

SUZANA CAKIĆ¹
ČASLAV LAČNJEVAČ²
LJILJANA RAŠKOVIĆ

Originalni naučni rad
UDC:667.6.097.332=861

Novija dostignuća u vodenim dvokomponentnim lakovima primenom nekalajnih katalizatora

Upotreba vode umesto organskog rastvarača u premaznim sredstvima je znatno povećana. Ovo je posledica sve većih zahteva za zaštitu životne sredine, kao i uspešnosti vodenih premaza u zaštiti materijala organskim prevlakama.

Glavni aspekt u razvoju vodenih dvokomponentnih poliuretanskih sistema (2K-PUR) je prvobitno naći metode za sprečavanje neželjene sekundarne reakcije sa vodom i dobijanje najboljeg umrežavanja. Korišćenjem nekalajnih katalizatora ova reakcija je svedena na minimum. U tom smislu praćen je i uticaj različitog indukcionog vremena posle mešanja komponenti na tvrdoću filmova, korišćenjem različitih nekalajnih katalizatora. Dobijeni rezultati pokazuju da je moguće ostvariti optimalne fizičko-mehaničke osobine korišćenjem katalizatora koji selektivno katalizuju izocijanat-poliolnu reakciju.

Ključne reči: vodeni premazi, umrežavanje, katalizatori, indukciono vreme, tvrdoća po Kenigu

1. UVOD

Upotreba vode umesto organskih rastvarača u premaznim sredstvima je znatno povećana. Ovo je posledica sve većih zahteva za zaštitu sredine, kao i uspešnosti primene vodenih premaza u zaštiti raznih materijala.

Kako su vodeni premazi sve prihvaćeniji i kako se uvode nove tehnologije, istraživanja su usmerena ka razvoju vodenih premaza koji bi bili prihvaćeni za upotrebu u težim uslovima okruženja. Shodno tome, istraživanja na razvoju vodenih dvokomponentnih premaza pokazuju da vodeni premazi mogu da izdrže opterećenja koja se pojavljuju pri težim uslovima eksploatacije.

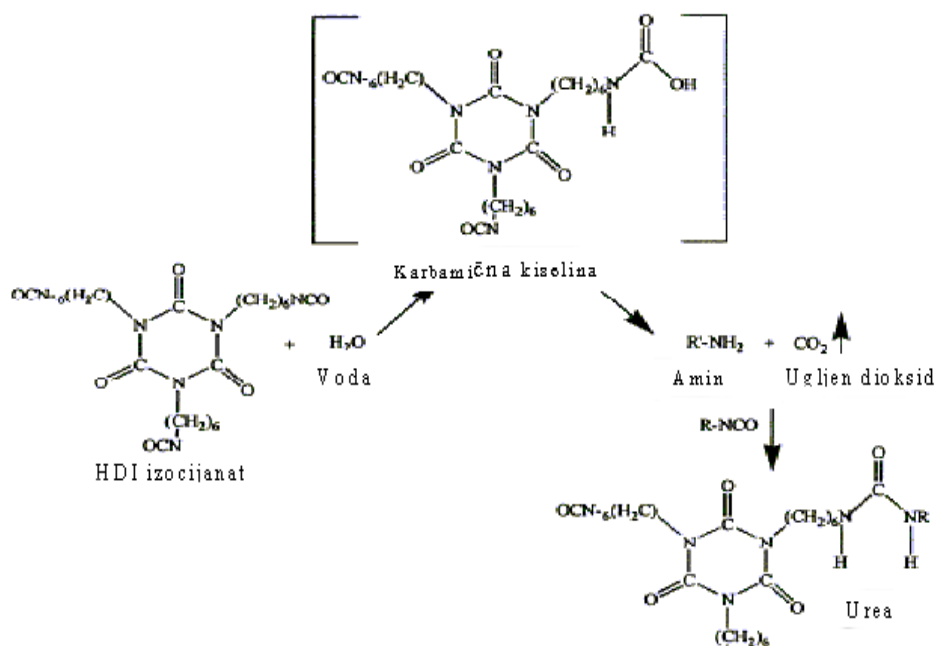
Osnovni princip kod dvokomponentnih poliuretanskih premaza je visoka reaktivnost izocijanatne grupe polifunkcionalnog izocijanata, koja reaguje lako sa hidroksilnim grupama polimera uz formiranje stabilnih poliuretana i stvaranje strukture poprečnog vezivanja [1]. Ako je u sistemu prisutna voda, onda reakcija izocijanatne grupe sa vo-

