

# TOPILA

- Večina premazov vsebuje hlapne komponente, ki izhlapijo tekom aplikacije (nanosa) in nastanka filma.
- Hlapne komponente premaza s skupnim imenom imenujemo topila, kljub temu, da se smola v določenih ne raztaplja.
- Hlapne komponente so namenjene znižanju viskoznosti premaza pri aplikaciji in kontroliranju spreminjanja viskoznosti tekom apliciranja in formiranja filma.
- Izbira hlapnih komponent (topila) vpliva na pokanje, tečenje in izravnavo ter vpliva tudi na adhezijo, korozijsko zaščito in stabilnost.

# Sestava topil

- Kot topila se uporabljajo različne organske spojine in njihove zmesi.
- Razdelimo jih lahko v tri skupine: šibko vezavne z vodikovo vezjo, topila z akceptorsko vlogo pri formiranju vodikove vezi, topila z donor-akceptorsko funkcijo formiranja H-vezi.

## Topila s šibkimi vodikovimi vezmi:

- Mednje spadajo alifatski in aromatski ogljikovodiki.
- Alifatska topila so cenejša od aromatskih, vendar se v aromatskih topilih topi širši spekter polimernih smol.
- Uporabljajo se predvsem toluen in ksilen (mešanica izomerov).
- Klorirana topila se v premazih ne uporabljajo več zaradi reakcije le-teh z ozonom (povzročajo tanjšanje ozonske plasti).

## Topila z akceptorsko funkcijo pri H-vezi:

- V to skupino spadajo estri in ketoni.
- Ketoni so cenejši, vendar se uporaba metil etil ketona (MEK) in metil izobutil ketona se zmanjšuje zaradi regulative po znižanju nevarnih onesnaževalcev zraka (HAP – hazardous air pollutants).
- Nadomešča ju aceton (izločen iz VOC in HAP direktive) in različni estri (acetatni estri: metil ali butil acetat isto izločena iz VOC in HAP, 1-metoksi-2-propil acetat, 2-butoksietil acetat).
- Kot topila pa ne moremo uporabiti etrov v primeru veziv s prosto primarno ali sekundarno aaminsko skupino (pride do aminolize – pretvorbe estrov v amide).

## Topila z akceptor-donorsko funkcijo pri H-vezi:

- V to skupino spadajo alkoholi.
- Najpogosteje uporabljeni alkoholi so metil, etil, izopropil, *n*-butil in izobutil alkoholi.
- Večina lateks premazov vsebuje počasi hlapen in v vodi topen propilen glikol (ni pa topen v smoli), ki ima funkcijo antifriza.

# TOPNOST

- V preteklosti izbira topila ni predstavljala problemov, saj so se vse smole raztapljale v ogljikovodikih.
- Z uporabo novih veziv pa so začela uporabljati nova topila (ketoni in estri) ter različne kombinacije le-teh skupaj z ogljikovodiki.
- **Parametri topnosti**
- Glavni princip: podobno se raztaplja podobnem; se je kmalu razširil z pridobljenim novim znanjem.
- V tekočinah so prisotne intermolekulske privlačne sile, ki držijo molekule skupaj in preprečujejo, da molekule preidejo v plinasto stanje.
- Sile lahko izmerimo z določitvijo energije potrebne za izparitev tekočine pri določeni temperaturi.

## Parametri topnost

- Glavni princip: podobno se raztaplja podobnem; se je kmalu razširil z pridobljenim novim znanjem.
- V tekočinah so prisotne intermolekulske privlačne sile, ki držijo molekule skupaj in preprečujejo, da molekule preidejo v plinasto stanje.
- Sile lahko izmerimo z določitvijo energije potrebne za izparitev tekočine pri določeni temperaturi (rezultat v obliki molska energija potrebna za izparitev tekočine deljeno z molskim volumnom  $\Delta E_V/V$ ; koren le-tega je parameter topnosti  $\delta$ ).
- Parameter topnosti lahko pridobimo tudi s pomočjo enačb iz relativnega vrelišča, parnega tlaka in površinske napetosti.

