

Krzysztof Kowalczyk<sup>1</sup>, Tadeusz Spychaj<sup>2</sup>

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

## POWŁOKI EPOKSYDOWE MODYFIKOWANE NANOCZĄSTKAMI Z FARB WODOROZCIEŃCZALNYCH

Badano wodorozcieńczalne kompozycje i powłoki epoksydowe z ciekłej dianowej żywicy epoksydowej Epidian 6 (produkt Zakładów Chemicznych Organika - Sarzyna w Nowej Sarzynie) z samoemulgującym utwardzaczem aminowym Anquamine 401 (produkt Air Products, USA). Jako napelniacze nanocząstkowe stosowano montmorylonit (Bentonit Specjal Extra, produkt ZGM „Zębic” w Zębciu), modyfikowany solami amoniowymi pochodnych polioksypropylenodiamin: Jeffamine D-230 i Jeffamine D-400 (produkty Huntsman ICI, Holandia). Do układów powłokotwórczych dodawano 0,5 i 2 cz. wag. napelniacza na 100 cz. wag. kompozycji żywica Epidian 6/utwardzacz Anquamine 401. Oceniano rozlewność i czas życia otrzymanych kompozycji. Powłoki, wykonane za pomocą pędzla na płytkach stalowym, przebadano pod kątem czasu schnięcia oraz odporności na zarysowanie, przyczepności i odporności na wodę po 7 oraz 28 dniach schnięcia w temperaturze pokojowej. Stwierdzono, iż dodatek modyfikowanego montmorylonitu powoduje nieznaczne obniżenie rozlewności oraz czasu życia kompozycji i wpływa w różny sposób na czas schnięcia otrzymanych z nich powłok (tab. 1). Obecność w kompozycji napelniacza nanocząstkowego wpływa ogólnie na poprawę właściwości wytrzymałościowych i barierowych utwardzonych wymalowań. Powłoki takie wykazują wyższą odporność na zarysowanie, lepszą przyczepność oraz charakteryzują się większą odpornością na działanie wody i mniejszą nasiąkliwością (tabele 2 i 3). Najlepsze właściwości powłokotwórcze stwierdzono dla emulsji zawierającej montmorylonit modyfikowany polioksypropylenodiaminą Jeffamine D-230 w ilości 2 cz. wag./100 cz. wag. układu Epidian 6/ Anquamine 401.

**Słowa kluczowe:** epoksydowe kompozycje wodorozcieńczalne, powłoki epoksydowe, utwardzacze samoemulgujące, bentonit, montmorylonit, nanonapelniacze

### WATERBORNE EPOXY COATINGS FILLED WITH NANOPARTICLES

The epoxy waterborne coating compositions and coats filled with modified montmorillonites have been investigated. Self-emulsifying amine hardener Anquamine 401 (product of Air Products, USA) and bisphenol A - based liquid epoxy resin Epidian 6 (Chemical Works „Organika - Sarzyna” in Nowa Sarzyna) were used. The montmorillonite (Bentonit Specjal Extra, product of ZGM „Zębic” in Zębic) modified with monoammonium salts of Jeffamine D-230 and Jeffamine D-400 (both products of Huntsman ICI, Holland) as a nanofillers have been tested. The nanofillers were introduced to Epidian 6/Anquamine 401 compositions in amount ranging from 0.5 to 2 wt.%. Resulting compositions were applied with a brush on steel plates and cured at room temperature. The properties of filled and unfilled liquid coating systems are presented in Table 1. Addition of the modified montmorillonite slightly reduces a fluidity and a pot life and influences hardening time in various way. The properties of cured coating compositions are shown in Tables 2 and 3. Coats containing nanoparticle fillers exhibit higher scratch resistance, adhesion, water resistance and lower water uptake. These features are dependent on the amount of added nanofillers and the kind of modifying ammonium compound (i.e. its hydrophilic character).

