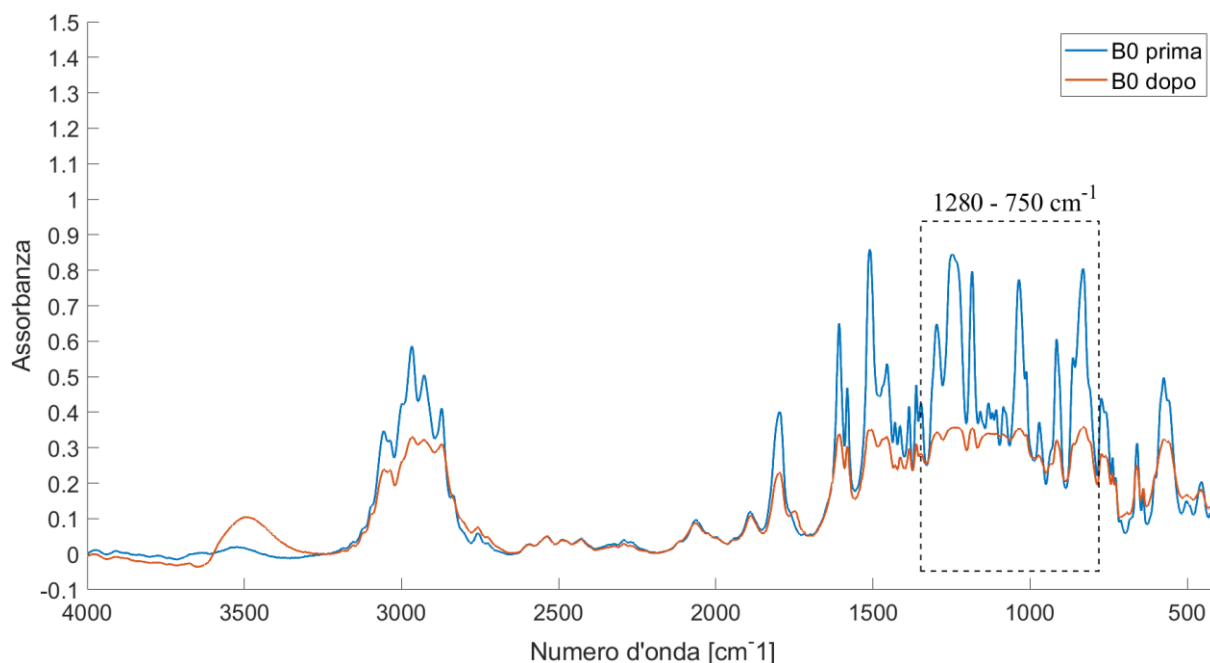


Figura 3.1 Spetro FT-IR della resina epossidica a base di bisfenolo A con lo 0% di argilla e il 4% di fotoiniziatore prima e dopo fotopolimerizzazione UV.

Nella **Figura 3.2** è stato riportato un ingrandimento dello spettro nella regione intorno ai 1000 cm^{-1} , in cui si possono identificare nello spettro in blu, corrispondente alla resina epossidica a base di bisfenolo A prima della polimerizzazione, i sopramenzionati picchi caratteristici centrati in 1250 cm^{-1} , 916 cm^{-1} e 831 cm^{-1} . Sempre nella figura, si può notare come questi picchi si attenuino notevolmente nello spettro in rosso, corrispondente alla resina dopo fotopolimerizzazione. Considerando il picco centrato a 831 cm^{-1} , si è ottenuta la percentuale di conversione della resina, che è pari al 72%.

Nello spettro della resina dopo fotopolimerizzazione si può notare anche la comparsa dei picchi centrati a 3500 cm^{-1} e a 1090 cm^{-1} che Noè et al. [12] attribuiscono allo stretching del gruppo idrossile -OH e allo stretching del legame COC. Questo conferma che la reazione di apertura degli anelli epossidici è avvenuta correttamente.

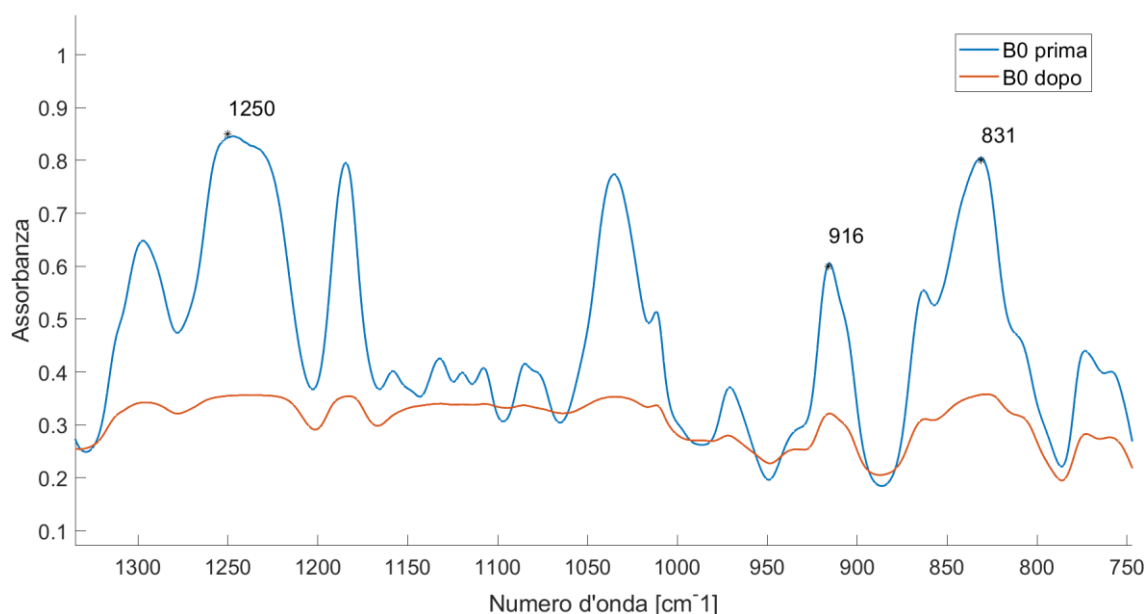


Figura 3.2 Ingrandimento intorno a 1000 cm^{-1} dello spettro FT-IR della resina epossidica a base bisfenolo A prima (blu) e dopo (rosso) fotopolimerizzazione. Con asterisco si sono evidenziati i picchi caratteristici del gruppo epossidico.

Oltre a questi picchi molto intensi, si possono identificare anche altri picchi, associabili alla resina epossidica a base di bisfenolo A, come riportato da Gozales et al [56]. Il picco a 3057 cm^{-1} corrisponde allo stretching del C-H dell'anello ossiranico, a 2965 cm^{-1} e a 2873 cm^{-1} ci sono i picchi dello stretching del C-H del gruppo CH_2 . A 1608 cm^{-1} e a 1509 cm^{-1} si trovano i picchi dello stretching del C=C dell'anello aromatico e del C-C aromatico e a 772 cm^{-1} compare il picco del rocking del CH_2 .

Successivamente, si sono analizzati gli spettri vibrazionali della resina derivante da vanillina senza argilla e con il 4% di fotoinziatore prima e dopo fotopolimerizzazione (**Figura 3.3**). Anche in questo caso, nello spettro in blu, corrispondente alla resina prima della fotopolimerizzazione, è possibile identificare i picchi caratteristici dell'anello epossidico (**Figura 3.4**). A 1269 cm^{-1} si identifica il doppio picco dello stretching del CO, a 911 cm^{-1} il picco dello stretching asimmetrico del COC e a 859 cm^{-1} il doppio picco dello stretching simmetrico del COC. Considerando il doppio picco centrato a 859 cm^{-1} si è calcolato la percentuale di conversione, che è risultata pari al 32%.

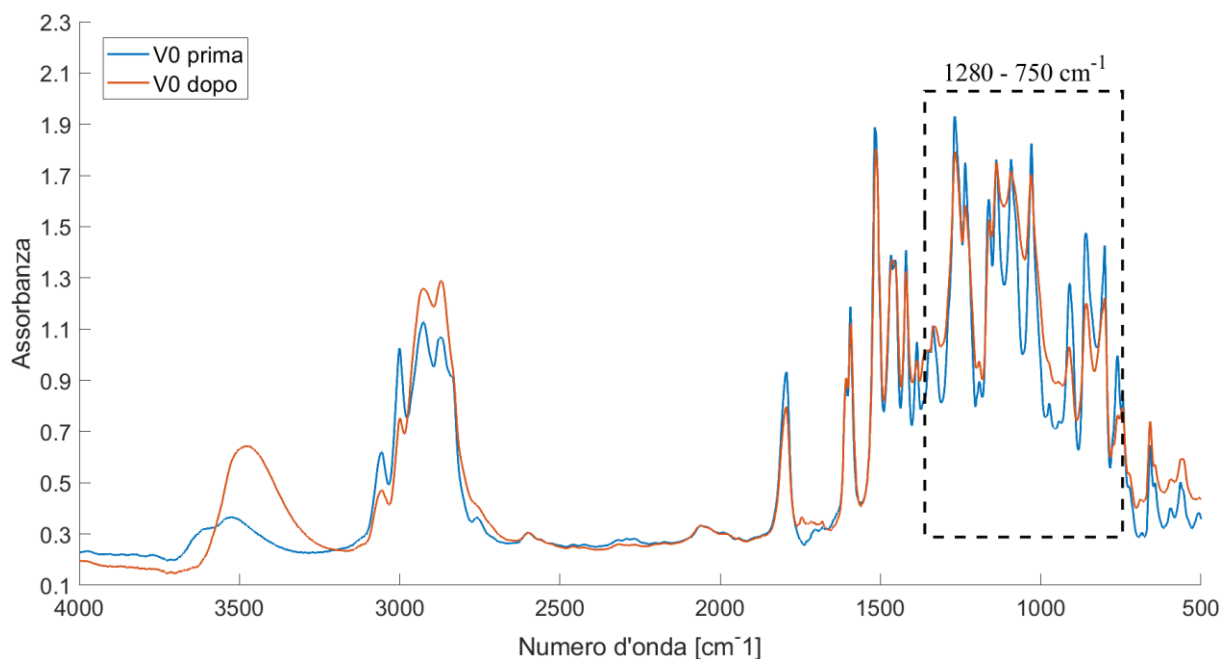


Figura 3.3 Spettro FT-IR della resina derivante da vanillina senza argilla e con il 4% di fotoiniziatore prima e dopo fotopolimerizzazione UV.

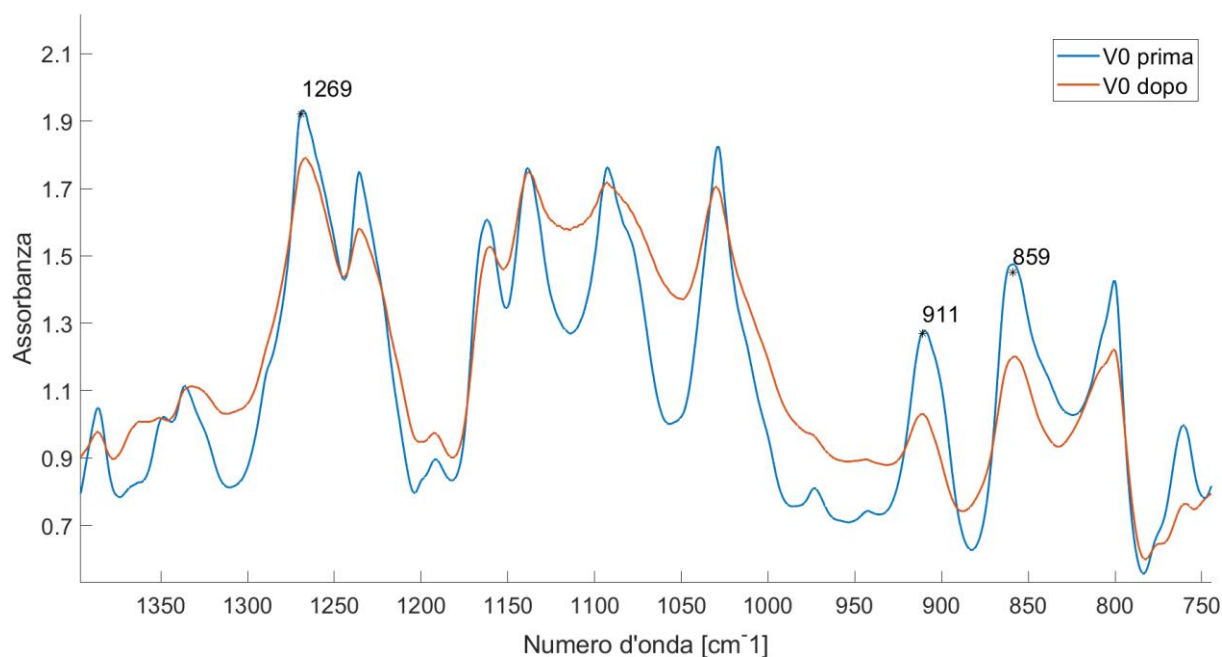


Figura 3.4 Ingrandimento intorno a 1000 cm^{-1} dello spettro FT-IR della resina epossidica derivante da vanillina con il 4% di fotoiniziatore prima (blu) e dopo (rosso) fotopolimerizzazione. Con asterisco si sono evidenziati i picchi caratteristici del gruppo epossidico.

Infine, si sono analizzati gli spettri vibrazionali della resina derivante da vanillina senza argilla e con il 6% di fotoiniziatore prima e dopo la fotopolimerizzazione, e dopo il post-trattamento termico (**Figura 3.5**). Si è voluto aumentare la percentuale di fotoiniziatore e fare

il post-trattamento per osservare se la percentuale di conversione degli anelli epossidici potesse in questo modo aumentare rispetto al caso precedente, in cui si era utilizzato solo il 4% di fotoiniziatore. Anche in questo caso sono stati identificati i picchi caratteristici dell'anello epossidico a 1298 cm^{-1} , 911 cm^{-1} e 859 cm^{-1} e considerando il doppio picco centrato a 859 cm^{-1} , si è ottenuta la percentuale di conversione dopo la fotopolimerizzazione, che è risultata pari al 54%. Inoltre, si è potuto osservare che grazie al post-trattamento è possibile aumentarla fino al 66%.

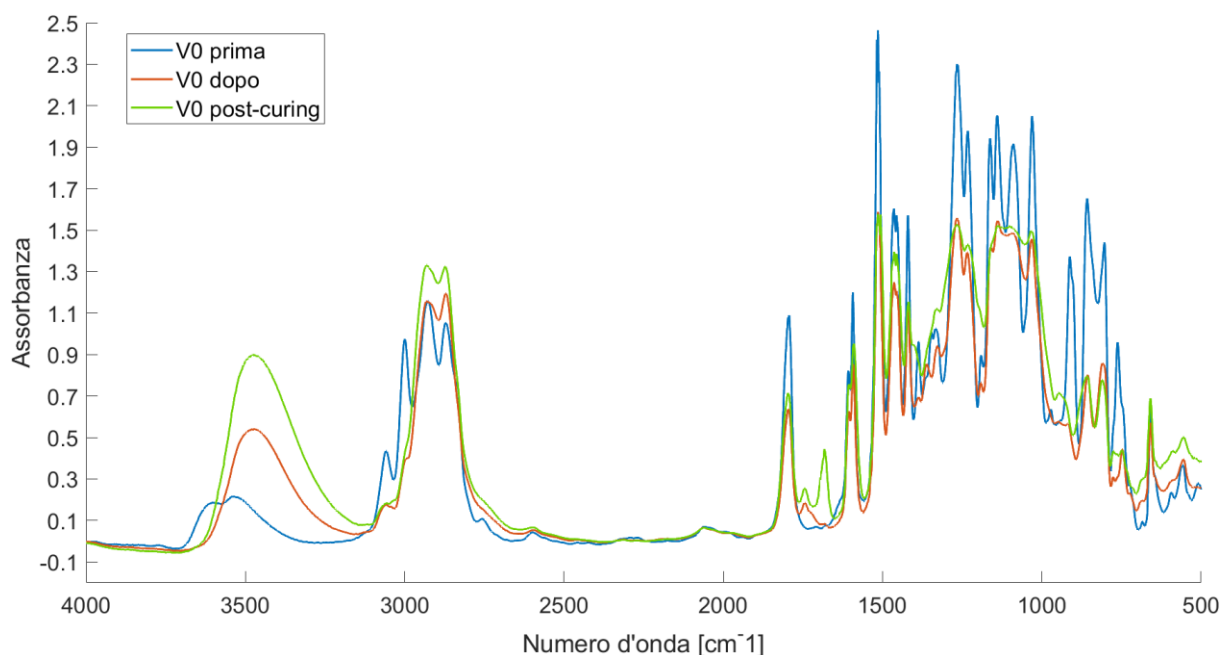


Figura 3.5 Spettro FT-IR della resina derivante da vanillina senza argilla e con il 6% di fotoiniziatore prima (blu) e dopo (rosso) fotopolimerizzazione UV e dopo post-curing (verde).

