

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

Dyspersje akrylowe w przemyśle spożywczym - właściwości i zastosowanie

Wstęp

Potrzeba ochrony środowiska powoduje, że coraz więcej uwagi poświęca się zagadnieniom ekologicznym związanym z zastosowaniem farb wodorozcieńczalnych. Wymagają tego przede wszystkim międzynarodowe i narodowe legislacje, które ukierunkowują formułowanie farb na wyroby ze zmniejszoną ilością lotnych związków organicznych (VOC) [Geurts, 2008; Langer, 2011]. Wyroby wodorozcieńczalne charakteryzują się odmiennymi właściwościami oraz budową od wyrobów zawierających w swojej strukturze rozpuszczalnik organiczny. Wyroby oparte na żywicy akrylowej są obecnie najbardziej popularną i stosowaną grupą farb.

W Polsce wyroby akrylowe stosuje się w wielu dziedzinach. Przykładem mogą być plandeki samochodów do transportu produktów spożywczych zabezpieczane akrylowymi pokryciami lakierowymi. Lakierowane powierzchnie PVC wykorzystywane są jako folie do banerów reklamowych lub folie do oklejania samochodów. Wytwarzane na bazie akrylanów powłoki z dodatkiem odpowiednich stabilizatorów znakomicie sprawdzają się jako zabezpieczenia elementów drewnianych, stalowych i z tworzyw sztucznych.

Powłokom dekoracyjno-ochronnym stawiane są coraz wyższe wymagania z zakresu ich parametrów wytrzymałościowych. Wodne farby akrylowe z uwagi na warunki ich eksploatacji muszą wykazywać następujące dobre właściwości: przyczepność do podłoża zachowaną przy działaniu zmiennych czynników atmosferycznych, odporność na promieniowanie UV, odporność na środki chemiczne, agresywne ciecz, doskonałą elastyczność. Również odporność termiczna polimerów jest ważnym parametrem zarówno dla technologów jak i użytkowników [Kowalik i Zalewska, 2015]. Przy malowaniu farbami powierzchni niezmiernie ważne jest uzyskanie trwałej i dobrej adhezji do podłoża, która w dużym stopniu zależy od zdolności zwilżających farby oraz od jej współdziałania z podłożem [Kuczynska, 2008]. Skuteczną i długotrwałą ochronę zapewniają powłoki charakteryzujące się także dobrą odpornością na uderzenie, spękanie oraz te, których wygląd pod wpływem zmiennych warunków pogodowych nie ulega większym zmianom.

Cel pracy obejmował badania wpływu zastosowanego środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza na właściwości kompozycji lakierowej oraz na jakość uzyskanych powłok. Sprawdzone jak stabilność układów wpłynęła na ich właściwości aplikacyjne. Oceniono właściwości fizykochemiczne i fizykomechaniczne błon lakierowych nałożonych na powierzchnie stalowe, drewniane, PVC.

Badania doświadczalne

Materiały i substancje pomocnicze

Do badań zastosowano następujące materiały:

- żywicę akrylową wodorozcieńczalną *Acronal LR 9014*, produkt firmy *BASF Polska Sp. z o.o.*, Warszawa. Jest to anionowa, wielofazowa dyspersja polimeru metakrylanu metylu i akrylanu 2-etyloheksylu o gęstości 1,03 g/cm³, pH 7,5÷8,5, lepkości 100÷400 mPas, o dobrej odporności na warunki atmosferyczne i wodę [Karta charakterystyki, *Acronal LR 9014*]
- anionowy środek powierzchniowo czynny *Sulfobursztynian N-5*, produkt firmy *PCC Rokita S.A.*, Brzeg Dolny, otrzymany z połączenia soli sodowej monoestru kwasu bursztynowego z oksyetylenowym nonylofenolem. Jest to jasnożółta ciecz o gęstości 1,1 g/cm³, pH 5,5÷7,5 [Karta charakterystyki, *Sulfobursztynian N-5*]
- zagęszczacz *Bentonit*, produkt Zakładów Górniczo-Metalowych *Zébiec S.A.* Jest to minerał o barwie brązowej, gęstości 2,45 g/cm³, pH 4÷6, i składzie [% mas.]: 72 – SiO₂, 14,3 – Al₂O₃, 2,2 – Na₂O+K₂O, 2 – Mg, 1,7 – Fe₂O₃ [Karta charakterystyki, *Bentonit*].

