

# Modyfikacja epoksydowej farby proszkowej polimerami winylowymi

Edwin MAKAREWICZ, Agnieszka MICHALIK - Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 315-320

Postęp naukowy i technologiczny w przemyśle farb i lakierów polegał na wprowadzeniu do produkcji, a następnie stosowania nowego rodzaju materiałów malarskich tzw. polimerycznych farb proszkowych. Jeszcze pół wieku temu farby proszkowe w ogóle nie istniały. Powszechnie stosowane były tylko farby ciekłe. Pierwsze próby zastosowania farb proszkowych rozpoczęto, gdy pojawiły się proszkowe żywice i polimery. Wówczas zaistniała możliwość opracowania nowoczesnych metod ich wytwarzania i znacznego podwyższenia efektywności ochronnej i jakości powłok. Obecnie uważa się, że farby proszkowe są jednym z najlepszych i najbardziej perspektywicznych asortymentów materiałów antykorozyjnych [1 ÷ 3].

Farby proszkowe są wieloskładnikowymi układami dyspersyjnymi. Klasyfikuje się je według rodzaju polimeru lub żywicy wchodzącej w jej skład na np. epoksydowe, poliestrowe, poliwinylowe, poliamidowe itp. Według przeznaczenia dzieli się je na odporne na czynniki atmosferyczne, środowiska chemiczne, przeciwcierne, elektroizolacyjne, dla motoryzacji, sprzętu gospodarstwa domowego itp. Można również podać sposób ich aplikacji, np. do fluidyzacji, nanoszenia elektrostatycznego lub gazopłomieniowego [4].

W zasadzie w farbach proszkowych wykorzystuje się polimery i żywice, będące w stanie stałym ciałami krystalicznymi, szklistymi lub amorficznymi i wykazującymi zdolność do przejścia w stan lepkoptylny, umożliwiające stapianie cząstek i formowanie błony ochronnej. Dzieli się je na farby zawierające polimery termoplastyczne i żywice termoreaktywne. Żywice stosowane w kompozycjach termoreaktywnych charakteryzuje temperatura mięknienia, która nie powinna być niższa niż 70°C. Te wymagania dobrze spełniają oligomery o masie molowej od 1500 do 3500. Doświadczalnie stwierdzono, że do epoksydowych farb proszkowych najlepsze są żywice mające od 2 do 6% wolnych grup epoksydowych [5]. Właściwości powłok epoksydowych można poprawić przez wprowadzenie polianiliny lub nanocząsteczek miedzi z nanokrzemionką [6]. Innym sposobem jest dodatek montmorylonitu lub związków siloksanowych z pierścieniami imidazolowymi [7].

Ważnym problemem jest dobre zwilżanie wszystkich składników farby proszkowej przez polimer lub żywicę podczas tworzenia powłoki, i wpływu tego zjawiska na rozlewność stopu farby na powierzchni pokrywanego wyrobu. Istotny wpływ na stabilność farby mogą mieć wprowadzone dodatki, jak plastyfikatory, stabilizatory świetlne i termiczne oraz modyfikatory [8 ÷ 10].

W najnowszych podanych patentach jest kilka składów kompozycji farb proszkowych wraz z zakresem ich stosowania. Interesujący jest sposób wytwarzania powłok z farby proszkowej zawierającej polimer fluorowy [11]. W innym patencie jest przedstawiona kompozycja proszkowa, zawierająca związki epoksydowe i cykliczne bezwodniki kwasowe [12]. Bardzo ciekawa jest kompozycja farby proszkowej opartej na półkrystalicznych poliestrach utwardzalna radiacyjnie [13]. Kolejna kompozycja farby proszkowej składa się z nienasyconego polimeru oraz środka sieciującego, będącego prepolimerem [14]. Następny wynalazek dotyczy termoutwardzalnych proszkowych kompozycji powłokowych, zawierających poliester z grupami karboksylowymi [15]. Poliester zawierający trzeciorzędo-

we grupy karboksylowe otrzymano z alifatycznego lub aromatycznego polioliu oraz kwasu polikarboksylowego [16]. Farba proszkowa sieciowana radiacyjnie jest estrem jedno- lub wielokarboksylowym, zawierającym grupy hydroksyalkilamidowe [17]. Antystatyczne farby proszkowe są kompozycjami składającymi się z nieprzewodzących, termoutwardzalnych żywic [18]. Powłoki z farb proszkowych o niskim połysku utwardzalne rodnikowo, otrzymuje się przez sieciowanie polimerów akrylowych [19].

