

VLIV POLYSACHARIDOVÉ DISPERZE NA REOLOGII NÁTĚRŮ

THE EFFECT OF POLYSACCHARIDE COLLOIDAL DISPERSION ON PAINT RHEOLOGY

VLASÁKOVÁ J.

Synpo, a.s., Pardubice, Czech Republic, Jarmila.Vlasakova@synpo.cz

Summary

Selected polysaccharide colloidal dispersion can be used as a versatile and effective additive to provide a number of benefits to formulations. It has been shown to have a positive effect on important coating parameters, including drying speed, film hardness development and the optical and mechanical properties of films. It also significantly affects the rheology of coatings.

This presentation will focus on using polysaccharide colloidal dispersion as a rheological additive in two types of water-based system, including polyurethane and epoxy systems.

Key words

Rheology modifiers, Sustainability

ÚVOD

V souvislosti s rostoucími obavami o životní prostředí a klimatické změny se stále více klade důraz na vývoj chemických látek a procesů šetrných k životnímu prostředí. Společnost SYNPO tento trend zohledňuje při plánování nových výzkumných projektů. Používání surovin pro barvy na bázi obnovitelných zdrojů pomáhá dosáhnout tohoto celkového cíle udržitelnosti. Finální výrobky musí být ekonomicky a ekologicky udržitelné.

Tato prezentace je zaměřena na použití koloidní disperze polysacharidů jako reologického aditiva ve dvou typech vodou ředitelných systémů – polyuretanovém a epoxidovém.

Reologie je důležitá nejen pro aplikační vlastnosti (nanášení štětcem, stříkání, máčení), ale také pro mnoho dalších základních charakteristik nátěru, jako je skladovatelnost a odolnost proti stékání.

Při aplikaci musí být viskozita barvy dostatečně nízká, aby byla zajištěna dobrá roztíratelnost a dobré krytí, ale musí se také dostatečně rychle restrukturalizovat, aby se zabránilo kapání a stékání.

Pokud k tomu přidáme požadavek na nízké rozstříkávání a stabilitu v plechovce, je jasné, že příprava barvy se správnou reologií je poměrně náročný úkol.

Bylo prokázáno, že vybraná koloidní disperze polysacharidů může být použita jako univerzální a účinná přísada, která má významný vliv nejen na reologii nátěrů, ale má pozitivní vliv na důležité parametry nátěrů, včetně rychlosti schnutí, tvrdosti filmu a optických a mechanických vlastností filmů.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Existuje mnoho různých chemických látek, které mohou upravit reologii barvy. Správný výběr zahušťovadla závisí na řadě faktorů, nejen na požadovaném typu zahušťování, ale také na tom, jak a kdy má být zahušťovadlo přidáno a jaké další přísady jsou v systému přítomny.

Účinnost reologických aditiv byla testována ve dvou typech vodou ředitelných pojiv

- Polyuretanová disperse (PUD)
- Epoxidová disperse (ED)

Formulace laku bez reologického aditiva byla použita jako **STANDARD** pro hodnocení.

Účinnost vybrané **polysacharidové disperse (PD)** byla porovnána se 3 typy komerčních zahušťovadel

- PU asociativní zahušťovadlo (ZA)
- Reologické aditivum na bázi jílu (ZJ)
- Zahušťovadlo celulózového typu (ZC)

Požadovaným výstupním parametrem byla viskozita laku 150 mPa.s

- měřená při teplotě 23°C při 100 otáčkách za minutu.

S ohledem na typ reologického aditiva byl optimalizován proces přípravy laků na bázi obou vodou ředitelných pojiv.

V počáteční fázi projektu byl hodnocen vliv typu a koncentrace reologického aditiva na viskozitu a také na stékavost laků.

U laků s optimálním množstvím reologického aditiva byl sledován vliv na další důležité parametry nátěrů, mezi které patří:

- Doba schnutí
- Vývoj tvrdosti
- Mechanické vlastnosti
- Zkouška ohybem
- Zkouška padajícím závažím
- Přilnavost
- Odolnost proti vodě

Příprava nátěrových hmot a jejich hodnocení bylo prováděno podle ČSN EN ISO norem a pracovních postupů SYNPO.

