

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

Wpływ zawartości zagęszczacza poliuretanowego na właściwości użytkowe powłok malarskich

Wstęp

W branży farb i lakierów widoczne są działania na rzecz ekologii, a kluczowym zadaniem jest ograniczenie emisji lotnych związków organicznych do atmosfery [Zalewska i Grubecki, 2017]. Ich miejsce coraz częściej zastępują komponenty wodorocieńczone, dyspersje wodne oraz emulsje, które zawierają polimerową substancję błonotwórczą [Zhou i in., 2015, Gonzalez-Alvarez i in., 2017]. Korzyści wynikające z zastosowania wyrobów malarskich sporządzonych na podstawie wspomnianych komponentów to przede wszystkim mniejsze ryzyko zagrożenia pożarowego, dłuższy okres ich przydatności do użytku, a także dobre właściwości fizykomechaniczne uzyskanej powłoki [Zalewska i Kowalik, 2015].

Dobór odpowiednich składników powłoki jest kluczowym problemem z punktu widzenia aplikacji materiału malarskiego. Szczególnie znaczenie odgrywa lepkość, która wpływa na sposób nakładania kompozycji lakierowej i jest zależna od użytych substancji błonotwórczych, pigmentów i barwników oraz wypełniaczy i środków pomocniczych, od których z kolei uzależniona jest konsystencja materiału malarskiego decydująca o odporności mechanicznej utworzonej powłoki. Szczególnie istotny jest dobór środków pomocniczych, które zapobiegają procesom destabilizacji kompozytów malarskich ułatwiając jednocześnie właściwości aplikacyjne materiału malarskiego. Na te ostatnie składa się również właściwość określana mianem ściekalności, odpowiedzialna za gładkość formowanej powierzchni. Niekiedy ściekalność postrzegana jest jako wada, szczególnie na powierzchniach pionowych, krawędziach i rogach, gdzie mogą pojawiać się zacieki i smugi, które znacznie pogarszają walory wizualne utworzonej powłoki. Zatem w pełni uzasadnione jest wprowadzenie do dyspersji farb wodorocieńczonej środków zagęszczających, które stabilizują farbę podczas przechowywania i wpływają korzystnie na jej właściwości reologiczne.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu zawartości zagęszczacza w dyspersjach metakrylowych na ich stabilność oraz właściwości aplikacyjne. W badaniach zastosowano niejonowe środki zagęszczające, które oprócz podwyższenia odporności na działanie czynników atmosferycznych [Zalewska i Makarewicz, 2008] przyczyniają się do poprawy właściwości odpowiedzialnych za rozprowadzenie farby po powierzchni, co z kolei prowadzi do uformowania powłoki o odpowiedniej stabilności. Na tej podstawie określono skład układu dyspersyjnego pozwalającego uzyskać powłoki malarskie o najlepszych właściwościach użytkowych.

Badania doświadczalne

Materiały

W celu przygotowania wodnej kompozycji lakierowej użyto następujących surowców:

- kopolimer metakrylowy o nazwie handlowej EP 200, firmy *Finndisp*,
- koalescent metoksydipropanol, (eter metylowy glikolu dipropylowego), o temp. wrzenia 463K, gęstości 899±904 kg/m³ w temp. 293K, bardzo dobrze mieszalny z wodą, produkt firmy *Brenntag*,
- koalescent *Dowanol DPnB* (eter n-butyłowy glikolu dipropylowego), produkt firmy *Brenntag*,
- odpowietrzacz *Tego Foamex 810* (kopolimer silanu polieterowego), produkt firmy *Tego Degussa*,
- zagęszczacze poliuretanowe: nielawonowski *Cognis DSX 1514*, pseudoplastyczny *Cognis DSX 3290*, produkty firmy *Cognis*,

- zwilżacz *Silco FLW K-134* (kopolimer siloksanu polieterowego), poprawiający płynięcie i poziomowanie, produkt firmy *Procima*,
- wosk matujący *Ultralube D 1320*, poprawiający gładkość powłoki, odporność na działanie wody, produkt firmy *KEIM-ADDITEC*,

Metodyka

Procedura eksperymentalna została rozpoczęta od przygotowania dyspersji metakrylowej stanowiącej bazę do realizacji kolejnych jej etapów. Dokładny skład uzyskanych kompozycji zestawiono w tab. 1.