W pracy rozpatrzono fizykomechaniczne właściwości błon, będących kompozytami proszkowej farby epoksydowej z polimerami winylowymi, i ma na celu wskazanie możliwości ukierunkowanej ich zmiany.

## Część doświadczalna

### Materiały

Badania wykonano z użyciem następujących materiałów: epoksydowa farba proszkowa o nazwie Faproxyd koloru białego SWW 7459-788-XXX; cząstki farby mają kształt kulisty, a ich wymiary nie przekraczają 10,0  $\mu\text{m}$ ; gęstość nasypowa wynosi ok. 0,65g/cm<sup>3</sup>; producentem jest PPG Industrial Coatings, Polifarb Cieszyn SA; poliwinylbutyral Polioform BL-18 jest acetalem alkoholu poliwinylowego zawierającym od 65 do 85% wag. grup winylobutarylowych (winyloacetalowych) i od 19 do 32% wag. grup winyloalkoholowych oraz ok. 3,0% wag. grup winylooctanowych. Jego temperatura zeszklenia wynosi 66°C, producentem jest Wacker Polymer Systems, polietylen małej gęstości Polythene Dohm o temperaturze topnienia ok. 110–120°C, gęstości ok. 0,916–0,924 g/cm<sup>3</sup>, masie molowej 21000–28000, produkt Wielkiej Brytanii, emulsyjny poli(chlorek winylu) (PCW-E) 68 Pmbs o liczbie K=69,5 z Zakładów Chemicznych Synthos Dwory sp. z o.o. w Oświęcimiu, suspensyjny poli(chlorek winylu) (PVC-S) Tarwinyl S-68, K=68 z Zakładów Chemicznych w Tarnowie, kopolimer chlorku winylu z octanem winylu (CW/OW) Winicet 60/10 o K=60, produkt Zakładów Chemicznych w Oświęcimiu, plastyfikator ftalan dibutylowy odczynnik POCH w Gliwicach, płytki metalowe ze stali St3S o wymiarach 60x90x0,6 mm, oczyszczone mechanicznie za pomocą papieru ściernego 180 i 240 a następnie odfuszczone w rozpuszczalniku organicznym (benzyna lakowa, octan etylu lub butylu), szablony metalowe ze stali St3S o wymiarach zewnętrznych 60x90 mm i wewnętrznych pola 50x80 mm oraz grubości 1,0 mm.

### Metodyka badań

Kompozycję polimerową otrzymano przez fizyczne wymieszanie próbki proszkowej farby epoksydowej z polimerem, lub dwóch polimerów oraz plastyfikatorem, w moździerzu. Następnie, za pomocą łopatki umieszczono proszek kompozycji polimerowej we wnętrzu szablony leżącego na powierzchni oczyszczonej płytki stalowej. Z użyciem szklanej bagietki zrównano powierzchnię próbki z powierzchnią szablony. Następnie szablony usunięto. Przygotowaną w taki sposób próbkę kompozycji proszkowej poddano stapieniu w termostacie w temp. 160–163°C przez okres 40 min. Po upływie tego czasu, próbkę wyjęto i powoli schłodzono w temperaturze pokojowej.

Do oceny jakości otrzymanych powłok kompozytowych wykorzystano, zgodnie z obowiązującymi normami, metody badawcze: oznaczenie przyczepności powłok (PN-80/C-81531), oznaczenie twardości względnej powłok (PN-73/C-81530), oznaczenie tłoczności powłok (PN-75/C-81529), badania termomechaniczne umożliwiające wyznaczenie temperatury mięknięcia powłoki, badania środowiskowe, polegające na gotowaniu próbek powłok we wrzącej wodzie przez okres 2,5 h (PN-76/C-81521).

### Wyniki badań

Kompozyty polimerowe są zazwyczaj mieszaninami kilku polimerów, mających różne właściwości. Przez ich zmieszanie można skomponować materiał, który będzie miał właściwości pośrednie lub całkowicie nowe, jakich nie ma żaden z polimerów wchodzących w jego skład, i w ten sposób rozszerzyć zakres stosowania materiałów polimerowych.

