

Študij zamreževanja nasičenega poliestra s heksametoksimetilmelaminom z infrardečo spektroskopijo

Study of the Crosslinking Saturated Polyester with Hexamethoxymethyl-Melamine by Infrared Spectroscopy

Leskovšek N¹, COLOR Medvode

Z. Crnjak Orel, B. Orel, Kemijski inštitut, Ljubljana

Ekološki problemi pospešujejo uporabo premaznih sredstev z nizko vsebnostjo organskih topil. V tovrstnih premaznih sredstvih se uporabljajo veziva z nizko molsko maso, pri katerih mora v času zamreževanja nastati več novih vezi, kot pri klasičnih premazih. Cilj raziskave je bil ugotoviti vpliv temperature in količine dodanega katalizatorja na potek zamreževanja -OH funkcionalnega poliestra s heksametoksimetil melaminom z uporabo FTIR spektroskopije. Ugotovili smo, da istočasno poteka lahko več reakcij. Poleg transesterifikacije med hidroksi skupinami na poliestru in metoksi skupinami na melaminu, je možnih še več reakcij, ki kompetitivno potekajo ves čas segrevanja.

Ključne besede: premazi z visoko vsebnostjo suhe snovi, poliestri/HMMM, zamreževanje, FTIR

Ecological problems, due to the evaporation of organic solvents, are the main reason for application high solid coatings in which binders with lower molecular weight are used. Crosslinking of low molecular weight polymers requires special attentions since greater number of bond must be formed to crosslink the resin binder as in the classical paint systems. The influence of the temperature and catalyst on crosslinking reactions was followed by FTIR spectroscopy in -OH terminated polyester/hexamethoxymethyl melamine clearcoat. The main reaction of transesterification between hydroxy groups on polyester and methoxy groups on melamine was accompanied by several side competitive reactions.

Key words: high solid coatings, polyester/HMMM, crosslinking, FTIR

1. Uvod

Veliko onesnaževanje okolja, do katerega prihaja pri uporabi premazov na osnovi organskih topil, t.i. klasičnih premazov, je odločilno vplivalo na zakonsko omejitev množine organskih topil. Prehod k ekološko ugodnim premazom (praškasti premazi) predstavljajo premazi z nizko vsebnostjo organskih topil (medium, high solid coatings). Zamreževanje smo zasledovali z IR spektroskopijo, ki omogoča in situ zasledovanje spremembe signalov funkcionalnih skupin, tako da lahko ugotavljamo potek reakcije. Modelne sisteme zamreževanja -OH funkcionalnih veziv in različnih melaminskih zamreževal so študirali z različnimi metodami^{1,2,3}. V zadnjem času je bila največ uporabljena IR spektroskopija.

Za študij zamreževanja smo izbrali sistem -OH funkcionalnega nasičenega poliestra in heksametoksimetilmelamina HMMM (-OCH₃ funkcionalen), ki pa ni teoretično modelen, saj se

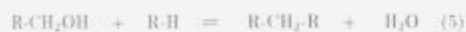
navezuje na realen, v praksi uporabljen sistem veziv pečno-sušilnih premazov.

2. Reakcije zamreževanja

Reakcije, ki lahko potekajo med -OH terminiranim poliestrom in HMMM-om so reakcije stopenjske polimerizacije in so prikazane na **sliki 1**⁴. Osnovna reakcija je reverzibilna reakcija transesterifikacije, pri kateri -OH skupina na poliestru reagira z OCH₃ skupino na HMMM-u (reakcija 1). Pri tem na vsak mol zreagiranih -OH skupin nastane mol metanola. Novo nastala vez vodi do nastanka velikih makromolekul, ki prispevajo k učinkovitemu zamreženju premaza (effective crosslink).

Ob prisotnosti vode v topilih ali vlage iz zraka v času nanašanja premaza lahko poteče hidroliza -OCH₃ skupin v CH₂OH skupine (reakcija 2). Ta lahko razpade (reakcija 3), reagira z -OH skupinami na poliestru (reakcija 9) ali s skupinami na HMMM-u (reakcija 5). Možne so še reakcije med molekulami HMMM-a (reakcije 7 in 8).

¹ Nevenka LESKOVŠEK, dipl. inž. kem.
COLOR Medvode
Komandanta Staneta 4, 61215 Medvode



Slika 1: Reakcije HMMM-a med zamreževanjem HMMM-a z -OH funkcionalnimi polimeri, R = HMMM, P = poliester

Figure 1: Crosslinking reaction of HMMM/polyester clearcoat

Reakcije lahko razdelimo tudi glede na to, ali se molekule HMMM-a vežejo na poliesterske verige, kar vodi do nastanka zelo dolgih verig (reakcije 1,9), ali pa se rast verige zaključi z reakcijo molekul HMMM-a med seboj. Slednje so intenzivnejše pri večjem deležu HMMM-a, višji temperaturi zamreževanja in ob prisotnosti večje množine kislinskega katalizatorja. Vse reakcije so reverzibilne in pri vseh nastajajo hlapni produkti kot so CH_3OH , H_2O in $HCHO$.

