



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Epoxi ur-dispersioak estaldura
antikorrosiboetan**

*Alvaro del Castillo Corral,
Edurne González Gandara
eta Maria Paulis Lumbreras*

201-208 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.05.25>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Epoxi ur-dispersioak estaldura antikorrosiboetan

Alvaro del Castillo, Edurne González, Maria Paulis

*POLYMAT, Kimika Aplikatua Saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea
UPV/EHU, Joxe Mari Korta Zentroa, Tolosa Hiribidea 72, 20018 Donostia*

alvaroluis.delcastillo@ehu.eus

Laburpena

Lan honetan Bisfenol A-ko diglizidil eter-ez (DGEBA) osatutako epoxi erretxina likido baten ur-dispersio bat aztertzen da, estaldura antikorrosibo aplikazioetan erabiltzeko asmoz. Teknika ezberdinak erabiliz (sonikazioa, DLS, EMN...) erretxina honen dispersioak uretan lortu eta aztertu dira. Ikusi da erretxinaren likatasunak arazoak sor ditzakeela dispersio prozesuan, erretxinaren hidrolisia ekidin daitekeela dispersioaren pH-a neutroa bada eta azidoa bada, ordea, hidrolisia gertatzen dela.

Hitz gakoak: epoxi erretxina, polimero estireno/akriliko, estaldura, antikorrosioa, ur-dispersioa, hidrolisia

Abstract

In this work, a water dispersion based on an epoxy resin composed of diglycidyl ether of Bisphenol A (DGEBA) is studied, for anticorrosive coating applications. By using different techniques (sonication, DLS, NMR...) dispersions of this resin were obtained and studied. It was observed that the viscosity of the resin can cause some problems in the dispersion process, that the hydrolysis of the resin can be avoided if the pH of the dispersion is neutral and that it is hydrolysed if it is acidic.

Keywords: epoxy resin, styrene/acrylic polymer, coating, anticorrosion, dispersion, hydrolysis

1. Sarrera eta motibazioa

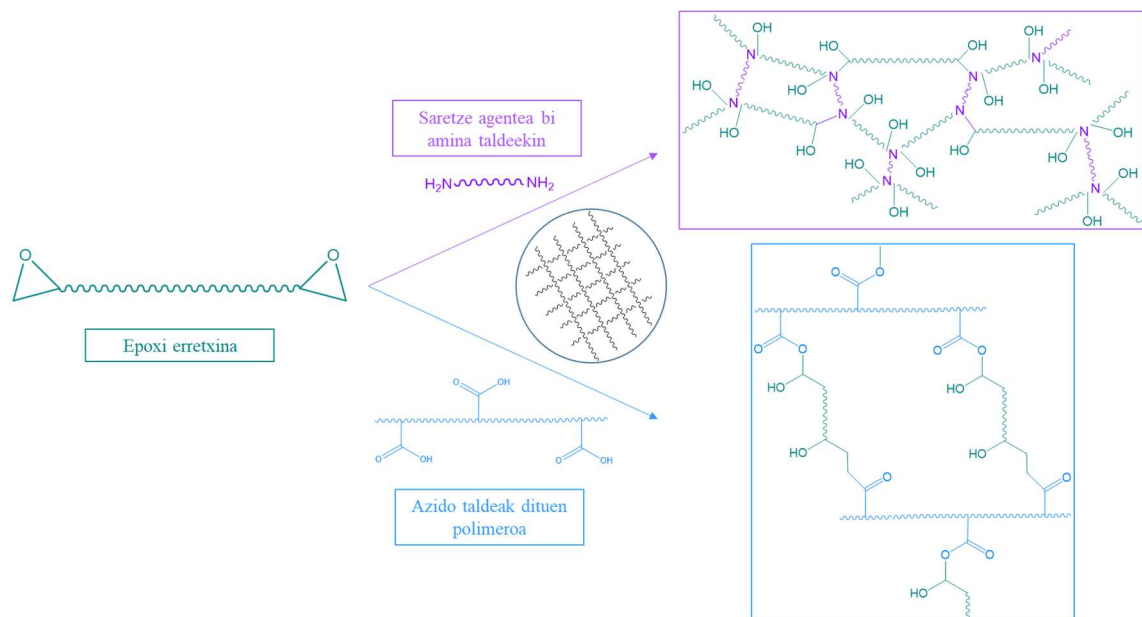
Altzairua munduko sektore askotan (garraioa, tresneria, gailu elektrikoetan etab.) gehien erabiltzen den materialetako bat da, haren trakzio indar altuagatik eta kostu baxuagatik. Dena dela, altzairuak korrosioa jasateko joera dauka eta, daukan garrantzi industrialak dela eta, konpainiek babes metodoak garatzea premia da. Korrosioa oso prozesu azkarra da; metalen gainazala herdoildu eta, kostu ekonomiko eta atzerakuntza teknologikoak ez ezik, ondorio kaltegarriak izan ditzake ingurumen eta pertsonen osasunean (Groysman, 2010; Fragata et al., 2006).

