

Anna ZALEWSKA¹, Ireneusz GRUBECKI²

e-mail: anna.zalewska@utp.edu.pl

¹Zakład Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych,

²Zakład Inżynierii Chemicznej i Bioprocusowej,

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Powłoki lakierowe z farb wodorozcieńczalnych – alternatywa dla zmniejszenia emisji lotnych związków organicznych

Wstęp

Obowiązujące przepisy prawa, rosnąca świadomość konsumentów dotycząca nie tylko potencjalnych zagrożeń dla środowiska naturalnego, zdrowia, ale także zmniejszenie zagrożenia pożarowego spowodowały, że w produkcji farb i lakierów zaczęto wykorzystywać żywice wodorozcieńczalne charakteryzujące się znacznie mniejszą uciążliwością ekologiczną w porównaniu z żywicami na bazie rozpuszczalników organicznych. Niezaprzeczalnie to właśnie aspekt proekologiczny opierający się przede wszystkim na koniecznym ograniczeniu emisji do atmosfery lotnych związków organicznych, przyczynił się do szybkiego rozwoju technologii zajmujących się m.in. materiałami powłokotwórczymi. Stały postęp wynikający z otrzymywania stabilnych dyspersji polimerowych zdyspergowanych w wodzie jest osiągalny dzięki rozwojowi także innych dziedzin chemii, np. chemii substancji powierzchniowo czynnych (SPC) [Tic i Hreczuch, 2008].

Woda należy do rozpuszczalników specyficznych, różniących się od rozpuszczalników organicznych, charakteryzująca się znaczną wartością napięcia powierzchniowego oraz właściwościami fizykochemicznymi wykazującymi niewspółmierne do ciężaru cząsteczkowego duże wartości temperatury wrzenia, ciepła parowania, przewodnictwa cieplnego oraz gęstości. Jako jeden z podstawowych składników wyrobów wodorozcieńczalnych ma istotny wpływ zarówno na ich korzystne jak i niekorzystne właściwości [Elrebbi i Boufi, 2014]. Do zalet takich kompozycji polimerowych należy przede wszystkim słabo wyczuwalny zapach, stosowanie w warunkach dużej wilgotności oraz możliwość umycia sprzętu i urządzeń do nanoszenia powłok wodą. Do niedogodności wynikających z zastosowania kompozycji wodorozcieńczalnych należy m.in. skomplikowany proces wytwarzania materiałów powłokowych, nakłady energetyczne podczas suszenia powłok ze względu na duże ciepło parowania wody oraz wrażliwość na stan czystości podłoża wynikający z jej dużej wartości napięcia powierzchniowego, która utrudnia zwilżanie zanieczyszczonych powierzchni.

W celu spełnienia wyznaczonych norm, a także z potrzeby podnoszenia jakości produktów, uwaga producentów i naukowców skupia się na wyrobach wodorozcieńczalnych stanowiących alternatywę dla konwencjonalnych artykułów rozpuszczalnikowych. Najlepszym tego przykładem są wodorozcieńczalne lakiery akrylowe, które swą popularność zawdzięczają właściwościom dekoracyjnym (m.in. wysoki połysk) i ochronnym (m.in. duża odporność na czynniki atmosferyczne i promieniowanie UV). Dostępność szerokiej gamy produktów wynika z możliwości ich modyfikacji i ciągłego ulepszania, np. pod względem właściwości termomechanicznych [Zalewska i Kowalik, 2015a].

Badania termomechaniczne stanowią potężne narzędzie wykorzystywane w laboratoriach analitycznych. Tendencja monitorowania zmian zachodzących w materiałach pod wpływem temperatury przejawia się nie tylko w świecie naukowców, ale także w przemyśle, również przy produkcji farb. Badania te odgrywają dużą rolę w przypadku polimerów, a wiedza na temat stabilności termicznej i zachowania się materiałów w zależności od zmian temperatury jest kluczowym elementem ich optymalnego wykorzystania i przetwarzania. Szczególnie istotnym zdaje się być zagadnienie dotyczące degradacji termicznej. Wyzwaniem stawianym przed nowoczesną inżynierią materiałową jest tworzenie produktów o coraz wyższej odporności termicznej (w celach użytkowych i przetwórczych) oraz szybkim i bezpiecznym rozkładzie (dla celów recyklingowych) [Schawe i Ziegelmeier, 2016].

