

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Impiego di olio di soia epossidato in presenza di tannino per la preparazione di film polimerici sostenibili



Relatori

Prof. Marco Sangermano
Prof.ssa Sara Ferraris

Candidato

Anna Giulia Cardone

Ottobre 2023

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 CORROSIONE	1
1.1.1 <i>Inibitori della corrosione</i>	4
1.1.2 <i>Coating anticorrosione</i>	5
1.2 GREEN CHEMISTRY: POLIMERI BIO-BASED	7
1.2.1 <i>Oli vegetali epossidati</i>	8
1.2.2 <i>Fotoreticolazione cationica</i>	10
1.2.3 <i>Tannini</i>	12
1.3 OBIETTIVO TESI	17
2. MATERIALI E METODI	18
2.1 MATERIALI.....	18
2.2 FORMULAZIONI	20
2.3 PREPARAZIONE SUPERFICIALE DELL'ACCIAIO.....	20
2.4 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	22
2.4.1 <i>Spettroscopia UV-Vis</i>	22
2.4.2 <i>Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR)</i>	22
2.4.3 <i>Foto calorimetria a scansione differenziale (foto-DSC)</i>	24
2.4.4 <i>Analisi dinamo meccanica (DMTA)</i>	25
2.4.5 <i>Angolo di contatto</i>	26
2.4.6 <i>FESEM</i>	26
2.4.8 <i>Prove di adesione</i>	27
2.4.9 <i>Pencil hardness</i>	27
2.4.10 <i>Durometro Leeb</i>	27
2.4.11 <i>Spettroscopia di impedenza elettrochimica</i>	28
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	29
3.1 CINETICA DI RETICOLAZIONE	29
3.1.1 <i>FTIR</i>	29
3.1.2 <i>Foto DSC</i>	32
3.2 PROPRIETÀ TERMO-MECCANICHE.....	35
3.2.1 <i>DMTA</i>	35
3.2.2 <i>Pencil hardness e durometro Leeb</i>	37
3.3 CARATTERIZZAZIONE DEI COATING	38
3.3.1 <i>Angolo di contatto</i>	38
3.3.2 <i>FESEM</i>	39
3.3.3 <i>Test di adesione</i>	42
3.4 RESISTENZA ALLA CORROSIONE.....	44
3.4.1 <i>Spettroscopia di impedenza elettrochimica e microscopio stereo</i>	44
4. CONCLUSIONE	49
5. BIBLIOGRAFIA	51

1. Introduzione

La corrosione è un fenomeno naturale che provoca il danneggiamento di componenti metallici. Dal punto di vista economico, si ritiene che i costi diretti della corrosione siano equivalenti a circa il 3-4% del prodotto interno lordo (PIL) globale, mentre, dal punto di vista ambientale, circa 560-1200 Mt di CO₂ possono essere attribuite alla sostituzione dell'acciaio corrosivo (1,6-3,4% delle emissioni totali di CO₂) [1].

La corrosione non può essere completamente eliminata, ma la velocità del processo può essere efficacemente ridotta ed è stato stimato che una percentuale compresa tra il 14 e il 33% dei suoi costi potrebbe essere evitata [1]. L'applicazione di rivestimenti organici è un metodo diffuso per proteggere le superfici metalliche dalla corrosione [2]. Un rivestimento anticorrosivo si basa su un agente filmogeno organico, chiamato resina, in cui possono essere dispersi additivi anticorrosivi. Oggi i rivestimenti protettivi presenti sul mercato sono per lo più a base di solventi e, durante il processo di indurimento, essi rilasciano una grande quantità di composti organici volatili (VOCs), che inquinano l'ambiente e causano danni al corpo umano [3]. Per questo motivo, attualmente la ricerca si sta orientando su rivestimenti ecologici polimerizzabili con radiazione UV, privi di solventi e derivati da oli vegetali naturali [3]. Poiché nei film organici puri senza l'aggiunta di cariche, le specie corrosive come l'ossigeno, l'acqua e gli ioni possono facilmente penetrare attraverso i pori del rivestimento e corrodere il substrato metallico, è importante incorporare in essi degli additivi inibitori o sacrificali. Sebbene alcuni inibitori della corrosione sintetici mostrino proprietà anticorrosione favorevoli, la maggior parte di essi è tossica e costosa. Di conseguenza, i ricercatori si sono concentrati sull'esplorazione di inibitori economici, sostenibili e non tossici, come i tannini, che sono un tipo di agente di conversione della ruggine ecologico e naturale, che può servire anche come inibitore della corrosione [4]. Infatti, il tannino è un polifenolo di origine vegetale in grado di chelare gli ioni ferro formando un prodotto che fa da barriera contro la diffusione delle specie aggressive verso il substrato [2].

1.1 Corrosione

Gli acciai al carbonio low-cost sono utilizzati come materiale da costruzione preferenziale in molti settori industriali, in quanto sono considerati un'opzione più economica rispetto alle costose leghe resistenti alla corrosione; d'altra parte, è noto che questi si possono corrodere sotto molte condizioni di esercizio. A causa della corrosione, le proprietà utili del metallo, come la duttilità, la resistenza a trazione, la conducibilità elettrica e l'aspetto superficiale, vengono compromesse [4].

Il termine corrosione designa la graduale degradazione dei materiali a opera di reazioni chimiche o elettrochimiche con l'ambiente circostante che tendono a portare il metallo nella sua forma più stabile di ossido [5].

Si distinguono due forme di corrosione:

- la corrosione a secco o chimica, definita come un attacco chimico del metallo ad opera dei gas atmosferici o liquidi anidri;
- la corrosione umida, durante la quale hanno luogo reazioni elettrochimiche.

Lo studio degli effetti della corrosione umida è di maggiore interesse in quanto la sua velocità è di solito molto maggiore rispetto alla velocità di un attacco chimico sullo stesso metallo alla stessa temperatura [6].

In tutti i processi di corrosione umida possono essere identificate due regioni: la zona anodica o anodo in cui avvengono le reazioni di ossidazione e la zona catodica o catodo dove hanno luogo le reazioni di riduzione [7]. Il processo anodico è la causa diretta del danno alle strutture metalliche, ma affinché si formi una cella di corrosione deve verificarsi anche il processo catodico di consumo degli elettroni liberati durante l'ossidazione e trasportati attraverso l'elettrolita; le due reazioni devono infatti bilanciarsi per mantenere la neutralità di carica del sistema [7]. In *Figura 1* è portata in esempio la corrosione di una barretta di ferro immersa in una soluzione elettrolitica.

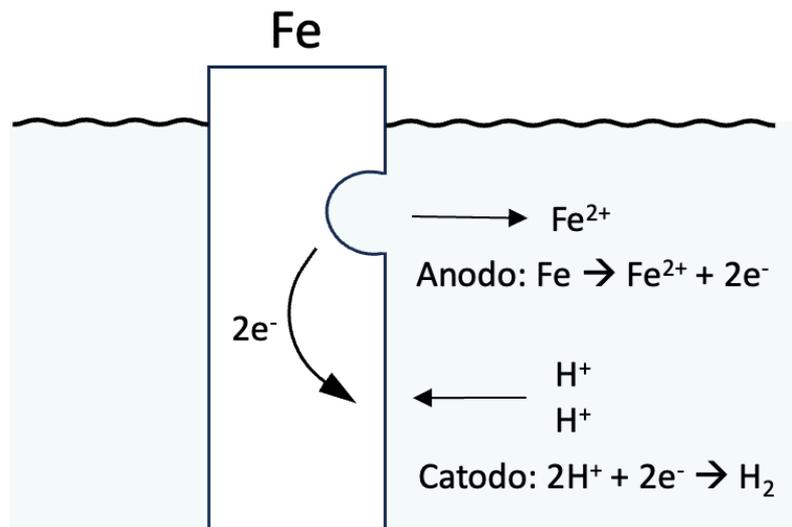


Figura 1: cella di corrosione di una barra di ferro immersa in una soluzione elettrolitica.

In base all'aspetto del metallo corrosivo si possono identificare diverse forme di corrosione umida. Le più comuni sono [7]:

- La corrosione uniforme, che consiste nella degradazione omogenea della superficie del metallo, la quale è completamente in contatto con l'ambiente corrosivo. Esempi di corrosione uniforme sono la corrosione atmosferica e la corrosione dell'acciaio immerso in una soluzione acida [7].
- La corrosione galvanica, ovvero una forma di corrosione accelerata che si verifica quando due metalli diversi sono a contatto in un ambiente aggressivo. In particolare, il metallo più nobile è protetto mentre il metallo con potenziale elettrochimico più negativo viene corrosivo [5].
- La corrosione interstiziale, che avviene in corrispondenza di piccole fessure che si formano ad esempio sotto le teste dei bulloni o tra lamiere sovrapposte, oppure

può verificarsi sotto depositi di prodotti di corrosione o particelle di polvere. L'innesco della corrosione è causato dal gradiente di ossigeno che si forma tra le zone interne ed esterne all'interstizio [5].

- La corrosione per vaiolatura, che è una forma di corrosione circoscritta che si verifica a causa della rottura localizzata del film passivo. Avviene solitamente nei metalli altamente resistenti alla corrosione ed è causata dalla presenza di ioni aggressivi, che compromettono la stabilità del film passivo a partire da quelle aree in cui sono presenti eterogeneità o difetti. Questi ioni poi reagiscono con il metallo producendo dell'acido che aumenta l'aggressività dell'ambiente all'interno della vaiolatura [7].
- La corrosione intergranulare, quindi un attacco localizzato lungo o immediatamente adiacente i bordi di grano. La forza trainante è la presenza di segregazioni, carburi o precipitati nel bordo del grano che lo rendono particolarmente reattivo. Questi, infatti, favoriscono la formazione di coppie galvaniche mentre ostacolano la produzione di uno strato passivante continuo.

L'impatto della corrosione è tri-direzionale: economico, di sicurezza e ambientale.

Dal punto di vista economico, si ritiene che i costi diretti della corrosione siano equivalenti a circa il 3-4% del prodotto interno lordo (PIL) globale [1]. I costi diretti comprendono: costi di sostituzione delle strutture corrose, costi di verniciatura e spese per acquistare costosi materiali resistenti alla corrosione. A differenza dei costi diretti, contabilizzare gli effetti dei costi indiretti è più delicato, in quanto entrano in gioco aspetti più complessi: danni ambientali, perdite di produzione e tempi di inattività, incidenti, contaminazioni dei prodotti, ripercussioni negative sulla reputazione dell'azienda e perdita di quote di mercato. Come regola generale, si ritiene che i costi indiretti siano pari a quelli diretti, perciò il costo totale della corrosione si aggira intorno al 6,2% del PIL mondiale [1]. Secondo la Banca Mondiale, il PIL globale per il 2021 era di circa 96,1 trilioni di dollari, con un conseguente costo della corrosione di circa 6 trilioni di dollari [1].

Tuttavia, ad incidere non sono solo gli elevati costi legati alla corrosione, quanto anche il rischio per la salute associato al potenziale cedimento di strutture e attrezzature e l'impatto ambientale legato alle emissioni di CO₂ necessarie per sostituire l'acciaio deteriorato. Pourbaix e Muylder hanno stimato qualitativamente che tra il 25 e il 33% della produzione annuale di acciaio viene persa una volta in servizio a causa della corrosione. Quindi, se la produzione globale di acciaio è stata responsabile dell'emissione di quasi 3,8 Gt di CO₂ nel 2021 (10,5% delle emissioni totali di CO₂), circa 560-1200 Mt di CO₂ possono essere attribuite alla sostituzione dell'acciaio corroso (1,6-3,4% delle emissioni totali di CO₂) [1].

Considerando l'impatto globale della corrosione, sono state sviluppate diverse strategie per limitarne gli effetti sull'acciaio. In questo modo, è stato stimato che una percentuale compresa tra il 14 e il 33% dei costi potrebbe essere evitata [1].

1.1.1 Inibitori della corrosione

L'uso di inibitori della corrosione è il metodo più semplice ed economico per limitare la corrosione dell'acciaio negli ambienti di lavoro.

Un inibitore è una sostanza che, aggiunta in piccole concentrazioni a un ambiente, riduce efficacemente la velocità di corrosione di un metallo in esso esposto. L'efficienza dell'inibitore, P , è data dall'equazione (1.1), dove CR_0 è la velocità di corrosione in assenza di inibitore e CR è la velocità di corrosione nello stesso ambiente con l'aggiunta dell'inibitore.

$$(1.1) \quad P = \left(CR_0 - \frac{CR}{CR_0} \right) * 100$$

Gli inibitori della corrosione possono essere suddivisi in due macrocategorie [8]:

- Gli scavengers, che riducono la corrosività del mezzo corrosivo eliminando le sostanze aggressive [9];
- gli inibitori di interfaccia che controllano la corrosione formando una pellicola all'interfaccia metallo/ambiente. Possono essere a loro volta classificati in inibitori in fase liquida e in fase vapore. Gli inibitori in fase vapore, noti anche come inibitori volatili della corrosione (VCI), condensano quando entrano in contatto con la superficie metallica e vengono idrolizzati ad opera dell'umidità in modo da liberare ioni protettivi [9]. Gli inibitori in fase liquida sono ulteriormente suddivisi in inibitori anodici, catodici o misti, a seconda del loro impatto inibitorio su ogni specifica reazione elettrochimica [8].

Gli inibitori anodici ostacolano la reazione anodica favorendo la passivazione naturale della superficie metallica e formando uno strato protettivo adsorbito sulla parte metallica [8]. Infatti, questi reagiscono con gli ioni metallici prodotti sull'anodo, formando generalmente idrossidi insolubili che si depositano sulla superficie del metallo come pellicola insolubile e impermeabile. Alcuni esempi di inibitori anodici inorganici sono nitrati, molibdati, cromati di sodio, fosfati, idrossidi e silicati [10].

Gli inibitori catodici agiscono rallentando la reazione catodica (veleni catodici come solfuri e seleniuri che vengono adsorbiti sulla superficie del metallo) o precipitando selettivamente sulle aree catodiche per limitare la diffusione delle specie riducenti in superficie (precipitatori catodici come carbonati di calcio, zinco e magnesio che precipitano come idrossidi insolubili ma anche polifosfati, fosfonati, tannini e lignine) [8].

Gli inibitori misti agiscono limitando sia la reazione catodica che quella anodica. Agiscono attraverso un processo di adsorbimento superficiale, designato come film forming, ovvero questi inibitori sviluppano uno strato protettivo idrofobico che crea una barriera fisica che impedisce l'esposizione della superficie metallica all'ambiente, all'ossigeno o ad altri agenti corrosivi e impedisce l'ulteriore dissoluzione del metallo [10]. La maggior parte degli inibitori misti sono composti organici e tra i più efficaci vi sono acidi organici contenenti O, N, S o composti eterociclici capaci di interagire con la

superficie metallica: attraverso gli eteroatomi gli inibitori si ancorano alla superficie del metallo [8].

Tuttavia, molti degli inibitori più efficaci presentano caratteristiche di tossicità biologica e nocività per l'ambiente. Inoltre, la loro sintesi comporta l'uso di reagenti, solventi e catalizzatori costosi e tossici che rilasciano nell'ambiente grandi quantità di sostanze chimiche indesiderate, con un impatto negativo sul suolo e sulla vita marina. Ciò ha spinto la ricerca verso lo sviluppo di inibitori di corrosione green (GCI) [11]. Affinché un prodotto chimico possa essere approvato come inibitore di corrosione verde, esso deve rispettare i seguenti requisiti: deve essere non bioaccumulabile, biodegradabile e deve avere livello di tossicità marina minimo o nullo [11]. Gli estratti vegetali rispondono a questi requisiti e sono inoltre poco costosi, facilmente reperibili e contengono eteroatomi e/o elettroni π che li rendono adatti come inibitori della corrosione dei metalli [12] e per questo motivo stanno riscuotendo un crescente interesse. Foglie, fiori, frutti, semi o altre parti di piante possono essere le fonti di sostanze inibitorie efficaci. I metodi di estrazione comprendono la macerazione, il riscaldamento a riflusso, l'idrolisi enzimatica e l'estrazione a ultrasuoni e la temperatura di estrazione varia da 60 a 80°C per la maggior parte delle piante [13].

Tuttavia, alcune sfide devono ancora essere affrontate negli studi futuri:

- individuare i parametri ottimali per i processi di preparazione dell'estratto vegetale e identificare alternative ai solventi acidi o alcalini dannosi per la salute umana che a volte vengono utilizzati nella fase di estrazione [11].
- capire quale sito attivo del composto GCI sia effettivamente responsabile degli effetti di inibizione della corrosione. Inoltre, è necessario effettuare ulteriori ricerche per verificare se tali composti sono in grado di inibire la corrosione da soli (isolati) o in combinazione con altri (sinergia) [11].
- sviluppare una conoscenza più profonda dei meccanismi responsabili della protezione dalla corrosione.

Infine, ulteriori difficoltà che stanno rallentando la diffusione dei GCI sono la grande variabilità della composizione e delle proprietà degli estratti vegetali, che dipendono sia dalla fonte sia dalla tecnica di estrazione.

1.1.2 Coating anticorrosione

Un altro metodo economico ed efficiente per la protezione dell'acciaio è l'applicazione di un rivestimento anticorrosione [16]. A differenza degli inibitori, i coatings vengono applicati direttamente sulla superficie metallica garantendo una protezione più uniforme e stabile [14].

I coatings per la protezione dalla corrosione sono principalmente di tre tipi [15]:

- Rivestimenti ceramici: sono noti per la loro resistenza a temperature elevate e alla corrosione, per cui sono spesso utilizzati in ambienti industriali aggressivi, come l'industria chimica e petrolifera. Questi rivestimenti sono composti da materiali

quali ossidi, carburi e nitriti (TiN, CrN...), e sono applicati sulla superficie metallica attraverso tecniche di deposizione come il rivestimento al plasma o la chemical vapour deposition. [15]

- Rivestimenti metallici: consistono in uno strato di metallo protettivo depositato sulla superficie da proteggere attraverso elettrodeposizione o deposizione in fase vapore o zincatura a caldo. Questo metallo protettivo agisce come un anodo sacrificale, offrendo protezione galvanica al substrato.
- Rivestimenti organici: gli ingredienti di una formulazione per la produzione di coatings organici comprendono una resina (o legante), spesso un solvente e a volte cariche e/o additivi.

La resina funge da agente filmogeno che tiene insieme tutti i componenti di una formulazione e permette la formazione di un film continuo e adesivo; consiste di polimeri o oligomeri quali resine alchidiche, epossidiche, poliuretaniche, poliesteri ecc. Tra i materiali citati, il rivestimento epossidico è quello più ampiamente utilizzato grazie alla buona adesione con diversi substrati, alla buona stabilità dimensionale e alla resistenza chimica e alla corrosione a lungo termine [16].

Gli additivi possono essere di due tipi, ovvero quelli coadiuvanti di processo che agiscono durante la polimerizzazione e i modificatori di proprietà che impartiscono particolari caratteristiche al film.