3.1.2 Proprietà termo-meccaniche

Attraverso la DMTA è stato possibile caratterizzare le proprietà viscoelastiche e termomeccaniche delle resine epossidiche prese in esame nell'intervallo di temperatura che va da 30°C a 180°C . In particolare, tramite la determinazione del modulo conservativo E' e del modulo di dissipazione E'' è stato possibile valutare il comportamento elastico e viscoso delle resine, quando esse sono sottoposte ad una forza di trazione e compressione e tramite il massimo del loro rapporto, espresso come $\tan\delta$, è stato possibile determinare la temperatura di transizione vetrosa T_g , i cui valori sono stati riportati nella **Tabella 3.1**. L'andamento del modulo conservativo E' e del $\tan\delta$ in funzione della temperatura delle resine a base di bisfenolo A è stato riportato nella **Figura 3.6**, mentre quelli relativi alle resine a base di vanillina nella **Figura 3.7**.

Confrontando la **Figura 3.6** con la **Figura 3.7** si può notare che i moduli E' delle resine epossidiche a base di bisfenolo A sono maggiori di quasi un ordine di grandezza rispetto ai moduli individuati per le resine epossidiche a base di vanillina, questo denota che le prime hanno una maggior resistenza alla sollecitazione rispetto a quest'ultime. In aggiunta, si può

notare che le resine a base di bisfenolo A presentano anche delle temperature di transizione vetrosa maggiori, di quasi 80°C, rispetto alle seconde.

L'aggiunta della nanoargilla all'interno delle due resine va ad influenzare le loro proprietà viscoelastiche e termomeccaniche, in maniera differente in base al tipo di resina. Infatti, osservando l'andamento del modulo E' nello stato gommoso (180°C) nelle resine a base di bisfenolo A (B0, B1, B3), si può notare come l'aggiunta dell'1% di nanoargilla non vada a modificare particolarmente il modulo, che da 41,5 MPa passa a 40 Mpa. Questo è dovuto probabilmente alla presenza di aggregati di argilla, che comportandosi come microcariche, fanno sì che l'interazione superficiale tra resina e argilla sia peggiore del previsto. Questo problema non si è presentato, invece, nella resina con il 3% di argilla, dove, grazie all'intercalazione e all'esfoliazione degli strati di argilla, si è ostacolato il movimento delle catene polimeriche [25], provocando un miglioramento delle proprietà viscoelastiche con un aumento del modulo di circa il 50%. In queste resine, l'aggiunta dell'argilla ha provocato anche l'abbassamento della T_g , specialmente nel caso del campione con l'1% di argilla, in cui si è abbassata di quasi 10°C rispetto ai 155°C registrati con la resina senza argilla. Anche nel campione con il 3% di argilla si è registrato una diminuzione del valore della T_g , ma solamente di 6°C. Questo peggioramento della T_g potrebbe essere dovuto alla plasticizzazione della resina o alla minor densità di cross-linking[25]. Inoltre, le curve di $\tan \delta$ della resina B0 e della B3 presentano un picco molto ampio, indice di un network eterogeneo, con diversi gradi di mobilità delle catene polimeriche [12, 28].

Per quanto riguarda le resine epossidiche derivate da vanillina (V0, V1, V3) si può osservare un aumento considerevole del modulo E' nello stato gommoso (180°C) già con l'1% di argilla. Il modulo della resina V1 è maggiore di circa un ordine di grandezza rispetto a quello della resina senza argilla (V0), che è pari a circa 7.8 MPa. Con l'aumentare della quantità di argilla, fino al 3%, si è registrato un lieve peggioramento del modulo rispetto a quello rilevato nella resina V1, probabilmente a causa della presenza di aggregati. Come si è visto nelle resine a base di bisfenolo A, anche in questo caso si assiste una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa, che nel caso della resina V1 presenta dei valori simili a quelli della resina senza argilla, mentre nella resina V3 si registra una diminuzione di 10°C, dovuta alla plasticizzazione o ad una minor densità di crosslinking. Inoltre, quest'ultima resina presenta un primo picco principale molto ampio, indice di un sistema eterogeneo e una spalla a temperature minori, dovuta ai legami fisici instauratesi tra le catene di resina epossidica e le particelle intercalate.

Tabella 3.1 Proprietà viscoelastiche e termiche delle resine epossidiche ottenute tramite DSC e DMTA

	Conversione FT-IR	E' allo stato vetroso (MPa)	E' allo stato gommoso (MPa)	T_{g_DMTA} [°C]	T_{g_DSC} [°C]	T_{picco} [°C]
B0	72 %	673	40	155.4	145	73
B1	-	575	41.5	145.7	135	110
B3	-	642	60.0	149.4	140	90
V0	66%	405	0.76	73.2	111	116
V1	-	591	16.6	72.3	108	114
V3	-	563	7.9	63.4	103	121

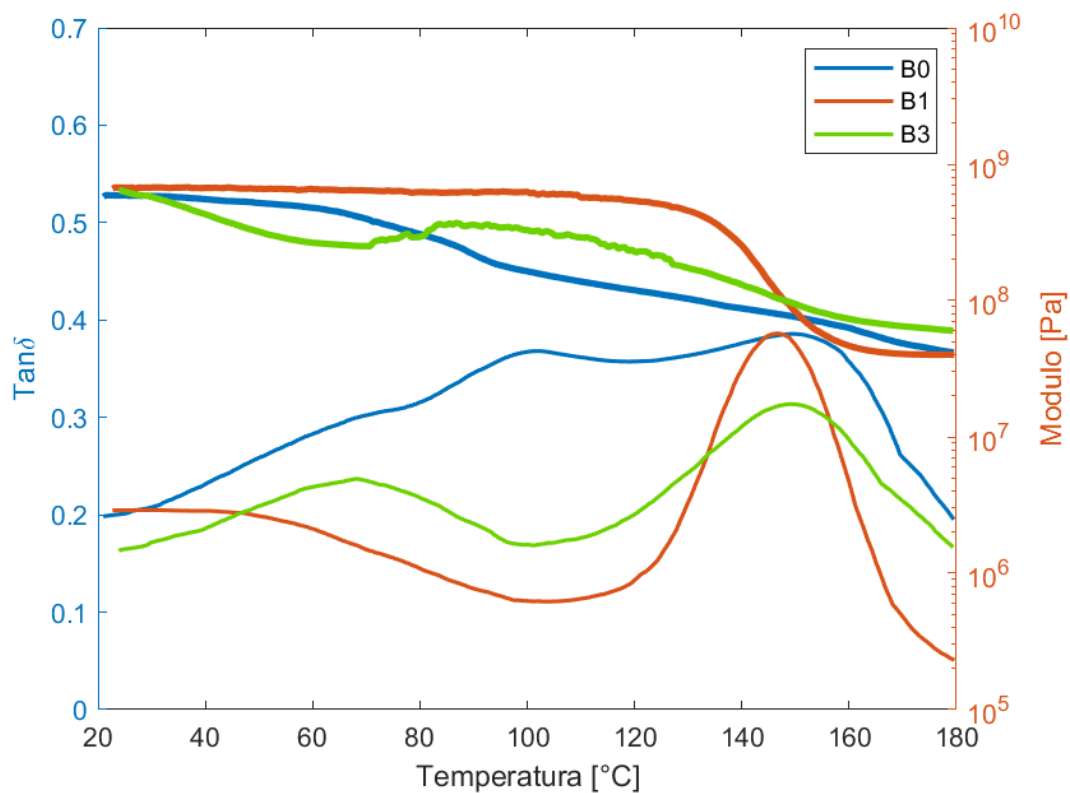


Figura 3.6 Curve $\text{Tan}\delta$ e modulo delle resine epossidiche a base bisfenolo A con 0% (blu), 1% (rosso) e 3% (verde) di argilla ottenute dalla DMTA.

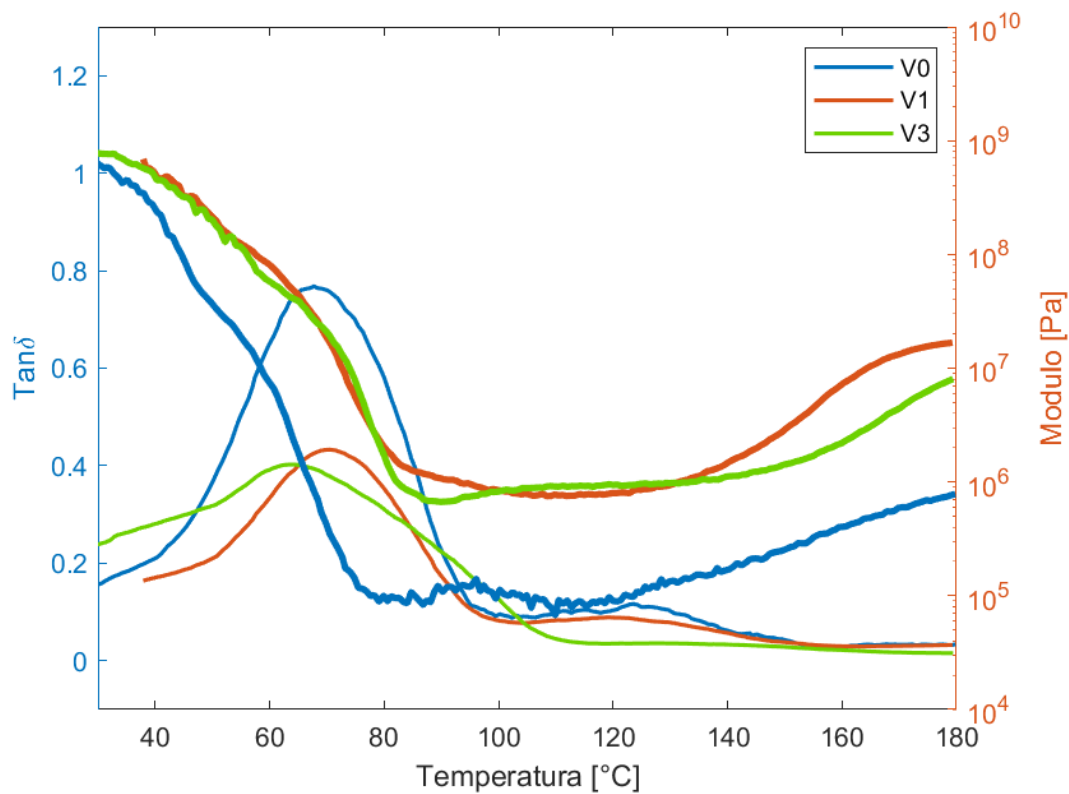


Figura 3.7 Curve $\text{Tan}\delta$ e modulo delle resine epossidiche derivanti da vanillina con 0% (blu), 1% (rosso) e 3% (verde) di argilla ottenute tramite DMTA.

Assieme alla DMTA per caratterizzare le proprietà termiche delle resine si è utilizzato anche la DSC, da cui si è potuto ricavare la temperatura del picco esotermico T_{picco} dal primo riscaldamento e la temperatura di transizione vetrosa T_g dal secondo riscaldamento. I valori ottenuti dall'analisi di tutte e sei le resine sono stati riportati nella **Tabella 3.1**. Nella **Figura 3.8** A sinistra DSC delle resine a base di bisfenolo A (B0, B1, B3) e a destra della resina a base di vanillina (V0, V1, V3). Per ogni resina si sono effettuate due riscaldamenti. sono state riportate le DSC per tutte e sei le resine, in cui in blu è stato riportato il primo riscaldamento e in rosso il secondo.

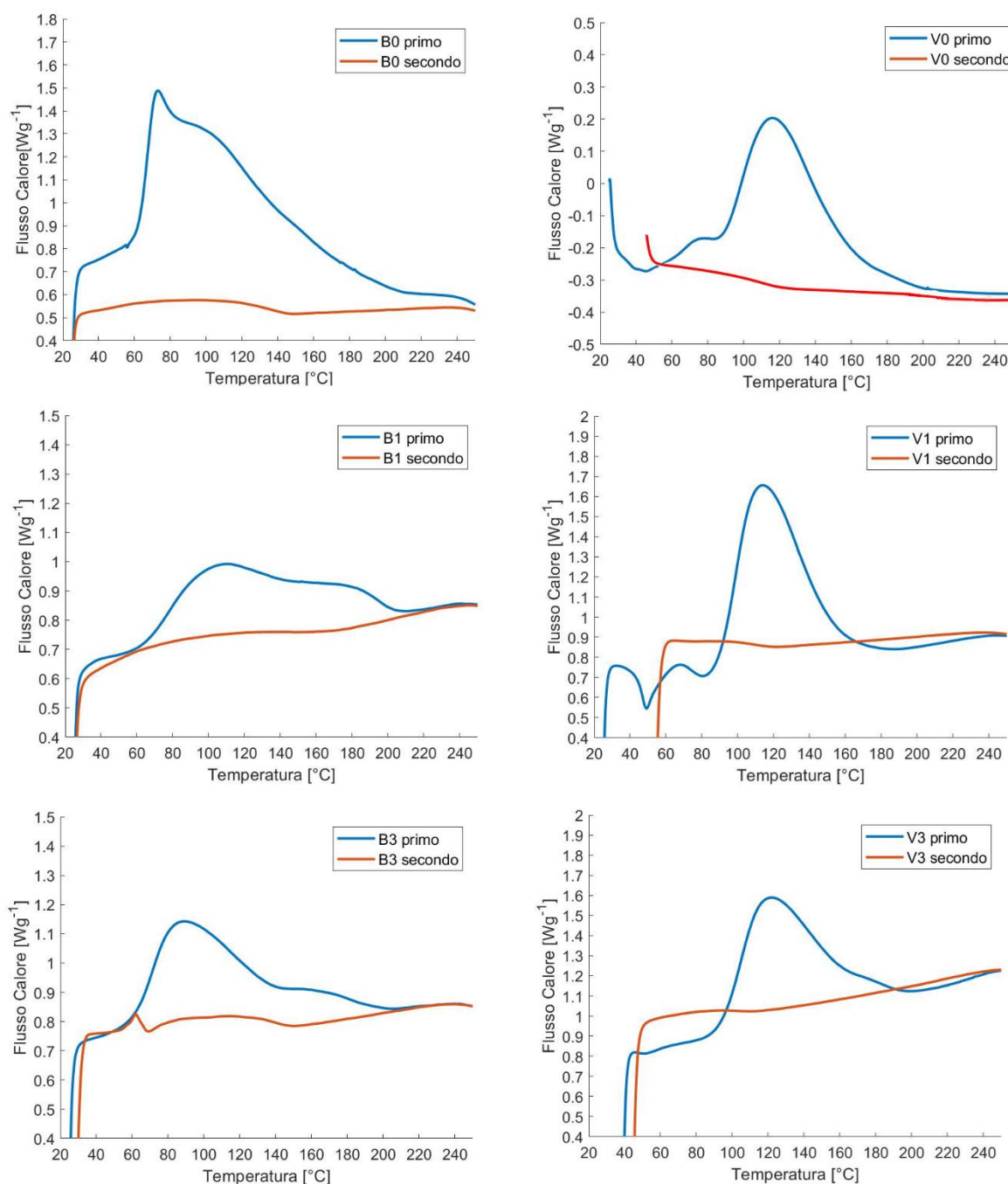


Figura 3.8 A sinistra DSC delle resine a base di bisfenolo A (B0, B1, B3) e a destra della resina a base di vanillina (V0, V1, V3). Per ogni resina si sono effettuate due riscaldamenti.