Kompozyty polimerowe, składające się z proszkowej farby epoksydowej i różnych polimerów, otrzymano przez ich zmieszanie a następnie stopienie. Otrzymano błony będące materiałem dyspersyjnym, nierozwarstwiającym się na poszczególne fazy. W tabelicy 1 przedstawiono obliczone wartości parametrów rozpuszczalności Hildebranda dla proszkowej farby epoksydowej, której głównym składnikiem jest żywica epoksydowa, polietylen, poli(chloru winylu), kopolimeru chloru winylu z octanem winylu i poliwinylbutyralu. Na podstawie znajomości parametrów rozpuszczalności obliczono współczynnik mieszalności kompozycji utworzonej ze składników będących wymiernymi polimerami [9].

Tablica 1

Wartości parametrów rozpuszczalności Hildebranda i współczynników mieszalności dla badanych polimerów

Rodzaj polimeru	Przyjęte oznaczenie	Parametr rozpuszczalności MPa <sup>1/2</sup>	Współczynnik mieszalności			
			EP	PE	PVC	CW/OW
Żywica epoksydowa	EP	22,4				
Polietylen	PE	16,2	15,5			
Poli(chlorek winylu)	PVC	19,5	11,02	10,85		
Kopolimer chloru winylu i octanu winylu	CW/OW	13,4	17,95	9,1	14,2	
Poliwinylbutyral	PVB	14,6	17,0	7,02	12,9	5,8

Z przedstawionych w tabelicy 1 danych wynika, że wzajemna rozpuszczalność polimerów jest minimalna. Świadczy to o tym, że faktycznie będą tworzyły się stałe koloidalne dwufazowe układy dyspersyjne. W pracy nie badano kompozycji epoksydowej farby proszkowej z samym poliwinylbutyralem, ponieważ otrzymane powłoki z epoksydowej farby proszkowej (jak i poliwinylbutyralu) wykazywały wysoką twardość, niską elastyczność i były bardzo kruche. Zamierzeniem było zwiększenie elastyczności powłok epoksydowych przez sporządzenie kompozycji z polimerami i plastyfikatorem. Badane kompozycje składały się z epoksydowej farby proszkowej oraz dwóch (lub trzech) polimerów i ftalanu dibutylowego. Z krzywej termomechanicznej próbek błon wyznaczono temperaturę mięknięcia. Z badań wynikało, że twardość względna powłok, w miarę zwiększania ilości proszkowego polimeru w kompozycji z epoksydową farbą proszkową, maleje. W wypadku kompozycji zawierających PVC emulsyjny, bądź suspensyjny lub kopolimer CW/OW, powłoki wykazujące przyczepność i dobre właściwości

dekoracyjne można otrzymać tylko wówczas, gdy ilość polimeru nie przekroczy 70,0% wag. Badania tłoczności powłok, otrzymanych z kompozycji epoksydowej farby proszkowej z wybranymi polimerami, wskazują na jej wzrost w miarę wzrostu zawartości polimeru w kompozycji z epoksydową farbą proszkową. Omawiane zależności opisują równania w postaci:

$$T_w = 0,45 - a \cdot c_p \quad (1)$$

$$T_i = 0,30 + b \cdot c_p \quad (2)$$

w których  $T_w$  jest twardością względną powłoki;  $T_i$  jest tłocznością powłoki w mm;  $c_p$  jest ilością polimeru w kompozycji z epoksydową farbą proszkową w % wag.

Wartości stałych występujących w równaniach (1) i (2) są podane w tabelicy 2.

Tablica 2

Wartości stałych występujących w równaniach (1) i (2) opisujących zmianę twardości względnej i tłoczności powłok z kompozycji epoksydowej farby proszkowej

Rodzaj polimeru w kompozycji z epoksydową farbą proszkową	Rodzaj stałej	
	a	b
EP-PE	0,003	0,082
EP-PVC-E	0,005	0,004
EP-PVC-S	0,005	0,002
EP-CW/OW	0,004	0,009

Następne badania polegały na sporządzeniu proszkowych kompozycji poliwinylbutyralu z polimerami, i otrzymaniu z nich powłok. Stwierdzono, że powłoki dobrej jakości otrzymuje się z kompozycji poliwinylbutyralu z polietylenem użytym w dowolnym stosunku wagowym. Z kolei powłoki dobrej jakości z kompozycji poliwinylbutyralu z pozostałymi polimerami można otrzymać tylko wówczas, gdy ich ilość nie przekracza 30,0% wag. Zmianę twardości względnej, tłoczności i temperatury mięknięcia powłok otrzymanych z tych kompozycji, opisują następujące zależności:

$$T_w = c + d c_{PVB} \quad (3)$$

$$T_i = e - f c_{PVB} \quad (4)$$

$$T_m = 90 - g c_{PVB} \quad (5)$$

w których  $T_m$  jest temperaturą mięknięcia;  $c_{PVB}$  – ilością poliwinylbutyralu w kompozycji z polimerami w % wag.