Il solvente agisce regolando la viscosità della formulazione e facilita la deposizione del film; può essere sia un solvente organico oppure semplicemente acqua. L'indurimento della formulazione è poi ottenuto per semplice evaporazione del solvente, nel caso di polimeri termoplastici, o per evaporazione e reticolazione, per i polimeri termoindurenti. I polimeri termoplastici sono però di scarso interesse in quanto producono film con scarsa resistenza ai solventi e con performances non ottimali: elevate prestazioni possono infatti essere ottenute solo usando polimeri ad alto peso molecolare e quindi alta viscosità che rende difficile l'applicazione della vernice.

Questi rivestimenti organici operano formando uno strato protettivo sulla superficie metallica che previene il contatto diretto con l'umidità e i prodotti chimici aggressivi. I requisiti tecnici che questi coating anticorrosivi devono rispettare sono: assenza di porosità, buona adesione con il supporto metallico, resistenza agli stress meccanici esterni e buona duttilità [17]. I vantaggi dei rivestimenti organici includono una vasta gamma di opzioni di colore, la flessibilità, la resistenza chimica e la facilità di applicazione. D'altra parte, i rivestimenti anticorrosivi organici presenti sul mercato sono per lo più a base di solventi e di prodotti di natura fossile [3]. A causa dei crescenti problemi ambientali e degli aumenti del prezzo dei prodotti a base di petrolio, la ricerca sta quindi spingendo verso alternative naturali, ecologiche e prive di solventi, che rispondano ai principi della Green Chemistry, della sostenibilità e dell'economia circolare [18]. In particolare, lo sviluppo di rivestimenti anticorrosione contenenti polifenoli naturali o oli vegetali epossidati reticolabili attraverso la radiazione UV sta riscuotendo un crescente interesse [14].

1.2 Green Chemistry: polimeri bio-based

Per produrre rivestimenti ecologici per la protezione dalla corrosione che rispettino i requisiti di sostenibilità ed il modello di economia circolare, è importante adottare processi e materie prime che rispondano ai principi della Green Chemistry e agli Obiettivi di sviluppo sostenibile dell'Agenda 2030.

Gli Obiettivi di sviluppo sostenibile dell'Agenda 2030 sono 17 obiettivi interconnessi adottati da tutti gli Stati membri delle Nazioni Unite nel 2015 e rappresentano un appello urgente all'azione da parte di tutti i Paesi ad affrontare sfide globali, tra cui quelle del cambiamento climatico e del degrado ambientale [19]. A questo proposito, l'Obiettivo 12 (*Figura 2*) mira a garantire modelli di consumo e produzione sostenibili, fondamentali per combattere la triplice crisi planetaria del cambiamento climatico, della perdita di biodiversità e dell'inquinamento; invece, l'Obiettivo 13 (*Figura 2*) afferma l'importanza di adottare misure urgenti per combattere il cambiamento climatico e le sue conseguenze. Per raggiungere questo obiettivo sono necessarie azioni su più fronti, tra cui la lotta per la riduzione delle emissioni di gas serra e la promozione dell'adozione di processi chimici più puliti e a basse emissioni di carbonio [19].



Figura 2: Obiettivi di sviluppo sostenibile dell'Agenda 2030.

Questi obiettivi di sviluppo sostenibile dell'Agenda 2030 si integrano con i principi della Green Chemistry. Quest'ultimi vennero formulati da Paul Anastas e John Warner nel 1998, quando le questioni ambientali hanno iniziato a emergere in concomitanza con la crescita delle attività industriali. Si tratta di 12 principi che promuovono iniziative eco-sostenibili da applicare a partire dalla progettazione del prodotto, passando per la sua sintesi, utilizzo e la gestione a fine vita, in modo da minimizzare la produzione di sostanze pericolose, solventi e residui tossici e al fine di tutelare la salute degli operatori e all'ambiente [20]. Allo stesso tempo, è possibile riconoscere alcuni vantaggi economici generati dall'adozione della Green Chemistry nei processi chimici industriali, come la riduzione dei costi di stoccaggio e trattamento degli effluenti e il taglio dei risarcimenti per i danni ambientali. Questo è fondamentale, poiché principi che non portano anche benefici a livello economico difficilmente trovano diffusione su larga scala [20].

Quindi, nonostante la crescente attenzione alla tutela dell'ambiente e della salute, continuare a investire in tecniche e politiche industriali ecologiche e sostenibili sarà di fondamentale importanza e, nell'ambito della ricerca sui coating anticorrosivi sostenibili, sarà importante sviluppare processi che rispondano ai principi della Green Chemistry. In quest'ottica, i principi più rilevanti sono:

- Prevenire la produzione di scarti e rifiuti progettando processi di sintesi tali da massimizzare l'incorporazione dei reagenti utilizzati durante il processo (principi 1-2);
- impiegare metodi di sintesi che usano e generano sostanze con tossicità minima o nulla (principi 3-4);
- limitare l'uso di solventi (principio 5);
- usare materie prime rinnovabili (principio 7) [21].

Questi obiettivi possono essere raggiunti utilizzando resine polimeriche naturali come oli vegetali epossidati e sfruttando tecniche di reticolazione sostenibili quali la reticolazione cationica UV.

1.2.1 Oli vegetali epossidati

Le resine epossidiche sono polimeri termoindurenti ampiamente utilizzati in quanto offrono notevoli proprietà fisiche, meccaniche e termiche come un'elevata resistenza specifica, una forza adesiva eccellente e una spiccata resistenza al calore e ai solventi. Vengono impiegate in diversi settori industriali in qualità di adesivi, rivestimenti, materiali isolanti e compositi ad alte prestazioni e rivestono un ruolo fondamentale in vari settori come quello alimentare, dell'imballaggio e farmaceutico [18]. D'altra parte, la resina epossidica più utilizzata è il diglicidil etere del bisfenolo-A (DGEBA), che si ottiene per reazione del bisfenolo A (BPA) con l'epicloridrina. Tuttavia, il BPA è una sostanza reprotossica che può indurre gravi danni al sistema endocrino umano e ha un impatto negativo sulla fauna selvatica [22]. Per questo motivo, nel 2017, è stato inserito nella Candidate List dell'ECHA, ovvero la lista delle sostanze estremamente preoccupanti (SVHC) per la salute e l'ambiente. Le sostanze presenti in questa lista sono candidate ad essere inserite nell'allegato XIV del REACH, che comprende le sostanze che devono ottenere un'autorizzazione specifica per poter essere utilizzate a livello industriale o per essere immesse sul mercato [23].

Inoltre, le resine epossidiche non sono biodegradabili, richiedono elevate concentrazioni per conseguire le prestazioni desiderate e sono relativamente costose.

Le recenti preoccupazioni per i problemi ambientali e il progressivo esaurimento delle materie prime petrolifere hanno attirato l'interesse della ricerca sulla individuazione di alternative biobased. Tra i monomeri biobased, gli oli vegetali sono un'interessante risorsa sostenibile in quanto economici e abbondanti [24]. Sono composti per il 90-95% da trigliceridi con un elevato numero di doppi legami; questi siti insaturi possono essere funzionalizzati con gruppi epossidici e la conversione ottenuta è solitamente superiore al

90% [24]. D'altra parte, la struttura alifatica degli oli vegetali epossidati (EVOs) porta a termoindurenti con basse proprietà termomeccaniche. Uno degli EVOs più utilizzati è l'olio di soia epossidato, una forma modificata di olio di soia che ha subito un processo chimico noto come epossidazione. L'epossidazione degli oli vegetali viene normalmente effettuata facendo reagire i doppi legami dell'olio con un perossiacido (generalmente acido perossiacetico o perossiformico) generato in situ facendo reagire il perossido di idrogeno concentrato con l'acido acetico o formico in presenza di un catalizzatore acido minerale [25]. La formazione del perossiacido avviene in fase acquosa secondo la seguente reazione:



Successivamente, questo perossiacido migra nella fase oleosa e reagisce spontaneamente secondo il seguente schema riportato in *Figura 3*:

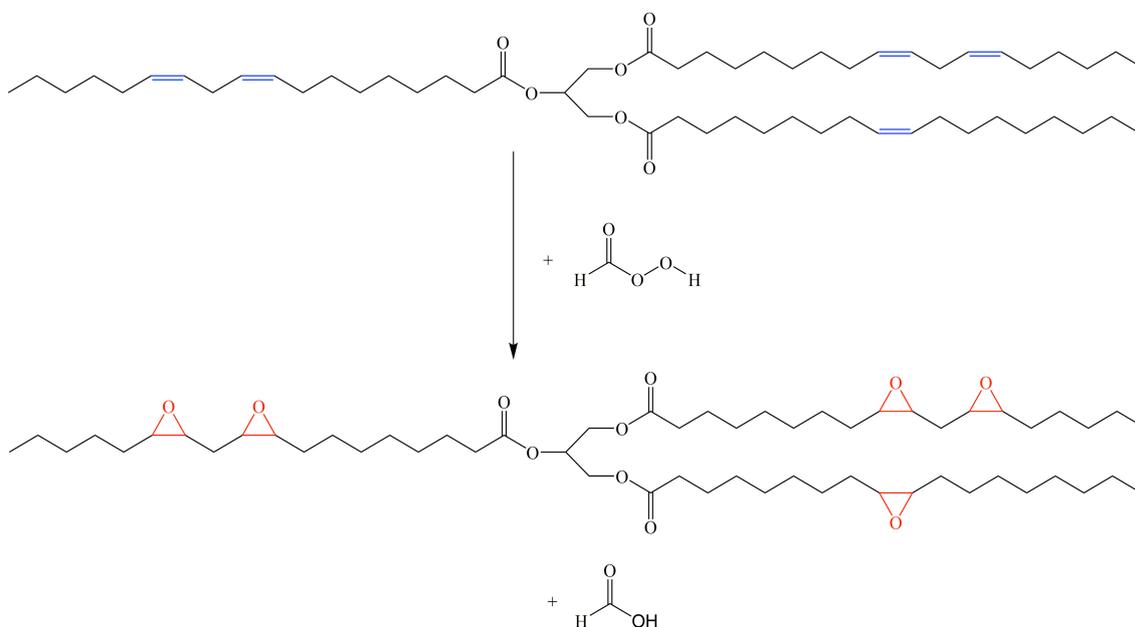


Figura 3: processo di epossidazione dell'olio di soia [25].

In questo modo dei gruppi epossidici vanno a sostituire i doppi legami, formando dei siti più favoriti energeticamente a reagire.

1.2.2 Fotoreticolazione cationica

Numerose tecniche possono essere utilizzate per la reticolazione di un polimero termoindurente. La tecnologia dell'UV curing può essere considerata la più ecologica per l'assenza di emissioni di composti organici volatili (VOCs) e per le condizioni di polimerizzazione non severe [24].

La fotopolimerizzazione cationica fu scoperta nel 1977 da J. Crivello. Egli scoprì che una volta che un fotoiniziatore cationico assorbe la radiazione UV, la molecola dell'iniziatore viene convertita in un acido forte che dà inizio alla polimerizzazione [26]. La maggior parte dei fotoiniziatori cationici sono sali di solfonio o di iodonio, ovvero sono composti ionici formati da un catione organico e un anione inorganico. La componente cationica assorbe la luce, quindi determina la fotosensibilità e la stabilità termica del sale; la componente anionica diventa l'acido forte dopo l'assorbimento UV e definisce la reattività degli ioni propaganti [24].

Un esempio di sale di solfonio è il sale triarilsolfonio esafluoroantimonato, mostrato nella *Figura 4*:

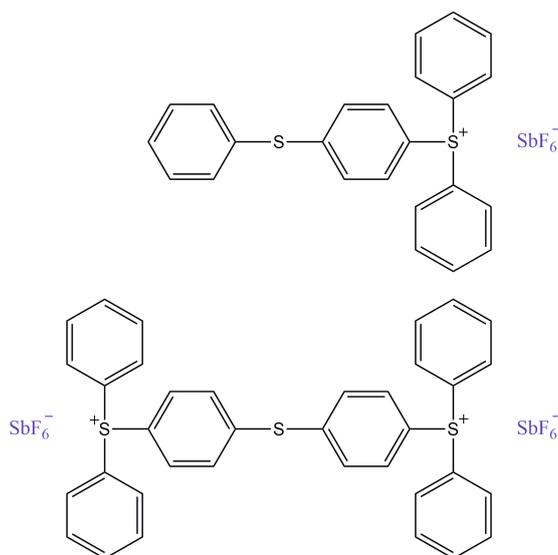


Figura 4: sale di solfonio con la porzione cationica evidenziata in nero e quella anionica in blu [24].

Il meccanismo di reazione per produrre un acido forte a partire da un sale di solfonio è mostrato in *Figura 5*: il fotoiniziatore cationico assorbe la radiazione UV per passare ad uno stato di elettroni eccitati. Ciò fa sì che la molecola subisca sia una scissione omolitica per produrre radicali liberi e cationi radicalici sia una scissione eterolitica per produrre specie cationiche. I cationi e i cationi radicalici reagiscono ulteriormente con specie donatrici di protoni (solventi o monomeri) per formare acidi di Brønsted, che sono le vere specie che agiscono da iniziatore [24].

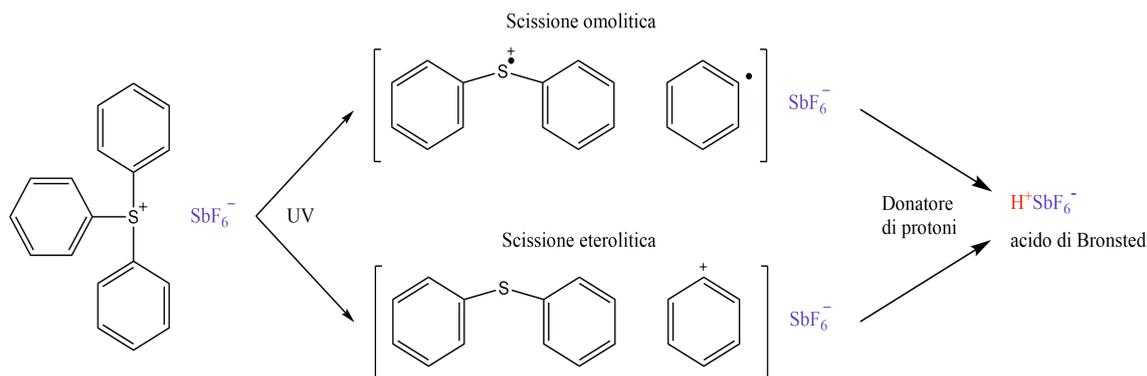


Figura 5: meccanismo di produzione di un acido di Brønsted a partire da un sale [27].

Il meccanismo di polimerizzazione cationica per qualsiasi materiale a base di epossidi è mostrato di seguito (*Figura 6*). Il primo step è la protonazione di un gruppo epossidico ad opera dell'acido fotogenerato. Lo step successivo consiste nell'apertura dell'anello del gruppo epossidico protonato e nel trasferimento di carica a un nuovo gruppo epossidico. Infine, l'ultima fase è la crescita continua della catena fino a quando tutti i monomeri sono consumati, la carica è trasferita a un'altra catena o la reazione è terminata [26].

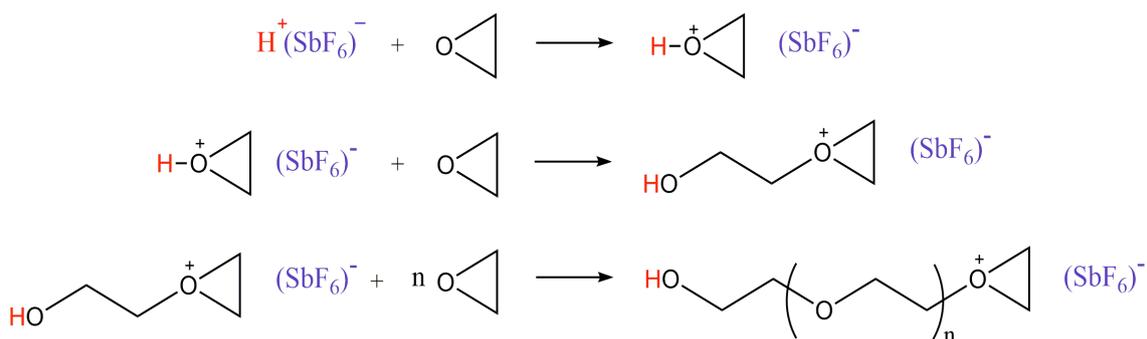


Figura 6: meccanismo di polimerizzazione per apertura di anello di epossidi.

La tecnica di fotopolimerizzazione UV cationica presenta molti vantaggi, tra cui:

- non richiede un'atmosfera inerte poiché la fotopolimerizzazione non è influenzata dall'inibizione dell'ossigeno;
- i monomeri cationici fotocurabili sono generalmente poco tossici e irritanti;
- le resine ottenute possiedono una buona resistenza termica;
- può essere condotta in assenza di solvente (quindi con una bassissima emissione di VOCs) e può avvenire a temperatura ambiente in tempi molto brevi;
- può continuare al buio, poiché le specie acide generate dal fotoiniziatore sono a lunga durata [22].

1.2.3 Tannini

Il nome "tannino" viene utilizzato per una serie di polifenoli naturali e deriva dal francese "tanin", ovvero sostanza conciante; infatti, i tannini sono noti fin dall'antichità, poiché essi erano utilizzati nell'industria conciaria per la concia delle pelli e la produzione di cuoio [28].

In generale, i tannini sono classificati in due grandi gruppi: i tannini idrolizzabili e quelli condensati [28].

I tannini idrolizzabili possono a loro volta essere suddivisi in 2 categorie:

- Gli ellagitannini (*Figura 7*), che contengono il gruppo acido esaidrossidifenico e producono acido ellagico in seguito a idrolisi.

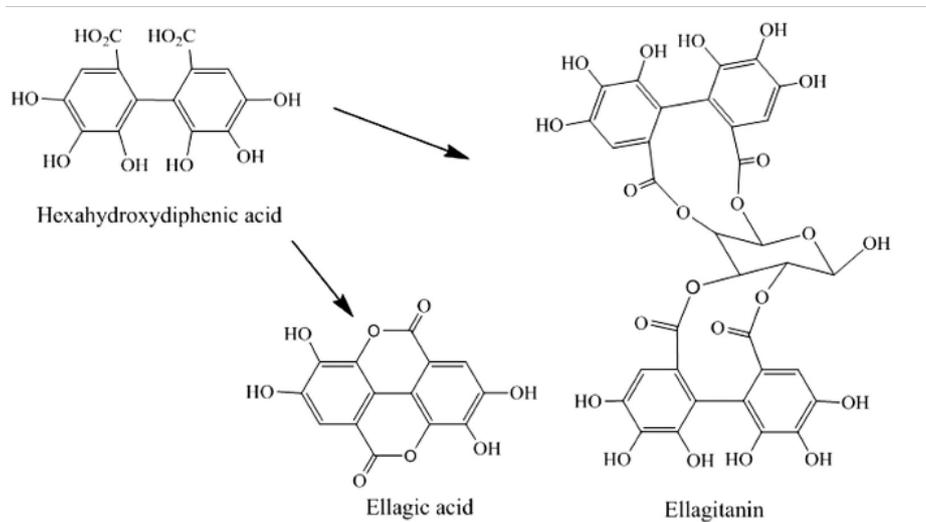


Figura 7: struttura chimica di acido esaidrossidifenico, acido ellagico ed ellagitannino [29].

