

Novel toughening agent for improved impact resistance of epoxy coatings

Nuovo agente tenacizzante per una superiore resistenza all'urto delle vernici epossidiche

Eric Brouwer, Tanja van Bergen-Brenkman, Karin van der Helm, Angela Smits, Croda, the Netherlands



E. Brouwer

EPOXY TOUGHENING - A SHORT INTRODUCTION

Toughening of adhesives is a well-known concept in the industry. In coatings however, it is fairly new. Toughening means: making the material more resistant against external impact, without giving in on other properties such as hardness and flexibility. Normally a formulator has to balance between flexibility and hardness. High molecular weight epoxy resin based systems are very flexible, yet contain solvent and are not so hard, whereas low molecular weight epoxy resin based systems are less flexible but hard. By choosing a particular curing agent or flexibilised epoxy resin, some adjustments can be made on hardness and flexibility, but improving flexibility will result in reduction of the hardness and the other way around. The use of toughening agents can help to overcome this issue. These toughening agents create a semi-continuous phase of soft segments into the continuous resin-hardener system. This causes the hardness and flexibility to remain intact. An extra feature is that impact resistance – the ability to cope with external energy and stress- will be improved significantly. The soft, flexible segments absorb energy from impact and can stop crack growth in the matrix. Possible application areas for toughened coatings are heavy duty cargo holds, hulls, ballast tanks, transport equipment in mining industry, industrial floors but also rotor blades of windmills suffering severe impact from rain drops, sand and even birds.

DIMER TECHNOLOGY IN EPOXY TOUGHENING

Croda is introducing a new technology for toughening of coatings and adhesives: B-Tough™. The new range can be divided into an adhesive (A) and a coating (C) part, using the same technology, but with different physical and chemical properties. This article will focus on the coatings grade. The product is based on Croda's renowned dimer acid

TENACIZZAZIONE DELLE EPOSSIDICHE - UNA BREVE INTRODUZIONE

La tenacizzazione degli adesivi è una tecnica ben nota in ambito industriale, ma nell'area delle vernici è ancora una novità. Tenacizzare significa ottenere una superiore resistenza di un materiale agli impatti esterni, senza compromettere altre proprietà come la durezza e la flessibilità. Normalmente, un formulatore deve bilanciare la flessibilità e la durezza. I sistemi a base di resine epossidiche ad alto peso molecolare sono molto flessibili, ma contengono solventi e non sono molto duri, mentre i sistemi a base di resine epossidiche a basso peso molecolare sono meno flessibili, ma duri. Scegliendo un indurente particolare o una resina epossidica flessibile, è possibile apportare alcune modifiche alla durezza e alla flessibilità, ma il miglioramento della flessibilità causa una riduzione della durezza e viceversa. L'utilizzo di un tenacizzante può contribuire a risolvere questo problema. Questi agenti di tenacizzazione creano una fase semicontinua di segmenti molli nel sistema continuo resina-indurente, mantenendo integre la durezza e la flessibilità. Una ulteriore caratteristica è che la resistenza all'urto, l'abilità di far fronte a energie e sollecitazioni esterne, ne risente positivamente. I segmenti molli e flessibili assorbono l'energia dall'urto e possono interrompere il processo di fessurazione nella matrice. Le possibili aree di applicazione delle vernici rinforzate sono gli spazi utili di carico, le carene, le taniche di zavorra, le attrezzature per il trasporto nell'industria mineraria, le pavimentazioni industriali, ma anche le pale dei rotor dei mulini a vento che subiscono un impatto molto forte dalle gocce di pioggia, dalla sabbia e anche dagli uccelli.