Tradizionalki disolbatzaile organikoetan oinarritutako estaldurak ekoiztu izan dira industrian, uretan oinarritutakoak baina propietate antikorrosibo hobeak izan ohi baitituzte. Hala ere, konposatu organiko hegazkorrek (disolbatzaileak) askatzen dituzte atmosferara. Hauek, usai txarra izateaz gain, kaltegarriak dira ingurumenarentzat eta berotegi-efektua areagotzen laguntzen dute. Azken hamarkadetan, legedi eta ingurumenaren babesaren kontzientzian eman diren aldaketen ondorioz, uretan oinarritutako estaldurak garatzera alderatu da merkatua. Izan ere, uretan oinarritutako estaldurak aukera berdeagoa dira (Galliano, 2002).

Uretan oinarritutako estalduren osagai nagusia latexak dira, beste osagaien artean. Latexak emulsio polimerizazioz sintetizatzen dira, eta uretan barreiatuta dauden tamaina nanometrikoko polimero partikulez osatuta daude. Latexaren ezaugarriek mugatuko dituzte amaieran lortuko den estalduraren ezaugarriak, propietate mekanikoak eta uraren kontrako barrera-gaitasuna besteak beste. Disolbatzaile organikoetan oinarritutako estaldurekin alderatuz daukaten desabantaila nagusia filmaren eraketa prozesuan dago. Ura lurruntzen den bitartean, polimero partikula hauek nahastu eta polimero kateak elkarri korapilatu behar dira film homogeneo bat sortzeko. Horretarako, latexek baldintza zehatz batzuk bete behar dituzte; dena den, prozesua ez da beti perfektua eta sor daitezkeen akatsek estalduraren propietateak kaltetzen dituzte.

Horren ondorioz, gaur egun, automobilgintzan erabiltzen diren estaldura antikorrosiboak disolbatzaile organikoetan oinarritutakoak dira gehienbat, zehazki epoxi/amina sistema batez osatutakoak. Uretan oinarritutako aukerak aztertu dira, polimero estireno/akrilikoko latexak adibidez; dena dela, hauek propietate okerragoak erakusten dituzte. Bisfenol A-n oinarritutako epoxi erretxinek daukaten abantaila nagusia euren estruktura molekularra da (Sørensen et al., 2009). Oso molekula hidrofoboak dira eta, amina edo azido talde batekin erreakzionatuz, sareak sortzeko aukera daukate, urarekiko oso barrera efizienteak sortuz, 1. irudian erakusten den moduan (Tang et al., 2014; Tang et al., 2016). Saretuta dauden polimero partikulekin filmak sortzea ez da prozesu erraza, kateek mugimendu mugatua baitaukate eta, beraz, kohesio txikiko filmak lortzen dira. Epoxi erretxinek saretze prozesua filmaren lehorte prozesuan zehar eman dezakete, film jarraituak lortzeko komenigarriagoa dena.

1. irudia. Epoxi erretxinak saretzeko bi sistema mota.



