

# Kompozycje modyfikowanych farb proszkowych

## Cz.1. Hybrydowe kompozycje poliestrowych farb proszkowych

Mariusz Oleksy<sup>1), \*)</sup>, Rafał Oliwa<sup>1)</sup>, Grzegorz Budzik<sup>2)</sup>, Małgorzata Zaborniak<sup>2)</sup>, Olimpia Markowska<sup>2)</sup>, Joanna Ryszkowska<sup>3)</sup>, Teofil Jesionowski<sup>4)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.11.4](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.11.4)

**Streszczenie:** Z wykorzystaniem wyciarkarki dwuślimakowej współbieżnej sporządzono kompozycje poliestrowej farby proszkowej BFP z wytypowanymi nanonapełniaczami: zmodyfikowanym bentonitem oraz krzemionką modyfikowaną metakrylanem 3-(trimetoksylilo)propylu i naniesiono je na płytki metalowe. Stwierdzono, że powłoki wykonane z kompozycji farby proszkowej z nanonapełniaczami i dodatkami wykazują znacznie korzystniejsze właściwości: połysk, twardość względną, udarność, plastyczność, odporność na zarysowania, przyczepność do podłoża oraz wytrzymałość przy ścinaniu niż powłoki z niemodyfikowanej farby proszkowej.

**Słowa kluczowe:** poliestrowe farby proszkowe, modyfikowany bentonit, modyfikowana krzemionka, hybrydowe farby proszkowe, stabilizator UV.

### Compositions of modified powder paints

#### Part 1. Hybrid compositions for polyester powder paints

**Abstract:** The compositions of polyester powder paint BFP and selected nanofillers: modified bentonite and silica modified with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate were prepared using a co-rotating twin-screw extruder. The obtained compositions were applied to metal plates. It was found that the coatings prepared from the compositions of powder paint, nanofillers and additives showed much better performance (gloss, relative hardness, impact resistance, ductility, scratch resistance, adhesion to substrate and shear strength) compared to the coating obtained using unmodified powder paint.

**Keywords:** polyester powder coatings, modified bentonite, modified silica, hybrid powder coatings, UV stabilizer.

Pokrycia proszkowe stanowią tańszą, trwalszą oraz przyjazną środowisku alternatywę dla farb rozpuszczalnikowych. Powłoka uzyskana z farb proszkowych jest bardziej odporna na odpryskiwanie, zarysowania, blaknięcie i zużycie. Do rozpowszechnienia farb proszkowych przyczyniły się głównie dyrektywy unijne dotyczące ograniczenia emisji zawartych w tradycyjnych farbach lotnych substancji, mających niszczący wpływ na warstwę ozonową [1, 2].

Poliestrowe systemy proszkowe zdominowały rynek farb proszkowych i znalazły dużo więcej zastosowań niż inne powłoki polimerowe, np. poliwęglanowe czy poliamidowe. Głównym składnikiem takich systemów proszkowych jest żywica poliestrowa o budowie zawierającej grupy karboksylowe oraz środki sieciujące zawierające grupy hydroksylowe bądź epoksydowe. Najpowszechniejszym środkiem sieciującym jest izocyjanuran triglicydylowy, jednak ze względu na swoją toksyczność i szkodliwe działanie na otoczenie jest obecnie zastępowany związkami o mniejszej toksyczności, np. *N,N,N',N'*-tetrakis-(2-hydroksyetyloamidem kwasu adypinowego) [3, 4].

Dużą zaletą żywic poliestrowych jest możliwość ich modyfikacji prowadzącej do zmiany położenia grup funkcyjnych w łańcuchu polimerowym, co umożliwia dopasowanie ich właściwości do wymagań danej aplikacji i ma ogromny wpływ na wytrzymałość mechaniczną utwardzonej powłoki. W porównaniu z systemami epoksydowymi układy poliestrowe tworzą powłoki o większej odporności na żółknięcie pod wpływem działania promieni UV [5].

<sup>1)</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów.

<sup>2)</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, Al. Powstańców Warszawy 12, 35-959 Rzeszów.

<sup>3)</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, Wołoska 141, 02-507 Warszawa.

<sup>4)</sup> Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

\*) Autor do korespondencji; e-mail: [molek@prz.edu.pl](mailto:molek@prz.edu.pl)

W ostatnich latach pojawiło się wiele doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania w recepturze farb proszkowych nanonapełniaczy [6–11], a także związków nieorganicznych o budowie tlenków lub soli w postaci proszków lub nanoproszków [12]. Takie dodatki są nierozpuszczalne w stosowanym ośrodku i wpływają na poprawę określonych właściwości wytwarzanych powłok. Napełniacze naturalne są otrzymywane na drodze mechanicznej obróbki minerałów występujących w przyrodzie, natomiast napełniacze syntetyczne – w wyniku reakcji chemicznej. W wypadku nanonapełniaczy syntetycznych jest możliwe wytworzenie produktu o założonych właściwościach dzięki doborowi parametrów procesu wytwarzania. Właściwie dobrany rodzaj i zawartość nanonapełniacza w farbach proszkowych nie powinny wpływać na zwiększenie lepkości stopu, utrudniające proces przetwórstwa. Wzrost lepkości prowadzi do zmniejszenia rozlewności lakieru, co prowadzi do powstawania wad wytworzonej powłoki w postaci np. kraterów. Wprowadzenie do receptury farby nanonapełniaczy może powodować zmianę jej stopnia usieciowania, skutkującego obniżeniem temperatury zeszklenia, wpływającego na stabilność wyrobu podczas przechowywania. Dodatek nanonapełniaczy nie powinien ponadto oddziaływać niekorzystnie na przebieg procesu sieciowania lakieru oraz jego właściwości aplikacyjne, takie jak: szybkość płynięcia (tłoczność), twardość, odporność na ścieranie i przyczepność do podłoża.

W literaturze patentowej można znaleźć szereg rozwiązań obejmujących modyfikację farb proszkowych nanonapełniaczami w celu poprawy właściwości użytkowych wytwarzanych z nich powłok [13–21]. Jednak nadal w wielu aplikacjach farby proszkowe nie zapew-

niają wystarczającej ochrony powierzchniom metalowym. Ponadto wymagania stawiane powłokom są coraz większe. Oczekuje się, że zapewnią one dłuższą ochronę zabezpieczanym powierzchniom, a jednocześnie zachowają estetyczny wygląd, będą łatwe w czyszczeniu, a przede wszystkim dobrze zabezpieczą miejsca szczególnie narażone na promieniowanie UV, wilgoć oraz uszkodzenia mechaniczne. Celem naszych badań przedstawionych w zgłoszeniu patentowym [21] było opracowanie receptury farb proszkowych wykazujących lepsze właściwości użytkowe niż farby dotychczas stosowane.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

- Farba proszkowa termoutwardzalna na bazie żywicy poliestrowej (BFP) – Govesan, kolor: RAL9016 (biały) (produkt firmy Motip dupli color), dostarczona przez firmę Mansard-Bis;
- Bentonit Specjal (ZGM Zębiec) zmodyfikowany chlorkiem benzyldimetylodecyloamoniowym (produkt firmy Lonza) (BSQAS);
- krzemionka modyfikowana metakrylanem 3-(trimeksoksysililo)propylu;
- stabilizatory UV: Tinuvin P, Tinuvin 5151, Tinuvin 312, Irganox 1010, Irganox B 225, Irgafos 168.

