

Kryteria doboru kompozycji lakierowej na powierzchnie drewniane z wodnych dyspersji polimerów akrylowych

Anna ZALEWSKA, Joanna KOWALIK - Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 321-328

Wprowadzenie

Dyspersje polimerowe, w tym dyspersje kopolimerów akrylowych, są ważnym surowcem do produkcji materiałów cieńko-powłokowych, takich jak farby i lakiery. Wykorzystanie wodnych dyspersji polimerów jako substancji błonotwórczych w materiałach malarskich pozwala w znacznym stopniu rozwiązać problemy ochrony środowiska, a także istotnie obniżyć wartość materiału malarskiego. Jako spoiwo do nowoczesnych wyrobów lakierowych na elementy drewniane stosuje się dyspersje akrylowe, emulsje alkiłowe, dyspersje poliuretanowe i poliuretanowo-akrylowe. Ze względu na odporność chemiczną, odporność na warunki zewnętrzne oraz zróżnicowanie cech mechanicznych, akrylany są często stosowane w dyspersjach znajdujących swoje zastosowanie w chemii drewna [1 ÷ 6].

Dobór odpowiednich składników farby ma istotne znaczenie w procesie aplikacji. W zależności od sposobu nakładania kompozycji lakierowej, musi ona mieć odpowiednią lepkość. Rozpatrywane układy dobierane były w celu zastosowania aplikacji typu natrysk *air mix*, *airless*, elektrostatyka. Dobór metody uwarunkowany jest rodzajem malowanych elementów drewnianych. Pozwala to na uzyskanie powłoki lakierowej dobrej jakości, równomiernie nałożonej na całym elemencie [7].

Proces tworzenia powłok ochronnych z wodnych dyspersji polimerów polega na łączeniu się cząstek fazy dyspersyjnej, z jednoczesnym usunięciem środowiska dyspersyjnego i utworzenia szczelnej błony. Wiadomo, że nie wszystkie dyspersje polimerów podczas schnięcia na powietrzu w temperaturze pokojowej (ok. 20°C) są zdolne do tworzenia homogenicznych, zwartych błon. Taką zdolność mają tylko dyspersje, w których polimer znajduje się w wysokoplastycznym lub lepkopłynnym stanie, to znaczy powyżej temperatury zeszklenia polimeru. Zatem, bardzo istotnym parametrem wyrobu lakierowego jest czas schnięcia powłoki. Powłoka tworzy się wskutek fizycznego odparowania składników lotnych (woda i rozpuszczalniki koalescencyjne). Dzięki szybkiemu procesowi schnięcia, otrzymuje się powłokę o dobrych właściwościach użytkowych. Formowanie powłoki lakierowej na drewnie odbywa się w temperaturze otoczenia. W przypadku wyrobów lakierowych stosowanych na drewno bardzo ważna jest także zdolność wnikania spoiw w strukturę drewna. Stąd istotny jest dobór odpowiednich składników kompozycji lakierowej w celu uzyskania idealnej powłoki. Przebadane kompozycje przeznaczone zostały do malowania elementów drewnianych, takich jak krzesła i meble skrzyniowe [8, 9].

Część doświadczalna

Materiały i substancje pomocnicze

- Żywica akrylowa wodorozcieńczalna „AC 2514” o suchej masie w granicach 42-44%, lepkości 30-300 mPas, pH 7-8, MTTF = 43°C i twardości Koeniga = 105 s., produkcji Alberdingk Boley
- Zagęszczacze poliuretanowe: „Cognis DSX 1514”, „Cognis DSX 3290”, produkty firmy Cognis

