

Rivestimento epossidico water-based, caricato con nano tubi di carbonio, formulazione, caratterizzazione ed applicazione su manufatti metallici

Marco Trentini
Ti.Pi.Ci. s.a.s
Div. LABORIS



Lo scopo del presente lavoro di tesi è stato quello di formulare e caratterizzare un rivestimento epossidico idrodiluibile caricato con nanotubi di carbonio (CNT). Più precisamente, l'interesse primario è rivolto alla comprensione di come questi nanofillers possano eventualmente influenzare le performance meccaniche e anticorrosive.

Ad oggi, il metodo più diffuso per introdurre nanoparticelle in un materiale composito consiste nell'inserirle direttamente nella matrice. Esistono d'altra parte problemi legati alla loro dispersione, alla stabilità della dispersione e all'effetto sulla viscosità (in genere tende ad aumentare fortemente) che limitano l'industrializzazione del processo.

Queste nanoparticelle sono caratterizzate dalla presenza di forti interazioni superficiali che ne agevolano l'agglomerazione, impedendo di conseguire le proprietà finali ottimali del sistema.

Per ovviare a queste problematiche sono oggi a disposizione dei formula-

tori dei masterbatches.

Un masterbatch è sostanzialmente costituito da una matrice, nel caso in esame da una resina epossidica liquida da bisfenolo A, nella quale sono stati dispersi CNT.

Un masterbatch epossidico ha due fondamentali vantaggi: evita al formulatore le problematiche legate alla dispersione dei nanotubi di carbonio e può essere miscelato, o diluito, con resina epossidica liquida.

Nel caso specifico è stato impiegato un masterbatch reperibile sul mercato internazionale, contenente il 3% in peso di MWCNT.

La scheda tecnica del materiale suggerisce di formulare i propri sistemi in modo tale da diluire 6 volte il masterbatch di partenza una volta catalizzato il sistema. In questo modo, le performance fisico-meccaniche relative al coating finale dovrebbero essere ottimizzate.

Si è quindi deciso di preparare una base (parte A) diluendo il masterbatch a disposizione con della resina epossidica liquida da bisfenolo A/F. La scel-

ta è ricaduta su una miscela di resine da bisfenolo solo ed esclusivamente per motivi legati alla troppo elevata viscosità del Bisfenolo A.

Per quanto riguarda gli indurenti (parte B) si è deciso di selezionarne due, il primo è un'indurente basato su un addotto poliamminico, il secondo invece, è un'indurente di tipo poliammidico.

Entrambi gli indurenti selezionati, sono accomunati dal fatto di essere emulsionanti nei confronti delle resine epossidiche liquide. In questa maniera è pertanto possibile ottenere vernici epossidiche idrodiluibili.

Il protocollo dei test, è stato studiato da LABORIS (Laboratorio di ricerca e sviluppo, prove test e collaudi, Divi-

sione della Società Ti.Pi.Ci. s.a.s.) con lo scopo finale di ottenere una serie di dati il più possibile esaustivo.

Complessivamente sono stati realizzati 4 campioni, denominati Batch:

- 2 Batch, che rappresentano i "bianchi", derivano dal semplice indurimento della resina epossidica liquida con i due indurenti di cui sopra.

- 2 Batch, sono ottenuti dall'indurimento della resina epossidica liquida miscelata con il masterbatch.

In tabella sono riportati i test selezionati con i relativi standard internazionali di riferimento.

Per tutti i test condotti, sono stati utilizzati provini in acciaio al carbonio denominati Q-Panel sgrassati con acetone prima del successivo impiego.

TEST	NORMATIVA DI RIFERIMENTO
Resistenza all'abrasione (Taber Test)	ASTM D4060
Resistenza all'impatto (Impact Test)	ASTM D2583
Durezza superficiale Barcol	ASTM D2794
Resistenza alla Nebbia salina	ISO 7253, ISO 4628-2-5
Resistenza chimica (H ₂ SO ₄ al 10%)	ISO 2812-1, ISO 4628-2-5
Resistenza chimica (NaOH al 10%)	ISO 2812-1, ISO 4628-2-5
Resistenza chimica (Ragia minerale)	ISO 2812-1, ISO 4628-2-5

