

Anna ZALEWSKA, Joanna KOWALIK

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

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

## Badania właściwości fizykomechanicznych powłok ochronnych utworzonych z wodorocieńczalnych kompozycji akrylowych

### Wstęp

Wodne dyspersje polimerowe wykorzystywane są jako substancje do produkcji materiałów błonotwórczych, takich jak farby i lakiery. Względnie ochrony środowiska powodują, że coraz częściej doceniane są technologie ograniczające lub całkowicie eliminujące stosowanie rozpuszczalników organicznych w materiałach powłokowych [Kotnarowska, 2010]. Poza aspektem ekologicznym istotnie obniża to wartość materiału malarskiego, nie pogarszając przy tym jakości uzyskanych powłok. Wodorocieńczalne materiały malarskie charakteryzują się wyjątkową odpornością chemiczną, odpornością na warunki zewnętrzne oraz zróżnicowaniem cech mechanicznych [Clamen i in., 2011; Wang i in., 2011]. Dobre właściwości mechaniczne powodują, że zakres stosowania wyrobów opartych na dyspersjach akrylowych jest bardzo szeroki, począwszy od farb i tynków dla budownictwa, poprzez farby i lakiery na drewno, a także farby i systemy ochronno-dekoracyjne na metal [Kuczyńska i Kwiatkowska, 1995; Peruzzo, 2011]. Głównym czynnikiem decydującym o wytrzymałości powłoki lakierowej jest typ stosowanej żywicy. Stąd tendencje do stosowania lakierów akrylowych, które nie wymagają podkładu, bardzo dobrze rozprzodają się na powierzchni i co ważne umożliwiają użytkowanie wyrobu natychmiast po wyschnięciu i utwardzeniu powłoki, a jednocześnie zapewniają jej wysoką jakość i niezawodność [Kotnarowska, 2010]. Złożony charakter dyspersji spowodował, że konieczne było wprowadzenie znormalizowanych metod badań ich samych oraz powstałych z nich powłok. Dziedzina wodorocieńczalnych wyrobów lakierowych charakteryzuje się ciągłymi zmianami. Obserwuje się tendencje do stosowania w wyrobach lakierowych ekologicznych surowców. Niezbędne są wysokorozwinięte środki pomocnicze ułatwiające formowanie wyrobów wodorocieńczalnych [Lu i Larock, 2011; Procopio i in., 2007]. Stąd zainteresowanie grupą substancji, które potencjalnie mogą być rozpuszczalnikami bardziej uniwersalnymi, nie stanowiącymi zagrożenia dla środowiska. Za taką grupę uważa się ciecze jonowe. Jako nielotne i termicznie stabilne substancje są one bardzo obiecujące pod względem możliwości ich zastosowania [Pernak, 2003; Kowalik i Zalewska, 2011]. Farby rozcieńczalne wodą stanowią nowoczesny rodzaj materiałów malarskich. Do ich stabilizacji wykorzystuje się głównie środki powierzchniowo czynne, związki wielkocząsteczkowe, koloidy ochronne i zagęszczacze [Makarewicz, 2002; Scholz, 1998].

Właściwości i szerokie spektrum zastosowania cieczy jonowych stanowiły inspirację do podjęcia badań opisanych w niniejszej pracy. Dotyczą one określenia wpływu niejonowego środka powierzchniowo czynnego, zagęszczacza oraz cieczy jonowej-azotanu benzalkoniowego [BA][NO<sub>3</sub>], na formowanie powłok utworzonych z wodorocieńczalnych żywic akrylowych. Problemem badawczym podjętym w pracy było określenie właściwości mechanicznych otrzymanych powłok. W tym celu z wodnych dyspersji akrylowych naniesiono błony na płytki szklane i stalowe, które poddano badaniom fizykomechanicznym i fizykochemicznym.