In entrambi i tipi di resina, si può osservare che la T_g segue lo stesso andamento riscontrato nelle T_g ottenute con la DMTA al variare della quantità di argilla e anche con questa analisi, le resine da bisfenolo A continuano ad avere dei valori maggiori rispetto ai valori delle resine bioderivate. Tuttavia, nelle prime resine si riscontra una diminuzione di circa 10°C rispetto a quelle ottenute con la DMTA, a causa dell'effetto della frequenza in quest'ultima misura [12] e nelle seconde, invece, si riscontrano dei valori superiori fino a 30°C , dovuto probabilmente a campioni troppo sottili. Osservando il picco esotermico, corrispondente alla reazione di polimerizzazione, si può notare, in entrambe le tipologie di resina, che l'aggiunta di nanoargilla provoca l'aumento della temperatura a cui esso si incontra. Nel caso delle resine a base di bisfenolo A, la temperatura del picco varia da un minimo di 72°C , riscontrato nella resina B0 ad un massimo di 110°C nella resina B1. Nel caso delle resine bioderivate, le temperature del picco sono di pochi gradi superiori alle loro T_g (ottenute con la DSC). Complessivamente, quest'ultime resine reagiscono a temperature maggiori rispetto alle prime.

3.1.3 Proprietà di superficie

Nella **Tabella 3.2** sono state riportate le proprietà superficiali analizzate: resistenza al solvente, durezza e angolo di contatto. Sia le resine derivanti da bisfenolo che quelle derivanti da vanillina dopo post-trattamento termico hanno mostrato un'elevata resistenza al solvente, dato che in tutti i casi si sono superate le 200 passate. Per quanto riguarda la durezza, tutte le resine presentano un'eccellente durezza superficiale. In particolare, le resine derivanti da bisfenolo A e le resine derivanti da vanillina prima del post-trattamento presentano tutte una durezza pari a 2H, che successivamente è stata possibile aumentare fino a 6H in quest'ultime, grazie al post-trattamento.

Tabella 3.2 Proprietà superficiali dei tre rivestimenti epossidici e dei tre rivestimenti derivanti da vanillina

Campione	Resistenza al solvente	Durezza	Angolo di contatto dell'acqua [°]	Angolo di contatto del diodometano [°]	Energia libera di superficie [mN m^{-1}]
B0	>200	2H	66.4 ± 0.30	33.0 ± 1.55	51.11
B1	>200	2H	66.1 ± 0.89	37.4 ± 0.61	49.82
B3	>200	2H	66.6 ± 1.32	34.9 ± 1.33	50.40
V0 pre	-	2H	71.9 ± 3.67	40.6 ± 4.75	46.00
V1 pre	-	2H	65.1 ± 1.39	43.3 ± 3.62	48.30
V3 pre	-	2H	71.8 ± 3.53	46.7 ± 3.91	43.75
V0 post	>200	6H	71.7 ± 1.53	55.5 ± 3.90	40.49
V1 post	>200	6H	72.6 ± 2.65	53.3 ± 3.21	40.85
V3 post	>200	6H	71.5 ± 2.35	53.5 ± 2.63	41.33

Attraverso la misura dell'angolo di contatto con l'acqua (**Figura 3.9**) è stato possibile determinare se le superfici dei rivestimenti fossero idrofobici ($\theta < 90^\circ$) o idrofilici ($\theta > 90^\circ$). Considerando i valori ottenuti si può osservare che tutti i rivestimenti analizzati presentano una superficie idrofilica: le resine bisfenoliche presentano degli angoli di contatto con l'acqua intorno ai 66° , mentre le resine bioderivate presentano degli angoli intorno ai 70° , sia prima del post-trattamento che dopo. Al fine di calcolare l'energia libera di superficie dei rivestimenti, tramite il metodo WORK, è stato misurato l'angolo di contatto anche con il diodometano. In questo caso, nelle resine bisfenoliche e nelle resine bioderivate prima del post-trattamento si è registrato un aumento di circa 1-4 gradi all'aumentare della quantità di argilla, cosa che invece non è stato possibile osservare nei rivestimenti in resina bioderivata dopo post-trattamento. Nelle resine bisfenoliche l'angolo di contatto con il diodometano varia da un minimo di 33° della resina B0 ad un massimo di 37° della resina B1, mentre nelle resine a base di vanillina se prima del post-trattamento si registrano degli angoli di contatto nell'intervallo tra 40,6 e 46,7, dopo il post-curing si assiste ad un aumento di circa 10° . L'energia di superficie delle resine a base di bisfenolo è intorno ai 50 mN m^{-1} , mentre nelle resine di vanillina prima del post-trattamento si hanno dei valori poco al di sotto dei 50 mN m^{-1} , che successivamente scende a valori intorno ai 40 mN m^{-1} con il post-trattamento.

Complessivamente, le proprietà superficiali non sono influenzate in modo significativo dalla presenza di argilla nei rivestimenti.

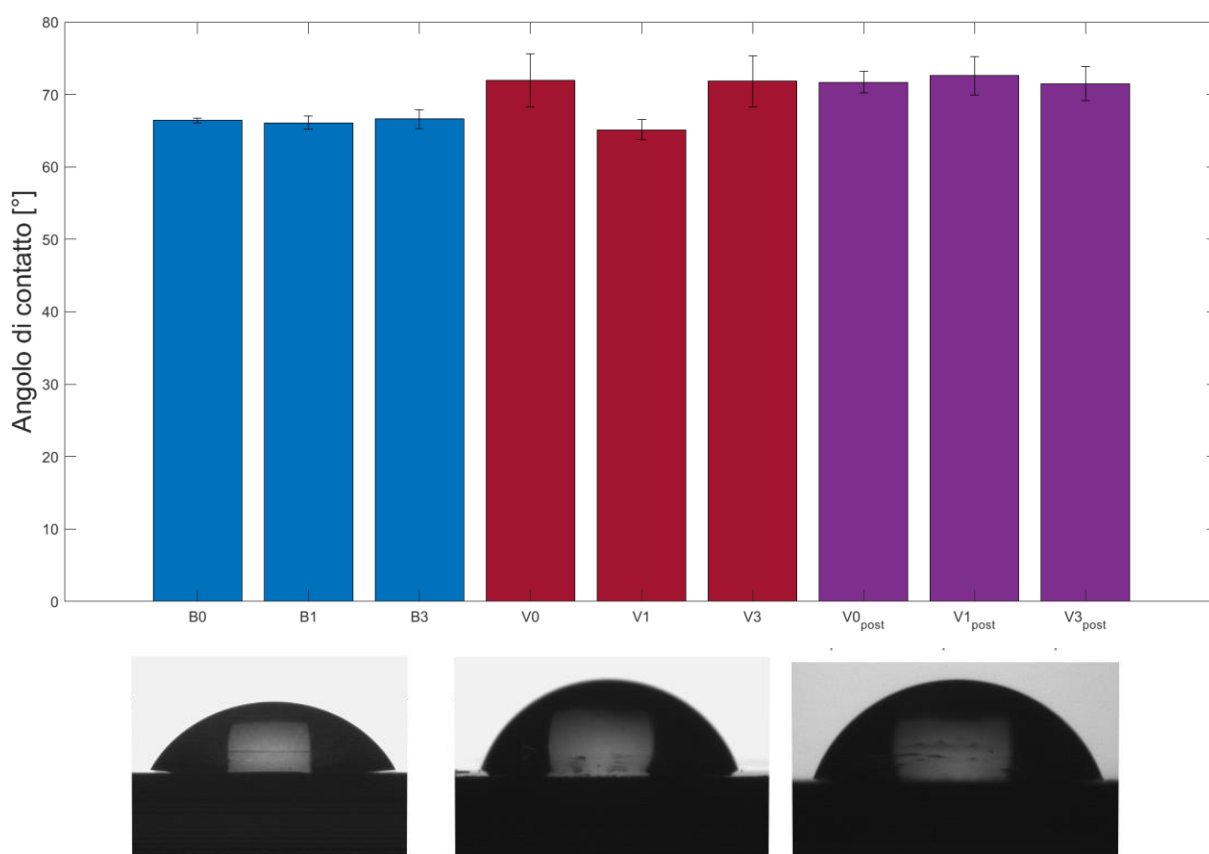


Figura 3.9 Diagramma a barre con relativo errore dell'angolo di contatto con l'acqua delle resine a base di bisfenolo A (blu), a base di vanillina prima del post-curing (rosso) e dopo post-curing (viola). Per ciascuna tipologia di resina è stata riportata un'immagine dell'angolo di contatto.

3.2 Protezione dalla corrosione

Le misure ottenute con la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) sono state utilizzate per valutare l'efficacia protettiva dei rivestimenti in resina epossidica a base di bisfenolo A e in resina a base di vanillina in una soluzione salina con il 3,5% in peso di NaCl e per determinare in che modo l'aggiunta di argilla possa andare a migliorare le proprietà barriera. Nei diagrammi di Bode, il modulo d'impedenza è stato utilizzato per valutare le proprietà barriera dei rivestimenti, che per essere considerati accettabili devono avere a basse frequenze un modulo pari o superiore a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mentre la fase è utilizzata per valutare il comportamento del rivestimento, che è capacitivo se ha una fase pari a 90° e resistivo se ha una fase pari a 0° . Tutti i valori sono stati normalizzati per l'area effettiva di 0.78 cm^2 .

L'interpretazione dei dati è stata effettuata tramite i circuiti elettrici equivalenti. Per le resine a base di vanillina si è utilizzato esclusivamente il circuito nella **Figura 2.18a**, in quanto negli spettri EIS sono presenti fin dall'inizio dell'immersione due costanti di tempo. Per la resina B1, invece, si è scelto il circuito in **Figura 2.21**, in quanto per tutta la durata della prova mostra un'unica costante di tempo. Per le resine B0 e B3, infine, si è scelto il circuito nella **Figura 2.21** per spiegare il comportamento alla corrosione nelle prime 24 ore (48 ore per la resina B3) e successivamente, fino alla fine della prova, il circuito nella **Figura 2.18a**, per tener conto della comparsa di una seconda costante di tempo negli spettri, dovuto alla permeazione dell'acqua all'interno del rivestimento e alla conseguente creazione di una seconda interfaccia con il metallo.

La **Figura 3.10** riporta il diagramma di Bode per il rivestimento della resina epossidica a base di bisfenolo A senza argilla (B0) misurato a intervalli di circa 24 ore. Osservando la parte del diagramma relativo all'impedenza si può notare come il modulo tenda a diminuire nel tempo passando a circa $3 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dopo un'ora dall'immersione a circa $6 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dopo 168 ore dall'immersione. Benché si registri una diminuzione importante del modulo nel tempo, il rivestimento può essere comunque considerato efficace a proteggere l'acciaio dalla corrosione nel tempo. Analizzando il diagramma relativo alla fase, si può notare che nelle prime 48 ore, il rivestimento mostra un comportamento capacitivo ad alte frequenze e un comportamento resistivo a basse frequenze, nel momento in cui il modulo dell'impedenza raggiunge un plateau. Con l'aumentare del tempo d'immersione, il rivestimento B0 diventa resistivo anche ad alte frequenze, per poi tornare di nuovo capacitivo ad alte frequenze al raggiungimento delle 168 ore d'immersione.

La **Figura 3.11** riporta il diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica a base di bisfenolo A con l'aggiunta dell'1% di nanoargilla (B1). Confrontando questo diagramma con il diagramma precedentemente descritto, si può notare che l'aggiunta di argilla porta ad un miglioramento dell'efficacia protettiva del rivestimento nel tempo. Fin dalle prime ore dall'immersione, infatti, il modulo risulta essere maggiore di almeno tre ordini di grandezza rispetto al modulo del rivestimento senza argilla e con il passare del tempo d'immersione, il valore rimane stabile nel tempo. Il miglioramento apportato dall'argilla, si può notare anche nella parte di diagramma relativa alla fase, in cui per ogni misura si registra un comportamento capacitivo fino a medie frequenze, che poi diventa resistivo a basse frequenze.

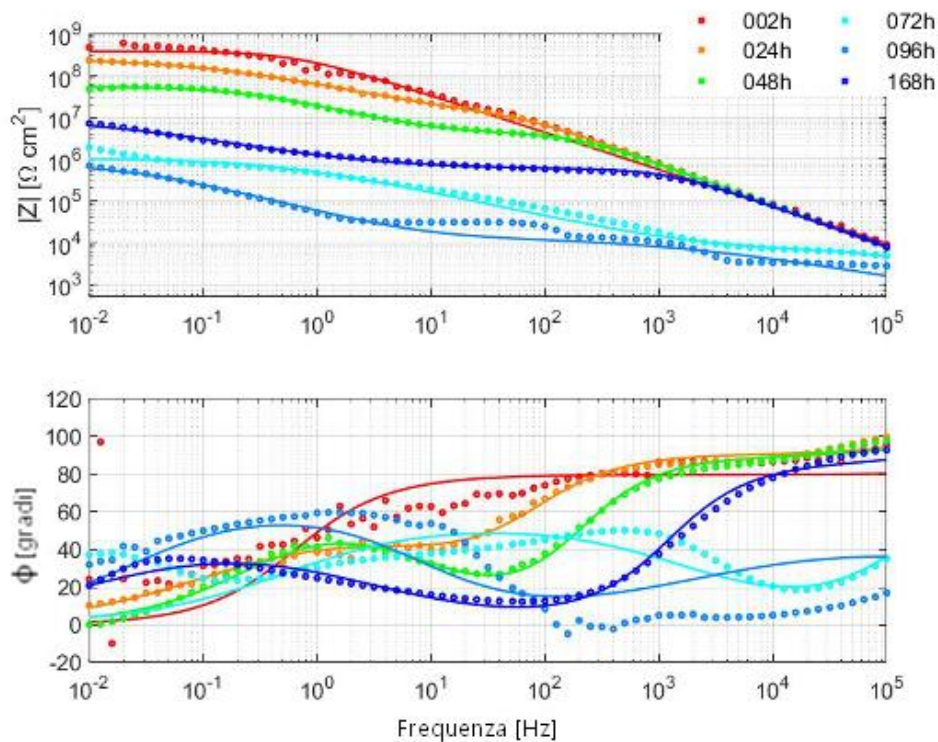


Figura 3.10 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di bisfenolo A (B0) senza argilla immerso in 3,5 % di NaCl.

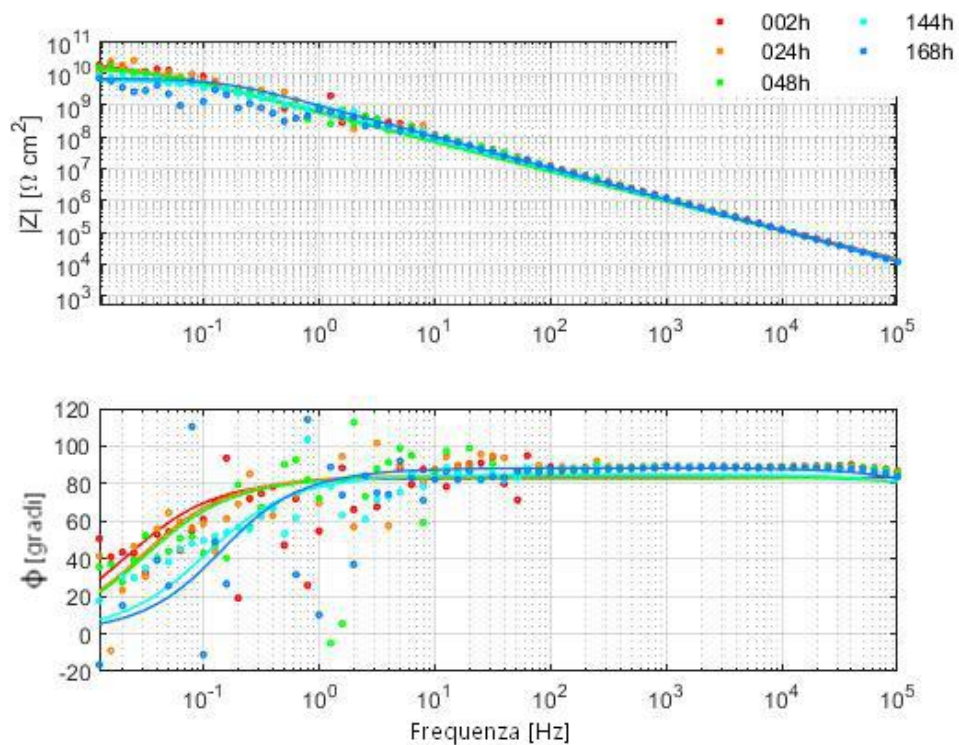


Figura 3.11 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di bisfenolo A con l'1% di argilla (B1) immerso in 3,5 % di NaCl.

