

Výroba nátěrových hmot z pohledu výzkumníka

Ing. Zdenka Pšeničková (Kupčáková), Ing. Richard Milič, CSc.
SYNPO, akciová společnost, Pardubice

Při své praxi výzkumníka v oboru nátěrových hmot se často setkáváme s otázkou laické veřejnosti "co se dá ještě dnes zkoumat na nátěrových hmotách". Jak jsme zjistili, mezi většinou populace vládne názor, že výroba barev je otázkou zamíchání několika kapalin a prášků tyčinkou, přinejlepším ještě tak míchadlem, a je to. Proto bychom si dovolili vás stručně seznámit s problematikou formulace a výroby nátěrových hmot.

Formulace nátěrové hmoty znamená proces sestavování receptury tak, aby splňovala veškeré požadavky zadavatele, vyhověla všem platným právním předpisům a měla pokud možno co nejnižší cenu a zároveň co nejlepší vlastnosti. Každý z vyjmenovaných bodů má svá úskalí. Zadavatel výzkumu musí být seznámen s tím, že některé požadavky na kvalitu výsledného produktu jsou protichůdné. Například kombinace vysoké tvrdosti a výborné pružnosti je dosažitelná obtížně pouze u některých špičkových materiálů, samozřejmě také za "špičkovou" cenu. V oblasti právních předpisů se již nyní vyskytují četná omezení, která se týkají obsahu toxických látek. Dříve tolik oblíbený suřík (ortoolovičitan olovnatý) se v nových formulacích nevyskytuje. Podobně jsou na tom i další sloučeniny olova, baria, kadmia, rtuti a chrómu. Na index se postupně dostávají další a další chemické prvky a jejich sloučeniny. Největší komplikací v celém procesu je fakt, že uvedené látky jsou zpravidla nejúčinnější antikorozi pigmenty, nejjasnější a nejstabilnější odstíny červené a žluté s vysokou kryvostí, vynikající prostředky urychlující zasychání syntetických barev apod. Ironií je, že tyto materiály jsou také cenově dostupnější než jejich moderní netoxické náhrady.

Před začátkem výzkumných prací musíme znát, pro jaké použití je nátěrová hmota určena a jakou technikou bude barva nanášena na podklad. Jde-li o základ či email, vystavený povětrnosti nebo pro vnitřní použití, jaký bude natíraný podklad, jak bude nátěr chemicky a korozně zatížen atd. Otázka zadání podkladu je velmi důležitá. Řada drobných spotřebitelů používá např. základ na dřevo pro úpravu oceli. Toto je zcela zásadní chyba, protože barvy na dřevo jsou formulovány tak, aby měly co možná nejvyšší propustnost pro páry a dřevo, které obsahuje i v suchém stavu 8 až 12 % vody, mohlo "dýchat". Vodní pára, která je spolu s kyslíkem nutná ke vzniku koroze, tak snadno pronikne k podkladu a kovové sloupky u plotu pak můžeme za rok natírat znovu. Úkolem základních nátěrů na kov je totiž kromě antikoroziho působení také vytvoření tzv. bariérového efektu, účinné "hradby" mezi kovem a okolním prostředím.

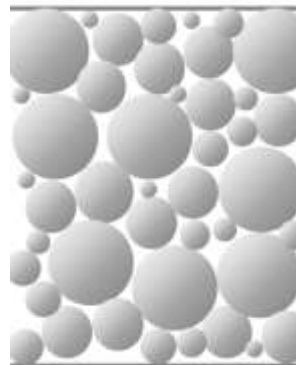
Po upřesnění zadání následuje výběr vhodného pojiva. Pomineme zde oblast prací na vývoji pojiva (pryskyřice, disperze), neboť ta si zaslouží zcela samostatný článek. Jako první je řešena otázka, zda bude vhodné pojivo rozpouštědlové nebo vodou ředitelné. Ještě před deseti lety byla odpověď jednoduchá, ale v oblasti pojiv došlo k tak bouřlivému rozvoji, že téměř všechna rozpouštědlová pojiva mají dnes navzdory přírodním zákonům své vodou ředitelné ekvivalenty. Pokud by koncem osmdesátých let někdo tvrdil, že jednou budeme zpracovávat vodou ředitelné dvousložkové polyuretany, byl by pravděpodobně označen přinejmenším za fantastu. Polyuretany v rozpouštědlové formě se totiž s vodou i ve formě vzdušné vlhkosti zásadně nesnášejí. Díky chemické reakci tvoří s vodou bubliny, v dramatických případech až pěnovou hmotu. Dnes při výběru pojiva tedy rozhoduje ochrana zdraví a bezpečnost práce, která je kritickým bodem u rozpouštědlových nátěrů, nebo

