



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

ETIKETOVACIE LEPIDLÁ SO ZVÝŠENOU
ODOLNOSŤOU VOČI VLHKOSTI
LABEL ADHESIVES WITH ENHANCED HUMIDITY RESISTANCE

DIPLOMOVÁ PRÁCA
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Janka Kotrlová

VEDÚCI PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0712/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Bc. Janka Kotrlová	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Dzik, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Etiketovací lepidlá so zvýšenou odolnosťou voči vlhkosti

Zadání diplomové práce:

1. Preštudujte relevantné literárne zdroje a zostavte rešerš zhŕňajúcu súčasný stav poznania.
2. Pripravte vzorky lepiacich kompozíc s využitím priemyslových a prírodných zložiek.
3. Preštudujte základné fyzikálno-chemické vlastnosti pripravených kompozíc.
4. Overte vlastnosti vybraných kompozíc v klimatickej komore.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Janka Kotrlová
Student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Hlavným zámerom práce bolo skúmanie hydrofóbnosti etiketovacích lepidiel v stave pred vysušením, to znamená odolnosti voči kondenzovanej vlhkosti. Problematika bola riešená meraním kontaktných uhlov medzi kvapkou destilovanej vody a podložkou s naneseným lepidlom. Pre komplexnú charakterizáciu vlastností bola meraná tiež dynamická viskozita a adhézna pevnosť mokrých lepidiel. Porovnávané boli jednozložkové lepidlá na báze akrylátových kopolymérov alkalizované rôznymi činidlami. Zisťovaný bol i vplyv škrobov a priemyselných aditív na základné analýzy fyzikálno-chemických parametrov. Účelom procesov meraní bolo nájsť receptúru lepidla so zvýšenou rezistenciou voči vzdušnej vlhkosti, s požadovanými vyváženými parametrami. V závere boli vybrané vzorky testované v klimatickej komore so zabezpečenými podmienkami orosovania.

Abstract

The main topic of the thesis was to examine the hydrophobicity of labeling adhesives in the state before drying, it means their resistance against condensed moisture. The problem was solved by measurements of contact angle between the drop of water and glue. Measurements of dynamic viscosity and wet tack were also performed for the sake of complex characterization of the glue properties. Comparison of properties among single-component adhesives based on the acrylic copolymers alkalisated with various agents was made. The impact of starches and industrial additives on glues was determined by the analysis of primary physical and chemical parameters. The purpose of the measurements was to develop a formula of the glue with enhanced atmospheric moisture resistance, that also would have the required parameters in the equilibrium. Finally, some selected glue samples were practically tested for condensation water resistance. These tests were performed in a climatic chamber with water condensating conditions.

Kľúčové slová

hydrofóbnosť, kontaktný uhol, dynamická viskozita, adhézna pevnosť, akrylátový kopolymér, lepidlo

Key words

hydrophobicity, contact angle, dynamic viscosity, wet tack, acrylic copolymer, glue

KOTRLOVÁ, J. *Etiketovacie lepidlá so zvýšenou odolnosťou voči vlhkosti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 55 s. Vedúci diplomovej práce Ing. Petr Dzik, Ph.D..

Prehlásenie

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

PodĎakovanie

Ďakujem vedúcemu diplomovej práce Ing. Petrovi Dzikovi, Ph.D. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní mojej diplomovej práce.

Obsah

1	ÚVOD A CIELE PRÁCE.....	7
2	SÚČASNÝ STAV RIEŠENIA PROBLEMATIKY	8
2.1	Termodynamika adhézie.....	8
2.1.1	Povrchové napätie	8
2.1.2	Kohézna a adhézna práca, rozostieranie	9
2.1.3	Zmáčanie	10
2.2	Kontaktný uhol.....	10
2.2.1	Hysterézia kontaktného uhla	11
2.2.2	Meranie kontaktného uhla.....	12
2.2.3	Vplyv drsnosti a porozity materiálu na kontaktný uhol.....	14
2.3	Hydrofóbnosť adhezív	15
2.3.1	Chemická podstata hydrofóbnosti adhezív	16
2.4	Základné zložky lepidiel.....	17
2.4.1	Hydrofóbne materiály	21
2.5	Posudzované parametre etiketovacích lepidiel	22
2.5.1	Dynamická viskozita	22
2.5.2	Adhézna pevnosť mokrého lepidla.....	25
2.5.3	Rezistencia lepidiel voči studenej a kondenzujúcej vode	26
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	28
3.1	Chemikálie použité na prípravu vzoriek	28
3.2	Postup prípravy lepidiel.....	28
3.2.1	Jednozložkové lepidlá.....	28
3.2.2	Lepidlá na báze akrylu s prídavkom škrobu	29
3.2.3	Lepidlá na báze akrylu s prídavkom aditív	30
3.2.4	Funkčné vzorky reálnych lepidiel	30
3.3	Postupy merania pre stanovenie hydrofóbnosti lepidiel pred vysušením	31
3.3.1	Metóda sediacej kvapky.....	31
3.3.2	Skrátený test CWR	32
3.3.3	Priame meranie rezistencie lepidiel voči kondenzujúcej vode (CWR)	33
3.4	Postup merania dynamickej viskozity lepidiel	33
3.5	Postup merania adhéznej pevnosti mokrých lepidiel.....	33
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	35
4.1	Vplyv výberu alkálie na kontaktný uhol kvapky destilovanej vody umiestnenej na vodorovnom povrchu adhezíva	35
4.2	Vplyv prídavku škrobu na vlastnosti lepidiel.....	38
4.2.1	Hydrofobizačné účinky škrobov na adhezíva	38
4.2.2	Dynamická viskozita adhezív s prídavkom škrobov	41
4.3	Vplyv prídavku aditív na vlastnosti lepidiel.....	42
4.3.1	Hydrofobizačné účinky aditív na adhezíva	42
4.3.2	Dynamická viskozita adhezív s prídavkom aditív.....	44
4.3.3	Adhézna pevnosť mokrých lepidiel s prídavkom aditív	45

4.4	Charakterizácie funkčných vzoriek reálnych lepidiel	46
4.4.1	Hydrofóbnosť funkčných vzoriek reálnych lepidiel.....	46
4.4.2	Dynamická viskozita funkčných vzoriek reálnych lepidiel	47
4.4.3	Adhézna pevnosť mokrých funkčných vzoriek reálnych lepidiel.....	48
4.5	Testovanie CWR	48
4.5.1	Testovanie CWR v podmienkach kondenzácie vody po dobu 2 hodín	49
4.5.2	Testovanie CWR v podmienkach kondenzácie vody po dobu 4 hodín	50
5	ZÁVERY	52
6	ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV	54
7	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV	57

1 ÚVOD A CIELE PRÁCE

Lepidlá sú materiály schopné spájať povrchy tuhých telies na základe adhézných a kohéznych síl. Lepidlom sa pomenúva kvapalina schopná adsorbovať sa na daných povrchoch lepeného spoja, vytvoriť adhéznú vrstvu a zmeniť kvapalnú stav na pevný (napríklad odparením väčšiny disperzného prostredia, chemickou reakciou alebo zmenou teploty za vzniku xerogelu) [1][2].

Jedná sa o zmes tvorenú väčšinou makromolekulovými látkami, medzi ktoré patria škroby, kazeín, polyvinylalkohol, akrylátové kopolyméry, polyuretany, epoxidy a podobne.

Práca pojednáva predovšetkým o hydrofóbnosti adhezív spojených s odolnosťou voči vlhkosti. Etiketovacie lepidlá by mali byť odolné voči orosovaniu zapríčinenému kondenzáciou vody na povrchu fľaše. Parametre vlhkosťnej rezistencie sú kvantifikované meraním statických a dynamických kontaktných uhlov, spojených s kinetickou hysteréziou popisujúcou dynamický stav medzi kvapalinou a lepidlom. Meniaci sa stupeň zmáčania závisí od interakcií medzi kvapkou vody a adhezívom. Pre dosiahnutie zvýšenej hydrofóbnosti je potrebné obmedziť hydrofilizačné interakcie. Riešením sú prírodné a syntetické aditíva, akými sú uhľovodíky, silikóny a fluórouhlíky, ale tiež špeciálne modifikované škroby.

V praxi je dôležité charakterizovať lepidlo komplexne. Z technologického hľadiska je potrebné analyzovať tokové vlastnosti meraním dynamickej viskozity, a tiež stanoviť adhéznú pevnosť mokrého lepidla.

Súčasťou experimentálnej časti práce je teda postupné riešenie problematiky rezistencie lepidiel voči vlhkosti meraním kontaktných uhlov vzoriek a súčasné skúmanie ich základných fyzikálno-chemických parametrov.

Pre priblíženie podmienok v praxi sú v záverečnej časti v klimatickej komore overované vodeodolnostné vlastnosti vybraných vzoriek adhezív. V nej dochádza k orosovaniu fliaš s nalepenou etiketou a sleduje sa vymývanie lepidla spod etikety.

2 SÚČASNÝ STAV RIEŠENIA PROBLEMATIKY

2.1 Termodynamika adhézie

V prípade, že sa atómy alebo molekuly nachádzajú na medzifázovom rozhraní, nie sú obklopené výhradne časticami toho istého druhu. Má to vplyv na ich interakčnú energiu, ktorej časť, v prípade ideálneho povrchu, strácajú, alebo zdieľajú s molekulami prostredia [3].

2.1.1 Povrchové napätie

Keď zväčšíme povrch kvapaliny, tie molekuly, ktoré sa pôvodne nachádzali vo vnútri objemu, sa dostávajú na povrch. Na vykompenzovanie príťažlivých kohéznych síl, ktoré na molekulu v objeme pôsobia zo všetkých strán, treba vynaložiť určitú prácu. Z toho vyplýva, že povrchová vrstva kvapaliny, nazývaná povrchovým rozhraním, bude mať vyššiu energiu ako kvapalina vo vnútri objemu. Molekuly na povrchu sú akoby vtáňované dovnútra. To znamená, že kvapaliny sa snažia zmenšiť svoj povrch a kvapky majú guľovitý tvar. Stav napätia povrchovej vrstvy je kvantitatívne vyjadrený povrchovým napätím γ , ktorého definícia vychádza z faktu, že pri konštantnej teplote a tlaku je nárast Gibbsovej voľnej energie sprevádzaný nárastom jednotkovej plochy povrchovej vrstvy kvapaliny [1][4][5].



Obr. 2.1: Povrchové napätie vnímané ako súčasť prírody [6]

Povrchové napätie predstavuje silu s tendenciou zmenšovať povrch kvapaliny, čo zabraňuje jej šíreniu. Je vyjadrené rovnicou:

$$\gamma = \frac{F}{2l}, \quad (1)$$

kde F je sila pôsobiaca v povrchovej vrstve kvapaliny na jednotku dĺžky l kolmým smerom do vnútra kvapaliny v mieste styčnej plochy [1][4][5][7].

2.1.2 Kohézna a adhézna práca, rozostieranie

Pri popise rozostierania kvapaliny po povrchu pevnej látky alebo inej kvapaliny je potrebné brať do úvahy kohézne sily, pôsobiace príťažlivo medzi molekulami rozostieranej kvapaliny, a adhézne, medzimolekulárne sily, medzi oboma fázami. Tieto si navzájom konkurujú [8].

Kvantitatívne vyjadrenie kohéznej práce je rovné práci potrebnej na pretrhnutie stĺpca kvapaliny o jednotkovej ploche prierezu, čím dôjde k vzniku dvoch nových rozhraní kvapaliny a plynu. Pre popísaný separačný proces platí rovnica:

$$\Delta G = W_K = 2\gamma_A, \quad (2)$$

pričom ΔG je zmena Gibbsovej voľnej energie, γ_A je povrchové napätie na novo vytvorenom rozhraní medzi kvapalinou a plynom a W_K predstavuje kohéznu prácu [5][8][9].

Práca potrebná na oddelenie dvoch fáz, ktoré sa stretávajú na jednotkovej ploche, je definovaná ako adhézna práca a je daná vzťahom:

$$\Delta G = W_A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}, \quad (3)$$

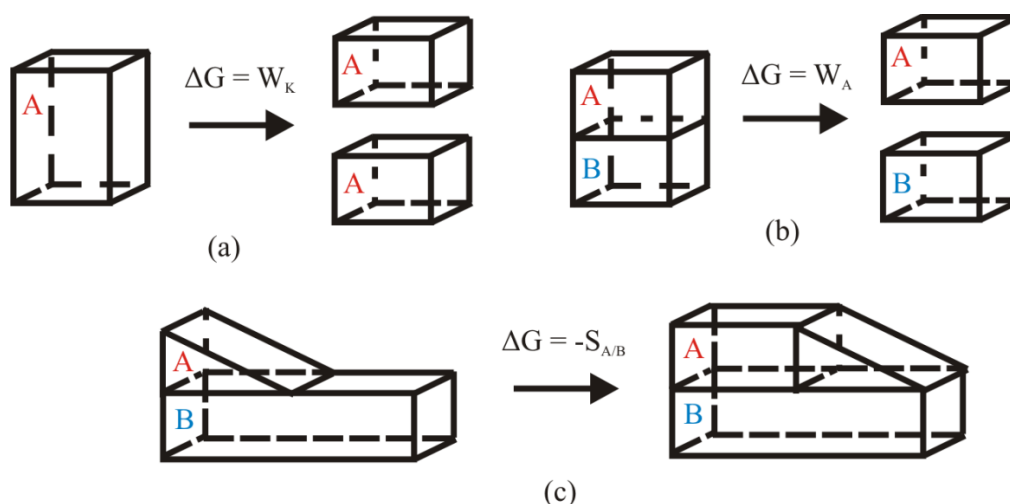
kde ΔG je zmena Gibbsovej voľnej energie, γ_A , γ_B , γ_{AB} sú povrchové napätia na rozhraniach fáze A a plynu, fáze B a plynu a fáz A a B a W_A je adhézna práca [1][5][8][9].

Odčítaním finálneho a počiatočného stavu procesu rozostierania, čo predstavuje rozdiel medzi adhéznou a kohéznu prácou, sa získa rovnica:

$$-\Delta G = S_{A/B} = W_A - W_K = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}. \quad (4)$$

Aby dochádzalo k samovoľnému rozostieraniu kvapaliny a zmáčaniu povrchu, musí zmena Gibbsovej voľnej energie nadobúdať záporné hodnoty, a tým pádom Harkinsonov rozostierací koeficient $S_{A/B}$ kladné hodnoty [5][8][9].

V prípade rozostierania je kvapka kvapaliny dokonale plochá, ale neohraničená. Kvapalina sa rozleje po ploche tuhej fáze, pričom sa energeticky vyššie povrchové napätie medzi pevnou látkou a plynom $\gamma_{s,g}$ nahrádza za energeticky nižšie, výhodnejšie povrchové napätie $\gamma_{s,l}$. Tento jav nevedie k rovnováhe [10].



Obr. 2.2: Schématické znázornenie (a) kohéznej práce; (b) adhéznej práce; (c) rozostierania

2.1.3 Zmäčanie

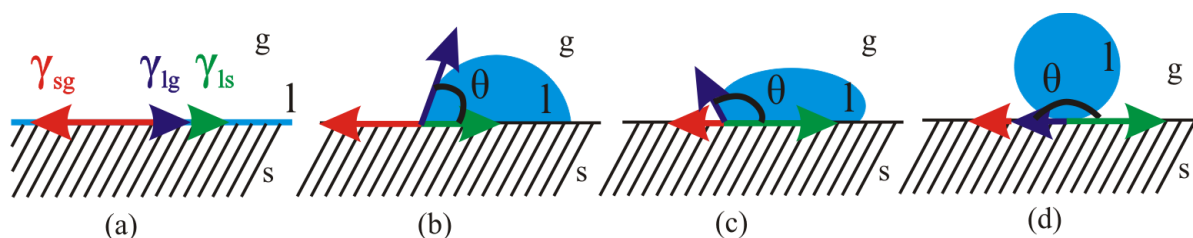
Zmäčanie je kľúčovým javom v mnohých technologických aplikáciách. Popisuje kontakt medzi kvapalinou a pevným povrchom. Stupeň zmáčania je určený rovnovážnym stavom kvapky kvapaliny a jej kontaktným uhlom [3][9].

Pre kvapku kvapaliny, na pevnej látke v prítomnosti nasýtených pár, udáva vzťah medzi kontaktným uhlom a povrchovým napätím Youngova rovnica, zostavená v roku 1805:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta, \quad (5)$$

kde γ_{sg} je povrchové napätie na rozhraní medzi pevnou látkou a plynom, γ_{sl} je povrchové napätie na rozhraní medzi pevnou látkou a kvapalinou, γ_{lg} je povrchové napätie na rozhraní medzi kvapalinou a plynom a θ je kontaktný uhol [1][5][7][8][9][11].

Veľmi dôležitý je fakt, že pre platnosť Youngovej rovnice majú byť fázy vo vzájomnej rovnováhe. Musí byť teda zachovaná rovnováha medzi pevným povrchom a tlakom nasýtených pár kvapaliny [11].



Obr. 2.3: Uhol zmáčania v súvislosti s povrchovými napätiami

(a) $\gamma_{sg} = \gamma_{lg} + \gamma_{sl}$; (b) $\gamma_{sg} < \gamma_{lg} + \gamma_{sl}$ a zároveň $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$; (c) $\gamma_{sg} < \gamma_{lg} + \gamma_{sl}$ a zároveň $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$;
(d) $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg}$

Podľa veľkosti kontaktného uhla môžu nastať tieto prípady zmáčania:

- dokonalé zmáčanie (Obr. 2.3a)
- dobré zmáčanie (Obr. 2.3b)
- nezmáčanie (Obr. 2.3c)
- dokonalé nezmáčanie (Obr. 2.3d) [8]

V prípade veľkého kontaktného uhla má kvapalina tendenciu minimalizovať plochu kontaktu s pevnou látkou, molekuly kvapaliny preferujú interakcie medzi sebou. Naopak, v prípade malého kontaktného uhla, sa kvapalina rozostiera po pevnom povrchu, molekulárna afinita medzi kvapalinou a pevnou látkou je väčšia ako medzi jednotlivými molekulami kvapaliny. Pri nulovom kontaktnom uhle sa dosahuje maximálneho počtu interakcií pevná látka – kvapalina [1][12][13].

2.2 Kontaktný uhol

Kontaktný uhol je hlavnou charakteristikou tvaru kvapky kvapaliny na povrchu materiálu a zároveň jedna z mála priamo merateľných vlastností fázového rozhrania. V prípade, že sa jedná o homogénny pevný povrch, kontaktný uhol kvapky vody je nezávislý na jej objeme [9][14].

2.2.1 Hysterézia kontaktného uhla

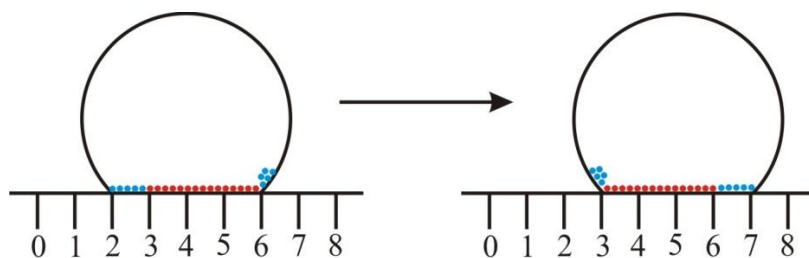
Kvapka kvapaliny na pevnom povrchu sa v niektorých prípadoch nespráva podľa Youngovej rovnice. Namiesto jediného kontaktného uhla, charakteristického pre určitý materiál, o veľkosti vyplývajúcej z rovnováhy medzifázovej energetiky, je väčšinou daný rozsah povolených kontaktných uhlov. Rozdiel medzi teóriou a praxou je dôsledkom neideálnej povahy reálnych povrchov [3].

Hysterézia kontaktného uhlu je vo všeobecnosti pripisovaná drsnosti povrchu a chemickej heterogenite, čo je následkom variácie kontaktných uhlov naprieč povrchom. Jedná sa o rozdiel medzi postupujúcim θ_a a ustupujúcim θ_r kontaktným uhlom [15][16].

$$H = \theta_a - \theta_r \quad [17] \quad (6)$$

Nižšia hysterézia kontaktného uhlu zodpovedá zvýšenej schopnosti kvapky vody pohybovať sa po povrchu a je predpokladaná pri superhydrofóbných materiáloch [15].

Pohyb kvapky po horizontálnom povrchu, smerom z východzej do konečnej kontaktnej plochy, môže byť spôsobený pohybom povrchu, vibráciami alebo prúdením vzduchu o stopercentnej vlhkosti. Popísaný jav je znázornený na *Obr. 2.4*[17].



Obr. 2.4: Znázornenie pohybu kvapky vody, červené krúžky reprezentujú molekuly vody, ktoré zostávajú počas procesu v pokoji

Komplexný popis hysterézie kontaktného uhlu podáva termodynamické a kinetické hľadisko [3][17].

Červené krúžky na *Obr. 2.4* medzi polohami 3 a 6 predstavujú molekuly, ktoré sa nehýbu spolu s kvapkou. Pri protisklzových podmienkach, pohybujúce sa medzifázové molekuly vody eliminujú zmáčanie doposiaľ zmáčaného povrchu a zmáčajú novú časť povrchu. Tvoria ich len molekuly nachádzajúce sa v rozmedzí približne 0,5 nm od trojfázového rozhrania. Hysteréziu teda ovplyvňuje štruktúra a stabilita trojfázového rozhrania a procesy odohrávané sa na fázovom rozhraní medzi kvapalinou a povrchom [17].

K pohybu kvapky dochádza posunom, rotačným pohybom alebo kombináciou oboch. Posun je zapríčinený výmenou medzifázových molekúl s molekulami vody v blízkosti povrchu. Rotačný pohyb je spôsobený výmenou molekúl vody na rozhraní kvapalina – para s medzifázovými molekulami, pričom zvyšné molekuly vody v kvapke rotujú, a tým sa posúvajú. Z termodynamického hľadiska, je rotačný pohyb aj posun energeticky rovnocenný [17].

Aby došlo k pohybu, musí kvapka ako aj ustupovať, tak i postupovať pozdĺž celého trojfázového rozhrania. Ak je hysterézia nulová, je pre pohyb nutná zmena tvaru kvapky. Tento tvar má väčšiu plochu medzifázového rozhrania kvapalina-para. Preto je potrebné pre dosiahnutie takejto zmeny prekonať aktivačnú bariéru kvantifikovanú aktivačnou energiou [17].

Nie je nevyhnutnosťou, že postupujúce a ustupujúce procesy musia byť zhodné, miera ich synchronnosti sa môže meniť s rozdielom aktivačných energií. Postupujúci dej môže indukovať ustupujúci, a naopak. To znamená, že procesy, odohrávajúce sa v blízkosti obvodu kontaktnej plochy, môžu mať rôzne aktivačné energie, čo má vplyv na celkovú aktivačnú energiu pohybu kvapky. Tvar pohybujúcej sa kvapky je daný relatívnym pomerom postupujúcich a ustupujúcich dejov na obvode kontaktnej plochy [17].

Hysterézia kontaktného uhla je teda odrazom aktivačnej energie potrebnej na pohyb kvapky po povrchu. Kvantitatívne je tento jav vyjadrený zmenou voľnej energie medzifázového rozhrania [17].

