

Original Manuscript

Testing e validazione comparativa di coating idrofobizzanti per superfici in gelcoat

Alfonso Mangione^{(1,*), Federica Fernandez^{(2), Roberta Basile^{(2), Silvia Germinario^{(2),}}}}

Roberta Montagno^{(2), Roberto Riccardi^{(3).}}

¹ Dept. FASST, Fisica Applicata e Scienze del Sistema Terra, Istituto Euro-Mediterraneo di Scienza e Tecnologia, via M. Miraglia 20, 90139, Palermo (I)

² Dept. NIME, Nanotecnologie e Materiali Innovativi, Istituto Euro-Mediterraneo di Scienza e Tecnologia, via M. Miraglia 20, 90139, Palermo (I)

³ FDS Italy s.r.l., Via De Gasperi 176, Tiggiano (LE)

CORRESPONDENCE: Alfonso Mangione
e-mail: alfonsomangione@iemest.eu

Received: May 1st, 2021

Revised: May 5th, 2021

Accepted: May 8th, 2021

Abstract

Nell'industria delle telecomunicazioni a supporto del settore aerospaziale, il mantenimento dell'efficacia e della sicurezza delle trasmissioni in condizioni ambientali estreme assume un'importanza crescente, in funzione della sempre maggiore diffusione dei siti trasmettenti/riceventi, operativi su scala planetaria.

In questa cornice, si richiede che gli elementi a protezione dei dispositivi installati si dimostrino durevoli nel tempo anche quando esposti ad abbondanti precipitazioni, accumuli nevosi continuati o stratificazioni di ghiaccio, e improvvisi shock termici, garantendo nel contempo la fedeltà della trasmissione. Una marcata idrofobicità degli strati esterni delle coperture risulta quindi alla base per mantenerne l'efficacia nel tempo.

Nel presente studio sono vengono riportati e confrontati i risultati di una serie di trattamenti idrofobizzanti su superfici di elementi tecnici in gelcoat costruiti per strutture radome, insieme a prove di resistenza meccanica, al fine di simulare in laboratorio le effettive condizioni di esposizione al danneggiamento. A questo scopo, le superfici

sono state sottoposte a prove di bagnabilità tramite misurazione dell'angolo di contatto e a test di resistenza meccanica alla scalfittura e di aderenza dei rivestimenti applicati, tramite Pencil Hardness Test, Cross-cut test, Scotch tape Test e pull-off Test. I campioni sono stati sottoposti ad un processo di invecchiamento accelerato mirato, al fine di valutare il mantenimento delle proprietà nel tempo.

La comparazione multiparametrica dei risultati ottenuti ha reso possibile individuare i trattamenti che esibiscono performance eccellenti in termini di proprietà ultra-idrofobizzanti coniugate alla resistenza meccanica, anche mantenute nel tempo.

Keywords

Coating, idrofobizzazione, durabilità, invecchiamento artificiale.

Introduzione

La protezione dei dispositivi trasmettenti/riceventi, a terra, per le

telecomunicazioni in ambito aerospaziale è usualmente assicurata strutture sferiche tronche (Radome), aventi diametri variabili da 3 m fino ad oltre 20 m. Essi Sono costituiti da un certo numero di pannelli di dimensioni tali da renderli trasportabili, uniti tra di loro tramite bullonatura metallica, in materiale composito. Il layer esterno di finitura e protezione dagli agenti atmosferici è usualmente costituito da gelcoat ovvero una resina poliestere di 5 – 7 mm di spessore in grado di fornire una barriera all' acqua ed in generale agli agenti atmosferici ed inquinanti presenti in atmosfera, insieme ad una certa resistenza meccanica.

