

HELENA KUCZYŃSKA^{1)*}, ELŻBIETA KAMIŃSKA-TARNAWSKA¹⁾, PIOTR MAJKRZAK²⁾

Wpływ modyfikacji montmorylonitu na właściwości reologiczne organicznych układów powłokotwórczych z jego udziałem

Streszczenie — Na podstawie literatury scharakteryzowano właściwości reologiczne układów lakierych i możliwości ich modyfikacji ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania do tego celu montmorylonitu. W ramach pracy własnej oczyszczony montmorylonit (MMT-S) modyfikowano hydrofilowo solami sodowymi karboksymetylocelulozy (CMC) o różnym stopniu podstawienia lub hydrofobowo, aminami o długim łańcuchu węglowodorowym [1-heksadecyloaminą (A-1) bądź etoksylovanymi aminami zawierającymi reszty kwasu kokosowego (A-2) albo talowego (A-3)]. Efektywność modyfikacji MMT-S charakteryzowano metodami spektroskopowymi w podczerwieni (FT-IR), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS). W przypadku modyfikacji hydrofilowej największe zmiany wykazały próbki modyfikowane CMC o stopniu podstawienia 0,9 i z udziałem modyfikatora wynoszącym 50 % mas., w przypadku zaś hydrofobowej modyfikacji aminami konieczny jest udział modyfikatora w ilości co najmniej 1,0 CEC (CEC to miara pojemności wymiany kationu). Spośród badanych modyfikatorów najskuteczniejszy okazał się modyfikator mieszany A(1 + 2). Odpowiednio modyfikowane montmorylonity wykazują polepszoną zdolność pęcznienia w ośrodkach wodnych, a także w rozpuszczalnikach organicznych. Na podstawie pomiarów lepkości i badań reometrycznych stwierdzono, że montmorylonity spełniają rolę regulatorów właściwości reologicznych farb wodnych oraz zagęszczaczy farb rozpuszczalnikowych.

Słowa kluczowe: montmorylonit, modyfikacja, farby wodne, farby rozpuszczalnikowe, właściwości reologiczne, regulatory.

EFFECT OF MONTMORILLONITE MODIFICATION ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ORGANIC COATING SYSTEMS CONTAINING MMT

Summary — Rheological properties of coating systems and possibility of their modifications especially by montmorillonite were characterized (Table 1) on the basis of literature data. In the own research either hydrophilic or hydrophobic modification of purified montmorillonite (MMT-S) was carried out. Hydrophilic modification with sodium salts of carboxymethyl cellulose (CMC) of various substitution degree was done while hydrophobic one carried out with amines of long hydrocarbon chain [1-hexadecylamine (A-1), ethoxylated amines containing radicals of coconut acid (A-2) or thallic one (A-3) (see Table 2)]. Spectroscopic methods, namely FT-IR (Fig. 4, 5, 8 and 9), X-ray diffraction (XRD, Fig. 1, 2 and 12) and wide-angle X-ray scattering (WAXS, Fig. 13), were used for characterization of an effectiveness of MMT-S modification. In case of hydrophilic modification the largest changes were observed for the samples modified with CMC characterized with substitution degree equal 0.9 and with 50 wt. % of modifier. For hydrophobic modification with amines the part of modifier at least 1.0 CEC (CEC is a measure of cation exchange capacity) was necessary. Mixed modifier A(1+2) appeared to be the best one. Properly modified montmorillonites show improved swelling ability in aqueous and organic media (Fig. 10). It was found, on the basis of viscosity measurements and rheometric investigations, that montmorillonites could govern the rheological properties of waterborne paints and act as thickeners for solventborne paints.

Key words: montmorillonite, modification, waterborne paints, solventborne paints, rheological properties, governor.

CHARAKTERYSTYKA REOLOGICZNA UKŁADÓW LAKIEROWYCH I MOŻLIWOŚCI JEJ MODYFIKACJI

Właściwości reologiczne ciekłych organicznych układów powłokotwórczych stanowiących mieszaninę wielu różnorodnych składników, takich jak polimery, pigmenty oraz wypełniacze, zależą przede wszystkim od kształtu, wymiarów a także współoddziaływania cząs-

tek obecnych w systemie. Charakterystyki reologiczne takich układów odbiegają od zachowania idealnych cie-

¹⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, O/Z Farb i Tworzyw, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice.

²⁾ Zakłady Przetwórcze Surowców Chemicznych i Mineralnych „Piotrowice” Sp. z o.o., 27-630 Zawichost.

^{*)} e-mail: H.Kuczynska@ipts.pl

czy — wykazują zależność płynięcia od szybkości ścinania. Obserwowane odchylenia mogą być przy tym funkcją czasu i szybkości ścinania (tikotropia, reopeksja) lub tylko szybkości ścinania (pseudoplastyczność, dilatancja, plastyczność) [1, 2]. W układach powłokotwórczych zależność lepkości pozornej od szybkości ścinania ma charakter nieliniowy, a wielkościami określającymi płynięcie są reologiczne stałe materiałowe — zwłaszcza lepkość plastyczna (η_{∞}) oraz granica płynięcia (τ_0).

Ilościowy opis właściwości reologicznych nie ma charakteru uniwersalnego. Można jedynie wyodrębnić pewne klasy reologiczne, z których każdą opisuje się innym modelem. W odniesieniu do wyrobów lakierowych wykorzystuje się różne modele reologiczne [3]; mianowicie: roztwory żywic i lakiery opisuje model potęgowej Ostwalda de Waele, farby oraz farby nawierzchniowe — model pierwiastkowy Cassone, natomiast do opisu cech farb o dużej zawartości pigmentów, kitów, szpachlówek a także past pigmentów stosuje się model Bingham, za pomocą którego można wyjaśnić istotę pojęcia reologicznych stałych materiałowych. W tym ostatnim modelu, w równaniu Newtona, obok dwóch zmiennych, czyli naprężenia ścinającego (τ) i szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$), występują dwie wspomniane stałe τ_0 i η_{∞} . Te reologiczne stałe materiałowe mają ściśle określony sens fizyczny: granica płynięcia to wartość naprężenia ścinającego, której przekroczenie warunkuje zainicjowanie przepływu, lepkość plastyczna natomiast stanowi równowagę lepkości pozornej ekstrapolowanej do nieskończenia dużej szybkości ścinania. Wpływ reologicznych stałych materiałowych (τ_0 i η_{∞}) na właściwości aplikacyjno-użytkowe ciekłych systemów lakierowych przedstawia tabela 1.

