



## Polielektrolity anionowe jako efektywne środki zagęszczające wodnych dyspersji kopolimerów akrylowych\*

Elżbieta Ehrenfeld\*\*  
Karina Gaj\*\*  
Łukasz Depczyński\*\*

*W pracy przedstawiono wyniki badań efektywności zagęszczania wodnych dyspersji kopolimerów akrylowych za pomocą polielektrolitów opartych na monomerach akrylowych, metakrylowych i winylowych, produkowanych w Oddziale Zamiejscowym Kauczuków i Tworzyw Winyłowych w Oświęcimiu Instytutu IMPiB.*

**Słowa kluczowe:** polielektrolity, zagęstnik, lepkość

## Anion polyelectrolytes as effective agents thickening water dispersion of acrylic polymers

*In this paper were presented results of investigations thickening effectivity water dispersion of acrylic polymers with the aid of polyelectrolytes based on acrylic, methacrylate and vinyl monomers, produced in Department of Rubber and Vinyl Plastics in Oświęcim of Institute IMPiB.*

**Key words:** polyelectrolytes, thickener, viscosity

### 1. Wstęp

Polielektrolity są związkami wielkocząsteczkowymi, które zawierają w makrołańcuchach jony lub grupy funkcyjne zdolne do jonizacji.

W zależności od tego, czy jon połączony z makrocząsteczką posiada ładunek ujemny czy dodatni, różniamy polielektrolity anionowe (polikwasy) lub polielektrolity kationowe (polizasady). Makrocząsteczki zawierające obydwa rodzaje tych grup nazywamy poli-amfolitami.

Należy zaznaczyć, że polielektrolity zawierające grupy jonowe są zdolne do jonizacji tylko w obecności rozpuszczalników polarnych (np. wody, alkoholi). Woda jest ich najlepszym i najważniejszym z praktycznego punktu widzenia rozpuszczalnikiem. Podczas rozpuszczania w wodzie roztworu elektrolitu łańcuchy polimeru prostują się pod wpływem odpychania się jednakowo naładowanych ładunków rozmieszczonych wzdłuż makrocząsteczek. To charakterystyczne dla polielektrolitów zjawisko, określone mianem efektu polielektrolitowego, decydująco wpływa na właściwości roztworów oraz powstających z nich materiałów adhe-

zyjnych i powłokowych [1, 2]. Z efektem polielektrolitowym związany jest przede wszystkim wzrost lepkości układów wodnych, tzw. zagęszczanie, które wykorzystywane jest w różnych dziedzinach, takich jak przemysł spożywczy, kosmetyczny, farmaceutyczny, przy produkcji farb dyspersyjnych, klejów, zapraw stosowanych w budownictwie.

Ogólnie przyjmuje się, że rolę zagęstnika pełnią mogą substancje wielkocząsteczkowe pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, rozpuszczalne w wodzie, mające zdolność znacznego podwyższenia lepkości układu wodnego, przy stężeniach nieprzekraczających na ogół wartości 2% wag. Warunek ten spełniają polimery hydrofilowe, których makrocząsteczki przyjmują w roztworach wodnych kształt względnie rozprostowanego łańcucha, np. eterowe pochodne celulozy lub anionowe polimery i kopolimery akrylowe [3].

Polimery anionowe i kopolimery akrylowe spełniające rolę środków zagęszczających otrzymywane są techniką polimeryzacji emulsyjnej [6-13]. Przy ich syntezie mieszanina monomerów jest tak dobierana, aby osiągnięta została równowaga między naturą hydrofilową monomeru, np. kwasu karboksylowego (takiego jak kwas akrylowy lub kwas metakrylowy), i hydrofobowych alkilo(met)akrylowych monomerów, takich jak metakrylan metylu, akrylan etylu, akrylan butylu lub ich mieszaniny. Otrzymane w ten sposób dyspersje kopolimerów akrylowych bogate w grupy karboksylowe są określane jako pęczniejące w środowisku alkalicz-

\* Referat wygłoszony na IX Konferencji OZ KiTW, 23-24.10.2008, Szczyrk

\*\* Oddział Zamiejscowy Kauczuków i Tworzyw Winyłowych w Oświęcimiu





nym akrylowe zagęstniki, które pęcznią wyraźnie ze wzrostem pH powyżej punktu neutralizacji. Istotnymi czynnikami są właściwy dobór monomeru karboksylowego, a szczególnie kwasu akrylowego lub/i kwasu metakrylowego oraz ilości tego kwasu, a także jego rozkład w cząsteczkach lateksu, a więc dobór rozproszonego w wodzie polimeru i ośrodka rozpraszającego – wody.

Ważną rolę odgrywa temperatura zeszklenia  $T_g$  samego polimeru akrylowego. I tak miękki kopolimer o małej wartości  $T_g$  pęcznieje łatwiej niż twardy, sztywny polimer o wyższej temperaturze zeszklenia.

Aktywność zagęstnika akrylowego przechodzi przez maksimum ze wzrostem pH i wzrostem zawartości kwasu. Maksimum lepkości jest osiągane przy optymalnym pęcznieniu cząstek. Jeśli pH ciągle wzrasta lub ilość kwasu pozostaje zbyt duża, cząstki dyspersji ulegają częściowemu rozpuszczeniu i obniża się aktywność zagęszczania. Można temu zapobiec prowadząc kontrolowane sieciowanie polimeru, co pozwala na zwiększenie ilości kwasu bez równoczesnego wzrostu rozpuszczalności.

