

Joanna KOWALIK, Anna ZALEWSKA

e-mail: joanna.kowalik@utp.edu.pl

Zakład chemii materiałów i powłok ochronnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Termomechaniczne właściwości powłok akrylowych

Wstęp

W ostatnich latach nastąpił dynamiczny rozwój technologii produkcji ekologicznych wyrobów malarskich. Należą do nich między innymi wodorozcieńczalne materiały malarskie, termoplastyczne oraz termoutwardzalne dyspersje polimerów akrylowych. Wyroby te spełniają funkcje ochronne, izolacyjne i dekoracyjne. Głównymi odbiorcami farb i lakierów jest budownictwo, przemysł samochodowy, meblarski i in. Największy udział w rynku mają wodorozcieńczalne wyroby na bazie polimerów akrylowych lub winylowych. Niewątpliwymi zaletami tych materiałów malarskich są: wysoka stabilność układu, znacząca odporność na czynniki zewnętrzne, bardzo dobry połysk, oraz wysoka żywotność powłoki. W związku z tym, wykorzystuje się je do uzyskiwania wysokiej klasy powłok o dobrych właściwościach fizykomechanicznych i fizykochemicznych [Spychaj i Spychaj, 1998; Zalewska i Kowalik, 2015].

Ze względu na duży udział wody w tych wyrobach istnieje konieczność zabezpieczenia ich przed działaniem mikroorganizmów. Dodaje się do nich różnego rodzaju biocydy, aby zapobiec degradacji biologicznej wyrobu. Hamują one rozwój grzybów powodujących pleśnienie, siniznę czy rozkład drewna [Garjic i Jain, 2003; Ślusarczyk i Kuczyńska, 2004; Zabielska-Matejuk, 2008]. Do nowych biocydów stosowanych do ochrony drewna należą m.in. azotany benzalkoniowy i didecyldimetyloamoniowy.

Większość kompozycji mających znaczenie w technice jest heterogeniczna mikroskopowo i homogeniczna makroskopowo, ma cząstki fazy rozproszonej o rozmiarach poniżej 1µm. Niestabilność koloidów jest spowodowana ich dużą swobodną energią powierzchniową. Odporność termiczna polimerów jest ważnym parametrem zarówno dla technologów jak i użytkowników. Kluczowym problemem jest tu określenie temperatury, w której polimer może być użytkowany bez zmiany swych właściwości [Powłoki, 1983; Lautenschläger i in., 2007].

W pracy przedstawiono wyniki badań termomechanicznych powłok akrylowych otrzymanych z wodnych kompozycji z zastosowaniem cieczy jonowej azotanu didecyldimetyloamoniowego.

Badania doświadczalne

Materiały wykorzystane do badań:

- wodna dyspersja akrylowa o nazwie *Alberdingk AC 2514*,
- ciecz jonowa – azotan didecyldimetyloamoniowy [DDA][NO₃], wyprodukowana została w *Przedsiębiorstwie Innowacyjno-Wdrożeniowym Delta* w Śremie według sposobu opracowanego w *Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej*,
- zagęszczacz poliuretanowy *DSX 1514*, wyprodukowany przez *IMCD Polska Sp. z o.o.* Miał on postać lepkiej cieczy o lekkim zapachu i mlecznej barwie. W temp. 20°C jego gęstość wynosiła 1,06÷1,075 g/cm³, a lepkość zawierała się w granicach 2000÷5000 mPas,
- środek powierzchniowo czynny – oksyetylenowany kwas stearynowy *Rokacet S-24*, wyprodukowany w *PCC Exol SA* w Brzegu Dolnym

Wybrane właściwości stosowanych odczynników przedstawiono w tab. 1÷3.