Nella **Figura 3.12** è riportato il diagramma di Bode per il rivestimento in resina epossidica a base di bisfenolo A con il 3% di nanoargilla (B3). Anche in questo caso si può notare un aumento delle proprietà barriera dovuto all'aggiunta dell'argilla, in quanto i valori dei moduli d'impedenza sono maggiori dei valori ottenuti con la resina senza argilla. Tuttavia, a differenza della resina B1, si registra un peggioramento progressivo del modulo nel tempo, che passa da $5 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dopo 24 ore dall'immersione a $1.5 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dopo 168 ore dall'immersione, arrivando, quindi, ad avere un modulo simile a quello registrato nella resina B0 alla fine della prova. Questa diminuzione nel tempo delle proprietà barriera del rivestimento si può osservare anche nell'andamento della fase, in cui con il passare del tempo la frequenza massima a cui si può osservare il comportamento capacitivo diminuisce nel tempo.

La **Figura 3.13** mostra il diagramma di Bode per il rivestimento in resina epossidica a base di vanillina senza argilla (V0) misurato a intervalli di circa 24 ore. Per tutta la durata della prova si può notare come la resina bioderivata abbia un modulo d'impedenza prossimo a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, denotando una minor capacità protettiva di questo rivestimento rispetto alla resina a base di bisfenolo A senza argilla. Questa diminuzione delle proprietà è confermata anche dall'andamento della fase, che da un angolo di circa 60° (capacitivo) ad alte frequenze precipita ad un angolo prossimo agli 0° (resistivo) a medie e basse frequenze. A differenza delle resine a base di bisfenolo A in cui si registra una diminuzione dell'impedenza con l'aumentare del tempo di immersione, per questa resina si registra un lieve aumento dell'impedenza nel tempo nelle prime 72 ore, a causa della produzione dei prodotti di corrosione.

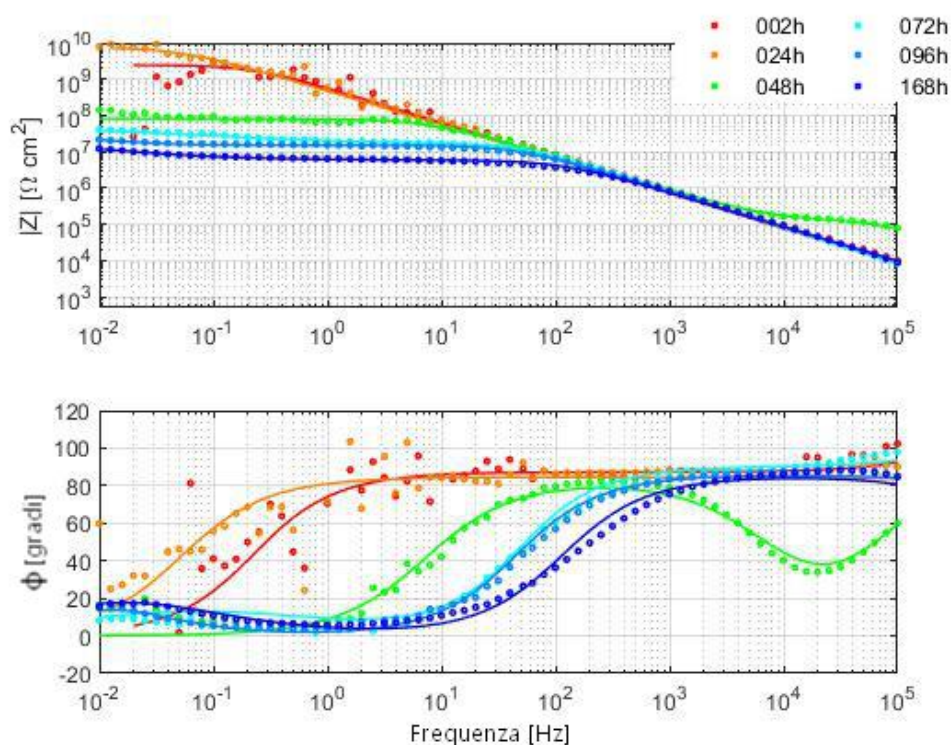


Figura 3.12 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di bisfenolo A con il 3% di argilla (B3) immerso in 3,5 % di NaCl.

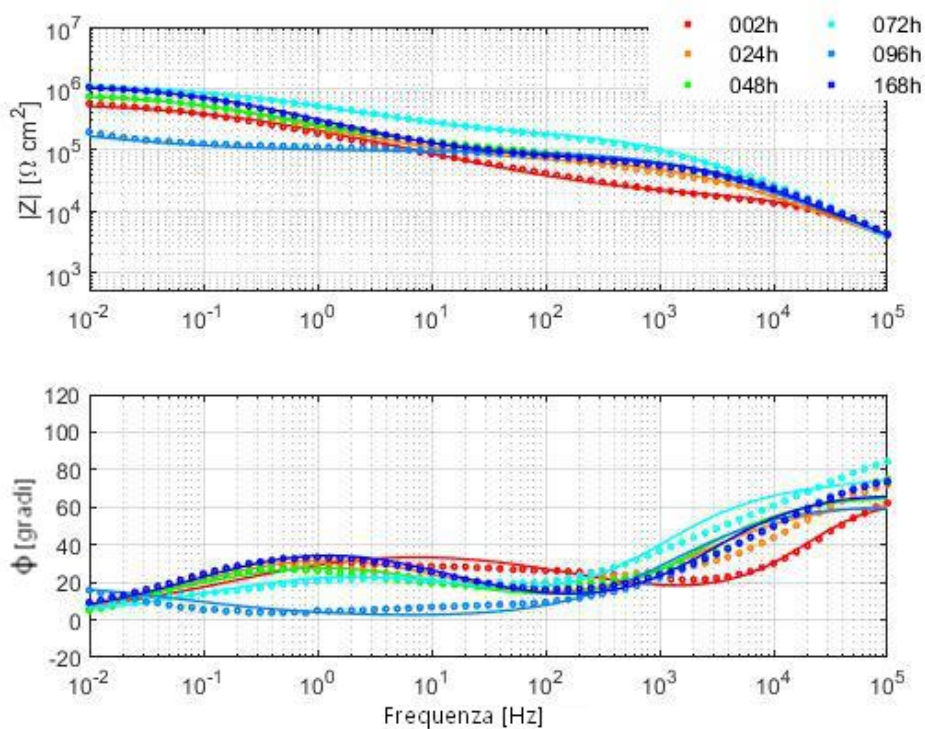


Figura 3.13 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di vanillina senza argilla (V0) immerso in 3,5 % di NaCl

Nella **Figura 3.14** è mostrato il diagramma di Bode per il rivestimento in resina epossidica a base di vanillina con l'1% di nanoargilla (V1) misurato a intervalli di circa 24 ore. Come per il rivestimento precedente, anche in questo caso il modulo d'impedenza a basse frequenze presenta sempre un valore prossimo a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, denotando delle scarse proprietà barriera. Di conseguenza, si può dedurre che questo quantitativo di nanoargilla non è stato sufficiente a produrre un miglioramento dell'efficienza protettiva del rivestimento, come invece è stato possibile osservare nella resina a base di bisfenolo A con l'1% di argilla. Anche l'andamento della fase e dell'impedenza nel tempo sono pari a quelli riscontrati nel rivestimento precedente.

La **Figura 3.15** riporta il diagramma di Bode per il rivestimento in resina epossidica a base di vanillina con il 3 % di nanoargilla (V3) misurato a intervalli di circa 24 ore. Rispetto ai due precedenti rivestimenti bioderivati, questo rivestimento, subito dopo l'immersione in soluzione, presenta un valore del modulo d'impedenza superiore a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, che nel tempo, si stabilizza a $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Anche l'angolo di fase presenta un andamento leggermente diverso rispetto alle altre due bioresine: ad alte frequenze ha un angolo vicino agli 80° (capacitivo), successivamente a medie frequenze si abbassa e si stabilizza sui 40° e a basse frequenze raggiunge i 0° (resistivo). Da questi risultati si deduce che questo rivestimento, grazie all'aumento della quantità di nanoargilla all'interno della resina, fornisce un'efficacia protettiva maggiore alle altre due resine a base di vanillina e comparabile a quella fornita dalla resina a base di bisfenolo A.

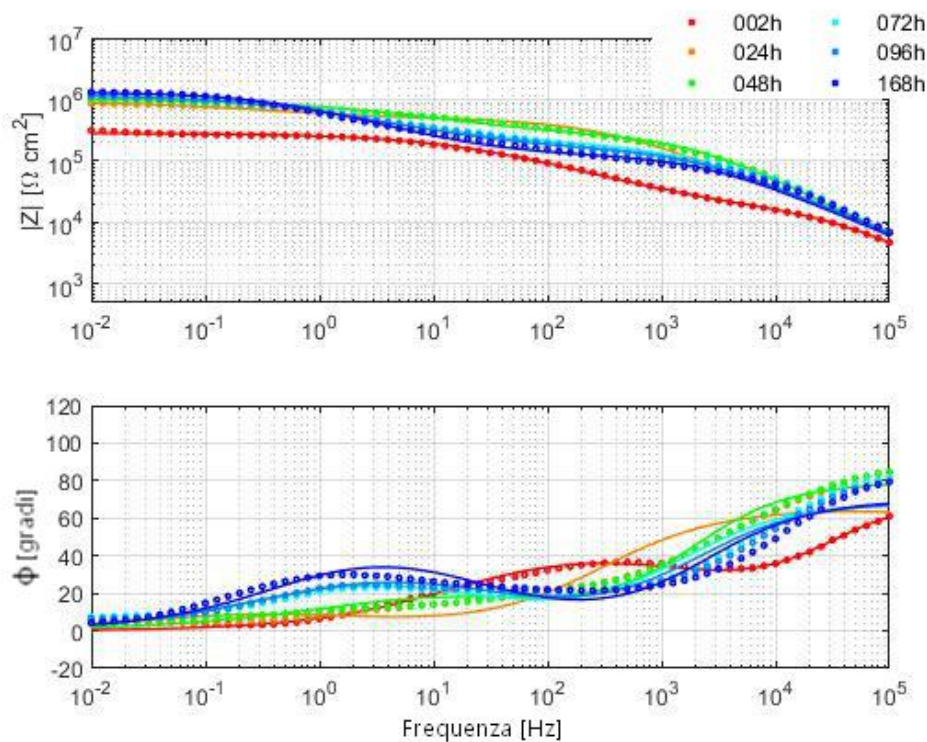


Figura 3.14 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di vanillina con l'1% di argilla (V1) immerso in 3,5 % di NaCl

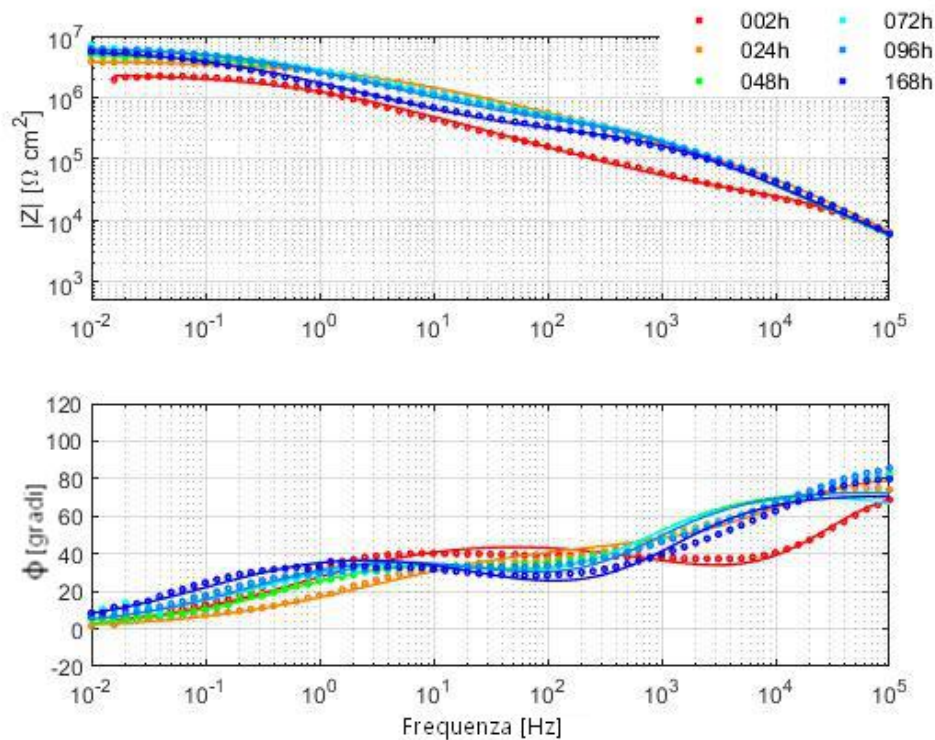


Figura 3.15 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di vanillina con il 3% in peso di argilla (V3) immerso in 3,5 % di NaCl

Come riportato nel paragrafo 2.3.7.1, attraverso l'analisi dei valori assunti dagli elementi circuitali presenti nei circuiti elettrici equivalenti utilizzati per la modellizzazione degli spettri EIS è possibile ottenere ulteriori informazioni sui processi e sulla resistenza alla corrosione dei rivestimenti qui analizzati.

Nella **Figura 3.16** è stato riportato l'andamento nel tempo della resistenza al trasferimento di carica R_{ct} normalizzato per l'area di 0.78 cm^2 per tutte le resine. Osservando il grafico si può notare che le resine a base di bisfenolo A (in rosso) presentano mediamente dei valori di resistenza maggiori di quelli trovati per le resine a base di vanillina (in blu), andando a confermare che le prime hanno una maggior capacità protettiva rispetto alle seconde, come già visto precedentemente nell'analisi dei diagrammi di Bode. Inoltre, per entrambi i tipi di resina, si può notare come anche l'aggiunta di nanoparticelle di argilla vadano ad aumentare i valori di R_{ct} . Prendendo in considerazione le sole resine bisfenoliche, si può notare che la resina B1 presenta i valori maggiori e più stabili tra le tre resine. La resina B3, invece, è caratterizzata da un andamento decrescente nel tempo, che porta ad una diminuzione della R_{ct} di circa due ordini di grandezza al termine della prova. A seguire si ha la resina B0, caratterizzata da un primo andamento decrescente di circa tre ordini di grandezza dopo le prime 24 ore e da un successivo aumento verso la fine della prova. Considerando le resine bioderivate si può osservare, in tutte e tre le resine, un andamento crescente nel tempo, che tuttavia, non porta a cambiamenti significativi del valore della R_{ct} , a differenza di come si è osservato nelle resine bisfenoliche. In particolare, la resina V3, grazie alla maggior percentuale di nanoargilla, presenta i valori più alti di R_{ct} , confermando la sua maggior capacità protettiva rispetto alle resine V0 e V1, che, invece, presentano dei valori simili tra di loro per tutta la durata della prova.