- I gallotannini (*Figura 8*), che si formano quando l'acido gallico, un monomero polifenolico, si esterifica e si lega al gruppo ossidrilico di un carboidrato poliolicco come il glucosio.

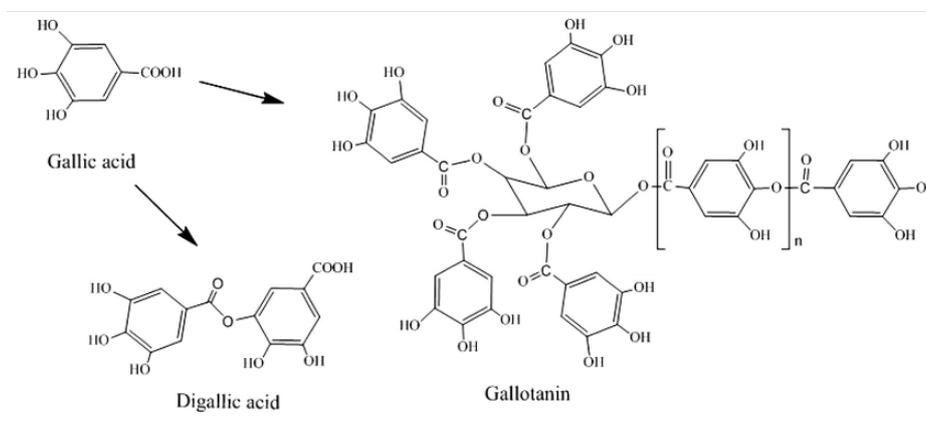


Figura 8: struttura chimica di acido gallico, acido digallico e gallotannino [29].

Un esempio di gallotannino è l'acido tannico (*Figura 9*). La molecola di acido tannico è prodotta dalla condensazione di una molecola di glucosio e cinque molecole di acido digallico, che a loro volta si formano per esterificazione di due molecole di acido gallico. L'acido tannico contiene cinque gruppi pirogallolo e cinque gruppi catecolo, che si possono comportare come siti promotori di legami idrogeno, ionico, di coordinazione o di interazioni idrofobiche.

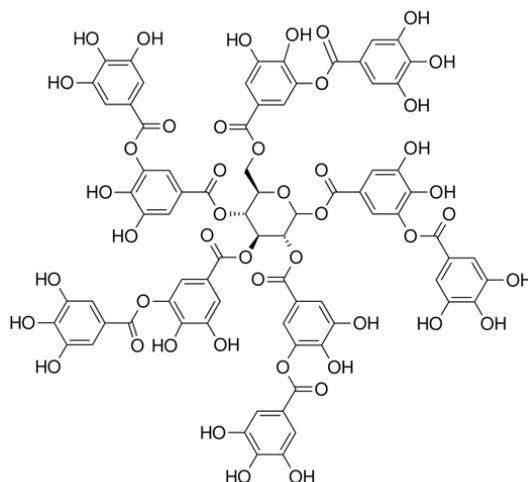


Figura 9: struttura chimica dell'acido tannico [30].

Invece, le proantocianidine o tannini condensati (*Figura 10*) sono un gruppo di polimeri fenolici costituiti da unità di flavanoli legate tra loro. Sono i polifenoli più diffusi nelle piante dopo le lignine.

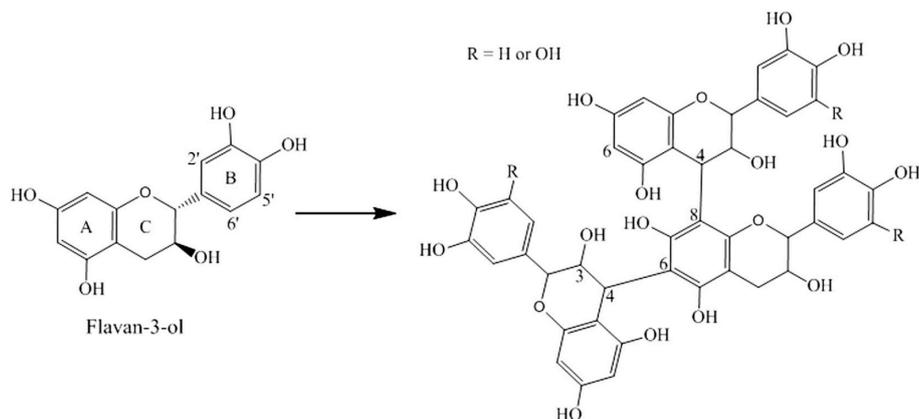


Figura 10: struttura chimica di un tannino condensato [29].

Concentrazioni elevate di tannini si trovano in quasi tutte le parti della pianta, come la corteccia, il legno, le foglie, i frutti, le radici e i semi. Alcune specie vegetali contengono gallotannini o ellagitannini, mentre altre contengono sia tannini idrolizzabili che condensati. Alcune delle specie da cui è possibile estrarre tannini idrolizzabili sono mostrate in *Figura 11* e sono le foglie di ontano (*Alnus rubra*), la buccia di melograno

(*Punica granatum L.*), il castagno (*Castanea sp.*), il mirobolano (*Terminalia phyllantus*), la tara (*Caesalpinia spinosa*) e i divi-divi (*Caesalpinia coraria*) [31].



Figura 11: frutti della tara (*Caesalpinia spinosa*) e dell'ontano (*Alnus rubra*) [32].

Alcune delle specie più importanti utilizzate commercialmente per estrarre i tannini flavonoidi sono (Figura 12): le cortecce di pino (*Pinus radiata*), quercia (*Quercus sp.*), mimosa (*Acacia mearnsii*) o il legno di quebracho (*Schinopsis balansae* o *lorentzii*) [31].



Figura 12: pino (*Pinus radiata*) e mimosa (*Acacia mearnsii*) [32].

È quindi possibile estrarre tannini da diverse piante, ma nella maggior parte dei casi l'efficienza di estrazione e la resa percentuale sono basse (<50%). La resa di estrazione dipende principalmente dalle specie vegetali e dal tipo di solvente utilizzato o dagli additivi aggiunti al solvente. Altri fattori che influenzano la qualità e la quantità dei tannini estratti sono il metodo di estrazione, il tempo e la temperatura di estrazione, il rapporto solvente/solido e la dimensione delle particelle del campione [31].

Negli ultimi anni i tannini (sia quelli idrolizzabili che quelli condensati) sono diventati popolari nell'ambito dei rivestimenti anticorrosivi, tanto da essere i polifenoli più studiati per la protezione dalla corrosione dei metalli. Questi, infatti, possono agire sia come promotori di adesione, sia come convertitori di ruggine sia come inibitori della corrosione

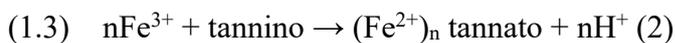
e possono quindi essere usati per ottimizzare le proprietà intrinseche del coating organico e le proprietà di interfaccia substrato-rivestimento [4].

In primo luogo, negli ultimi anni, l'acido tannico è diventato uno degli agenti di conversione della ruggine più diffusi, grazie alla sua non-tossicità e al forte effetto chelante con gli ioni metallici [4]. I convertitori di ruggine reagiscono con le superfici coperte da ossidi di ferro (ruggine) per produrre uno strato superficiale stabile su cui possono essere depositati efficacemente le vernici protettive. Questa procedura è un'ottima soluzione, ad esempio, nel caso di componenti con forme complesse, quando risulta difficoltoso rimuovere completamente la ruggine prima della verniciatura [14]. Alcuni studi hanno dimostrato che i tannini reagiscono con la ruggine in tre fasi.

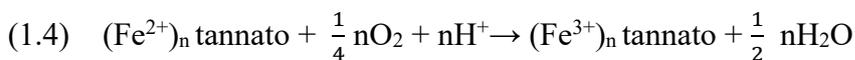
Innanzitutto, la ruggine si dissolve nell'ambiente acido per liberare Fe^{3+} (1.2).



In secondo luogo, a causa della capacità riducente dei tannini, il Fe^{3+} può essere ridotto a ioni Fe^{2+} che possono complessarsi con i tannini per formare tannati ferrosi (1.3).



Infine, i tannati ferrosi vengono convertiti in tannati ferrici in presenza di ossigeno (1.4) [16].



L'acido tannico reagisce con il ferro metallico precipitando tannati ferrici, secondo una cinetica di reazione del primo ordine. Inizialmente, il tannato è costituito solo da mono complessi, ma successivamente si formano complessi di tipo bis-CII (*Figura 13*). Questi tannati costituiscono uno strato protettivo di colore blu-nero con proprietà inibitorie della corrosione [33].

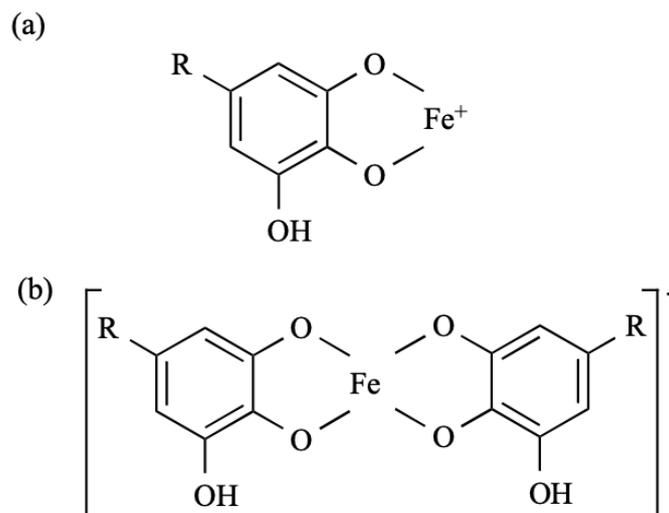


Figura 13: tannato ferrico mono complesso (a) e bicompleso (b).

Pertanto, il trattamento di conversione della ruggine mediante acido tannico può migliorare efficacemente la compattezza dello strato di ruggine, migliorando altresì l'adesione tra i rivestimenti e il metallo arrugginito [4].

Più in dettaglio, il trattamento con acido tannico rafforza efficacemente l'adesione tra il rivestimento e il substrato attraverso la formazione di uno strato di conversione denso e microfessurato. Il miglioramento della compattezza dello strato di ruggine ne aumenta la coesione, mentre le microfessure favoriscono la penetrazione della resina epossidica all'interno dello strato di ruggine; ciò comporta l'aumento dell'area di contatto tra la resina epossidica e lo strato di ruggine e quindi l'aumento della forza di adesione interfacciale per effetto di ancoraggio meccanico [16].

Infine, il tannino può essere incorporato come additivo inibitorio o come pigmento sacrificale nei rivestimenti. Infatti, sebbene il rivestimento crei una barriera tra il metallo e gli ioni corrosivi, esiste la possibilità di infiltrazioni dovute alla rottura del materiale e alla formazione di micropori durante il tempo di indurimento. Inoltre, i coatings organici biobased di tipo EVOs presentano spesso una temperatura di transizione vetrosa bassa, il che significa che c'è molto spazio libero tra le catene polimeriche ed è quindi possibile la diffusione di specie aggressive attraverso esse. Da qui la necessità di incorporare nei rivestimenti epossidici degli inibitori per cercare di aumentarne la resistenza alla corrosione [18]. Come inibitore della corrosione, l'acido tannico può adsorbire sui siti attivi e diminuire efficacemente la velocità di corrosione di un metallo esposto ad ambienti acidi. Inoltre, l'acido tannico può inibire la migrazione ionica e la penetrazione dei mezzi di corrosione, in particolare degli H^+ ; infatti, il complesso tannato-ferrico può bloccare efficacemente i microcanali di penetrazione del mezzo corrosivo impedendo al processo di corrosione di raggiungere il sito di reazione catodica e diminuendo così la velocità della reazione [4].

1.3 Obiettivo Tesi

Lo scopo di questo progetto è quello di studiare una vernice polimerica sostenibile a base biologica, con l'obiettivo di trovare un sostituto dei coatings anticorrosivi organici convenzionali derivanti da fonti fossili e contenenti solvente. Inoltre, al fine di adottare la strada più sostenibile, la tecnologia di reticolazione UV è stata scelta come metodo di reticolazione rispetto alla tradizionale reticolazione termica. L'UV curing comporta infatti un consumo energetico inferiore e non causa emissione di VOCs.

Più in dettaglio, sono state scelte per questo studio delle formulazioni fotoreticolabili contenenti olio di soia epossidato additivato con una soluzione di acido tannico in propilene carbonato. Queste sono state caratterizzate dal punto di vista della cinetica attraverso le analisi FTIR e foto-DSC, mentre le proprietà termo-meccaniche sono state valutate attraverso analisi DMTA, pencil hardness e durometro Leeb.

Le formulazioni sono poi state depositate su campioni di acciaio al carbonio, in modo da valutarne la bagnabilità, l'adesione e le performances protettive rispettivamente attraverso misura dell'angolo di contatto, cross-cut test e spettroscopia di impedenza elettrochimica.

2. Materiali e metodi

2.1 Materiali

Per la preparazione delle formulazioni sono stati utilizzati i seguenti materiali:

- Olio di soia epossidato (ESO, *Figura 14*) con un contenuto di carbonio derivante da fonte bio-based del 100% e con un contenuto di anelli ossiranicici del 6,5-7,5 %, fornito da HOBUM Oleochemicals GmbH, Amburgo, Germania.

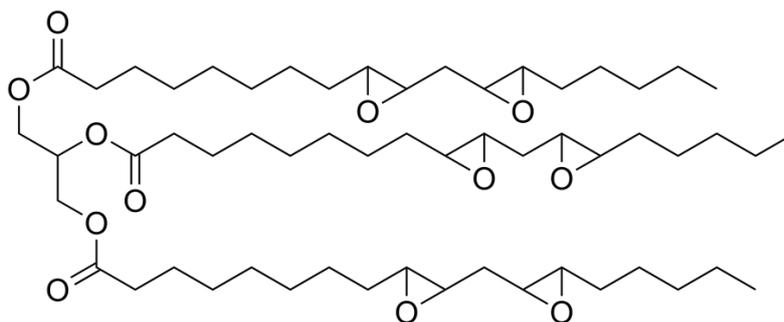


Figura 14: struttura dell'olio di soia epossidato [34].

- Acido tannico Silvatech T80 (T80, *Figura 15*) estratto dalla *Caesalpinia Spinosa* e fornito da SILVATEAM Spa, San Michele Mondovì, Italia. Si presenta come una polvere beige chiaro ed è solubile sia in acqua che in solventi organici, come l'etanolo. Il contenuto di tannino nella frazione secca è del 95% ed il pH varia tra 2,6 e 3. È stato usato come additivo della resina ESO.

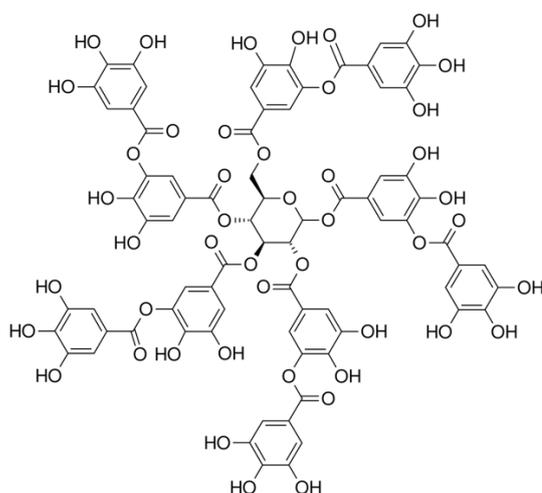


Figura 15: struttura dell'acido tannico [30] e aspetto fisico.

- Propilene carbonato – ReagentPlus[®] (PC, *Figura 16*), con purezza del 99%, fornito da Sigma-Aldrich[®], Saint Louis, USA. È stato usato per solubilizzare il T80.

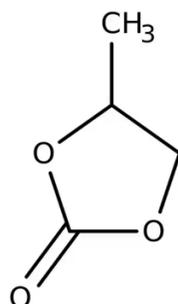


Figura 16: struttura del propilene carbonato [35].

- Il fotoiniziatore a base di sali di triarilsolfonio esafluoroantimonato (*Figura 17*) al 50 wt% in propilene carbonato, forniti da Sigma-Aldrich[®], Saint Louis, USA.

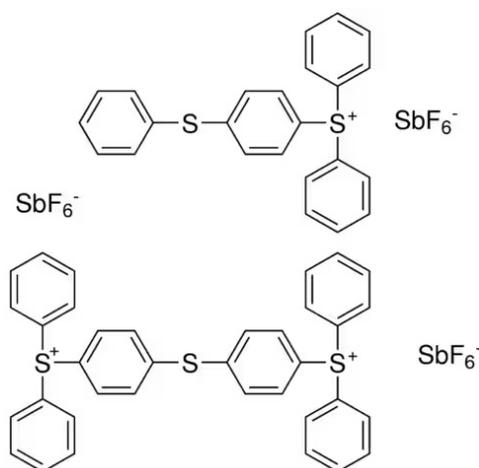


Figura 17: struttura dei sali di triarilsolfonio esafluoroantimonato [24].

L'acciaio su cui sono state depositate le formulazioni è un Q-PANEL[®] steel test substrate di tipo QD, ovvero un acciaio laminato a freddo, a basso tenore di carbonio e con seguente composizione chimica (wt%): Fe > 99, C < 0.15, Mn < 0.60, P < 0.03, S < 0.035. È stato fornito dalla Q-LAB.

2.2 Formulazioni

Innanzitutto, sono state prodotte due soluzioni di acido tannico al 30 wt% e al 40 wt% in propilene carbonato (questo è stato scelto come solvente in quanto è lo stesso presente anche nel fotoiniziatore); per garantire la completa solubilizzazione della polvere di acido tannico nel solvente, le soluzioni sono state inserite in un bagno a ultrasuoni per circa 30 minuti.

Queste soluzioni sono state miscelate in diverse concentrazioni (0, 10, 20, 30 wt%) con l'olio di soia epossidato per produrre le formulazioni riportate in *Tabella 1* e mostrate in *Figura 18*.

Tabella 1: Formulazioni ESO:T80.

Formulazione (wt%)	ESO	T80	PC
ESO:T80_100:0	100	0	0
ESO:T80_90:3	90	3	7
ESO:T80_90:4	90	4	6
ESO:T80_80:6	80	6	14
ESO:T80_80:8	80	8	12
ESO:T80_70:9	70	9	21

Infine, è stato aggiunto il fotoiniziatore al 2 wt% rispetto al contenuto di olio di soia epossidato.