POUŽITÉ SUROVINY

Vodou ředitelná pojiva

PUD: Polyesterová polyuretanová disperze
MFFT: 0°C; obsah pevných látek: 32 – 34%

ED: disperze epoxidové pryskyřice s nízkou molekulovou hmotností
EEW: 455–525

Reologická aditiva

ZJ: vysoce obohacený, snadno dispergovatelný práškový smektitový jíl
Zdánlivá (objemová) hustota: přibližně 0,4 g/cm³
Lze přidávat ve formě prášku nebo vodného Pre-mixu

ZC: Mikro-fibrilovaná celulóza z kořenové zeleniny
Struktura aditiva poskytuje přímý zpevňující účinek; obsah pevných látek ~ 20 %

ZA: asociativní zahušťovadlo na bázi polyuretanu, které vykazuje zahušťování pouze při nízkých smykových rychlostech; obsah pevných látek ~ 40 %

Aditiva

BYK 093: odpěňovač, směs polysiloxanů a hydrofobních pevných látek v polyglykolu

Tego Foamex 822: odpěňovací emulze na bázi polyether-siloxanové technologie, obsahuje pyrogenní oxid křemičitý; obsah účinné látky: 20 %

BYK 333: povrchová přísada, polyetherem modifikovaný polydimethylsiloxan
Zajišťuje výrazné snížení povrchového napětí, čímž zlepšuje smáčivost kritických podkladů.

BYK 346: silikonová povrchově aktivní látka s výrazným snížením povrchového napětí.

Formulace laků pro hodnocení – bez obsahu reologického aditiva

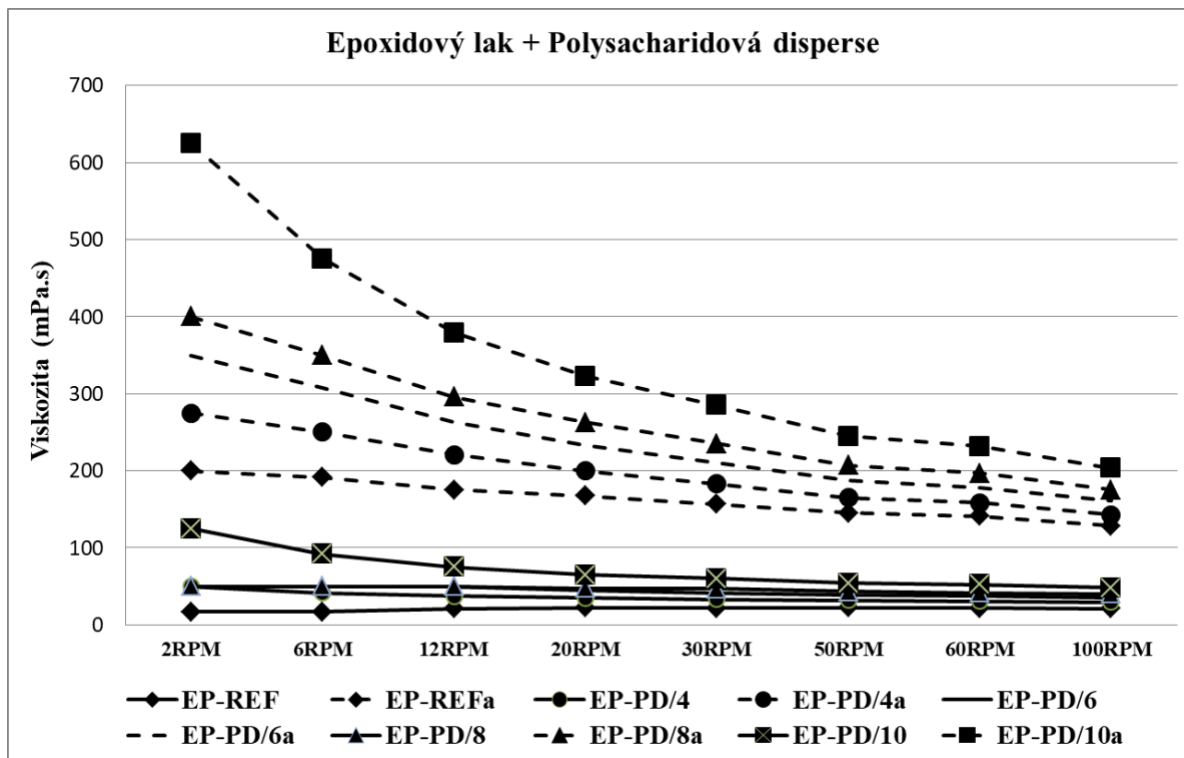
Formulace epoxidového laku EP-REF	
Použité suroviny	Navážka (g)
Epoxidová pryskyřice ED	100.0
Byk 093	0.6
Byk 333	0.2
Destilovaná voda	32.5
Tvrdidlo pro ED	30.0

Formulace polyuretanového laku PU-REF	
Použité suroviny	Navážka (g)
Polyuretanová disperze PUD	80.0
Byk 346	0.3
Tego Foamex 822	0.8
Butyl glykol	3.0
Destilovaná voda	14.1

Hodnocení polysacharidové disperze PD v epoxidovém laku

Byly testovány čtyři koncentrace polysacharidové disperse PD. Viskozita epoxidového laku postupně narůstala se zvyšující se koncentrací PD (od 4 do 10 %). Optimální množství PD, pro dosažení požadované viskozity laku s tvrdidlem- 150 mPa.s (23 °C, 100 ot. /min), bylo 6 % na ED. Viskozita byla vždy měřena jak bez tvrdidla - plná křivka, tak s tvrdidlem - čárkovaná křivka) (Graf 1).