### Przygotowanie kompozycji farb proszkowych

Opracowano, a następnie sporządzono kompozycje na podstawie termoutwardzalnej poliestrowej farby proszkowej (BFP), zgodnie z tabelą 1.

**Tabela 1.** Symbole i składy sporządzonych kompozycji

**T a b l e 1.** Symbols and content of prepared compositions

Symbol kompozycji	Skład kompozycji farby proszkowej, % mas.
K0	BFP bez dodatków, 100 %
K1	98,5 % BFP + 1 % BSQAS + 0,5 % Tinuvin P
K2	98,5 % BFP + 1 % BSQAS + 0,5 % Tinuvin 312
K3	98,5 % BFP + 1 % BSQAS + 0,5 % Irganox B 225
K4	98,5 % BFP + 1 % BSQAS + 0,5 % Tinuvin 5151
K5	98,5 % BFP + 1 % krzemionka modyfikowana + 0,5 % Tinuvin 312
K6	98,5 % BFP + 1 % krzemionka modyfikowana + 0,5 % Irganox B 225
K7	98,5 % BFP + 1 % BSQAS + 0,5 % Irganox 1010
K8	98,5 % BFP + 1 % krzemionka modyfikowana + 0,5 % Irganox 1010
K9	98,5 % BFP + 1 % krzemionka modyfikowana + 0,5 % Irgafos 168
K10	98,5 % BFP + 1 % BSQAS + 0,5 % Irgafos 168
K11	98,5 % BFP + 1 % krzemionka modyfikowana + 0,5 % Tinuvin P

## Otrzymywanie kompozycji farb proszkowych metodą wytłaczania mieszającego i wytwarzanie powłok

Odważone składniki kompozycji mieszano z zastosowaniem wytłaczarki dwuślimakowej o współbieżnym ułożeniu ślimaków, zaopatrzonej w ustnik o przekroju kwadratowym i odciąg gąsienicowy, w następujących warunkach wytłaczania: temperatura 130 °C, ciśnienie wytłaczania 10 MPa, szybkość obrotów ślimaka 100 obr./min. Po wytłoczeniu otrzymany produkt mieleno za pomocą młynka kulowego oraz przesiewano przez sito o wielkości oczka 0,06 mm.

Tak przygotowanymi kompozycjami farb proszkowych pokrywano metalowe blaszki z wykorzystaniem metody CORONA. Używano pistoletu ręcznego wyposażonego w sterownik Sprint X firmy Wagner. Wytworzone powłoki o grubości: 110–190  $\mu\text{m}$  wygrzewano przez 13,5 min w suszarce nagrzaną do 186 °C.

## Metodyka badań

### Reaktywność kompozycji

Kinetykę sieciowania sporządzonych kompozycji na bazie farb proszkowych określano na podstawie ich czasu żelowania mierzonego za pomocą reometru Discovery HR-2, wyposażonego w system kontroli temperatury w górnej oraz dolnej części układu pomiarowego. Badanie prowadzono w trybie oscylacyjnym z układem pomiarowym płytka–płytką o średnicy 25 mm w następujących warunkach: wysokość szczeliny 1 mm, częstotliwość oscylacji 1,0 Hz, odkształcenie 0,2 %, temperatura 130 °C.

Otrzymano krzywe zmian w czasie:

- modułu zachowawczego  $G'$  – miary właściwości sprężystych kompozycji;
- modułu stratności  $G''$  – miary właściwości lepkich kompozycji;
- lepkości zespolonej  $\eta$ .

### Struktura kompozycji

Strukturę sporządzonych kompozycji na bazie farb proszkowych oraz otrzymanych z nich powłok analizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Hitachi TM3000. Próbkę przed obserwacją napyłano złotem za pomocą napyłarki Polaron SC7640, w celu nadania im niezbędnego przewodnictwa elektronowego. Próbkę napyłano przez 100 s przy natężeniu prądu 6 mA.

### Chropowatość otrzymanych powłok

Chropowatość powłok oznaczano z wykorzystaniem profilometru MarSurf PS1 firmy Mahr wg normy PN-EN ISO 12085. Po wypoziomowaniu przyrządu do powierzchni próbki przykładano igłę pomiarową, przesuwającą się na odcinku pomiarowym 5,6 mm. Po

zakończonym pomiarze na wyświetlaczu urządzenia wyświetlały się parametry chropowatości:  $R_a$  – średnia arytmetyczna odchylenia profilu od linii bazowej ( $\mu\text{m}$ ) oraz  $R_z$  – średnia arytmetyczna 5 najwyższych wzniesień profilu, pomniejszona o średnią arytmetyczną 5 najniższych głębokości badanego profilu ( $\mu\text{m}$ ).

### Grubość oraz połysk powłok

Połysk wg PN-ISO 2813 i grubość wg EN ISO 2808 powłok określano za pomocą połyskomierza micro-TRI-gloss. Połysk oceniano na podstawie zmiennego promienia światła odbitego od próbki pod kątem 20, 60 oraz 85°.

### Twardość powłok

Twardość powłok wyznaczano za pomocą wahadła Königa wg PN-EN ISO 1522. Przed rozpoczęciem pomiaru twardości badanej próbki wyznaczano tzw. stałą szklaną – mierzono czas ustania wahań wahadła opartego na badanej próbce i porównywano z wartością otrzymaną w taki sam sposób w odniesieniu do płytki wzorcowej (szkła).

Twardość względną ( $X$ ) obliczano ze stosunku średniej arytmetycznej wychyleń wahadła opartego na badanej próbce do stałej szklanej.

### Odporność powłok na uderzenia

Odporność na uderzenia zgodnie z PN-EN ISO 6272 określano na podstawie wyznaczanej maksymalnej wysokości, przy której spadający kilogramowy ciężarek nie powodował mechanicznego uszkodzenia badanej powłoki.