dom dovodi do nastanka primarnog amina i dalje do stvaranja poliureje, uz istovremeno razvijanje ugljendioksida. Reakcije sa vodom su nepoželjne. Izocijanatne grupe, koje reaguju sa vodom, ne ostaju na raspolaganju za umrežavanje sa poliolum, a nastali ugljendioksid može biti zarobljen u vidu mehurića u suvom filmu.

Glavni aspekt u razvoju vodenih poliuretana je prvobitno naći metode za sprečavanje neželjene sekundarne reakcije sa vodom i dobijanje najboljeg umrežavanja. Korišćenjem nekalajnih katalizatora ova reakcija je svedena na minimum.

U radovima Wernera Blanka [2], ispitivana je selektivnost različitih jedinjenja prema modelnim jedinjenjima. Butilizocijanat i 2-etil-1-heksanol su odabrana kao modelna jedinjenja, prema njihovim sličnostima sa alifatičnim poliizocijanatima i hidroksilnim smolama, kao i jednostavnostima njihovih FTIR spektara. U ovom radu ispitivana su jedinjenja oktoata Zn, Co i Mn, acetilacetona Co, Zn, Ni, Al i Mn (Merck-Schuchardt), katalizator cirkonijuma pod nazivom K-KAT[®]XC-6212 (King industries, Norwalk-USA), kao i kompleks mangana sa mešovitim ligandima.

Adresa autora: ¹Tehnološki fakultet, Leskovac, ²Poljoprivredni fakultet, Zemun



Slika 1 - Reakcije izocijanata sa vodom

Kao mera relativne selektivnosti (S), korišćen je odnos površine IR traka uretana (P_{uretan}) prema urei (P_{urea}).

$$S = P_{\text{uretan}}/P_{\text{urea}} \quad (1)$$

Visoku selektivnost za izocijanat-hidroksilnu reakciju, u ovim ispitivanjima, pokazao je manganov kompleks sa mešovitim ligandima na bazi derivata maleinske kiseline [3], koji je korišćen u eksperimentu.

Uticaj katalizatora različite selektivnosti u ovim istraživanjima praćeno je indirektnim putem merenjem mehaničko-optičkih parametara formiranih filmova.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U prvom delu eksperimentalnog rada korišćene su dve poliolske komponente, akrilne disperzije sa hidroksilnim brojem 100, i to: Luhydran LR 8833, sa najnižom temperaturom izgradnje filma 35°C, i Luhydran LR 8845, sa najnižom temperaturom izgradnje filma 60°C. Kao pogodni umreživači primenjene su tri vrste vodoemulgujućih poliizocijanata na bazi heksametilendiizocijanata: Basonate PLR 8878 (17-18% NCO), Basonate PLR 8901 (13.5-14.5% NCO) i Basonate PLR 8963 (18.5-21.5% NCO).

U drugom delu eksperimenta korišćene su dve poliolske komponente: akrilna disperzija u smeši voda/butanol, (Macrynal VSM 2521 w/42 WAB, Solutia Austrija GmbH) i akrilna smola kao vodena disperzija (Macrynal VSM 6299 w/42 WA, Solutia Austrija GmbH). Sadržaj čvrste materije kod ovih disperzija je bio 42%.