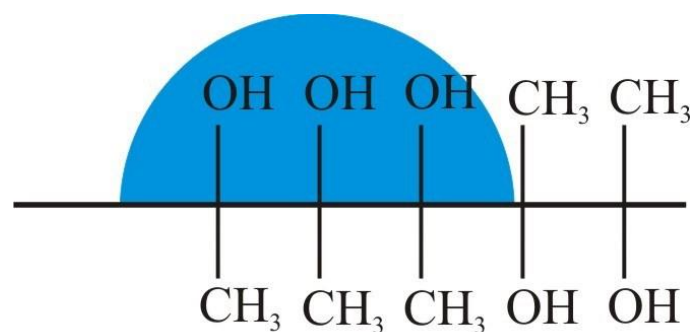
Termodynamická hysterézia je časovo nezávislá zmena medzi postupujúcim a ustupujúcim uhlom. Tiež je však možné pozorovať kinetickú hysteréziu, ktorá je spôsobená časovo podmienenými reakciami medzi kvapalinou a pevným povrchom [3].

Veľmi pekný príklad pre kinetickú hysteréziu podáva polydimetylsiloxan. Extrémne vysoké hodnoty postupujúcich kontaktných uhlov sú reflexiou hydrofóbnej povahy metylových skupín. Ustupujúce uhly sú, naopak, nízke a ich hodnota klesá s časom kontaktu povrchu s kvapkou vody. Pravdepodobným vysvetlením chovania ustupujúcich uhlov sú 2 mechanizmy. Prvým je reorientácia flexibilného siloxanového skeletu, čo maximalizuje interakcie medzi vodou a jednotkami Si-O-Si. Druhý mechanizmus zahŕňa difúziu vody do silikónovej štruktúry [3].

Snáď najznámejší príklad kinetickej hysterézie popisuje zmáčavosť poly(2-hydroxyetylmetakrylát)ových (PHEMA) hydrogélův. Napriek vysokému obsahu vody v materiáloch, sú pozorované vysoké hodnoty postupujúcich kontaktných uhlov. Toto správanie je pripisované štrukturálnym zmenám na medzifázovom rozhraní gél-vzduch. V prípade kontaktu materiálu so vzduchom sú hydrofilné skupiny skryté vo vodnej fáze v rámci gélu, no pri kontakte s vodným prostredím sú schopné rýchlo sa preorientovať. Z pohľadu meraní kontaktného uhla to znamená, že tá časť povrchu, na ktorej je prítomný postupujúci uhol kvapky vody, je hydrofilnejšia, ako časť povrchu v kontakte s ustupujúcim uhlom (Obr. 2.5)[3].

Všeobecnými príčinami kinetickej hysterézie sú tiež napučovanie a vodná penetrácia[3].

Adhezíva sú vo svojej podstate polymérne kompozitné materiály. Dynamická povaha ich hydrofóbnosti je daná práve kinetickou hysteréziou.



Obr. 2.5: Model povrchu PHEMA v kontakte s kvapkou vody

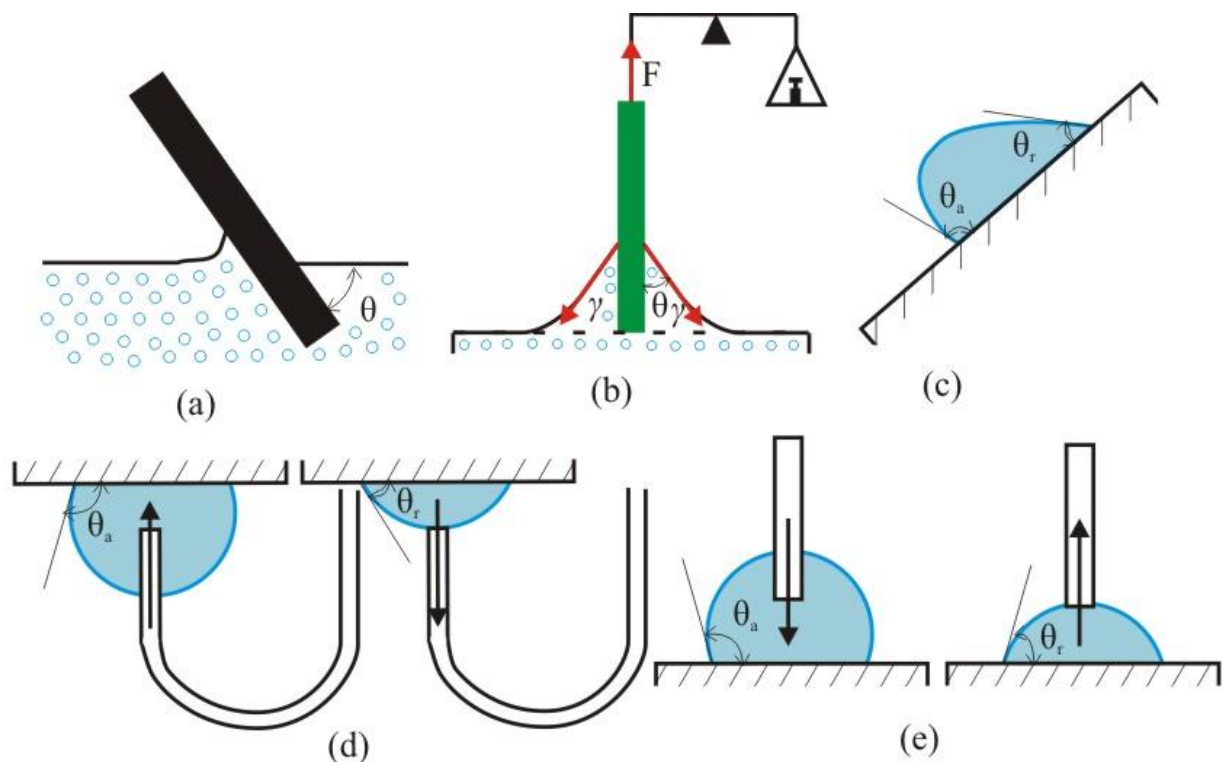
2.2.2 Meranie kontaktného uhla

Merania uhla zmáčania sú častokrát využívané na charakterizáciu materiálov, stanovenie účinkov kvapaliny na povrch a efektu povrchových úprav. Kontaktný uhol kvapky kvapaliny

nanesenej na pevnom povrchu odráža schopnosť kvapaliny sekundárne interagovať s povrchom [1][12].

Pre samotné meranie kontaktného uhla bolo vypracovaných niekoľko metód. Najbežnejšími sú:

- meranie uhla medzi naklonenou platničkou vyrobenou z vyhodnocovaného materiálu a vodorovným povrchom (Obr. 2.6 a)
- Wilhelмова technika vyvažovania dosky (Obr. 2.6 b)
- meranie pomocou naklonenej dosky (Obr. 2.6 c)
- metóda zachytenej bubliny (Obr. 2.6 d)
- metóda sediacej kvapky (Obr. 2.6 e) [1][3]



Obr. 2.6: Techniky merania kontaktného uhla:

(a) metóda nakláňania dosky (b) Wilhelмова metóda (c) meranie hysterézie pomocou naklonenej dosky (d) metóda zachytenej bubliny (e) metóda sediacej kvapky

Pri meraní uhla medzi naklonenou doštičkou a vodorovným povrchom sa v prvom kroku platnička ponorí do kvapaliny. Následne sa nakloní do polohy, v ktorej je povrch kvapaliny rovný až po styčnú líniu medzi doskou a kvapalinou [1].

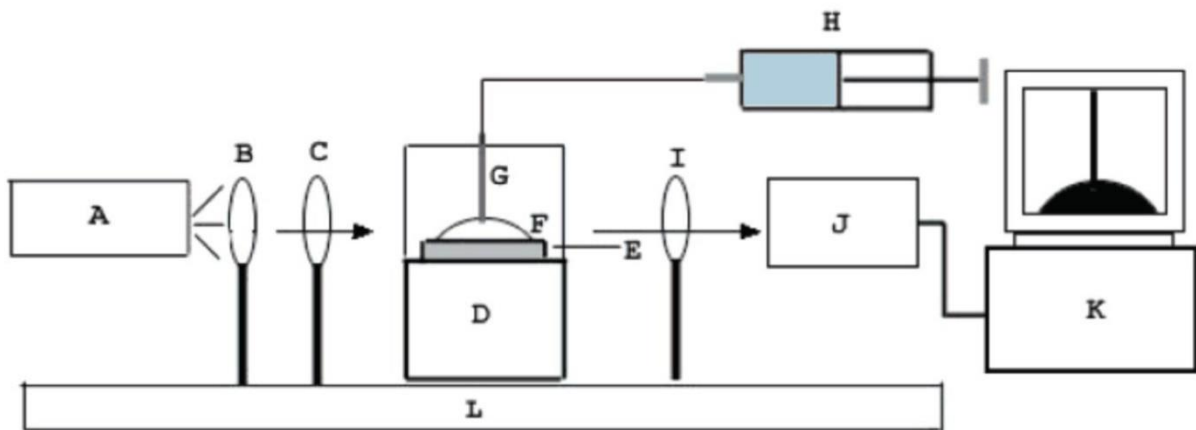
Vo Wilhelmovej metóde sa tenká doštička, dobre zmáčaná kvapalinou, upevní na vahadlo váh a ponorí do kvapaliny. Na povrchu platničky sa vytvoria z oboch strán menisky. Určuje sa sila potrebná na vyváženie doštičky, alebo výška vzlínajúcej kvapaliny na vertikálnej platničke. Z týchto hodnôt sa vypočíta uhol zmáčania [1].

Testy využívajúce naklonenú dosku, zachytenú bublinu a sediacu kvapku umožňujú meranie postupujúceho i ustupujúceho kontaktného uhla [3].

Princípom metódy naklonenej dosky vyrobenej z testovaného materiálu je jej sklápanie až do pozície, v ktorej sa kvapka prestane pohybovať [3].

V ďalšom spôsobe merania uhla zmáčania sa vzduchová bublina, eventuálne kvapka kvapaliny, umiestni na povrch vzorky, ponorený v kvapalnom médiu pomocou U-trubice. Ak sa použije kvapalina, musí byť nemiešateľná s kvapalným médiom. Postupujúce a ustupujúce uhly sa stanovujú zväčšovaním a znižovaním objemu bubliny pohybom medzifázového rozhrania [3].

Metóda sediacej kvapky je priamym meraním kontaktného uhla (*Obr. 2.7*). Kvapka kvapaliny sa mikrostriekačkou alebo mikropipetou umiestni na rovinný povrch tuhej látky, osvetľovaný zväzkom paprskov. Uhol je potom meraný buď priamo mikroskopom s goniometrickou stupnicou, alebo je profil kvapky snímaný kamerou a vyhodnocovaný počítačom. Hysterézia kontaktného uhla je stanovovaná, podobne, ako v prípade vzduchovej bubliny, zväčšovaním a znižovaním objemu kvapky pohybom medzifázového rozhrania. Počas procesu zmeny objemu je veľmi dôležité vyhnúť sa vibráciám a skresleniu kvapky [1][3].



Obr. 2.7: Schéma aparatury pre meranie kontaktného uhla pomocou sediacej kvapky: A svetelný zdroj, B,C šošovky, D termostatická komora, E vzorka, F kvapka, G kapilára, H striekačka, I šošovka, J kamera, K počítač, L podstava odolná voči vibráciám [18]

Hodnoty uhla zmáčania môžu byť ovplyvňované nečistotami, prítomnosťou naadsorbovaných plynov a pár a nerovnosťami na tuhom povrchu. Na uhol zmáčania budú mať dopad tiež prípadné interakcie tuhej látky s kvapalinou, a to chemickou reakciou, rozpúšťaním alebo napučíavaním [1][16].

Pre výpočet kontaktného uhla je Youngovu rovnicu možné použiť len pri splnení podmienky rovnováhy a na absolútne čistých povrchoch. Správne by sa malo uvažovať namiesto povrchovej energie čistej tuhej látky s povrchovou energiou tuhej látky s naadsorbovanou parou, respektíve zaviesť korekcie pre nerovný a nehomogénny povrch [1].

2.2.3 Vplyv drsnosti a porozity materiálu na kontaktný uhol

Na drsných povrchoch, akými sú napríklad biologické materiály, je meranie kontaktného uhla veľmi ťažké. Tieto povrchy sú morfológicky a energeticky rôznorodé, čo vedie k vytvoreniu nepravidelnej línie zmáčania. Hodnoty kontaktných uhlov odčítaných na kvapkách nie sú spoľahlivé. V prípade veľmi drsných povrchov sú kontaktné uhly väčšie ako u chemicky identických, hladkých povrchov [16][19].

Takéto problémy rieši metóda analýzy profilu axisymetrickej kvapky na základe merania jej priemeru. Kvapka, umiestnená na drsný povrch, je zhora pozorovaná mikroskopom,

snímaná videokamerou a obraz je digitalizovaný. Následne sa vyhodnotí stredný priemer kvapky, pomocou ktorého sa vypočíta hodnota uhla zmáčania [19].

Prvé modely kvapky kvapaliny na drsnom povrchu vykreslili Wenzel a Cassie. V roku 1963 popísal Wenzel kontaktný uhol θ_w na drsnom povrchu rovnicou:

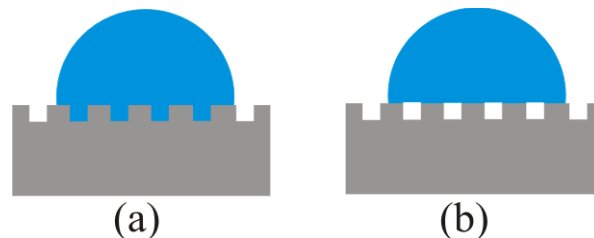
$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta_e, \quad (7)$$

kde r predstavuje drsnosť povrchu, definovanú ako pomer skutočnej plochy kontaktu kvapalina-povrch ku vyčnievajúcej ploche, θ_e symbolizuje rovnovážny kontaktný uhol na rovnom povrchu. Kvapalina vyplní dutiny povrchu a tým ho zmáča celý (Obr. 2.8 a) [18].

Kvapku sediacu na povrchu zloženom z pevnej látky a plynu (Obr. 2.8 b) ilustruje model, ktorý navrhol Cassie. Je formulovaný rovnicou:

$$\cos \theta_c = \Phi_s \cdot \cos \theta_e - (1 - \Phi_s), \quad (8)$$

kde Φ_s predstavuje frakciu kontaktu kvapalina-plyn na povrchu [18].



Obr. 2.8: Modely kvapky na drsnom povrchu: (a) Wenzel (b) Cassie

Keď sa jedná o vysoko porézne alebo tkané materiály, ku hodnote kontaktného uhla v procese zmáčania prispievajú kapilárne javy. V kapiláre je pri zakrivenom menisku tlakový rozdiel, na konvexnej strane je nižší tlak ako na konkávnej. Kvapka kvapaliny, ktorá je v rovnováhe s okolitou atmosférou, má vyšší tlak ako kvapalina uzatvorená v póroch. Práve tento proces je hnacou silou pre penetráciu kapiláry a postup kvapaliny hlbšie do pórov. Ak by bol kontaktný uhol kvapaliny v póroch tupý (kvapalina by bola na konvexnej strane), ku penetrácii by nedochádzalo. Takisto má na daný efekt vplyv aj tvar pórov [3].

2.3 Hydrofóbnosť adhezív

Termíny hydrofilnosť a hydrofóbnosť sú často používané pri popise povrchov. Povrch je hydrofilný, ak má tendenciu adsorbovať vodu, je zmáčaný vodou. Naopak, hydrofóbný povrch vodou zmáčaný nie je, nemá snahu ju adsorbovať [13].

Ako už bolo spomenuté v kapitole 2.1.3, hydrofóbnosť, respektíve hydrofilnosť závisí na interakciách vody s povrchom a na kohéznych silách vody. Kvantitatívnu metódou pre stanovenie relatívneho stupňa týchto interakcií je meranie kontaktného uhla kvapky vody na pevnom povrchu. Ak je kontaktný uhol menší ako 30° , materiál je posudzovaný ako hydrofilný. Ak sa kvapka vody na povrchu rozostiera a uhol zmáčania je menší ako 10° , daný materiál je považovaný za superhydrofilný. Na druhej strane, hydrofóbné sú látky s kontaktným uhlom väčším ako 90° . Teoretické maximum uhla zmáčania hladkých povrchov je 120° . Niektoré drsné povrchy s mikrotextúrou môžu prekročiť hranicu 150° a pripisujú sa im superhydrofóbné vlastnosti [13].

V mnohých praktických aplikáciách nie je dôležité len zabrániť rozostieraniu kvapaliny, ale aj hysterézii kontaktného uhla. Tu zohráva hlavnú rolu ustupujúci uhol, ktorý limituje odtok kvapky preč z povrchu [3].

2.3.1 Chemická podstata hydrofóbnosti adhezív

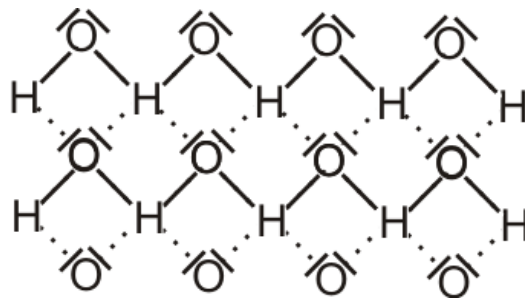
V prítomnosti vzdušnej vlhkosti absorbuje vrstva adhezíva v spoji vodu. Tú ďalej prenáša smerom k rozhraniu. Miera úpadku pevnosti vode vystavených väzieb v adhezíve je daná difúznym koeficientom [20].

Oslabovanie adhézneho spoja vodou môže byť spôsobené niekoľkými dejmi. Popísal ich Comyn v roku 1983 a zahŕňajú nasledovné:

- reverzibilná zmena vlastností adhezív, napríklad plastifikáciou
- ireverzibilná zmena vlastností adhezív, spôsobujúca napríklad hydrolyzu
- napadnutie rozhrania adhezívum-adherent
- napučovanie [20]

Kinloch vo svojich štúdiách porovnával adhéznú prácu rozhrania adhezíva v kontakte so vzduchom a s vodou. Zistil, že k zániku medzifázových väzieb dochádza len vtedy, keď je adhézna práca negatívna. To znamená, že keď sa nachádza substrát s adhezívom vo vodnom prostredí, adhezívum môže byť vymyté a nahradené vodou. Tento jav je pripisovaný faktu, že kvapaliny preferujú napádanie rozhrania pred napučovaním adhezíva [20].

Základným predpokladom zvýšenej hydrofóbnosti je absencia skupín schopných tvoriť vodíkové väzby. Ďalším požiadavkom je minimalizácia van der Waalsových interakcií. Hydrofóbnosť materiálu zvyšuje tiež porozita a drsnosť [1].



Obr. 2.9: Príklad vodíkovej väzby

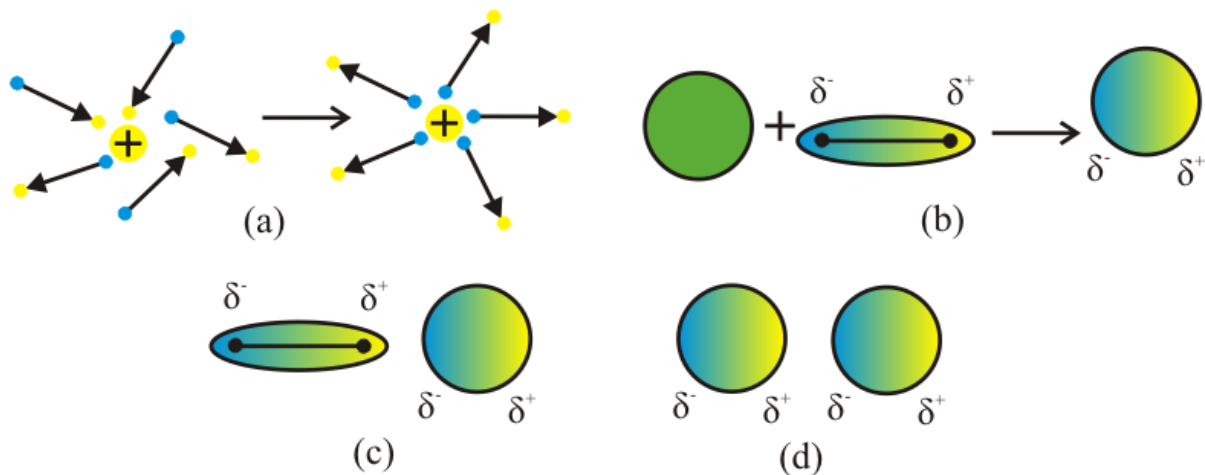
Vodíková väzba (Obr. 2.9) vzniká zdieľaním atómu vodíka, s parciálnym kladným nábojom, medzi vysoko elektronegatívnym prvkom (F, O, N) a časticou s voľným elektrónovým párom [21].

Van der Waalsove interakcie sú tvorené interakciami polárnych molekúl (Keesom) a polarizačnými interakciami (Debye, London) (Obr. 2.10) [21].

Potenciálna energia interakcie medzi dvoma polárnymi molekulami je komplikovaná funkcia ich relatívnej orientácie. Orientujúce interakcie medzi dvoma dipólmi popisuje Keesom [21].

Polarizácia molekuly je jav, pri ktorom dochádza v molekule vplyvom vonkajšieho elektrického poľa ku vzniku elektrického dipólu. V prípade, že je vznik tohto poľa, a teda aj indukovaného dipólu, spôsobený prítomnosťou permanentného dipólu (polárnej zlúčeniny), ide o Debyeove (induktívne) interakcie [21].

Kľúčovým komponentom van der Waalsovych síl sú Londonove (disperzné) interakcie. Ide o interakcie medzi dvoma indukovanými dipólmi. Sú to interakcie dlhšieho rozsahu a pôsobia medzi všetkými atómami a molekulami [21].



Obr. 2.10: Nekovalentné interakcie:

(a) Keesomove (orientačné) interakcie (b) vznik indukovaného dipólu v prítomnosti polárnej molekuly (c) Debyeove (induktívne) interakcie (d) Londonove (disperzné) interakcie

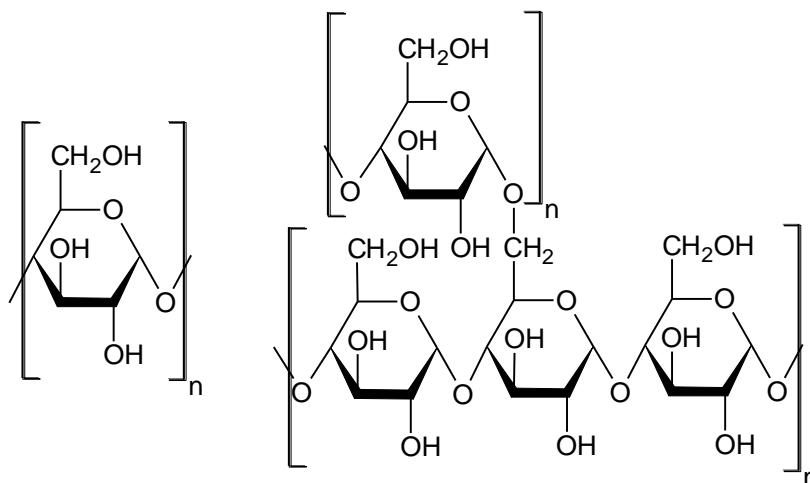
2.4 Základné zložky lepidiel

Lepidlá sú vo väčšine prípadov zmesi obsahujúce ako hlavné zložky makromolekulové látky. Tieto je potrebné v prípade ich nerozpustnosti dispergovať do koloidného stavu za použitia vody, alebo inej zväčša polárnej, ľahko sa vyparujúcej kvapaliny, akou je napríklad alkohol alebo acetón. Hlavnou zložkou lepidla je teda pojivo alebo adhézný základ, ktorý zaisťuje odolnosť a pevnosť spoja. Jeho použitie zvyčajne umožňuje nosič. Funkciu nosiča môže plniť voda alebo organické rozpúšťadla, papier (samolepiace etikety), textil (leukoplast) i polymérne fólie (tzv. izolepa).