### Odporność powłok na zarysowania

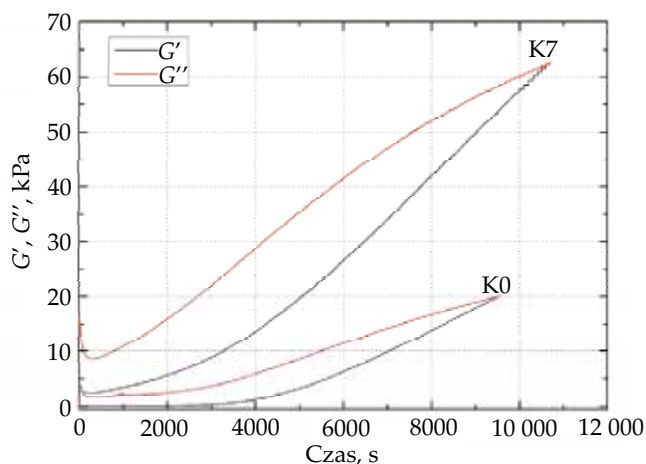
Odporność na zarysowanie zgodnie z normą EN ISO 1518 określano na podstawie najmniejszego obciążenia, przy którym rylec przesuwający się po powłoce powodował jej zarysowanie.

### Przyczepność powłok do podłoża stalowego

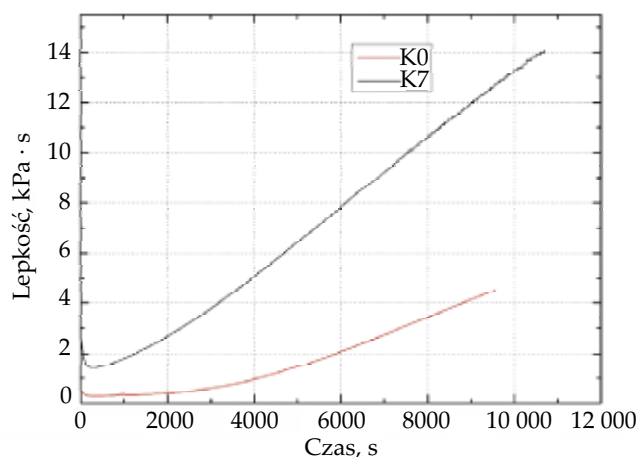
Przyczepność powłok do podłoża stalowego oceniano metodą siatki nacięć zgodnie z normą EN ISO 2409. Za pomocą wieloostrowego przyrządu nacinającego wykonano nacięcia na powłoce, wzdłuż oraz pod kątem 90° do pierwotnego nacięcia, tak aby powstała siatka. Na podstawie danych z tabeli zamieszczonej w normie oceniano wygląd powłoki, przypisując jej odpowiedni parametr siatki nacięć.

### Wytrzymałość powłok na ścinanie

Ocenę przyczepności powłok do podłoża blachy wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 527:1998 za pomocą maszyny wytrzymałościowej typu INSTRON 5697, stosu-



Rys. 1. Przebieg zmian modułu zachowawczego  $G'$  i modułu stratności  $G''$  w funkcji czasu żelowania farby proszkowej BFP niemodyfikowanej (K0) i kompozycji na jej osnowie z udziałem 1 % mas. BSQAS z dodatkiem 0,5 % mas. Irganoxu 1010 (K7)  
 Fig. 1. Changes in storage modulus  $G'$  and loss modulus  $G''$  as a function of gelation time of unmodified powder paint BFP (K0) and its composition with 1 wt % BSQAS and 0.5 wt % Irganox 1010 (K7)



Rys. 2. Krzywe lepkości niemodyfikowanej farby proszkowej K0 oraz kompozycji K7 zarejestrowane podczas oznaczania czasu żelowania

Fig. 2. Viscosity curves of unmodified powder paint K0 and composition K7 recorded during determination of gel time

jąc test na ścinanie. Odpowiednio przygotowane próbki rozciągano jednoosiowo i rejestrowano powstające siły oraz odkształcenia. Testy przeprowadzono w odniesieniu do wszystkich sklejonych na ciepło i usieciowanych połączeń na zakładkę. Zastosowano prędkość rozciągania równą 5 mm/min.

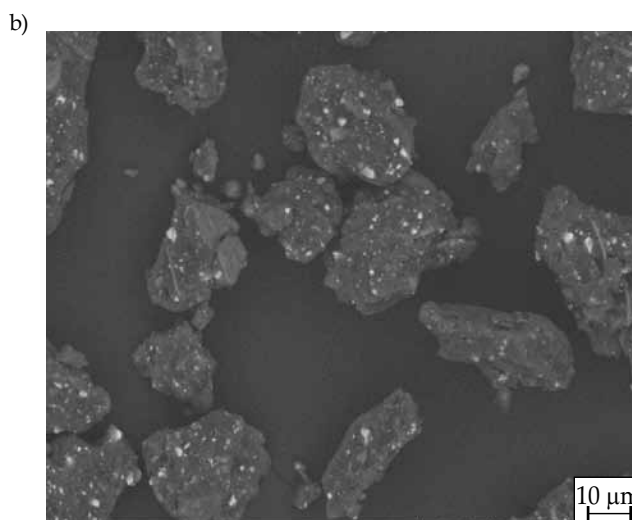
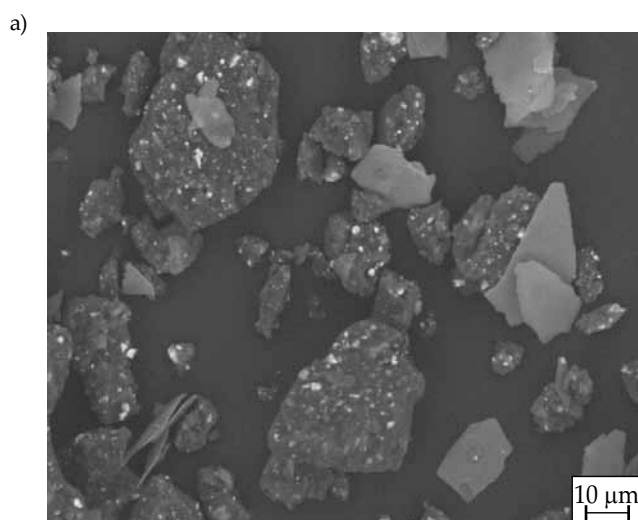
Rejestrowano:

- naprężenie ścinające – naprężenie, przy którym próbka uległa zerwaniu;
- wydłużenie względne – stosunek odkształcenia bezwzględnego do początkowej długości próbki;

– moduł ścinania, określający właściwości sprężyste badanego materiału.