**Key words:** waterborne epoxy coating compositions, epoxy coatings, self-emulsifying epoxy hardeners, bentonite, montmorillonite, nanofiller

### WPROWADZENIE

Kompozyty polimerowe zawierające napelniacze nanocząstkowe stanowią relatywnie nową i stale rozwijającą się grupę tworzyw wzmocnionych. Poprawa wytrzymałości, barierowości, odporności chemicznej czy obniżenie palności są efektem stosowania płytkowych nanonapelniaczy mineralnych typu modyfikowanych montmorylonitów, w tym również w kompozycjach z osnową epoksydową [1-4]. Nanocząstkowe napelniacze mineralne stosuje się w kompozycjach zalewowych, syciwach i układach klejowych [5], natomiast nie notuje się ich szerszego zastosowania, poza dodatkami zagęszczającymi (tikotropowymi), w ciekłych kompozycjach

powłokowych. Farby i lakiery epoksydowe stanowią obecnie jedną z najważniejszych grup ochronnych materiałów malarskich na podłoża metalowe, a epoksydowe kompozycje wodorozcieńczalne charakteryzują się pożądanymi specyficznymi właściwościami aplikacyjnymi i minimalnym negatywnym wpływem na środowisko naturalne [6-8]. Powłoki z epoksydowych farb wodorozcieńczalnych wykazują często ograniczoną wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na działanie wody i czynników chemicznych. Próby eliminacji tych wad podjęto w niniejszej pracy na drodze wprowadzenia

<sup>1</sup> mgr inż., <sup>2</sup> prof. dr hab. inż.

mineralnego napełniacza nanocząstkowego (modyfikowanego montmorylonitu) do kompozycji epoksydowych otrzymanych z aminowych utwardzaczy samoemulgujących sieciujących żywicę w temperaturze pokojowej.

## METODYKA BADAŃ

Badane kompozycje powłokowe oparte były na dianowej żywicy epoksydowej Epidian 6 o liczbie epoksydowej ok. 0,54 val/100 g i lepkości  $10 \pm 15 \text{ Pa} \cdot \text{s}/25^\circ\text{C}$  (produkt Zakładów Chemicznych Organika - Sarzyna w Nowej Sarzynie). Jako utwardzacz samoemulgujący stosowano Anquamine 401 (Air Products, USA), dodawany w ilości 75 cz. wag./100 cz. wag. żywicy Epidian 6. Stosowanymi napełniaczami nanocząstkowymi w kompozycjach powłokowych był montmorylonit (Bentonit Specjal Extra, produkt ZGM „Zębiec” w Zębcu), poddany modyfikacji w laboratorium Instytutu Polimerów Politechniki Szczecińskiej, monoamoniowymi pochodnymi polioksypropylenodiaminy Jeffamine D-230 o ciężarze cząsteczkowym ok. 230 g/mol i Jeffamine D-400 o c.c.z. ok. 400 g/mol (produkty Huntsman ICI, Holandia). Nanonapełniacze wprowadzano w ilościach 0,5 i 2 cz. wag./100 cz. wag. kompozycji Epidian 6/Anquamine 401. Kompozycje powłokowe nienapełnione otrzymywano poprzez wymieszanie żywicy Epidian 6 z wodnym roztworem utwardzacza bagietką szklaną. Kompozycje napełnione uzyskiwano w wyniku dodania napełniacza nanocząstkowego do utwardzacza i wstępnym wymieszanu dyspersji bagietką. Następnie układ rozcieńczano wodą i wprowadzano doń żywicę epoksydową oraz mieszano. Wszystkie otrzymane kompozycje rozcieńczano wodą do lepkości umownej rzędu 100 s (wg PN-81/C-81508, metoda A, otwór wypływowo  $\varnothing 4 \text{ mm}$ ).