Badaniu właściwości fizykochemicznych pod wpływem zmian temperatury służy analiza termiczna, do której zalicza się m. in. termogravimetrię, termiczną analizę różnicową i konsystometrię.

Celem niniejszej pracy była analiza właściwości termomechanicznych błon uzyskanych z kompozycji lakierowych zawierających *Acronal LR 9014* przy zastosowaniu metody konsystometrycznej. Ocenie poddano wpływ zawartości środka powierzchniowo-czynnego (Sulfobursztynian *N-5*) oraz zagęszczacza (bentonit) na wspomniane właściwości. Dodatkowo zaproponowano model matematyczny, opisujący zmiany deformacji badanych powłok pod wpływem temperatury. Określono graniczną zawartość środka powierzchniowo-czynnego, powyżej której jego dodatek nie znajduje uzasadnienia.

Badania doświadczalne

Materiały

W celu przygotowania wodnej kompozycji akrylowej użyto następujących surowców:

- kopolimer akrylowy o nazwie handlowej *Acronal LR 9014* (ACR) (BASF Polska) – anionowa, wielofazowa, wodna dyspersja polimerów złożona z metakrylanu metylu i akrylanu 2-etyloheksyłu;
- anionowy środek powierzchniowo-czynny (SPC) (PCC Rokita, Polska) – *Sulfobursztynian N-5*, wodny roztwór soli sodowej monoestru kwasu sulfobursztynowego oksyetylenowanego alkilofenolu;
- zagęszczacz nieorganiczny bentonit (BN) (*Zakłady Górniczo-Metalowe Żebiec*, Polska) – minerał zawierający 72,1% mas. SiO₂, 14,3% mas. Al₂O₃, 2,2% mas. Na₂O+K₂O, 2% mas. MgO, 1,7% mas. Fe₂O₃ oraz inne związki [Zalewska i Kowalik, 2015b].

Metodyka

W etapie pierwszym przygotowano dyspersje wodne, z których wykonano błony. W tym celu odważono 1g bentonitu – ilość stała dla wszystkich kompozycji. Roztwór *Sulfobursztynianu N-5* sporządzono poprzez rozpuszczenie substancji w wodzie destylowanej. Otrzymaną klarowną ciecz wprowadzono do naczynia, odmierzając jej ilość stosownie do założonego stężenia SPC względem masy polimeru (2, 4, 6, 8, 10% mas.). Następnie kompozycje uzupełniono wprowadzając 100 cm³ dyspersji *Acronal LR 9014*. Homogenizację otrzymanej mieszaniny prowadzono przez 20 min w homogenizatorze laboratoryjnym *IKA-ULTRA-TURRAX T-25* (temp. pok.) stosując mieszadło typu *IKA-S25N-18G* o obrotach 2000 obr/min.

Kolejny etap stanowiło formowanie błon. W tym celu na czyste, suche i zabezpieczone folią szalki Petriego wylano przygotowane kompozycje akrylowe, po czym suszono je w temperaturze 343K przez około 3h. Przygotowane błony odstawiono do całkowitego wyschnięcia w temperaturze pokojowej.

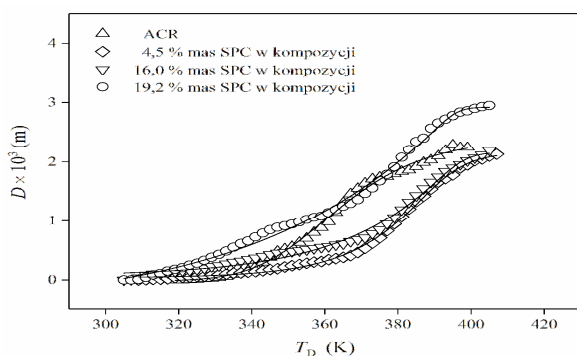
Otrzymane powłoki lakierowe poddano badaniom konsystometrycznym. Badany materiał wprowadzono do naczynia pomiarowego, które następnie umieszczono w konsystometrze *Höpplera*. Na szczycie urządzenia zamontowano obciążenie równe 250 g. Po upewnieniu się, że tarcza mikrometru została ustawiona na 0, przystąpiono do ogrzewania oleju silikonowego wypełniającego termostat. W miarę wzrostu temperatury próbka ulegała deformacji, czego efektem było opadanie węgelnika. Każda zmiana rejestrowana była przez czujnik, dzięki czemu możliwa była obserwacja występujących odkształceń na tarczy mikrometru z dokładnością do ±0,01mm. Eksperyment przeprowadzono w zakresie temperatur od 303K do 420 K.

