



Łukasiewicz
Instytut Inżynierii
Materiałów
Polimerowych
i Barwników

Laboratorium Badań i Technologii Farb i Lakierów

Nr zlecenia: 272 010
Nr sprawy: GL.4131.103.2020

Zleceniodawca:
Svobodny Sokol Sp. z o.o.
ul. Działowa 22/7
61-747 Poznań

OPINIA

Porównanie zabezpieczenia przed korozją przy zastosowaniu rozpuszczalnikowych farb epoksydowych i wodnych farb akrylowych

Opinię opracowała:

dr hab. inż. Małgorzata
Zubielewicz
/imię i nazwisko/

/podpis/

Kierownik Laboratorium

KIEROWNIK
Laboratorium Badań i Technologii
Wyrobków Lakierowych

dr inż. Ewa Langer

Z-ca Dyrektora ds. Badawczo-Rozwojowych

DYREKTOR ODDZIAŁU
Sieć Badawcza Łukasiewicz
Instytut IMPiB
Oddział Farb i Tworzyw w Gliwicach

dr inż. Mariola Bodzek-Kochel

Gliwice, 26 listopada 2020

1. Podstawa formalna wykonania pracy

Podstawą formalną wykonania pracy jest Zlecenie z dnia 23.10.2020 r., wystawione przez firmę Svobodny Sokol Sp. z o.o., ul. Działowa 22/7, 61-747 Poznań.

2. Przedmiot pracy

Przedmiotem pracy jest wykonanie opinii dotyczącej porównania zabezpieczenia przed korozją za pomocą rozpuszczalnikowych farb epoksydowych i wodnych farb akrylowych. Farby przeznaczone są do zabezpieczania rurociągów wodociągowych zakopanych w gruncie o różnej korozyjności, z uwzględnieniem terenów z wysokim poziomem wód gruntowych.

3. Zakres pracy

Zakres pracy obejmuje porównanie odporności powłok na czynniki mechaniczne oraz na czynniki korozyjne, w tym na korozję mikrobiologiczną, i chemiczne. Uwzględniono również wpływ omawianych farb na środowisko.

4. Mechanizm tworzenia powłoki

W skład wyrobów lakierowych wchodzi wiele różnego rodzaju substancji chemicznych, spośród których najważniejsze to substancje błonotwórcze i pigmenty. Fizyczne, chemiczne i mechaniczne, jak również dekoracyjne właściwości powłok silnie zależą od rodzaju zastosowanej substancji błonotwórczej. Substancja błonotwórcza (polimer, żywica, oligomer) jest odpowiedzialna za uzyskanie powłoki o zwartej strukturze i trwałości zależnej od trwałości samego polimeru. Wyroby lakierowe w zależności od rodzaju substancji błonotwórczej mogą tworzyć powłoki w wyniku reakcji chemicznych lub w wyniku procesu fizycznego, poprzez odparowanie rozpuszczalników/rozcieńczalników, w tym wody stosowanej jako rozcieńczalnik farb wodnych. Mechanizm tworzenia powłoki kształtuje podstawowe właściwości końcowe – zarówno fizyko-mechaniczne, jak i chemiczne [1–6].

Wyroby lakierowe schnące fizycznie, do których należą jednoskładnikowe farby akrylowe, poliwinylowe czy kopolimery akrylowo-winyłowe, tworzą powłokę w wyniku odparowania rozpuszczalnika i/lub rozcieńczalnika, a nie reakcji chemicznej, jak to ma miejsce w przypadku dwuskładnikowych farb epoksydowych, poliuretanowych, polimocznikowych czy polisiloksanowych. Podczas schnięcia nie zachodzą żadne zmiany chemiczne, nie tworzy się więc usieciowana powłoka o sztywnej strukturze polimeru, co rzutuje na jej właściwości zarówno odpornościowe, jak i wytrzymałościowe. Tworzenie powłoki przez wodne farby akrylowe składa się z kilku etapów prowadzących do przekształcenia dyspersji cząstek polimeru w wodzie w ciągły film, z których pierwszym jest odparowanie wody, a następnie koalescencji zdyspergowanej substancji błonotwórczej do postaci powłoki [1, 2, 7]. Spoiwem wyrobów schnących fizycznie są żywice termoplastyczne ulegające mięknięciu w podwyższonych temperaturach i nieodporne na rozpuszczalniki organiczne.