Otrzymane układy powłokotwórcze poddano badaniom rozlewności (wg PN-89/C-81507) oraz czasu życia (określano czas, po którym lepkość umowna kompozycji przekroczyła 300 s). Za czas schnięcia powłoki w temperaturze pokojowej przyjmowano osiągnięcie  $2^\circ$  i  $3^\circ$  utwardzenia wg PN-79/C-81519. Emulsje epoksydowe aplikowano za pomocą pędzla (wg PN-79/C-81514) na płytki stalowe przygotowane wg PN-74/C-81513. Sieciowanie oraz sezonowanie powłok prowadzono w temperaturze pokojowej. Uzyskane powłoki przebadano pod kątem odporności na zarysowanie (wg PN-65/C-81527), przyczepności do podłoża metodą siatki nacięć (PN-80/C-81531; nóż krążkowy typu B), grubości metodą mikrometryczną (czujnik zegarowy o działce elementarnej 0,01 mm). Oznaczono także nasiąkliwość wodą oraz odporność powłok na działanie wody, określając czas, po którym pojawiły się pierwsze zmiany korozyjne podłoża lub spęcherzenie powłoki (wg PN-76/C-81521).

## WODOROZCIĘCZALNE KOMPOZYCJE POWŁOKOWE

Charakterystykę wodorozcieńczalnych epoksydowych układów powłokotwórczych z udziałem samoemulgującego utwardzacza Anquamine 401 przedstawiono w tabeli 1. Zestawiono wyniki badań rozlewności, czasu życia oraz czasu schnięcia w temperaturze pokojowej kompozycji nienapełnionych oraz kompozycji zawierających modyfikowane montmorylonity (mMMT).

Emulsje wodne Epidian 6/Anquamine 401 niezawierające napełniacza wykazują najwyższy stopień rozlewności oraz krótki czas życia w temperaturze pokojowej. Obecność nanonapełniacza wpływa w niewielkim stopniu na pogorszenie rozlewności kompozycji oraz nieznaczne skrócenie jej czasu życia. Efekt zmiany tych właściwości nie zależy od udziału mMMT.

TABELA 1. Właściwości wodorozcieńczalnych kompozycji powłokowych Epidian 6/Anquamine 401 nienapełnionych i zawierających modyfikowane montmorylonity

TABLE 1. Properties of unfilled Epidian 6/Anquamine 401 coating compositions and filled with modified montmorillonites

| Nanonapełniacz / Parametr | -         | MMT/ Jeffamine D-230 | MMT/ Jeffamine D-400 | MMT/ Jeffamine D-230 | MMT/ Jeffamine D-400 |
|---------------------------|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Dodatek nanonapełniacza*  | -         | 0,5                  | 0,5                  | 2                    | 2                    |
| Rozlewność, °             | 10        | 8                    | 8                    | 8                    | 8                    |
| Czas życia, min           | 17        | 15                   | 15                   | 15                   | 15                   |
| Czas schnięcia, h         | $2^\circ$ | 5                    | 4,5                  | 7,5                  | 3,5                  |
|                           | $3^\circ$ | 5,5                  | 5                    | 8,5                  | 4                    |

\* cz. wag./100 cz. wag. kompozycji Epidian 6/Anquamine 401

Ilość wprowadzonego nanonapełniacza ma natomiast wpływ na czas schnięcia dyspersji powłokowych. Dodatek MMT/Jeffamine D-230 powoduje skrócenie czasu schnięcia kompozycji z 5 (5,5) h dla układów nienapełnionych do 3,5 (4) h dla dyspersji zawierających 2% wag. napełniacza. W przypadku obecności w układzie powłokowym montmorylonitu modyfikowanego Jeffamine D-400 notuje się wydłużenie czasu schnięcia do 7,5 (8,5) h (przy zawartości 0,5% wag. nanonapełniacza). Przy większych udziałach tego nanonapełniacza widoczny jest już nieznaczny efekt wydłużenia czasu schnięcia [do 6 (7) h].

## POWŁOKI EPOKSYDOWE

Z wodorozcieńczalnych kompozycji nienapełnionych i zawierających mMMT wykonano powłoki - ich podstawowe właściwości po 7 i 28 dniach schnięcia

w temperaturze pokojowej przedstawiono w tabelach 2 oraz 3.

