



# Modificaties van polyacrylaatverdicker voor gebruik in textielcompounds

**Lien CEULEBROECK**

Promotor(en): Dr. D. Bruneel

Co-promotor(en): G. De Borger

M. Buffel

Masterproef ingediend tot het behalen van de  
graad van master of Science in de industriële  
wetenschappen: *chemie*





# Modificaties van polyacrylaatverdicker voor gebruik in textielcompounds

**Lien CEULEBROECK**

Promotor(en): Dr. D. Bruneel

Co-promotor(en): G. De Borger

M. Buffel

Masterproef ingediend tot het behalen van de  
graad van master of Science in de industriële  
wetenschappen: *chemie*

© Copyright KU Leuven

Zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van zowel de promotor(en) als de auteur(s) is overnemen, kopiëren, gebruiken of realiseren van deze uitgave of gedeelten ervan verboden. Voor aanvragen i.v.m. het overnemen en/of gebruik en/of realisatie van gedeelten uit deze publicatie, kan u zich richten tot KU Leuven Technologicampus Gent, Gebroeders De Smetstraat 1, B-9000 Gent, +32 92 65 86 10 of via e-mail [iiw.gent@kuleuven.be](mailto:iiw.gent@kuleuven.be).

Voorafgaande schriftelijke toestemming van de promotor(en) is eveneens vereist voor het aanwenden van de in deze masterproef beschreven (originele) methoden, producten, schakelingen en programma's voor industrieel of commercieel nut en voor de inzending van deze publicatie ter deelname aan wetenschappelijke prijzen of wedstrijden.

## Voorwoord

Deze masterproef heb ik geschreven ter afronding van mijn studies industrieel ingenieur chemie. Ik kreeg hierbij de kans om te werken aan de optimalisatie van een verdikker die wordt gebruikt in textielcompounds. Deze ervaring was enorm interessant en leverde een grote meerwaarde voor mijn opleiding.

Een aantal mensen wil ik bedanken voor hun hulp bij het maken van deze masterproef. Eerst en vooral wil ik Matthias Buffel bedanken voor de kans die ik heb gekregen om binnen de EOC groep te mogen werken en voor de ondersteuning van mijn masterproef. Ook Geert De Borger wil ik bedanken voor het beantwoorden van al mijn vragen en om mij bij te staan bij het praktisch en theoretisch werk. Zowel Matthias Buffel als Geert De Borger wil ik bedanken om de metingen op te volgen. Mijn promotor Dorine Bruneel dank ik voor de goede raad en het nalezen van mijn masterproef. Dank gaat ook uit naar Dirk Hoorne voor de moeite die hij heeft gedaan om het begrip *compound* uit te leggen en mij klaar te stomen voor de verdediging van mijn masterproef. Ook dank aan alle medewerkers van EOC die steeds mijn vragen wilden beantwoorden en tijd vrij maakten om mij te helpen.

Mijn zus en mijn vriend wil ik bedanken om de tijd te nemen om mijn masterproef na te lezen. Ook mijn ouders wil ik nog bedanken om mijn opleiding financieel mogelijk te maken en mij te steunen gedurende deze vier jaar.

## Abstract – Engelstalig

This project focussed on the development of a thickener, more specifically a hydrophobically-modified alkali-swelling emulsion (HASE). A HASE-thickener consists of three monomers: ethyl acrylate, methacrylic acid and an associative macromonomer. In this case ethyl acrylate and methacrylic acid were substituted by methyl acrylate and acrylic acid to stimulate the solubility of the thickener in water. This thickener increases the viscosity by means of electrostatic repulsion forces as well as hydrophobic attractive forces. The electrostatic repulsion forces originate from acrylic acid which is ionised during the neutralisation. The hydrophobic groups of the associative macromonomer make hydrophobic interactions possible.

The thickener was intended for a textile compound for use in the carpet industry. Therefore a simplified compound was made to evaluate the thickening action.

An emulsion polymerisation process was used to synthesise the thickener. The aim of this study was the optimisation of the working of the thickener. This was carried out using a reference recipe. A wide range of parameters influences the working principle of a thickener. These parameters were examined in the executed variations. The first aspect on which was focused were the monomers. Among other things the amount of associative macromonomer and the proportion of the amount of acrylic acid to methyl acrylate were varied. Also was verified if ethyl acrylate and methacrylic acid could be a good alternative for respectively methyl acrylate and acrylic acid. The second variation referred to the optimal anionic or nonionic surfactant or the combination of both. Also the appropriate amount of surfactant(s) was determined. The last variation was on the molecular mass which was arranged using a chain transfer agent (n-dodecyl mercaptane) and a crosslinker (ethylene glycol dimethacrylate). Of each variation the optimum was identified by comparing the viscosity of the compound with the viscosity of the reference compound (with the thickener of the reference recipe). Eventually all the optima were combined in the optimisation pilot.

**Keywords:** thickener, HASE, emulsion polymerisation, compound

## Abstract – Nederlandstalig

In dit project lag de focus op de optimalisatie van een verdikker, meer bepaald *hydrophobically-modified alkali-swellaable emulsion* (HASE). Een HASE-verdikker is een verdikker die opgebouwd is uit drie monomeren: ethylacrylaat, methacrylzuur en een associatief macromonomeer. Hier werd gewerkt met methylacrylaat en acrylzuur in plaats van respectievelijk ethylacrylaat en methacrylzuur om de wateroplosbaarheid van de verdikker te bevorderen. Dit type verdikker zorgt voor een stijging van de viscositeit door twee soorten interacties, namelijk elektrostatische afstotingskrachten en hydrofobe aantrekkingskrachten. De elektrostatische afstotingskrachten zijn afkomstig van acrylzuur dat bij de neutralisatie geïoniseerd wordt. De aanwezigheid van het associatief macromonomeer waarin hydrofobe ketens aanwezig zijn, maakt hydrofobe aantrekkingskrachten mogelijk.

De verdikker was bedoeld voor een *compound* voor gebruik in de textielindustrie. Daarom werd een eenvoudige *compound* gemaakt om na te gaan in welke mate de verdikker zorgt voor een viscositeitsstijging.

De verdikker werd gesynthetiseerd met behulp van een emulsiopolymerisatieproces. Het doel van het onderzoek was de optimalisatie van de verdikkende werking. Hierbij werd uitgegaan van een referentiereceptuur waarop verschillende variaties werden uitgevoerd. Het eerste aspect dat onderzocht werd, was de invloed van de monomeren op de verdikkende werking. Onder andere de invloed van de hoeveelheid macromonomeer en de verhouding van de hoeveelheid acrylzuur op methylacrylaat werden gevarieerd. Eveneens werd nagegaan of ethylacrylaat en methacrylzuur een goed alternatief bieden voor respectievelijk methylacrylaat en acrylzuur. Ten tweede werd gezocht naar het optimaal anionisch of niet-ionisch *surfactant* of de optimale combinatie van beide en de geschikte hoeveelheid. Een derde en laatste variatie was de moleculaire massa die werd geregeld door toevoegen van een crosslinker (ethyleenglycoldimethacrylaat) of ketenregelaar (n-dodecylmercaptaan). Van elke variatie werd het optimum bepaald door de viscositeit van de *compound* te vergelijken met de viscositeit van de referentiecompound (met de verdikker uit de referentiereceptuur). De optima werden uiteindelijk samengevoegd in de optimalisatie.

**Kernwoorden:** verdikker, HASE, emulsiopolymerisatie, *compound*

# Inhoudstafel

<b>Voorwoord</b> .....	<b>5</b>
<b>Abstract – Engelstalig</b> .....	<b>6</b>
<b>Abstract – Nederlandstalig</b> .....	<b>7</b>
<b>Inhoudstafel</b> .....	<b>8</b>
<b>Lijst met figuren</b> .....	<b>11</b>
<b>Lijst met tabellen</b> .....	<b>14</b>
<b>Lijst met afkortingen en symbolen</b> .....	<b>15</b>
<b>Inleiding</b> .....	<b>16</b>
<b>1. Literatuurstudie</b> .....	<b>17</b>
1.1. <i>Emulsiepolymerisatie</i> .....	17
1.1.1. Bestanddelen bij emulsiepolymerisatie.....	17
1.1.1.1. Monomeer.....	17
1.1.1.2. Initiator .....	17
1.1.1.3. Oppervlakteactieve stof (OAS).....	18
1.1.1.4. Andere bestanddelen .....	19
1.1.2. Radicalaire polymerisatie van vinylmonomeren.....	19
1.1.3. Verloop van het emulsiepolymerisatieproces .....	20
1.1.3.1. Partikelvorming .....	21
1.1.3.2. Partikelgroei .....	23
1.1.4. Kinetica van emulsiepolymerisatie.....	23
1.1.4.1. Interval I .....	24
1.1.4.2. Interval II .....	24
1.1.4.3. Interval III .....	25
1.1.5. Werkingsprincipe van de reactor .....	25
1.1.5.1. Batchprincipe .....	25
1.1.5.2. Semi-batchprincipe .....	25
1.1.5.3. Continu principe .....	26
1.1.6. Copolymerisatie .....	26
1.1.7. Voor- en nadelen van emulsiepolymerisatie .....	28
1.1.8. Toepassingsgebied van emulsiepolymerisatie.....	28
1.2. <i>Hydrophobically modified alkali-swellaable emulsion (HASE)</i> .....	29
1.2.1. Structuur van HASE .....	29
1.2.2. Synthese van HASE.....	30
1.2.3. Werking van een verdikker .....	31



1.2.4.	Invoeden op de werking van een verdikker.....	32
1.2.4.1.	Invloed van de lengte van de hydrofobe keten .....	32
1.2.4.2.	Invloed van de lengte van ethyleenoxideketen .....	33
1.2.4.3.	Invloed van de concentratie van de verdikker.....	34
1.2.4.4.	Invloed van de oppervlakreactieve stof.....	34
1.2.4.5.	Invloed van de pH .....	35
1.2.4.6.	Invloed van onzuiverheden .....	36
1.3.	<i>Textielcompound</i> .....	38
1.3.1.	Backing .....	38
1.3.2.	Compound .....	39
1.3.2.1.	Functie .....	39
1.3.2.2.	Samenstelling .....	39
1.3.2.3.	Aanbrengen van de compound .....	40
<b>2.</b>	<b>Materialen en methoden .....</b>	<b>41</b>
2.1.	<i>Synthese van de verdikker</i> .....	41
2.1.1.	Overzicht van de gebruikte producten .....	41
2.1.2.	Opstelling .....	42
2.1.3.	Verloop van het proces .....	43
2.2.	<i>Analyse van de verdikker</i> .....	43
2.2.1.	pH-meting .....	43
2.2.2.	Droge stofbepaling .....	44
2.2.3.	Viscositeitsmeting .....	44
2.2.4.	Verdikkende werking .....	45
<b>3.</b>	<b>Resultaten en bespreking.....</b>	<b>47</b>
3.1.	<i>Variaties</i> .....	47
3.1.1.	Variatie van de monomeren .....	48
3.1.1.1.	Variatie van de hoeveelheid ester .....	48
3.1.1.2.	Variatie van de verhouding AA/MA.....	49
3.1.1.3.	Vervangen van methylacrylaat .....	50
3.1.1.4.	Vervangen van acrylzuur.....	51
3.1.2.	Variatie van het surfactant.....	53
3.1.2.1.	Variatie van het type anionisch surfactant .....	53
3.1.2.2.	Variatie van de hoeveelheid anionisch surfactant.....	54
3.1.2.3.	Variatie van het type niet-ionisch surfactant .....	56
3.1.2.4.	Variatie van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant.....	58
3.1.2.5.	Combinatie van surfactants .....	60

3.1.2.6.	Variatie van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant bij combinatie van surfactants .....	61
3.1.3.	Variatie van de moleculaire massa.....	63
3.1.3.1.	Variatie van de hoeveelheid crosslinker .....	63
3.1.3.2.	Variatie van de hoeveelheid ketenregelaar.....	65
3.1.3.3.	Combinatie van crosslinker en ketenregelaar .....	66
3.2.	<i>Optimalisatie</i> .....	68
3.2.1.	Samenstelling optimalisatiepilot .....	68
3.2.2.	Evaluatie van de optimalisatie .....	71
3.2.3.	Invloed van de pH .....	72
	<b>Algemeen besluit.....</b>	<b>74</b>
	<b>Extended abstract .....</b>	<b>75</b>
	<b>Referentielijst.....</b>	<b>77</b>
	<b>Bijlagen .....</b>	<b>81</b>
	<i>Bijlage 1 : Verdikkende werking in functie van de tijd .....</i>	<i>81</i>

## Lijst met figuren

Figuur 1: Thermische ontbinding van natriumpersulfaat. [3].....	18
Figuur 2: Redoxreactie tussen tertiair butyl hydroperoxide en $Fe^{2+}$ . [3].....	18
Figuur 3: Micelvorming (A: concentratie kleiner dan CMC, B: concentratie gelijk aan CMC, .	19
Figuur 4: Structuur van natriumlaurylsulfaat. [8].....	19
Figuur 5: Principe van radicalaire polymerisatie van vinylmonomeren. [9] .....	20
Figuur 6: Schematisch overzicht van radicalaire polymerisatie .....	20
Figuur 7: Schematisch overzicht van partikelvorming. [2] .....	21
Figuur 8: Schematische voorstelling van de drie intervallen bij emulsiepolymerisatie .....	23
Figuur 9: Polymerisatiesnelheid in functie van monomeerconversie. [11] .....	24
Figuur 10: Structuur van copolymeren.....	27
Figuur 11: Polymerisatiegedrag van twee monomeren. [9] .....	27
Figuur 12: Mogelijke structuur van HASE. [16] .....	29
Figuur 13: Vereenvoudigde structuur van HASE. [16].....	29
Figuur 14: Structuur van methacrylzuur. [17].....	30
Figuur 15: Structuur van ethylacrylaat. [18] .....	30
Figuur 16: Structuur van dimethyl-m-isopropenylbenzyl isocyanaat. [19].....	30
Figuur 17: Structuur van acrylzuur. [20].....	31
Figuur 18: Structuur van methylacrylaat. [21] .....	31
Figuur 19: Structuur van ET5000 (met R een $C_{12}$ - of $C_{14}$ -keten). .....	31
Figuur 20: Structuur van de verdikker die in het praktische deel zal gemaakt worden. ....	31
Figuur 21: Micelvorming van HASE in water. [22].....	32
Figuur 22: Netwerken gevormd door de hydrofobe groepen (a: korte hydrofobe keten of korte PEO-keten, b: lange hydrofobe keten of lange PEO-keten). [15].....	33
Figuur 23: Schematisch overzicht van de werking van een verdikker in de drie concentratieregimes ( $c_L$ = onderste transitieconcentratie en $c_U$ = bovenste transitieconcentratie). [16] .....	34
Figuur 24: Structuur van Triton X-100. [25].....	35
Figuur 25: Invloed van de concentratie van de OAS op de viscositeit gemeten bij 2 tps en pH = 9,2 (a: natriumdodecylsulfaat, b: Triton X-100, $\square$ : 35 % macromonomeer in de hoofdketen, $\diamond$ : 25 % macromonomeer in de hoofdketen, $\Delta$ : 15 % macromonomeer in de hoofdketen). [24].....	35
Figuur 26: Invloed van de pH op de configuratie van de verdikkermoleculen. [22].....	36
Figuur 27: Invloed van de pH op de viscositeit ( $\square$ : 35 % macromonomeer in de hoofdketen, $\diamond$ : 25 % macromonomeer in de hoofdketen, $\Delta$ : 15 % macromonomeer in de hoofdketen). [24] .....	36
Figuur 28: Invloed van de zoutconcentratie op de viscositeit ( $\square$ : geen zout, $\diamond$ : 2 gew% zoutoplossing, $\Delta$ : 3 gew% zoutoplossing). [24].....	37
Figuur 29: Opbouw van tapijt. [28].....	38
Figuur 30: Schematische voorstelling van tuften. [31].....	38
Figuur 31: Geweven tapijt. [30].....	38
Figuur 32: Structuur van calgon (natriumhexametafosfaat). [32].....	39

Figuur 33: Aanbrengen van een textielcompound. [33].....	40
Figuur 34: Structuur van ascorbinezuur. [34].....	42
Figuur 35: Structuur van tertiair butyl hydroperoxide. [35].....	42
Figuur 36: Structuur van ethyleenglycoldimethacrylaat (EGDMA). [36].....	42
Figuur 37: Structuur van n-dodecylmercaptaan. [37] .....	42
Figuur 38: Foto van de opstelling. ....	42
Figuur 39: Foto van de reactor. ....	42
Figuur 40: Schematische voorstelling van een pH-elektrode. [38] .....	43
Figuur 41: Schematische voorstelling van een Ag/AgCl-elektrode. [38].....	43
Figuur 42: Brookfield DV-E viscometer. [39].....	45
Figuur 43: Spindels (genummerd van links naar rechts). [40] .....	45
Figuur 44: Vergelijking tussen ideaal en werkelijk verloop van de verdikkende werking (fictief). ....	46
Figuur 45: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende hoeveelheden ester.....	48
Figuur 46: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende verhoudingen acrylzuur tot methylacrylaat (AA/MA). ....	50
Figuur 47: Viscositeit van de compound na twee dagen voor methyl- en ethylacrylaat. ....	51
Figuur 48: Viscositeit van de compound na twee dagen voor acryl- en methacrylzuur.....	52
Figuur 49: SLES (R = C <sub>12</sub> -keten). ....	53
Figuur 50: Disponil FES 993 (R = C <sub>12</sub> - of C <sub>14</sub> -keten). [41].....	53
Figuur 51: Sermul EA 277 (R = C <sub>13</sub> -keten). [41].....	53
Figuur 52: Emulphor FAS 30 (R = C <sub>12</sub> - of C <sub>14</sub> -keten). [41] .....	53
Figuur 53: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende types anionisch surfactant. ....	54
Figuur 54: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende hoeveelheden anionisch surfactant. ....	55
Figuur 55: Structuur van HASE in aanwezigheid van verschillende hoeveelheden anionisch surfactant (a : concentratie lager dan optimum, b: optimale concentratie, c : concentratie boven optimum). [26] .....	56
Figuur 56: Niet-ionische surfactants met R telkens een C <sub>12</sub> - of C <sub>14</sub> -keten .....	57
Figuur 57: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende types niet-ionisch surfactant. ....	58
Figuur 58: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende hoeveelheden niet-ionisch surfactant (Disponil A3065). ....	59
Figuur 59: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende types niet-ionische surfactants in combinatie met een anionisch surfactant (SLES). ....	61
Figuur 60: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende hoeveelheden niet-ionisch surfactant (Disponil AFX5060) in combinatie met een anionisch surfactant (SLES). ....	62
Figuur 61: Structuur van HASE in aanwezigheid van verschillende hoeveelheden niet-ionisch surfactant (a: concentratie lager dan optimum, b: optimale concentratie). [26] ...	63
Figuur 62: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende hoeveelheden EGDMA.....	64

Figuur 63: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende hoeveelheden n-dodecylmercaptaan. ....	65
Figuur 64: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende combinaties van EGDMA en n-DM. ....	67
Figuur 65: Invloed van EGDMA en n-DM op de structuur van de keten.....	68
Figuur 66: Vergelijking van de referentie met de optima uit de variaties met het surfactant. .	69
Figuur 67: Verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd voor verschillende optima uit de variaties van het surfactant. ....	70
Figuur 68: Viscositeit van de compound na twee dagen voor de optimalisatie en de optima afkomstig van de variaties. ....	72
Figuur 69: Viscositeit van de compound na twee dagen voor de onderzochte pH-range. ....	73
Figuur 70: Invloed van de hoeveelheid ester op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	81
Figuur 71: Invloed van de verhouding AA/MA op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	82
Figuur 72: Invloed van methyl- en ethylacrylaat op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	83
Figuur 73: Invloed van acryl- en methacrylzuur op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	84
Figuur 74: Invloed van het type anionisch surfactant op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	85
Figuur 75: Invloed van de hoeveelheid anionisch surfactant (SLES) op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	86
Figuur 76: Invloed van het type niet-ionisch surfactant op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	87
Figuur 77: Invloed van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant (Disponil A3065) op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	88
Figuur 78: Invloed van het type niet-ionisch surfactant in combinatie met een anionisch surfactant (SLES) op het verloop van de verdikkende werking in functie tijd. ....	89
Figuur 79: Invloed van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant (Disponil AFX5060) in combinatie met een anionisch surfactant (SLES) op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	90
Figuur 80: Invloed van de hoeveelheid EGDMA op de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	91
Figuur 81: Invloed van de hoeveelheid n-dodecylmercaptaan op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	92
Figuur 82: Invloed van verschillende combinaties van EGDMA en n-dodecylmercaptaan op het verloop van de verdikkende werking.....	93
Figuur 83: Verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd voor de optimalisatie en de optima afkomstig van de variaties. ....	94
Figuur 84: Invloed van de pH op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd. ....	95

## Lijst met tabellen

Tabel 1: Eigenschappen van de aanwezige partikels. [2] .....	22
Tabel 2: Overzicht van de gebruikte producten.....	41
Tabel 3: Samenstelling van de referentiepijot (K5100/LC1). .....	47
Tabel 4: Overzicht pilots variatie van de hoeveelheid ester. ....	48
Tabel 5: Overzicht pilots variatie van de verhouding AA/MA.....	49
Tabel 6: Overzicht pilots variatie methyacrylaat. ....	51
Tabel 7: Overzicht pilots variatie acrylzuur. ....	52
Tabel 8: Overzicht pilots variatie type anionisch surfactant.....	54
Tabel 9: Overzicht pilots variatie van de hoeveelheid anionisch surfactant.....	55
Tabel 10: Overzicht pilots variatie van het type niet-ionische surfactant. ....	57
Tabel 11: Overzicht pilots variatie van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant. ....	58
Tabel 12: Overzicht pilots combinatie van surfactants. ....	60
Tabel 13: Meetresultaten pilots combinatie van surfactants.....	60
Tabel 14: Overzicht pilots variatie van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant bij combinatie van surfactants. ....	62
Tabel 15: Meetresultaten pilots variatie van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant bij combinatie van surfactants. ....	62
Tabel 16: Overzicht pilots variatie van de hoeveelheid EGDMA. ....	64
Tabel 17: Overzicht pilots variatie van de hoeveelheid ketenregelaar.....	65
Tabel 18: Overzicht pilots combinatie EGDMA en n-DM.....	66
Tabel 19: Samenstelling van optimalisatiepijot (K5100/LC37). ....	70
Tabel 20: Pilots relevant voor de optimalisatie.....	71
Tabel 21: Droge stofgehalte en viscositeit van de stalen met variërende pH. ....	72

## Lijst met afkortingen en symbolen

OAS	Oppervlakteactieve stof
CMC	Kritische micelconcentratie
PEO	Polyethyleenoxide
HASE	<i>Hydrophobically-modified alkali-swellaable emulsion</i>
n-DM	n-Dodecylmercaptaan
EGDMA	Ethyleenglycoldimethacrylaat
NaOH	Natriumhydroxide
SLES	<i>Sodium lauryl ethersulphate</i>
AA	<i>Acrylic acid</i>
MA	<i>Methyl acrylate</i>
AA/MA	Verhouding van de hoeveelheid acrylzuur tot de hoeveelheid methylacrylaat

## Inleiding

Het doel van dit project is de optimalisatie van een emulsiepolymerisatieproces waarin een verdikker wordt gemaakt. Meer concreet is het de bedoeling om de receptuur te optimaliseren zodat de werking van de verdikker zo optimaal mogelijk wordt. Daartoe zal de invloed van verschillende parameters worden onderzocht. Deze parameters zijn onder andere de monomeren, de gebruikte *surfactants* en de hoeveelheid van de gebruikte bestanddelen. De verdikker is een *hydrophobically-modified alkali-swelling emulsion* die bedoeld is voor gebruik in een *compound* in de tapijtindustrie. Daarom zal de werking van de verdikker worden getest in een eenvoudige *compound*.

De tekst horende bij deze masterproef bestaat uit drie delen. In het eerste gedeelte wordt een theoretische studie van het onderwerp gemaakt waarin al enkele verwijzingen naar het praktisch deel worden gemaakt. Ten eerste wordt emulsiepolymerisatie bestudeerd. Dit is de polymerisatietechniek die in het praktisch gedeelte zal gebruikt worden. Daarnaast komt ook de verdikker aan bod. Onder andere de samenstelling en werking van de verdikker worden uitgelegd. Tot slot wordt ook de toepassing van de verdikker besproken. De andere twee delen handelen over het praktisch werk. Eerst zullen de materialen en methoden worden besproken en nadien volgt de bespreking van de resultaten.

Voor de realisatie van deze masterproef werd samengewerkt met EOC Belgium. Het bedrijf is opgericht in de 20<sup>ste</sup> eeuw. Oorspronkelijk werden rubberschuimen voor onder andere matrassen geproduceerd. Dit evolueerde later naar de productie van *compounds* voor de tapijtindustrie. Vandaag wordt binnen de EOC groep een breed spectrum aan kwaliteitsvolle producten geproduceerd bedoeld voor onder andere de textiel-, detergent- en verfindustrie. Het bedrijf is opgedeeld in verschillende divisies: emulsies, *compounds*, latex, *surfactants*, lijmen en polyurethanen. De EOC groep is internationaal actief met vestigingen in België en in andere landen van Europa en Azië. Enerzijds wordt aandacht besteed aan kwaliteit, *research* en ontwikkeling, maar anderzijds zijn ook het milieu, gezondheid en veiligheid belangrijke pijlers. [1]



# 1. Literatuurstudie

## 1.1. Emulsiopolymerisatie

Emulsiopolymerisatie behoort tot één van de polymerisatietechnieken die worden gebruikt voor het uitvoeren van een polymerisatiereactie. In wat volgt, zal enkel ingegaan worden op emulsiopolymerisatie omdat enkel deze techniek zal toegepast worden in het praktisch gedeelte.

### 1.1.1. Bestanddelen bij emulsiopolymerisatie

Naargelang waar emulsiopolymerisatie wordt toegepast, verschilt de complexiteit van het reactiemengsel. Op laboratoriumschaal bestaat het mengsel uit monomeer, water, initiator en oppervlakreactieve stof (OAS). Daarnaast is soms ook een buffer en/of ketentransferreagens aanwezig. Een industrieel emulsiopolymerisatieproces maakt gebruik van 20 of meer bestanddelen, wat resulteert in een complexer mengsel. In beide gevallen zijn de componenten verdeeld over drie fasen, namelijk de monomeerfase, de micellen (indien een oppervlakreactieve stof aanwezig is) en de waterige fase. Tijdens de reactie worden de micellen omgevormd tot latexpartikels of polymeerdeeltjes. [2]

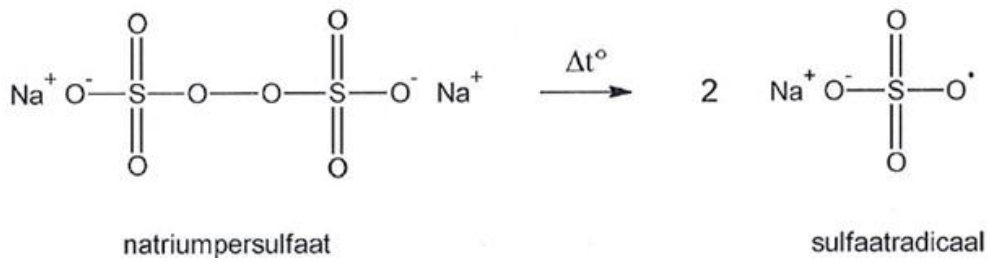
#### 1.1.1.1. Monomeer

Het monomeer heeft meestal een beperkte oplosbaarheid in water. Niet enkel monomeer dat ingebouwd wordt in het gevormde polymeer wordt toegevoegd, ook functionele monomeren worden toegevoegd, weliswaar in lagere hoeveelheden. Deze monomeren hebben een specifieke functie zoals stabilisatie of reactiviteit bij de *crosslinking*. Om een stabiliserend effect te bekomen kan onder andere acrylzuur of methacrylzuur gebruikt worden. Monomeren met een amine- of hydroxygroep kunnen een rol spelen in de *crosslinking*. [2]

Wat betreft de aanwezigheid van het monomeer in het mengsel bestaan drie mogelijkheden. Een eerste mogelijkheid is dat het monomeer wordt gedispergeerd in een monomeerdruppel. De monomeerdruppel wordt gestabiliseerd door een laag van zeepmoleculen die geadsorbeerd is aan het oppervlak van de druppel. Daarnaast kan het monomeer ook opgelost zijn in zeepmicellen, die aanwezig zijn in een waterige oplossing. Het is eveneens mogelijk dat het monomeer opgelost is in water. [2]

#### 1.1.1.2. Initiator

De initiator zorgt voor de creatie van radicalen en moet wateroplosbaar zijn. Verschillende initiatoren kunnen gebruikt worden bij emulsiopolymerisatie. De meest gebruikte zijn kalium-, natrium- of ammoniumzouten. In het praktisch gedeelte van deze masterproef zal gebruik gemaakt worden van natriumpersulfaat. De thermische ontbinding van natriumpersulfaat wordt weergegeven in Figuur 1. [2]



Figuur 1: Thermische ontbinding van natriumpersulfaat. [3]

Indien de polymerisatie op lage temperatuur wordt uitgevoerd, worden andere types initiatoren gebruikt, bijvoorbeeld redoxsystemen. Een redoxkoppel is meestal in staat om snel radicalen te produceren. Soms is het nodig dat één of beide componenten van het redoxkoppel continu worden gevoed. Hierdoor kan de reactie snel worden verminderd door de voeding van het redoxkoppel te stoppen. Dit biedt een belangrijk voordeel op vlak van veiligheid. Een typisch voorbeeld van een redoxsysteem dat gebruikt wordt, is tertiair butyl hydroperoxide met als reductans  $\text{Fe}^{2+}$  waarvan de reactie wordt weergegeven in Figuur 2. [2]



tertiair butyl hydroperoxide

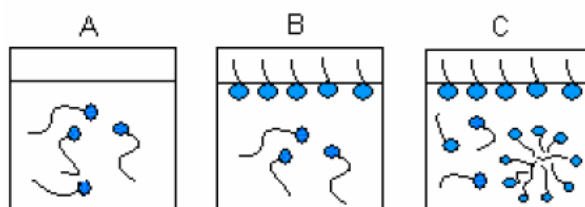
Figuur 2: Redoxreactie tussen tertiair butyl hydroperoxide en  $\text{Fe}^{2+}$ . [3]

Radicalen kunnen ook op een andere manier gegenereerd worden dan via initiatoren. [2] Dit wordt minder toegepast op industriële schaal en zal ook niet gebruikt worden in het praktisch gedeelte van deze masterproef. Vandaar dat hierop niet verder wordt ingegaan.