L' espansione del mercato dei sistemi di telecomunicazione per il settore aerospaziale impone l' installazione dei dispositivi di grandi dimensioni nelle zone soggette alle condizioni ambientali più diverse e anche estreme (pioggia, grandine, atmosfera salina, umidità, irraggiamento, inquinamento, venti, uragani, ecc), dai Poli all' Equatore. Questo ha fatto nascere l' esigenza, da parte dei produttori, di sviluppare materiali innovativi con cui modificare gli strati più esterni delle coperture, oppure coating da applicare su di essi. In questo secondo caso, è necessario che i coating rispondano alle seguenti caratteristiche: (i) principalmente mostrare un' ottima idrofobicità, accompagnata da (ii) compatibilità con il substrato (ovvero che i coating siano efficaci non solo in assoluto ma anche quando applicati allo strato di gelcoat apposito), (iii) durabilità nel tempo (si parla in termini di vita operativa di circa 20 anni; e (iv) una sufficiente resistenza meccanica, tenuto conto che i manufatti subiscono una certa movimentazione durante il montaggio o la manutenzione, per cui la superficie esterna è esposta ad azioni meccaniche quali sfregamento, camminamento, ecc..

Va aggiunto che il materiale utilizzato nel trattamento deve assicurare la fedeltà delle trasmissioni, per cui ad esempio, dovrebbe essere sconsigliato l' utilizzo di metalli, anche se questo comporta una riduzione delle possibilità per i coating. In ogni caso, i materiali utilizzati, anche quando efficaci per le prerogative sopra elencate, dovranno essere successivamente testati con apposite misure di trasmissione/ricezione di campi e.m., quali quelli in camera anecoica.

Il presente lavoro ha l'obiettivo di identificare e valutare le prestazioni di alcuni trattamenti idrofobizzanti sullo strato esterno di elementi tecnici per coperture in gelcoat e di analizzarne il comportamento nei confronti di stress meccanici in laboratorio, anche in funzione del tempo di invecchiamento artificiale. La sperimentazione ha riguardato 11 trattamenti, scelti in base alle compatibilità delle loro composizioni rispetto alle trasmissioni di campi e.m., successivamente testati secondo le modalità di seguito dettagliate, e poi confrontati tra loro secondo i diversi parametri richiesti, al fine di individuare i trattamenti complessivamente più performanti.

Metodo e Fasi

In una fase preliminare della sperimentazione sono stati individuati 11 prodotti idrofobizzanti adatti all' utilizzo su superfici in gelcoat, che sono stati quindi applicati su un numero di campioni opportuno per consentire lo svolgimento delle successive fasi di test. Le modalità di applicazione hanno seguito le schede tecniche dei prodotti utilizzati.

La prima fase ha previsto l' analisi macroscopica e microscopica di tutte le superfici trattate delle quali sono state rilevate le caratteristiche di uniformità della stesura del trattamento e della sua trasparenza.

Sui campioni sono state quindi effettuate le prove di bagnabilità delle superfici, attraverso la misura dell'angolo di contatto tra le gocce d'acqua disposte su di esse; per verificare la resistenza meccanica alla scalfittura e l'adesione dei rivestimenti applicati sul substrato in gelcoat sono state effettuate misure di Pencil Hardness Test, Cross-cut test, Scotch tape Test e Test di pull-off.

In una seconda fase i campioni, sia quelli non trattati che quelli trattati, sono stati sottoposti ad un processo di invecchiamento accelerato mirato.

Nella terza fase sono state ripetute tutte le misurazioni della prima fase ed è stato valutato lo stato delle superfici dopo l'invecchiamento accelerato, al fine di effettuare una comparazione multiparametrica dei trattamenti.

Tutti i campioni sono stati sottoposti a 7 cicli di invecchiamento accelerato mediante Shock termici. Tale metodo ha permesso di valutarne la risposta ad improvvisi sbalzi di temperatura, che causano uno stress meccanico ai coating. Il test, condotto su tutti i campioni, consiste nel sottoporre ciclicamente i campioni ad una fase di congelamento in freezer alla temperatura di

-80°C, passando per due temperature intermedie (+4°C e -20°C), e ad una fase di disgelo a +22°C.

Misura dell'angolo di contatto

I fenomeni che sottendono la bagnabilità di un materiale costituiscono una materia complessa, i cui dettagli esulano dallo scopo del presente studio (per ogni approfondimento si rimanda, tra e altre alla [1]. In ogni caso, la misura dell'angolo di contatto è un metodo ben noto per definire l'idrofobicità delle superfici, che nel lavoro

presente è valutata rispetto all'acqua distillata, utilizzata come liquido bagnante. Dopo aver depositato la goccia sul piano orizzontale, si raggiungerà successivamente l'equilibrio tra la tensione che si genera all'interfaccia solido-liquido, γ_{SL} , la tensione all'interfaccia solido - vapore, γ_{SV} , e la componente sul piano della tensione liquido-vapore, γ_{LV} (Fig 1a).

