

Emulsje wodne z utlenionych wosków polietylenowych stabilizowane środkami niejonowymi*

(Artykuł Sponsorowany)

Łukasz Krysztofik¹, Blandyna Osowiecka², ***) (ORCID ID: 0000-0002-9644-388X),
Barbara Liszyńska² (0000-0001-9765-0859), Janusz Zieliński² (0000-0003-3961-482X), Marcin Zakarzecki¹

DOI: <https://doi.org/10.14314/polimery.2022.79>

Streszczenie: Otrzymano stabilne emulsje z utlenionych wosków polietylenowych z zastosowaniem różnych emulgatorów niejonowych z grupy oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych o wartości HLB w zakresie 11–16. Skuteczność emulgowania oceniano na podstawie pomiaru wielkości cząstek fazy zdyspergowanej oraz stabilności emulsji. Największą efektywność emulgowania uzyskano stosując emulgator niejonowy o HLB równym 16,3.

Słowa kluczowe: emulsje wodne, woski polietylenowe, emulgator, środki niejonowe.

Aqueous emulsions from oxidized polyethylene waxes stabilized with non-ionic agents

(Sponsored Article)

Abstract: The stable emulsions from oxidized polyethylene waxes with the use of various non-ionic emulsifiers from the group of fatty alcohol ethoxylates with HLB in the range 11–16 were obtained. The effectiveness of the emulsification was assessed by measuring the dispersed phase particle size and the emulsion stability. The highest emulsifying efficiency was achieved using a non-ionic emulsifier with HLB of 16.3.

Keywords: aqueous emulsions, polyethylene waxes, emulsifier, non-ionic agents.

Woski są ważne w wielu gałęziach przemysłu ze względu na ich różnorodność i właściwości fizykochemiczne. W grupie wosków syntetycznych na pierwszym miejscu znajdują się niepolarne i polarne woski polietylenowe [1–3]. Emulsje woskowe to dyspersje typu olej w wodzie. Fazę rozpraszającą stanowi woda, natomiast fazę zdyspergowaną cząstki wosków (np. parafinowych, naturalnych lub syntetycznych). Rodzaj wosku zastosowany do sporządzenia emulsji decyduje o jej właściwościach i kierunku zastosowań. Emulsje mogą zawierać od 5–40% mas. wosku. Stabilność emulsji, rozumiana jako zdolność do nierozdzielania się układu na odrębne fazy w czasie stosowania i przechowywania, jest podstawową cechą decydującą o właściwościach użytkowych i handlowych tych substancji. Najważniejszymi czynnikami

wpływającymi na stabilność emulsji są: duży stopień rozdrobnienia oraz wąski rozrzut wielkości cząstek fazy rozproszonej. Otrzymanie stabilnych emulsji wymaga zastosowania odpowiednich emulgatorów [4, 5].

Emulgatory są to substancje powierzchniowo–czynne (spc), które adsorbując się na granicy faz obniżają napięcie powierzchniowe, stabilizują układ [6]. Ich budowa powoduje, że są częściowo zanurzone w fazie hydrofobowej, a częściowo w hydrofilowej. Tworzą monomolekularną warstwę na granicy faz. Miarą zdolności środka powierzchniowo–czynnego do stabilizacji układu emulsyjnego jest parametr HLB (ang. *hydrophilic–lipophilic balance*). Określa on równowagę hydrofilowo–hydrofobową emulgatora i tym samym jego powinowactwo do fazy wodnej i olejowej. Wartość tego parametru zależy od budowy cząsteczki spc, głównie od stosunku części hydrofilowej do hydrofobowej. Parametr HLB pozwala m.in. na określenie, czy dany emulgator lepiej będzie stabilizował emulsję typu woda w oleju (w/o), czy olej w wodzie (o/w). Umownie przyjęta skala wartości HLB, określona przez Williama C. Griffina, mieści się w przedziale 1–20 i odnosi do surfaktantów niejonowych. Zastosowanie parametru HLB zostało rozszerzone również do surfaktantów jonowych, dla których wartości

¹) Wiwax Sp. z o.o., Płock.

²) Politechnika Warszawska Filia w Płocku, Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Instytut Chemii, Zakład Tworzyw Sztucznych, ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock.