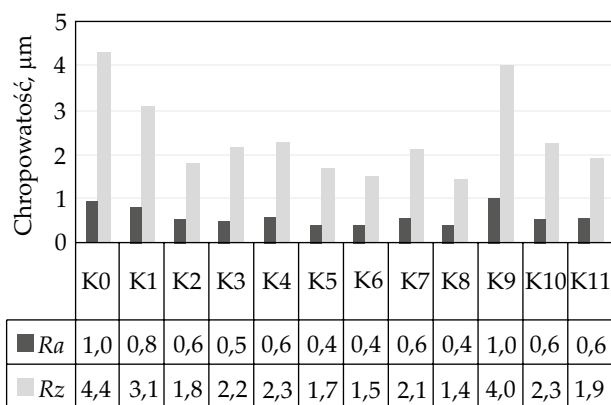
#### Badania AFM

Za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) techniką *Tapping Mode* przeprowadzono obrazowanie powierzchni napyłonych farb proszkowych. Badania wykonano przy użyciu mikroskopu Nanoscope V firmy Bruker z zastosowaniem igły RTESPA o stałej  $k = 20$  N/m. Zdjęcia rejestrowano z szybkością skanowania 0,5 kHz



Rys. 3. Fotografije SEM kompozycji: a) niemodyfikowanej farby proszkowej (K0), b) farby proszkowej modyfikowanej dodatkiem 1 % mas. BSQAS i 0,5 % mas. Tinuvinu P (K1)

Fig. 3. SEM photographs of powder paint compositions: a) unmodified K0, b) modified with 1 wt % BSQAS and 0.5 wt % Tinuvin P (K1)



Rys. 4. Wartości współczynników  $R_a$  i  $R_z$  powłok wytworzonych z kompozycji K0–K11

Fig. 4. Values of  $R_a$  and  $R_z$  coefficients for coatings obtained from compositions K0–K11

i rozdzielczością 512 linii, a następnie analizowano za pomocą oprogramowania Nanoscope Analysis.

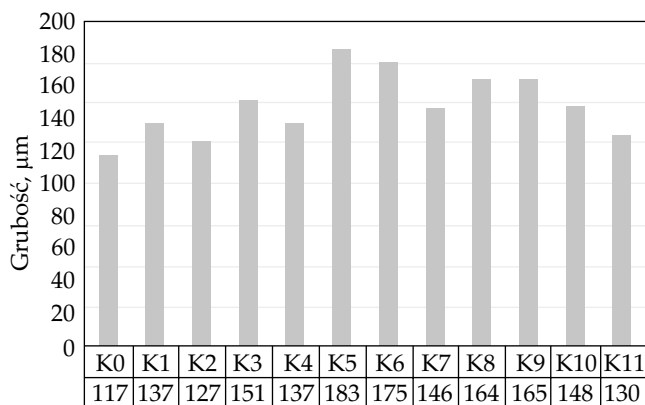
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Reaktywność kompozycji na osnowie farb proszkowych

Przecięcie obu krzywych (gdy  $G' = G''$ , a  $\text{tg}\delta = 1$ ) jest uważane za moment osiągnięcia punktu żelowania kompozycji. Rysunek 1 przedstawia przykładowy wykres zarejestrowany podczas oznaczania czasu żelowania kompozycji K0 i K7.

Stwierdzono, że dodatek do BFP organicznie modyfikowanego bentonitu (BSQAS) wpłynął na wydłużenie (o ok. 10 %) czasu utwardzania kompozycji (o ok. 1000 s). Zarejestrowane krzywe wskazują na znaczny wzrost wartości  $G'$  i  $G''$  w porównaniu z wartościami modułów odpowiadającymi niemodyfikowanej farbie proszkowej.

Krzywe zmian lepkości niemodyfikowanej farby proszkowej K0 oraz kompozycji K7 mają odmienny przebieg.



Rys. 5. Grubość powłok wytworzonych z kompozycji K0–K11  
Fig. 5. Thickness of coatings obtained from compositions K0–K11

Lepkość kompozycji K7 (z dodatkiem 1 % mas. BSQAS) zwiększa się w trakcie żelowania, osiągając w punkcie żelowania wartość 14 000 Pa · s, podczas gdy lepkość w punkcie żelowania niemodyfikowanej farby proszkowej (K0) wynosi 4500 Pa · s (rys. 2). Ponadto dodatek do BFP modyfikatorów wpłynął również na zwiększenie początkowej wartości lepkości, z wartości 490 Pa · s (K0) do 1420 Pa · s (K7).

### Obserwacje mikroskopowe kompozycji farb proszkowych

Kompozycje farby proszkowej otrzymane za pomocą wyciarkarki dwuślimakowej charakteryzowały się dobrą homogenizacją składników. Zastosowano odpowiednie parametry wyciarkania, co przyczyniło się do dobrego wymieszania komponentów (rys. 3).

### Chropowatość wytworzonych powłok

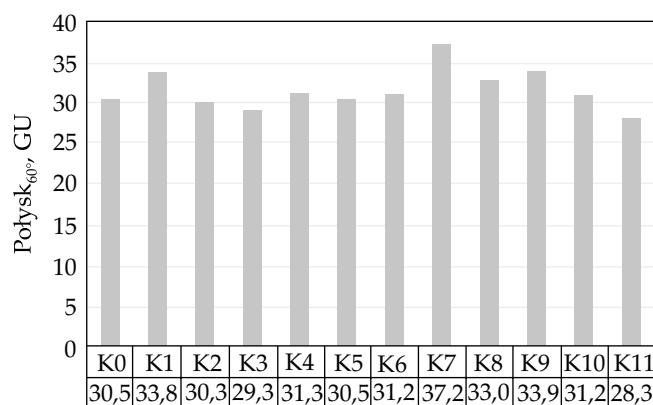
Wartości średnie współczynników chropowatości powłok otrzymanych z kompozycji K0–K11 ( $R_a$  oraz  $R_z$ ) przedstawia rys. 4.

Chropowatość próbek z dodatkiem zastosowanych nanonapełniaczy i stabilizatora UV wyraźnie się zmniejszyła. Spośród powłok wytworzonych z modyfikowanych farb proszkowych próbka K9 modyfikowana krzemionką i dodatkiem Irgafosu 168 wykazywała największą wartość chropowatości.

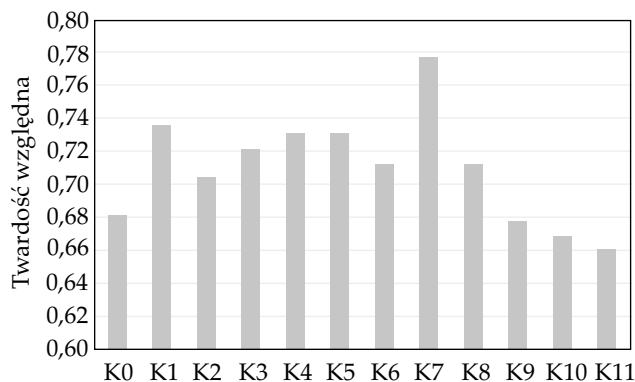
### Grubość i połysk powłok

Na rys. 5 i 6 przedstawiono wyznaczone grubość (rys. 5) oraz połysk (rys. 6) wytworzonych powłok, przyjęto wartość średnią połysku zmierzoną w  $60^\circ$ .