Wszystkie uzyskane wymalowania cechowały się stosunkowo gładką powierzchnią i były transparentne o lekko zielonkawym, opalizującym zabarwieniu. Powłoki miały ślady nielicznych nakłuć, a w powłokach napełnionych można było dostrzec nieliczne ciemne wtrącenia, będące prawdopodobnie zanieczyszczeniami modyfikowanego montmorylonitu. Wszystkie powłoki, ze względu na sposób aplikacji, miały grubość w zakresie  $0,06 \pm 0,08$  mm i charakteryzowały się przyczepnością do podłoża rzędu  $2 \div 3^\circ$  (dla układów nienapełnionych) oraz  $1 \div 4^\circ$  (dla powłok z mMMT). Najlepszą adhezję do podłoża wykazywały powłoki zawierające MMT/Jeffamine D-400;  $2^\circ$  przyczepności po 28 dniach sezonowania należy uznać za wynik bardzo dobry.

**TABELA 2. Właściwości powłok z nienapełnionych wodorozcieńczalnych kompozycji Epidian 6/Anquamine 401 i zawierających modyfikowane montmorylonity po 7 dniach schnięcia w temperaturze pokojowej**

**TABLE 2. Properties of unfilled Epidian 6/Anquamine 401 coats and filled with modified montmorillonites after 7 days at room temperature**

| Nanonapełniacz/<br>Parametr    | -           | MMT/<br>Jeffamine<br>D-230 | MMT/<br>Jeffamine<br>D-400 | MMT/<br>Jeffamine<br>D-230 | MMT/<br>Jeffamine<br>D-400 |
|--------------------------------|-------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Dodatek nanonapełniacza*       | -           | 0,5                        | 0,5                        | 2                          | 2                          |
| Grubość powłoki suchej, mm     | 0,06±0,08   |                            |                            |                            |                            |
| Przyczepność do podłoża, °     | 2           | 3                          | 1                          | 3                          | 3                          |
| Odporność na zarysowanie, g    | 950<br>±150 | 1050<br>±50                | 1175<br>±75                | 1500<br>±100               | 1850<br>±100               |
| Nasiąkliwość wodą 1D/2D**<br>% | 40/45,9     | 6/7,4                      | 48,5/50                    | 12,5/18                    | 33,7/40,9                  |
| Odporność na wodę, dni         | 1           | 3                          | 1                          | 1                          | 1                          |

\* cz. wag./100 cz. wag. kompozycji Epidian 6/Anquamine 401

\*\* po 1 i 2 dniach zanurzenia w wodzie

Obecność modyfikowanego montmorylonitu (a także dłuższy czas dotwardzania powłok w temperaturze pokojowej) powoduje wzrost odporności powłok na zarysowanie. Wartość tego parametru zmienia się z 950 g (powłoki nienapełnione) do 2250 g w przypadku powłok z kompozycji zawierających 2 cz. wag. MMT/Jeffamine D-400 (po 28 dniach utwardzania w temperaturze pokojowej). Jedynie w przypadku powłok zawierających montmorylonit modyfikowany Jeffamine D-230 w ilości 0,5 cz. wag. zauważalny jest nieznaczny spadek odporności na zarysowanie, szczególnie po dłuższym czasie dotwardzania w temperaturze pokojowej (1100 g).

Powłoki oparte na utwardzaczu Anquamine 401 wykazują niezadowalającą odporność na działanie wody; znajduje to potwierdzenie w wynikach badań nasiąkliwości wodą. Pokrycia z kompozycji nienapełnionych wykazują wodochłonność do ok. 52% wag. i ulegają znacznemu spęcherzeniu już po 1 dniu testowania. Dzięki dodatkowi warstwowego napełniacza nanocząstkowego, jakim jest mMMT, widoczny jest drastyczny spadek nasiąkliwości powłok wodą i wzrost odporności na jej działanie. Najbardziej trwałymi w wodzie powłokami okazały się te zawierające 0,5 cz. wag. montmorylonitu MMT/Jeffamine D-230. Charakteryzują się one nasiąkliwością w zakresie do 7,4% wag. i wodoodpornością do 3 dni. Po tym czasie na ich powierzchni pojawiają się pierwsze pęcherze i zmiany korozyjne podłoża. Większy dodatek nanonapełniacza MMT/Jeffamine D-230 do powłok wpływa już w mniejszym stopniu na poprawę tych właściwości.