Tab. 1. Właściwości wodnej dyspersji *Alberdingk AC 2514*

Wygląd dyspersji	biała ciecz
Temperatura wrzenia, [°C]	100
pH	7,0÷8,0
Lepkość w temp. 20°C, [mPas]	30±300
Gęstość w temp. 20°C, [g/cm ³]	1,05

Tab. 2. Wybrane właściwości azotanu didecyldimetyloamoniowego [DDA][NO₃]

Oznaczenie	[DDA][NO ₃]
Wygląd cieczy jonowej	ciecz o konsystencji żelu, bezbarwna, mętna
Napięcie powierzchniowe σ, [mN/m]	29
Graniczna liczba lepkościowa GLL, [cm ³ /g]	1,0159

Metodyka. Badaniom poddano wodne dyspersje akrylowe, które różniły się składem ilościowym cieczy jonowej – azotanu didecyldimetyloamoniowego przy stałej ilości *SPC* i zagęszczacza *DSX 1514*. Metody badań i właściwości dyspersji opisano w pracy [Kowalik i Zalewska, 2015].

Tab. 3. Właściwości *SPC* oksyetylenowanego kwasu stearynowego (*Rokacet S-24*)

Wzór	C ₁₆ H ₃₃ COO(CH ₂ CH ₂ O) ₂₄ H
Masa cząsteczkowa, [g/mol]	1326
Równowaga hydrofilowo-hydrofobowa HLB	16
Kryt. stężenie tworzenia miceli, C _{CMC} ·10 ³ , [mol/dm ³]	0,4
GLL, [cm ³ /g]	0,0014

W celu określenia temperatury mięknienia i stopienia deformacji otrzymanych błon wykonano badania termomechaniczne. Przeprowadzono je w konsystometrze *Höpplera* pod obciążeniem 475 g. Wyniki pomiaru odczytywano co 2°C. Jedna podziałka odpowiada 0,01 mm zagłębienia wglębniaka.

Odporność błon na wymywanie przeprowadzono za pomocą ekstrakcji wodnej. Płytki szklane z utworzoną błoną zanurzono w naczyniu wypełnionym określoną objętością wody destylowanej na okres 7 dni. Po tym czasie płytki wysuszone w temperaturze około 90°C do uzyskania stałej masy. Ubytek masy określono metodą wagową:

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (1)$$

gdzie:

m_0 – masa płytki z błoną przed ekstrakcją

m_1 – masa płytki z błoną po ekstrakcji.

Stężenie cieczy jonowej w wodzie poekstrakcyjnej wyznaczano za pomocą spektrofotometru *UV-VIS 7315* firmy *Jenway*.

Wyniki i dyskusja

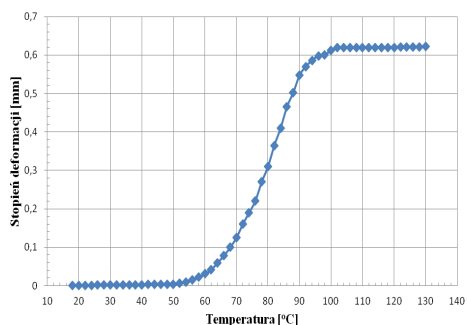
Badaniom poddano wybrane błony, które charakteryzowały się najlepszymi właściwościami fizykomechanicznymi. W tab. 4 przedstawiono składy dyspersji wytypowanych błon.

Wiele produktów wykazuje właściwości plastyczne, których nie da się scharakteryzować za pomocą pomiarów lepkości. Należą do nich nakładające się wzajemnie właściwości, takie jak: lepkość, odkształcenie w czasie, moduł odkształcenia czy sprężystość.

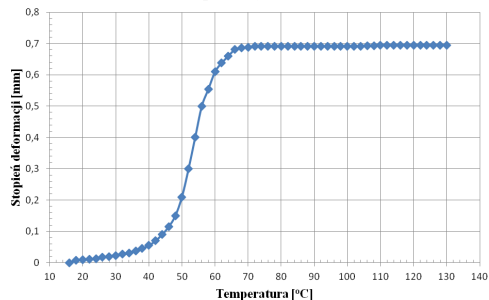
Krzywe zależności deformacji błony od temperatury dla badanych układów dyspersyjnych przedstawiono na rys. 1÷3.