Kao pogodni učvršćivači za ove disperzije korišćeni su alifatični polifunkcionalni izocijanati na bazi heksametilen diizocijanata: Bayhydur VP LS 2319 (18.2 % NCO), Bayhydur VP LS 2336 (16.2 % NCO), Bayhydur VP LS 2150 (13.4 % NCO) kao i Desmodur 3600, (23% NCO), Bayer AG Nemačka). Katalizator u koncentraciji od 2% dodat je nakon određenog indukcionog vremena.

Određivanje tvrdoće lak filmova vršeno je metodom (JUS H. C. 8.055), koja propisuje određivanje tvrdoće indirektnim putem, merenjem vremena u kojem se smanjuje amplituda oscilacije klatna koje je oslonjeno na polimerni osušeni film.

Osim merenja tvrdoće praćena je i promena sjaja osušenih filmova, metodom po Lange-u. Ova metoda se bazira na poređenju električne struje, koja je nastala prolaskom električne svetlosti odbijene sa filma premaza pod uglom od 60° kroz fotoelektričnu ćeliju i poznatog crnog etalona pod određenim uslovima merenja.

U tabelama 1, 2 i 3 dat je recepturni sastav korišćenih komponenti.

Tabela 1 - 2K-PUR formulacije bazirane na polioliima: Luhydran LR 8833 i Luhydran LR 8845 i ušvršćivačima: Basonate PLR 8878, Basonate PLR 8901 i Basonate PLR 8963

Komponenta A, težinski %	PUR 1	PUR 2	PUR 3	PUR 4	PUR 5	PUR 6
Luhydran LR 8833	89.6	89.6	89.6	-	-	-
Luhydran LR 8845	-	-	-	84.9	84.9	84.9
Pufer	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
Koalescent	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
Sredstvo za uklanjanje pene	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Komponenta B Težinski %						
Basonate PLR 8878	4.1	-	-	5.2	-	-
Basonate PLR 8901	-	4.1	-	-	5.2	-
Basonate PLR 8963	-	-	4.1	-	-	5.2
Ukupna masa komponenti	100.6	100.6	100.6	97.0	97.0	97.0

Tabela 2 - K-PUR formulacija bazirana na polioliu Macrynal VSM 6299w/ 42WA (čvrstoća formulacije 52.5 %)

Komponenta A težinski %	PUR 7
Komponenta A Poliol VSM 6299 Voda	65.13 8.6
Komponenta B težinski %	
Bayhydur VP LS 2319	13.02
Dezmodur N 3600	8.6
Metoksipropil acetat	4.3
Katalizator	2 % u odnosu na čvstoću premaza
Ukupna masa komponenti	99.5

Tabela 3 - 2K-PUR formulacija bazirana na polioliu Macrynal VSM 2521 w/ 42WAB (čvrstoća formulacije 40.4%).

Komponenta A težinski %	PUR 8
Komponenta A Poliol VSM 2521 Voda	56.2 22.6
Komponenta B težinski %	
Bayhydur VP LS 2336	9.8
Bayhydur VP LS 2150 BA	9.8
Metoksipropil acetat	1.1
Katalizator	2 % u odnosu na čvstoću premaza
Ukupna masa komponenti	99.5

3. PRIKAZ I DISKUSIJA REZULTATA

Posle nanošenja poliuretanskih disperzija na supstrat, staklene pločice, nastaje proces sušenja i umrežavanja koji možemo sagledati u isparenju vode, prisutnog rastvarača kao i reakcijama hidro-

ksilnih grupa iz poliola i izocijanatnih grupa iz poliizocijanata.

