

Andrzej KRYSZTAFKIEWICZ, Iwona MICHALSKA, Teofil JESIONOWSKI,
Mariusz BOGACKI

WYSOKO ZDYSPERGOWANE SYNTETYCZNE KRZEMIANY CYNKU - PRZYSZŁOŚCIOWE PIGMENTY EKOLOGICZNYCH FARB KRZEMIANOWYCH

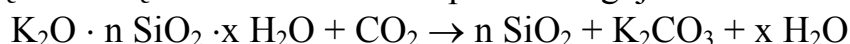
Podano optymalne parametry procesu strącania krzemianu cynku o dużym stopniu dyspersji z roztworu metakrzemianu sodu, z użyciem soli cynkowych. Wykonano podstawową analizę fizykochemiczną uzyskanych krzemianów, dokonano optymalizacji procesu strącania oraz przeprowadzono testy na ustalenie przedziału wielkości cząstek oraz morfologii powierzchni cząstek krzemianów. Zaproponowano zastosowanie ich jako białych pigmentów do produkcji farb oraz jako zamiennik krzemionki i aktywatorów ZnO w mieszankach gumowych.

Słowa kluczowe: krzemian cynku, pigmenty, farby krzemianowe, dyspersja

WPROWADZENIE

Pigmentami nazywa się rozdrobnione barwiące substancje nieorganiczne i organiczne nierozpuszczalne w wodzie, olejach, żywicach i rozpuszczalnikach organicznych. Pigmenty stanowią, obok spoiwa, podstawowy składnik materiałów powłokowych (farb, emalii, szpachlówek itp.). Pełnią one w powłoce kilka bardzo istotnych zadań. Nadają jej barwę, właściwości krycia, podwyższają odporność na promieniowanie ultrafioletowe i zawilgocenie oraz właściwości ochronne. Spoiwo skleja i nadaje farbie odpowiednią trwałość i adhezję do podłoża, rozpuszczalniki i rozcieńczalniki nadają jej odpowiednią płynność.

Wśród farb mineralnych największą trwałością charakteryzują się farby, w których spoiwem jest potasowe szkło wodne – roztwór wodny krzemianu potasu. Naniesiony cienką warstwą roztwór krzemianu potasu reaguje z dwutlenkiem węgla z powietrza:



Krzemionka tworzy sieć przestrzenną, będącą jednocześnie spoiwem farby. Szkło wodne, tworząc struktury wiążące o znacznej porowatości, zapewniając dobrą przepuszczalność pary wodnej przez powłokę, gwarantuje zadawalające związanie pigmentów z podłożem. Jest to typowy sposób otrzymywania farb krzemianowych dwuskładnikowych.

Pigmenty stanowią dużą i różnorodną grupę materiałów. Ze względu na charakter substancji można wyodrębnić pigmenty stanowiące:

- substancje jednorodne, składające się z tego samego rodzaju cząstek barwiących;

*Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 2, 60-965 Poznań
e-mail: Iwona.Michalska@fct.put.poznan.pl

- mieszaniny, otrzymywane chemicznie przez osadzanie substancji barwiącej na odpowiednim wypełniaczu lub otrzymane mechanicznie przez zmieszanie intensywnie barwiącego pigmentu z wypełniaczem (WOLSKI Z. 1972, KARASZKIEWICZ P. 1998, ERFURTH 1998).

Białe pigmenty są nie tylko używane do uzyskiwania czystego białego pokrycia, ale także używane do redukcji wielu kolorów lub dawania mocy w systemach pokrywających. W zależności od stosunku białego do kolorowego pigmentu można uzyskiwać różne odcienie pigmentów. Biały pigment powinien posiadać najwyższą możliwą moc rozpraszania i niską absorpcję światła w zakresie widzialnym. Moc rozpraszania jest nie tylko zależna od współczynnika załamania, ale również od wielkości cząstek pigmentu.

Rozkład wielkości cząstek (ziaren) oraz stopień dyspersji pigmentu ma silny wpływ na właściwości połysku powłoki, jako że są one związane z chropowatością warstwy malowanej. Im lepszy stopień dyspersji i mniejsze cząstki tym pigment wykazuje lepsze właściwości powłoki malowanej (BAYER - artykuł sponsorowany 1997).