### Część eksperymentalna

#### Materiały i substancje pomocnicze

**Żywica akrylowa wodorocieńczalna** 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*,

**Niejonowy środek powierzchniowo czynny** (SPC), oksyetylenowany nienasycony alkohol tłuszczowy, *Rokanol O-18*, o wzorze chemicznym C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>H, liczba etoksylova 18, masa cząsteczkowa 1013,0 g/mol, (producent *Z.Ch. Rokita S.A.* w Brzegu Dolnym),

**Zagęszczacz poliuretanowy**: *Cognis DSX 3290*, lepka ciecz, o zawartości substancji aktywnych 22–26%, gęstości 1,025–1,040 g/ml, produkt firmy *IMCD Polska Sp. z o.o.*, Warszawa,

**Ciecz jonowa**, azotan benzalkoniowy: stężenie roztworu cieczy jonowej 0,0026 g/cm<sup>3</sup>, pH roztworu 5,14, napięcie powierzchniowe 32 mN/m, krytyczne stężenie tworzenia miceli, metoda tensjometryczna (C<sub>CMC</sub>) 0,0081 g/cm<sup>3</sup>, krytyczne stężenie tworzenia miceli, metoda konduktometryczna (C<sub>CMC</sub>) 0,0075 g/cm<sup>3</sup>, graniczna liczba lepkościowa GLL, 0,00597 cm<sup>3</sup>/g, producent: *Przedsiębiorstwo Innowacyjno-Wdrożeniowe Delta* wg syntezy opracowanej w *Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej* pod kierunkiem prof. *Juliusza Pernaka*.

#### Sposób przygotowania dyspersji

Wodne kompozycje lakierowe przygotowano przez wprowadzenie stałej ilości roztworu dyspersji akrylowej, określonej ilości środka powierzchniowo czynnego, stałej zawartości zagęszczacza. Sporządzono także te same kompozycje z dodatkiem cieczy jonowej. Dyspergowanie wykonano za pomocą homogenizatora laboratoryjnego typu *IKA-ULTRA-TURRAX T-25*, z mieszadłem typu *IKA-S25N-18G*, o szybkości obrotowej mieszadła około 2000 obr./min. Otrzymane kompozycje nanoszono na uprzednio oczyszczone z produktów korozji i odtłuszczone podłoża metalowe oraz podłoża szklane, po czym utwardzono je w temperaturze 80°C.

#### Metodyka badań powłok

Otrzymane układy powłokotwórcze poddano badaniom fizykochemicznym i fizykomechanicznym. Kompozycje powłokowe nakładano pędzlem (wg PN-79/C-81514) na płytki szklane oraz odtłuszczone płytki stalowe i następnie wysuszono w temperaturze 80°C. Badano następujące właściwości powłok z kompozycji lakierowych:

- grubość metodą magnetyczną – za pomocą ołówka magnetycznego mierzącego siłę odrywu magnesu od stalowej powierzchni płytki (μm) [Biestek i Sękowski, 1973],
- twardość względną wahadłową błon na płytkach stalowych wg PN-EN ISO 1522,
- przyczepność do podłoża stalowych – wykonując siatkę nacięć za pomocą noża krążkowego Petersa wg PN-EN ISO 2409 ,
- odporność na zarysowanie błon lakierowych wg PN-EN ISO 1518,
- odporność powłok lakierowych na tłoczenie wg PN-EN ISO 1520,
- połysk powłok wg PN-EN ISO 2813,
- odporność błon lakierowych na uderzenie wg PN-EN ISO 6272,
- odporność błon na wodę – obliczając procentową zmianę masy próbki po ekspozycji w wodzie destylowanej [Broniewski i in., 2000],
- temperaturę mięknięcia błon lakierowych za pomocą konsystometru *Hoepplera* [Broniewski i in., 2000].

Pomiar polegał na ogrzewaniu próbki w łaźni olejowej i odczytywaniu co pewien zakres wzrostu temperatury i wychylenie wskazówki czujnika, odpowiadające wielkości zagłębienia wgłębnika w badaną próbkę. Odczytu dokonywano co 2°C. Wyniki pomiarów przedstawiono na wykresie, jako zależność deformacji od wzrostu temperatury, z którego metodą graficzną wyznaczano temperaturę mięknięcia lub jej zakres.