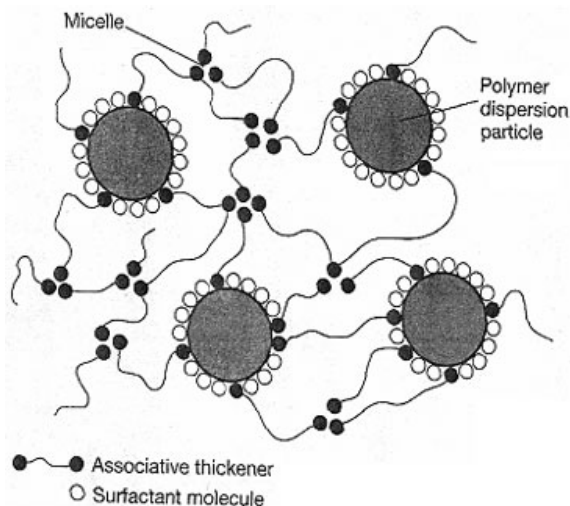
Na właściwości zagęszczające wpływa także ciężar cząsteczkowy polimeru akrylowego. Ogólnie ze wzrostem jego ciężaru cząsteczkowego wzrasta efektywność zagęszczania, jednak w praktycznym zastosowaniu, np. przy wyrobie farb dyspersyjnych, może przy zbyt dużym ciężarze cząsteczkowym nastąpić niepożądana flokulacja fazy zdyspergowanej. Dla zagęstników akrylowych (niesieciowanych) ciężar cząsteczkowy mieści się w zakresie  $1 \times 10^5 - 2 \times 10^6$ .

Od lat 80. zostały wprowadzone na rynek tzw. asocjacyjne hydrofobowe zagęstniki akrylowe, które otrzymywane są metodą kopolimeryzacji hydrofilowych monomerów akrylowych (kwas akrylowy, akrylamid) z monomerami hydrofobowymi, takimi jak N-alkiloakrylamidy, dłuższe  $\alpha$ -olefiny, inne monomery akrylowe lub winylowe [3].

Najczęściej stosowaną metodą wprowadzania grup hydrofobowych do zagęstników akrylowych jest stosowanie w syntezie niejonowego środka powierzchniowo-czynnego typu długocząsteczkowego alkiloetoksylowanego alkoholu tłuszczowego zawierającego co najmniej 10 połączeń tlenu etylenu. Zagęstniki te są pęczniącymi w środowisku alkalicznym emulsjami, które dzięki zawartości grup hydrofobowych w makrocząsteczce mają zdolność do adsorpcji na powierzchni cząstek spoiwa i tworzenia asocjacyjnych kompleksów w fazie wodnej. Efektem tego działania jest wzrost lepkości farb przy umiarkowanych i wysokich szybkościach ścinania [4]. Ogólnie lepkość farb z dodatkiem zagęstników asocjacyjnych w mniejszym stopniu zależy od wielkości sił ścinających niż lepkość farb zagęszczonych klasycznymi środkami zagęszczającymi.

Na rys.1 przedstawiono schematyczny obraz aktywności asocjacyjnej zagęstnika [4].

W praktyce rola zagęstnika przy wyrobie farb dyspersyjnych sprowadza się nie tylko do samego zagęszczania dyspersji, ale także do nadania wyrobom korzystnych właściwości reologicznych przy ich nakładaniu



Rys. 1. Obraz aktywności asocjacyjnej zagęstnika  
Fig. 1. Image association activities thickener

na podłoże oraz do polepszenia stabilności podczas sporządzania i składowania wyrobu.

Zastosowanie zagęstnika na etapie sporządzania farby ma na celu:

- zapewnienie optymalnej lepkości farby zgodnie z wymaganiami stawianymi przez użytkownika, wynikającymi ze stosowanej techniki nakładania na podłoże,
- zapewnienie dostatecznej efektywności zagęszczania przy małej ilości dodatku, aby nie pogarszać końcowych właściwości filmu, np. odporności na wodę,
- zabezpieczenie przed niepożądaną flokulacją zdyspergowanej fazy komponentów podczas sporządzania, magazynowania i stosowania wyrobu.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały

W pracy przedstawiono wyniki badań efektywności zagęszczania dyspersji polimerowych przez dodatek anionowych polielektrolitów polimerów akrylowych, opracowanych i wdrożonych do produkcji w Oddziale Zamiejscowym Kauczuków i Tworzyw Winylowych w Oświęcimiu.

Obecnie produkowane są polielektrolity anionowe polimerów akrylowych o nazwach handlowych:

- Polies – będący wodnym roztworem średniczącej soli sodowej kwasu polimetakrylowego,
- Zagęstnik Z-17 – stanowiący wodną emulsję kopolimeru metakrylowo-akrylowego z udziałem kwasu akrylowego, otrzymaną w obecności emulgatora anionowego,
- Zagęstnik T – będący wodną emulsją kopolimeru akrylowo-metakrylowego z udziałem kwasu metakrylowego i amidowych środków modyfikujących, otrzymaną w obecności mieszaniny emulgatorów anionowego i niejonowego.