W przypadku farb schnących chemicznie, takich jak farby epoksydowe, tworzy się usieciowana powłoka o bardzo dobrych właściwościach barierowych izolujących metalowe podłoże od środowiska oraz bardzo dobrej odporności na czynniki korozyjne (wilgoć, woda, elektrolity), chemiczne i mechaniczne. Jest to jedyna droga do uzyskania najlepszych właściwości chemicznych i mechanicznych powłok.

Najważniejszą ogólną cechą usieciowanych polimerów jest gęstość usieciowania [1–6]. Parametr ten oznacza liczbę segmentów łańcucha w sieci polimerowej – wyrażoną w molach – na jednostkę objętości polimeru. Wraz ze wzrostem gęstości usieciowania wzrasta twardość powłok i jej odporność na ścieranie i zarysowanie, sztywność i wytrzymałość, odporność na czynniki chemiczne, w tym

korozyjne (woda, roztwory soli, kwasy, alkalia).

5. Odporność na czynniki mechaniczne

Ze względu na mechanizm tworzenia powłoki (patrz p. 4) powłoki epoksydowe charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami mechanicznymi niż powłoki akrylowe schnące fizycznie. Powłoki farb epoksydowych odznaczają się bardzo dobrą przyczepnością do różnych rodzajów podłoża, większą twardością, szczelnością, sztywnością i odpornością na ścieranie, co jest szczególnie ważne w przypadku zabezpieczania rur eksploatowanych w glebie, która powoduje erozyjne zużycie powłok lakierowych. Lepsza też jest ich odporność na podwyższone temperatury, gdyż, tak jak już wspomniano w p. 4., substancją błonotwórczą farb akrylowych są polimery termoplastyczne, które w podwyższonych temperaturach ulegają miękniению.

6. Właściwości antykorozyjne

Gleba jest środowiskiem korozyjnym, w którym korozja przebiega jako proces elektrochemiczny. O szybkości korozji decyduje oporność elektryczna, zależna głównie od wilgotności i zasolenia gleby. Wraz ze zmniejszaniem się oporności (na skutek wzrostu wilgotności i zasolenia) wzrasta agresywność korozyjna gleby. Wpływ na korozyjność gleby mają również inne czynniki, takie jak: natlenienie, skład chemiczny, obecność mikroorganizmów [8, 9]. W warstwach gleby pozbawionych dopływu tlenu może zachodzić korozja mikrobiologiczna na skutek działania bakterii beztlenowych, takich jak: bakterie redukujące siarczany, bakterie utleniające siarkę i bakterie redukujące azotany (III) do amoniaku lub azotu.

W silnie korozyjnych środowiskach, w których nie ma znaczenia odporność na promieniowanie UV – a takim jest środowisko eksploatacji rur wodociągowych – najlepiej sprawdzają się powłoki epoksydowe [1, 8]. Ze względu na utwardzanie chemiczne wykazują one bardzo dobre właściwości barierowe (dużą gęstość usieciowania), a tym samym odporność na wilgoć, wodę, a więc wilgotne warunki panujące w glebie, jak również odporność na grzyby i pleśnie. Ponadto charakteryzują się bardzo małą przewodnością elektryczną, co ma duże znaczenie w przypadku procesów elektrochemicznych (korozja w glebie).

Rozpuszczalnikowe farby epoksydowe stosuje się powszechnie do długotrwałego zabezpieczania powierzchni metalowych eksploatowanych w silnie korozyjnych środowiskach przemysłowych i morskich, jak również zanurzonych w wodzie morskiej i zakopanych w glebie. W normie dotyczącej zabezpieczania przed korozją konstrukcji w różnych środowiskach – PN-EN ISO 12944-2:2017 *Farby i lakiery – Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych za pomocą ochronnych systemów malarskich – Część 2: Klasyfikacja środowisk – grunt (gleba)* to środowisko Im3, które obejmuje takie obiekty jak: podziemne zbiorniki, pale stalowe czy rurociągi stalowe.