Figura 18: formulazioni ESO:T80_100:0, ESO:T80_90:4, ESO:T80_80:8.

2.3 Preparazione superficiale dell'acciaio

Per caratterizzarne le performances come coating, le formulazioni sono state depositate su provini di acciaio Q-PANEL® di dimensione 1x1 o 2x2 cm.

Innanzitutto, è stato necessario eseguire un pretrattamento superficiale dell'acciaio per pulire e preparare la superficie alla deposizione del coating: un primo set di provini è stato

trattato con sgrassamento e decapaggio, mentre il secondo set con sgrassamento e trattamento al plasma.

In particolare, il primo gruppo di campioni è stato immerso in acetone e posto in vasca a ultrasuoni per 5 minuti a temperatura ambiente ed è stato quindi risciacquato in acqua distillata e asciugato con aria compressa. A questo punto, è stato immerso in una soluzione 2M di HCl per 5 minuti e nuovamente risciacquato e asciugato.

Il secondo gruppo, analogamente, è stato sgrassato per immersione in acetone ed esposizione in un bagno a ultrasuoni per 5 minuti a 25°C. Estratto dall'acetone, è stato sottoposto a trattamento al plasma, in aria, per 10 minuti a 100 W, in un reattore al plasma da tavolo, TUCANO, fornito dalla Gambetti (*Figura 19*).



Figura 19: reattore al plasma a bassa pressione TUCANO.

Sulla superficie trattata è stata infine depositata la formulazione usando una sbarra stendi-film in modo da produrre un coating continuo di spessore tra 50-100 μm . Il coating è stato fotoreticolato per irraggiamento per 60 secondi usando una lampada DYMAX[®] ECE 5000: ciascun campione è stato inserito all'interno della lampada UV ad una distanza di 10 cm dalla sorgente, a cui corrisponde un'energia di 130 mW/cm^2 .

2.4 Tecniche di caratterizzazione

2.4.1 Spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia UV-Vis è una tecnica analitica rapida e non distruttiva che permette di misurare l'assorbimento della radiazione elettromagnetica nella regione ultravioletta e nella regione visibile dello spettro elettromagnetico. È un'analisi attraverso cui è possibile studiare sia quantitativamente sia qualitativamente la composizione chimica, la concentrazione o la purezza di diverse sostanze. In particolare, in questo caso lo spettrofotometro Shimadzu - UV-2600 - UV-VIS Spectrophotometer è stato sfruttato per verificare la competizione di assorbimento nella regione UV di fotoinziatore e acido tannico. Per l'analisi sono state prodotte una soluzione di acido tannico al 2 wt% in propilene carbonato e una soluzione di foto-inziatore al 15 wt% in propilene carbonato, mentre propilene carbonato puro è stato usato come bianco.

2.4.2 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR)

La spettroscopia IR opera attraverso il seguente principio fisico: quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola, questa subisce una transizione da uno stato fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. Le transizioni vibrazionali possono essere di due tipi, stiramento del legame chimico (stretching) o deformazione dell'angolo di legame (bending), ma le uniche vibrazioni visibili sono quelle che comportano una variazione del momento dipolare. Il risultato dell'analisi è uno spettro infrarosso che presenta in ascissa una scala di frequenze espresse in numero d'onda, e in ordinata l'assorbanza. La posizione di un picco su uno spettro è quindi relativa alla frequenza alla quale avviene l'assorbimento di energia. Si possono individuare i seguenti range di interesse nella regione del IR:

- 4000-3000 cm^{-1} : legami con idrogeno (O-H, N-H, C-H ...)
- 3000-2000 cm^{-1} : legami tripli
- 2000-1500 cm^{-1} : legami doppi (C=O, C=C)
- 1500-1000 cm^{-1} : legami singoli (C-Cl, C-O...)
- 1000-400 cm^{-1} : fingerprint

Lo spettro è pertanto caratteristico del complesso di legami posseduti da una molecola e ne permette il riconoscimento.

L'analisi FTIR può essere condotta in trasmissione o in riflessione.

2.4.2.1 FTIR a riflettanza totale attenuata (ATR-FTIR)

La spettroscopia ATR-FTIR o spettroscopia a riflessione totale attenuata è una tecnica usata per esaminare campioni solidi e liquidi senza complicate tecniche di preparazione.

Durante l'analisi la superficie di campionamento è pressata sulla superficie superiore di un cristallo trasparente all'IR e con alto indice di rifrazione, che permette alla radiazione di essere riflessa all'interno molte volte secondo il principio della riflessione totale. Ad ogni riflessione, la radiazione IR penetra all'interno del campione di una quantità finita attraverso la cosiddetta onda evanescente. Dopo svariate riflessioni, l'onda viene raccolta all'uscita dal cristallo e analizzata.

Questa tecnica di analisi è stata usata per registrare gli spettri ATR-IR dell'acido tannico (polvere), dell'olio di soia epossidato (liquido viscoso) e delle varie formulazioni, sia depositate sul cristallo nella forma di liquidi viscosi, sia nella forma di coating reticolati su provino in acciaio. Per condurre l'analisi sono stati utilizzati lo spettrometro Thermo Scientific NicoletT iS50 FT-IR in configurazione ATR (*Figura 20*) e il software Omnic Spectra. Per ogni analisi sono stati raccolti 32 spettri con una risoluzione di 4 cm⁻¹ nell'intervallo 4000-600 cm⁻¹.



Figura 20: spettrometro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR in configurazione ATR.

2.4.2.2 FTIR real time

L'analisi FTIR real time è stata impiegata per studiare la cinetica di fotoreticolazione: esponendo la formulazione alla radiazione UV e seguendo la riduzione del picco di assorbimento relativo al gruppo epossidico è possibile monitorare in tempo reale l'avanzamento della reazione di apertura di anello.

In particolare, per calcolare la percentuale di conversione è stata utilizzata la seguente formula (2.1):

$$(2.1) \quad \text{conversione (\%)} = \frac{\left(\frac{A_{epoxy}}{A_{rif}}\right)_{t=0} - \left(\frac{A_{epoxy}}{A_{rif}}\right)_t}{\left(\frac{A_{epoxy}}{A_{rif}}\right)_{t=0}} * 100$$

dove A_{epoxy} corrisponde all'area del picco a ~830 cm⁻¹, relativo all'anello epossidico, mentre A_{rif} corrisponde all'area di un picco di riferimento non influenzato dal processo

della fotoreticolazione; in questo caso si è scelto il picco a $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$, relativo allo stretching del gruppo C=O.

Per condurre l'analisi sono stati usati lo spettrometro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR (*Figura 21*), il software Omnic Spectra e la lampada UV Hamamatsu Lightningcure™ LC8. L'analisi in oggetto è stata ripetuta tre volte per ogni formulazione.



Figura 21: spettrometro FT-IR collegato alla lampada UV.

2.4.3 Foto calorimetria a scansione differenziale (foto-DSC)

L'analisi foto-DSC fornisce informazioni sulla cinetica di fotoreticolazione di una resina e sulla quantità di energia termica coinvolta nella reazione. In particolare, la fotoreticolazione per apertura di anelli epossidici è una reazione esotermica, per cui lo strumento opera misurando la quantità di calore da estrarre dal campione affinché questo si mantenga alla stessa temperatura del riferimento inerte. Il campione consiste in un crogiolo di alluminio da $40\ \mu\text{l}$, aperto e contenente una quantità di formulazione tra gli 8 mg e i 13 mg, mentre come riferimento si è utilizzato un crogiolo vuoto (*Figura 22*). Ciascuna prova, della durata di 15 minuti, consta di 4 step: 2 minuti di buio e 5 minuti di irraggiamento seguiti da ulteriori 2 minuti di lampada spenta e 5 minuti di irraggiamento. Il secondo step di irraggiamento serve per verificare che la reticolazione sia andata a completamento e per generare la baseline. L'analisi è stata condotta in triplicato e le prove sono state eseguite in isoterma a temperatura di 25°C e sotto flusso di azoto di 40 ml/min . Il risultato è un grafico che presenta il flusso di calore (W/g) in funzione del tempo (s). Per condurre l'analisi sono stati usati lo strumento Mettler TOLEDO DSC (*Figura 23*), il software STARe e la lampada UV Hamamatsu Lightningcure™ LC8 che emette radiazione UV con massima intensità ($\sim 100\text{ mW/cm}^2$) alla lunghezza d'onda di 365 nm .



Figura 22: cella di misura con crogioli di campione e riferimento.



Figura 23: Mettler TOLEDO DSC.

2.4.4 Analisi dinamo meccanica (DMTA)

L'analisi DMTA permette di caratterizzare le proprietà viscoelastiche dei materiali polimerici. Durante la prova il materiale viene sottoposto ad uno stress (o deformazione) sinusoidale e risponde con una deformazione (o stress) anch'essa sinusoidale ma sfasata di un angolo δ , compreso tra 0° e 90° . Quantificare δ permette di determinare il contributo di comportamento elastico, espresso come modulo conservativo E' , e di comportamento viscoso, espresso attraverso il modulo dissipativo E'' , del materiale. Il rapporto tra modulo dissipativo e conservativo è detto fattore di smorzamento o $\tan(\delta)$; per convenzione, la temperatura alla quale cade il massimo della $\tan(\delta)$ corrisponde alla temperatura di transizione vetrosa (T_g) del materiale. Inoltre, il valore di modulo conservativo nella regione di plateau gommoso permette di stimare la densità di reticolazione del polimero secondo l'equazione (2.2); infatti, una volta superata la T_g , le proprietà elasto-meccaniche residue sono correlate solamente alla parte reticolata del materiale polimerico.

$$(2.2) \quad \nu_c = \frac{E'}{3RT}$$

Dove ν_c è la densità di reticolazione in mol/m^3 , E' è il modulo conservativo nella zona di plateau gommoso, R la costante universale dei gas pari a $8,314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ e $T(\text{K}) = T_g + 50^\circ\text{C}$.

L'analisi (in triplicato) è stata svolta usando lo strumento Triton Technology – TTDMA in modalità tension (*Figura 24*). I campioni sono stati sottoposti ad una deformazione sinusoidale dello 0,02%, con frequenza di 1 Hz. Inoltre, sono stati testati in un range di temperatura tra i -50 e 80°C , con una velocità di riscaldamento di $5^\circ\text{C}/\text{min}$. I provini analizzati sono stati prodotti in stampi di dimensione $\sim 17 \times 8 \times 1 \text{ mm}$ per fotoreticolazione della resina in seguito ad irraggiamento di 60 s a 130 mW/cm^2 in lampada DYMAX[®] ECE 5000.

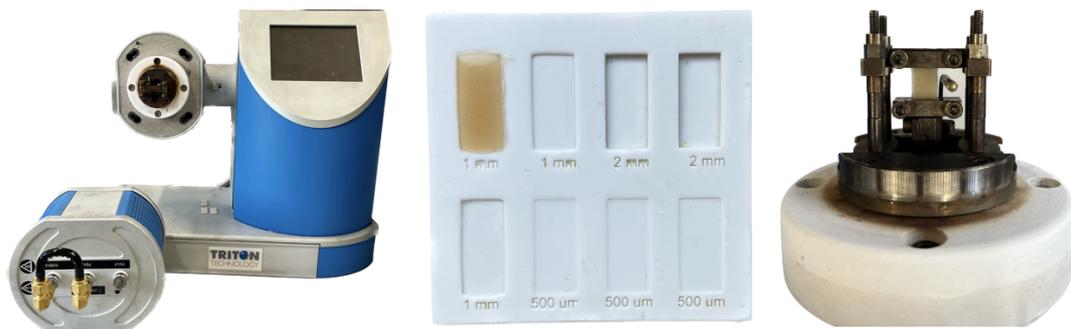


Figura 24: strumento TTDMA, stampo e sistema di afferraggio del provino.

2.4.5 Angolo di contatto

L'analisi, ripetuta tre volte per ogni formulazione, è stata eseguita usando lo strumento Kruss-drop shape analyzer e depositando una goccia di acqua ultrapura sulla superficie dei campioni di acciaio trattati con decapaggio e rivestiti con il coating. L'angolo θ formato tra il solido su cui è depositata la goccia e la tangente alla superficie della goccia stessa è usato per determinare la bagnabilità del materiale: quando $0^\circ < \theta < 90^\circ$ la superficie è definita bagnabile o idrofila, mentre per $\theta > 90^\circ$ la superficie è definita non bagnabile o idrofobica. In questo caso specifico, l'analisi è stata utilizzata per valutare l'influenza dell'acido tannico (polifenolo) sulla idrofobicità del coating a base di olio di soia epossidato.

2.4.6 FESEM

Il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM, Zeiss Supra 40, Oberkochen, Germany) sfrutta l'effetto dell'emissione di campo per generare un fascio di elettroni focalizzato che permette di ottenere immagini ad alta risoluzione della superficie di un campione; in questo caso è stato utilizzato per registrare immagini del coating e studiarne la morfologia.

Per eseguire l'analisi è stato prima necessario metallizzare con platino per 15 secondi la superficie dei campioni di acciaio rivestiti, di dimensione 1x1 cm. Sono poi stati impostati i seguenti parametri di misura: working distance di 3,5 mm, aperture size di 20 μm ed electron high tension (EHT) voltage di 3 kV. Le immagini sono state ottenute usando gli elettroni secondari, che meglio mettono in evidenza la topologia superficiale.

2.4.8 Prove di adesione

Per valutare l'adesione dei coating al substrato metallico è stato utilizzato lo strumento Elcometer 107 - Cross Hatch Cutter e sono stati seguiti i seguenti metodi di prova standardizzati:

- Cross-cut test (EN ISO 2409): vengono introdotti nel rivestimento undici tagli paralleli e altri undici tagli perpendicolari ai primi, quindi vengono rimosse tutte le particelle del film non più aderenti. L'area tagliata viene esaminata visivamente e l'adesione viene stimata a seconda della percentuale di superficie affetta dal distacco del rivestimento.
- Tape test (ASTM D3359): si esegue un motivo a reticolo con undici tagli perpendicolari, poi si applica un nastro sensibile alla pressione; una volta rimosso, l'adesione viene valutata in funzione della percentuale di coating distaccato.

Per valutare visivamente l'adesione del coating, i campioni sono stati esaminati al microscopio ottico Reichert-Jung MeF3 della Leyca Microsystems Srl.

2.4.9 Pencil hardness

Il test di pencil hardness permette di determinare in modo rapido e non invasivo la durezza di un coating organico depositato su substrato metallico.

Il test è stato eseguito secondo la procedura descritta nella normativa ASTM D3363-22: la matita, tenuta saldamente contro il coating con un angolo di 45°, è stata spinta lontano dall'operatore per un tratto minimo di 6,5 mm. Il processo, iniziato con la matita più dura, viene ripetuto scendendo nella scala di durezza (Figura 25) fino a identificare la matita che non incide il film.

$6B - 5B - 4B - 3B - 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H$
Softer Harder

Figura 25: scala di durezza delle matite.

2.4.10 Durometro Leeb

Il durometro HMO Leeb portatile della Sauter GmbH (Figura 26) è stato utilizzato per stimare la durezza dei coating organici, per l'occasione depositati con uno spessore di ~500 μm su vetrini portaoggetti. La sonda contenente il corpo di impatto sferico è stata posizionata sulla superficie di prova e successivamente la sferetta è stata rilasciata con una forza definita. L'impatto con la superficie ha provocato il rimbalzo della sferetta. La durezza del coating è stata stimata dallo strumento in termini di numero di durezza Leeb,

definito come rapporto tra la velocità di rimbalzo e la velocità di impatto moltiplicato per 1000.



Figura 26: durometro HMO Leeb portatile della Sauter GmbH.

2.4.11 Spettroscopia di impedenza elettrochimica

Le misure di corrosione sono state eseguite dal Coating & Corrosion Lab nel Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Trento.

La cella usata per le misure EIS ha la seguente configurazione:

- pannello di acciaio rivestito che funge da elettrodo di lavoro;
- elettrodo di riferimento di Ag/AgCl (+207 mV SHE);
- contro elettrodo di platino;
- soluzione acquosa di solfato di sodio al 0,3 wt%.

I campioni sono stati tenuti immersi nella soluzione in esame per un totale di 7 giorni, analizzando un'area di prova pari a $1,0 \text{ cm}^2$. Inoltre, è stato applicato alla cella un segnale di circa 15 mV (picco-picco) di ampiezza nell'intervallo di frequenza 10^5 - 10^{-2} Hz. L'impedenza elettrochimica è stata valutata usando il potenziostato Autolab PGSTAT302N della Metrohm.

3. Risultati e discussione

Le diverse formulazioni sono state innanzitutto caratterizzate in termini di cinetica di reticolazione, reattività e proprietà termo-meccaniche post reticolazione. In seguito, si è caratterizzata la performance delle stesse nella forma di coating depositati su substrato di acciaio.

3.1 Cinetica di reticolazione

La cinetica di reticolazione è stata studiata per avere informazioni sulla reattività delle diverse formulazioni, studiare l'influenza dell'acido tannico sulla reazione e per identificare il tempo ottimale di fotoreticolazione necessario per produrre un film stabile.

3.1.1 FTIR

Dapprima sono stati registrati gli spettri ATR FTIR di acido tannico, olio di soia epossidato e della formulazione ESO:T80_70:9 (Figura 27).

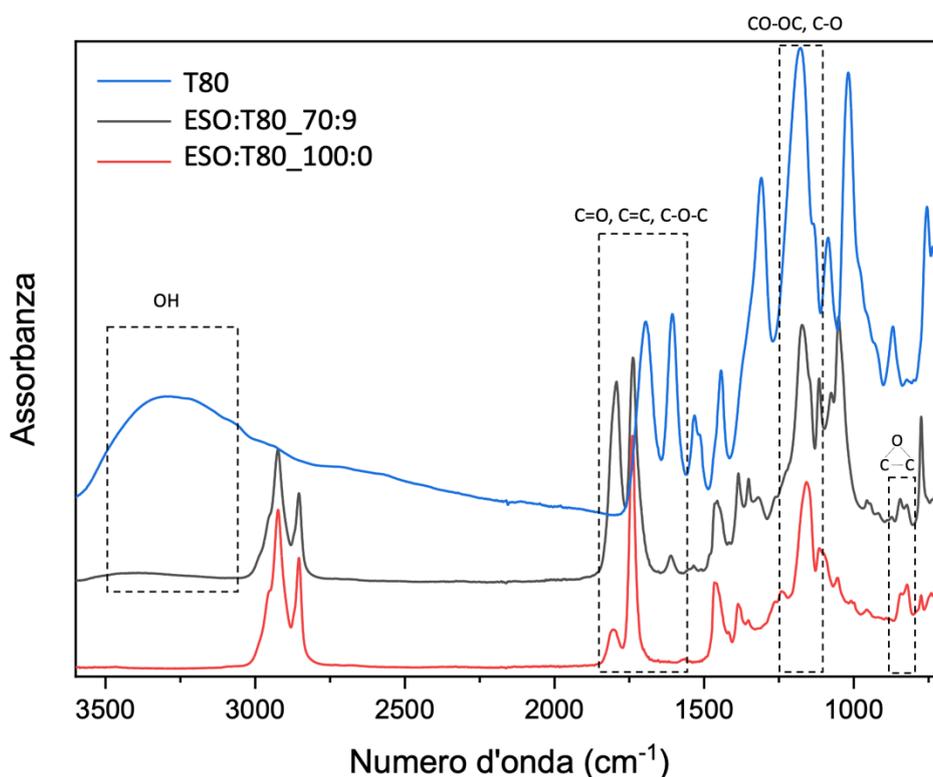


Figura 27: spettri ATR-FTIR di T80, ESO:T80_70:9, ESO:T80_100:0.

