

Anna ZALEWSKA, Joanna KOWALIK, Michał MRUGOWSKI

e-mail: anna.zalewska@utp.edu.pl

Zakład Chemii Materiałów i Powłok Ochronnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,  
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

## Badanie wielkości cząstek kompozycji lakierowej metodą laserową

### Wstęp

Leki w postaci emulsji, aerozoli czy maści, kremy kosmetyczne, środki spożywcze, koloidy glebowe, pigmenty w farbach itp. tworzą układy dyspersyjne. W celu utrzymania ich stabilności i zachowania pierwotnych właściwości mimo upływu czasu stosuje się stabilizatory. Zaliczyć do nich można środki powierzchniowo czynne (SPC) oraz zagęszczacze. Obserwacja zjawisk destabilizacji zachodzących w układzie dyspersyjnym na skutek zmiany parametrów poszczególnych składników umożliwia prawidłowy dobór stabilizatora

Znanych jest wiele sposobów pomiaru wielkości cząstek, a znaczącym wydarzeniem w określaniu rozmiarów cząstek było zbadanie wielkości nanostruktur. Rozwój tych badań pozwolił również na lepsze określenie wielkości cząstek koloidalnych [Czechowski, 2011; Baliński, 2015]. W latach 50. zastosowano licznik Coultera. Opracowano również metodę polegającą na pomiarze zmiany oporu elektrycznego [Colver i in., 2008; Baliński, 2015]. Obserwowanie cząstek układu dyspersyjnego możliwe jest dzięki wykorzystaniu transmisyjnego i scanningowego mikroskopu elektronowego [Quardokus i in., 2014].

Jedną z podstawowych metod stosowanych od 25 lat do określania rozkładu wielkości cząstek jest zjawisko dyfrakcji światła. W pierwszych analizatorach wykorzystywana była dyfrakcja Fraunhofera [Ryzak i in., 2009]. Współcześnie wykorzystuje się dyfrakcję laserową, gdyż odznacza się ona powtarzalnością badań oraz szerokim zakresem pomiarowym przy krótkim czasie analizy. Technika ta jest zastosowana w aparacie *Analysette 22 MicroTec Plus* firmy *Fritsch*.

Celem pracy było zbadanie wielkości cząstek kompozycji lakierowej złożonej z akrylowej dyspersji kopolimerowej o nazwie handlowej *Acrilem AS 140*. Dyspersję tę stabilizowano za pomocą dwóch środków powierzchniowo czynnych: *Rokanol L10/80* i *Rokanol T-18*. Do każdej próby zastosowano również nieorganiczny zagęszczacz *Bentonit*. Badania prowadzone były w celu wytypowania środka powierzchniowo czynnego o najlepszych właściwościach stabilizujących. Sprawdzone także, jak zmiana parametrów pomiarowych wpływa na średnią wielkość cząstek układu.

### Badania doświadczalne

#### Materiały i substancje pomocnicze

Do badań zastosowano następujące materiały:

- żywicę akrylową wodorocieczną *Acrilem AS 140*, firmy *BASF Polska Sp. z o.o.* – termoplastyczna, drobnoziarnista żywica o gęstości 1 g/cm<sup>3</sup>, pH 6,8, lepkości 115 mPas, o niskiej zawartości lotnych związków organicznych [Karta charakterystyki: *Acrilem AS 140*]
- niejonowy środek powierzchniowo czynny *Rokanol L10/80*, firmy *PCC Rokita S.A.*, Brzeg Dolny – etoksylogowany alkohol laurylowym o gęstości 1,2 g/cm<sup>3</sup>, pH 5,2 [Karta charakterystyki: *Rokanol L10/80*]
- niejonowy środek powierzchniowo czynny *Rokanol T-18*, firmy *PCC Rokita S.A.*, Brzeg Dolny – etoksylogowany alkohol naturalny o gęstości 0,97 g/cm<sup>3</sup>, pH 5,7 [Karta charakterystyki: *Rokanol T-18*]
- zagęszczacz nieorganiczny *Bentonit*, produkt *Zakładów Górniczo-Metalowych Zębiec S.A.* – minerał o barwie brązowej, gęstości 2,45 g/cm<sup>3</sup>, pH 4÷6 [Karta charakterystyki: *Bentonit*].