Tab.1. Składy wodnych dyspersji kopolimerów

Nazwa chemiczna	Nazwa handlowa	Masa×10 ³ , kg
Kopolimer metakrylowy	EP200	679
Metoksydipropanol	DPnB	20
Kopolimer silanu polieterowego	Tego Fome x 810	1,5
Modyfikowany polisiloksan	Silco FLW K-134	3,0
5%-owy alkohol tłuszczowy poliglikoeterowy	Ultralube D1320	60

Do przygotowanych kompozycji dodano zagęszczaczy *Cognis DSX 1514* oraz *Cognis DSX 3290* w ilościach od 0,2 do 15% mas. Homogenizację otrzymanej mieszaniny prowadzono w homogenizatorze laboratoryjnym *IKA-ULTRA-TURRAX T-25* (temp. 298K, czas homogenizacji 2700s) przy obrotach mieszadła typu *IKA-S25N-18G* wynoszących 250 obr·s⁻¹. Kompozycje lakierowe poddano badaniu określającemu właściwości materiału malarskiego w stanie ciekłym. Następnie na płytki metalowe oczyszczone mechanicznie i odtuszczone rozpuszczalnikiem organicznym (octan n-butyłu) naniesiono równomiernie warstwę wodnego lakieru o grubości 100, 200, 300µm. Próbkę suszono w temp. 293K przez okres 7 dni.

Badanie kompozycji malarskiej w stanie ciekłym. Oznaczenie zawartości podstawowych składników (substancje lotne, pigmenty, substancje błonotwórcze, wypełniacz) w wodnej dyspersji określono wygrzewając 1g wyrobu w piecu o temp. 423K, przez okres 1h. Suchą masę określono wg zależności

$$\text{sucha masa} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: m_1 i m_2 oznaczają masy próbki odpowiednio przed wygrzewaniem i po tym zabiegu, g.

Ponadto, na potrzeby prowadzonej analizy, oznaczono czas wypływu przygotowanej kompozycji stosując kubki wypływowe o średnicy 4 i 5mm [PN-EN ISO 2431:2012], jej ściekalność [PN EN ISO 16862:2006] oraz wykonano badania tensjometryczne posługując się wagą skręceń *Du Nouy'a* [Broniewski i Kapko, 2000].

Badania fizykomechaniczne powłok. Jakość uzyskanych powłok oceniono jako efekt oznaczenia: grubości [PN-EN ISO 2808:2008], odporności na zarysowanie [PN-EN ISO 1518-2:2011], twardości [PN-EN ISO 1522:2008], przyczepności [PN-EN ISO 2409:2013] oraz połysku pod kątem 60° [PN-EN ISO 2813:2014].

Wyniki i dyskusja

W tab. 2 przedstawiono wpływ zawartości zagęszczacza na najbardziej istotne właściwości badanej kompozycji lakierowej. Ogólnie można stwierdzić, że dodatek zagęszczacza nie wpływa znacząco na zmiany napięcia powierzchniowego kompozycji, w przeciwieństwie do jej lepkości

Tab.2. Zestawienie wyników badań materiału malarskiego w stanie ciekłym

Nr próby	ZZ [% mas.]	ZSP [% mas.]	σ [mN/m]	CW4 [s]	CW6 [s]	SCK
1	0,2	28,47	38	12	-	0
2	0,3	27,98	31	14	-	0
3	0,3	28,45	38	13	-	0
4	0,4	28,68	38	17	-	0
5	0,4	28,51	38	18	-	0
6	0,6	28,90	38	17	-	0
7	0,6	28,50	38	18	-	0
8	0,7	29,84	39	52	-	4
9	0,9	30,12	38	58	-	4
10	0,9	28,57	39	48	-	3
11	1,0	28,30	39	67	-	4
12	1,3	29,10	40	-	15	10
13	1,5	28,50	40	-	30	10
14	1,5	28,46	41	-	-	10
15	1,5	28,31	41	-	-	10