Dall'analisi degli spettri sono stati indentificati i seguenti picchi caratteristici (Tabella 2), alcuni dei quali poi utilizzati per gli studi cinetici.

Tabella 2: picchi caratteristici e corrispettivi gruppi funzionali.

Numero d'onda (cm ⁻¹)	Gruppo funzionale
750	C-H anello aromatico
840-760	epossido
1200	C-O-C estere e C-O fenolo
1600-1400	C=C anello aromatico
1720	C=O estere
1800	C=O carbonato
3400-3200	O-H

Successivamente è stata eseguita un'analisi FTIR real time per lo studio della cinetica di reticolazione: in *Figura 28* sono riportati gli spettri FTIR delle sei formulazioni pre-reticolazione (t=0) e dopo 180 secondi di esposizione alla radiazione UV.

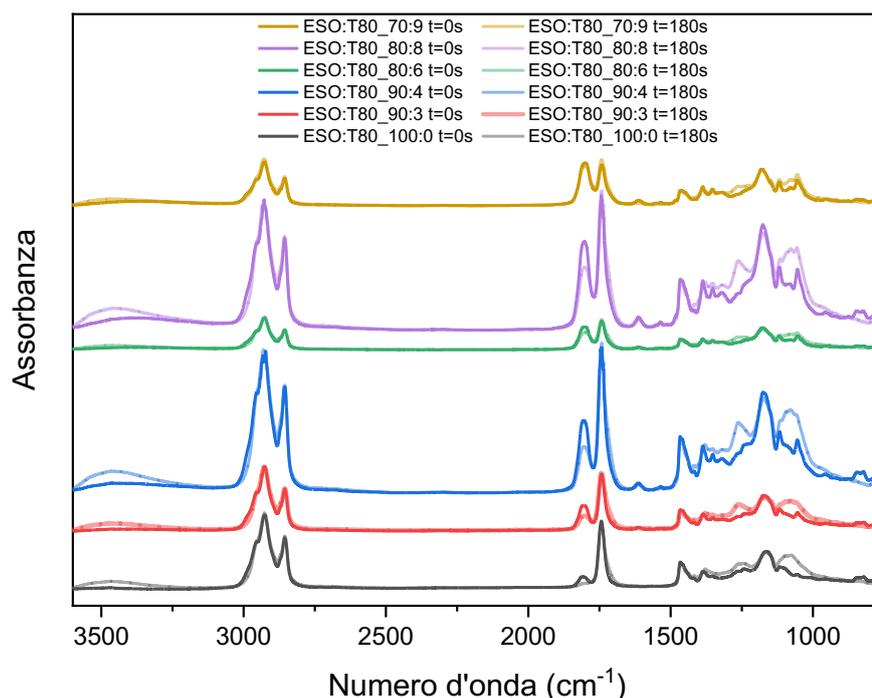


Figura 28: spettri FTIR pre e post curing.

Poiché la fotoreticolazione della matrice di olio di soia epossidato avviene per apertura dell'anello epossidico (vedi *Figura 6*), la percentuale di reticolazione è stata stimata valutando la riduzione dell'area del picco di riferimento dell'eossido, individuato ad un numero d'onda di ~ 830 cm⁻¹. La scomparsa del picco è messa in evidenza in *Figura 29*, che rappresenta un ingrandimento dello spettro IR nella regione tra 880-780 cm⁻¹.

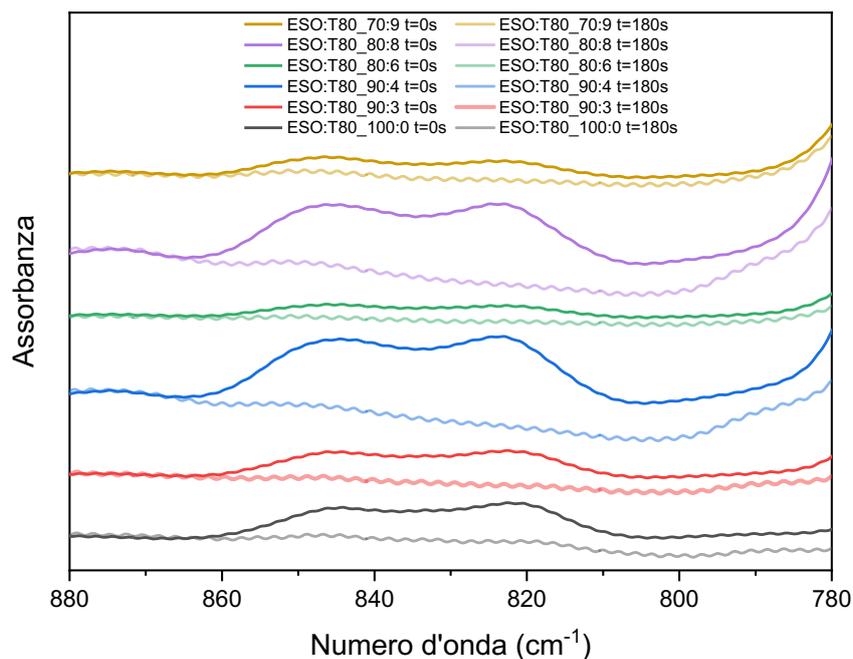


Figura 29: picco di riferimento dell'epossido pre e post fotoreticolazione.

Il picco a $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$, relativo allo stretching simmetrico del legame C=O, è stato invece scelto come picco di riferimento inerte nel calcolo della percentuale di conversione; questo, infatti, non è influenzato dal processo di reticolazione come osservabile nello spettro IR (*Figura 28*). Usando l'equazione (2.1), sono stati ottenuti i risultati riportati in *Figura 30* e nella tabella seguente (*Tabella 3*)

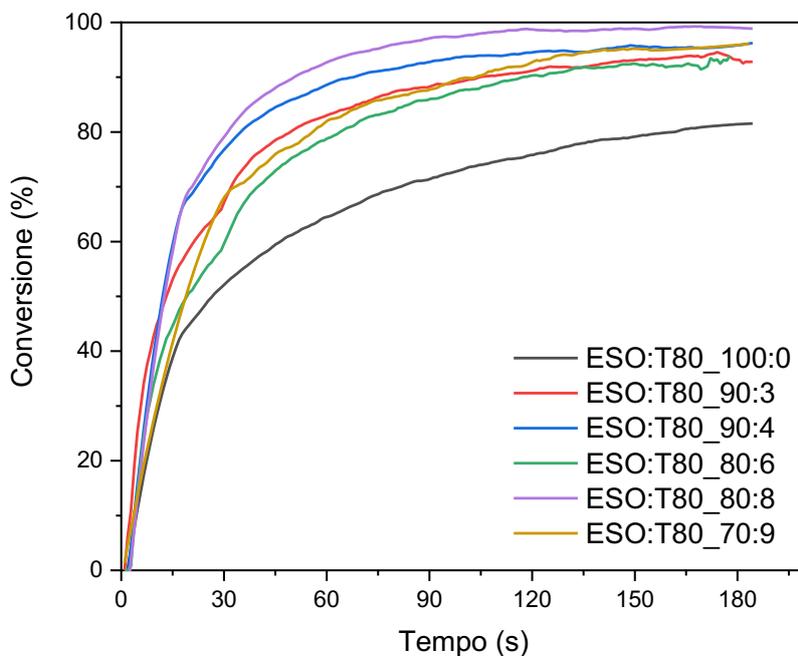


Figura 30: percentuale di conversione degli anelli epossidici in funzione del tempo di esposizione alla radiazione UV.

Tabella 3: percentuali di conversione dell'anello epossidico a diversi tempi di irraggiamento per le diverse formulazioni ESO:T80

ESO:T80 (wt%)	% conversione (picco 830 cm ⁻¹)			
	30 s	60 s	90 s	120 s
100:0	55 ± 2	66 ± 1	72 ± 2	77 ± 2
90:3	75 ± 5	86 ± 2	87 ± 1	91 ± 2
90:4	80 ± 2	90 ± 1	93 ± 2	95 ± 3
80:6	70 ± 2	82 ± 2	87 ± 1	92 ± 2
80:8	83 ± 7	93 ± 2	94 ± 4	99 ± 2
70:9	70 ± 1	84 ± 4	88 ± 2	93 ± 6

Dai valori riportati in tabella è possibile osservare come la percentuale di conversione della formulazione ESO:T80_100:0 sia inferiore rispetto alla conversione delle formulazioni contenenti anche l'acido tannico. Questo risultato è confermato anche dall'analisi foto-DSC, come spiegato di seguito.

3.1.2 Foto DSC

Le curve ottenute dall'analisi foto-DSC sono riportate in *Figura 31*. Esse mostrano l'andamento del flusso di calore rilasciato in seguito alla fotoreticolazione per apertura di anello in funzione del tempo.

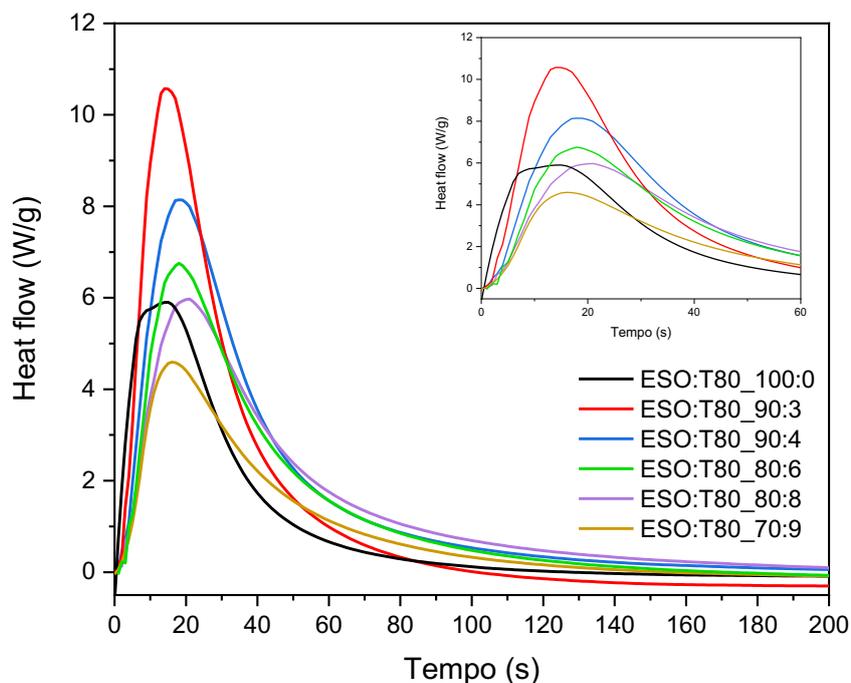


Figura 31: curve DSC rappresentanti il flusso di calore di fotoreticolazione nel tempo.

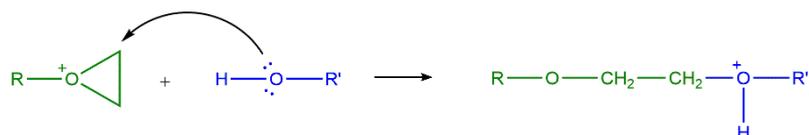
In *Tabella 4* sono riportati i valori medi con corrispettiva deviazione standard di h_{peak} (massimo della curva), t_{peak} (tempo impiegato per raggiungere l' h_{peak}) e di entalpia (integrale della curva).

Tabella 4: valori di h_{peak} , t_{peak} e di entalpia per le formulazioni ESO:T80.

ESO:T80 (wt%)	h_{peak} (W/g)	t_{peak} (s)	Entalpia (J/g)
100:0	$5,6 \pm 1,2$	$10,3 \pm 4,4$	$171,7 \pm 21,3$
90:3	$9,8 \pm 1,2$	$13,3 \pm 0,5$	$332,0 \pm 13,0$
90:4	$8,1 \pm 0,5$	$17,2 \pm 0,9$	$312,1 \pm 5,9$
80:6	$7,2 \pm 3,2$	$16,1 \pm 1,0$	$279,6 \pm 49,5$
80:8	$5,4 \pm 0,6$	$20,7 \pm 0,6$	$253,9 \pm 21,9$
70:9	$4,5 \pm 0,2$	$17,0 \pm 2,3$	$195,3 \pm 1,2$

Dai valori di entalpia riportati in tabella è possibile osservare come la formulazione ESO:T80_100:0 presenti un minore calore totale di reticolazione rilasciato rispetto alle altre formulazioni contenenti anche l'acido tannico. Questo risultato è in accordo con quello dell'analisi FTIR (vedi *Tabella 3*) ed è spiegabile tenendo conto del fatto che quando la polimerizzazione cationica degli epossidi viene effettuata in presenza di alcoli (l'acido tannico è un polifenolo) si attiva il cosiddetto meccanismo del monomero attivato [25]. Questo meccanismo è illustrato nelle equazioni (3.1) e (3.2): durante la polimerizzazione, lo ione epossidico in crescita subisce un attacco nucleofilo da parte dell'alcol per dare un etere protonato (3.1).

(3.1)



La carica di quest'ultima specie viene neutralizzata ad opera di un altro gruppo epossidico (3.2) che determina la terminazione della catena polimerica in crescita e il trasferimento di catena della specie propagante.

(3.2)



La ripetizione di questo processo rigenera un gruppo terminale idrossido che continua i processi di terminazione e trasferimento. L'effetto complessivo è di un'accelerazione della reticolazione e della conversione degli anelli epossidici e una riduzione della densità di reticolazione.

Un'ulteriore osservazione riguarda il tempo di raggiungimento del picco di flusso di calore: il valore di t_{peak} pare aumentare in seguito all'aggiunta di acido tannico nella resina epossidica. Questo è spiegabile analizzando il risultato della spettroscopia UV-Vis mostrato in *Figura 32*:

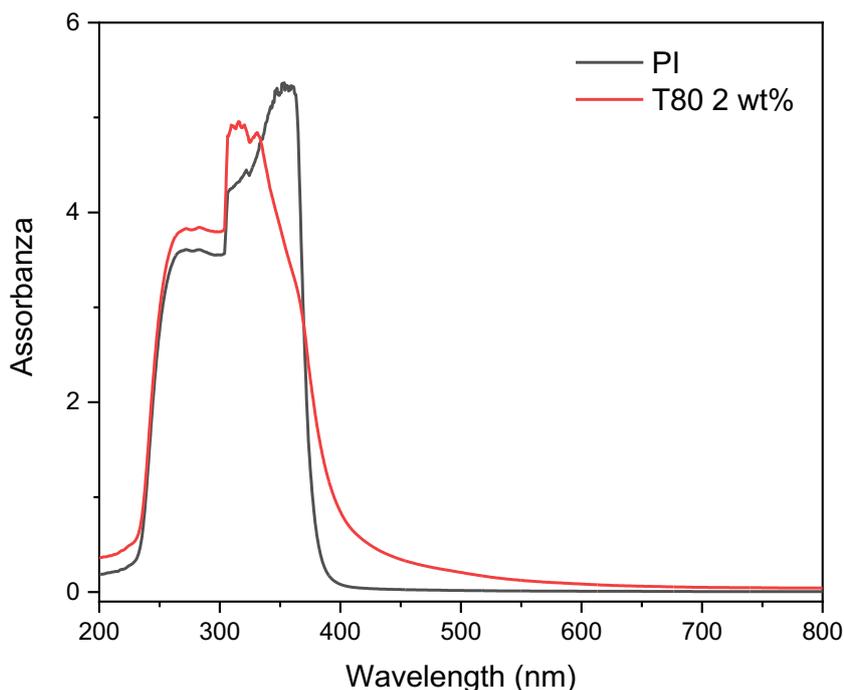


Figura 32: spettro UV-Vis di fotoiniziatore e acido tannico.

Dallo spettro si osserva come acido tannico e fotoiniziatore assorbano radiazioni di circa uguale lunghezza d'onda, con picco di assorbimento a 315 nm e 353 nm rispettivamente per il T80 e l'iniziatore. Questo significa che tra i due attori c'è competizione nell'assorbimento della radiazione UV e questo può portare ad un ritardo nella fotoreticolazione. D'altra parte, si può ulteriormente osservare come il t_{peak} non sia influenzato solo dalla presenza di acido tannico ma anche dal contenuto di solvente. Sembra infatti che all'aumentare del contenuto di propilene carbonato il t_{peak} tenda a diminuire, creando un effetto antagonista rispetto all'esito dato dall'aumento di acido tannico. Questo potrebbe essere legato alla diminuzione di viscosità in seguito all'aggiunta del solvente: in una formulazione meno viscosa le catene hanno maggior mobilità e riescono più facilmente ad interagire col fotoiniziatore.

3.2 Proprietà termo-meccaniche

Per analizzare l'applicabilità delle formulazioni come coating è stato studiato il loro comportamento in temperatura e la loro durezza post reticolazione.

3.2.1 DMTA

L'analisi DMTA, eseguita sui campioni reticolati, ha permesso di seguire l'andamento delle proprietà viscoelastiche del materiale all'aumentare della temperatura. In *Figura 33* è mostrata l'evoluzione con la temperatura del fattore di smorzamento $\tan(\delta)$, mentre in *Figura 34* è rappresentato l'andamento del modulo conservativo E' al riscaldamento.