- Zagęszczacz nieorganiczny kaolin „ASPI70” wielkości ziarna 0,4 μm, produkt firmy BASF
- Zagęszczacze nieorganiczne: montmorylonit „Opitgel CL” oraz „Optigel WA”, minerały należące do grupy minerałów ilastych, posiadające bardzo dobre właściwości adsorpcji wody
- Koalescent metoksydipropanol (eter monometylowy glikolu di propylenowego) o temperaturze wrzenia 190°C, gęstości 0,899-0,904 w 20°C i bardzo dobrej mieszalności z wodą, dystrybutor Brenntag Polska
- Koalescent „Solvenon DPnB” (eter n-butyłowy glikolu di propylenowego), o temperaturze wrzenia 229°C, gęstości 0,9-0,92 w 25°C, produkcji BASF
- Koalescent „BG” (eter butylowy glikolu etylenowego), o temperaturze wrzenia 170°C, gęstości 0,899-0,904 w 20°C i nieograniczonej mieszalności z wodą, dystrybutor Brenntag Polska
- Zwilżacze: „Byk333” (polidimetylosiloksan polieterowy), „Byk 349” (siloksan polieterowy), środki poprawiające gładkość powłoki, wpływające na poprawę odporności powłoki na sklepanie, produkty firmy BYK Chemia
- Zwilżacze „Wet 270”, „Wet 280” (kopolimery siloksanu polieterowego), wysoce wydajne zwilżacze zapobiegające powstawaniu kraterów, produkcji Evonik Tego Chemie
- Zwilżacz „SilcoFLWK-134” (kopolimer siloksanu polieterowego), wysoce wydajny zwilżacz, poprawiający płynięcie i poziomowanie, produkcji Silcona
- Środki przeciwpienne „Airex 902W”, „Airex 902W”, „Foamex 820”, „Drewplus TS4481”, (kopolimery siloksanu polieterowego), przeciwdziałają tworzeniu się mikro i makro piany, produkty firmy Evonik Tego Chemie oraz Ashland
- Środek matujący „Acematt 520” (tlenek krzemu), krzemionka strąceniowa o ziarnie otoczonym tworzywem i wielkości 6,5 μm produkcji Evonik Industries
- Modyfikowany wosk parafinowy „Ultralube E359”, „Ultralube D1312”, poprawiające gładkość powłoki, odporność na działanie wody, produkcji KEIM-ADDITEC
- Fluorosurfaktant-zonyl, zapewniający odporność na zabrudzenia, działanie wody i olejów.

Metodyka badań farb i powłok

- oznaczania lepkości farb dokonywano wg PN-81/C-81508, mierząc czas wypływu (w sekundach) z kubka wypływowego z dyszą o średnicy 4 mm
- oznaczanie twardości powłok za pomocą wahadła wg PN-EN ISO 1522
- odporność na zarysowanie mierzono wg PN-65/C-81527
- przyczepność do podłoża drewnianych i stalowych określono wg PN-80/C-81531, wykonując siatkę nacięć za pomocą noża krążkowego Petersa
- badanie odporności powłoki lakierowej na działanie płynów, wg PN-EN ISO 2812:2008.

Przygotowanie próbek do badań polegało na aplikacji dwóch warstw badanego lakieru na wybarwioną ciemnym kolorem formatkę (fornir bukowy) lub masyw bukowy. Tak przygotowany materiał poddawany był schnięciu w temperaturze pokojowej przez okres 7 dni, po czym prowadzono badania fizykochemiczne, polegające na działaniu różnych płynów przez założone okresy czasu. Ocenę zniszczenia powłoki oceniono wg skali: – brak widocznych zmian; – nieznaczna zmiana połysku i/lub barwy, widoczna jedynie pod pewnym kątem obserwacji; – umiarkowana zmiana połysku i/lub barwy; – wyraźna zmiana połysku i/lub barwy, bez zmiany struktury powierzchni; powierzchnia uszkodzona, np. pęcherze, powierzchnia częściowo lub całkowicie usunięta.

Sposób przygotowania farb i powłok

Przygotowano kompozycję lakierową wprowadzając do naczynia odpowiednie ilości żywicy akrylowej wraz z niamiarami pozostałych składników (niektóre składniki przygotowano wcześniej i wprowadzono w postaci domieszek, co ułatwiło sposób ich dozowania do układu). Całość dyspergowano za pomocą disolwera Disperlux Green 037. Prędkość mieszania wynosiła 1200 obr./min. w czasie 45 minut. Tak przygotowaną farbę наносzono aplikatorem na podłoże metalowe oraz drewniane, i poddawano aklimatyzacji przez okres 7 dni, aż do momentu całkowitego wyschnięcia błony w temperaturze pokojowej. Uzyskane powłoki poddano opisanym wcześniej badaniom.