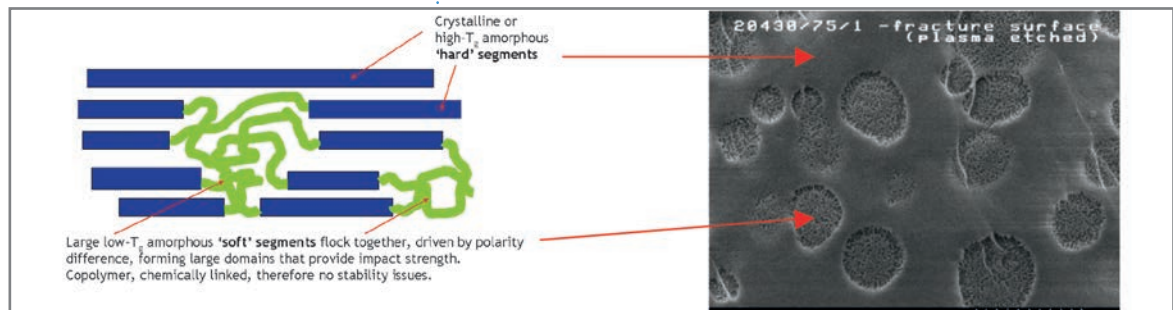
LA TECNOLOGIA DEI DIMERI PER LA TENACIZZAZIONE DELLE EPOSSIDICHE

Croda ha presentato una nuova tecnologia per la tenacizzazione delle vernici e degli adesivi: B-Tough™. La nuova serie può

technology and therefore benefits from the properties of these dimer acids. They are very hydrophobic, flexible and a-polar by nature. Formulating these into an epoxy based coating, introduces soft rubbery segments chemically anchored into a rigid epoxy matrix. Lab tests showed that the dimer acids on their own are too small and will spread homogeneously throughout the matrix, giving one continuous phase, without the required effect and result. To get the toughening effect, an inhomogeneous system is required. The precisely balanced properties such as molecular weight, polarity and particle size will cause reaction induced phase separation to take place during curing of the coating. Driving force is increasing difference in polarity between the matrix and the toughening agent during the curing process. Epoxy functionality allows grafting in the network, allowing for a long term effect. A schematic impression as well as an actual picture of a cured film can be found in figure 1.

essere divisa in una linea per il settore Adesivi (A), ed una per il settore Vernici (C), adottando la stessa tecnologia, ma con differenti proprietà fisico-chimiche. In questo articolo ci si concentra sui prodotti destinati al settore Vernici. Il prodotto si basa sulla celebre tecnologia dell'acido dimero di Croda e quindi trae vantaggio dalle proprietà di questi acidi dimerici. Essi sono molto idrofobi, flessibili e di natura apolare. La formulazione di questi in una vernice a base di epossidiche produce segmenti gommosi molli, chimicamente ancorati ad una rigida matrice epossidica. I test di laboratorio hanno dimostrato che gli acidi dimerici di per sé sono troppo piccoli e si propagano in modo uniforme attraverso la matrice, fornendo una fase continua e senza produrre gli effetti e i risultati aspettati. Per ottenere l'effetto tenacizzante, è necessario un sistema non omogeneo. Le proprietà perfettamente bilanciate come il peso molecolare, la polarità e la granulometria determinano la separazione di fase indotta dalla reazione, che ha luogo durante la reticolazione

Fig. 1
Impression and actual SEM image of soft B-Tough™ segments into a hard epoxy matrix
Immagine e SEM dei segmenti B-Tough™ in una matrice epossidica dura



KEY BENEFITS OF B-TOUGH™ C

The toughening agent for coatings comes in two types, only differing in type of diluent: B-Tough™ C2r contains an epoxy functional diluent whereas B-Tough™ C2x contains xylene. As they are similar as far as the functional part is concerned, they will be called 'B-Tough™ C' in general comparisons in this paper.

B-Tough™ C can be characterised by the following properties:

- Improved flexibility while maintaining hardness
- Excellent impact strength, also at lower temperatures
- Low viscosity of 14.000 mPa.s at room temperature enabling easy handling
- Non migratory due to epoxy functionality
- Allowing low VOC coatings to be formulated due to low impact on viscosity increase.

B-Tough™ C is an epoxy functional material, with a soft toughening segment as active part.