Przygotowanie dyspersji i nakładanie powłok

Wodne kompozycje akrylowe składały się 100 cm³ roztworu dyspersji *Acronal LR 9014* z zawartością kolejno 2, 4, 6, 8, 10% mas. środka powierzchniowo czynnego *Sulfobursztynianu N-5* w stosunku do ilości kopolimeru oraz stałą ilością zagęszczacza, 1g *Bentonitu*. Kompozycje polimerowe sporządzono przez zmieszanie stałej ilości roztworu dyspersji akrylowej z określoną ilością środka powierzchniowo czynnego i tę samą zawartością zagęszczacza. Proces homogenizacji przeprowadzono przy użyciu homogenizatora laboratoryjnego typu *IKA-ULTR-TURRAX T-25*, z mieszadłem typu *IKA-S25N-18G*, o szybkości obrotowej mieszadła około 2,5÷3 tys. obr/min, w czasie 20 minut [Huck-Iriart, 2014]. Przygotowane kompozycje poddano sedymentacji. W tym celu umieszczono dyspersje w cylindrach sedymentacyjnych o pojemności 50 cm³ na okres siedmiu dni. Sporządzono także powłoki, przez naniesienie kompozycji lakierowych na podłoża stalowe, drewniane, szkło oraz folie PP. Formowanie błon następowało w temp. pokojowej. Uzyskane powłoki poddano badaniom wytrzymałości mechanicznej i chemicznej.

Badania właściwości dyspersji akrylowej

Charakterystyka właściwości dyspersji akrylowej z odpowiednią ilością środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza obejmowała badania: sedymentacyjne, wiskozymetryczne i tensjometryczne. Przebiedzano układy świeże oraz po tygodniowej ekspozycji sedymentacyjnej.

Stopień stabilności θ obliczono na podstawie odczytanej z cylindra sedymentacyjnego określonej objętości fazy stabilnej układu dyspersyjnego:

$$\theta = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$V_1 = V_0 - v \quad (2)$$

gdzie:

v – objętość fazy stabilnej, [cm³].

V_0 – objętość fazy wyjściowej, [cm³],

V_1 – równowagowa objętość fazy stabilnej po sedymentacji, [cm³]

Lepkość określono za pomocą wiskozymetru kapilarnego *Ubbelohde'a*. Szczegółowy sposób wyznaczania lepkości wraz z obliczeniami omawianych wielkości scharakteryzowano w pracach [Makarewicz 2005; Zalewska 2007]. Badania wiskozymetryczne pozwoliły na wyznaczenie wielkości cząstek dyspersji, jak również stałej *Hugginsa* charakteryzującej wielkość oddziaływań w danym układzie powierzchni cząstek polimeru ze środowiskiem rozpraszającym.

Napięcie powierzchniowe wyznaczono za pomocą wagi skręceń *du Nouy'a* [Broniewski, 2000]. Badania układów prowadzono krótko po procesie dyspergowania oraz po 7 dniach ekspozycji.

Badania właściwości uzyskanych powłok lakierowych

Powłoki lakierowe utworzono przez naniesienie pędzlem kompozycji lakierowej na powierzchnie szklane, stalowe, drewniane oraz folię PVC. Formowanie powłoki następowało w temperaturze pokojowej. Badania właściwości mechanicznych powłok na płytkach metalowych prowadzono wg znormalizowanych metod: wygląd powłoki (ocena wizualna), grubość za pomocą elektronicznego miernika grubości *Testan DT-856* wg [PN-EN ISO 2178, 1998], twardość względną wahadłową na płytkach stalowych wg [PN-EN ISO 1522, 2008], odporność na tłoczenie wg [PN-EN ISO 1520, 2007], przyczepność do podłoża stalowych wg [PN-EN ISO 2409, 2013], odporność na uderzenie wg [PN-EN ISO 6272-2, 2011], odporność na zarysowanie wg [PN-EN ISO 1518, 2000], odporność na wymywanie,

obliczając procentową zmianę masy próbki po ekspozycji w wodzie destylowanej [Broniewski i in., 2000], odporność na działanie płynów wg [PN-EN ISO 2812, 2012].

Wyniki i dyskusja

Na podstawie badań sedymentacyjnych stwierdzono rozdział układu na dwie fazy. Warstwę górną stanowiła faza stabilna wodnej dyspersji, natomiast w warstwie dolnej wytrącił się osad. Z objętości fazy stabilnej obliczono stabilność układu θ .

