

Anna ZALEWSKA, Joanna KOWALIK

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

Zakład Chemii Materiałów i Powłok Ochronnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Badanie wpływu wybranych stabilizatorów na trwałość akrylowego układu dyspersyjnego

Wstęp

Polski rynek charakteryzuje się dużym zapotrzebowaniem na wyroby malarskie typu farby i lakiery. Niestety wiele wyrobów malarskich wytwarzanych obecnie dla sektora przemysłowego i budownictwa zawiera w swoim składzie lotne związki organiczne. Priorytetowym zadaniem jest zatem zmniejszenie, bądź całkowite wyłączenie z eksploatacji materiałów niebezpiecznych, powodujących zanieczyszczenia środowiska.

W celu ograniczenia emisji rozpuszczalników *Unia Europejska* podjęła szereg surowych działań. Zostały wydane dyrektywy mające na celu ograniczenie zawartości lotnych związków organicznych w wyrobach malarskich [Dyrektywa Rady, 1999/13/WE]. Określają one również dopuszczalne limity emisji tych związków z osobna dla danych farb i lakierów [Brzoskowska, 2012; Kubica, 2003].

Właściwym rozwiązaniem jest stosowanie wyrobów lakierowych opartych na systemach wodorozcieńczalnych, bezrozpuszczalnikowych, czy też o podwyższonej zawartości części stałych (*high solids*) [Makarewicz, 2000].

Korzyści wynikające ze stosowania powłok malarskich to przede wszystkim dobra jakość i zadowalająca estetyka uzyskanych powłok, odpornych na czynniki chemiczne i fizyczne. Aby zapewnić najwyższą jakość powłoki malarskiej należy odpowiednio dobrać poszczególne składniki farby [Makarewicz, 2005; Kuczyńska, 2006]. Bardzo ważne jest uzyskanie takich parametrów wyrobu wodorozcieńczalnego, aby właściwości fizykochemiczne i fizykochemiczne wymalowań były porównywalne z wyrobami rozpuszczalnikowymi. Istotny jest także rodzaj podłoża, na jaki farby będą stosowane (metal, drewno). Dyspersje akrylowe znajdują zastosowanie w chemii drewna. Wykazują dobrą odporność chemiczną, odporność na warunki zewnętrzne oraz zróżnicowanie cech mechanicznych [Kortylewska, 2008].

Celem pracy było zbadanie i analiza wpływu wybranych stabilizatorów wodorozcieńczalnej akrylowej dyspersji i powłok uzyskanych z żywicy akrylowej z udziałem niejonowego środka powierzchniowo czynnego oraz nieorganicznego zagęszczacza na trwałość układu dyspersyjnego. Otrzymane kompozycje badano pod kątem stabilności i właściwości aplikacyjnych. Oceniano odporność uzyskanych wymalowań na działanie wody i plynów. Dokonano charakterystyki badanych układów, jak również wytypowano układy pozwalające uzyskać powłoki malarskie o najlepszych właściwościach fizykochemicznych i fizykochemicznych, nadające się jako doskonały materiał do ochrony powierzchni drewnianych i stalowych.

Badania doświadczalne

Materiały

Do przygotowania wodnej dyspersji akrylowej zostały zastosowane następujące surowce:

- kopolimer *Acronal LR 9014* wyprodukowany przez: BASF Polska Sp. z o.o. (Warszawa). *Acronal* to anionowa, wielofazowa wodna dyspersja polimerów: metakrylanu metylu i akrylanu 2-etyloheksylu. Gęstość 1,03 g/cm³, pH od 7,5÷8,5, lepkość w 23°C od 100÷400 mPas. [Karta charakterystyki, *Acronal*].
- niejonowy środek powierzchniowo czynny *Rokanol T18* firmy PCC Rokita S.A., Brzeg Dolny, Polska. *Rokanol T 18* to etoksylogowany alkohol tłuszczowy, ciało stałe, o charakterystycznym zapachu i białej barwie. Jego pH wynosi od 5,5÷8, gęstość 0,97 g/cm³, temperatura

topnienia około 40°C, jest rozpuszczalny w gorącej wodzie oraz częściowo w wodzie zimnej [Karta charakterystyki, *Rokanol*]. Do badań użyto wodnego roztworu *Rokanolu T 18*