Saretutako epoxi erretxinek, alde batetik, adhesio bikaina ematen dute metalekin eta urarekiko erresistentzia ona dute; bestetik, zurrinak eta hauskorak dira eta izpi ultramoreekin degradatu daitezke, kolore horixka bat emanez estaldurei (Sørensen et al., 2009). Epoxiekin konparatuz polimero akrilikoek urarekiko eta, beraz, korrosioarekiko erresistentzia baxuagoa daukate; hala ere, malguagoak dira eta izpi ultramoreekiko erresistenteagoak dira, kolorea eta distira hobeto mantenduz (Tang et al., 2014). Beraz, gure proposamena material bakoitzak dituen ahuleziak orekatzeko, disolbatzaile organikoan erabilera murrizteko eta karbono-aztarna gutxiko estaldura antikorrosiboak lortzeko, epoxi/estireno/akrilikoz osatutako latexak prestatzea da eta, ondoren, euren film eraketa prozesua, morfologia eta propietate antikorrosiboak aztertzea.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Epoxi erretxina eta polimero estireno/akrilikoak konbinatzeko komertzialki aplikagarriak diren prozesuak aztertu dira eta bi metodo nagusi daude: erretxina ur-dispersioak eta latexak banatuta prestatu eta nahastea, edo epoxia latexeko polimero partikulen barruan gehituta egotea. Lan honetan lehenengo metodoa erabiltzeko helburuarekin egin diren ikerketak erakutsiko dira.

Epoxi erretxinak estalduretarako saretu ahal izateko, bi modu ezberdin daude. Alde batetik saretze agenteak erabili daitezke, orokorrean bi amina talde edo gehiago dauzkaten molekulk izan ohi direnak. Eta, bestetik, azido taldeak dauzkaten latexeko polimeroak erabili daitezke

(ikusi 1. irudia). Dena den, talde azidodun latexak erabiliz egin diren hainbat ikerketetan arazo bat ikusi da; izan ere, uretan eman daitekeen erretxinaren hidrolisi erreakzio baten ondorioz, konposatu guztiak nahastuta daudenean saretze prozesua uretan dispersatuta daudela eman daiteke filma sortu aurretik (Zhang et al. 2021). Horrek denbora tarte murriztu bat ematen du estaldura prestatu eta metaletan aplikatzeko.

Lan honen helburua epoxi erretxinaren ur-dispersioen egonkortasuna eta hidrolisi erreakzioa aztertzea da, amaieran latex akrilikoarekin nahastuz estaldurarako erabiliko den materiala prestatzeko baldintza guztiak zehazteko.

3. Ikerketaren muina

3.1 Atal esperimentalak

Lan honetan sonikazioa erabiliz epoxi erretxina bat uretan dispersatu da eta haren egonkortasuna aztertu da. Horretarako, ondoren azaltzen diren teknikak erabiliz dispersioa karakterizatu da.

Materialak

Etil azetatoa (Sigma Aldrich), alkil difenil oxido disulfonatoa (Dowfax 2A1, Dow Chemicals), azido klorhidrikoa (HCl, % 37 fumantea, Fluka), azetona deuteratua (azetona d6, Sigma Aldrich) eta deuterio oxidoa (D₂O, Eurisotop) jaso ziren moduan erabili ziren. Ur desionizatua erabili zen dispersio guztietan. DER 330™ (epoxi erretxina) Oribay-k adeitasunez hornitu zuen.

Sintesia

Epoxi erretxinaren dispersioa uretan ultrasoinu energia erabiliz sortu zen, sonikazio-makina bat erabiliz (Brandon Sonifier 450), % 80ko anplitudea erabiliz. Lehendabizi, erretxina etil azetatoan disolbatu zen (70/30 epoxi/etil azetato erlazio batean, hurrenez hurren) haren likatasuna txikitu eta dispersio prozesua errazteko. Ondoren, disoluzio hori ura eta surfaktante nahaste batera gehitu eta, ultrasoinuak erabiliz, erretxina tamaina nanometrikoko tantetan dispersatu zen sonikazio denbora ezberdinak erabiliz. 1. taulan erabilitako formulazioa erakusten da.

