

Rozpouštědla pod lupou

Ing. Zdenka Pšeničková, Ing. Richard Milič, CSc.

Se stoupajícím ekologickým tlakem se okolo rozpouštědel po mnoha letech poklidu vynořila řada otázek. Stejně jako v jiných skupinách surovin pro nátěrové hmoty dochází i zde k postupnému omezování zdraví škodlivých látek. V oblasti rozpouštědel, většinou značně těkavých látek, do hry vstupuje i závažný faktor znečišťování atmosféry.

Pokud se budeme zabývat rozpouštěním polymerů, jako základní složky nátěrových hmot, vždy v literárních pramenech narazíme na tzv. parametr rozpustnosti. Tato veličina v sobě zahrnuje různé vlivy dané chemickou strukturou látky, ať už je to polarita sloučeniny nebo případné vzájemné vazby mezi molekulami. Parametr charakterizuje nejen rozpouštědla, ale i rozpouštěný polymer. V převážné většině případů platí, že podobné se rozpouští podobným. Ale protože jsou polymery velmi specifické hmoty, je zde jistá zvláštnost. Pro pochopení celého jevu je nejprve třeba přesněji definovat pojmy „rozpouštědlo“ a „ředidlo“ (nepravé rozpouštědlo). Rozpouštědlo má, jak již bylo řečeno, parametr rozpustnosti velmi blízký rozpouštěnému polymeru. Proto poskytuje roztoky s nízkou viskozitou, ale vzhledem k přílišné podobnosti zůstává po dlouhou dobu zachyceno v nátěrovém filmu. Tím snižuje jeho tvrdost, ale zvyšuje pružnost systému. Pojem „ředidlo“ je obecně užíván pro cokoliv, čím je snižována viskozita nátěrové hmoty. V odborné terminologii takto označujeme látku, která se v parametru rozpustnosti liší od polymeru, je však přesto schopna vytvořit roztok. Ten má poměrně vysokou viskozitu, ale zbytek ředidla uniká z nátěru snadněji než rozpouštědlo. Nyní se vrátíme k již zmíněné zvláštnosti. V některých případech se ve vhodně zvolené směsi rozpouštědla a ředidla polymer rozpouští lépe než v samotném rozpouštědle. Tohoto jevu se dá při formulacích úspěšně využít nejen ke snížení viskozity nátěrové hmoty, ale v řadě případů i k úspoře materiálových nákladů. Při tvorbě směsí je třeba dbát na sladění těkavosti jednotlivých složek. Nevhodné složení, kde rozpouštědlo uniká ze hmoty rychleji než ředidlo, může vést ke tvorbě zákalu v průběhu zasychání a ke zhoršení vlastností suchého nátěru.

Snižování viskozity nátěrových hmot při zachování stejného obsahu sušiny se stalo předmětem bádání zvláště v posledních dvou desetiletích v souvislosti s objevy v oblasti ekologie. Řada těkavých organických látek se po vypaření do atmosféry účastní tvorby smogu, který znásobuje tzv. skleníkový efekt, v jehož důsledku dochází k přehřívání zemského povrchu. Proto se v řadě zemí zvolna objevuje legislativní tlak na výrobce a uživatele nátěrových hmot ve směru minimalizace úniku nebezpečných látek. Ty jsou v literatuře označovány jako VOC (volatile organic compound), což v překladu znamená těkavá organická látka. Tím ovšem není řečeno, že do této skupiny látek patří vše, co se vypařuje do ovzduší. V připravovaných zákonech je zpravidla obsažen seznam látek, které se podílejí na vytváření smogu a je tedy žádoucí jejich užití omezit. V přílohách se také nacházejí tabulky, které určují horní mez obsahu VOC pro jednotlivé typy nátěrových hmot. Obsah VOC v nátěrové hmotě je stanovován při aplikační viskozitě, tj. ve stavu, v jakém se hmota používá, např. pro stříkání. Vyjadřuje se v gramech rozpouštědla obsaženého v jednom litru barvy. Pokud se tedy formulátorovi podaří snížit viskozitu při zachování obsahu sušiny, vytváří ekologicky příznivější materiál. Někdy se výrobci při deklaraci parametrů produktu dopouštějí jisté nečestnosti a obsah VOC stanovují u „báječné ekologické

vysokosušninové“ hmoty ve stavu zavřeném v obalu, přičemž zákazník je nucen před užitím přidat značné množství ředidla, aby nastavil viskozitu na aplikační hodnotu.