3. Eksperimentalni del

Uporabili smo transmissijsko metodo IR spektroskopije. V območju izbranih koncentracij je bila sprememba intenzitet signalov sorazmerna absorpciji, s čimer je bila zagotovljena kvantitativnost metode.

Debelina filma se med potekom reakcije lahko spreminja, zato smo signale normalizirali na signal kemijsko nereaktivnega triazinskega obročja pri 813 cm^{-1} po enačbi:

$$A_{\lambda(t,T)}^N = A_{\lambda(t,T)} \frac{A_{R(t,T)}}{A_{R(0,T)}} \quad (1)$$

$A_{\lambda(t,T)}^N$ normalizirana absorpcija signala A_{λ} v času t na temp. T

$A_{\lambda(t,T)}$ izmerjena absorpcija signala A_{λ} v času t na temp. T

$A_{R(t,T)}$ izmerjena absorpcija referenčnega signala A_R v času t na temp. T

$A_{R(0,T)}$ izmerjena absorpcija referenčnega signala A_R v času t=0 na temp. T

Za -OH funkcionalno nasičeno poliestersko vezivo smo izbrali Vialkyd VAN 1211 (Vianova), ki je 80% raztopina v ksilenu.

Cymel 303 (Cyanamid) smo izbrali za melaminsko komponento. To je heksametoksimetilmelamin (HMMM) z visoko stopnjo zaetrenja in nizko stopnjo kondenzacije.

Za kislinski katalizator smo izbrali Cypat 4040 (Cyanamid), ki je 40% raztopina p-toluensulfonske kisline (pTSK) v i-propanolu s pKa manjšim od 1. Mešanico poliestra in HMMM-a smo pripravili v razmerju 75:25 utežnih delov 100% polimerov, saj se je v praksi pokazalo, da to razmerje zagotavlja zadovoljive mehanske lastnosti premaza. Razmerje ekvivalentov -OH : -OCH₃ skupin je bilo 1:1.47. Katalizirali smo z 0,5-2,0% pTSK, računano na suho snov obeh komponent.

Zamreževanje sistema poliester/HMMM smo študirali med izotermnim segrevanjem na temperaturah 120°C , 140°C , 160°C in 180°C kot tudi med neizotermnim segrevanjem (25°C - 180°C).

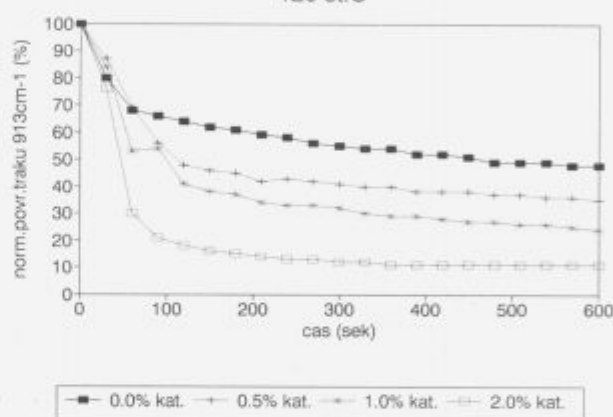
4. Rezultati in diskusija

Zamreževanje smo pri obeh sistemih ugotavljali s spremembami normaliziranih absorbcij signalov metoksi skupine -OCH₃ pri 914 cm^{-1} in metilolne skupine -CH₂OH pri 870 cm^{-1} na HMMM-u, ter signalov nihanj hidroksi skupin med 3200 cm^{-1} in 3600 cm^{-1} na poliestru.

Pri izotermnem zamreževanju se delež zreagiranih -OCH₃ in -OH skupin z rastočo temperaturo povečuje. Reakcije potečejo le do določene stopnje, tako da tudi po dveh urah segrevanja na temperaturi 180°C vse metoksi skupine ne zreagirajo.

Vpliv množine dodanega katalizatorja na delež zreagiranih metoksi skupin med segrevanjem pri 120°C je prikazan na **sliki 2**. Katalizator poveča delež skupin, ki sodelujejo v reakcijah od 52% pri nekataliziranem vzorcu na 80% po dodatku 2,0% katalizatorja.

POLIESTER-MELAMIN 75:25 OCH3 120 st.C



Slika 2: Vpliv katalizatorja na normalizirano površino signala metoksi skupine pri 913 cm^{-1} med segrevanjem pri 120°C

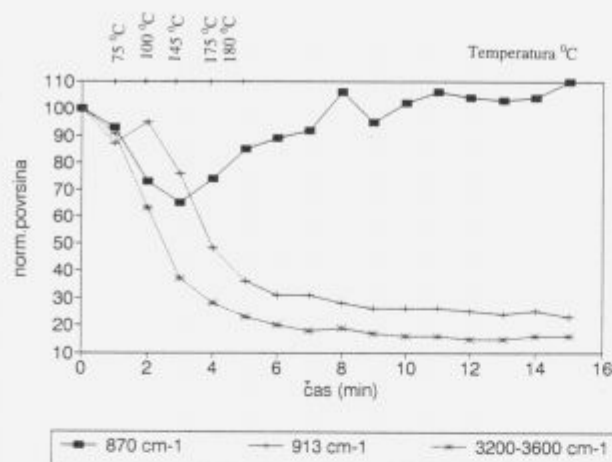
Figure 2: The influence of catalyst on normalise band area of methoxy group at 913 cm^{-1} baked at 120°C

