Author/Autore
Pieter Samyn
SIRRIS

Nanocellulose with different morphology and surface modification as additives for waterborne epoxy coatings

Nanocellulosa con differente morfologia e modificazione superficiale come additivo per rivestimenti epossidici a base acquosa

Functional bio-based additives may replace common mineral- or fossil-based fillers in polymers, adhesives, and coatings, providing better performance, biodegradation, recyclability, or non-toxicity. Novel micro- to nanocellulose grades with various dimensions, shapes, and morphologies can be recovered from various sources and replace traditional fillers such as graphite, graphene, carbon nanotubes, or silica. Recently, the industrial production of nanocellulose was enabled in parallel with a reduction in mechanical energy needed for production due to pre-processing or the use of alternative solvents. Eventual surface modification can be considered to improve dispersibility, tune interface compatibility, or provide hydrophobic surface properties. In framework of a collective research and dissemination project AddBio, a thorough screening study on the performance of different nanocellulose grades in epoxy coatings was made by Sirris, Belgium.

While adding different micro- and nanocellulose types into epoxy coating formulations with waterborne phenalkamine crosslinker, effects on processing conditions and coating performance were systematically investigated. The film formation of a waterborne epoxy is a heterogeneous process regulated through the coalescence of water-dispersed particles, comparable to the drying mechanisms of other waterborne latex coatings. Due to the hydrophilicity and high surface area of nanocelluloses, they are compatible with a waterborne epoxy and can interfere during crosslinking. The interactions between nanocellulose and the epoxy matrix can introduce reversible hydrogen bridging or permanent crosslinking. The variations in viscosity, thermal and thermomechanical properties, mechanical behavior, abrasive wear, water contact angles, and coating morphologies were evaluated. The selected additives include microcrystalline cellulose (MCC) at 1 to 10 wt.% and cellulose

Gli additivi bio funzionali potrebbero sostituire i comuni riempitivi di origine fossile o minerale nei polimeri, adesivi e rivestimenti offrendo una prestazione migliore, la biodegradazione, la riciclabilità o l'atossicità. Le nuove varianti da micro a nano della cellulosa con varie dimensioni, forme e morfologie possono essere recuperate da differenti fonti e sostituire i riempitivi tradizionali quali la grafite, il grafene, i nanotubi di carbonio o la silice. Recentemente, la produzione industriale della nanocellulosa è stata possibile parallelamente alla riduzione dell'energia meccanica richiesta dalla produzione per il trattamento precedente o l'uso di solventi alternativi. Può essere considerata l'eventuale modificazione superficiale per migliorare la disperdibilità, per affinare la compatibilità d'interfaccia oppure per offrire proprietà superficiali di idrofobicità. Nella cornice del progetto comune di ricerca e disseminazione AddBio, Sirris, Belgio, ha compiuto uno studio approfondito di screening sulla prestazione di diverse varianti di nanocellulosa nei rivestimenti epossidici.

Aggiungendo diverse tipologie di micro e nanocellulosa nelle formulazioni di rivestimenti epossidici con il reticolante a base acquosa fenalcammina, sono stati analizzati sistematicamente gli effetti esercitati sulle condizioni di processo e sulla prestazione del rivestimento. La formazione del film di un'epossidica a base acquosa è un processo eterogeneo regolato dalla coalescenza di particelle disperse in acqua, comparabile ai meccanismi di essiccazione di altri rivestimenti a base di lattice e a base acquosa. Per via della natura idrofila e dell'estesa area superficiale della nanocellulosa, essa è compatibile con un'epossidica a base acquosa e può interferire durante il processo di reticolazione. Le interazioni fra la nanocellulosa e la matrice epossidica possono introdurre legami a ponte di idrogeno reversibili oppure una reticolazione permanente. Sono

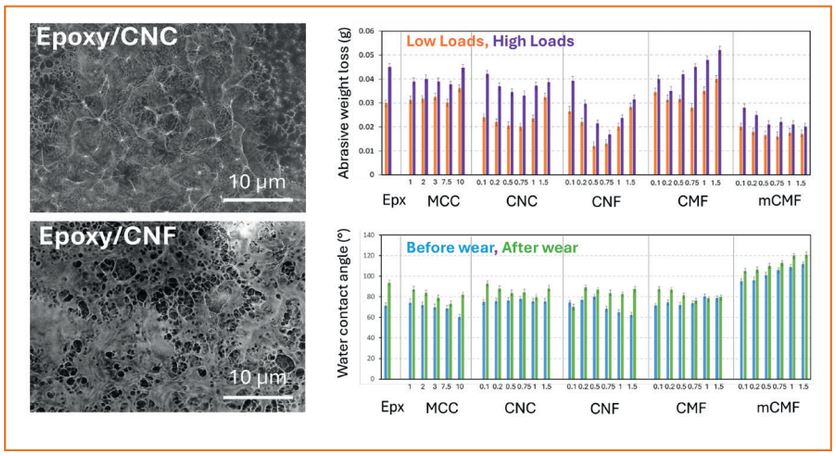

Fig. 1 - Performance of waterborne epoxy/phenalkamine coatings with different nanocellulose additives, (a) morphology epoxy/CNC, (b) morphology epoxy/CNF, (c) abrasive wear and water contact angle for coatings with different concentrations of nanocellulose additives (numbers on X-axis in wt.%).