Największą grubością charakteryzowały się próbki K5 i K6, najmniejszą – próbka K0. Znaczne różnice grubości powłok mogły być spowodowane zbyt małą powierzchnią metalowych blaszek oraz trudnością w zachowaniu takiej samej odległości i kąta nakładania powłoki za pomocą ręcznego pistoletu proszkowego.

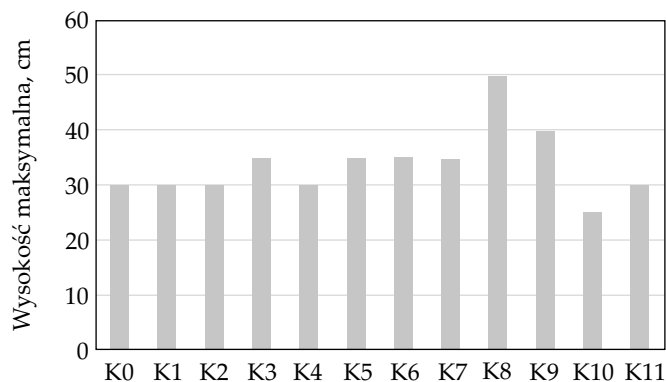


Rys. 6. Połysk powłok wytworzonych z kompozycji K0–K11  
Fig. 6. Gloss values of coatings obtained from compositions K0–K11



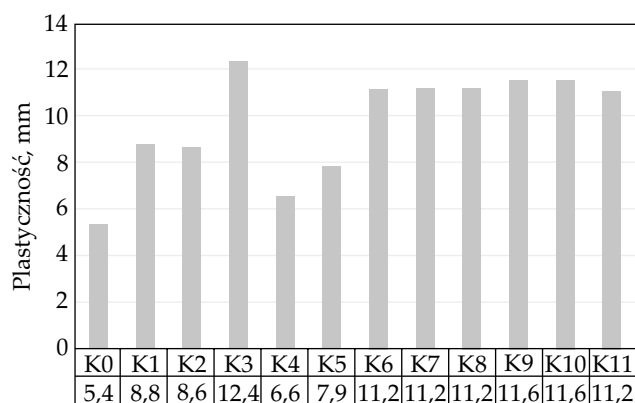
Rys. 7. Twardość względna powłok wykonanych z kompozycji K0–K11

Fig. 7. Relative hardness of coatings obtained from compositions K0–K11



Rys. 8. Odporność na uderzenia powłok wykonanych z kompozycji K0–K11

Fig. 8. Resistance to impact of coatings obtained from compositions K0–K11



Rys. 9. Plastyczność powłok wykonanych z kompozycji K0–K11

Fig. 9. Plasticity of coatings obtained from compositions K0–K11

Największym połyskiem charakteryzowała się powłoka wykonana z kompozycji K7, nieco mniejszym z kompozycji K1 i K9. Pozostałe powłoki wykazywały połysk zbliżony do połysku powłoki wykonanej z farby proszkowej niemodyfikowanej K0.

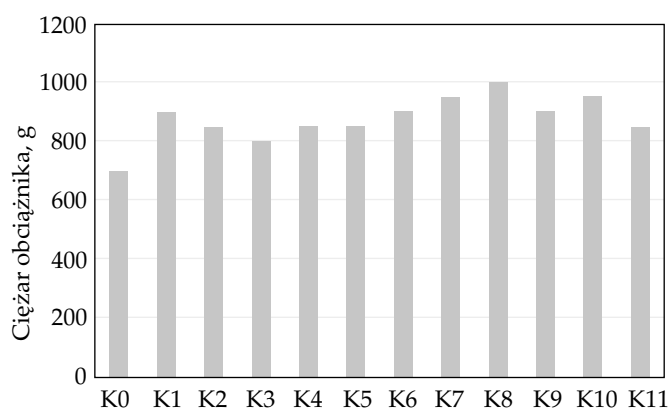
### Twardość względna powłok

Wyznaczoną twardość względną jako wartość uśrednioną przedstawiono na rys. 7.

W porównaniu z twardością względną powłoki wykonanej z farby proszkowej K0 zaobserwowano zwiększenie twardości w wypadku powłok wytworzonych z kompozycji K1–K8, natomiast w wypadku powłok wykonanych z kompozycji K10 i K11 – jej zmniejszenie.

### Udarność i plastyczność powłok

Na rys. 8 i 9 zestawiono wyniki uzyskane podczas badania odporności na uderzenia wytworzonych powłok lakierniczych.



Rys. 10. Odporność na zarysowania powłok wykonanych z kompozycji K0–K11

Fig. 10. Resistance to scratches of coatings obtained from compositions K0–K11

Wyraźną poprawę odporności powłoki na uderzenia zaobserwowano jedynie w wypadku kompozycji farby proszkowej modyfikowanej krzemionką z dodatkiem Irganoxu 1010 lub Irgafosu 168 (kompozycje K8 i K9).

Stwierdzono, że wszystkie powłoki wykonane z kompozycji farby proszkowej wykazują większą plastyczność niż powłoka z farby niemodyfikowanej. Najlepsze wyniki uzyskano w odniesieniu do kompozycji K3 zawierającej 1 % mas. BSQAS i 0,5 % mas. Irganoxu B 225.

### Odporność powłok na zarysowania

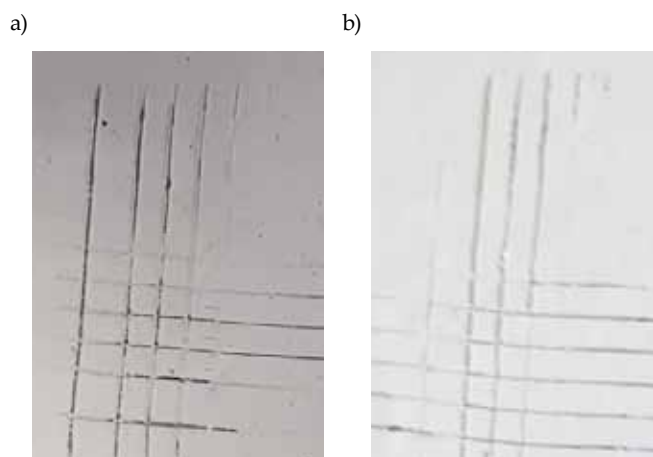
Ze względu na zewnętrzne zastosowania powłok lakierniczych jedną z ważniejszych cech użytkowych jest odporność na zarysowania, dotyczy to zwłaszcza powłok przewidzianych do długotrwałej ochrony.

Odporność na zarysowania powłoki wykonanej z niemodyfikowanej farby proszkowej (K0) jest wyraźnie gorsza niż powłok otrzymanych z kompozycji z dodatkiem zmodyfikowanego bentonitu lub zmodyfikowanej krzemionki. Najlepsze wyniki uzyskano w wypadku kompozycji K8 (rys. 10).