Etiketovacie lepidlo zvyčajne obsahuje nasledujúce adhezívne látky:

- škroby
- kazeín
- polyvinylalkohol
- akrylátové kopolyméry

Škrob je zásobná látka hromadiaca sa v rastlinách (zemiaky, obilie, kukurica, ryža) vo forme škrobových zŕn. Pozostáva z meniaceho sa množstva dvoch polysacharidických frakcií odvodených od glukózy: lineárnej amyλόzy a vetveného amylopektínu (Obr. 2.11). V bežných škroboch je obsah amylopektínu podstatne vyšší (75 až 80 %). Amylózu a amylopektín možno rozlíšiť reakciou s jódmi, kde amyλόza dáva modrú farbu a amylopektín poskytuje červenofialové sfarbenie. Z technologického hľadiska je významnejšia amyλόza, pretože je po odparení rozpúšťadla schopná tvoriť vodeodolné filmy. Vzhľadom na vyšší obsah amylopektínu škrobové zrná v studenej vode napučávajú [1][2].



Obr. 2.11: Amylóza (vľavo) a amylopektín (vpravo)

Škroby sa v lepidlách používajú zväčša rôzne chemicky, tepelne a mechanicky modifikované. Modifikáciou možno významne meniť vlastnosti natívnych škrobov žiadaným smerom.

Produkty hydrolýzy škrobu sa nazývajú dextríny. Vznikajú tiež zahrievaním škrobu v neutrálnom alebo kyslom prostredí pri teplote 150 °C až 200 °C. Cieľom degradácie (hydrolýzy) škrobov je zníženie stredného polymeračného stupňa, čo sa prejaví znížením viskozity škrobu vo vodnom roztoku a zvýšením rozpustnosti škrobu v niektorých prostrediach [2].

Ďalším typom chemickej úpravy škrobov je ich oxidácia. Robí sa hlavne pomocou chlornanu sodného (tiež sa môže použiť persíran, manganistan alebo peroxid vodíka) za účelom zníženia viskozity za súčasného zvýšenia disperznej stability [2].

Takisto veľký význam má aj acetylovaný derivát škrobu. Viazaná acetylová skupina dokonale eliminuje retrogradačné schopnosti škrobov, hlavne degradovaných alebo mierne oxidovaných. Tiež je pri nízkom stupni substitúcie schopná dodať škrobu dlhodobú disperznú stabilitu [2].

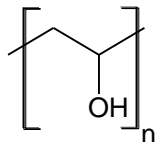
Významné sú i zosieťované škroby bifunkčne reagujúcimi činidlami, akými sú aldehydy (formaldehyd, glyoxal), diepoxidy (diepoxybutan), hexamethylendiisokyanát, epichlorhydrin a labilné fosforečnany (trimetafosfát, chlorid-oxid fosforečný). Priemyselne významné sú hlavne epichlorhydrin a trimetafosfát. Vplyv priečného mostíka medzi makromolekulami škrobu má veľký význam, lebo výrazne mení jeho reologické vlastnosti. Obsah substituentu vyšší ako 0,5 % znemožňuje rozpustnosť škrobových zŕn i pri teplote 100 °C [2].

Vyšší hydrofóbny efekt dodáva škrobom ich kompozícia so sójovou dreňou [22].

Bielkoviny sú prírodné látky nevyhnutné pre existenciu živých organizmov. Podľa tvaru molekúl sa klasifikujú na vláknité a globulárne. Hlavným rozdielom medzi nimi je rozpustnosť vo vode. Vlákňité sú v nej nerozpustné a globulárne, naopak, rozpustné. V priemysle adhezív je z tejto skupiny podstatný kazeín, ktorý spadá pod globulárne proteíny. Kazeín má mnoho využití, je klasickým lepidlom pre papier, drevo, textil a základnou surovinou pre výrobu plastov spracovávaných lisovaním alebo zvlákňovaním. Kazeínové lepidlá sa dajú dobre riediť vodou, s čím sa ale mení vždy aj ich lepiivosť. Aby sa stal surový kazeín lepivým, je ho potrebné pomocou vhodných alkálií previesť na kazeinát rozpustný vo vode. Dá sa povedať, že najvhodnejšie rozmedzie pH je medzi 8,5–10. Ak je koncentrácia

vodíkových iónov vyššia ako 10, nastáva rapidný pokles viskozity a kazeínové lepidlo stráca lepiivosť [23][24].

Polyvinylalkohol (Obr. 2.12) je charakterizovaný ako vo vode rozpustný syntetický polymér. Obvykle má formu granulí alebo prášku pseudokryštalického charakteru. Vyrába sa alkalickou hydrolyzou polyvinylacetátu napríklad v metanole.

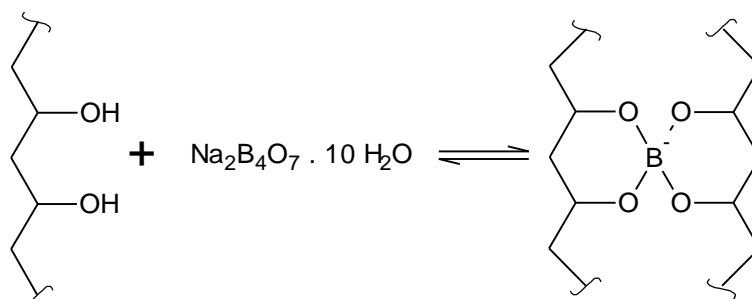


Obr. 2.12: Schéma štruktúry PVAI

Má rozsiahlu škálu dobrých fyzikálnych i chemických vlastností, čo vedie k jeho využiteľnosti v priemyselnej výrobe. V technológii lepidiel prispieva k emulzifikácii a stabilizácii vodných disperzií. Fyzikálne vlastnosti závisia od molekulevej hmotnosti, teploty a stupňa hydrolyzy pri syntéze, rozpustnosť je teda závislá od množstva zostatkových vinylacetátových skupín. Polymér s menej ako 5 % obsahom vinylacetátových jednotiek sa rozpúšťa už iba pri teplotách vyšších ako 65 °C. V makromolekule stopercentne hydrolyzovaného polyvinylalkoholu sa uplatňujú vodíkové väzby, čím sa stáva ťažko rozpustným. Čím vyššia je jeho molekulová hmotnosť, tým menšia je rozpustnosť [1][23][24].

Viskozita závisí na molekulevej hmotnosti, koncentrácii a teplote. Stupeň hydrolyzy ju obzvlášť neovplyvňuje, hoci je mu pri konštantnej molekulárnej hmotnosti úmerná. Viskozita čiastočne hydrolyzovaného roztoku PVAI zostáva stabilná za podmienky skladovania pri vysokých teplotách. Toto sa však nedá povedať aj o koncentrovanom roztoku plne hydrolyzovaného PVAI. Jeho viskozita pri izbovej teplote stúpa a v produktoch obsahujúcich menej ako 1 mol. % acetátových skupín dochádza k želatinácii. Pokles viskozity a efekt želatinácie je možné vrátiť do pôvodného stavu znovuzahriatím. Vo všeobecnosti platí, že nižšie koncentrácie roztokov a nižší stupeň hydrolyzy eliminuje viskozitnú nestabilitu spojenú s dlhodobým skladovaním [1].

Vzhľadom k svojim hydrofilným vlastnostiam plní funkciu zvlhčovadla, čím spomaľuje stratu vody a zlepšuje lepiivosť, ktorá sa dá dosiahnuť aj prídavkom boratovaného PVAI (Obr. 2.13) [1].

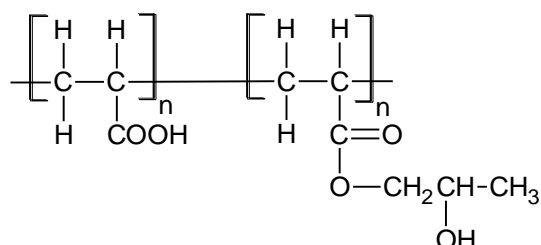


Obr. 2.13: Borácia PVAI, reakcia PVAI a boraxu za vzniku bisdiolového komplexu

Akrylátové kopolyméry (Obr. 2.14) sú v lepidlách dobre využiteľné. Existuje mnoho teórií objasňujúcich úlohu karboxylových funkčných skupín v adhezívach. Môžu vystupovať ako centrá chemických reakcií vnútro- a medzi-reťazcových väzieb polymérov alebo ako sprostredkovateľ väzby medzi adherentmi. Pravdepodobný je aj fakt, že kyseliny

a iné elektrónakceptorné skupiny zvyšujúce lepiivosť sú zahrnuté v transfere elektrónov naprieč rozhraním polyméru a adherentu.

Karboxylové polyméry sa pripravujú kopolymerizáciou olefinov a diolefinov s monomérmi typu akrylových kyselín. Karboxylové elastoméry používané v lepidlách obsahujú 0,1–25 % karboxylových monomérov. Faktory ovplyvňujúce vlastnosti takto pripraveného adhezíva sú metóda polymerizácie, molekulová hmotnosť, distribúcia karboxylových skupín a charakter hlavného reťazca [1].



Obr. 2.14: Príklad akrylátového kopolyméru

Prísady sa používajú pre dosiahnutie určitých dokonalejších alebo špeciálnych vlastností:

- tvrdivá
- plnivá a nadstavovadlá
- zušľachtujúce príslady
- konzervačné činidlá
- ostané

Mnoho syntetických polykondenzačných lepidiel vyžaduje vytvrďovací systém, teda zlúčeninu spúšťajúcu chemickú reakciu tuhnutia lepidla [25].

Plnivá nemajú lepiace účinky. Ich úlohou je spolu s riedidlami úprava tokových vlastností (zvyšujú viskozitu) a v niektorých prípadoch zlepšujú aj rozotierateľnosť lepidiel. Jedná sa o jemné minerálne prášky (kaolín, mletá papierovina, bentonity...) [2][23][25].

Nadstavovadlá lepiace účinky majú. Patria k nim látky škrobového charakteru, ako napríklad múka, ktorá pôsobením vody napúča. Nadstavovanie sa môže robiť až do 100 %, avšak príliš vysoký podiel takýchto substancií so sebou prináša aj určité nedostatky, a to znižovanie odolnosti lepeného spoja proti vlhkosti. Predlžujú však životnosť lepidlovej zmesi, čo môže byť kladom. Jedným z najlacnejších nadstavovadiel je vzduch spôsobujúci speňovanie. Pridaním malého množstva povrchovo aktívneho prostriedku (asi 1 %) a šľahaním v kotli pri vyšších otáčkach miešadla sa objem lepidla oproti pôvodnému zväčší tri až štyri razy. Nanesené spenené lepidlo vytvára podstatne tenšiu vrstvu.

Tieto príslady sa používajú z technických a hlavne ekonomických dôvodov, pretože nahrádzajú drahšie syntetické adhezívum [25].

Zušľachtujúce príslady sú látky významne zlepšujúce určité vlastnosti lepidla už v malých množstvách. Na ochranu lepidiel bielkovinového typu proti rôznym biologickým činiteľom sa pridávajú biocídne a fungicídne prípravky [25].

2.4.1 Hydrofóbné materiály

Najznámejšie materiály vykazujúce hydrofóbné vlastnosti sa delia do troch skupín:

- uhľovodíky
- silikóny
- fluórouhlíky [3]

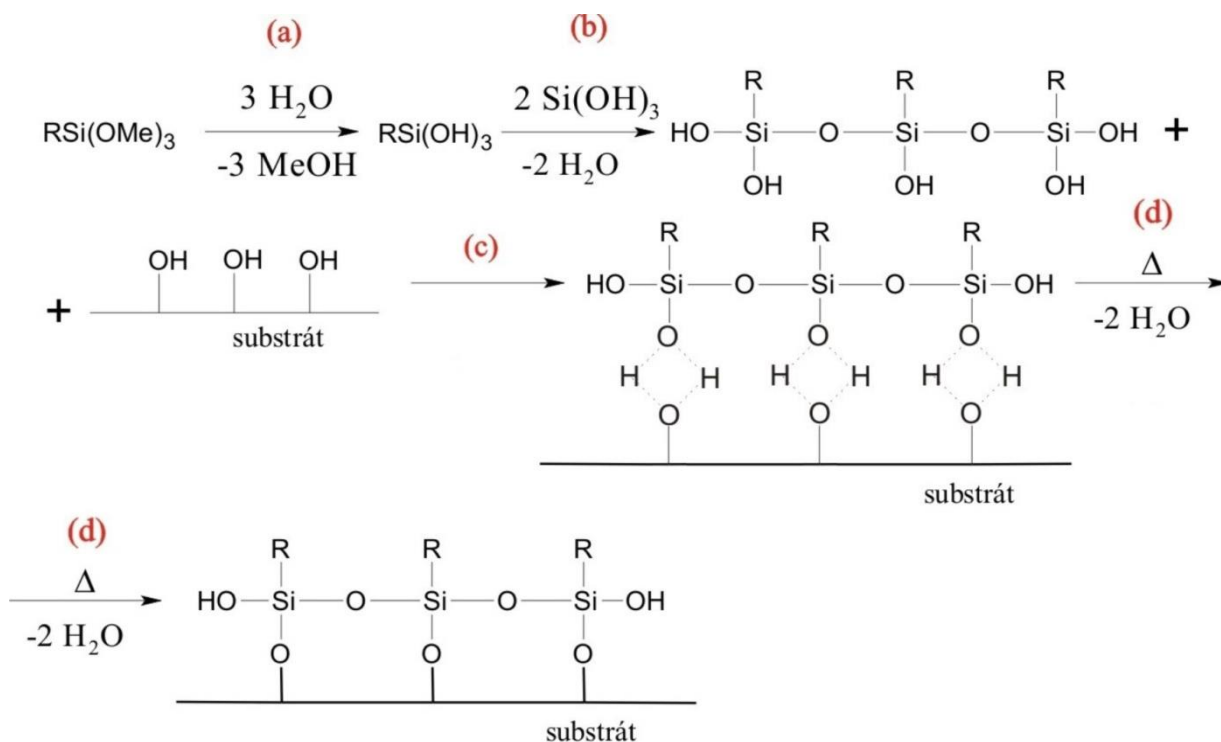
Pravdepodobne prvými používanými repelentnými materiálmi na báze **uhľovodíkov** boli vosky, oleje a latex. Vodeodolné vlastnosti voskov sú vyššie pri participácii hlinitých a zirkoničitých solí [3].

Bolo dokázané, že hydrofóbný efekt zvyšuje prítomnosť kovalentných väzieb medzi substrátom a hydrofóbnym aditívom. Materiály, preukazujúce najvyššiu odolnosť voči vlhkosti, sú schopné produkovať na svojom povrchu vrstvu oxidu [3][20].

Silany, patriace pod silikónové zlúčeniny, sú schopné tvoriť s materiálom kovalentné väzby zvyšujúce hydrofobicitu. Organosilany so všeobecným vzorcom $R-Si(OR')_3$ zvyknú mať vo svojej štruktúre zabudovaný jeden organický substituent a tri hydrolizovateľné substituenty. Vo väčšine povrchových úprav sú alkoxy skupiny trialkoxysilanov hydrolyzované a v konečnej fáze vznikajú zlúčeniny obsahujúce silanol. Tento mechanizmus pozostáva zo štyroch reakcií (Obr. 2.15):

- iniciáciou je hydrolýza alkoxy skupín
- ďalej prebieha kondenzácia na oligoméry
- následne sa oligoméry viažu vodíkovými väzbami na substrát
- v závere, po vysušení, vznikajú, za odštiepenia vody, medzi povrchom a alkoxy-silanom kovalentné väzby

Väzba alkoxy-silanov na substrát prebieha len v bezvodom prostredí, väčšinou za prítomnosti katalyzátoru [13].



Obr. 2.15: Modifikácia povrchu silanmi:

(a) hydrolýza (b) kondenzácia (c) tvorba vodíkových väzieb (d) tvorba kovalentných väzieb

U alkoxyasilanov využívaných v adhezívach predstavuje symbol R skupinu schopnú reakcie so samotným adhezívom a R' zvyčajne tvorí metyl alebo etyl [20].

Fluorouhlíky sú materiály odolné voči vode i olejom. Ich výnimočné vlastnosti vyplývajú z nízkej hodnoty povrchového napätia [3].

Pozoruhodným flurouhlíkom je kopolymér tetrafluóroetylén-perfluóro(propylvinyléter). Jeho obzvlášť nízke povrchové napätie znemožňuje zmáčanie a šírenie vody do takmer akýchkoľvek povrchov, s ktorými je v kontakte. Plní podmienku dobrej adhézie [26].

Výskumom šiestich rôznych zlúčenín na bázach silikónov a fluóru, z hľadiska odolnosti voči vlhkosti, sa dokázalo, že nie všetky majú hydrofóbne vlastnosti. Skúmanými boli vzorky siloxyimidu, fluórosilikónu, epoxydového Novolaku, fluoroakrylu, fenylovaného silikónu a silastyrénu. Merania boli zamerané na schopnosť materiálov absorbovať vodu v prostredí stopercentnej vlhkosti. Porovnával sa difúzny koeficient, rozpustnosť a permeabilita. V závere sa zistilo, že za hydrofóbny je z daných vzoriek možné považovať len silastyrén, u ktorého nebola zaznamenaná žiadna absorpcia [27].

Dlhodobú odolnosť voči kontinuálnemu kontaktu s vodou má superhydrofóbne činidlo 1-(3-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodekafluóroheptyl)-oxy)propyl-N,N,N-trimetylsilantriamín. Zlúčeninu pripravil profesor Muzafarov [28].

2.5 Posudzované parametre etiketovacích lepidiel

Etiketovacie lepidlá musia spĺňať niekoľko predpokladov, aby dosiahli požadované vlastnosti a zabezpečili komfortný výrobný proces nápojovej manufaktúry.

Nápojové fľaše sú vo výrobnom cykle vystavené niekoľkým faktorom. Musia sa prispôbiť rozličným podmienkam v skladoch, obchodoch, počas prepravy, v chladiacich boxoch a v neposlednom rade počas umývania. Rôznym vplyvom musí vzdorovať aj samotné lepidlo – fluktuácii teploty, vlhkosti, mechanickému namáhaniu. Úlohou výrobcov lepidiel nie je teda len zabezpečiť, aby malo lepidlo dobrú adhéziu k danému materiálu, ale musia sa zamyslieť aj nad inými rizikovými faktormi a riešiť ich. Napríklad, etiketa by mala držať na studenej fľaši aj pri vysokej vzdušnej vlhkosti (vplyv kondenzácie vody na fľaši spôsobujúci vymývanie lepidla) a zároveň by malo byť lepidlo z fľaše pred jej opätovným použitím pohodlne umývateľné.

Najdôležitejšími vlastnosťami optimalizovanými pri príprave etiketovacích lepidiel sú:

- dynamická viskozita
- adhézna pevnosť mokrého lepidla
- rezistencia lepidiel voči studenej a kondenzujúcej vode

2.5.1 Dynamická viskozita

Pôsobenie sily zapríčiňuje deformáciu telies. Ak sila účinkovať prestane, deformovaná látka sa môže chovať dvojakým spôsobom. Prvým je vratná alebo elastická deformácia, kedy sa tuhé telesá alebo časť polymérov vráti do pôvodného stavu. Kvapalný systém, naopak, ostane v stave, do ktorého bol pôsobením sily privedený, ide o trvalú deformáciu alebo tok. V tomto prípade teleso mení svoj tvar po celú dobu účinku, a to tým rýchlejšie, čím väčšia je táto sila a čím menšie sú vnútorné sily, ktorými kladie kladie kvapalina odpor. Viskozita je teda veličina charakterizujúca odpor jednoduchých tekutín proti prúdeniu. Pod pojmom jednoduché tekutiny sa rozumejú plyny a tzv. newtonovské kvapaliny, teda systémy v plynnej a kvapalnej fáze vyhovujúce Newtonovmu zákonu viskozity:

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{dv_x}{dy}, \quad (9)$$

kde τ_{xy} je šmykové napätie (= F_x/A , udáva sa v $[N \cdot m^{-2}]$, v_x je zložka vektoru rýchlosti v smere x , $-dv_x/dy$ je gradient rýchlosti a η je dynamická viskozita [8][29][30].

Mierou odporu neneutronovských tekutín, pod ktoré spadajú koloidné disperzné sústavy a roztoky makromolekulárnych látok je zdanlivá viskozita, závislá na šmykovom napätí alebo rýchlosti deformácie [31].

Ak je guľovitá disperzná častica unášaná tečúcim disperzným prostredím, vykonáva rotačný a translačný pohyb a vrstvička kvapaliny prilnutá k povrchu častice vykonáva tento pohyb s ňou. Napriek tomu kvapalina v dostatočnej vzdialenosti od častice vykonáva translačný pohyb s rýchlosťou neovplyvnenou časticou. V okolí častice sa tým pádom vytvára ďalší rýchlostný gradient, ktorý by sa v prostredí bez nej neobjavil. Vďaka vplyvu takto vzniknutého gradientu sa v disperznom systéme ireverzibilne premení na teplo viac práce ako pri prietoku čistého disperzného prostredia. K dosiahnutiu tej istej prietokovej rýchlosti je teda potrebná väčšia sila. Disperzný systém má navonok vyššiu viskozitu[31].

Na kvantitatívne vyjadrenie zvýšenia viskozity disperzného systému oproti disperznému prostrediu sa používajú podľa potreby nasledujúce veličiny:

- Relatívna viskozita η_r
- Inkrement relatívnej viskozity η_i
- Redukovaná viskozita η_{red}
- Inherentná viskozita η_{inh}
- Vnútoraná viskozita alebo limitné viskozitné číslo $[\eta]$

Relatívna viskozita η_r je daná pomerom viskozít disperzného systému a čistého disperzného prostredia:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (10)$$

Inkrement relatívnej viskozity η_i udáva prírastok viskozity vzťahnutý na viskozitu čistého disperzného prostredia:

$$\eta_i = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (11)$$

Redukovaná viskozita η_{red} je pomer inkrementu relatívnej viskozity k hmotnostnej koncentrácii disperzného podielu:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_i}{c_m} \quad (12)$$

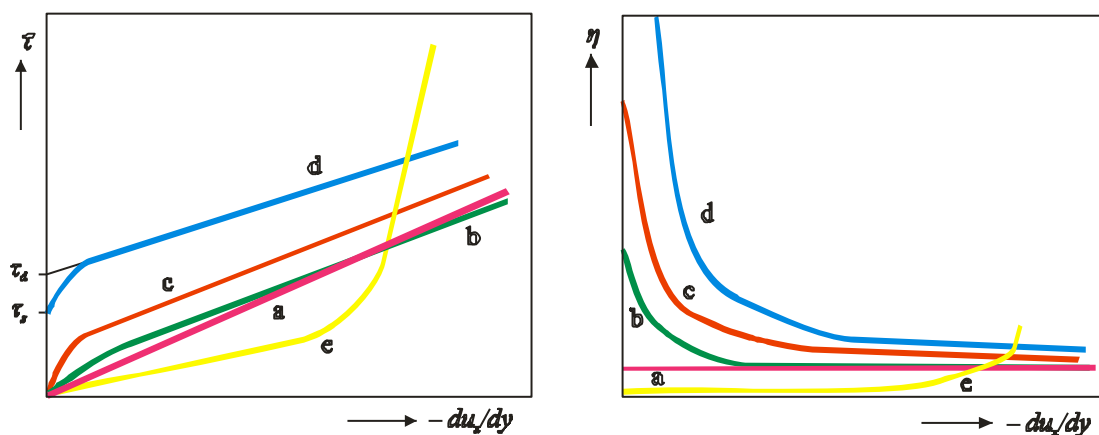
Inherentná viskozita η_{inh} je pomer prirodzeného logaritmu relatívnej viskozity k hmotnostnej koncentrácii disperzného podielu:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c_m} \quad (13)$$

Vnútoraná viskozita alebo limitné viskozitné číslo $[\eta]$ je spoločná limita redukovanej viskozity a inherentnej viskozity pre nekonečné zriedenie[31]:

$$[\eta] = \lim_{w \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{w \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad (14)$$

Zdanlivá viskozita koncentrovaných disperzných systémov alebo sústav obsahujúcich asymetrické častice môže s rastúcim rýchlostným gradientom vzrastať alebo klesať. Niektoré hlavné typy nenewtonovského chovania sú znázornené na Obr. 2.16.