T a b e l a 1. Jakościowa ocena wpływu parametrów reologicznych (η_{∞} oraz τ_0) na właściwości aplikacyjno-użytkowe wyrobów lakierowych

T a b l e 1. Quality assessment of the effects of rheological parameters (η_{∞} and τ_0) on functional properties of paints

Parametry reologiczne		Właściwości użytkowe			
η_{∞}	τ_0	malowanie pędzlem	ściekalność w pionie	rozlewność w poziomie	sedymentacja
Mała	mała	bardzo łatwe	bardzo wyraźna	doskonała	znaczna
Duża	mała	trudne	wyraźna	dobra	umiarkowana
Mała	duża	łatwe	umiarkowana	słaba	niewielka
Duża	duża	dość trudne	minimalna	bardzo słaba	znikoma

Jak widać, nie ma możliwości takiego doboru parametrów τ_0 i η_{∞} , który pozwalałby na uzyskanie wyrobu lakierowego spełniającego jednocześnie wszystkie cze-

ry wymagania aplikacyjno-użytkowe. W praktyce przemysłowej właściwości reologiczne reguluje się na drodze wprowadzania do układu dwóch typów dodatków: zagęszczaczy i rozcieńczalników oraz modyfikatorów cech reologicznych [4, 5]. Zagęszczacze i rozcieńczalniki wywierają wpływ na lepkość, modyfikatory zaś zmieniają charakterystykę płynięcia farb w wyniku utworzenia okresowej i odwracalnej przestrzennej struktury, fizycznie usieciowanej wskutek powstania mostków łączących łańcuchy polimerów bądź cząstki lateksu i pigmentu. Mostki takie mogą formować się z liofilowych pęczniejących cząstek w przypadku materiałów ilastych lub z cząsteczek polimerów asocjacyjnych bądź z jonów wielowartościowych. Odpowiednio dobrane dodatki wpływające na właściwości reologiczne pozwalają na eliminację zjawiska sedymentacji pigmentu, zapobieganie tworzeniu się zwartych osadów oraz rozdzielaniu faz a także na zrównoważenie pożądanej lepkości układu i stopnia jego rozcieńczenia (uzyskanie wymaganej rozlewności farb nierozcieńczonych a jednocześnie minimalnej sedymentacji po rozcieńczeniu).

Modyfikatory cech reologicznych o ściśle określonym przeznaczeniu są specyficzne nie tylko w odniesieniu do układów wodnych i rozpuszczalnikowych, lecz nawet do wybranych typów indywidualnych rozpuszczalników lub polimerów. Obecnie, wraz z rozwojem nanotechnologii, w przemyśle farb obserwuje się ponowne zainteresowanie wykorzystaniem trójwarstwowych fyllokrzemianów z grupy smektytów [6] — znanych i stosowanych od 50 lat zagęszczaczy. Minerale te mają wiele zalet, m.in. są ekologiczne i niepalne oraz poprawiają właściwości mechaniczne organicznych powłok lakierowych z ich udziałem.

Charakterystyczny warstwowy ładunek a także różnorodność kationów kompensacyjnych determinują powierzchniowe i koloidalne właściwości smektytów takie jak duża swobodna objętość pęcznienia (FSC — *Free Swelling Capacity*) i pojemność wymiany kationu (CEC — *Cation Exchange Capacity*) dzięki niemu jest możliwa rozmaita ich modyfikacja, w tym także substancjami organicznymi [7].

Organicznie modyfikowane smektyty stały się obecnie interesującą klasą organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych ze względu na potencjalne szerokie zastosowanie w syntezie polimerowych nanokompozytów [8, 9], a ponadto jako modyfikatory cech reologicznych farb, tuszów, smarów i kosmetyków a także w charakterze adsorbentów gazów toksycznych bądź nośników leków [10]. Konkretny kierunek wykorzystania organicznie modyfikowanych smektytów poprzedza się opracowaniem wysokorozwiniętych technologii na podstawie badań będących przedmiotem prac w wielu laboratoriach zajmujących się inżynierią materiałową [11—14].

Zadanie to ułatwia powszechność i dostępność złóż materiałów smektytowych. W Polsce również znajdują się złoża krzemianów warstwowych — produkcja mont-

morylonitu według danych USA [15] plasuje się w skali światowej na szóstym miejscu od końca (43 cytowane kraje) — podjęto więc szereg prac nad organofilizującą modyfikacją montmorylonitu. Mianowicie, w ramach projektu zamawianego PBZ-KBN-095/T08/2003 opracowano materiały nanokompozytowe z poliamidu 6, żywicy epoksydowych lub nienasyconych poliestrów oraz hydrofobizowanego bentonitu [16]. Badania obejmowały także sposoby modyfikacji montmorylonitu [17] i wykorzystanie jego organopochodnych w wodorozcieńczalnych epoksydowych kompozycjach powłokowych [18] oraz jako adsorbentów par styrenu [19]. Możliwości polepszenia właściwości nanokompozytów na podstawie izotaktycznego polipropylenu i montmorylonitu w procesie wytłaczania dwuślimakowego badań Gołębiewski i inni [20].

Badania opisane w niniejszej publikacji miały na celu opracowanie, w wyniku modyfikacji montmorylonitu, środków regulujących właściwości reologiczne wodnych i rozpuszczalnikowych systemów lakierowych. Skuteczność działania modyfikowanych montmorylonitów jako regulatorów cech reologicznych oceniano w dwóch układach: farb wodnych na podstawie dyspersji styrenowo-akrylowej (symbol W) oraz rozpuszczalnikowych farb poliwinylowych (symbol R).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Wyjściowy montmorylonit sodowy pochodził ze słowackich złóż smektytów. Oczyszczano go dwuetapowo, we własnym zakresie, w wyniku sedimentacji 10-proc. zawiesiny i następnego oddzielenia drobnej frakcji minerałów niepęczniejących w hydrocyklonie, otrzymując produkt określony w dalszym tekście symbolem MMT-S.