### 1.1.1.3. Oppervlakteactieve stof (OAS)

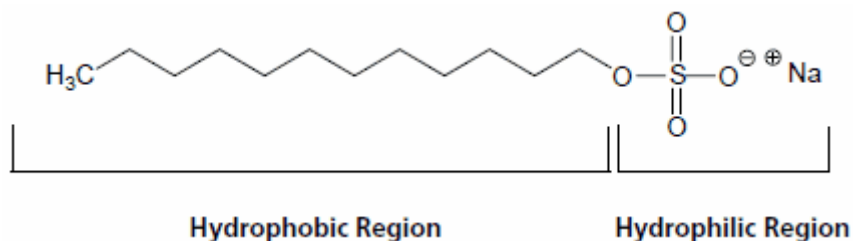
Een derde belangrijke component is de oppervlakteactieve stof (ook emulgator of *surfactant* genoemd). Deze verbinding heeft een tweeslachtig karakter, met andere woorden een polaire (hydrofiële) kop en een apolaire (hydrofobe) staart. [4]

Bij een emulsiepolymerisatie zorgt de OAS voor de stabilisatie van de monomeerdruppels en polymeerpartikels die gevormd worden tijdens de reactie. Daarnaast zorgt de OAS ook voor de vorming van micellen in water. [2] Hierbij richten de emulgatormoleculen zich met hun apolaire staarten naar elkaar toe waardoor de polaire koppen naar de waterige fase gericht worden. In de kern van de micel ontstaat hierdoor een apolair gedeelte waarin apolaire moleculen, zoals het monomeer, zich kunnen nestelen. Micellen worden enkel gevormd indien de concentratie van de emulgator boven de kritische micelconcentratie (CMC) ligt. Zolang de concentratie onder deze waarde ligt, zijn de emulgatormoleculen aanwezig als vrije moleculen in de waterige fase. Naarmate de concentratie stijgt, wordt het oppervlak steeds meer bezet door emulgatormoleculen. Eens het oppervlak volledig bezet is, is de kritische micelconcentratie bereikt. Wanneer dan nog emulgator toegevoegd wordt, zullen micellen gevormd worden. Dit verloop wordt weergegeven in Figuur 3. De kritische micelconcentratie wordt onder andere beïnvloed door de temperatuur. [5,6]



Figuur 3: Micelvorming (A: concentratie kleiner dan CMC, B: concentratie gelijk aan CMC, C: concentratie boven CMC). [6]

Een breed spectrum aan emulgatoren is beschikbaar, maar niet elk type is geschikt om te gebruiken bij een emulsiepolymerisatie. Degene die het meest gebruikt worden zijn anionische en niet-ionische oppervlakactieve stoffen. Bij anionische OAS draagt het hydrofiele gedeelte een negatieve lading. Een voorbeeld van een anionische OAS wordt gegeven in Figuur 4, het gaat om natriumlaurylsulfaat. Niet-ionische OAS bevatten een hydrofiele kop die niet geladen is. [4,6] Een voorbeeld van een niet-ionische OAS is Disponil A 3065. Dit is een geëthoxyeerd lineair vetalcohol. [7]



Figuur 4: Structuur van natriumlaurylsulfaat. [8]

#### 1.1.1.4. Andere bestanddelen

Zoals reeds vermeld, worden naast monomeer, initiator en OAS soms ook nog andere stoffen toegevoegd aan het reactiemengsel. Een voorbeeld van zo een stof is een kettingtransferreagens. Hoge moleculaire massa's kunnen voorkomen bij emulsiepolymerisatie, wat niet praktisch is. Kettingtransferreagentia zorgen voor een daling van de molaire massa. Dit gebeurt doordat het kettingtransferreagens reageert met het radicalair uiteinde van de groeiende polymeerketen in plaats van met een monomeer. Hierdoor stopt de keten met groeien. Meestal worden mercaptanen gebruikt als kettingtransferreagentia. [2]

#### 1.1.2. Radicalaire polymerisatie van vinylmonomeren

Radicalaire polymerisatie is een vorm van kettingpolymerisatie. Bij een kettingpolymerisatie adderen monomeren aan het radicalair uiteinde van een groeiende keten waardoor de keten steeds langer wordt. De snelheid waarmee dit proces doorgaat is hoog. Daardoor is de tijd waarin een keten groeit klein ten opzichte van de totale reactietijd. [2] Een vinylmonomeer is een monomeer dat een dubbele binding bevat die verdwijnt door de polymerisatiereactie. Het principe wordt weergegeven in Figuur 5. Het werkelijke proces verloopt in vier stappen die snel op elkaar volgen. [9]



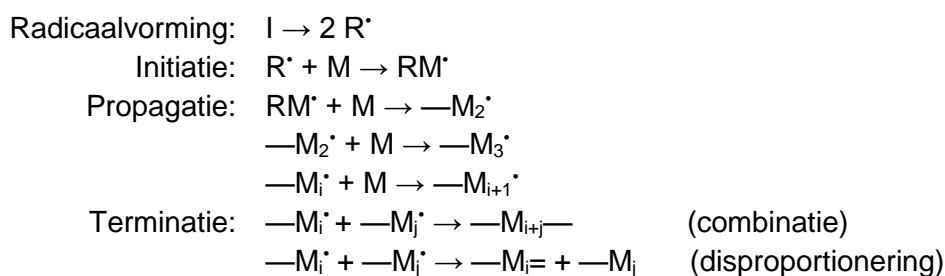
Figuur 5: Principe van radicalaire polymerisatie van vinylmonomeren. [9]

In Figuur 6 wordt een schematisch overzicht gegeven van de vier stappen. De eerste stap is de radicaalvorming. Radicalen kunnen gevormd worden op verschillende manieren, maar meestal wordt gebruik gemaakt van initiatoren. Het principe van een initiator werd reeds uitgelegd in de vorige paragraaf.

Op de radicaalvorming volgt de initiatie. Tijdens de initiatie zullen de gevormde radicalen reageren met een monomeermolecule. Hierdoor neemt het monomeer het radicalair karakter over. Typisch voor een radicalaire reactie is dat de initiatorrest achter blijft in de polymeerketen, meer bepaald het vormt een uiteinde van de keten. Niet alle gevormde radicalen zullen aanleiding geven tot een polymeerketen. Dit kan te wijten zijn aan de recombinitie van radicalen waardoor opnieuw de initiator gevormd wordt.

Eens het radicalair karakter overgedragen is naar het monomeer, kan propagatie doorgaan. In deze stap zullen een groot aantal monomeren achtereenvolgens adderen aan de groeiende keten. Doordat de snelheid van deze stap hoog ligt, is het noodzakelijk dat de reactiewarmte voldoende snel wordt afgevoerd zodat de reactie controleerbaar blijft.

Tot slot vindt terminatie plaats. In deze stap reageren twee ketens met een radicalair uiteinde met elkaar. Dit kan gebeuren op twee manieren, namelijk combinatie en disproportionering. Beide mogelijkheden worden weergegeven in Figuur 6. Door de verschillende mogelijkheden worden ketens gevormd met een verschillende moleculaire massa. Bij een combinatiereactie reageren de twee radicalaire uiteinden van twee verschillende ketens met elkaar waardoor een nieuwe binding gevormd wordt. De totale lengte van de keten is de som van de lengten van de afzonderlijke ketens. Bij een disproportionering onttrekt de ene keten een proton van de andere keten. Beide ketens blijven hierbij bestaan als afzonderlijke ketens met dezelfde lengte als voor de terminatie. De ene keten zal een dubbele binding bevatten aan het ene uiteinde en de andere keten zal verzadigd zijn. [2,9]



Figuur 6: Schematisch overzicht van radicalaire polymerisatie (met  $I$  = initiator;  $R$  = radicaal;  $M$  = monomeer;  $i, j$  = polymerisatiegraad). [2]

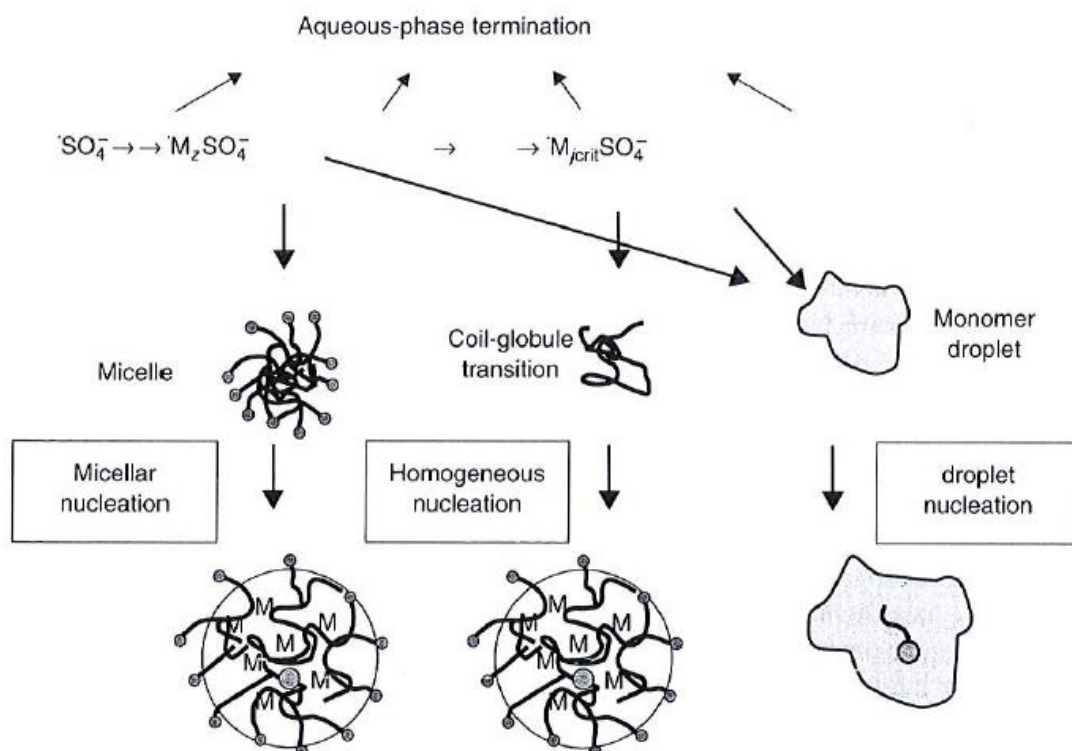
### 1.1.3. Verloop van het emulsiopolymerisatieproces

In deze paragraaf wordt het verloop van een emulsiopolymerisatieproces geschetst wanneer dit gebeurt volgens het batchprincipe. Dit is theoretisch goed gekend terwijl op industriële schaal eerder een semi-batchproces gebruikt wordt. Wat het verschil tussen beide is, zal in paragraaf '1.1.5 Werkingsprincipe van de reactor' verklaard worden.

Aan het begin van een emulsiepolymerisatieproces wordt voldoende oppervlakteactieve stof toegevoegd zodat de concentratie boven de kritische micelconcentratie gelegen is. Hierdoor zullen micellen gevormd worden. Aangezien het monomeer weinig wateroplosbaar is, zal slechts een kleine fractie zich in de waterige fase bevinden. Het monomeer zal eerder geneigd zijn om in de micellen te migreren en vooral om monomeerdruppels te vormen. De grootte van de monomeerdruppels wordt bepaald door de mate waarin de emulsie geroerd wordt. Doordat gewerkt wordt met een wateroplosbare initiator zullen radicalen gevormd worden in de waterige fase. [5]

### 1.1.3.1. Partikelvorming

In de waterige fase worden bijvoorbeeld door thermische dissociatie van de initiator radicalen gevormd. Indien de initiator een verbinding van persulfaat is, gaat de reactie door die weergegeven wordt in Figuur 1. [5] De gevormde radicalen zijn zeer hydrofiel en dus niet geneigd om de organische fasen, meer bepaald de monomeerdruppels en de micellen, binnen te dringen. Daarom zullen de radicalen propageren met de kleine hoeveelheid monomeer die aanwezig is in de waterige fase. Na een aantal addities is een oligomeer gevormd met een polymerisatiegraad  $z$ . Wat met dit oligomeer verder kan gebeuren wordt schematisch weergegeven in Figuur 7. De vorming van radicalen wordt echter niet weergegeven in Figuur 7. Wat betreft partikelvorming wordt een onderscheid gemaakt tussen micellaire, homogene en druppelnucleatie die hieronder besproken worden. [2]



Figuur 7: Schematisch overzicht van partikelvorming. [2]

Bij **micellaire nucleatie** is een OAS aanwezig waardoor micellen gevormd worden. Het oligomeer dringt de micel binnen waar verdere propagatie plaatsvindt. Hierdoor wordt een nieuwe fase, namelijk latexpartikels, gevormd.

Dit proces kan nogmaals plaatsvinden, maar nu bestaan voor het oligomeer meer opties aangezien al latexpartikels bestaan. Het kan binnendringen in een micel, in een

monomeerdruppel of in een reeds bestaand latexpartikel. Daarnaast is het ook mogelijk dat het oligomeer in de waterige fase blijft waar verdere propagatie of terminatie plaatsvindt. In het geval dat micellen aanwezig zijn, is het weinig waarschijnlijk dat terminatie in de waterige fase zal plaatsvinden. [2]

In Tabel 1 worden de eigenschappen weergegeven van de drie soorten partikels die op dit moment van het proces aanwezig zijn in de waterige fase. Hieruit blijkt dat de micellen het talrijkst aanwezig zijn en de monomeerdruppels het minst talrijk aanwezig zijn. Hierdoor is de kans groter dat een oligomeer binnendringt in een micel dan in een monomeerdruppel waardoor vooral in de micellen polymerisatie plaatsvindt. Deze micel wordt hierdoor omgezet in een latexpartikel. In sommige gevallen levert polymerisatie in de monomeerdruppel wel een belangrijke bijdrage. In dat geval wordt eerder gesproken over **druppelnucleatie**.

Wat betreft de grootte zijn monomeerdruppels het grootst terwijl micellen het kleinst zijn. Per latexpartikel wordt meer dan één polymeerketen gevormd. Dit blijkt uit de grootte van een latexpartikel dat veel groter is dan het volume dat kan ingenomen worden door slechts één polymeerketen.

Uit de snelheidsconstante die een maat is voor de snelheid waarmee een oligomeer een partikel binnendringt, blijkt dat het hoogstwaarschijnlijk zal binnendringen in een micel aangezien de snelheidsconstante daar 100 keer groter is dan bij een latexpartikel. Uit de gegevens blijkt ook dat de snelheidsconstante voor het binnendringen van een monomeerdruppel veel kleiner is dan bij de andere twee soorten partikels waardoor ook hieruit blijkt dat de kans kleiner is dat polymerisatie plaatsvindt in een monomeerdruppel. Propagatie in de waterige fase is eveneens minder waarschijnlijk dan binnendringen in de micellen of latexpartikels. De snelheidsconstante voor propagatie in de waterige fase is immers veel kleiner dan de snelheidsconstante voor het binnendringen in een partikel. [2]

Tabel 1: Eigenschappen van de aanwezige partikels. [2]

Eigenschappen	Partikels		
	Monomeerdruppels	Micellen	Latexpartikels
Concentratie (aantal partikels per ml)	$10^7$	$10^{18}$	$10^{15}$
Diameter (nm)	$10^5$	$10^1$	$10^2$
Snelheidsconstante voor binnendringen partikel ( $s^{-1}$ )	$10^1$	$10^8$	$10^6$
Snelheidsconstante voor propagatie in de waterige fase ( $s^{-1}$ )	-	$10^0$	-

Aangezien een radicaal vooral zal binnendringen in een micel, zullen steeds meer partikels gevormd worden. Daarnaast zullen latexpartikels ook groter worden door propagatie. Deze partikels worden gestabiliseerd door OAS. Door het toenemend oppervlak van de partikels zal steeds meer OAS nodig zijn. Deze OAS wordt gehaald uit de vrije moleculen in de waterige oplossing, lege micellen die uit elkaar vallen of door desorptie van het oppervlak van monomeerdruppels. Uiteindelijk zal de concentratie van de OAS onder de CMC komen te liggen, waardoor micellen verdwijnen. Zonder micellen is het onmogelijk om verdere partikelvorming te hebben, zodat de partikelvorming zal stoppen.

Wanneer nu een oligomeer wordt gevormd in de waterige fase, zal het kunnen binnendringen in een monomeerdruppel of latexpartikel ofwel propagatie of terminatie ondergaan in de

waterige fase. Meestal wordt gewerkt met een voldoende hoge concentratie aan emulgator zodat het aantal partikels al hoog is alvorens de concentratie onder de CMC daalt. [2]

In wat vooraf ging werd ondersteld dat voldoende OAS aanwezig was zodat micellen gevormd werden, het is echter ook mogelijk om te werken zonder OAS (of bij een concentratie lager dan CMC). Dan zal **homogene nucleatie** optreden. Hierbij zal een oligomeer met polymerisatiegraad  $z$  verdere propagatie of terminatie in de waterige fase ondergaan ofwel binnendringen in een partikel. Door de afwezigheid van de OAS worden geen micellen gevormd, waardoor geen partikels aanwezig zijn in het begin van het proces. Daardoor zal het oligomeer verdere propagatie ondergaan tot een polymerisatiegraad  $j_{crit}$  bereikt is. Dit resulteert in een onoplosbaar oligomeer dat een transitie ondergaat waarbij de keten opgerold wordt tot een sfeer. Deze sfeer zal door verdere propagatie omgezet worden in een partikel. Eens partikels worden gevormd, is het voor een oligomeer met polymerisatiegraad  $z$  mogelijk om binnen te dringen in een partikel.

Door de afwezigheid van micellen, stopt partikelvorming al vrij snel. Ten opzichte van micellaire nucleatie zijn bij homogene nucleatie minder maar wel grotere partikels gevormd. [2]

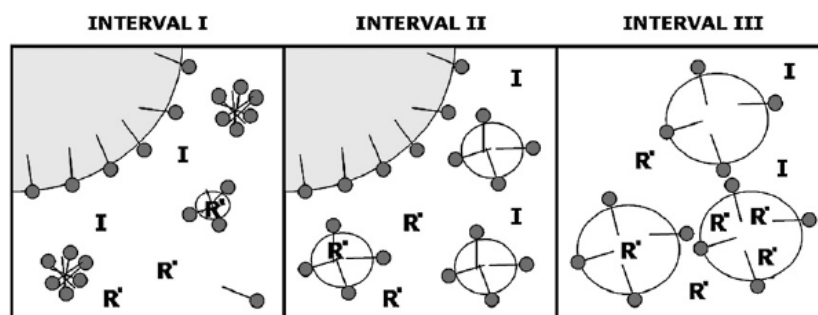
Propagatie tot een polymerisatiegraad  $j_{crit}$  is eveneens mogelijk indien wel OAS aanwezig is. Dan wordt eerder gesproken over secundaire nucleatie in plaats van homogene nucleatie. [2]

### 1.1.3.2. Partikelgroei

Door verdere propagatie in de gevormde partikels, zullen de partikels groeien. Hierbij fungeren de monomeerdruppels als reservoir indien de diffusiesnelheid van monomeer vanuit een monomeerdruppel naar een latexpartikel hoog is ten opzichte van de polymerisatiesnelheid. Hierdoor blijft ondanks de polymerisatiereactie in de polymeerdruppel de monomeerconcentratie constant. Dit is in principe een benadering, maar experimenten hebben aangetoond dat deze benadering goed aansluit bij de werkelijkheid. [10]

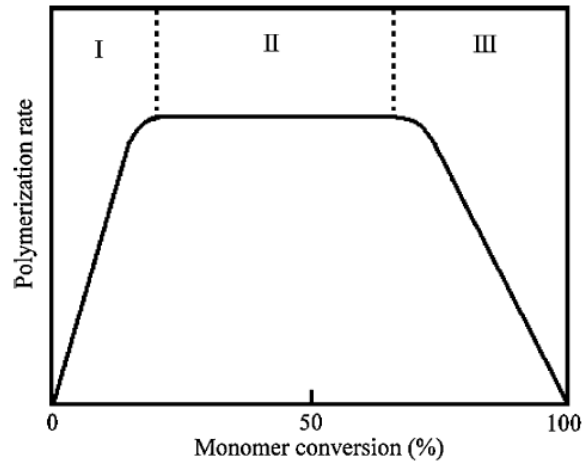
### 1.1.4. Kinetica van emulsiepolymerisatie

De grondslagen over de kinetika van emulsiepolymerisatie werden gelegd door Smith-Ewart in 1948. In de Smith-Ewart theorie wordt het proces onderverdeeld in drie opeenvolgende intervallen. Deze intervallen zullen besproken worden in de volgende subparagrafen. In Figuur 8 wordt een schematische voorstelling gegeven van de drie intervallen. Het verloop van de polymerisatiesnelheid voor een batchproces wordt weergegeven in Figuur 9. Indien wordt gewerkt met een semi-batchproces, zal iedere keer dat iets wordt toegevoegd aan de reactor dit verloop van de polymerisatiesnelheid doorlopen worden. [3,5,10,11]



Figuur 8: Schematische voorstelling van de drie intervallen bij emulsiepolymerisatie  
(I = initiator, R' = radicaal, ● = OAS, micellen = clusters van OAS). [10]





Figuur 9: Polymerisatiesnelheid in functie van monomeerconversie. [11]

#### 1.1.4.1. Interval I

In dit interval vindt partikelvorming plaats waardoor het aantal deeltjes toeneemt. Het aantal partikels dat wordt gevormd, is afhankelijk van zowel de concentratie van de initiator als van de OAS. Voor beide componenten geldt dat wanneer de concentratie toeneemt het aantal partikels na partikelvorming hoger is. [2,10]

Alhoewel de periode waarin partikels worden gevormd kort is, speelt deze periode toch een belangrijke rol bij de partikelgrootte en de verdeling ervan. Controle van de partikelgroei wordt bemoeilijkt door het optreden van flocculatie, wat het gevolg kan zijn van onvoldoende stabilisatie. [11]

#### 1.1.4.2. Interval II

Partikelvorming is afgelopen waardoor het aantal partikels constant is, net zoals de polymerisatiesnelheid. Partikelgroei vindt echter wel plaats indien monomeerdruppels aanwezig zijn die kunnen fungeren als reservoir van monomeren. Zoals reeds vermeld blijft hierdoor de monomeerconcentratie in de latexpartikel constant wat ervoor zorgt dat de polymerisatiesnelheid in interval II constant blijft, wat wordt bevestigd door Figuur 9. [2,10]

Om de polymerisatiesnelheid in interval II te bepalen werden een aantal onderstellingen gemaakt. Onder andere werd ondersteld dat terminatie van een groeiende keten onmiddellijk optreedt wanneer een radicaal een partikel binnendringt. Dit resulteerde in Formule 1. [10] De monomeerconcentratie in de partikels is bepalend voor de polymerisatiesnelheid. [2]

$$R_p = k_p \cdot [M]_p \cdot \left( n \cdot \frac{N_p}{N_{Av}} \right) \quad (1)$$

Met:  $R_p$  = polymerisatiesnelheid  
 $k_p$  = snelheidsconstante voor propagatie  
 $[M]_p$  = concentratie van het monomeer in de partikels  
 $n$  = gemiddeld aantal radicalen per partikel  
 $N_p$  = aantal partikels per volume-eenheid gevormd na partikelgroei  
 $N_{Av}$  = getal van Avogadro



### 1.1.4.3. *Interval III*

Naarmate het proces vordert, verdwijnen de monomeerdruppels. [2] Eens de monomeerdruppels verdwenen zijn, begint het derde interval. Aangezien geen monomeerdruppels meer aanwezig zijn in het mengsel, gaat de polymerisatie door met een lagere snelheid. Het zijn de monomeren die nog aanwezig zijn in de polymeerdruppels die deelnemen aan de reactie. [10] Met andere woorden, minder monomeren zijn ter beschikking voor de polymerisatie, zodat de polymerisatiesnelheid lager zal liggen dan in interval II. Naarmate het proces vordert, zullen steeds minder monomeren in de partikels aanwezig zijn, zodat de snelheid continu daalt. Dit is ook te zien in Figuur 9. [11]

### 1.1.5. *Werkingsprincipe van de reactor*

Eén van de factoren die een invloed heeft op het resultaat van een emulsiepolymerisatieproces is de manier waarop de reactor bedreven wordt. Drie principes zijn mogelijk, namelijk een batchprincipe, een semi-batchprincipe en een continu principe.

#### 1.1.5.1. *Batchprincipe*

Wanneer een reactor bedreven wordt volgens het batchprincipe worden alle reagentia bij het begin toegevoegd. Tijdens het proces wordt niets toegevoegd of verwijderd. [2] Een batchproces wordt onder andere gebruikt om reactiemechanismes te bestuderen. Omwille van de eenvoud en de lage kostprijs van dit principe wordt hiervoor gekozen. [11] Op industriële schaal wordt het niet gebruikt. Dit komt onder andere doordat de eigenschappen van het polymeer moeilijk onder controle te houden zijn. Door de volledige hoeveelheid monomeer van bij het begin in de reactor te brengen, komt op korte tijd veel warmte vrij en is het moeilijk om de reactortemperatuur onder controle te houden. Daarnaast is een reactor bedreven volgens het batchprincipe slechts gedurende een kleine periode actief omdat veel tijd verloren gaat bij het ontladen, reinigen en opnieuw laden van de reactor. [2]

#### 1.1.5.2. *Semi-batchprincipe*

Bij het semi-batchprincipe wordt een deel van de reagentia voor het proces in de reactor geladen en de rest zal tijdens het proces met een constante of variabele snelheid toegevoegd worden. Voedingsdebieten en voedingssamenstelling bepalen in grote mate de temperatuur en de eigenschappen van het bekomen polymeer. In het geval van een emulsiepolymerisatie zal initieel meestal water, initiator en OAS aanwezig zijn in de reactor.

De hoeveelheid initiator en de snelheid waarmee hij ontbindt is bepalend voor de hoeveelheid radicalen in de waterige fase. Hoe meer radicalen aanwezig zijn, hoe groter de kans dat een partikel een radicaal kan absorberen. Indien veel radicalen aanwezig zijn, zal een groeiende polymeerketen in een partikel niet lang de kans krijgen om verder te groeien. In het partikel zal immers snel een ander radicaal binnendringen, waardoor terminatie optreedt. Met andere woorden de hoeveelheid initiator is bepalend voor de moleculaire massa van het gevormde polymeer. Hoe meer initiator, hoe lager de gemiddelde moleculaire massa zal zijn.

Wat betreft de OAS, geldt dat hoe hoger de concentratie is hoe meer partikels gevormd worden. Deze partikels zullen echter wel kleiner zijn. De beste optie is om de OAS te verdelen over de initiële lading en de voeding. Op deze manier zal de concentratie van de OAS steeds boven de CMC gelegen zijn zodat altijd voldoende OAS aanwezig is.

Het monomeer kan op twee manieren gevoed worden, namelijk als zuiver monomeer of als een emulsie. De keuze tussen deze twee is bepalend voor de molaire massa en de polymerisatiesnelheid. Dit komt omdat transport vanuit de monomeerrijke omgeving naar de groeiende partikels vlotter verloopt indien wordt gewerkt met een geëmulgeerd monomeer. [2]

Bij een semi-batchprincipe bestaan verschillende processtrategieën. Onder processtrategie wordt de manier verstaan waarop de monomerenmix aan de reactor wordt toegevoegd. Een voorbeeld van zo een strategie is de constante additie strategie, waarbij de monomerenmix met een constante snelheid wordt toegevoegd. Hierbij worden twee mogelijkheden onderscheiden. Het is mogelijk dat de voeding wordt toegevoegd aan een snelheid die hoger is dan de polymerisatiesnelheid. Dit wordt *flooded* condities genoemd. Bij *starved* condities daarentegen is de snelheid lager dan de polymerisatiesnelheid. Hierdoor zal alles wat wordt toegevoegd, onmiddellijk weg reageren. [2]

Een semi-batchprincipe zal eerder worden gebruikt voor productie op grote schaal. Dit komt omdat een polymerisatiereactie een exotherme reactie is en een batchproces minder goed in staat is om de warmte voldoende snel af te voeren. Door niet onmiddellijk de volledige hoeveelheid monomeer toe te voegen, kan de reactortemperatuur onder controle worden gehouden. Daarnaast heeft dit principe een flexibel karakter wat het mogelijk maakt de samenstelling (in het geval van copolymerisatie) en moleculaire massa van het polymeer nauwkeurig te regelen. [11]

### 1.1.5.3. Continu principe

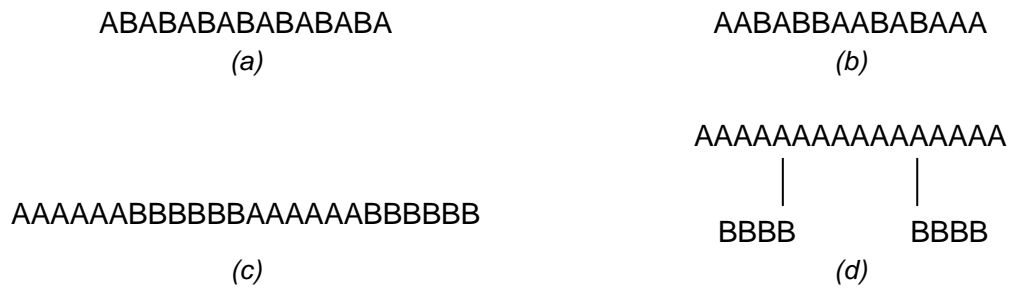
Bij een continu principe wordt continu voeding toegevoegd. Dit zal gebeuren in twee stromen. Een stroom met onder andere monomeer, water en OAS. De andere stroom zal de initiator bevatten. Het polymeer zal eveneens continu worden afgevoerd zodat het volume van het systeem constant blijft. Het is mogelijk dat het polymeer daarna nog enkele behandelingen ondergaat, bijvoorbeeld de verwijdering van resterende monomeren. [12]

Met een continu principe is het mogelijk om grote volumes te produceren. Bovendien treden minder problemen op met polymeer dat zich afzet op de wand van de reactor omdat het polymeer continu wordt afgevoerd. De grootste beperking die verbonden is aan dit principe is de viscositeitstijging die optreedt bij de reactie. [12]

### 1.1.6. Copolymerisatie

In een copolymerisatieproces worden twee of meerdere verschillende monomeren aan elkaar gekoppeld. Dit in tegenstelling tot een homopolymeer dat bestaat uit slechts één type monomeer. Copolymeren zijn noodzakelijk om te voldoen aan de eisen die vandaag gesteld worden aan polymeren. Door een comonomeer toe te voegen kunnen immers totaal andere eigenschappen bekomen worden dan diegene die mogelijk zijn bij homopolymeren. [2,4]

Verschillende types copolymeren zijn mogelijk, namelijk alternerende, statistische, blokcopolymeren en entcopolymere. In Figuur 10 wordt een overzicht gegeven van de structuur van de verschillende mogelijkheden. Hierbij wordt ondersteld dat slechts twee types monomeren aan de reactie deelnemen. [9]



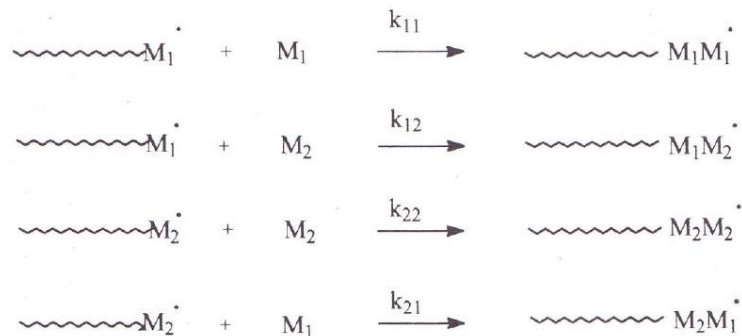
Figuur 10: Structuur van copolymeren  
 (a: alternerend, b: statistisch, c: blokcopolymeer, d: entcopolymeer). [9]

Welk type copolymeer wordt bekomen, is afhankelijk van het polymerisatiegedrag van de reagerende monomeren. Indien gewerkt wordt met twee monomeren kunnen de reacties die weergegeven worden in Figuur 11 optreden. In deze figuur stelt  $k_{12}$  de reactiesnelheidsconstante voor van de reactie waarbij een groeiende keten met als uiteinde een radicaal van monomeer  $M_1$  reageert met monomeer  $M_2$ . De andere snelheidsconstanten hebben een analoge betekenis.

