

STANISŁAWA SPYCHAJ, TADEUSZ SPYCHAJ

Politechnika Szczecińska

Instytut Polimerów

ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Wodorozcieńczalne farby epoksydowe z samoemulgującym utwardzaczem aminoestrowym

WATER-THINNABLE EPOXY PAINTS WITH SELF-EMULSIFYING AMINOESTER HARDENER

Summary — In this paper possibility to apply a product of poly(ethylene terephthalate) (PET) degradation with triethanolamine as (TEA) water-thinnable hardener is presented. This hardener which contains not only hydrophilic groups and tertiary atoms of nitrogen but also aromatic rings, shows simultaneous affinity for epoxy resins; this permits easy emulsification of epoxy resins with water. Paints on epoxy resins and hardener PET/TEA bases (compositions shown in Table 1) were hardened at 90°C.

Key words: water-thinnable epoxy paints, self-emulsifying aminoester hardener, coatings properties

Względy ochrony środowiska powodują, że zarówno przemysł farb i lakierów, jak i bezpośredni użytkownicy doceniają technologie ograniczające lub eliminujące stosowanie rozpuszczalników organicznych w materiałach powłokowych [1, 2]. Wodorozcieńczalne epoksydowe farby i lakiery stanowią grupę substancji powłokotwórczych otrzymywanych zgodnie z taką właśnie technologią.

Typowe żywice epoksydowe, tj. produkty reakcji bisfenolu A z epichlorohydryną, są nierozpuszczalne w wodzie, a dyspersje wodne tworzą dopiero po hydrofilizacji. Hydrofilizację żywic epoksydowych można prowadzić na drodze fizycznej lub chemicznej [1, 2] w wyniku:

- wprowadzenia do łańcucha żywicy ugrupowań hydrofilowych,
- emulgowania (dyspergowania) żywicy w wodzie przy użyciu substancji powierzchniowo czynnych,
- wytworzenia emulsji/dyspersji żywicy epoksydowej w wodzie w obecności specjalnych grup utwardzaczy.

Wymienione metody hydrofilizacji można łączyć, np. emulgując żywicę epoksydową z dodatkiem środka powierzchniowo czynnego i utwardzacza o zdolnościach emulgujących [1].

Przegląd literatury dotyczącej sposobów hydrofilizacji żywic epoksydowych w celu otrzymania lakierów i farb wodorozcieńczalnych przedstawiliśmy w opracowaniach [1, 2], a wyniki prac własnych nad dobieraniem składu wodorozcieńczalnych farb epoksydowych przy użyciu różnych klas środków sieciujących zostały opisane we wcześniejszym artykule [3].

W ponad dwudziestopięcioletnim okresie stosowania wodorozcieńczalnych żywic epoksydowych przetestowano bardzo wiele różnego rodzaju utwardzaczy. Najczęściej stosuje się jednak modyfikowane poliaminamidy dimeryzowanych kwasów tłuszczowych. Tego typu utwardzacze nie rozpuszczają się w wodzie, lecz tworzą z nią hydrożele, a po zmieszaniu z żywicami epoksydowymi można za ich pomocą uzyskać jednorodne i stabilne dyspersje bez konieczności stosowania specjalnych mieszalników [2].

W niniejszym artykule przedstawiamy wstępne wyniki badań nad dobieraniem składu wodorozcieńczalnych farb epoksydowych z ciekłych żywic epoksydowych oraz nowego utwardzacza umożliwiającego emulgowanie tych żywic w wodzie. Utwardzacz ten stanowi aminoestrowy produkt degradacji chemicznej poli(tereftalanu etylenu) (PET) trietanoloaminą (TEA) [4, 5].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i substancje pomocnicze

— Żywica epoksydowa "Epidian 6" o liczbie epoksydowej 0,520 g-równ./100 g i lepkości ok. 15 000 mPas w temp. 25°C (producent Z.Ch. Organika-Sarzyna).

