

KRZYSZTOF KOWALCZYK, TADEUSZ SPYCHAJ^{*)}

Politechnika Szczecińska
Instytut Polimerów
ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Wodorozcieńczalne epoksydowe kompozycje powłokowe z samoemulgującymi utwardzaczami aminowymi

Streszczenie — Badano trzy wodorozcieńczalne lakierowe kompozycje i powłoki epoksydowe otrzymywane z ciekłej dianowej żywicy epoksydowej „Epidian 6” oraz utwardzaczy samoemulgujących (typu adduktów amin). Określano wpływ hydrofilowości stosowanych utwardzaczy na właściwości technologiczne (rozlewność, czas życia, czas schnięcia) i użytkowe (przyczepność, odporność na zarysowanie oraz nasiąkliwość wodą) powłok na podłożu stalowym po utwardzeniu w temperaturze pokojowej.

Słowa kluczowe: epoksydowe kompozycje wodorozcieńczalne, utwardzacze samoemulgujące, powłoki epoksydowe, właściwości użytkowe.

WATERBORNE EPOXY COATING COMPOSITIONS WITH SELF-EMULSIFYING AMINE HARDENERS

Summary — Three waterborne varnish compositions and epoxy coatings prepared of liquid bisphenol A — based epoxy resin „Epidian 6” and self-emulsifying hardeners (amine adduct type) were investigated. The effects of hydrophilicity of the hardeners used on the technological properties (fluidity, pot life, drying time — Table 1) and useful ones (adhesion, scratch resistance and water uptake — Table 2) of the coatings on the steel substrate, after curing at room temperature, were determined.

Key words: waterborne epoxy compositions, self-emulsifying hardeners, epoxy coatings, useful properties.

Wodorozcieńczalne żywice epoksydowe zalicza się do najbardziej znanych ekologicznych reaktywnych spoiw lakierniczych. Dzięki łatwości modyfikacji, pigmentowania, aplikacji oraz bardzo dobrym właściwościom wytrzymałościowym (adhezji, odporności na zarysowanie, twardości) są one powszechnie stosowane jako powłoki ochronne, zwłaszcza na podłoża metalowe i betonowe [1, 2].

Wodorozcieńczalne epoksydowe kompozycje powłokowe mogą być utwardzane w temperaturze pokojowej lub podwyższonej. Ich podstawowe składniki to najczęściej ciekłe lub stałe żywice epoksydowe (ewentualnie żywice hydrofilizowane) oraz samoemulgujące utwardzacze z grupy adduktów amin bądź poliaminamidów (tj. związków zawierających aktywne aminowe atomy wodoru) [1—5]. Tego typu kompozycje powłokowe ulegają utwardzeniu już w temperaturze pokojowej. Samoemulgującymi utwardzaczami aminowymi mogą być także III-rzędowe aminy, w tym produkty degradacji chemicznej poli(tereftalanu etylenu) aminami III-rzędowymi [6—9]. Tworzenie utwardzonej powłoki z udziałem III-rzędowych amin wymaga jednak podwyższonej temperatury.

Najpopularniejszą obecnie metodą otrzymywania kompozycji wodorozcieńczalnych jest właśnie emulgowanie żywic epoksydowych w obecności utwardzaczy samoemulgujących [10—13]. Stosowanie tego typu utwardzaczy pozwala na dużą swobodę w zakresie doboru składników, zatem i właściwości farb oraz powłok. Wynika z tego możliwość użycia rozmaitych typów żywic epoksydowych — niemodyfikowanych, uniepalnianych lub mieszanin żywic z monoeterami glicydyłowymi — pochodzącymi od różnych producentów.

Utwardzacze samoemulgujące spełniają oczywiście także funkcję środków powierzchniowo czynnych, co często powoduje znaczną wrażliwość uzyskiwanych powłok na działanie wody. Ten mankament można w pewnym stopniu zminimalizować przez zastosowanie odpowiednio dobranych napełniaczy i pigmentów, w tym również nanocząstkowych [14, 15]. Powłoki modyfikowane takimi właśnie napełniaczami i pigmentami nanocząstkowymi, np. modyfikowanymi glinokrzemianami warstwowymi, są przezroczyste i wykazują zwiększoną odporność na wilgoć a także lepsze właściwości wytrzymałościowe [16—21]. Podstawowym sposobem poprawy właściwości ochronnych powłok z wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych nadal pozostaje jednak droga chemicznej modyfikacji stosowanych utwardzaczy

^{*)}Autor do korespondencji; e-mail: Tadeusz.Spychaj@ps.pl

samoemulgujących, w kierunku ograniczenia ich hydrofilowości, po wbudowaniu w sieć przestrzenną utwardzonej żywicy.