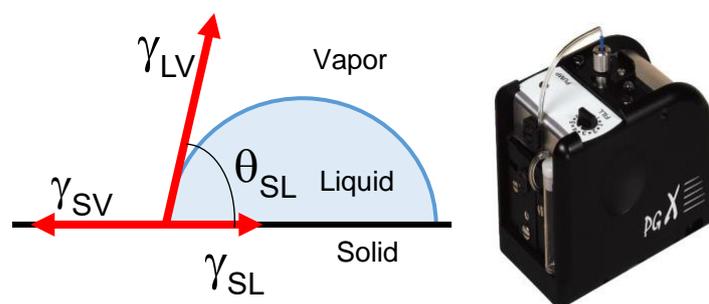


Fig 1 (a) l'angolo di contatto e (b) lo strumento PocketGoniometer PGX.

Data la sezione della goccia depositata sulla superficie, è definito angolo di contatto quello tra la direzione della tensione γ_{SL} e la direzione della tensione γ_{LV} , che risulta tangente alla superficie della goccia nel punto in cui questa tocca il piano. Nell'ipotesi di superfici perfettamente piane, quindi, l'angolo di contatto θ sarà descritto dall'equazione di Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Una derivazione rigorosa dell'equazione di Young, così come di quelle relative al caso di superfici rugose (regime di Wenzel) e di superfici con aria intrappolata sotto la goccia (regime di Cassie-Baxter) può essere trovata in [2].

Usualmente, una superficie si considererà idrofila se $\theta < 90^\circ$, idrofoba se $\theta > 90^\circ$ e super-idrofoba se $\theta > 120^\circ/150^\circ$. Nello svolgimento della prove, si è tenuto conto che l'equilibrio raggiunto dall'

angolo di contatto è influenzato da una serie di fattori, tra i quali il modo con cui la goccia viene depositata e le asperità incontrate nella particolare area di deposizione; allo scopo di attenuare l'influenza di tali condizionamenti della misura, si è operata la deposizione delle gocce in modalità statica (goccia adagiata sul piano) e si sono effettuate un numero congruo di misure per ogni campione testato, delle quali è stata calcolata la media aritmetica.

Per la misurazione è stato utilizzato uno strumento Pocket Goniometer PGX (Fig 1b). I risultati costituiscono una base di partenza affidabile per la valutazione e il controllo di vari parametri, quali la bagnabilità, l'adesività o la contaminazione superficiale. Lo strumento esegue la prova automaticamente: la pompa interna eroga una goccia perfettamente dosata sulla superficie in prova; la telecamera interna riprende una videosequenza della goccia e i risultati vengono rappresentati sotto forma di angolo di contatto (Standard: TAPPI T458 ASTM D724 ASTM D5946).

Pencil Hardness Test

Il test di durezza con matita Wilborn Wolff fornisce un metodo semplice per verificare la resistenza alla scalfitura dei coatings (norme: ASTM D3363, BS 3900, ECCA-T4-1, ISO 15184, JIS K-5600). La matita, di durezza crescente da 8 B a 10H (vedasi Fig. 2) si muove graffiando la superficie con un'angolo di 45° a pressione costante.

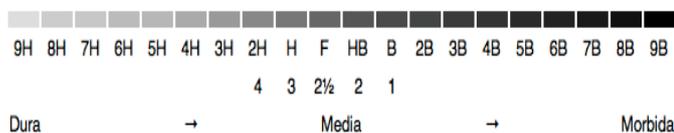


Fig 2 Durezza secondo Pencil Hardness Test.

Cross-cut Test e Scotch Tape test

Il Test di Adesione con taglio trasversale (Cross-cut) è utilizzato per verificare l'aderenza dei

coating sulla superficie per mezzo di una serie di tagli attraverso il rivestimento.

In particolare, su un'area di 5 x 5 cm, si effettua un'incisione a reticolo sul film con specifica lama metallica, arrivando fino al substrato. In seguito, si effettuano delle incisioni equidistanti (8-10 mm) in direzione ortogonale al fine di creare un reticolo sulla superficie del test.