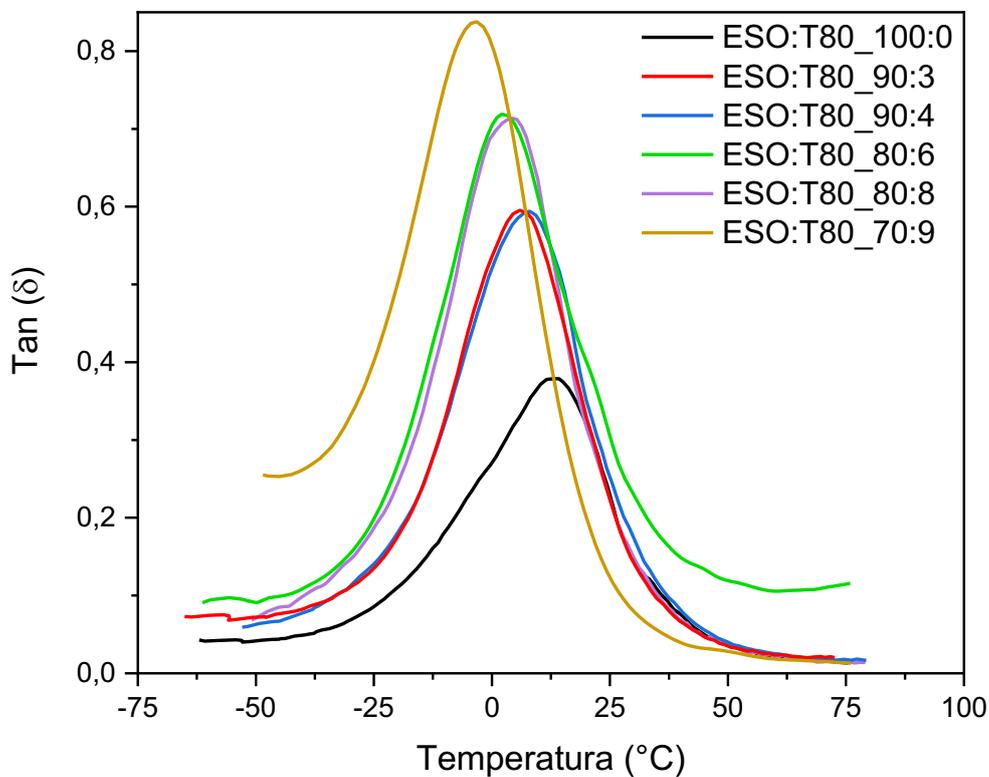


Figura 33: andamento del fattore di smorzamento in funzione della temperatura da analisi DMTA.

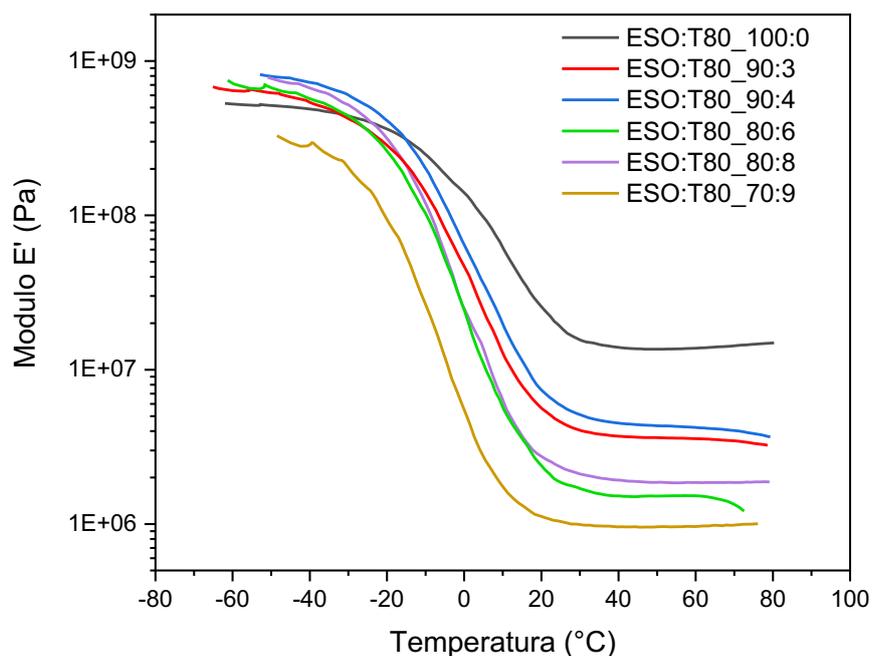


Figura 34: evoluzione del modulo conservativo E' con la temperatura da analisi DMTA.

In *Tabella 5* sono riassunti i valori medi con corrispettiva deviazione standard della Tg, valutata come massimo della curva di $\tan(\delta)$, del modulo E' a $T=T_g+50$ e della densità di reticolazione calcolata secondo l'equazione (2.2).

Tabella 5: Tg, modulo E' a $T=T_g+50$ e densità di reticolazione ricavati con analisi DMTA.

ESO:T80 (wt%)	Tg (°C)	Modulo E' (KPa)	ν_c (mol/m ³)
100:0	13 ± 3	14428 ± 1698	1720 ± 190
90:3	5 ± 3	3791 ± 417	462 ± 47
90:4	7 ± 2	4272 ± 62	519 ± 10
80:6	2 ± 1	1709 ± 165	215 ± 25
80:8	4 ± 1	1779 ± 95	217 ± 12
70:9	-5 ± 2	877 ± 110	114 ± 8

Dai risultati si evince che la Tg del materiale diminuisce all'aumentare del contenuto di acido tannico e, soprattutto, di solvente. Infatti, riordinando le formulazioni in funzione del contenuto di propilene carbonato otteniamo una riduzione quasi lineare della temperatura di transizione vetrosa, come mostrato in *Tabella 6*:

Tabella 6: Tg delle formulazioni in funzione del contenuto di solvente.

ESO:T80 (wt%)	Propilene carbonato (wt%)	Tg (°C)
100:0	0	13 ± 3
90:4	6	7 ± 2
90:3	7	5 ± 3
80:8	12	4 ± 1
80:6	14	2 ± 1
70:9	21	-5 ± 2

Dai dati riportati in *Tabella 5* si osserva inoltre come anche il modulo E' e la densità di reticolazione diminuiscano all'aumentare del T80 e del solvente; infatti, il meccanismo del monomero attivato, che si aziona durante la reticolazione in presenza dell'acido tannico, fa sì che la densità di reticolazione diminuisca a causa dei continui trasferimenti di catena. Questo determina un aumento del volume libero tra le catene e quindi una riduzione della Tg. Sembra quindi che l'aggiunta di acido tannico comporti una riduzione della resistenza del coating alla diffusione degli agenti corrosivi.

3.2.2 Pencil hardness e durometro Leeb

I valori di durezza misurati nei due test sono riportati in *Tabella 7*.

Tabella 7: valori di durezza Leeb e di pencil hardness delle varie formulazioni ordinate secondo il contenuto di solvente.

ESO:T80 (wt%)	Propilene carbonato (wt%)	Pencil hardness	Durezza Leeb (HLD)
100:0	0	4H	324 ± 93
90:4	6	3H	288 ± 58
90:3	7	F	248 ± 55
80:8	12	H	242 ± 65
80:6	14	F	213 ± 36
70:9	21	HB	200 ± 45

Da questi risultati si può constatare come i valori di durezza meccanica diminuiscano all'aumentare del contenuto di solvente.

3.3 Caratterizzazione dei coating

I coatings sono stati caratterizzati in modo da valutare le proprietà della resina base e l'influenza dell'acido tannico su adesione, bagnabilità e morfologia superficiale.

3.3.1 Angolo di contatto

In *Figura 35* è mostrato il profilo della goccia depositata sulla superficie dell'acciaio rivestito con le diverse formulazioni.



Figura 35: profili delle gocce depositate sull'acciaio rivestito per la misura dell'angolo di contatto.

I risultati della misura dell'angolo di contatto sono riportati in *Tabella 8*.

Tabella 8: valori medi di angolo di contatto misurati sulle gocce di acqua ultrapura depositate sull'acciaio rivestito.

ESO:T80 (wt%)	Angolo di contatto (Deg)
100:0	85,4 ± 0,7
90:3	84,7 ± 2,4
90:4	85,2 ± 0,4
80:6	85,9 ± 2,7
80:8	86,1 ± 0,8
70:9	86,1 ± 0,3

Dai risultati è possibile osservare come la formulazione ESO:T80_100:0 crei una superficie idrofoba, dato l'angolo di contatto vicino ai 90°. L'aggiunta di acido tannico, cioè di un polifenolo contenente numerosi gruppi OH, avrebbe potuto causare un incremento dell'idrofilia del film. Le misure di angolo di contatto hanno invece evidenziato come la presenza del tannino non influenzi la bagnabilità della superficie; infatti, l'additivo rimane nel bulk della formulazione e non influenza quindi le proprietà di superficie. Questo è un risultato potenzialmente positivo in quanto è importante che il rivestimento abbia buona idrofobicità affinché possa essere usato per applicazioni quali coating anticorrosivi.

3.3.2 FESEM

Di seguito sono riportate le immagini FESEM della superficie dei campioni di acciaio trattati con decapaggio e rivestiti. Sono state ottenute usando gli elettroni secondari che permettono di mettere in evidenza le caratteristiche morfologiche superficiali del materiale. Da queste immagini ad alta risoluzione è possibile osservare la presenza di micro-pori nel coating (*Figure 36 e 37*), che sembrano però diminuire man mano che la concertazione di acido tannico aumenta (*Figura 38*).

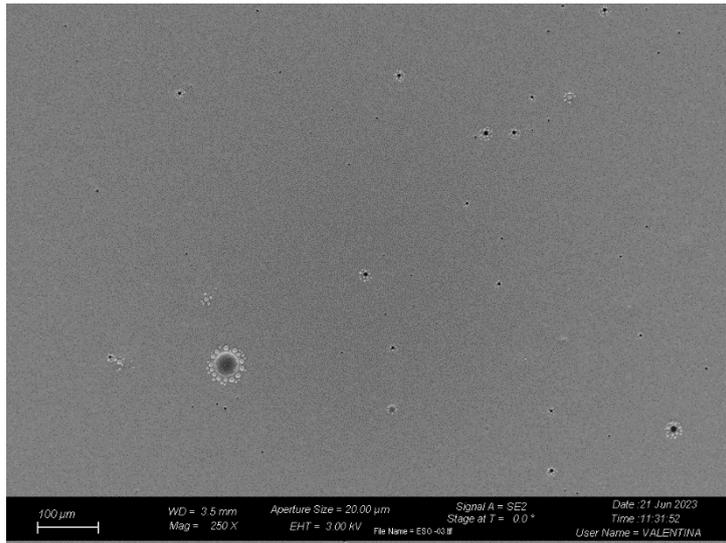


Figura 36: morfologia superficiale del coating di formulazione ESO:T80_100:0.

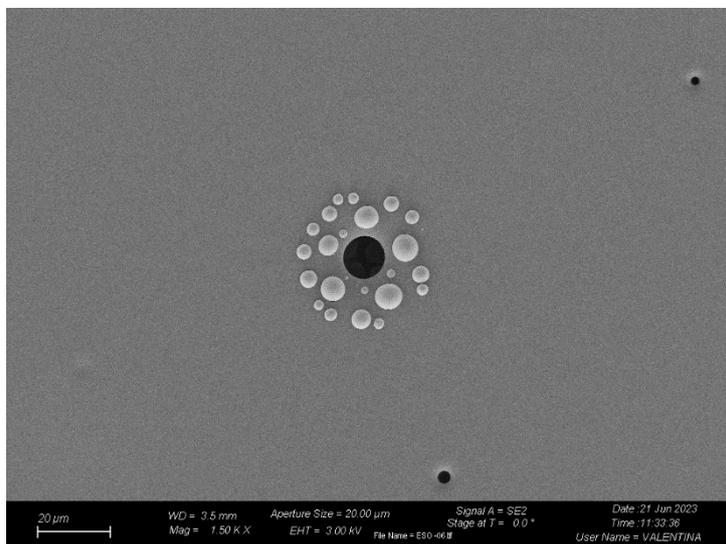


Figura 37: ingrandimento di un poro nel coating di formulazione ESO:T80_100:0.

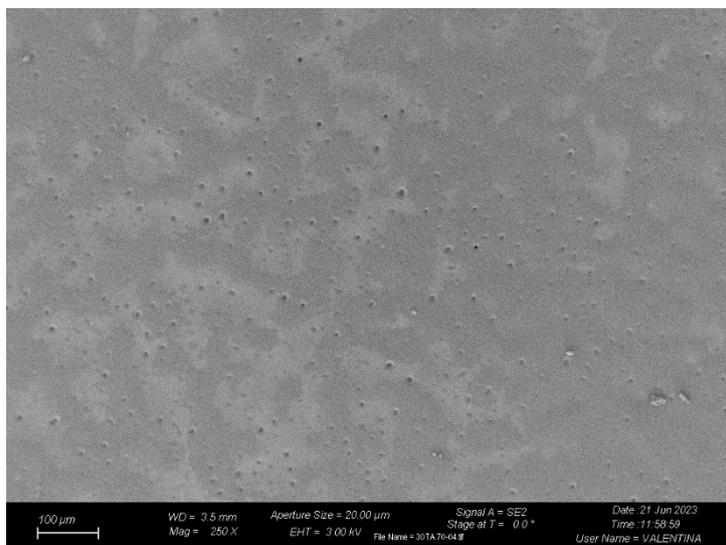


Figura 38: immagine della superficie del coating di formulazione ESO:T80_70:9.

In *Figura 39 e 40* sono mostrate le immagini FESEM rispettivamente delle formulazioni ESO:T80_90:3 e ESO:T80_70:9, in cui si osservano difettosità microscopiche come segregazioni di tannino e bolle.

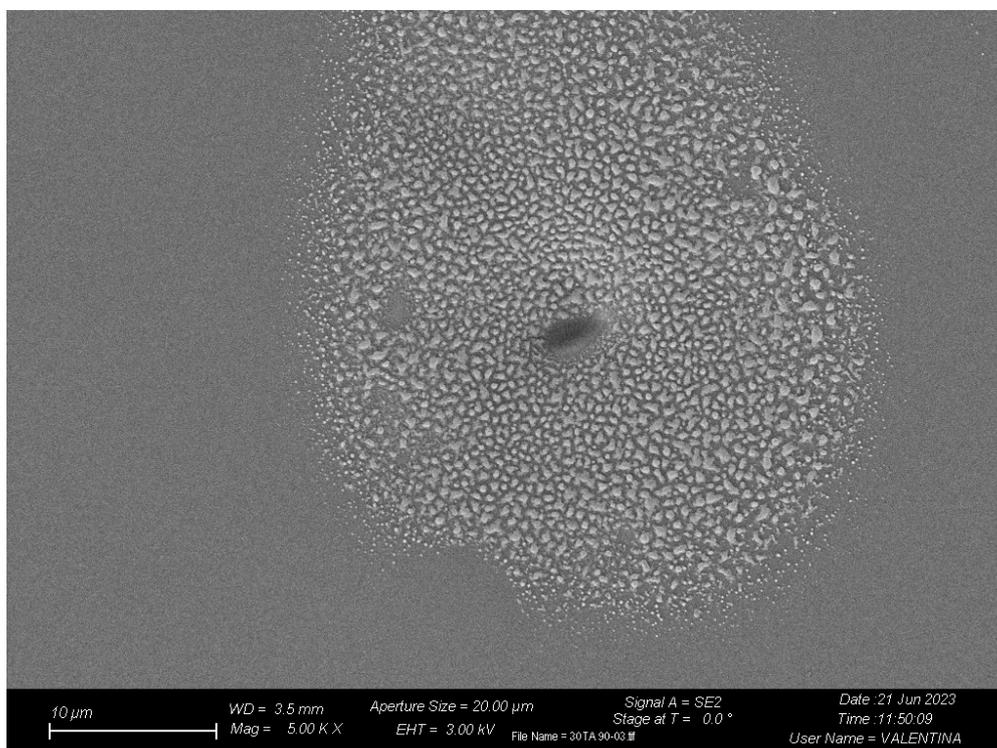


Figura 39: ingrandimento su difettosità del coating ESO:T80_90:3.

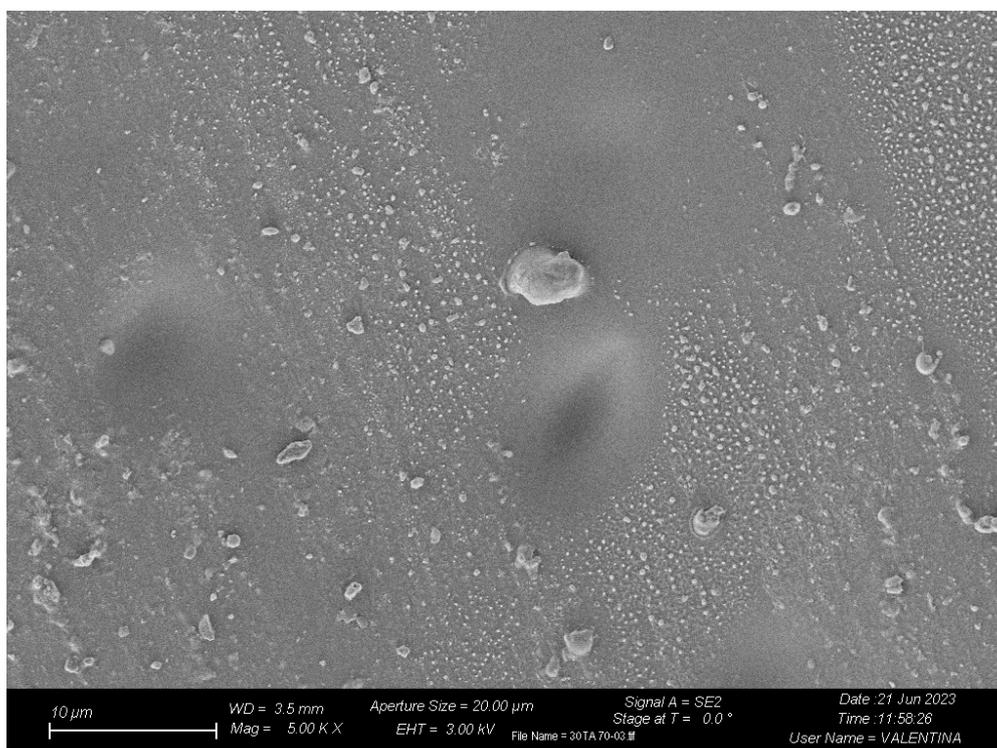


Figura 40: ingrandimento su difettosità del coating ESO:T80_70:9.

3.3.3 Test di adesione

Il test di adesione è stato eseguito sia su provini di acciaio plasmati e poi rivestiti, sia su quelli decapati prima della deposizione del rivestimento.

I campioni ESO:T80_100:0 hanno sofferto il distacco del coating in seguito al tape test (Figura 41).

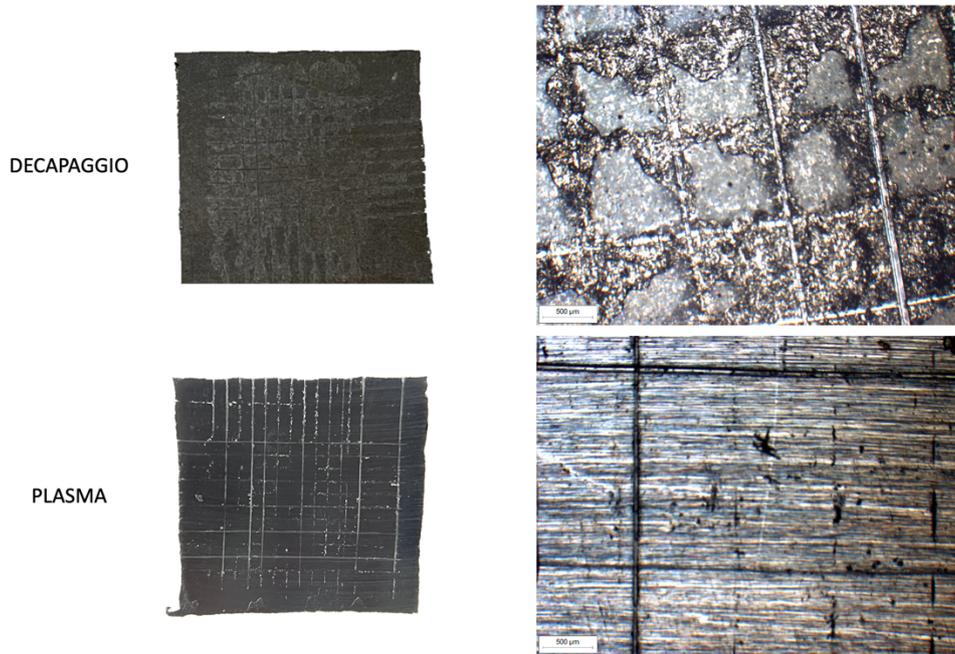


Figura 41: coating ESO:T80_100:0 dopo cross-cut test su acciaio decapato vs acciaio trattato col plasma.