Graf 1. Vliv koncentrace PD na viskozitu epoxidového laku



Vliv testovaných reologických aditiv (RA) na důležité parametry laku

Kromě vlivu reologických aditiv na viskozitu laku byl sledován vliv na stékavost, odolnost vodě a optické vlastnosti epoxidového laku. Z Tabulka 1 je patrné, že aditivum na bázi jílu mělo negativní vliv na vzhled filmu a celulosový typ způsobil pokles lesku epoxidového laku. Odolnost vodě přidávkem RA ovlivněna nebyla.

Tabulka 1: Vliv RA na optické vlastnosti laku a odolnost vodě

Označení	Typ RA	Stékavost	Vzhled filmu	Lesk (60°)	Odolnost vodě
EP- REFa	Bez RA	<100μm	Hladký,lesklý	100	OK
EP-PD/6a	Polysacharid (10%)	150μm	Hladký,lesklý	99.6	OK
EP ZJ/0.5a	Na bázi jílu	150μm	Částice	99.4	OK
EPZC/8a	Celulos. typ (5%)	150μm	Hladký,lesklý	90.5	OK
EPZA/0.3a	Asociat. Typ	150μm	Hladký,lesklý	99.7	OK

Porovnání vlivu reologických aditiv (Tabulka 2).

Doba schnutí: bez významného vlivu (nejlepší ZJ, **velmi dobrý PD**, ZC a ZA)

Tvrdość filmu: významný vliv (**nejlepší PD**; velmi dobrý ZA, dobrý ZJ a negativní vliv: ZC

Mechanické vlastnosti:

- Zkouška ohybem: **pozitivní vliv PD**, ZA a ZJ; negativní vliv: ZC
- Odolnost proti úderu: pozitivní vliv: ZA a ZJ, negativní vliv: PD a ZC
- Přilnavost na různých podkladech (sklo, ocel): **pozitivní účinek** – všechny, vynikající

Tabulka 2: Vliv RA na zasychání, tvrdost a mechanické vlastnosti

Vliv reologických aditiv na důležité parametry epoxidového laku						
Označení		EP-REFa	EP-PD/6a	EP-ZJ/0.5	EPZC/8a	EPZA/0.3
Typ záhustky		-	PD (10%)	Jíl (100%)	Celul.(5%)	Asociat.(40%)
Zasychání filmu (h)	St. 1 (balot.)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	St. 2 (20g)	3.5	4	3.5	4	5
	St. 4 (2000g)	7	<24	6.5	<24	<24
Tvrdość filmu po dnech (s)	1	27.1	41.6	38.6	38.2	32.9
	7	55.4	65.8	64.6	51.5	62.1
	14	73.1	71.3	64.9	58.4	73
	28	73.6	80.0	70.8	64.0	77.7
Tloušťka (μm)		35-40	35-40	35-40	35-40	35-40
Přilnavost 28d - sklo		3	0	1	0	1
Přilnavost 28d - plech		3	0	0	0	0
Odolnost ohybu (mm)		3/5	3/3	<3/<3	6/8	<3/<3
Odolnost úderu (cm)		30/100	10/90	50/100	20/70	50/100

- *Urychlená zkouška stability laku*

Laky s optimálním množstvím reologického aditiva, bez přídavku tvrdidla, byly uskladněny 14 dní v sušárně při teplotě 50°C . Viskozita byla měřena po 3, 7 a 14 dnech. Stabilita všech laků byla vynikající, neboť nárůst viskozit laků v průběhu zkoušky byl minimální.

- *Vyšší koncentrace RA vs optimální*

Při použití vyšší koncentrace reologického aditiva byl zaznamenán odlišný efekt dle druhu použitého reologického aditiva. Vyšší koncentrace PD nebo ZA neměla významný vliv na sledované parametry ve srovnání s optimální koncentrací RA. Reologická aditiva na bázi jílu nebo celulózy měla negativní vliv na mechanické a optické vlastnosti epoxidového laku.