#### Przygotowanie kompozycji lakierowej

Do naczynia homogenizatora wprowadzono 100 cm<sup>3</sup> roztworu polimeru *Acrilem AS140* z zawartością kolejno 2, 4, 6, 8, 10% mas.

środka powierzchniowo czynnego *Rokanol L10/80* lub *Rokanol T-18* oraz stałą ilością zagęszczacza, 0,5 g *Bentonitu*. Dyspergowanie wykonano za pomocą homogenizatora laboratoryjnego typu *IKA-Ultra-Turrax T-25* z mieszadłem typu *IKA-S25N-18G* o prędkości obrotów mieszadła 2,5÷3 tys. obr/min., w ciągu 20 minut [Huck-Iriart, 2014].

#### Badanie wielkości cząstek

Badania wielkości cząstek wykonano metodą na mokro, na układach zaraz po ich przygotowaniu oraz po 5, 12 i 30 dniach ekspozycji. Dozowane próbki wprowadzono do komory pomiarowej, w której znajdowała się ciecz dyspergująca, do momentu uzyskania odpowiedniej absorpcji strumienia (Rys.1).



Rys. 1. *Fritsch Analysette 22 MicroTec Plus* w trakcie pomiarów

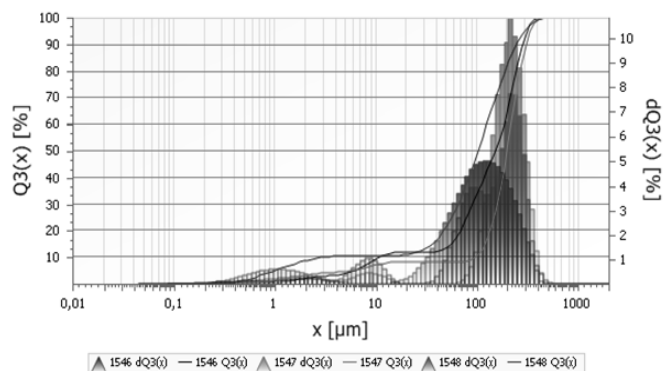
Badane kompozycje poddane były trzykrotnej dyfrakcji laserowej. Średnia wielkość cząstek układów wyliczona została po jednonimutowej analizie. Pomiar przeprowadzono przy dwóch różnych ustawieniach parametrów pomiaru, którymi były: ultradźwięki, pompa oraz zakres pomiaru.

Do opracowania wyników rozkładu wielkości cząstek wykorzystano teorię *Franhofer* stosowaną w przypadku cząstek większych, których średnica jest co najmniej około 40-krotnie większa od długości fali światła, czyli powyżej 50 μm. Metoda jest odpowiednia do pomiaru wielkości aż do dolnego zakresu milimetrowego, ponieważ dla dużych cząsteczek odchylenie światła występuje głównie przez ugięcie. Nie ma również konieczności podawania optycznych parametrów badanych cząstek [Ma i in., 2000].

Rozkład uziarnienia zarejestrowany dla kopolimeru *Acrilem AS140* z 10% *Rokanolem L10/80* i stałą ilością zagęszczacza przedstawiono na rys. 2.