T a b e l a 2. Charakterystyka stosowanych modyfikatorów organicznych (dane producenta)

T a b l e 2. Characteristics of the organic modifiers used (producers' data)

Rodzaj	Symbol	Stopień podstawienia	Producent
karboksymetylo-celuloza	CMC-1	0,85	Barentz Raw Materials
	CMC-2	0,91	
	CMC-3	0,80	
aminy:			Merck
HDA	A-1	—	
Ethomeen C 25	A-2	—	
Ethomeen T 25	A-3	—	

W celach porównawczych stosowano niemodyfikowany organicznie hydrofilowy hektoryt (Bentone EW) i organomontmorylonit (Bentone 34) firmy Rheox, uży-

wane jako dodatki reologiczne odpowiednio w wodnych i rozpuszczalnikowych układach lakierowych.

— Jako modyfikatory organiczne posłużyły sole sodowe karboksymetylocelulozy (CMC) o różnym stopniu podstawienia oraz długołańcuchowe aminy alifatyczne: 1-heksadecyloamina (HDA) o wzorze $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{NH}_2$, etoksyloowane aminy kokosowe (Ethomeen C 25), oraz etoksyloowane aminy talowe (Ethomeen T 25) o wzorze chemicznym $\text{R-N(C}_2\text{H}_4\text{O)}_x\text{H(C}_2\text{H}_4\text{O)}_y\text{H}$, gdzie $x + y = 15$ (tabela 2).

Modyfikacja montmorylonitu

Oczyszczony MMT-S poddawano organicznej modyfikacji na sucho lub na mokro.

Proces modyfikacji hydrofilowej na sucho dotyczył tylko modyfikatora CMC i polegał na długotrwałym mieleniu w młynie kulowym mieszanin MMT-S + karboksymetyloceluloza; udział CMC wynosił 20—80 % mas.

Organiczną hydrofobizującą modyfikację MMT-S za pomocą amin wykonywano metodą na mokro opisaną w licznych patentach [23—27], opierając się na badaniach własnych [22]. Obejmowała ona następujące etapy:

— otrzymywanie chlorowodorków odpowiednich amin;

— mieszanie wodnej suspensji MMT-S z roztworem wodno-alkoholowym lub wodnym chlorowodorku aminy (udział modyfikatora 0,20—1,60 w odniesieniu do CEC montmorylonitu, przy czym 1,00 to ilość równoważna CEC);

— formowanie zawiesiny w wyniku poddania suspensji działaniu dużych sił ścinających w czasie koniecznym do doskonałego zdyspergowania cząstek MMT-S w optymalnej temperaturze;

— filtracja, przemywanie, odwodnienie i przemiał otrzymanego produktu.

Temperaturę procesu, szybkość obrotów mieszadła, czas mieszania i „dojrzenia” osadu w odniesieniu do każdej zawiesiny wyznaczano doświadczalnie uwzględniając jej właściwości reologiczne w toku procesu i po jego zakończeniu, łatwość filtracji oraz zawartość wilgoci w osadzie po filtracji a także obecność modyfikatora w filtracie. Skuteczność modyfikacji MMT-S w obydwu wariantach oceniano opisanymi poniżej metodą FTIR i oznaczaniem objętości żelowania (FSC) w wybranych ośrodkach.

Metody badań

Charakterystyka oczyszczonego montmorylonitu (MMT-S) przed i po modyfikacji obejmowała badania następujących cech:

— swobodną objętość pęcznienia (FSC) oznaczano wg [21], w sposób zmodyfikowany przez nas w kierunku bezpośredniego odczytu objętości żeli umieszczanych w wykalibrowanych płaskodennych probówkach;

— pojemność wymiany kationu (CEC) oceniano metodą Kjeldahla [22] po zastąpieniu wymiennalnych kationów kationem wskaźnikowym (NH_4^+);

— skład fazowy wyznaczano metodą XRD za pomocą dyfraktometru XRD 7 firmy Seifert-FPM, promieniowanie $\text{CoK}\alpha$, filtr Fe;

— strukturę krystaliczną ustalano metodą WAXS — rozproszenie w transmisji w przedziale kątów 2θ 1—9°, przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego, przyłączonego do generatora promieniowania $\text{CuK}\alpha$ Philipsa (50 kV i 30 mA), filtr Ni, dyfraktogramy 2θ otrzymywano przy kącie rozwarcia szczeliny 0,05°;

— budowę chemiczną określano metodą spektroskopii IR (technika pastylkowania w KBr) spektrofotometrem FTIR Genesis Series firmy ATJ Mattson;

— analizę ziarnową przeprowadzano techniką dyfrakcji promieniowania laserowego za pomocą analizatora laserowego LS 230 firmy Coulter, przy użyciu suchego modułu pomiarowego.

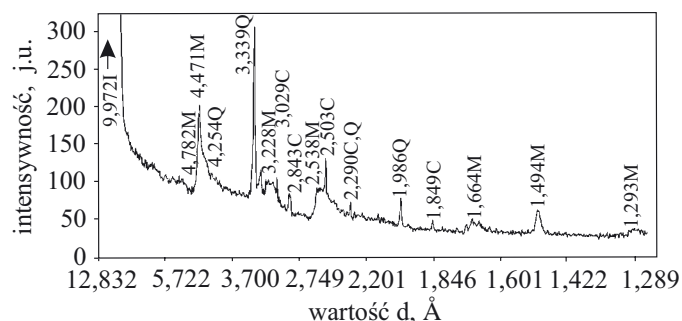
Ponadto scharakteryzowano właściwości reologiczne zawiesin i farb z udziałem montmorylonitu zgodnie z PN-EN 3219:2000 z zastosowaniem reometru Brookfielda typ DV II⁺ a także lepkość tych układów zgodnie z PN EN ISO 2431 za pomocą kubka wypływowego (średnica otworu 2 mm).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Niemodyfikowany oczyszczony montmorylonit