Obr. 2.16: Závislosť dotykového napätia a zdanlivej viskozity na rýchlostnom gradiente (a) newtonovskej kvapaliny, (b) anomálnej kvapaliny, (c) pseudoplastycznej sústavy, (d) plastickej sústavy, (e) dilatantnej sústavy

τ_d = dynamická (Binghamova) medza toku, τ_s = statická medza toku

Viskozitnú anomáliu (Obr. 2.16 b) je možné vysvetliť existenciou asociačných štruktúr, ktoré predstavujú prechod k spojitému sieťovému gélu. So vzrastajúcim napätím sa asociačné štruktúry rozbíjajú, v roztoku sa znižuje počet prechodných asociačných spojov, kinetickými jednotkami sú menšie a jednoduchšie celky, a preto viskozita systému klesá. V prípade viskozitnej anomálie má sústava sklon ku želatinácii [8].

Pseudoplasticitu (Obr. 2.16 c) sa vyznačuje výraznejším anomálnym chovaním. V ponímaní lepidiel je preto definovaná ako časovo nezávislé rednutie rastom šmykovej rýchlosti bez namáhania na medzi klzu[8][31].

Plastické sústavy (Obr. 2.16 d) sa voči malým napätiam chovajú ako tuhé telesá a deformujú sa len elasticky. Ich štruktúra sa začína rozrušovať v statickej medzi toku, dochádza k trvalej deformácii a rýchlostný gradient nadobúda konečné hodnoty. Hodnota napätia odčítaná v priesečníku priamkovej časti s osou sa nazýva dynamická (Binghamova) medza toku. Platí, že pre $\tau_{xy} < \tau_d$ ostáva látka tuhá a pre $\tau_{xy} > \tau_d$ látka tečie ako newtonovská kvapalina. Plasticitu vykazujú gély so styčnými bodami tvorenými fyzikálnymi medzimolekulárnymi silami, avšak nemožno očakávať plasticitu u gélov zosieťovaných spojmi chemickej povahy [8].

Opačný priebeh krivky sa dá pozorovať pri koncentrovaných, dobre stabilizovaných suspenziách. Pri väčších silách nastáva náhly vzrast viskozity a gradient rýchlosti zostáva pri ďalšom zvyšovaní napätia relatívne konštantný. Hlavnú rolu tu zohráva priamy kontakt častica-častica. Krátko pred dosiahnutím limitného usporiadania vykazuje suspenzia dilatanciu (Obr. 2.16 e). Ak sú častice tesne usporiadané, k toku dochádza len prevaľovaním častíc cez seba, čo má za následok nárast objemu. Pri nedostatočnom množstve kvapaliny

v systéme dochádza k rozbitiu obalových vrstiev, častice prichádzajú do tesného styku a odpor proti toku prudko stúpa [8].

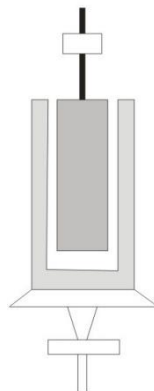
Reologické vlastnosti koloidov sú častokrát závislé na čase. Príkladom je tixotropia, teda nárast zdanlivej viskozity pri ponechaní systému v pokoji a opačný jav, reopexia – nárast viskozity počas pôsobenia napätia [8][31].

Pre meranie viskozity sa používajú rôzne druhy viskozimetrov, ktoré sa klasifikujú podľa princípu na:

- telieskové
- rotačné
- kapilárne

V lepidlárskej praxi sa uplatňujú rotačné viskozimetre typu valec-valec (*Obr. 2.17*). Adhézivum vyplňa medzeru medzi statickým vonkajším valcom a rotujúcim, vnútorným súosým valcom. Dochádza k priamemu meraniu odporu kladenému kvapalinou voči neustále rotujúcemu vnútornému valcu. Tento systém používajú viskozimetre Brookfield.

Pre merania viskozimetrom Brookfield DVII+ sa používa vnútorný valec typu spindel 27 a mikrozásobník s objemom 11 cm³. Rýchlosť otáčania je nastavená tak, aby vykázaná viskozita dosahovala čo najvyššie percento rozsahu merania. Zariadenie je temperované na teploty 20 °C a 35 °C. Doporučené hodnoty dynamickej viskozity pre etiketovacie lepidlá sú 15 000 až 50 000 mPa.s pri teplote 35°C, podľa typu etiketovacieho zariadenia [32].



Obr. 2.17: Schéma rotačného viskozimetra typu valec-valec

2.5.2 Adhézna pevnosť mokrého lepidla

Z fyzikálneho hľadiska je lepený spoj zložený z 5 vrstiev:

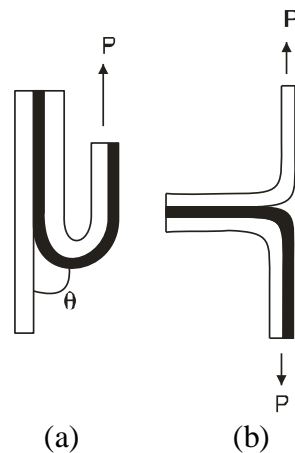
- povrch lepeného materiálu z jednej strany spoja (A_1)
- plocha styku lepidla a povrchu A_1 (adhézna vrstva)
- vrstva lepidla (kohézna vrstva)
- plocha styku lepidla a materiálu A_2 (adhézna vrstva)
- povrch lepeného materiálu z druhej strany spoja (A_2) [1][2]

Adhézna pevnosť bude závisieť od najslabšieho článku spoja. V malom percente môže byť ovplyvnená bariérmymi faktormi na rozhraní lepidlo-povrch materiálu:

- drsnosť materiálu
- častice adsorbované na materiáli pred väzbou lepidla
- vzduchové mikrobubliny medzi pevnou látkou a kvapalinou
- povrchové napätie kvapaliny a jej celková viskozita vyplývajúca z kohéznych síl molekúl [1]

Dôležitý je vzťah medzi adhéziou a kohéziou. Keďže kohézna sila pôsobí vnútri lepidla, je protisilou adhéznej sily. Snaží sa teda priťahovať a zhľukovať častice z adhéznej vrstvy dovnútra lepidla. Pri prekonaní adhéznej sily kohéznu silou dochádza k odtrhnutiu adhezíva od pevného povrchu. Lepivosť je teda tým vyššia, čím vyššia je hodnota oboch veličín, avšak za predpokladu ich rovnováhy [2].

Zariadenie na meranie pevnosti adhézneho spoja by malo spĺňať určité predpoklady. Manipulácia s ním by nemala byť príliš komplikovaná a pokiaľ by sa vyskytla chyba merania, mala by ostať konštantná počas celého merania, aby neovplyvnila priebeh výslednej funkcie. Na základe týchto skutočností je pre lepidlársku prax najvhodnejší odlupovací test. Meranie adhéznej pevnosti mokrého lepidla sa uskutočňuje odlupovaním flexibilného prúžku s tenkou vrstvou adhezíva z pevného povrchu (*Obr. 2.18 a*) alebo od rovnakého flexibilného podkladu (*Obr. 2.18 b*) [4].



*Obr. 2.18: Odlupovací test
(a) z pevnej podložky (b) z podobnej flexibilnej podložky*

Pre samotné meranie sa používa polypropylénový pásik (3×25 cm) s nanesenou vrstvou adhezíva (0,2 mm) po dĺžke 10 cm. Prúžok je nalepený na pevnej podložke a vytemperovaný na teplotu 25 °C. Doporučené hodnoty adhéznej pevnosti mokrého lepidla pre etiketovacie lepidlá sú 1,5 až 7 N/m, podľa typu etiketovacieho zariadenia [32].

2.5.3 Rezistencia lepidiel voči studenej a kondenzujúcej vode

Etiketovacie lepidlá by mali byť odolné voči orosovaniu zapríčinenému kondenzáciou vody na povrchu fľaše. Ku kondenzácii vody dochádza najčastejšie po pasterizácii nápojov. Pri výrobe piva sa používajú 2 typy pasterov: prietochný a sprchový (respektíve tunelový) paster.

U prietochného pasteru dochádza k ohrevu a následnému ochladeniu piva na 8 °C priamo v potrubí a až potom sa plní studené do fliaš, na ktoré sa nalepí etiketa. Dochádza tu teda k orosovaniu. Takéto fľaše sa prenášajú do skladu, kde na nich lepidlo vysychá. Vysychanie môže trvať niekoľko hodín až niekoľko dní, záleží to okolitých podmienkach.

U tunelového pasteru dochádza k pasterizácii piva až vo fľaši a von vychádza s teplotou skladu, potom sa nalepí etiketa. Tu nedochádza k orosovaniu.

Testovanie odolnosti voči kondenzujúcej vode (CWR) sa realizuje nasledovným spôsobom. Do izolovaného kabinetu so stálou vlhkosťou vyššou ako 98 % a teplotou 22 °C je na 2, 4 alebo 6 hodín umiestnená fľaša s čerstvo nalepenou etiketou. Vo fľaši cirkuluje voda

s teplotou 8 °C. Týmto systémom je zabezpečená kondenzácia vody na povrchu fľaše. Po 2, 4 alebo 6 hodinách sa fľaša z kabinetu vyberie a ponechá sa vysychať 24 hodín. Potom sa etiketa strhne a posudzuje sa percento papiera, ktoré ostalo nalepené na fľaši, respektíve plochy s lepidlom, na ktorej ostali vytrhané vlákna papiera (hodnotenie 80–100 % je výborné, 60–80 % je dobré, 30–60 % je akceptovateľné, pod 30 % je rizikové). Pri vývoji sa používa skrátenejší test s pásikom, hrubým 1 mm, širokým 10 mm a dlhým 10 cm, naneseným na sklo a ponoreným v zvislej polohe v 20 °C teplej vode. Odčíta sa čas, za ktorý sa pásik odplaví zo skla. Pri čase dlhšom ako 3 hodiny je predpoklad, že v teste v kabinete bude mať po 6 hodinách kondenzácie stopercentné hodnotenie [32].

Tiež je dôležité testovať odolnosť voči studenej vode (IWR). Tu sa rešpektujú požiadavky zákazníka, v praxi sa najviac používajú tieto dve:

- Etiketa sa nalepí na fľašu a lepidlo sa nechá vysychať 12 hodín pri teplote 20 °C a vlhkosti 50 %. Potom sa fľaša ponorí do vody (6 °C), kde musí vydržať etiketa nalepená minimálne po dobu 12 hodín.
- Etiketa musí vydržať po 3 dňoch vysychania pri uvedených parametroch nalepená na fľaši ponorenej v 4 °C vode aspoň 72 hodín.

Lepidlo musí byť zároveň umývateľné v dvojpercentnom lúhovom roztoku pri teplote 70 °C [32].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Chemikálie použité na prípravu vzoriek

Na prípravu vzoriek pre výskum boli použité tieto chemikálie: akrylátové kopolyméry typu IT1 (PROD.IT1, šarža: WP52831P), DE2 (PROD.DE2, šarža: 1011010) a CZ3 (PROD.CZ3, šarža: 13M-PP1), NaOH (DONAUCHEM s.r.o., šarža: 19112), Corrguard 75 (POINTNER & ROTHSCHÄDL G.m.b.H., šarža: LS-12/2282), čpavková voda 24% S501 (BRENNTAG s.r.o., šarža: 2/12), Trietanolamín (BRENNTAG s.r.o.) močovina (46% N v amidovej forme, Zaklady Azotowe Pulawy S.A., šarža: 1909201219), hydrofobizačné aditíva B1 (PROD.B, šarža: 0007011763), B2 (PROD.B, šarža: 0007157656) a UK3 (PROD.UK3, šarža: 180213), modifikovaný extrudovaný škrob z voskovej kukurice EU1 (PROD.EU1, šarža: 22220022), modifikovaný zemiakový škrob EU2 (PROD.EU2, šarža: C0743403), modifikovaný (hydroxypropylovaný) zemiakový škrob EU3 (PROD.EU3, šarža: 1109000084), modifikovaný extrudovaný škrob z voskovej kukurice EU4 (PROD.EU1, šarža: 23460006) a konzervant BIT - Nuosept 497G (ISP Biochema Schwaben G.m.b.H., šarža: OP200005818).

Označenie IT1 predstavuje akrylátový kopolymér od talianskeho dodávateľa PROD.IT1, DE2 predstavuje akrylátový kopolymér od nemeckého dodávateľa PROD.DE2, označenie CZ3 predstavuje akrylátový kopolymér od českého dodávateľa PROD.CZ3, označenia B1 a B2 predstavujú hydrofobizačné aditíva od belgického dodávateľa PROD.B, označenie UK3 predstavuje hydrofobizačné aditívum od britského dodávateľa PROD.UK3 a označenia EU1, EU2, EU3 a EU4 predstavujú škroby od rôznych európskych dodávateľov.

3.2 Postup prípravy lepidiel

Všetky zmesi boli pripravené postupným pridávaním zložiek do zahrievanej vody za stáleho miešania v laboratórnom reaktore.



Obr. 3.1: Laboratórny reaktor

3.2.1 Jednozložkové lepidlá

Pri príprave vzoriek jednozložkových lepidiel bola do vody vyhriatej na 65 °C pridaná potrebná navážka akrylátového kopolyméru. Zmes bola ďalej neutralizovaná alkalizačným činidlom tak, aby sa hodnota výsledného pH zmesi pohybovala v rozmedzí pH = 7,55–7,7.

Po zhomogenizovaní sa do zmesi pridalo 0,1 ml konzervačnej látky. Vzorky boli preliate do uzatvárateľnej nádoby, ochladené na izbovú teplotu a pripravené na ďalšiu manipuláciu.

Celková hmotnosť vzniknutej zmesi by mala byť pre všetky vzorky rovnaká, rovná 200 g. Množstvá chemikálií potrebné na prípravu vzoriek sú uvedené v tabuľkách *Tabuľka 3.1*: Navážky a objemy potrebné pre prípravu IT1 pre rôzne alkalizačné činidlá, *Tabuľka 3.2*: Navážky a objemy potrebné pre prípravu DE2 pre rôzne alkalizačné činidlá a *Tabuľka 3.3*: Navážky a objemy potrebné pre prípravu CZ3 pre rôzne alkalizačné činidlá.

Tabuľka 3.1: Navážky a objemy potrebné pre prípravu IT1 pre rôzne alkalizačné činidlá

alkalizačné činidlo	NaOH	NH ₄ OH	Corrguard	TEA
m_{IT1} [g]	112,0	140,0	140,0	140,0
V_{alkálie} [ml]	16,6	5,6	8,5	13,7
V_{H₂O} [ml]	68,1	54,5	51,3	44,2

Tabuľka 3.2: Navážky a objemy potrebné pre prípravu DE2 pre rôzne alkalizačné činidlá

alkalizačné činidlo	NaOH	NH ₄ OH	Corrguard	TEA
m_{DE2} [g]	112,0	120,0	120,0	120,0
V_{alkálie} [ml]	23,5	7,9	11,6	18,6
V_{H₂O} [ml]	60,1	72,4	68,2	60,9

Tabuľka 3.3: Navážky a objemy potrebné pre prípravu CZ3 pre rôzne alkalizačné činidlá

alkalizačné činidlo	NaOH	NH ₄ OH	Corrguard	TEA
m_{CZ3} [g]	100,0	100,0	112,0	112,0
V_{alkálie} [ml]	16,9	5,1	9,4	14,2
V_{H₂O} [ml]	79,8	94,9	78,4	71,6

3.2.2 Lepidlá na báze akrylu s prídavkom škrobu

Škroby typu EU1, EU2 a EU4 sú predmazované výrobcom. Pri príprave vzoriek s ich použitím bolo navážené množstvo daného škrobu za stáleho miešania postupne pridávané do zahrievanej vody. Pri teplote 60 °C bolo do zmesi pridaných 30 g močoviny, pri teplote 65 °C akrylátový kopolymér a následne trietanolamín. Po dôkladnej homogenizácii sa lepidlo zakonzervovalo pomocou 0,3 ml konzervačného činidla a prelialo do uzatvárateľnej nádoby. Potom bolo ochladené na izbovú teplotu.

Škrob typu EU3 bolo potrebné zmazovať, preto, po jeho prídavku do vody, bola zmes zahriata na teplotu 82 °C. Po desaťminútovom miešaní sa prisypalo 30 g močoviny a zmes bola ochladená na teplotu 65 °C, kedy sa pridala akrylátový kopolymér a alkalizačné činidlo. Do vzorky sa priliali 0,3 ml konzervačnej látky, premiestnila sa do uzatvárateľnej fľaše a ochladila na izbovú teplotu.

Množstvá chemikálií pre prípravu jednotlivých lepidiel sú uvedené v *Tabuľka 3.4*. Celková hmotnosť vzoriek by mala byť rovná 500 g. Výsledné pH je, rovnako ako v predchádzajúcom prípade, v rozpätí hodnôt 7,55 – 7,7.

Tabuľka 3.4: Navážky a objemy potrebné pre prípravu škrobových lepidiel na báze akrylátových kopolymérov DE2, CZ3 a ich zmesi

zloženie	CZ3			DE2			DE2 + CZ3		
	EU1	EU2	EU3	EU1	EU2	EU3	EU1	EU2	EU3
V _{H2O} [ml]	155,4	220,5	180,5	153,8	218,8	178,8	155,1	220,1	180,1
m _{škrobu} [g]	85,0	20,0	60,0	85,0	20,0	60,0	60,0	60,0	60,0
m _{CZ3} [g]	200,0	200,0	200,0	0	0	0	100,0	100,0	100,0
m _{DE2} [g]	0	0	0	200,0	200,0	200,0	100,0	100,0	100,0
V _{TEA} [ml]	27	30,1	30,1	36,2	36,2	39,2	31,8	37,5	37,5

3.2.3 Lepidlá na báze akrylu s prídavkom aditív

Vzorky testovaných aditív boli pripravené za rovnakých podmienok pridávaním substancií do zmesi vody zahriatej na 65 °C a navážky akrylového kopolyméru DE2. Ten bol po premiešaní s vodou následne alkalizovaný trietanolamínom. Po dvadsaťminútovej homogenizácii sa prilialo aditívum a po záverečnej, dôkladnej homogenizácii sa vzorka zakonzervovala pomocou 0,2 ml konzervačnej látky. Potom bola premiestnená do uzatvárateľnej nádoby a ochladená na izbovú teplotu.

Celková hmotnosť vzniknutej zmesi bola 300 g. Hodnota výsledného pH sa pohybuje v rozmedzí hodnôt 7,55 – 7,7.

Množstvá chemikálií potrebné na prípravu vzoriek sú uvedené v Tabuľka 3.5.

Tabuľka 3.5: Navážky a objemy potrebné pre prípravu lepidiel na báze DE2 s prídavkom aditív

zloženie	voda [ml]	DE2 [g]	TEA [ml]	B1 [ml]	B2 [ml]	UK3 [ml]
DE2	89,2	180,0	26,9	0	0	0
B1 2%	83,2	180,0	26,9	5,9	0	0
B1 6%	71,2	180,0	26,9	17,7	0	0
B1 10%	59,2	180,0	26,9	29,4	0	0
B2 2%	83,2	180,0	26,9	0	6	0
B1 6% + B2 2%	65,2	180,0	26,9	17,7	6	0
B1 10% + B2 2%	53,2	180,0	26,9	29,4	6	0
UK3 1%	86,2	180,0	26,9	0	0	3,1

3.2.4 Funkčné vzorky reálnych lepidiel

V poslednej časti výskumu boli na základe predchádzajúcich skúseností a výsledkov pripravené vzorky reálne použiteľných etiketovacích lepidiel (Tabuľka 3.6).

Do zahrievanej vody bola za stáleho miešania pridávaná navážka škrobu EU4. Pri teplote 30 °C a po jeho rozpustení sa prisypal škrob EU2. Pokiaľ EU4 v receptúre použitý nie je, postup začínal druhým krokom. Po vyhriatí zmesi na 60 °C sa pridala močovina a pri teplote 65 °C styrénakryláty a alkálie. Potom nasledovala dvadsaťminútová homogenizácia, prípadný prídavok aditíva a 0,3 ml konzervačného činidla. Hotové lepidlo bolo premiestnené do uzatvárateľnej nádoby a ochladené na izbovú teplotu. Jeho celková hmotnosť by mala byť 400 g a pH = 7,55–7,7.

Tabuľka 3.6: Navážky a objemy potrebné pre prípravu funkčných vzoriek reálnych lepidiel

zloženie	1	2	3	4	5	6	7	8
voda [ml]	184,5	133,9	154,7	132,8	127,0	128,3	141,8	133,5
EU4 [g]	0	0	0	20,0	24,0	24,0	20,0	16,0
EU2 [g]	16,0	16,0	16,0	12,0	8,0	8,0	12,0	12,0
močovina [g]	24,0	32,0	32,0	56,0	56,0	56,0	56,0	40,0
DE2 [g]	80,0	128,0	128,0	131,2	144,0	136,0	131,2	160,0
CZ3 [g]	80,0	32,0	20,0	24,0	16,0	16,0	16,0	10,0
TEA [ml]	11,1	9,5	8,8	18,5	19,1	18,2	17,6	22,9
NH ₄ OH [ml]	2,6	7,5	7,5	2,9	3,2	3,0	2,9	2,3
B1 [ml]	0	39,2	31,4	0	0	8,0	0	0

3.3 Postupy merania pre stanovenie hydrofóbnosti lepidiel pred vysušením

Účelom výskumu je nájsť zloženie lepidla, ktoré je vyhovujúce z hľadiska vodeodolnosti. Pre testovanie hydrofóbnosti boli využité 3 spôsoby.

3.3.1 Metóda sediacej kvapky

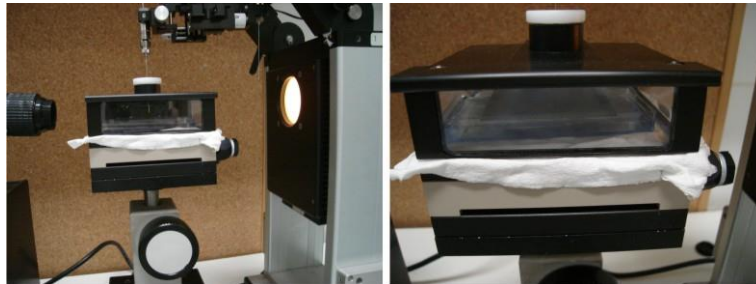
Prvý typ stanovenia bol uskutočnený metódou sediacej kvapky (Sessile Drop) a meraním jej kontaktného uhlu. Na sklenené podložky (5 × 5 cm) a etikety boli pomocou Meyerovej tyče nanosené jednotlivé vzorky lepidiel. Vzorky sa umiestnili na zdvižnú plošinu prístroja Contact Angle System OCA (Obr. 3.2) nachádzajúcu sa v priestore medzi objektívom kamery a svetelným zdrojom. V príslušnom softvari SCA 20 boli vyhodnotené kontaktné uhly, ktoré zvierala kvapka destilovanej vody a podložka s lepidlom. Kvapka vody sa vytvárala striekačkou s piestom ovládaným mikrometrickým šrôbom, pootočením o 5 dielikov (1 dielik = 0,01 mm).