Badania wiskozymetryczne pozwoliły na określenie lepkości, na podstawie której wyznaczono wielkości cząstek dyspersji wyrażoną przez graniczną liczbę lepkościową (GLL) oraz stałą oddziaływań *Hugginsa* k_H . Przeprowadzono także badania napięcia powierzchniowego σ . Badaniu poddano dyspersje świeże oraz fazy stabilne dyspersji w stanie równowagi sedymentacyjnej po 7 dniach. Wyniki uzyskanych badań zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Wyniki badań stabilności dyspersji akrylowej *Acronal LR 9014*, z dodatkiem anionowego środka powierzchniowo czynnego *Sulfobursztynianu N-5* i nieorganicznego zagęszczacza, *Bentonitu*

SPC, [%]	Osad, [cm ³]	Stabilność, [%]	Wielkość cząstek, GLL, [cm ³ /g]		Stała <i>Hugginsa</i> , [k _H]		Napięcie powierzchniowe, σ [mN/m]	
			przed	po 7 dniach	przed	po 7 dniach	przed	po 7 dniach
2	2	98	0,12	0,12	0,78	0,78	37	32
4	3	97	0,13	0,20	0,28	0,39	33	30
6	4	96	0,14	0,17	0,05	0,06	31	30
8	8	92	0,19	0,23	0,20	0,26	30	29
10	9	91	0,28	0,33	0,21	0,25	29	26

Badania wiskozymetryczne wykazały, że wartość GLL rośnie w miarę wzrostu ilości SPC w układzie. Jednakże wartości dla fazy stabilnej i dyspersji świeżej są do siebie zbliżone, co wskazuje na wysoką stabilność układu, gdyż nie następuje proces agregacji cząstek. Najprawdopodobniej cząsteczki dyspersji zaadsorbowały na swojej powierzchni środek powierzchniowo czynny, który z kolei przyłączył do siebie cząsteczki zagęszczacza. Stała *Hugginsa* przyjmuje wartości dodatnie. Świadczy to o oddziaływaniach typu hydrofilowego, pomiędzy powierzchnią cząstek dyspersji, a środowiskiem dyspersyjnym. Niewielkie zmiany napięcia powierzchniowego układu świadczą o jego wysokiej stabilności. Potwierdzają to także uzyskane wysokie wartości stabilności poszczególnych układów. Ze wzrostem ilości SPC zwiększa się ilość powstałego osadu.

W celu określenia właściwości użytkowych kompozycji lakierowych przebadano uzyskane z nich powłoki nałożone na różnego rodzaju podłoża. Na płytках metalowych zauważono, że powłoki z 8 i 10% zawartością SPC odznaczały się doskonałą adhezją do podłoża stalowego. Pozostałe były kruche, nie tworzyły zwartej warstwy z podłożem. W związku z tym do badań fizykomechanicznych użyto tylko płytki z powłoką, w której zawartość SPC wyniosła 8 i 10%. Wyniki badań przedstawiono w tab. 2.

Tab. 2. Wyniki badań fizykomechanicznych błon otrzymanych z dyspersji akrylowej z dodatkiem 2 i 8 % SPC oraz nieorganicznego zagęszczacza

SPC [%]	Grubość, [μm]	Twardość względna	Tłoczność, [mm]		Przyczepność	Zarysowanie, [g]		Uderzenie, [cm]
			powłoka	płytki		Powierzchnia	Podłoże	
8	27	0,24	10,5	11	0	400	500	50
10	32	0,23	8,5	9,3	0	250	400	30

Powłoki lakierowe zawierające 8 i 10% mas. SPC wykazały bardzo dobrą przyczepność do podłoża stalowego oraz wysoką odporność na uderzenie. Okazały się znacznie mniej odporne na zarysowanie. Twardość względna błon była praktycznie taka sama. Wzrost zawartości SPC wpłynął nieznacznie na tłoczność. Uzyskane wartości pęknięć powłok były do siebie bardzo zbliżone. Zarówno powłoka

z 8%, jak i 10% zawartością SPC w układzie nie uległa pęknięciu jednocześnie z metalowym podłożem.

