

Metanols nedbrydning af epoxy- og polyuretanmaling

For at beskytte kemisk sårbare substrater mod korrosive kemikalier anvendes specialmaling, der danner en svært gennemtrængelig fysisk barriere. Men holder malingerne til metanol?

Af Søren Kiil, Claus E. Weinell og Ting Wang, The Hempel Foundation Coatings Science and Technology Center (CoaST), DTU Kemiteknik

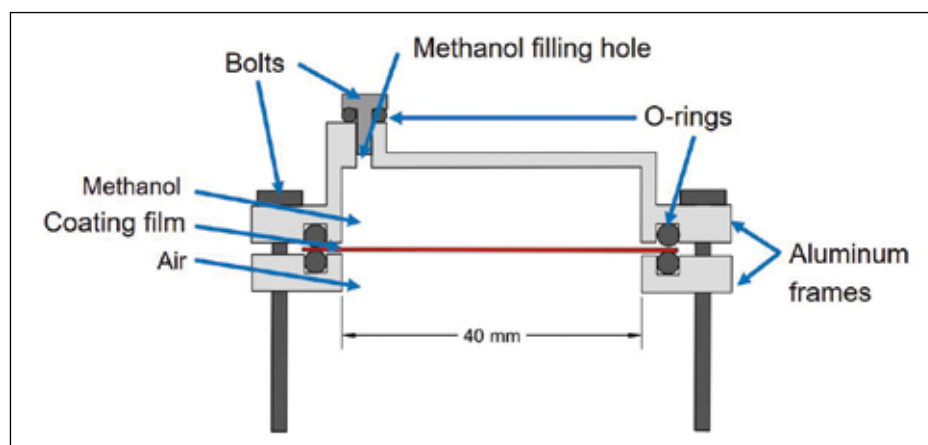
I den kemiske og maritime industri støder man på betingelser, der kræver nøje valg af konstruktionsmaterialer og anvendelse af overfladebeskyttelse. For metalliske strukturer i aggressive miljøer som saltopløsninger, syrer og baser, eller organiske kemikalier, vil man ofte vælge påføring af flere lag højtydende organiske coatings. Kendte eksempler på industrielle maling, til for eksempel stålskroget i fragtskibe, er tokomponent epoxy og polyuretan coatings, der hærder kemisk under og efter påføring og danner en barriere med en høj krydsbindingsdensitet. Generelt kan man sige, at epoxybaseret maling sikrer god vedhæftning til substratet og yder beskyttelse mod kemikalier, mens polyuretan er kendt for sin modstandsdygtighed over for sollys. Imidlertid kan kontakten med nogle kemikalier, især hvis den er langvarig, nedbryde malingerne. Produktets levetid afhænger af kemikaliernes gennemtrængningshastighed, men også af eventuelle kemiske reaktioner med malingskomponenterne, hvor især bindermaterialer (polymer-netværk) kan være udsatte. I denne sammenhæng, som et af den kemiske industris mest anvendte råmaterialer og opløsningsmidler, er metanol vigtig. Desuden må det forventes at fremtidig Power-to-X teknologi vil lede til yderligere produktion af netop metanol med henblik på udnyttelse som brændstof i for eksempel skibsmotorer [1].

Typisk transporteres kemikaliets med fragtskib, hvor det opbevares i coatede ståltanke, og der har været eksempler