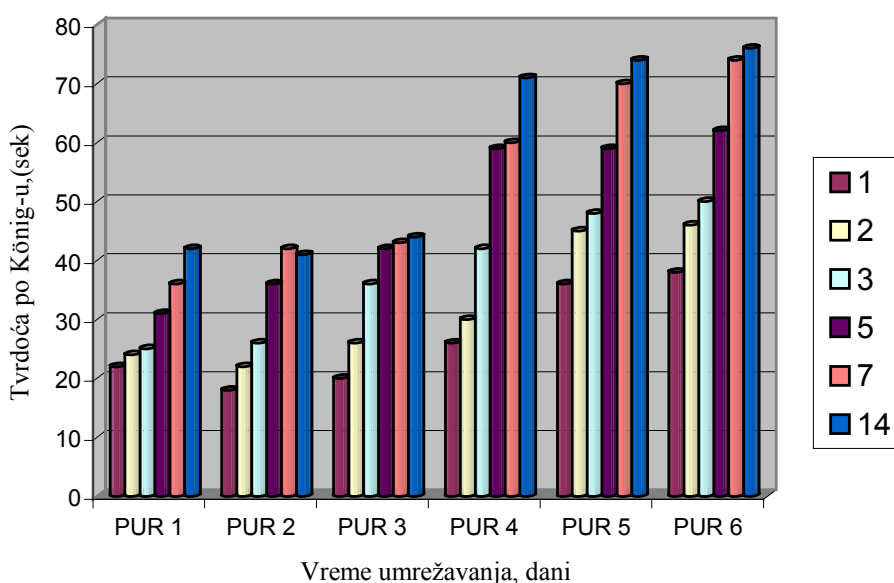
Za procenu ponašanja potlife-a, premaz može biti posmatran vizuelno (gasiranje, promena viskoziteta, koagulacija). Konvencionalni 2K-PUR sistemi pokazuju sigurno povećanje viskoziteta, dotle vodeni 2K-PUR premazi nemaju siguran odnos između povećanja viskoznosti i potlifea. Dobro stabilizovani vodeni premazi mogu se ponašati skoro nepromenjeno što se tiče viskoznosti i same spoljašnosti, jer veći deo reaktivnih grupa učvršćivača je već upotrebljen. Zbog toga je premaz bio primenjen na staklu odmah posle mešanja sa

učvršćivačem, a nakon dva i četiri sata indukcionog vremena [4].

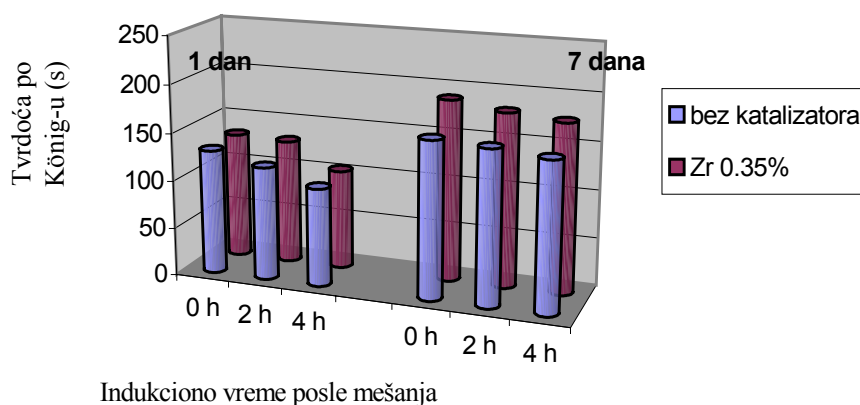
Prva ispitivanja su izvršena sa polioliima Luhydran LR 8833 i Luhydran LR 8845 i njihovi rezultati su prikazani na slici 2.

S obzirom da su dobijene niske vrednosti tvrdoća po König-u sa ovim polioliim koponentama (slika 2), dalja ispitivanja su rađena sa polioliima čiji su OH brojevi viši od 130.