Si applica quindi uno speciale nastro adesivo a copertura dell'area di incisione e, dopo aver verificato la completa adesione del nastro, si rimuove energicamente [3].

Tale area è poi valutata mediante osservazione e viene prodotto un grafico, che consente la valutazione in percentuale delle aree di coating rimosse (Norme: ASTM D3359, ISO 2409, GOCT 15140). In Fig. 3 sono presentate alcune fasi del test.



Fig 3 Cross-cut test e Scotch Tape Test.

Test di pull off

Mediante il test di pull off, l'adesione di un rivestimento viene misurata valutando la tensione minima di trazione necessaria per staccare o rompere il rivestimento perpendicolarmente al substrato. A differenza degli altri metodi, questo test massimizza lo stress da trazione. Il sistema è dotato di una pompa idraulica controllata elettronicamente, conforme alle norme ISO4624 e ASTM D 4541.

Il test viene eseguito applicando un dolly, ovvero il dispositivo di caricamento del pull off test, in direzione perpendicolare alla superficie di un rivestimento con un adesivo speciale. Quindi la superficie di prova viene collegata al dispositivo e viene applicata una tensione perpendicolare ad essa. La forza applicata aumenta gradualmente e

viene monitorata fino a quando non viene staccato un tappo di rivestimento o viene raggiunto un valore specificato in precedenza. In Fig.4 è mostrato il set up sperimentale del test.



Fig. 4 Set up sperimentale del test di Pull-Off.

2. Risultati

2.1 Misura dell'angolo di contatto

Le misure di bagnabilità sono state effettuate su n. 10 punti della superficie di ognuno dei campioni, disposti a formare una matrice in grado di coprirne l'intera area. I risultati, calcolati mediando sui punti delle matrici, e relativi alla deposizione di una goccia da 4 µl, sono riportati in Tabella 3:

CAMPIONE	PRODOTTO	Angolo di contatto (°)	Incremento % rispetto a NT
0	NON TRATTATO (NT)	72,83	
1	P1	81,47	11,86
2	P2	83,24	14,29
3	P3	89,25	22,55
4	M1	99,63	36,80
5	T1	149,22	104,89
6	S1	106,33	46,00
7	S5	96,96	33,13
8	SCP	114,05	56,60
9	SA	98,37	35,07
10	UED	102,78	41,12
11	G	94,03	29,11

Tab. 3 Bagnabilità delle superfici.

È possibile notare che i campioni che presentano un angolo di contatto inferiore a 90°, sono ritenuti ricoperti da superfici poco idrofobiche (ovvero i coating P1, P2, P3), pertanto, non sono stati presi in considerazione nei test successivi.

I coating più performanti in termini di bagnabilità risultano essere i T1 (angolo di contatto di 149,22°), SCP (114,05°), e S1 (106,33°), con un incremento % rispetto al non trattato rispettivamente pari a 104,89%, 56,60%, 46%, rispettivamente. Anche il campione UED mostra una buona bagnabilità rispetto al non trattato, con un incremento del 41,12%.

Nella Fig. 5 è riportato un confronto fotografico fra la bagnabilità del campione non trattato (NT) e ciascuno dei campioni ritenuti più performanti in termini di idrofobicità:

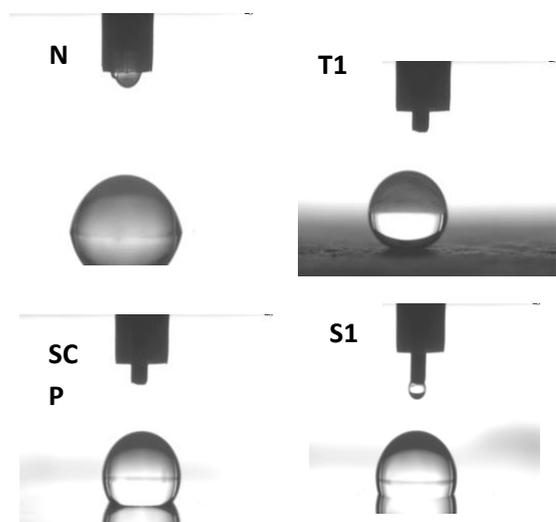


Fig. 5 Confronto fotografico tra le gocce di acqua distillata depositate sulle superfici dei campioni risultati maggiormente idrofobici e il campione non trattato (NT).