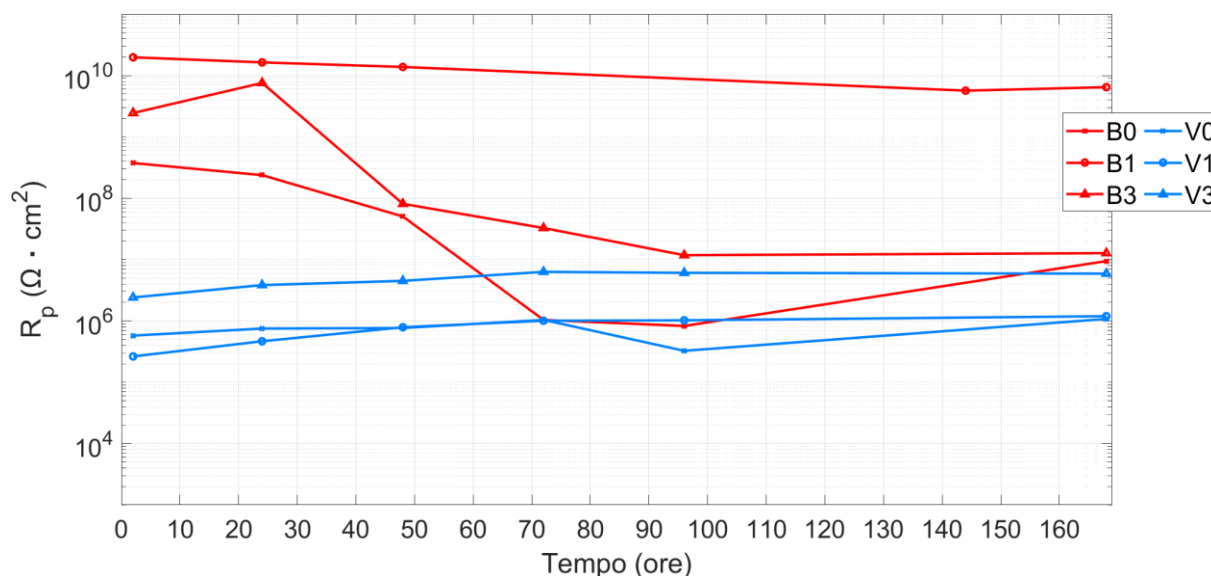


Figura 3.16 Resistenza al trasferimento di carica R_{ct} in funzione del tempo per le sei resine (B0, B3, V0, V1, V3) immerse in una soluzione di 3,5% di NaCl per un totale di 168 ore.

Nella **Figura 3.17a**, è stato riportato per le sei resine l'andamento nel tempo della capacità del rivestimento C_c normalizzate per l'area effettiva di 0.78 cm^2 , che nei circuiti elettrici qui utilizzati è stata sostituita con una CPE, per tener conto dei possibili comportamenti non ideali. Nel caso delle resine a base di bisfenolo, il parametro α , cioè il parametro che descrive l'idealità della CPE, assume dei valori prossimi a 1, mostrando, quindi, un comportamento simile a quello

di un capacitore ideale. Nel caso delle resine a base di vanillina, invece, la CPE si comporta meno idealmente, assumendo dei valori compresi tra 0.7 e 0.8. Al fine di comprendere meglio se le capacità del rivestimento C_C delle resine analizzate segua l'andamento ideale descritto da Deflorian et al (Paragrafo 1.1.1) sono stati riportati nella **Figura 3.17 b**, l'andamento della capacità nelle prime due ore dall'immersione e nella **Figura 3.18**, l'andamento del water uptake Φ_r per tutta la durata della prova. Quest'ultimo è stato calcolato a partire dalla capacità del rivestimento C_C utilizzando l'equazione di Brasher-Kingsbury, in cui si è assunta la costante dielettrica pari a 80 e si è considerata la capacità iniziale C_0 pari alla capacità del rivestimento dopo cinque minuti dall'immersione.

Come si può vedere dal grafico relativo alla capacità, le resine a base di vanillina presentano mediamente dei valori maggiori di CPE rispetto a quelli delle resine a base di bisfenolo. In particolare, la resina B1 presenta dei valori stabili per tutta la durata della prova e la resina B3, benché presenti dei valori instabili nella prima mezz'ora dall'immersione, dopo le prime 24 ore si stabilizza, presentando dei valori simili a quelli trovati per la resina B1. Per entrambe le resine, quindi, non si può identificare nessuna delle tre fasi della capacità, descritte da Deflorian et al (Paragrafo 1.1.1). Nel caso della prima resina, dato che il water uptake presenta dei valori negativi e prossimi allo zero per tutta la durata della prova, è possibile che sia avvenuto lo swelling del rivestimento, che non è tenuto in conto nell'equazione di Brasher-Kingsbury. Nella caso della seconda resina, nella prima mezz'ora si registra un water uptake positivo, che dopo due ore diventa negativo, probabilmente a causa della presenza di aggregati di nanoargilla, che hanno provocato la diffusione non omogenea dell'acqua all'interno del rivestimento [57]. La resina B0, infine, nella prime due ore dall'immersione presenta un andamento crescente, identificabile con la prima fase di diffusione omogenea all'interno del rivestimento, successivamente con la saturazione (fase 2°) si ha una stabilizzazione della capacità a valori simili a quelli trovati per le due precedenti resine. Anche in questo caso il water uptake per quasi tutta la durata della prova presenta dei valori negativi, dovuti alla presenza dello swelling.

Per quanto riguarda le resine a base di vanillina, nella resina V3 si può osservare nelle prime 24 ore dall'immersione la fase di diffusione omogenea, identificabile con un aumento esponenziale della capacità e un water uptake positivo, successivamente, anche per questa resina, si ha la fase di saturazione, in cui la capacità e il water uptake si stabilizzano. Nella resina V1 si può osservare un forte incremento della capacità nei primi 25 minuti dall'immersione, corrispondente alla fase di diffusione omogenea, confermato dal water uptake positivo, successivamente si registra una diminuzione dei valori, dovuta probabilmente allo swelling del rivestimento, dato il water uptake negativo, e infine si ha un nuovo aumento entro le 72 ore dall'immersione e una stabilizzazione della capacità a valori simili a quelli trovati per la resina V3, dovuto alla saturazione del rivestimento. Nella resina V0 è presente solamente la fase di saturazione con stabilizzazione a valori simili a quelle due precedenti resine, che avviene entro le 24 ore dall'immersione. Non è, invece, presente la prima fase, in quanto subito dopo l'immersione è stata registrata una diminuzione della capacità, dovuta anche in questo allo swelling, dato che i valori del water uptake in questo lasso di tempo risultano essere negativi.

Infine, si può osservare che l'aggiunta di argilla alle matrici polimeriche ha permesso di stabilizzare i valori della capacità del rivestimento in tempi più veloci e a valori più bassi, diminuendo anche lo swelling.

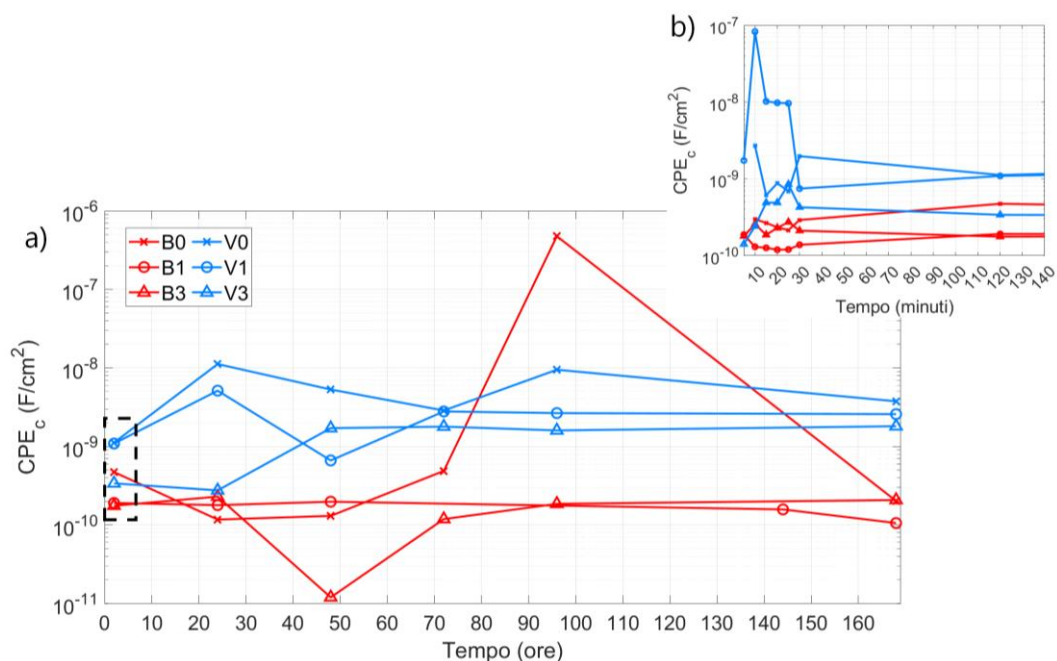


Figura 3.17 a) Capacità del rivestimento CPE_c in funzione del tempo per le sei resine (B0, B1, B3, V0, V1, V3) immerse in una soluzione di 3,5% di NaCl per un totale di 168 ore. b) ingrandimento nelle prime due ore della capacità del rivestimento CPE_c

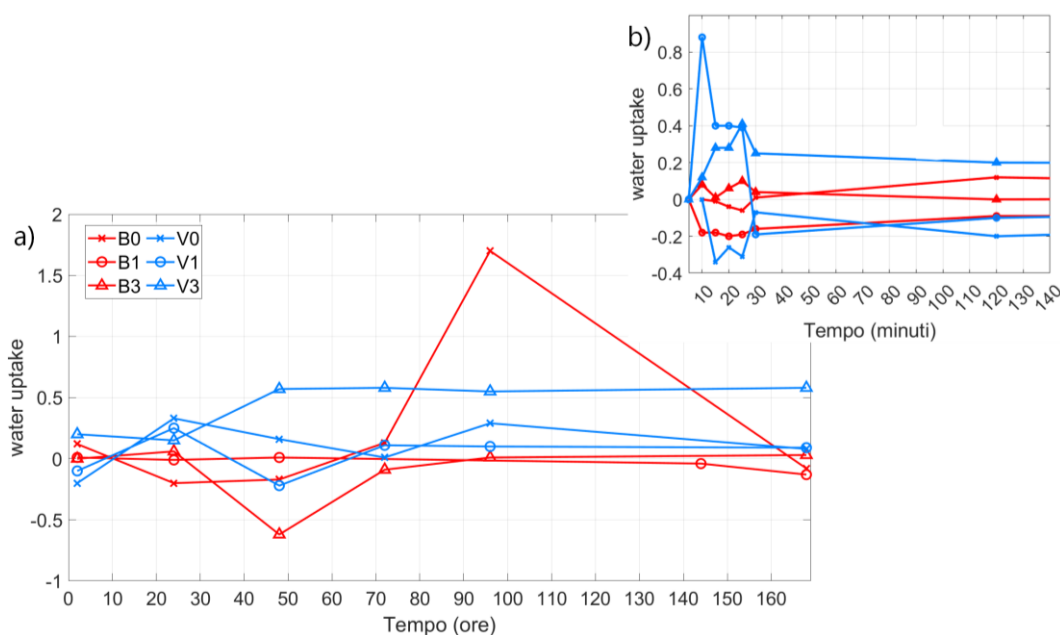


Figura 3.18 a) Andamento del water uptake Φ_r in funzione del tempo per le sei resine (B0, B1, B3, V0, V1, V3) immerse in una soluzione di 3,5% di NaCl per un totale di 168 ore. b) ingrandimento nelle prime due ore del water uptake.

3.3 Caratterizzazione morfologica dei rivestimenti dopo le prove di corrosione

Dopo un'immersione di circa 186 ore in una soluzione di 3,5% in peso di NaCl, le superfici dei campioni in resina epossidica derivante da petrolio e da vanillina, con le diverse percentuali

di argilla montmorillonite all'interno, sono state caratterizzate morfologicamente attraverso il microscopio elettronico a scansione FESEM.

La **Figura 3.19** riporta le immagini ottenute tramite FESEM del rivestimento ottenuto tramite resina epossidica senza argilla a base petrolio (B0) prima dell'immersione a due diversi ingrandimenti. Da quest'immagine si può notare come la superficie prima della prova di corrosione sia già caratterizzata da rugosità superficiali, con la presenza di una porosità nella parte superiore dell'immagine, indice di una non corretta stesura. Nella **Figura 3.20** è riportata la stessa resina epossidica dopo la prova di corrosione, in cui si può osservare un leggero degrado dovuto all'assorbimento dell'acqua da parte delle rugosità superficiali già presenti. Inoltre, nell'immagine con ingrandimento minore si possono osservare su tutto il campione delle linee, presumibilmente corrispondenti alla rugosità del metallo.

Nella **Figura 3.21** sono riportate due immagini FESEM a diversi ingrandimenti della resina epossidica a base petrolio con l'1% di nanoargilla (B1). Si può notare una diminuzione considerevole delle rugosità superficiali e di conseguenza del degrado dovuto all'assorbimento d'acqua. Questo risultato è coerente con i diagrammi di Bode ottenuti tramite EIS, che hanno mostrato un'alta resistenza alla corrosione dopo una settimana.

Nella **Figura 3.22** è possibile osservare due immagini FESEM della resina epossidica a base petrolio con il 3% di nanoargilla (B3). Anche in questo caso si può osservare la quasi totale assenza di rugosità superficiali. Nell'immagine ad ingrandimento maggiore si possono osservare un aggregato di resina che non si è disperso correttamente nella matrice.

In conclusione, la mancanza di prodotti di corrosione nelle immagini dei tre rivestimenti ottenuti con resina epossidica a base di bisfenolo A confermano i risultati ottenuti tramite l'EIS, che hanno mostrato un'ottima resistenza alla corrosione da parte di tutti e tre i campioni

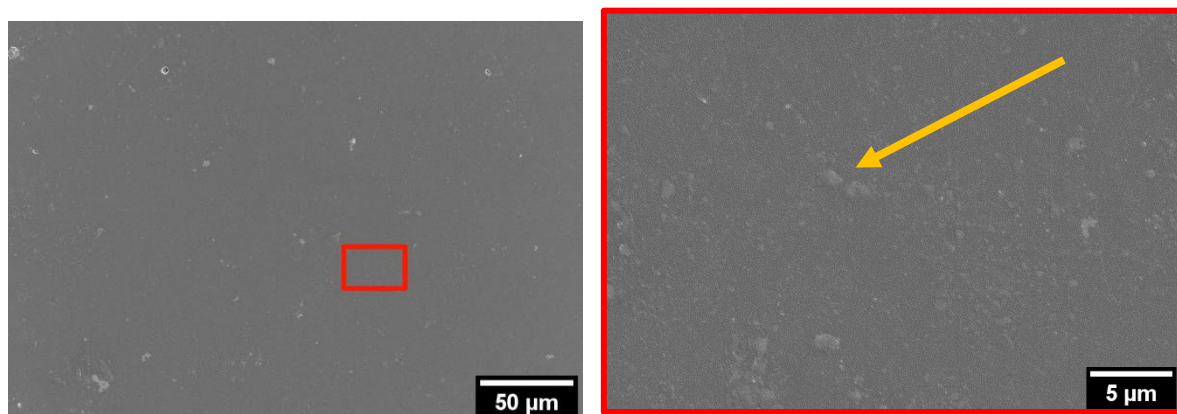


Figura 3.19 Immagine al FESEM del rivestimento in resina epossidica senza argilla a base di bisfenolo A prima della corrosione, in cui si è indicata una rugosità superficiale con la freccia arancione. L'immagine di destra è stata fatta utilizzando un ingrandimento pari a 1k x, mentre quella a sinistra con un ingrandimento pari a 10kx.