Indien geldt dat  $k_{11}$  en  $k_{22}$  groter zijn dan respectievelijk  $k_{12}$  en  $k_{21}$ , zullen beide monomeren eerder geneigd zijn om met een monomeer van dezelfde soort te reageren dan met een ander type monomeer. In dat geval zullen blokcopolymeren gevormd worden. Elk monomeer zal steeds met een monomeer van dezelfde soort reageren tot wanneer alle monomeren weg gereageerd zijn en de ketens met elkaar reageren.

Alternerende copolymeren worden gevormd in het geval dat  $k_{11}$  en  $k_{22}$  kleiner zijn dan respectievelijk  $k_{12}$  en  $k_{21}$ . Dit wil zeggen dat beide monomeren eerder geneigd zijn om te reageren met een ander type monomeer dan met een monomeer van dezelfde soort. Dit komt slechts zelden voor.

Wanneer  $k_{11}$  gelijk is aan  $k_{12}$  én  $k_{22}$  gelijk is aan  $k_{21}$ , zullen copolymeerketens bekomen worden waarvan de samenstelling dezelfde is dan de samenstelling van het monomeermengsel.



Figuur 11: Polymerisatiegedrag van twee monomeren. [9]

Een emulsiocopolymerisatie is complexer dan een emulsiopolymerisatie. Dit komt onder andere omdat de verhouding van de monomeren in de voeding bepalend is voor de samenstelling van het bekomen copolymeer. Naarmate meer verschillende monomeren deelnemen aan de reactie, zal de complexiteit toenemen. Voor een emulsiocopolymerisatie wordt meestal gewerkt met een semi-batchproces. Dit proces wordt geprefereerd omdat het mogelijk is de polymeersamenstelling nauwkeurig te regelen. [2]

### **1.1.7. Voor- en nadelen van emulsiepolymerisatie**

Tijdens de volledige reactie is de viscositeit van het mengsel laag zodat een goede warmteafvoer en hoge molaire massa's mogelijk zijn. Ook water dat als oplosmiddel gebruikt wordt, draagt bij tot een goede warmteafvoer. Bovendien is water milieuvriendelijker dan bijvoorbeeld vluchtige organische solventen. [2,10]

Ten opzichte van andere technieken is de molaire massa van het bekomen polymeer en de polymerisatiesnelheid hoog. [2] Dit komt omdat de aanwezige radicalen verdeeld zitten over verschillende partikels en het onmogelijk is dat terminatie optreedt met behulp van twee radicalen die zich in twee verschillende partikels bevinden. [10] Bovendien is het mogelijk om de molaire massa van het bekomen polymeer te verhogen zonder dat de polymerisatiesnelheid wijzigt. Dit is niet het geval bij andere polymerisatietechnieken. [2]

Tot slot is het ook mogelijk om hoge omzettingen te halen met behulp van een emulsiepolymerisatieproces. [4]

Indien gewerkt wordt met een OAS, zal deze component als onzuiverheid achter blijven in het polymeer. Het is immers onmogelijk om het polymeer volledig te scheiden van de OAS. Meestal is dit geen probleem omdat de aanwezigheid van de emulgator in bepaalde toepassingen eerder een voordeel dan een nadeel is. [2,4]

### **1.1.8. Toepassingsgebied van emulsiepolymerisatie**

Met behulp van emulsiepolymerisatie is het mogelijk om monomeren zoals vinylacetaat, etheen, styreen, acrylonitrille, acrylaten, methacrylaten en geconjugeerde diënen zoals butadieen en isopreen te polymeriseren. [2]

De bekomen polymeren kunnen gebruikt worden om oppervlaktecoatings zoals verven en lijmen te produceren. De emulgator die achter blijft in het polymeer vormt bij deze toepassingen geen probleem. [2,10]

## 1.2. Hydrophobically modified alkali-swellaable emulsion (HASE)

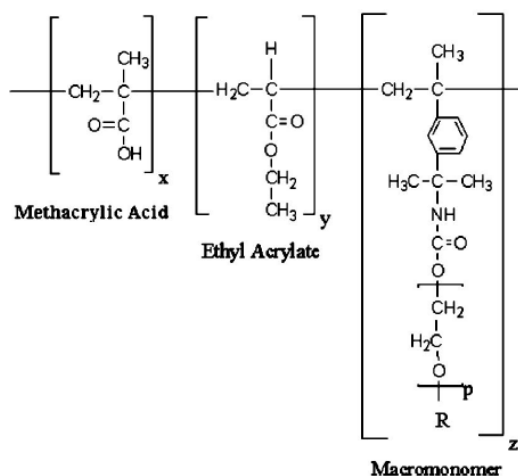
Een breed spectrum aan verdikkers is beschikbaar op de markt. De verdikker die in het praktisch gedeelte van deze masterproef zal gemaakt worden is een *hydrophobically-modified alkali-swellaable emulsion* (HASE). In deze paragraaf zal enkel worden gefocust op dit type verdikker.

HASE behoort tot de associatieve polymeren. Een associatief polymeer is in staat om interacties op te bouwen tussen de verschillende ketens of tussen verschillende delen van éénzelfde polymeerketen. Dit draagt bij tot de verdikkende werking, die later nog aan bod zal komen. De reden waarom interesse is voor dit type verdikker, is omdat het gemakkelijk te gebruiken en te verwerken is. Bovendien is de productiekost laag.

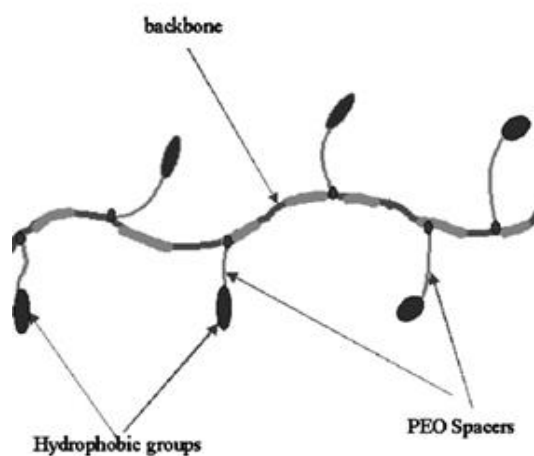
Heel wat toepassingen worden mogelijk of worden verbeterd door toevoegen van een verdikker zoals HASE. Een voorbeeld van zo een toepassing is verf waar HASE zorgt voor een stijging van de viscositeit en voor een uniforme dispersie van pigment- en latexdeeltjes. Hierdoor zullen de pigmentdeeltjes niet neerslaan wanneer de verf gedurende langere tijd wordt bewaard. [13,14]

### 1.2.1. Structuur van HASE

Een mogelijke structuur van HASE wordt gegeven in Figuur 12. Een vereenvoudigde versie van de structuur wordt afgebeeld in Figuur 13. De hoofdketen is een *random* copolymeer van twee monomeren, namelijk een hydrofiel monomeer en een minder wateroplosbaar monomeer. In de hoofdketen is ook een kleinere hoeveelheid van een associatief macromonomeer aanwezig. Het hydrofiel monomeer verbetert de oplosbaarheid in water. Meestal wordt hiervoor acrylzuur of een gesubstitueerd acrylzuur gebruikt. Door te copolymeriseren met een minder wateroplosbaar monomeer, zoals acrylaten, verbetert de verdikkende werking en de adsorptie van het polymeer aan een hydrofobe latex. In de structuur in Figuur 12 wordt als hydrofiel monomeer methacrylzuur gebruikt en als minder wateroplosbaar monomeer wordt ethylacrylaat gebruikt. In de hoofdketen zit ook een alkylgedeelte dat afkomstig is van het macromonomeer. In dit macromonomeer is een urethaanfunctie aanwezig waaraan een aantal ethyleenoxide-eenheden gebonden zitten. Via deze ethyleenoxide-eenheden zijn hydrofobe groepen gebonden met de hoofdketen. [14,15]



Figuur 12: Mogelijke structuur van HASE. [16]

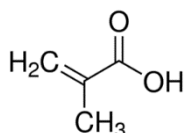


Figuur 13: Vereenvoudigde structuur van HASE. [16]

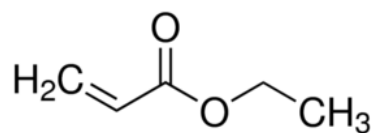
## 1.2.2. Synthèse van HASE

In wat hieronder volgt wordt een overzicht gegeven van een mogelijke syntheseweg om de structuur uit Figuur 12 te bekomen.

De synthese verloopt via een emulsiëpolymerisatieproces. Het gaat om de copolymerisatie van methacrylzuur, ethylacrylaat en een associatief macromonomeer. De structuur van methacrylzuur en ethylacrylaat wordt gegeven in respectievelijk Figuur 14 en 15. [13]

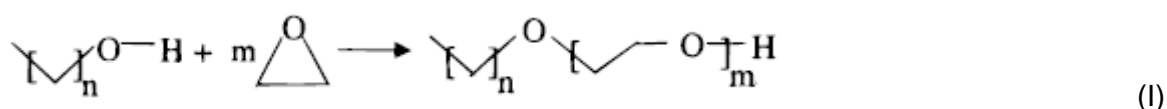


Figuur 14: Structuur van methacrylzuur. [17]

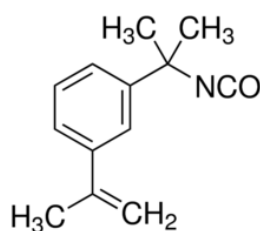


Figuur 15: Structuur van ethylacrylaat. [18]

Het macromonomeer wordt gesynthetiseerd door een primair lineair alcohol te ethoxyleren. Dit wordt weergegeven in reactie I. Hierbij is het belangrijk om ethyleenoxide toe te voegen in meerdere delen zodat de temperatuur en druk in de reactor constant blijft. Nadat alles toegevoegd is, moet de reactor enige tijd op temperatuur en druk blijven om een zo hoog mogelijke conversie te bekomen. De moleculaire lengte van het alcohol (hydrofobe keten) en het aantal ethyleenoxidegroepen is bepalend voor de verdikkende werking. [13]

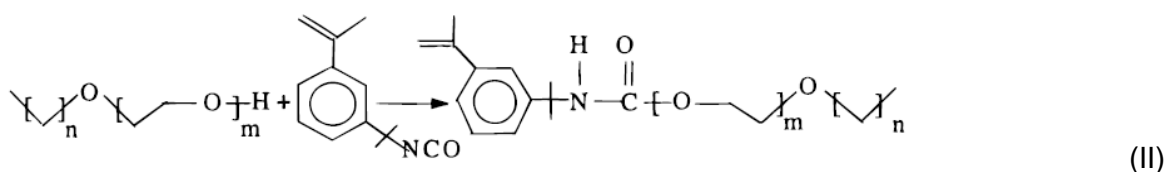


Om het uiteindelijke macromonomeer te bekomen, is een bifunctioneel monomeer noodzakelijk. In het geval van de structuur in Figuur 12 gaat het om dimethyl-m-isopropenylbenzyl isocynaat. Dit is een benzeenderivaat met twee substituenten, namelijk een groep die een isocynaatfunctie bevat en een onverzadigde alkylgroep. De structuur van dit benzeenderivaat wordt weergegeven in Figuur 16. [13]



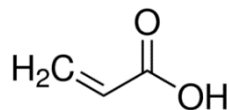
Figuur 16: Structuur van dimethyl-m-isopropenylbenzyl isocynaat. [19]

De isocynaatfunctie zal reageren met de OH-groep van het geëthoxyleerde alcohol tot een urethaanfunctie. Hiertoe wordt een stoichiometrische hoeveelheid van dimethyl-m-isopropenylbenzyl isocynaat toegevoegd, waardoor reactie II zal doorgaan en het macromonomeer wordt gevormd. [13]

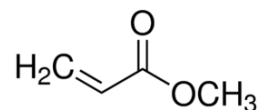


Door de dubbele binding in het macromonomeer te copolymeriseren met methacrylzuur en ethylacrylaat wordt uiteindelijk de structuur van HASE gevormd. [13]

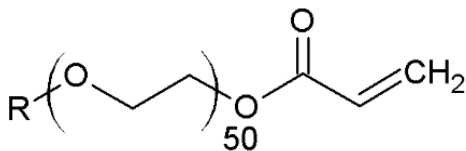
In het praktisch gedeelte zal niet de structuur uit Figuur 12 worden gemaakt, maar wordt gekozen voor andere monomeren. In plaats van methacrylzuur wordt acrylzuur gebruikt en ethylacrylaat zal vervangen worden door methylacrylaat. Hierdoor zal de wateroplosbaarheid van het polymeer verhogen. De structuur van acrylzuur en methylacrylaat wordt weergegeven in respectievelijk Figuur 17 en 18. Het macromonomeer is ook hier een vetalcohol dat werd geëthoxyleerd en vervolgens veresterd met acrylzuur. De structuur van dit ester (ET5000) wordt weergegeven in Figuur 19. De R-groep is een C<sub>12</sub>- of C<sub>14</sub>-keten. Door de copolymerisatie van deze monomeren wordt de structuur in Figuur 20 bekomen.



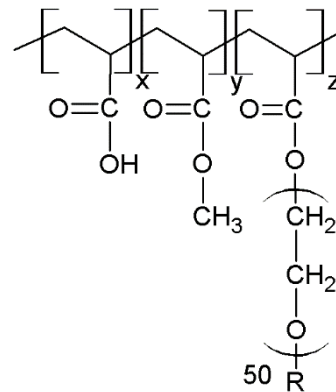
Figuur 17: Structuur van acrylzuur. [20]



Figuur 18: Structuur van methylacrylaat. [21]



Figuur 19: Structuur van ET5000 (met R een C<sub>12</sub>- of C<sub>14</sub>-keten).



Figuur 20: Structuur van de verdikker die in het praktische deel zal gemaakt worden.

### 1.2.3. Werking van een verdikker

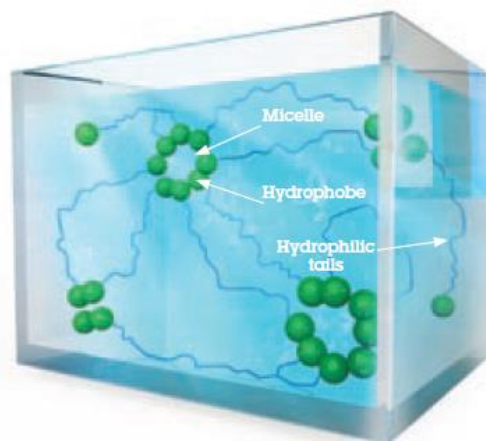
Een HASE-verdikker zorgt voor een toename van de viscositeit door twee soorten interacties, namelijk elektrostatische afstotingskrachten en hydrofobe aantrekkingskrachten.

Door de neutralisatie van de emulsie zullen de carboxylgroepen van acrylzuur geïoniseerd worden. De negatieve ladingen stoten elkaar af waardoor de keten de neiging heeft om uit te zetten. Vandaar dat de viscositeit hoger ligt na de neutralisatie dan ervoor. [14]

De hydrofobe ketens zullen zowel inter- en intramoleculaire interacties aangaan met elkaar. Met andere woorden, interacties treden op tussen verschillende ketens onderling maar ook tussen verschillende delen in éénzelfde keten. Deze associaties kunnen gevormd worden door de aanwezigheid van het associatief macromonomeer in de keten. Dit monomeer bevat immers de hydrofobe groepen die met elkaar in interactie gaan. [14] De mate waarin interactie optreedt, wordt bepaald door de stijfheid van de hoofdketen en de bereikbaarheid van de hydrofobe groepen, wat bepaald wordt door de polyethyleenoxideketen. [15] Deze keten is vrij lang en flexibel waardoor hydrofobe groepen binnen éénzelfde keten naar elkaar toe kunnen bewegen met slechts minimale hinder door de hoofdketen. De interacties tussen de hydrofobe groepen resulteren in de vorming van netwerken. [14] Deze netwerken worden soms ook



micellen genoemd, naar analogie met de structuren die gevormd worden bij oppervlakteactieve stoffen. [15] De netwerkvorming draagt bij tot de stijging van de viscositeit. Het gevormde netwerk is niet permanent. Het kan dissociëren, waarna de hydrofobe groepen opnieuw een ander netwerk kunnen vormen. [14] Met andere woorden, een evenwicht stelt zich in tussen individuele hydrofobe groepen en netwerken van hydrofobe groepen. Dit komt omdat eveneens een evenwicht bestaat tussen de elektrostatiche afstoting en hydrofobe aantrekkingskracht. Enkel wanneer de hydrofobe aantrekkingskracht sterker is dan de elektrostatiche afstoting zullen netwerken gevormd worden. Ongeveer vijf polymeerketens zijn betrokken bij de vorming van één netwerk. [15] Voor de neutralisatie zijn de intramoleculaire interacties het belangrijkste. Door de neutralisatie worden echter de intermoleculaire interacties belangrijker. Dit komt omdat de ketens zich zullen aligneren bij een stijging van de pH. [14] In Figuur 21 wordt de micelvorming van HASE in water getoond.



Figuur 21: Micelvorming van HASE in water. [22]

## 1.2.4. Invloeden op de werking van een verdikker

### 1.2.4.1. Invloed van de lengte van de hydrofobe keten

Wanneer de samenstelling van de HASE-structuur behouden blijft en enkel de lengte van de hydrofobe keten aangepast wordt, kan het effect hiervan bepaald worden. Dit werd experimenteel onderzocht via lichtverstrooiing en via viscositeitsmetingen. Beide technieken leverden hetzelfde resultaat. Telkens werd gewerkt met hydrofobe groepen die één tot twintig koolstofatomen bevatten. [15]

Naarmate de lengte van de hydrofobe keten toeneemt, worden steeds grotere netwerken gevormd. De grootte neemt toe doordat het aantal hydrofobe groepen dat samen één netwerk vormt, toeneemt. Het gevolg hiervan is dat het aantal netwerken afneemt. Ondanks het feit dat de hydrofobe groepen niet rechtstreeks aan de hoofdketen gebonden zitten, maar via de ethyleenoxide-eenheden, kunnen de hydrofobe groepen niet volledig vrij bewegen. Hierdoor zullen altijd meerdere netwerken gevormd worden. Dit is anders dan bij andere types associatieve polymeren waar slechts één netwerk wordt gevormd. Daardoor zal het aantal hydrofobe groepen dat deelneemt aan de vorming van een netwerk niet optimaal zijn. [15]

De lengte van de hydrofobe keten heeft ook een invloed op de ligging van het evenwicht tussen de elektrostatiche afstotingskrachten en de hydrofobe aantrekkingskrachten. Wanneer de lengte toeneemt, zullen de hydrofobe aantrekkingskrachten belangrijker worden dan de

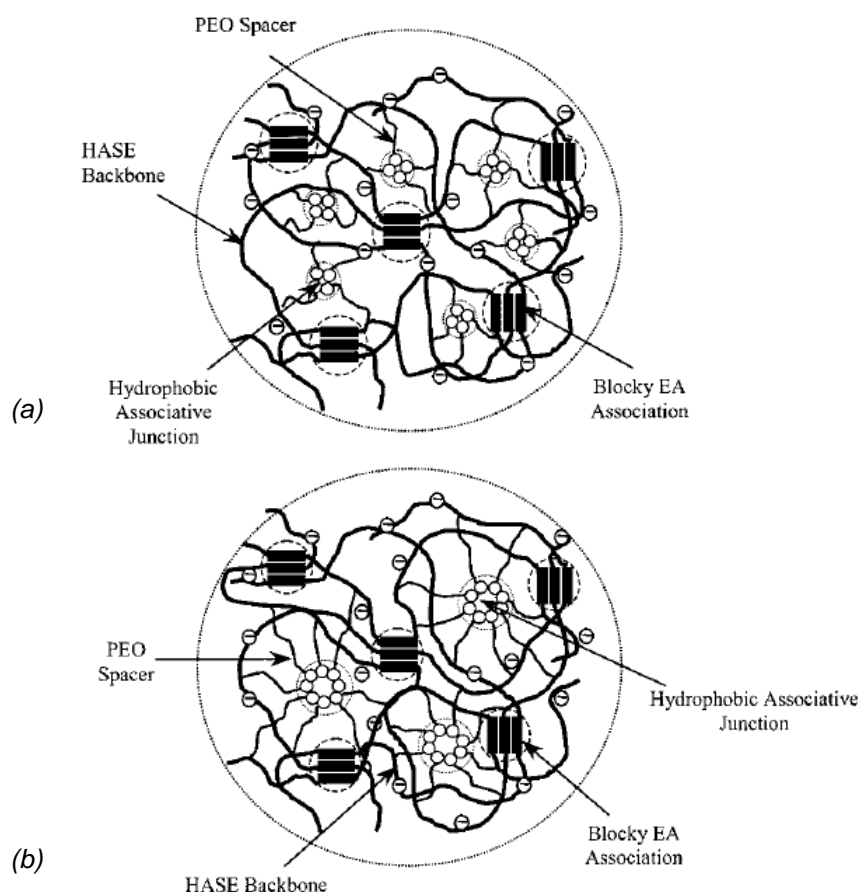


elektrostatistische afstoting. [15] Daardoor neemt de sterkte van de interactie tussen de hydrofobe groepen toe naarmate de groepen langer worden. [14]

#### 1.2.4.2. Invloed van de lengte van ethyleenoxideketen

De invloed van de lengte van de polyethyleenoxideketen (PEO-keten) werd op dezelfde manier onderzocht dan de invloed van de hydrofobe ketenlengte. Ook hier gaven beide technieken dezelfde resultaten. [15]

Door een groter aantal ethyleenoxide-eenheden in te bouwen, wordt het macromonomeer meer hydrofiel. Tegelijkertijd zijn de hydrofobe groepen meer beschikbaar om in interactie te gaan met elkaar. Een toenemende lengte van de PEO-keten heeft hetzelfde resultaat dan een toenemende lengte van de hydrofobe keten. Naarmate de keten langer wordt, worden grotere netwerken gevormd. Daardoor zal het aantal netwerken lager zijn wanneer gewerkt wordt met een langere PEO-keten. Dit effect wordt voorgesteld in Figuur 22. Als de PEO-keten echter te lang wordt, zullen de hydrofobe groepen binnen eenzelfde keten geen interactie meer kunnen aangaan met elkaar. Enkel intermoleculaire interacties zijn dan nog mogelijk. [15] Uit Figuur 22 blijkt dat door de lengte van de hydrofobe keten en/of de lengte van PEO-keten aan te passen, de verdikkende werking sterk beïnvloed wordt. [23]



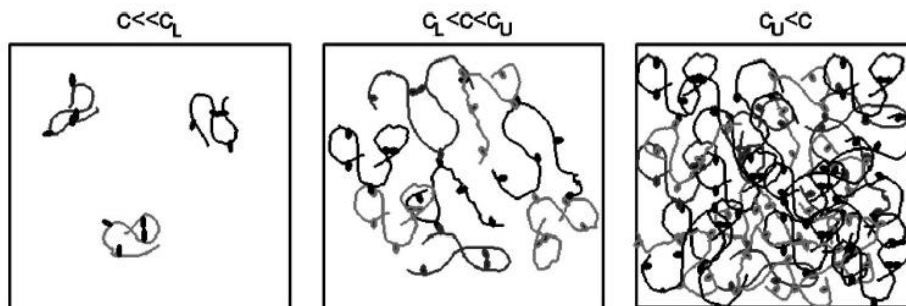
Figuur 22: Netwerken gevormd door de hydrofobe groepen (a: korte hydrofobe keten of korte PEO-keten, b: lange hydrofobe keten of lange PEO-keten). [15]

In Figuur 22 wordt ook een ander type hydrofobe interactie weergegeven, namelijk de interacties van de ethylacrylaateenheden in de hoofdketen. Dit type interactie blijft slechts gedurende korte tijd bestaan. Het is mogelijk dat verschillende ethylacrylaateenheden met

elkaar interageren maar het is eveneens mogelijk dat ethylacrylaat interageert met de hydrofobe groepen. [15] Hierop wordt niet verder ingegaan omdat deze interactie niet kan voorkomen bij de verdikker die in het praktisch gedeelte zal worden gemaakt omdat niet zal worden gewerkt met ethylacrylaat.

#### 1.2.4.3. Invloed van de concentratie van de verdikker

Wat betreft de invloed van de concentratie van de verdikker op de werking, wordt gesproken over drie regimes. Deze regimes worden samengevat in Figuur 23. [16]



Figuur 23: Schematisch overzicht van de werking van een verdikker in de drie concentratieregimes ( $c_L$  = onderste transitieconcentratie en  $c_U$  = bovenste transitieconcentratie). [16]

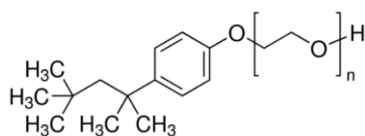
De overgang van het ene regime naar het andere gebeurt telkens bij een transitieconcentratie. De overgang van het eerste naar het tweede regime gebeurt bij de onderste transitieconcentratie  $c_L$ . Bij de bovenste transitieconcentratie  $c_U$  gebeurt de overgang van het tweede naar het derde regime.

Wanneer de concentratie onder de onderste transitieconcentratie ligt, zijn de moleculen van elkaar geïsoleerd. Daardoor kunnen enkel intramoleculaire interacties optreden. Op dit ogenblik is de viscositeit van de oplossing gelijk aan de viscositeit van het niet-gemodificeerd polymeer.