2.2 Pencil Hardness Test

I risultati del test di durezza sono riportati in Tabella 4.

CAMPIONE	PRODOTTO	DUREZZA
1	NON TRATTATO	3 H
2	M1	5H
3	T1	6 B
4	S1	4 H
5	S5	HB
6	SCP	F
7	SA	F
8	UED	5 H
9	G	2 H

Tab. 4 Pencil hardness test.

Sulle superfici testate, è stata successivamente effettuata una valutazione con microscopio per verificare i danni causati dalla durezza della matita.

2.3 Cross-cut Test e Scotch Tape test

Seguendo il protocollo, a seguito della graffiatura delle superfici con cross-cutter, sono state misurate le variazioni di massa (media relativa a 3 strappi) secondo la classificazione ISO. I risultati sono riportati in Tabella 5:

CAMPIONE	PRODOTTO	% Δm	CLASSIFICAZIONE ISO
1	NON TRATTATO	0,50	0
2	M1	0,69	0
3	T1	1,1	0
4	S1	0,08	0
5	S5	0,11	0
6	SCP	0,35	0
7	SA	0,08	0
8	UED	0,59	0
9	G	0,34	0

Tab. 5 Risultati Cross-cut test e Scotch tape test

Tutti i rivestimenti rientrano dunque nella classificazione ISO zero; nonostante ciò all'interno di questa classe si sono rilevati dei comportamenti diversi, con asportazione di prodotto da 0.08 % a 1.1%. In Fig.6 sono riportate le immagini delle superfici quadrettate dei due campioni più performanti (S1 e SA) e di quelli meno performanti (M1 e T1) in termini di Cross-cut:

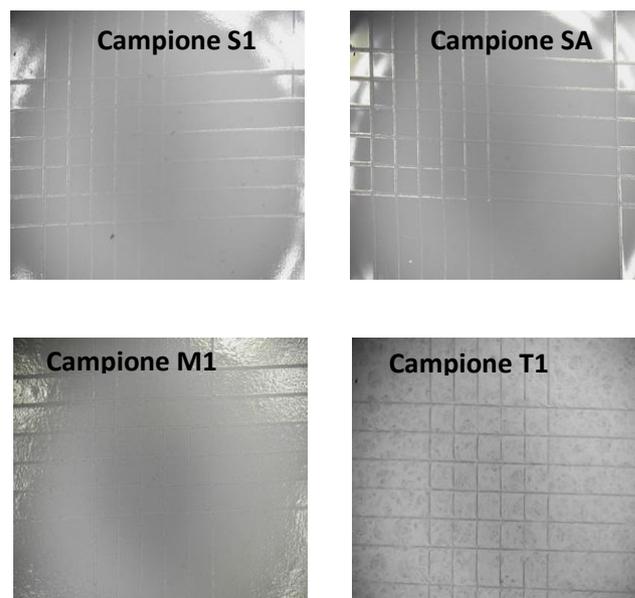


Fig. 6 Superfici quadrettate per Cross-cut test.

2.4 Test di pull off

I risultati del test di pull off effettuato sulle superfici trattate sono riportati in Tabella 7. I valori riportati sono relativi a una media di due misure effettuate per ogni campione.

In Fig. 7 è mostrata un'immagine dei campioni dopo il pull-off test: come è possibile notare, nonostante valori simili di pressione esercitata, si riscontrano risposte diverse dell'aderenza del coating al substrato. Laddove la superficie appare più compromessa è possibile ipotizzare che il legame del coating col gelcoat sia di intensità simile a quella del substrato tal quale.