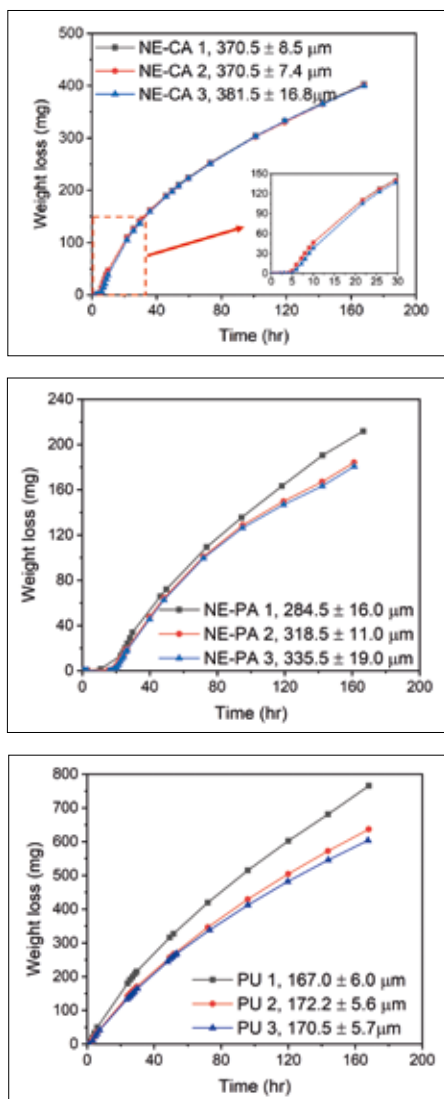


på, at malingerne ikke er tilstrækkelig modstandsdygtige. I indeværende artikel, som er en opsummering af de vigtigste resultater på området fra Ting

Wangs ph.d.-afhandling [2], ser vi nærmere på nedbrydningsmekanismerne. Detaljer kan også findes i publikationen Wang et al. [3].



Figur 1. Tværsnit af celle til måling af gennemtrængningshastigheden af metanol i maling ("coating film" i figuren). Alkoholen påfyldes som væske (12,5 ml) i toppen af cellen og fordampes fra den nedadvendte malingsoverflade. Undervejs måles cellens vægftab. Gengivet fra [3] med tilladelse fra Springer.



Figur 2. Metanolvægttab fra celle med følgende coatings: (øverst) novolac epoxy hærdet med en cyclo-alfatisk amin (NE-CA), (midte) novolac epoxy hærdet med en polyamid (NE-PA) og (nederst) polyuretan (PU), dannet ved reaktion mellem en polyol og en isocyanat. For NE-CA er også vist et forstørret billede (rødt rektangel) for de første 30 timer. Filmtykkelser er angivet i figurene. Gengivet fra [3] med tilladelse fra Springer.

Hvorfor er metanol så aggressivt?

Metanol, CH_3OH , er et lille polært molekyle, der har let ved at diffundere ind i de fleste organiske materialer som plastik og maling. Derudover gør de fysiske egenskaber, at molekylet har relativt let ved at inducere kvældning og blødgøring og for maling svække vedhæftningsegenskaberne mellem coating og substrat. I øvrigt gør det høje dipolmoment (1,67 Debye mod vands 1,84), at metanol, inklusive opløste urenheder, er i stand til at påtrykke galvanisk korrosion af metalsubstrater, som over tid kan lede til svigt af for eksempel tanke af kulstofstål. For at undgå den galvaniske korrosion anvendes svært krydsbundet epoxymaling i to til tre lag (i alt omkring 300 μm), som en ikke-ledende barriere mellem ståltank og metanol.

Diffusionscelle, reologi og malingsprøver

I vores laboratorieforsøg blev anvendt to solventfri såkaldte novolac epoxy (NE) malinger, hærdet med henholdsvis en cycloalfatisk amin (CA) og en polyamid (PA), samt en solvent-baseret polyuretan (PU) maling [3,4]. Alle coatings, ud over fyldstoffer som kvarts og talkum, indeholdt TiO_2 pigment. Med henblik på sammenligning blev der også målt på en poly(metylmetylacrylate) referencefilm.

Til diffusionsforsøgene anvendte vi en specialdesignet et-kammer celle som vist i figur 1 på side 17. Under et forsøg diffunderer metanolketyler gennem malingsfilmen og fordampes fra den anden side, og det leder til et vægttab af cellen, som registreres. I alle tilfælde var fordampningshastigheden væsentligt højere end diffusionshastigheden, og massetransportmodstanden for metanol fra malingsoverflade til luft kunne derfor negligeres.

For at kvantificere de reologiske egenskaber af malingerne under eksponering

gen anvendte vi et avanceret reometer med en opvarmningshastighed på $5^\circ\text{C}/\text{minut}$ [3]. Desuden, for at identificere potentielle ændringer i sammensætningen af metanol-væskeprøverne, udførte vi gaskromatografi med tilhørende massespektrometri [3].