*) Wersja w języku polskim artykułu opublikowanego w zeszycie nr 6 czasopisma, str. 271–275.

**) Autor do korespondencji: blandyna.osowiecka@pw.edu.pl

HLB mogą wynosić powyżej 50. Surfaktanty o wyższych wartościach HLB (powyżej 10) są bardziej hydrofilowe, natomiast o niższych (poniżej 10) bardziej hydrofobowe. W przypadku gdy HLB wynosi 3–6, emulgator jest preferowany do stabilizacji emulsji w/o, natomiast jeśli wartość HLB wynosi 8–18, do emulsji o/w. Parametr HLB ma charakter addytywny, czyli dla mieszaniny związków powierzchniowo–czynnych jest on sumą wartości poszczególnych związków [5, 6].

Za podstawę klasyfikacji chemicznej emulgatorów można przyjąć ich zdolność do dysocjacji. Wymienić można emulgatory jonowe, niejonowe, naturalne i syntetyczne. Wśród jonowych występują anionowe i kationowe. Anionowe to takie, których cząsteczka posiada część aktywną w postaci anionu, np. mydła, estry kwasu siarkowego, estry polioli i kwasów tłuszczowych. Natomiast kationowe to takie, w których częścią aktywną cząsteczki jest kation, np. czwartorzędowe sole amoniowe lub czwartorzędowe heterocykliczne związki amoniowe. Emulgatory niejonowe to estry lub etery zawierające grupy niezdolne do dysocjacji. Emulgatory naturalne to spotykane w przyrodzie substancje o różnej budowie chemicznej, np. kazeina z mleka, algininy z wodorostów morskich [7, 8].

Do wytwarzania emulsji woskowych stosowane są emulgatory niejonowe, anionowe oraz kationowe. Najczęściej używane emulgatory niejonowe to oksyetylenowane, nasycone i nienasycone alkohole tłuszczowe, estry kwasów tłuszczowych i alkoholi wielowodorotlenowych, etery polioksyetylenowe nasyconych i nienasyconych alkoholi tłuszczowych. Stopień etoksylacji, czyli liczba cząsteczek tlenu etylenu w cząsteczce emulgatora niejonowego istotnie wpływa na jego działanie. Wśród najczęściej stosowanych emulgatorów anionowych są wielocząsteczkowe kwasy alkilosulfonowe, alkilobenzosulfonowe, oksyalkilenowane kwasy tłuszczowe i ich sole. Spośród emulgatorów kationowych są to alkiloaminy, polioksyalkiloaminy oraz amidy powstające w reakcji tych amin z wielocząsteczkowymi kwasami tłuszczowymi.

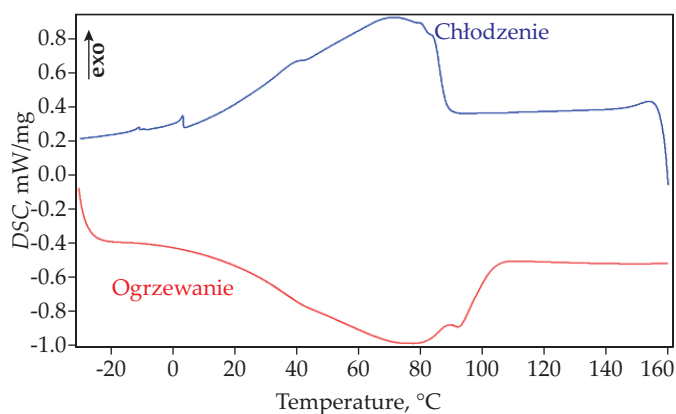
Wpływ budowy spc na stabilność emulsji zależy od bariery energetycznej, określającej minimalną wytrzymałość warstwy adsorpcyjnej na deformację, oraz bariery stężeniowej, określającej ilość spc w jednostce objętości warstwy adsorpcyjnej, która warunkuje obecność nasyconej warstwy adsorpcyjnej na powierzchni cząstek fazy rozproszonej. Istotne zatem jest właściwe dobranie środka powierzchniowo–czynnego. Na ogół przyjmuje się, że emulgatory z rozgałęzionymi alifatycznymi łańcuchami stabilizują emulsje typu w/o, a z łańcuchami prostymi typu o/w. Do stabilizacji fazy rozproszonej niezbędne jest optymalne stężenie środka powierzchniowo–czynnego oraz odpowiednie pH. W środowisku kwaśnym powinno stosować się emulgatory kationowe, a w środowisku zasadowym anionowe. Istotne jest również współdziałanie środka powierzchniowo–czynnego z pozostałymi składnikami emulsji. Wybór rodzaju emulgatora do wytwarzania emulsji zależy także od rodzaju stosowanych wosków i ich zawartości w emulsji.