Obr. 3.2: Prístroj na meranie kontaktného uhlu kvapky kvapaliny na vodorovnej podložke

Merali sa statickí dynamické kontaktné uhly. Pre každú vzorku bolo urobených 5 meraní dynamických kontaktných uhlov a 10 meraní statických kontaktných uhlov. Hodnoty boli spriemerované a vyhodnotila sa smerodatná odchýlka, znázornená chybovými úsečkami v grafoch. Chybové úsečky v časových závislostiach dynamických kontaktných uhlov nie sú prítomné z dôvodu veľkého počtu dát. Grafy by sa tým stali neprehľadnými.

Pre stanovenie dynamických kontaktných uhlov bolo potrebné zabrániť znižovaniu objemu a kontaktného uhlu kvapky vplyvom jej vyparovania. Docielilo sa to použitím uzatvorenej cely s vaničkou s vodou, ktorá zabezpečila atmosféru nasýtených pár. Na nádobku bola položená podložka s lepidlom. Názornú ukážku o takomto zariadení podáva *Obr. 3.3*.



Obr. 3.3: Merná cela pre zabezpečenie atmosféry nasýtených pár

3.3.2 Skrátený test CWR

Druhá metóda spočívala na základe doby vymývania lepidla pri neustálom kontakte s vodou. Vzorka bola nanosená vo forme prúžku 1×10 mm na zrkadlovú plochu pomocou valcovitej stierky (*Obr. 3.4*). Ihneď po nanosení bola podložka s mokrým lepidlom ponorená do nádoby s vodou s teplotou $19,5 - 20$ °C. Meranou veličinou bol v tomto prípade čas potrebný na vyplavenie 95 % lepidla. Zariadenie je znázornené na *Obr. 3.5*.



Obr. 3.4: Tyč na nanášanie lepidla s rozmermi drážky 1×10 mm



Obr. 3.5: Zariadenie pre testovanie vymývania lepidla

3.3.3 Priame meranie rezistencie lepidiel voči kondenzujúcej vode (CWR)

Priama metóda stanovenia CWR lepidiel je založená na ich testovaní v umelo vytvorených podmienkach orosovania.

Do izolovaného kabinetu so stálou vlhkosťou vyššou ako 98 % a teplotou 22 °C boli na 2 a 4 hodiny umiestnené fľaše s čerstvo nalepenými etiketami. Vo fľašiach cirkulovala voda s teplotou 8 °C. Týmto systémom bola zabezpečená jej kondenzácia na povrchu fliaš. Po 2 alebo 4 hodinách sa fľaše z kabinetu vybrali a vysychali 24 hodín pri laboratórnej teplote. Potom sa etikety z fliaš strhli. Hodnotilo sa percento papiera, ktoré ostalo nalepené na fľaši, respektíve plochy s lepidlom, na ktorej ostali vytrhané vlákna papiera.



Obr. 3.6: Zariadenie pre testovanie CWR

3.4 Postup merania dynamickej viskozity lepidiel

Merania dynamickej viskozity boli robené na rotačnom viskozimetri Brookfield DVII+ typu valec-valec (spindel 27, mikrozásobník: $V = 11 \text{ cm}^3$), pričom otočný bol vnútorný valec a ako stator slúžil axiálny vonkajší valec. Princípom je, ako je spomínané i v teoretickej časti v kapitole 2.5.1, meranie odporu kladeného kvapalinou rotujúcemu valcu pri určitých otáčkach. Na viskozimeter je pripojený termostat (teperácia trvala 12 minút), ktorý udržiaval stálu teplotu lepidla. Pre každú vzorku bolo urobených 5 meraní pri teplote 35 °C pri všetkých nastaviteľných otáčkach, kvôli zisteniu tokových vlastností lepidiel. Smerodatná odchýlka je vyjadrená chybovými úsečkami.

3.5 Postup merania adhéznej pevnosti mokrých lepidiel

Adhézna pevnosť bola meraná pomocou odlupovacieho testu prístrojom s názvom T.A. XT. Plus. Princípom je, ako bolo vysvetlené v kapitole 2.5.2, meranie sily zlupu PP prúžku o dĺžke 10 cm a šírke 3 cm s nanesenou vrstvou lepidla o hrúbke 0,2 mm. Pásik bol prilepený

na sklenenú podložku, umiestnenú v zvislom smere na temperovateľnú časť prístroja pod zdvižným ramenom. Po vytemperovaní na 25 °C bol dolný koniec prúžku uchytený o zdvižnú časť prístroja. Meranie bolo spustené a prúžok sa zlupoval rýchlosťou 10 mm/s pod uhlom 180°. Výsledkom bol graf závislosti adhéznej pevnosti na vzdialenosti.

Adhézna pevnosť sa merala u všetkých vzoriek päťkrát. Potom bola stanovená reprodukovateľnosť meraní vyjadrená smerodatnou odchýlkou (chybové úsečky v stĺpcových diagramoch).



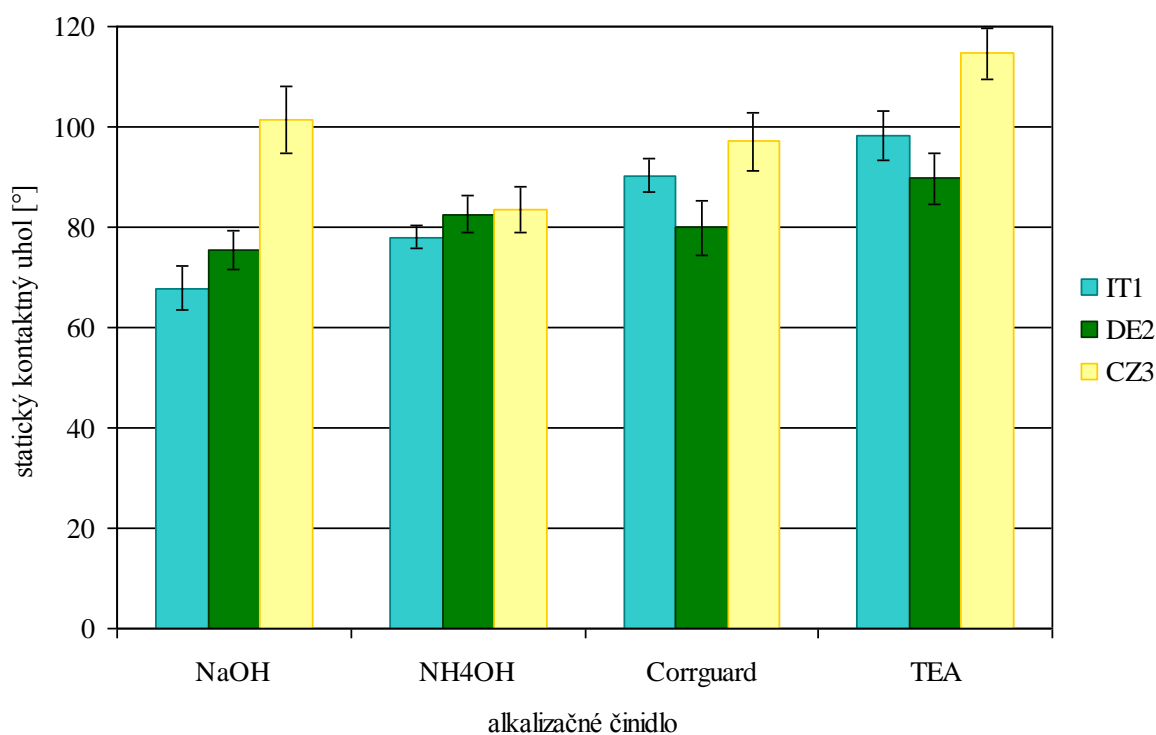
Obr. 3.7: Analyzér textúry T.A. XT. Plus

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

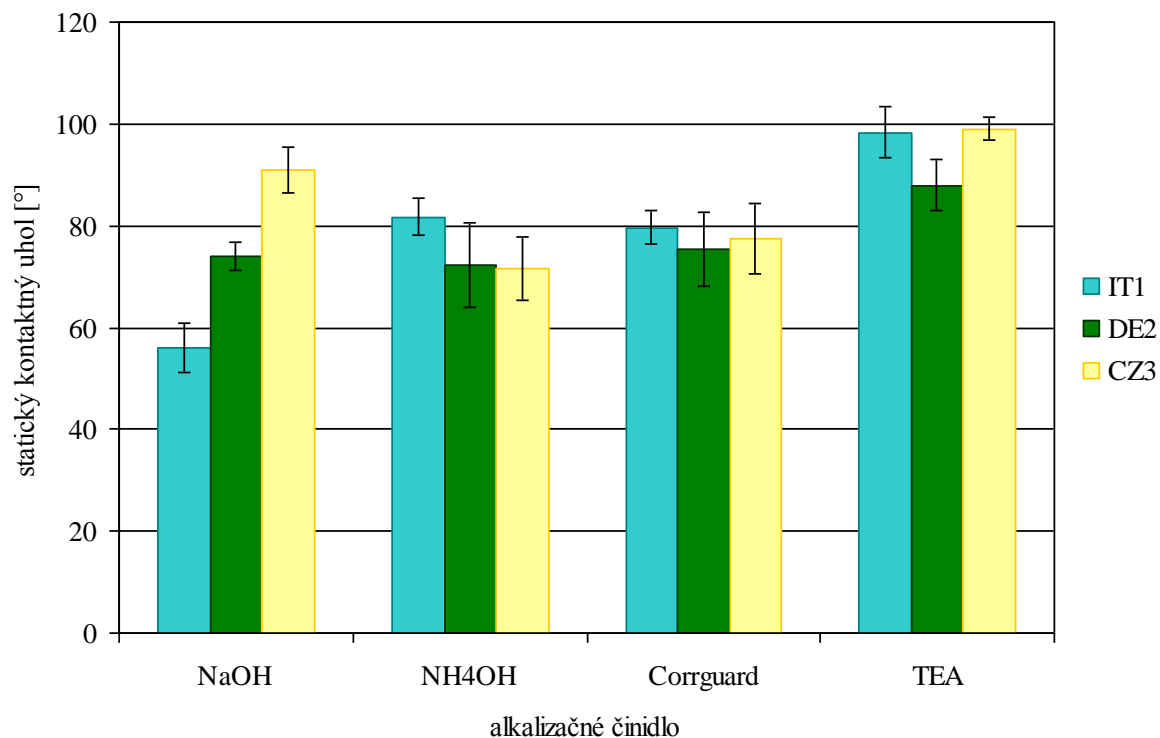
Základnými referenčnými vzorkami pre analýzu boli jednozložkové adhezíva na báze styrenakrylátov alkalizované roztokom hydroxidu sodného, hydroxidom amónnym a 2 druhmi alkálií obsahujúcimi amíny. Od ich vlastností sa odvíjali postupy pre zostavenie receptúr ďalších lepidiel s prídavkom aditív. Odolnosť voči vymývaniu sa dá upravovať základnými surovinami akou je napr. kazeín a spôsobom jeho alkalizácie, vhodným výberom škrobov a prídavkom iných aditív. Takéto vzorky boli analyzované v rámci hydrofóbnosti a použiteľnosti z technologického hľadiska a výsledky boli následne diskutované.

4.1 Vplyv výberu alkálie na kontaktný uhol kvapky destilovanej vody umiestnenej na vodorovnom povrchu adhezíva

Pre stanovenie vodeodolnosti závislej na alkalizačnom činidle boli použité vzorky pripravené podľa tabuliek *Tabuľka 3.1*, *Tabuľka 3.2* a *Tabuľka 3.3*.



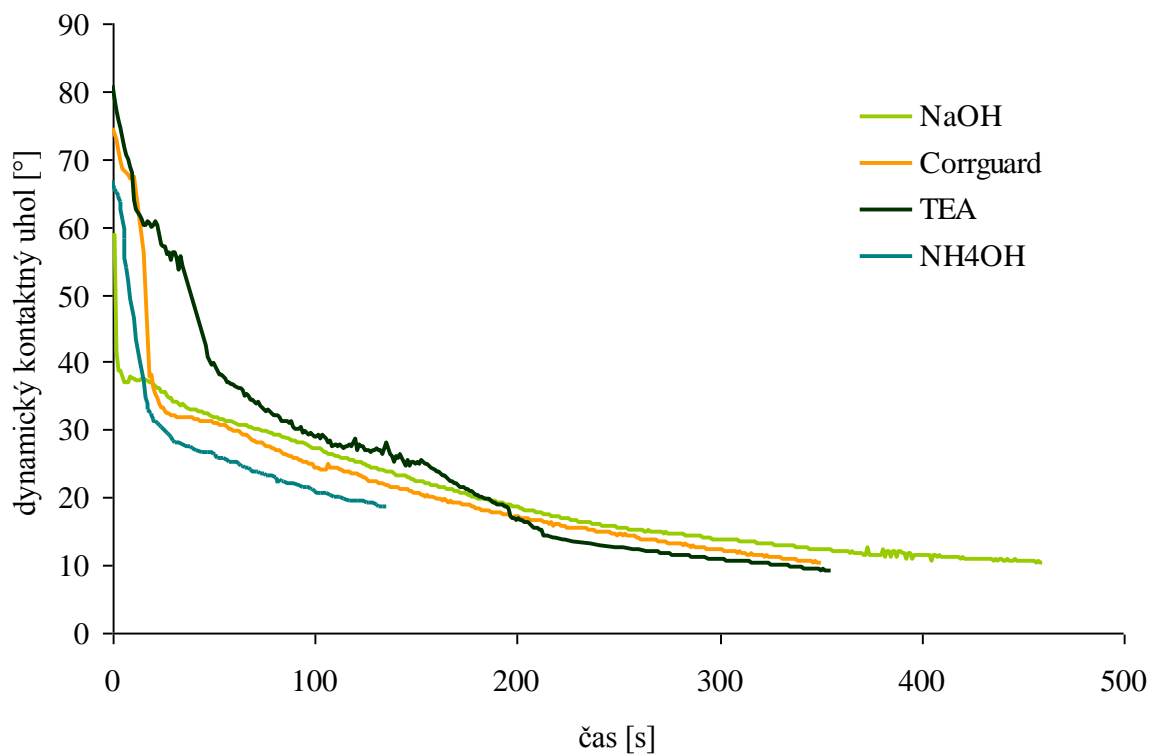
Obr. 4.1: Graf závislosti statického kontaktného uhlu na použitom alkalizačnom činidle u lepidiel nanesených na sklenenej podložke



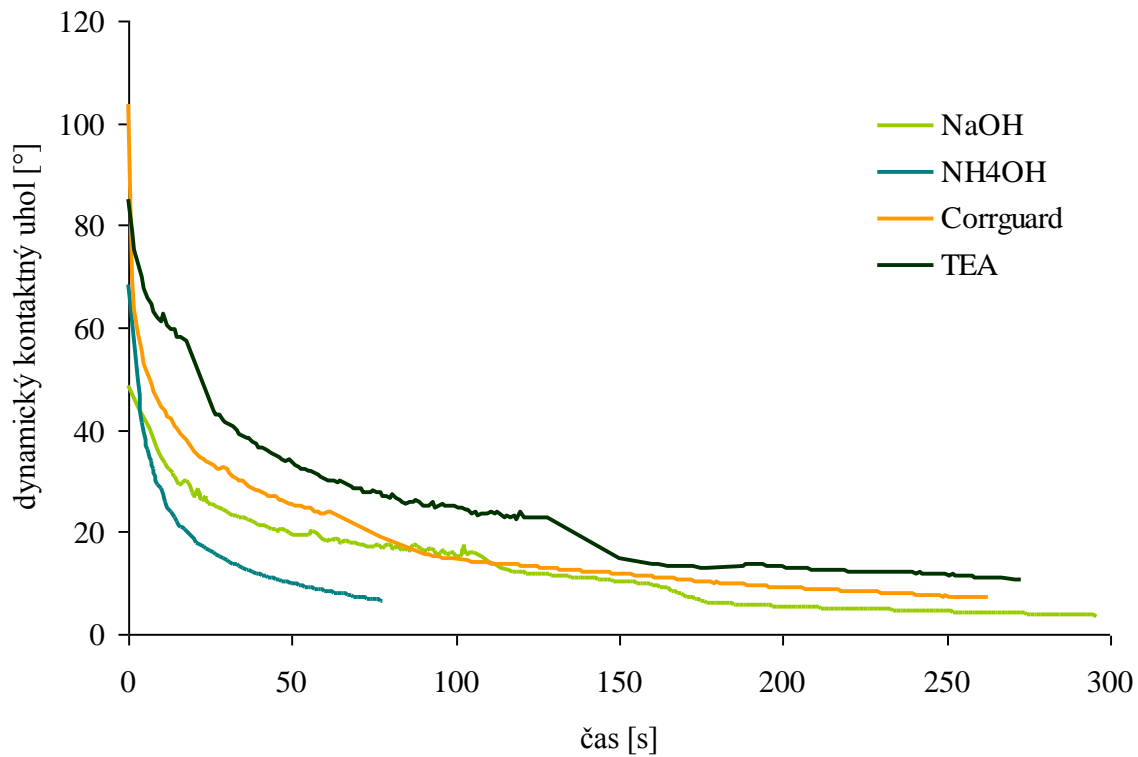
Obr. 4.2: Graf závislosti statického kontaktného uhlu na použitom alkalizačnom činidle u lepidiel nanesených na etikete

V prvej časti boli merané statické kontaktné uhly lepidiel. Vo väčšine prípadov sa pri použití sklenenej podložky, ako substrátu pre nanášanie lepidla, dosahuje väčších kontaktných uhlov, ako pri použití etikety (*Obr. 4.1* a *Obr. 4.2*). Môže to byť zapríčinené pórovitosťou papiera a jeho afinitou k lepidlu a vode, ktorá je podstatne vyššia ako u skla.

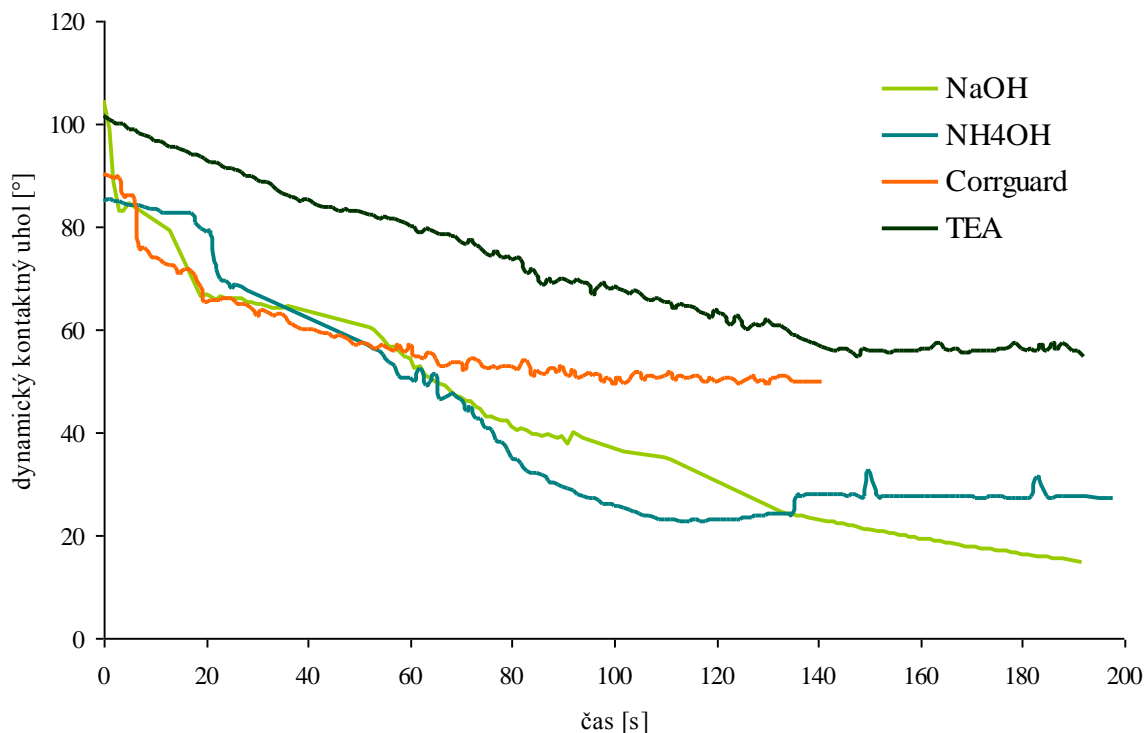
Najvyššie statické kontaktné uhly boli zaznamenané pri použití trietanolamínu, ako alkalizačného činidla.



Obr. 4.3: Časová závislosť dynamických kontaktných uhlov jednozložkových lepidiel na báze IT1



Obr. 4.4: Časová závislosť dynamických kontaktných uhlov jednozložkových lepidiel na báze DE2



Obr. 4.5: Časová závislosť dynamických kontaktných uhlov jednozložkových lepidiel na báze CZ3

Strmosť kriviek na obrázkoch Obr. 4.3, Obr. 4.4 a Obr. 4.5 určuje rýchlosť zmeny kontaktného uhlu. V prípade veľkého počiatkového uhlu a jeho pomalej zmeny dochádza k pomalej absorpcii vody do štruktúry lepidla, čo dokazuje jeho nižšiu afinitu k vode.

Zo skúmaných vzoriek vykazujú najnižšiu afinitu k vode lepidlá, v ktorých bol akrylátový kopolymér neutralizovaný pomocou TEA. Na základe tohto faktu boli ďalšie analyzované vzorky pripravované alkalizáciou trietanolamínom.

Krivka pre kombináciu CZ3 a NH₄OH má neplynulý priebeh so záverečným navýšením hodnôt. Tento jav bol následkom prudkého napučievania lepidla v závere testov.

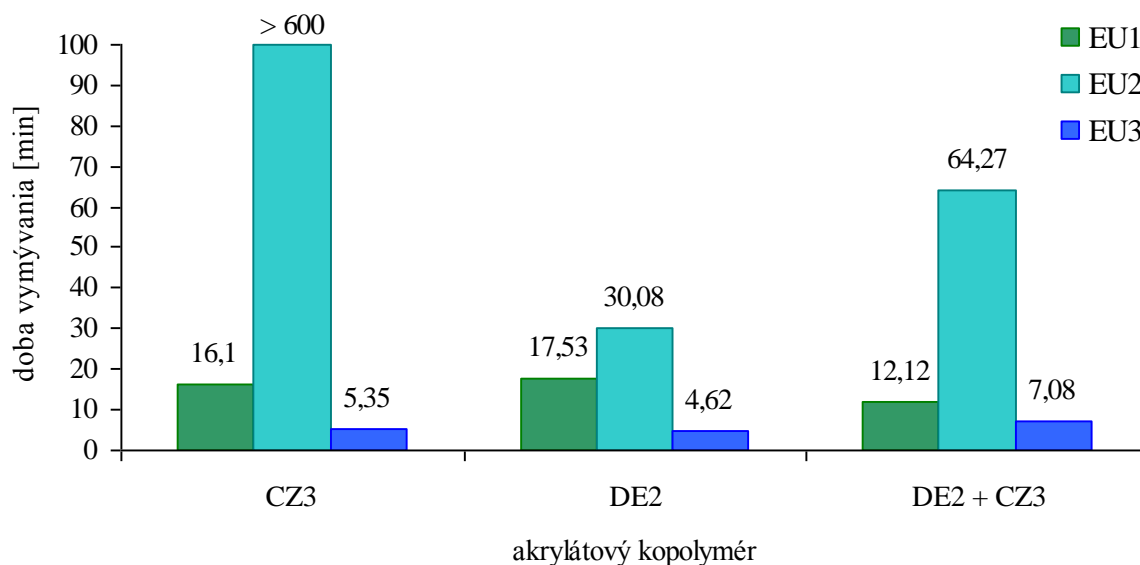
4.2 Vplyv prídavku škrobu na vlastnosti lepidiel

Pre stanovenie vlastností adhezív s prídavkom škrobov boli použité vzorky pripravené podľa kapitoly 3.2.2 a Tabuľka 3.4.