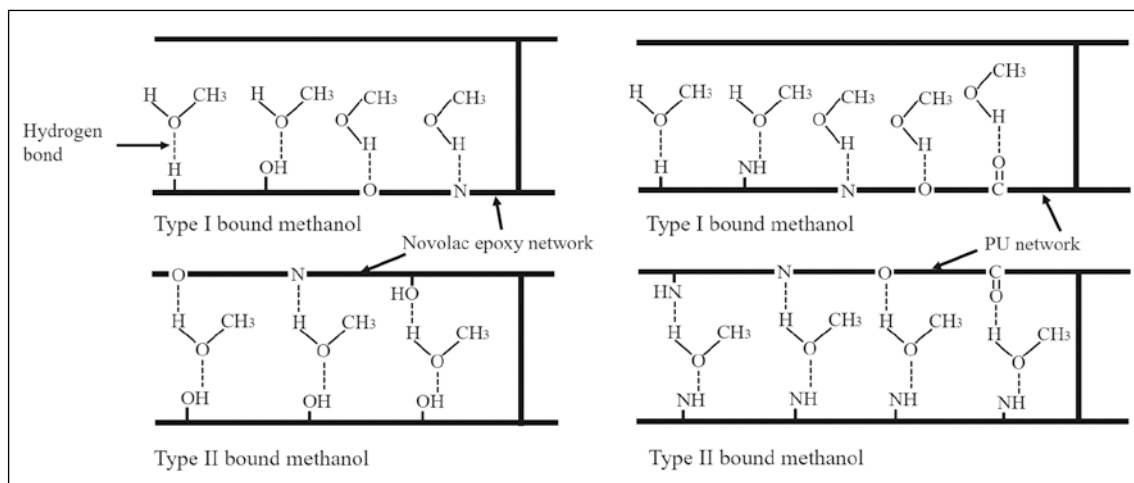
Resultater af undersøgelsen

Gennemtrængningshastigheder af metanol

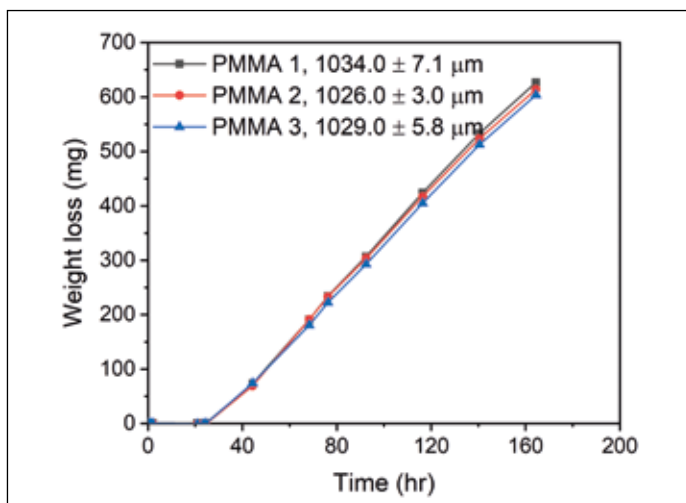
I figur 2 er vist, hvordan cellens vægttab varierer over tid og dermed, hvor gode (eller dårlige) epoxy- og polyuretan-malingerne er til at holde metanol tilbage. For epoxymalingen NE-CA begynder vægttabet efter fem timer og svarer altså til den tid, det tager metanol at trænge igennem. Efter gennembrydningen ses en lineær stigning i vægttabet, men efter ti timer begynder fordampningshastigheden at falde. For den anden epoxy, NE-PA, og polyuretan, PU, malingerne ses en lignende tendens, men med forskellige diffusionshastigheder.

Den over tid faldende gennemtrængningshastighed kan forklares med en kombination af to faktorer: 1) udludning af solventer og blødgørere og 2) fysisk krydsbinding af Type II bundet metanol som illustreret i figur 3. Analogt til vand kan metanol etablere multiple hydrogenbindinger til epoxy-netværket og antallet af bindinger afgør, om der er tale om såkaldt Type I bundet metanol (en enkelt binding) eller Type II (to bindinger). Type I bindinger blødgør netværket i form af en reduceret glasovergangstemperatur [3], mens Type II bindinger, såkaldt fysisk krydsbinding, danner forbindelser mellem kædesegmenter og begrænser de molekylære bevægelser. Efter længere tids eksponering stiger andelen af Type II bindinger [2,3].