Istotnym zagadnieniem w produkcji wyrobów gumowych jest wytworzenie wieloskładnikowego układu mieszanki gumowej, którego zniszczenie wymagałoby dużego nakładu pracy. Właściwości takiej mieszanki zależą m.in. od natury kauczuku, warunków sporządzania mieszanki oraz rodzaju wprowadzanych składników – głównie napełniaczy i aktywatorów.

Do niedawna wyłącznie stosowanym napełniaczem mieszanek gumowych była sadza. Jej wzmacniające działanie zależy nie tylko od jej właściwości, ale również od budowy ośrodka elastomerowego. Sadze zabarwiają wyroby gumowe na czarno, a ponadto do ich produkcji zużywa się wiele cennych surowców petrochemicznych. Z tych względów coraz większe znaczenie w produkcji gumy mają ostatnio krzemionki i krzemiany otrzymane syntetycznie i pochodzenia naturalnego. (ZABORSKI M., 1993, DOMKA L., 1997). Wśród napełniaczy krzemianowych duże zastosowanie może mieć syntetyczny krzemian cynku. W mieszance gumowej działa on jako aktywny napełniacz i środek sieciujący. Stosując ten napełniacz, można wyeliminować ze składu mieszanek gumowych biel cynkową oraz częściowo, a nawet całkowicie sadzę (KRYSZTAFKIEWICZ A., 1986).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Substratami do otrzymania krzemianu cynku ($x \text{ ZnO} \cdot y \text{ SiO}_2 \cdot z \text{ H}_2\text{O}$) były: siarczan cynku oraz roztwory metakrzemianu sodu. Roztwór metakrzemianu sodu charakteryzował się następującymi parametrami:

% SiO_2 - 27,18; % Na_2O - 8,5; gęstość - $1,39 \text{ g/cm}^3$; moduł - 3,3.

Metodyka badań

Pierwszy etap pracy obejmował opracowanie metodyki otrzymywania krzemianów w procesie strącania, a więc ustalenie jego optymalnych parametrów:

- kierunek strącania: do roztworu soli dodaje się roztwór metakrzemianu sodu

- temperatura prowadzenia procesu strącania
- użyto roztworu metakrzemianu sodu o module 3,3
- stężenie SiO₂ w układzie
- szybkość dozowania
- zawartość czynnika koagulującego.

Na otrzymanie wysoko zdyspergowanych krzemianów cynku wpływ ma bardzo wiele parametrów, aby uzyskać jak najlepsze pigmenty przeprowadzono eksperyment mający na celu optymalizację procesu strącania. Zastosowano metodę gradientową lub inaczej zwaną planem Boxa-Wilsona.

Następnie zbadano podstawowe własności fizykochemiczne strąconych krzemianów, takie jak: gęstość nasypowa i usadowa, chłonność wody, ftalanu dibutyli i oleju parafinowego. Przeprowadzono również badania krzemianów techniką mikroskopii prześwietleniowej. Badania zostały przeprowadzone na mikroskopie elektronowym typu JEM 1200 EX2 produkcji japońskiej. Miały one na celu uzyskanie informacji o dyspersji, morfologii ziaren, budowie poszczególnych cząstek i charakterze aglomeracji krzemianów.

Potencjał elektrokinetyczny oraz przedział wielkości cząstek wyznaczono na aparacie Zeta Plus firmy Brookhaven Instruments Co.(USA).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wstępne badania nad reakcją strącania wysoko zdyspergowanych krzemianów cynku pozwoliły ustalić warunki tego procesu. Istotną rolę odgrywa temperatura prowadzenia procesu, szybkość dozowania czynnika strącającego oraz stężenie roztworu soli cynku. W pierwszej fazie badań zastosowano plan optymalizacji eksperymentalnej Boxa-Wilsona.