Niektóre właściwości produkowanych polielektrolitów anionowych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe właściwości stosowanych zagęstników

Table 1. Basic thickeners properties

Nazwa handlowa	pH	sucha substancja [% wag.]	lepkość B <sub>4/20</sub> [mPas]	liczba kwasowa [mg KOH/g]
Z-17	3,7	30	20	90-92
T	3,2	27	20	218-220
POLIES	9,6	23	2560	-

Efektywność zagęszczania oceniano prowadząc testy zagęszczania wodnych dyspersji kopolimerów akrylowych i akrylowo-styrenowych typu:

- DAD/M – dyspersja wodna kopolimeru akrylowo-styrenowego,
- IWK-M – dyspersja wodna kopolimeru akrylowego,
- IWK-T – dyspersja wodna kopolimeru akrylowego,
- Mt-118M – dyspersja wodna kopolimeru akrylowego.

Zagęszczane dyspersje kopolimerów akrylowych są otrzymywane w obecności anionowych środków powierzchniowo-czynnych i charakteryzują się zróżnicowanymi wartościami temperatury zeszklenia ( $T_g$ ), temperatury tworzenia filmu (MTTF) i kierunkami zastosowania. W większości wykorzystywane są do sporządzania wodorozcieńczalnych wyrobów lakierowych na drewno. Podstawowe właściwości stosowanych dyspersji przed i po alkalizacji podano w tabeli 2.

Alkalizację do pH 8,5 – 9,0 prowadzono za pomocą aminy organicznej izopropylodimetyloaminy AMT 90 lub 26-proc. roztworu amoniaku.

Tabela 2. Podstawowe właściwości używanych dyspersji

Table 2. Basic dispersions properties

Nazwa handlowa	pH	pH (po alkalizacji)	sucha substancja [% wag.]	B <sub>4/20</sub> [mPas] (wyjściowe)	B <sub>4/20</sub> [mPas] (po alkalizacji)
DAD/M	6,8	8,8	43	630	1030
IWK/M	4,1	8,6	46	80	750
IWK/T	4,4	8,6	43	1120	2530
Mt-118M	5,9	8,8	48	80	90

## 2.2. Aparatura

Do pomiaru zmian lepkości w zależności od szybkości ścinania stosowano wiskozymetr rotacyjny z ru-

chomym wałkiem typu RHEOTEST 2.1, złożony z dwóch zasadniczych elementów – wiskozymetru i miernika. Podczas oznaczania używano układu pomiarowego S<sub>2</sub>, a ilość badanej substancji wynosiła około 30 cm<sup>3</sup>.

Do oznaczenia stabilności lepkości w czasie zastosowano wiskozymetr BROOKFIELD DV-II+ wyposażony we wrzeciona tarczowe oznaczone nr 4, 6, 7, przy prędkościach ścinania 10, 20, 50 obr/min.

## 2.3. Kontrola analityczna

Właściwości dyspersji oraz zagęstników określono metodami zgodnymi z odpowiednimi normami:

- Wartość pH – wg PN-ISO 1148
- Zawartość suchej substancji – wg PN-EN 827
- Lepkość za pomocą wiskozymetru Rheotest 2.1 – wg PN-ISO 3219
- Lepkość za pomocą wiskozymetru Brookfield DV-II+ – wg PN-ISO 2555
- Liczbę kwasową – wg PN-C-81509:1989

## 2.4. Metodyka badania

Skuteczność stosowanych zagęstników oceniono w aspekcie efektywności zagęszczania wybranych dyspersji polimerowych. W celu oceny wpływu ilości dodanego zagęstnika na lepkość końcową i stabilność lepkości dyspersji sporządzono roztwory o różnej zawartości zagęstnika, a mianowicie 0,5% wag., 1% wag., 2% wag.

Po dokładnym wymieszaniu oznaczono lepkość mieszaniny po czasie 15 min, 1 h oraz 24 h, stosując wiskozymetr Brookfield DV-II+.

Kolejnym etapem badań było określenie zmian lepkości w miarę wzrostu prędkości ścinania za pomocą wiskozymetru rotacyjnego Rheotest 2.1.

## 3. Omówienie wyników badań

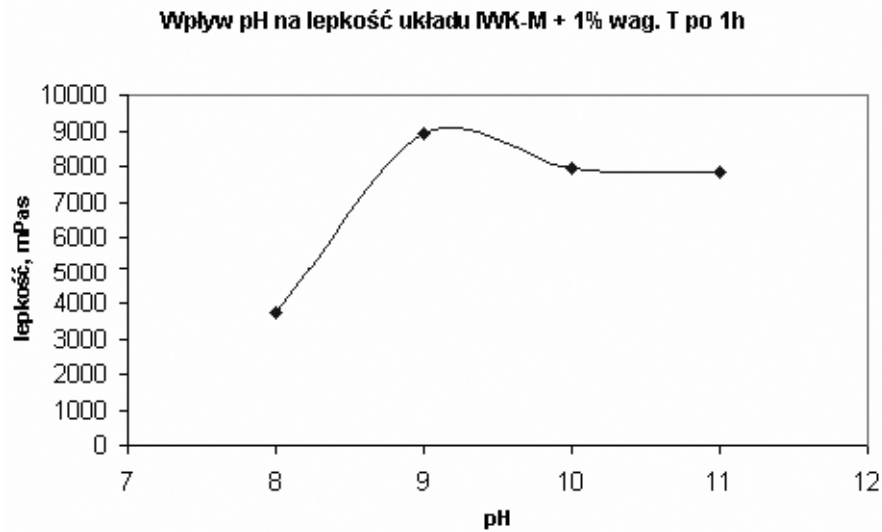
Na rysunkach 2 – 4 przedstawiono wpływ pH dyspersji IWK-M i IWK-T zawierających 1% wag. Zagęstnika T lub Zagęstnika Z – 17 na ich lepkość. Alkalizację dyspersji prowadzono 26-proc. wodnym roztworem amoniaku.