1. taula. Epoxi erretxinaren dispersioak uretan egiteko erabilitako formulazioa.

Osagaia	Kantitatea (g)
DER 330™	30
Etil azetatoa	12,86
Dowfax 2A1	2,333
Ur destilatua	70

Karakterizazioa

Ur-dispersioen egonkortasuna Turbiscan-a (Turbiscan Lab® Expert) erabiliz aztertu da, tenperatura eta denbora ezberdinetan zehar zuzenean sonikazio-makinatik atera ondoren.

Erretxina eta etil azetato dispersioetako tanta tamaina argi-dispersio dinamiko bidez (*Dynamic Light Scattering, DLS*) neurtu dira sonikatu eta denbora ezberdinetara Malvern Zetasizer ekipoa. Lagin bakoitza hiru aldiz analizatu da.

Epoxi erretxinaren hidrolisia erresonantzia magnetiko nuklearra (EMN) erabiliz aztertu da, Bruker AC 400 eta 500 espektrometro batean. Horretarako, DER 330™ erretxina egoera ezberdinetan aztertu da. Alde batetik, erretxina hidrolizatu gabe aztertu da; bestetik, erretxinaren hidrolisia nahita bultzatu da erretxina hidrolizatuaren erreferentziatzeko espektro bat izateko.

Erretxinaren hidrolisi prozedura ondorengoia izan da: erretxina azetona d6-an disolbatu eta D₂O gehitu da. Ondoren, HCl % 37-ko disoluziotik tanta bat gehitu zaio eta giro tenperaturan ordubetez utzi ondoren analizatu da. 2. taulan daude adierazita EMN-ak egiteko erabili diren formulazioak.

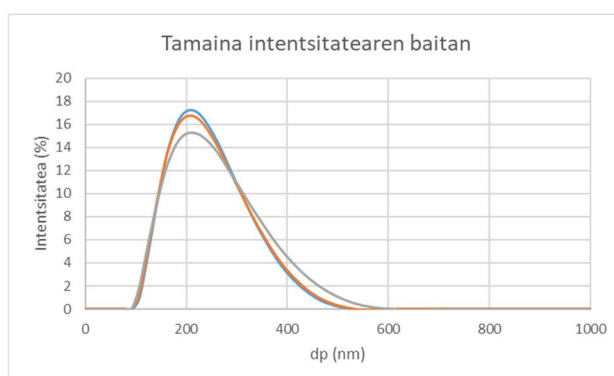
2. taula. EMN analisiak egiteko erabilitako formulazioak

	Osagaia	Kantitatea
Epoxi erretxina azetonan	DER 330™	10 mg
	Azetona d6	350 µL
	D ₂ O	350 µL
	HCl (%37)	Tanta bat
Epoxi erretxina uretan dispersatuta	Epoxi/etil azetato dispersioa uretan	400 µL
	D ₂ O	50 µL

3.2 Emaitzak eta ondorioak

2. irudian argi-dispersio dinamiko bidez lortutako epoxi erretxina/etil azetatoaren dispersioaren tanta tamainen distribuzioa irudikatu da. Horren bidez ikusi daiteke dispersioko tanten tamaina homogeneoa den ala ez. Epoxiaren pisuarekiko % 3,5 surfaktante erabiliz eta ultrasoinu energia 10 minututan zehar aplikatuz lortu da tanta tamaina distribuzio hau. Batez besteko tanta tamaina 205,4 nm-koa eta polisakabanatze-maila 0,117-koa da. Erabilitako surfaktante kantitatea eta gailuaren anplitudea kontuan izanda, polisakabanatze-maila nahiko zabala da; hori erretxinaren likatasunaren ondorio zuzena dela esan daiteke. Geroz eta likatasun altuagoa, geroz eta energia altuagoa behar da tanta tamaina eta polisakabanatze-maila txikitzeko. Likatasuna are gehiago murriztu liteke etil azetato gehiago gehituz erretxina disolbatzeko; dena den, horrek estaldura lehortzean atmosferara askatuko litzatekeen disolbatzaile organiko kantitatea handituko luke.