Powłoki farb akrylowych, które nie tworzą po wyschnięciu usieciowanej struktury, charakteryzują się gorszymi właściwościami barierowymi. Wodne farby akrylowe mogą wykazywać dużą przepuszczalność wilgoci, ponieważ kopolimery akrylowe zawierają grupy ketokarbonyłowe, amidowe i karboksylowe o dużej zdolności do absorpcji wilgoci [1, 10]. Mają bardziej porowatą strukturę, przez którą przenika woda, a ponadto są bardziej podatne na mikroorganizmy niż powłoki epoksydowe. Właściwości antykorozyjne powłok z farb wodorozcieńczalnych są słabsze niż z rozpuszczalnikowych, ponieważ często grupy hydrofilowe są zatrzymywane w powłoce podczas procesu jej tworzenia, zmniejszając zdolność powłoki do tworzenia bariery przed wnikaniem wilgoci i wody [10–13]. Ponadto są bardziej podatne na mikroorganizmy [7].

W części 5 normy PN-EN ISO 12944-5:2018-04 *Farby i lakiery – Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych za pomocą ochronnych systemów malarskich – Część 5: Ochronne systemy malarskie* nie uwzględniono zastosowania powłok akrylowych w glebie (kategoria zanurzenia Im3) dla żadnego

okresu trwałości: do 7 lat (krótki), od 7 do 15 lat (średni), od 15 do 25 lat (długi) i powyżej 25 lat (bardzo długi). Dla takich zastosowań zalecono farby utwardzane chemicznie: epoksydowe, poliuretanowe i etylokrzemianowe. Powłoki stosowane na powierzchnie zakopane w ziemi powinny spełniać następujące wymagania pod względem właściwości antykorozyjnych: odporność na zanurzenie w wodzie wg PN-EN ISO 2812-2 *Farby i lakiery – Oznaczanie odporności na ciecze – Część 2: Metoda zanurzania w wodzie* – 3000 h dla okresu długiego i 4000 h dla okresu bardzo długiego oraz odporność na mgłę solną wg PN-EN ISO 9227 *Badania korozyjne w sztucznych atmosferach – Badania w rozpylonej solance* – 1440 h dla okresu długiego, 2160 h dla okresu bardzo długiego.

7. Odporność na media chemiczne

Powłoki farb wodorozcieńczalnych wykazują ogólnie mniejszą chemoodporność w porównaniu z powłokami farb rozpuszczalnikowych. Wpływają na to różne czynniki, m.in.: hydrofilowe środki pomocnicze, woda uwieczona wewnątrz powłoki, niejednorodna struktura powłoki z powodu niewystarczającej koalescencji podczas procesu tworzenia powłoki [14]. Ze względu na mechanizm tworzenia powłoki, powłoki z wodorozcieńczalnych farb akrylowych charakteryzują się mniejszymi właściwościami barierowymi, a w związku z tym większą przepuszczalnością czynników chemicznych. Ogólnie wykazują słabsze właściwości chemoodporne, podobnie jak antykorozyjne.

8. Wpływ na środowisko

Zawartość lotnych związków organicznych (VOC) w farbach wodorozcieńczalnych jest znacznie mniejsza niż w farbach rozpuszczalnikowych, jednak zawierają one rozpuszczalniki organiczne, tzw. koalescenty, konieczne do prawidłowego utworzenia powłoki. Lotne związki organiczne są emitowane do środowiska jedynie podczas tworzenia powłoki, po usieciowaniu powłoka epoksydowa nie emituje już VOC.

Emisja VOC z powłok rozpuszczalnikowych podczas ich wysychania/utwardzania jest szkodliwa dla środowiska w przypadku, gdy prace malarskie prowadzone są bezpośrednio na miejscu montażu konstrukcji, natomiast w halach produkcyjnych emisja VOC jest kontrolowana zgodnie z wymaganiami Dyrektywy 1999/13/EC dotyczącej ograniczenia emisji VOC ze stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych rodzajach działalności i instalacji (Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 24 września 2020 r. w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów; Dz. U. z dnia 22 października 2020 r., poz. 1860). Aby spełnić wymagania Dyrektywy w zakresie standardów emisyjnych VOC, na liniach produkcyjnych stosuje się termiczne lub termiczno-katalityczne dopalanie rozpuszczalników organicznych.

Farby wodorozcieńczalne są wprawdzie bardziej przyjazne dla środowiska, jednak farby rozpuszczalnikowe mają jedną główną przewagę nad wodnymi: są mniej wrażliwe na warunki środowiskowe, takie jak temperatura i wilgotność podczas fazy utwardzania [15]. W przypadkach farb wodnych, wilgoć może zapobiec odparowaniu wody podczas tworzenia powłoki, co powoduje złą adhezję i kohezję, utworzenie się powłoki niespójnej i nieciągłej, a uwiecznienie wody w powłoce może być stymulatorem korozji podłoża. Farby wodne stanowią również wyzwanie na etapie przygotowania powierzchni przed malowaniem, ponieważ woda jest składnikiem niezbędnym do zainicjowania procesów korozyjnych.