— Żywica epoksynowolakowa "Rütapox 0300/AM 85", 85-proc. roztwór, liczba epoksydowa suchej pozostałości 0,562 g-równ./100 g, lepkość ok. 1200 mPas w temp. 25°C (producent Bakelite Co., USA).

— Utwardzacz będący produktem degradacji PET

trietanoloaminą (PET/TEA) o liczbie hydroksylowej 290 mg KOH/g, otrzymany w skali laboratoryjnej [4, 5].

— Alifatyczna żywica epoksydowa EDG-2 o liczbie epoksydowej 0,615 g-równ./100 g jako rozcieńczalnik aktywny, produkt półtechniczny z Instytutu Chemii Przemysłowej, Warszawa.

— Środki przeciwdziałające pienieniu: "Additol 4946", produkt firmy Vianova Kunstharz AG (Graz, Austria) oraz "BYK-052", produkt firmy BYK-Chemie GmbH (Wesel, Niemcy).

— Pigmenty: biel tytanowa rutyłowa "Tytanpol R001" (producent Z.Ch. Police SA) oraz jako pigment inhibitujący korozję — fosforan cynkowo-glinowy (producent Zakłady Tworzyw i Farb, Złoty Stok).

— Izopropanol cz. (POCh Gliwice).

Metody badań farb i powłok

— Oznaczania lepkości farb dokonywano wg PN-81/C-81508, mierząc czas wypływu (w sekundach) z kubka wypływowego z dyszą średnicy 4 mm.

— Badanie czasu wysychania i stopnia wyschnięcia prowadzono wg PN-79/C-81519.

— Przyczepność do podłoża drewnianych i stalowych określano wg PN-80/C-81531, wykonując siatkę nacięć za pomocą noża typu A.

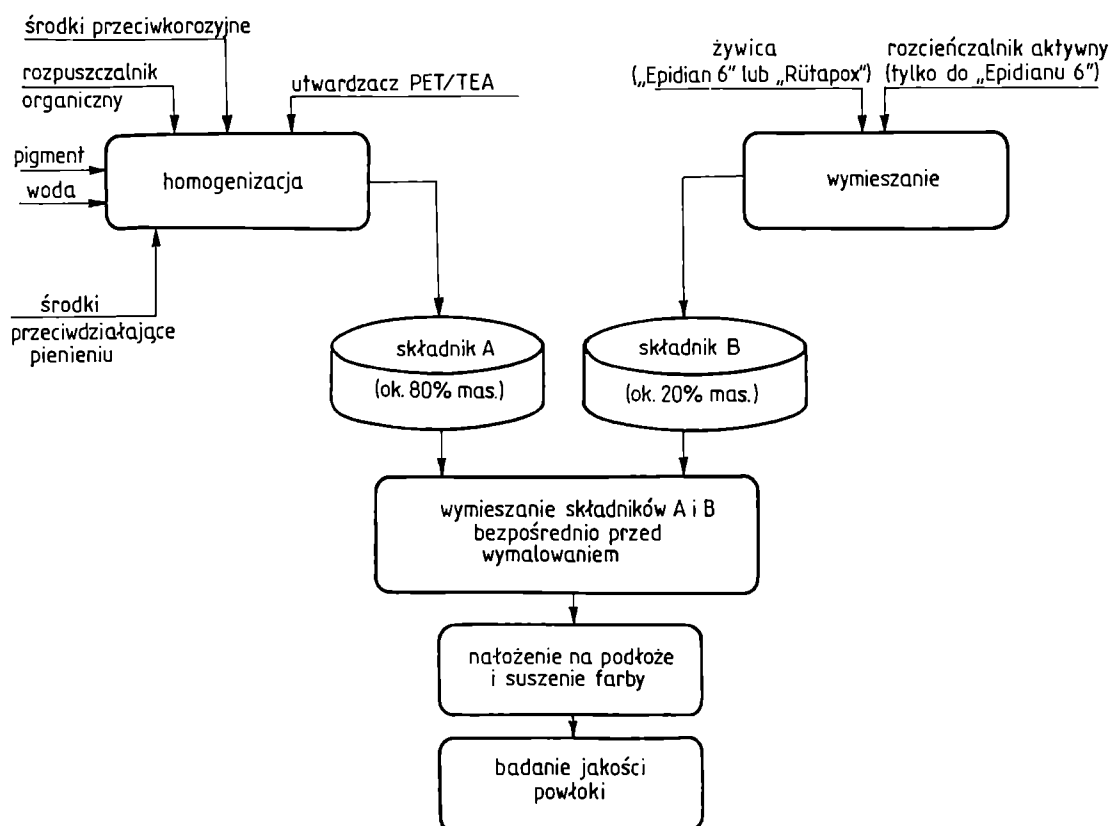
— Odporność na zarysowanie mierzono wg PN-65/C-81527.