Na podstawie zmian krzywych lepkości od pH (rys. 2 – 4) można stwierdzić, że optymalną lepkość zagęszczonych układów uzyskiwano przy alkalizacji dyspersji akrylowej IWK-M do pH około 9,0, a IWK-T do pH około 10,0. Zależność ta była podobna zarówno dla Zagęstnika T, jak i Z – 17.

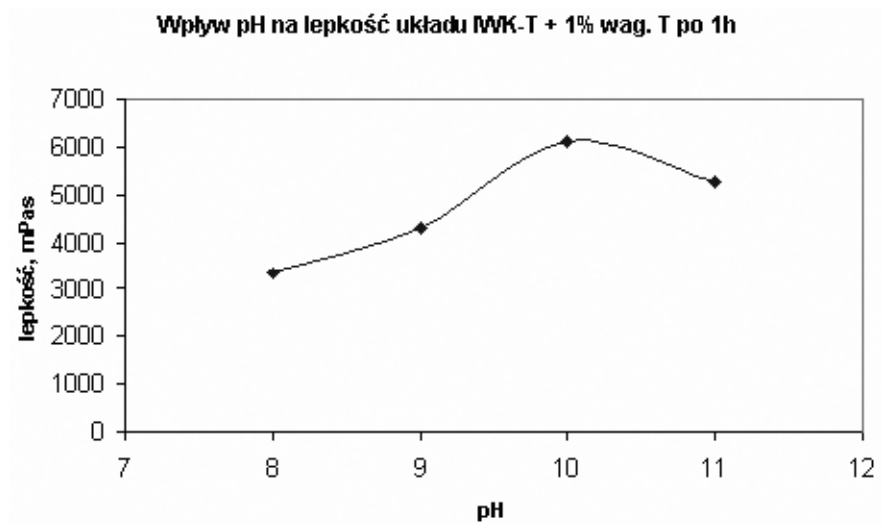
Przy ustalonym stopniu alkalizacji do pH 9,0 prowadzono zagęszczanie dyspersji kopolimerów akrylowych typu IWK-M i IWK-T różnymi ilościami Zagęstnika T, od 0,1 do 2,0% wag.

Wyniki przedstawione na rysunkach 5 i 6 potwierdzają zależność wzrostu lepkości od zwiększania ilości

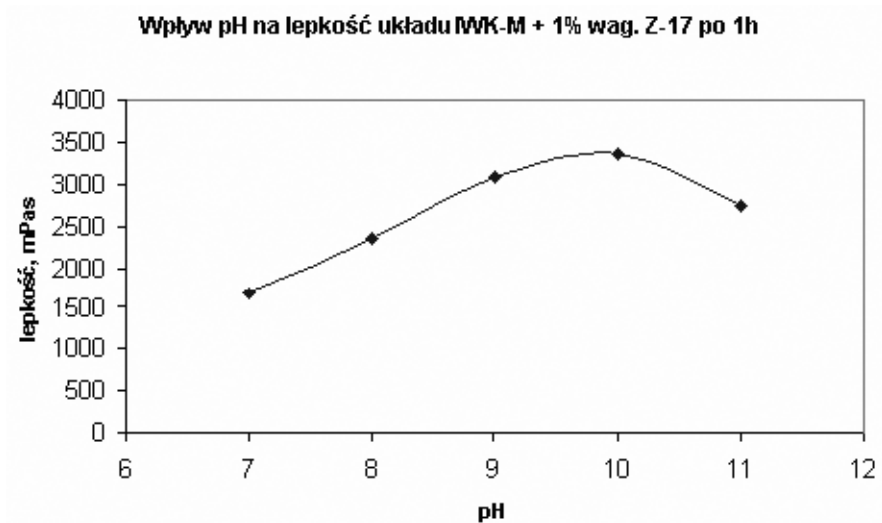




Rys. 2. Zmiana lepkości alkaliczowanej dyspersji IWK-M zawierającej 1% zagęstnika T (oznaczenie po 1 h)  
Fig. 2. Change of viscosity alkalized dispersion IWK-M with content of 1% thickener T (after 1 hour)