ZZ – sumaryczna zawartość zagęszczacza, ZSP – zawartość składników podstawowych, CW4, CW6 – czasy wypływu mierzone przy pomocy kubka Forda o średnicy równej odpowiednio 4” i 6”, SCK – ściekalność

(wyrażonej czasem wypływu kompozycji malarskiej z kubka Forda) oraz ściekalności. W tym przypadku wyróżnić można dwa zakresy zawartości zagęszczacza. Przy zawartości równej od 0,2 do 0,6% mas. (próba 1-7) zmiany czasu wypływu oraz zmiany ściekalności są niezauważalne. Przy zawartości zagęszczacza powyżej 0,6% mas. (próba 8-15) zauważa się ponad trzykrotny wzrost czasu wypływu z kubka Forda CW4 względem przeciętnego czasu uzyskanego dla materiału zagęszczacza poniżej 0,6% mas. Taka sytuacja ma jednak miejsce, gdy procentowa zawartość zagęszczacza nie przekracza 1,0% (próba 8-11). Powyżej tej wartości pomiar czasu wypływu nie jest możliwy w kubku CW4, zatem dobrano kubek o większej średnicy (CW6) umożliwiając pomiar czasu wypływu dla kompozycji o zawartości od 1,0% do 1,5% mas. (12-15), co sugeruje, że lepkość znacząco wzrosła. Analogicznym zmianom jak opisane podlega ściekalność.

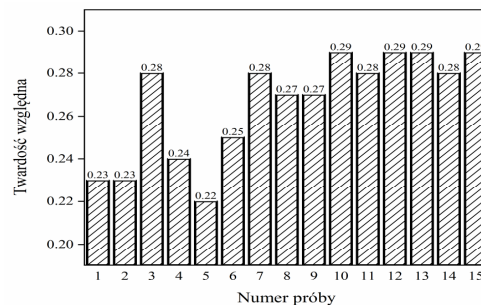
Istotnym elementem badań omawianych w niniejszej pracy jest dokonanie analizy zmian podstawowych właściwości utworzonych powłok pod wpływem zmian zawartości zagęszczacza. Wyniki badań fizykomechanicznych zamieszczono w tab. 3 oraz przedstawiono na rys. 1 i 2. Wraz ze wzrostem ilości zagęszczacza w wodnej dyspersji (wzrostem numeru próby, tab. 2) wydłuża się czas zaniku wychyleń wahadła Koeniga. W efekcie twardość względna powłoki lakierowej wzrasta, przy czym najwyższa jej wartość równa 0,29 odpowiada masowej zawartości zagęszczacza w dyspersji wodnej wynoszącej od 0,9% do 1,5% (Rys. 1).

Tab. 3. Zestawienie wyników badań fizykomechanicznych powłok

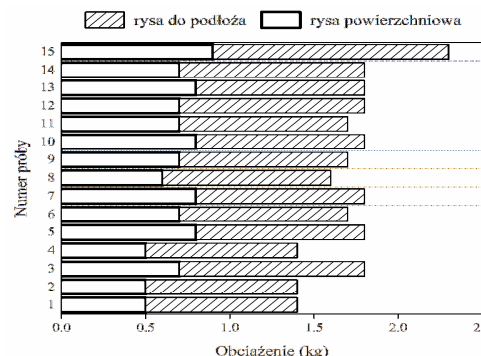
Nr próby	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
h, mm	21	21	20	21	22	21	21	26	22	23	22	22	21	21	26
Przyczepność	2	2	1	2	1	2	2	2	1-2	2	1-2	1-2	2	1-2	1-2
Połysk	25	25	25	26	25	26	26	26	25	26	26	25	26	26	25

Korzystny wpływ ilości dodanego zagęszczacza zauważa się również w przypadku odporności powłoki lakierowej na zarysowanie wyrażone wielkością obciążenia ryłca będącego podstawowym elementem stanowiska badawczego w tym zakresie (Rys. 2). W tym przypadku również wzrost zawartości zagęszczacza w ciekłej kompozycji prowadzi do powstania powłok, dla których rysy mechaniczne zarówno na powierzchni powłoki jak i wzdłuż jej grubości, h, (Tab. 3) aż do podłoża tworzone są przy wzrastającym obciążeniu. Świadczy to o wzrastającej odporności utworzonych błon na zarysowanie wraz ze wzrostem zawartości zagęszczacza.