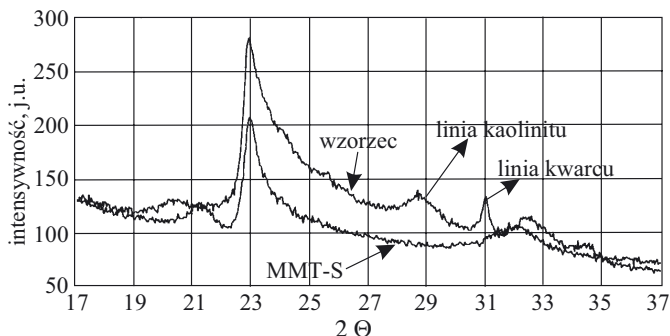
MMT-S otrzymany w wyniku dwustopniowego oczyszczania nie zawierał, w granicach wykrywalności rentgenowskiej analizy fazowej, zanieczyszczeń kwarcem, muskowitem i ortoklazem, obecnych w dużych ilościach w materiale wyjściowym (ok. 20 %, rys 1 i 2).

Charakterystykę MMT-S przedstawiono w tabeli 3 a rys. 3 ilustruje w porównaniu z Bentone EW rozkład wymiarów ziaren montmorylonitu w postaci krzywych skumulowanych. Liczba CEC niemodyfikowanego



Rys. 1. Dyfraktogram XRD granulatu ze skały smektytowej (analiza fazowa); linie dyfrakcyjne: M — montmorylonit, Q — kwarc, I — muskowit, C — kalcyt

Fig. 1. XRD pattern of granulated smectic rock (phase analysis); diffraction lines: M — montmorillonite, Q — quartz, I — muscovite, C — calcite



Rys. 2. Dyfraktogram XRD MMT-S (porównanie ze wzorcem Bentone EW)

Fig. 2. XRD pattern of MMT-S (comparison with standard Bentone EW)

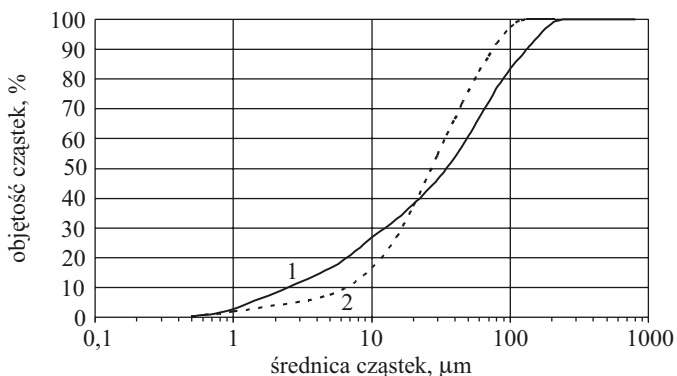
MMT-S wynosi ok. 90 meq/100 g i mieści się po środku zakresu wartości CEC tych minerałów (60—125 meq/100 g) [28].

Tabela 3. Charakterystyka MMT-S

Table 3. Characteristics of MMT-S

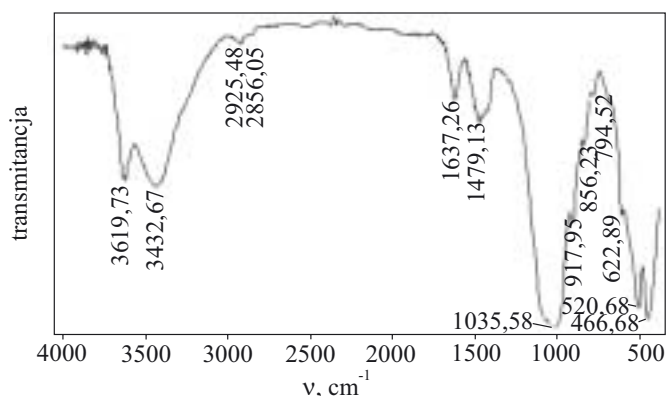
Właściwość	Otrzymana wartość	Metoda badania
Substancje lotne (105 °C), % mas.	8,94	PN-EN ISO 787-2
Straty prażenia (1000 °C), % mas.	7,65	PN-EN ISO 3262-1
Gęstość, g/cm ³	2,41	PN-EN ISO 787-10
pH 10-proc. zawiesiny wodnej	10,57	PN-EN ISO 787-9
Skład chemiczny, % mas.:		
SiO ₂	58,02	PN-EN ISO 3262-18:2000
Al ₂ O ₃	21,37	
Na ₂ O	5,55	
MgO	2,91	
CaO	1,62	

Wyniki analizy chemicznej potwierdza widmo FTIR (rys. 4) z pasmami absorpcyjnymi charakterystycznymi



Rys. 3. Rozkład wymiarów ziaren MMT-S (1) i Bentone EW (2) (krzywe kumulacyjne)

Fig. 3. MMT-S (1) and Bentone EW (2) particle size distributions (cumulative curves)



Rys. 4. Widmo FTIR MMT-S
Fig. 4. FT-IR spectrum of MMT-S

dla montmorylonitu [10]. Mianowicie, pasma ok. 3620 i 3698 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym wiązań Al-OH i Si-OH. Rozmycie strukturalnych pasm -OH jest efektem występowania w mineralu kilku grup strukturalnych. Położenie pasm wskazuje na skład chemiczny montmorylonitu [10, 29]. Szerokie pasmo z obszarem maksimum ok. 3400 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym -OH wody zawartej w przestrzeni międzypakietowej a nakładające się piki 1640 cm^{-1} — grupie -OH w wodzie zaadsorbowanej. Drganiom rozciągającym Si-O płaskim i niepłaskim przypisuje się odpowiednio pasma 1115 cm^{-1} i 1035 cm^{-1} . W obszarze częstości 917–830 cm^{-1} występują pasma pochodzące od drgań zginających AlAlOH, AlFeOH, AlFeOH i AlMgOH.