I campioni contenenti tannino non hanno subito perdita del rivestimento dopo l'applicazione del nastro adesivo. Sono allora stati classificati secondo normativa EN ISO 2409 del Cross-cut test (Tabella 9).

Tabella 9: classificazione dei campioni secondo normativa del Cross-cut test.

ESO:T80 (wt%)	Decapaggio	Plasma
100:0	5	5
90:3	1	2
90:4	0	2
80:6	0	1
80:8	0	1
70:9	0	1

Il miglioramento dell'adesione in seguito ad aggiunta di T80 era attesa visto il largo utilizzo dei tannini come promotori di adesione [16].

Inoltre, i campioni che avevano subito pretrattamento per decapaggio hanno mostrato un'adesione leggermente migliore rispetto ai campioni trattati col plasma: le *Figure 42 e 43* mettono a confronto il risultato del cross cut test in campioni decapati e plasmati.

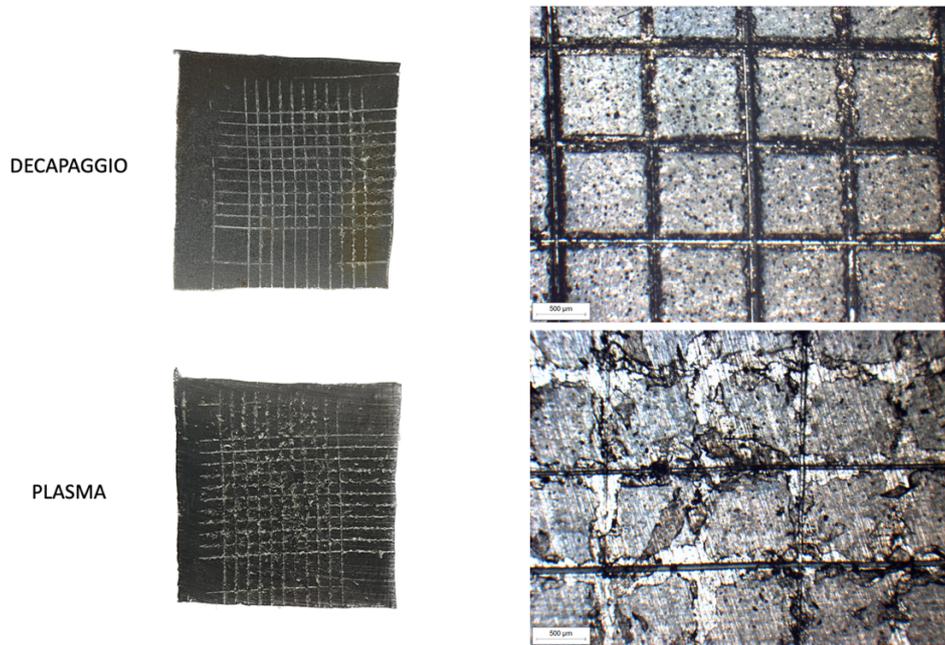


Figura 42: coating ESO:T80_90:3 dopo cross-cut test su acciaio decapato vs acciaio trattato col plasma.

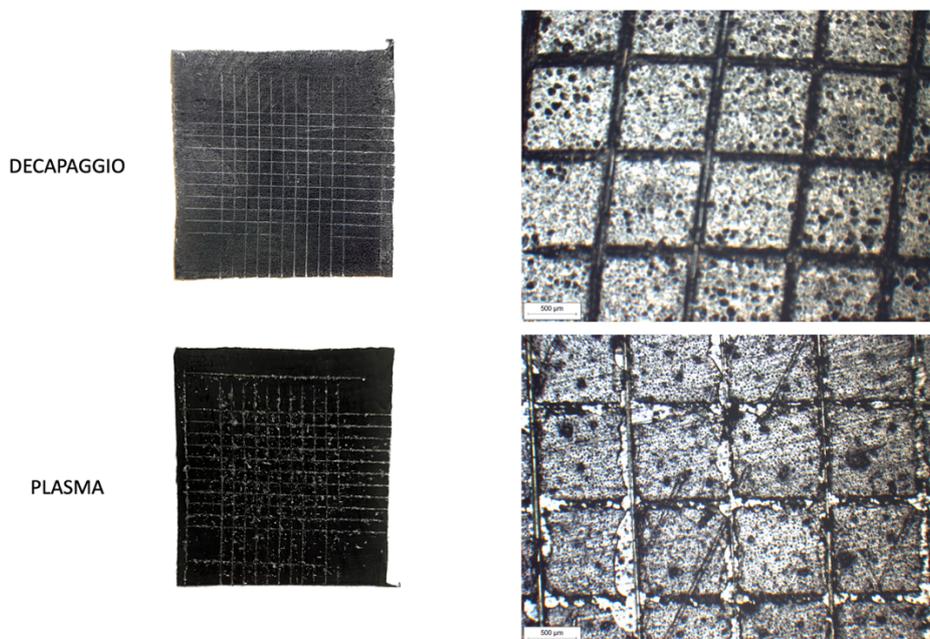


Figura 43: coating ESO:T80_70:9 dopo cross-cut test su acciaio decapato vs acciaio trattato col plasma.

3.4 Resistenza alla corrosione

È stato valutato l'effetto dell'acido tannico sul comportamento alla corrosione della resina di base e l'applicabilità delle diverse formulazioni come rivestimenti anticorrosivi.

3.4.1 Spettroscopia di impedenza elettrochimica e microscopio stereo

3.4.1.1 Campioni decapati

I risultati dell'analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica effettuata ad un'ora dal contatto dei campioni con la soluzione di prova sono raccolti nei grafici di Nyquist (curve blu) e Bode modulo (rosse) mostrati nelle *Figure 44-49*. Nelle stesse figure sono inoltre riportare le immagini della superficie dei campioni acquisite al microscopio stereo rispettivamente dopo 1 ora e 24 ore di contatto con la soluzione.

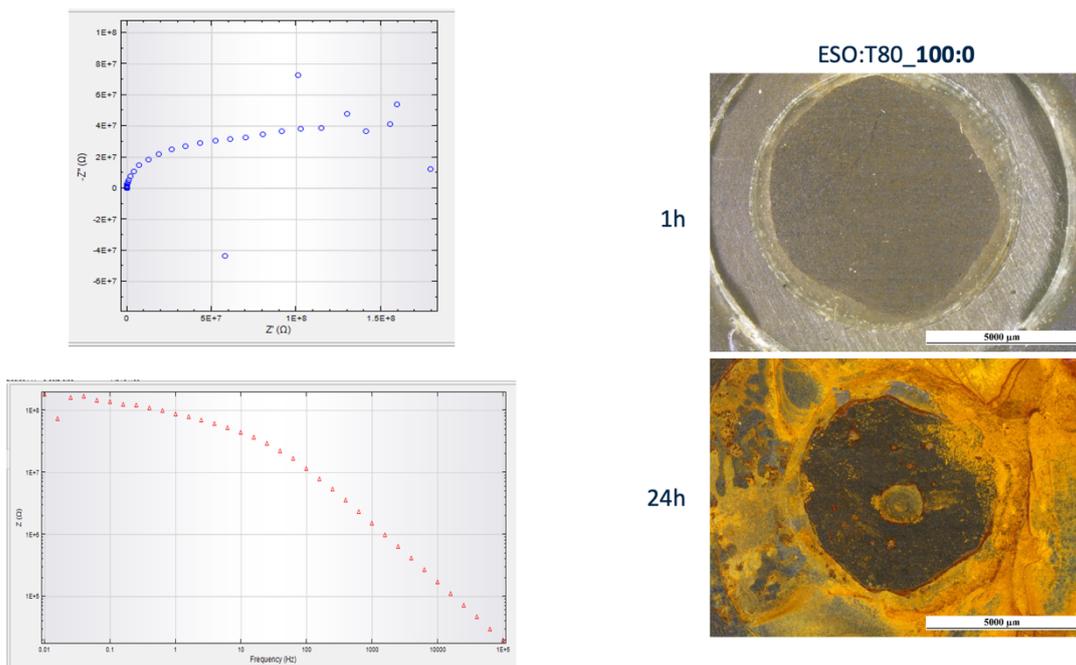


Figura 44: curve Nyquist (blu) e Bode (rosso) e immagini al microscopio stereo del coating ESO:T80_100:0.

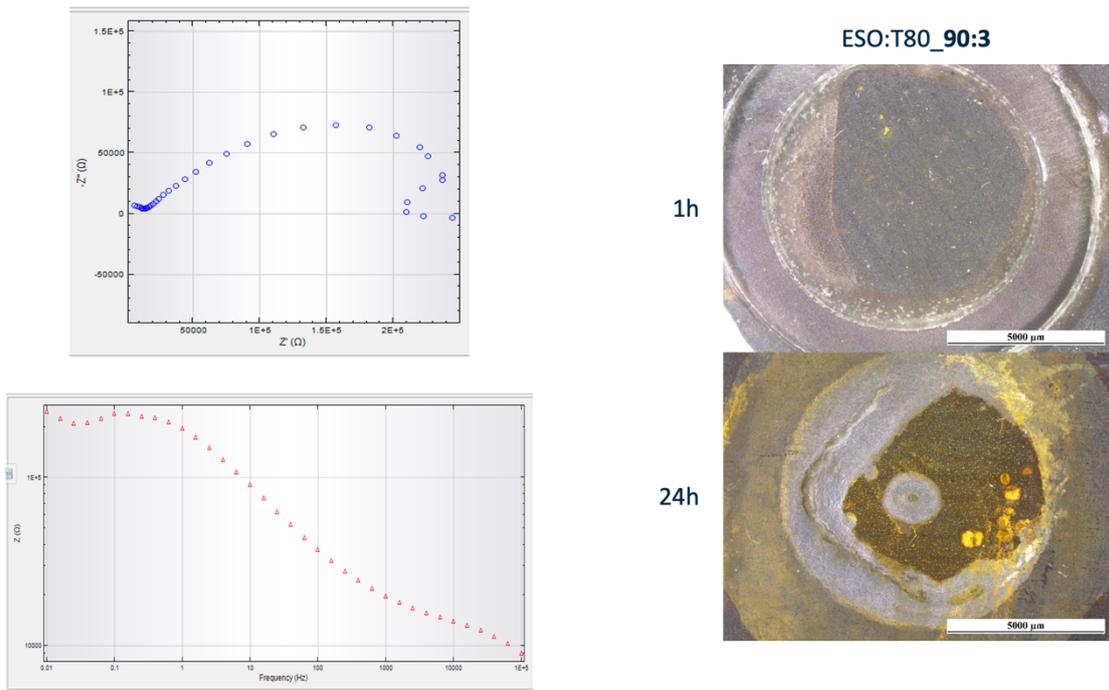


Figura 45: curve Nyquist (blu) e Bode (rosso) e immagini al microscopio stereo del coating ESO:T80_90:3.

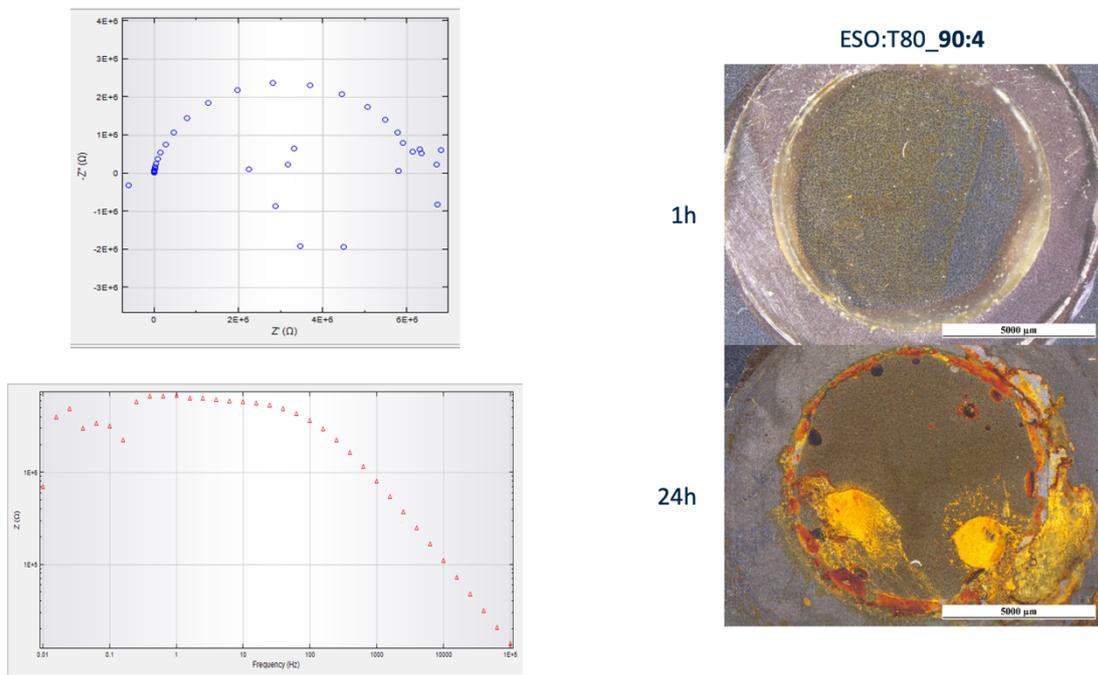


Figura 46: curve Nyquist (blu) e Bode (rosso) e immagini al microscopio stereo del coating ESO:T80_90:4.

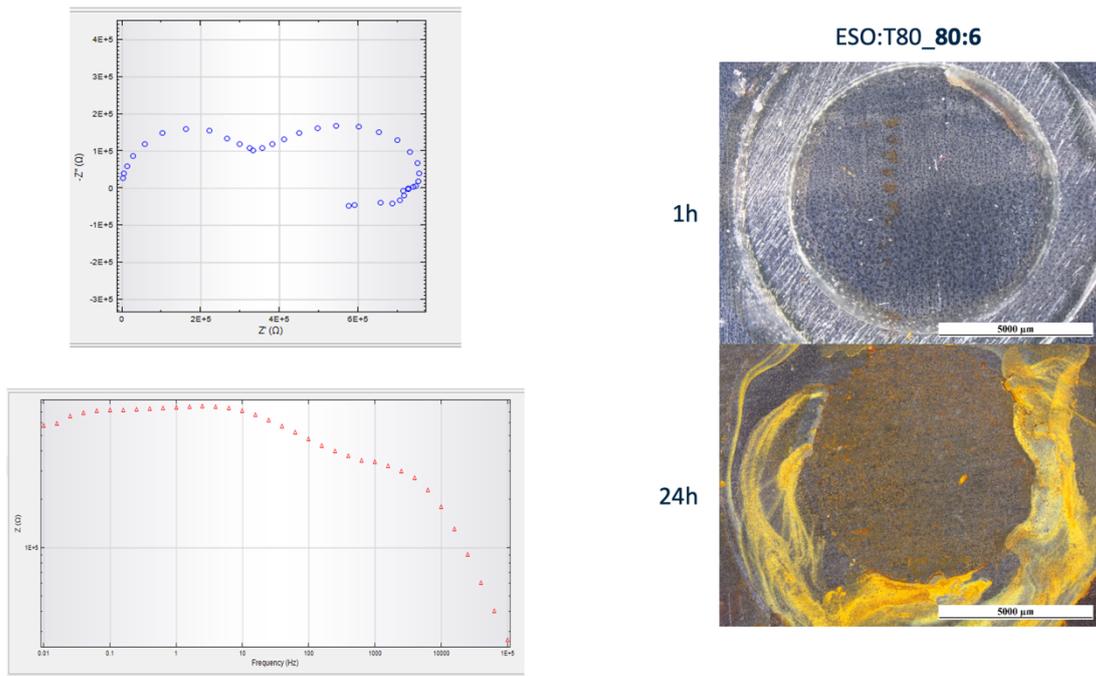


Figura 47: curve Nyquist (blu) e Bode (rosso) e immagini al microscopio stereo del coating ESO:T80_80:6.

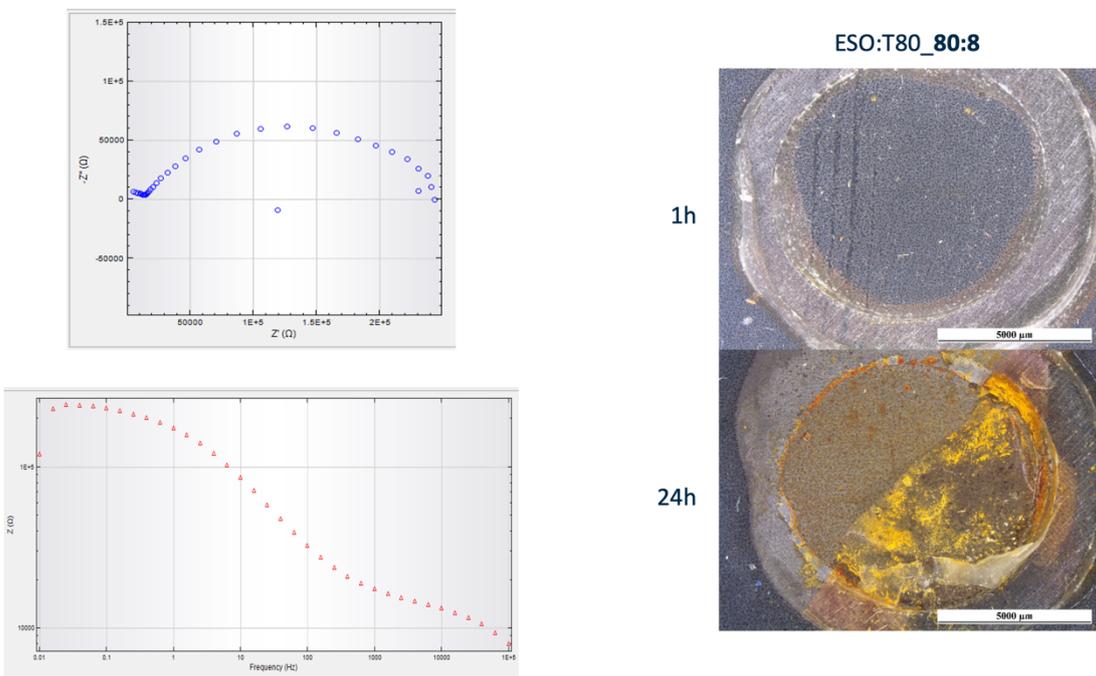


Figura 48: curve Nyquist (blu) e Bode (rosso) e immagini al microscopio stereo del coating ESO:T80_80:8.