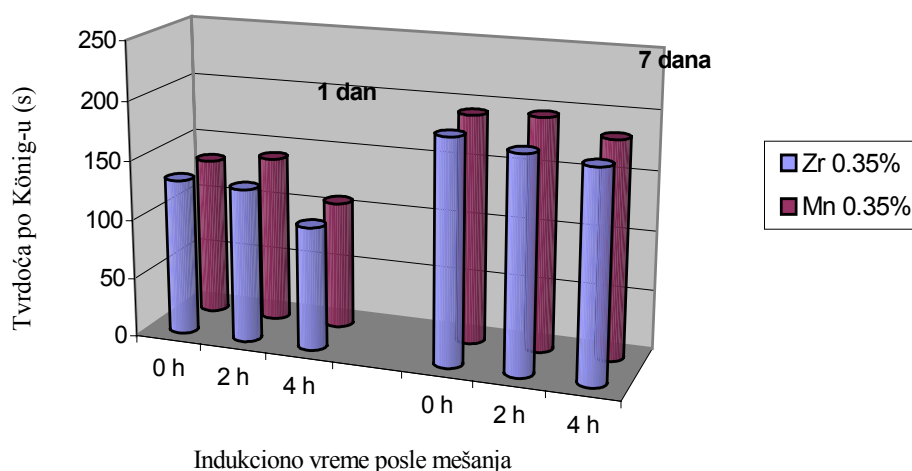
Na slikama 3 i 4 prikazane su promene tvrdoće po König-u sa polioliom Macrynal VSM 6299 bez katalizatora i u prisustvu katalizatora cirkonijuma i mangana, pojedinačno.



Slika 2 - Efekat povećanja tvrdoće 2K-PUR formulacija sa polioliima Luhydran LR 8833 i Luhydran LR 8845



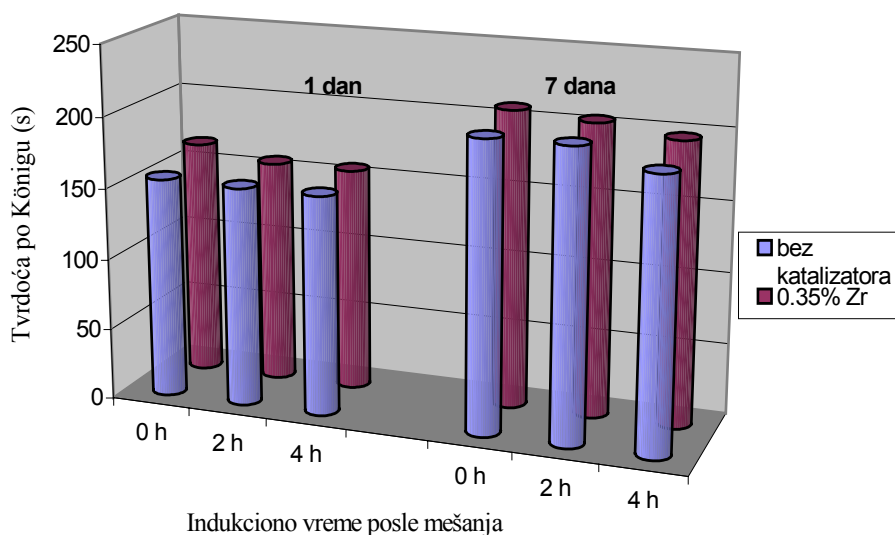
Slika 3 - Efekat potlife-a na čvrstoću premaza 2K-PUR formulacije bazirane na polioliu Macrynal VSM 6299w/ 42WA (PUR 7), bez katalizatora i sa katalizatorom cirkonijum K-KAT[®]XC-6212 (debljina suvog filma 30 μ m).



Slika 4 - Efekat potlife-a na čvrstoću premaza 2K-PUR formulacije bazirane na poliolu Macrynal VSM 6299w/ 42WA (PUR 7), sa katalizatorom cirkonijum K-KAT[®]XC-6212 i sa katalizatorom na bazi mangana (debljina suvog filma 30 μ m).