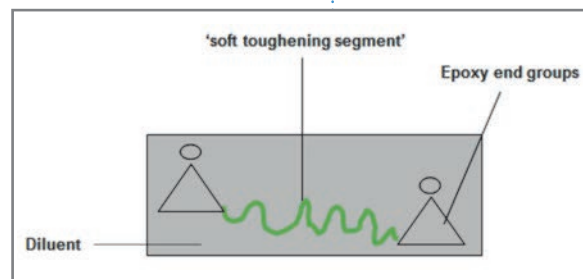


Fig. 2 - B-Tough™ C schematic composition
Schema della composizione di B-Tough™ C

della vernice. La forza responsabile è il crescente divario della polarità fra la matrice e l'agente di tenacizzazione nel corso del processo di reticolazione. La funzionalità epossidica consente l'innesto nel reticolo e un effetto a lungo termine. Lo schema e la figura del film reticolato sono rappresentati in fig. 1.

VANTAGGI CHIAVE DEL B-TOUGH™ C

L'agente di tenacizzazione delle vernici

ha due varianti che differiscono soltanto per il tipo di diluente: B-Tough™ C2r contiene un diluente epossidico reattivo mentre B-Tough™ C2x contiene xilolo. Dal momento che questi sono simili per quanto concerne la parte funzionale, in questo articolo essi sono denominati "B-Tough™ C" nell'analisi comparata. B-Tough™ C può essere caratterizzato dalle seguenti proprietà:

- superiore flessibilità conservando la durezza
- eccellente resistenza all'impatto, anche a temperature basse
- bassa viscosità pari a 14.000 mPa.s a temperatura ambiente per una facile manipolazione.

In case of B-Tough™ C2r, the epoxy functional diluent will be reacting into the system as well, allowing for a 100% solid system.

B-TOUGH™ IN EPOXY COATINGS

Practical work with B-Tough™ C2r

The practical work has been done for liquid epoxy resin (EEW = 190 g/eq, such as Epikote 828 - brand by Hexion), with a variety of amine curing agents.

Test methods used include Mandrel flexibility (DIN EN ISO 1519), König hardness (DIN EN ISO 1522) and impact resistance test (DIN EN ISO 6272).

Coating layers were applied by applicator (100 µm dry). Curing for one week at 25±2°C, 50% relative humidity. Tests at low temperature (4 or -25°C) were carried out after this curing period plus storage for 24 hrs at respective temperatures and immediate testing afterwards.

As B-Tough™ C2r and B-Tough™ C2x will perform in a similar way, results will be discussed using B-Tough™ C2r tests.

Formulations were all based on the following recipes:

- nessuna migrazione grazie alla funzionalità epossidica
- vernice a basso VOC grazie al minore impatto sull'aumento della viscosità.

Il prodotto è un materiale epossidico funzionale con un segmento di tenacizzazione flessibile come parte attiva.

Nel caso di B-Tough™ C2r, il diluente epossidico reattivo reagisce nel sistema, permettendo la formazione di un sistema solido al 100%.

B-TOUGH™ NELLE VERNICI EPOSSIDICHE

Formulazioni con B-Tough™ C2r

Le formulazioni sono state eseguite con la resina liquida epossidica (EEW = 190 g/eq, tipo Epikote 828 - marchio di Hexion) con una varietà di agenti reticolanti amminici. I metodi di test utilizzati sono stati quello della flessibilità al mandrino (DIN EN ISO 1519), della durezza König (DIN EN ISO 1522) e della resistenza all'urto (DIN EN ISO 6272). Gli strati di vernice sono stati applicati con l'applicatore (10 µm secco) e reticolati per una settimana a 25±2°C e 50% di umidità relativa. I test a bassa temperatura (4 o -25°C) sono stati eseguiti dopo il processo di