## Wyniki badań

**Powłoki otrzymane z kompozycji lakierowej stabilizowanej niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym Rokanolem O-18 i poliuretanowym zagęszczaczem DSX 3290**

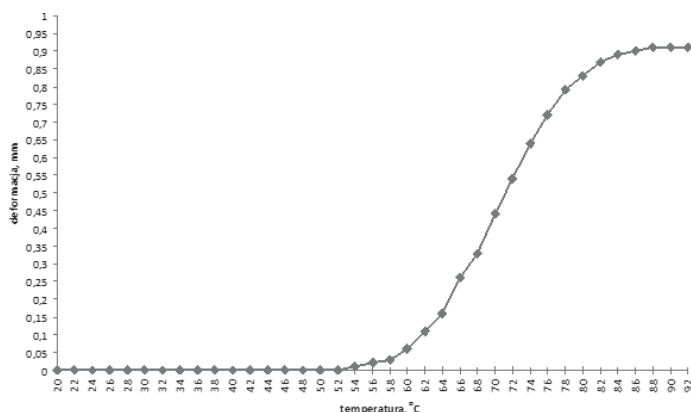
Podczas aplikacji powłok na płytki metalowe zauważono, że żadna z utworzonych kompozycji nie tworzyła warstwy adhezyjnej z metalem podłoża. Nałożone powłoki były bardzo cienkie i nierówne. Wykonane badania grubości były mało dokładne i obarczone dużym błędem. Zróżnicowana grubość powłok wynosiła od 2–25 µm. Nierównomierna i chropowata powierzchnia powłok znacznie utrudniała pomiar, co zmniejszało prawdopodobieństwo prawidłowego wyniku. Z tego względu koniecznością było zrezygnowanie z dalszych badań określających właściwości fizykomechaniczne kompozycji lakierowych zawierających *Rokanol O-18* i zagęszczacz *DSX 3290*, naniesionych na płytki metalowe. Doskonała przyczepność do podłoża szklanego pozwoliła na określenie odporności powłok na wymywanie. Wyniki badań zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Ubytek masowy błon otrzymanych z kompozycji wodnej dyspersji *AC 2514* z dodatkiem *Rokanolu O-18* oraz zagęszczacza *DSX 3290*

Zawartość SPC w dyspersji [%]	Masa przed wymywaniem [g]	Masa po wymywanii [g]	Ubytek masowy [% wag.]
2	59,53	59,51	0,03
4	63,50	63,46	0,06
5	60,81	60,80	0,01
10	63,80	63,75	0,09

Badanie odporności powłok na wymywanie pozwoliło stwierdzić, czy 24 godzinna ekspozycja kompozycji lakierowych w wodzie spowodowała wymywanie substancji powierzchniowo czynnych i tym samym zmniejszyła masę powłoki. Ubytek masy wymywanych substancji okazał się niewielki, co świadczy o dobrym usieciowaniu wszystkich składników w powłoce. Tego typu powłoki są odporne na działanie czynników zewnętrznych i nie ulegają zniszczeniu.

Następnie przeprowadzono badania termomechaniczne otrzymanych błon, które pozwoliły na określenie zależności deformacji próbki od temperatury (Rys. 1). Uzyskane krzywe pozwoliły na wyznaczenie temperatury mięknięcia powłoki (Tab. 2).

Rys. 1. Zależność deformacji od temperatury dla kompozycji lakierowej zawierającej wodną dyspersję *AC 2514* z dodatkiem *Rokanolu O-18* (2%) oraz zagęszczacza *DSX 3290*

Zakres temperatury błonowania uzależniony jest od obecności zagęszczacza oraz zawartości SPC w dyspersji. Temperatura mięknięcia świadczy o ruchliwości segmentów polimerowych czyli o przejściu tych segmentów w kierunku płynięcia. Spadek temperatury mięknięcia w układzie polimer – zagęszczacz wskazuje na to, że cząsteczki zagęszczacza są mniejsze od cząstek polimeru i wchodzi między łańcuchy polimeru powodując uplastycznianie. Wzrost temperatury mięknięcia natomiast spowodowany jest usztywnianiem łańcucha polimeru, następuje zablokowanie łańcucha przez cząsteczki zagęszczacza. Jest to

Tab. 2. Właściwości termomechaniczne powłok otrzymanych z kompozycji wodnej dyspersji *AC 2514* z dodatkiem *Rokanolu O-18* oraz zagęszczacza *DSX 3290*