Smanjenje tvrdoće po König-u, koje je posmatrano kod oba sistema sa povećanjem indukcionog vremena, jasno ukazuje na značajnu vrednost izocijanatne reakcije u reakcionom sudu sa poliolum i/ili sa vodom. Za reakciju umrežavanja nedostaju izreagovane komponente kako bi došlo do formiranja filma.

Kod formulacije sa poliolum Macrynal VSM 6299 korišćenjem cirkonijuma kao katalizatora, posle dva sata indukcionog vremena i nakon sedam dana sušenja, dobijena je tvrdoća po König-u od 181s, dok je sa manganom kao katalizatorom dobijena tvrdoća od 196s (slika 5).



Slika 5 - Efekat potlife-a na čvrstoću premaza 2K-PUR formulacije bazirane na poliolu Macrynal VSM 2521 w/42WAB (PUR 8), bez katalizatora i sa katalizatorom cirkonijum K-KAT[®]XC-6212 (debljina suvog filma 30 μ m)

Eksperimenti sa poliolum Macrynal VSM 2521, prikazani na slikama 5 i 6, bez katalizatora i

u prisustvu katalizatora cirkonijuma i mangana, pojedinačno, dali su iste rezultate u pogledu pro-

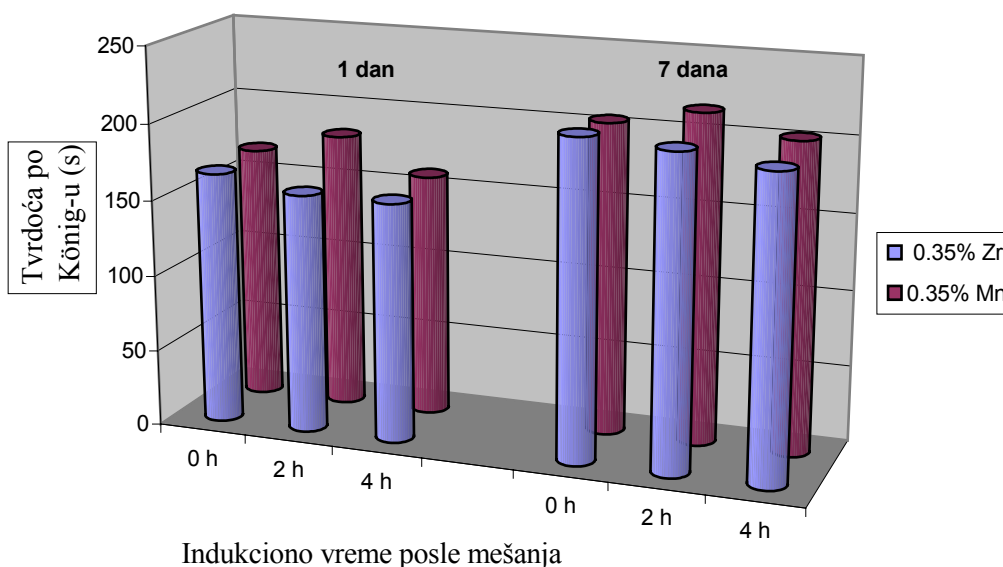
mene tvrdoće po König-u sa promenom indukcionog vremena.

I kod formulacije sa poliolum Macrynal VSM 2521 dobijena je veća vrednost tvrdoće po König-u, pri indukcionom vremenu od dva sata i nakon sedam dana sušenja, sa manganom kao katalizatorom, 216s, u odnosu na zirkonijum, kao katalizatorom, 205s (slika 6).

Prema literaturnim podacima [5], reakcija vode sa poliizocijanatomskom komponentom ima indukcioni

period od dva sata, pa je i najveći efekat dejstva katalizatora postignut baš pri tom indukcionom vremenu.

Katalitičko dejstvo primenjenih katalizatora se odražava i na sjaj formiranih filmova (tabele 4 i 5). Najveći efekat je postignut posle dva sata indukcionog vremena, što ukazuje da je formiran najkompatibilniji film sa najmanjim površinskim defektima.