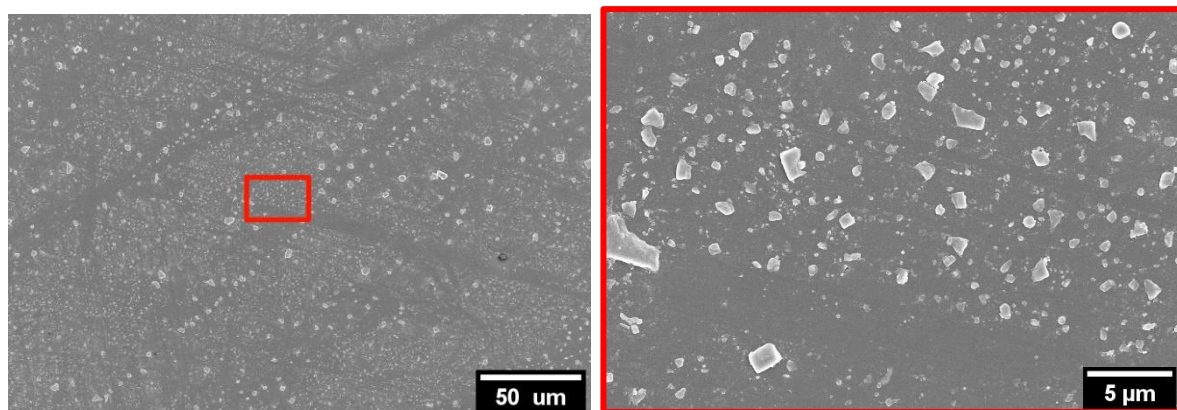


Figura 3.20 Immagini FESEM della resina epossidica senza argilla a base di bisfenolo A dopo immersione in soluzione con il 3,5% in peso di sale. L'immagine di sinistra è stata ottenuta tramite un ingrandimento di 1k x, mentre l'immagine di destra con un ingrandimento di 10k x.

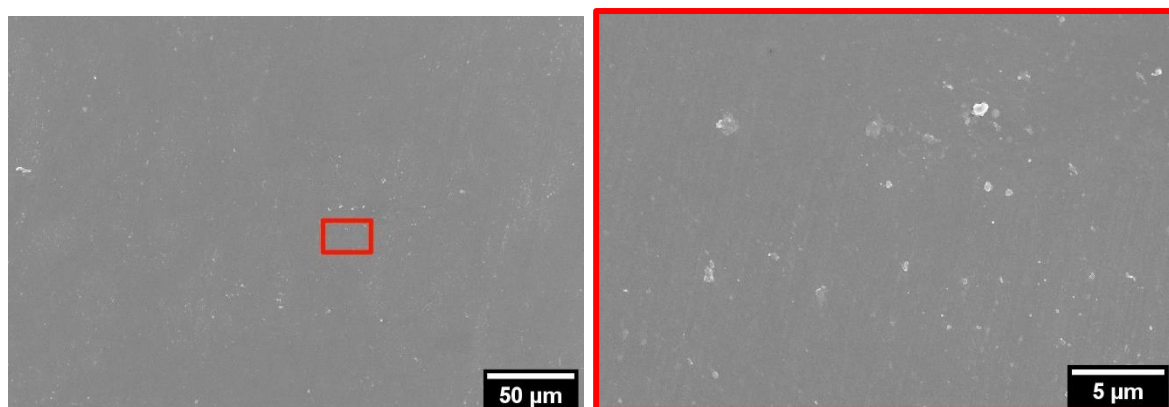


Figura 3.21 Immagini FESEM della resina epossidica a base di bisfenolo A con l'1% di nanoargilla dopo immersione in soluzione con il 3,5% in peso di sale. L'immagine di sinistra è stata ottenuta tramite un ingrandimento di 1000x, mentre l'immagine di destra con un ingrandimento di 10000x.

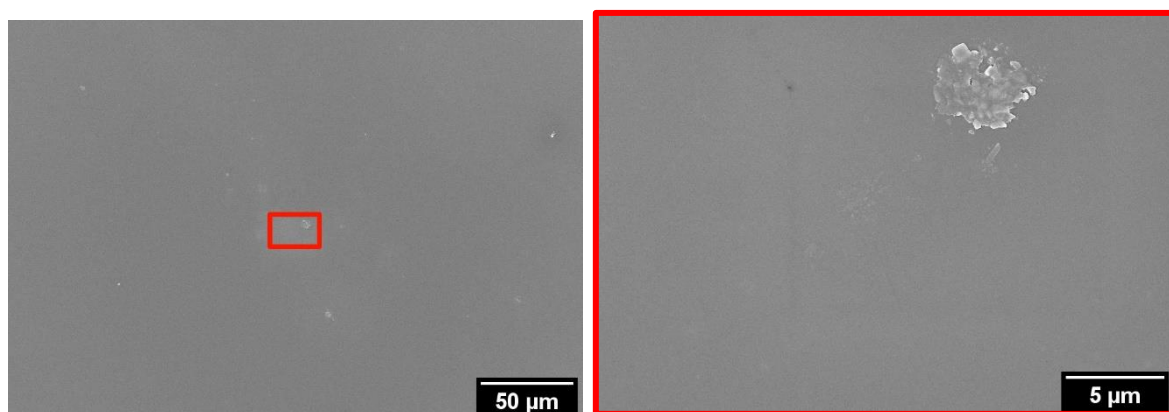


Figura 3.22 Immagini FESEM della resina epossidica a base di bisfenolo A con il 3% di nanoargilla dopo immersione in soluzione con il 3,5% in peso di sale. L'immagine di sinistra è stata ottenuta tramite un ingrandimento di 1k x, mentre l'immagine di destra con un ingrandimento di 10k x.

Nella **Figura 3.23** è mostrata la superficie dei rivestimenti fatti con la resina epossidica senza argilla a base di vanillina in due punti diversi prima della prova di immersione in soluzione di cloruro di sodio. In entrambe le immagini si può notare la presenza di vuoti sulla superficie, della grandezza di circa 2 micron e la presenza di rugosità superficiali. Questi vuoti hanno agito da cammino preferenziale per la diffusione dell'acqua all'interno del rivestimento, provocando la corrosione e la comparsa di qualche prodotto di corrosione sulle pareti interne del vuoto, come si può vedere nella **Figura 3.24a**. Nella **Figura 3.24b** è stato individuato uno dei punti in cui si è innescata la corrosione a causa dell'assorbimento d'acqua da parte di una rugosità superficiale. Questi punti di innesco sono osservabili anche ad occhio nudo.

Nella **Figura 3.25** sono riportate le immagini FESEM dei rivestimenti realizzati con resina epossidica a base di vanillina con l'1% di nanoargilla. Come nel caso precedente sono stati identificati sulla superficie la presenza di porosità e di rugosità superficiali con all'interno dei prodotti di corrosione in quantità maggiore.

Infine, nella **Figura 3.26** è riportata l'immagine del rivestimento realizzato con resina epossidica a base di vanillina con il 3% di nanoargilla. Si possono notare le linee lasciate dalla carta abrasiva durante il pretrattamento e al centro è stato identificato uno dei punti in cui, a causa della presenza di un vuoto o di una rugosità superficiale, si è innescata la corrosione del substrato con la formazione di prodotti di corrosione. Il punto in cui si è innescata la corrosione è stato poi ingrandito nelle immagini riportate nella **Figura 3.23**, in cui è possibile osservare la struttura lamellare tipica degli ossidi di ferro.

Data l'alta quantità di prodotti di corrosione presenti nelle immagini FESEM appena presentate si può confermare i risultati ottenuti con l'EIS, che avevano mostrato che i rivestimenti ottenuti tramite la deposizione delle resine epossidiche a base di vanillina hanno una minor resistenza alla corrosione rispetto alle resine epossidiche a base petrolio, soprattutto a causa della grande quantità di porosità e rugosità superficiali che si sono trovati lungo la superficie, che hanno agito da cammini di diffusione preferenziali. Tali difetti sono stati causati da una non perfetta stesura del rivestimento, che è avvenuta manualmente. La presenza della nanoargilla ha migliorato solo parzialmente la resistenza protettiva delle resine a base di vanillina, dal momento che tutte e tre le formulazioni presentano un'alta quantità di prodotti di corrosione.

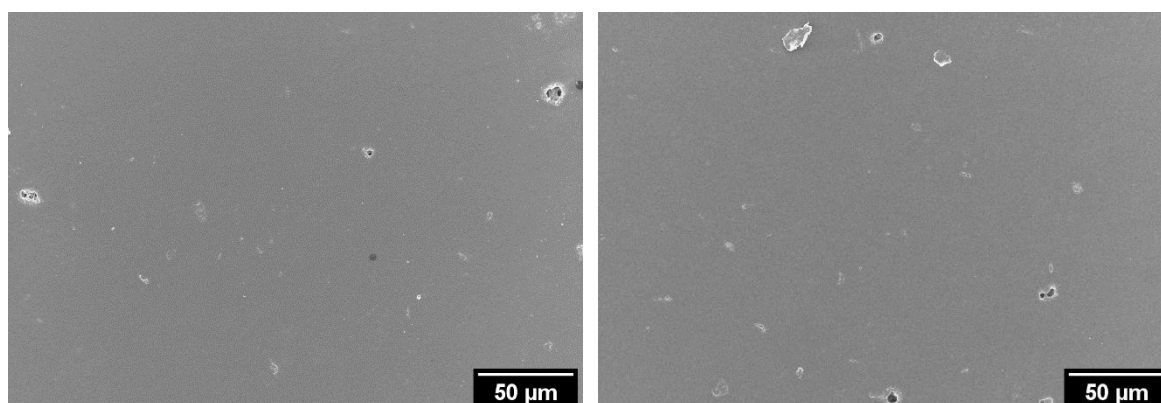


Figura 3.23 Immagini FESEM della resina epossidica senza argilla a base di vanillina prima dell'immersione. Entrambe le immagini sono state ottenute tramite un ingrandimento di 1k x.

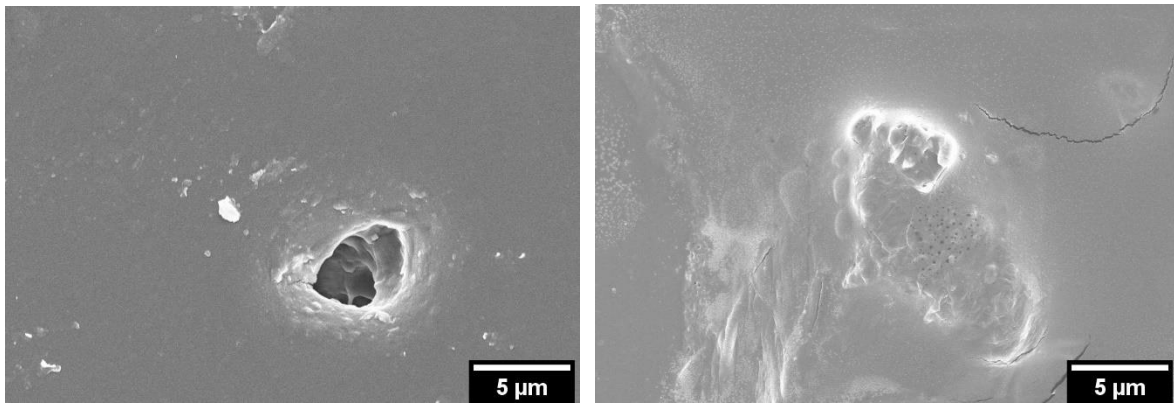


Figura 3.24 Immagini FESEM della resina epossidica senza argilla a base di vanillina dopo l'immersione nella soluzione di 3,5% in peso di NaCl a) Porosità nel rivestimento con all'interno qualche prodotto di corrosione b) sito di innesco della corrosione a partire da una rugosità superficiale. Entrambe le immagini sono state ottenute tramite un ingrandimento di 10k x.

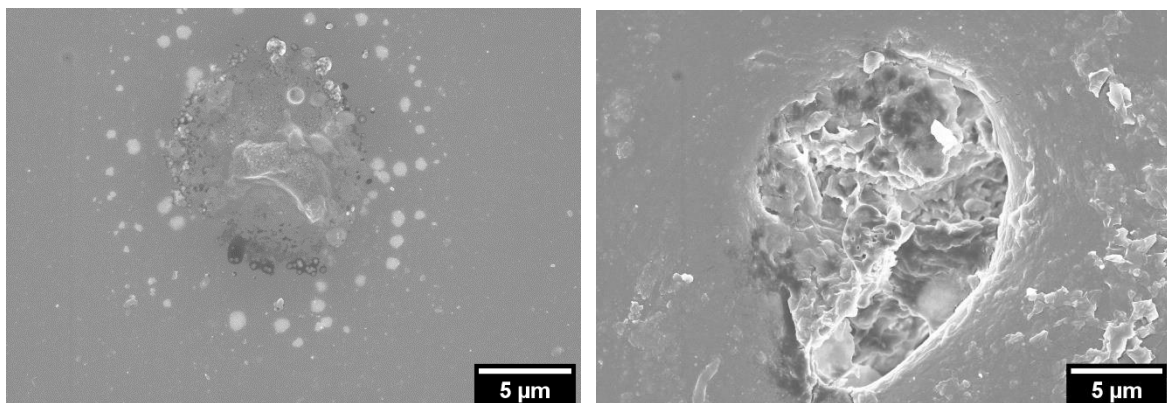


Figura 3.25 Immagini FESEM della resina epossidica a base di vanillina con l'1% di nanoargilla dopo l'immersione nella soluzione di 3,5% in peso di NaCl a) Porosità nel rivestimento con all'interno qualche prodotto di corrosione b) sito di innesco della corrosione a partire da una rugosità superficiale. Entrambe le immagini sono state ottenute con un ingrandimento pari a 10k x.

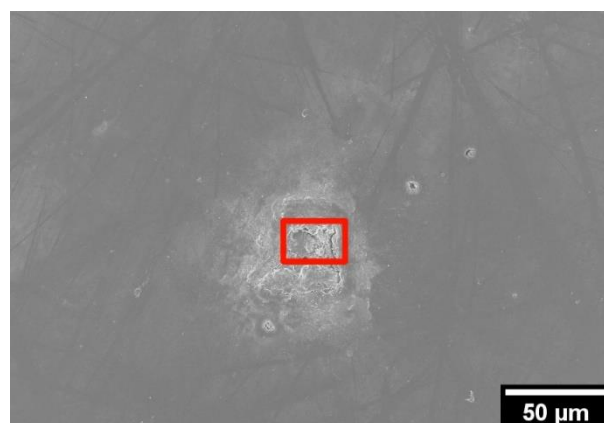


Figura 3.26 Immagine FESEM della resina epossidica senza argilla a base di vanillina con il 3% di nanoargilla dopo l'immersione nella soluzione di 3,5% in peso di NaCl. L'immagine è stata ottenuta tramite un ingrandimento pari a 1k x.

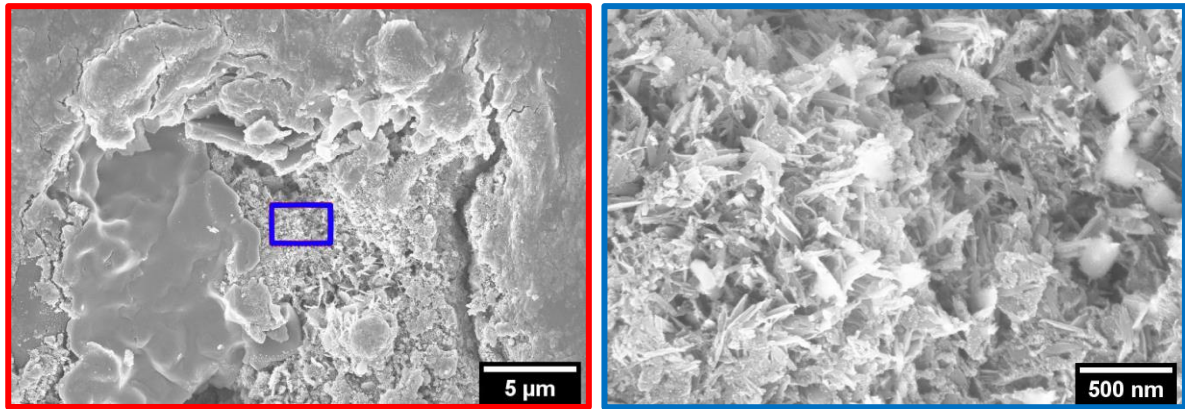


Figura 3.27 Ingrandimento a 10k x (sinistra) e a 100k x della Figura in cui è possibile vedere i prodotti di corrosione che si sono formati in seguito ad immersione in soluzione salina.