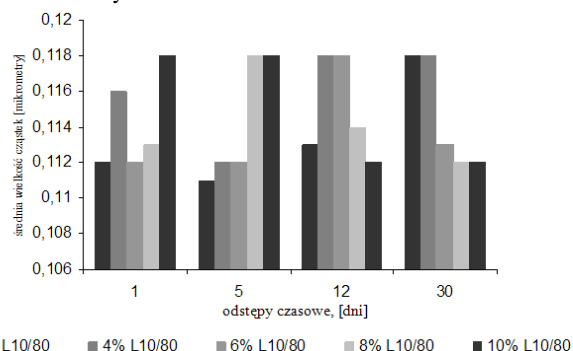
### Wyniki i dyskusja

Dyspergowanie w wodzie roztworu kopolimeru akrylowego z udziałem SPC oraz nieorganicznego zagęszczacza prowadzi do powstania koloidalnego układu dyspersyjnego składającego się z cząstek, które w swoim jądrze zawierają kopolimer. Warstewki adsorpcyjne określają stabilność sedymentacyjną i agregacyjną takiego układu. Zapewne wewnątrz układu dyspersyjnego przebiegają procesy asocjacji i koalescencji cząstek micelarnych. Mogą tworzyć się aglomeraty cząstek badanej dyspersji z różną ilością pochłoniętej fazy wodnej. Zjawiska te mają wpływ na destabilizację cząstek w układzie dyspersyjnym. Po określonym czasie w układzie ustala się stan równowagi sedymentacyjnej. Polega on na tym, że objętości i składy utworzonych faz nie ulegają zmianie.



Rys. 2. Rozkład uziarnienia przykładowej próbki: Acrylicem AS140, Rokanol L10/80 10%, 12 dzień pomiaru

Analiza wielkości cząstek w czterech różnych odstępach czasowych pozwoliła na zaobserwowanie zmian zachodzących w układzie dyspersyjnym. Istotna jest także ilość zastosowanego środka powierzchniowo czynnego. Zróżnicowane wartości mogą wskazywać na destabilizację układu. W przeważających przypadkach średnia wielkość cząstek w drugim dniu pomiaru maleje, a po piątym dniu rośnie. Wartości średnich wielkości cząstek ponownie zmniejszają się po miesiącu ekspozycji układu. Nieco odmiennie przedstawiają się wyniki dla dyspersji, dla których zastosowano ultradźwięki. Rozbijają one cząstki na mniejsze i znacząco maleje wartość ich średnich wielkości. Niezależnie od dnia pomiaru rozmiary cząstek przyjmują podobne wartości około 0,11  $\mu\text{m}$ . Dane te są porównywalne dla dwóch użytych SPC. Na podstawie uzyskanych wyników sporządzono wykres zależności wielkości cząstek od czasu ekspozycji. Przykładowe wartości dla jednego SPC z badanych układów przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Średnie wielkości cząstek dyspersji stabilizowanej Rokanolem L-10/80 i Bentonitem - nieorganicznym zagęszczaczem

Najlepszą stabilnością spośród przebadanych układów charakteryzowała się dyspersja zawierająca 6% *Rokanolu L10/80*, dla której we wszystkich dniach pomiaru zauważyć można niemal identyczną wielkość cząstek. Bardzo podobne zależności uzyskano dla drugiego środka powierzchniowo czynnego *Rokanolu T18*, o 8% zawartości w układzie. Po przeanalizowaniu zamieszczonych w tab.1 można stwierdzić, że optymalnym stężeniem dla utrzymania jak najlepszej stabilności dyspersji było zastosowanie 6% SPC *Rokanolu L10/80* oraz 6% SPC *Rokanolu T18*.

## Wnioski

Zastosowana dyfrakcja laserowa (wykorzystana w *Analyssete 22 MicroTec Plus* firmy *Frisch*) jest bardzo dobrą techniką określania wielkości cząstek dyspersji kopolimerowych.

Środkiem powierzchniowo czynnym, przy którym dyspersja *Acrylicem AS 140* wykazała największą stabilność okazał się 6% *Rokanol L10/80* oraz *Rokanol T18*. Badana próbka o 6% zawartości SPC w ciągu 30 dni wykazywała największą stabilność średnich wielkości cząstek.