TEST	INTERNATIONAL STANDARD
Abrasion resistance (Taber Test)	ASTM D4060
Impact resistance (Impact Test)	ASTM D2583
Barcol hardness	ASTM D2794
Salt fog test	ISO 7253, ISO 4628-2-5
Chemical resistance (H ₂ SO ₄ al 10%)	ISO 2812-1, ISO 4628-2-5
Chemical resistance (NaOH al 10%)	ISO 2812-1, ISO 4628-2-5
Chemical resistance (Mineral spirits)	ISO 2812-1, ISO 4628-2-5

by diluting the masterbatch with the available liquid epoxy resin of bisphenol A / F. We chose a mixture of resins of bisphenol exclusively for reasons of too high viscosity of bisphenol A liquid epoxy resin.

As for the hardening (Part B) we decided to select two type, the first was based on a polyamine adduct, and the second was based on a polyamide.

Both selected curing agents, are united by emulsifiers power against liquid epoxy resins. In this way, is possible to obtain water based epoxy varnish.

The tests protocol has been studied by LABORIS (Laboratory research and development, tests and collauds, a division of Ti.Pi.Ci. sas) with the aim to obtaining a set of data as comprehensive as possible. A total of 4 samples were made, called Batch:

- 2 Batch, representing the "white", deriving from simple hardening liquid epoxy resin with the two above-mentioned hardeners. - 2 Batch, obtained by hardening liquid epoxy resin mixed with the masterbatch.

The table shows the selected tests with relevant international standards of reference. For all tests, were used Q-Panels carbon specimen, degreased with acetone before the use.

Except for the determination of Barcol hardness, the surface of the specimens was prepared by abrasive blasting to Sa3 as defined in ISO 8501-1.

Test results show that the corrosion performance does not undergo substantial improvements in the presence of nanofillers; there was a positive contribution, though minimal, only in the case of Batch hardened with amine adduct.

With regard to chemical resistance, the presence of CNT seems even worse performance.

On the other hand, CNTs improved the mechanical behavior of coatings; in particular has been an increase in both hardness and abrasion resistance, and finally the impact resistance was improved only in the event that the hardening takes place using an amine adduct.

ASSOCIATIONS

Water-based epoxy coating with carbon nanotubes, formulation, characterization and application to metal substrates

The aim of this work was to formulate and characterize a waterborne epoxy coating with carbon nanotubes (CNT). More specifically, the primary concern is for the understanding of how these nanofillers can possibly influence the mechanical and corrosion performance.

Nowadays, the most common method of introducing nanoparticles into a composite material is to insert directly into the matrix. However, there are several problems related to their dispersion, stability and the effect on the viscosity of the dispersion (typically tends to increase strongly) that limit the industrialization process. These nanoparticles are characterized by the presence of strong surface interactions that facilitate the agglomeration, preventing to achieve the final properties of the system.

To resolve these issues are now available masterbatches.

A masterbatch is substantially consists of a matrix, in this case a liquid epoxy resin of bisphenol A, in which were dispersed CNT. An epoxy masterbatch has two main advantages: it avoids the formulator issues related to the dispersion of carbon nanotubes and can be mixed or diluted with liquid epoxy resin.

In this case it was used a masterbatch available in the international market, containing 3% by weight of MWCNTs (multi-walled carbon nanotubes).

The technical data sheet of the material suggests to dilute the masterbatches six times catalyzing the system. In this way, the physical-mechanical performance on the final coating should be optimized.

So we decided to prepare a base (Part A)

Ad eccezione della determinazione della durezza Barcol, la superficie dei provini è stata preparata per sabbatura al grado Sa3 come definito nella norma ISO 8501-1. I risultati dei test, evidenziano che le

performance anticorrosive non subiscono miglioramenti sostanziali in presenza del nanofiller: si è osservato un contributo positivo, seppure minimo, solo nel caso del Batch indurito con addotto amminico.

Per quanto riguarda le resistenze chimiche, la presenza di CNT sembra addirittura peggiorare le performances. I CNT hanno invece migliorato il comportamento meccanico dei coatings: in particolare si è osservato un au-

mento sia di resistenza all'abrasione che di durezza; infine la resistenza all'impatto è risultata migliorata solo nel caso in cui l'indurimento avviene impiegando un addotto amminico.