Wyniki badań i ich omówienie

W tablicach 1 ÷ 3 zawarto składy wybranych farb. Kompozycje zestawione w tablicach 1 ÷ 3 charakteryzują się znacznym udziałem wagowym kopolimeru akrylowego AC 2514 w stosunku do pozostałych składników dyspersji.

Tablica 1

Wybrane wodorozcieńczalne powłokowe kompozycje akrylowe na meble skrzyniowe

Skład dyspersji	Dyspersja nr 1 % wag.	Dyspersja nr 2 % wag.	Dyspersja nr 3 % wag.
AC 2514	56	50	55,6
Metoksydipropanol	2,94	1,7	1,7
Solvenon DPnB	2,4	1,4	1,4
Foamex 810	0,20	0,2	0,2
Silco FLW 134	0,30	0,3	0,3
Woda zdem.	30,0	38,1	38,1
AMP 90	0,2	0,2	0,2
Acematt OK 520	0,6	0,6	1,0
Ultralube D 1320	6,0	6,0	-
Cognis DSX 1514	0,51	0,34	0,34
Cognis DSX 3290	0,60	0,52	0,56
Glide 482	0,2	0,2	0,2
Zonyl FS 610	0,05	0,3	0,3
Airex 901 W	-	0,05	0,05

Tablica 2

Wybrane wodorozcieńczalne powłokowe kompozycje akrylowe na krzesła ze sklejk

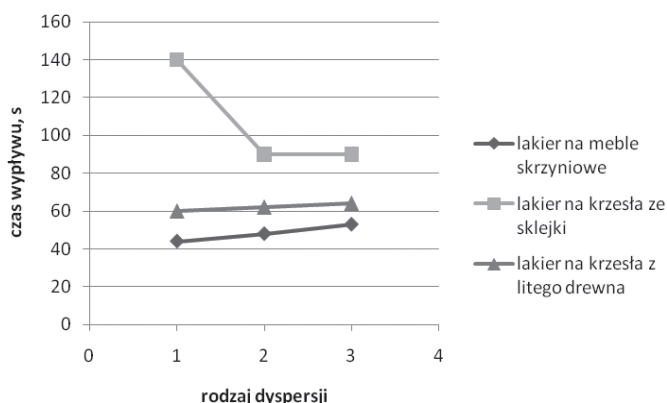
Skład dyspersji nr 4	% wag.	Skład dyspersji nr 5	% wag.	Skład dyspersji nr 6	% wag.
AC 2514	60	AC 2514	58,5	AC 2514	57,9
Metoksydipropanol	2,5	Metoksydipropanol	1,1	Metoksydipropanol	1,1
Solvenon DPnB	3,0	Solvenon DPnB	2,8	Solvenon DPnB	3,0
Silco FLW K- 134	0,4	Wet 280	0,3	Wet 280	0,31
Acematt OK. 520	1,7	Airex 901 W	0,05	Airex 901 W	0,07
ASP 170	12,0	Acemat ok. 520	0,5	Acemat ok. 520	0,5
Woda zdem.	20,1	Disperbyk	0,01	Woda zdem.	23,0
AMP 90	0,1	Woda zdem.	24	AMP 90	0,1
Byk 333	0,3	AMP 90	0,1	Optigel WA	0,8
Ultralube E359	8,0	Optigel WA	0,8	Optigel CL	0,8
Airex 901 W	0,05	Optigel CL	0,8	Metoksydipropanol	1,4
Butyloglicol	1,4	Metoksydipropanol	1,55	Cognis DSX 3290	0,71
Cognis DSX 3290	1,0	Cognis DSX 3290	0,69	Cognis DSX 1514	0,44
Tego Glide 482	0,3	Cognis DSX 1514	0,5	Ultralube E 359	8,0
Tego Airex 902 W	0,15	Ultralube E 359	8,0	Glide 482	0,32
		Glide 482	0,3	Airex 902 W	0,22
		Airex 902 W	0,24	AC 2508	4,6