Posudzovaným parametrom bola hydrofóbnosť, určená na základe doby vyplavovania pomocou skráteného testu CWR a merania kontaktného uhlu, a dynamická viskozita. V záverečnej časti práce bola na vybranej vzorke vykonaná aj skúška CWR v uzatvorenom kabine.

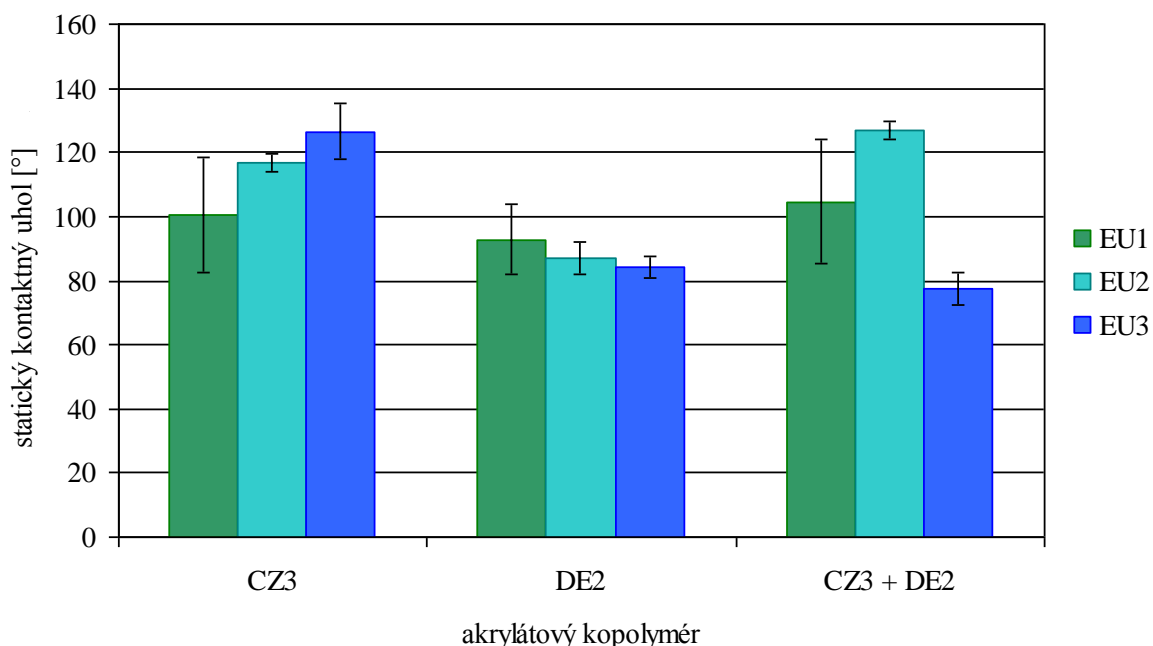
4.2.1 Hydrofobizačné účinky škrobov na adhezíva

Orientačným stanovením hydrofóbnosti je meranie času potrebného na vymytie prúžku lepidla. Skrátená skúška CWR bola v tomto prípade realizovaná ako prvá.

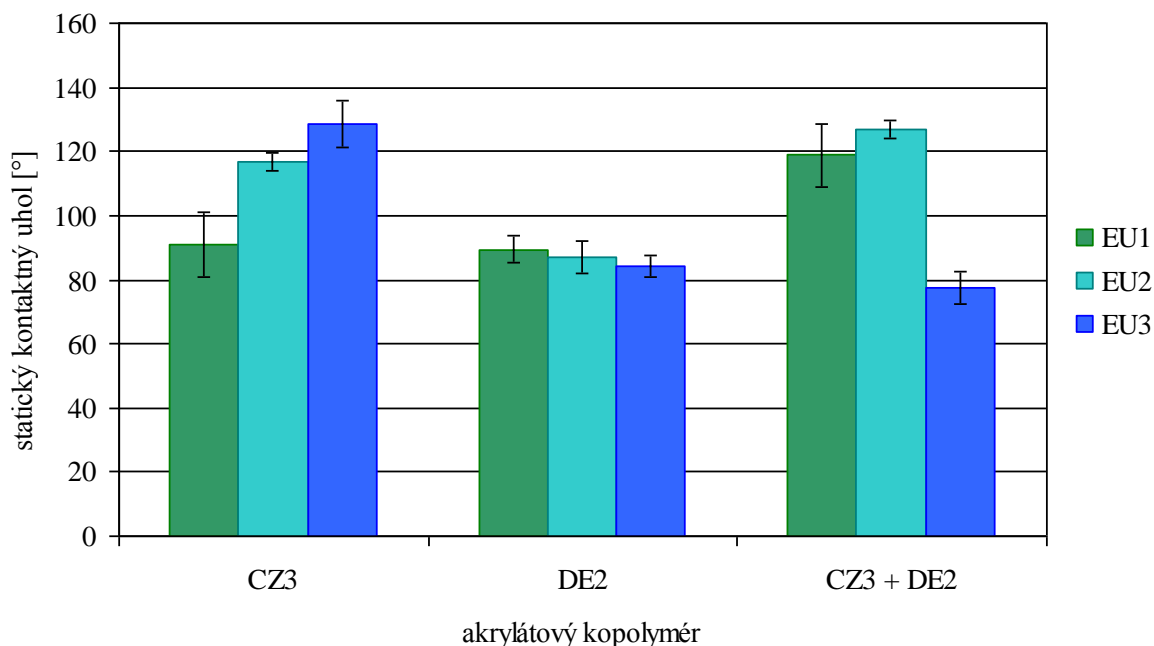


Obr. 4.6: Doba vyplavovania lepidiel na báze styrenakrylátu DE2, CZ3 a ich kombinácie s prídavkom škrobom

Z grafu na obrázku Obr. 4.6 jednoznačne vyplýva, že najvhodnejšia, z hľadiska vymývania, je kombinácia škrobu EU2 a styrenakrylátu CZ3. Vo všeobecnosti sa dá usúdiť, že oproti ostatným použitým škrobom má EU2 najvyšší hydrofobizačný účinok.



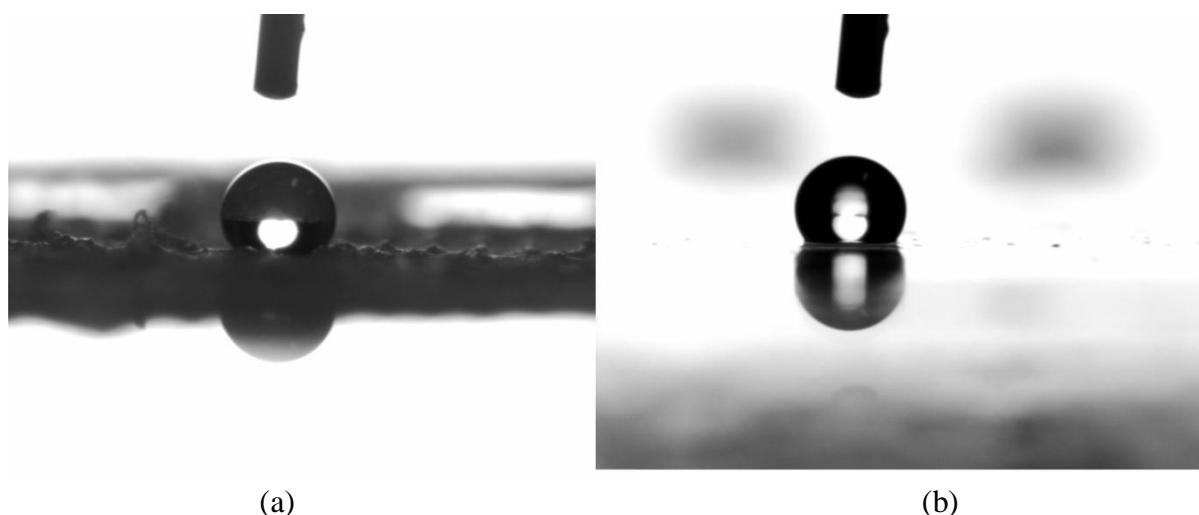
Obr. 4.7: Graf závislosti statického kontaktného uhlu na použítom akrylátovom kopolyméri v kombinácii so škrobom u lepidiel nanesených na sklenenej podložke



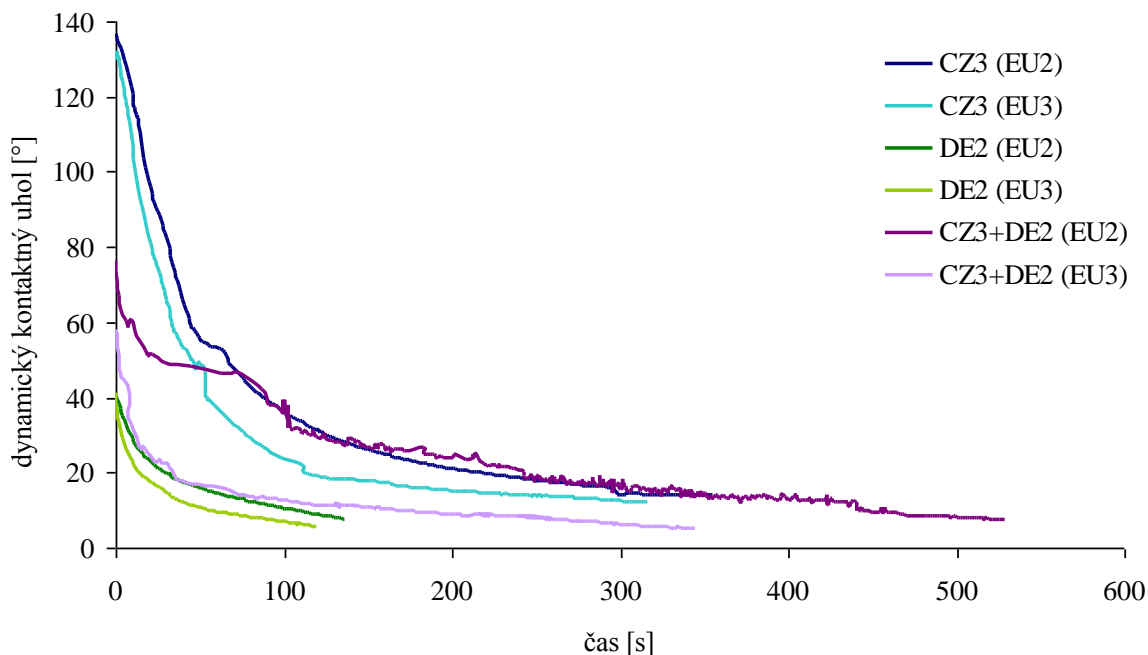
Obr. 4.8: Graf závislosti statického kontaktného uhlu na použítom akrylátovom kopolyméry v kombinácii so škrobom u lepidiel nanesených na etikete

Stĺpcové diagramy statických kontaktných uhlov na Obr. 4.7 a Obr. 4.8 vykazujú najpriaznivejší vplyv na hydrofóbnosť adhezív opäť pre škrob EU2.

Tiež vidno, že chyba merania pre EU1 na oboch grafoch je väčšia ako u ostatných škrobov. Bolo to spôsobené nerovnomernou vrstvou adhezíva na meracej podložke. Nebolo však možné naniest' homogénny, jednoliaty celok, pretože dané lepidlo zhustlo (Obr. 4.9). Táto skutočnosť mohla byť zapríčinená zlou viskóznou stabilitou použitého škrobu. Preto sa v ďalšom postupe s EU1 neuvažuje.



Obr. 4.9: Kvapka vody na povrchu adhezíva na báze zmesi DE2 a CZ3: (a) obsahujúceho škrob EU1 (b) obsahujúceho škrob EU2



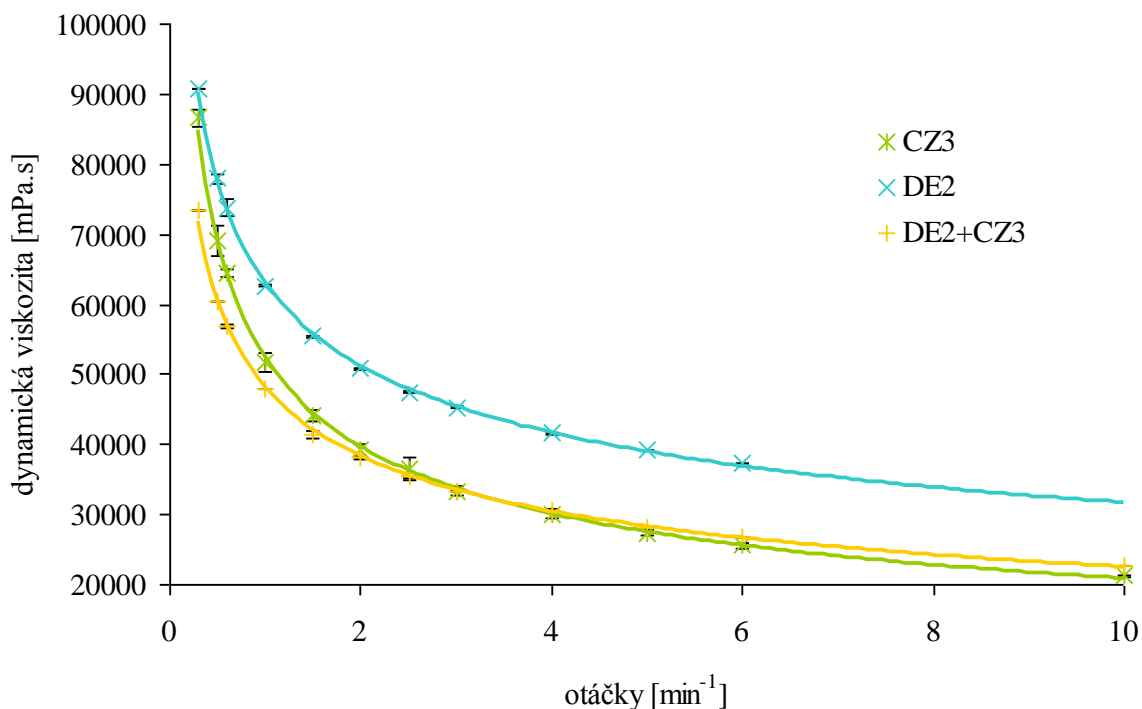
Obr. 4.10: Časová závislosť dynamických kontaktných uhlov akrylátových kopolymérov s prídavkom škrobov

Priebeh závislostí na Obr. 4.10 potvrdzuje hydrofobizačný efekt škrobu EU2 (tmavšie krivky), ktorý je vyšší v porovnaní s EU3 (svetlejšie krivky). Taktiež by sa dalo povedať, že pre lepidlá sa ako najlepšia javí zmes škrobu EU2 so styrénakrylátom CZ3.

4.2.2 Dynamická viskozita adhezív s prídavkom škrobov

Z technologického hľadiska je veľmi dôležité merať aj tokové vlastnosti lepidiel. Adhezívum, ktoré nemá dobrý tok, vyjadrený dynamickou viskozitou, je pre ďalšie spracovanie v priemysle nevyhovujúce. Preto je potrebné sa na lepidlo zamerať komplexne a popri hlavnej riešenej problematike – hydrofóbnosti preveriť aj ostatné základné parametre vzoriek.

Doterajší výskum ukázal, že hydrofobizačné vlastnosti škrobu EU2 sa najviac prejavujú v jeho kombinácii s akrylom CZ3. Pre porovnanie reologických vlastností škrobu EU2 v zmesi s CZ3 a DE2 bola premeraná dynamická viskozita takýchto lepidiel. Nastavené boli postupne všetky dostupné otáčky viskozimetra v danom rozsahu merania. Tým bola stanovená viskozita pri rôznych šmykových zaťaženiach, čo vypovedalo o prípadnej pseudoplasticite vzoriek adhezív.



Obr. 4.11: Dynamická viskozita lepidiel na báze akrylov s prídavkom EU2 v závislosti na otáčkach viskozimetra

Závislosť na Obr. 4.11 vykazuje zmeny dynamickej viskozity so zmenou otáčok viskozimetra. Najsignifikantnejšia je táto zmena pri styrénakryláte CZ3, ktorého použitie, je z hľadiska hydrofóbnosti, najúčinnnejšie. Najmenší viskozitný rozdiel je možné pripísať kombinácii CZ3 a DE2. Vidno teda, že v ďalšom postupe pri tvorbe funkčných etiketovacích lepidiel bude mať zmysel hľadať adekvátny pomer týchto dvoch zložiek.

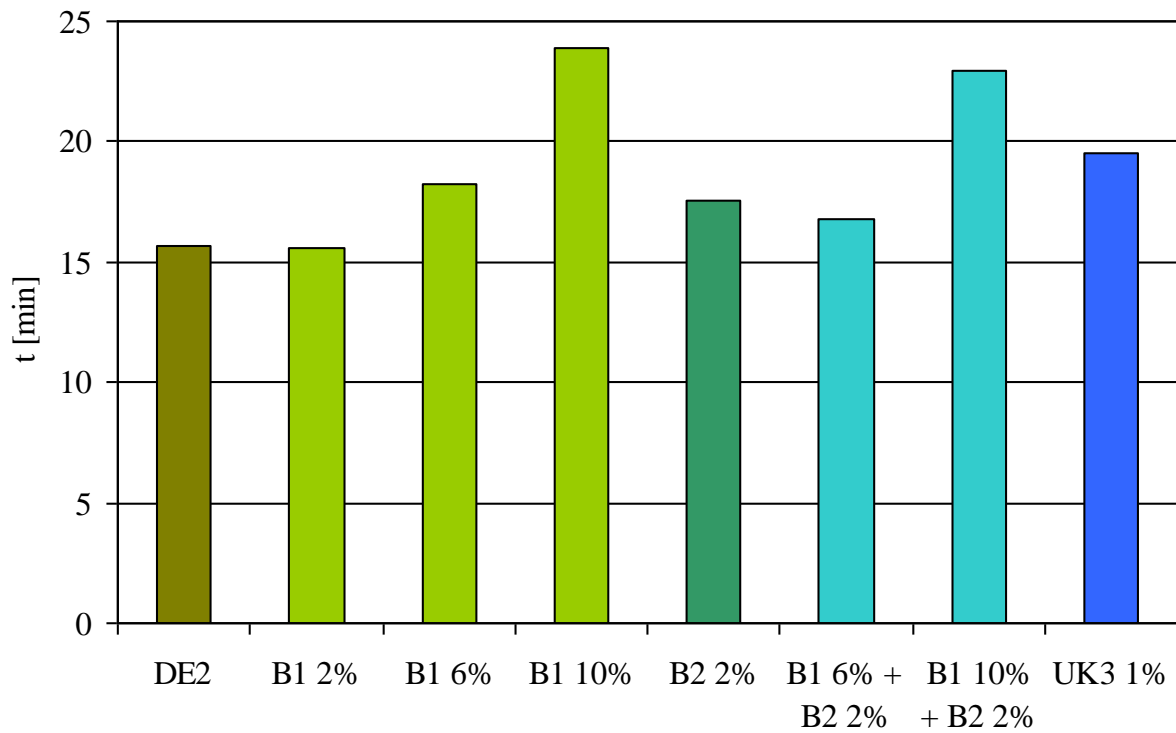
4.3 Vplyv prídavku aditív na vlastnosti lepidiel

Pre stanovenie vlastností adhezív s prídavkom škrobov boli použité vzorky pripravené podľa kapitoly 3.2.3 a Tabuľka 3.5.

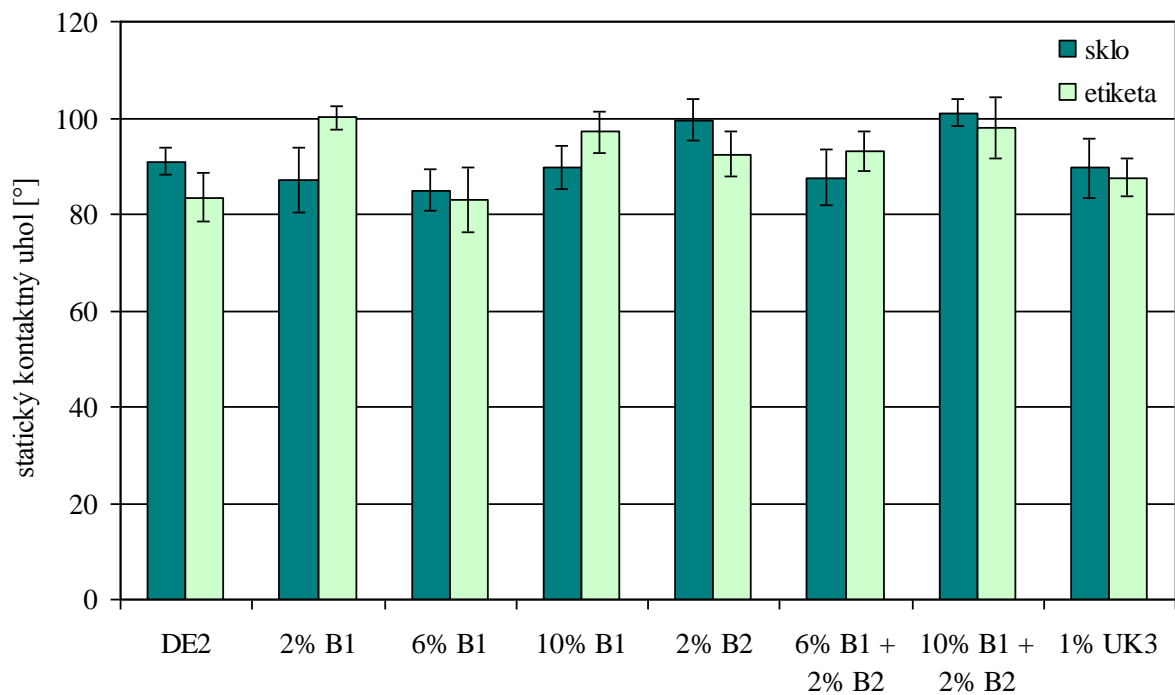
Posudzovaným parametrom bola hydrofóbnosť, určená na základe doby vyplavovania pomocou skráteného testu CWR a merania kontaktného uhlu, dynamická viskozita a adhézna pevnosť mokrých lepidiel.