— Odporność powłok na cykliczne zmiany temperatury w zakresie od -23°C do +60°C oceniano wg PN-88/C-81556.

Sposób przygotowania farb i powłok

Przygotowywano dwuskładnikowe wodorozcieńczalne farby epoksydowe, w których składnikiem A była żywica epoksynowolakowa "Rütapox" lub żywica epoksydowa "Epidian 6" zawierająca dodatek (10% mas.) alifatycznej żywicy EDG-2 o małej lepkości, a składnik B stanowiła mieszanina złożona z utwardzacza PET/TEA, wody destylowanej, pigmentów, środka przeciwdziałającego pienieniu oraz, ewentualnie, rozpuszczalnika organicznego (izopropanolu). Schemat obrazujący przebieg procesu wytwarzania wodorozcieńczalnych farb epoksydowych z samoemulgującym utwardzaczem PET/TEA przedstawia rys. 1.

Farbę wodorozcieńczalną przygotowywano na drodze zmieszania składników A i B w stosunkach masowych odpowiednio ok. 20:80, w zależności od zakładanego składu farby. Tak przygotowaną farbę наносzono na podłoże metalowe lub drewniane i utwardzano w



Rys. 1. Schemat wytwarzania wodorozcieńczalnych farb epoksydowych z produktem degradacji PET trietanolaminą (PET/TEA) jako samoemulgującym utwardzaczem

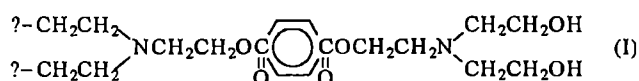
Fig. 1. Flowsheet of the water-thinnable epoxy paints prepared with PET degradation product with triethanolamine (PET/TEA) as a self-emulsifying hardener

suszarce w temp. 90°C przez 4,5 h. Uzyskane powłoki poddawano opisanym wcześniej badaniom.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Utwardzacz

Stwierdziliśmy, że proces degradacji chemicznej poli(tereftalanu etyleny) trietanolaminą prowadzony w warunkach umożliwiających oddestylowanie produktów lotnych (głównie glikolu etylenowego) pozwala na otrzymanie aminoestrowych pochodnych kwasu tereftalowego następującego typu:



Produkt degradacji PET za pomocą TEA miesza się bez ograniczenia z wodą, dzięki czemu można regulować lepkość układu PET/TEA-woda [4, 5]. Dodatkową zaletą tego produktu jest łatwość jego homogenizacji z ciekłymi żywicami epoksydowymi, najkorzystniej po podgrzaniu do temp. 40–80°C. Te specyficzne właściwości utwardzacza PET/TEA, tj. równoczesne powinowactwo do wody oraz żywicy epoksydowej, umożliwiają łatwe dyspergowanie tych ostatnich w wodzie. Jest to konsekwencją obecności w utwardzaczu PET/TEA zarówno hydrofilowych grup hydroksylowych oraz trzeciorzędowych atomów azotu, jak i pierścieni aromatycznych. Z przeprowadzonych przez nas badań wynika, że omawiany produkt stanowi mieszaninę kilku aminoestrowych pochodnych kwasu tereftalowego. Prace nad identyfikacją najważniejszych składników są w toku.