i nutnost pečlivé předúpravy povrchu (odmaštění) u vodou ředitelných pojiv. A také samozřejmě cena. Dále formulátor rozhoduje o počtu složek výsledné nátěrové hmoty. Pro dekorativní účely, použití v domácnosti, v dílně a pro drobné opravárenské práce je nejčastěji volen jednosložkový vodou ředitelný systém. V průmyslu a v domácnostech pro náročnější aplikace, např. na nátěry podlah, jsou naopak často používány dvousložkové rozpouštědlové a bezrozpouštědlové systémy, protože mají unikátní mechanickou, chemickou a korozní odolnost.

Při volbě plniv a pigmentů hraje opět významnou roli funkce, kterou bude nátěr plnit. U základních nátěrů je to především funkce ochranná, u vrchních nátěrů očekáváme také estetické kvality, mechanickou i chemickou odolnost a stabilitu barvy a lesku v daném prostředí. Pigmenty a plniva jsou materiály přírodního a syntetického původu dodávané ve formě prášku nebo ve formě past v tekutém médiu. Rozdíl mezi pigmentem a plnivem je dán indexem lomu světla, který určuje kryvost materiálu, tedy tloušťku nátěru, která zakryje podklad. Pigmenty mají v nátěrové hmotě zajistit právě estetickou stránku: barevný odstín, kryvost, bělost, popř. i speciální metalizační efekt. Kromě toho plní i některé další funkce, jako je např. antikoroziční účinek v základních nátěrech. Plniva, jak název napovídá, tvoří v některých případech "výplň", která snižuje výslednou cenu barvy. V řadě případů vhodný výběr plniva také výrazně zlepší mechanické i optické vlastnosti nátěru. Práškové materiály mají různý tvar částic, který se dá ve formulacích dobře využít. Lístkové pigmenty pomáhají v řadě případů umocnit bariérový efekt tím, že lístečky poskládané jako tašky na střeše prodlužují cestu kyslíku a vodní páry k podkladu. Mezi plniva jsou řazeny i materiály speciálně určené pro úpravu některých vlastností, jako jsou matovadla a modifikátory viskozity.

Objemový poměr pigmentů a plniv k pojivu je veličina výrazně ovlivňující všechny vlastnosti nátěrové hmoty. V převážné většině formulovaných systémů jsou veškeré částice pigmentů a plniv zcela smočeny pojivem, což zajišťuje soudržnost vrstvy a tím i dobrou mechanickou, chemickou a korozní odolnost. Důležitou roli hraje velikost částic sypkých materiálů. Čím menší jsou zrna pigmentu, tím větší má materiál měrný povrch a tím více pojiva je zapotřebí pro dokonalé obalení všech částic. Pigmenty a plniva se proto charakterizují i tzv. spotřebou oleje, což je hmotnost lněného oleje nutná ke smočení 100 g pigmentu. Tato veličina pomáhá formulátorovi udržet obsah pigmentů a plniv pod kritickou objemovou koncentrací, což je stav, kdy je pigment právě zcela smočen pojivem (obrázek 1). Překročení této meze vede k dramatickému zhoršení vlastností nátěru.

Obrázek 1 Kritická objemová koncentrace pigmentu



Smáčení a dispergace pigmentů a plniv je zcela samostatná disciplína v oboru nátěrových hmot. Dispergace představuje proces, při němž se vytvoří stabilní soustava jednotlivých

malých částic pigmentu v pojivu. Pro přesnější představu: v tomto měřítku představuje slovo "malý" jednotky, maximálně desítky mikrometrů. K tomu je zapotřebí extrémně vysoké množství energie. Obtížnost celé procedury si umí představit každý, kdo se někdy pokusil zamíchat např. sušené mléko do studené vody. V posledních desetiletích proto zaznamenala obrovský rozvoj dispergační aditiva (disperzanty), která mají za úkol snížit množství použité energie a stabilizovat vytvořený systém. Účinek dispergačních aditiv je zcela srovnatelný s účinkem běžných saponátů. Molekula aditiva obsahuje část snášenlivou s vodou (hydrofilní) a řetězec snášenlivý s olejem a podobnými médii (hydrofobní). V rozpouštědlovém pojivu se hydrofilní části přichytí na částici pigmentu a vytvoří na povrchu obal, který je ve výsledku lehce smočitelný pojivem díky hydrofobním řetězcům na opačné straně molekuly aditiva. Ve vodném prostředí se molekuly orientují opačným způsobem.