Wyniki i dyskusja

Badania konsystometryczne pozwoliły zaobserwować zachowanie błon w warunkach rosnącej temperatury przy stałym ich obciążeniu. Efektem pomiarów było wyznaczenie temperatur mięknięcia oraz płynięcia badanych materiałów (Tab. 1). Na rys. 1 przedstawiono wpływ temperatury na deformację powłok dla różnych zawartości SPC. Można zauważyć, że pokazane przebiegi różnią się wartością nachylenia stycznej do krzywej dyskretnie D vs. T_D

$$m_{D,i} = \left(\frac{dD}{dT_D} \right)_i = \lim_{\Delta T_{D,i+1} \rightarrow \Delta T_{D,i}} \frac{D(T_{D,i+1}) - D(T_{D,i})}{T_{D,i+1} - T_{D,i}} \quad (i=1 \dots n) \quad (1)$$

które zmienia się wraz z temperaturą (n oznacza liczbę punktów eksperymentalnych). Im większa wartość m_D tym większej deformacji ulega powłoka wykazując niższą stabilność termomechaniczną (STM). Zwiększoną stabilność można uzyskać dodając SPC oraz BN. Ich dodatek powoduje utworzenie wiązań wewnętrznych, przesuwających niekorzystny wpływ temperatury w kierunku jej wyższych wartości. Ze względu na przejrzystość na rys. 1 pominięto krzywe dla zawartości SPC w kompozycji wynoszących 8,7% i 12,5%.



Rys. 1. Zależność D vs. T_D dla różnych zawartości SPC w kompozycji

Wynika z nich, że wszystkie kompozycje poddane badaniom w zakresie temperatur od 303 K do 340 K charakteryzowały się stabilnością termomechaniczną. Po jej przekroczeniu powłoki pozbawione SPC i BN wyrażają tracą STM, co objawia się wzrostem wartości m_D (równ. (1)), natomiast powłoki z dodatkiem SPC i BN ze wzrostem temperatury dalej utrzymują STM. To utrzymanie stabilności tłumaczy się utrudnionym płynięciem segmentów polimerowych w błonie, co spowalnia niszczenie wiązań wewnętrznych i prowadzi do wzrostu jej krystaliczności. Opisane zachowanie powłok obserwuje się jedynie do temperatury ok. 365 K. Po jej przekroczeniu następuje wzrost deformacji stabilizujący się nieco w temperaturach bliskich końcowej wartości badanego zakresu (420K).

Należy zaznaczyć, że dodatek SPC zwiększa STM jedynie do pewnej granicznej wartości, powyżej której zauważa się niekorzystny jego wpływ. Przykładem jest przebieg krzywej deformacji dla zawartości SPC równej 19,2% mas. W tym przypadku zauważa się szybszy przyrost deformacji (Rys. 2) powodowany niszczeniem wiązań międzycząsteczkowych – wartość średnia $m_D = 15 \cdot 10^{-6} \text{ m deg}^{-1}$.

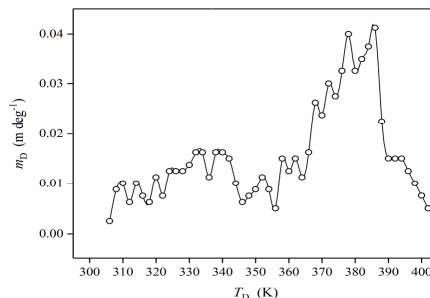
Tab. 1. Zestawienie wyników badań konsystometrycznych wraz z charakterystyką błony uzyskanej z kompozycji *Acronal LR 9014*, *Sulfobursztynian N-5*, bentonit

C_{SPC} [% mas.]	T_m [K]	T_p [K]	Charakterystyka błony
4,5	339	409	elastyczna, gładka, barwy mlecznej
8,7	327	505	krucha, mało elastyczna, gładka, barwy, mlecznej
12,5	315	395	elastyczna, chropowata, transparentna
16,0	309	401	elastyczna, gładka, transparentna
19,2	311	401	elastyczna, gładka, transparentna

T_m – temperatura mięknięcia, T_p – temperatura płynięcia

Umiejętność prognozowania zmian zachodzących w materiałach powłokotwórczych w oparciu o dane eksperymentalne jest bardzo przydatna w praktyce inżynierskiej. W analizowanym przypadku

bowiem – przy określonej zawartości SPC – umożliwia szybką ocenę deformacji w danej temperaturze bez konieczności wykonywania nierzadko skomplikowanych procedur eksperymentalnych.