4. Conclusioni

In questa tesi è stato possibile studiare la resistenza alla corrosione di rivestimenti epossidici a base di vanillina arricchiti con 1-3 % di nanoargilla montmorillonite e di confrontarli con dei rivestimenti epossidici a base di bisfenolo A arricchiti con le stesse quantità di nanoargilla. L'argilla è stata dispersa all'interno della resina tramite sonicazione e miscelazione meccanica, e successivamente la resina è stata depositata su un substrato in acciaio al carbonio, su cui è stata fatta polimerizzare attraverso la fotopolimerizzazione cationica sotto lampada UV, che ha permesso di ridurre i tempi del processo e di eliminare l'uso di solventi. I rivestimenti con resina a base di vanillina hanno successivamente subito anche un post-trattamento in forno, che ha portato ad un miglioramento del grado di reticolazione.

La caratterizzazione chimica dei rivestimenti è stata effettuata tramite lo FT-IR, che ha permesso di osservare in entrambe le tipologie di resina la diminuzione dei picchi caratteristici del gruppo epossidico in seguito alla fotopolimerizzazione. La conversione dei gruppi epossidici nelle resine a base di vanillina è inferiore a quella registrata nelle resine a base di bisfenolo A, ma risulta comunque accettabile e con il post-trattamento termico si è registrato un ulteriore aumento.

La caratterizzazione termica e viscoelastica è stata fatta con la DMTA e la DSC. L'analisi DMTA ha mostrato che le resine a base di vanillina hanno un modulo di dissipazione E'' e delle temperature di transizione vetrosa T_g inferiori a quelle rilevate nelle resine a base di bisfenolo. Inoltre, l'aggiunta di nanoargilla ha provocato una diminuzione della T_g e un aumento del modulo E' , soprattutto nel caso delle resine a base di vanillina. Anche con la DSC le resine a base di bisfenolo A hanno mostrato delle T_g superiori a quelle ottenute dalle resine a base di vanillina, benché con questo tipo di analisi, si sia registrato un aumento della T_g in quest'ultime resine.

La caratterizzazione superficiale è stata fatta con misure di angolo di contatto, durezza e di resistenza al solvente. La prova di durezza ha mostrato l'efficacia del post-trattamento nelle resine a base di vanillina, in cui si è registrato un aumento considerevole del grado di durezza, fino a superare anche quello misurato nei campioni a base di bisfenolo A. La presenza di argilla, invece, non ha apportato nessun miglioramento. Tutti i campioni hanno mostrato un'eccellente resistenza al solvente. Le resine di vanillina sono leggermente più idrofobiche rispetto a quelle di bisfenolo.

L'efficacia protettiva per la corrosione è stata investigata con la spettroscopia d'impedenza elettrochimica, in cui tramite una cella a tre elettrodi i campioni sono stati immersi per una settimana in una soluzione di 3,5% di NaCl. L'interpretazione dei dati è stata effettuata tramite l'utilizzo dei circuiti elettrici equivalenti, da cui è stato possibile valutare la resistenza al trasferimento di carica, la capacità del rivestimento e il water uptake. Le analisi hanno mostrato un miglioramento delle performance con l'aggiunta della nanoargilla, ma anche una minor resistenza protettiva nelle resine a base di vanillina rispetto alle resine a base di bisfenolo A (**Figura 4.1**). Quest'ultime presentano dei moduli di impedenza minori, che con l'aggiunta di argilla fino al 3% hanno mostrato una buona resistenza alla corrosione, soprattutto considerando l'elevata aggressività della soluzione. Questo è visibile anche nei valori trovati per la capacità del rivestimento, in cui nelle resine a base di vanillina si è registrato un aumento della capacità, che tuttavia, grazie all'aggiunta di nanoargilla ha permesso di migliorare la stabilità nel tempo e di diminuire la capacità. L'equazione di Brasher-Kingsbury si è rilevata non del tutto adeguata

a valutare il water uptake nella maggior parte delle resine, in quanto si sono ottenuti dei valori negativi, dovuti probabilmente allo swelling, fenomeno non preso in considerazione nelle ipotesi dell'equazione.

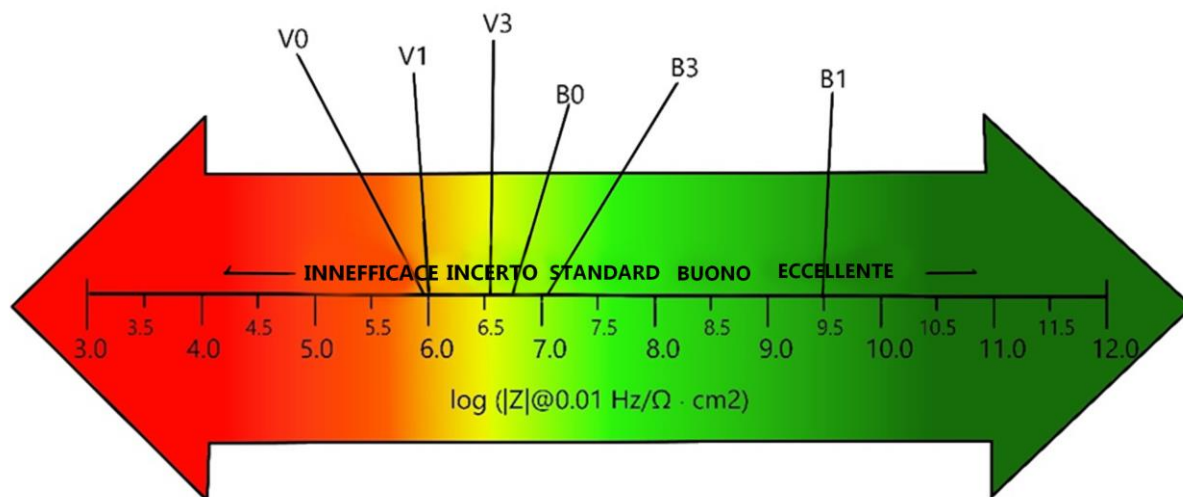


Figura 4.1 Valori dei moduli di impedenza ottenuti per i diversi campioni, riportati su una scala che evidenzia la capacità protettiva del rivestimento.

Le immagini ottenute con il FESEM hanno dato un'ulteriore conferma che le resine a base di vanillina abbiano subito un maggior degrado rispetto alle resine a base di bisfenolo, soprattutto a causa dell'elevata presenza di porosità, che ha facilitato la permeazione dell'acqua e la formazione di prodotti di corrosione sul metallo. Con l'aggiunta di nanoargilla è stato possibile ridurre la quantità di porosità, che tuttavia non essendo state eliminate totalmente hanno comunque agito da siti di innesco preferenziali per la corrosione.

In conclusione, le resine a base di vanillina addizionate con nanoargilla possono essere considerate una buona alternativa bioderivata alle resine a base di petrolio, nelle applicazioni per la protezione alla corrosione. Dato che uno dei motivi principali che ha portato alla minor efficacia protettiva nelle resine a base di vanillina è stata la presenza di porosità, uno dei lavori futuri sarà quello di migliorare la deposizione della resina sui substrati, al fine di ottenere una stesura più omogenea e priva di difetti superficiali.

Elenco delle Figure

Figura 1.1 Andamento ideale della capacità del rivestimento nel tempo in soluzioni acquose (Immagine tratta da [6])	5
Figura 1.2 a sinistra è rappresentata la molecola di bisfenolo A, mentre a destra la molecola dell'epicloridrina (PubChem Database)	7
Figura 1.3 Reazione tra bisfenolo A e epicloridrina per la sintetizzazione del bisfenolo A diglicidietere (Immagine tratta da [11]).	8
Figura 1.4 Molecola di vanillina (PubChem Database)	10
Figura 1.5 Schema di processo dell'estrazione della vanillina a partire dal liquore nero, prodotto dal processo Kraft (Immagine tratta da [21])	10
Figura 1.6 Resina vegetale derivata da vanillina (Specific Polymers).....	10
Figura 1.7 Rappresentazione della teoria del doppio strato in un polimero nanocomposito. Per ogni nanoparticella si identifica un primo strato costituito da catene polimeriche strettamente legate alla superficie della nanoparticella e un secondo strato formato da catene debolmente legate ad essa. (Immagine tratta da [25])......	11
Figura 1.8 Differenza dei cammini di diffusione nei rivestimenti con nanoparticelle, in cui le specie corrosive arrivano direttamente al substrato e nei rivestimenti con nanolamelle, in cui le specie devono compiere un percorso molto tortuoso prima di arrivare al substrato (Immagine tratta da [2])......	13
Figura 1.9 Rappresentazione delle tre strutture che si possono ottenere durante la dispersione di nanocariche lamellari in una matrice polimerica: separazione di fase, intercalata ed esfoliata (Immagine tratta da [23]).	14
Figura 2.1 Fotoiniziatore cationico Triarylsulfonium Hexafluoroantimonate Salts con il 50% in peso di propilene carbonato (Sigma-Aldrich)	18
Figura 2.2 Sonicatore GT Sonic Orma utilizzato per disferdere la nanoargilla all'interno delle resine epossidiche.....	19
Figura 2.3 A sinistra sono mostrati i campioni in resina epossidica a base bisfenolo A con 0%, 1% e 3% di argilla e 4% di fotoiniziatore dopo sonicazione, mentre a destra sono riportati i campioni di resina epossidica a base vanillina con 0%, 1% e 3% di argilla e 6% di fotoiniziatore dopo sonicazione.	20
Figura 2.4 lampada UV Dymax ECE 50000 Flood	20
Figura 2.5 Disegno schematico delle componenti all'interno di uno spettrometro infrarosso a trasformata di Fourier (Immagine tratta da [38]).	22
Figura 2.6 Spettrofotometro Nicolet iS50 della Thermo Fisher Scientific (Thermo Fisher Scientific Inc).....	23
Figura 2.7 Triton Technology (LabWrench).....	24
Figura 2.8 Disegno schematico della DSC (MettlerToledo).....	25
Figura 2.9 Mettler Toledo DSC Instrument (MettlerToledo)	26
Figura 2.10 Kruss DSA10 (Kruss).....	28
Figura 2.11 a. Diagramma di Nyquist per una corrosione di 1mm all'anno [49], b. Diagramma di Bode per una corrosione di 1mm all'anno con modifiche [49]	29
Figura 2.12 Cella elettrochimica a tre elettrodi utilizzata in laboratorio: in rosso in basso l'elettrodo di lavoro, in nero al centro il contro elettrodo e in blu in alto l'elettrodo di riferimento	30
Figura 2.13 Circuito a scala gerarchica.....	32
Figura 2.14 Circuito di Randles [48].....	33

Figura 2.15 Diagramma di Nyquist (a) e Bode (b) per il circuito di Randles con modifiche [49]	33
Figura 2.16 Circuito equivalente per un metallo rivestito [49]	34
Figura 2.17 a) Diagramma di Nyquist per un metallo rivestito corrosivo b) Diagramma di Bode per un metallo rivestito corrosivo. [49]	34
Figura 2.18 Circuiti elettrici equivalenti proposti da Tomic e al per modellizzare l'impedenza di rivestimenti in resina epossidica con all'interno nanoargilla [28].	35
Figura 2.19 Diagramma di Nyquist per dei rivestimenti in resina epossidica con senza nanoargilla e con 1%, 3%,5% in peso di nanoargilla dopo 20 giorni dall'immersione in 3% di NaCl [28].	35
Figura 2.20 Diagramma di Nyquist per dei rivestimenti in resina epossidica con senza nanoargilla e con 1%, 3%,5% di nanoargilla dopo 104 giorni dall'immersione in 3% di NaCl [28].	36
Figura 2.21 Circuito di Randles con modifiche utilizzato per modellizzare alcuni dei diagrammi di Bode e di Nyquist ottenuti nella presente tesi.....	36
Figura 2.22 Disegno schematico degli elementi che si trovano all'interno di un SEM: cannone elettronico, lenti di condensazione, bobine, lenti obiettivo, porta campioni e detector [54] .	38
Figura 2.23 FESEM Supra40 con colonna GEMINI e postazione per l'analisi delle immagini (Brochure ZEISS).....	38
Figura 3.1 Spettro FT-IR della resina epossidica a base di bisfenolo A con lo 0% di argilla e il 4% di fotoiniziatore prima e dopo fotopolimerizzazione UV.....	39
Figura 3.2 Ingrandimento intorno a 1000 cm ⁻¹ dello spettro FT-IR della resina epossidica a base bisfenolo A prima (blu) e dopo (rosso) fotopolimerizzazione. Con asterisco si sono evidenziati i picchi caratteristici del gruppo epossidico.....	40
Figura 3.3 Spettro FT-IR della resina derivante da vanillina senza argilla e con il 4% di fotoiniziatore prima e dopo fotopolimerizzazione UV.	41
Figura 3.4 Ingrandimento intorno a 1000 cm ⁻¹ dello spettro FT-IR della resina epossidica derivante da vanillina con il 4% di fotoiniziatore prima (blu) e dopo (rosso) fotopolimerizzazione. Con asterisco si sono evidenziati i picchi caratteristici del gruppo epossidico.	41
Figura 3.5 Spettro FT-IR della resina derivante da vanillina senza argilla e con il 6% di fotoiniziatore prima (blu) e dopo (rosso) fotopolimerizzazione UV e dopo post-curing (verde).	42
Figura 3.6 Curve Tanδ e modulo delle resine epossidiche a base bisfenolo A con 0% (blu), 1% (rosso) e 3% (verde) di argilla ottenute dalla DMTA.	44
Figura 3.7 Curve Tanδ e modulo delle resine epossidiche derivanti da vanillina con 0% (blu), 1% (rosso) e 3% (verde) di argilla ottenute tramite DMTA.	44
Figura 3.8 A sinistra DSC delle resine a base di bisfenolo A (B0, B1, B3) e a destra della resina a base di vanillina (V0, V1, V3). Per ogni resina si sono effettuate due riscaldamenti.	45
Figura 3.9 Diagramma a barre con relativo errore dell'angolo di contatto con l'acqua delle resine a base di bisfenolo A (blu), a base di vanillina prima del post-curing (rosso) e dopo post-curing (viola). Per ciascuna tipologia di resina è stata riportata un'immagine dell'angolo di contatto.	47
Figura 3.10 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di bisfenolo A (B0) senza argilla immerso in 3,5 % di NaCl.	49
Figura 3.11 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di bisfenolo A con l'1% di argilla (B1) immerso in 3,5 % di NaCl.....	49
Figura 3.12 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di bisfenolo A con il 3% di argilla (B3) immerso in 3,5 % di NaCl.....	50