- **Parametri topnosti**

- Prisotne so lahko različne možne interakcije, ki vplivajo na topnostni parameter neke tekočine oziroma komponente.

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

- Za zmesi izračunamo parametre topnosti glede na delež posamezne komponente v zmesi in njen doprinos k posameznemu parametru.

$$\delta_{d(\text{blend})} = (\varphi\delta_d)_1 + (\varphi\delta_d)_2 + \dots + (\varphi\delta_d)_n$$

$$\delta_{p(\text{blend})} = (\varphi\delta_p)_1 + (\varphi\delta_p)_2 + \dots + (\varphi\delta_p)_n$$

$$\delta_{h(\text{blend})} = (\varphi\delta_h)_1 + (\varphi\delta_h)_2 + \dots + (\varphi\delta_h)_n$$

- Parametri topnosti

Solvent	Total	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
<i>n</i> -Hexane	14.9	14.9	0	0
Toluene	18.2	18.0	1.4	2.0
<i>o</i> -Xylene	18.0	17.0	1.4	3.1
Acetone	19.9	15.5	10.4	7.0
Methyl ethyl ketone	19.0	16.0	9.0	5.1
Methyl isobutyl ketone	17.0	15.3	6.1	4.1
Isophorone	19.8	16.6	8.2	7.4
Ethyl acetate	18.2	15.8	5.3	7.2
Isobutyl acetate	16.8	15.1	3.7	6.3
<i>n</i> -Butyl acetate	17.4	15.8	3.7	6.3
Methyl alcohol	29.7	15.1	12.3	22.3
Ethyl alcohol	26.6	15.8	8.8	19.4
Isopropyl alcohol	23.5	16.4	6.1	16.4
<i>n</i> -Butyl alcohol	23.1	16.0	5.7	15.8
2-Butoxyethanol	20.9	16.0	5.1	12.3



- **Parametri topnosti**

- Vendar pa imajo polimeri posebnosti, ki ne sovpadajo z običajnimi efekti raztapljanja.
- V splošnem ne obstaja zgornja meja topnosti nekega polimera v topilu, vendar pa je običajno/pogosto, da obstaja spodnja meja topnosti.
- Pri visokih koncentracijah je polimer lahko popolnoma raztopljen v topilu, vendar pa z redčenjem lahko povzročimo, da se začne polimer obarjati iz raztopine.

- **Hitrosti izparevanja topil**

- Med aplikacijo in formiranjem filma hlapne komponente izhlapeva iz premaznega filma.
- Hitrost izhlapevanja ne vpliva samo na čas potreben za pridobitev trdnega filma, ampak tudi na videz in fizikalne lastnosti filma.
- Izhlapevanje enega topila
- Hitrost izhlapevanja je pogojeno s temperaturo, parnim tlakom, razmerjem površina/volumen in zračnim tokom nad površino premaznega filma.
- Izhlapevanje vode je pogojeno tudi z relativno vlažnostjo okoliškega zraka.

## Hitrost izparevanja topila

- Pomembna je temperatura premaznega filma in ne temperatura okolice.
- V začetku sta temperaturi isti, vendar zaradi izhlapevanja temperatura filma pada – ohlaja se tudi okolica filma (znižanje temperature je izrazitejše v primeru hitrega izhlapevanja).
- Pomembno vlogo igra tudi parni tlak pri dejanski temperaturi sušenja (ni direktno povezano z temperaturo vrelišča; etil alkohol (78 °C) ima nižji parni tlak pri 25 °C od benzena (80 °C) – benzen hitreje izhlapeva).
- Pomemben parameter je tudi razmerje med površino in volumnom filma/premaza, ker izhlapevanje poteka na fazni meji premazni film – zrak.
- Izhlapevanje bo hitrejše v primeru velike površine.
- Način aplikacije močno vpliva na izhlapevanje topila pred samim prekritjem substrata.