Celem pracy było otrzymanie jednorodnych emulsji zawierających utlenione woski polietylenowe, które stabilizowano różnymi emulgatorami niejonowymi z grupy oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych o wartości HLB w zakresie 11–16. Skuteczność emulgowania wosków polietylenowych za pomocą różnych środków powierzchniowo–czynnych oceniano na podstawie pomiaru wielkości cząstek fazy zdyspergowanej i pomiaru stabilności emulsji.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Utleniony воск polietylenowy wyprodukowany przez Wiwax Ltd zgodnie z procedurą [9] i użyty w ilości 30% mas. Charakterystykę wosku przedstawiono w tabeli 1 i na rys. 1.



Rys. 1. Krzywa DSC wosku

Fig. 1. DSC curves of wax

Tabela 1. Właściwości utlenionego wosku polietylenowego

Table 1. Properties of oxidized polyethylene wax

Właściwość	Wartość
Liczba kwasowa, mg KOH/g	23,5
Temperatura kroplenia, °C	97,7
Temperatura krzepnięcia, °C	89,0
Lepkość w 140°C, mPa·s	6,2
Gęstość w 23°C, g/cm ³	0,94
Penetracja, 0,1mm	11,1

Tabela 2. Emulgatory*

Table 2. Emulsifiers*

Emulgator	HLB	Stopień etoksylacji	Charakterystyka chemiczna
E1	14,5	12	Etoksylogowane alkohole rozgałęzione C ₁₃
E2	14,5	9	
E3	12,8	8	
E4	13,6	11	Etoksylogowane alkohole C ₁₂ – C ₁₅
E5	12,0	7	
E6	16,3	18	Etoksylogowane alkohole nasycone i nienasycone C ₁₆ – C ₁₈
E7	14,0	14	
E8	10,8	7	
E9	12,5	6	Etoksylogowane rozgałęzione i liniowe alkohole C ₉ – C ₁₁

* dane producenta

T a b e l a 3. Wpływ emulgatora na właściwości emulsji

T a b l e 3. Effect of the emulsifier on emulsion properties

Właściwość		Emulgator E6, % mas.					
		5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
Stan skupienia		ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz
pH		8,97	9,03	9,42	8,87	9,38	9,56
Lepkość, mPa · s		9,10	18,37	15,03	34,20	42,20	48,00
Gęstość, g/cm ³		0,962	0,944	0,950	0,962	0,941	0,942
Zawartość części stałych, % mas.		36,96	38,77	37,02	39,51	38,50	39,13
Stabilność	Czas magazynowania, dni	6	14	18	31	>80	>80
	Test wirówkowy, min	30	60	60	60	60	60
Wielkość cząstek, μm							
Dv(10)		0,0233	0,0211	0,0208	0,0202	0,0202	0,0195
Dv(50)		0,0914	0,0691	0,0654	0,0607	0,0608	0,0563
Dv(90)		3,53	0,531	0,343	0,203	0,225	0,177
Dv(99)		7,59	33,3	29,1	3,41	25,4	3,26
Dv(100)		11,1	51,3	63,7	5,84	58,2	5,79
Współczynnik dyspersji		38,339	7,374	4,809	3,017	3,375	2,802

Emulgatory niejonowe produkcji PCC Rokita S.A. stosowane w ilości 5–8% mas. (tab. 2).