Figura 3.13 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di vanillina senza argilla (V0) immerso in 3,5 % di NaCl	51
Figura 3.14 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di vanillina con l'1% di argilla (V1) immerso in 3,5 % di NaCl	52
Figura 3.15 Diagramma di Bode del rivestimento in resina epossidica a base di vanillina con il 3% in peso di argilla (V3) immerso in 3,5 % di NaCl	52
Figura 3.16 Resistenza al trasferimento di carica R_{ct} in funzione del tempo per le sei resine (B0, B3, V0, V1, V3) immerse in una soluzione di 3,5% di NaCl per un totale di 168 ore. ...	53
Figura 3.17 a) Capacità del rivestimento CPE_c in funzione del tempo per le sei resine (B0, B1, B3, V0, V1, V3) immerse in una soluzione di 3,5% di NaCl per un totale di 168 ore. b) ingrandimento nelle prime due ore della capacità del rivestimento CPE_c	55
Figura 3.18 a) Andamento del water uptake Φ_r in funzione del tempo per le sei resine (B0, B1, B3, V0, V1, V3) immerse in una soluzione di 3,5% di NaCl per un totale di 168 ore. b) ingrandimento nelle prime due ore del water uptake.	55
Figura 3.20 Immagine al FESEM del rivestimento in resina epossidica senza argilla a base di bisfenolo A prima della corrosione, in cui si è indicata una rugosità superficiale con la freccia arancione. L'immagine di destra è stata fatta utilizzando un ingrandimento pari a 1k x, mentre quella a sinistra con un ingrandimento pari a 10kx.....	56
Figura 3.21 Immagini FESEM della resina epossidica senza argilla a base di bisfenolo A dopo immersione in soluzione con il 3,5% in peso di sale. L'immagine di sinistra è stata ottenuta tramite un ingrandimento di 1k x, mentre l'immagine di destra con un ingrandimento di 10k x.	57
Figura 3.22 Immagini FESEM della resina epossidica a base di bisfenolo A con l'1% di nanoargilla dopo immersione in soluzione con il 3,5% in peso di sale. L'immagine di sinistra è stata ottenuta tramite un ingrandimento di 1000x, mentre l'immagine di destra con un ingrandimento di 10000x.	57
Figura 3.23 Immagini FESEM della resina epossidica a base di bisfenolo A con il 3% di nanoargilla dopo immersione in soluzione con il 3,5% in peso di sale. L'immagine di sinistra è stata ottenuta tramite un ingrandimento di 1k x, mentre l'immagine di destra con un ingrandimento di 10k x.	57
Figura 3.24 Immagini FESEM della resina epossidica senza argilla a base di vanillina prima dell'immersione. Entrambe le immagini sono state ottenute tramite un ingrandimento di 1k x.	58
Figura 3.25 Immagini FESEM della resina epossidica senza argilla a base di vanillina dopo l'immersione nella soluzione di 3,5% in peso di NaCl a) Porosità nel rivestimento con all'interno qualche prodotto di corrosione b) sito di innesco della corrosione a partire da una rugosità superficiale. Entrambe le immagini sono state ottenute tramite un ingrandimento di 10k x.....	59
Figura 3.26 Immagini FESEM della resina epossidica a base di vanillina con l'1% di nanoargilla dopo l'immersione nella soluzione di 3,5% in peso di NaCl a) Porosità nel rivestimento con all'interno qualche prodotto di corrosione b) sito di innesco della corrosione a partire da una rugosità superficiale. Entrambe le immagini sono state ottenute con un ingrandimento pari a 10k x.....	59
Figura 3.27 Immagine FESEM della resina epossidica senza argilla a base di vanillina con il 3% di nanoargilla dopo l'immersione nella soluzione di 3,5% in peso di NaCl. L'immagine è stata ottenuta tramite un ingrandimento pari a 1k x.	59
Figura 3.28 Ingrandimento a 10k x (sinistra) e a 100k x della Figura in cui è possibile vedere i prodotti di corrosione che si sono formati in seguito ad immersione in soluzione salina.	60
Figura 4.1 Valori dei moduli di impedenza ottenuti per i diversi campioni, riportati su una scala che evidenzia la capacità protettiva del rivestimento.....	62

Elenco delle Tabelle

Tabella 2.1 Composizione dell'acciaio al carbonio utilizzato	17
Tabella 2.2.2 Specifiche tecniche dell'argilla montmorillonite	18
Tabella 2.3 Composizione dei rivestimenti	19
Tabella 2.4 Principali elementi elettrici all'interno dei circuiti elettrici equivalenti [50] con simbologia utilizzata in IviumSoft	31
Tabella 3.2 Proprietà viscoelastiche e termiche delle resine epossidiche ottenute tramite DSC e DMTA	43
Tabella 3.3 Proprietà superficiali dei tre rivestimenti epossidici e dei tre rivestimenti derivanti da vanillina	46

Bibliografia

- [1] M. G. Fontana, Corrosion engineering., 3rd a cura di, McGraw-Hill, 1987.
- [2] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen e C. E. Weinell, «Anticorrosive coatings: a review,» *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 6, n. 2, pp. 135-176, 2009.
- [3] P. R. Roberge, Corrosion engineering : principles and practice, McGraw-Hill, 2008.
- [4] T. m. c. o. t. a. o. t. future, «Arcelormittal.com,» 2013. [Online]. Available: <https://industry.arcelormittal.com/news/May/metalliccoatings>. [Consultato il giorno 19 06 2022].
- [5] M. Honarvar Nazari, Y. Zhang, A. Mahmoodi, G. Xu, J. Yu, J. Wu e X. Shi, «Nanocomposite organic coatings for corrosion protection of metals: A review of recent advances,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 162, p. 106573, 2022.
- [6] F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi e P. L. Bonora, «Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends,» *Electrochimica Acta*, vol. 44, n. 24, pp. 4243-4249, 1999.
- [7] B. Wouters, E. Jalilian, R. Claessens, N. Madelat, T. Hauffman, G. Van Assche, H. Terryn e A. Hubin, «Monitoring initial contact of UV-cured organic coatings with aqueous solutions using odd random phase multisine electrochemical impedance spectroscopy,» *Corrosion Science*, vol. 190, 9 2021.
- [8] C. Vosgien Lacombe, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino e S. Touzain, «Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation: a possible explanation of the different values obtained by electrochemical Impedance spectroscopy and gravimetry,» *Electrochimica Acta*, vol. 231, pp. 162-170, 3 2017.
- [9] A. S. Castela e A. M. Simoes, «An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation,» *Corrosion Science*, vol. 45, n. 8, pp. 1631-1646, 8 2003.
- [10] A. Al-Shahrani, I. Taie, A. Fihri e G. Alabedi, «Polymer-Clay Nanocomposites for Corrosion Protection,» *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*, 2018.
- [11] C. Verma, L. O. Olasunkanmi, E. D. Akpan, M. A. Quraishi, O. Dagdag, M. El Gouri, E.-S. M. Sherif e E. E. Ebenso, «Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review,» *Reactive and Functional Polymers*, vol. 156, p. 104741, 2020.
- [12] C. Noè, L. Iannucci, S. Malburet, A. Graillot, M. Sangermano e S. Grassini, «New UV-Curable Anticorrosion Coatings from Vegetable Oils,» *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 306, n. 6, 2021.

- [13] E. D. Hernandez, A. W. Bassett, J. M. Sadler, J. J. La Scala e J. F. Stanzione, «Synthesis and Characterization of Bio-based Epoxy Resins Derived from Vanillyl Alcohol,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, n. 8, 2016.
- [14] S. Malburet, C. Di Mauro, C. Noè, A. Mija, M. Sangermano e A. Graillot, «Sustainable access to fully biobased epoxidized vegetable oil thermoset materials prepared by thermal or UV-cationic processes,» *RSC Advances*, vol. 10, n. 68, 2020.
- [15] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin e J.-P. Pascault, «Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future,» *Chemical Reviews*, vol. 114, n. 2, 2013.
- [16] E. Hernandez, «Synthesis and characterization of vanillyl alcohol based Synthesis and characterization of vanillyl alcohol based thermosetting epoxy resins thermosetting epoxy resins,» 2015.
- [17] D. A. Bellido-Aguilar, S. Zheng, Y. Huang, X. Zeng, Q. Zhang e Z. Chen, «Solvent-Free Synthesis and Hydrophobization of Biobased Epoxy Coatings for Anti-Icing and Anticorrosion Applications,» American Chemical Society, 2019.
- [18] J. Chen, M. d. L. Beaufort, L. Gyurik, J. Dorresteyn, M. Otte e R. J. M. K. Gebbink, «Highly efficient epoxidation of vegetable oils catalyzed by a manganese complex with hydrogen peroxide and acetic acid,» *Green Chemistry*, vol. 21, n. 9, 2019.
- [19] D. Boucher, V. Ladmiral, C. Negrell, N. Caussé e N. Pébère, «Partially acrylated linseed oil UV-cured coating containing a dihemiacetal ester for the corrosion protection of an aluminium alloy,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 158, 2021.
- [20] M. Fache, R. Auvergne, B. Boutevin e S. Caillol, «New vanillin-derived diepoxy monomers for the synthesis of biobased thermosets,» *European Polymer Journal*, vol. 67, 2015.
- [21] E. A. B. d. Silva, M. Zabkova, J. D. Araújo, C. A. Cateto, M. F. Barreiro, M. N. Belgacem e A. E. Rodrigues, «An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin,» *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 87, n. 9, pp. 1276-1292, 2009.
- [22] J. Qin, H. Liu, P. Zhang, M. Wolcott e J. Zhang, «Use of eugenol and rosin as feedstocks for biobased epoxy resins and study of curing and performance properties,» *Polymer International*, vol. 63, n. 4, 2013.
- [23] L. Chen, Z. Yu, D. Yin, K. Cao, C. Xie, L. Zhu e Y. Jiang, «Preparation and anticorrosion properties of GO-Ce-MOF nanocomposite coatings,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, n. 5, 2 2022.
- [24] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu e R. Avci, «Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, n. 3, pp. 237-245, 10 2009.
- [25] K. Jayanarayanan, N. Rasana e R. K. Mishra, «Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymer Nanocomposites,» vol. 3, Elsevier, 2017, pp. 123-157.

- [26] A. El-Faham, A. M. Atta, S. M. Osman, A. O. Ezzat, A. M. El-saeed, Z. A. AL Othman e H. A. Al-Lohedan, «Silver-embedded epoxy nanocomposites as organic coatings for steel,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 123, 2018.
- [27] R. K. Bharadwaj, «Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites,» *Macromolecules*, vol. 34, n. 26, pp. 9189-9192, 12 2001.
- [28] M. D. Tomić, B. Dunjić, V. Likić, J. Bajat, J. Rogan e J. Djonlagić, «The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, n. 2, pp. 518-527, 2 2014.
- [29] A. C. Lima, L. M. Jou, O. E. Barcia e I. C. Margarit-Mattos, «Montmorillonite as corrosion protective pigment,» *Corrosion Science*, vol. 141, pp. 182-194, 8 2018.
- [30] A. A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park e D. Hui, «Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review,» *Composites Part B: Engineering*, vol. 45, n. 1, pp. 308-320, 2 2013.
- [31] S. F. Thames e H. Yu, «Cationic UV-cured coatings of epoxide-containing vegetable oils,» 1999.
- [32] J. L. Varela Caselis, E. Rubio Rosas, J. D. Santamaría Juárez, J. A. Galicia Aguilar, M. Sánchez Cantú, O. Olivares Xometl e M. Morales Sánchez, «The use of montmorillonite organoclay in preparation of UV-cured DGBA epoxy anticorrosive coatings,» *Corrosion Engineering Science and Technology*, vol. 53, n. 5, pp. 362-369, 7 2018.
- [33] C. Noè, S. Malburet, A. Bouvet-Marchand, A. Graillot, C. Loubat e M. Sangermano, «Cationic photopolymerization of bio-renewable epoxidized monomers,» Elsevier B.V., 2019.
- [34] R. Bongiovanni, E. A. Turcato, A. Di Gianni e S. Ronchetti, «Epoxy coatings containing clays and organoclays: Effect of the filler and its water content on the UV-curing process,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 62, n. 3, pp. 336-343, 5 2008.
- [35] «Spettroscopia FTIR | Strumenti, esempi, definizione,» [Online]. Available: https://www.mt.com/it/it/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/ftir-spectroscopy.html. [Consultato il giorno 19 06 2022].
- [36] A. Gorassini, «Spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR),» [Online]. Available: <http://www.ipac.regione.fvg.it/userfiles/file/gorassini.pdf>. [Consultato il giorno 10 06 2022].
- [37] «What is FTIR Spectroscopy?,» [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy>. [Consultato il giorno 19 06 2022].
- [38] «Contributions of Michelson Interferometer to FT-IR Spectroscopy,» [Online]. Available: <https://lab-training.com/contributions-of-michelson-interferometer-to-ft-ir-spectroscopy/>. [Consultato il giorno 10 06 2022].

- [39] a. D. Mc Naught e a. Wilkinson, Compendium of Chemical Terminology-Gold Book, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2012, p. 1670.
- [40] PerkinElmer e Inc, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) A Beginner's Guide.
- [41] J. D. Menczel e R. Prime, Thermal Analysis of Polymers: Funamentals and Applications, Hoboken, New Jersey : Wiley , 2009.
- [42] «Principle of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) : Hitachi High-Tech GLOBAL,» [Online]. Available: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dma.html>. [Consultato il giorno 18 06 2022].
- [43] «Principle of Differential Scanning Calorimetry (DSC) : Hitachi High-Tech GLOBAL,» [Online]. Available: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dsc.html>. [Consultato il giorno 17 06 2022].
- [44] *Thermal Analysis Excellence DSC I STAR e System Innovative Technology Versatile Modularity Swiss Quality Differential Scanning Calorimetry for all Requirements.*
- [45] «ASTM D3363 is a coating hardness evaluation test - Micom,» [Online]. Available: <https://www.micomlab.com/micom-testing/astm-d3363/>. [Consultato il giorno 23 05 2022].
- [46] «ASTM-D5402 | Standard Practice for Assessing the Solvent Resistance of Organic Coatings Using Solvent Rubs | Document Center, Inc.,» [Online]. Available: <https://www.document-center.com/standards/show/ASTM-D5402>. [Consultato il giorno 23 05 2022].
- [47] «Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) method | KRÜSS Scientific,» [Online]. Available: <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method>. [Consultato il giorno 15 06 2022].
- [48] V. F. Lvovich, Impedance spectroscopy : applications to electrochemical and dielectric phenomena, Wiley, 2012, p. 353.
- [49] «Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance Gamry Instruments,» [Online]. Available: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>. [Consultato il giorno 19 06 2022].
- [50] A. Amirudin e D. Thierry, «PROGRESS IN ORGANIC COATINGS Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 26, pp. 1-28, 1995.
- [51] «Scanning Electron Microscopy (SEM) – PhotoMetrics,» [Online]. Available: <https://photometrics.net/scanning-electron-microscopy-sem/>. [Consultato il giorno 21 06 2022].
- [52] A. Mayeen, L. K. Shaji, A. K. Nair e N. Kalarikkal, Morphological characterization of nanomaterials, Elsevier, 2018, pp. 335-364.

- [53] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan e A. M. Asiri, Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization, Springer International Publishing, 2018, pp. 113-145.
- [54] «Scanning Electron Microscope (SEM)- Definition, Principle, Parts, Images - Microbe Notes,» [Online]. Available: <https://microbenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/>. [Consultato il giorno 21 06 2022].
- [55] B. Smith, «The Infrared Spectra of Polymers V: Epoxies,» vol. 37, MJH Life Sciences, 2022, p. 17–19.
- [56] M. González González, J. C. Cabanelas e J. Baselga, «Applications of FTIR on Epoxy Resins-Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake,» in *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, InTech, 2012.

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare i miei relatori, la professoressa Sabrina Grassini e il professor Marco Sangermano, per la professionalità, la disponibilità e gli incoraggiamenti ricevuti durante tutta la durata della tesi. Ringrazio sentitamente il professor Leonardo Iannucci e la dottoranda Camilla Noè per avermi seguita e guidata durante tutte le prove di laboratorio. Inoltre, vorrei ringraziare tutto il gruppo di dottorandi del gruppo di corrosione per la disponibilità e l'aiuto datomi in questo periodo.

Un ringraziamento speciale alla mia famiglia per avermi sostenuto moralmente ed economicamente per tutti questi anni, senza di voi non sarei riuscita a raggiungere i miei traguardi universitari.

Vorrei ringraziare di cuore il mio ragazzo, Xilong, per avermi accompagnata e aiutata in tutti questi anni. Spero che saremo in grado di affrontare le nuove sfide che la vita ci porterà con lo stesso entusiasmo di questi anni appena passati. Vorrei ringraziare anche la mia cara amica, Silvia, grazie per avermi aiutato e fatto compagnia durante gli scleri in aula studio, sono sicura che presto diventerai un ingegnere chimico di tutto riguardo. Infine, vorrei ringraziare anche tutti i colleghi e amici che ho avuto la possibilità di conoscere dentro e fuori dalle aule del Politecnico, senza di voi i miei vent'anni sarebbero stati molto più tristi.

Con questa tesi si chiude ufficialmente un capitolo della mia vita e se ne apre un altro, che spero sarà impegnativo e gratificante come questo.