Prestazione dei rivestimenti epossi/fenalcammina a base acquosa con diversi additivi di nanocellulosa, (a) morfologia epossidica/CNC, (b) morfologia epossidica/CNF, (c) usura da abrasione e angolo di contatto dell'acqua per i rivestimenti con varie concentrazioni di additivi di nanocellulosa (numeri sull'asse X in peso%)

nanocrystals (CNC), cellulose nanofibers (CNF), cellulose microfibers (CMF), and hydrophobically modified cellulose microfibers (mCMF) at 0.1 to 1.5 wt.%. The viscosity profiles are determined by the inherent additive characteristics with strong shear thinning effects for epoxy/CNF, while the epoxy/mCMF provides lower viscosity and better matrix compatibility owing to the lubrication of encapsulated wax. The crosslinking of epoxy/CNF is favored and postponed for epoxy/(CNC, CMF, mCMF), as the stronger

state valutate variazioni della viscosità, delle proprietà termiche e termomeccaniche, della risposta meccanica, dell'abrasione, degli angoli di contatto dell'acqua e le morfologie del rivestimento. Gli additivi selezionati comprendono la cellulosa microcristallina (MCC) da 1 a 10 in peso % e i nanocristalli di cellulosa (CNC), le nanofibre di cellulosa (CNF), le microfibre di cellulosa (CMF) e le microfibre di cellulosa idrofobicamente modificate (mCMF) da 0,1 a 1,5 in peso %. I profili di viscosità sono determinati dalle caratteristiche intrinseche dell'additivo con forte effetto di diluizione da forza di taglio per l'epossidica/CNF, mentre l'epossidica/mCMF fornisce una viscosità inferiore e una superiore compatibilità della matrice dovuta alla lubrificazione della cera incapsulata. La reticolazione dell'epossidica/CNF è favorita e rimandata per l'epossidica/(CNC, CMF, mCMF) in quanto le interazioni più forti fra l'epossidica e CNF sono confermate da un aumento della temperatura di transizione vetrosa e dalla riduzione del fattore di smorzamento. L'alto grado di reticolazione per i rivestimenti epossidici determina una elevata resistenza chimica, termostabilità e una prestazione meccanica migliore.

Le proprietà meccaniche indicano l'elevata durezza e la resistenza all'urto delle epossidiche/CNF, dando come risultato il minimo grado di usura da abrasione, ma la duttilità aumenta e il grado di usura si riduce per l'epossidica/mCMF insieme alla protezione idrofobica. Oltre a questo, l'analisi al microscopio ha confermato il rinforzo meccanico dovuto all'organizzazione specifica di un reticolo di nanocellulosa

YOUR TECHNICAL PARTNER IN COATINGS

Distributor in italy for:

AFCONA additives
euroresin Química Europea de Resinas
LETOP
devine CHEMICALS the speciality chemicals company
HANK WAX ADDITIVES
HIGHTAC GmbH Straetmans
FINMA
PIGMENT SOLUTION Custom designed technology

interactions between epoxy and CNF are confirmed by an increase in the glass transition temperature and reduction in the dampening factor.
The high degree of crosslinking for epoxy coatings determines a high chemical resistance, thermal stability, and better mechanical performance.
The mechanical properties indicate the highest hardness and impact strength for epoxy/CNF resulting in the lowest abrasion wear rates, but ductility enhances, and wear rates mostly reduce for epoxy/mCMF together with hydrophobic protection. In addition, the mechanical reinforcement owing to the specific organization of a nanocellulose network at percolation threshold concentrations of 0.75 wt.% is confirmed by microscopic analysis: the latter results in a 2.6 °C (CNF) or 1.6 °C (CNC) increase in the glass transition temperature, 50% (CNF) or 20% (CNC) increase in the E modulus, 37% (CNF) or 32% (CNC) increase in hardness, and 58% (CNF) or 33% (CNC) lower abrasive wear compared to neat epoxy, while higher concentrations up to 1.5 wt.% mCMF can be added.
This research significantly demonstrates that nanocellulose is directly compatible with a waterborne phenalkamine crosslinker and actively contributes to the crosslinking of waterborne epoxy coatings, changing the intrinsic glass transition temperatures and hardness properties, to which mechanical coating performance directly relates. The morphological analysis of epoxy nanocomposite coatings (Fig. 1a, b) illustrates the reinforcing effect of nanocellulose (CNC and CNF) through formation of a fiber-like network, while providing a variation in the coating hardness and wear resistance together with protection against water ingress (Fig. 1c).
The differences in mechanical behaviour of the coatings with brittle or ductile fracture at the surface after scratching evaluations were investigated (Fig. 2). The epoxy/CNC mainly develops single cracking behind the tip due to more brittle fracture, the epoxy/CMF also has severe bulk fracture, while epoxy/CNF and epoxy/mCMF have more smooth and ductile scratches. The tendency for brittle and/or ductile fracture mechanisms can be related to the energy absorption of the nanocomposite coatings and obviously improves for coatings with higher hardness.