Rodzaj dyspersji	Temperatura mięknięcia powłoki [°C]	Opis wyglądu powłoki i jej właściwości
<i>AC 2514</i> , zagęszczacz <i>DSX 3290</i>	54	pożółkła, miejscami przezroczysta lub mleczna, gładka błyszcząca, twarda, krucha
<i>AC 2514</i> 2% <i>Rokanol O-18</i> , zagęszczacz <i>DSX 3290</i>	58	bezbarna, lekko żółta na brzegach, gładka krucha, matowa o lekkim połysku
<i>AC 2514</i> 4% <i>Rokanol O-18</i> , zagęszczacz <i>DSX 3290</i>	64	bardzo krucha, bezbarwna, gładka miejscami żółta lub mleczna, chropowata, nierównomierna
<i>AC 2514</i> 5% <i>Rokanol O-18</i> , zagęszczacz <i>DSX 3290</i>	74	przezroczysta, gładka mniej krucha od poprzedniej, miejscami żółta lub mleczna, nierównomierna
<i>AC 2514</i> 10% <i>Rokanol O-18</i> , zagęszczacz <i>DSX 3290</i>	84	krucha, twarda, pomarańczowa, miejscami żółta, pomarszczona, nierównomierna

efekt niepożądany. Przypuszczalnie duże makrocząsteczki zagęszczacza hamują proces przemieszczania się jego łańcuchów pod wpływem mięknięcia błony.

Idealny układ to taki, w którym między segmenty polimeru wchodzi zagęszczacz, oddzielając je od siebie. Taki zagęszczacz działa jak smar ułatwiający płynięcie łańcucha polimerowego. Należy zatem podkreślić, że wzrost temperatury mięknięcia świadczy o występowaniu układu niemieszalnego. Zagęszczacz okłuduje na powierzchni cząstek polimeru i utrudnia przesuwanie się łańcuchów polimerowych. Spadek temperatury mięknięcia świadczy o tym, że zagęszczacz wchodzi między warstwy segmentowe łańcuchów polimerowych i ułatwia płynięcie.

Zauważyć można, że w przypadku wodnej kompozycji stabilizowanej *Rokanolem O-18* i poliuretanowym zagęszczaczem *DSX 3290* zakres temperatury mięknięcia powłoki mieści się w granicach od 54 do 84°C. Wzrost zawartości SPC znacznie podwyższa wartość temperatury mięknięcia. Świadczy to powstaniu w układzie asocjatyw cząstek silnie ze sobą związanych, a nawet tworzeniu się struktur krystalicznych.

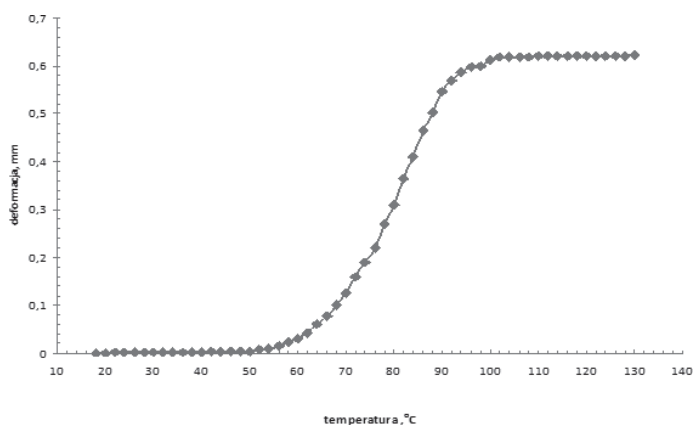
**Powłoki otrzymane z kompozycji lakierowej stabilizowanej cieczą jonową azotanem benzalkoniowym, poliuretanowym zagęszczaczem DSX 3290**

Wodne dyspersje z cieczą jonową i zagęszczaczem nałożono na płytki stalowe i szklane. Uzyskane błony z otrzymanych wodnych układów dyspersyjnych poddano badaniom fizykomechanicznym i fizykochemicznym w celu określenia ich właściwości wytrzymałościowych i użytkowych. Właściwości te porównywano uwzględniając różną zawartość cieczy jonowej i zagęszczacza.