Wartości stałych występujących w równaniach (3)÷(5) są podane w tabelicy 3.

Tablica 3

Wartości stałych występujących w równaniach 3, 4 i 5 opisujących zmianę twardości względnej, tłoczności i temperaturę mięknięcia powłok z kompozycji poliwinylbutyralu

Rodzaj kompozycji proszkowej	Rodzaj stałej				
	c	d	e	f	g
PVB – PE	0,14	0,004	8,70	0,08	0,36
PVB – PVC-E	0,02	0,005	2,64	0,02	0,17
PVB – PVC-S	0,05	0,005	2,52	0,02	0,14
PVB – CW/OW	0,04	0,005	2,57	0,02	0,19

Z danych przedstawionych w tablicy 3 wynika, że zwiększenie ilości poliwinylbutyralu w kompozycji powoduje zwiększenie twardości powłoki, z jednoczesnym obniżeniem jej elastyczności oraz temperatury mięknienia. Wykonane badania potwierdzają podobne właściwości powłok z epoksydowej farby proszkowej i poliwinylbutyralu. W tej sytuacji postanowiono wykonać kompozycje, które będą się składały z dwóch polimerów proszkowych i plastyfikatora. W pierwszej kolejności przebadano mieszaniny poliwinylbutyralu z polimerami winylowymi i ftalanem dibutylovym. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że powłoki o najlepszych dekoracyjnych i fizykomechanicznych właściwościach, otrzymuje się z mieszanin, która składa się z 65,0% wag. polimeru winylowego (PVC-E lub PVC-S bądź, kopolimeru CW/OW) oraz 35,0% wag. plastyfikatora DBP. Po wymieszaniu polimeru z plastyfikatorem otrzymuje się wyjściową kompozycję w postaci wilgotnego sypkiego proszku. Następnie, do odważonej próbki tej mieszaniny dodaje się poliwinylbutyral. W ten sposób otrzymano kompozycje polimerowe, w których PVB było w zakresie od 30,0 do 70,0% wag. Ustalono, że w wymienionym zakresie, ilości PVB w kompozycji z plastyfikowanymi polimerami winylowymi, właściwości powłok zmieniały się według następujących ustalonych zależności:

$$T_w = 0,050 - 0,0007c_{PVB} \quad (6)$$

$$T_i = 11,4 - 0,08c_{PVB} \quad (7)$$

$$T_m = 23,0 + 0,4c_{PVB} \quad (8)$$

Stwierdzono, że rodzaj polimeru winylowego w kompozycji z plastyfikatorem i poliwinylbutyralem, nie wpływa na właściwości powłoki. W tym wypadku, powłoki wykazywały podobny wygląd zewnętrzny i właściwości fizykomechaniczne.

Następne badania polegały na określeniu właściwości powłok otrzymanych z kompozycji epoksydowej farby proszkowej, poliwinylbutyralu i dodatku polimeru winylowego. Powłoki o najlepszych właściwościach otrzymano z optymalnej kompozycji, która składała się z 40% wag. epoksydowej farby proszkowej, 10% wag. badanego polimeru winylowego oraz 50% wag. poliwinylbutyralu. W tym wypadku, twardość względna powłok wynosiła ok. 0,4 tłoczność 0,6 mm i temperatura mięknienia 98°C.

Ostatnią kompozycją polimerową była mieszanina składająca się z epoksydowej farby proszkowej, plastyfikowanego polimeru winylowego (PVC-E bądź PVC-S lub kopolimer CW/OW) i poliwinylbutyralu. W tych mieszaninach polimer winylowy zawierał 35% wag. plastyfikatora. Kompozycja wyjściowa składała się z mieszaniny 50% wag. epoksydowej farby proszkowej i 50% wag. plastyfikowanego polimeru winylowego, do której dodawano poliwinylbutyralu w ilości do 70% wag. Wówczas właściwości powłok zmieniały się zgodnie z zależnościami:

$$T_w = 0,25 - 0,11c_{PVB} \quad (9)$$

$$T_i = 7,6 - 0,084c_{PVB} \quad (10)$$

$$T_m = 70,0 - 0,10c_{PVB} \quad (11)$$

Okazuje się, że spośród wszystkich badanych kompozycji, najkorzystniejsze właściwości fizykomechaniczne oraz dekoracyjne, wyrażające równomierność i połysk, czyli wygląd zewnętrzny powłoki otrzymuje się z ostatniego rodzaju sposobu modyfikacji epoksydowej farby proszkowej.

