

Poliestri za praškaste premaze

Polyesters for Powder Coatings

Malavašič T.¹, P. Dražumerič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Sintetizirali smo nasičene poliestere s karboksilnimi končnimi skupinami iz izoftalne, 1,4- oz. 1,3-cikloheksandikarbonske kisline ter etilenglikola, neopentilglikola oz. 1,4-cikloheksandimetanola. Sestavo mešanega poliestra s primerno temperaturo steklastega prehoda in talilno viskoznostjo za uporabo v praškastih premaznih sistemih smo določili iz vrednosti za binarne poliestre. Iz mešanega poliestra smo sestavili praškasti premazni sistem in ob primernih pogojih zamreževanja dobili premaze z dobrimi lastnostmi.

Ključne besede: praškasti premazi, poliestri s karboksilnimi končnimi skupinami, cikloalifatski monomeri, zamreženje

Carboxylated saturated polyesters were synthesized from isophthalic, 1,4- or 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid and ethylene glycol, neopentyl glycol or 1,4-cyclohexanedimethanol. On the basis of the values for binary polyesters, the composition of a mixed polyester with required glass transition temperature and melt viscosity for application in a powder coating was designed. Using this polyester, a powder coating system was formulated. When sufficiently crosslinked a coating of good quality resulted.

Key words: powder coating, carboxylated polyester, cycloaliphatic monomers, crosslinking

1. Uvod

Pri proizvodnji hibridnih praškastih premazov se kot ena izmed komponent uporabljajo aromatski poliestri s karboksilnimi končnimi skupinami. V zadnjem času je, iz razlogov varstva okolja, trend zamenjave aromatskih spojin z alifatskimi, oz. cikloalifatskimi. Iz literature je znanih nekaj monomerov, ki so primerni za tako zamenjavo¹.

Pri nanašanju praškastih premazov je pomembna viskoznost taline; da dobimo gladek film, mora polimer steči, preden sistem zamreži. Druga pomembna lastnost je temperatura steklastega prehoda, ki mora biti višja od temperature skladiščenja. Pomembna je še molska masa polimera.

2. Eksperimentalno delo

Materiali

Poliestri:

Izofthalna kislina (IPA), Amoco, 1,3- in 1,4-cikloheksandikarbonska kislina (1,3-CHDA in 1,4-CHDA), Aldrich, etilenglikol (EG), Slovkem, neopentilglikol (NPG), Eastman Kodak, 1,4-cikloheksandimetanol (1,4-CHDM), Eastman Kodak.

Praškasti premaz:

Poliester iz IPA, 1,3-CHDA, 1,4-CHDM in NPG, lastna sinteza, epoksidna smola ARALDIT GT 7004, Ciba Geigy, titanov dioksid, Kronos Titan, sredstvo za izboljšanje tečenja ARALDIT XB 3032, Ciba Geigy, pospeševalec zamreženja Araldit DT 3126, Ciba Geigy, benzoin, Merck.

Metode

Poliestre smo sintetizirali v talini v temperaturnem območju 180 do 225°C. Reaktante smo dozirali istočasno. Potek reakcije smo sledili z določanjem kislinškega števila.

Temperaturo steklastega prehoda poliestrov in potek reakcije zamreževanja praškastega premaznega sistema smo določili z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC 7, Perkin Elmer).

Talilno viskoznost smo izmerili z "ICI cone and plate" viskozimetrom pri 200°C.

Molsko maso poliestra smo izmerili z metodo izključitvene kromatografije na kromatografu Perkin Elmer z UV detektorjem LC-235 DAD za aromatske, oz. diferenčnim refraktometrom LC-30 RID za cikloalifatske poliestre, na mixed-E PL gel koloni z velikostjo delcev 5µm. Topilo: tetrahidrofuran, 1 ml/min.

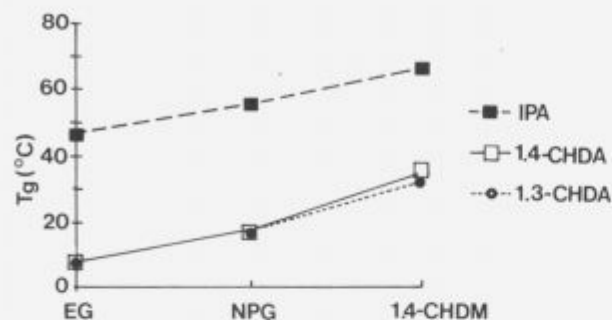
Praškasti premazni sistem smo pripravili na laboratorijskem ekstruderju Brabender. Ekstrudirano maso smo zmleli v centrifugalnem krogljčnem mlinu in vzorec presejali na situ 50µm. Vzorec smo nanegli na aluminijaste ploščice, ga zamrežili pri 180°C in določili debelino filma, njegovo trdoto, elastičnost, oprijem, sijaj, odpornost na udar, odpornost na prevoj ter odpornost na topila po standardnih metodah.