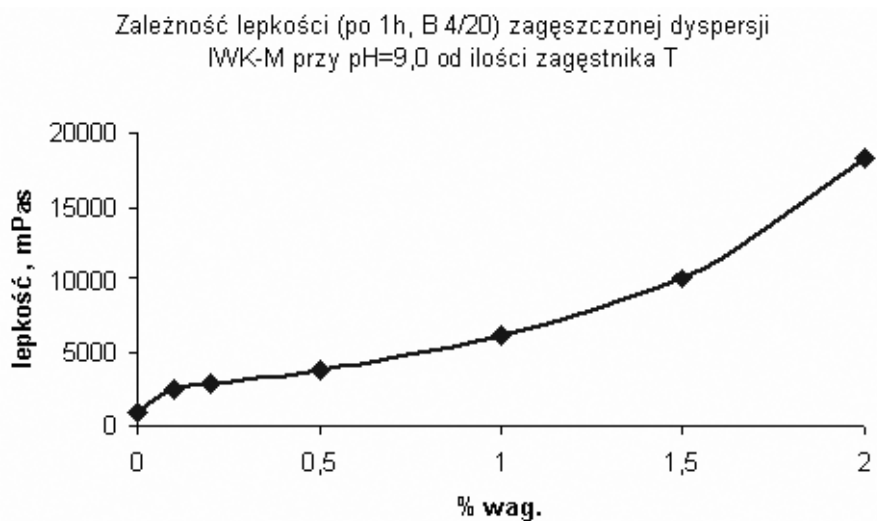


Rys. 3. Zmiana lepkości alkaliczowanej dyspersji IWK-T zawierającej 1% zagęstnika T (oznaczenie po 1 h)  
Fig. 3. Change of viscosity alkalized dispersion IWK-T with content of 1% thickener T (after 1 hour)

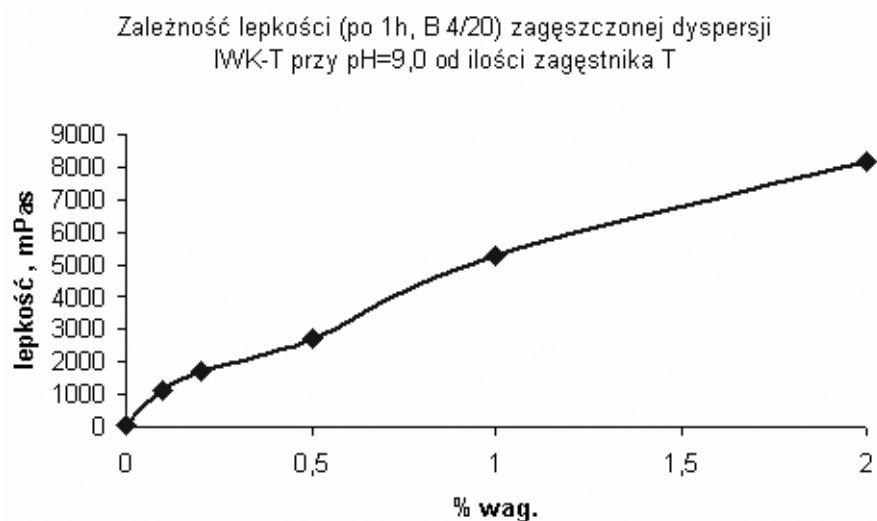


Rys. 4. Zmiana lepkości alkaliczowanej dyspersji IWK-M zawierającej 1% zagęstnika Z-17 (oznaczenie po 1 h, B<sub>4/20</sub>)  
Fig. 4. Change of viscosity alkalized dispersion IWK-M with content of 1% thickener Z-17 (after 1 hour)

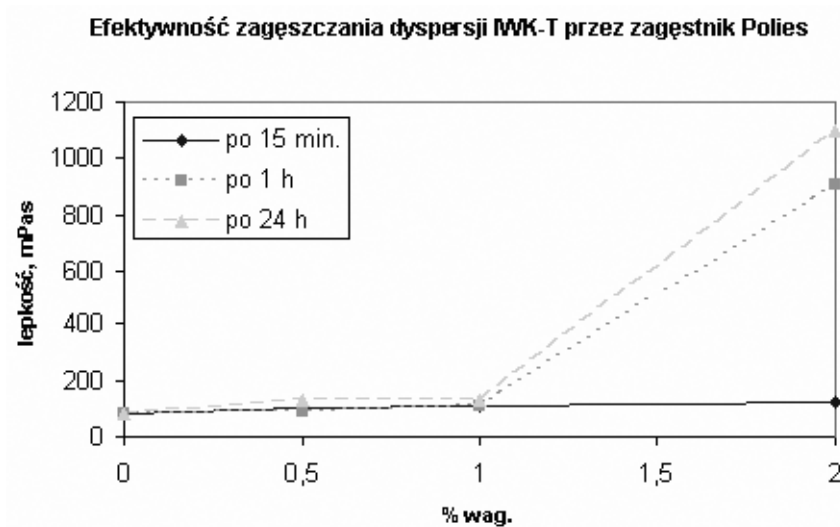




Rys. 5. Zależność lepkości zagęszczonej dyspersji IWK-M od ilości zagęstnika T  
 Fig. 5. Dependence of viscosity condensed dispersion IWK-M from amount thickener T

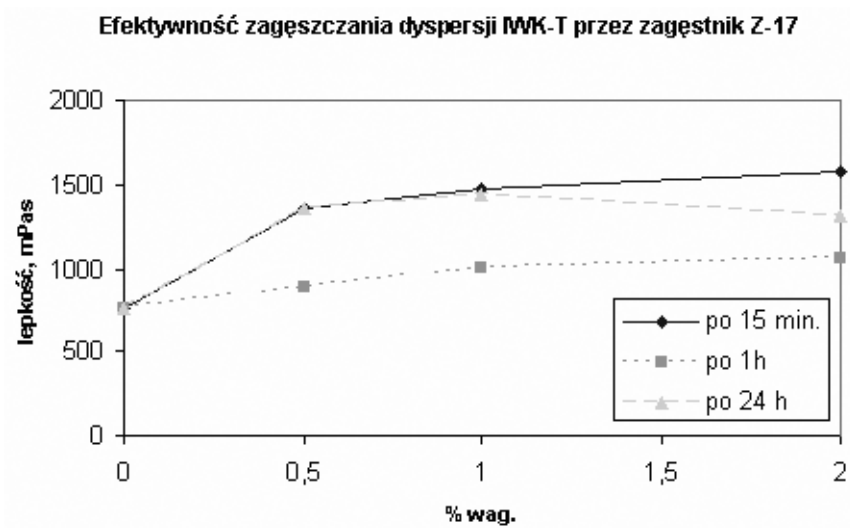


Rys. 6. Zależność lepkości zagęszczonej dyspersji IWK-T od ilości zagęstnika T  
 Fig. 6. Dependence of viscosity condensed dispersion IWK-T from amount thickener T