**TABELA 3. Właściwości powłok z nienapełnionych wodorozcieńczalnych kompozycji Epidian 6/Anquamine 401 i zawierających modyfikowane montmorylonity po 28 dniach schnięcia w temperaturze pokojowej**

**TABLE 3. Properties of unfilled Epidian 6/Anquamine 401 coats and filled with modified montmorillonites after 28 days at room temperature**

| Nanonapełniacz/<br>Parametr    | -            | MMT/<br>Jeffamine<br>D-230 | MMT/<br>Jeffamine<br>D-400 | MMT/<br>Jeffamine<br>D-230 | MMT/<br>Jeffamine<br>D-400 |
|--------------------------------|--------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Dodatek nanonapełniacza*       | -            | 0,5                        | 0,5                        | 2                          | 2                          |
| Grubość powłoki suchej, mm     | 0,06±0,08    |                            |                            |                            |                            |
| Przyczepność do podłoża, °     | 3            | 3                          | 2                          | 3                          | 3                          |
| Odporność na zarysowanie, g    | 1475<br>±125 | 1100<br>±100               | 1525<br>±125               | 2100<br>±100               | 2250<br>±150               |
| Nasiąkliwość wodą 1D/2D**<br>% | 41/52        | 3,5/5,5                    | 40,6/-                     | 9,1/11,5                   | 35,5/-                     |
| Odporność na wodę, dni         | 1            | 3                          | 1                          | 2                          | 1                          |

\* cz. wag./100 cz. wag. kompozycji Epidian 6/Anquamine 401

\*\* po 1 i 2 dniach zanurzenia w wodzie

## WNIOSKI

Wodorozcieńczalne kompozycje epoksydowe i powłoki typu Epidian 6/Anquamine 401 zawierające modyfikowane montmorylonity wykazują lepsze właściwości wytrzymałościowe i ochronne w porównaniu z układami nienapełnionymi. Odporność powłok na zarysowanie i działanie wody oraz wodochłonność zależy od udziału nanonapełniacza w kompozycjach, ale także od rodzaju substancji modyfikującej montmorylonit.

Z przebadanych napełniaczy nanocząstkowych lepsze właściwości wzmacniające wykazał montmorylonit

modyfikowany polioksypropylenodiaminą Jeffamine D-400. Prawdopodobnie długość łańcucha cząsteczki tej aminy wpływa na lepsze rozproszenie płytek glinokrzemianu w powłoce [3]. Z drugiej strony obecność w minerale dość hydrofilowej substancji modyfikującej nie wpływa na polepszenie odporności powłok na wodę. Dlatego też można przyjąć, iż optymalne właściwości wytrzymałościowo-ochronne z przebadanych układów mają powłoki otrzymane z kompozycji epoksydowych, zawierających montmorylonit modyfikowany polioksypropylenodiaminą Jeffamine D-230 w ilości 2 cz. wag./100 cz. wag. układu Epidian 6/Anquamine 401.

*Badania finansowane z projektu PBZ - KBN - 095/T08/2003.*

## LITERATURA

- [1] Wang Z., Massam J., Pinnavaia T.J., Epoxy-clay nanocomposites, (w:) Polymer-clay nanocomposite, eds. T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, John Wiley and Sons Ltd, Chichester 2000, 127-149.
- [2] Zilg C., Muelhaupt R., Finter J., Macromol. Chem. Phys. 1999, 200, 661.
- [3] Utracki L.A., Thermoset clay-containing polymeric nanocomposites, (w:) Clay-containing polymeric nanocomposites, Rapra Technology Ltd, Shawbury 2004, 579-609.
- [4] Kornmann X., Berglund A., Sterte J., Polym. Eng. Sci. 1998, 38, 1351.
- [5] Pilawka R., Spychaj T., Kompozyty (Composites) 2004, 4, 9, 33.
- [6] Spychaj T., Spychaj S., Farby i kleje wodorozcieńczalne, WNT, Warszawa 1996.
- [7] Spychaj T., Pytłowska E., Polimery 1990, 35, 356.
- [8] Spychaj S., Spychaj T., Polimery 2001, 46, 60.

Recenzent  
Tomasz Sterzyński