For PU-film derimod, går fordampningen langt hurtigere (figur 2, nederst) fordi der kun dannes Type I bindinger.



Figur 3. Potentielle metanolkomplekser dannet i novolac epoxy (venstre) og polyuretan (højre) netværk. For Type II bundet metanol er $\text{C-H}\cdots\text{O}$ hydrogenbindinger, grundet den svage hydrogenbindingsenergi, mindre vigtige og derfor ikke vist. Gengivet fra [3] med tilladelse fra Springer.



Figur 4. Metanolvægttab fra celle med PMMA-film. Filmtykkelse er angivet i figuren. Gengivet fra [3] med tilladelse fra Springer.

Og i figur 4 ses, at for PMMA referencefilmen er fordampningshastigheden konstant over tid for her opstår ingen Type II bundet metanol. Samlet set er rækkefølgen af malingerne med faldende modstandsdygtighed: NE-PA > NE-CA > PU.

Konklusion

Undersøgelsen har vist, at metanol interagerer med malingsmatricen ved at danne fysiske krydsbindinger i epoxy, men ikke i polyuretan. Sammenlignet med vand og ethanol leder metanol til mere

fysisk nedbrydning af malingerne i form af højere udludning af malingsingredienser og dannelse af Type II komplekser.

Det uventede resultat (Type II bindinger) betyder, at over tid kan hærdede epoxymalingers barriereegenskaber faktisk forbedres ved i en kort periode at udsætte malingerne for metanol. Den lille adrætte alkohol skal dog nok over tid få møvet sig igennem netværket.

Støtte og tak

Projektet er et samarbejde mellem DTU Kemiteknik og Hempel A/S (Juan José Segura og Erik Graversen) og er udført fortrinsvist i CoaST gruppen på DTU.

Tak til Hempel Fonden for støtte til forskningsprojektet.

E-mail:

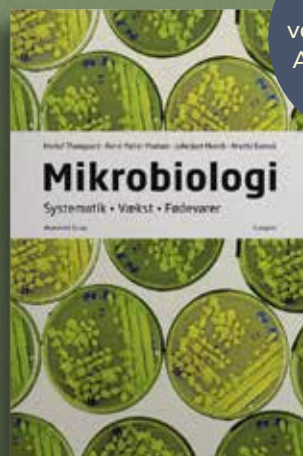
Søren Kiil: sk@kt.dtu.dk

Referencer

1. Dansk Energi: danskenergi.dk/fakta-fokus/dansk-energis-power-to-x-partnerskab/power-to-x. Tilgængeligt 24/10-2022.
2. Wang, T. "Quantification of curing, hardness development, and degradation in epoxy and polyurethane coatings", ph.d.-afhandling, DTU kemiteknik, 2020.
3. Wang, T., Luo, S., Wang, C., Wang, J., Weinell, C.E., Dam-Johansen, K., Segura, J.J., Graversen, E., Kiil, S. "Methanol degradation mechanisms and permeability phenomena in novolac epoxy and polyurethane coatings" J. Coatings Technol. Res., 18(3), 831-842, 2021.
4. Møller, V.B., Dam-Johansen, K., Frankær, S.M., Kiil, S., Acid-resistant organic coatings for the chemical industry: a review, J. Coatings Technol. Res., 14(2), 279-306, 2017.

Styrk dine kompetencer

Hos Akademisk Forlag har vi en lang række bøger inden for bioteknologi, kemi og fødevarer, som giver dig mulighed for at videreudvikle dine kompetencer.



Find alle
vores bøger på
[Akademisk.dk](https://www.akkademisk.dk)

AKADEMISK FORLAG

Vi udgiver fagbøger til dig, der gerne vil dygtiggøre dig inden for fx tekniske fag og ledelse. Du finder også velkendte titler fra PRAXIS – Nyt Teknisk Forlag, som er en del af Akademisk Forlag.