ARTYKUŁ PROMOCYJNY

MICHAEL BESSEL
GUILLAUME JAUNKY
MARK HEEKEREN
BYK-Chemie GmbH

Poprawa zwilżania za pomocą hydrofilowego środka powierzchniowego

Do tej pory energię powierzchniową utwardzonych powłok można było zmniejszyć lub utrzymać na stałym poziomie odpowiednio za pomocą środków na bazie silikonu lub akrylowych środków poprawiających rozlewność. Opracowaliśmy nową technologię opartą na poliakrylanowych środkach poprawiających rozlewność, które zwiększają energię powierzchniową i poprawiają zwilżanie utwardzonych powłok. Ta technologia otwiera nowe pole możliwości hydrofilowej modyfikacji powierzchni, zapewniającej doskonałą rozlewność, dobrą przezroczystość i połysk w szerokiej gamie powłok.

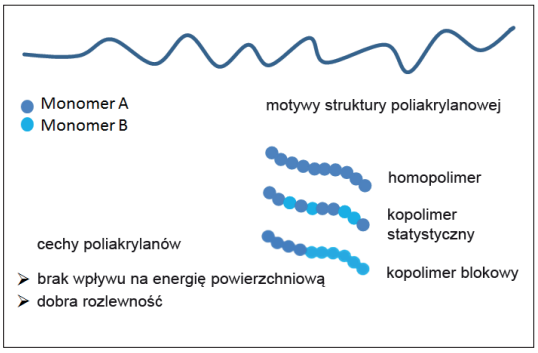
Wiele przedmiotów codziennego użytku jest malowanych w celu osiągnięcia pożądanych właściwości. Na przykład powłoki opakowań chronią produkty spożywcze przed działaniem tlenu, a metal puszki przed wpływem kwasu zawartego w napojach czy owocach. Powłoki papieru na stronach czasopism pomagają chronić ilustracje i tekst oraz umożliwiają łatwe rozdzielanie stron. Drewniane podłogi są malowane w celu zapewnienia odporności na wilgoć lub zadrapania i plamy. W sektorze motoryzacyjnym potrzebne są powłoki o doskonałej trwałości, odporności na zarysowania, rozlewności i przyczepności między warstwami. Powłoka OEM składa się z chroniącej przed korozją powłoki nanoszonej kataforetycznie (CED) na metalowe podłoże, podkładu wypełniającego, pigmentowanej powłoki bazowej i lakieru bezbarwnego. Przygotowanie każdej z warstw powłoki wymaga użycia różnych środków pomocniczych zapewniających dobre zwilżenie podłoża, stabilizację pigmentów lub takie cechy powierzchni, jak odporność na mycie w myjniach samochodowych.

Środki poprawiające rozlewność są nieodłącznym składnikiem receptur na te wyroby lakierowe; pomagają zminimalizować różnice w napięciu powierzchniowym podczas procesu utwardzania i zapewnić gładką powierzchnię (Rys. 1). Standardowy poliakrylanowy środek poprawiający rozlewność ma główny łańcuch polimerowy o liniowej strukturze molekularnej, charakteryzuje się niską temperaturą zeszklenia *Tg* i jest nieco niekompatybilny z podstawowym składem farby. Poliakrylanowy środek poprawiający rozlewność koncentruje się na powierzchni mokrej powłoki i utrzymuje stałe napięcie powierzchniowe powłoki podczas procesu utwardzania. W celu uzyskania niskiej energii powierzchniowej powłoki lub pokrycia zanieczyszczonych podłoży, które mają obszary o niskiej energii powierzchniowej, stosowane są środki oparte na modyfikowanych polidimetylosiloksanach lub związkach na bazie fluoru. Niska energia powierzchniowa powłoki jest pożądana, gdy wymagana jest hydrofobowość, odporność na wodę, niski współczynnik tarcia i łatwość mycia.

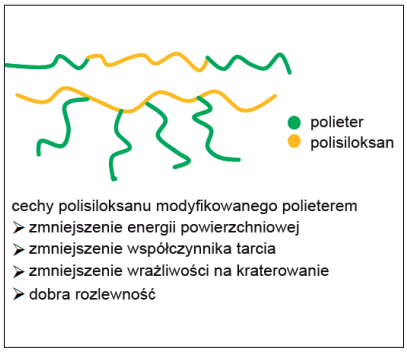
Ze względu na ograniczenia prawne i uwarunkowania środowiskowe, w ciągu ostatnich kilku dekad w branży motoryzacyjnej widoczny jest trend opracowywania większej ilości farb wodnych. Zasadniczo system powłok samochodowych składa się z trzech do czterech warstw, jak wspomniano wcześniej. Dla takiej powłoki wielowarstwowej niska energia powierzchniowa może mieć negatywny wpływ na możliwości nanoszenia kolejnych powłok. W związku z tym pierwsza warstwa powłoki na podłożu musi mieć najwyższą z możliwych energię powierzchniową, a jednocześnie na tyle niskie napięcie powierzchniowe, aby umożliwić dobre zwilżenie podłoża; dlatego opracowano poliakrylanowy środek poprawiający rozlewność, który znacząco zwiększa energię powierzchniową utwardzonych powłok i farb.

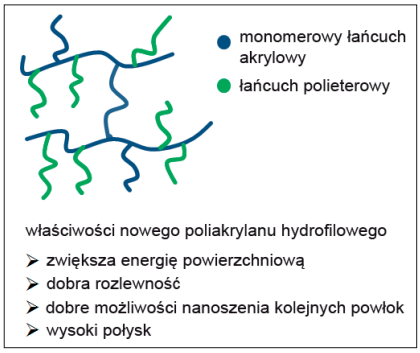
Struktura powierzchniowego środka hydrofilowego

W celu zwiększenia energii powierzchniowej utwardzonych powłok (Rys. 2) został opracowany poliakrylanowy środek poprawiający rozlewność modyfikowany grupami polieterowymi. Aby uzyskać hiperrozgałęziony główny łańcuch poliakrylanowy z bardzo hydrofilowymi strukturami szczepionego polieteru, zastosowano specjalną technologię polimeryzacji transferu łańcucha. Główny łańcuch poliakrylanowy jest nieco niekompatybilny z typowymi składami farb, a jego rozgałęzione struktury powodują migrację polimeru do powierzchni. Struktury polieterowe są odpowiedzialne za wzrost energii powierzchniowej utwardzonej powłoki. Hydrofilowe boczne łańcuchy polieterowe mogą wykazywać strukturę liniową lub hiperrozgałęzioną,

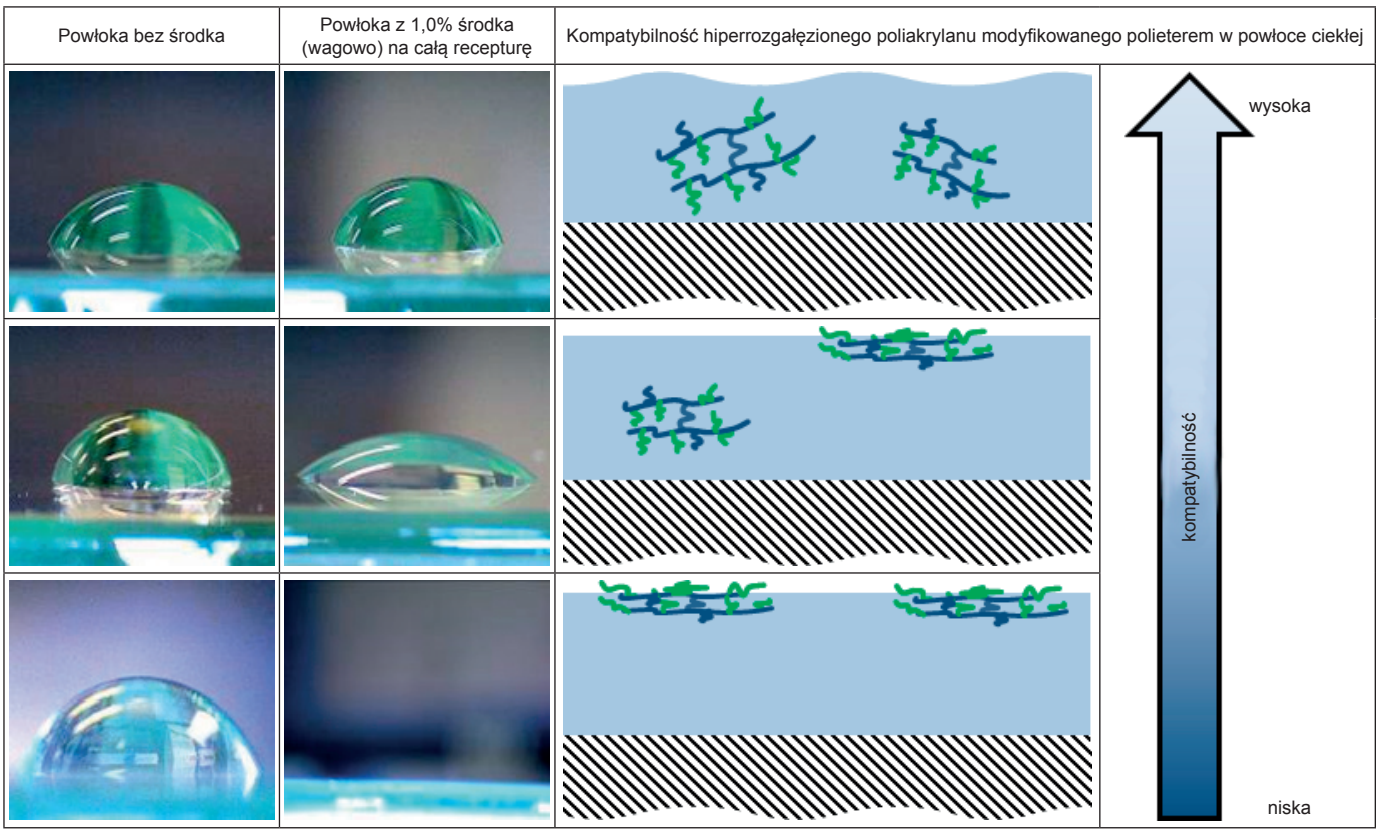


Rys. 1. Struktura i cechy standardowych środków poprawiających rozlewność





Rys. 2. Fragment struktury rozgałęzionego, hydrofilowego środka poprawiającego rozlewność



Rys. 3. Krople wody na różnych powłokach utwardzonych, modyfikowanych środkiem poprawiającym rozlewność w formie hiperrozgałęzionego poliakrylanu modyfikowanego polieterem. Hydrofilowość można zaobserwować, gdy środek jest nieco niekompatybilny z farbą

która zmniejsza skłonność środka do krystalizacji. Polieterowe łańcuchy boczne są włączane do głównego łańcucha polimerowego w formie makromonomerów polieterowych. Makromonomery – lub w skrócie makromery – są szczególnymi strukturami polimerowymi, które zawierają jedną grupę reaktywną na jednym końcu łańcucha. Grupa reaktywna może być np. akrylowa, metakrylowa lub winylowa, i może podlegać rodnikowym reakcjom polimeryzacji z innymi konwencjonalnymi monomerami.

Środek poprawiający rozlewność na bazie hiperrozgałęzionego poliakrylanu modyfikowanego polieterem (nazywany również środkiem hydrofilowym) jest doskonałym środkiem poprawiającym rozlewność, który zapewnia unikatowe właściwości w szerokiej gamie powłok. W celu uzyskania powierzchni hydrofilowej środek musi być nieco niekompatybilny z płynną powłoką, w której jest stosowany (Rys. 3). Szczególnie w farbach i powłokach wodnych oraz farbach bardzo niepolarnych można zaobserwować hydrofilowość przy stosunkowo niskich stężeniach środka.

Zwiększanie energii powierzchniowej powłoki

Nowy środek poprawiający rozlewność na bazie hiperrozgałęzionego poliakrylanu modyfikowanego polieterem zwiększa energię powierzchniową utwardzonej powłoki. Jako punkt odniesienia wybrano jednoskładnikowy piecowy wodorozcieńczalny podkład wypełniający w systemie OEM, oparty na Setaqua B E 270 (nasycona żywica poliestrowa) i Bayhytherm 3246 XP (alifatyczna samosieciująca żywica poliuretanowa) (Tab. 1). Energia powierzchniowa utwardzonej powłoki została ustalona na podstawie kąta zwilżania pięciu standardowych cieczy – wody, gliceryny, glikolu etylenowego, n-oktanolu i n-dodekanu. Ponadto została obliczona część polarna i rozproszona energii powierzchniowej powłoki zgodnie z metodą Owens-Wendt-Rabel-Kaelbe.

Jak wynika z tabeli 1 standardowe środki poliakrylanowe nie wpływają na energię powierzchniową utwardzonej powłoki (porównaj poz. 2-3). Jednak całkowita energia powierzchniowa powłoki, dzięki zastosowaniu 0,3% (wagowo) środka hiper-

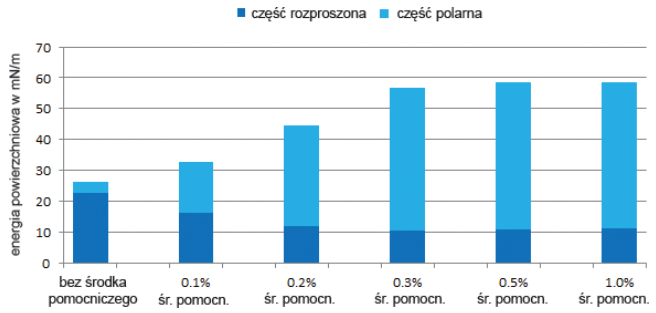
Tabela 1. Energia powierzchniowa warstwy podkładowej 1K OEM obliczona metodą Owens-Wendt-Rabel-Kaelbe z kątów zwilżenia pięciu standardowych cieczy określonych instrumentem Krüss G2

Lp.	Aplikacja ESTA, stężenia środków zgodne z zaleceniami Powłoka wodna na bazie Setaqua E 270 i Bayhytherm 3246 XP	Kąt zwilżenia wody w °	Obliczona energia powierzchniowa utwardzonej powłoki w mN/m		
			Energia powierzchniowa	Część rozproszona	Część polarna
1	Próba bez dodatku środka	89	27,4	21,8	5,6
2	0,6% poliakrylanu modyfikowanego polieterem	89	25,0	21,4	3,6
3	0,6% poliakrylanu z modyfikacjami polarnymi	88	26,5	22,5	4,0
4	1,2% bezsilikonowego środka powierzchniowo czynnego	84	26,9	21,5	5,4
5	0,3% środka hydrofilowego BYK-3560	16	58,5	10,9	47,6

rozgałęzionego poliakrylanu modyfikowanego polieterem, uległa zwiększeniu do 58,5 mN/m (poz. 5). Część rozproszona energii powierzchniowej powłoki uległa zmniejszeniu o około 50% (do 10,9 mN/m) w porównaniu z próbką kontrolną bez dodatku środka. Natomiast część polarna energii powierzchniowej powłoki utwardzonej uległa znacznemu zwiększeniu – do 47,6 mN/m.

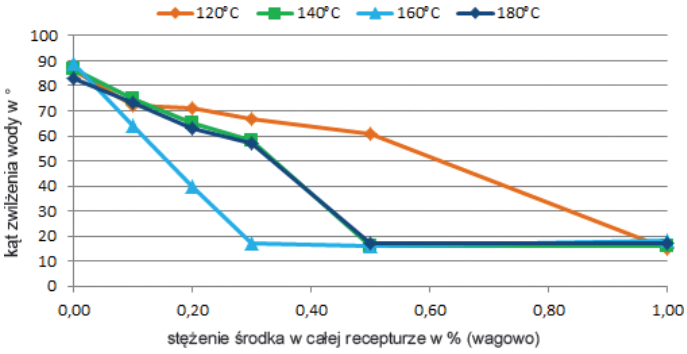
Należy zauważyć, że wartość bezwzględna energii powierzchniowej uzyskana ze środkiem hydrofilowym zależy od rodzaju powłoki, polarności, procedury utwardzania i ilości zastosowanych środków. Hydrofilowości zapewnianej przez hiperrozgałęziony poliakrylan modyfikowany polieterem towarzyszy wzrost energii powierzchniowej w części polarnej i spadek w części rozproszonej – w obu przypadkach w różnym stopniu. Warto dodać, że środek poprawiający rozlewność nie wpływa na napięcie powierzchniowe ciekłej powłoki ani na właściwości zwilżające ciekłej powłoki na podłożu.

Jak wspomniano wcześniej, stężenie środka hydrofilowego ma wpływ na wartości bezwzględne energii powierzchniowej utwardzonej powłoki. Na rys. 4 przedstawiono serię rosnących dawek środka hydrofilowego w wodorozcieńczalnym podkładzie wypełniającym. Optymalne stężenie skuteczne uzyskano z użyciem 0,3% (wagowo) środka w przeliczeniu na całą recepturę (nasycenie). W wielu farbach rozpuszczalnikowych potrzebna jest wyższa dawka hiperrozgałęzionego poliakrylanu modyfikowanego polieterem, wynosząca około 1,5% (wagowo), aby zapewnić najlepsze wyniki w odniesieniu do wzrostu energii powierzchniowej. Okazało się, że na działanie środka hydrofilowego ma wpływ temperatura utwardzania, jak w przypadku referencyjnego podkładu wypełniającego.



Rys. 4. Optymalna ilość poliakrylanu modyfikowanego polieterem w warstwie podkładowej na bazie Setaqua B E 270 / Bayhytherm 3246 XP uzyskiwana jest przy zawartości całkowitej 0,3% (wagowo)

Procedura utwardzania została zaplanowana w następujący sposób: po nałożeniu podkładu na panele CED zastosowano czas odparowywania w temperaturze pokojowej wynoszący 10 minut. Następnie warstwa była utwardzana przez 10 minut w temp. 80°C i przez 20 minut w temperaturze pomiędzy 120°C a 180°C.



Rys. 5. Zależność kąta zwilżenia wody na utwardzonej warstwie podkładowej na bazie Setaqua B E 270 / Bayhytherm 3246 XP od temperatury utwardzania

Jak widać na rysunku 5, hydrofilowość uzyskana z poliakrylanem modyfikowanym polieterem osiąga maksymalną wartość przy dawce 0,3% w temperaturze 160°C, która jest również zalecaną optymalną temperaturą utwardzania warstwy podkładowej. Trzeba pamiętać, że niższa temperatura utwardzania wymaga większej ilości środka. Zakładamy, że powłoka i środek ulegają degradacji w temp. 180°C i przy długim czasie ekspozycji wynoszącym 20 minut.

Tabela 2. Na hydrofilowość nie ma znacznego wpływu grubość suchej powłoki wodnej warstwy podkładowej na bazie Setaqua B E 270 / Bayhytherm 3246 XP

Lp.	Grubość suchej powłoki na płytkach metalowych	Próbka bez środka	0,2% środka hydrofilowego
		Kąt zwilżenia wody na powłokach utwardzonych w °	
1	10 µm	88	32
2	22 µm	87	34
3	45 µm	87	35

Hydrofilowość jest praktycznie niezależna od grubości suchej warstwy, jak wynika z tabeli 2. Optymalne warunki utwardzania wyrobu wodorozcieńczalnego zostały wybrane na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 5: czas odparowywania 10 minut w temperaturze pokojowej po nałożeniu za pomocą aplikatora, 10 minut w temperaturze 80°C i 20 minut w temperaturze 160°C.

Zaobserwowano zależność hydrofilowości od podłoża. Kąt zwilżenia wody na utwardzonej powłoce wskazuje silniejszy efekt hydrofilowy na panelu CED niż na panelu szklanym (Tab. 3). Zakładamy, że środek na bazie hiperrozgałęzionego poliakrylanu modyfikowanego polieterem oddziałuje na szklaną powierzchnię, a nie przemieszcza się do części międzyfazowej powietrze/ powłoka.

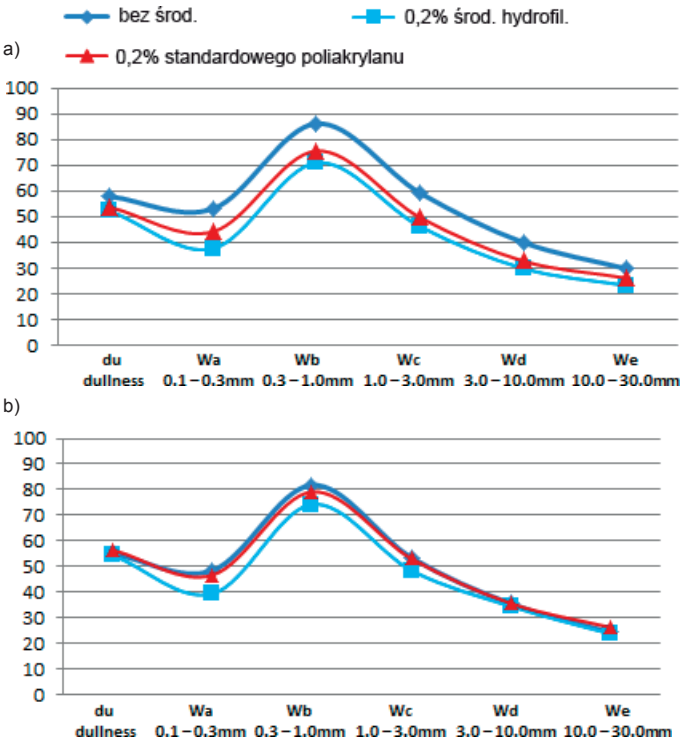
Dobre zwilżanie w wielowarstwowej powłoce wodnej

Skuteczność środka hydrofilowego została zbadana w wodorozcieńczalnej poliestrowo-melaminowej powłoce podkładowej.

Tabela 3. Rodzaj podłoża może mieć wpływ na działanie środka hydrofilowego

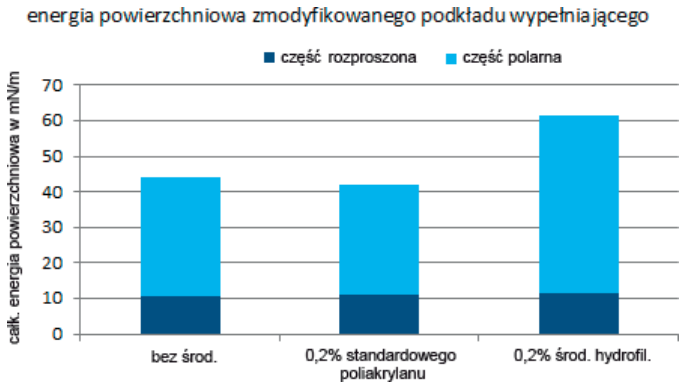
Lp.	Powłoka wodna na bazie Setaqua E 270 / Bayhytherm 3246 XP			Obliczona energia powierzchniowa utwardzonej powłoki w mN/m		
	Podłoże	Dawka środka hydrofil.	Kąt zwilżenia wody w °	Energia powierzchniowa	Część rozproszona	Część polarna
1	Panel szklany	bez środka	87	27,0	22,0	5,0
2	Panel szklany	0,2% ogółem (wagowo)	78	27,0	18,9	8,1
7	Panel CED	bez środka	88	26,8	21,2	5,6
8	Panel CED	0,2% ogółem (wagowo)	36	46,6	11,1	35,5

Zoptymalizowana rozlewność, reprezentowana przez znaczne zmniejszenie wartości *Wa* i *Wb* w porównaniu ze standardowymi poliakrylanami (odpowiednio w poziomej i pionowej aplikacji ESTA), zostało ustalone z użyciem 0,2% (wagowo) środka hydrofilowego (Rys. 6).

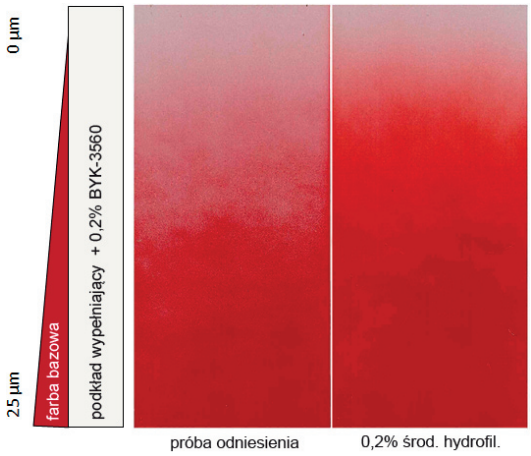


Rys. 6. Skuteczność poprawy rozlewności środka hydrofilowego zastosowanego w poliestrowo-melaminowej wodorozcieńczalnej powłoce podkładowej nakładanej poziomo (a) i pionowo (b) na panel CED ustalona za pomocą BYK Wave-scan dual

Oprócz bardzo dużej poprawy rozlewności, hiperrozgałęziony poliakrylan modyfikowany polieterem zwiększa energię powierzchniową warstwy podkładu wypełniającego. W porównaniu ze standardowym poliakrylanem do receptur wyrobów lakierowych wodnych, zaobserwowano wzrost energii powierzchniowej utwardzonej powłoki o 18 mN/m przy użyciu 0,2% (wagowo) środka hydrofilowego (Rys. 7).



Rys. 7. W porównaniu ze standardowym poliakrylanem do systemów wodnych, środek hydrofilowy zwiększa energię powierzchniową utwardzonej powłoki (poliestrowo-melaminowej warstwy podkładowej)



Rys. 8. Czerwona powłoka bazowa OEM wykazuje znacznie lepsze zwilżanie na warstwie podkładowej zmodyfikowanej środkiem hydrofilowym w porównaniu z panelem kontrolnym

Duża energia powierzchniowa zapewnia lepsze zwilżanie warstwy podkładowej przez wodną farbę bazową. Czerwona farba bazowa została nałożona na panel pokryty podkładem wypełniającym, modyfikowanym przy użyciu BYK-3560 (Rys. 8). Grubość powłoki farby bazowej zwiększa się od 0 µm u góry do 25 µm u dołu panelu. Panel pokryty podkładem wypełniającym, modyfikowanym przy użyciu BYK-3560 wykazuje znacznie lepsze zwilżanie i bardziej równomierny rozkład po nałożeniu czerwonej wodnej powłoki bazowej OEM przy niskiej grubości warstwy niż panel kontrolny bez dodatku środka pomocniczego BYK-3560.

Wnioski

Coraz powszechniejsze stosowanie receptur wodnych wymaga nowych rozwiązań w zakresie środków poprawiających rozlewność i powierzchniowych, szczególnie w przypadku nanoszenia powłok wielowarstwowych. Nowy hiperrozgałęziony poliakrylan modyfikowany polieterem BYK-3560 charakteryzuje się bardzo wysoką skutecznością w poprawianiu rozlewności i bardzo dobrą kompatybilnością. Ponadto środek hydrofilowy zwiększa energię powierzchniową utwardzonej powłoki i dlatego poprawia zwilżalność i możliwości nanoszenia kolejnej powłoki. Zastosowanie BYK-3560 nie jest ograniczone do preparatów wodnych; jest on również pomyślnie stosowany w wielu farbach rozpuszczalnikowych, systemach utwardzanych promieniami UV i powłokach proszkowych. Jest jednak wymagana niewielka niekompatybilność dodatku w farbach wodnych lub rozpuszczalnikowych, aby zaistniał efekt hydrofilowy. Wyjątkowe właściwości hiperrozgałęzionego poliakrylanu modyfikowanego polieterem można prawdopodobnie wykorzystywać w znacznie większym zakresie niż zbadane do tej pory.

Kontakt z Autorem:
Główny autor: Dr Michael Bessel, szef działu syntezy środków powierzchniowych UV i poprawiających rozlewność.
BYK-Chemie GmbH, Abelstrasse 45, 46483 Wesel, Niemcy
e-mail: Michael.Bessel@altana.com

Kontakt na rynku polskim: Małgorzata Blicharz
e-mail: Malgorzata.Blicharz@altana.com