Niniejszy artykuł przedstawia wyniki badań kompozycji i gotowych powłok z wodorocieńczyalnych żywic epoksydowych formowanych z udziałem samoemulgujących utwardzaczy aminowych o charakterze środków powierzchniowo czynnych typu niejonowego oraz jonowego (kationowego). Otrzymywane kompozycje lakierowe badano pod kątem właściwości aplikacyjnych, a także oceniano ich odporność na działanie wody (nasiąkliwość) oraz cechy wytrzymałościowe powłok na podłożu stalowym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Wodorocieńczyalne epoksydowe kompozycje powłokowe otrzymywano z:

— ciekłej dianowej żywicy epoksydowej „Epidian 6” (liczba epoksydowa — 0,53 val/100 g, lepkość 12 Pa · s/25 °C, produkt Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna” SA w Nowej Sarzynie);

— następujących samoemulgujących utwardzaczy żywic epoksydowych z grupy adduktów amin uzyskiwanych w laboratorium Instytutu Polimerów Politechniki Szczecińskiej:

— utwardzacz o roboczej nazwie „PS-284” stanowiący rozpuszczalny w wodzie addukt o liczbie aminowej ok. 189 mg KOH/g, stosowany w ilości 100 cz. mas/100 cz. mas żywicy „Epidian 6”;

— utwardzacz „PS-360”, który jest adduktem rozpuszczalnym w wodzie po zobojętnieniu kwasem organicznym; liczba aminowa ok. 278 mgKOH/g, stosowany w ilości 110 cz. mas/100 cz. mas żywicy „Epidian 6”;

— utwardzacz „PS-364” będący mieszaniną adduktów związków epoksydowych o różnych ciężarach cząsteczkowych, rozpuszczalny w wodzie po zobojętnieniu kwasem organicznym; liczba aminowa ok. 254 mg KOH/g, stosowany w ilości 120 cz. mas/100 cz. mas żywicy „Epidian 6”.

Ze względu na komercyjne znaczenie testowanych utwardzaczy, ich składy i sposób otrzymywania nie będą tu bliżej precyzowane [21].

Dobór składu epoksydowych kompozycji wodorocieńczyalnych

Epoksydowe kompozycje wodorocieńczyalne do zastosowań powłokowych otrzymywano w wyniku wymieszania w ciągu 5 min żywicy „Epidian 6” z wodnym roztworem utwardzacza przy użyciu mieszadła laboratoryjnego. Otrzymane w taki sposób emulsje epoksydowe rozcieńczano następnie wodą destylowaną do uzyskania lepkości umownej (wg PN-81/C-81508, metoda A, otwór wpływowy kubka ϕ 4 mm) wynoszącej 40 s.

Metody badań kompozycji wodorocieńczyalnych i powłok epoksydowych

Właściwości technologiczne nieutwardzanych powłok

Otrzymane układy powłokotwórcze o wspomnianej lepkości umownej 40 s poddawano badaniom technologicznym. Obejmowały one (przed naniesieniem) oznaczenie rozlewności wg PN-89/C-81507 oraz czasu życia (tj. czasu do chwili osiągnięcia przez kompozycję lepkości umownej = 150 s). Kompozycje powłokowe nakładano pędzlem (wg PN-79/C-81514) na odtłuszczone płytki stalowe przygotowywane wg PN-74/C-81513. Oznaczano wówczas czas schnięcia powłok w temperaturze pokojowej wg PN-79/C-81519. Określano mianowicie czas do uzyskania 2° i 3° utwardzenia; oznacza to brak przylepu do powłoki arkusza papieru poddanego jednominutowemu obciążeniu ciężarkiem o masie odpowiednio, 20 g lub 200 g.

Właściwości użytkowe utwardzonych powłok

Utwardzanie oraz sezonowanie powłok prowadzono w temperaturze pokojowej w ciągu 7 dób. Badano następujące właściwości sezonowanych powłok lakierowych:

— odporność na zarysowanie (wg PN-65/C-81527, określając maksymalne obciążenie rylca, które powoduje zarysowanie powłoki bez odsłonięcia podłoża);

— przyczepność do podłoża metodą siatki naciętej wykonaną nożem krążkowym typu A (wg PN-80/C-81531, oznaczając wizualnie stopień przyczepności naciętej powłoki w skali 1—4, przy czym wyższy stopień oznacza gorszą adhezję powłoki);

— grubość metodą mikrometryczną (czujnik zegarowy o działce elementarnej 0,01 mm);

