

Joanna KOWALIK, Anna ZALEWSKA, Marta LOREK

e-mail: joanna.kowalik@utp.edu.pl

Zakład chemii materiałów i powłok ochronnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Wpływ zmian wielkości cząstek dyspersji akrylowej na jej stabilność

Wstęp

Dyspersje polimerów w środowisku wodnym używane są do produkcji materiałów błonotwórczych takich jak farby i lakiery. Wyroby wodorozcieńczalne są ekologiczne ze względu na ograniczoną liczbę rozpuszczalników organicznych, a przy tym wykazują dobrą odporność chemiczną i na warunki atmosferyczne. Farby dyspersyjne są także łatwe w aplikacji i użytkowaniu. Można stosować wiele różnych metod ich nakładania, m.in. pędzlem, przez zanurzenie, czy też natrysk elektrostatyczny. Dobierając odpowiednio skład można je wykorzystywać w różnych środowiskach. Wyróżnia się farby dyspersyjne do zastosowań wewnętrznych, zewnętrznych oraz posiadające właściwości antykorozyjne. Ich zaletą jest także szeroka gama kolorystyczna. Charakteryzują się dobrą przyczepnością do materiału pokrywanego [Kortylewska, 2005; Kuczyńska, 2006; Rużińska i Świetliczny, 2009].

Produkcja wyrobów wodorozcieńczalnych jest utrudniona ze względu na ich rozbudowany skład. Ponadto układy dyspersyjne ze względu na brak równowagi termodynamicznej są narażone na procesy destabilizacji. Jednym z nich jest sedimentacja. Na szybkość sedimentacji wpływa wiele czynników (m.in. rozmiar, kształt cząstek, lepkość ośrodka dyspergującego, różnica gęstości między ośrodkiem dyspersyjnym a fazą rozproszoną) [Bandrowski i in., 2001; Koch i Noworyta, 2006]. Do określania wielkości cząstek stosuje się m.in. metody oparte na zjawiskach optycznych i elektrodynamicznych [Atkins, 2012]. W celu zwiększenia stabilności stosuje się środki powierzchniowo czynne, koloidy ochronne oraz zagęszczacze. Substancje te mają na celu utrzymanie niezmiennych właściwości wyrobów wodorozcieńczalnych podczas ich przechowywania. Wśród substancji pomocniczych stosowanych do produkcji wodnych dyspersji polimerowych używane są m.in. ciecze jonowe ułatwiające ich formowanie. Staranny dobór wszystkich składników pozwala na otrzymanie materiałów o korzystnych właściwościach użytkowych [Urban i Takamura, 2002; Azema, 2006].

Głównym celem pracy było zbadanie wpływu cieczy jonowej – azotanu (V) benzalkoniowego, zagęszczacza poliuretanowego DSX 1514 oraz środka powierzchniowo czynnego Rokanol K18 i Rokanol T18 na wielkość cząstek dyspersji akrylowej Acronal LR 9014. Zakres pracy obejmował pomiar wielkości cząstek oraz badania powłok utworzonych na płytkach stalowych.

Badania doświadczalne

Materiały

W badaniach wykorzystano:

- ciecz jonową – azotan (V) benzalkoniowy produkcji Przedsiębiorstwo Innowacyjno-Wdrożeniowego Delta w Śremie (Tab. 1),
- dyspersję akrylową Acronal LR 9014 firmy Functional Polymers E-EDK, Ludwigshafen, Niemcy (Tab. 2),
- środek powierzchniowo czynny (SPC) – eter polioksyetylenoglikolowy nasyconego alkoholu tłuszczowego o nazwie handlowej Rokanol T18 i Rokanol K18 produkcji PCC Exol S.A. w Brzegu Dolnym,
- zagęszczacz poliuretanowy DSX 1514 produkcji IMCD Polska Sp. z o.o. (Tab. 3).