- zagęszczacz bentonit był wyprodukowany przez *Zakłady Górniczo-Metalowe Zębice S.A.* Bentonit to nieorganiczny minerał o składzie: 72% wag. SiO₂, 14,3% wag. Al₂O₃, 2,2% wag. Na₂O + K₂O, 2% wag. Mg, 1,7% Fe₂O₃ oraz inne związki. Podstawowe dane fizykochemiczne: rozmiar cząsteczek: od 0,2 μm do 2 μm, gęstość: 2,45 g/cm³, współczynnik załamania światła: ok. 1,58; pH wodnego wy ciągu: 4÷6, liczba olejowa: 30÷50 g/100 g [Karta charakterystyki, *Bentonit*].

Sposób przygotowania dyspersji

Wodne dyspersje kopolimeru *Acronal LR 9014* składały się ze 100 cm³ roztworu kopolimeru akrylowego, z zawartością kolejno 2, 4, 6, 8, 10% wag. środka powierzchniowo czynnego w stosunku do ilości polimeru oraz stałej ilości zagęszczacza, 1 g. Przygotowanie wodnych kompozycji polegało na wprowadzeniu do zlewki stałej ilości roztworu dyspersji akrylowej z określoną ilością środka powierzchniowo czynnego oraz stałą zawartością zagęszczacza.

Dyspersowanie przeprowadzono za pomocą homogenizatora laboratoryjnego typu *IKA-ULTR-TURRAX T-25*, z mieszadłem typu *IKA-S25N-18G*, o prędkości obrotów mieszadła 2,5-3 tys. obr/min w czasie 20 minut. Otrzymane kompozycje nalewano do cylindrów sedymentacyjnych o pojemności 100 cm³ na okres siedmiu dni, a także nanoszono na podłoże metalowe, drewniane i szklane, po czym utwardzano w temperaturze pokojowej. Uzyskane powłoki poddawano dalszym badaniom.

Metody badań kompozycji wodorozcieńczalnych

Badania właściwości wodnych dyspersji kopolimeru *Acronal LR 9014* stabilizowanych niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym oraz nieorganicznym zagęszczaczem wykonano metodami sedymentacyjnymi, tensjometrycznymi i wiskozymetrycznymi. Przebadano dyspersje świeże, po przygotowaniu oraz po siedmiu dniach ekspozycji, w stanie równowagi sedymentacyjnej.

Wydajność dyspergowania oraz zawartość polimeru w fazie rozproszonej dyspersji określono metodą wagową [Zalewska, 2007].

Napięcie powierzchniowe σ wyznaczono za pomocą wagi tensjometrycznej *du Nouy'a* [Broniewski, 2000].

Lepkość określono wykorzystując wiskozymetr *Ubbelohde'a*. Pomiar polegał na oznaczeniu czasu wypływu stałej ilości cieczy ze zbiornika przez kapilarę. Przed obliczeniem lepkości wyznaczono czas wypływu czystej fazy rozpraszającej (wody) i dyspersji. Na podstawie równania *Poiseuille'a* i przy założeniu, że gęstość rozcieńczonej fazy stabilnej dyspersji jest równa gęstości wody, obliczono wartość lepkości właściwej. Pozwoliło to na określenie lepkości zredukowanej. Z zależności graficznej lepkości zredukowanej od stężenia polimeru w badanej dyspersji wyznaczono graniczną liczbę lepkościową (GLL) opisaną przez równanie *Hugginsa*. Określono wielkość cząstek dyspersji oraz obliczono stałą *Hugginsa* k_H , charakteryzującą wielkość oddziaływań w danym układzie powierzchni cząstki polimeru ze środowiskiem rozpraszającym. Szczegółowy sposób wyznaczania lepkości i obliczenia omawianych wielkości podano w pracach [Makarewicz 2005; Zalewska, 2007]. Wyniki badań zarówno dla dyspersji świeżych, po homoge-

nizacji, jak i faz stabilnych po siedmiu dniach ekspozycji sedymentacyjnej zestawiono w tab. 1 i 2.