Obliczenia parametrów rozpuszczalności δ_T (sumarycznych — *total*) na podstawie [6] wskazują, że war-

tość δ_T utwardzacza PET/TEA jest nie mniejsza niż 26,3 MPa^{1/2} (z założeniem, że liczba hydroksylowa wynosi ok. 290 mg KOH/g), a δ_T eteru diglicydylowego bisfenolu A, będącego głównym składnikiem żywicy "Epidian 6", wynosi w przybliżeniu 22,3 MPa^{1/2}. Niezbyt różniące się wartości parametrów rozpuszczalności obu tych składników sprzyjają więc ich wzajemnej mieszalności [7]. Powinowactwa chemiczne utwardzacza i żywicy epoksydowej oraz utwardzacza i wody wpływają na zmniejszenie napięcia powierzchniowego na granicy faz cząstka żywicy-PET/TEA-woda, co umożliwia powstawanie stabilnych emulsji zwilżających różne podłoża [2].

Kompozycje farb i właściwości powłok

Tabela 1 zawiera składy wybranych farb przygotowanych w wyniku zmieszania składników A i B w stosunkach masowych 20:80 (lub 17:83 w przypadku farby 3).

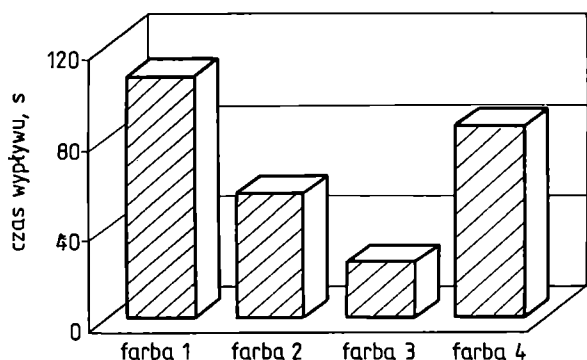
Kompozycje zestawione w tabeli 1 charakteryzują się znacznym udziałem masowym utwardzacza PET/TEA w stosunku do żywicy. Mechanizm procesu utwardzania żywic epoksydowych aminoestrowymi pochodnymi kwasu tereftalowego i alkanoloamin z trzeciorzędowym atomem azotu jest dotychczas nieznan; w naszym zespole trwają prace nad jego wyjaśnieniem.

Wartości lepkości względnej farb wodorozcieńczalnych przedstawionych w tabeli 1 mieściły się w szerokim zakresie — od ok. 19 s w przypadku kompozycji 3 do trudnej do zmierzenia kubkiem wypływowym o $\phi = 4$ mm bardzo dużej wartości (> 100 s) charakteryzującej kompozycję 1. Zestawienie graficzne lepkości farb 1–4 przedstawia rys. 2.

Użycie w wodnych układach żywic epoksydowych samoemulgującego utwardzacza aminoestrowego PET/TEA zawierającego III-rz. atomy azotu wymaga prowadzenia procesu sieciowania w podwyższonej

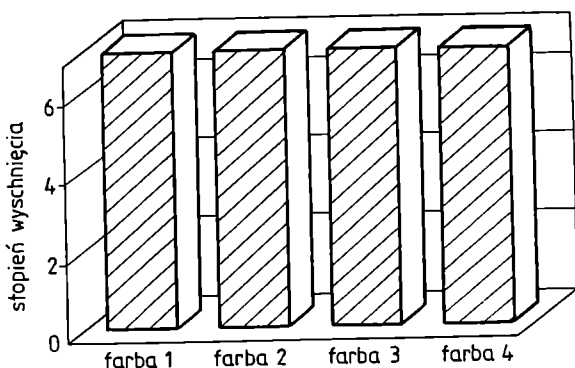
T a b e l a 1. Wybrane wodorozcieńczalne powłokowe kompozycje epoksydowe sieciowane produktem degradacji PET/TEA
T a b l e 1. Selected water-thinnable epoxy compositions crosslinked with PET degradation product with triethanolamine PET/TEA