W celu przygotowania wodnej dyspersji polimeru odmierzono określoną ilość polimeru, dodano azotanu benzalkoniowego oraz zagęszczacz DSX 1514, SPC Rokanol T18 i Rokanol K18. Całość dyspergowano w homogenizatorze laboratoryjnym IKA-ULTRA-TURRAX T25 z mieszadłem typu S25N-18G przez 5 min.

Tab. 1. Wybrane właściwości azotanu(V) benzalkoniowego

Wzór chemiczny	$[(C_{12}H_{25})(CH_3)_2CH_2C_6H_6][NO_3]$
Wygląd	oleista ciecz
pH roztworu	5,14
Napięcie powierzchniowe, σ [mN/m]	32

Tab. 2. Wybrane właściwości dyspersji akrylowej Acronal LR 9014 [Karta charakterystyki: Acronal LR 9014I]

Wygląd	biała ciecz
Temperatura wrzenia, [°C]	100
Temperatura topnienia, [°C]	0
Lepkość w 20 °C, [mPas]	100÷400
Gęstość w 20 °C, [g/cm ³]	1,05

Tab. 3. Wybrane właściwości zagęszczacza DSX 1514

Charakterystyka chemiczna	polimer poliuretanowy
Wygląd	biały, płynny, nieprzejrzysty
Gęstość w 20 °C, [g/cm ³]	1,060÷1,075
Lepkość w 20 °C, [mPas]	6,5÷7,5
Rozpuszczalność w wodzie	dyspergujący

Tab. 4. Składy dyspersji akrylowych

Nr dyspersji	Ciecze jonowa		Środek powierzchniowo czynny (SPC)		Zagęszczacz [g]
	[% mas.]	[g/cm ³]	Rodzaj	[g/cm ³]	
1	1	0,0019	Rokanol T18	0,0039	0,15
2	0,5	0,0110	Rokanol T18	0,0044	0,25
3	1,5	0,0116	Rokanol T18	0,0044	0,35
4	5	0,0330	Rokanol T18	0,0076	brak
5	0,5	0,0022	Rokanol K18	0,0087	0,15
6	1	0,0045	Rokanol K18	0,0090	0,25
7	1,5	0,0062	Rokanol K18	0,0083	0,35
8	3	0,0116	Rokanol K18	0,0076	brak

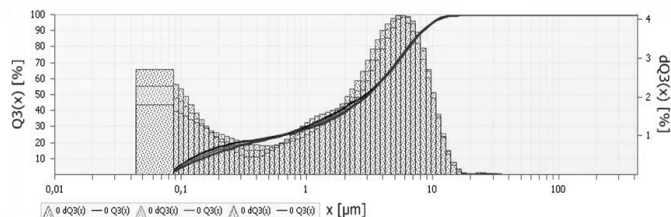
Metodyka

Badanie wielkości cząstek wykonano za pomocą aparatu Fritsch Analysette 22 MicroTec plus. Zawiera on półprzewodnikowy laser podczerwony, który służy do analizy dużych cząstek oraz półprzewodnikowy laser zielony do najdrobniejszych cząstek.

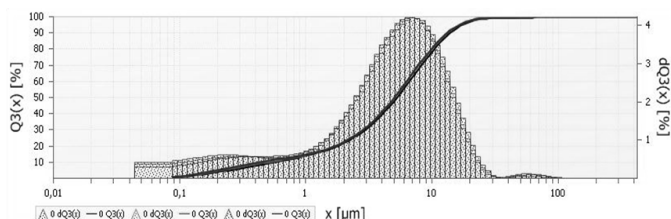
Termiczną analizę różnicową (DTA) powłok otrzymanych z wodnych dyspersji akrylowych wykonano za pomocą derywografu Q-1500D firmy MOM. Próbkę ok. 1g umieszczano w derywografie i ogrzewano do 800°C w atmosferze powietrza. Wyniki pomiaru otrzymano w postaci derywatogramu.