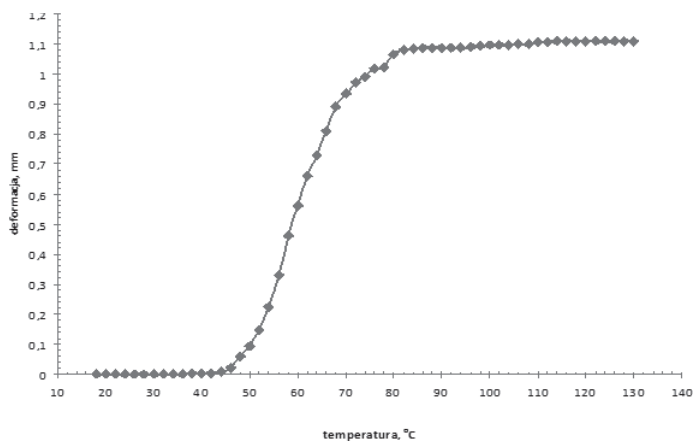
Tab. 3. Wyniki badań fizykomechanicznych błon z dyspersji akrylowych z dodatkiem cieczy jonowej

Dyspersja	Grubość [µm]	Połysk	$T_{w1}$	$T_{w2}$	Zarysowanie [g]	Przyczepność	Uderzenie [cm]	Łłoczność [mm]
<i>AC2514</i> + 0,3% [BA]NO <sub>3</sub> + 0,3 g <i>DSX 3290</i>	35,0	75,1	0,59	0,46	650	0	3	6,70
<i>AC2514</i> + 0,5% [BA]NO <sub>3</sub> + 0,3 g <i>DSX 3290</i>	30,3	35,0	0,33	0,30	800	0	4	6,65
<i>AC2514</i> + 1% [BA]NO <sub>3</sub> + 0,3 g <i>DSX 3290</i>	21,7	83,7	0,55	0,46	600	0	6	13,25
<i>AC2514</i> + 2% [BA]NO <sub>3</sub>	21,8	39,5	0,46	0,51	400	0	3	9,80
<i>AC2514</i> + 2% [BA]NO <sub>3</sub> + 0,3 g <i>DSX 3290</i>	35,5	41,5	0,55	0,44	600	0	10	7,10
<i>AC2514</i> + 3% [BA]NO <sub>3</sub>	17,0	68,4	0,55	0,54	550	0	18	8,70

W teście na przyczepność do podłoża wszystkie powłoki miały najlepszą przyczepność wynoszącą 0. Niewątpliwie ważną cechą użytkową i dekoracyjną powłok ochronnych jest ich połysk. Na podstawie otrzymanych pomiarów wynika, iż największy połysk posiadają błony z dyspersji akrylowej AC 2514 + 1% [BA]NO<sub>3</sub> + 0,3 g zagęszczacza DSX 3290. Porównując próbki bez zawartości zagęszczacza zauważono, że im większa zawartość azotanu benzalkoniowego tym połysk jest większy. Twardość względna błon ulega niewielkim zmianom wraz ze wzrostem zawartości cieczy jonowej w dyspersji. Po ekstrakcji w zimnej wodzie destylowanej nastąpił spadek twardości względnej błon ochronnych. Powłoki stały się bardziej chropowate, co spowodowane było częściowym wymywaniem cieczy jonowej z powierzchni błony. Wszystkie powłoki otrzymane z badanych dyspersji miały wysoką tłoczność. Na podstawie badań termomechanicznych określono temperaturę mięknienia powłok, które odczytano z wykresów zależności stopnia deformacji od temperatury. Przykładowe krzywe przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



Rys.2. Wykres zależności deformacji polimeru akrylowego AC2514 od temperatury



Rys. 3. Wykres zależności deformacji polimeru akrylowego AC2514 + 1% [BA]NO<sub>3</sub> + 0,3 g DSX 3290 od temperatury

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek cieczy jonowej do dyspersji wodnej spowodował obniżenie temperatury mięknienia błon. Wraz ze wzrostem zawartości azotanu benzalkoniowego w dyspersji następował powolny spadek temperatury mięknienia, natomiast stopień deformacji ulegał niewielkim zmianom.

## Wnioski

Powłoki lakierowe utworzone z wodnej dyspersji AC 2514 z dodatkiem niejonowego środka powierzchniowo czynnego oraz poliuretanowego zagęszczacza nie tworzą warstwy adhezyjnej z metalowym

podłożem. Cechuje je natomiast wysoka odporność na wymywanie świadcząca o dobrym usieciowaniu wszystkich składników w powłocie. Badania konsystometryczne wykazały znaczny wzrost plastyfikacji świadczącej o powstawaniu asocjacji cząstek silnie ze sobą związanych, bądź tworzeniu się struktur krystalicznych w układzie. Dlatego znaczącym było przeprowadzenie badań kompozycji zawierających ciecz jonową.