Formulation (parts by weight) <i>Formulazione (parti in peso)</i>	With B-Tough™ C2r <i>Con B-Tough™ C2r</i>	Without B-Tough™ C2r <i>Senza B-Tough™ C2r</i>
Epoxy part <i>Parte epossidica</i>		
828 type epoxy resin (EEW ± 190) <i>Tipo resina epossidica 828 (EEW ± 190)</i>	100.0	100.0
B-Tough™ C2r	20.0	0
Flow aid <i>Promotore di scorrimento</i>	0.5	0.5
Hardener (curing agent) part <i>Parte indurente (reticolante)</i>		
Solvent free hardener (AHEW = 95) <i>Indurente esente da solvente (AHEW = 95)</i>	56.6	50.7
Properties <i>Proprietà</i>		
Solid content [%] <i>Contenuto solido (%)</i>	100	100
Layer thickness dry [µm] <i>Spessore secco dello strato [µm]</i>	100	100
Viscosity @25°C (after 20 min) [mPa.s] <i>Viscosità a 25°C (dopo 20 minuti) [mPa.s]</i>	5220	4065
Amount B-Tough™ C (w/w); [%] <i>Quantità di B-Tough™ C (w/w) [%]</i>	11.3	0
Soft toughening segment [%] <i>Segmento di tenacizzazione flessibile [%]</i>	5.0	0

Tab. 1 Recipes for testing / *Formulazioni per il test*

Both formulations are without any solvent or compatibilizer -such as benzyl alcohol- and are therefore 100% solids.

Effect of the product on flexibility, hardness and impact resistance: obtaining properties of a solid epoxy resin based system with a liquid epoxy resin based system
Using 5% soft toughening segment as standard amount for further testing, the effects of on flexibility, hardness and impact resistance are shown in a test series. These 5% are on total amount of resin plus hardener plus B-Tough™.

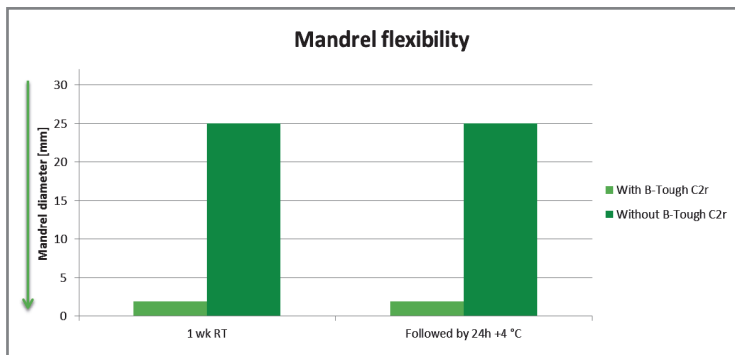


Fig. 3 Mandrel flexibility with and without B-Tough™ C2r
Flessibilità al mandrino con e senza B-Tough™ C2r

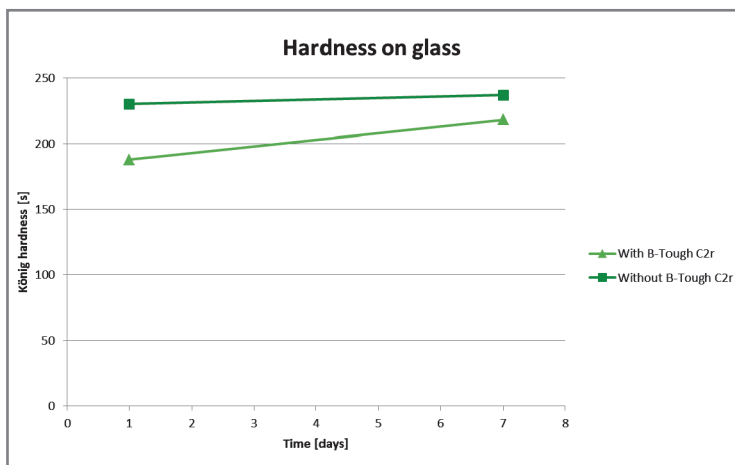


Fig. 4 Hardness on glass with and without B-Tough™ C2r
Durezza su vetro con e senza B-Tough™ C2r

From the Mandrel overview (Fig. 3) it is clear that addition of B-Tough™ C2r to the coating formulation improves flexibility at room temperature enormously. Lower value means the coated panel can be bent around a narrower axis in this test. A diameter of 2 mm is as low as is provided. Even at low temperature (4°C), this flexibility can be maintained. The hardness graph (Fig. 4) shows that B-Tough™ C2r does not negatively affect coating hardness. This means the

reticolazione oltre ad uno stoccaggio per 24 ore alle rispettive temperature eseguendo il test immediatamente dopo. Poiché B-Tough™ C2r e B-Tough™ C2x offrono una prestazione simile, i risultati sono discussi secondo i test sul B-Tough™ Cr2. Le formulazioni erano tutte a base dei componenti indicati in tab 1. Entrambe le formulazioni sono prive di solvente o di agente compatibilizzante come il benzil alcol e sono, di conseguenza, solidi al 100%.