Dispergační aditiva ale nejsou jediný typ pomocných přípravků používaných v nátěrových hmotách. Při smáčení pigmentů a plniv je do barvy vneseno mnoho vzduchu zachyceného na povrchu sypkých hmot. Disperzanty, stejně jako saponáty, podporují vznik pěny. Vzduch se do barvy dostává při vlastní činnosti dispergačního zařízení a některé bubliny mohou být vytvořeny chemickou reakcí pojiva. Proto je nutné v řadě případů, u vodou ředitelných systémů bez výjimky, používat odpěňovače. Jedná se o přípravky na bázi silikonů, minerálních olejů a podobných látek. K odstranění bublin dochází tak, že kapička odpěňovače narušuje tenkou blanku obklopující uzavřený vzduch a umožňuje jeho únik z nátěru. V současnosti existuje asi 1200 různých odpěňovačů. Zvolit ten nejvhodnější pro daný systém a optimalizovat jeho dávkování je složitý úkol.

Povrch nátěru nebývá vždy zcela kvalitní, k čemuž přispívá často i míchání vzájemně nemísitelných složek v jednom systému. Proto byla vyvinuta rozlivová aditiva, která mají za úkol usnadnit vyrovnaní povrchu nátěru a odstranit povrchové vady (defekty), jako jsou stopy po tazích štětcem, krátery, dolíky, nesmočená místa na podkladu a celá řada dalších jevů způsobených zejména rozdílným povrchovým napětím nátěru a podkladu. Sortiment těchto přípravků je velmi pestrý a tvoří ho nejčastěji silikony, akryláty a polymery s obsahem fluoru.

Výčet užívaných aditiv tím není ani zdaleka vyčerpán. Pro řadu systémů jsou zapotřebí katalyzátory i inhibitory chemické reakce, urychlovače zasychání, inhibitory bleskové koroze u vodou ředitelných hmot, UV-absorbenty, vosky pro úpravu povrchu, pohlcovače vlhkosti, modifikátory viskozity atd. Právě u modifikátorů viskozity se ještě zastavíme, protože mají pro výrobce i odběratele nátěrových hmot zásadní význam. Řada prostředků tohoto typu umožní nastavit u nátěrové hmoty takřka ideální chování zvané tixotropní. Pokud se s barvou nemanipuluje, nachází se v "pudinkovitém" stavu, který zabraňuje usazování pigmentů na dně. Pokud barvu zamícháme, viskozita prudce klesne a umožňuje bezproblémové nanášení a rozlévání filmu. Po určité době se viskozita opět zvýší a nátěr pak nestéká na svislých plochách.

Mnoho aditiv působí vzájemně proti sobě nebo má negativní vlastnosti, které je třeba korigovat přídatkem jiného aditiva nebo úpravou koncentrace již použitých aditiv. Protichůdný účinek disperzantů a odpěňovačů byl již zmíněn. Vyšší koncentrace odpěňovačů vede k tvorbě defektů na nátěru, označovaných jako "rybí oka". Odstranění těchto defektů se docílí použitím rozlivových aditiv, která snižují povrchové napětí a tím zvyšují tendenci k pění, takže je třeba vyšší koncentrace odpěňovače... Často se dostáváme při řešení těchto problémů do začarovaného kruhu bez možnosti získání jednoznačně uspokojivých výsledků.

Otázka volby rozpouštědel se v současné době dostává do popředí díky zvýšenému legislativnímu tlaku. Doposud běžně užívaná aromatická rozpouštědla (toluen, xylén, běžný lakový benzín) jsou postupně nahrazována jinými typy sloučenin s méně závažnými účinky na lidský organismus. Možná namítnete, že řešením je právě použití vodou ředitelných barev, ale i v celé řadě těchto systémů je poměrně vysoký obsah organických rozpouštědel, která plní funkci koalescentu, tj. látky naleptávající povrch mikrokuliček polymeru dispergovaných ve vodném prostředí. Mikrokuličky pak po odpaření vody a vzájemném slepení vytvářejí hladký film bez prasklin. Obsah organických těkavých látek označovaný jako "VOC" se stává stále frekventovanějším parametrem výrobku. V zahraničních publikacích se často objevují tabulky s limitními hodnotami VOC pro jednotlivé typy nátěrů v gramech rozpouštědla na litr barvy. Nepochybnou zajímavostí při stanovení VOC je, že u vodou ředitelných barev se jeho hodnota vypočte se zanedbáním přítomnosti vody, což mnoho systémů staví po stránce "škodlivosti" na úroveň klasických rozpouštědlových barev.