4.3.1 Hydrofobizačné účinky aditív na adhezíva

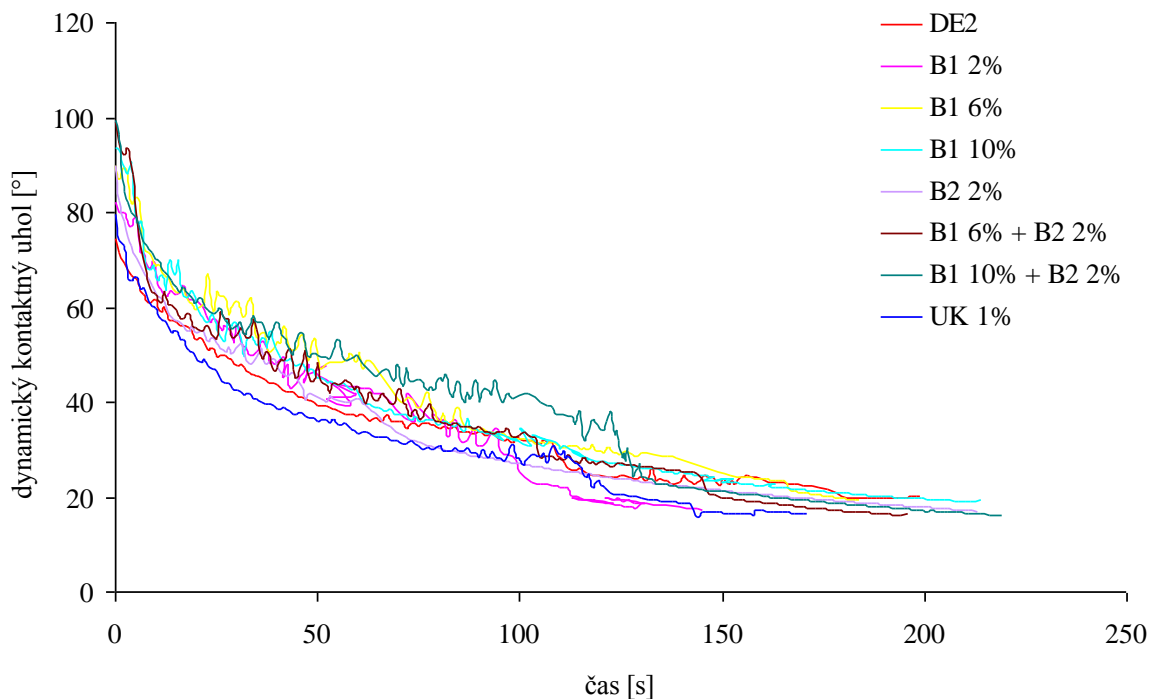
Vzorky aditív pre testovanie boli vybrané na základe rešerše v teoretickej časti práce. Jedná sa hlavne o silany. Tie sú schopné viazať sa na hydroxylové skupiny akrylátových kopolymérov v bezvodom prostredí. Používané vzorky akrylátov boli však vo forme vodných disperzií. Keďže silany by mali byť po vhodnej modifikácii hydrofóbne aj samy o sebe, ich prídavok by mal prispievať k celkovej hydrofóbnosti adhezíva.



Obr. 4.12: Doba vyplavovania lepidiel na báze styrenakrylátu DE2 s prídavkom aditív o rôznej hmotnostnej koncentrácii v lepidle



Obr. 4.13: Statické kontaktné uhly lepidiel na báze DE2 s prídavkom aditív



Obr. 4.14: Dynamické kontaktné uhly lepidiel na báze DE2 s prídavkom aditív

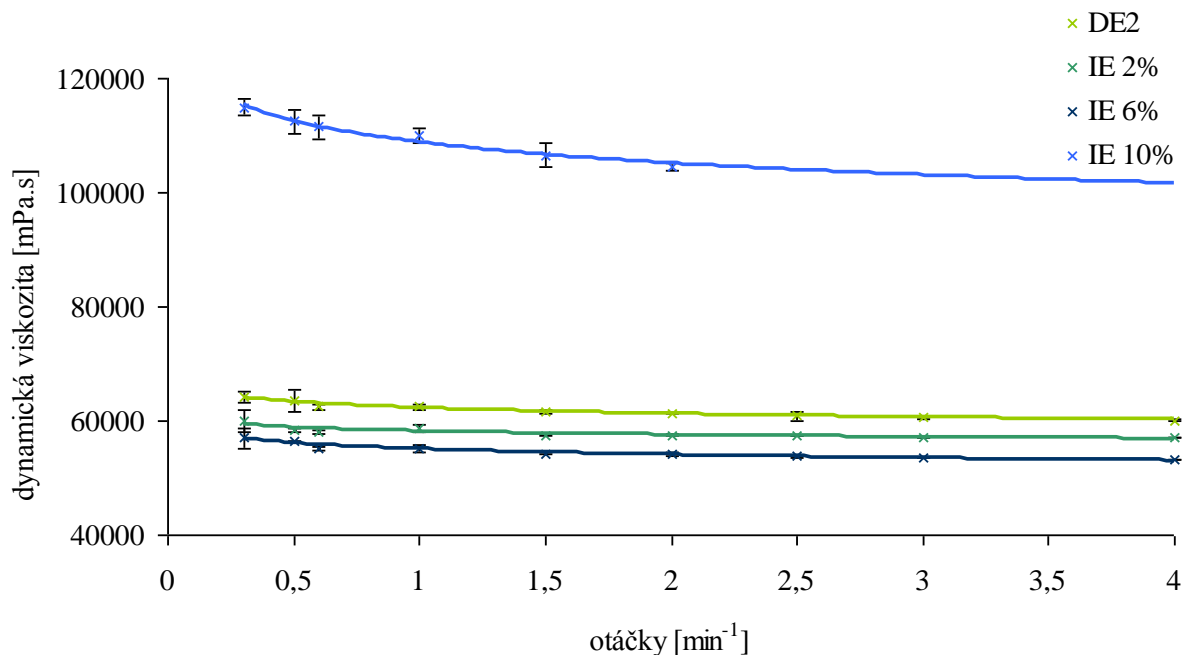
Z Obr. 4.12, Obr. 4.13 a Obr. 4.14 vyplýva, že zmeny v hydrofóbnosti vzoriek s prídavkom aditív oproti referenčnej vzorke (DE2) sú prítomné, ale nevýrazné. V tvorbe receptúr pre výsledné adhezíva sa teda pracovalo s aditívom B1 vhodným pre mierne zvýšenie hydrofóbnosti.

Odchýlky od plynulého trendu v grafoch mohli byť spôsobené prítomnosťou nezreagovaných aditív. Na kinetickú hysteréziu kontaktného uhla teda vplývalo viac zložiek v lepidlovej zmesi, čo mohlo mať za následok jej časovú rôznorodosť.

Maximálne hmotnostné koncentrácie vzoriek B1 a B2 boli volené na základe doporučenia výrobcu. Vzhľadom na nebezpečnosť látky UK3, ju nebolo možné použiť vo vyššej koncentrácii ako 1%, inak by sa aj vzniknuté lepidlo muselo označovať ako nebezpečné. Takáto skutočnosť by nebola žiadúca, pretože etiketovacie lepidlá zvyknú byť v nepriamom styku s potravinami a nápojmi.

4.3.2 Dynamická viskozita adhezív s prídavkom aditív

Vzhľadom na to, že s aditívom B1 sa pracovalo aj naďalej, bolo vhodné preveriť aj jeho reologické vlastnosti v závislosti na jeho obsahu vo vzorke lepidla.

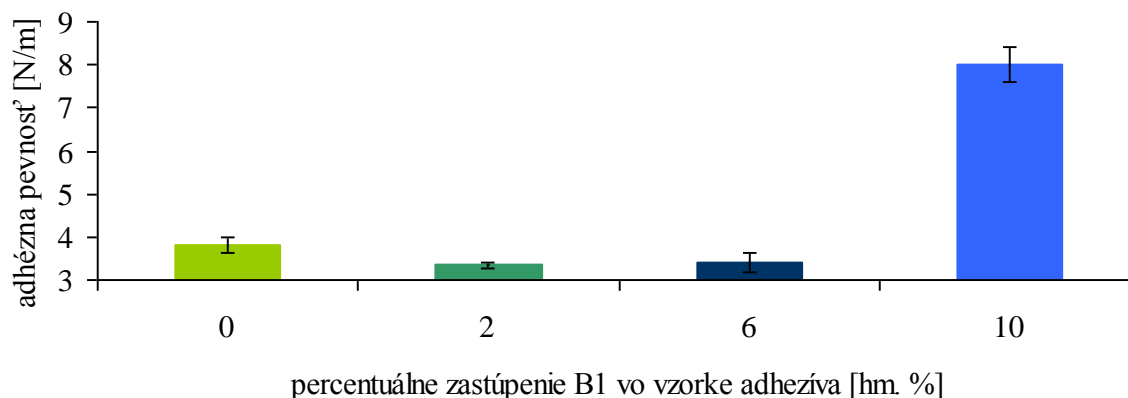


Obr. 4.15: Závislosť dynamickej viskozity na otáčkach viskozimetra pre rôzne hmotnostné koncentrácie aditíva B1

Závislosť na Obr. 4.15 poukazuje na takmer konštantné hodnoty dynamickej viskozity pri všetkých nastaviteľných otáčkach, čo znamená, že aditívum B1 je z tohto pohľadu stabilné. Odpor voči toku je aj napriek tomu vysoký, obzvlášť u vzorky s desaťpercentným obsahom B1. Zaujímavým zistením je pokles dynamickej viskozity u vzoriek so šesťpercentným a dvojpercentným obsahom B1 oproti referenčnej vzorke.

4.3.3 Adhézna pevnosť mokrých lepidiel s prídavkom aditív

Pre charakterizáciu použiteľnosti aditíva B1 bola premeraná aj adhézna pevnosť v závislosti na jeho hmotnostnom percente vo vzorke lepidla.



Obr. 4.16: Adhézna pevnosť mokrých lepidiel v závislosti na hmotnostnom percente aditíva B1 vo vzorke lepidla

Tak isto, ako v prípade dynamickej viskozity, má na adhéznú pevnosť (Obr. 4.16) najvýraznejší vplyv prídavok 10 hmotnostných percent aditíva B1, kedy nastáva jej prudký nárast. Súčasne vysoká hodnota dynamickej viskozity takejto vzorky naznačuje obmedzenosť percentuálneho rozsahu použitia B1.

4.4 Charakterizácie funkčných vzoriek reálnych lepidiel

Na základe skúseností a výsledkov z predchádzajúcich meraní boli zostavené receptúry pre lepidlá potenciálne použiteľné v praxi (kapitola 3.2.4 a Tabuľka 3.6).

Menil sa pomer akrylátových kopolymérov CZ3 a DE2. Použitie CZ3 má síce vysoký hydrofobizačný efekt, ale zároveň aj zhoršuje tok. Ako bolo preukázané, kombináciou CZ3 s DE2 sa tento problém čiastočne rieši.

Okrem TEA boli styrenakryláty alkalizované aj pomocou hydroxidu amónneho, tiež práve kvôli zlepšeniu tokových vlasností.

Tok sa korigoval aj prítomnosťou močoviny .

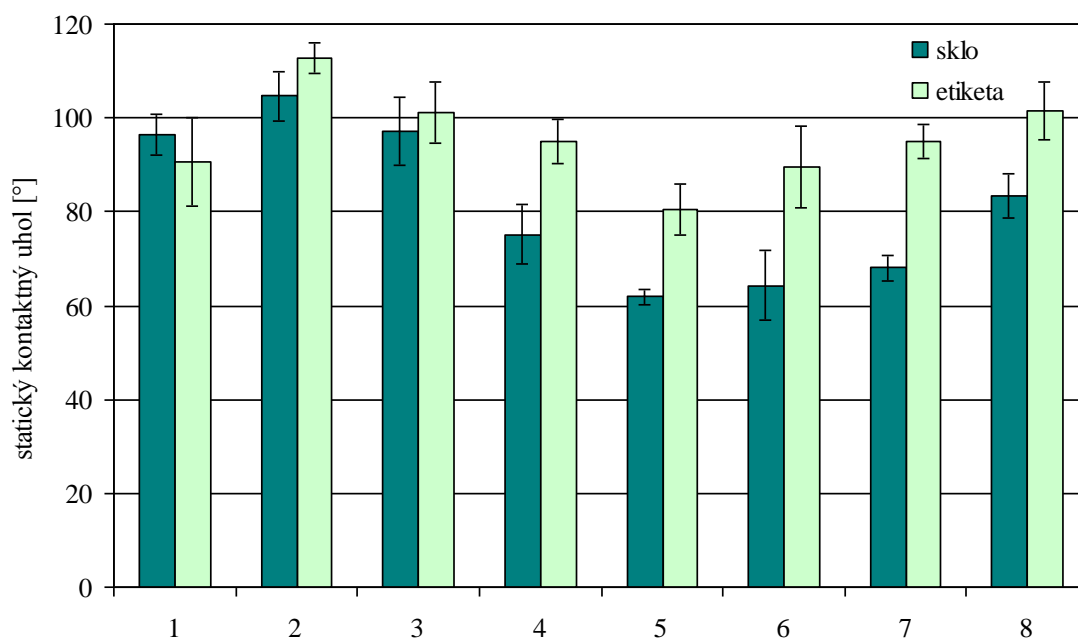
Zo škrobov sa použili EU2 a EU4. EU2 rapídne zvyšuje odolnosť adhezív voči kondenzujúcej vode, ale aj dynamickú viskozitu (Obr. 4.11). Preto je potrebné jeho prídavok optimalizovať na čo najnižšie prijateľné percento. EU4 je škrob bežne používaný v lepidlárskej praxi.

Pre mierne zlepšenie hydrofóbnosti sa v niektorých vzorkách použilo aditívum B1.

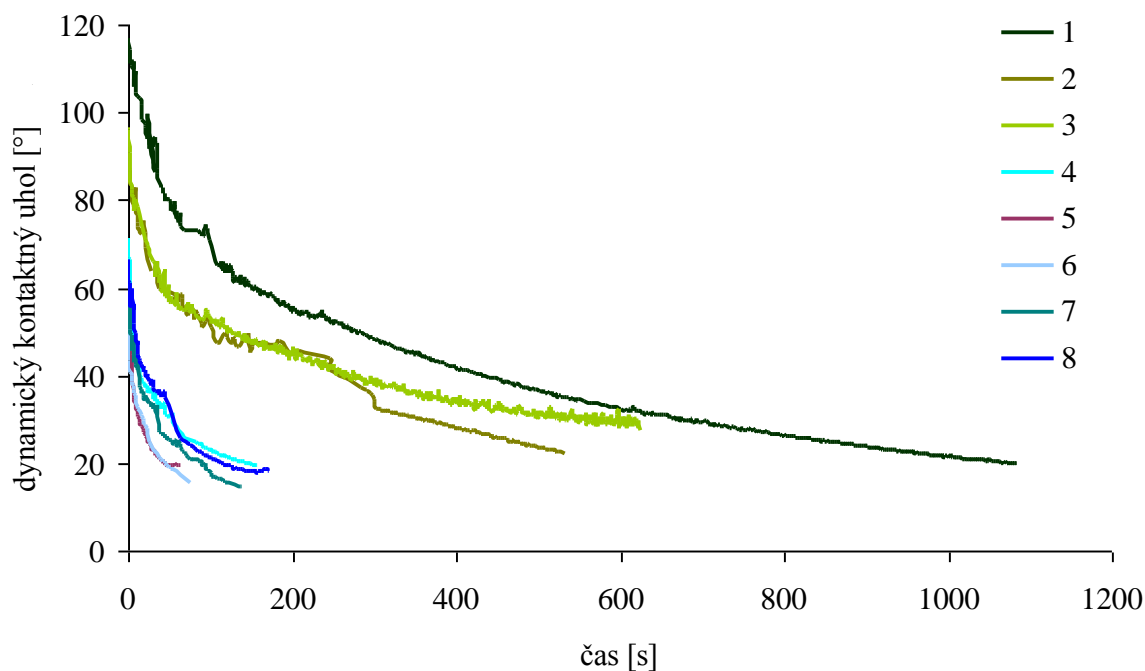
Kombináciou jednotlivých substancií vznikli funkčné lepidlá, ktoré boli charakterizované dynamickou viskozitou, adhéznou pevnosťou a hydrofóbnosťou. Hydrofóbnosť bola určená meraním kontaktných uhlov a testovaním vybraných vzoriek v rámci skúšky CWR v uzatvorenom kabine.

4.4.1 Hydrofóbnosť funkčných vzoriek reálnych lepidiel

Najskôr boli preverené statické a dynamické kontaktné uhly lepidiel.



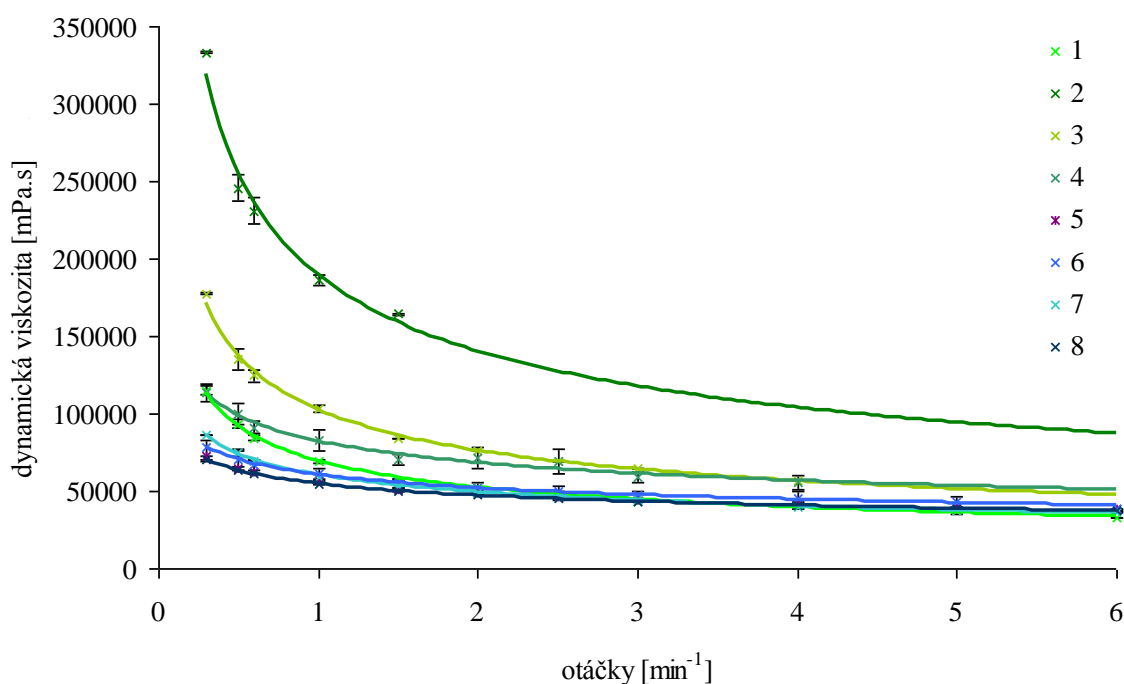
Obr. 4.17: Statické kontaktné uhly lepidiel



Obr. 4.18: Dynamické kontaktné uhly lepidiel

Na Obr. 4.17 a Obr. 4.18 vidno, že najvyššie kontaktné uhly a ich najpriaznivejší priebeh sa dosahuje pre vzorky číslo 1, 2 a 3. Je to spôsobené tým, že tieto lepidlá majú najvyšší obsah škrobu EU2. V ostatných vzorkách je jeho hmotnostné percento znížené o jednu až dve jednotky.

4.4.2 Dynamická viskozita funkčných vzoriek reálnych lepidiel

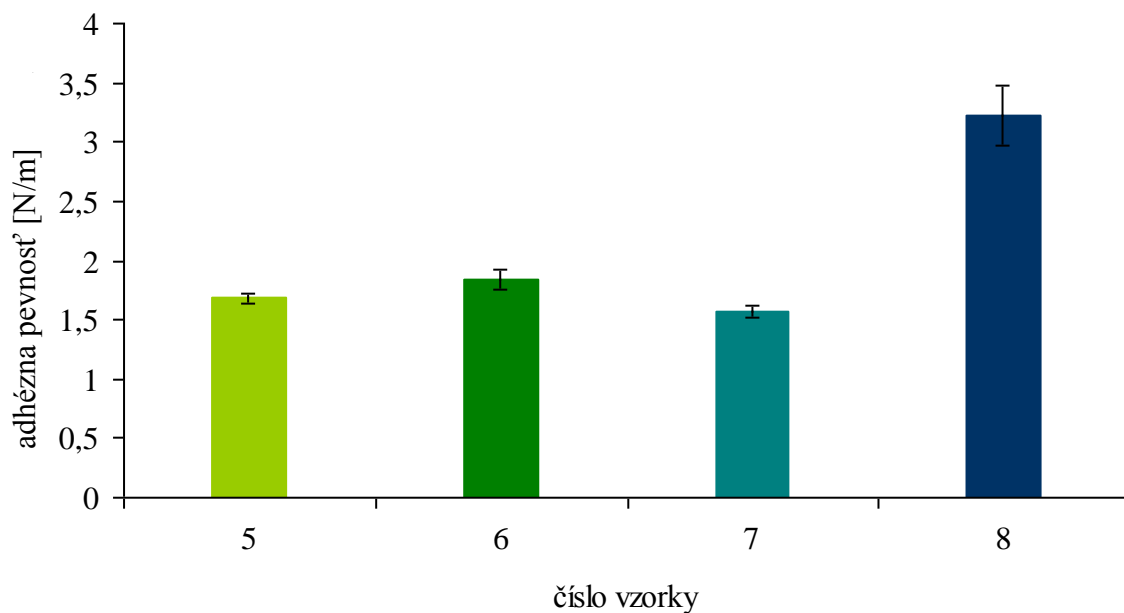


Obr. 4.19: Dynamická viskozita lepidiel

Cieľom nie je pripraviť adhezívum s čo najvyššou hydrofóbnosťou, ale dosiahnuť také zastúpenie jednotlivých komponentov, aby sa získala rovnováha medzi hydrofóbnosťou adhezíva a ostatnými základnými parametrami. Z tohto pohľadu sa vzorky 1, 2, 3 a 4 javia ako nepoužiteľné. Grafy na *Obr. 4.19* totiž vykazujú práve pre tieto vzorky príliš vysoké a nestabilné hodnoty dynamickej viskozity. Ďalej sa teda pracovalo už len so vzorkami číslo 5, 6, 7 a 8.

4.4.3 Adhézna pevnosť mokrých funkčných vzoriek reálnych lepidiel

Ako už bolo spomínané v predchádzajúcej kapitole, adhézna pevnosť bola meraná len na vzorkách 5, 6, 7 a 8.



Obr. 4.20: Adhézna pevnosť mokrých lepidiel číslo 5, 6, 7 a 8

Všetky hodnoty vzoriek na *Obr. 4.20* spadajú do požadovaného rozmedzia adhéznej pevnosti etiketovacích lepidiel. Vzorka číslo 8, s najvyššou adhéznou pevnosťou, obsahuje oproti ostatným vzorkám značne viac akrylového kopolyméru DE2, menej močoviny, akrylového kopolyméru CZ3 a škrobu EU4. Je teda predpoklad, že navyšovanie koncentrácie DE2 spôsobuje zvyšovanie adhéznej pevnosti, čo sa dá v praxi využiť na presné nastavenie požadovaného parametra.