— nasiąkliwość powłok wodą po 24 i 48 h zanurzenia w wodzie destylowanej (wg PN-76/C-81521).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Właściwości technologiczne badanych wodorocieńczyalnych epoksydowych kompozycji powłokowych zestawiono w tabeli 1. Wszystkie kompozycje charakteryzowały się jednakową, bardzo dobrą rozlewnością (9° rozlewności w skali 10°), różniły się natomiast czasem życia oraz czasem schnięcia w temperaturze pokojowej. Najszybciej żelowała emulsja z utwardzaczem „PS-364”, najwolniej zaś emulsja z utwardzaczem „PS-284”; właściwości pośrednie wykazywała kompozycja z adduktem „PS-360”. Ta ostatnia kompozycja charakteryzowała się natomiast najkrótszym czasem schnięcia. Obie pozostałe emulsje wymagały już znacznie dłuższego czasu do chwili osiągnięcia odpowiedniego stopnia utwardzenia w temperaturze pokojowej — o ok. 50 % do uzyskania 2° wysychania; czas niezbędny do uzyskania 3° wyschnięcia każdej kompozycji był też dłuższy — od ok. 19 % („Epidian 6”/„PS-284”) do 50 % (lakier z utwardzaczem „PS-360”) — w porównaniu z czasem, po którym stwierdzano 2° wyschnięcia.

T a b e l a 1. Właściwości technologiczne wodorozcieńczalnych powłokowych kompozycji epoksydowych

T a b l e 1. Technological properties of waterborne epoxy coating compositions

Właściwość \ Kompozycja	„Epidian 6” / „PS-284”	„Epidian 6” / „PS-360”	„Epidian 6” / „PS-364”
Rozlewność, °	9	9	9
Czas życia, min	>240	130	50
Czas schnięcia, h	2°	10	15
	3°	15	20

T a b e l a 2. Właściwości użytkowe powłok z wodorozcieńczalnych kompozycji epoksydowych po 7 dobach schnięcia w temperaturze pokojowej

T a b l e 2. Useful properties of the coatings made of waterborne epoxy compositions, after 7-day drying at room temperature

Właściwość \ Kompozycja	„Epidian 6” / „PS-284”	„Epidian 6” / „PS-360”	„Epidian 6” / „PS-364”
Grubość powłoki suchej, µm	65±5	45±5	45±5
Przyczepność do podłoża, °	3	2	2
Odporność na zarysowanie, g	1050±50	1150±50	1250±50
Nasiąkliwość wodą ^{*)} , 1D	11,1	7,1	4,1
% mas., 2D	15,6	8,0	4,5

^{*)} po 1 i 2 dobach zanurzenia w wodzie.

Wyniki badań właściwości użytkowych utwardzonych powłok z wodorozcieńczalnych kompozycji epoksydowych przedstawiono w tabeli 2. Oceniane powłoki nie wykazywały wad powierzchniowych, były przezroczyste i połyskliwe. Ich grubość (ze względu na ręczną metodę nakładania) wahała się od 40 µm (powłoki z utwardzaczami „PS-360” i „PS-364”) do ok. 70 µm (w wypadku powłok z utwardzaczem „PS-284”). Powłoki cieńsze wykazywały lepszą adhezję do podłoża (2° przyczepności), w porównaniu z powłokami grubszymi z kompozycji „Epidian 6” / „PS-284” (3° przyczepności). Te ostatnie charakteryzowały się także mniejszą odpornością na zarysowanie oraz największą nasiąkliwością wodą.

Największą odporność na zarysowanie i najmniejszą nasiąkliwość odnotowano w odniesieniu do powłok z utwardzaczem „PS-364”. Powłoki z adduktem „PS-360” wykazywały znowu właściwości pośrednie.

Zatem badane wodorozcieńczalne lakierowe kompozycje epoksydowe charakteryzowały się dobrymi właściwościami technologicznymi, tj. bardzo dobrą rozlewnością oraz akceptowalnym czasem życia i schnięcia w temperaturze pokojowej.

Również właściwości użytkowe utwardzonych powłok były korzystne. Mianowicie, wykazywały one znaczną odporność na zarysowanie z zachowaniem dobrej adhezji do podłoża stalowego.

Powłoki z testowanych emulsji epoksydowych charakteryzowały się natomiast zróżnicowaną wrażliwością na działanie wody: błony z utwardzaczem rozpusz-

czalnym w wodzie („PS-284”) cechowały się największą nasiąkliwością, podczas gdy w przypadku powłok z kompozycji z udziałem dwóch bardziej hydrofobowych utwardzaczy („PS-360” oraz „PS-364”) — rozpuszczalnych w wodzie dopiero po zobojętnieniu kwasem organicznym — można było zaobserwować wyraźną poprawę tej właściwości (tj. zmniejszenie nasiąkliwości).