Wyniki i analiza

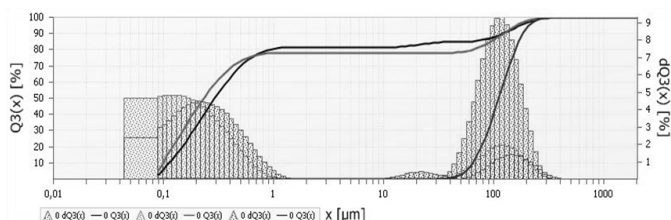
Badaniom poddano wybrane wodne dyspersje, które miały różne zawartości cieczy jonowej i SPC. Na rys. 1-4 przedstawiono rozkłady wielkości cząstek wybranego układu dyspersyjnego – dyspersji nr 4, zawierającej 2% mas. SPC Rokanol T18, 5% mas. cieczy jonowej azotanu (V) benzalkoniowego.



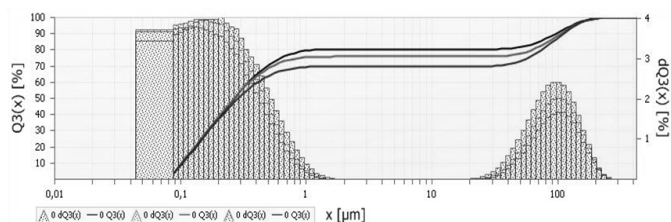
Rys.1. Rozkład wielkości cząstek dyspersji nr 4 po 1 dniu ekspozycji



Rys.2. Rozkład wielkości cząstek dyspersji nr 4 po 5 dniach ekspozycji



Rys.3. Rozkład wielkości cząstek dyspersji nr 4 po 7 dniach ekspozycji



Rys.4. Rozkład wielkości cząstek dyspersji nr 4 po 12 dniach ekspozycji

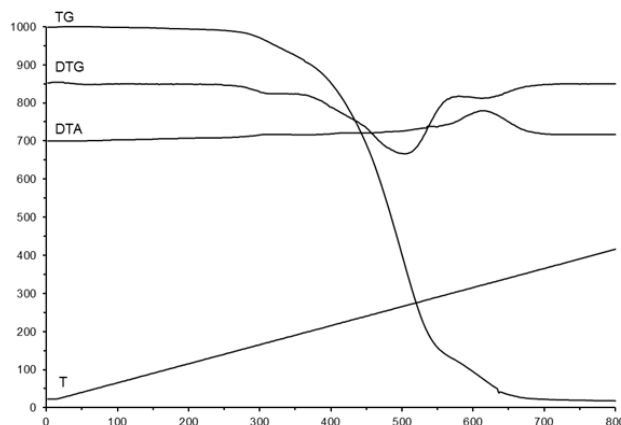
Do wyznaczenia wielkości cząstek dyspersji zastosowano optyczną metodę *Fraunhofera*. W tab. 5 przedstawiono średnią wielkość cząstek wybranej dyspersji nr 4 dla różnych czasów ekspozycji. Dyspersji nr 1 i 3 nie badano, ponieważ w trakcie ich przygotowania miała miejsce koagulacja. Dyspersje były gęste i mało stabilne.

Tab. 5. Średnie wielkości cząstek dyspersji nr 4

Czas Ekspozycji, [dni]	Średnia arytmetyczna rozkładu cząstek, [μm]	Średnia geometryczna rozkładu cząstek, [μm]
1 dzień	3,685	1,721
5 dzień	6,729	3,933
7 dzień	24,539	0,746
12 dzień	20,343	0,232

Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że w dyspersji nr 4 wraz ze wzrostem czasu ekspozycji wielkość cząstek wzrastała. Pierwsze zmiany wielkości cząstek następowały po 5 dniach. Po tym czasie widać było znaczny wzrost wielkości cząstek i stopniową destabilizację układu. Zachodziły wówczas procesy asocjacji i aglomeracji. Prawdopodobnie w układzie tworzyły się większe cząstki w formie miceli.