S omezováním emisí rozpouštědel se rozvíjely i různé způsoby jejich zachytu a likvidace. V praxi se dnes užívají jak jednoduchá zařízení, jako filtry a odlučovače, tak i technologicky náročné procesy, jako např. korónový výboj. Velmi rozšířený způsob je zachyt ve filtru s aktivním uhlím, následné vyhnání rozpouštědel vodní párou a spalování. Vzhledem k tomu, že je spalování energeticky velmi náročné, užívá se při procesu platinový urychlovač (katalytické spalování). Na první pohled vypadá tento proces elegantně jednoduše, bohužel se zde vyskytuje komplikace, jak už to v oboru nátěrových hmot často bývá. Platinový katalyzátor je při procesu znehodnocován některými sloučeninami, zejména silikony. Pokud si ještě vzpomínáte na předchozí články, bude vám jasné, že jde o závažný problém, protože silikony jsou dnes nepostradatelnou součástí barev v podobě aditiv (odpěňovače, rozlivová činidla).

Omezení určitých látek je spojeno i s jejich negativními účinky na lidský organismus. Nejzávažnější problémy provázejí zejména užívání uhlovodíků obsahujících aromatické jádro. Sloučeniny tohoto typu jsou silně rizikové pro játra a navíc mají tendenci se kumulovat v tukové tkáni. Jejich nahrazování méně toxickými rozpouštědly je provázeno značným nárůstem ceny a paradoxně často také odmítavými reakcemi personálu obsluhujícím nanášecí zařízení. Aromáty jsou totiž poměrně libovonné a jejich inhalace je návyková.

Nyní se podíváme blíže na jednotlivé druhy rozpouštědel z chemického hlediska.

Nejstarším ředidlem pro nátěrové hmoty je **terpentýn**. Je to látka přírodního původu a skládá se z pestré směsi sloučenin. Jeho složení kolísá podle druhu suroviny pro výrobu. Proto byl v současné době v běžných nátěrových hmotách zcela nahrazen lakovým benzínem a užívá se pouze ve speciálních případech. V posledních letech zaznamenávají velkou oblibu jeho izolované složky, např. dipenten. Používají se v moderních barvách bez nepříjemného zápachu jednak ke zvýšení rozpustnosti alkydu a také jako aditivum proti tvorbě škráloupu.

Nejrozšířenější skupinou rozpouštědel jsou **uhlovodíky**. Podle struktury se dělí na alifatické a aromatické. Obě skupiny se vyrábějí frakční destilací ropy. Alifatické uhlovodíky mají lineární nebo rozvětvený řetězec různé délky, který může obsahovat i kruh, ovšem bez dvojných vazeb typických pro aromáty (obr. 1). Se stoupajícím počtem uhlíků v řetězci roste bod varu látky a snižuje se její těkavost. Nejznámějším zástupcem této skupiny je lakový benzín, který ale obsahuje až 20 % aromátů. Současný trend snižování obsahu toxických složek vedl výrobce k širšímu uplatnění procesu hydrogenace lakového benzínu, jehož produktem je dearomatizovaný lakový benzín. Tento pochod ovšem snižuje schopnost směsi rozpouštět polymery, což je u alifatických uhlovodíků obecně problém. Aromáty naopak patří k velmi dobrým rozpouštědlům s nízkou cenou. Jejich nejznámějšími zástupci jsou toluen a xylen. V praxi se používají také různé směsi aromátů označované jako solventní nafta. Vzhledem k tomu, že je ropa přírodní surovina, ovlivňuje její kvalita složení destilačních produktů. Velmi zajímavé je často srovnání údajů různých výrobců o analýze produktu s totožným destilačním rozmezím. Díky variabilitě se může stát, že lakový benzín jedné firmy těká i dvakrát pomaleji než výrobek jiné firmy. Naprostou novinkou mezi uhlovodíky jsou syntetické isoparafíny. Po chemické stránce se neliší od hydrogenovaných benzínů, ale díky svému syntetickému původu jsou velmi čisté a naprosto bez zápachu. Zápach je totiž u ropných produktů často způsoben sloučeninami síry, která se v isoparafínech nevyskytuje.

Dříve poměrně rozšířené **chlorované uhlovodíky** se vzhledem k toxicitě a ekologické závadnosti v nátěrových hmotách téměř nevyskytují. Výjimkou jsou některé vysoce speciální sloučeniny, které dokonce nejsou zahrnuty mezi VOC. Jejich velkým handicapem je astronomická cena.

S postupným rozvojem polymerní chemie nacházela své uplatnění i **rozpouštědla s obsahem kyslíku**. Po chemické stránce se jedná o alkoholy, ketony a estery. Přes svou vyšší cenu jsou u některých pojivových systémů nenahraditelná.