Tab. 4. Składy ilościowe i procentowe otrzymanych dyspersji wodnych

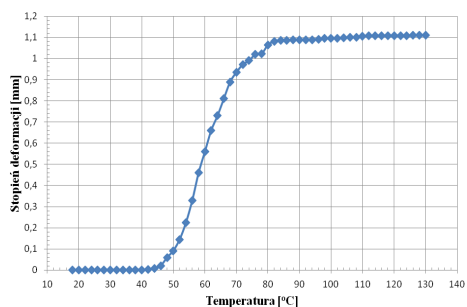
Parametr	Numer błony				
	1	2	3	4	
Ilość <i>SPC</i> w dyspersji	[%mas.]	5	5	5	5
	[g/cm ³]	0,139	0,139	0,139	0,139
Ilość cieczy jonowej w dyspersji	[% mas.]	0,5	1	1,5	2
	[g/cm ³]	6,75	13,14	20,2381	26,9841
Ilość zagęszczacza w dyspersji	[g]	0,3	0,3	0,3	0,3



Rys. 1. Wykres zależności deformacji błony polimeru akrylowego AC2514 od temperatury – błona wzorcowca



Rys. 2. Wykres zależności deformacji błony z dyspersji wodnej polimeru akrylowego AC2514 z dodatkiem 5% mas. Rokacetu S-24 i 1,5% mas. azotanu didecyldimetyloamoniowego od temperatury



Rys. 3. Wykres zależności deformacji błony z dyspersji wodnej polimeru akrylowego AC2514 z dodatkiem 5% mas. Rokacetu S-24 i 1,5% mas. azotanu didecyldimetyloamoniowego od temperatury – błona po ekstrakcji wodnej

Badania termomechaniczne. Temperatura mięknięcia świadczy o ruchliwości segmentów polimerowych czyli o przejściu tych segmentów w kierunku płynięcia. Z przedstawionych wykresów wynika, że dodatek azotanu didecyldimetyloamoniowego, SPC i zagęszczacza poliuretanowego ma wpływ na zmiany temperatury mięknięcia błon jak i na stopień jej deformacji. Spadek temperatury mięknięcia badanych błon prawdopodobnie spowodowany jest tym, że mniejsze cząsteczki zagęszczacza wchodzą między łańcuchy polimeru powodując jego uplastycznienie. Stwierdzono także, że ze wzrostem zawartości cieczy jonowej obniża się temperatura mięknięcia błony. Jest ona najniższa dla błony o zawartości 5% mas. oksyetylenowanego kwasu stearynowego z 1,5% mas. azotanu didecyldimetyloamoniowego i 0,3 g zagęszczacza poliuretanowego i wynosi 24÷42°C. Dodatek azotanu didecyldimetyloamoniowego, oksyetylenowanego kwasu stearynowego i zagęszczacza poliuretanowego spowodował spadek temperatury mięknięcia błon o około 20 do 30°C w stosunku do błony wzorcowej. Najwyższą wartość temperatury mięknięcia 46÷48°C wyznaczono dla błony poddanej ekstrakcji wodnej o składzie 5% mas. oksyetylenowanego kwasu stearynowego z 0,5% mas. azotanu didecyldimetyloamoniowego i 0,3 g zagęszczacza.

Odporność błon na wymywanie. Stopień deformacji jest znacznie wyższy dla powłok, które zostały poddane ekstrakcji wodnej. Ekstrakcja powłok w zimnej wodzie spowodowała częściowe wymywanie niezwiązanych w czasie schnięcia powłoki środka powierzchniowego

wo czynnego oraz cieczy jonowej. Ten proces przyczynił się do obniżenia temperatury mięknięcia tych błon. W przypadku dyspersji świeżych zarówno temperatura mięknięcia jak i stopień deformacji są znacznie mniejsze niż dla błon po ekstrakcji wodnej. Wyniki badań konsystometrycznych badanych błon zostały przedstawione w tab. 5.