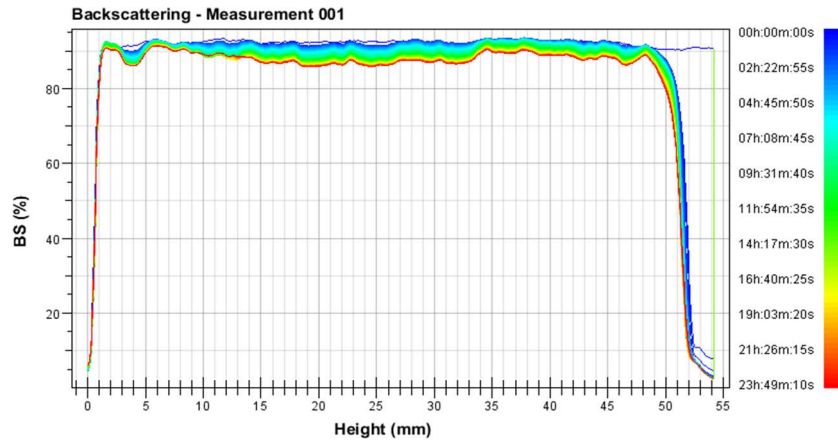
2. irudia. Epoxi/etil azetato dispersioaren tanta tamainen distribuzioa DLS bidez lortua.



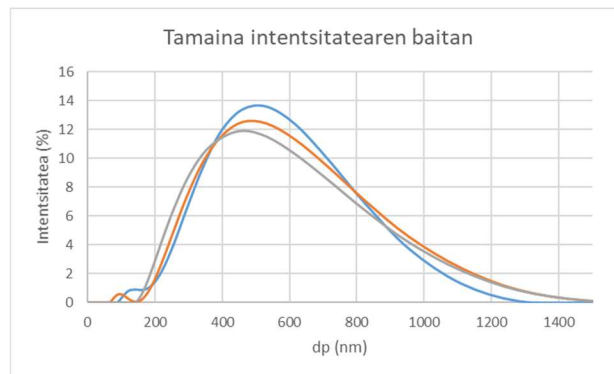
3. irudian Turbiscan-ean lortutako epoxi/etil azetato dispersioaren erretrodispersioaren (BS) 24 orduko bilakaera dago irudikatuta. Neurketa honek adierazten du ea lortutako dispersioa egonkorra den ala ez. Ikusi daiteke denborarekin BS-aren balioa txikitzen doala. 4. irudian, Turbiscan-eko analisisa egin ondorengo lagina DLS-an analizatzean lortutako tanta tamainen distribuzioa dago irudikatuta. Bertan ikusi daiteke 24 orduetan dispersioko tanten tamaina handitu dela, batz besteko tamaina 428,5 nm eta polisakabanatze-maila 0,174koa

izanda. Horrek azaldu dezake Turbiscanean lortutako BS-a denborarekin aldatzea. Tanta koloidalki egonkorak ez direnez, tantek euren artean elkartzeko joera dute tanta bakar bat osatuz; horrek dispersioan dagoen tanta kopurua txikitzen du eta, ondorioz, BS-aren balioa txikitzen da. Analisi hauetatik ondorioztatu daiteke epoxi/etil azetato dispersioa ez dela egonkorra epe luzera, kontuan hartu beharko dena estaldurak prestatzeko unean.

3. irudia. Turbiscan-eko Epoxi/etil azetato dispersioaren erretrodispersioaren bilakaera 24 orduz giro temperaturan.