Effetto del prodotto sulla flessibilità, durezza e resistenza all'urto: ottenere le proprietà di un sistema a base di resine solide epossidiche con un sistema a base di resine epossidiche liquide

Con il 5% di segmenti di tenacizzazione flessibili come quantità standard per ulteriori test, gli effetti sulla flessibilità, sulla durezza e sulla resistenza all'urto sono presentati in una serie di test utilizzando il 5% di segmenti di tenacizzazione flessibili come quantità standard. Questo 5% è calcolato sulla quantità totale di resina con l'aggiunta dell'indurente e di B-Tough™.

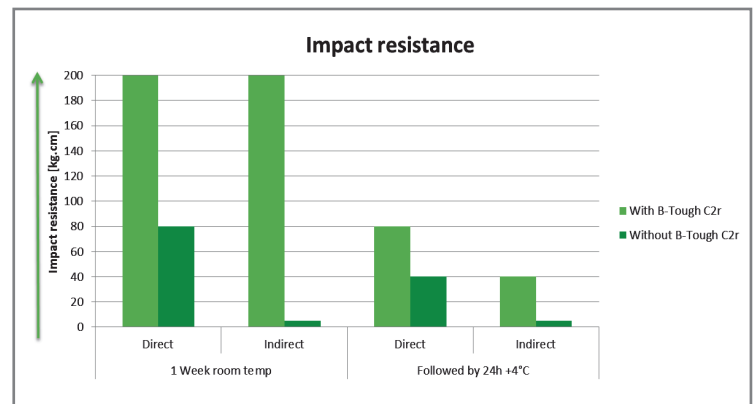


Fig. 5 Impact resistance with and without B-Tough™ C2r, at different temperatures
Resistenza all'urto con e senza B-Tough™ C2r, a varie temperature

Dal test del mandrino (Fig. 3), risulta chiaramente che l'aggiunta di B-Tough™ C2r nella formulazione della vernice apporta grandi migliorie alla flessibilità a temperatura ambiente. Un valore inferiore indica che il pannello verniciato nel test può essere piegato attorno a un asse più stretto. Il diametro di 2 mm è la misura minima fornita.

Anche a bassa temperatura (4°C) è possibile conservare questa flessibilità.

Il grafico della durezza (Fig. 4) mostra che il B-Tough™ C2r non porta a effetti negativi sulla durezza della vernice. Ciò significa che il sistema non viene plastificato, un'altra via possibile per migliorare la resistenza ma a discapito delle proprietà meccaniche. Inoltre, anche la velocità a cui si consolida la durezza

system is not softened, which would be another method to improve flexibility, at the cost of mechanical properties though. Also speed of hardness build-up is hardly affected. This can also be shown in figure 6, where viscosity build-up (or reaction speed) of the two recipes is compared. The impact resistance results in Fig. 5 show that the mechanical properties of external impact are extended to the maximum available level in this formulation. Both direct and indirect (or reverse) impact improve significantly. Flexibility and impact resistance results are also shown in figure 7.