Eksperymenty wykonane zgodnie z tym planem pozwoliły na określenie kierunków zmian warunków prowadzenia procesu strącania (temperatura, szybkość dozowania czynnika strącającego, czyli przepływ, stężenie roztworu soli cynku), w efekcie wyznaczono obszar zmian dla tych czynników, dla których istotne parametry fizykochemiczne określają wartości: gęstości nasypowej, chłonności wody, chłonności oleju parafinowego. W drugim etapie badań przeprowadzono eksperyment weryfikujący uzyskane poprzednio wyniki. Na etapie tym wykorzystano plan kompozycyjny z punktami gwiazdnymi następujących zależności matematycznych wiążących parametry fizykochemiczne z warunkami procesu strącania.

$$D_N = 89,338 - 7,484 \cdot t + 4,766 \cdot p - 32,374 \cdot c + 10,943 \cdot (t)^2 + 7,555 \cdot (p)^2 + 12,622 \cdot (c)^2$$

$$H_W = 321,89 + 14,061 \cdot t - 6,74 \cdot p + 48,341 \cdot c - 17,776 \cdot (t)^2 - 17,776 \cdot (p)^2 - 17,776 \cdot (c)^2$$

$$H_O = 693,944 + 26,46 \cdot t - 20,889 \cdot p + 108,33 \cdot c - 44,7616 \cdot (t)^2 - 49,034 \cdot (p)^2 - 53,452 \cdot (c)^2$$

gdzie: D_N – gęstość nasypowa, H_W – chłonność wody, H_O – chłonność oleju parafinowego, t , p , c – są standaryzowanymi wartościami: temperatury, przepływu, i stężenia.

Proponowane modele matematyczne wykorzystują standaryzowane wartości temperatury, przepływu i stężenia wyrażone ogólnym wzorem:

$$x_{stand.} = \frac{x - x_0}{\Delta x}$$

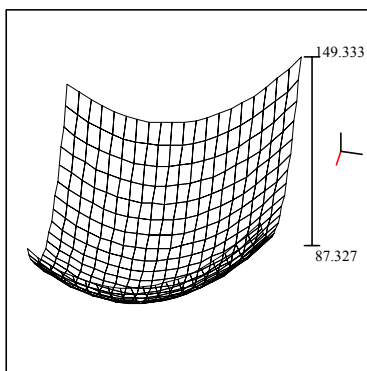
gdzie: X- rzeczywista wartość temp., przepływu lub stężenia (czynnik) X_0 - środek przedziału zmian danego czynnika ΔX - przedziału zmian.

Taka koncepcja podyktowana została tym, że wartości bezwzględne poszczególnych czynników różnią się dość znacznie. Zastosowanie tych wartości nie pozwoliłyby na przeprowadzenie optymalizacji procesu strącania.

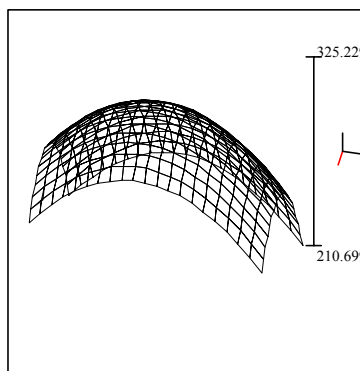
Pigment powinien charakteryzować się niską wartością gęstości nasypowej, równie niską wartością chłonności wody, natomiast wysoką wartością chłonności oleju parafinowego.

Poniższe rysunki ilustrują przebieg wartości dla poszczególnych parametrów fizykochemicznych i tym samym wyznaczają optymalne parametry procesu strącania.

Na rysunku 1 pokazano przekrój dla gęstości nasypowej, gdzie temperatura zmienia się w przedziale 35-65°C, przepływ czynnika strącającego w przedziale 4,2-7,6cm³/min i stałym stężeniu 5%. Rysunek 2 ilustruje przekrój dla chłonności wody, gdzie temperatura zmienia się w przedziale 35-65°C, przepływ czynnika strącającego w przedziale 4,2-7,6cm³/min., a stężenie soli cynku wynosi 5%. Rysunek 3 przedstawia przekrój dla chłonności oleju parafinowego, gdzie temperatura jest stała i wynosi 55°C natomiast przepływ czynnika strącającego jest w przedziale 4,2-7,6cm³/min., stężenie soli cynku w przedziale 2,5-5,6%. Ustalono, że najlepsze parametry uzyskano w następujących warunkach: temperatura procesu strącania 60°C, szybkość dozowania czynnika strącającego (przepływ) 5,6cm³/min, stężenie soli cynku 5%.