Powłoki z opisanych wodorozcieńczalnych kompozycji akrylowych z dodatkiem cieczy jonowej cechuje dobra adhezja do podłoża metalowego i szkła. Badania powłok z kompozycji akrylowych wskazują, że powłoki z zastosowaniem cieczy jonowej mają dobre właściwości fizykomechaniczne. Wraz ze wzrostem ilości azotanu benzalkoniowego w dyspersji wzrasta odporność na uderzenie i tłoczność. Wskazuje to na elastyczność otrzymanych błon ochronnych. Po wprowadzeniu do dyspersji zagęszczacza poliuretanowego DSX 3290 wzrosła odporność powłok na uderzenie.

Analizując wyniki badań termomechanicznych można stwierdzić, że dodatek cieczy jonowej spowodował niewielkie obniżenie temperatury mięknienia błon w porównaniu do błony wzorcowej. Natomiast wprowadzenie zagęszczacza poliuretanowego obniżyło temperaturę mięknienia powłoki od 6 do 10°C. W praktycznych zastosowaniach, w których konieczna jest znaczna odporność powłok na uszkodzenia mechaniczne konieczne jest optymalne dobranie wszystkich składników kompozycji lakierowej.

Otrzymane wyniki stanowią podstawę doboru parametrów dla opracowania kompozycji lakierowej do tworzenia powłok ochronnych jako znakomite zabezpieczenie podłoża stalowych.

## LITERATURA

- Biestek T., Sękowski S., 1973. *Metody badań powłok metalowych*. WNT, Warszawa, 158-160
- Broniewski T., Kapko J., W. Płaczek, J. Thomalla, 2000. *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*. WNT, Warszawa 124-130,
- Clamen G., Ferrari T., Fu Z., Hejl A., Larson G., Procopio L., Rosano W., Shepard A., Swartz A., 2011. Protection of metal with a novel waterborne acrylic/urethane hybrid technology. *Progress in Organic Coatings*, **72**, 144-151. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.03.002
- Kotnarowska H., 2010. Powłoki ochronne, wytwarzanie, eksploatacja, badania. Wyd. Pol. Radomskiej, Radom, 51-65.
- Kowalik J., Zalewska A., 2011. Badania zmian powierzchniowych powłok z dodatkiem cieczy jonowych. *Przem. Chem.* **90**, nr 4, 620-627
- Kuczyńska H., Kwiatkowska A., 1995. *Ochr. przed korozją*. **38**, 12, 285
- Lu Y., Xia Y., Larock R.C., 2011. Surfactant-free core/shell hybrid latexes from soybean oil-based waterborne polyurethanes and poly(styrene-butyl acrylate). *Progress in Organic Coatings*. **71**, 336-342. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.03.027
- Makarewicz E., 2002. Niektóre zasady formowania błon z wodnych dyspersji polimerów. *Chemik* nr 5, 124-128
- Pernak J., 2003. Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku. *Przem. Chem.* **82**, nr 8-9, 521-524
- Peruzzo P.J., Anbinder P.S., Pardini O.R., Vega J., Costa C.A., Galembeck F., Amalvy J.I., 2011. Waterborne polyurethane/acrylate: Comparison of hybrid and blend systems. *Progress in Organic Coatings*, **72**, 429-437. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.05.016
- Procopio L.J., Larson G.R., Rosano W.J., 2007. Low-VOC waterborne coatings for use in industrial maintenance painting. *JCT Coatings Technology* **2**, 50-59
- Scholz W., 1998. Środki pomocnicze w wodorozcieńczalnych farbách przeciwkorozyjnych. *Ochr. przed korozją* **41**, nr 11, 313-316
- Wang R.-M., Wang J.-F., Wang Xi.-W., He Y.-F., Zhu Y.-F., Jiang M.-L., 2011. Preparation of acrylate-based copolymer emulsion and its humidity controlling mechanism in interior wall coatings. *Progress in Organic Coatings* **71**, nr 4, 369-375. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.04.007