9. Podsumowanie

Z porównania właściwości rozpuszczalnikowych dwuskładnikowych farb epoksydowych i jednoskładnikowych wodnych farb akrylowych wynika, że lepszą odpornością na czynniki

mechaniczne, antykorozyjne, w tym mikroorganizmy, i chemiczne odznaczają się powłoki farb epoksydowych niż wodnych akrylowych. Wynika to z mechanizmu tworzenia powłoki – farby epoksydowe utwardzają się chemicznie i tworzą sieć polimerową, natomiast farby akrylowe wysychają fizycznie poprzez odparowanie wody, a następnie koalescencję.

Dzięki wykazanim powyżej lepszym właściwościom antykorozyjnym powłok z rozpuszczalnikowych żywic epoksydowych niż wodorozcieńczalnych dyspersji akrylowych zwiększa się trwałość i wydłuża żywotność rurociągów zabezpieczonych farbami epoksydowymi. Nie można uznać powłok wodorozcieńczalnych za równoważne powłokom epoksydowym w silnie korozyjnym środowisku, jakim jest gleba.

Bibliografia

1. G. Gündüz, Chemistry, Materials and properties of Surface Coatings. Traditional and Evolving Technologies, SDEStech Publications, Inc. 2016.
2. T. Brok, M. Groteklaes, P. Mischke, European Coatings Handbook, wyd. 2, Vincent Network 2010.
3. Qi Chen, J. Scheerder, K. de Vos, R. Tak, Influence of cosolvent retention on film formation and surface mechanical properties of water based acrylic coatings by atomic force microscopy, Progress in Organic Coatings, 102 (2017) 231–238.
4. M. A. Shenoy D. J. D'Melo, Effect of cross-linking density on coating properties of a polyurea coating system, Surface Coatings International Part B Coatings Transaction, September 2006, 89 (3) 221–230.
5. J. Lange, A. Luisier, A. Hult, Influence of Crosslink Density, Glass Transition Temperature and Addition of Pigment and Wax on the Scratch Resistance of an Epoxy Coating, Journal of Coatings Technology, September 1997, 69 (872) 77–82.
6. How critical is the crosslink density in epoxies for optimizing performance?, <https://www.masterbond.com/techtips/how-critical-crosslink-density-epoxies-optimizing-performance>.
7. M. Dankova, A. Kalendova, J. Machotova, Waterborne coatings based on acrylic latex containing nanostructured ZnO as an active additive, Journal of Coatings Technology and Research 17 (2) (2020) 517–529.
8. B. Surowska, Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją, Politechnika Lubelska, <http://www.bc.pollub.pl/Content/254/korozja.pdf>.
9. S.P. Tambe, S.D. Jagtap, A.K. Chaurasiya, K. K. Joshi, Evaluation of microbial corrosion of epoxy coating by using sulphate reducing bacteria, Progress in Organic Coatings 94 (2016) 49–55.
10. R.-M. Wang, J.-F. Wang, X.-W. Wang, Yu-F. He, Y.-F. Zhu, M.-L. Jiang, Preparation of acrylate-based copolymer emulsion and its humidity controlling mechanism in interior wall coatings, Progress in Organic Coatings 71 (2011) 369–375.
11. X. Wang, J. Wang, J., Q. Li, S. Li, Synthesis and characterization of waterborne epoxy-acrylic corrosion-resistant coatings, J. Macromol. Sci. B 52 (2013) 751–761.
12. O. Rahman, M. Kashif, S. Ahmad, Nanoferrite dispersed waterborne epoxy-acrylate: anticorrosive nanocomposite coatings, Progress in Organic Coatings 80 (2015) 77–86.
13. J. Zhang, H. Huang, J. Ma, L. Huang, X. Chen, H. Zeng, S. Ma, Preparation and Properties of Corrosion-Resistant Coatings From Waterborne Polyurethane Modified Epoxy Emulsion, Frontiers in Materials, 13 August 2019; <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2019.00185/full>.
14. A. Wegmann, Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings, Progress in Organic Coatings 32 (1997) 231–239.
15. <https://www.uscoatings.com/blog/water-based-coating-vs-solvent-based-coating/>