Lp.	Składnik A, % mas.		Składnik B, % mas.								Uwagi
			utwardzacz		napęniacze, pigmenty		woda + rozpuszczalnik organiczny		inne dodatki		
1	"Epidian 6"	18	PET/TEA	18,4	TiO ₂	20	woda	29,44	"Additol VXW 4946"	0,16	20/80
	Rozcieńczalnik aktywny EDG-2	2			fosforan cynkowo-glinowy	12					
2	"Epidian 6"	18	PET/TEA	37,52	TiO ₂	20,24	woda izopropanol	16,8 4,88	"BYK-052"	0,56	20/80
	Rozcieńczalnik aktywny EDG-2	2									
3	"Rütapox"	17	PET/TEA	20,75	TiO ₂	27,64	woda	34,61	—	—	17/83
4	"Rütapox"	20	PET/TEA	18,4	TiO ₂	20	woda	29,44	"Additol VXW 4946"	0,16	20/80
					fosforan cynkowo-glinowy	12					



Rys. 2. Lepkość (czas wypływu) farb epoksydowych mierzona kubkiem wypływowym wg PN-81/C-81508; nr farby wg tabeli 1

Fig. 2. Viscosity of epoxy paints measured in flow out cup according to PN-81/C-81508 Standard; No. of paint as in Table 1



Rys. 3. Stopień wyschnięcia powłok epoksydowych (sieciovanych w temp. 90°C w ciągu 4,5 h) określony wg PN-79/C-81519; nr farby wg tabeli 1

Fig. 3. Degree of dry of epoxy coatings (crosslinked 4.5 hours at 90°C) according to PN-79/C-81519 Standard; No. of paint as in Table 1

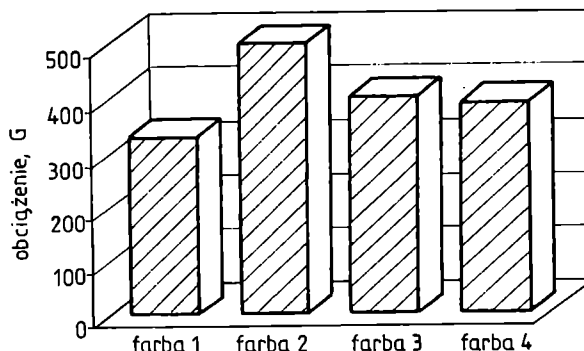
temperaturze. Stwierdziliśmy, że proces ten przebiega z dostateczną szybkością dopiero w temp. > 80°C [7], dlatego też powłoki sieciowano w temp. 90°C.

Badania stopnia wyschnięcia powłoki po 4,5-godzinnym przebywaniu próbek w temp. 90°C (rys. 3) wskazują, że wszystkie powłoki naniesione na podłoża drewniane i stalowe osiągnęły najwyższy stopień suchości — 7. Suche powłoki miały powierzchnię matową lub o lekkim połysku, w zależności od receptury farby.

Równie dobrze wypadły testy przyczepności powłok do podłoży drewnianych i stalowych, odporności na zarysowanie oraz odporności na działanie zmiennej temperatury. Wszystkie powłoki otrzymane z farb zestawionych w tabeli 1, po wykonaniu siatki nacięć wg PN-80/C-81531, wykazały największą przyczepność wynoszącą 1.

Pewne zróżnicowanie właściwości badanych powłok stwierdziliśmy w testach odporności na zarysowanie. Największą odporność na zarysowanie wykazała

powłoka z farby 2, a najmniejszą — z farby 1 (rys. 4). Jak wynika ze składu poszczególnych farb (tabela 1), rezultaty te korelują z zawartością spoiwa polimerowego w powłokach, tzn. odporność na zarysowanie jest tym większa, im większa jest sumaryczna zawartość żywicy i utwardzacza w układzie.