Indien de concentratie van de verdikker tussen de onderste en de bovenste transitieconcentratie gelegen is, treedt vernesteling van de ketens op. Hierdoor treden zowel intra- als intermoleculaire interacties op. Dit zorgt voor een enorme stijging van de viscositeit. Als de concentratie stijgt tot boven de bovenste transitieconcentratie treedt opnieuw slechts één type interactie op, namelijk intermoleculaire interacties. In dit regime is de viscositeit minder afhankelijk van de concentratie. [16]

#### 1.2.4.4. Invloed van de oppervlakactieve stof

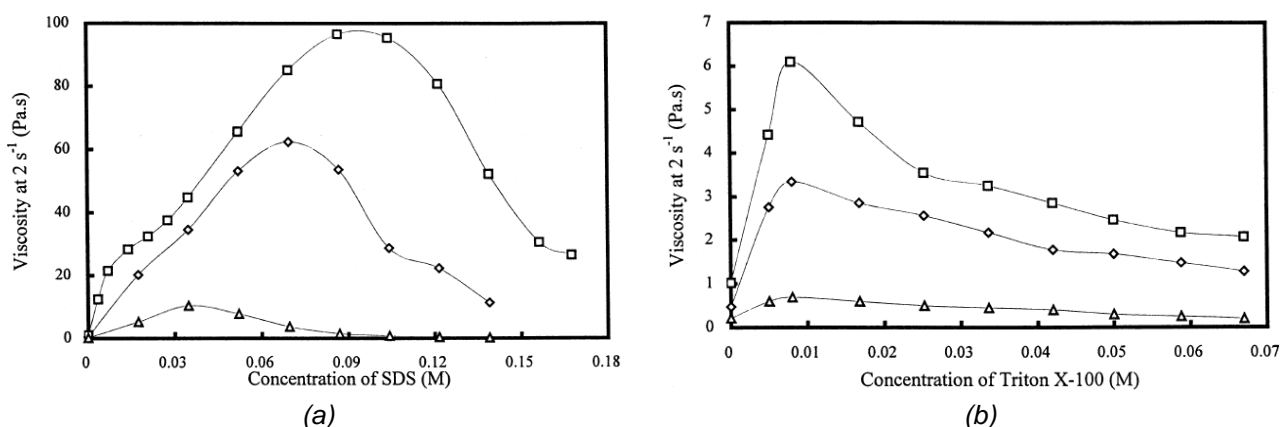
Wat betreft de invloed van een oppervlakactieve stof zal enkel de invloed van anionische en niet-ionische oppervlakactieve stoffen besproken worden omdat deze types het vaakst gebruikt worden bij emulsiopolymerisatie. Om de invloed van een anionische OAS te bepalen wordt natriumdodecylsulfaat (natriumlaurylsulfaat) gebruikt. Triton X-100 wordt gebruikt als niet-ionische OAS. De structuur van Triton X-100 wordt weergegeven in Figuur 24. De gemiddelde ethoxylatiegraad van deze OAS bedraagt tien. [24]



Figuur 24: Structuur van Triton X-100. [25]

Zowel een anionische als niet-ionische OAS bieden een voordeel bij de werking van een verdikker. Wanneer de concentratie van de verdikker te laag is, zullen te weinig hydrofobe groepen aanwezig zijn waardoor te weinig hydrofobe interacties gevormd worden. Dit resulteert in een lage viscositeit. [24]

In Figuur 25 wordt het verloop van de viscositeit weergegeven in functie van de concentratie van de anionische of niet-ionische OAS. Naarmate de concentratie van de OAS stijgt, zal in eerste instantie de viscositeit van de oplossing toenemen. [24] Dit komt omdat de OAS de netwerken stabiliseert doordat interactie optreedt tussen de hydrofobe groepen van het macromonomeer en het hydrofobe gedeelte van de OAS. [26] De stijging van de viscositeit gaat door tot wanneer de optimale concentratie bereikt wordt. Wanneer de concentratie van de OAS boven deze optimale waarde ligt, zal de viscositeit van de oplossing dalen. [24] Dit komt enerzijds door de aanwezigheid van bijvoorbeeld  $\text{Na}^+$ -ionen (afkomstig van natriumlaurylsulfaat) die zorgen voor een afscherming van de ladingen in de keten. Hierdoor heeft de keten de neiging om zich op te rollen. Anderzijds worden de netwerken afgebroken doordat vooral micellen worden gevormd waarin slechts één hydrofobe groep aanwezig is. [24]



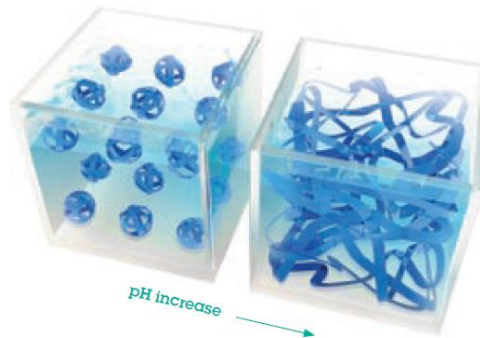
Figuur 25: Invloed van de concentratie van de OAS op de viscositeit gemeten bij 2 tps en pH = 9,2 (a: natriumdodecylsulfaat, b: Triton X-100,  $\square$  : 35 % macromonomeer in de hoofdketen,  $\diamond$  : 25 % macromonomeer in de hoofdketen,  $\Delta$  : 15 % macromonomeer in de hoofdketen). [24]

Uit Figuur 25 zijn eveneens een aantal verschillen af te leiden tussen een anionische en niet-ionische OAS. Een hoger gehalte aan macromonomeer in de verdikker zorgt bij de anionische OAS voor een stijging van de optimale concentratie. Deze tendens wordt bij de niet-ionische OAS niet waargenomen. Een ander verschil is de sterkere stijging van de viscositeit door de anionische OAS dan door de niet-ionische OAS. [24]

#### 1.2.4.5. Invloed van de pH

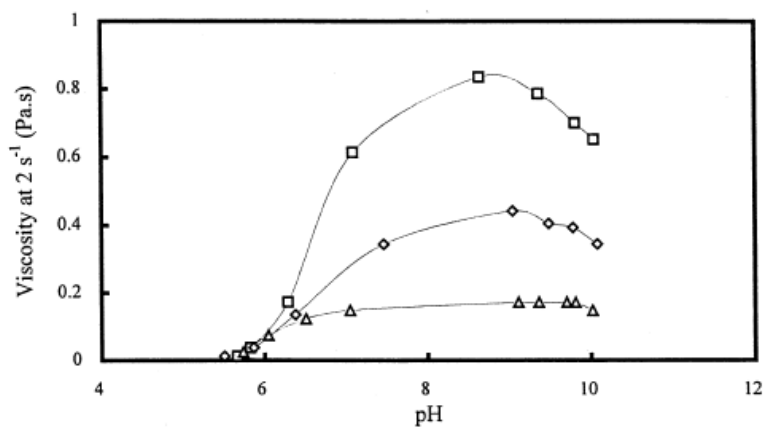
In paragraaf '1.2.3 Werking van een verdikker' kwam de neutralisatie reeds aan bod. Dit wordt uitgevoerd nadat de synthese van de verdikker afgelopen is. Op dat moment heeft de verdikker een melkwitte kleur en is de pH laag. Wanneer een base wordt toegevoegd, wordt methacrylzuur (of acrylzuur) dat zich in de hoofdketen bevindt geïoniseerd. [23] Hierdoor wordt

de verdikker beter wateroplosbaar. Daarnaast is de neutralisatie ook essentieel opdat de molecule kan fungeren als verdikker. Doordat geïoniseerde groepen voorkomen op de molecule, zal de configuratie van de molecule veranderen. Bij lage pH zijn de moleculen vernesteld. Door een pH-toename hebben de moleculen de neiging om zich te aligneren. Deze verandering van de configuratie wordt weergegeven in Figuur 26. De alignatie vindt plaats doordat de geïoniseerde ketens elkaar elektrostatich afstoten. [22]



Figuur 26: Invloed van de pH op de configuratie van de verdikermoleculen. [22]

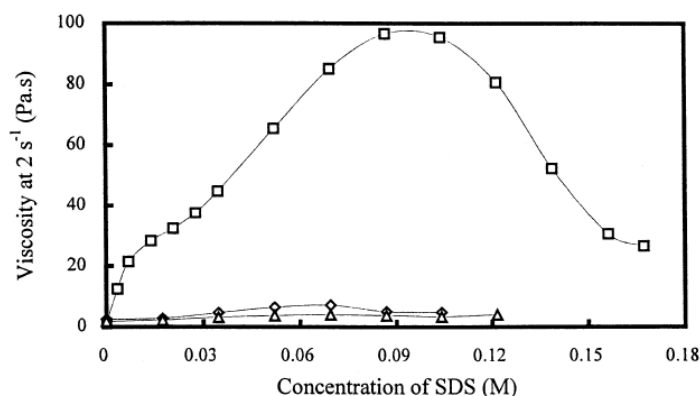
Om een optimale werking van de verdikker te hebben, moet de pH tussen 8 en 9,5 gelegen zijn. [22] Dit blijkt eveneens uit Figuur 27. De optimale pH varieert naargelang de samenstelling van de verdikermolecule. De viscositeit in Figuur 27 is laag omdat hier geen OAS aanwezig is. [24] De viscositeitsdaling die waargenomen wordt bij hoge pH is analoog aan het effect van zouten in de oplossing en zal in de volgende paragraaf verklaard worden. [14]



Figuur 27: Invloed van de pH op de viscositeit (□ : 35 % macromonomeer in de hoofdketen, ◇ : 25 % macromonomeer in de hoofdketen, Δ : 15 % macromonomeer in de hoofdketen). [24]

#### 1.2.4.6. Invloed van onzuiverheden

Wanneer onzuiverheden een hydrofoob karakter hebben, kunnen ze de werking van de verdikker beïnvloeden. [22] Ook zouten zoals natriumchloride zorgen voor een sterke daling van de viscositeit. Dit wordt verduidelijkt in Figuur 28. Een oplossing waarin geen zout aanwezig is, heeft een viscositeit die tien keer hoger ligt dan de viscositeit van een 2 gew%-oplossing. [24] Naarmate de zoutconcentratie stijgt, zal de viscositeit steeds lager worden. [27]



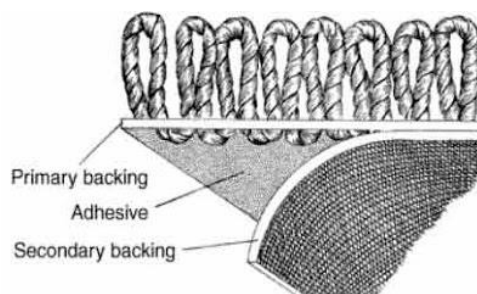
Figuur 28: Invloed van de zoutconcentratie op de viscositeit (□ : geen zout, ◇ : 2 gew% zoutoplossing, Δ : 3 gew% zoutoplossing). [24]

Door een zout toe te voegen, komen ionen terecht in de oplossing, bijvoorbeeld Na<sup>+</sup>- en Cl<sup>-</sup> ionen wanneer gewerkt wordt met NaCl. Deze ionen schermen de negatieve ladingen af waardoor de elektrostatische interacties afnemen. Dit resulteert in het in elkaar krimpen van de keten. Doordat de moleculen niet meer uitgestrekt zijn, zal de viscositeit dalen. Het uitstrekken van de moleculen is immers een voorwaarde opdat de moleculen kunnen fungeren als verdikker. Anderzijds is het voor de hydrofobe groepen minder gemakkelijk om intermoleculaire interacties te vormen als de ketens zich oprollen. Daardoor zullen in aanwezigheid van zouten eerder intramoleculaire interacties worden gevormd. Dit zorgt voor een minder sterk netwerk wat bijdraagt tot de daling van de viscositeit. [27]

Zoals reeds vermeld is dit fenomeen analoog aan wat gebeurt indien de pH te hoog wordt. In dat geval zullen bijvoorbeeld Na<sup>+</sup>-ionen afkomstig van NaOH de negatieve ladingen afschermen. [14]

### 1.3. Textielcompound

De verdikker die gemaakt wordt in het praktisch gedeelte zal gebruikt worden in een textielcompound bedoeld voor de tapijtindustrie. Daarom zal in deze paragraaf vooral gefocust worden op dit type *compound*. Uiteraard bestaan andere *compounds* met een andere samenstelling en toepassing. De opbouw van een tapijt wordt weergegeven in Figuur 29. De verschillende onderdelen die op de figuur te zien zijn, worden besproken in onderstaande paragrafen.

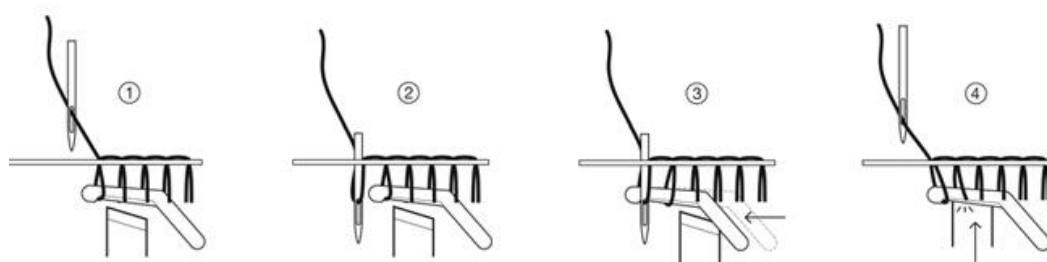


Figuur 29: Opbouw van tapijt. [28]

#### 1.3.1. Backing

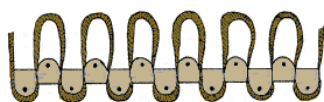
De primaire *backing* is een licht materiaal, meestal polypropreen. Hierin worden de garens vast gemaakt. Voor de garens wordt gebruik gemaakt van bijvoorbeeld polypropreen, polyetheen, polyester en polyamide. Polyetheen wordt onder andere gebruikt voor artificieel gras. Om de garens aan te brengen in de primaire *backing* bestaan twee mogelijkheden, namelijk weven en tuften. [28,29]

Het tuftproces wordt schematisch weergegeven in Figuur 30. Met behulp van een naald worden de garens doorheen de primaire *backing* gebracht waardoor lussen gevormd worden. Vervolgens worden deze lussen geknipt. Door het knippen kunnen de garens, ook wel tufts genoemd, eenvoudig verwijderd worden uit de primaire *backing*. Hierdoor zal het noodzakelijk zijn om een *compound* en eventueel een secundaire *backing* aan te brengen. [30]



Figuur 30: Schematische voorstelling van tuften. [31]

Een schematische voorstelling van een geweven tapijt wordt weergegeven in Figuur 31. Bij weven worden de garens afwisselend boven en onder een garen van de primaire *backing* aangebracht. Bij een geweven tapijt is geen secundaire *backing* noodzakelijk. [30]



Figuur 31: Geweven tapijt. [30]

De secundaire *backing* zorgt voor de ondersteuning en de comforteigenschappen van het tapijt. Geweven jute maar ook een synthetische materiaal is mogelijk om als secundaire *backing* te dienen. [28,29]

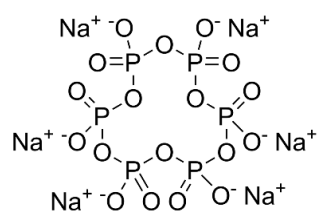
## 1.3.2. Compound

### 1.3.2.1. Functie

Afhankelijk van de functie van de *compound*, wordt de term *pre-coat* of *double-backing compound* gebruikt. Wanneer de *compound* gebruikt wordt om de tufts op zijn plaats te houden, wordt gesproken over een *pre-coat*. Daarnaast zal de *pre-coat* zorgen voor een tapijt dat minder uitrafelt bij afsnijden. Wanneer de *compound* niet enkel de tufts op zijn plaats houdt, maar ook de secundaire *backing* vast heeft, wordt gesproken over een *double-backing compound*. Het is echter ook mogelijk dat beide *compounds* worden aangebracht. [29]

### 1.3.2.2. Samenstelling

De *compound* bevat latex, vulstof, kleurstof, additieven, verdikker en water. De hoeveelheid van alle componenten wordt uitgedrukt in een aantal delen ten opzichte van de hoeveelheid latex. De latex die gebruikt wordt, is een gecarboxyleerd styreen-butadieen emulsiepolymeer. De carboxylgroepen kunnen afkomstig zijn van acrylzuur of itaconzuur. Meestal wordt calciumcarbonaat als vulstof gebruikt. Dit zorgt voor een zwaar tapijt wat geëist wordt door de klant die het tapijt koopt. Soms wordt in plaats van calciumcarbonaat bariumsulfaat gebruikt, wat zorgt voor een nog zwaarder tapijt. Op vraag van de klant kan aan de *compound* een bepaalde keur gegeven worden door een pigment toe te voegen. Indien bijvoorbeeld een zwarte kleur gewenst is, wordt *carbon black* toegevoegd. Een disperseermiddel zoals calgon is een mogelijk additief dat aan de *compound* wordt toegevoegd. Calgon is een fosfaatverbinding waarvan de structuur weergegeven wordt in Figuur 32. Door zich te plaatsen rond de vulstoffen en pigmenten zorgt calgon ervoor dat deze stoffen gedispergeerd worden. Aangezien calgon een negatieve lading draagt door de aanwezigheid van de fosfaatgroepen, stoten de deeltjes elkaar af waardoor samenvloeien verhinderd wordt. Een ander additief is een bactericide zoals isothiazolines. [29]



Figuur 32: Structuur van calgon (natriumhexametafosfaat). [32]

De verdikker is de component in de *compound* die zal worden onderzocht. De samenstelling van de verdikker zal gevarieerd worden om een zo optimaal mogelijke verdikkende werking te bekomen. Het is een noodzakelijke component voor de stabiliteit van de *compound* in functie van de tijd. Dit is eveneens een aspect dat zal worden onderzocht. De verdikker zorgt voor de gepaste viscositeit waardoor de deeltjes zoals calciumcarbonaat die zich in de *compound* bevinden minder snel zullen bezinken. [29]

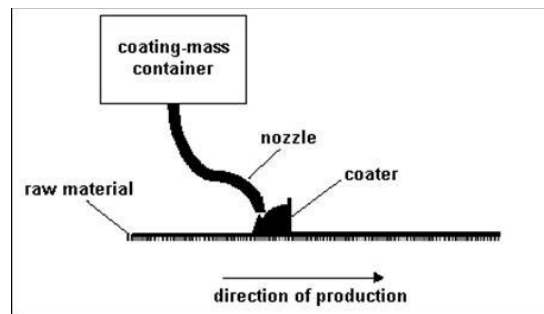
De samenstelling van een *pre-coat* en een *double-backing compound* verschillen licht van elkaar. In een *precoat* is een latex aanwezig die meer styreen bevat ten opzichte van de latex



in een *double-backing compound*. Daarnaast ligt het gehalte calciumcarbonaat in een *pre-coat* lager dan in een *double-backing compound*. [29]

### 1.3.2.3. Aanbrengen van de compound

De *compound* kan op verschillende manieren worden aangebracht, een voorbeeld van een manier wordt weergegeven in Figuur 33. De hoeveelheid *compound* ligt tussen enkele 100 g tot een paar kg per m<sup>2</sup> tapijt. Dit kan geregeld worden door de hoogte van de coater ten opzichte van het materiaal in te stellen. De volgende stap na het aanbrengen van de *compound* is de oven. De temperatuur in de oven is afhankelijk van de vezel maar ligt meestal tussen 120 en 140 °C. [30]



Figuur 33: Aanbrengen van een textielcompound. [33]



## 2. Materialen en methoden

### 2.1. Synthese van de verdikker

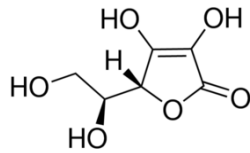
#### 2.1.1. Overzicht van de gebruikte producten

De producten die gebruikt worden, worden weergegeven in Tabel 2. Doordat de monomeren goed wateroplosbaar zijn, zullen de monomeren in de waterige fase blijven waardoor geen monomeerdruppels worden gevormd. Door de polymerisatie zal de keten langer worden waardoor de molecuulmassa toeneemt. Wanneer de moleculaire massa in die mate is toegenomen dat de keten niet meer wateroplosbaar is, zal de keten in een micel dringen. Daar gaat de polymerisatie verder met monomeren die worden aangevoerd vanuit de waterige fase. In die zin wijkt het proces af van het verloop van een emulsiepolymerisatieproces dat eerder uitgelegd werd. Daar werd ondersteld dat het monomeer een beperkte wateroplosbaarheid had waardoor monomeerdruppels gevormd werden.

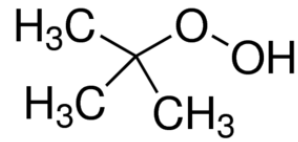
Tabel 2: Overzicht van de gebruikte producten.

Functie	Bestanddeel
Monomeer	Methylacrylaat
	Acrylzuur
	Ester (ET5000)
Solvent	Water
Oppervlakteactieve stof	Meerdere types
Initiator	Natriumpersulfaat
	Tertiair butyl hydroperoxide
	Ascorbinezuur
Crosslinker	Ethyleenglycoldimethacrylaat (EGDMA)
Ketenregelaar	n-Dodecylmercaptaan (n-DM)

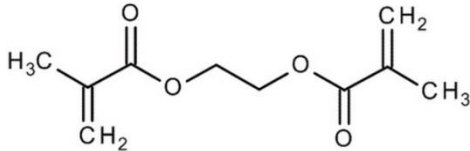
De structuur van de oppervlakteactieve stoffen zal gegeven worden in de paragrafen waar de invloed van de OAS wordt besproken. Twee types initiatoren zullen gebruikt worden. Het eerste type is natriumpersulfaat. De structuur en thermische ontbinding van natriumpersulfaat werd reeds gegeven in Figuur 1. Doordat deze initiator radicalen genereert via thermische ontbinding, kan de hoeveelheid radicalen onder controle worden gehouden via de reactortemperatuur. De ontbinding van natriumpersulfaat verloopt vlot vanaf 72 à 73 °C. Wat niet wil zeggen dat bij een lagere temperatuur geen ontbinding plaatsvindt. Vandaar dat de reactortemperatuur 86 °C zal bedragen zodat de ontbinding voldoende vlot verloopt. Het andere initiator type is het redoxkoppel van ascorbinezuur en tertiair butyl hydroperoxide. De structuur van deze verbindingen wordt gegeven in respectievelijk Figuur 34 en 35. EGDMA, waarvan de structuur weergegeven wordt in Figuur 36, doet dienst als crosslinker tussen de verschillende ketens. Dit is mogelijk door de twee dubbele bindingen die aanwezig zijn in de molecule. Zoals reeds vermeld worden ketenregelaars gebruikt om de moleculaire massa te verlagen. In dit geval zal gebruik gemaakt worden van n-dodecylmercaptaan waarvan de structuur gegeven wordt in Figuur 37.



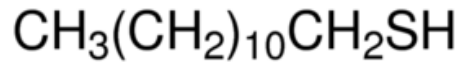
Figuur 34: Structuur van ascorbinezuur. [34]



Figuur 35: Structuur van tertiair butyl hydroperoxide. [35]



Figuur 36: Structuur van ethyleenglycoldimethacrylaat (EGDMA). [36]



Figuur 37: Structuur van n-dodecylmercaptaan. [37]

### 2.1.2. Opstelling

Een foto van de opstelling en van de reactor wordt weergegeven in respectievelijk Figuur 38 en 39. De reactor is een dubbelwandig glazen vat. Via de dubbele wand kan de reactor opgewarmd en gekoeld worden. Het deksel van de reactor bevat enkele openingen. Eén van die openingen wordt gebruikt om de roerder in de reactor te brengen. De rotatiesnelheid van de roerder wordt zodanig ingesteld dat de reactorinhoud optimaal gemengd wordt zodat de samenstelling en de temperatuur overal gelijk is. Een andere opening wordt gebruikt om de koeler aan te sluiten op de reactor. De andere drie openingen worden gebruikt om reagentia toe te voegen aan de reactor, dit kan via *shots* of gedoseerd worden via de pompen.



Figuur 38: Foto van de opstelling.



Figuur 39: Foto van de reactor.

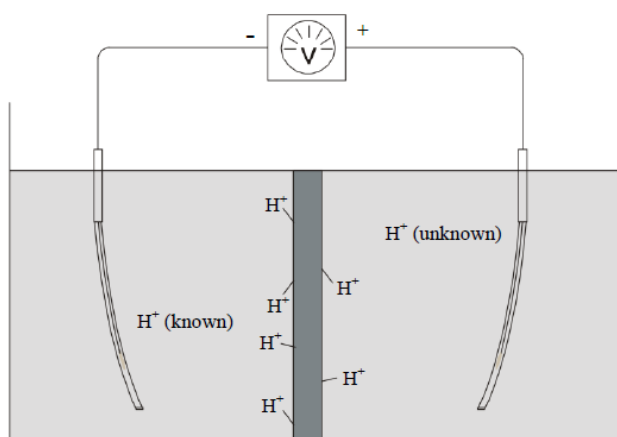
### 2.1.3. Verloop van het proces

Voor de synthese van de verdikker wordt gebruik gemaakt van een semi-continu proces dat werkt onder *starved* condities. Initieel bevindt zich in de reactor water en de oppervlakteactieve stof. Net voor het proces effectief begint, wordt een deel van de initiator, namelijk natriumpersulfaat, als een *shot* toegevoegd aan de reactorinhoud. Zowel initiator (natriumpersulfaat) als een monomerenmix worden daarna gedoseerd. De monomerenmix bevat water, OAS, de monomeren en EGDMA. Het debiet wordt ingesteld zodat initiator langer gedoseerd wordt dan de monomerenmix. Tijdens de dosering wordt de reactor op 86 °C gehouden. Wanneer de dosering afgelopen is, wordt de reactor op temperatuur gehouden zodat alle monomeren die nog niet gereageerd hebben, de kans krijgen om te reageren. De monomeren die daarna nog aanwezig zijn, worden verwijderd door gebruik te maken van tertiair butyl hydroperoxide in combinatie met ascorbinezuur. Deze reagentia worden toegevoegd in aparte *shots*. Dit wordt tweemaal uitgevoerd waarbij tussentijds de reactor op 60 °C wordt gehouden. Een lagere temperatuur is mogelijk omdat een redoxkoppel bij die temperatuur al voldoende actief is als initiator. De laatste stap is de neutralisatie met behulp van NaOH. Dit wordt uitgevoerd bij 30 °C omdat veel warmte vrij komt wanneer NaOH toegevoegd wordt aan de reactorinhoud.

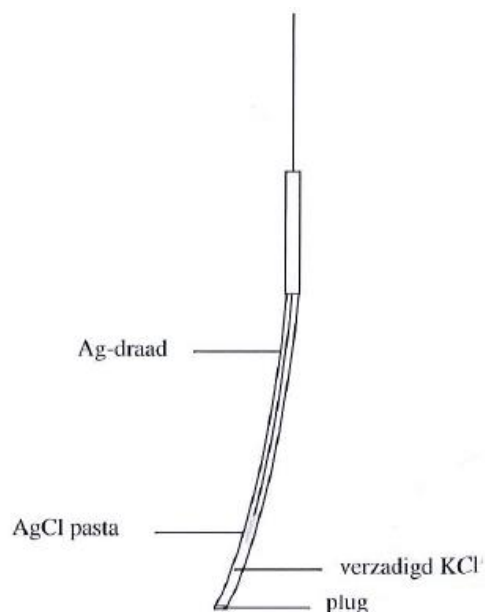
## 2.2. Analyse van de verdikker

### 2.2.1. pH-meting

De pH-meting wordt uitgevoerd met een gecombineerde glaselektrode. Het principe van een pH-elektrode wordt weergegeven in Figuur 40. Deze elektrode maakt gebruik van twee referentie-elektrodes. Meestal zijn dit Ag/AgCl-elektrodes, zoals weergegeven in Figuur 41. Dit type elektrode is in feite een zilverdraad die gedeeltelijk belegd is met een AgCl-pasta en ondergedompeld is een verzadigde KCl-oplossing. Via een poreuze plug staat de referentie-elektrode in contact met de oplossing.



Figuur 40: Schematische voorstelling van een pH-elektrode. [38]



Figuur 41: Schematische voorstelling van een Ag/AgCl-elektrode. [38]

De twee referentie-elektrodes zijn van elkaar gescheiden door een glazen membraan. Een glazen oppervlak bevat OH-groepen waaraan H<sup>+</sup>-ionen kunnen binden. Dit gebeurt evenredig met de H<sup>+</sup>-concentratie van de oplossingen waarmee het glas in contact is. Indien de concentratie aan beide zijden van het membraan verschillend is, ontstaat een potentiaalverschil over het membraan. Doordat de concentratie van de oplossing in de linker halfcel gekend is, is het potentiaalverschil enkel afhankelijk van de onbekende oplossing in de rechter halfcel. Om uit het potentiaalverschil de pH te bepalen wordt gebruik gemaakt van de wet van Nernst. [38]

Alle verdikkers zullen op pH 7,20 gebracht worden zodat de invloed van de pH op de werking van de verdikker kan uitgesloten worden wanneer de verdikkers onderling met elkaar vergeleken worden.

### 2.2.2. Droge stofbepaling

Onder het droge stofgehalte wordt de fractie droge stof verstaan die aanwezig is in een waterige oplossing. De procedure om het droge stofgehalte te bepalen verloopt als volgt. In een aluminiumschaaltje wordt 1 à 1,5 g van het product gebracht. Dit schaalje wordt gedurende een kwartier in de droogstoof op 150 °C geplaatst. Deze temperatuur-tijdcombinatie is geschikt om het monster volledig te drogen. De meting wordt uitgevoerd in duplo, waarbij een maximale afwijking van 0,2 % tussen beide resultaten getolereerd wordt. Na afkoelen wordt het monster opnieuw gewogen, waarna het mogelijk is om via Formule 2 het droge stofgehalte te berekenen. Telkens wordt tot op 0,1 mg nauwkeurig gewogen.

$$\%DS = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_3 - m_1)} \cdot 100 \quad (2)$$

Met:  $m_1$  = massa schaalje  
 $m_2$  = massa gedroogd monster en schaalje  
 $m_3$  = massa nat monster en schaalje

Het droge stofgehalte van alle verdikkers moet ongeveer 12,0 % bedragen. Daartoe wordt na de pH-regeling het droge stofgehalte bepaald. Door water toe te voegen wordt het droge stofgehalte op 12,0 % gebracht. Daarna wordt ter controle opnieuw het droge stofgehalte bepaald.

### 2.2.3. Viscositeitsmeting

De viscositeit van de verdikker is een belangrijke parameter voor de verwerkbaarheid van de verdikker bijvoorbeeld wanneer de verdikker moet verpompt worden. Daarom is het nuttig om deze grootte te meten.

De viscometer die gebruikt wordt om de viscositeit te bepalen van de verdikker wordt afgebeeld in Figuur 42. De spindels die horen bij dit toestel worden weergegeven in Figuur 43. In het toestel is een motor aanwezig die de spindel aandrijft. Daardoor roteert de spindel met een constante rotatiesnelheid. Hiertegen biedt de oplossing een weerstand die een maat is voor de viscositeit. Hoe hoger de weerstand, hoe hoger de viscositeit van de oplossing is. De meting van de viscositeit gebeurt doordat gemeten wordt hoeveel van het totale vermogen nodig is

om de spindel te laten roteren met een gekozen rotatiesnelheid. Dit wordt uitgedrukt in een percentage dat eveneens wordt weergegeven op het toestel. Via dit percentage wordt met een omrekeningsfactor de viscositeit bepaald. De viscositeit wordt op het scherm weergegeven in mPa·s.



Figuur 42: Brookfield DV-E viscometer. [39]



Figuur 43: Spindels (genummerd van links naar rechts). [40]

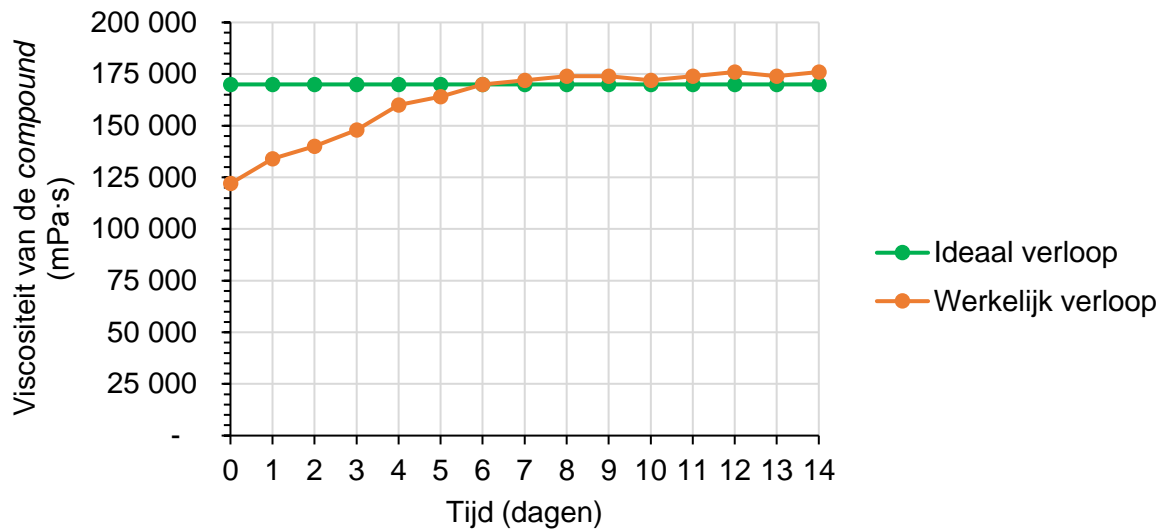
Voordat de viscositeit wordt bepaald, moet op het toestel de juiste spindel en de juiste rotatiesnelheid van de spindel ingesteld worden. Om de juiste spindel te kiezen moet gekeken worden naar het percentage dat weergegeven wordt op de viscometer. Wanneer dit percentage onder 10 % of boven 90 % ligt, is de meting niet meer nauwkeurig en moet een andere spindel genomen worden. Om de viscositeit van de verdikker te bepalen zal telkens gemeten worden bij 20 tpm. Afhankelijk van de viscositeit van de oplossing varieert de spindel die gebruikt wordt. De spindel is voorzien van een inkeping die aangeeft tot waar het vloeistofniveau moet komen om een nauwkeurige meting te bekomen.