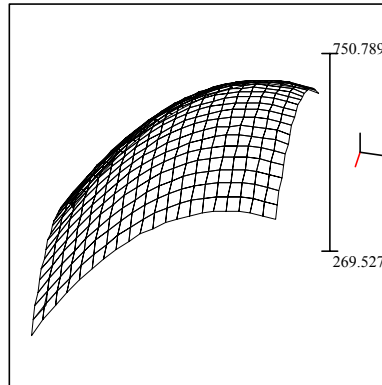
Rys1



Rys2

Rys.1 Przekrój dla gęstości nasypowej.
Fig. 1 Profile of bulk density.

Rys.2 Przekrój dla chłonności wody.
Fig. 2 Profile of water absorbing capacity.



Rys3

Rys.3 Przekrój dla chłonności oleju.

Fig. 3 Profile of oil absorbing capacity.

Do badań mikroskopowych, wyznaczania wartości potencjału zeta oraz przedziału wielkości cząstek wytypowano, na podstawie optymalizacji procesu metodą gradientową, pięć próbek strąconych krzemianów cynku. W tabeli 1 podano charakterystykę fizykochemiczną wybranych krzemianów uzyskanych w wybranych warunkach prowadzenia procesu strącania.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne strąconych krzemianów cynku.

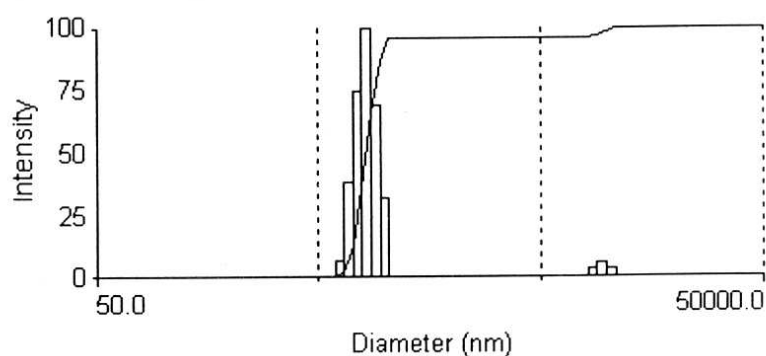
Table 1 Physicochemical properties of zinc - silicates.

Nr próbki	Warunki procesu strącania			Parametry fizykochemiczne krzemianów cynku				
	Temp [°C]	Przepływ [ml/min]	Stęż [%]	D_N [g/dm ³]	H_W [g/100g]	H_O [g/100g]	Średnia wielkość cząstek (aglomeratów) [nm]	Potencjał elektrokinetyczny [mV]
A	60	5,6	5	78,7	400	700	857,9	-46,26
B	40	3,8	5	74,7	350	700	790,2	-42,51
C	80	10	7,5	116	275	550	697,0	-43,46
D	20	10	7,5	130	200	500	761,9	-51,34
E	50	4,7	4	95	350	650	744,8	-47,41

Jak wynika z tabeli próbki A i B odznaczają się najniższymi wartościami gęstości nasypowej (D_N) oraz najwyższymi wartościami chłonności oleju parafinowego (H_O).

Otrzymane wartości potencjału zeta (pod względem wartości bezwzględnych) są wartościami średnimi i dlatego krzemiany cynku odznaczają się średnią trwałością dyspersji. Jest to korzystna sytuacja, ponieważ taką dyspersję woda-stały krzemian cynku daje się stosunkowo łatwo rozdzielić podczas filtrowania. Przeciętnie potencjał zeta znajduje się w zakresie od (-43) do (-51) mV.