Tablica 3

Wybrane wodorozcieńczalne powłokowe kompozycje akrylowe na krzesła z litego drewna

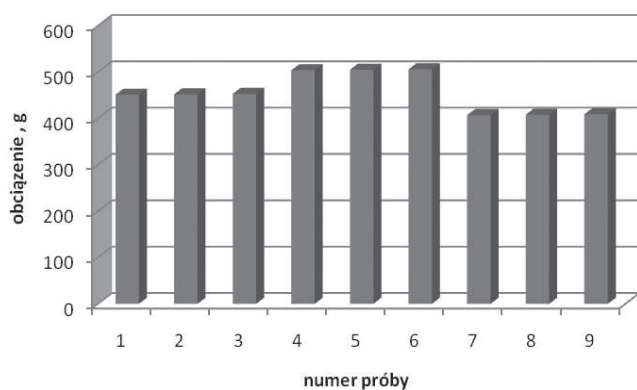
Skład dyspersji nr 7	% wag.	Skład dyspersji nr 8	% wag.	Skład dyspersji nr 9	% wag.
AC 2514	62,5	AC 2514	62,5	AC 2514	62,5
Metoksydipropanol	2,0	Metoksydipropanol	1,5	Metoksydipropanol	0,6
Solvenon DPnB	2,7	Solvenon DPnB	1,5	Solvenon DPnB	0,63
Airex 901 W	0,1	Airex 901 W	0,05	Airex 901 W	0,15
Silco FLW K- 134	0,6	Byk 349	0,19	Byk 349	0,16
Woda zdem.	28,7	Woda zdem.	28,13	Woda zdem.	28,0
AMP 90	0,1	AMP 90	0,15	AMP 90	0,15
Metoksydipropanol	1,5	BG	1,7	BG	1,7
Cognis DSX 1514	0,38	Cognis DSX 1514	0,54	Cognis DSX 1514	0,77
Cognis DSX 3290	0,6	Cognis DSX 3290	0,88	Cognis DSX 3290	1,06
Acemat ok. 520	0,5	Acemat ok. 520	0,55	Acemat ok. 520	0,5
Airex 902 W	0,15	Airex 902 W	0,05	Airex 902 W	0,2
Glide 482	0,2	Glide 482	0,36	Glide 482	0,35
		BG	1,6	BG	3,1
		Drewplus TS4481	0,2	Wet 270	0,13
		Wet 280	0,1		

Wartość lepkości względnej farb wodorozcieńczalnych, przedstawionych w tablicach 1 ÷ 3, mieściła się w szerokim zakresie – od ok. 54 s. w przypadku kompozycji na krzesła ze sklejkі do trudnej do zmierzenia kubkiem wypływowym o $\varphi = 4$ mm dużej wartości od 70-145 s., charakteryzującej kompozycję na meble skrzyniowe. Zestawienie graficzne lepkości kompozycji akrylowych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Lepkość (czas wypływu) farb akrylowych mierzonych kubkiem wypływowym wg PN-81/C-81508

Powłoki otrzymane z farb zestawionych w tablicach 1 ÷ 3, po wykonaniu siatki nacięć wg PN-80/C-81531, wykazały największą przyczepność, wynoszącą 1. Pewne zróżnicowanie właściwości badanych powłok stwierdzono podczas próby odporności powłok na zarysowanie. Największą odporność na zarysowanie wykazała powłoka z farby na krzesła ze sklejkі – próba nr 4, 5 oraz 6, a mniejszą odporność na zarysowanie wykazały pozostałe powłoki na meble skrzyniowe oraz na meble z litego drewna. Analizując skład poszczególnych kompozycji, rezultaty te korelują z zawartością spoiwa polimerowego oraz zagęszczacza w powłokach. Odporność na zarysowanie jest tym większa, im większa jest sumaryczna zawartość żywicy i zagęszczacza układzie. Odporność powłok na zarysowanie przedstawiono na rysunku 2.