#### 2.2.4. Verdikkende werking

Om de verdikkende werking te bepalen, wordt een eenvoudige *compound* gemaakt. In deze *compound* zit water, latex, calgon, krijt (calciumcarbonaat) en de verdikker. Van de verdikker wordt 15,0 g toegevoegd wanneer het droge stofgehalte van de verdikker 12,0 % bedraagt. Indien het droge stofgehalte afwijkt van deze waarde, wordt de hoeveelheid verdikker aangepast zodat telkens evenveel droge stof van de verdikker aan de *compound* toegevoegd wordt. Wanneer alles is samengevoegd, wordt gedurende 10 minuten goed geroerd zodat een homogene massa bekomen wordt.

De verdikkende werking wordt gemeten met de viscometer die weergegeven wordt in Figuur 42. De meting gebeurt met spindel 6 of 7 en bij 5 tpm. Als maat voor de verdikkende werking wordt de viscositeit van de *compound* genomen. Deze meting gebeurt telkens gedurende twee weken om een beeld te krijgen van de verdikkende werking in functie van de tijd.

Van de verdikker wordt verwacht dat hij zorgt voor een zo hoog en stabiel mogelijke viscositeit. Zoals weergegeven wordt door de groene curve in Figuur 44. In deze figuur wordt gewerkt met fictieve voorbeelden. In werkelijkheid zal het verloop eerder zijn zoals weergegeven wordt door de oranje curve in Figuur 44. Dit komt door de hoge rotatiesnelheid bij het maken van de *compound*. Hierdoor worden sommige interacties tussen de hydrofobe groepen verbroken. Na verloop van tijd herstellen deze interacties zich waardoor gedurende de eerste dagen de verdikkende werking stijgt in functie van de tijd.



*Figuur 44: Vergelijking tussen ideaal en werkelijk verloop van de verdikkende werking (fictief).*



### 3. Resultaten en bespreking

In het experimenteel werk werden in eerste instantie een aantal variaties uitgevoerd waarin de invloed van verschillende parameters werd onderzocht. Het was de bedoeling om bij elke variatie het optimum te bepalen. Aan de hand hiervan kon een optimalisatie worden uitgevoerd waarin de beste resultaten werden samengevoegd.

Bij elke variatie of optimalisatie werd het droge stofgehalte, de pH en de viscositeit van de verdikker bepaald. Dit wordt telkens in een tabel weergegeven. Daarnaast werd ook de werking van de verdikker bepaald in een eenvoudige *compound*. Voor *compounds* die gedurende een langere periode bewaard worden, is het verloop van de viscositeit van de *compound* in functie van de tijd belangrijk. In dat geval is de stabiliteit van de viscositeit een significante parameter. De grafieken waarin het verloop van de viscositeit van de *compound* wordt voorgesteld, worden voor elke variatie en voor de optimalisatie weergegeven in Bijlage 1. Hier was het de bedoeling om een verdikker te bekomen met een zo optimaal mogelijke werking door de referentiereceptuur aan te passen. Daarom werd het optimum van elke variatie bepaald aan de hand van de viscositeit van de *compound* twee dagen na het maken van de *compound*. Op dat moment was de viscositeit al enigszins gestabiliseerd. Deze waarden worden met behulp van een staafdiagram visueel voorgesteld. In de gevallen waar de verdikkende werking na twee dagen niet werd gemeten, werd de waarde benaderd door een interpolatie.

#### 3.1. Variaties

Om de variaties uit te voeren werd vertrokken van een referentiereceptuur, namelijk *pilot* K5100/LC1. De samenstelling van deze *pilot* wordt weergegeven in Tabel 3. Enkel de componenten waarvan de hoeveelheid of verhouding werd gevarieerd, worden weergegeven in deze tabel. Het type initiator en de hoeveelheid water en initiator werden voor elke *pilot* constant gehouden. Vandaar dat deze componenten niet weergegeven worden in Tabel 3.

Tabel 3: Samenstelling van de referentiepilot (K5100/LC1).

Functie	Bestanddeel	Hoeveelheid (Aantal delen droge stof)
Monomeer	Methylacrylaat (MA)	20,0
	Acrylzuur (AA)	72,0
	Ester (ET5000, associatief macromonomeer)	8,0
Surfactant	Anionisch: <i>Sodium lauryl ethersulphate</i> (SLES)	1,2
Crosslinker	EGDMA	0,44
Ketenregelaar	n-Dodecylmercaptaan	0,0

De viscositeit van de *compound* waaraan de verdikker uit de referentiepilot werd toegevoegd, werd als referentie gebruikt. Het was immers de bedoeling om de referentiepilot zodanig aan te passen dat de verdikkende werking verbeterde. Met andere woorden alle variaties die geleid hebben tot een minder goede verdikkende werking kwamen niet in aanmerking voor verdere optimalisatie.

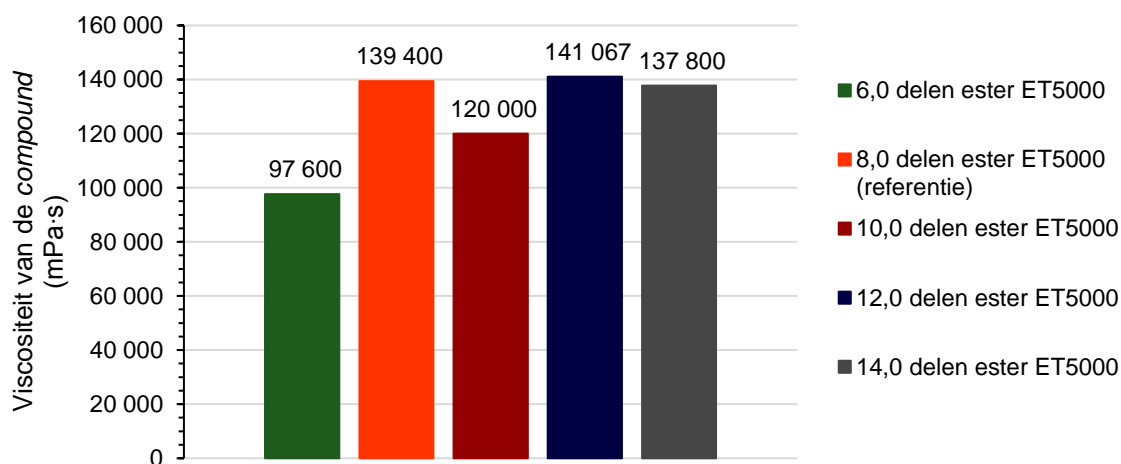
### 3.1.1. Variatie van de monomeren

#### 3.1.1.1. Variatie van de hoeveelheid ester

In Tabel 4 wordt een overzicht gegeven van de *pilots* waarin de hoeveelheid ester (Figuur 19) werd gevarieerd. De referentie waarmee wordt vergeleken, bevatte acht delen ester. Ook de pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdikkers worden vermeld in Tabel 4. Het aantal delen ester werd zodanig gevarieerd dat de verhouding van de hoeveelheid droge stof acrylzuur tot methylacrylaat steeds gelijk bleef. De verhouding bedroeg telkens 3,6; zoals ook het geval was bij de referentiereceptuur. In Figuur 70 in Bijlage 1 wordt de viscositeit van de *compound* weergegeven in functie van de tijd voor de verdikkers die een verschillend aantal delen ester bezitten. Voor elke *pilot* waarin de hoeveelheid ester werd gevarieerd, wordt in Figuur 45 de viscositeit van de *compound* weergegeven twee dagen na het maken van de *compound*.

Tabel 4: Overzicht pilots variatie van de hoeveelheid ester.

Pilot	Hoeveelheid ester ET5000 (Delen droge stof)	Eigenschappen verdikker		
		pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC2	6	7,19	12,00	2 960
K5100/LC1 (referentie)	8	7,22	12,12	4 090
K5100/LC3	10	7,20	11,92	3 250
K5100/LC4	12	7,18	12,06	4 840
K5100/LC5	14	7,22	12,18	10 350



Figuur 45: Viscositeit van de *compound* na twee dagen voor verschillende hoeveelheden ester.

De verdikker waarin zes delen ester aanwezig zijn, levert de minst goede resultaten, zoals te zien is in Figuur 45. Deze samenstelling komt niet in aanmerking voor verdere optimalisatie aangezien de verdikkende werking minder goed is dan bij de referentie. Wat betreft de hogere hoeveelheden ester dan bij de referentie, wordt bij tien delen ester de sterkste afwijking van de viscositeit waargenomen in vergelijking met de referentie. Indien de *compound* of verdikker een aantal keer opnieuw zou gemaakt worden of indien de viscositeit een aantal keer opnieuw zou gemeten worden, zou de viscositeit van de *compound* hoogstwaarschijnlijk altijd in de buurt van de referentie uitkomen. Heel wat factoren hebben immers een invloed op de



viscositeit van de *compound*, onder andere het tijdstip waarop de viscositeit wordt gemeten. Aangezien het verschil in viscositeit van de *compound* tussen de verdickers met acht of meer delen ester klein is, is het niet nuttig om meer dan acht delen ester in te bouwen.

In principe werd verwacht dat een stijging van het aantal delen ester een toename van de verdikkende werking veroorzaakt. Dit wordt in Figuur 45 waargenomen wanneer de hoeveelheid ester toeneemt van zes naar acht delen. Een toenemende fractie ester betekent dat meer hydrofobe groepen worden ingebouwd in de verdikkermolecule. Hierdoor kunnen meer netwerken gevormd worden waardoor de viscositeit van de *compound* stijgt. Deze tendens zal verder gaan tot wanneer een optimale fractie wordt bereikt. Bij een stijging boven deze optimale waarde zijn te veel hydrofobe groepen aanwezig waardoor de moleculen zich niet meer zal uitstrekken bij de neutralisatie. Dit zal resulteren in minder hydrofobe interacties waardoor de viscositeit van de *compound* zal dalen wanneer de optimale fractie wordt overschreden. De tendens waarbij de viscositeit van de *compound* daalt eens de optimale hoeveelheid ester overschreden is, wordt in Figuur 45 niet strikt waargenomen. Het is wel duidelijk dat het verschil in verdikkende werking klein is van zodra acht of meer delen ester worden toegevoegd.

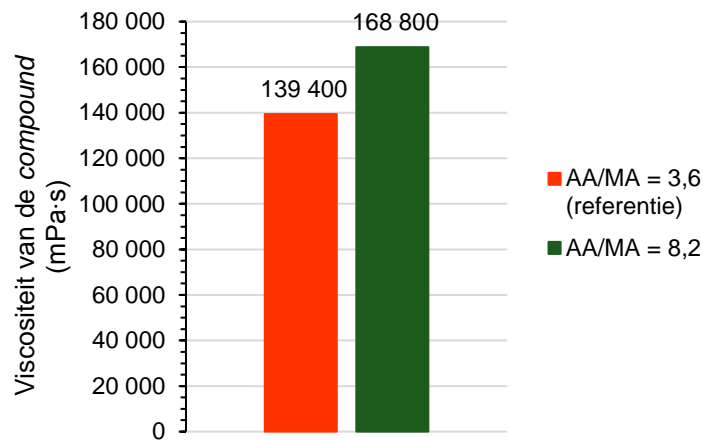
**De optimale hoeveelheid ester is acht delen droge stof.**

### 3.1.1.2. Variatie van de verhouding AA/MA

Initieel bedroeg in de referentie-pilot de verhouding van de hoeveelheid droge stof acrylzuur tot hoeveelheid droge stof methylacrylaat (AA/MA) 3,6. In Tabel 5 worden de *pilots* weergegeven waarin deze verhouding werd gevarieerd. Telkens wordt de verhouding AA/MA en het aantal delen droge stof methylacrylaat en acrylzuur weergegeven. Ten opzichte van de referentiereceptuur werden in *pilot* K5100/LC18 tien delen meer acrylzuur en tien delen minder methylacrylaat toegevoegd. Hierdoor bleef de totale hoeveelheid van acrylzuur en methylacrylaat wel dezelfde dan in de referentiereceptuur. In Tabel 5 is ook de pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdickers terug te vinden. Voor het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd wordt verwezen naar Figuur 71 in Bijlage 1. In Figuur 46 wordt de viscositeit van de *compound* na twee dagen grafisch weergegeven voor beide verhoudingen.

Tabel 5: Overzicht pilots variatie van de verhouding AA/MA.

Pilot	AA/MA	Hoeveelheid (delen droge stof)		Eigenschappen verdikker		
		Acrylzuur	Methylacrylaat	pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC1 (referentie)	3,6	72,0	20,0	7,22	12,12	4 090
K5100/LC18	8,2	82,0	10,0	7,19	11,85	3 330



Figuur 46: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende verhoudingen acrylzuur tot methylacrylaat (AA/MA).

Uit Figuur 46 kan afgeleid worden dat wanneer de verhouding AA/MA 8,2 bedraagt de viscositeit hoger is dan bij de lagere verhouding (AA/MA = 3,6) die in de referentie-pilot werd gebruikt. Een hogere verhouding AA/MA biedt dus een voordeel, daarom wordt in de optimalisatie-pilot gekozen voor 8,2.

Een stijgende verhouding AA/MA houdt een stijging van de hoeveelheid acrylzuur in. Acrylzuur zorgt voor een wateroplosbaar polymeer. Daardoor moet een minimale hoeveelheid acrylzuur bestaan die noodzakelijk is om het polymeer in oplossing te houden. Door de stijgende hoeveelheid acrylzuur wordt de molecule hydrofieler en bijgevolg meer wateroplosbaar. [16] De viscositeitsstijging die in Figuur 46 wordt waargenomen wanneer de verhouding AA/MA toeneemt heeft te maken met het toenemend hydrofiel karakter van de keten. Doordat de keten hydrofieler wordt, stijgt immers het hydrodynamisch volume<sup>1</sup> met een viscositeitsstijging tot gevolg. Verwacht wordt dat ergens een optimum zal optreden. Wanneer dit optimum overschreden wordt, zal vermoedelijk de viscositeit dalen. [16] Hierop wordt niet verder ingegaan omdat dit niet werd onderzocht.

**De optimale verhouding acrylzuur over methylacrylaat is 8,2.**

### 3.1.1.3. Vervangen van methylacrylaat

De pilot die als referentie dient, bevatte oorspronkelijk methylacrylaat. Om na te gaan of met ethylacrylaat een betere verdikkende werking werd bekomen, werd in *pilot* K5100/LC29 methylacrylaat vervangen door ethylacrylaat. Verder bleef de samenstelling van de referentie-pilot behouden zodat een even grote hoeveelheid ethylacrylaat werd toegevoegd dan methylacrylaat in de referentie-pilot. Het effect van het verschil in molaire massa tussen methyl- en ethylacrylaat werd verwaarloosbaar ondersteld. In Tabel 6 wordt een overzicht gegeven van de *pilots*, ook de pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdikker worden vermeld.

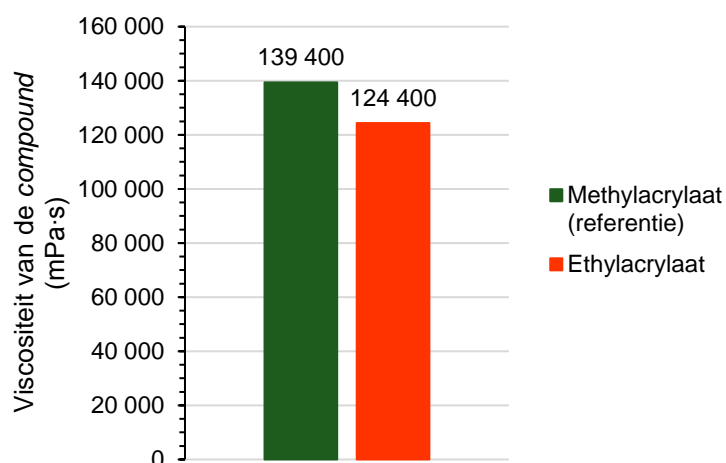
<sup>1</sup> Het hydrodynamisch volume van een polymeer is het volume van de polymeerketen inclusief de solvaterende solventmoleculen. [42]

Tabel 6: Overzicht pilots variatie methylacrylaat.

Pilot	Monomeer	Eigenschappen verdikker		
		pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC1 (referentie)	Methylacrylaat (Figuur 18)	7,22	12,12	4 090
K5100/LC29	Ethylacrylaat (Figuur 15)	7,21	11,94	3 820

Het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd wordt in Figuur 72 in Bijlage 1 voorgesteld. De viscositeit van de *compound* twee dagen na de aanmaak wordt in het staafdiagram in Figuur 47 grafisch weergegeven. Uit de laatste figuur blijkt dat ethylacrylaat geen alternatief is voor methylacrylaat. Dit omwille van de lagere viscositeit van de *compound* met de ethylacrylaathoudende verdikker ten opzichte van de referentiecompound met een methylacrylaathoudende verdikker.

In principe wordt verwacht dat met ethylacrylaat een hogere viscositeit kan bekomen worden dan met methylacrylaat omdat met ethylacrylaat ook interacties tussen de ethylgroepen onderling en met de hydrofobe groepen mogelijk zijn. Dit is echter niet wat wordt waargenomen in Figuur 47. De reden hiervoor is hoogstwaarschijnlijk de minder goede wateroplosbaarheid van ethylacrylaat ten opzichte van methylacrylaat. Daardoor is de verdikker waarin ethylacrylaat werd verwerkt ook minder wateroplosbaar dan degene waarin methylacrylaat werd verwerkt. De consequentie hiervan is dat de verdikker met ethylacrylaat minder gemakkelijk netwerken vormt, met een lagere viscositeit van de *compound* tot gevolg.



Figuur 47: Viscositeit van de compound na twee dagen voor methyl- en ethylacrylaat.

**Met methylacrylaat wordt een hogere viscositeit van de *compound* bekomen dan met ethylacrylaat.**

#### 3.1.1.4. Vervangen van acrylzuur

In de referentiereceptuur werd gewerkt met acrylzuur. Eventueel kan methacrylzuur een alternatief zijn voor acrylzuur. Daartoe werd in *pilot* K5100/LC30 acrylzuur vervangen door methacrylzuur. De hoeveelheid methacrylzuur die werd gebruikt was gelijk aan de hoeveelheid acrylzuur die werd gebruikt in de referentie-pilot. Ook hier werd ondersteld dat het verschil in

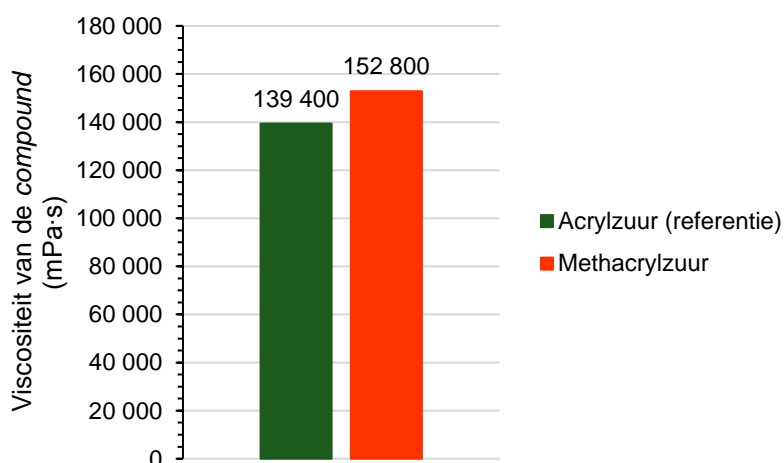
molaire massa verwaarloosbaar was. Een overzicht van de *pilots*, inclusief de pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdikkers, wordt gegeven in Tabel 7.

Tabel 7: Overzicht pilots variatie acrylzuur.

Pilot	Monomeer	Eigenschappen verdikker		
		pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC1 (referentie)	Acrylzuur (Figuur 17)	7,22	12,12	4 090
K5100/LC30	Methacrylzuur (Figuur 14)	12,45	11,60	23 900

De pH van de verdikker waarin methacrylzuur zit ingebouwd is hoger dan de pH van de verdikker uit de referentie-pilot. Dit komt omwille van de extra methylgroep die aanwezig is bij methacrylzuur waardoor de verdikker minder gemakkelijk uitzwelt. Hierdoor werd te veel natriumhydroxideoplossing toegevoegd. Bij deze pH zal na verloop van tijd hydrolyse van het associatief macromonomeer (ester) optreden. Maar doordat de *compound* onmiddellijk na de pH-regeling en de regeling van het droge stofgehalte werd gemaakt, werd ondersteld dat nog geen hydrolyse was opgetreden. Dit wordt bevestigd door de hoge waarde van de viscositeit van de *compound*. Indien al hydrolyse zou plaatsgevonden hebben, zou de verdikker geen optimale werking meer vertonen waardoor de viscositeit van de *compound* lager zou zijn.

Voor het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd wordt verwezen naar Figuur 73 in Bijlage 1. De viscositeit van de *compound* na twee dagen wordt weergegeven in Figuur 48.



Figuur 48: Viscositeit van de compound na twee dagen voor acryl- en methacrylzuur.

Met methacrylzuur wordt een hogere viscositeit bekomen dan met acrylzuur (referentie), wat blijkt uit Figuur 48. Dit is te wijten aan de extra methylgroep die aanwezig is bij methacrylzuur waardoor meer interactie mogelijk is. Omdat met methacrylzuur een hogere viscositeit werd bekomen dan met de referentie (acrylzuur), zou in principe methacrylzuur moeten opgenomen worden in de optimalisatie. Toch wordt omwille van verschillende redenen geopteerd voor acrylzuur in plaats van methacrylzuur. Ten eerste verliep de neutralisatie moeizaam omdat gelvorming optrad wanneer de verdikker in de reactor werd gekoeld en ten tweede is de

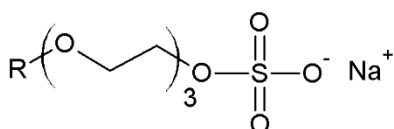
verdikker enorm viskeus wat nadelig is voor de verwerking. Bovendien is de stijging van de viscositeit van de *compound* klein wat niet opweegt tegen de nadelen.

**Methacrylzuur biedt geen alternatief voor acrylzuur.**

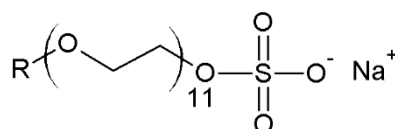
### 3.1.2. Variatie van het surfactant

#### 3.1.2.1. Variatie van het type anionisch surfactant

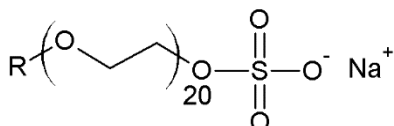
Sodium lauryl ethersulphate (SLES), waarvan de structuur wordt weergegeven in Figuur 49, was het anionisch *surfactant* dat werd gebruikt in de referentiepijot. Om na te gaan of een ander anionisch *surfactant* zorgt voor een betere verdikkende werking, werd dit *surfactant* vervangen door vier andere types. De gebruikte *surfactants* waren natriumlaurylsulfaat, Disponil FES 993, Sermul EA 277 en Emulphor FAS 30. De structuur van deze stoffen wordt weergegeven in respectievelijk Figuur 4, 50, 51 en 52. Het hydrofoob gedeelte van elk van de *surfactants* is ongeveer even groot zodat de variatie van de verdikkende werking niet te wijten zal zijn aan de hydrofobe ketenlengte. Daarentegen wijzigt het aantal ethyleenoxidegroepen wel waardoor het polair karakter van de molecule wordt beïnvloed. In principe werd dus de invloed van de polariteit van de *surfactants* op de werking van de verdikker bepaald. Om het effect van de concentratie uit te sluiten, werd van elk *surfactant* een even grote hoeveelheid droge stof toegevoegd, namelijk 1,2 delen.



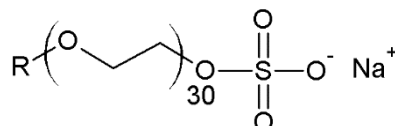
Figuur 49: SLES ( $R = C_{12}$ -keten).



Figuur 50: Disponil FES 993 ( $R = C_{12}$ - of  $C_{14}$ -keten). [41]



Figuur 51: Sermul EA 277 ( $R = C_{13}$ -keten). [41]

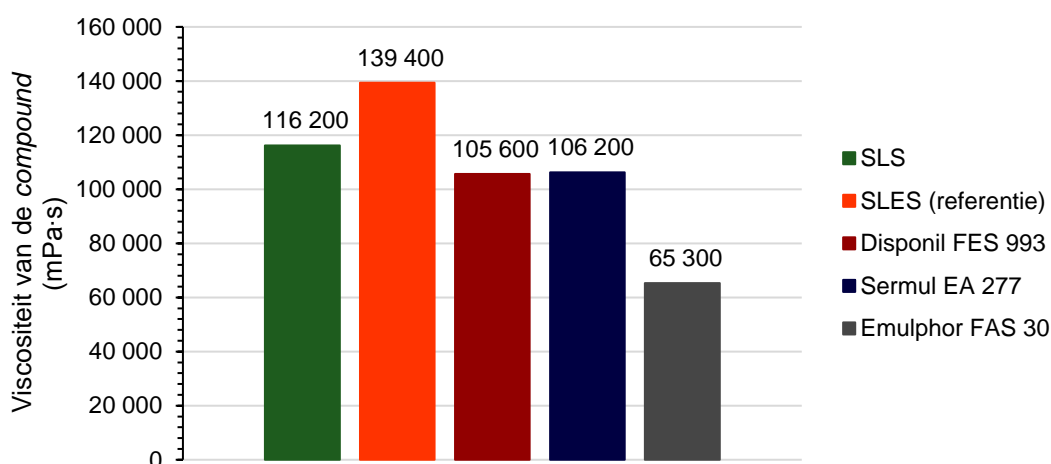


Figuur 52: Emulphor FAS 30 ( $R = C_{12}$ - of  $C_{14}$ -keten). [41]

In Tabel 8 wordt een overzicht gegeven van de pilots waarin de invloed van het type anionische OAS werd onderzocht. Telkens wordt ook de (gemiddelde) ethoxylatiegraad van de OAS en de pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdikker vermeld. Het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd wordt grafisch voorgesteld in Figuur 74 in Bijlage 1. In Figuur 53 wordt de viscositeit van de *compound* weergegeven voor de verschillende anionische *surfactants*.

Tabel 8: Overzicht pilots variatie type anionisch surfactant.

Pilot	Anionisch surfactant	(Gemiddelde) Ethoxylatiegraad	Eigenschappen verdikker		
			pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC6	Natriumlaurylsulfaat (SLS)	0	7,39	11,70	4 220
K5100/LC1 (referentie)	SLES	3	7,22	12,12	4 090
K5100/LC7	Disponil FES 993	11	7,20	12,01	2 070
K5100/LC8	Sermul EA 277	20	7,18	11,92	1 745
K5100/LC9	Emulphor FAS 30	30	7,18	12,08	1 675



Figuur 53: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende types anionisch surfactant.

Uit Figuur 53 blijkt dat de hoogste viscositeit van de *compound* wordt bekomen wanneer wordt gewerkt met het anionisch *surfactant* uit de referentiepijl, namelijk SLES. Hieruit kan geconcludeerd worden dat geen enkel van de andere *surfactants* in aanmerking komt om opgenomen te worden in de optimalisatie aangezien om het even welk anionisch *surfactant* zorgt voor een minder goede verdikkende werking dan de referentie

Wanneer wordt gewerkt met SLS (zonder ethyleenoxidegroepen) ligt de viscositeit van de *compound* lager dan wanneer SLES als anionisch *surfactant* wordt gebruikt. Hieruit blijkt dat een bepaald aantal ethyleenoxidegroepen noodzakelijk is om een goede verdikkende werking te bekomen. Gebruik van de andere *surfactants* met een hogere ethoxylatiegraad resulteert eveneens in een lagere viscositeit van de *compound*. Daaruit kan besloten worden dat alhoewel ethyleenoxidegroepen een positief effect hebben op de verdikkende werking, best wordt gewerkt met een *surfactant* met een zo laag mogelijke ethoxylatiegraad.

**Het optimale *surfactant* is SLES waarin gemiddeld drie ethyleenoxidegroepen aanwezig zijn.**

### 3.1.2.2. Variatie van de hoeveelheid anionisch surfactant

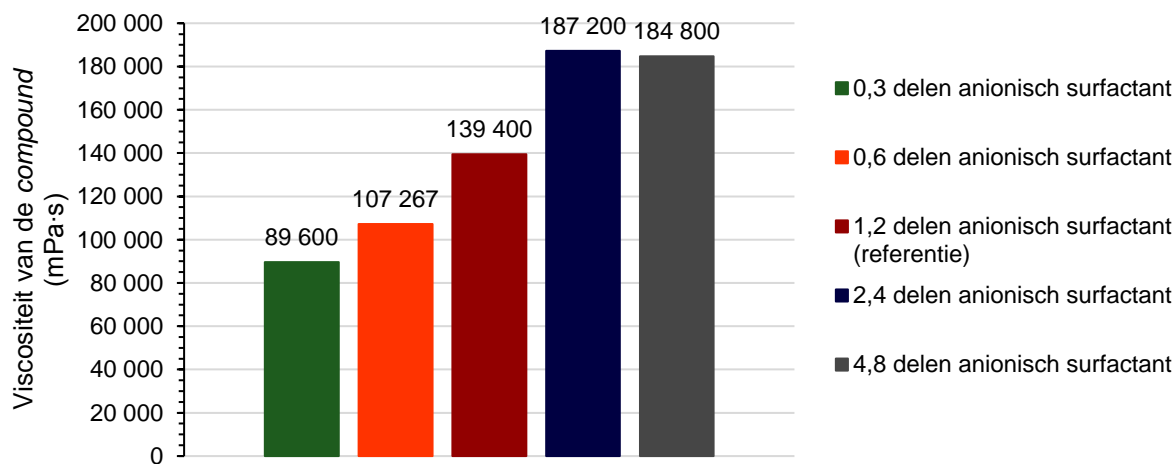
Om te bepalen wat de optimale hoeveelheid anionisch *surfactant* is, werden vier *pilots* uitgevoerd. Een overzicht inclusief de pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de

verdicker worden weergegeven in Tabel 9. Het anionisch *surfactant* was bij elke *pilot* hetzelfde, namelijk SLES (Figuur 49) dat ook in de referentiereceptuur werd gebruikt. Telkens wordt voor het anionisch *surfactant* de hoeveelheid droge stof weergegeven als de som van de hoeveelheid die zich initieel in de reactor bevond en de hoeveelheid die in de monomerenmix zat. De *pilot* die dienst doet als referentie bevatte 1,2 delen SLES. Ten opzichte van de referentie werd in de *pilots* gewerkt met een vierde, de helft, het dubbele en het viervoud van de hoeveelheid in de referentiereceptuur.