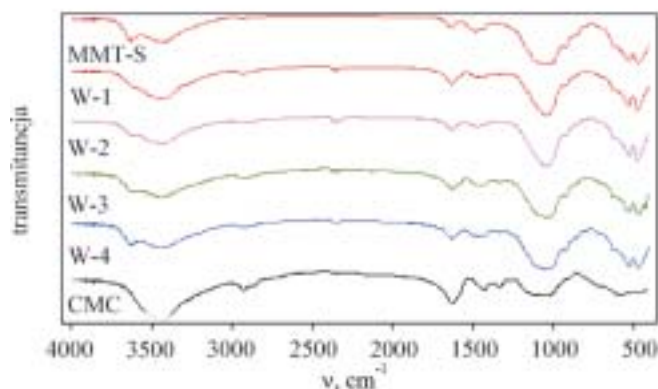
Modyfikacja

Modyfikacja organiczna montmorylonitu MMT-S pozwoliła na uzyskanie dwóch typów regulatorów cech reologicznych systemów lakierowych: od ośrodków wodnych — typ W (modyfikacja hydrofilowa) i do organicznych ośrodków rozpuszczalnikowych — typ R (modyfikacja hydrofobowa).

Modyfikacja hydrofilowa

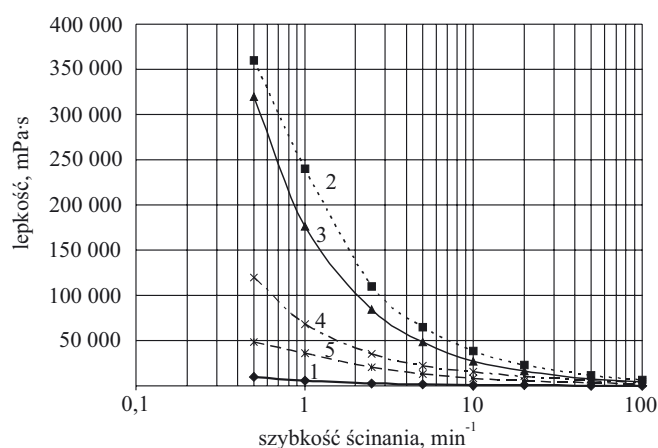
Efektywność modyfikacji hydrofilowej MMT-S za pomocą CMC analizowano na podstawie zmian widm FTIR w pobliżu częstości $\nu = 3620 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadającej strukturalnym grupom hydroksylowym montmorylonitu.

Rysunek 5 przedstawia widmo MMT-S modyfikowanego CMC o stopniu podstawienia 0,90 lub 0,81 z 50- lub 30-proc. udziałem modyfikatora. Użycie CMC o większym stopniu podstawienia (próbki W-1 i W-2) powoduje wyraźne zmniejszenie intensywności piku 3629 cm^{-1} już w przypadku 30-proc. udziału CMC (próbka W-2) i całkowity jego zanik, gdy udział CMC wynosi 50 %. Zastosowanie CMC o niższym stopniu podstawienia (próbki W-3 i W-4) skutkuje zachowaniem tego pasma nawet w przypadku modyfikacji 50-proc. zawartością CMC (próbka W-3).



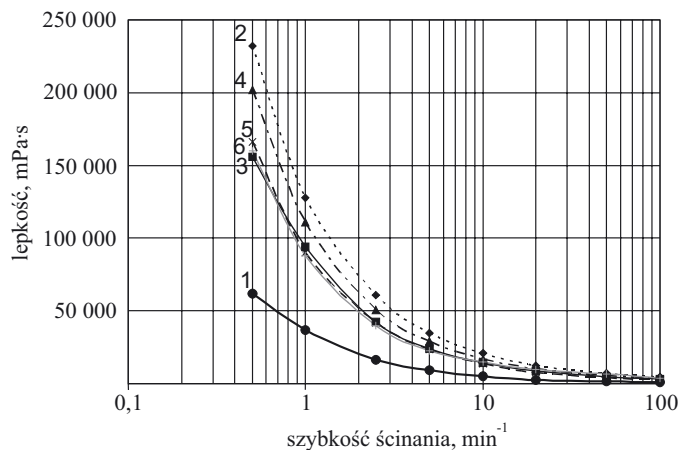
Rys. 5. Widma FTIR próbek MMT-S modyfikowanego CMC; oznaczenia próbek: W-1 — 50 % mas. CMC o stopniu podstawienia 0,9, W-2 — 30 % mas. CMC o stopniu podstawienia 0,9, W-3 — 50 % mas. CMC o stopniu podstawienia 0,81, W-4 — 30 % mas. CMC o stopniu podstawienia 0,81
Fig. 5. FT-IR spectra of MMT-S modified with CMC. Samples denotations: W-1 — 50 wt. % of CMC of substitution degree 0.9, W-2 — 30 wt. % of CMC of substitution degree 0.9, W-3 — 50 wt. % of CMC of substitution degree 0.81, W-4 — 30 wt. % of CMC of substitution degree 0.81

Zanik omawianego pasma przypisuje się powstaniu struktury będącej wynikiem oddziaływania grup anionowych obecnych w CMC i hydroksylowych w krzemianach [30]. Struktury takie wykazują szczególną efektywność w zagęszczaniu wodnych wyrobów lakierowych, a równocześnie mniejszą wrażliwość na działanie mikroorganizmów oraz są stabilne termicznie; nie powodują ponadto zjawiska „kleistości” (*tackness*) w prze-



Rys. 6. Krzywe reometryczne 5-proc. wodnych zawiesin MMT-S modyfikowanych CMC: 1 — MMT-S, $\eta_1 = 5800 \text{ min}^{-1}$; 2 — W-1, $\eta_1 = 240\,000 \text{ min}^{-1}$; 3 — W-2, $\eta_1 = 176\,000 \text{ min}^{-1}$; 4 — W-3, $\eta_1 = 68\,000 \text{ min}^{-1}$; 5 — W-4, $\eta_1 = 36\,000 \text{ min}^{-1}$; symbole próbek jak na rys. 5

Fig. 6. Rheometric curves of 5 % aqueous dispersions of MMT-S modified with CMC: 1 — MMT-S, $\eta_1 = 5800 \text{ min}^{-1}$; 2 — W-1, $\eta_1 = 240\,000 \text{ min}^{-1}$; 3 — W-2, $\eta_1 = 176\,000 \text{ min}^{-1}$; 4 — W-3, $\eta_1 = 68\,000 \text{ min}^{-1}$; 5 — W-4, $\eta_1 = 36\,000 \text{ min}^{-1}$. Samples denotations as in Fig. 5