Bardzo dobra przyczepność powłok lakierowych do podłoża szklanego pozwoliła na określenie ich odporności na wymywanie. W tym celu płytki szklane z powłoką poddano 24 godzinnej ekspozycji w wodzie destylowanej. Niewielki procentowy ubytek masy poszczególnych błon wynoszący dla błony zawierającej 2% SPC 0,05, a pozostałych 0,02 świadczy o dobrej mieszalności składników dyspersji i ich właściwym usieciowaniu podczas schnięcia powłoki. Można zatem stwierdzić, że powłoki tego typu są odporne na czynniki zewnętrzne. W celu potwierdzenia dobrych właściwości badanych powłok lakierowych na czynniki środowiskowe przeprowadzono badania odporności na działanie płynów. Badaniom poddano powłoki nałożone na drewno i na fragment planeki samochodowej z PVC. Praktycznie wszystkie powłoki odznaczały się wysoką odpornością na działanie acetonu, wina, mleczka typu *Cif*, wody i oleju. Nie zauważono widocznych zmian na powierzchni powłoki. Jedynie na powłokach z 2,4 i 6% SPC narażonych na działanie spirytusu oraz kawy i herbaty zauważono widoczne zmiany struktury powierzchni. Powłokę nałożoną na fragmencie planeki samochodowej potraktowano dodatkowo 5% NaOH. Powierzchnia pozostała nieuszkodzona, brak było widocznych zmian.

Wnioski

Dyspersja akrylowa *Acronal LR 9014* stabilizowana anionowym środkiem powierzchniowo czynnym *Sulfobursztynian N-5* i nieorganicznym zagęszczaczem *Bentonit* jest wyrobem nadającym się jako wymalowania na drewno i powierzchnie z tworzyw sztucznych.

Niska adhezja do metalu nie pozwala na zastosowanie przebadanych układów do pokryć elementów stalowych.

Takie cechy jak: wysoka stabilność, odporność na działanie płynów, odporność na wymywanie, pozwalają przede wszystkim na szerokie zastosowanie tego typu kompozycji na elementy do użytku zewnętrznego, narażone na czynniki atmosferyczne, takie jak opady, zmienne temperatury, a także na czynniki chemiczne.

LITERATURA

- Broniewski T, Kapko J., 2000. *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa
- Geurts J., Bouman J., Overbeek A., 2008, New waterborne acrylic binders for zero VOC paints J. Coat. Technol. Res., 5, nr 1, 57–63. DOI 10.1007/s11998-007-9036-x
- Huck-Iriart C., Rincón-Cardona J.A., Herrera M.L., 2014, Stability of whey protein concentrate/sunflower oil emulsions as affected by sucrose and xanthan gumfood, *Bioprocess Technol.*, 7, 2646–2656, DOI 10.1007/s11947-014-1290-1
- Karta charakterystyki: *Acronal LR 9014* (05.1015) <http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/FunctionalPolymers/info/BASF/PRD/30157491>
- Karta charakterystyki: *Sulfobursztynian N-5*, (04.2015) http://www.pccexol.eu/bazy/exol.nsf/products/pl/Sulfobursztynian_N5
- Karta charakterystyki: *Bentonit*, (05.2015), <http://www.zebiec.pl/pl/oferta/produkcja-przerobcza/bentonity>
- Kowalik J., Zalewska A., 2015. Termomechaniczne właściwości powłok akrylowych. *Inż. Ap. Chem.*, 54, nr 5, 261-262
- Kuczyńska H. Płaczkiewicz K., 2008 Zabezpieczanie termoizolacyjnych pianek poliuretanowych przed działaniem warunków atmosferycznych, *Ochrona przed korozją*, nr 6, 253-258
- Makarewicz E., Zalewska A., 2005. Badania właściwości wodnych dyspersji plastizoli PVC stabilizowanych różnymi sposobami, *Chemik*, 58, 1, 16-21
- Zalewska A., 2007, *Stabilność i właściwości reologiczne wodnych dyspersji ksylenowych roztworów wybranych kopolimerów akrylowych*. Praca doktorska, UTP, Bydgoszcz
- PN-EN ISO 2178:1998, *Powłoki niemagnetyczne na podłożu magnetycznym - Pomiar grubości powłok - Metoda magnetyczna*
- PN-EN ISO 1522:2008, *Farby i lakiery - Badanie metodą tłumienia wahadła*
- PN-EN ISO 1520:2007, *Farby i lakiery - Badanie tłoczności*
- PN-EN ISO 2409:2013-06, *Farby i lakiery - Badanie metodą siatki nacięć*
- PN-EN ISO 6272-2:2011, *Farby i lakiery - Badania nagłego odkształcenia (odporność na uderzenie) - Część 2: Badanie za pomocą spadającego ciężarka, wgłębnik o małej powierzchni*
- PN-EN ISO 1518:2000, *Farby i lakiery - Próba zarysowania*