Badanie właściwości użytkowych utwardzonych powłok

Otrzymane układy powłokotwórcze poddawano badaniom fizykochemicznym i mechanicznym. W tym celu utworzone kompozycje powłokowe nakładano pędzlem [PN-79/C-81514, 1979] na płytki szklane, drewniane oraz odtłuszczone płytki stalowe. Proces formowania powłoki zachodził w temperaturze pokojowej, aż do momentu całkowitego wyschnięcia. Po siedmiu dniach badano:

- grubość metodą magnetyczną [Biestek, 1973],
- twardość względną wahadłową błon na płytkach stalowych (PN-EN ISO 1522),
- przyczepność do podłoża stalowych (PN-EN ISO 2409),
- odporność na zarysowanie błon lakierowych (PN-EN ISO 1518),
- odporność powłok lakierowych na tłoczenie (PN-EN ISO 1520), połysk powłok (DIN-EN ISO 2813),
- odporność błon lakierowych na uderzenie (PN-EN ISO 6272),
- odporność powłoki lakierowej na działanie płynów (PN-EN ISO 2812)
- odporność powłok na działanie płynów określano przez naniesienie dwu warstw badanego lakieru na wybarwioną ciemnym kolorem formatkę (fornir sosnowy)
- stopień zniszczenia powłok oceniono wg obowiązującej skali [Zalewska, Kowalik, 2011].

Wyniki badań

Stabilność sedymentacyjna kompozycji lakierowej

Układy dyspersyjne składające się z kopolimeru *Acronal LR 9014* stabilizowane niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym oraz nieorganicznym zagęszczaczem poddano badaniom sedymentacyjnym, dzięki którym określono wielkość cząstek dyspersji wyrażoną przez graniczną liczbę lepkościową (*GLL*), stałą *Hugginsa* k_H oraz napięcie powierzchniowe σ . Dodatek bentonitu, jako nieorganicznego zagęszczacza spowodował powstanie osadu. Nie nastąpiło rozwarstwienie układu.

Z danych przedstawionych w tab. 1 można wnioskować, że zawartość polimeru w fazie rozproszonej jest stała i nie zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości środka powierzchniowo czynnego. Zatem polimer cały wbudowuje się w strukturę kompozycji lakierowej. Zwiększenie ilości stabilizatora w układzie dyspersyjnym, (*Rokanol T18*) spowodowało nieznaczne zmniejszenie wydajności dyspergowania, jednakże we wszystkich badanych układach wartość ta jest duża. Analizując ilość powstającego osadu można jednoznacznie stwierdzić, że w przypadku 4% i 10% zawartości SPC jest go najwięcej na dnie cylindra sedymentacyjnego. Zatem przy takiej zawartości środka powierzchniowo czynnego bentonit gorzej wbudowuje się w strukturę kompozycji lakierowej.

Tab. 1. Wyniki badań sedymentacyjnych wodnej dyspersji *Acronal LR 9014* ze zmienną ilością SPC i stałą ilością zagęszczacza

Zawartość SPC [%]	2	4	6	8	10
Zawartość polimeru w fazie rozproszonej [g/cm ³]	0,24	0,23	0,23	0,23	0,21
Wydajność dyspergowania [%]	93	89	88	87	82
Ilość osadu [g]	0,42	0,71	0,20	0,23	0,54

Z danych przedstawionych w tab. 2 wynika, że wartość *GLL* maleje wraz z wprowadzaniem większej ilości SPC do układu. Mniejszej wartości wydajności dyspergowania (Tab. 1) odpowiada mniejsza wartość granicznej liczby lepkościowej (Tab. 2). Wartości *GLL* dla fazy stabilnej oraz dla dyspersji świeżej są do siebie zbliżone.