Tab. 1. Średnie wielkości cząstek dyspersji zmierzone po upływie kolejnych dni, przy zastosowaniu zakresu pomiarowego 0,08-2000  $\mu\text{m}$

Stężenie SPC, [%]	Czas, [dni]	<i>Rokanol L10/80</i>		<i>Rokanol T18</i>	
		Średnia wielkość cząstek, [ $\mu\text{m}$ ]	Absorpcja strumienia, [%]	Średnia wielkość cząstek, [ $\mu\text{m}$ ]	Absorpcja strumienia, [%]
2	1	215	10	395	12
	5	179	15	98	19
	12	395	12	112	13
	30	145	16	118	14
4	1	176	11	395	21
	5	154	16	149	28
	12	163	17	119	16
	30	107	7	109	11
6	1	176	12	396	17
	5	154	10	202	22
	12	163	20	138	11
	30	107	16	196	5
8	1	222	8	127	12
	5	112	11	100	14
	12	205	15	182	13
	30	126	8	169	9
10	1	207	12	165	11
	5	108	11	178	10
	12	100	7	393	10
	30	116	22	286	6

Analiza wyników dowiodła, że surfaktant *Rokanol L10/80* znacznie lepiej stabilizował układ niż *Rokanol T-18*.

Ponadto przeprowadzone badania potwierdziły, iż dobór odpowiednich parametrów, tj.: włączenie i intensywność ultradźwięków oraz pompy wpływają na wielkość cząstek.

Kopolimer akrylowy *Acrylicem AS 140* ma tendencję do tworzenia agregatów i asocjacji cząstek, czego dowodem są różnice w rozkładzie wielkości cząstek badanych układów.

## LITERATURA

- Baliński A., (2013). Podstawowe zagadnienia związane z pomiarem wielkości i rozkładu wielkości cząstek. *Prace Inst. Odlewnictwa*, 53(1), 3-12
- Colver P., Colard C., Bon S., 2008, Multilayered nanocomposite polymer colloids using emulsion polymerization stabilized by solid particles, *J. Am. Chem. Soc.*, 130(50), 16850-16851. DOI: 10.1021/ja807242k
- Czechowski K., Wronska, I., 2011, Powłoki nanostrukturalne na narzędzia skrawające. *Mechanik*, 84(12), 964-967
- Huck-Iriart C., Rincón-Cardona J.A., Herrera M.L., (2014). Stability of whey protein concentrate/sunflower oil emulsions as affected by sucrose and xanthan gumfood. *Bioprocess Technol.*, 7, 2646-2656, DOI10.1007/s11947-014-1290-
- Karta charakterystyki: *Acrylicem AS 140* (12.2015) <https://www.ulprospector.com/en/eu/Coatings/Detail/341/66996/ACRILEM-AS140>
- Karta charakterystyki: *Bentonit* (03.2016) <http://www.zebiec.pl/oferta/produkcja-przerobcza/bentonity>
- Karta charakterystyki: *Rokanol L10/80* (02.2016) <https://www.products.pcc.eu/pl/id/244648/rokanol-11080/>
- Karta charakterystyki: *Rokanol T18* (02.2016) <https://www.products.pcc.eu/pl/id/9152/rokanol-t18/>
- Makarewicz E., (2009). *Stabilizacja i reologia polimerycznych układów dyspersyjnych*. Wyd. UTP, Bydgoszcz
- Ma Z., Merkus H., G., Smet J., Heffels C., Scarlett B., (2000). New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape. *Powder Technol.*, 111, 66-78. DOI: 10.1016/S0032-5910(00)00242-4
- Quardokus R., Wasio N., Kande S. (2014). The scanning therman microscope: a model scanning probe instrument for hands-on activities, *J. Chem. Educ.*, 91 (2), 246-250, DOI: 10.1021/ed300751e
- Ryżak M., Bartmiński P., Bieganski A., (2009). Metody wyznaczania rozkładu granulometrycznego gleb mineralnych. *Acta Agroph., Rozprawy i Monografie 4, nr 1757*