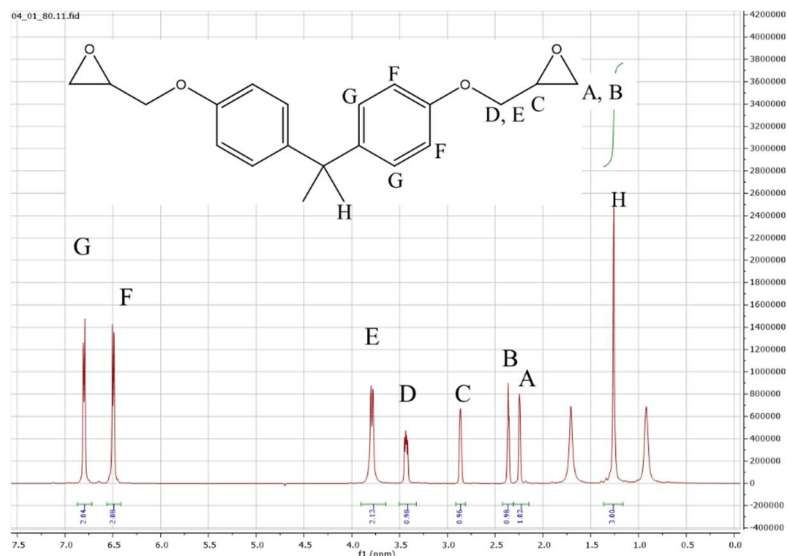


4. irudia. Epoxi/etil azetato dispersioaren tanta tamainen distribuzioa DLS bidez lortua 24 ordutara.

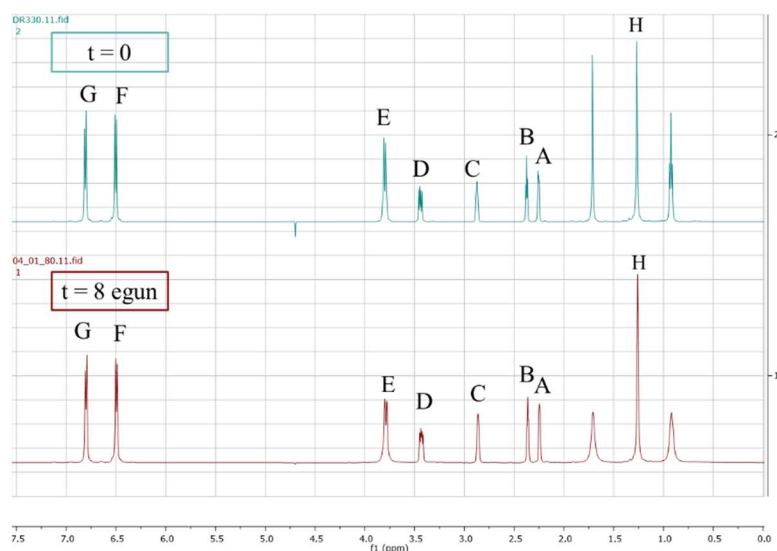


5. irudian EMN bidez lortutako epoxi/etil azetato dispersioaren protoi espektroa dago irudikatuta. Bertan, erretxinaren estruktura ikusi daiteke dispersioan. Analisi hori erretxina sonikadorean dispersatu ondoren egindakoa da. Espektroan ikusi daiteke seinale bakoitzaren azalerak bat egiten duela protoi kopuruarekin, E seinalearenak izan ezik, erretxinaren eta etil azetatoaren bi seinale gainjarrita baitaude. Izendatu gabeko seinaleak etil azetatoari dagozkio. Espektro hau erreferentzia bezala erabili daiteke, erretxinaren hidolisiaren jarraipena egiteko. 6. irudian ikusi daitezke dispersioaren bi protoi espektro, bat sonikatu ondorengoa eta bestea 8 egunetara egindakoa. Erretxinari dagozkion seinaleak berdin mantentzen direnez, pH neutroan hidrolisirik ez duela jasan ondorioztatu daiteke.

5. irudia. Epoxi/etil azetato dispertsioaren EMN protoi espektroa sonikatu ondoren.