Wskazuje to na brak procesu agregacji cząstek w układzie, a tym samym potwierdza dobrą stabilność układu. Cząstki dyspersji pokryły się warstwą adsorpcyjną środka powierzchniowo czynnego i rozdzieliły się między sobą makrołańcami zagęszczacza. Dodatkowo wartości k_H świadczą o występowaniu w układzie oddziaływań typu hydrofilowe-

Tab. 2. Wyniki badań sedymentacyjnych, wiskozymetrycznych i tensjometrycznych kompozycji lakierowej *Acronal LR 9014* z dodatkiem oksyetylenowanego alkoholu tłuszczowego *Rokanolu T-18* oraz z użyciem nieorganicznego zagęszczacza bentonitu

<i>GLL</i> [cm ³ /g]		k_H		σ [mN/m]	
Dyspersja świeża	Faza stabilna	Dyspersja świeża	Faza stabilna	Dyspersja świeża	Faza stabilna
11,83	12,94	0,009	0,008	42	39
8,38	8,11	0,014	0,013	38	35
7,57	6,53	0,016	0,018	42	38
6,87	5,69	0,019	0,022	40	36
5,45	5,24	0,028	0,025	42	40

go, między powierzchnią cząstek dyspersji, a środowiskiem dyspersyjnym. Na wzrost wartości k_H wyraźnie wpływa większa zawartości SPC w układzie dyspersyjnym.

Wartość napięcia powierzchniowego we wszystkich badanych układach jest do siebie zbliżona. Mniejsze wartości napięcia powierzchniowego fazy stabilnej dyspersji wskazują na adsorpcję środka powierzchniowo czynnego na granicy rozdziału faz. Niewielkie zmiany w wartościach poszczególnych wielkości dla dyspersji świeżej i w stanie równowagi świadczą o jej wysokiej stabilności. Jest to zjawisko szczególnie korzystne w przypadku składowania i magazynowania wyrobu gotowego, który dzięki temu odznacza się wydłużonym czasem trwałości.

Właściwości użytkowe uzyskanych powłok

Wszystkie uzyskane powłoki charakteryzowała gładka powierzchnia bez defektów powierzchniowych. Grubość powłok wynosiła 50 μm . Wyniki badań twardości względnej, przyczepności, połysku, odporności powłok na uderzenie, zarysowanie i tłoczenie zestawiono w tab. 3.

Tab. 3. Wyniki badań fizykomechanicznych kompozycji lakierowej *Acronal LR 9014* z dodatkiem oksyetylenowanego alkoholu tłuszczowego *Rokanolu T-18* oraz z użyciem nieorganicznego zagęszczacza bentonitu

Twardość względna	Przyczepność	Połysk [%]	Uderzenie [cm]	Zarysowanie		Tłoczenie	
				powłoka	podłoże	powłoka	podłoże
0,20	1	35	10	200	900	8,3	8,3
0,18	1	22	10	350	900	8,5	8,5
0,17	0	32	25	200	350	8,0	7,6
0,16	0	33	27	200	450	8,3	8,3
0,15	0	25	50	400	600	5,0	5,3

Uzyskana grubość wymalowań pozwoliła na przeprowadzenie dalszych badań fizykomechanicznych. Zwiększenie zawartości środka powierzchniowo czynnego w układzie wpłynęło znacząco na zmniejszenie twardości względnej badanych powłok.

Badanie przyczepności do podłoża oceniono według 5-stopniowej skali, w której to powłoki o zawartości 2 i 4% SPC cechowało oderwanie małych płatków powłoki na skrzyżowaniach nacięć.

Uszkodzone zostało nie więcej niż 5% powierzchni siatki nacięć. W pozostałych przypadkach brzegi nacięć były całkowicie gładkie z brakiem oderwań kwadratów siatki nacięć. Zaobserwowano, że zwiększenie zawartości SPC spowodowało pogorszenie połysku powłoki.

Test odporności powłok na uderzenie wykazał, że im więcej środka powierzchniowo czynnego w układzie, tym większa odporność powłok na uderzenie. W przypadku 10% zawartości SPC odporność ta była najlepsza, gdyż nie zauważono spękań powłoki przy maksymalnej wysokości (50 cm).