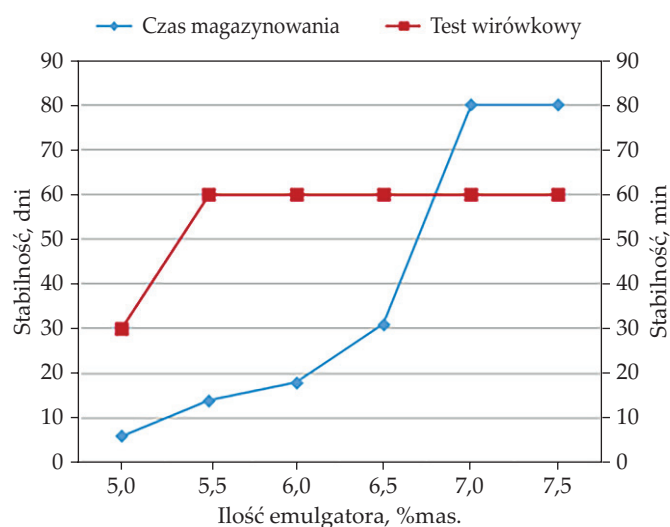
Stabilizator emulsji – hydroksypropylometyloceluloza (3-proc. roztwór) stosowana w ilości 5% mas.

Regulator pH (w zakresie 9–11) – 10-proc. roztwór wodorotlenku sodu lub potasu stosowany w ilości 2–8% mas.

Metodyka badań

Wielkość cząstek zdyspergowanych oznaczano metodą dynamicznego rozpraszania światła wg ISO 13320-1, z wykorzystaniem analizatora Mastersizer 3000 produkcji Malvern Instruments Ltd., metodą „na mokro”.

Lepkość emulsji oznaczano kubkiem Forda nr 4 w temperaturze 23°C wg PN-EN ISO 2431, a pH za pomocą pH-metru FiveEasy firmy Mettler Toledo.



Rys. 2. Wpływ ilości emulgatora E6 na stabilność emulsji

Fig. 2. The effect of the emulsifier E6 on the emulsion stability

Zawartość części stałych wyznaczano przy użyciu halogenowego analizatora wilgoci HR73 firmy Mettler Toledo, ogrzewając próbkę w temperaturze 125°C w czasie 60 min.

Gęstość mierzono zgodnie z PN-EN ISO 2811-1, stosując piknometr firmy BYK Additives&Instruments.

Stabilność układu oceniono poprzez wirowanie emulsji z szybkością 3000 min⁻¹ w ciągu 60 min przy użyciu wirówki Centrifuge MPW-352 firmy MPW MED Instruments oraz na podstawie wizualnych obserwacji w trakcie przechowywania emulsji.

Otrzymywanie emulsji woskowych

Proces homogenizacji prowadzono przy użyciu homogenizatora typu IKA 50 ULTRA-TURRAX z zastosowaniem mieszadła ścinającego S50N-G45M. Składniki emulsji ogrzewano do temperatury 95–98°C i homogenizowano przy szybkości obrotowej mieszadła powyżej 8000 min⁻¹. Następnie wprowadzano stopiony воск. Po zakończeniu procesu (8–10 min) mieszaninę szybko schładzano do temperatury pokojowej.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli i na Rys. 2 przedstawiono wyniki badań dla emulsji zawierających 30% mas. utlenionego wosku, które otrzymano przy użyciu niejonowego emulgatora E6 w ilości od 5 do 7,5% mas. Celem tych badań było określenie optymalnej ilości emulgatora niezbędnej do uzyskania stabilnej emulsji.

Zwiększenie ilości emulgatora nie wpływało znacząco na zmianę wielkości cząstek zdyspergowanych oraz na stabilność emulsji oznaczoną przy użyciu testu wirówkowego (próbki nie rozwarstwiały się po 60 min wirowania).

Tabela 4. Właściwości emulsji z udziałem różnych emulgatorów**Tabelle 4. Properties of emulsions with different emulsifiers**