**T a b e l a 2.** Wyniki pomiarów metodą siatki nacięć powłok wykonanych z kompozycji K0–K11

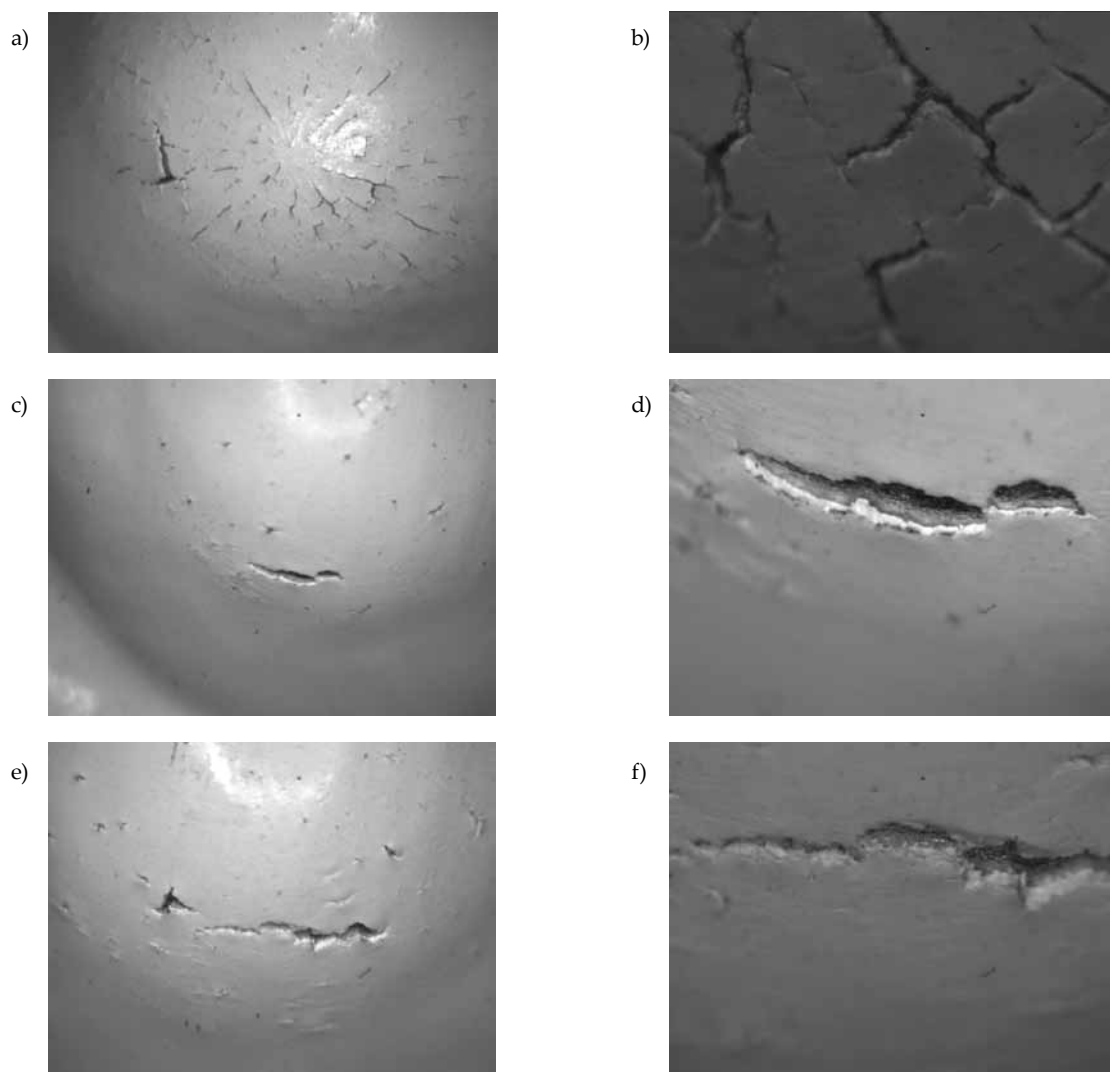
**T a b l e 2.** Results of cross-cut test for coatings obtained from compositions K0–K11

Symbol kompozycji	Parametr siatki
K0	1
K1	0
K2	0
K3	0
K4	0
K5	0
K6	1
K7	1
K8	0
K9	0
K10	0
K11	0



**Rys. 11.** Zdjęcia powłok wykonanych z kompozycji: a) K0, b) K2 po badaniu metodą siatki nacięć

**Fig. 11.** Photographs of coatings obtained from compositions: a) K0, b) K2 after cross-cut test



**Rys. 12.** Zdjęcia powłok poddanych badaniu plastyczności: a), b) powłoka wykonana z niemodyfikowanej farby proszkowej (K0), c), d) powłoka wytworzona z kompozycji K1, e), f) powłoka wykonana z kompozycji K11; rysunki b), d), f) stanowią powiększenie pola, odpowiednio, a), c), e)

**Fig. 12.** Photographs of coatings after plasticity test: a), b) coating obtained from unmodified powder paint K0, c), d) coating obtained from composition K1, e), f) coating obtained from composition K11; images b), d), f) are magnifications of respectively a), c), e)

T a b e l a 3. Wytrzymałość przy ścinaniu powłok otrzymanych z kompozycji K0–K11

T a b l e 3. Results of shear strength tests for coatings obtained from compositions K0–K11

Symbol kompozycji	Maksymalna siła przy ścinaniu, N	Naprężenie ścinające MPa	Moduł ścinania GPa	Wydłużenie względne przy ścinaniu, %
K0	0,58	3,91	0,06	7,42
K1	0,62	3,99	0,08	18,39
K2	0,68	4,57	0,13	11,09
K3	0,63	4,12	0,09	12,11
K4	0,68	4,36	0,14	11,06
K5	0,76	5,34	0,21	7,36
K6	0,69	4,76	0,12	6,98
K7	0,81	5,65	0,17	7,19
K8	0,98	6,82	0,15	8,09
K9	1,52	11,15	0,61	17,24
K10	1,55	12,87	0,63	13,11
K11	1,53	12,05	0,64	18,46