Tab. 5. Wyniki badań konsystometrycznych

Numer błony	Zakres temperatury mięknięcia, [°C]	Stopień deformacji, [mm]
Błona wzorcowca	56÷62	0,597
Błony po ekstrakcji wodnej		
1	46÷58	0,867
2	36÷46	0,808
3	46÷48	1,044
4	44÷46	0,503
Błony świeże		
1	30÷45	0,490
2	26÷46	0,470
3	24÷42	0,669
4	30÷44	0,539

Proces ekstrakcji spowodował częściowe usunięcie z powierzchni powłoki cieczy jonowej i SPC. Spowodowało to, że stała się ona chropowata i nierówna, a zarazem elastyczna i ciągliwa. Błony świeże naniesione na płytkach metalowych były twarde, kruche, a ich powierzchnia gładka i błyszcząca. Wymywanie cieczy jonowej i środka powierzchniowego z błony spowodowało podwyższenie temperatury mięknięcia błon. Tak znaczna różnica temperatur może mieć wpływ na ograniczenia możliwości ich zastosowania.

Tab. 6. Ubytek masy po ekstrakcji wodnej błon naniesionych na płytki szklane

Parametr	Numer błony			
	1	2	3	4
Ubytek masy po ekstrakcji, [%]	5,0584	3,1549	2,7924	2,3729
Ilość cieczy jonowej w wodzie po ekstrakcji, [%]	1,0637	0,5329	0,3032	0,1744

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań powłok akrylowych można stwierdzić, że dodatek azotanu didecyldimetyloamoniowego, oksyetylenowanego kwasu stearynowego i zagęszczacza poliuretanowego mają wpływ na właściwości termomechaniczne otrzymanych błon.

Wraz ze wzrostem zawartości cieczy jonowej [DDA][NO₃] w dyspersji wodnej temperatura mięknięcia i stopień deformacji błony ulega zmniejszeniu. Najwyższą wartość temperatury mięknięcia wynoszącą 30÷45°C posiada błona otrzymana z dyspersji akrylowej z dodatkiem 0,5% mas. azotanu didecyldimetyloamoniowego, 5% mas. Rokacetu S-24 i 0,3g zagęszczacza poliuretanowego.

Stopień deformacji jest najmniejszy dla świeżych błon, natomiast większy dla błon poddanych ekstrakcji. Tak niskie wartości temperatur mięknięcia błon ograniczają jej praktyczne zastosowanie.

LITERATURA

- Garije S.S., Jain V.K., 2003. Chemistry of arsenic, antimony and bismuth compounds derived from xanthate, dithiocarbamate and phosphorus based ligands. *Coord. Chem. Rev.*, **236**, 35-56. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00159-5
- Kowalik J., Zalewska A., 2015. Właściwości fizykochemiczne powłok akrylowych z dodatkiem azotanu didecyldimetyloamoniowego, *Przem. Chem.* (w druku)
- Lautenschläger K.-H., Schröter W., Wanninger A. 2007. *Nowoczesne compendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa
- Powłoki malarsko-lakiernicze, 1983. Praca zbiorowa. *Poradnik*, WNT, Warszawa
- Spychaj T., Spychaj S., 1996. *Farby i lakiery wodorocieńcinalne*, WNT, Warszawa
- Ślusarczyk A., Kuczyńska H., 2004. Ochrona tworzyw sztucznych i farb przed działaniem mikroorganizmów. *Polimery*, **49**, nr 9, 589-594
- Zabielska – Matejuk J., 2008. Przedłużanie trwałości drewna i materiałów drewnopochodnych. *Gazeta Przemysłu Drzewnego*, 2, 12
- Zalewska A., Kowalik J., 2015. Dyspersje akrylowe w przemyśle spożywczym - właściwości i zastosowanie. *Inż. Ap. Chem.*, **54**, nr 5, 290-291