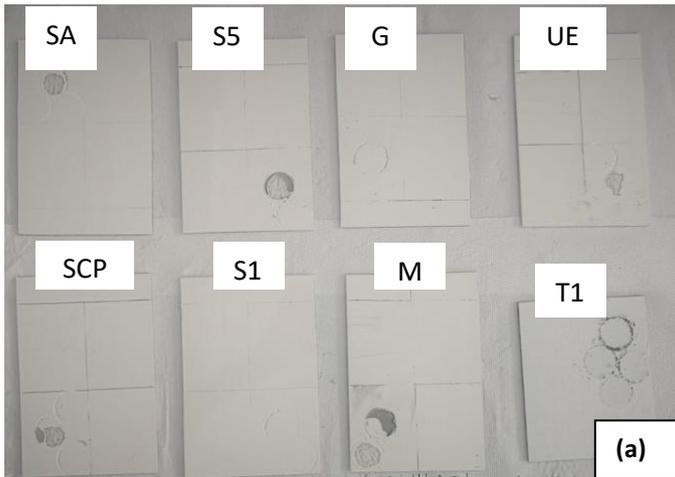


Fig. 7 (a) Le immagini dei campioni dopo il Pull-off test. (b) Dettaglio delle superfici che hanno mostrato la resistenza rispettivamente più alta e più bassa dopo il test.

I risultati ottenuti dai diversi test effettuati prima dell'invecchiamento sono stati riportati in un grafico comparativo, al fine di fornire un'immediata visualizzazione (Fig. 8):

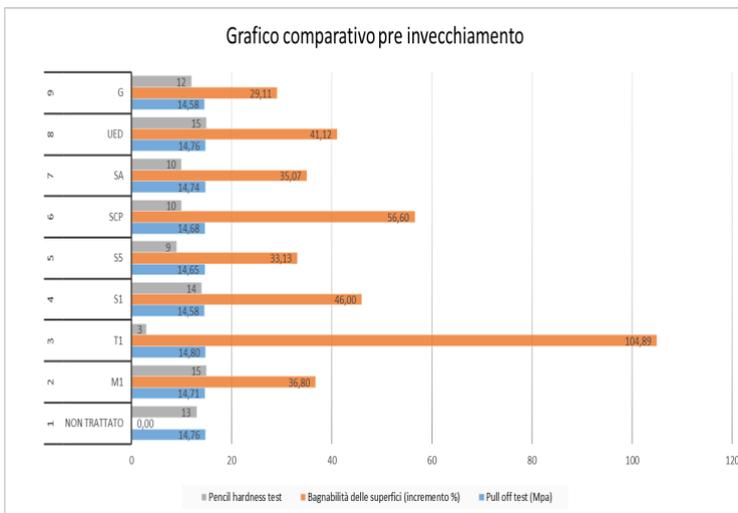


Fig. 8 Grafico comparativo dei risultati ottenuti dai test di bagnabilità e meccanici sui diversi campioni, prima del ciclo di invecchiamento accelerato.

Dal grafico si evince che, prima dell'invecchiamento, combinando i dati di bagnabilità, durezza e pull off, i campioni più performanti sono T1, SCP, UED e S1.

2.5 Test post invecchiamento accelerato

A seguito dei cicli di invecchiamento già descritti, sui campioni sono stati ripetuti i test di bagnabilità e meccanici, con i seguenti risultati.

In merito all'uniformità della stesura sotto osservazione diretta e tramite microscopia di superficie, dopo l'invecchiamento si rileva che:

- I campioni trattati con M1 presentano superficie non compromessa ed omogenea, ma sotto azione meccanica lieve effettuata con spatola da laboratorio in nylon caricato con fibra di vetro (di seguito indicata per brevità come <<azione meccanica lieve>>, il coating non risulta facilmente asportabile.
- I campioni trattati con T1 presentano superficie non compromessa ed omogenea, ma sotto azione meccanica lieve, il coating risulta facilmente asportabile.
- I campioni trattati con S1 presentano superficie non compromessa ed omogenea, e anche sotto azione meccanica lieve effettuata, il coating non risulta facilmente asportabile.
- I campioni trattati con SCP presentano superficie non compromessa ed omogenea, e anche sotto azione meccanica lieve, il coating non risulta facilmente asportabile.
- I campioni trattati con SA presentano superficie non compromessa ed omogenea, e anche sotto azione meccanica lieve, il coating non risulta facilmente asportabile.

- I campioni trattati con UED presentano aloni superficiali giallastri distribuiti in modo non omogeneo. Oltre la variazione cromatica è possibile osservare macroscopicamente una maggiore discontinuità del coating, che si manifesta in alcuni punti con il distacco di parte di esso.