## Hitrosti izparevanja mešanice topil

- V primeru idealnih raztopin je parcialni parni tlak posamezne komponente določen z Raultovim zakonom in je odvisen od parnega tlaka komponente in molskega deleža komponente v zmesi topil (ker prihaja do izhlapevanja se le-ta ves čas spreminja):

$$P_i = x_i P_i^0$$

- Celokupni parni tlak mešanice je vsota parcialnih parnih tlakov, pri čemer moramo neidealnost in so posledica medsebojnih interakcij.

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + \cdots + P_i = \chi_1 P_1^0 x_1 + \chi_2 P_2^0 x_2 + \cdots + \chi_i P_i^0 x_i$$

## Izhlapevanje topil iz premaznega filma

- Pri večini premazov je začetna hitrost izhlapevanja topila neodvisna od ostalih komponent premaza.
- Vendar pa se z izhlapevanjem dosežemo točko, ko se izhlapevanje drastično upočasni, zaradi povečanja viskoznosti in zmanjšanja prostega volumna, zaradi česar izhlapevanje postane odvisno od difuzije molekul topil skozi premazni film na površino.
- V tem drugem koraku igra ključno vlogo  $T_g$  veziva, saj če je le-ta dovolj nižja od temperature pri kateri poteka izhlapevanje (sušenje premaznega filma), difuzija ne določa hitrosti izhlapevanja.
- Z difundiranjem topila na površino filma in izhlapevanjem se zvišuje tudi  $T_g$  filma, ki posledično zniža hitrost difuzije skozi premazni film in s tem vpliva na izhlapevanje.

## Vpliv na viskoznost

- Izbira topila ima največji vpliv na viskoznost polimerne raztopine.

**TABLE 18.6. Viscosities at 25°C of Solutions of a High-Solids Acrylic; Solvent Concentration 400 g L<sup>-1</sup> Solution**

Solvent	Solvent Viscosity (m Pa-s)	Solvent Density (g ML <sup>-1</sup> )	Solution Viscosity (m Pa-s)
Methyl propyl ketone	0.68	0.805	80
Methyl isobutyl ketone	0.55	0.802	110
Ethyl acetate	0.46	0.894	121
Methyl amyl ketone	0.77	0.814	147
<i>n</i> -Butyl acetate	0.71	0.883	202
Toluene	0.55	0.877	290
Isobutyl isobutyrate	0.83	0.851	367
Xylene	0.66	0.877	367

- Različni vpliv na viskoznost so rezultat različnih interakcij med topilom in smolo.
- Te interakcije so kompleksne in dostikrat niso v popolnosti razjasnjene.

## Vpliv na viskoznost

- Pri teh interakcijah igrata ključno vlogo dva faktorja.
- Smole v premazih imajo polarne in H-vezavne substituyente (hidroksilne, karboksilne kisline), ki se vežejo s polarnimi skupinami drugih molekul in na ta način povečajo viskoznost.
- Polarne molekule z le enim polarnim mestom (ketoni) za formiranje vodikove vezi so učinkovite v preprečevanju trodimenzionalnega formiranja vodikovih vezi in znižajo viskoznost.
- Drugi faktor, ki vpliva na viskoznost, je efekt topila na hidrodinamski volumen posamezne polimerne molekule.
- V primeru močnih interakcij med polimernimi molekulami in molekulami topila, se verige raztegnejo in njihov hidrodinamski volumen se poveča in obratno v primeru šibkih interakcij (pride do skrčenja polimernih verig in zmanjšanja hidrodinamskega volumna)

- Topila lahko poleg določanja viskoznosti vplivajo tudi na stabilnost veziva (reaktivnih oligomernih molekul), kateremu lahko v odvisnosti od vrste reaktivnih skupin in izbranega topila podaljšajo stabilnost (čas shranjevanja) ali pa ga skrajšajo (topila reagirajo z vezivom).
- Pomembnejše lastnosti topil v premazih so še njihova vnetljivost (nevarnost vžiga in eksplozij), gostote (preferenčna uporaba topil z nizko gostoto – nižja cena premaza), prevodnost (uporaba elektrostatične razpršilne pištrole), površinska napetost (omakanje substrata), toksičnost (vdihavanje/kontakt s kožo), vpliv na okolje (onesnaževanje zraka/tvorjenje ozona)