Tabel 9: Overzicht *pilots* variatie van de hoeveelheid anionisch *surfactant*.

<b>Pilot</b>	<b>Hoeveelheid anionisch <i>surfactant</i> (Delen droge stof)</b>	<b>Eigenschappen verdikker</b>		
		pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC14	0,3	7,22	11,96	1 500
K5100/LC15	0,6	7,23	12,01	2 275
K5100/LC1 (referentie)	1,2	7,22	12,12	4 090
K5100/LC16	2,4	7,19	11,96	4 980
K5100/LC17	4,8	7,20	12,01	10 900

Het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd wordt weergegeven in Figuur 75 in Bijlage 1. De viscositeit van de *compound* twee dagen na de aanmaak wordt grafisch voorgesteld in Figuur 54. Uit de laatstgenoemde figuur blijkt dat met de verdickers waarbij werd gewerkt met 0,3 en 0,6 delen SLES, de viscositeit van de *compound* lager is dan bij de referentie. Wanneer echter werd gewerkt met 4,8 delen *surfactant*, wordt een lichte daling van de viscositeit waargenomen. Met andere woorden, het is niet nuttig om meer dan 2,4 delen anionisch *surfactant* te gebruiken.

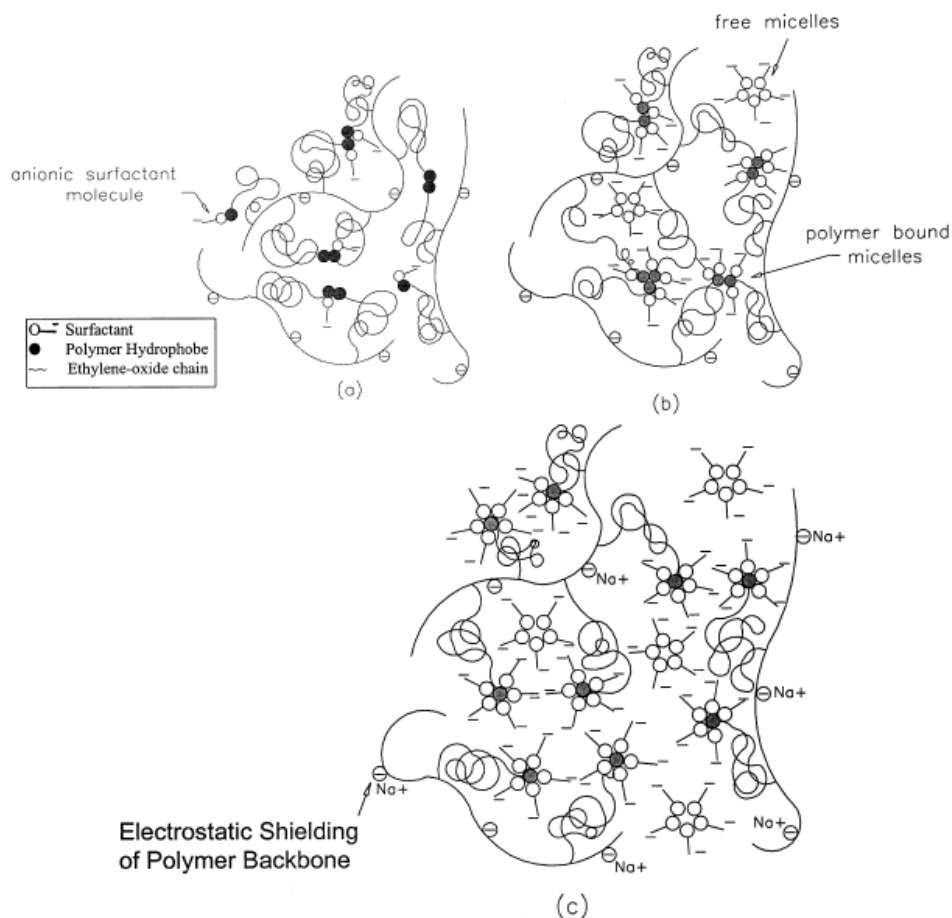


Figuur 54: Viscositeit van de *compound* na twee dagen voor verschillende hoeveelheden anionisch *surfactant*.

De invloed van de OAS kwam reeds aan bod in paragraaf '1.2.4.4 Invloed van de oppervlakteactieve stof'. De toename van de viscositeit die in Figuur 54 wordt waargenomen bij een stijgende hoeveelheid *surfactant* is te wijten aan de interactie van de hydrofobe groepen met het hydrofoob gedeelte van de OAS. De *surfactant*moleculen adsorberen aan de netwerken gevormd door de hydrofobe groepen waardoor gemengde micellen gevormd worden. Op deze manier zorgt het *surfactant* voor een stabilisatie van de netwerken.



Daarnaast worden ook meer netwerken gevormd wanneer meer *surfactant* aanwezig is. Deze twee factoren zorgen voor een stijging van de viscositeit van de *compound*. De beschreven tendens zal zich blijven verder zetten tot wanneer de optimale hoeveelheid wordt bereikt waarbij een maximale viscositeit optreedt. Eens de optimale hoeveelheid *surfactant* overschreden wordt, zal de viscositeit opnieuw dalen. Deze daling is te wijten aan het feit dat op dat moment in de meeste gemengde micellen slechts één hydrofobe groep aanwezig is. Dit komt omdat de intermoleculaire interacties gebroken worden. Daarnaast worden ook vrije micellen gevormd, zonder hydrofobe groep. Aangezien het *surfactant* dat werd gebruikt een natriumzout is, zijn vrije Na<sup>+</sup>-ionen aanwezig die de geïoniseerde carboxylgroepen afschermen waardoor de keten compacter wordt. Dit draagt eveneens bij tot de daling van de viscositeit. Het verloop van deze structuurveranderingen wordt weergegeven in Figuur 55. [26]



Figuur 55: Structuur van HASE in aanwezigheid van verschillende hoeveelheden anionisch surfactant (a : concentratie lager dan optimum, b : optimale concentratie, c : concentratie boven optimum). [26]

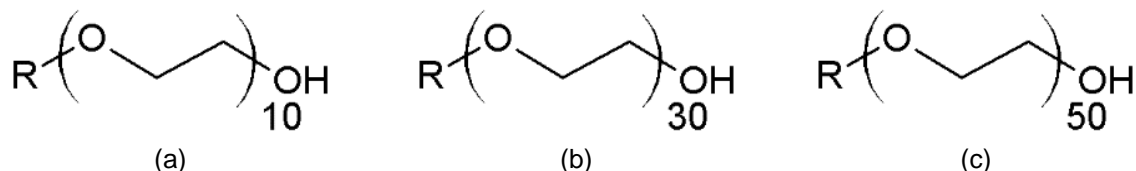
**De optimale hoeveelheid anionisch surfactant (SLES) bedraagt 2,4 delen droge stof.**

### 3.1.2.3. Variatie van het type niet-ionisch surfactant

Naast anionische *surfactants* worden bij emulsiëpolymerisatie ook niet-ionische *surfactants* gebruikt. De niet-ionische *surfactants* die in dit geval werden gebruikt zijn Disponil A1080, Disponil A3065 en Disponil AFX5060. De structuur van deze OAS wordt weergegeven in Figuur 56. Net zoals bij de anionische *surfactants* blijft ook hier de lengte van de hydrofobe keten constant terwijl de ethoxylatiegraad voor elke OAS verschillend is. Op deze manier werd



nagegaan wat het effect is van de grootte van het polair deel in de surfactantmolecule. Tabel 10 toont de *pilots* waarin een niet-ionisch *surfactant* werd gebruikt. De referentie bevatte het anionisch *surfactant* SLES. Dit anionisch *surfactant* werd vervangen door één van de niet-ionische *surfactants*. Telkens werd gewerkt met dezelfde hoeveelheid droge stof dan in de referentiereceptuur, namelijk 1,2 delen. De pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdickers worden eveneens weergegeven in Tabel 10.



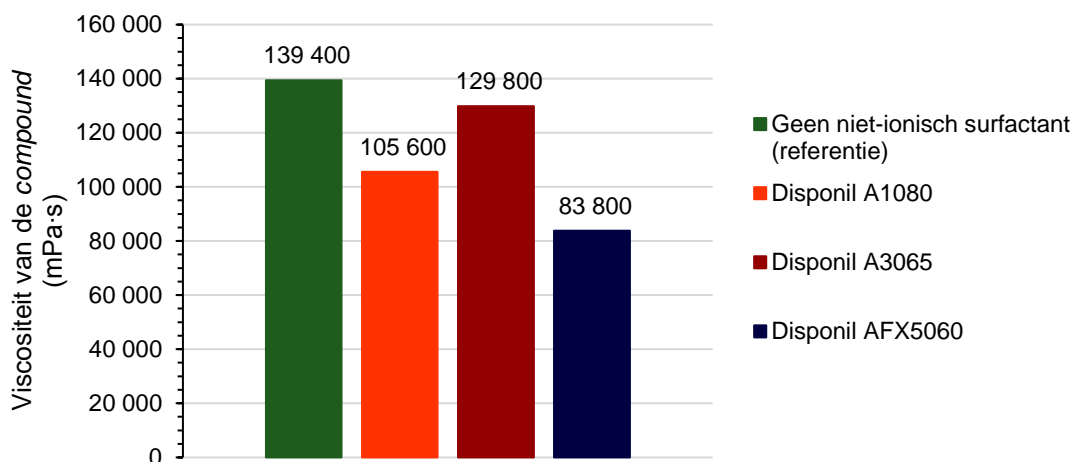
Figuur 56: Niet-ionische surfactants met R telkens een  $C_{12}$ - of  $C_{14}$ -keten  
(a: Disponil A1080, b: Disponil A3065, Disponil AFX5060).

Tabel 10: Overzicht pilots variatie van het type niet-ionische surfactant.

Pilot	Niet-ionisch surfactant	(Gemiddelde) Ethoxylatiegraad	Eigenschappen verdikker		
			pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC1 (referentie)	Geen		7,22	12,12	4 090
K5100/LC19	Disponil A1080	10	7,22	11,99	1 965
K5100/LC20	Disponil A3065	30	7,23	11,84	1 885
K5100/LC21	Disponil AFX5060	50	7,20	12,13	1 555

Voor het effect van het type niet-ionisch *surfactant* op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd wordt verwezen naar Figuur 76 in Bijlage 1. Om het optimale niet-ionisch *surfactant* te bepalen wordt Figuur 57 gebruikt waarin de viscositeit van de *compound* wordt weergegeven na twee dagen. Uit de laatst genoemde figuur blijkt dat geen enkel niet-ionisch *surfactant* zorgt voor een optimalere verdikkende werking dan de referentie. Hieruit wordt geconcludeerd dat wanneer wordt gewerkt met 1,2 delen droge stof geen enkel van de onderzochte niet-ionische *surfactants* in aanmerking komt voor de optimalisatiepilot. Het is echter mogelijk dat een hogere hoeveelheid van een niet-ionisch *surfactant* wel zorgt voor een betere werking van de verdikker dan de referentie. Dit werd onderzocht in de volgende variatie.

Los van het feit dat enkel een niet-ionisch *surfactant* zorgt voor een minder optimale werking van de verdikker, geeft Figuur 57 wel aan dat een toename van het aantal ethyleenoxidegroepen van 10 naar 30 resulteert in een toename van de viscositeit. Een verdere stijging van het aantal ethyleenoxidegroepen tot 50 zorgt voor een daling van de viscositeit. Met andere woorden, ethyleenoxidegroepen hebben een gunstig effect op de werking van de verdikker. Maar indien het aantal ethyleenoxidegroepen te hoog is, verdwijnt dit effect. Hier kon niet de vergelijking worden gemaakt met een *surfactant* zonder ethyleenoxidegroepen, zoals gebeurde bij de anionische *surfactants*. Dit komt omdat ethyleenoxidegroepen noodzakelijk zijn voor de wateroplosbaarheid van een niet-ionisch *surfactant* aangezien een niet-ionisch *surfactant* geen lading bezit.



Figuur 57: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende types niet-ionisch surfactant.

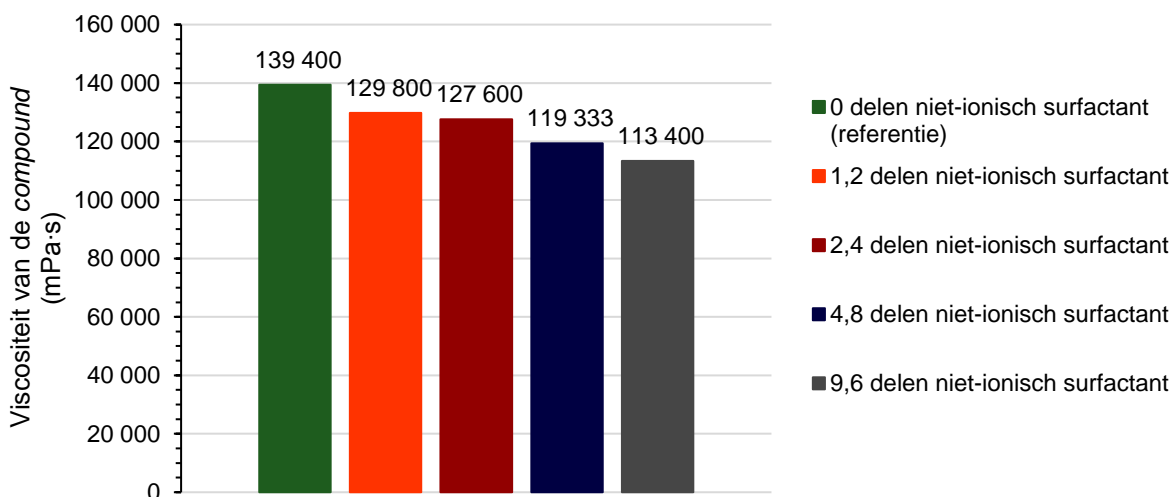
Wanneer 1,2 delen droge stof van een niet-ionisch *surfactant* (Disponil A1080, A3065, AFX5060) wordt gebruikt, verbetert de verdikkende werking niet ten opzichte van de referentie.

#### 3.1.2.4. Variatie van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant

Uit de variatie van het type niet-ionisch *surfactant* bleek dat het gebruik van Disponil A3065 resulteerde in de hoogste viscositeit van de *compound*. Alhoewel deze viscositeit nog niet hoger was dan de referentie. Daarom werd voor dit *surfactant* onderzocht of een grotere hoeveelheid een positief effect had op de viscositeit van de *compound*. De *pilots* waarin dit werd onderzocht, worden weergegeven in Tabel 11. In deze tabel wordt ook de pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdikker weergegeven. Wat betreft de hoeveelheid niet-ionisch *surfactant* wordt in Tabel 11 de som vermeld van de hoeveelheid die zich initieel in de reactor bevond en de hoeveelheid die zich in de monomerenmix bevond. Het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd wordt getoond in Figuur 77 in Bijlage 1. In Figuur 58 wordt de viscositeit van de *compound* na twee dagen grafisch voorgesteld voor elk van de hoeveelheden niet-ionisch *surfactant*.

Tabel 11: Overzicht pilots variatie van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant.

Pilot	Type niet-ionisch surfactant	Hoeveelheid niet-ionisch surfactant (Delen droge stof)	Eigenschappen verdikker		
			pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC1 (referentie)	Geen		7,22	12,12	4 090
K5100/LC20	Disponil A3065	1,2	7,23	11,84	1 885
K5100/LC26	Disponil A3065	2,4	7,19	11,97	2 175
K5100/LC27	Disponil A3065	4,8	7,20	11,88	1 775
K5100/LC28	Disponil A3065	9,6	7,20	11,99	1 635



Figuur 58: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende hoeveelheden niet-ionisch surfactant (Disponil A3065).

Uit Figuur 58 kan afgeleid worden dat ook een hogere hoeveelheid niet-ionisch *surfactant* niet geschikt is om de werking van de verdikker te verbeteren ten opzichte van de referentie. Daarom zal in de optimalisatie niet gewerkt worden met enkel een niet-ionisch *surfactant* (Disponil A3065).

In principe wordt, net zoals bij anionische *surfactants*, verwacht dat wanneer de hoeveelheid niet-ionisch *surfactant* toeneemt, de viscositeit van de *compound* in eerste instantie stijgt. Deze tendens zal doorgaan tot wanneer de optimale hoeveelheid wordt bereikt. Wanneer de hoeveelheid verder stijgt, zal dit nadelig zijn voor de viscositeit van de *compound*. In Figuur 58 wordt echter enkel een daling waargenomen wanneer de hoeveelheid niet-ionisch *surfactant* stijgt. Die daling is te wijten aan het *surfactant* dat de hydrofobe groepen zodanig stabiliseert dat de interacties tussen de hydrofobe groepen worden verbroken. Hierdoor worden de netwerken afgebroken en ontstaan polymeerketens die niet deelnemen aan de vorming van een netwerk. [43]

De hierboven beschreven tendens wordt echter wel waargenomen op dag nul, zoals te zien is in Figuur 77 in Bijlage 1. Wat ook opvalt in Figuur 77 is dat eens 2,4 delen of meer niet-ionisch *surfactant* wordt toegevoegd de viscositeit van de *compound* niet verloopt zoals werd verwacht (zie Figuur 44). In plaats van een stijging gedurende de eerste dagen, daalt de viscositeit van de *compound* gedurende de eerste dagen. Na verloop van tijd treedt weliswaar een gedeeltelijke herstelling op. Die daling is hoogstwaarschijnlijk te wijten aan het feit dat de netwerken die worden gevormd in de aanwezigheid van enkel een niet-ionisch *surfactant* niet stabiel zijn. Dit bleek ook uit de *compound* die na een paar dagen begon uit te zakken waardoor een waterlaag op de *compound* werd gevormd. Dit fenomeen werd des te meer waargenomen naarmate de hoeveelheid niet-ionisch *surfactant* toenam. Door het uitzakken zat de spindel in een minder viskeuze massa met als gevolg dat de viscositeit die werd gemeten lager was.

**Bij om het even welke onderzochte hoeveelheid niet-ionisch *surfactant* (Disponil A3065) werd een minder goede werking van de verdikker bekomen. In de optimalisatie zal daardoor niet gewerkt worden met enkel Disponil A3065.**

### 3.1.2.5. Combinatie van surfactants

In de voorgaande variaties van het *surfactant* werd telkens gewerkt met één type *surfactant*. Nu is het de bedoeling om anionische en niet-ionische *surfactants* met elkaar te combineren. Het anionisch *surfactant* dat werd gebruikt, is telkens SLES, zoals in de referentie-pilot. In de referentie werd geen niet-ionisch *surfactant* gebruikt. De niet-ionische *surfactants* die werden gebruikt, zijn opnieuw Disponil A1080, Disponil A3065 en Disponil AFX5060. Omdat het de bedoeling was om enkel het effect van het type niet-ionisch *surfactant* te onderzoeken, werd van elk *surfactant* een even grote hoeveelheid droge stof toegevoegd. Een overzicht van de *pilots* wordt weergegeven in Tabel 12. In deze tabel wordt de hoeveelheid droge stof van de *surfactants* weergegeven als de som van de hoeveelheid die zich initieel in de reactor bevond en de hoeveelheid die zich in de monomerenmix bevond. Voor beide types *surfactant* werd de totale hoeveelheid op dezelfde manier verdeeld over de reactor en de monomerenmix: de verhouding van de hoeveelheid in de monomerenmix op de hoeveelheid in de reactor bedroeg telkens 2,1.

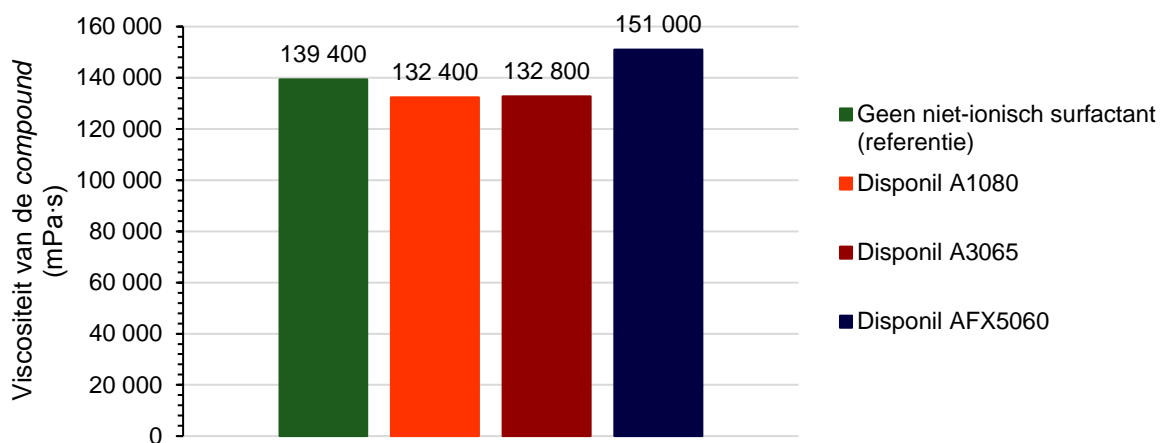
Tabel 12: Overzicht pilots combinatie van surfactants.

<b>Pilot</b>	<b>Anionisch surfactant</b>		<b>Niet-ionisch surfactant</b>	
	Type	Hoeveelheid (Delen droge stof)	Type	Hoeveelheid (Delen droge stof)
K5100/LC1 (referentie)	SLES	1,2	Geen	
K5100/LC33	SLES	1,2	Disponil A1080	6,0
K5100/LC31	SLES	1,2	Disponil A3065	6,0
K5100/LC32	SLES	1,2	Disponil AFX5060	6,0

De pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdikker worden weergegeven in Tabel 13. Voor de verschillende *pilots* uit Tabel 12 wordt in Figuur 78 in Bijlage 1 het verloop van de verdikkende werking voorgesteld in functie van de tijd. De viscositeit van de *compound* na twee dagen wordt in het staafdiagram in Figuur 59 weergegeven.

Tabel 13: Meetresultaten pilots combinatie van surfactants.

<b>Pilot</b>	<b>Eigenschappen verdikker</b>		
	pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC1 (referentie)	7,22	12,12	4 090
K5100/LC33	7,27	11,93	3 300
K5100/LC31	7,29	12,12	2 255
K5100/LC32	7,23	11,99	1 505



Figuur 59: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende types niet-ionische surfactants in combinatie met een anionisch surfactant (SLES).

Het anionisch *surfactant* is datgene dat zorgt voor de stabilisatie zowel tijdens de polymerisatiereactie als in de *compound*. Het niet-ionisch *surfactant* daarentegen zorgt vooral voor de stabilisatie van de netwerken in de *compound*. Desondanks is enkel een niet-ionisch *surfactant* onvoldoende om te zorgen voor een stabiele *compound*. Dit bleek uit de variatie van het niet-ionisch *surfactant* in afwezigheid van een anionisch *surfactant*. Het al dan niet gebruiken van een niet-ionisch *surfactant* in combinatie met een anionisch levert slechts een klein verschil in viscositeit van de *compound*, zoals blijkt uit Figuur 59. Toevoegen van een niet-ionisch *surfactant* kan een voordeel bieden op voorwaarde dat wordt gewerkt met een *surfactant* met een voldoende hoge ethoxylatiegraad, zoals Disponil AFX5060 waarvan de gemiddelde ethoxylatiegraad 50 bedraagt. Enkel dan wordt in Figuur 59 een stijging van de viscositeit van de *compound* waargenomen ten opzichte van de referentie. Ondanks dat de toename van de viscositeit van de *compound* klein is, zorgt Disponil AFX5060 wel voor een stabiel verloop van de viscositeit. Dit blijkt uit Figuur 78 in Bijlage 1. Daarom kan het ondanks de beperkte stijging van de viscositeit van de *compound* toch interessant zijn om zowel een anionisch als een niet-ionisch *surfactant* te gebruiken.

**In combinatie met het anionisch *surfactant* SLES is Disponil AFX5060 het optimale niet-ionisch *surfactant*.**

### 3.1.2.6. Variatie van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant bij combinatie van surfactants

Uit de hierboven besproken variatie waarin een anionisch (SLES) en niet-ionisch *surfactant* werden gecombineerd, is gebleken dat de beste verdikkende werking werd bekomen met Disponil AFX5060. Daarom werd met de combinatie van SLES en Disponil AFX5060 bepaald wat de optimale hoeveelheid Disponil AFX5060 is. Een overzicht van de *pilots* waarin dit werd onderzocht, wordt weergegeven in Tabel 14. De referentie bevatte geen niet-ionisch *surfactant*.

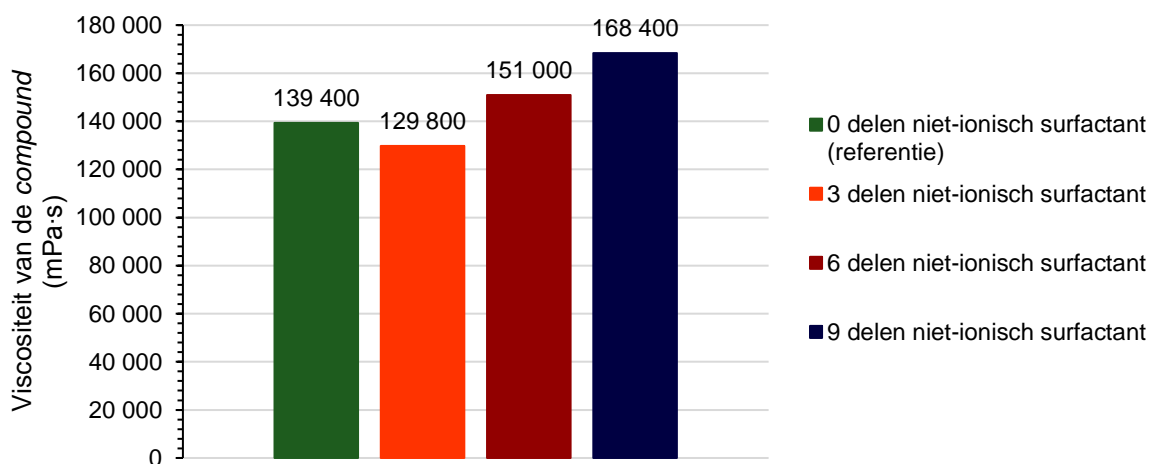
Tabel 14: Overzicht pilots variatie van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant bij combinatie van surfactants.

Pilot	Anionisch surfactant		Niet-ionisch surfactant	
	Type	Hoeveelheid (Delen droge stof)	Type	Hoeveelheid (Delen droge stof)
K5100/LC1 (referentie)	SLES	1,2	Geen	
K5100/LC34	SLES	1,2	Disponil AFX5060	3,0
K5100/LC32	SLES	1,2	Disponil AFX5060	6,0
K5100/LC35	SLES	1,2	Disponil AFX5060	9,0

De meetresultaten van de pilots waarin de optimale hoeveelheid niet-ionisch *surfactant* werd bepaald, worden weergegeven in Tabel 15. Het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd wordt voor de verschillende hoeveelheden niet-ionisch *surfactant* weergegeven in Figuur 79 in Bijlage 1. In Figuur 60 wordt de viscositeit van de *compound* weergegeven na twee dagen.

Tabel 15: Meetresultaten pilots variatie van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant bij combinatie van surfactants.

Pilot	Eigenschappen verdikker		
	pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC1 (referentie)	7,22	12,12	4 090
K5100/LC34	7,21	12,11	2 230
K5100/LC32	7,23	11,99	1 505
K5100/LC35	7,23	11,97	1 515

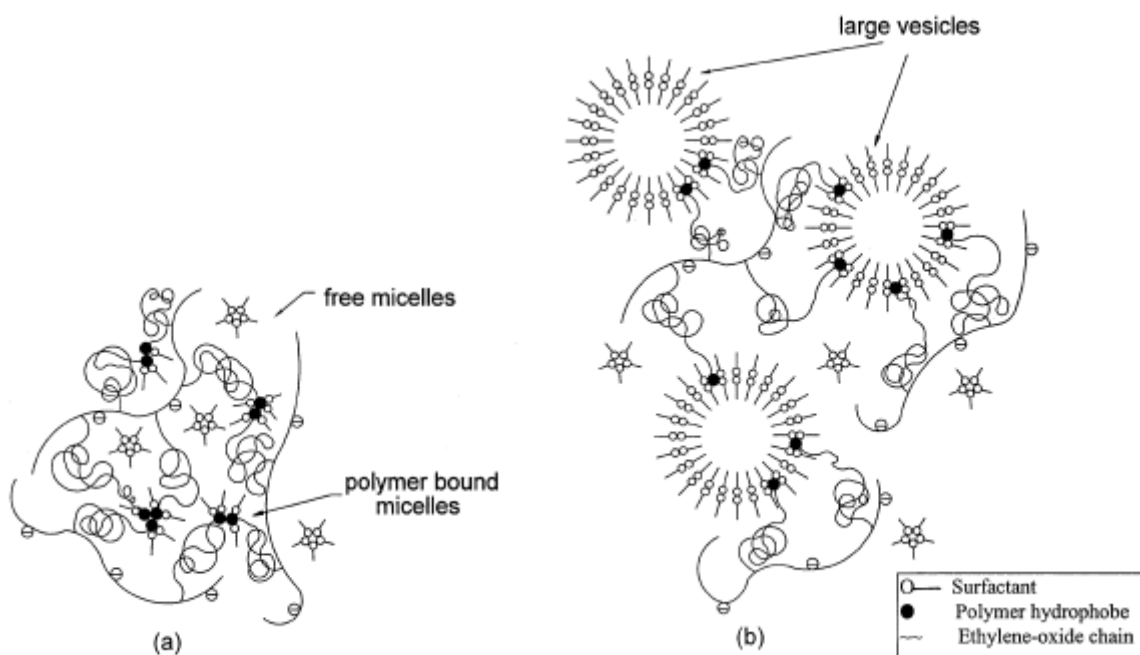


Figuur 60: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende hoeveelheden niet-ionisch surfactant (Disponil AFX5060) in combinatie met een anionisch surfactant (SLES).

Uit Figuur 60 blijkt dat wanneer drie delen niet-ionisch *surfactant* worden toegevoegd de viscositeit daalt ten opzichte van de referentie zonder niet-ionisch *surfactant*. Daardoor komt deze hoeveelheid niet in aanmerking om opgenomen te worden in de optimalisatie. Eens meer dan drie delen niet-ionisch *surfactant* werden gebruikt, wordt een hogere viscositeit van de *compound* waargenomen dan het geval is bij de referentie. Met negen delen Disponil AFX5060 wordt de hoogste viscositeit bekomen. Maar de meerkost van de verdikker door toevoegen

van negen delen in plaats van zes delen Disponil AFX5060 weegt niet op tegen de winst in viscositeit van de *compound*. Vandaar dat gekozen wordt om in de optimalisatie te werken met zes delen Disponil AFX5060.