Powłoki z uzyskanych wymalowań nie były odporne na zarysowanie. Rysa powierzchniowa na powłoce powstała już przy obciążeniu 200 g, dla układu zawierającego 2, 6 i 8% SPC. W przypadku 4 i 10% zawartości SPC rysa powierzchniowa powstała przy obciążeniu 350 i 400 g. Zarysowanie do metalowego podłoża pojawiło się przy dużo większym obciążeniu powłoki. Najbardziej odporne na zarysowanie do podłoża

okazały się powłoki z 2 i 4% zawartością środka powierzchniowo czynnego. Im więcej środka powierzchniowo czynnego w układzie, tym mniejsza odporność powłoki na zarysowanie.

Badanie tłoczności powłok lakierowych pozwoliło na sprawdzenie ich odporności na odkształcenie. We wszystkich badanych układach zauważono prawie jednoczesne pęknięcie podłoża wraz z powłoką lakierową, przy około 8 mm głębokości tłoka. Jedynie w układzie zawierającym 6 i 10% SPC wartość ta była nieznacznie mniejsza. Na tej podstawie stwierdzono, że uzyskane błony odznaczają się wysoką elastycznością.

W celu sprawdzenia jakości uzyskanych wymalowań nałożonych na drewno, przeprowadzono badanie odporności na działanie płynów. Wyniki badań zestawiono w tab. 4.

Tab. 4. Badanie odporności powłok na działanie płynów

Zawartość % SPC		2	4	6	8	10
Rodzaj płynu	Czas działania	Ocena stopnia zmian powierzchni błony z kompozycji akrylowej w skali od 1 do 5				
Octan butylu	10 s	5	5	5	4	4
Octan butylu	10 min	4	5	4	3	3
CIF	16 h	2	1	1	1	2
Spirytus	16h	4	5	4	2	4
Wino	16 h	5	5	5	5	5
Kawa	16 h	3	3	3	3	3
Herbata	16 h	2	4	2	2	3
Wrzątek	Polanie płytek	5	5	5	5	5
Olej jadalny	24 h	5	5	4	4	5
Woda	24 h	5	5	4	5	4

Powłoki uzyskane na powierzchni drewna sosnowego były gładkie i jednolite. Najbardziej błyszczące powłoki uzyskano z kompozycji zawierających 2, 6 i 8% SPC. Powłoki z 4 i 10% zawartością SPC pozbawione były połysku.

Analizując tab. 4 wyraźnie widać, że najlepszą odporność na działanie czynników fizykochemicznych wykazuje błona z 4% zawartością SPC. Powierzchnia tej powłoki zmieniła się znacznie pod wpływem środka czyszczącego *CIF*. Kawa spowodowała zmianę połysku błony, podobnie jak herbata. Wszystkie uzyskane błony charakteryzowały się dobrą odpornością na wino, wrzątek oraz rozpuszczalnik. Na powierzchniach lakieru nie zaobserwowano żadnych widocznych zmian. Kawa spowodowała na wszystkich powłokach utratę połysku, bez zmiany struktury powierzchni, natomiast herbata na błonach z 2, 6 oraz 8% zawartością SPC spowodowała wyraźne zmiany struktury powierzchni. Najmniejszą odporność powłok lakierowych zaobserwowano dla środka czyszczącego *CIF*. Powierzchnie zostały poważnie uszkodzone, a na płytkach z kompozycją zawierającą 10% SPC powierzchnia powłoki została całkowicie usunięta. Wszystkie powłoki wykazały dużą odporność na olej oraz wodę, z niewielką utratą połysku.

Wnioski

Przedstawione wyniki wykazują, że stosując *Acronal LR 9014* z dodatkiem oksyetylenowanego alkoholu tłuszczowego *Rokanolu T18* oraz z użyciem nieorganicznego zagęszczacza bentonitu można utworzyć trwałą i stabilną farbę wodorozcieńczalną nadającą się do malowania na powierzchniach stalowych i drewnianych. Powłoki charakteryzowały się dobrą przyczepnością do podłoża stalowego.

Z badań przyczepności można wnioskować, że wzrost zawartości środka powierzchniowo czynnego wpłynął korzystnie na stopień związania powłok z podłożem, co poprawia ich właściwości ochronne.

W zastosowaniach, w których konieczna jest znaczna odporność powłok na uderzenie preferowane są kompozycje zawierające więcej środka powierzchniowo czynnego.