Rys. 7. Krzywe reometryczne farb wodnych: 1 — farba z MMT-S, $\eta_1 = 37\,000\text{ min}^{-1}$; 2 — farba W-1, $\eta_1 = 128\,000\text{ min}^{-1}$; 3 — farba W-2, $\eta_1 = 94\,000\text{ min}^{-1}$; 4 — farba W-3, $\eta_1 = 111\,000\text{ min}^{-1}$; 5 — farba W-4, $\eta_1 = 90\,000\text{ min}^{-1}$; 6 — farba z Bentone EW, $\eta_1 = 88\,000\text{ min}^{-1}$; symbole próbek jak na rys. 5

Fig. 7. Rheometric curves of waterborne paints: 1 — paint with MMT-S, $\eta_1 = 37\,000\text{ min}^{-1}$; 2 — W-1 paint, $\eta_1 = 128\,000\text{ min}^{-1}$; 3 — W-2 paint, $\eta_1 = 94\,000\text{ min}^{-1}$; 4 — W-3 paint, $\eta_1 = 111\,000\text{ min}^{-1}$; 5 — W-4 paint, $\eta_1 = 90\,000\text{ min}^{-1}$; 6 — paint with Bentone EW, $\eta_1 = 88\,000\text{ min}^{-1}$. Samples denotations as in Fig. 5

ciwieństwie do zagęszczaczy czysto celulozowych (bez udziału montmorylonitu).

Na podstawie krzywych reometrycznych zbadano skuteczność modyfikacji właściwości reologicznych 5-proc. zawiesin wodnych próbek MMT-S modyfikowanego CMC jak również farb wodnych do wewnętrznego stosowania z udziałem 0,8 % mas. modyfikowanych montmorylonitów. Przebieg (stromość) krzywych lepkości 5-proc. zawiesin (rys. 6) w pełni potwierdza skuteczność modyfikacji, na którą ma wpływ przede wszystkim stopień podstawienia CMC, a następnie jego udział masowy w kompozycji. Krzywe reometryczne próbek różnych farb (rys. 7) wskazują na istnienie różnicowanej granicy płynięcia τ_0 i zbliżonej, niewielkiej wartości lepkości plastycznej. Oznacza to, że są one łatwe w nakładaniu pędzlem, mają umiarkowaną ściekalność w pionie, słabą rozlewność w poziomie i nieznacznie sedymentują.

Wpływ modyfikacji na właściwości reologiczne farb można ilościowo zinterpretować posługując się najlepiej je opisującym modelem Bingham (odnoszącym się do materiału plastycznego z granicą płynięcia).

Jeżeli w równaniu Bingham przedstawionym w postaci:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

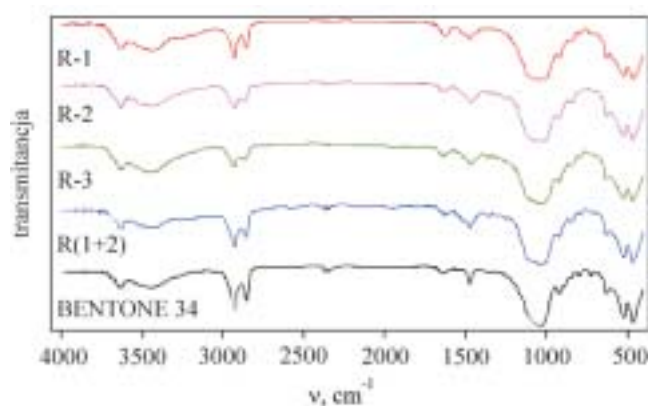
przyjmujemy jednostkową prędkość ścinania ($\dot{\gamma} = 1$) wówczas lepkość pozorna wyniesie:

$$\eta_1 = \eta_{\infty} + \tau_0 \quad (2)$$

Zatem, suma lepkości plastycznej (η_{∞}) i granicy płynięcia (τ_0) jest równoważna lepkości pozornej odniesionej do jednostkowej prędkości ścinania (η_1), występującej podczas ściekania, rozlewania i sedymentacji układów. Wartości lepkości jednostkowej η_1 badanych próbek (rys. 7) wskazują, że dopiero 50-proc. udział modyfikatora wyraźnie różnicuje wpływ stopnia podstawienia CMC w modyfikowanym MMT-S na właściwości reologiczne farb.

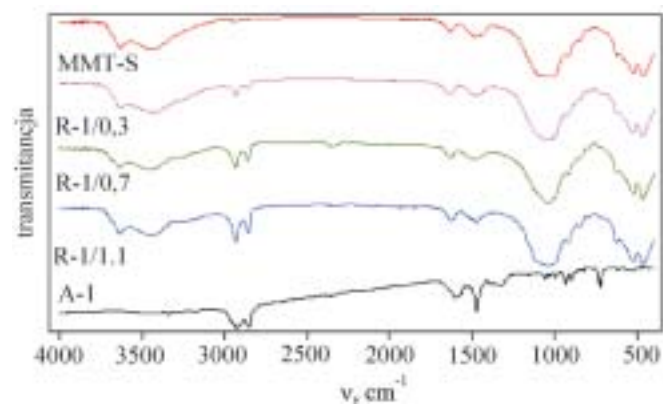
Modyfikacja hydrofobowa

Podstawą oceny skuteczności interkalacji kationów, obejmującej adsorpcję międzywarstwową i ich wymianę, są zmiany widm w zakresach częstości występowania



Rys. 8. Widma FTIR MMT-S modyfikowanego następującymi aminami: próbka R-1 — aminą A-1, próbka R-2 — aminą A-2, próbka R-3 — aminą A-3, próbka R(1 + 2) — mieszaniną amin A-1 + A-2 (por. tabela 2)

Fig. 8. FT-IR spectra of MMT-S modified with amines as follows: sample R-1 modified with A-1 amine, sample R-2 with A-2 amine, sample R-3 with A-3 amine, sample R(1+2) with A-1 + A-2 amines' mixture (see Table 2)



Rys. 9. Widma FTIR MMT-S modyfikowanego różnymi ilościami A-1. Liczby po symbolach określają ilość modyfikatora w przeliczeniu na wartość CEC

Fig. 9. FT-IR spectra of MMT-S modified with various amounts of A-1 amine. Numbers following the symbols describe modifier amount calculated per CEC value

nia pasm absorpcyjnych świadczących o obecności wody zaadsorbowanej (ok. 3432 i 1637 cm^{-1}) i pasm absorpcyjnych odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań C-H obecnych w długołańcuchowych aminach alifatycznych (2920 i 2853 cm^{-1}) [14, 29].