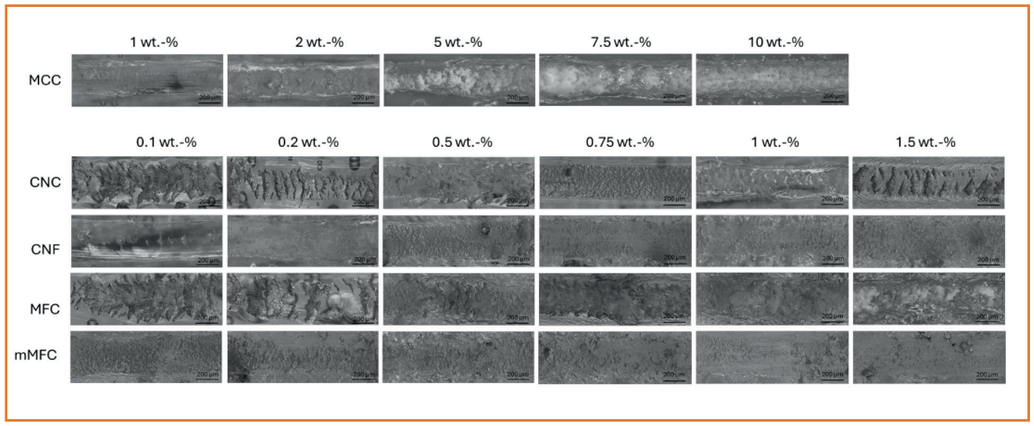

Fig. 2 - Scratching resistance on the surface of epoxy/phenalkamine coatings with different nanocellulose additives and concentrations, as observed through optical microscopy of the scratching track

Resistenza ai graffi sulla superficie di rivestimenti epossidici/fenalcaminici con diversi additivi e concentrazioni di nanocellulosa, come osservato attraverso la microscopia ottica della traccia di graffio

a concentrazioni e soglia di percolazione di 0,75 in peso%; l'analisi dà un incremento della temperatura di transizione vetrosa di 2,6°C (CNF) o 1,6°C (CNC), aumento del modulo E, al 50% (CNF) o 20% (CNC), un aumento della durezza al 37% (CNF) o 32% (CNC) e una inferiore usura da abrasione al 58% (CNF) o 33% (CNC) rispetto all'epossidica pura, mentre possono essere aggiunte concentrazioni superiori di 1,5% in peso di mCMF.
Questa ricerca dimostra chiaramente che la nanocellulosa è compatibile direttamente con il reticolante fenalcammina a base acquosa e che contribuisce attivamente alla reticolazione dei rivestimenti epossidici a base acquosa, modificando le temperature di transizione vetrosa intrinseche e la durezza, direttamente correlate alla prestazione meccanica del rivestimento. L'analisi morfologica dei rivestimenti nanocompositi epossidici (Fig. 1 a, b) illustra l'effetto rinforzante della nanocellulosa (CNC e CNF) attraverso la formazione di un reticolo simile a quello della fibra, fornendo una variazione della durezza del rivestimento e resistenza all'usura insieme alla protezione dall'ingresso dell'acqua (Fig. 1 c).
Sono state studiate le differenze nel comportamento meccanico dei rivestimenti con frattura fragile o duttile sulla superficie dopo aver fatto valutazioni di graffiatura (Fig. 2).
La resina epossidica/CNC sviluppa principalmente una singola fessurazione dietro la punta a causa di una frattura più fragile, la resina epossidica/CMF presenta anche gravi fratture in massa, mentre la resina epossidica/CNF e la resina epossidica/mCMF presentano graffi più lisci e duttili. La tendenza ai meccanismi di frattura fragile e/o duttile può essere correlata all'assorbimento di energia dei rivestimenti nanocompositi e ovviamente la tendenza migliora per rivestimenti con maggiore durezza.