### Przyczepność powłok do podłoża stalowego

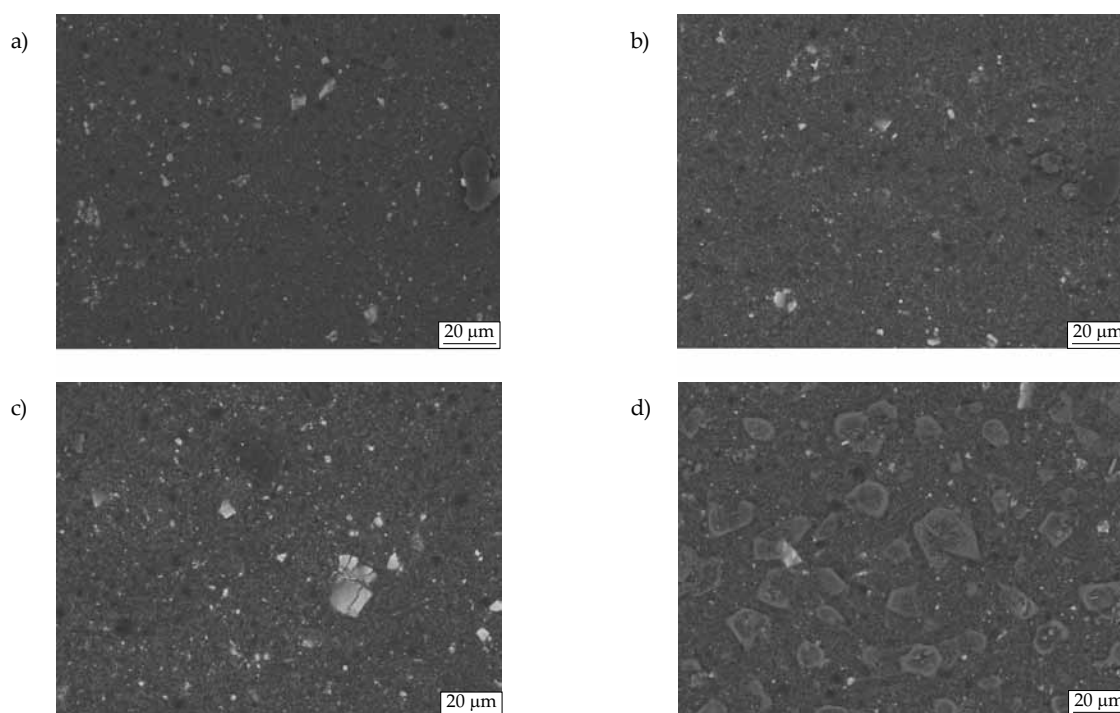
Na podstawie analizy wykonanej siatki nacięć i przypisanych im odpowiednich wartości parametrów przyczepności (rys. 11, tabela 2) stwierdzono, że parametr siatki nacięć dla kompozycji K0, K6 i K7 jest równy 1, a dla wszystkich pozostałych kompozycji – 0. Oznacza to, że krawędzie nacięcia są gładkie i nie występują żadne zauważalne odpryski powłoki.

Adhezję badanych powłok do blachy oceniano na podstawie obserwacji z wykorzystaniem mikroskopu świetlnego próbek naniesionych powłok po badaniu plastyczności (rys. 12).

Stwierdzono, że dodatek do BFP modyfikowanego bentonitu (K1, rys. 12c i d) lub modyfikowanej krzemionki (K11, rys. 12e i f) wpłynął na poprawę elastyczności wytworzonej powłoki w porównaniu z elastycznością powłoki wykonanej z niemodyfikowanej farby proszkowej BFP (K0, rys. 12a i b).

### Wytrzymałość powłok przy ścinaniu

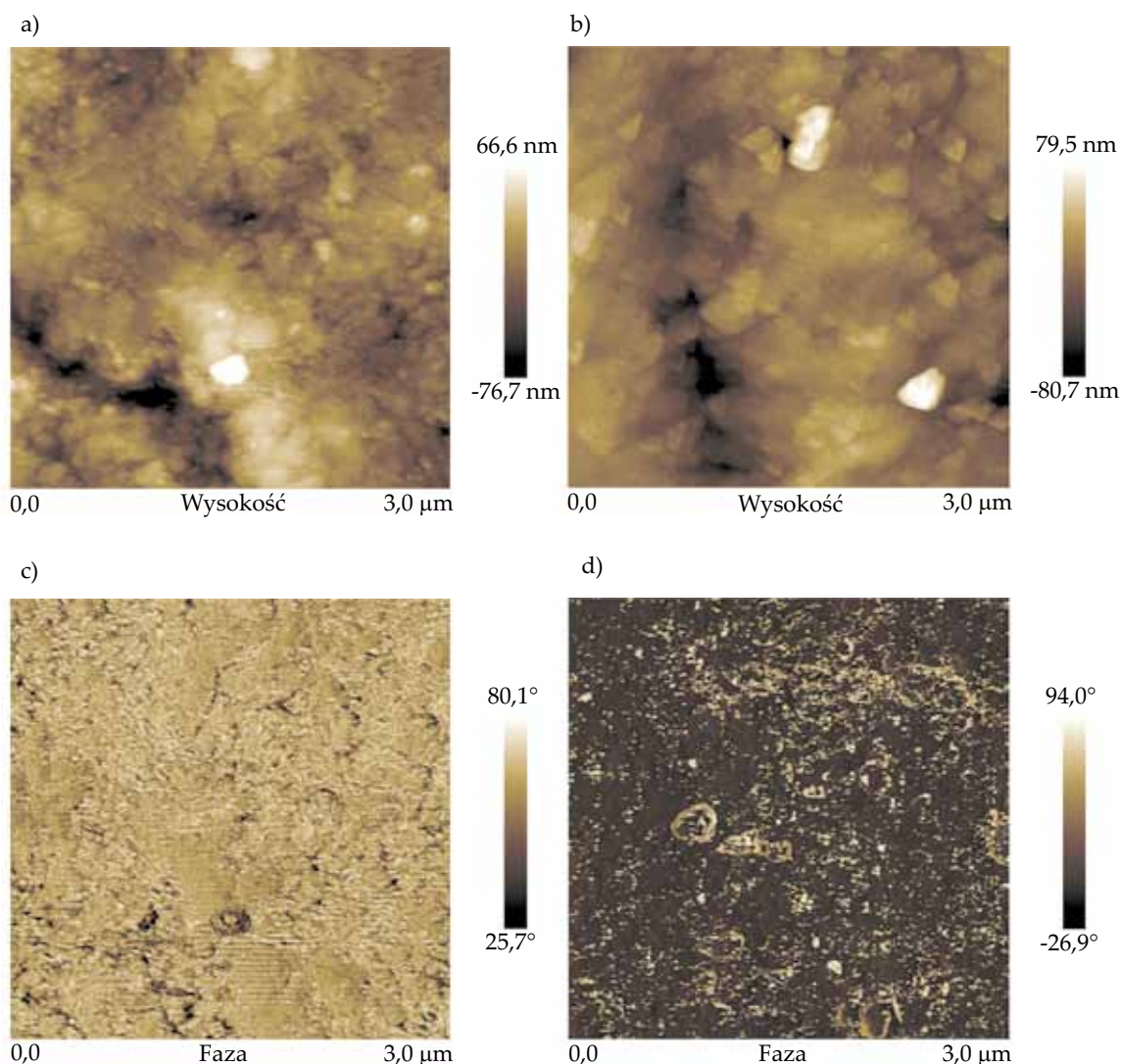
Wyznaczone wartości naprężenia ścinającego, modułu ścinania i wydłużenia względnego przy ścinaniu powłok wykonanych z badanych kompozycji zestawiono w tabeli 3.