Właściwość		Emulgator, % mas.								
		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
Stan skupienia		ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz
pH		8,86	8,93	8,43	8,62	8,86	9,38	8,52	–	8,85
Lepkość, mPa · s		27,90	30,83	34,70	20,30	21,40	42,2	14,40	–	21,50
Gęstość, g/cm ³		0,909	0,860	0,857	0,929	0,904	0,941	0,924	–	0,842
Zawartość części stałych, % mas.		38,77	37,78	37,54	37,11	37,22	38,5	38,00	–	36,88
Stabilność	Czas magazynowania, dni	13	5	26	9	>55*	>80*	7	–	10
	Test wirówkowy, min	60	60	60	60	60	60	60	–	60
Wielkość cząstek, μm										
	Dv(10)	0,0218	0,0227	0,0208	0,0216	0,0202	0,0202	0,0202	6,08	0,0242
	Dv(50)	0,0772	0,0912	0,0674	0,0740	0,0607	0,0608	0,0604	15,5	0,125
	Dv(90)	9,64	31,4	9,16	11,1	0,836	0,225	0,233	70,7	22,5
	Dv(99)	31,6	848	22,7	53,4	50,1	25,4	23,9	163	43,8
	Dv(100)	51,4	2040	31,0	85,9	96,7	58,2	44,4	236	74,9
Współczynnik dyspersji		124,594	344,079	135,565	149,548	13,446	3,375	3,525	4,154	180,159

* dalsza obserwacja

Tabela 5. Właściwości emulsji z udziałem różnych emulgatorów i stabilizatora**Tabelle 5. Properties of emulsions with different emulsifiers and stabilizer**

Właściwość		Emulgator, % mas.								
		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E9	
Stan skupienia		ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz	ciecz
pH		8,86	8,98	9,03	9,09	9,21	9,04	9,23	9,10	
Lepkość, mPa · s		28,70	30,97	38,43	19,90	23,30	38,4	21,40	38,43	
Gęstość, g/cm ³		0,911	0,970	0,935	0,970	0,988	0,991	0,992	0,867	
Zawartość części stałych, % mas.		38,77	39,17	37,37	36,55	37,54	38,04	37,23	37,71	
Stabilność	Czas magazynowania, dni	>36*	>27*	>35*	10	>23*	>24*	>38*	14	
	Test wirówkowy, min	60	60	60	60	60	60	60	45	
Wielkość cząstek, μm										
	Dv(10)	0,0270	0,0270	0,0227	0,0241	0,0207	0,0208	0,0198	0,0259	
	Dv(50)	0,435	0,146	0,0909	0,0955	0,0656	0,0572	0,0572	0,259	
	Dv(90)	19,8	20,5	16,0	8,17	11,7	0,173	0,174	36,5	
	Dv(99)	35,7	65,2	43,4	35,0	58,1	3,70	0,693	69,9	
	Dv(100)	50,9	124	82,2	73,7	109	7,35	5,13	97,6	
Współczynnik dyspersji		45,417	139,806	175,674	85,329	178,626	2,661	2,695	141,238	

* dalsza obserwacja

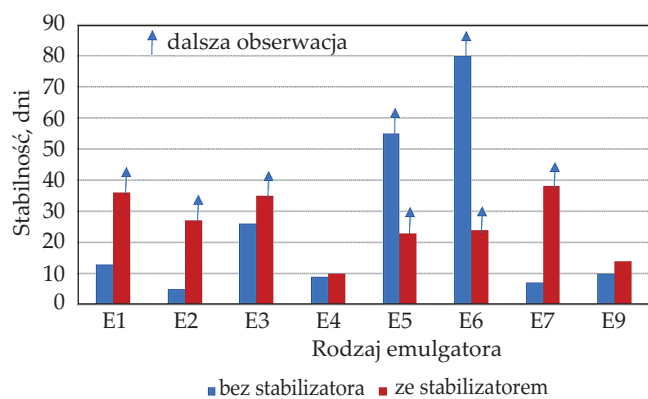
wania) (tabela 3). Natomiast wraz ze wzrostem stężenia emulgatora następował widoczny efekt wzrostu stabilności emulsji podczas przechowywania. Emulsje zawierające 7 i 7,5% mas. emulgatora były stabilne, bez oznak zagęszczania po 80 dniach (rys. 2). Zaobserwowano również wzrost lepkości emulsji. Dlatego w badaniach nad oceną skuteczności emulgowania różnych środków powierzchniowo – czynnych stosowano stały (7% mas.) dodatek emulgatora.

W tabelach 4 i 5 oraz na rys. 3–5 przedstawiono właściwości emulsji bez i ze stabilizatorem w ilości 5% mas.

w postaci 3% roztworu. Założono, że pH emulsji wynosi od 9,0 do 9,5.