W celu zwiększenia połysku powłoki, należy zastosować kompozycje z mniejszą zawartością środka powierzchniowo czynnego.

Optymalna ilość SPC w przypadku odporności powłok na zarysowanie to 2 i 4%. Uzyskane wyniki tłoczności w badanych układach świadczą o dobrej odporności przebadanych powłok na odkształcenie.

Wzrost zawartość SPC wpłynął korzystnie na poprawę odporności na uderzenie.

Z badań odporności powłok na działanie płynów stwierdzono, że w większości przypadkach uzyskane wyniki były zadowalające, jednakże najlepszymi właściwościami fizykochemicznymi odznaczała się kompozycja z 4% zawartością SPC. Należy nadmienić, że przebadano układy zawierające stałą ilość nieorganicznego zagęszczacza, bentonitu. Zagęszczacz nieorganiczny jest nieco gorszym stabilizatorem układów dyspersyjnych w porównaniu z zagęszczaczem organicznym. Znacznie pogarsza on właściwości wymalowań. W badanym przypadku tego typu nieprawidłowości nie zauważono. Prawdopodobnie taki dobór kompozycji układu pozwolił na uzyskanie powłok o dobrych właściwościach fizykomechanicznych i fizykochemicznych.

Otrzymane wyniki stanowią podstawę dla opracowania kompozycji lakierowej zabezpieczającej podłoża stalowe i drewniane przed działaniem czynników chemicznych i mechanicznych.

LITERATURA

- Biestek T, Sękowski S., 1973. *Metody badań powłok metalowych*, WNT, Warszawa
- Brzoskowska L., 2012, Farby – jak zaczęła się historia i dokąd zmierza rozwój. *Ochrona przed Korozją*, nr 9, 398-401
- Dyrektwa Rady (1999/13/WE) (01.2014) <http://www.vocemission.pl/dyrektywa-o-rozpuszczalnikach-VOC.pdf>
- Karta charakterystyki: Acronal LR 9014 (01.2014): http://www.basf.com.ar/lacasae/download/fichas_tecnicas/sistemas_aditivos_componentes_especiales/dispersiones/Acronal_LR_9014.pdf
- Karta charakterystyki: SPC Rokanol T18 (01.2014): [http://www.pccexol.eu/bazy/exol.nsf/documents/PL-Rokanol_T18/\\$file/Rokanol%20T18.pdf](http://www.pccexol.eu/bazy/exol.nsf/documents/PL-Rokanol_T18/$file/Rokanol%20T18.pdf)
- Karta charakterystyki: Bentonit: (01.2014) <http://www.zebiec.pl/pl/oferta/produkcja-przerobcza/bentonity>
- Kobus J., Kwitkowski L. Lutze R., 2009. Organiczne powłoki z farb wodorozcieńczalnych na stali ocynkowanej. Problemy kryteriów oceny odporności na korozję. *Inż. Powierzchni*, nr 1, 16-28
- Kortylewska K., 2008. Powierzchniowa ochrona drewna, *Ochrona przed Korozją*, nr 5, 109-113
- Kubica S., 2013. Stan przemysłu przetwórstwa tworzyw, elastomerów i gumy oraz powłok ochronnych w Polsce. *Chemik*, 67, nr 3, 208-213
- Kuczyńska H., 2006. Rozwój farb wodorozcieńczalnych – przyjaznych dla środowiska. *Farby i lakiery*, nr 1, 30-36
- Makarewicz E, Zalewska A., 2005. Badania właściwości wodnych dyspersji plastizoli PVC stabilizowanych różnymi sposobami. *Chemik*, 57, nr 1, 16-21
- Zalewska A., 2007. *Stabilność i właściwości reologiczne wodnych dyspersji ksylenowych roztworów wybranych kopolimerów akrylowych*. Praca doktorska, UTP, Bydgoszcz
- Zalewska A. Kowalik J., 2011. Kryteria doboru kompozycji lakierowej na powierzchni drewniane z wodnych dyspersji polimerów akrylowych, *Chemik*, 65, nr 4, 321-324