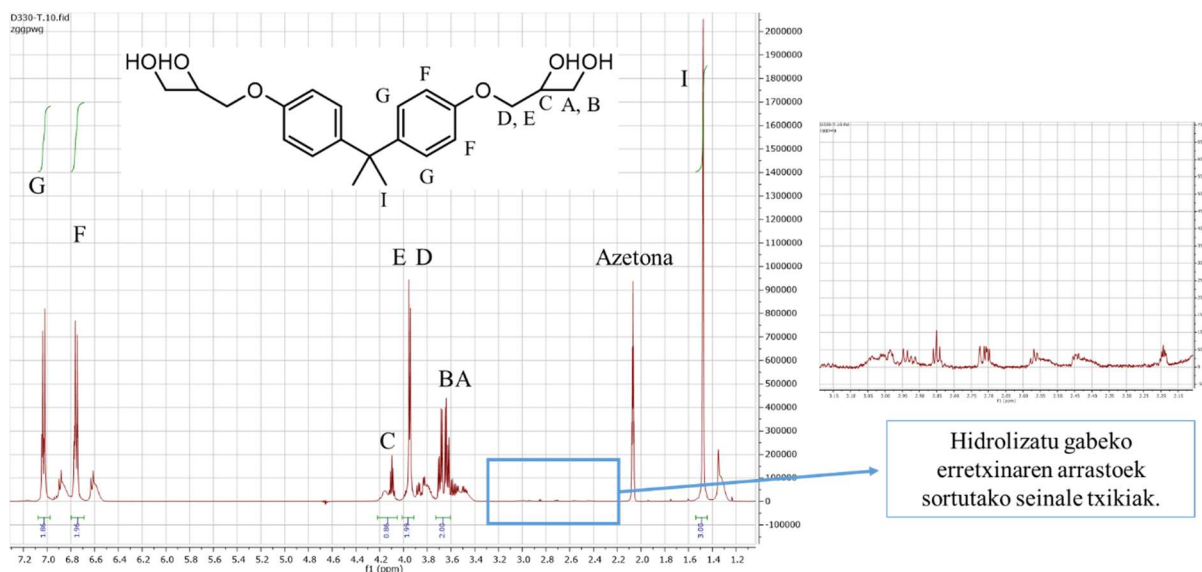
6. irudia. Epoxi/etil azetato dispertsioaren EMN protoi espektroak sonikatu ondoren (urdina) eta 8 egunetara (gorria).



7. irudian hidrolisi erreakzio baten ondorengo protoi espektroa dago irudikatuta, erretxina hidrolizatuaren estrukturarekin. 4. irudiko seinaleekin alderatuz ikusi daiteke desplazatu egin direla hidrolisiaren ondorioz. Erreakzioak pH = 4ko balio batean eta giro tenperaturan ordubete bakarrik behar izan du ia osorik gertatzeko. Kasu honetan HCl-a erabili denez, erretxinaren amaierako estruktura 6. irudikoa da, baina 1. irudiko molekuletako bat izango bagenu (saretzaile diamina bat edo azido taldeak dituen polimero bat), saretutako estruktura batekin amaituko genuke dispertsioan, ondoren estaldura jarraitu bat sortzea zailduko lukeena.

Azken emaitza hau garrantzizkoa da, izan ere, erretxinaren ur-dispertsio hauek pH=2-4-ko balioa duten estireno/akriliko latex-ekin nahasten badira estaldura antikorrosiboak prestatzeko, denbora tarte laburra dago nahastea prestatu eta estaldura egitearen artean. Hortaz, latexen pH-a neutralizatu beharko litzateke nahastea egin baino lehen.

7. irudia. Epoxi erretxina hidrolizatuaren EMN protoi espektroa.



4. Ondorioak

Lan honetan epoxi erretxina eta etil azetatoarekin egindako ur-dispertsioaren egonkortasuna eta erretxinaren hidrolisi erreakzioa aztertu dira. Ikusi da, alde batetik, prestatu diren dispertsioak ez direla guztiz egonkorak, 24 ordutan tanten tamaina bikoiztu eta polisakabanatze-maila handitzen delako. Horrek komertzialki aplikatzeko aukera deuseztatu arren, laborategi mailan estaldurak erretxina dispertsatu eta zuzenean prestazea kontzeptu-froga gisa nahikoa dela kontsideratu da.