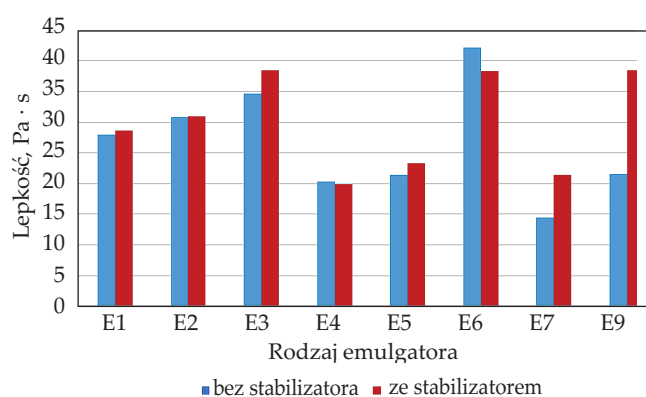
Zastosowano emulgatory niejonowe, pochodne etoksyloowanych alkoholi rozgałęzionych i liniowych o różnym stopniu etoksyloowania, o różnej równowadze hydrofilowo-hydrofobowej (powyżej 10), a więc o większym powinowactwie do fazy wodnej, stabilizujące emulsje typu olej w wodzie.

Właściwości emulsji, analogicznie jak przy doborze ilości emulgatora, oceniano głównie na podstawie wielkości cząstek zdyspergowanych oraz stabilności w trak-



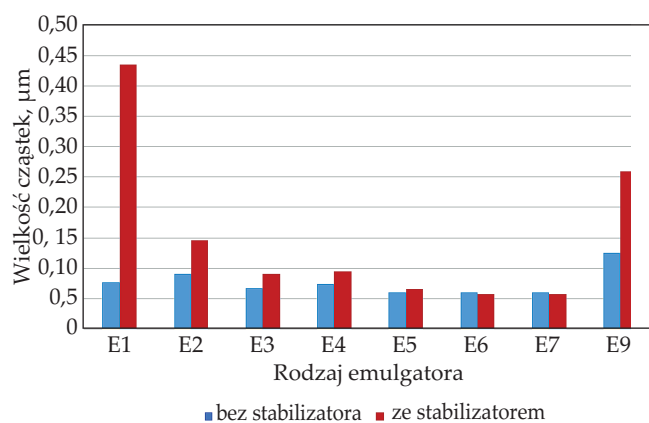
Rys. 3. Stabilność emulsji bez i z udziałem stabilizatora podczas magazynowania

Fig. 3. Effect of stabilizer on the emulsion stability during storage



Rys. 4. Lepkość emulsji bez i z udziałem stabilizatora

Fig. 4. Effect of stabilizer on the emulsion viscosity



Rys. 5. Wielkość cząstek zdyspergowanych Dv(50) emulsji bez i z udziałem stabilizatora

Fig. 5. Effect of stabilizer on the emulsion particle size Dv(50)

cie magazynowania. Wszystkie emulsje spełniały test wirówkowy (60 min), były jednorodne i płynne. Wyjątek stanowiła emulsja zawierająca emulgator E8. Wielkości cząstek zdyspergowanych Dv(10) i Dv(50) były porównywalne dla większości badanych emulsji. Spośród zastosowanych emulgatorów najefektywniejszym był E6 o naj-

wyższej wartości HLB wynoszącej 16,3. Dla pozostałych emulgatorów HLB mieściła się w zakresie od 10,8 do 14,5. Nie stwierdzono jednoznacznej zależności właściwości emulsji od wartości HLB emulgatora. W okresie magazynowania (>80 dni) emulsja z udziałem E6 charakteryzowała się bardzo małą wielkością cząstek fazy zdyspergowanej oraz nie wykazywała żadnych oznak degradacji takich, jak śmietanowanie, sedymentacja, flokulacja czy koalescencja. Podobną stabilność emulsji uzyskano stosując emulgator E5, pomimo znacznej różnicy wartości HLB tych emulgatorów. Emulsja z zastosowaniem emulgatora E7 charakteryzowała się najmniejszą wielkością cząstek, jednak nie miało to wpływu na poprawę jej stabilności, ponieważ rozwarstwiła się już po 7 dniach magazynowania. Większą wielkość cząstek miały emulsje z udziałem emulgatorów E2, E9, E3 i E4, których HLB wynosiło poniżej 13 (tabela 2). Emulsje te rozwarstwiły się już po 5–10 dniach magazynowania. Wyjątek stanowiła emulsja z udziałem E3, która rozwarstwiła się dopiero po 28 dniach. Największą wielkość cząstek stwierdzono w przypadku emulsji zawierającej emulgator E8 o najniższym HLB (tabela 4). Nie była ona płynna tak jak pozostałe.