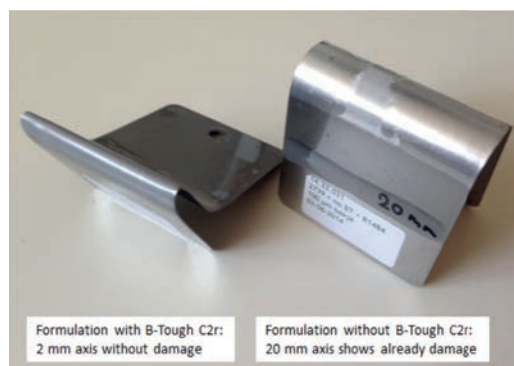


Fig. 7 Flexibility and impact resistance results in formulations tested
Risultati di flessibilità e resistenza all'urto delle formulazioni analizzate

With the same series of tests, other hardeners were evaluated as well, both solvent-free and solvent containing, showing comparable results. This makes the newly developed toughening technology suitable for a wide variety of hardeners.

Practical work with B-Tough™ C2x

For applications where solvents are less of an issue, the same principle of toughening can be applied, using B-Tough™ C2x: the diluent in this version is xylene.

CONCLUSION

Summarising the results presented, the following conclusions can be drawn:

- B-Tough™ C improves flexibility without giving in on hardness
- Impact strength improves significantly also at lower temperatures
- Low VOC coatings can be formulated: combining hardness of a low molecular weight epoxy with the flexibility of a high molecular weight epoxy, without the need for solvent
- B-Tough™ C is low viscous which allows easy handling and requires less/no solvent as viscosity remains low for a longer period between addition and application.

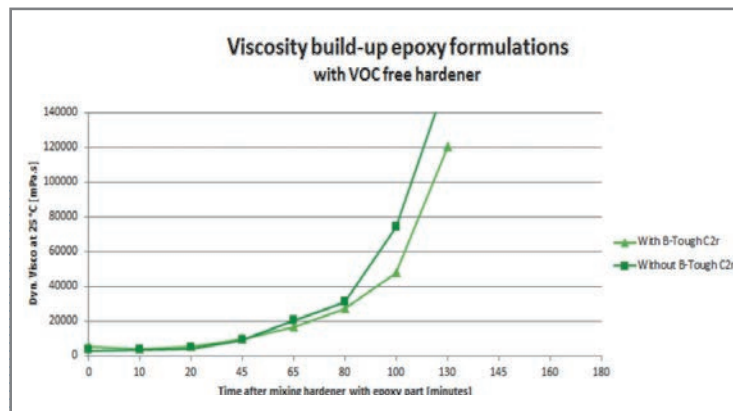


Fig. 6 Viscosity build-up comparison between a recipe with and one without B-Tough™ C2r
Confronto fra lo sviluppo della viscosità di una formulazione con e senza B-Tough™ C2r

è difficilmente modificata. Questo può anche essere osservato nel grafico di fig. 6, dove si confrontano lo sviluppo della durezza (o velocità di reazione) nelle due formulazioni. I risultati della resistenza all'urto dimostrano che le proprietà meccaniche in caso di un impatto esterno sono portate ad un livello massimo in questa formulazione. Migliorano decisamente sia l'urto diretto che indiretto. In fig. 7 sono presentati anche i risultati della flessibilità e della resistenza all'urto. Con la stessa serie di test, sono stati valutati altri indurenti, sia esenti da solvente che a base di solvente ed essi hanno dato risultati comparabili. Il che implica che la nuova tecnologia degli agenti di tenacizzazione si addice ad una grande varietà di indurenti.

Operazioni pratiche con B-Tough™ C2x

Per quanto riguarda le applicazioni in cui i solventi non rappresentano un problema, è possibile applicare lo stesso principio di tenacizzazione usando B-Tough™ C2x: in questo caso il diluente è lo xilolo.

CONCLUSIONI

Riassumendo i risultati presentati, è possibile trarre le seguenti conclusioni:

- B-Tough™ C migliora la flessibilità senza compromettere la durezza
- Migliora in modo significativo la resistenza all'urto, anche alle basse temperature
- È possibile formulare vernici a basso VOC associando la durezza di un'epossidica a basso peso molecolare alla flessibilità di un'epossidica ad alto peso molecolare, senza dover utilizzare solventi
- B-Tough™ C ha bassa viscosità e consente un facile trattamento richiedendo una quantità inferiore o nulla di solvente perché la viscosità rimane bassa per un periodo prolungato fra l'aggiunta e l'applicazione.