Metodą siatki nacięć określono przyczepność powłoki. We wszystkich omawianych próbach wartości parametru siatki nacięć są do siebie zbliżone, wobec czego można stwierdzić, że zawartość zagęszczacza



Rys. 1. Twardość względna powłok jako funkcja zawartości zagęszczacza (Tab. 2)



Rys. 2. Rysy powierzchniowa i do podłoża odzwierciedlające odporność powłoki na zarysowanie (Tab. 3) pod wpływem obciążenia.

nie wywiera wpływu na przyczepność uformowanej powłoki, co sugeruje dobrą jej adhezję do podłoża metalowego. Identyczna prawidłowość zauważalna jest w przypadku analizy połysku powłoki lakierowej.

Wnioski

Właściwości ochronne powłok lakierowych są ściśle związane z zawartością zagęszczacza w układzie. Jego wzrost wpływa korzystnie na wspomniane właściwości poprzez polepszenie właściwości fizykomechanicznych powłok takich jak twardość względna i odporność na zarysowania.

W zakresie analizowanych wartości udziału masowego zagęszczacza rekomenduje się stosowanie maksymalnej ich zawartości.

LITERATURA

Broniewski T., Kapko J., (2001). *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*. WNT, Warszawa

Gonzalez-Alvarez M.J., Paternoga J., Breul K., Cho H., Roshandel M.Z., Soleimani M., Winnik M. A., (2017). Understanding particle formation in surfactant-free waterborne coatings prepared by emulsification of pre-formed polymers. *Polym. Chem.*, 8(19), 2931-2941. DOI: 10.1039/C7PY00387K

PN-EN ISO 1518-2:2011. *Farby i lakiery -- Oznaczanie odporności na zarysowanie -- Część 2: Metoda zmiennego obciążenia*

PN-EN ISO 1522:2008. *Farby i lakiery - Badanie metodą tłumienia wahadła*

PN EN ISO 16862:2007. *Farby i lakiery -- Ozn. odporności na tworzenie franeł*

PN-EN ISO 2409:2013-06. *Farby i lakiery -- Badanie metodą siatki nacięć*

PN-EN ISO 2431:2012. *Farby i lakiery -- Oznaczanie czasu wypływu za pomocą kubków wypływowych*

PN-EN ISO 2808:2008. *Farby i lakiery -- Oznaczanie grubości powłoki*

PN-EN ISO 2813:2014-11. *Farby i lakiery -- Oznaczanie wartości połysku pod kątem 20 stopni, 60 stopni i 85 stopni*

Zalewska A., Grubecki I., (2017). Powłoki lakierowe z farb wodorozcieńczalnych - alternatywa dla zmniejszenia emisji lotnych związków organicznych. *Inż. Ap. Chem.*, 56(4), 152-153

Zalewska A., Kowalik J., (2015). Dyspersje akrylowe w przemyśle spożywczym - właściwości i zastosowanie. *Inż. Ap. Chem.*, 54(5), 290-291

Zalewska A., Makarewicz E., (2008). Wpływ zagęszczaczy na stabilność wodnych dyspersji kopolimerów akrylowych. *Przem. Chem.*, 87(11), 1122-1125

Zhou X., Li Y., Fang C., Li S., Cheng Y., Lei W., Meng X., (2015). Recent advances in synthesis of waterborne polyurethane and their application in water-based ink: A review. *J. Mater. Sci. Technol.*, 31(7), 708-722. DOI: 10.1016/j.jmst.2015.03.002