- I campioni trattati con G presentano superficie non compromessa ed omogenea; sotto azione meccanica lieve, il coating risulta mediamente asportabile.

- Riguardo la valutazione dell'opacità delle superfici, invece, per tutti i campioni in esame i risultati sono rimasti invariati rispetto alle considerazioni effettuate prima dell'invecchiamento.

I risultati della bagnabilità delle superfici condotta dopo l'invecchiamento accelerato sono riportati in Tabella 7:

Bagnabilità delle superfici				
CAMPIONE	PRODOTTO	Angolo di contatto (°) PRE Invecchiamento	Angolo di contatto (°) POST Invecchiamento	Incremento % rispetto a NT
1	NON TRATTATO	72,83	75,95	
2	M1	99,63	90,67	19,38
3	T1	149,22	147,78	94,58
4	S1	106,33	107,69	41,79
5	S5	96,96	100,37	32,15
6	SCP	114,05	117,13	54,22
7	SA	98,37	96,42	26,95
8	UED	102,78	113,33	49,22
9	G	94,03	97,19	27,97

Tab. 7 Bagnabilità delle superfici post-invecchiamento

Da cui si evince che anche a seguito dell'invecchiamento i campioni più performanti sono risultati T1, SCP, UED e S1.

I risultati del Pencil hardness test condotto dopo l'invecchiamento accelerato sono riportati in Tabella 8:

Pencil hardness test				
CAMPIONE	PRODOTTO	DUREZZA Pre invecchiamento	DUREZZA Post invecchiamento	Confronto con i risultati pre invecchiamento
1	NON TRATTATO	3 H	3 H	Uguale
2	M1	5H	4 H	Minore resistenza
3	T1	6 B	6 B	Uguale
4	S1	4 H	4 H	Uguale
5	S5	HB	B	Minore resistenza
6	SCP	F	HB	Minore resistenza
7	SA	F	F	Uguale
8	UED	5 H	5 H	Uguale
9	G	2 H	F	Minore resistenza

Tab. 8 Risultati Pencil Hardness test post-invecchiamento

I risultati del Cross-cut e Scotch tape test condotti dopo l'invecchiamento accelerato sono riportati in Tabella 9:

Cross-cut test e Scotch tape test				
CAMPIONE	PRODOTTO	% Δm	Confronto con i risultati pre invecchiamento (%)	CLASSIFICAZIONE ISO
1	NON TRATTATO	0,56	Uguale	0
2	M1	1,45	110,14	0
3	T1	0,24	-358,33	0
4	S1	0,23	65,22	0
5	S5	0,15	26,67	0
6	SCP	0,25	-40,00	0
7	SA	0,16	50,00	0
8	UED	0,31	-90,32	0
9	G	0,24	-41,67	0

Tab. 9 Risultati Cross cut e Scotch tape test post invecchiamento

I risultati del Pull-off test condotto dopo l'invecchiamento accelerato sono riportati in Tabella 10:

PULL OFF (Mpa)		
CAMPIONE	PRODOTTO	Mpa
1	NON TRATTATO	14,76
2	M1	
3	T1	14,83
4	S1	14,75
5	S5	14,78
6	SCP	14,60
7	SA	14,71
8	UED	14,75
9	G	14,74

Tab. 10 Risultati Pull-off test

Conclusioni

Lo scopo dello studio è stato quello di identificare trattamenti innovativi per conferire idrofobicità alle superfici di gelcoat e di verificarne la durabilità nel tempo, insieme alla valutazione di alcuni parametri meccanici. Per tale motivo sono stati sperimentati coating differenti per composizione e caratteristiche, in modo da raccogliere e incrociare un numero di dati significativo. I risultati ottenuti dai diversi test effettuati dopo l'invecchiamento sono stati riportati nel grafico comparativo di Fig 9.

Per quanto attiene all'idrofobicità, si riscontra che, in termini assoluti, fissati un range di riferimento per l'angolo di contatto compreso tra 115° e 120°, questi sono stati raggiunti o superati nel caso dei campioni T1, SCP e UED.