Rys. 4. Odporność na zarysowanie (wartość obciążenia) powłok epoksydowych oznaczana wg PN-65/C-81527; nr farby wg tabeli 1

Fig. 4. Scratch resistance of epoxy coatings according to PN-65/C-81527 standard; no of paint as in table 1

W badaniach odporności na działanie zmiennej temperatury wszystkie badane powłoki na podłożach drewnianych i stalowych zniosły pomyślnie 3 cykle pomiarowe w przedziale temperatury od -23°C do +60°C. Nie zaobserwowaliśmy żadnych zmian powłok przed i po teście.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki wskazują, że przy użyciu nowego utwardzacza aminoestrowego PET/TEA z grupy trzeciorzędowych amin możliwe jest stosunkowo łatwe dobieranie składu wodorocieczalnych farb epoksydowych. Główną zaletę środka sieciującego otrzymanego z odpadowego poli(tereftalanu etylenu) i trietanolaminy stanowi zdolność do emulgowania żywic epoksydowych w wodzie. Powłoki z opisanych wodorocieczalnych farb epoksydowych uzyskuje się na drodze utwardzania w podwyższonej temperaturze (piecowego). Pewnym ograniczeniem stosowania utwardzacza PET/TEA jest jego brunatne zabarwienie, co nie pozwala na uzyskiwanie powłok w kolorach pastelowych.

Wstępne badania powłok na podstawie wodorocieczalnych żywic epoksydowych z samoemulgującym utwardzaczem PET/TEA wskazują, że powłoki te mają lepsze właściwości, zwłaszcza elastyczność (przejawiającą się m.in. w dodatnich wynikach testów na cykliczne zmiany temperatury), niż powłoki z wodorocieczalnych żywic epoksydowych sieciowanych w podwyższonej temperaturze klasycznymi utwardzaczami typu trzeciorzędowych amin [8].

Wydaje się celowe kontynuowanie prac zmie-

rzających do optymalizacji udziału omawianego utwardzacza w epoksydowych kompozycjach powłokowych oraz określenie charakterystyki antykorozyjnej otrzymanywanych powłok na podłożach stalowych, a to ze względu na znane właściwości antykorozyjne trietanolaminy i jej pochodnych.

LITERATURA

1. Spychaj T., Pytlowska E.: *Polimery* 1990, **35**, 356.
2. Spychaj T., Spychaj S.: "Farby i kleje wodorozcieńczalne", WNT, Warszawa 1996, str. 134—154.
3. Spychaj T., Pytlowska E.: *Polimery* 1993, **38**, 200.
4. Spychaj T., Kacperski M., Paszun D.: "Degradacja

chemiczna poli(tereftalanu etylenu). Charakterystyka produktów reakcji", materiały II Kongresu Technologii Chemicznej, Wrocław 1997, wyd. 1999, str. 298—301.

5. Kacperski M., Spychaj T.: *Polym. Advan. Technol.* 1999, **10**, 620.
6. Barton A. F. M.: "Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", CRC, Boca Raton 1983.
7. Fabrycy E., Leistner A., Spychaj T.: *Adhaesion* 2000, **44**, nr 4, 35.
8. Barnett J. E., Powell K. L.: "Proc. Waterborne & Higher Solids Coatings Symp.", 1988, str. 350—361.

Otrzymano 20 IV 2000 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Polimeryzacje polegające na wzroście łańcucha w wyniku addycji i na wzroście stopniowym, katalizowane kompleksami metali przejściowych wyższych podgrup (*wersja angielska*)
- Fotoinicjowana polimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych
- Strukturalne uwarunkowania przetwórstwa i zastosowania elastomerów
- Podstawowe problemy trybologiczne układów uplastyczniających maszyn przetwórczych
- Katalizator tytanowy na bimetalicznym nośniku magnezowym (*wersja angielska*)
- Wpływ właściwości poliolefin oraz otoczenia na przebieg ich fotodegradacji
- Efekt solwatacji w termicznym rozkładzie 2,2'-azobutyronitrylu w mieszaninach akrylonitryl/metakrylan metylu w rozcieńczonych roztworach *N,N*-dimetyloformamidu (*wersja angielska*)
- Trimeryzacja izocyjanianu 3-izocyjanianometylo-3,5,5-trimetylocycloheksylu (IPDI) (*wersja angielska*)
- Polipropylen wytwarzany w PKN ORLEN SA (Artykuł promocyjny)