Rysunek 8 przedstawia widma FTIR próbek MMT-S modyfikowanego trzema aminami (A-1, A-2, A-3, symbole wg tabeli 2) w warunkach takiej samej wartości CEC (1,1) oraz próbki modyfikowanej mieszaniną amin (A-1 + A-2).

W widmach R-1, R-2 i R-3, oprócz pasm absorpcyjnych charakterystycznych dla montmorylonitu, pojawiają się nowe piki 2921 i 2853 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań C-H oraz pasma 1470 i 720 cm^{-1} przypisywane drganiom zginającym wiązań C-H.

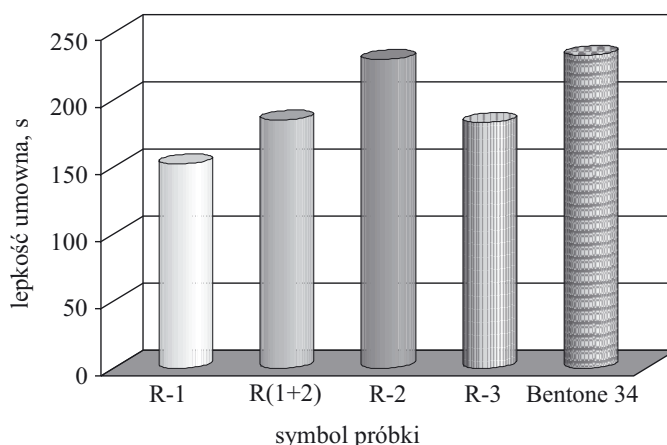
Rysunek 9 obrazuje zmiany wywołane zwiększającą się zawartością użytego modyfikatora A-1 w przeliczeniu na wartość CEC (0,3; 0,7 lub 1,1). Jak widać, wzrost stężenia modyfikatora powoduje przesunięcie się pasma 1637 cm^{-1} przyporządkowanego zginającym drganiom wiązań grupy -OH (wody hydratacyjnej) w kierunku niższych częstotliwości (1617 cm^{-1}) zbliżonych do częstotliwości pasm modyfikatora (A-1, 1604 cm^{-1}). Świadczy to o zmniejszeniu zawartości wody związanej wiązaniem wodorowym w uwodnionym kationie nieorganicznym w wyniku zastąpienia go kationem organicznym.

Najwyraźniej zaznaczają się piki 2920 i 2854 cm^{-1} , których intensywność zwiększa się ze wzrostem stężenia modyfikatora do stanu równowagowego (1,00 CEC).

Wpływ rodzaju modyfikatora na swobodną objętość pęcznienia (FSC) w ksylenie modyfikowanych aminami próbek MMT-S ilustruje rys. 10. Spośród próbek modyfikowanych wyraźnie największą wartością FSC charakteryzuje się próbka R(1 + 2) modyfikowana mieszaniną

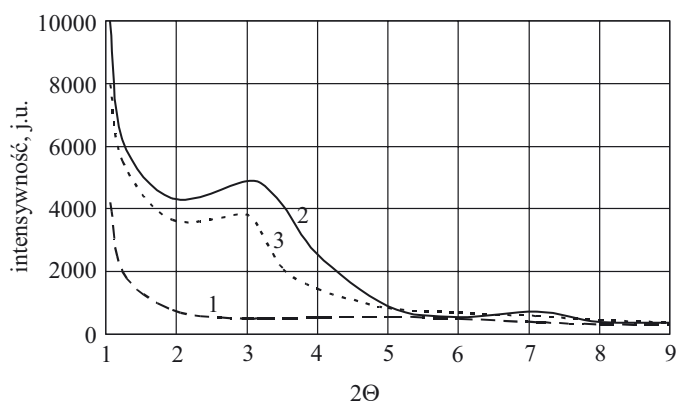
Rys. 10. Swobodna objętość pęcznienia (FSC) w ksylenie próbek montmorylonitu modyfikowanego aminami; oznaczenia próbek jak na rys. 8

Fig. 10. Free swelling capacity (FSC) in xylene of samples of montmorillonite modified with amines. Samples denotations as in Fig. 8



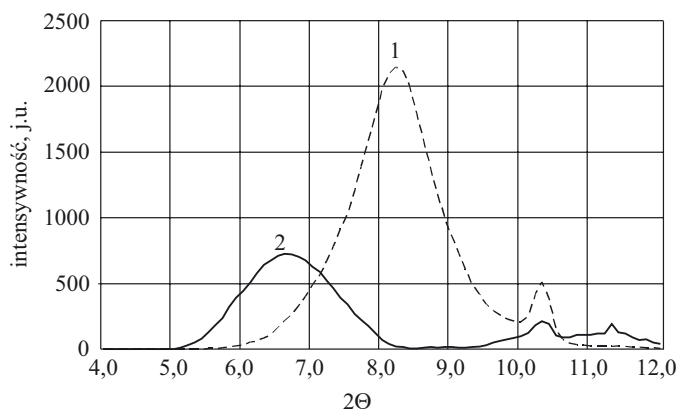
Rys. 11. Lepkość farb rozpuszczalnikowych: 1 — bez dodatku montmorylonitu oraz z dodatkiem: 2 — R-1, 3 — R(1 + 2), 4 — R(1 + 3), 5 — z Bentone 34

Fig. 11. Viscosity of solventborne paints: 1 — without montmorillonite, and with its addition: 2 — R-1, 3 — R(1+2), 4 — R(1+3), 5 — with Bentone 34



Rys. 12. Dyfraktogram XRD montmorylonitów: 1 — MMT-S, 2 — R(1 + 2), 3 — Bentone 34

Fig. 12. XRD pattern of montmorillonites: 1 — MMT-S, 2 — R(1+2), 3 — Bentone 34



Rys. 13. Dyfraktogram WAXS montmorylonitów: 1 — MMT-S, 2 — R(1 + 2)

Fig. 13. WAXS pattern of montmorillonites: 1 — MMT-S, 2 — R(1+2)

amin A-1 + A-2, jednak wciąż wartość ta jest dużo mniejsza niż swobodna objętość pęcznienia Bentone 34.