W celu określenia wyglądu powłok, a także określenia wpływu wzrostu temperatury na ich właściwości, wodne dyspersje naniesiono pędzlem na płytki stalowe i wysuszono w temperaturze 50°C. Otrzymane powłoki były przezroczyste i zabarwione na kolor brązowy. Dodatek cieczy jonowej spowodował zmianę barwy powłok, co ogranicza ich zastosowanie.



Rys. 5. Rozkład termiczny dyspersji nr 4

Próbkę ogrzano do temperatury 800 °C. Pierwsze zmiany pojawiły się w temperaturze ok. 500 °C (temperatura początku efektu). Wówczas nastąpiło jej spalanie. Proces przebiegał z maksymalną szybkością w temperaturze ok. 600 °C. Z kształtu piku wnioskować można, że zachodząca przemiana była egzotermiczna.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wielkości cząstek dyspersji można stwierdzić, że dodatki azotanu (V) benzalkoniowego, (*Rokanolu T-18*) oraz zagęszczacza poliuretanowego mają wpływ na zmiany wielkości cząstek dyspersji, a tym samym na jej stabilność.

Wraz ze wzrostem czasu ekspozycji wielkość cząstek dyspersji wzrasta. Pierwsze zmiany wielkości cząstek mają miejsce po 5 dniach ekspozycji. Po tym czasie następował znaczny wzrost wielkości cząstek i stopniowa destabilizacja dyspersji. W układzie prawdopodobnie tworzyły się większe cząstki w postaci miceli. Zachodziły także procesy asocjacji, aglomeracji i powolnej koalescencji.

Wzrost zawartości cieczy jonowej spowodował wzrost wielkości cząstek dyspersji i destabilizację układu dyspersyjnego.

Dyspersje akrylowe z dodatkiem *Rokanolu K-18* posiadały mniejszą wielkość cząstek. Środek powierzchniowo czynny *Rokanol T-18* okazał się gorszym emulgatorem. Wielkość cząstek dyspersji wzrastała już po 5 dniach ekspozycji.

Analiza termiczna wykazała, że rozkład próbek rozpoczynał się w przedziale temperatur 500÷550°C osiągając ekstremum w temperaturze 600÷650°C. Procesy przebiegały jednostajnie, dając efekt egzotermiczny.

Dyspersją o najmniejszej wielkości cząstek, a tym samym wysokiej stabilności był układ zawierający: 2% mas. *Rokanolu K18*, 3% mas. cieczy jonowej, bez zagęszczacza.

LITERATURA

Atkins P.W., (2012). *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa
 Azema N., (2006). Sedimentation behaviour study by three optical methods – granulometric and electrophoresis measurements, dispersion optical analyzer. *Powder Technol.*, 165, 133-139. DOI: 10.1016/j.powtec.2005.10.015
 Bandrowski J., Merta H., Ziolo J., (2001). *Sedymentacja zawiesin. Zasady i projektowanie*. Wyd. Pol. Śląskiej, Gliwice
 Karta charakterystyki: *Acronal LR 9014* (05.1015) <http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/FunctionalPolymers/info/BASF/PRD/30157491>
 Koch R., Noworyta A., (2006). *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa
 Kortylewska K., (2005). Badanie odporności powłok farb dyspersyjnych na szorowanie ma mokro. *Farby i Lakiery*, 2, 6-11
 Kuczyńska H., (2006). Rozwój farb wodorozcieńczalnych przyjaznych dla środowiska. *Farby i lakiery*, 1, 30-37
 Rużyńska E., Świetliczny M., (2009). *Polimery syntetyczne i materiały malarsko-lakiernicze w przemyśle drzewnym*. Wyd. SGGW, Warszawa
 Urban D., Takamura K., (2002). *Polymer dispersions and their industrial applications*, Wiley-VCH, New York