4.5 Testovanie CWR

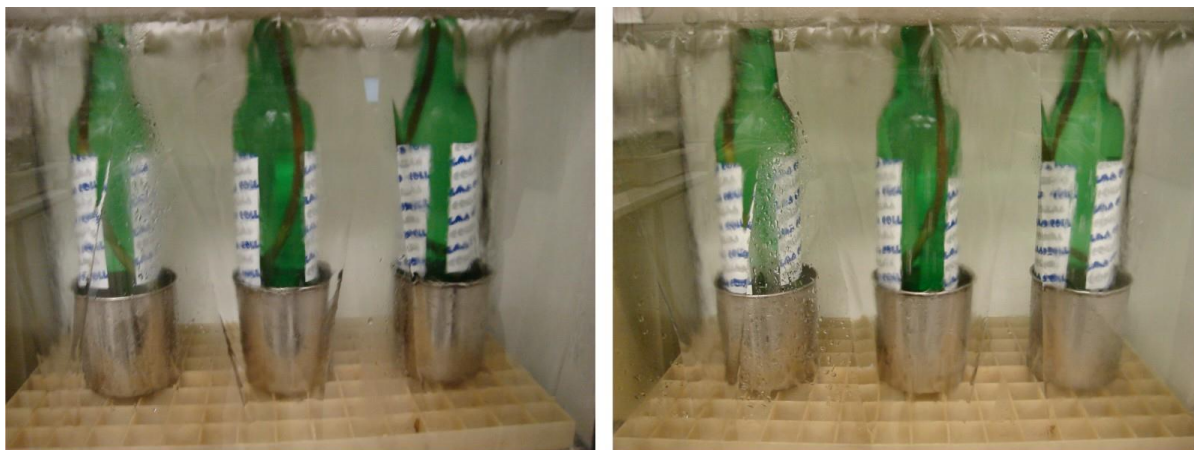
Pre meranie rezistencie lepidiel voči kondenzujúcej vode boli zvolené nasledovné vzorky:

- vzorka adhezíva na báze DE2 s prídavkom škrobu EU2 (pripravená podľa kapitoly 3.2.2)
- funkčné vzorky reálnych lepidiel číslo 5, 6, 7 a 8 (pripravené podľa kapitoly 3.2.4)
- vzorka firemného lepidla, slúžiaca ako referenčná vzorka

Samotný test bol realizovaný podľa postupu v kapitole 3.3.3. Celkovo boli robené merania s dvojhodinovým a štvorhodinovým vystavením lepidiel orosovaniu.

4.5.1 Testovanie CWR v podmienkach kondenzácie vody po dobu 2 hodín

Fľaše s nalepenou papierovou etiketou boli umiestnené v akváriu so zabezpečenými konštantnými podmienkami orosovania. Etikety vydržali nalepené na fľašiach bez výraznejších zmien, akurát pri vzorke č. 8 nastal po 2 hodinách pošmyk etikety na podstavu (Obr. 4.21).



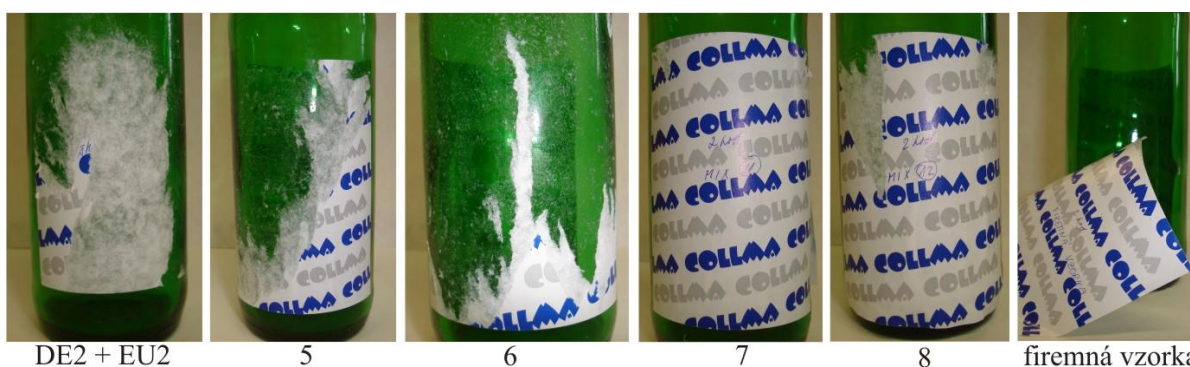
Obr. 4.21: Pošmyk etikety s lepidlom vzorky č. 8 (4. etiketa zľava na pravom obrázku) po 2 hodinách orosovania

Ďalej fľaše vysychali 24 hodín pri laboratórnej teplote. Etapa vysychania nebola problematická.

Po strhnutí etikety sa hodnotilo percento papiera, ktoré ostalo nalepené na fľaši. Výsledky sú spracované v Tabuľka 4.1 a na Obr. 4.22.

Tabuľka 4.1: Percento papiera, ktoré ostalo nalepené na fľaši po strhnutí etikety po dvojhodinovom teste CWR

vzorka	DE2+EU2	5	6	7	8	firemná vzorka
percento papiera	70	50	20	100	100	0



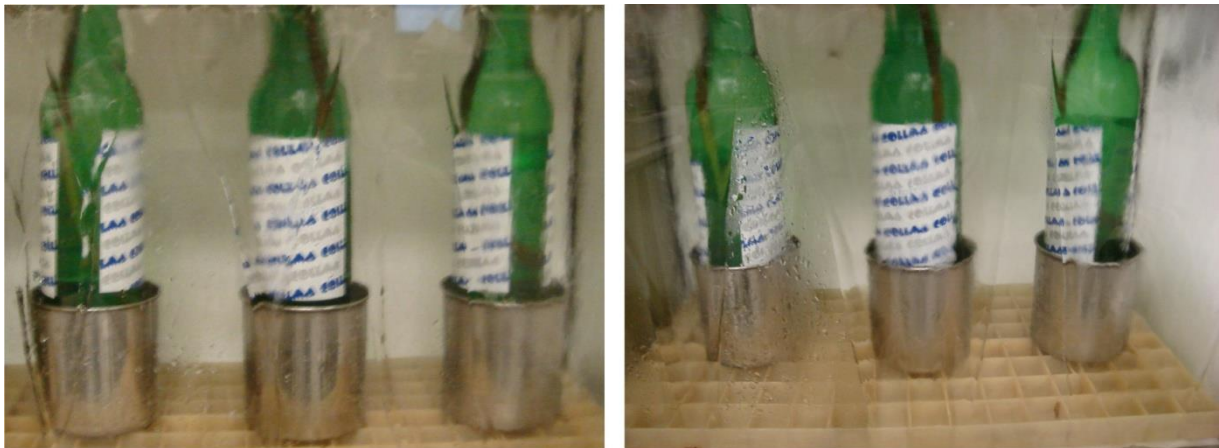
Obr. 4.22: Názorné porovnanie rezistencie adhezív voči kondenzujúcej vode po dvojhodinovom teste CWR

Najlepšie, stopercentné hodnotenie mali po dvojhodinovej skúške CWR vzorky s číslami 7 a 8. Dalo by sa povedať, že všetky vzorky lepidiel, okrem firemnej, by etiketu na fľaši udržali. Firemná vzorka lepidla bola počas testu kompletne vymytá.

Na Obr. 4.22 vidno, že lepidlo č. 6 pri zľupovaní etikety trhalo vlákna papiera. Tento fakt svedčí o tom, že aj napriek svojmu dvadsaťpercentnému hodnoteniu, by bola za daných testovacích podmienok vzorka č. 6 vyhovujúca.

4.5.2 Testovanie CWR v podmienkach kondenzácie vody po dobu 4 hodín

Na rovnakých vzorkách bol uskutočnený test CWR aj pri ich vystavení kondenzácii vody počas 4 hodín. Po 2 hodinách došlo opäť k sklzu etikety so vzorkou č. 8.



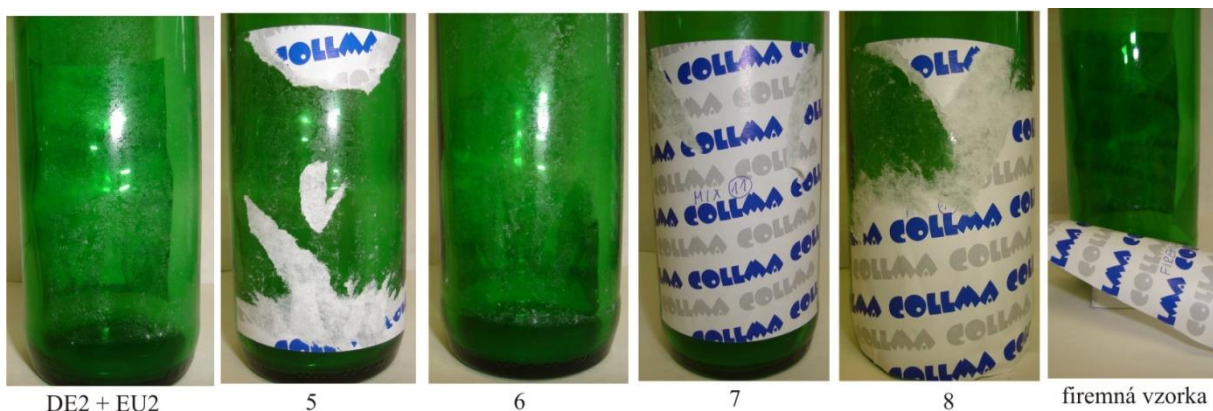
Obr. 4.23: Pošmyk etikety s lepidlom vzorky č. 8 (1. etiketa zľava na pravom obrázku) po 2 hodinách orosovania

Po hodine vysychania spadla z fľaše etiketa s firemnou vzorkou adhezíva, ktoré sa vplyvom nakondenzovanej vody na fľaši vymylo.

Vyhodnotenie percentuálneho zastúpenia papiera podáva Tabuľka 4.2 a Obr. 4.24.

Tabuľka 4.2: Percento papiera, ktoré ostalo nalepené na fľaši po strhnutí etikety po štvorhodinovom teste CWR

vzorka	DE2+EU2	5	6	7	8	firemná vzorka
percento papiera	10	30	10	100	80	0



Obr. 4.24: Názorné porovnanie rezistencie adhezív voči kondenzujúcej vode po štvorhodinovom teste CWR

Lepidlo č. 7 si aj pri štvorhodinovom teste ponechalo stopercentné hodnotenie. Výborné hodnotenie má z hľadiska CWR tiež adhezívum č. 8. Vzorka č. 5 je akceptovateľná, no lepidlo č. 6 a lepidlo s kombináciou EU2 a DE2 je už označované ako rizikové.

Firemná vzorka slúži ako referenčná, ide o komerčné lepidlo s rizikovou odolnosťou voči vzdušnej vlhkosti, čo potvrdili i testy orosovania. V porovnaní s ňou mali všetky vybrané adhezíva hydrofóbne vlastnosti na výrazne vyššej úrovni. Obzvlášť vynikajúci charakter prejavujú funkčné vzorky reálnych lepidiel s číslami 7 a 8 (pripravené podľa kapitoly 3.2.4). Okrem zvýšenej odolnosti voči vlhkosti vykazujú tiež adhéznú pevnosť v požadovanom rozmedzí a viskozitnú stabilitu. Ich využitie v praxi závisí už len na testovaní ich komfortnosti na etiketovacích linkách.

5 ZÁVERY

Cieľom práce bolo spraviť prieskum relevantných literárnych zdrojov a zostaviť rešerš zhŕňajúcu súčasný stav poznania, na základe ktorej boli vybraté vzorky škrobov a aditív zabezpečujúce progres vybraných vlastností lepidiel. Z nich boli pripravené lepiace kompozície. Výsledkom boli krivky a diagramy poukazujúce na hodnoty základných fyzikálno-chemických vlastností. V závere bola odolnosť voči vzdušnej vlhkosti overená v klimatickej komore. Účelom meraní bolo nájsť takéto zloženie lepidla, ktoré má postačujúcu odolnosť voči vlhkosti a zároveň hodnoty ostatných dôležitých parametrov v požadovanom rozmedzí.

Problém bol riešený postupným nachádzaním vhodných substancií a ich kombinácie.

Prvým krokom bolo porovnávanie vplyvov rôznych alkálií na kontaktný uhol kvapky destilovanej vody na povrchu lepidla. Boli merané statické kontaktné uhly, ale aj ich dynamické správanie sa spôsobené kinetickou hystereziou. Jej hlavnou príčinou je v prípade akrylových lepidiel voľná rotácia nezreagovaných hydroxylových skupín a ich natočenie smerom ku kvapke vody. Tiež môže byť zapríčinená absorpciou vody do štruktúry lepidla spojenou s jeho napučívaním. Pre meranie dynamických kontaktných uhlov bola použitá uzatvorená komora s atmosférou nasýtených pár, aby sa zabránilo odparovaniu vodnej kvapky a k hysterezií dochádzalo len vplyvom interakcií adhezíva s vodou. V prípade veľkého počiatočného uhlu a jeho pomalej časovej zmeny, prebiehajú interakcie medzi lepidlom a vodou tiež pomaly. Znamená to, že lepidlo má menšiu afinitu k vode. Spomedzi testovaných alkálií vykazovali najväčšiu hydrofóbnosť lepidlá pripravené alkalizáciou trietanolamínom.

Odolnosť voči vlhkosti podporujú aditíva, akými sú uhľovodíky, silikóny a fluorouhlíky, ale tiež špeciálne modifikované škroby.

V ďalšej časti boli analyzované škroby. Najvyšší hydrofobizačný efekt sa dosiahol u adhezív s použitím modifikovaného zemiakového škrobu EU2 v kombinácii s akrylátovým kopolymérom CZ3. Nežiadúcim javom pri použití práve takejto kombinácie je tixotropické správanie sa lepidla s pomerne vysokými hodnotami dynamickej viskozity. Čiastočné zníženie viskozity a zmiernenie tixotropie sa dá dosiahnuť prídavkom vhodného množstva akrylu DE2. Bolo teda potrebné nájsť správny pomer akrylátových kopolymérov DE2 a CZ3 a zastúpenie EU2 znížiť na čo najnižšie únosné percento.

Z hydrofobizačných aditív sa javilo ako najlepšie B1, aj keď zmeny v kontaktných uhloch oproti referenčnej vzorke neboli výrazné. V desaťpercentnej hmotnostnej koncentrácii toto aditívum markante zvyšovalo adhéznú pevnosť. Tokové vlastnosti lepidiel pripravených s jeho použitím boli síce stabilné, no hodnoty dynamickej viskozity vysoké.

V záverečnej časti boli na základe znalostí a predchádzajúcich analýz zostavené receptúry funkčných vzoriek reálnych lepidiel. So zvyšujúcimi sa hodnotami kontaktných uhlov, bol u niektorých lepidiel zaznamenaný i nárast dynamickej viskozity. Takéto adhezíva sú síce po stránke odolnosti voči vlhkosti výborné, no daný problém je potrebné riešiť komplexne. Z technologického hľadiska vysokoviskózne lepidlá nemajú v praxi využitie.

Pre skúšku v uzatvorenom kabinete s podmienkami orosovania boli vybraté vzorky lepidiel s nameranými základnými fyzikálno-chemickými parametrami v rovnováhe. Referenčnou vzorkou bolo komerčné lepidlo. V porovnaní s ním mali všetky testované vzorky vyššiu odolnosť voči vlhkosti. U funkčných vzoriek reálnych lepidiel s číslami 7 a 8 bolo dokonca zaznamenané výborné hodnotenie aj po ich vystavení orosovaniu počas štyroch hodín, zatiaľ čo etiketa nalepená referenčnou vzorkou odpadla z fľaše už počas vysychania

po dvojhodinovom teste. Adhezíva s označením 7 a 8 sú vhodné pre testovanie na etiketovacích linkách, kde sa ukáže ich komfortnosť a špecifické vlastnosti spojené s priemyselnou výrobou.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] Skeist, I.: *Handbook of adhesives*. 3rd ed. New York: Chapman & Hall, 1989. 779 p. ISBN 0-412-09681-1.
- [2] Kodet, J., Babor, K.: *Modifikované škroby, dextriny a lepidla*. 1. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1991, 338 s. ISBN 80-03-00554-X.
- [3] Garbassi, F., Morra, M., Occhiello, E.: *Polymer surfaces from physics to technology*. Revised and Updated Edition. Wiley, 1997. 510 p. ISBN 0-471-97100-6.
- [4] Ulický, L.: *Fyzikálna chémia I*. Trnava: Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, 1999. 305 s. ISBN 80-968191-2-7.
- [5] Hiemenz, Paul C., Rajagopalan: *Principles of Colloid and Surface Chemistry (Undergraduate Chemistry Series)*. 3rd ed. CRC Press, 1997. 672 p. ISBN 0-824-79397-8.
- [6] Kerron, H.: State-of-the-art screening service. *Research Intelligence* [online]. 2007, issue 32 [cit. 4.1.2013]. Dostupné na [www](http://www.liv.ac.uk/researchintelligence/issue32/tension.htm):
<http://www.liv.ac.uk/researchintelligence/issue32/tension.htm>.
- [7] Tockstein, A.: *Základy fyzikální chemie 1. díl*. 3. vyd. Univerzita Pardubice, 1995. 263 s. ISBN 80-7194-036-4.
- [8] Bartovská, L., Šišková, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 4. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002, 192 s. ISBN 80-7080-475-0.
- [9] Zisman, W. A.: Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. Washington, D.C., 1 January, 1964. Ed. 43. American Chemical Society, 1964, p. 1-51. DOI 10.1021/ba-1964-0043.ch001.
- [10] Komers, K.: *Základy koloidní chemie*. 1. vyd. Univerzita Pardubice, 1996. 64 s. ISBN 80-7194-045-3.
- [11] Adamson, A. W., Gast, A. P.: *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed. Canada: Wiley-Interscience, 1997. 808 p. ISBN 0-471-14873-3.
- [12] Buvailo, A., Xing, Y., Keuleyan, S., Prakash, V., Eftekhari-Bafrooei, A., Borguet, E.: Contact Angle Measurements Using a Simplified Experimental Setup. *Journal of Chemical Education*. 2010, vol. 87, no. 12, pp. 1403-1407. DOI 10.1021/ed100468u.
- [13] Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification. Morrisville (USA): Gelest, Inc., 2006.

- [14] Kedroňová, E.: Měření kontaktního úhlu sedící kapky jako metoda charakterizace povrchu [online]. Posledná revízia 10.3.2012 [cit. 24.3.2013]. Dostupné z: <<http://www.chempoint.cz/mereni-kontaktneho-uhlu-sedici-kapky-jako-metoda-charakterizace-povrchu>>.
- [15] Xiu, Y., Zhu, L., Hess, D. W., Wong, C. P.: Relation between Work of Adhesion and Contact Angle Hysteresis on Superhydrophobic Surfaces. *J. Phys. Chem. C*. 2008, vol. 112, no. 30, p. 11403-11407. DOI 10.1021/jp711571k.
- [16] Kwok, D.Y., Neumann, A. W.: Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1999, vol. 81, no. 3, p. 167-249. DOI 10.1021/la9608021.
- [17] Gao, L., McCarthy, T. J.: Contact Angle Hysteresis Explained. *Langmuir*. 2006, vol. 22, no. 14, p. 6234-6237. DOI 10.1021/la060254j.
- [18] Yeh, K.-Y., Chen, L.-J.: Contact Angle Hysteresis on Regular Pillar-like Hydrophobic Surfaces. *Langmuir*. 2008, vol. 24, no. 1, p. 245-251. DOI 10.1021/la7020337.
- [19] Bartovská, L., Šišková, M. *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. [HTML dokument]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. [cit. 24.3.2013]. Dostupné z: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/ebook.help.htm>.
- [20] Adams, R. D.: *Adhesive bonding: Science, technology and applications*. 1st ed. England: Woodhead Publishing Limited, 2005. 543 p. ISBN 0-8493-2584-6.
- [21] Atkins, P., de Paula, J.: *Atkins' physical chemistry*. 7th ed. New York: Oxford University Press Inc., 2002. 1150 p. ISBN 0-19-879285-9.
- [22] Behera, A. K., Avancha, S., Sen, R., Adhikari, B.: Development and Characterization of Plasticized Starch-Based Biocomposites with Soy Pulp as Reinforcement Filler. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013, vol. 127, no. 6, p. 4681-4687. DOI 10.1002/APP.38077.
- [23] Ducháček, V.: *Polymery - Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1995. 354 s. ISBN 80-7080-241-3.
- [24] Hilken, I.: *Lepidla v papírenském průmyslu*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1953. 204 s.
- [25] Sedliačik, J.: *Lepidlá a ich aplikácia*. 1. vyd. Zvolen: Technická univerzita, 2002. 51 s. ISBN 80-228-1107-6.
- [26] Lee, L.-H.: Adhesion science and technology. *Polymer Science and Technology*. 1975, vol. 9A, pp. 438. ISBN 0-306-36493-X.
- [27] Lee, L.-H.: Adhesive chemistry: Developments and trends. *Polymer Science and Technology*. 1983, vol. 29, pp. 956. ISBN 0-306-41633-6.

- [28] Boinovich, L., Emelyanenko, A. M., Pashinin, A. S.: Analysis of Long-Term Durability of Superhydrophobic Properties under Continuous Contact with Water. *Applied Materials & Interfaces*. 2010, vol. 2, no. 6, pp. 1754-1758. DOI 10.1021/am100241s.
- [29] Růžička, V.: *Odhadové metody pro fyzikálně-chemické vlastnosti tekutin – Aplikace v technologii a chemii životního prostředí*. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1996. 292 s. ISBN 80-7080-256-1.
- [30] Pouchlý, J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1998, 198 s. ISBN 80-7080-331-2.
- [31] STN EN 923: 2005. Lepidlá. Temíny a definície. Bratislava: Slovenský ústav technickej normalizácie, 2006. 72 s.
- [32] PN 9901. Etiketovacie lepidlá Collmex. Skúška hotového výrobku. Martin: Collma s.r.o., 2001. 8 s.

7 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

SKRATKA

B1	hydrofobizačné aditívum
B2	hydrofobizačné aditívum
CZ3	akrylátový kopolymér
CWR	rezistencia voči kondenzujúcej vode
DE2	akrylátový kopolymér
EU1	škrob
EU2	škrob
EU3	škrob
EU4	škrob
IT1	akrylátový kopolymér
IWR	rezistencia voči studenej vode
PHEMA	poly(2-hydroxy-etylmetakrylát)
PP	polypropylén
PROD.B	belgický dodávateľ
PROD.CZ3	český dodávateľ
PROD.DE2	nemecký dodávateľ
PROD.EU1	európsky dodávateľ
PROD.EU2	európsky dodávateľ
PROD.EU3	európsky dodávateľ
PROD.IT1	taliansky dodávateľ
PROD.UK3	britský dodávateľ
PVA1	polyvinylalkohol
R-Si(OR') ₃	všeobecný vzorec organosilanov
TEA	trietanolamín
UK3	hydrofobizačné aditívum

VÝZNAM

SYMBOL

γ	povrchové napätie
γ_A	povrchové napätie na rozhraní fáze A a plynu
γ_{AB}	povrchové napätie na rozhraní fáze A a B
γ_B	povrchové napätie na rozhraní fáze B a plynu
γ_{sl}	povrchové napätie na rozhraní medzi pevnou látkou a kvapalinou
γ_{sg}	povrchové napätie na rozhraní medzi pevnou látkou a plynom
γ_{lg}	povrchové napätie na rozhraní medzi kvapalinou a plynom
c_m	hmotnostná koncentrácia
dv_x/dy	rýchlostný gradient
ΔG	zmena voľnej Gibbsovej energie
θ	kontaktný uhol
θ_a	postupujúci kontaktný uhol
θ_C	Cassieho kontaktný uhol na drsnom povrchu
θ_e	rovnovážny kontaktný uhol
θ_r	ustupujúci kontaktný uhol
θ_w	Wenzelov kontaktný uhol na drsnom povrchu

Φ_s	frakcia kontaktu kvapalina-plyn na povrchu
F	sila
H	hysterézia kontaktného uhlu
l	dĺžka
η	dynamická viskozita
$[\eta]$	limitné viskozitné číslo
η_0	viskozita čistého disperzného prostredia
η_i	inkrement relatívnej viskozity
η_{inh}	inherentná viskozita
η_r	relatívna viskozita
η_{red}	redukovaná viskozita
r	drsnosť povrchu
$S_{A/B}$	Harkinsonov rozostierací koeficient
τ_d	dynamická (Binghamova) medza toku
τ_s	statická medza toku
τ_{xy}	šmykové napätie
V	objem
W_A	adhézna práca
W_K	kohézna práca