Bij een lage concentratie aan niet-ionisch *surfactant* worden zowel vrije micellen gevormd als gemengde micellen tussen het hydrofobe gedeelte van het *surfactant* en de hydrofobe groepen van het HASE-polymeer. Het verschil met een anionisch *surfactant* is dat bij een niet-ionisch *surfactant* vesikels gevormd worden eens voldoende niet-ionisch *surfactant* aanwezig is. De hydrofobe groepen van de HASE-verdikker adsorberen aan deze vesikels. Hierdoor worden de vesikels met elkaar verbonden wat resulteert in een stijging van de viscositeit. [26] Deze viscositeitsstijging wordt ook in Figuur 60 waargenomen. De besproken structuurverandering wordt weergegeven in Figuur 61. Voor de eenvoud werd in deze figuur het anionisch *surfactant* weggelaten. Maar in principe worden ook interacties gevormd tussen de hydrofobe groepen en het hydrofoob gedeelte van het anionisch *surfactant*.



Figuur 61: Structuur van HASE in aanwezigheid van verschillende hoeveelheden niet-ionisch *surfactant* (a: concentratie lager dan optimum, b: optimale concentratie). [26]

**Wanneer SLES (anionisch *surfactant*) en Disponil AFX5060 (niet-ionisch *surfactant*) met elkaar worden gecombineerd, wordt de optimale werking van de verdikker bekomen indien wordt gewerkt met zes delen Disponil AFX5060. Hierbij werd rekening gehouden met de meerkost van de verdikker indien zou gewerkt worden met negen delen niet-ionisch *surfactant*.**

### 3.1.3. Variatie van de moleculaire massa

#### 3.1.3.1. Variatie van de hoeveelheid crosslinker

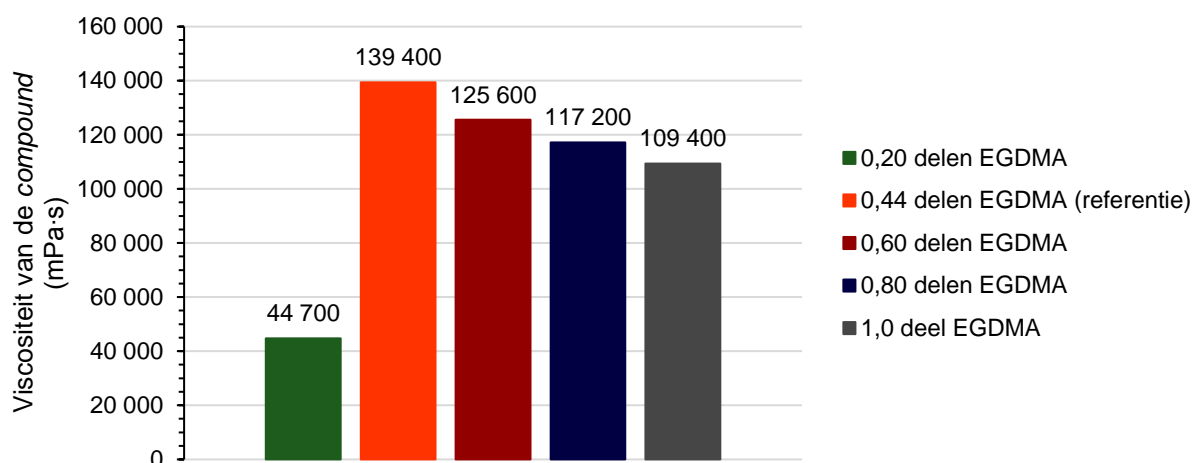
In de receptuur die dient als referentie waren 0,44 delen EGDMA aanwezig. Om na te gaan of eventueel een andere hoeveelheid resulteert in een betere verdikkende werking werden vier *pilots* uitgevoerd, waarvan een overzicht wordt getoond in Tabel 16. In deze tabel wordt ook de pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdikker weergegeven. In Figuur 80 in



Bijlage 1 wordt de verdikkende werking in functie van de tijd getoond voor de verschillende hoeveelheden EGDMA. De viscositeit van de *compound* (na twee dagen) wordt grafisch voorgesteld in Figuur 62.

Tabel 16: Overzicht pilots variatie van de hoeveelheid EGDMA.

Pilot	Hoeveelheid EGDMA (delen droge stof)	Eigenschappen verdikker		
		pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC10	0,20	7,20	12,06	1 745
K5100/LC1 (referentie)	0,44	7,22	12,12	4 090
K5100/LC11	0,60	7,25	12,02	3 460
K5100/LC12	0,80	7,19	11,95	3 335
K5100/LC13	1,0	7,19	12,20	2 920



Figuur 62: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende hoeveelheden EGDMA.

Uit Figuur 62 is af te leiden dat de hoogste viscositeit van de *compound* wordt bekomen bij de referentie. Met andere woorden, in de optimalisatie zal gewerkt worden met 0,44 delen EGDMA en niet met een andere hoeveelheid die in deze variatie werd gebruikt.

Wanneer de hoeveelheid EGDMA toeneemt wordt in Figuur 62 in eerste instantie een viscositeitsstijging waargenomen. Deze stijging is het gevolg van de toename van het aantal crosslinks. Door de crosslinker EGDMA worden twee ketens die in eerste instantie onafhankelijk van elkaar propageren met elkaar verbonden. Hierdoor stijgt de moleculaire massa. Naarmate de ketens steeds meer met elkaar in interactie gaan, hetzij door de hydrofobe interactie tussen de hydrofobe groepen of door crosslinks via EGDMA, zal de weerstand die geboden wordt tegen het roteren van de spindel groter worden. Met andere woorden de viscositeit zal hoger zijn. Deze tendens gaat door tot wanneer de maximale viscositeit wordt bereikt bij de optimale hoeveelheid EGDMA, in dit geval 0,44 delen. Wanneer een grotere hoeveelheid EGDMA toegevoegd wordt, zullen door de hoge moleculaire massa de hydrofobe groepen worden gehinderd om met elkaar te interageren. De ketens kunnen zich immers niet meer vrij bewegen wanneer de molecuulmassa te hoog wordt. Hierdoor zal de viscositeit dalen wanneer de hoeveelheid EGDMA te hoog wordt.

**De optimale hoeveelheid EGDMA is 0,44 delen.**



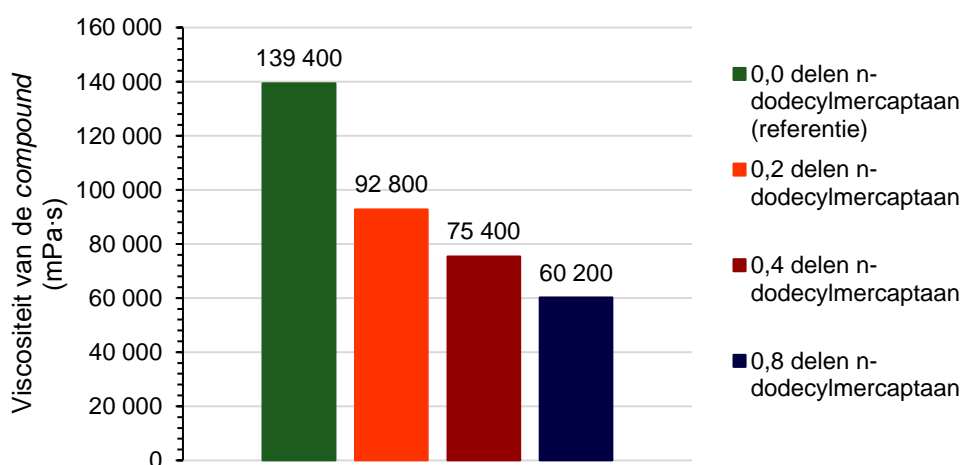
### 3.1.3.2. Variatie van de hoeveelheid ketenregelaar

Oorspronkelijk was geen ketenregelaar aanwezig in de pilot die wordt gebruikt als referentie. Om na te gaan of een ketenregelaar een gunstig effect heeft op de verdikkende werking werden vier *pilots* uitgevoerd waarbij telkens meer ketenregelaar werd toegevoegd. De ketenregelaar die werd gebruikt, was n-dodecylmercaptaan. Een overzicht van de *pilots*, alsook de pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdikker, wordt weergegeven in Tabel 17.

Tabel 17: Overzicht pilots variatie van de hoeveelheid ketenregelaar.

Pilot	Hoeveelheid ketenregelaar (Delen droge stof)	Eigenschappen verdikker		
		pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC1 (referentie)	0,0	7,22	12,12	4 090
K5100/LC22	0,2	7,25	12,04	1 970
K5100/LC23	0,4	7,18	12,08	1 374
K5100/LC25	0,8	7,25	11,97	1 112

De verdikkende werking wordt in Figuur 81 in Bijlage 1 voorgesteld in functie van de tijd. In Figuur 63 wordt een grafische voorstelling gegeven van de viscositeit van de *compound* na twee dagen. Uit deze laatste figuur blijkt dat n-dodecylmercaptaan toevoegen een slechte invloed heeft op de viscositeit. Bij om het even welke hoeveelheid ketenregelaar wordt immers een minder goede verdikkende werking bekomen dan het geval was bij de referentie. Uit Figuur 63 kan besloten worden dat voor de optimalisatie best gewerkt wordt zonder ketenregelaar. Eventueel kan een hogere hoeveelheid EGDMA in combinatie met een lage hoeveelheid n-DM zorgen voor een betere verdikkende werking, dit werd onderzocht in de volgende variatie.



Figuur 63: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende hoeveelheden n-dodecylmercaptaan.

In Figuur 63 wordt een viscositeitsdaling waargenomen bij een stijgende hoeveelheid ketenregelaar. Dit is te wijten aan de afnemende moleculaire massa veroorzaakt door de ketenregelaar. Een lagere moleculaire massa betekent dat de ketens minder met elkaar verbonden zijn door een covalente binding. Hierdoor zullen de ketens gemakkelijker van elkaar

los te maken zijn. Bijgevolg zal de weerstand die wordt geboden tegen de rotatie van de spindel, lager zijn. Hoe hoger de hoeveelheid ketenregelaar, hoe lager de moleculaire massa en des te minder interactie. Daardoor daalt de viscositeit wanneer de hoeveelheid ketenregelaar stijgt.

**Toevoegen van een ketenregelaar heeft een negatieve invloed op de werking van de verdikker. Opdat de verdikker een optimale werking zou vertonen, wordt best gewerkt in afwezigheid van een ketenregelaar.**

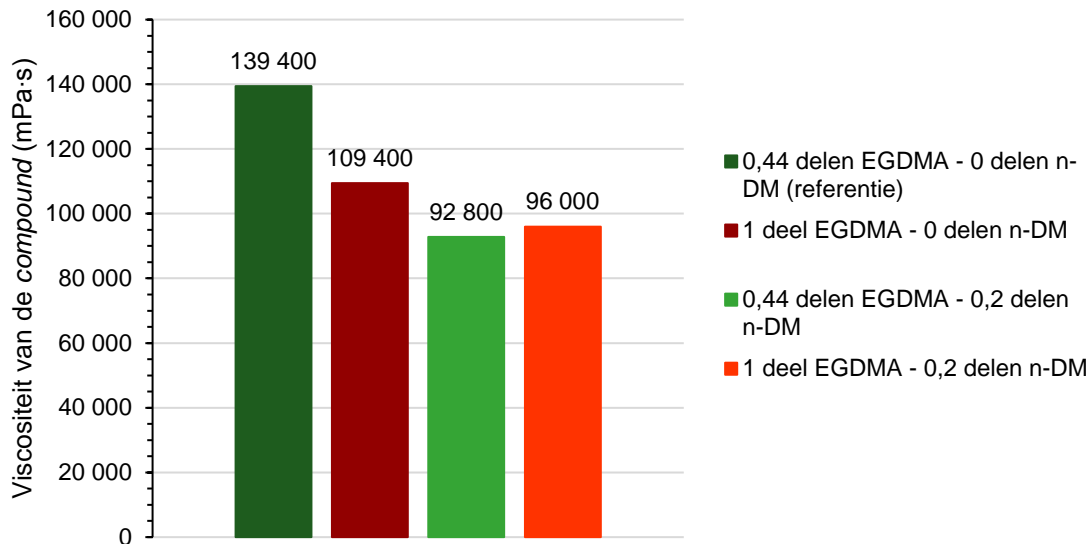
### 3.1.3.3. Combinatie van crosslinker en ketenregelaar

In de voorgaande variaties werd ofwel de hoeveelheid crosslinker (EGDMA) ofwel de hoeveelheid ketenregelaar (n-dodecylmercaptaan) gevarieerd. Beide verbindingen hebben een invloed op de moleculaire massa wat bepalend is voor de verdikkende werking. Door ze te combineren kan nog meer worden ingespeeld op de moleculaire massa dan mogelijk is met één van beide componenten. Uit de resultaten van de variatie van de hoeveelheid EGDMA is gebleken dat wanneer één deel EGDMA werd gebruikt de werking van de verdikker minder goed was dan wanneer slechts 0,44 delen EGDMA werden toegevoegd. Dit kwam omdat de molaire massa te hoog was waardoor de hydrofobe groepen gehinderd werden om te interageren met elkaar. Een ketenregelaar toevoegen zou hier een oplossing kunnen bieden. Dat was de bedoeling van *pilot* K5100/LC36 waarin zowel de hoeveelheid EGDMA als de hoeveelheid n-dodecylmercaptaan werden gevarieerd ten opzichte van de referentiereceptuur. In Tabel 18 wordt een overzicht getoond van de *pilots* die relevant zijn voor de combinatie van EGDMA en n-DM. De pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdikker worden eveneens weergegeven in deze tabel. De referentie waarmee vergeleken wordt, bevatte geen n-DM en 0,44 delen EGDMA.

Tabel 18: Overzicht pilots combinatie EGDMA en n-DM.

<b>Pilot</b>	<b>Hoeveelheid n-dodecylmercaptaan (Delen droge stof)</b>	<b>Hoeveelheid EGDMA (Delen droge stof)</b>	<b>Eigenschappen verdikker</b>		
			pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC1 (referentie)	0	0,44	7,22	12,12	4 090
K5100/LC13	0	1,0	7,19	12,20	2 920
K5100/LC22	0,2	0,44	7,25	12,04	1 970
K5100/LC36	0,2	1,0	7,20	11,96	1 955

Voor het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd wordt verwezen naar Figuur 82 in Bijlage 1. In Figuur 64 wordt de viscositeit van de *compound* weergegeven twee dagen na het maken van de *compound*.



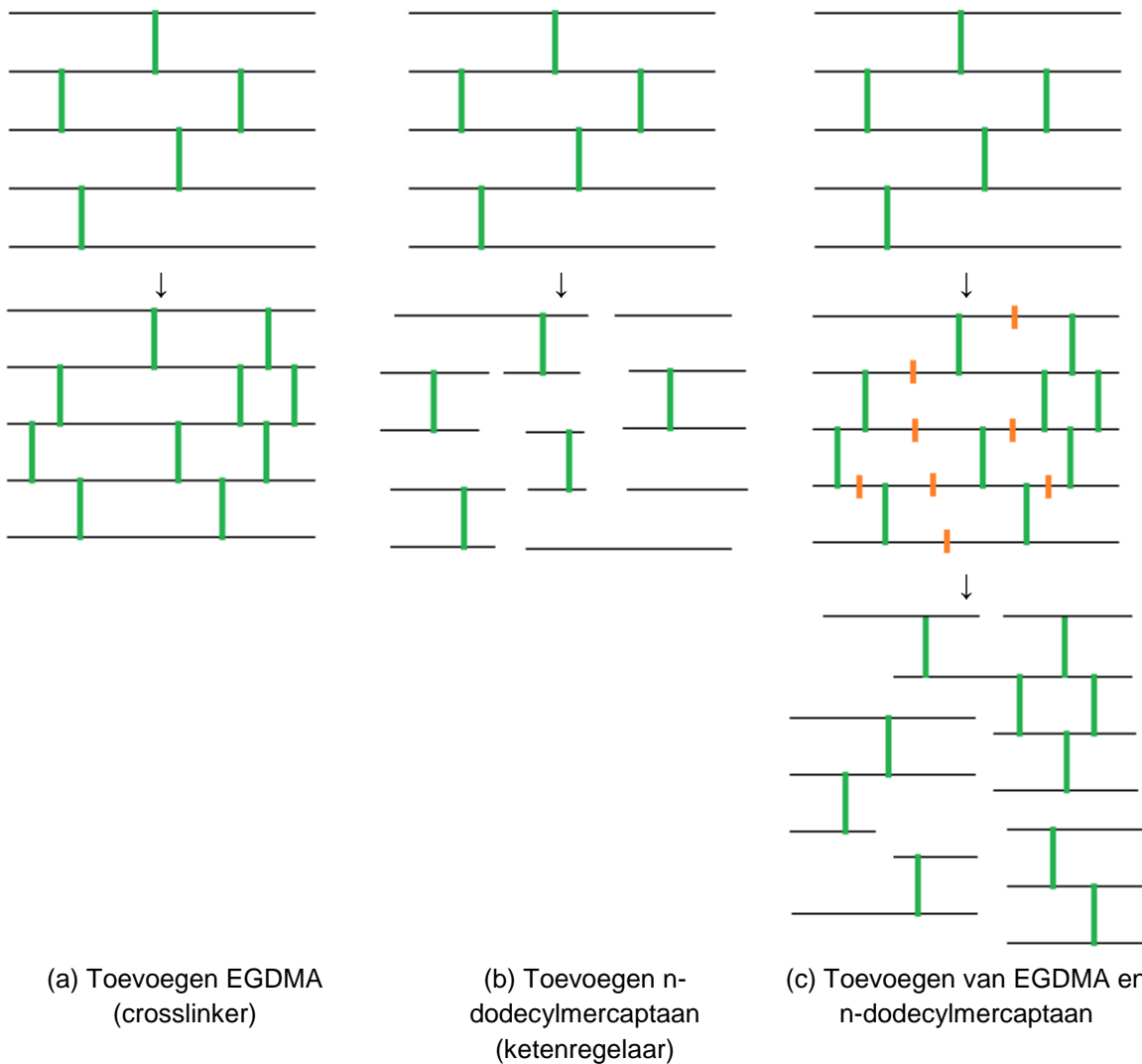
Figuur 64: Viscositeit van de compound na twee dagen voor verschillende combinaties van EGDMA en n-DM.

Uit Figuur 64 blijkt echter dat toevoegen van een ketenregelaar bij om het even welke hoeveelheid EGDMA niet zorgt voor een stijging van de viscositeit van de *compound*.

Bij nul delen ketenregelaar wordt best gewerkt met een lage hoeveelheid EGDMA, in dit geval 0,44 delen. Een hogere hoeveelheid EGDMA, zoals één deel, hindert de hydrofobe groepen in hun interacties. Uit Figuur 64 blijkt dat bij 0,2 delen ketenregelaar een hogere hoeveelheid EGDMA echter wel een voordeel biedt. Weliswaar is de viscositeitsstijging van de *compound* klein en is de viscositeit van de *compound* nog steeds lager dan de referentie. Wel bevestigt dit de veronderstelling dat bij een hogere hoeveelheid EGDMA een ketenregelaar toevoegen kan zorgen voor een optimalere werking van de verdikker. Eventueel zou een nog hogere hoeveelheid EGDMA in combinatie met n-dodecylmercaptaan een grotere stijging van de viscositeit van de *compound* kunnen veroorzaken. Alhoewel in dat geval ook de afweging moet gemaakt worden of de meerkost door toevoegen van een extra hoeveelheid EGDMA opweegt tegen de eventuele stijging van de viscositeit.

De viscositeit van de *compound* is het hoogst bij de referentie waar enkel EGDMA aanwezig is. Daarom wordt in de optimalisatie geadviseerd om te werken met 0,44 delen EGDMA in afwezigheid van n-dodecylmercaptaan.

Waar EGDMA zorgt voor een toename van de moleculaire massa, heeft n-dodecylmercaptaan net het tegenovergestelde effect, namelijk een daling van de moleculaire massa. Beide effecten worden voorgesteld in respectievelijk Figuur 65(a) en (b). Door de combinatie van beide zullen enerzijds de ketens meer vertakt zijn door reactie met EGDMA maar anderzijds zullen de ketens worden 'geknipt' door de aanwezigheid van n-dodecylmercaptaan. Dit wordt voorgesteld in Figuur 65(c).



Figuur 65: Invloed van EGDMA en n-DM op de structuur van de keten (groen = crosslink, oranje = 'knip' door n-DM).

De combinatie van één deel EGDMA en 0,2 delen n-DM biedt geen alternatief voor de referentie. De werking van de verdikker is optimaal wanneer wordt gewerkt met 0,44 delen EGDMA in afwezigheid van n-DM.

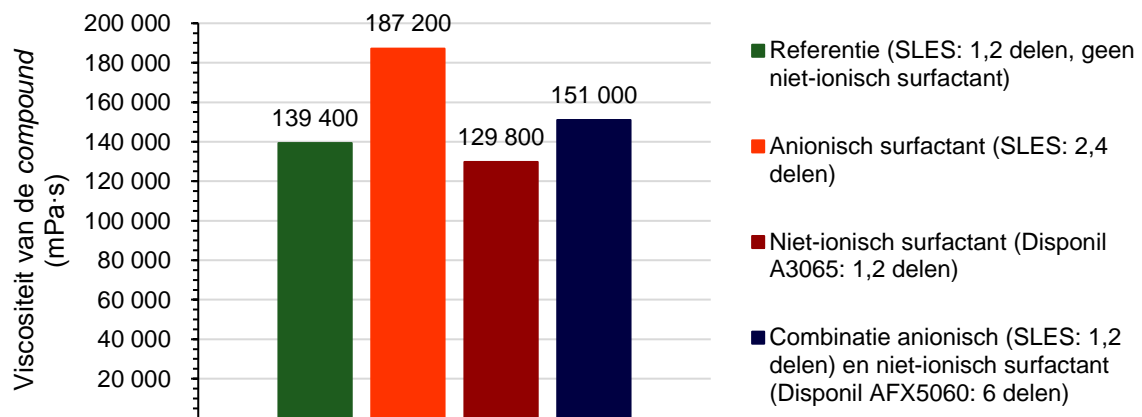
## 3.2. Optimalisatie

### 3.2.1. Samenstelling optimalisatiepilot

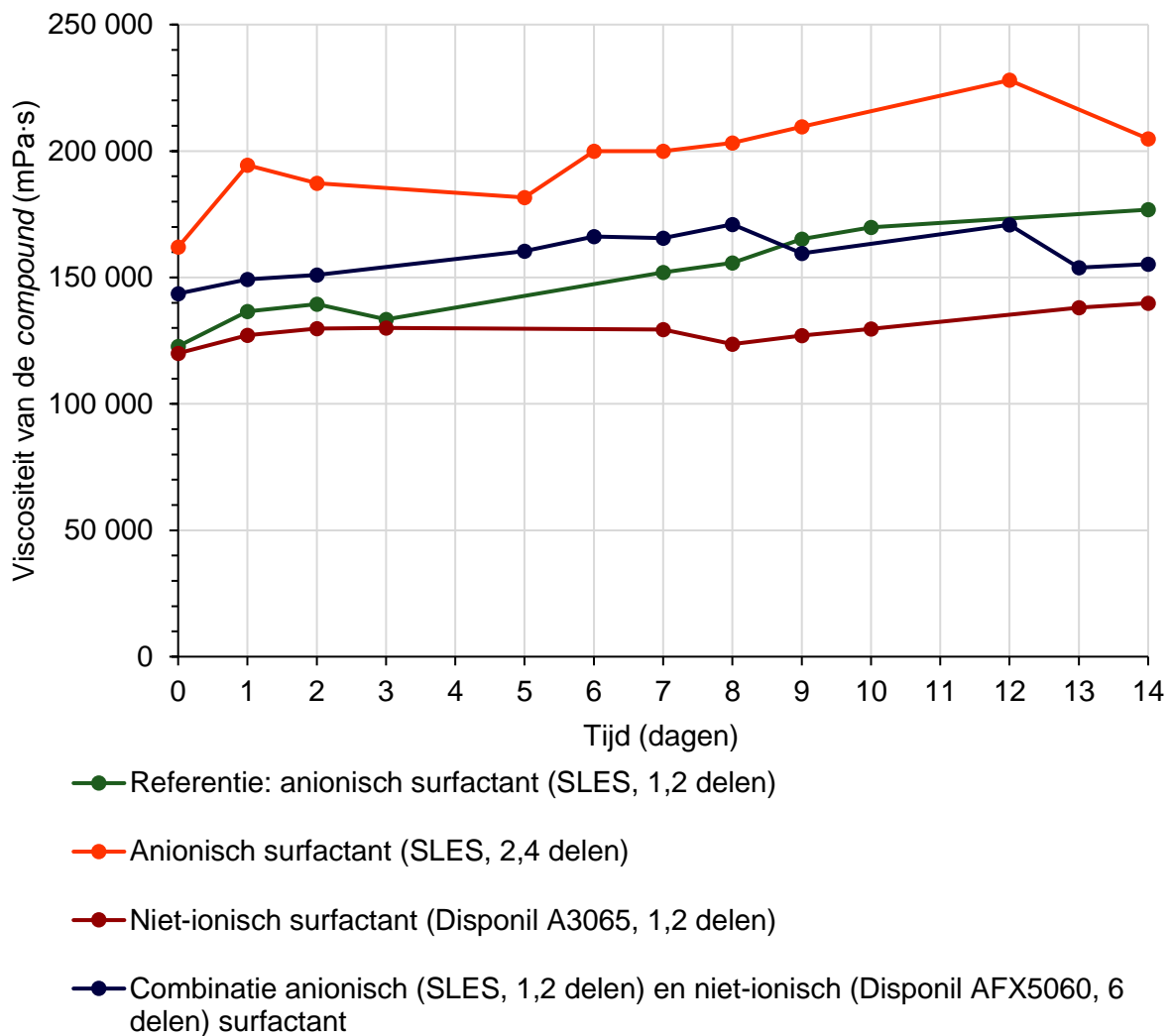
In wat voorafging werden verschillende parameters gevarieerd. De optima die hieruit voortkwamen werden samengevoegd in de optimalisatie. Uit de variatie van de monomeren is gebleken dat met acht delen ester, methylacrylaat en acrylzuur de hoogste viscositeit van de *compound* werd bekomen. Wat betreft de verhouding van acrylzuur ten opzichte van methylacrylaat werd besloten dat deze best 8,2 bedraagt.

De tweede variatie die werd uitgevoerd had betrekking op het *surfactant*. De optima die voortkwamen uit deze variatie worden samen met de referentie grafisch voorgesteld in Figuur 66. Uit deze figuur blijkt nogmaals dat enkel een niet-ionisch *surfactant* (Disponil A3065, 1,2 delen) niet geschikt is omdat de viscositeit van de *compound* in dat geval lager is dan bij

de referentie. Werken met enkel een anionisch *surfactant* (SLES) maar een grotere hoeveelheid dan bij de referentie (2,4 delen in plaats van 1,2 delen) biedt wel een voordeel ten opzichte van de referentie. Toevoegen van een niet-ionisch *surfactant* (Disponil AFX5060, 6 delen) aan de referentiereceptuur biedt eveneens een voordeel. Ten eerste is de viscositeit van de *compound* hoger maar de viscositeit van de *compound* is ook stabiel, vooral tijdens de eerste dagen. Dit blijkt uit Figuur 67 waarin het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd wordt weergegeven gedurende de eerste zeven dagen. Hier wordt gekeken naar de eerste dagen omdat de *compound* meestal wordt gebruikt in deze periode. Omwille van bovenstaande redenen wordt in de optimalisatiepilot gewerkt met een anionisch *surfactant*, namelijk SLES (2,4 delen) in combinatie met een niet-ionisch *surfactant*, namelijk Disponil AFX5060 (6 delen).



Figuur 66: Vergelijking van de referentie met de optima uit de variaties met het surfactant.



Figuur 67: Verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd voor verschillende optima uit de variaties van het surfactant.

Wat betreft de regeling van de molaire massa met behulp van een crosslinker en een ketenregelaar, zoals respectievelijk EGDMA en n-DM, werd besloten dat de optimale hoeveelheid EGDMA 0,44 delen is. Zowel toevoegen van een ketenregelaar als de combinatie van een hogere hoeveelheid EGDMA met een lage hoeveelheid n-DM zorgde voor een minder goede verdikkende werking dan de referentie. Vandaar dat in de optimalisatiepilot wordt gewerkt met 0,44 delen EGDMA. Samenvattend wordt in Tabel 19 de samenstelling van de optimalisatiepilot getoond.

Tabel 19: Samenstelling van optimalisatiepilot (K5100/LC37).

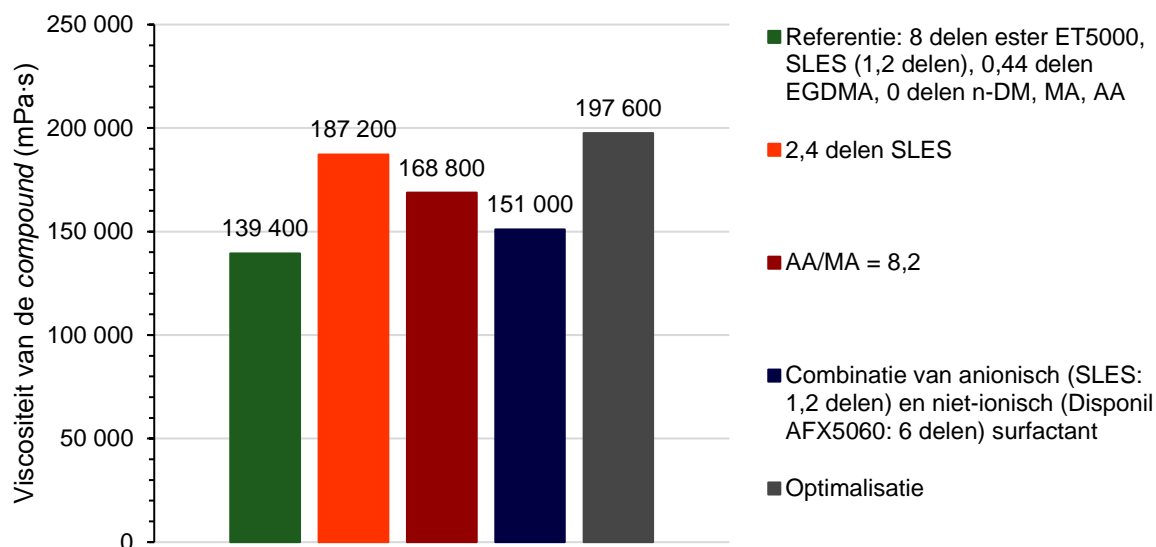
Functie	Bestanddeel	Hoeveelheid (delen droge stof)
Monomeer	Methylacrylaat	10,0
	Acrylzuur	82,0
	Ester (ET5000)	8,0
Surfactant	SLES (Anionisch)	2,4
	Disponil AFX5060 (Niet-ionisch)	6,0
Crosslinker	EGDMA	0,44
Ketenregelaar	n-DM	0,0

### 3.2.2. Evaluatie van de optimalisatie

De viscositeit van de *compound* waarin werd gewerkt met de verdikker uit de optimalisatie wordt vergeleken met de referentie en de *pilots* waarin de optima voorkwamen die werden samengevoegd in de optimalisatie. Alle relevante *pilots* worden weergegeven in Tabel 20. In deze tabel wordt ook de pH, het droge stofgehalte en de viscositeit van de verdikkers weergegeven. Voor de *pilots* die worden vermeld in Tabel 20 wordt de viscositeit van de *compound* na twee dagen grafisch voorgesteld in Figuur 68. Voor het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd wordt verwezen naar Figuur 83 in Bijlage 1.