Rys. 2. Zależność m_D vs. T_D dla kompozycji o zawartości 19,2% mas. SPC

Zatem zaproponowano krzywą logistyczną (równ. (2)), by opisać przebieg zmian deformacji (D) w zależności od temperatury (T_D) dla każdej z analizowanych kompozycji.

$$D(T_D) = A_{\min} + \frac{A_{\max} - A_{\min}}{\left[1 + (\beta_1 / T_D)^{\beta_2} \right]^{\beta_3}} \quad (2)$$

W tym celu równ. (2) dopasowano do funkcji dyskretnie D vs. T_D wykorzystując metodę regresji nieliniowej zawartą w *Matlab Statistics Toolbox* (Mathworks). Wartości estymatorów (A_{\min} , A_{\max} , β_1 , β_2 , β_3) wraz z ich oceną statystyczną (R^2 , SSE, RMSE) przedstawiono w tab. 2.

Tab. 2. Wartości estymatorów oraz ich ocena statystyczna

Ocena statystyczna	Zawartość SPC w kompozycji, % mas.	Zawartość SPC w kompozycji, % mas.			
		0	4.5	16,0	19,2
A_{\min}	m	$-0,018 \pm 0,041$	$0,040 \pm 0,011$	$0,076 \pm 0,029$	$-0,398 \pm 0,083$
A_{\max}	m	$2,414 \pm 0,094$	$2,155 \pm 0,042$	$2,164 \pm 0,079$	$2,920 \pm 0,048$
β_1	K	$348,9 \pm 14,4$	$392,6 \pm 0,9$	$396,0 \pm 1,1$	$397,4 \pm 1,0$
β_2	-	$25,09 \pm 4,46$	$71,34 \pm 10,58$	$130,0 \pm 71,9$	$200,4 \pm 151,3$
β_3	-	$2,29 \pm 1,83$	$0,33 \pm 0,07$	$0,11 \pm 0,07$	$0,04 \pm 0,02$
R^2	-	0,9959	0,9979	0,9911	0,9950
SSE $\cdot 10^7$	m	1,14	0,54	1,95	2,31
RMSE $\cdot 10^5$	$m^{1/2}$	5,62	3,45	6,52	7,09

Z rys. 1 i tab. 2 wynika, że równ. (2) wykazuje dobrą zgodność między wyznaczonymi eksperymentalnie wartościami deformacji oraz uzyskanymi na podstawie równ. (2).

Wnioski

Dodatek SPC w ilości do około 19% mas. wpływa korzystnie na STM powłoki lakierowej obniżając jej temperaturę mięknięcia oraz wzrost temperatury błonowania ($\Delta T = T_p - T_m$, Tab. 1). Po przekroczeniu 19 % mas zawartości SPC następuje utrata pożądanych właściwości termomechanicznych.

Zaproponowana funkcja przejścia (równ. (2)) właściwie przewiduje wartość deformacji uzyskiwaną w określonej temperaturze dla ściśle określonego składu kompozycji.

LITERATURA

- Elrebbi M., Boufi S., (2014). Surfactant-free waterborne hybrid alkyd-acrylic dispersion: Synthesis, properties and long term stability. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20(5), 3631-3638. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.12.058
- Schawe J. E. K., Ziegelmeier S., (2016). Determination of the thermal short time stability of polymers by fast scanning calorimetry. *Thermochim. Acta*, 623(0), 80-85. DOI: 10.1016/j.tca.2015.11.020
- Tic W., Hreczuch W., (2008). Przegląd rozpuszczalników koalescencyjnych stosowanych w przemyśle farb i lakierów na tle uregulowań prawnych dotyczących ograniczenia emisji do otoczenia lotnych związków organicznych (VOC). *Przem. Chem.*, 87(11), 1126-1130
- Zalewska A., Kowalik J., (2015a). Termomechaniczne właściwości powłok akrylowych. *Inż. Ap. Chem.*, 54(5), 261-262
- Zalewska A., Kowalik J., (2015b). Dyspersje akrylowe w przemyśle spożywczym-właściwości i zastosowanie. *Inż. Ap. Chem.*, 54(5), 290-291