3. Rezultati in diskusija

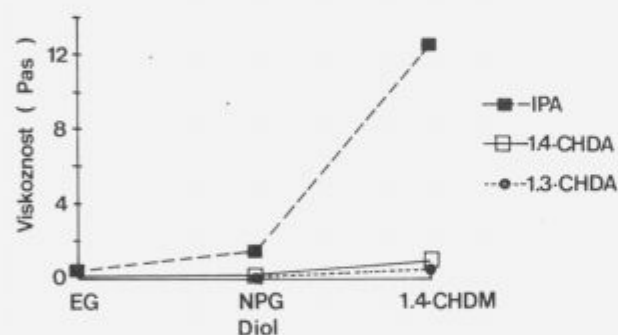
S spremljanjem časovnega poteka esterifikacije smo ugotovili, da na hitrost reakcije vpliva predvsem vrsta uporabljene glikola. Najreaktivnejši je 1,4-CHDM, ki ima dve primarni hidroksilni skupini, sledi EG, najmanj reaktiven pa je NPG. Sestava poliestra vpliva na temperaturo steklastega prehoda in talilno viskoznost. Vrednosti za sintetizirane poliestre so prikazane na slikah 1 in 2. Ugotovimo lahko, da so poliestri iz

¹ dr. Tatjana MALAVAŠIČ,
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

1,4-CHDA in 1,3-CHDA v kombinaciji z EG, NPG in 1,4-CHDM za praškaste premaze neuporabni ($T_g < 50^\circ\text{C}$). T_g dvignemo na primerno vrednost, če najmanj polovico CHDA zamenjamo z IPA. Na drugi strani IPA zaradi togosti aromatskega obroča, posebej v kombinaciji z 1,4-CHDM, ki je velika molekula v primerjavi z EG in tudi NPG, poliestru zelo zviša talilno viskoznost. CHDA, posebno 1,3-CHDA, zaradi gibljivosti molekule talilno viskoznost zniža. Tako je kombinacija IPA-1,3-CHDA pri formulaciji poliestra za praškasti premaz zelo ugodna.



Slika 1: Vpliv diolov na temperaturo steklastega prehoda poliestrov
Figure 1: Influence of diols on the glass transition temperature of polyesters

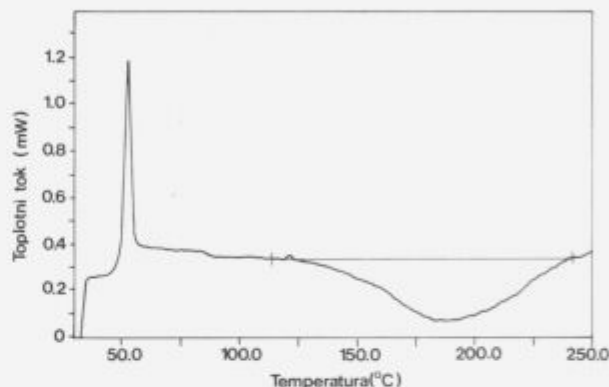


Slika 2: Vpliv diolov na talilno viskoznost poliestrov pri 200°C
Figure 2: Influence of diols on the melt viscosity of polyesters at 200°C

Na osnovi lastnosti binarnih poliestrov smo sestavili formulacijo mešanega poliestra za uporabo v praškastih premaznih

sistemih. Izbrali smo sestavo IPDI/1,3-CHDA 3/1 in 1,4-CHDM/NPG 4/1. NPG smo vključili v formulacijo, ker daje premazu dobro svetlobno obstojnost. Sintetizirani poliester je imel kislinsko število 60 mg KOH/g, T_g 53°C, talilno viskoznost pri 200°C 2,08 Pa s in številčno povprečje molske mase 1330 g/mol.

Iz poliestra, epoksidne smole, polnila in dodatkov smo po recepturi, ki jo priporoča proizvajalec epoksidne smole, pripravili praškasti premazni sistem. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo smo izmerili potek zamreževanja vzorca (slika 3) in iz kinetike reakcije² določili primerno temperaturo in čas zamreževanja premaza.



Slika 3: DSC krivulja poteka zamreževanja praškastega premaza
Figure 3: DSC curve of the course of powder coating crosslinking

Pripravljeni premazni sistem smo zamreževali 25 minut pri 180°C, testirali lastnosti premaza in jih primerjali s komercialnim vzorcem. Ugotovili smo, da je premaz nekoliko manj elastičen in ima boljšo odpornost na udar kot komercialni vzorec ter je primerno odporen na prevoj. Slabše je odporen proti topilom (etanol, metilizobutil keton). Za komercialno uporabo bi morali v sestavo dodati še nekaj katalizatorja, da bi povečali reaktivnost sistema (običajna zahteva je 10 minut pri 160°C) ter v sestavo poliestra vključiti še nekaj triola, ki sistem rahlo zamreži in tako izboljša odpornost na topila.

4. Literatura

- ¹ L. K. Johnson, W. T. Sade, *J. Coat. Technol.*, 65, 1993, 19
- ² Perkin Elmer - DSC 7 Kinetics Software Kit N 519 - 0705, 1987