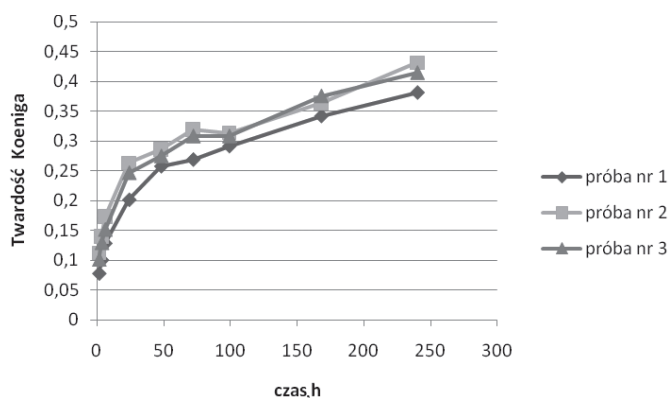
Rys. 2. Odporność na zarysowanie (wartość obciążenia) powłok akrylowych oznaczana wg PN-65/C-81527; nr farby według tablic 1 ÷ 3

W próbach odporności na działanie płynów, wszystkie badane powłoki na podłożach drewnianych zniósły pomyślnie poszczególne cykle pomiarowe. W niektórych przypadkach zaobserwowano widoczne zmiany powłok po teście. Najbardziej destrukcyjnym okazał się aceton w przypadku powłoki lakierowej na meble ze sklejkі, próbka nr 4, 5 i 6, oraz na meble z litego drewna, próbka nr 7, 8 i 9. Wyrażona zmiana połysku i barwy powłoki lakierowej nastąpiła w przypadku działania kawy, herbaty i wody na powierzchnie próbki nr 1, 7, 8 i 9. Środkiem najmniej niszczącym powierzchnie lakieru, okazał się olej jadalny, którego zastosowanie nie wywołało żadnych widocznych zmian w strukturze wszystkich badanych powłok lakierowych. Odporność powłok na działanie płynów przedstawiono w tablicy 4.

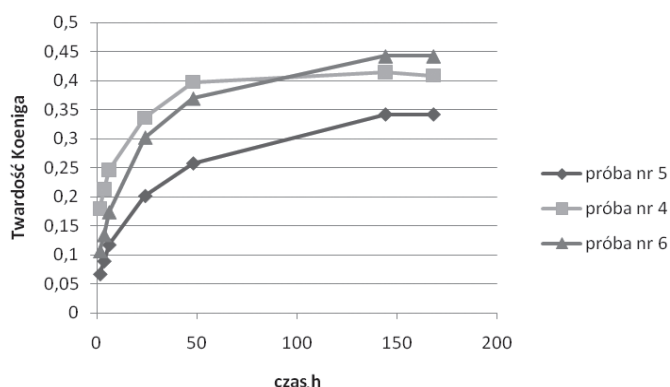
Ocena odporności powłok na działanie płynów

Rodzaj płynu	Czas działania	Stopień zmian powłoki								
		nr 1	nr 2	nr 3	nr 4	nr 5	nr 6	nr 7	nr 8	nr 9
Aceton	10"	3	3	4	5	5	4	1	5	5
Aceton	10'	3	3	4	1	1	1	2/1	2/1	5/4
Cif	16h	3	3	3	2	2	2	3	3	3
Spirytus	16h	3	2	2	3	3	2	3/4	3/4	4
Wrzątek (polany)	2	5	5	-	-	-	-	-	-	-
Wino	16h	2	5	4	5	5	3	-	-	-
Kawa	16h	2	5	3	4	5	4/5	2	2	2
Herbata	16h	2	4	3	3/4	3/4	3	2	2	2
Woda	24h	2	4	3	5	4	4	2	2	2
Olej jadalny	24h	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Szklanka z wrzątkiem	1h	4	5	5	-	-	-	-	-	-