Da bi se čim bolj približali pogojem, ki so običajno v industrijskih lakirnicah, smo zasledovali proces zamreževanja pri neizotermnih pogojih. Spremembe normaliziranih površin signalov -OCH₃ in -OH skupin med neizotermnim segrevanjem so prikazane na **sliki 3**. Najintenzivnejše so spremembe med prvo in tretjo minuto segrevanja, ko naraste temperatura v celici od 75°C na 145°C .

Normalizirani signal nihanja metilolne -CH₂OH skupine se do četrte minute segrevanja, ko doseže temperatura 175°C zmanjšuje, nato pa prične naraščati, kar kaže, da do temperature 175°C več CH₂OH skupin reagira dalje (reakcije 3, 5, 8, 9) kot pa jih nastane. Stalno spreminjanje intenzitete kaže, da ta skupina vstopa v različne reakcije, ki kompetitivno potekajo ves čas segrevanja.

Spremembe normaliziranih površin signalov med neizotermnim segrevanju po dodatku katalizatorja so prikazane na **sliki 4**. Spremembe signala -OCH₃ in -OH skupin so največje v drugi minuti segrevanja, ko temperatura v celici naraste od 75°C

POLIESTER:MELAMIN 75:25 NEIZOTERMNO



Slika 3: Normalizirane površine signalov v odvisnosti od temperature med neizotermnim segrevanjem

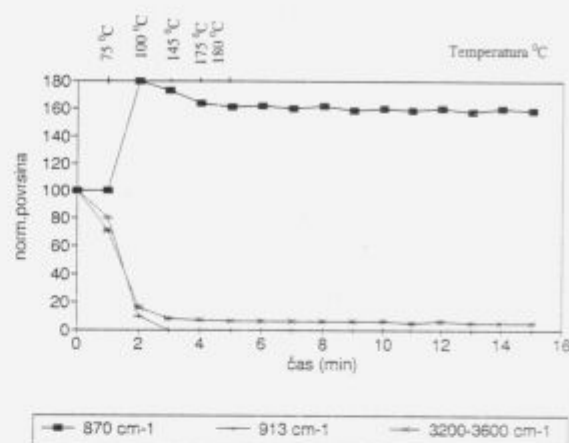
Figure 3: Normalised band area vs temperature at nonisothermal curing

do 115°C. Največje spremembe po dodatku katalizatorja opazimo na signalu metilolne skupine pri 870 cm⁻¹. Ta močno naraste že pri temperaturi nad 100°C in se pri nadaljnjem segrevanju ustali na 160% začetne vrednosti. Metilolne skupine najverjetneje nastanejo iz metoksi skupin (reakcija št.2) in ne s cepitvijo eterskih vezi, saj bi v tem primeru nastale tudi proste -OH skupine na poliestru, česar pa nismo opazili.

5. Zaključki

Pri izotermnem zamreževanju smo ugotovili da se obseg reakcij metoksi skupin s temperaturo povečuje in da se vpliv katalizatorja zmanjšuje s povečanjem temperature. Med neizotermnim zamreževanjem smo ugotovili, da reakcije metilolne skupine (reakcije 2, 3, 5, 8, 9) kompetitivno potekajo ves čas segrevanja. Med neizotermnom segrevanjem nekataliziranega sistema je reakcija 2, pri kateri metilolna skupina nastaja, počasnejša do temperature 145°C. Pri višjih temperaturah

POLIESTER:MELAMIN 75:25 1.0% KAT NEIZOTERMNO



Slika 4: Normalizirane površine signalov v odvisnosti od temperature med neizotermnim segrevanjem ob dodatku katalizatorja

Figure 4: The influence of catalyst on normalised band area at nonisothermal curing

pa je hitrejša od ostalih reakcij. V kataliziranem sistemu pa je reakcija 2 hitrejša od ostalih že na temperaturah nad 100°C.

Literatura

- ¹ Nakamichi, T., Curing behaviour and Physical Properties of Cured Films in High solids Coatings based on Hexamethoxymethyl-Melamine, *Progr. Org. Coat.*, 14, 1986, 23
- ² Yamamoto, T., Nakamichi, T., Ohe, O., Kinetics of Carboxylic Acid Catalyzed Melamine/Polyol Reaction in a film, *J. Coat. Tech.*, 56, 1984, 19, 710
- ³ Guobei Chu, Jones, F. J., Low-Temperature Curing Higher-Solids Polyester Coatings with Melamine-Formaldehyde Resin Crosslinker, *J. Coat. Tech.*, 65, 1993, 43, 819
- ⁴ van Dijk, J. H., Proceedings of the VI Int. Conference in Organic Coatings, Continuous measurement of Stoving Film Properties during Thermal Curing with Melamines, Athens, Greece, 1980, 223