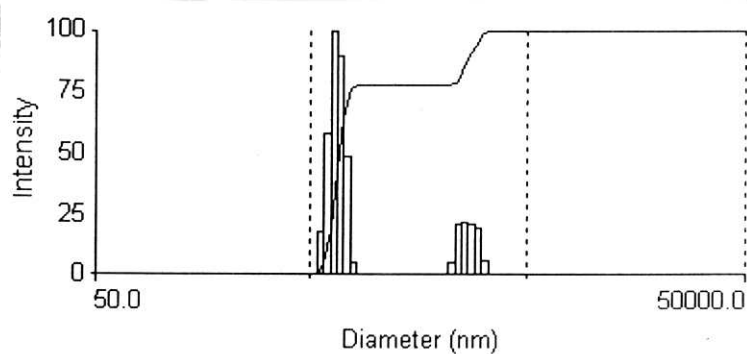
Na rysunkach 4-8 przedstawiono wykresy obrazujące przedział wielkości cząstek strąconych krzemianów cynku.



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
509.4	0	0	1417.5	0	97	3944.2	0	97
559.1	0	0	1555.7	0	97	4328.8	0	97
613.6	6	2	1707.4	0	97	4750.8	0	97
673.4	38	13	1873.9	0	97	5214.0	0	97
739.1	75	36	2056.5	0	97	5722.4	0	97
811.2	100	66	2257.1	0	97	6280.3	0	97
890.2	69	87	2477.1	0	97	6892.6	0	97
977.0	32	97	2718.6	0	97	7564.7	0	97
1072.3	0	97	2983.7	0	97	8302.2	3	98
1176.8	0	97	3274.6	0	97	9111.6	5	99
1291.6	0	97	3593.9	0	97	10000.0	3	100

Rys. 4 Przedział wielkości cząstek - próbka A

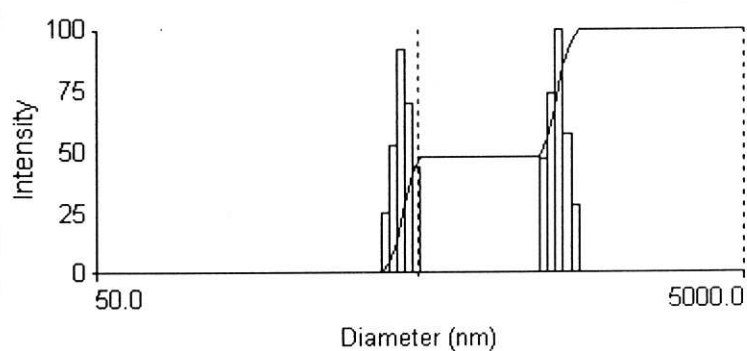
Fig. 4 Particle size distribution - sample A



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
445.4	0	0	956.8	0	78	2055.1	0	78
477.5	0	0	1025.6	0	78	2203.0	4	79
511.8	0	0	1099.4	0	78	2361.6	20	84
548.7	17	4	1178.6	0	78	2531.6	21	89
588.2	58	18	1263.4	0	78	2713.8	20	94
630.5	100	43	1354.3	0	78	2909.1	19	99
675.9	90	65	1451.8	0	78	3118.5	5	100
724.5	48	77	1556.3	0	78	3342.9	0	100
776.7	4	78	1668.3	0	78	3583.5	0	100
832.6	0	78	1788.4	0	78	3841.5	0	100
892.5	0	78	1917.1	0	78	4117.9	0	100

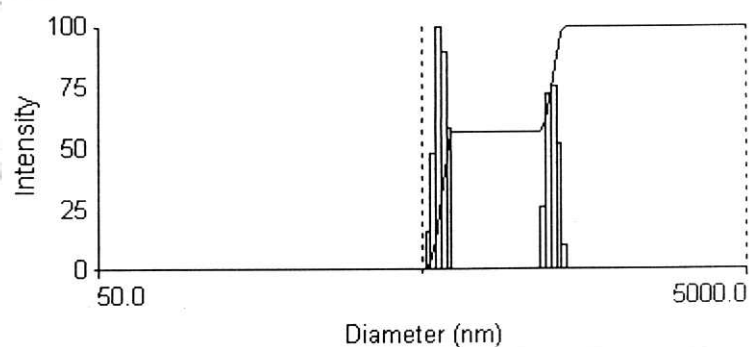
Rys. 5 Przedział wielkości cząstek - próbka B