Slika 6 - Efekat potlife-a na čvrstoću premaza 2K-PUR formulacije bazirane na poliolum Macrynal VSM 2521 w/ 42WAB (PUR 8), sa katalizatorom cirkonijum K-KAT[®]XC-6212 i sa katalizatorom na bazi mangana (debljina suvog filma 30 μ m)

Tabela 4 - Merenje sjaja sa povećanjem indukcionog vremena kod formulacije sa Macrynal 2521 (debljina filma 30 μ m, 7 dana sušen film na 22^oC, 60^o ugao)

Vreme	Poliol 2521 Bez katalizatora	Poliol 2521 sa K-KAT 6212 (0.35% Zr)	Poliol 2521 Sa kompleksom (0.35% Mn)
0 h	115	116	116.8
2h	115	117	118
4h	114	116	117

Tabela 5 - Merenje sjaja sa povećanjem indukcionog vremena kod formulacije sa Macrynal 6299 (debljina filma 30 μ m, 7 dana sušen film na 22^oC, 60^o ugao)

Vreme	Poliol 6299 Bez katalizatora	Poliol 6299 Sa K-KAT 6212 (0.35% Zr)	Poliol 6299 Sa katalizatorom (0.35% Mn)
0 h	112	113	114
2h	111	113	115
4h	111	112	113

4. ZAKLJUČAK

Prezentovani rezultati pokazuju da performanse vodenih 2K-PUR premaza zavise od polimerne strukture poliola i poliizocijanata kao i od selektivnosti primenjenog katalizatora.

Dodatak selektivnijeg katalizatora i favorizovanje izocijanat-poliolne reakcije doprinosi dobijanju veće tvrdoće formiranih filmova.

Što se tiče katalitičke aktivnosti rezultati ispitivanja tvrdoće pokazuju da najveću katalitičku aktivnost postiže manganov kompleks posle dva sata indukcionog vremena, što ukazuje na optimalno vreme dejstva katalizatora.

Primenom selektivnijeg katalizatora moguće je postići optimalnije fizičko-mehaničke osobine vodenih dvokomponentnih poliuretanskih premaza.

LITERATURA

- [1] Lj. Rašković, *Osnovi polimernog inženjerstva*, Tehnološki fakultet, Leskovac, 1995.
- [2] W.J. Blank, Z.A. He, Ed T. Hessel, *Prog. Org. Coat.*, **35** (1999) 19.
- [3] Jakov Stamenković, Suzana Cakić, Goran Nikolić, *Hemijska industrija*, **57** (2003) 559-562
- [4] Johann Billiani, Werner Wilfinger, "New Low VOC Acrylic Polyol Dispersions for Two-Component Polyurethane Coatings", 79th Annual Meeting of the FSCT, Atlanta, 2001
- [5] C.A. Hawkins, A.C. Sheppard, T.G. Wood, Recent advances in aqueous two-component systems for heavy-duty metal protection, **32** (1997) 253-261.

SUMMARY

NEW ACHIEVEMENTS IN AQUEOUS TWO-COMPONENT VARNISH PAINTS BY USE OF NON-TIN CATALYSTS

The use of water instead of organic solvent in coating paints is considerably increased. It is the consequence of the increasingly high standards for the environment protection as well as of the efficiency of aqueous coatings in the protection of materials by organic coatings.

The main aspect in developing the aqueous two-component PU systems is first of all to find methods for preventing unwanted secondary reactions with water and obtaining the best reticulation. This reaction is reduced to a minimum by use of non-tin catalysts. In this respect, the effect of different induction time after mixing of the components on hardness of the films has also been observed and it has been done by use of various non-tin catalysts. The obtained results show that it is possible to achieve the optimal physical-mechanical properties using the catalysts that selectively catalyze the isocyanate-polyol reaction.

Key words: *aqueous coatings, catalysts, reticulation, induction time, and hardness according to König*