Farby rozpuszczalnikiowe z dodatkiem modyfikowanych aminami próbek MMT-S wykazują właściwości reologiczne płynów newtonowskich. Lepkość oznaczona za pomocą kubka wypływowego pozwala więc na określenie stopnia zagęszczania badanych farb. Największą wartość otrzymano w przypadku próbki R(1 + 2) (rys. 11), której lepkość umowna (230 s) dorównuje lepkości farby z Bentone 34 (233 s), mimo wspomnianych różnic swobodnej objętości pęcznienia. Stabilność obydwu farb oceniana na podstawie zmiany lepkości podczas magazynowania oraz jakości osadu jest również porównywalna.

Dyfraktogramy XRD (rys. 12) i WAXS (rys. 13) montmorylonitów wskazują na zwiększenie wymiarów bazowej płaszczyzny [001] w przypadku modyfikowanego mieszaniną amin montmorylonitu R(1 + 2) w stosunku do wymiarów bazowej płaszczyzny MMT-S. Widać to wyraźnie na rys. 13, gdzie maksymalna wartość kąta 2θ zmienia się z 8,2 (krzywa 1) do 6,6° (krzywa 2), co potwierdza obecność w galeriach montmorylonitu cząstek organicznych.

PODSUMOWANIE

Dwustopniowe oczyszczanie, na drodze sedimentacji i następnej obróbki w hydrocyklonie granulatu smektytowego, pochodzącego ze złóż słowackich, zawierającego ok. 20 % zanieczyszczeń minerałami niepęczniającymi, pozwala na uzyskanie materiału MMT-S zawierającego do 95 % montmorylonitu (analiza metodą rentgenograficznej analizy fazowej).

Wartość CEC wynosząca ok. 90 meq/100 g i niewielkie zdolności zagęszczające MMT-S nie predestynują go jako modyfikatora właściwości reologicznych wodnych układów lakierowych. Modyfikacja montmorylonitu solą sodową CMC prowadzi do otrzymania zagęszczaczy farb wodnych dorównujących efektywnością działaniu obecnym na rynku handlowym środkiem reologicznym opartym na minerałach smektytowych pochodzących z innych złóż.

Interkalacja w MMT-S amin, zwłaszcza zawierających rodniki alifatyczne C₁₅ oraz podstawniki polietoksyłowe, umożliwia uzyskanie zagęszczaczy farb rozpuszczalnikowych równie dobrych jak produkty z renomowanych firm światowych.

Stwierdzono, że najbardziej przydatną techniką oceny efektywności modyfikacji jest spektroskopia FTIR,

najlepiej bowiem określa korelację między zmianami w budowie montmorylonitu a zdolnością do modyfikowania reologicznych właściwości układów lakierowych.

LITERATURA

1. Verkholtantsev V. V.: *Europ. Coat. J.* 1999, 6, 48.
2. Davey A., Gutrie J. T., Hall C.: *Surf. Coat. Int.* 1991, 7, 329.
3. Meichsner G., Mezger T. G., Schröder J.: „Lackeigenschaften Messen und Steuern”, Vincentz, Hannover 2003.
4. Verkholtantsev V. V.: *Europ. Coat. J.* 1999, 7—8, 66.
5. Naé H.: *Polym. Paint Colour J.* 1993, 183, 4328 i 226.
6. Bailey S. W.: *American Mineralogist* 1980, 65, 1.
7. Bergeya F., Theng B. K. G., Lagaly G.: „Handbook of clay science”, Elsevier, Amsterdam 2006.
8. Pielichowski K., Leszczyńska A.: *Polimery* 2006, 51, 143.
9. Oleksy M., Heneczkowski M., Galina H.: *Polimery* 2006, 51, 799.
10. Patel H. A. *i in.*: *Bull. Mater. Sci.* 2006, 29, 133.
11. Xi Y., Frost R. L., He H.: *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 305, 150.
12. Shang C., Rice J. A., Lin J. S.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2002, 66, 1225.
13. Önal M. *i in.*: *Turk. J. Chem.* 2003, 27, 683.
14. Yürüdü C. *i in.*: *Bull. Mater. Sci.* 2005, 28, 623.
15. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs>.
16. Spychaj T. *i in.*: *Inżynieria Materiałowa* 2006, 6, 1296.
17. *Pat. pol.* 178 900 (2000).
18. Kowalczyk K., Spychaj T.: *Przem. Chem.* 2006, 85, 927.
19. Oleksy M., Heneczkowski M.: *Polimery* 2005, 50, 144.
20. Gołębiewski J., Różanski A., Gałęski A.: *Polimery* 2006, 51, 374.
21. Inel O., Tümssek F.: *Turk. J. Chem.* 2000, 24, 9.
22. Sprawozdanie IPTS „Metalchem”: „Opracowanie technologii otrzymywania montmorylonitu do stosowania w farbach”, Gliwice 2006.
23. *Pat. USA* 0 040 014 823 (2003).
24. *Pat. USA* 4 743 305 (1998).
25. *Pat. USA* 4 287 086 (1981).
26. *Pat. USA* 4 677 158 (1987).
27. *Pat. USA* 6 423 768 (2002).
28. Borden D., Giese R. F.: *Clays Clay Miner.* 2001, 49, 444.
29. Hongping H., Ray F. L., Jianxi Z.: *Spectrochimica Acta Part A.* 2004, 60, 2853.
30. *Pat. europ.* WO 93/08230 (1993).

Otrzymano 24 IV 2007 r.