Fig. 5 Particle size distribution - sample B



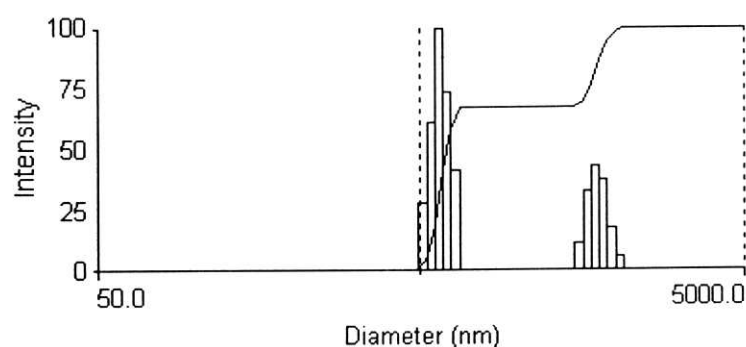
d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
313.3	0	0	582.9	0	48	1084.5	0	48
331.5	0	0	616.8	0	48	1147.5	0	48
350.7	0	0	652.6	0	48	1214.1	47	56
371.1	0	0	690.5	0	48	1284.6	74	69
392.7	24	4	730.5	0	48	1359.2	100	86
415.5	52	13	773.0	0	48	1438.1	57	95
439.6	92	29	817.8	0	48	1521.6	27	100
465.1	70	41	865.3	0	48	1610.0	0	100
492.1	44	48	915.6	0	48	1703.5	0	100
520.7	0	48	968.7	0	48	1802.4	0	100
550.9	0	48	1025.0	0	48	1907.0	0	100

Rys.6 Przedział wielkości cząstek - próbka C
Fig. 6 Particle size distribution - sample C



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
463.1	0	0	694.1	0	57	1040.3	0	57
480.4	0	0	720.1	0	57	1079.3	0	57
498.4	0	0	747.1	0	57	1119.7	0	57
517.1	15	3	775.1	0	57	1161.7	25	62
536.5	48	12	804.1	0	57	1205.2	73	75
556.6	100	30	834.2	0	57	1250.4	76	89
577.5	90	46	865.5	0	57	1297.2	52	98
599.1	58	57	897.9	0	57	1345.8	9	100
621.6	0	57	931.6	0	57	1396.2	0	100
644.8	0	57	966.5	0	57	1448.6	0	100
669.0	0	57	1002.7	0	57	1502.8	0	100

Rys.7 Przedział wielkości cząstek - próbka D
Fig. 7 Particle size distribution - sample D



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
402.7	0	0	759.3	0	68	1431.6	0	68
426.6	0	0	804.3	0	68	1516.5	11	70
451.9	0	0	852.0	0	68	1606.5	32	77
478.7	0	0	902.6	0	68	1701.9	43	87
507.1	27	6	956.2	0	68	1802.9	37	95
537.2	61	20	1012.9	0	68	1909.9	17	99
569.1	100	42	1073.0	0	68	2023.2	5	100
602.9	74	58	1136.7	0	68	2143.3	0	100
638.7	41	68	1204.2	0	68	2270.5	0	100
676.6	0	68	1275.7	0	68	2405.2	0	100
716.7	0	68	1351.4	0	68	2548.0	0	100

Rys.8 Przedział wielkości cząstek - próbka E
 Fig. 8 Particle size distribution - sample E

Na wykresach przedstawiających rozkład wielkości agregatów i aglomeratów cząstek strąconych krzemianów cynku osie zostały opisane w języku angielskim ze względu na bezpośredni import danych z urządzenia pomiarowego.

Odpowiednio intensywność $G(d)$ oznacza intensywność dla odpowiedniego zakresu przedziału wielkości cząstek, $d(nm)$ - średnica cząstek. Wielkość $C(d)$ jest dystrybuantą rozkładu gęstości cząstek, agregatów lub aglomeratów.