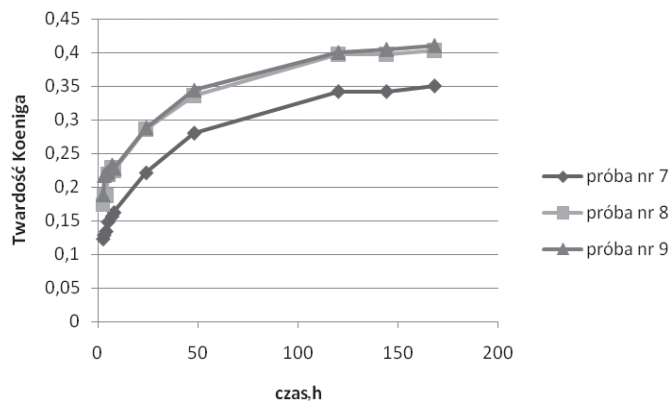
W zestawieniu wyników pomiaru twardości powłok lakierowych wykonanych z prób 1 ÷ 9 wynika, że uzasadnione było wprowadzenie do układu nieorganicznych zagęszczaczy, takich jak kaolin i montmorylonit, zawartych w dyspersji akrylowej na meble ze sklejkі. W przypadku próby 4, wprowadzenie kaolinu jako zagęszczacza zwiększyło twardość względną powłoki o ponad 50% w pierwszych godzinach sieciowania, porównując z próbą nr 5 i 6. Wprowadzenie dodatkowo, w miejsce żywicy AC 2514 żywicy AC 2508 o wysokiej MFFT, nie zmieniło twardości powłoki. Najlepsze wartości twardości względnej uzyskano zdecydowanie dla próby nr 4, której bazą podstawową była żywica akrylowa AC 2514 z dodatkiem 12% wag. kaolinu jako nieorganicznego zagęszczacza. Zmianę twardości względnej powłok od czasu przedstawiono na rysunkach 3 ÷ 5.



Rys. 3. Twardość względna powłok akrylowych określona wg PN EN ISO 1522; nr próby według tablicy 1



Rys. 4. Twardość względna powłok akrylowych określona wg PN EN ISO 1522; nr próby według tablicy 2



Rys. 5. Twardość względna powłok akrylowych określona wg PN EN ISO 1522; nr próby według tablicy 3

Wnioski

Przedstawione wyniki wskazują, że rodzaj zagęszczacza ma istotny wpływ na właściwości otrzymanych powłok. Odporność powłok na zarysowanie i działanie płynów zależy od udziału napelniacza w kompozycjach, ale także od rodzaju substancji modyfikującej. Zastosowanie dyspersji wosku w połączeniu z krzemionką do matowania pozwoliło uzyskać lepszą odporność na działanie płynów, niż zastosowanie samej krzemionki.

Analizując badanie twardości względnej dla wykonanych kompozycji lakierowych, można jednoznacznie stwierdzić, że wartość twardości wzrosła w miarę upływu czasu ekspozycji powłoki od jej naniesienia. Zmiana twardości w czasie potwierdza samo sieciujący charakter żywic, świadczy także o tworzeniu struktur przestrzennych w procesie tworzenia powłoki.

Wprowadzenie do układu powłokowego nieorganicznego zagęszczacza skutkowało przede wszystkim wzrostem ich odporności na działanie płynów, a także poprawą odporności wymalowań na zarysowanie.

Podczas badań stwierdzono, że dodatek nieorganicznego zagęszczacza w znacznym stopniu wpływa na poprawę właściwości fizykomechanicznych powłok.