Bestalde, ikusi da erretxinaren hidrolisia ekidin daitekeela ur-dispertsioaren pH-a neutroa den bitartean, eta pH=4-ko balioetan hidrolisia ordubeteetan ematen dela giro tenperaturan. Lehen aipatu den bezala, ur-dispertsioak pH=2-4ko balioa duten latexekin nahasten badira erretxinaren hidrolisia eragingo luke. Horrek bi aukera uzten ditu, latexak eta erretxinaren ur-dispertsioak nahastu eta zuzenean aplikatzea lagin metalikoan, edo konposatu bat latexetara gehitu (adib. amonio hidroxidoa) haien pH-a neutralizatzeko eta, beraz, aplikaziorako denbora tartea teorikoki handitzeko. Dena dela, saretze agente diaminikoak pH basikoa izan ohi dute, beraz, horiek nahastera gehitzean duten eragina aztertu beharko da.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Egindako lanaren helburua estaldurak egiteko erabiliko den sistema aurretik ezagutzea zen. Emaizta hauek oinarritzat hartuta, ondorengo helburua altzairurako estaldurak prestatzen hastea da. Horretarako, interesgarria izango litzateke, alde aurretik, erretxina eta saretze agenteen arteko erreakzioaren zinetika eta film eraketa tenperatura ezberdinetan aztertzea. Saretze erreakzioa giro tenperaturan eman badaiteke, horrek estalduren ekoizpenaren kostua txikituko luke.

Bestalde, estaldura antikorrosiboei begira, bi latex ezberdinekin nahastuko dira epoxi ur-dispertsioak: polimero estireno/akriliko bat eta azido taldeak dituen polimero estireno/akriliko bat. Horrez gain, agente saretzaileak erabiltzearen eragina aztertuko da bi kasuetan, bai mota eta bai kantitatea. Guztira lau estaldura mota aztertuko dira, baita haien film eraketa prozesua eta propietate antikorrosiboak ere. Azkenik, agente saretzaileak eta azido taldeak aldi berean izateak amaierako estalduran duen eragina aztertuko da.

6. Erreferentziak

- Groysman, A. (2010). Corrosion Phenomena, *Corrosion for Everybody*, 53-108.
- Fragata, F., Salai, R.P., Amorim, C., & Almeida, E. (2006). Compatibility and incompatibility in anticorrosive painting. *Progress in Organic Coatings*, 56(4), 257-268. <https://doi.org/j.porgcoat.2006.01.012>
- Galliano, F.; Landolt, D. (2002) Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel. *Progress in Organic Coatings*; 44(3): 217-225.
- Sørensen, P.A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., & Weinell, C.E. (2009). Anticorrosive coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research*, 6(2), 135-176. <https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2>
- Tang, E., Bian, F., Klein, A., El-Aasser, M., Liu, S., Yuan, M., & Zhao, D. (2014). Fabrication of an epoxy graft poly(St-acrylate) composite latex and its functional properties as a steel coating. *Progress in Organic Coatings*, 77(11), 1854-1860. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.06.027>
- Tang, E., Yao, M., Du, P., Yuan, M., & Liu, S. (2016). Synthesis and dynamic mechanical study of core-shell structure epoxy/polyacrylate composite particle. *Journal of Polymer Research*, 23(9), 204-209. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-1095-1>
- Zhang, K., Chen, X., Xiao, Y., Liu, R., Liu, J. (2021). Enhanced Anticorrosion Properties through Structured Particle Design of Waterborne Epoxy-Styrene-Acrylate Composite Emulsion. *Coatings*, 11(11), 1422-1440. <https://doi.org/10.3390/coatings11111422>

7. Eskerrak eta oharrak

Eskerrak Euskal Herriko Unibertsitateari (UPV/EHU) eta POLYMAT institutuko *Industrial Liaison Program in Polymerization in Dispersed Media* (ILP) partzuergoari laguntza ekonomikoarengatik.