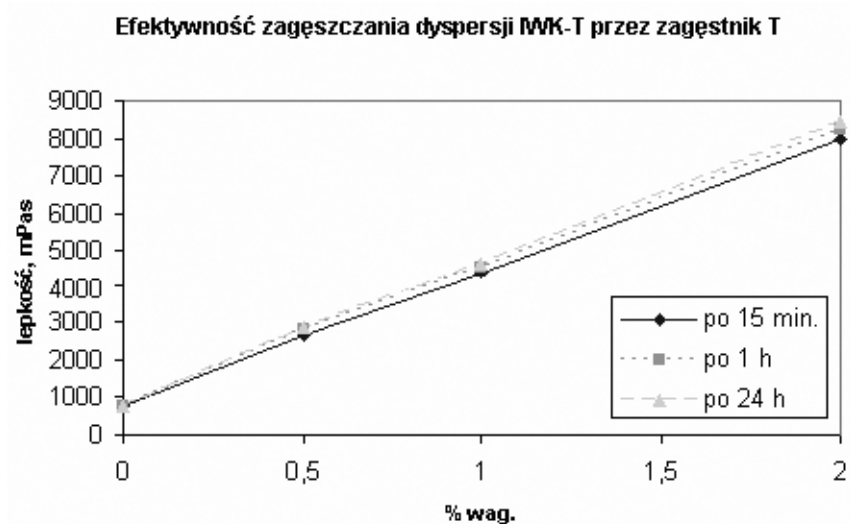


Rys. 7. Efektywność zagęszczania dyspersji IWK-T przez zagęstnik Polies  
 Fig. 7. Efficiency of condensing dispersion IWK-T by thickener Polies

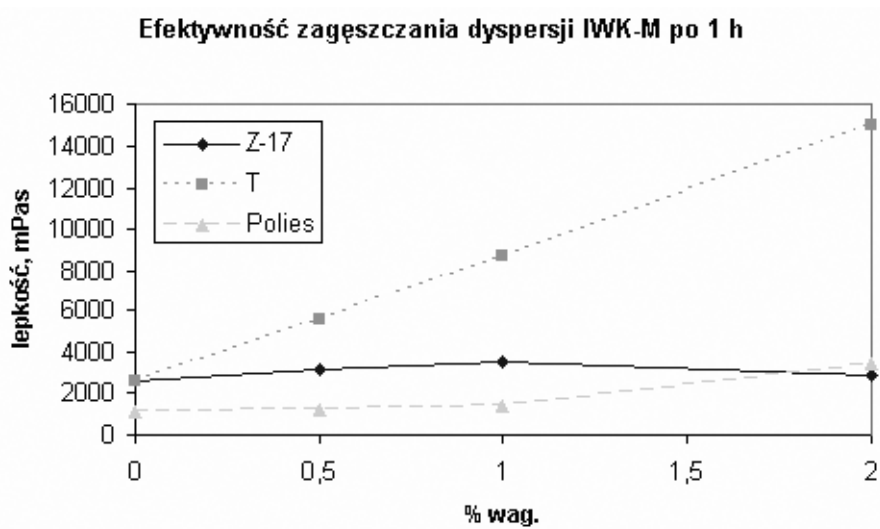




Rys. 8. Efektywność zagęszczania dyspersji IWK-T przez zagęstnik Z-17  
Fig. 8. Efficiency of condensing dispersion IWK-T by thickener Z-17

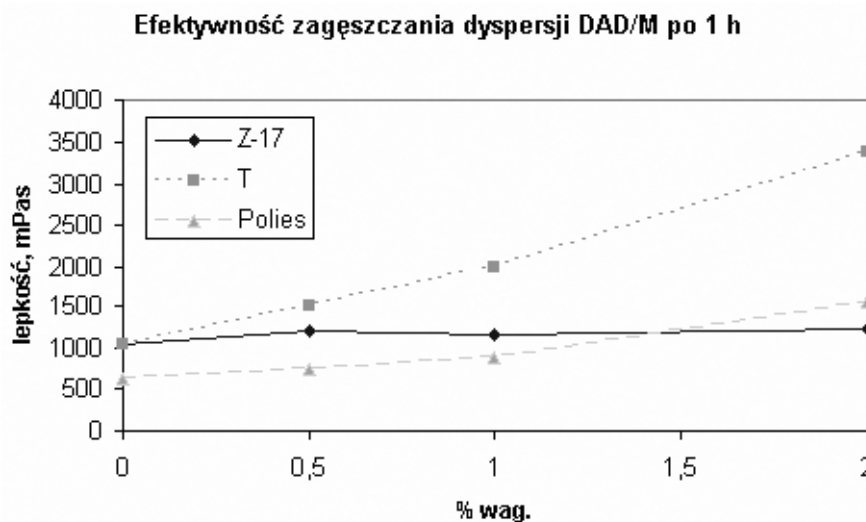


Rys. 9. Efektywność zagęszczania dyspersji IWK-T przez zagęstnik T  
Fig. 9. Efficiency of condensing dispersion IWK-T by thickener T