Ocenie poddano również wpływ stabilizatora, którego zadaniem było zwiększenie trwałości emulsji. Wszystkie emulsje, z wyjątkiem otrzymanej z udziałem emulgatora E9, wykazywały stabilność w teście wirówkowym powyżej 60 min, co świadczy o ich trwałości. Dla większości emulsji ze stabilizatorem stwierdzono wzrost stabilności w czasie magazynowania w porównaniu do emulsji bez stabilizatora. W przypadku emulsji z udziałem emulgatorów E4 i E9 wzrost ten był nieznaczny. Pozostałe emulsje były stabilne, nie rozwarstwiły się, więc kontynuowano ich obserwację (rys.3). Wykazano korzystny wpływ stabilizatora na trwałość emulsji. Ponadto emulsje z dodatkiem stabilizatora miały większą lepkość i gęstość (rys.4). Wpływ stabilizatora na wielkość cząstek zdyspergowanych Dv(50) był niewielki. Wyjątek stanowiła emulsja z udziałem E1 (rys.5).

PODSUMOWANIE

Przy użyciu różnych niejonowych emulgatorów z grupy etoksylogowanych alkoholi tłuszczowych otrzymano stabilne emulsje zawierające 30% mas. utlenionego wosku polietylenowego. W przypadku większości zastosowanych emulgatorów uzyskano wysoką wydajność emulgowania, ocenianą na podstawie wielkości cząstek fazy rozproszonej. Mieściła się ona w zakresie 0,02–0,07 μm , co świadczy o stabilności emulsji. Największą wydajność emulgowania (wysoka stabilność i mała wielkość cząstek fazy rozproszonej) uzyskano stosując niejonowy emulgator E6 (najbardziej hydrofilowy charakter) z grupy etoksylogowanych alkoholi nienasyconych o stopniu etoksylogacji równym 18. Wykazano również korzystny wpływ hydroksypropylometylocelulozy na stabilność emulsji. Dobór odpowiedniego emulgatora

to skomplikowany proces, w którym należy wziąć pod uwagę zarówno równowagę hydrofilowo-hydrofobową, jak i rodzaj użytych wosków, ich zawartość w emulsji oraz pH układu.

Badania przeprowadzono w ramach projektu „Utlenianie wosków polietylenowych i poliolefin oraz produkcja emulsji wodnych na bazie utlenionych wosków polietylenowych i poliolefin”, finansowanego ze środków Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, 2014-2020, nr. POIR.01.01.01-00-0185/15.

LITERATURA

- [1] Zieliński J.: *Przemysł Chemiczny* **2020**, 99(2), 303. <https://doi.org/10.15199/62.2020.2.22>
- [2] Zieliński J.: *Przemysł Chemiczny* **2020**, 99(3), 412. <https://doi.org/10.15199/62.2020.3.10>
- [3] Zieliński J.: *Przemysł Chemiczny* **2020**, 99(4), 536. <https://doi.org/10.15199/62.2020.4.5>
- [4] Antosz A., Syrek H.: *Nafta-Gaz* **2014**, 70(8), 520.
- [5] Antosz A., Ptak S.: *Nafta-Gaz* **2017**, 73(3), 200.
- [6] Jandzio J., Domagalska B.: „Metody badania stabilności emulsji O/W”, Wyższa Szkoła Zawodowa Kosmetyki i Pielęgnacji Zdrowia, Warszawa 2013, 25–54.
- [7] Szelaż H., Macierzanka A.: *Przemysł Chemiczny* **2003**, 82(8–9), 1180.
- [8] Sonnlag H., Goodwin J. W.: „Koloidy”, PWN, Warszawa 1982.
- [9] Zawadiak J., Marek A.A, Piotrowski T. *et al.*: *Przemysł Chemiczny* **2022**, 101(7), 418.

Otrzymano 6 V 2022 r.