### Podsumowanie

Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że epoksydowa farba proszkowa wykazuje najlepszą mieszalność z polietylenem i w największym stopniu zmienia on właściwości powłok utworzonych z tej mieszaniny. Podobne właściwości mają powłoki otrzymane z mieszaniny poli(chloroku winylu) emulsyjnego lub suspensyjnego, a także kopolimeru chloroku winylu z octanem winylu. Gorszą mieszalność wykazuje poliwinylbutyral w kompozycji z poli(chlorkiem winylu) emulsyjnym lub suspensyjnym, oraz kopolimerem chloroku winylu z octanem winylu. W tym wypadku otrzy-

muje się powłoki o gorszych właściwościach fizykomechanicznych. Polimerów winylowych w kompozycji z poliwinylbutyralem może być do 30% wag. Powłoki o większej elastyczności, czyli mniejszej twardości i większej tłoczności, otrzymuje się przez sporządzenie mieszaniny polimeru winylowego z 35% wag. Plastyfikatora, a następnie dodaniu poliwinylbutyralu w ilości od 30 do 70% wag. Powłoki o najlepszych właściwościach dekoracyjnych i fizykomechanicznych otrzymano z kompozycji epoksydowej farby proszkowej poliwinylbutyralu i polimeru winylowego. Ich elastyczność można było zwiększyć przez wprowadzenie plastyfikatora. Spośród wszystkich otrzymanych powłok kompozytowych, ostatni rodzaj wyróżniał szczególnie wysoki połysk i równomierność.

### Literatura

1. Howell D.M.: *Powder Coatings*. Willey, 2000.
2. Belgacem M.N., Gandini A.: *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier 2008.
3. Hongsheng Z., Tongxiang L., Bing L.: *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2007, **27**, 429 – 433.
4. Jui-Ming Y., Hsiu-Yin H., Chi-Lun C., Wen-Fen S., Yuan-Hsiang Y.: *Surface & Coatings Technology* 2006, **200**, 2753 – 2763.
5. Aggarwal L.K., Thapliyal P.C., Karade S.R.: *Progress in Organic Coatings* 2007, **59**, 76 – 80.
6. Liang L., Yingfeng Y., Qili W., Guozhu Z., Shanjun L.: *Corrosion Science* 2009, **51**, 3000 – 3006.
7. Kumar S., Deuchev Z.: *Progress in Organic Coatings* 2009, **66**, 1-7.
8. Kowalczyk K., Spychaj T.: *Surface & Coatings Technology* 2009, **204**, 635 – 641.
9. Krevelen D.W.: *Properties of polymers correlations with chemical structure*. Elsevier, Amsterdam – London – New York 1992.
10. Jakovlev A. D.: *Prošove kraski*, Khimija, Leningrad 1987.
11. Zgł. pat. PR 292739(1991).
12. Zgł. pat. PR 310652(1995).
13. Zgł. pat. PR 333058(1997).
14. Zgł. pat. PR 339294(1998).
15. Zgł. pat. PR 341383(1998).
16. Zgł. pat. PR 342387(1999).
17. Zgł. pat. PR 345409(1999).
18. Zgł. pat. PR 355688(2000).
19. Zgł. pat. PR 366556(2002).

Dr hab. inż. Edwin MAKAREWICZ, prof. UTP ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej (1972) Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Bydgoszczy. Obecnie jest profesorem nadzwyczajnym Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich. Specjalność – technologia polimerów, organiczne powłoki ochronne.

Mgr inż. Agnieszka MICHALIK ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej (2009), Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy na kierunku technologia chemiczna w specjalności technologia procesów chemicznych. Od marca 2009 r. jest zatrudniona na stanowisku samodzielnego technika w Zakładzie Technologii Powłok Ochronnych.



Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego  
w Bydgoszczy