Hodnocení polysacharidové disperse v polyuretanovém laku

Zásadní vliv na správnou funkci reologického aditiva má jeho zapracování do polyuretanového laku. Každý typ reologického aditiva vyžadoval optimalizaci postupu přípravy laku. Důležitou roli hrálo pořadí surovin, doba a intenzita míchání, použité neutralizační činidlo na optimalizaci pH či teplota při zapracování reologického aditiva.

Zapracování asociativního zahušťovadla

Nejlepší způsob: teplota 35 °C; 500 otáček/min po dobu 10 minut - Newtonovské chování.

Zapracování jílového, celulosového a polysacharidového zahušťovadla

Nejlepší způsob: příprava jílového a celulosového Pre-mixu ve vodě (5%), RT ; NaOH jako regulátor pH , 900 ot. /min po dobu 30 minut - Pseudoplastické chování.

Bylo testováno 3-5 koncentrací vybraných reologických aditiv. Pro komplexní hodnocení byly vybrány laky s dosaženou požadovanou viskozitou 150 mPa.s (100 RPM, 23°C), tj. s optimálním množstvím reologického aditiva. Vliv reologických přísad na hodnocení laku (doba schnutí, tvrdost filmu), optické a mechanické vlastnosti je zaznamenán v Tabulka 3.

Tabulka 3: Vliv RA na sledované parametry polyuretanového laku

Vliv reologických aditiv na důležité parametry polyuretanového laku						
Označení		PU-REF	PU-PD/16	PU-ZJ/15	PUZC/20	PUZA/0.35
Typ zahušťovky		-	PD (10%)	Jíl (5%)	Celul.(5%)	Asoc.(40%)
Zasychání filmu (h)	St. 1 (balot.)	0.75	1	1	1.5	1
	St. 2 (20g)	1.5	1.5	1.5	2.5	1.5
	St. 4 (2000g)	2.5	2.5	7	4.5	<24
Tvrdost filmu po dnech (s)	1	56	55	55	57	44
	7	55	57	60	66	51
	14	57	60	57	63	58
	28	60	66	61	71	56
Tloušťka (μm)		35-40	35-40	35-40	35-40	35-40
Přilnavost 28d - sklo		0	0	0	0	0
Přilnavost 28d - plech		5	5	0	5	0
Odolnost ohybu (mm)		<3/<3	<3/<3	<3/<3	<3/<3	<3/<3
Odolnost úderu (cm)		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Stékavost (μm)		< 100	150	400	300	150
Vzhled filmu		Hladký, lesklý	Hladký, lesklý	Částice, zákal	Matný, částice	Hladký, lesklý
Lesk (60°)		86	61	21	18	86
Odolnost vodě		OK	OK	OK	OK	OK

- ***Urychlená zkouška stability polyuretanového laku***

Pokud lak obsahoval **polysacharidovou dispersi PD** nebo celulosovou zahušťku ZC, stabilita polyuretanového laku byla vynikající. Viskozita laku po 14 dnech uskladnění při 50°C byla srovnatelná s viskozitou laku uskladněným při pokojové teplotě (Tabulka 4). PU lak bez obsahu reologických aditiv nebo s jílovou či asociativní zahušťkou zgelovatěl již po 2 dnech.

Tabulka 4: Vliv RA na stabilitu laků

Označení	Typ RA	Stabilita při 50°C	Stabilita při 23°C
PU- REF	Bez reologického aditiva	NE	OK
PU-PD/16	Polysacharidová disperse PD (10%)	OK	OK
PU ZJ/15	Zahušťka na bázi jílu ZJ (5%)	NE	NE
PUZC/20	Celulosový typ zahušťky ZC (5%)	OK	OK
PUZA/0.35	Asociativní typ zahušťky (40%)	NE	NE

Vysvětlivka: NE znamená negativní vliv, OK pozitivní vliv

Závěr

Polysacharidová disperse je všestranná a účinná přísada, která může poskytnout řadu výhod recepturám. Byl prokázán pozitivní vliv na důležité parametry nátěrových hmot, mezi které patří rychlost zasychání, vývoj tvrdosti filmů, optické či mechanické vlastnosti filmů.

Tato polysacharidová disperse propůjčuje své jedinečné chování a klíčové výhody, jako je zlepšení skladovací stability polyuretanových laků při vyšších teplotách, excelentní přilnavost epoxidových nátěrových hmot a zlepšení mechanických vlastností nátěrů. Zachovává stabilitu v širokém rozsahu pH, což usnadňuje tvorbu receptur.

LITERATURA:

Rheology of Dispersions: Principles and Applications

Author(s):Prof. Dr. Tharwat F. Tadros

The impact of rheological modifiers on water-borne coatings

Author(s):Kästner, U.

Relius Coatings GMBH and Co., Memmingen, Germany