W przypadku próbek A i B na krzywych rozkładu wielkości cząstek obserwuje się bardzo dużą jednorodność uzyskanych aglomeratów cząstek. Próbki te charakteryzują się najniższymi wartościami gęstości nasypowej oraz najwyższymi wartościami chłonności oleju parafinowego. Dla próbki B obserwuje się obecność pierwotnych aglomeratów cząstek w dwóch zakresach. Intensywny w granicach 550-725nm oraz znacznie mniej intensywny w zakresie 2350-2990nm. W przypadku próbki A występuje jeden intensywny zakres wielkości cząstek (670-980nm) stanowiący aglomeraty pierwotne. Występuje również bardzo mało intensywny zakres aglomeratów (8300-10000nm) stanowiący aglomeraty wtórne, czyli agregaty cząstek. Pozostałe trzy próbki odznaczają się już mniejszą jednorodnością w zakresie występowania aglomeratów pierwotnych. Obserwuje się wyraźne dwa zakresy intensywności rozkładu cząstek stanowiących aglomeraty (np. próbka C posiada dwa intensywne pasma aglomeratów pierwotnych w zakresach: intensywniejsze 515-600nm, drugie słabsze w zakresie 1150-1350nm). Dla tych próbek zaobserwowano znacznie wyższe wartości gęstości nasypowych i obniżenie wartości chłonności oleju parafinowego.

Przeprowadzone badania mikroskopowe dają potwierdzenie interpretacji badań rozkładu wielkości cząstek, a również w pełni korelują z przedstawionymi właściwościami fizykochemicznymi.

WNIOSKI

Otrzymano wysoko zdyspergowane krzemiany cynku o założonych parametrach fizykochemicznych tj. niskiej gęstości nasypowej $74\text{g}/\text{dm}^3$ oraz wysokiej wartości chłonności oleju parafinowego $700\text{g}/100\text{g}$. W skali laboratoryjnej krzemiany cynku o najkorzystniejszych parametrach uzyskano w następujących warunkach: temperatura strącania 60°C , szybkość dozowania czynnika strącającego (przepływu) $5,6\text{cm}^3/\text{min}$, stężenie roztworu soli cynku 5%.

LITERATURA

- WOLSKI Z., 1972, *Roboty malarskie w budownictwie- poradnik*, rozdział – „Materiały”.
- KARASZKIEWICZ P., 1998, *Farba farbie nierówna*, Renowacje, nr 3, str.8-16.
- ERFURTH U., 1998, *Farby na bazie żywic silikonowych – mity i rzeczywistość*, Renowacje, Nr 3, str. 17-23.
- BAYER, LEVERKUSEN – artykuł sponsorowany, 1997, *White is the key to colour*, Paint& Ink International – Page 16-23, March/April .
- ZABORSKI M., ŚLUSARSKI L., VIDAL A., 1993, *Wpływ budowy ośrodka elastomerowego na aktywność napelniaczy*, Polimery – tworzywa wielocząsteczkowe, 38, 114.
- DOMKA L., KRYSZTAFKIEWICZ A., GULIŃSKI J., 1997, *Krzemionki i krzemiany modyfikowane krajowymi silanowymi związkami proadhezyjnymi – napelniacze poliuretanów i PCW*, Przemysł Chemiczny, 76, 96.
- KRYSZTAFKIEWICZ A., 1986, *Krzemian cynkowy – efektywny napelniacz kauczuków*, Przemysł Chemiczny, 65, 677.

Badania wykonano częściowo w ramach badań statutowych DS. 32/268/99
Teofil Jesionowski jest laureatem Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej 1999.

HIGH DISPERSED SYNTHETIC ZINC SILICATES - FUTURITY AND ECOLOGIC PIGMENTS FOR SILICATE PAINTS.

Andrzej Krysztafkiewicz, Iwona Michalska, Teofil Jesionowski, Mariusz Bogacki
Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznań University of Technology
pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań

The optimum parameters of highly dispersed zinc silicate precipitation process using sodium (meta)silicates and the optimization of precipitation were studied. Particle size distribution and the morphology of silicates particle surface were tested. Moreover we proposed zinc silicate to apply as white pigments for paint production and to interchange silica and ZnO activator in rubber compounds.