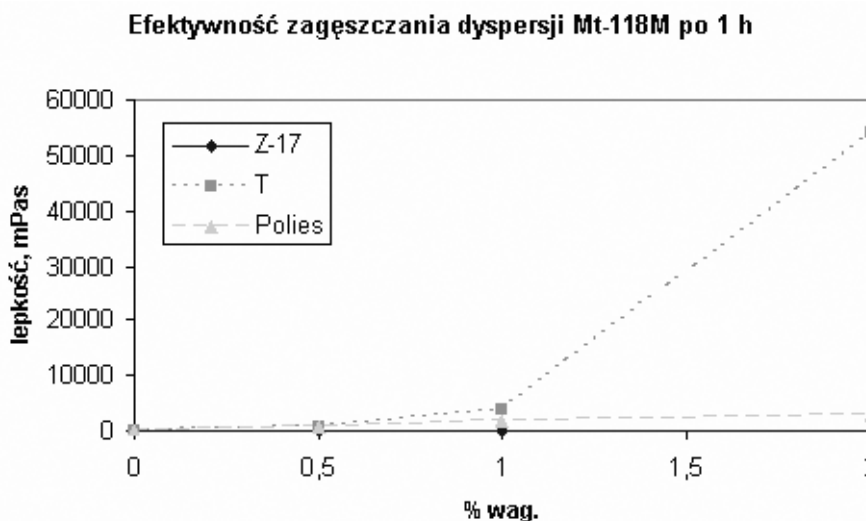


Rys. 10. Efektywność zagęszczania dyspersji IWK-M po 1 h  
Fig. 10. Efficiency of condensing dispersion IWK-M after 1 hour

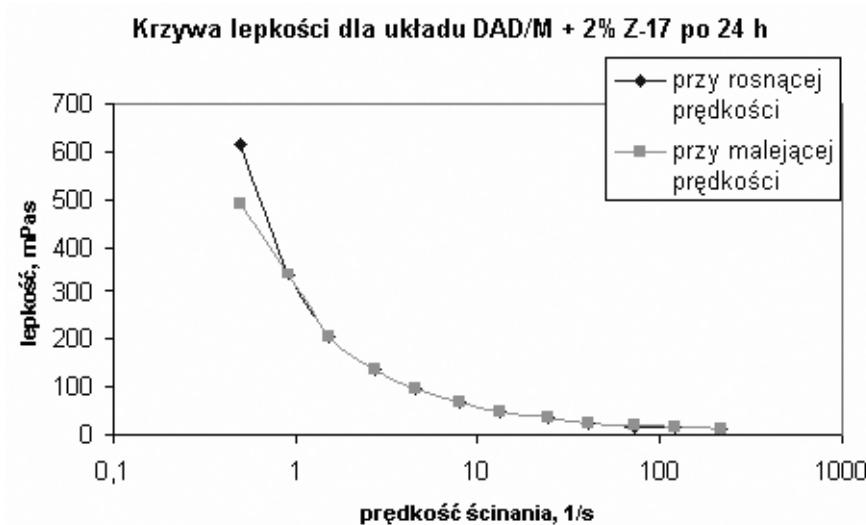




Rys. 11. Efektywność zagęszczania dyspersji DAD-M po 1 h  
 Fig. 11. Efficiency of condensing dispersion DAD-M after 1 hour

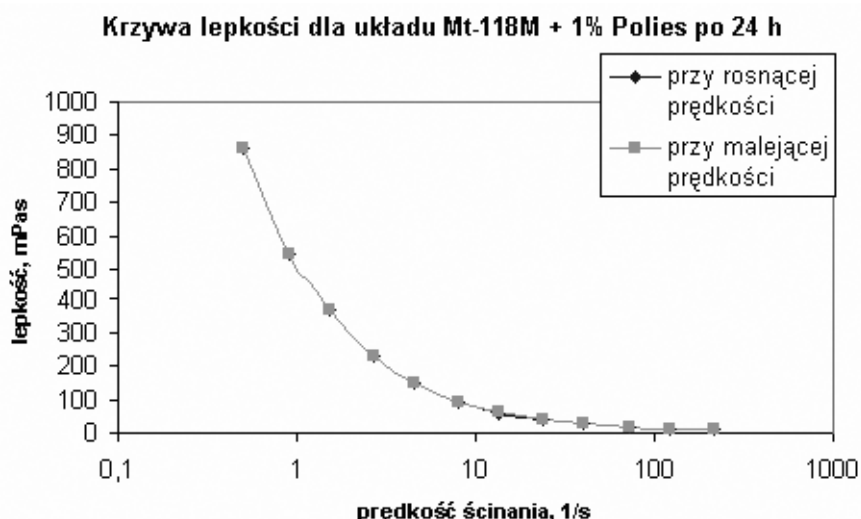


Rys. 12. Efektywność zagęszczania dyspersji Mt-118M po 1 h  
 Fig. 12. Efficiency of condensing dispersion Mt-118M after 1 hour