Bisogna tuttavia sottolineare che lo strumento di misura utilizzato e le dimensioni della goccia scelte influiscono notevolmente sui valori assoluti, perciò è più opportuno fare riferimento alle % di incremento di idrofobicità rispetto al campione non trattato, tramite misure effettuate tutte con lo stesso strumento e modalità. Infatti, in termini relativi al campione non trattato, per il quale è stato misurato un angolo di 75,95°, utilizzando una goccia da 4 µl, i valori di target sono stati superati nel 100% dei casi, poiché in tutti i campioni si è riscontrato un aumento percentuale minimo di almeno il 19%. Risulta inoltre evidente una idrofobicità estremamente elevata nel caso del campione T1, mentre nel caso nei campioni SCP e UED viene riscontrato un buon compromesso fra i valori di durezza, bagnabilità superficiale e adesione del coating.

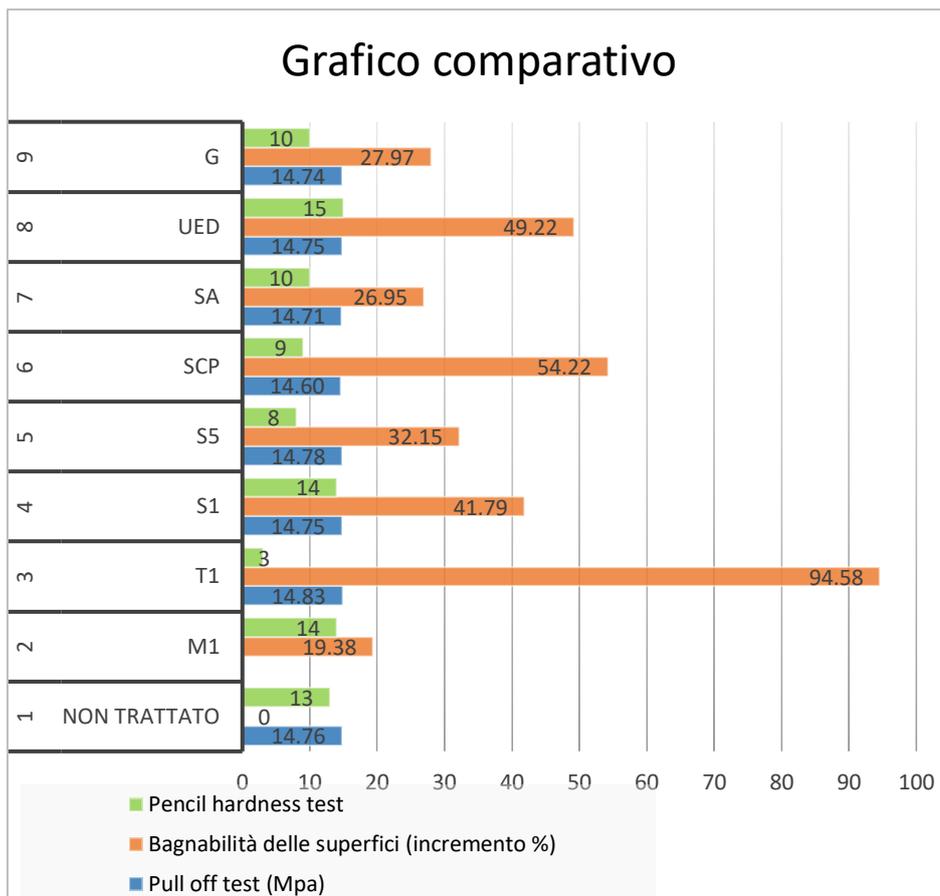


Fig. 9 Grafico comparativo dei risultati ottenuti dai test di bagnabilità e meccanici sui diversi campioni, dopo il ciclo di invecchiamento accelerato.

Riferimenti bibliografici

[1] P.G. de Gennes et al., Capillarity and wetting phenomena. Drops, Bubbles, Pearls, Waves, Springer, 2003.

[2] G. Whyman et al., The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon, Chemical Physics Letters, 450, p. 355–359, 2008.

[3] Chunyan C. et al., Sprayable superhydrophobic coating with high processibility and rapid damage-healing nature, Chemical Engineering Journal, Volume 392, 2020.