Powłoki z utwardzaczem stanowiącym mieszaninę adduktów amin z żywicą epoksydową (utwardzacz „PS-364”), charakteryzowały się największą odpornością na nasiąkanie wodą, porównywalną z odpowiednią odpornością powłok formowanych z udziałem handlowych samoemulgujących utwardzaczy poliaminamidowych, np. „Epilink 661” (Air Products, USA) [20, 21]. Osłabienie hydrofilowego charakteru powłoki jest konsekwencją przechodzenia jonowych czwartorzędowych grup amoniowych utwardzacza w postać niejonową (efekt odparowywania kwasu organicznego ze schnącej, początkowo fizycznie, błony polimerowej) i następnego reagowania tych ostatnich z grupami epoksydowymi.

Drugim czynnikiem wpływającym na zmniejszenie nasiąkliwości wymalowań z kompozycji „Epidian 6” / „PS-364” może być bardziej równomierne rozmieszczenie grup aminowych utwardzacza w kompozycji z żywicą (w wyniku stosowania mieszaniny adduktów amina/żywica epoksydowa o różnych ciężarach cząsteczkowych). Powinno to sprzyjać większej ich dostępności dla grup epoksydowych, a w konsekwencji uzyskiwaniu wyższego stopnia usieciowania żywicy powłokotwórczej.

Podsumowując, testowane wodorozcieńczalne kompozycje powłokowe potencjalnie mogą być używane jako lakiery na podłoża stalowe i betonowe. W zastosowaniach w których konieczna jest znaczna odporność na wodę, preferowane są jednak kompozycje z utwardzaczami o większej hydrofobowości (tj. takimi jak „PS-360” oraz „PS-364”) wymagające — na etapie otrzymywania — zobojętnienia kwasem organicznym.

Rozpuszczalny w wodzie utwardzacz samoemulgujący „PS-284” wykazywał niewystarczającą odporność na działanie wilgoci, jednocześnie jednak powłoki uzyskane z jego udziałem charakteryzowały bardzo dobre cechy technologiczne oraz wytrzymałościowe. Tego typu utwardzacz może być zatem wykorzystany do tworzenia — z kompozycji wodorozcieńczalnych zawierających odpowiednio dobrany zestaw pigmentów i napelniaczy — powłok o akceptowalnej wodoodporności.

Osobom zainteresowanym tematyką artykułu autorzy mogą przekazać do oceny próbki opisanych wyżej samoemulgujących utwardzaczy.

Praca wykonana w ramach projektu dofinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Unii Europejskiej oraz budżetu państwa w ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego.

LITERATURA

1. Spychaj T., Spychaj S.: „Farby i kleje wodorozcieńczalne”, WNT, Warszawa 1996.
2. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieli-chowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydo-wych”, WNT, Warszawa 2002.
3. Spychaj T., Pytłowska E.: *Polimery* 1990, **35**, 356.
4. Spychaj T., Pytłowska E.: *Polimery* 1993, **38**, 200.
5. Spychaj T., Spychaj S.: Materiały VI konferencji „Otrzymywanie, zastosowanie i analiza wodnych dyspersji i roztworów polimerów”, Szczyrk 11—13 października 2001, OBR KiTW, Oświęcim 2002, str. 38—41.
6. Spychaj S., Spychaj T.: *Polimery* 2001, **46**, 60.
7. Spychaj T., Pilawka R.: *Polimery* 2001, **46**, 803.
8. Spychaj T., Pilawka R., Spychaj S., Bartkowiak A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, **43**, 862.
9. Spychaj T., Spychaj S., Kowalczyk K.: *Ochrona przed korozją* 2006, **4**, 124.
10. Pat. USA 6 410 658 (2002).
11. Pat. USA 6 277 928 (2001).
12. Pat. USA 5 599 855 (1997).
13. Pat. USA 5 596 030 (1997).
14. Perera D. Y.: *Prog. Org. Coat.* 2004, **50**, 247.
15. Wegmann A.: *Prog. Org. Coat.* 1997, **32**, 231.
16. Kowalczyk K., Spychaj T.: *Kompozyty* 2005, **5**, 3.
17. Górnicka B., Górecki L., Czołowska B., Zawadzka J.: Materiały z konferencji „Pomerania-Plast 2004”, Szczecin-Międzyzdroje 2—4 czerwca 2004, str. 114.
18. Taylor S. R., Sieradzki K.: *Prog. Org. Coat.* 2003, **47**, 169.
19. Wang Z., Massam J. Pinnavaia T. J.: „Epoxy-clay nanocomposites”, rozdz. 11 w pracy zbiorowej „Polymer-clay nanocomposites” (red. Pinnavaia T. J., Beall G. W.), J. Wiley & Sons Ltd, Chichester 2000, str. 127—149.
20. Kowalczyk K., Spychaj T.: *Przem. Chem.*, 2006, **85**, 927.
21. Kowalczyk K., Spychaj T.: niepublikowane wyniki prac Instytutu Polimerów Politechniki Szczecińskiej.