Alkoholy jsou vysoce polární látky, které samostatně v nízkomolekulární podobě (ethanol, propanol) nenalézají v oblasti polymerů rozsáhlejší využití. Jejich uplatnění je širší při výrobě směsí rozpouštědel. Molekula alkoholu obsahuje vodík, který ochotně reaguje s izokyanáty, proto se nehodí pro použití v dvousložkových polyuretanových hmotách. Významnou skupinou řazenou mezi alkoholy jsou glykolethery. Jde o produkty reakce alkoholu s dvěma OH skupinami s alkoholem s jednou OH skupinou. Dříve velmi rozšířené deriváty ethylenglykolu jsou dnes pro svou toxicitu nahrazovány odvozeninami propylenglykolu, které patří mezi rozpouštědla s velmi nízkou nebezpečností ze zdravotního i požárního hlediska. Masivnímu rozšíření brání zejména zvýšení materiálových nákladů při jejich použití, i když v rámci eliminace škodlivin jsou často velmi vhodnou náhradou aromátů. Ve vodou ředitelných systémech se uplatňují v roli koalescentu, tj. rozpouštědla, které naleptává kuličky polymeru a umožňuje jejich slepení a vytvoření hladkého filmu.

Ketony jsou při rozpouštění polymerů velmi účinné. V oblasti nátěrových hmot právě nižší ketony (aceton, methylethylketon) slouží k vymývání nejrůznějších výrobních zařízení. Při použití v nátěrech téká aceton příliš rychle a ochlazuje povrch natolik, že dochází k orosení povrchu a ztrátě lesku. V barvách samotných se proto můžeme setkat pouze s methylisobutylketonem nebo methylamylketonem, případně s cyklohexanonem. Při jejich zařazení do receptury musí být výzkumník velmi opatrný. Ketony jsou natolik silná rozpouštědla, že mohou způsobovat botnání podkladového nátěru a znehodnocení celé práce. Jejich nízká hustota umožňuje snížení obsahu VOC ve formulaci, a proto se stoupajícím legislativním tlakem jejich obliba roste.

Velmi rozšířenou skupinou v oblasti rozpouštědel jsou **estery**. Převážnou většinou se jedná o acetáty (estery kyseliny octové), výjimečně se používají např. butyráty (estery kyseliny máselné). Dříve velmi oblíbený ethylacetát dnes díky důrazu kladenému na požární bezpečnost ustupuje do pozadí. Naopak butylacetát je nepostradatelnou součástí velkého procenta nátěrových hmot. Lze prohlásit, že je to v podstatě nejuniverzálnější rozpouštědlo s velmi nízkou toxicitou. Bez problémů rozpouští celou řadu alkydových pryskyřic, epoxidy, chlorkaučuk a akryláty. Většina výrobců pojiv má ve svém sortimentu roztok jednotlivých alkydů nejen v tradičním xylenu, ale i v butylacetátu, což umožňuje formulátorovi vytvořit recepturu, která vyhovuje připravované legislativě. Velmi progresivní skupinou jsou acetáty výše zmíněných glykoletherů. Aktivní vodík je v nich blokován reakcí s kyselinou, proto jsou ideální pro dvousložkové polyuretanové nátěry. Stejně jako glykolethery jsou užívány ve funkci koalescentů ve vodou ředitelných nátěrech.

Zcela specifickou oblastí jsou **reaktivní ředidla**. Pod tímto označením se skrývají látky s nízkou viskozitou, které jsou schopné zapojit se v daném pojivovém systému do síťující reakce. Tím zůstávají zachyceny ve filmu a snižují tak množství unikajících škodlivin. Užívají se v polyuretanech, epoxidech, výjimečně v alkydech. Tato cesta ke zlepšení ekologických parametrů nátěrové hmoty má svá úskalí. Většina reaktivních rozpouštědel výrazně zhoršuje vlastnosti nátěru ve smyslu snížení tvrdosti i chemické a korozní odolnosti. U polyuretanů se při jejich použití dramaticky zvyšuje spotřeba velmi drahého tvrdidla (polyizokyanátu).

Na závěr bychom chtěli podotknout, že ačkoliv výše uvedené skutečnosti vyznívají velmi dramaticky, vypadá situace v oblasti emisí z nátěrů v globálním pohledu poněkud jinak. Celková produkce VOC v atmosféře pochází nejen z lidských, ale i z přírodních zdrojů, které vyprodukují až 97 % škodlivin. V Německu v roce 1991 představovaly zplodiny z nátěrových hmot 1,5 % celkových lidských zdrojů znečištění. Jednoduchým přepočtem získáme číslo

0,045 %. To reprezentuje podíl nátěrových hmot na celosvětových zdrojích emisí, což je víceméně hodnota zanedbatelná. Tímto však nechceme situaci okolo rozpouštědel nijak zlehčovat a nabádat k přehnanému optimismu. Je na nás všech, abychom zaujali zodpovědný postoj nejen k přírodě, ale i ke svému zdraví, které je ohrožováno jak v přímém styku s rozpouštědly, tak v důsledku znečištění životního prostředí.

Obr. 1 Druhy uhlovodíků