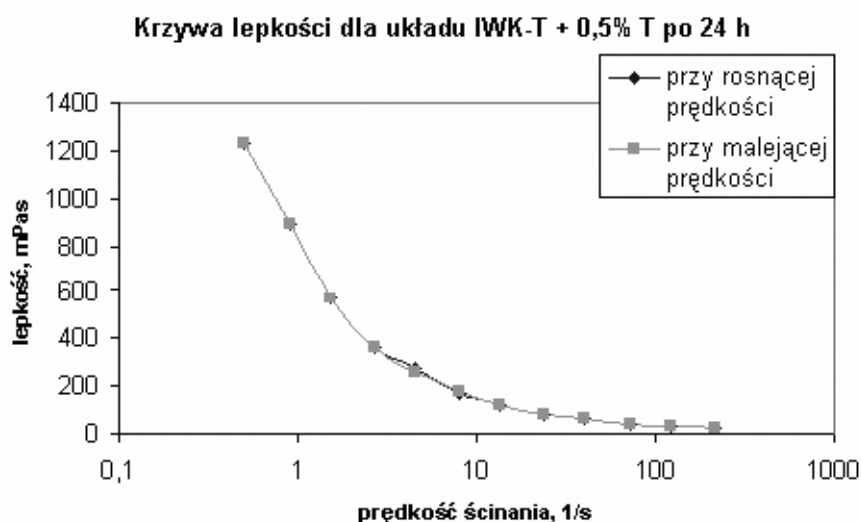


Rys. 13. Krzywa lepkości dla układu DAD/M + 2% Z-17 po 24 h  
 Fig. 13. Viscosity curve for DAD/M + 2% Z-17 after 24 h





Rys. 14. Krzywa lepkości dla układu Mt-118M + 1% Polies po 24 h  
Fig. 14. Viscosity curve for Mt-118M + 1% Polies after 24 h



Rys. 15. Krzywa lepkości dla układu IWK-T + 0,5% T po 24 h  
Fig. 15. Viscosity curve for IWK-T + 0,5% T after 24 h

Zagęstnika T wprowadzonego do dyspersji kopolimeru akrylowego.

Efektywność działania stosowanych zagęstników określono po dodaniu ich w ilości 0,5; 1 i 2% wag. w stosunku do dyspersji. Prowadzono zagęszczenie dyspersji uprzednio alkalizowanych do pH ok. 8,6 i oznaczono zmiany ich lepkości w czasie, co przedstawiają rysunki 7 – 9.

Z przedstawionych wykresów widać, że omawiane anionowe polielektrolity zagęszczają dyspersje zapewniając im stabilność lepkości w czasie przechowywania.

Na rysunkach 10–12 przedstawiono efekt zagęszczenia poszczególnych dyspersji (IWK-M, DAD/M, Mt-118M) trzema typami omawianych zagęstników. Z ocenianych środków najskuteczniejszym działaniem zagęszczającym charakteryzuje się Zagęstnik T.

Oznaczono także wpływ szybkości ścinania na lepkość dyspersji zagęszczanych. Szybkość ścinania zmieniano w zakresie od 0,5 do 218 s<sup>-1</sup> i przy zmniejszaniu od 218 do 0,5 s<sup>-1</sup>. Oznaczenie prowadzono za pomocą wiskozymetru obrotowego typu Rheotest 2.1. Wyniki przedstawiono na rysunkach 13–15, które wskazują, że w badanym zakresie szybkości ścinania lepkość zagęszczonych dyspersji zmniejsza się ze wzrostem szybkości ścinania i wzrasta przy spadku szybkości ścinania, przy zachowaniu typowych właściwości pseudoplastycznych dyspersji.

## 4. Podsumowanie

Przedstawione wyniki zagęszczania wodnych dyspersji kopolimerów akrylowych i akrylowo-styreno-







wych za pomocą produkowanych w Oddziale Zamiejscowym Kauczuków i Tworzyw Winylowych w Oświęcimiu anionowych polielektrolitów polimerów i kopolimerów akrylowych, o nazwach handlowych Polies, Zagęstnik Z-17 i Zagęstnik T, wykazały ich zróżnicowaną efektywność. Najskuteczniejszym środkiem zagęszczającym jest Zagęstnik T. Jego podwyższona efektywność w porównaniu z pozostałymi zagęstnikami wynika z różnic technologicznych w warunkach syntezy i recepturach, a przede wszystkim ze zwiększonego udziału w produkcji nienasyconego kwasu karboksylowego i dodatku amidowych środków modyfikujących.

## Literatura

1. *Spychaj T., Spychaj S., Farby i kleje wodorozcieńczalne*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1996
2. *Morawetz H., Fizykochemia roztworów makrocząsteczkowych*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1970
3. *Spychaj T., Otrzymywanie, zastosowanie i analiza wodnych dyspersji i roztworów polimerów*, Materiały konferencyjne, Szczyrk 14-16.X.1999
4. *Schwartz M., Baumsterk R., Waterbased Acrylates for decorative coatings*, Wydawnictwo Ulrich Zorll, Hannover, 2001
5. *Williams P.A., Handbook of Industrial Water Soluble polymers*, Wydawnictwo Blackwell Publishing 2007
6. *Patent USA 4764554 (1988)*
7. *Patent USA 4892916 (1990)*
8. *Patent USA 4916183 (1990)*
9. *Patent USA 5011978 (1991)*
10. *Patent USA 5013787 (1991)*
11. *Patent USA 6242531 (2001)*
12. *C.A. 148(17)381241j (2007)*
13. *C.A. 149(1)11675v (2008)*