Poté, co jsou připraveny desítky nejrozličnějších laboratorních vzorků nátěrových hmot s proměnlivým obsahem jednotlivých složek, začínáme s vyhodnocováním vlastností vzorků. To znamená, že "trápíme" filmy nanesené na různých podkladech mnoha způsoby, které napodobují namáhání, jimž je nátěr v praxi vystaven. Kromě stanovení doby zasychání, tvrdosti, lesku, barevného odstínu, bělosti provádíme také mechanické zkoušky, jako odolnost při úderu, ohybu, pomalém vtlačování kuličky (hloubení), odolnost otěru a obrusu. Antikoroziční účinnost pigmentů a inhibitorů koroze je vyhodnocována pomocí urychlených zkoušek v atmosféře solné mlhy nebo oxidu siřičitého. Předpokládanou stabilitu na povětrnosti lze rovněž ověřit pomocí urychlených zkoušek v zařízení QUV nebo Xenotest. Po dokončení laboratorních testů a navržení optimálního složení přistupujeme k poloprovozním zkouškám. Tento krok je nezbytný, protože rozdíl v účinnosti laboratorních a provozních dispergačních zařízení je někdy natolik výrazný, že je třeba učinit ještě další zásahy do receptury.

Nyní se dostáváme k vlastnímu výrobnímu procesu. Opět by se na základě výše uvedených skutečností mohlo zdát, že je to poměrně jednoduchá záležitost. I při výrobě je ale třeba respektovat speciální požadavky některých materiálů. Zejména vodou ředitelné systémy vyžadují opravdu opatrné zacházení. Při navažování surovin je v řadě případů nutné dodržovat přesné pořadí přidávání jednotlivých složek, každou je potřeba zvláště pečlivě zamíchat. Mnoho disperzních pojiv nesnáší mechanické namáhání. Situace se potom řeší tak, že jsou připraveny pigmentové pasty dispergované pouze ve vodě, které se posléze vmíchají do pojiva. Také některé modifikátory viskozity se přidávají až po dispergaci, protože pro výrobu je příznivější nižší viskozita zpracovávaného materiálu.

Pro předmíchání se používá tzv. dissolver, což je nádoba s míchadlem ve tvaru ozubeného disku. Pokud se použijí vyšší otáčky míchadla, je materiál již v této fázi částečně dispergován. Dokonalá dispergace se pak provádí v mlýnech, které jsou konstruovány různými způsoby. V současnosti je nejužívanějším zařízením kontinuální perlový mlýn (obrázek 2). Jedná se o nádobu, která je naplněna mlecími kuličkami. Do nádoby je čerpadlem přiváděna dispergovaná barva a celý objem je uváděn do pohybu rotujícími disky nejrozličnějších konstrukcí. Vlastní dispergační proces pak probíhá mezi ploškami jednotlivých kuliček z materiálu, který je mechanicky odolný, nekoroduje v prostředí barvy a také barvu případným otěrem neznečišťuje. Tyto požadavky nejlépe splňuje sklo, keramika, zirkonium, výjimečně některé typy oceli a karbid wolframu. Dalším rozšířeným typem jsou válcové stroje s dvěma nebo třemi válci. K dispergaci u nich dochází ve štěrbině mezi válci. Méně rozšířené mlýny jsou kulový, pískový, Co-Ball, kotoučový, případně ultrazvukový.

Závěrem bychom chtěli dodat, že úspěšnost formulace je dána zejména výslednými materiálovými náklady. Jestliže výrobek svou cenou není schopný konkurence, je stejně tak málo prospěšný jako špatně formulovaná barva. Formulátor musí při své práci vše posuzovat očima spotřebitele, protože i nejskvělejší nátěry mohou zklamat při nevhodných způsobech aplikace. Zcela klíčovou roli v procesu vytváření nátěru hraje předúprava povrchu. Až 90 % vad nebo selhání nátěrů padá na vrub špatně odmaštěnému nebo nedokonale odrezenému povrchu. Nátěr obyčejné české syntetické barvy na dokonalé odrezený, očištěný a odmaštěný předmět je téměř vždy účinnější a může být ve svém výsledku i levnější než použití různých "umných" a "moudrých" barev, ať už reklama říká cokoliv. Nesmíme zapomínat, že i nátěrová hmota je zboží jako každé jiné a některé velkolepé marketingové projekty nemusejí být založeny na odpovídající kvalitě nabízeného produktu.