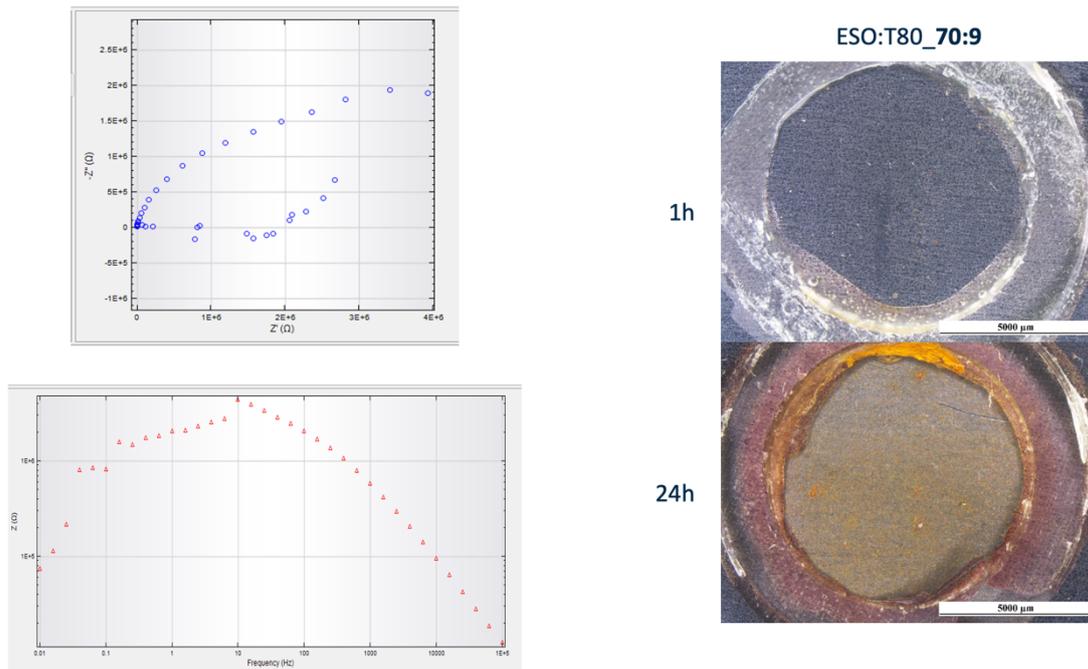


Figura 49: curve Nyquist (blu) e Bode (rosso) e immagini al microscopio stereo del coating ESO:T80_70:9.

Da questi risultati è possibile asserire che i campioni presentano moduli di impedenza non molto elevati, spesso al di sotto dei valori di soglia protettivi di $10^6 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$; inoltre, essi evidenziano elevato scattering alle basse frequenze, sintomo di un sistema in continua evoluzione a causa dell'assorbimento della soluzione da parte del rivestimento e conseguente ossidazione del substrato. Questo è confermato dalle immagini acquisite al microscopio stereo, che mostrano già dopo 1 ora lo sviluppo di piccoli difetti e prodotti di corrosione e dopo 24 ore la formazione di evidenti prodotti di corrosione ed il distacco del rivestimento.

È quindi possibile asserire che i campioni non sono protettivi e presentano diverse criticità e non è neanche possibile mettere in luce il ruolo dell'acido tannico.

3.4.1.2 Campioni pretrattati col plasma

In *Figura 50* è mostrato il grafico dell'evoluzione nel tempo del modulo di impedenza misurato alle basse frequenze, mentre in *Figura 51* sono raccolte le immagini acquisite al microscopio stereo dopo 168 ore di contatto dei campioni con la soluzione di prova. Dai risultati sembra che i tannini introducano difettosità nella matrice polimerica, con conseguente diminuzione delle performances protettive del rivestimento. Inoltre, la stessa matrice di ESO non offre buone garanzie protettive, con moduli di impedenza che diminuiscono velocemente, sintomo di assorbimento della soluzione di prova. La

permeabilità della matrice polimerica è probabilmente la principale causa delle ridotte performance protettive dei rivestimenti.

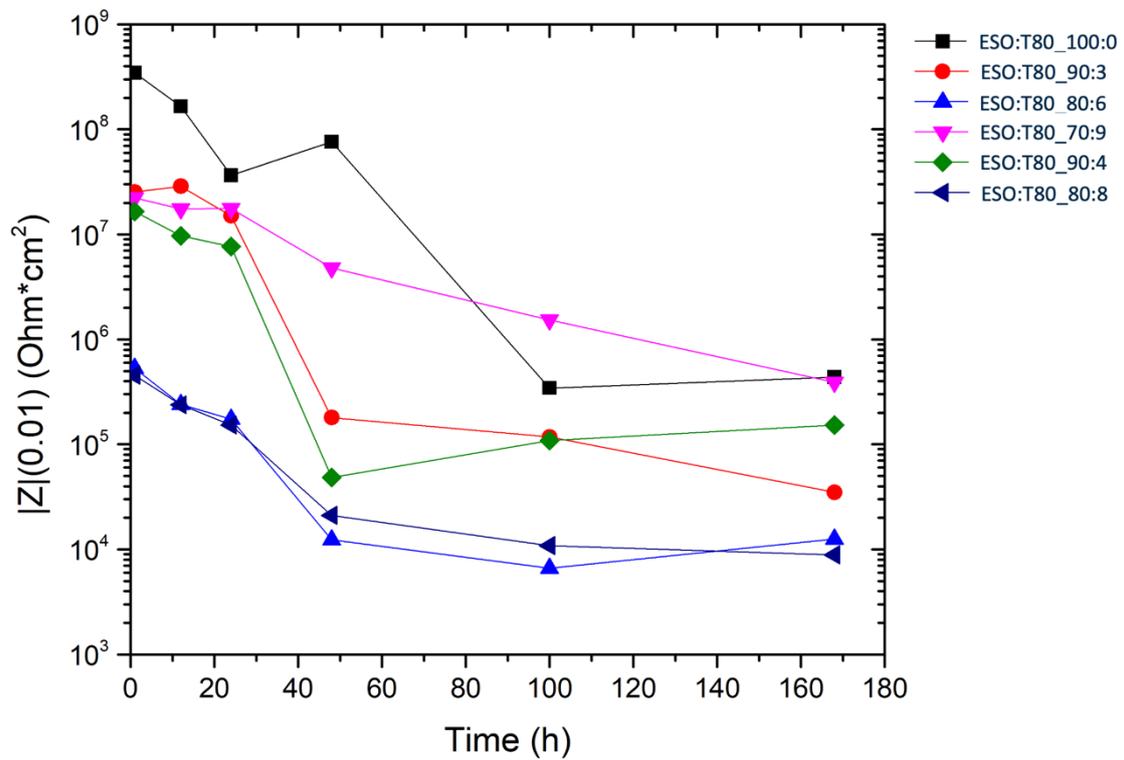


Figura 50: evoluzione nel tempo del modulo di impedenza elettrochimica per le diverse formulazioni.

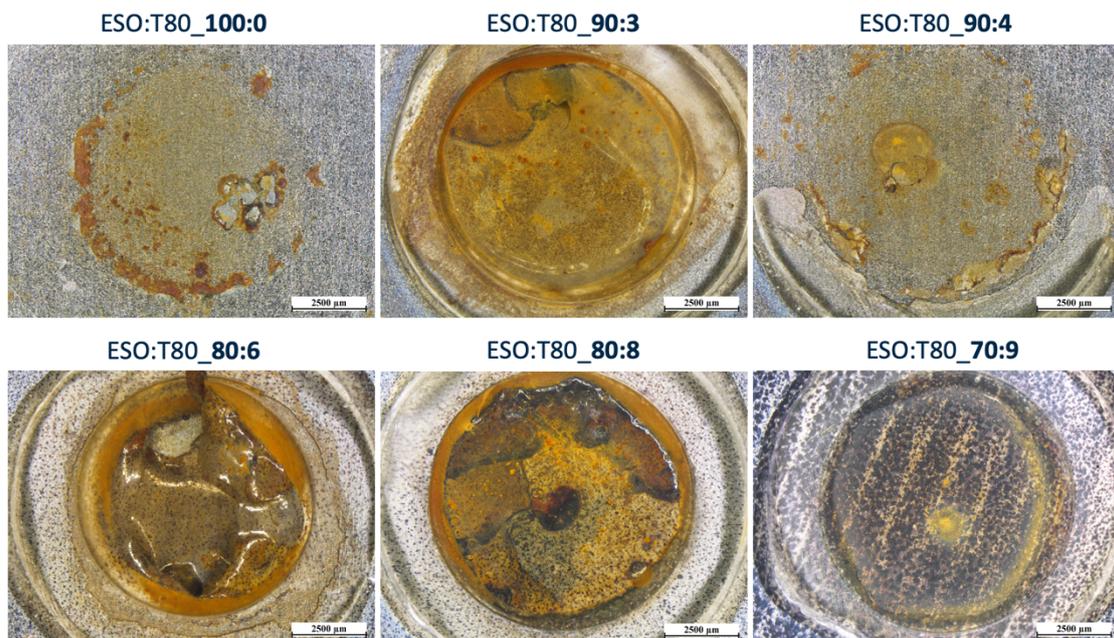


Figura 51: immagini dei campioni al microscopio stereo dopo 168 ore di contatto con la soluzione di prova.

4. Conclusione

Sono state studiate le performances di formulazioni a base di olio di soia epossidato additivato con una soluzione di acido tannico in propilene carbonato per valutarne l'applicabilità come rivestimenti protettivi contro la corrosione.

Innanzitutto, la cinetica di reticolazione è stata studiata per verificare l'influenza dell'acido tannico sulla reattività delle formulazioni e per identificare il tempo ottimale di fotoreticolazione. Dalle analisi FTIR e foto-DSC è emerso come la percentuale di conversione della formulazione ESO:T80_100:0 sia inferiore rispetto alla conversione delle formulazioni contenenti anche l'acido tannico. Questo risultato è stato spiegato attraverso il meccanismo del monomero attivato: quando la polimerizzazione cationica degli epossidi è effettuata in presenza di polifenoli si attiva il processo di trasferimento di catena, che determina da una parte un aumento della percentuale di conversione ma dall'altra una riduzione della densità di reticolazione.

Attraverso le analisi DMTA, durometro Leeb e pencil hardness è stato studiato il comportamento in temperatura e la durezza post reticolazione delle formulazioni. Dai risultati di queste analisi si è osservato come la Tg, il modulo E' e la durezza del materiale diminuiscano all'aumentare del contenuto di acido tannico e, soprattutto, di solvente. Sembra quindi che l'aggiunta di soluzione di acido tannico comporti una riduzione delle proprietà meccaniche e della resistenza alla diffusione degli agenti corrosivi.

Le formulazioni sono poi state depositate su provini di acciaio Q-PANEL[®] pretrattati col plasma o per decapaggio, ed è stata valutata l'influenza dell'acido tannico e del pretrattamento superficiale sull'adesione, bagnabilità e morfologia superficiale. Le misure di angolo di contatto hanno evidenziato come la presenza del tannino, che rimane nel bulk della formulazione, non influenzi la bagnabilità della superficie, la quale rimane idrofobica. Dalle immagini FESEM è stato possibile osservare la presenza di micro-pori nei coatings, che sembrano però diminuire man mano che la concertazione di acido tannico aumenta. Dal cross-cut test è invece emerso come l'adesione dei coatings migliori all'aumentare del contenuto di acido tannico; inoltre, i campioni, che avevano subito pretrattamento per decapaggio, sembrano mostrare un'adesione leggermente migliore rispetto ai campioni trattati col plasma.

Infine, è stato studiato il comportamento alla corrosione delle formulazioni tramite misure di impedenza elettrochimica. La resistenza alla corrosione dei campioni plasmati e poi rivestiti è risultata essere migliore rispetto a quella dei campioni decapati. Nonostante ciò, visti i risultati di impedenza elettrochimica, è possibile asserire che:

- la matrice di ESO non offre buone garanzie protettive, con moduli di impedenza che diminuiscono velocemente nel tempo;
- i tannini sembrano introdurre difettosità nella matrice polimerica;
- la permeabilità della matrice polimerica è probabilmente la principale causa delle ridotte performances protettive.

In sintesi, le formulazioni studiate non offrono le prestazioni sperate, in quanto la protezione garantita è troppo limitata. Inoltre, nonostante da letteratura ci si aspettasse un aumento della resistenza alla corrosione indotto dalla capacità chelante dei tannini nei confronti degli ioni ferro, non è stato possibile mettere in evidenza il ruolo protettivo dell'additivo. La resina ESO prescelta non è infatti riuscita a supportare il tannino, in quanto le sue scarse proprietà intrinseche hanno prevalso sull'effetto protettivo offerto dal polifenolo. Futuri studi potrebbero quindi concentrarsi sull'individuazione di resine naturali che mostrino migliori proprietà in termini di adesione, impermeabilità e di compatibilità con il tannino.

D'altra parte, l'aggiunta di acido tannico ha portato ad un miglioramento dell'adesione tra il film ed il substrato metallico. Infatti, il tannino contiene un gran numero di gruppi catecolici che possono favorire l'adesione con le superfici metalliche e, nello stesso tempo, esso può partecipare alla reazione di reticolazione del rivestimento, fungendo da "ponte" tra il coating e il substrato. L'additivo ha quindi mostrato ottime potenzialità come promotore di adesione, prerequisito fondamentale per la futura diffusione di coating organici sostenibili nel campo della prevenzione della corrosione dei metalli.

5. Bibliografia

- [1] Iannuzzi, M., and G. S. Frankel. "The carbon footprint of steel corrosion." *npj Materials Degradation* 6.1 (2022): 101.
- [2] Lamprakou, Zoi, et al. "Tannin-based inhibitive pigment for sustainable epoxy coatings formulation." *Progress in Organic Coatings* 167 (2022): 106841.
- [3] Wang, Xiaoyu, et al. "Synthesis of acrylated tannic acid as bio-based adhesion promoter in UV-curable coating with improved corrosion resistance." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 644 (2022): 128834.
- [4] Chang, Junwei, et al. "Corrosion resistance of tannic acid, d-limonene and nano-ZrO₂ modified epoxy coatings in acid corrosion environments." *Journal of Materials Science & Technology* 65 (2021): 137-150.
- [5] Harsimran, S., K. Santosh, and K. Rakesh. "Overview of corrosion and its control: A critical review." *Proc. Eng. Sci* 3.1 (2021): 13-24.
- [6] <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=437> (20-08)
- [7] Davis, Joseph R., ed. *Corrosion: Understanding the basics*. Asm International, 2000.
- [8] Rahmani, Hooman. *An Investigation on the Corrosion Inhibition of Brazing Cu-Ag Alloy*. The University of Texas at Arlington, 2020.
- [9] <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=428> (20-08)
- [10] Dariva, Camila G., and Alexandre F. Galio. "Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications." *Developments in corrosion protection* 16 (2014): 365-378.
- [11] Zakeri, Ali, Elnaz Bahmani, and Alireza Sabour Rouh Aghdam. "Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review." *Corrosion Communications* 5 (2022): 25-38.
- [12] Umoren, Saviour A., et al. "A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 76 (2019): 91-115.
- [13] Shang, Zheng, and Jinyang Zhu. "Overview on plant extracts as green corrosion inhibitors in the oil and gas fields." *Journal of Materials Research and Technology* 15 (2021): 5078-5094.
- [14] Sesia, Rossella, et al. "Natural Polyphenols and the Corrosion Protection of Steel: Recent Advances and Future Perspectives for Green and Promising Strategies." *Metals* 13.6 (2023): 1070.
- [15] <https://coatings.specialchem.com/coatings-properties/corrosion-resistance> (21-08)
- [16] Li, Yang, et al. "Enhancement the adhesion between epoxy coating and rusted structural steel by tannic acid treatment." *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 27 (2014): 1105-1113.
- [17] Maaß, Peter. "Corrosion and corrosion protection." *Handbook of Hot-Dip Galvanization* (2011): 1-19.

- [18] Naik, Nithesh, et al. "Bio-based epoxies: Mechanical characterization and their applicability in the development of eco-friendly composites." *Journal of Composites Science* 6.10 (2022): 294.
- [19] <https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-development-goals/> (24-08)
- [20] de Marco, Bianca Aparecida, et al. "Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review." *Saudi pharmaceutical journal* 27.1 (2019): 1-8.
- [21] <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/green-chemistry-principles> (24-08)
- [22] Noè, Camilla, et al. "New UV-curable anticorrosion coatings from vegetable oils." *Macromolecular Materials and Engineering* 306.6 (2021): 2100029.
- [23] <https://echa.europa.eu/it/-/chemicals-in-our-life-chemicals-of-concern-svhc#> (31-08)
- [24] Noè, Camilla, Minna Hakkarainen, and Marco Sangermano. "Cationic UV-curing of epoxidized biobased resins." *Polymers* 13.1 (2020): 89.
- [25] <https://www.eurochemengineering.com/Epoxidation-of-soybean-oil-to-obtain-ESBO.aspx> (25-08)
- [26] UV Curing Part Five: Cationic Photopolymerization, February 8, 2016 By Jeffrey Gotro (26-08)
- <https://polymerinnovationblog.com/uv-curing-part-five-cationic-photopolymerization/>
- [27] <https://sartomer.arkema.com/en/technology/radiation-curing/cationic-curing/> (26-08)
- [28] Rahim, Afidah A., and Jain Kassim. "Recent development of vegetal tannins in corrosion protection of iron and steel." *Recent Patents on Materials Science* 1.3 (2008): 223-231.
- [29] dos Santos Grasel, Fábio, Marco Flôres Ferrão, and Carlos Rodolfo Wolf. "Development of methodology for identification the nature of the polyphenolic extracts by FTIR associated with multivariate analysis." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 153 (2016): 94-101.
- [30] <https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/substance/tannicacid1701201401554> (27-08)
- [31] Shirmohammadli, Younes, Davood Efhamisisi, and Antonio Pizzi. "Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review." *Industrial Crops and Products* 126 (2018): 316-332.
- [32] https://commons.wikimedia.org/wiki/Pagina_principale (27-08)
- [33] Iglesias, J., E. García de Saldaña, and J. A. Jaén. "On the tannic acid interaction with metallic iron." *Hyperfine Interactions* 134 (2001): 109-114.
- [34] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Epoxidized_linolein.svg (27-08)
- [35] <https://www.fishersci.it/shop/products/propylene-carbonate-99-5-anhydrous-acroseal-thermo-scientific/13118663> (27-08)