Literatura

1. Spychaj T., Spychaj S.: *Farby i kleje wodorozcieńczalne*. WNT, Warszawa 1996, 134-154.
2. Kotnarowska H.: *Powłoki ochronne, wytwarzanie, eksploatacja, badania*. Politechnika Radomska 2010, 51-65.
3. Kuczyńska H.: *Rozwój farb wodorozcieńczalnych przyjaznych dla środowiska*. *Farby i lakiery* 2006, **1**, 30-37.
4. Brinkman E., F Loos F.: *Surface Coatings International Part B. Coatings Transactions* 1998, **81, 3**, 143-145.
5. Spychaj S., Spycha T.: *Wodorozcieńczalne farby epoksydowe z samoemulgującym utwardzaczem aminoestrowym*. *Polimery* 2001, **46**, 1, 60-64.
6. Bardage S. L., Bjurman J.: *Journal of Coatings Technology* 1998, **70**, 878, 39-47.
7. Makarewicz E.: *Niektóre zasady formowania błon z wodnych dyspersji polimerów*. *Chemik* 2002, **55**, 5, 124-128.
8. Gauthier C., Guyot A., Perez J., Sindt O.: *Film Formation in Waterborne Coatings*. 1996, ACS Symposium Series, Vol. 648.
9. Veniaminov A., Jahr T., Sillescu H., Bartach E.: *Length Scale Dependent Probe Diffusion in Drying Acrylate Latex Films Macromolecules* 2002, **35**, 3, 808-819.

Dr inż. Anna ZALEWSKA ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno – Rolniczej w Bydgoszczy (2002), obecnie Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich. Jest adiunktem w Zakładzie Technologii Powłok Ochronnych. Specjalność – technologia powłok ochronnych.

Dr inż. Joanna KOWALIK ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno – Rolniczej w Bydgoszczy (1995), obecnie Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich. Jest asystentem w Zakładzie Technologii Powłok Ochronnych. Specjalność – technologia powłok ochronnych.

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Techniczno-Przyrodniczego Bydgoszczy Katedra Fizykochemii i Technologii Związków Organicznych

Powstanie i rozwój Katedry Fizykochemii i Technologii Związków Organicznych jest ściśle związany z rozwojem grup czy zespołów dydaktycznych prowadzących zajęcia dydaktyczne z tak zwanych chemii podstawowych. Zespół Chemii Podstawowych powstał w 1968 roku i składał się z trzech jednostek dydaktycznych, tj. z Pracowni Chemii Organicznej, Pracowni Chemii Fizycznej oraz Pracowni Chemii Nieorganicznej. Po utworzeniu Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej z Zespołu powstały trzy samodzielne Zakłady. Miało to miejsce 1. 03. 1975 roku. Katedra Fizykochemii i Technologii Związków Organicznych powstała w 1992 roku w wyniku połączenia trzech Zakładów: Zakładu Chemii Fizycznej, Zakładu Chemii Organicznej oraz Zakładu Technologii Organicznej. Tematyka badawcza Katedry, od samego powstania, jest kontynuacją problematyki badawczej rozpoczętej przed laty w Zakładzie Chemii Fizycznej i związana jest z fotochemią polimerów oraz z syntezą i fotochemią barwników, w szczególności z barwnikowymi układami fotoinicjującymi polimeryzację wolnorodnikową i fluorescencyjnymi sondami spektroskopowymi.

Rozwój naukowy kadry to również staże zagraniczne. Do tradycji grupy należą już krótkoterminowe pobyty w Karolinska Instytutet (Sztokholm). Również tradycyjnymi są staże naukowe w Center for Photochemical Sciences w Bowling Green (Ohio, USA). We współpracy ze światowej sławy fotochemikiem prof. D.C Neckersem, została przygotowana monografia.

Zespół współpracuje również z innym, znanym fotochemikiem, profesorem J.P. Fouassier. W latach 1993 – 2010 grupa fotochemików Katedry realizowała 14 grantów finansowanych przez Komitet Badań Naukowych.

Grupa jest również kooperantem grantu uzyskanego z pracownikami Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika dotyczącego fotochemii polimerów (fotodegradacja i fotoinicjowana polimeryzacja) jak również z pracownikami Instytutu Fizyki Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego dotyczącego warstw diamentowych jako materiału elektrodowego do zastosowań w elektrochemii, pracownikami Wydziału Chemii UAM w Poznaniu oraz pracownikami Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego.