

Dyspersje polimerowe core-shell w tynkach i wyrobach powłokowych

1. Wyroby wodorozcieńczalne w budownictwie

Troska o środowisko naturalne jest główną przyczyną szybkiego rozwoju spoiw do systemów wodnych farb oraz tynków. Dyspersje polimerowe, w tym dyspersje kopolimerów akrylowych są ważnym surowcem do produkcji tynków akrylowych, gruntów oraz materiałów cienko powłokowych takich jak farby i lakiery. Uzyskiwane parametry produktów zależą od receptury, dokładności prowadzenia procesu technologicznego oraz od jakości użytych surowców. Bardzo duży wpływ na właściwości produktów ma dyspersja, która jest jednym z najważniejszych surowców w tynkach polimerowych oraz innych materiałach powłokowych. Od jej budowy i parametrów fizykochemicznych zależy w dużej mierze jakość wyrobu finalnego i zadowolenie klienta z wykonanego tynku czy też pomalowanej fasady. W artykule omówiono wpływ budowy struktury polimeru na parametry dyspersji oraz na właściwości otrzymanych z niej materiałów powłokowych stosowanych w budownictwie.



Zajazd „Pod Olivką”

2. Dyspersje polimerów – rozwój i zastosowania

Dyspersją nazywamy stabilną zawiesinę bardzo małych cząsteczek w wodzie lub w innym medium. Cząsteczki dyspersji polimerowych w większości mają na swej powierzchni skupione ładunki ujemne i odpychają się wzajemnie tworząc trwałą zawiesinę w wodzie. Ładunek jest nadawany cząsteczkom polimeru przez środki powierzchniowo czynne, stabilizujące system lub grupy jonowe zawarte w monomerach użytych w procesie polimeryzacji. Cząsteczki różnych dyspersji mogą mieć bardzo różne rozmiary wahające się od 30 nm aż do 2000 nm (0,3–2 μm). Zawartość stałego polimeru w dyspersji zazwyczaj wynosi od 30 do 65%. Lepkości dyspersji wodnych są niższe niż lepkości roztworów polimerów, co znacznie ułatwia praktyczne zastosowanie tych surowców.

Dyspersje wytwarza się z odpowiednich monomerów w procesie polimeryzacji emulsyjnej w wodzie, w obecności inicjatora oraz różnego rodzaju substancji pomocniczych (środki powierzchniowo czynne, stabilizatory pH, substancje przerywające łańcuch, itp.). Rozpuszczony w wodzie inicjator styka się z kropelką zemułgowanych monomerów i rozpoczyna reakcję przebiegającą na powierzchni i na zewnątrz micelli [1, 2]. Ten rodzaj polimeryzacji wolnorodnikowej pozwala wytworzyć dyspersję polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej, można też tak sterować procesem by otrzymać polimer o określonym i możliwie niewielkim rozrzucie masy cząsteczkowej. Ważnym aspektem w technologii polimeryzacji jest uzyskanie produktu o możliwie niskiej zawartości wolnych monomerów, ze względu na ich potencjalną toksyczność, czasami silny zapach oraz zwiększanie poziomu lotnych związków organicznych (pol. LZO / ang. VOC) w finalnym wyrobie. Dyspersja, aby znalazła zastosowanie przemysłowe, musi mieć odpowiednią trwałość, by można ją było transportować i przechowywać co najmniej przez 6 miesięcy.

Pierwsze praktyczne zastosowania dyspersji (dyspersje poliocetanu winylu) w farbach miały miejsce w latach sześćdziesiątych ubiegłego



Piaseczno – ul. Puławska 45



Tczew – Spółdzielnia Mieszkaniowa

stulecia. Potem nastąpił lawinowy rozwój polimerów dyspersyjnych i wprowadzono do powszechnego użytku kopolimery akrylowe i akrylowo-styrenowe. Lata osiemdziesiąte i dziewięćdziesiąte ubiegłego wieku to rozwój polimerów akrylowo-uretanowych i akrylowo-silikonowych, liczne prace nad morfologią dyspersji oraz prace nad nanodyspersjami (cząsteczki poniżej 100 nm) [3].

Zastosowania wodnych dyspersji polimerów są bardzo różnorodne, od farb i lakierów, poprzez tynki, dodatki do betonów, tkanin, papieru i skóry, masy formierskie aż do elektroniki oraz medycyny i farmacji.

3. Rodzaje polimerów

Homopolimery są to polimery otrzymane przy zastosowaniu jednego monomeru – w wytworzonym łańcuchu znajdują się takie same części składowe pochodzące od użytego monomeru. Przykładem może być polistyren lub polioctan winylu. W formie dyspersji najczęściej spotyka się polioctan winylu. Natomiast otrzymany z niego w procesie hydrolizy polialkohol winylowy trudno traktować jako homopolimer ze względu na obecność w łańcuchu polimeru nie przereagowanych grup octanowych.

Parametry polimerów, takie jak temperatura zeszklenia (T_g), minimalna temperatura tworzenia powłoki (MFFT), reaktywność i odporność chemiczna, w ogromnej mierze zależą od użytego monomeru oraz częściowo od warunków procesu polimeryzacji. Temperatura zeszklenia jest temperaturą, w pobliżu której polimer przechodzi z twardego, szklanego stanu w elastyczny, przypominający bardzo lepki stop lub miękką gumę. Temperatura zeszklenia określa zastosowania i parametry polimeru decydujące o jego twardości, kruchości i elastyczności w wybranym zakresie temperatur. Minimalna temperatura tworzenia powłoki opisuje temperaturę, poniżej której nie można uzyskać powłoki wolnej od wad bez użycia środków pomocniczych.

Zastosowanie do syntezy tylko jednego monomeru w dużej mierze ogranicza możliwość sterowania parametrami polimeru. Na szczęście, w odpowiednich warunkach różne monomery mogą reagować ze sobą tworząc polimery o łańcuchu mieszanym – kopolimery, których właściwości w bardzo dużym stopniu zależą od zastosowanych monomerów i ich wzajemnych proporcji.

4. Rodzaje kopolimerów

Dyspersje kopolimerów są najczęściej używanymi spoiwami w materiałach powłokowych, ze względu na możliwość projektowania polimeru dostosowanego do konkretnego zastosowania. Najbardziej popularne kopolimery to kopolimery octanu winylu (jako monomery, dodatkiem do octanu winylu są akrylany, etylen, maleiniany), kopolimery styrenowo-akrylowe (styren i różnego typu akrylany jako monomery) oraz kopolimery akrylowe (różne akrylany jako monomery) [4]. Każdy z zastosowanych monomerów wpływa na końcowe właściwości polimeru; jedne nadają twardość i wysoki połysk, inne elastyczność, odporność chemiczną, odpowiednie parametry mechaniczne, hydrofobowość lub hydrofilowość, oporność właściwą czy też właściwości optyczne. Ze względu na wyjątkową odporność chemiczną, odporność na warunki zewnętrzne oraz zróżnicowanie cech mechanicznych, akrylany, estry Veova oraz kopolimery etylenu z octanem winylu są często stosowane w dyspersjach znajdujących zastosowanie w chemii budowlanej (tynki akrylowe, tynki silikatowe i silikonowe, farby fasadowe, szpachle, dodatki polimerowe do betonów). Sam polioctan winylu lub jego kopolimery maleinowe mają dosyć ograniczone zastosowanie ze względu na łatwość hydrolizy w środowisku zasadowym, występującym na powierzchniach betonowych oraz świeżo nałożonych zaprawach mineralnych.

Jeżeli skład monomerów dozowanych w trakcie polimeryzacji jest taki sam i otrzymany kopolimer zawiera cząsteczki monomerów połączone w sposób przypadkowy, to mamy do czynienia ze strukturą

homogenną typu „random”. Czasami jednak trudno osiągnąć pewne, sprzeczne ze sobą, cechy polimeru, na przykład wysoką temperaturę zeszklenia (T_g) i równocześnie niską minimalną temperaturę tworzenia powłoki (MFFT). Ogólnie, im wyższa T_g tym wyższa też MFFT [1]. Farba czy tynk z udziałem dyspersji o wysokiej wartości T_g daje twardą powłokę relatywnie odporną na przyjmowanie brudu, jej ograniczeniem jest konieczność nakładania w stosunkowo wysokiej temperaturze przekraczającej MFFT polimeru. Natomiast ze względów aplikacyjnych (malowanie w niższej temperaturze) polimer powinien mieć stosunkowo niską MFFT. Typowe i sprawdzone rozwiązanie tego problemu to dodatek do kompozycji koalescenta, który obniża MFFT w czasie nakładania powłoki, umożliwiając utworzenie powierzchni pozbawionej wad. Taki koalescent to dodatkowy surowiec do stosowania, dodatkowa emisja substancji organicznych do atmosfery i często podniesienie wartości LZO wyrobu. Pewnym wyjątkiem są kopolimery etylenu i octanu winylu (EVA) mające zazwyczaj niską wartość MFFT przy jednocześnie wysokiej T_g .

Ponieważ właściwości polimeru zależą nie tylko od użytych monomerów lecz także od sposobu prowadzenia polimeryzacji, innym rozwiązaniem problemu zróżnicowanej T_g i MFFT jest stworzenie dyspersji o morfologii heterogenicznej – wymaga to jednak pewnych modyfikacji procesu w etapie polimeryzacji [5, 6].

5. Dyspersje polimerów heterogenicznych (core-shell)

Proces otrzymywania polimerów heterogenicznych polega na prowadzeniu polimeryzacji w dwóch lub więcej etapach różniących się składem dodawanych monomerów [7, 8]. Otrzymanym polimerom, o zróżnicowanym składzie chemicznym różnych części cząsteczki, przypisywana jest struktura typu core-shell (rdzeń-otoczka), odwrócony core-shell, currant-buns (rodzynki w cieście), raspberry structure (owoc maliny), half moon (półksiężyc) czy też multi-lobe (połączone płatki). Najbardziej rozpowszechniona jest morfologia typu core-shell i często tą nazwą określane są wszystkie polimery heterogeniczne [7]. Powstawanie takich struktur potwierdzono w wielostopniowym procesie polimeryzacji z udziałem monomerów akrylowych. Polimery dzięki swojej, jakby kompozytowej morfologii, mogą być stosowane jako modyfikatory udarności. W przypadku dyspersji wodnych, szczególnie uprzywilejowane termodynamicznie są cząsteczki, których otoczka jest hydrofilowa dzięki zawartości polarnych grup funkcyjnych, na przykład grup karboksylowych. Natomiast wprowadzenie bardzo polarnej struktury do rdzenia i obudowanie go hydrofobową otoczką prowadzi, po dodaniu zasady zobojętniającej kwaśne grupy karboksylowe, do inwersji i utworzenia kanałów w cząsteczkach. Takie dyspersje są stosowane w technologii farb do poprawy siły krycia. Podczas schnięcia farby woda odparowuje z wolnych przestrzeni w polimerze, wypełniają się one powietrzem i w ten sposób poprawiają siłę krycia powłoki [9].

Jądro cząsteczki (core) i otoczka cząsteczki polimeru (shell) różnią się składem i parametrami fizykochemicznymi. W związku z tym możliwe jest otrzymanie na przykład otoczki o wysokiej wartości T_g i jądra o znacznie niższej T_g (zastosowania: jako dodatki do betonów specjalnych) lub odwrotnie – otoczki o niskiej T_g i jądra o wysokiej T_g (dyspersje do układów powłokowych o niskiej wartości MFFT przy stosunkowo wysokiej T_g – na przykład farby zewnętrzne). Właściwości fizykochemiczne dyspersji oraz produktów wytworzonych z ich zastosowaniem (powłoki lakierowe, tynki) zależą w dużym stopniu od struktury cząsteczek dyspersji. Tak więc, by otrzymać nowy polimer niekoniecznie trzeba zastosować nowe monomery, często zmiana sposobu dozowania surowców w procesie polimeryzacji pozwala na syntezę polimeru o uporządkowanej strukturze, wykazującego właściwości niemożliwe do uzyskania w klasycznej polimeryzacji emulsyjnej. Zauważono, że prawdopodobieństwo otrzymania faz o zróżnicowanej morfologii wzrasta w obecności monomerów dwu- i trójfunkcyjnych, które powodują dodatkowe usieciowanie polimeru. Struktury core-shell sprzyja polimeryzacji przy niskim stężeniu monomerów – utrud-

nione jest spęcznianie rosnących cząsteczek i zmniejszona ruchliwość tworzących się faz polimerycznych [5].

Co wpływa na rosnące zainteresowanie polimerami core-shell?

Rozwój zastosowań polimerów heterogenych spowodowany jest ogromnymi możliwościami budowy struktur cząsteczek. Na uwagę zasługuje możliwość sterowania parametrami polimeru, takimi jak na przykład:

- liczba wolnych grup kwasowych wpływająca na stabilność dyspersji i zdolność sypkich polimerów do redyspersgowania, a także na adhezję i kompatybilność polimeru z podłożem; struktura heterogenna pozwala na lepsze wykorzystanie polarnych grup funkcyjnych, które mogą być w bardzo znacznym stopniu ulokowane na powierzchni polimeru;
- heterogenna budowa cząsteczki pozwalająca na optymalizację właściwości hydrofobowo-hydrofilowych polimerów oraz obecnych w nich grup funkcyjnych odpowiedzialnych za dodatkowe sieciowanie powłoki;
- temperatura zeszczenia (T_g) i minimalna temperatura tworzenia powłoki (MFFT), od których to parametrów zależy: elastyczność, możliwość zastosowań w tynkach i farbach nie zawierających rozpuszczalników, łatwość przyjmowania brudu, właściwości antyblockin-gowe oraz odporność na cykle zamrażania i rozmrażania;
- skład monomeryowy warstwy zewnętrznej i wewnętrznej oraz proporcje wagowe między nimi – można uzyskać niższe koszty surowcowe przez użycie tańszych monomerów, na przykład do syntezy rdzenia cząstek.

Dyspersje akrylowe o miękkim rdzeniu (niska T_g) i twardej otoczce (wysoka T_g), otrzymane na drodze polimeryzacji sekwencyjnej, można w prosty sposób przekształcić w procesie suszenia rozpyłowego w sypkie proszki redispersyjne (free flowing redispersible powders) [10–13]. Są one łatwe do transportowania i dozowania, pod względem właściwości reologicznych przypominają ciecz i umożliwiają przesyłanie rurociągami oraz dokładne odmierzanie objętościowe. Właściwości redispersyjne, wynikające z obecności polarnych grup funkcyjnych na powierzchni polimeru, pozwalają stosować te surowce w suchych, gotowych do użycia mieszankach cementowych, zaprawach oraz w klejach do elementów ocieplenia zewnętrznego, dachówek i płytek ceramicznych [10–13]. Po zarobieniu wodą na placu budowy otrzymuje się zaprawę i betony o specjalnych właściwościach. Po utwardzeniu są one odporne w szerokim zakresie na zmiany temperatur, cykle zamrażania-rozmrażania, penetrację wody, uderzenie oraz są stosunkowo elastyczne, co pozwala stosować te nowoczesne mieszanki w miejscach, gdzie występują silne naprężenia (reperacja dróg, łączniki dylatacyjne mostów, tarasy, elementy basenów).

Polimery heterogenne o twardym rdzeniu (wysoka T_g) oraz o miękkiej otoczce (niska T_g) znajdują zastosowanie jako modyfikatory udarnośći oraz jako spoiwa w farbach dyspersyjnych typu VOC free (bezzroczalnikowych) i suchych farbach, mieszanych przed użyciem z wodą. Tęgo typu polimery mogą być też stosowane jako spoiwa w tynkach akrylowych oraz w szpachlówkach zewnętrznych. Ciekawym rozwiązaniem technicznym jest stosowanie polimerów strukturalnych, utwardzanych dodatkowo wskutek reakcji chemicznych, biegnących z udziałem grup funkcyjnych występujących w otoczce polimeru. Przykładem może być opisana w literaturze i produkowana przez firmę Finndisp/Rohm and Haas dyspersja core-shell o niskiej MFFT [5]. Dzięki temu powłoka tworzy się łatwo nawet w obniżonej temperaturze i jednocześnie jest twarda oraz bardzo odporna na czynniki zewnętrzne. Dyspersja znajduje zastosowanie w wolnych od LZO farbach wewnętrznych i zewnętrznych, lakierach, tynkach i szpachlówkach.

Podobny efekt powinien być możliwy do osiągnięcia w przypadku polimerów core-shell zawierających w otoczce podwójne wiązania, zdolne do polimeryzacji pod wpływem promieniowania ultrafioletowego lub wiązki elektronów [3]. Kombinacja morfologii core-shell i do-

datkowego sieciowania radiacyjnego pozwoli uzyskać prawie dowolne właściwości powłok, które będą spełniały najwyższe wymagania. Zaletami nowych systemów będzie świetna adhezja, minimalny skurcz oraz znacznie polepszone parametry mechaniczne i odpornościowe.

6. Majster-Pol – producent stosujący najnowsze rozwiązania



Położona w miejscowości Mienia w okolicach Mińska Mazowieckiego firma Majster-Pol Kosiński Spółka Jawna jest producentem tynków akrylowych, mineralnych, silikatowych i mozaikowych, a także klejów mineralnych, podkładów, gruntów, farb fasadowych i szpachlówek. Majster-Pol powstał w 1998 roku jako firma wykonawcza w zakresie termorenowacji budynków metodą lekką moką. Od 2001 roku prowadzi działalność produkcyjną, początkowo jako podwykonawca (toll manufacturer), a od 2003 roku wprowadza wyroby na rynek pod własną marką (Styrolepy, MajsterTynki, MajsterGrunt, MajsterFarby). Firma rozwija się szybko i inwestuje zarówno w nowe rozwiązania technologiczne jak i w infrastrukturę.

Nadrzędnym celem naszej firmy jest dobro i zadowolenie klienta. Filozofią Majster-Pol jest wytwarzanie i sprzedaż produktów o wysokiej jakości i w akceptowalnej cenie dla klientów, ceniących jakość materiałów a nie tylko i wyłącznie ich niską cenę. Chcemy by nasze wyroby nie tylko miały wysoką jakość, lecz były też łatwe w stosowaniu. Jest to w dzisiejszych czasach bardzo ważny aspekt pozwalający na osiągnięcie przewagi konkurencyjnej. Cały czas ulepszamy nasze technologie i pracujemy nad nowymi produktami. Stosujemy surowce zaawansowane technologicznie, między innymi polimery typu core-shell, które nadają unikalne właściwości i wysoką jakość naszym wyrobom. Jesteśmy średniej wielkości firmą o zasięgu ogólnokrajowym, eksportujemy też pewne ilości naszych wyrobów do kilku krajów Europy Środkowej.

LITERATURA

1. T. Spychaj, S. Spychaj, Farby i kleje wodorozcieńczalne, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
2. M. Umiński, Chem. Rev., 52-53, 7-8 (2008) 44.
3. M. Umiński, Paint Coat. Ind., 23, 8 (2007) 38.
4. M. Umiński, Chem. Rev., 33, 11 (2006) 43.
5. G. Lundsten, M. Lindberg, Proc. of 7th International Conference Advances in Coatings Technology, ACT'06, November 2006, Warsaw, Poland
6. U. Desor, S. Krieger, Europ. Coat. J., 12 (1996) 920.
7. J.C. Padgett, J. Coat. Techn., 66, 12 (1994) 89.
8. L.M. Saija, M. Umiński, Surf. Coat. Int. Part B: Coating Transactions 85, B2 (2002) 149.
9. A. Kowalski, M. Vogel, J. Blankenship, European Patent 22633, 1980.
10. M. von Trentini, G. Clamen, B. Pollet, Proc of the 1st Conchem Int. Conf., Karlsruhe-D, November 1993, 55.
11. L.M. Saija, M. Umiński, S. A. Pieh, European Patent 0725092 A2, 1996.
12. M. Umiński, L. M. Saija, Surf. Coat. Int., 81, 11 (1998) 557.
13. L.M. Saija, M. Umiński, J. Appl. Polymer Sci., 71, (1999) 1781.

Informacja o Autorze:

Dr inż. Maciej Umiński pełni funkcję dyrektora ds. badawczo-rozwojowych w firmie Majster-Pol Kosiński Spółka Jawna
e-mail: m.uminski@majsterpol.pl