Rys. 13. Zdjęcia SEM powłok wykonanych z kompozycji: a) K0, b) K7, c) K8, d) K9

Fig. 13. SEM photographs of coatings obtained from compositions: a) K0, b) K7, c) K8, d) K9





Rys. 14. Obrazy AFM przedstawiające topografię oraz kontrast fazowy powierzchni powłoki naniesionej na blachę: a), c) z niemodyfikowanej farby proszkowej K0, b), d) z kompozycji K7

Fig. 14. AFM images showing topography and phase contrast of the surface of the coating applied to the plate using: a), c) unmodified powder paint K0, b), d) composition K7

Stwierdzono, że znacznie lepszą wytrzymałość na ścinanie wykazują powłoki wykonane z kompozycji farby proszkowej. W wypadku powłok z kompozycji K9–K11 zaobserwowano prawie trzykrotny wzrost naprężenia ścinającego, dziesięciokrotny modułu ścinania i dwukrotny wydłużenia względnego przy ścinaniu. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że zastosowane w kompozycjach na osnowie farby proszkowej modyfikowane nanonapełniacze w istotnym stopniu wpłynęły na poprawę właściwości mechanicznych oraz na adhezję do podłoża (blachy) wytwarzanych powłok.

### Struktura otrzymanych powłok

Na podstawie analizy fotografii SEM (rys. 13) powłok wykonanych z kompozycji K0 i K7 (rys. 13a i b) nie stwierdzono wyraźnych różnic morfologii powierzchni. Natomiast w wypadku kompozycji zawierającej zmodyfikowaną krzemionkę na powierzchni powłoki zaob-

serwowano drobne ziarna (kompozycja K8, rys. 13c) lub większe struktury o charakterze płytkowym (kompozycja K9, rys. 13d).

### Analiza AFM

Analiza zdjęć AFM wskazuje, że dodatek do farby proszkowej BFP 1 % mas. BSQAS nie zmienia w istotnym stopniu wyglądu powierzchni wytworzonej powłoki (rys. 14a i b). Świadczą o tym również wartości chropowatości  $R_a$  (średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej) powłoki, wynoszące ok. 14,5 nm zarówno w wypadku niemodyfikowanej, jak i modyfikowanej farby proszkowej. Znaczne różnice są widoczne na obrazie fazowym (rys. 14c i d). W wypadku powierzchni utworzonej z niemodyfikowanej farby proszkowej BFP (K0) obraz jest jednolity (rys. 14c), natomiast na obrazie fazowym powierzchni utworzonej z kompozycji K7 (rys. 14d) można wyróżnić dwie odrębne fazy widoczne w postaci

ciemnobrązowych obszarów osnowy polimerowej otaczającej zdyspergowane dodatki, widoczne w postaci jasnych obszarów o nieregularnych kształtach. Analiza wielkości tych obszarów wskazuje, że średni rozmiar cząstek modyfikowanego bentonitu nie przekracza 20 nm, a maksymalna średnica 200 nm. Uzyskane obrazy AFM potwierdzają wyniki mikroskopowych obserwacji SEM powierzchni powłok. Zastosowany proces homogenizacji oraz technologia otrzymywania modyfikowanych farb proszkowych pozwala na równomierne rozproszenie nanonapełniaczy i dodatków w osnowie polimerowej.

### PODSUMOWANIE

Zastosowana technologia otrzymywania modyfikowanych farb proszkowych z dodatkiem nanonapełniaczy z wykorzystaniem wytłaczarki pozwala na równomierne zdyspergowanie nanonapełniaczy w osnowie polimerowej i uzyskanie powierzchni o polepszonych właściwościach użytkowych.

Powłoki wykonane z otrzymanych kompozycji farby proszkowej BFP cechowały się znacznie korzystniejszymi właściwościami użytkowymi: połyskiem, twardością względną, udarnością, plastycznością, odpornością na zarysowania, przyczepnością do podłoża i wytrzymałością na ścinanie niż powłoki z niemodyfikowanej farby proszkowej BFP. Takie polepszone właściwości zapewniają dłuższy czas eksploatacji powłok, dzięki temu mogą być z powodzeniem stosowane do ochrony elementów przeznaczonych do użytku zewnętrznego.

*Praca realizowana w ramach projektu POIR.01.01.01-00-0065/16-00 pt. „Innowacyjna technologia produkcji długowiecznych pokryć dachowych, wykorzystująca powłoki proszkowe zawierające nanokompozyty polimerowe”.*

### LITERATURA

- [1] Greszta-Franz D., Itter U.: *Farby i lakiery* **2012**, 6, 3.
- [2] Dyrektywy UE: 199/13/EEC, 2004/42/WE, 2010/79/UE.
- [3] Pilch-Pitera B.: „Farby i lakiery proszkowe: otrzymywanie, formowanie, nanoszenie i ocena właściwości”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2015.
- [4] Jelonek A.: *Lakiernictwo przemysłowe* **2017**, 5, 46.
- [5] Spyrou E.: “Powder Coatings Chemistry and Technology”, Vincentz Network GmbH, Hannover 2012.
- [6] Fernando R.H., Sung L.: “Nanotechnology Application in Coatings”, American Chemical Society, Chapter 1, 2009, str. 2–21.  
<http://dx.doi.org/10.1021/bk-2009-1008-ch001>
- [7] Tomić M.D., Dunjić B., Likić V. i in.: *Progress in Organic Coatings* **2014**, 77, 518.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.11.017>
- [8] Navarchian A.H., Joulazadeh M., Karimi F.: *Progress in Organic Coatings* **2014**, 77, 347.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.008>
- [9] Elhalawany N., Saleeb M.M., Zahran M.K.: *Progress in Organic Coatings* **2014**, 77, 548.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.11.019>
- [10] Pietschmann J.: “Powder coating: failures and analyses”, Vincentz Network, Hannover 2004.
- [11] Kowalczyk K., Spychaj T.: *Progress in Organic Coatings* **2008**, 62, 425.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.03.001>
- [12] Zhao X., Zhang B., Jin Z.: *RSC Advances* **2016**, 6, 97 512.  
<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA20527E>
- [13] *Zgłosz. pat. PH* 120 117 500 543 (2017).
- [14] *Pat. KR* 101 769 532 (2017).
- [15] *Zgłosz. pat. MX* 2 015 017 402 (2017).
- [16] *Zgłosz. pat. KR* 20 170 088 489 (2017).
- [17] *Zgłosz. pat. CN* 106 916 515 (2017).
- [18] *Zgłosz. pat. CN* 106 914 368 (2017).
- [19] *EP* 1 902 104 (2009).
- [20] *EP* 2 342 290 (2014).
- [21] *Zgłosz. pat. PL* 424 083 (2017).

Otrzymano 20 III 2018 r.