Tabel 20: *Pilots* relevant voor de optimalisatie.

Pilot	Variatie	Optima	Eigenschappen verdikker		
			pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC1 (referentie)	Hoeveelheid ester	Acht delen	7,22	12,12	4 090
	Type anionisch <i>surfactant</i>	SLES			
	Hoeveelheid EGDMA	0,44 delen			
	Hoeveelheid n-DM	Nul delen			
	Vervangen van methylacrylaat	Methylacrylaat			
	Vervangen van acrylzuur	Acrylzuur			
K5100/LC16	Hoeveelheid anionisch <i>surfactant</i>	2,4 delen	7,19	11,96	4 980
K5100/LC18	Verhouding AA/MA	AA/MA = 8,2	7,19	11,85	3 330
K5100/LC32	Type niet-ionisch <i>surfactant</i> in combinatie met een anionisch <i>surfactant</i> (SLES)	Disponil AFX5060	7,23	11,99	1 505
	Hoeveelheid niet-ionisch <i>surfactant</i> bij combinatie van anionisch en niet-ionisch <i>surfactant</i>	Zes delen			
K5100/LC37 (optimalisatie)			7,08	12,19	4 060



Figuur 68: Viscositeit van de compound na twee dagen voor de optimalisatie en de optima afkomstig van de variaties.

Uit Figuur 68 blijkt dat de optimalisatie een betere verdikkende werking vertoont dan de referentie-pilot. Daarnaast maakt Figuur 68 ook duidelijk dat bij de optimalisatie de verdikkende werking beter is dan bij elk van de optima. Het is mogelijk dat samenvoegen van alle optima niet leidt tot de meest optimale werking van de verdikker. Vandaar dat het interessant is om de optimalisatie te vergelijken met de afzonderlijke optima. Wat echter wel nadelig is voor de optimalisatie is de viscostabiliteit. Dit kan afgeleid worden uit Figuur 83 in Bijlage 1. Gedurende de eerste dagen treedt een grote viscositeitsstijging op bij de optimalisatie. Dit is nadelig omdat vooral gedurende deze periode de *compound* zal gebruikt worden. Op dat vlak zijn de afzonderlijke optima wel beter.

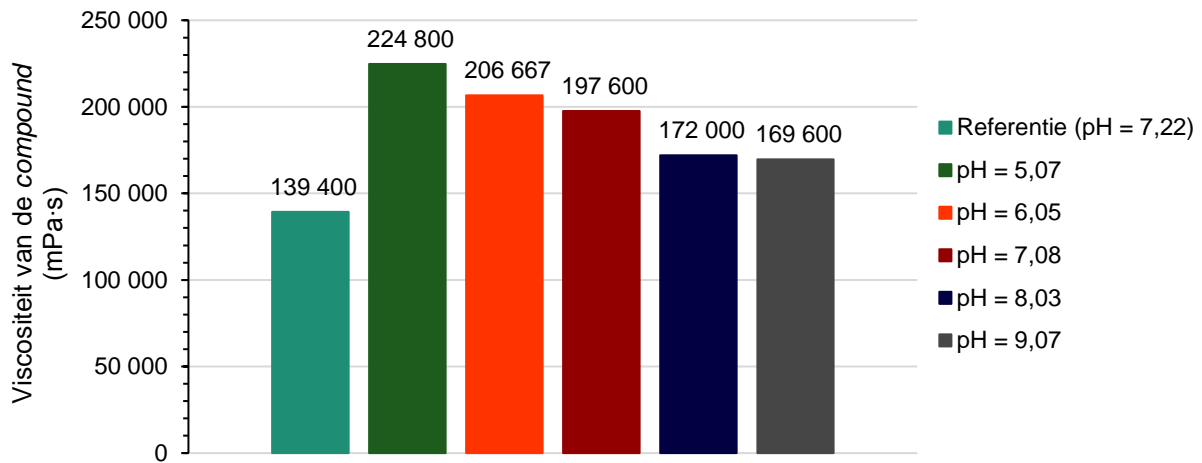
### 3.2.3. Invloed van de pH

In de literatuurstudie kwam reeds de invloed van de pH aan bod. Experimenteel werd dit onderzocht op de optimalisatiepilot. Daartoe werd aan de reactorinhoud net voldoende NaOH toegevoegd zodat de emulsie niet meer wit was. Dit is enigszins anders dan bij de andere *pilots*. Daar werd de verdikker geneutraliseerd in de reactor en werd nadien de pH verder geregeld nadat de verdikker uit de reactor was. Hier wordt de pH gevarieerd van vijf tot negen in stappen van één pH-eenheid. De viscositeit en het droge stofgehalte worden weergegeven in Tabel 21. Voor de verdikkende werking in functie van de tijd wordt verwezen naar Figuur 84 in Bijlage 1. In Figuur 69 wordt de viscositeit van de *compound* weergegeven na twee dagen voor de onderzochte pH-range.

Tabel 21: Droge stofgehalte en viscositeit van de stalen met variërende pH.

Pilot	Eigenschappen verdikker		
	pH (-)	Droge stofgehalte (%)	Viscositeit (mPa·s)
K5100/LC37	5,07	12,04	3 310
K5100/LC37	6,05	12,13	3 980
K5100/LC37	7,08	12,19	4 060
K5100/LC37	8,03	11,97	4 020
K5100/LC37	9,07	12,06	3 660





Figuur 69: Viscositeit van de compound na twee dagen voor de onderzochte pH-range.

Uit Figuur 69 blijkt dat de viscositeit afneemt wanneer de pH toeneemt. Enerzijds is dit te wijten aan het natriumhydroxide dat gebruikt werd om de oplossing te neutraliseren. Door natriumhydroxide toe te voegen, was immers een deel van de droge stof natriumhydroxide en geen verdikker. Hiermee werd echter geen rekening gehouden bij het maken van de *compound*. Naarmate de pH hoger ligt, zal meer NaOH aanwezig zijn ten opzichte van een lage pH. Met andere woorden voor éénzelfde droge stofgehalte zal bij een hogere pH minder verdikker aanwezig zijn dan bij een lage pH. Doordat steeds minder verdikker aanwezig is bij een stijgende pH, daalt de viscositeit van de *compound* bij toenemende pH. Anderzijds zal de invloed van variërende hoeveelheid verdikker minder sterk doorwegen dan de invloed van de pH. Waardoor besloten wordt dat de verdikkende werking afneemt bij stijgende pH, wat duidelijk te zien is in Figuur 69.

In de literatuur wordt aangegeven dat de werking van een HASE-verdikker optimaal is wanneer de pH tussen 8 en 9,5 gelegen is. [22] Dit geldt voor niet-geneutraliseerde HASE-verdikkings opgebouwd uit ethylacrylaat en methacrylzuur. Ondersteld wordt dat de genoemde pH-range ook geldt voor een HASE-verdikker opgebouwd uit methylacrylaat en acrylzuur. Niet-geneutraliseerde verdikkings worden onder andere gebruikt in verven en *compounds* waarvan de werking optimaal is bij pH 8-9,5. Hier wordt vooraf geneutraliseerd en wordt om hydrolyse van het macromonomeer (ester) te voorkomen gewerkt bij een lagere pH-waarde, namelijk ongeveer zeven. Aangezien bij een pH lager dan zeven de werking van de verdikker beter is, zou het mogelijk zijn om te werken bij een pH vijf à zes. Een pH lager dan vijf zou voor problemen kunnen zorgen aangezien de  $pK_a$ -waarde van acrylzuur 4,25 bedraagt. Het is noodzakelijk om te werken boven de  $pK_a$ -waarde omdat acrylzuur geïoniseerd moet zijn opdat de verdikker uitzwelt en een verdikkende werking vertoont. Bovendien blijkt uit Figuur 84 dat de stabiliteit van de viscositeit gedurende de eerste dagen beter is bij een lagere pH.

## Algemeen besluit

Het objectief van dit project was de optimalisatie van de werking van een HASE-verdikker. Dit werd verwezenlijkt door de samenstelling van de referentiereceptuur te variëren. De uitgevoerde variaties hadden betrekking op de monomeren, de gebruikte *surfactants* en de regeling van het moleculair gewicht. De HASE-verdikker was bedoeld voor een textielcompound voor gebruik in de tapijtindustrie. In dit type *compound* is de verdikker een noodzakelijke component omdat de verdikker zorgt voor de geschikte viscositeit. Daardoor zullen de vaste deeltjes in de *compound*, zoals calciumcarbonaat, minder snel bezinken. Omdat de verdikker bedoeld was voor deze toepassing, werd de werking van de verdikker getest in een eenvoudige *compound*. Als maat voor de verdikkende werking werd de viscositeit van de *compound* gebruikt. Om de optimale receptuur samen te stellen werd voor de verscheidene variaties de viscositeit van de *compound* geëvalueerd twee dagen na de aanmaak van de *compound*. Van de viscositeit werd verwacht dat deze hoger was dan de viscositeit van de *compound* die werd gemaakt op basis van de verdikker uit de referentiereceptuur.

De monomeren die werden gebruikt, waren methylacrylaat, acrylzuur en ester (associatief macromonomeer). Variaties uitvoeren op de monomeren was interessant omdat de monomeren een invloed hebben op het evenwicht tussen de hydrofobe aantrekkingskrachten en elektrostatische afstotingskrachten. Zowel methylacrylaat als acrylzuur werden elk in één van de variaties vervangen door respectievelijk ethylacrylaat of methacrylzuur. Uit deze variatie kon besloten worden dat ethylacrylaat en methacrylzuur geen goed alternatief zijn. Bij ethylacrylaat was de werking van de verdikker minder goed dan bij de referentie. Daarentegen bij methacrylzuur was de verdikkende werking wel beter maar verliep de neutralisatie van de verdikker moeizaam. Wat betreft de hoeveelheid ester werd het optimum waargenomen bij acht delen. Voor de verhouding van de hoeveelheid acrylzuur tot methylacrylaat werd een optimum vastgesteld bij 8,2.

*Surfactants* hebben een significante invloed op de verdikkende werking omdat het hydrofobe gedeelte van het *surfactant* deelneemt aan de hydrofobe interacties gevormd tussen de hydrofobe groepen. Zowel het type als de hoeveelheid *surfactant* werden gevarieerd. De optimale verdikkende werking trad op bij het anionisch *surfactant* natrium laurylethersulfaat (SLES) in combinatie met het niet-ionisch *surfactant* Disponil AFX5060. De optimale hoeveelheid *surfactant* bedroeg respectievelijk 2,4 delen en zes delen.

De moleculaire massa werd geregeld met behulp van een crosslinker (ethyleen glycol dimethacrylaat, EGDMA) en een ketenregelaar (n-dodecylmercaptaan). Enerzijds moet de molaire massa voldoende hoog zijn zodat tussen de afzonderlijke ketens voldoende interacties gevormd worden. Anderzijds is een te hoge molaire massa nadelig omdat dan de hydrofobe groepen gehinderd worden om met elkaar te interageren. Om de optimale werking van de verdikker te bekomen bleek 0,44 delen EGDMA in afwezigheid van n-dodecylmercaptaan het meest geschikt te zijn.

De optima werden samengevoegd in de optimalisatiepilot. De combinatie van alle optima leverde een betere werking van de verdikker dan de referentie. Wat echter wel nadelig was bij de optimalisatie was de viscostabiliteit. Gedurende de eerste dagen trad een grote stijging van de viscositeit van de *compound* op. Dit is nadelig omdat vooral gedurende deze periode de *compound* wordt gebruikt. Anderzijds was de viscostabiliteit beter bij een lagere pH (vijf à zes) en bovendien was de werking van de verdikker ook beter bij een lagere pH.

## Extended abstract

The polymer on which was focused in this project was a thickener, more specifically a hydrophobically-modified alkali-swelling emulsion (HASE). A HASE-thickener is composed of three monomers, namely methacrylic acid, ethyl acrylate and an associative macromonomer. In this case ethyl acrylate and methacrylic acid were substituted by respectively acrylic acid and methyl acrylate. This was necessary to stimulate the solubility of the thickener in water. The associative macromonomer (also called ester) was a fatty alcohol which was ethoxylated and then esterified with acrylic acid. In fact it is the double bond of acrylic acid which participate in the polymerisation reaction. The working principle of the HASE-thickener is based on the equilibrium between electrostatic repulsion forces and hydrophobic attractive forces. Due to the neutralisation acrylic acid becomes ionised causing electrostatic repulsion forces between the different chains. The hydrophobic groups originating from the associative macromonomer form inter- and intramolecular interactions. The result of these interactions is the formation of networks which are necessary to cause an increase of the viscosity. Because of the poly(ethylene oxide) spacers in the associative macromonomer the hydrophobic groups are not directly bound to the chain and are able to form networks.

The thickener, made by an emulsion polymerisation process, was intended for a textile compound for use in the carpet industry. In this type of compound a thickener is an essential component because it serves the ideal viscosity. A high viscosity is necessary because of the presence of solid species, such as calcium carbonate, in the compound. When the viscosity is high enough the deposition of these species can be slowed down. All the analyses executed on the thickener were related to the application. Each thickener was neutralised to pH seven with sodium hydroxide. In this way the influence of pH on the working of the thickener could be excluded. The amount of solids was arranged around 12 % and an equal amount of thickener was added to each compound, namely 15 g. Also the viscosity was measured because this is an important factor for the processing of the thickener. To evaluate the thickening action a simplified compound was made. The viscosity of the compound was used as a measurement of the thickening action. To identify the optimum of each variation the viscosity of the compound, two days after making the compound, was used. All the compounds with a viscosity lower than the viscosity of the reference compound, which contains the thickener of the reference recipe, were not good enough for the optimisation.

The objective of this project was to optimise the working of the HASE-thickener. More concretely it was the purpose to adjust the composition of the reference recipe to enhance the working of the thickener. Therefore several variations of the reference pilot were made.

The first variation referred to the monomers. This was an interesting variation because the monomers have an influence on the equilibrium between the electrostatic repulsion forces and the hydrophobic attractive forces. The optimal amount of ester was eight parts. A lower amount does not serve enough hydrophobic groups to form networks. A higher amount was also not effective because then the thickener molecules do not stretch themselves when neutralised. Ethyl acrylate was not a good alternative for methyl acrylate because the thickening action was less good with ethyl acrylate because of the worse solubility of ethyl acrylate in water. Acrylic acid could not be substitute by methacrylic acid because the neutralisation of the thickener was complicated despite of the better thickening action with methacrylic acid. The ideal proportion of the amount of acrylic acid to methyl acrylate is 8.2.

Surfactants play an important role in the working of thickeners because the hydrophobic part of the surfactant forms interactions with the hydrophobic groups of the thickener. As a consequence the networks are stabilised which enhances the viscosity. Only a nonionic surfactant was not able to enhance the viscosity of the reference recipe. The optimal anionic surfactant was sodium lauryl ethersulphate (SLES) with an average ethoxylation degree of three. This was an indication that in case of anionic surfactant ethylene oxide groups have a positive influence on the working of a thickener but the best option is to work with a low amount of ethylene oxide groups. The ideal amount of anionic surfactant was 2.4 parts. The increase of the viscosity with a higher amount of anionic surfactant was not in relation to the extra cost. Also the combination of an anionic and a nonionic surfactant caused a higher viscosity of the compound in comparison with the reference compound. Disponil AFX5060, which has an average ethoxylation degree of 50, was the optimal non-ionic surfactant. In the case of a non-ionic surfactant the best working of the thickener was when the surfactant contains a high amount of ethylene oxide groups. Another advantage of the combination of surfactants was the better stability of the viscosity. The optimal amount of nonionic surfactant (in combination with an anionic surfactant) was six parts.

The last variation was the arrangement of the molecular mass. This was possible with a chain transfer agent, such as n-dodecyl mercaptane, and a crosslinker, such as ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA). The molecular mass plays a significant role for the thickening action. On the one hand the molecular mass must be high enough to form a sufficient number of interaction and as a consequence a sufficient number of networks. This is necessary to obtain a high viscosity. On the other hand when the molecular mass is too high, the hydrophobic groups were hindered to form interactions. Consequently few networks are formed which lead to a low viscosity. In this case a chain transfer agent was not useful, because addition of a chain transfer agent led to a lower viscosity of the compound in comparison with the reference compound. Therefore a chain transfer agent was not used in the optimisation pilot. The optimal amount of EGDMA was 0.44 parts. A lower or higher amount of EGDMA causes respectively a lower or higher molecular mass which are both not appropriate as mentioned before.

All the optima originating from the different variations were combined in the optimisation pilot. The compound with the thickener originating from the optimisation pilot was also compared with the reference compound. The viscosity of the compound two days after making the compound was better for the optimisation than for the reference. But the stability of the viscosity was worse for the optimisation compound compared with the reference compound. During the first days a large increase of the viscosity happened. This is a disadvantage because the compound is mainly used during this period.

The influence of pH was examined on the optimisation pilot. From this could be deduced that the thickening action was less good by a higher pH. In this case was opt for pH seven because of the used associative macromonomer which probably will hydrolyse by a high pH. It would be possible to work with a lower pH than pH seven, example giving pH five or six. A lower pH resulted in a better thickening action as well as a better stability of the viscosity of the compound.

## Referentielijst

- [1] "About us", *www.eocgroup.be*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.eocgroup.com/>. [Geraadpleegd op 17 maart 2017].
- [2] A.M. Van Herk, *Chemistry and technology of emulsion polymerization*. Eindhoven: uitgeverij Blackwell publishing, 2005.
- [3] E. Uyttersprot, "Hybride polyacrylaten voor anti-scaling toepassingen", Ongepubliceerd werk, KU Leuven – Technologicampus Gent, 2014-2015.
- [4] E. Jooken, *Chemie van de polymeren*. Leuven: Uitgeverij Acco, 2007.
- [5] A.J. Oostenbrink. "Polymerisatietechnieken", *www.oxbo.nl*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.oxbo.nl/chemie/polymeren/polymeerchemie/H6polymeerdictaat.pdf>. [Geraadpleegd op 20 februari 2017].
- [6] D. Bruneel, "Toegepaste chemie", Ongepubliceerd werk, KU Leuven, Gent, 2016.
- [7] "Functional products Disponil ® A 3065", *www.cognis.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www2.spotchemi.eu/techspec/07161.pdf>. [Geraadpleegd op 14 maart 2017].
- [8] "Detergent Properties and Applications", *www.sigmaaldrich.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biofiles/detergent-properties.html>. [Geraadpleegd op 14 maart 2017].
- [9] D. Bruneel, "Polymeerchemie", Ongepubliceerd werk, KU Leuven, Gent, 2016.
- [10] S.C. Thickett, R. G. Gilbert. "Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms", Elsevier, Sydney, 2007.
- [11] C.S. Chern, "Emulsion polymerization mechanisms and kinetics", Elsevier, Taiwan, 2006.
- [12] H.B. Yamak, "Emulsion polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers", *InTechOpen*, 2013.
- [13] E. Kostansek, "Associative polymer/Latex Dispersion Phase Diagrams II: HASE thickeners", *JCT Research*, vol. 2, nr. 6, pp. 417-422, april 2005.
- [14] V. Tirtaatmadja, K.C. Tam, R.D. Jenkins, "Rheological properties of Model Alkali-Soluble Associative (HASE) Polymers: Effect of Varying Hydrophobic Chain Length", *Macromolecules*, vol. 30, nr. 11, pp. 3271-3282, december 1997.
- [15] S. Dai, K.C. Tam, R.D. Jenkins, D.R. Bassett, "Light Scattering of Dilute Hydrophobically Modified Alkali-Swellable Emulsion Solution: Effects of Hydrophobicity and Spacer Length of Macromonomer", *Macromolecules*, vol. 33, nr. 19, pp. 7021-7028, Augustus 2000.

- [16] A.A. Abdala, W. Wu, K.R. Olesen, R.D. Jenkins, A.E. Tonelli, S.A. Khan, "Solution rheologie of hydrophobically modified associative polymers: Effects of backbone composition and hydrophobic interaction", *Journal of Rheology*, vol. 48, nr. 5, pp. 979-994, september/oktober 2004.
- [17] "Methacrylic acid", *www.sigmaaldrich.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/155721?lang=en&region=BE>. [Geraadpleegd op 15 maart 2017].
- [18] "Ethyl acrylate", *www.sigmaaldrich.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/76130?lang=en&region=BE>. [Geraadpleegd op 15 maart 2017].
- [19] "3-Isopropenyl- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl isocyanate". *www.sigmaaldrich.com*, [Online]. Beschikbaar: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/361771?lang=en&region=BE>. [Geraadpleegd op 15 maart 2017].
- [20] "Acrylic acid", *www.sigmaaldrich.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/vetec/v001661?lang=en&region=BE>. [Geraadpleegd op 15 maart 2017].
- [21] "Methyl acrylate", *www.sigmaaldrich.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/m27301?lang=en&region=BE>. [Geraadpleegd op 15 maart 2017].
- [22] "Thickeners + Rheology Guide", *www.scottbader.be*. [Online]. Beschikbaar: [http://www.scottbader.com/uploads/files/3040\\_thickeners-and-rheology-guide.pdf](http://www.scottbader.com/uploads/files/3040_thickeners-and-rheology-guide.pdf). [Geraadpleegd op 19 maart 2017].
- [23] W.P. Seng, K.C. Tam, R.D. Jenkins, D.R. Bassett, "Calorimetric Studies of Model Hydrophobically Modified Alkali-Soluble Emulsion Polymers with Varying Spacer Chain Length in Ionic Surfactant Solutions", *Macromolecules*, vol. 33, nr. 5, pp. 1727-1733, oktober 2000.
- [24] J.P. Kaczmarek, M. Tarng, Z. Ma, J.E. Glass, "Surfactant and salinity influence on associative thickener aqueous solution rheology", *Colloids and surfaces*, vol. 147, pp. 39-53, 1999.
- [25] "Triton™ X-100", *www.sigmaaldrich.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/x100?lang=en&region=BE>. [Geraadpleegd op 21 maart 2017].
- [26] W.P. Seng, K.C. Tam, R.D. Jenkins, "Rheological properties of model alkali-soluble associative (HASE) polymer in ionic and non-ionic surfactant solutions", *colloids and surfaces*, vol. 154, pp. 365-382, 1999.

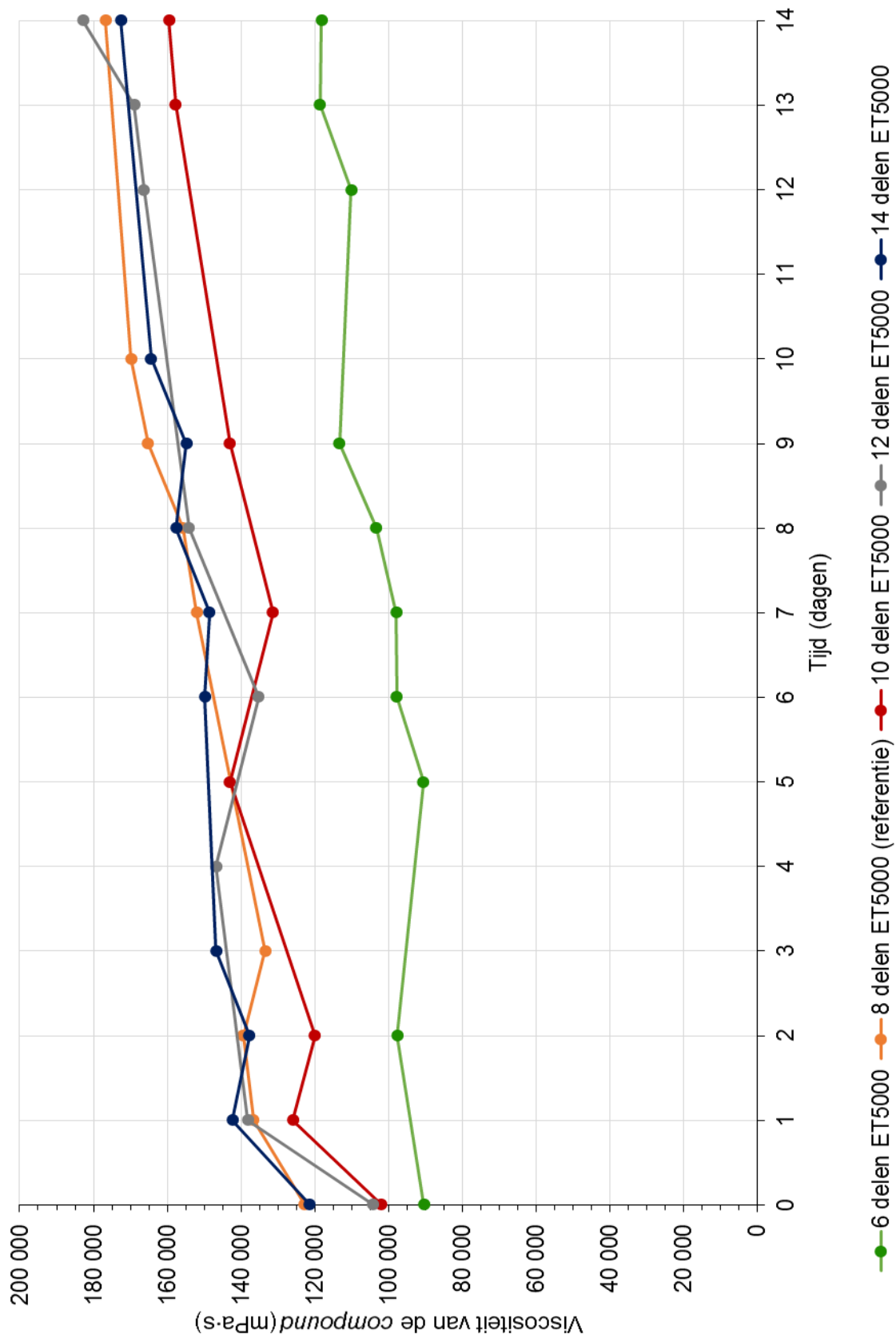
- [27] K.C. Tam, L. Guo, R.D. Jenkins, D.R. Bassett, "Viscoelastic properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion in salt solution", *Polymer*, vol. 40, pp. 6369-6379, 1999.
- [28] "Carpet backing", *www.floorwisewa.blogspot.be*. [Online]. Beschikbaar: <http://floorwisewa.blogspot.be/2011/07/carpet-backing.html>. [Geraadpleegd op 15 april 2017].
- [29] D. Hoorne, "Textielcompounds", Ongepubliceerd werk, EOC group, Oudenaarde, 2017.
- [30] "Understanding carpet construction", *www.carpet-rug.org*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.carpet-rug.org/carpet-and-rug-construction-business.html>. [Geraadpleegd op 15 april 2017].
- [31] "Productieproces", *www.modulyss.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.modulyss.com/nl/modulyss/productieproces/#!/prettyPhoto>. [Geraadpleegd op 15 april 2017].
- [32] "Sodium hexametaphosphate", *www.sigmaaldrich.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/vetec/v800380?lang=en&region=BE>. [Geraadpleegd op 5 april 2017].
- [33] "Carpet back-coating", *www.ied.ineris.fr*. [Online]. Beschikbaar: [http://ied.ineris.fr/sites/default/interactive/bref\\_text/bref/bref/BREF\\_tex\\_gb13.html](http://ied.ineris.fr/sites/default/interactive/bref_text/bref/bref/BREF_tex_gb13.html). [Geraadpleegd op 18 april 2017].
- [34] "Ascorbic acid", *www.sigmaaldrich.com*. [Online]. Beschikbaar: [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/a1300000?lang=en&region=BE&cm\\_sp=Insite-\\_noResults\\_ascorbinezuur-\\_noResults9-2](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/a1300000?lang=en&region=BE&cm_sp=Insite-_noResults_ascorbinezuur-_noResults9-2). [Geraadpleegd op 2 april 2017].
- [35] "Luperox® TBH70X, tert-Butyl hydroperoxide solution", *www.sigmaaldrich.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/458139?lang=en&region=BE>. [Geraadpleegd op 2 april 2017].
- [36] "Ethylene glycol dimethacrylate", *www.sigmaaldrich.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/ethyleneglycoldimethacrylate198229790511?lang=en&region=BE>. [Geraadpleegd op 2 april 2017].
- [37] "1-dodecanethiol", *www.sigmaaldrich.com*. [Online]. Beschikbaar: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/471364?lang=en&region=BE>. [Geraadpleegd op 7 april 2017].
- [38] E. Matthys, "Elektrochemische technieken", Ongepubliceerd werk, KU Leuven, Gent, 2016.
- [39] "Brookfield AMETEK LVDVE115 Low-range viscometer, 115 VAC", *www.coleparmer.com*. [Online]. Beschikbaar: <https://www.coleparmer.com/i/mn/9894500>. [Geraadpleegd op 5 april 2017].

- [40] “Brookfield Accessories”, [www.viscometers.org](http://www.viscometers.org). [Online]. Beschikbaar: <http://www.viscometers.org/Brookfield-Accessories.html>. [Geraadpleegd op 5 april 2017].
- [41] P. Pecceu, “Hydrophobically modified alkali swellable emulsions als verdikker in haargel”, Ongepubliceerd werk, KU Leuven – Technologicampus Gent, 2012-2013.
- [42] E. Jooen, “Analyse van de polymeren”, Ongepubliceerd werk, KU Leuven, Oostende, 2017.
- [43] K. C. Tam, W. P. Seng, R. D. Jenkins, D. R. Bassett, “Rheological and Microcalorimetric Studies of a Model Alkali-Soluble Associative Polymer (HASE) in Nonionic Surfactant Solutions”, *Polymer Physics*, vol. 38, pp. 2019-2032, 2000.

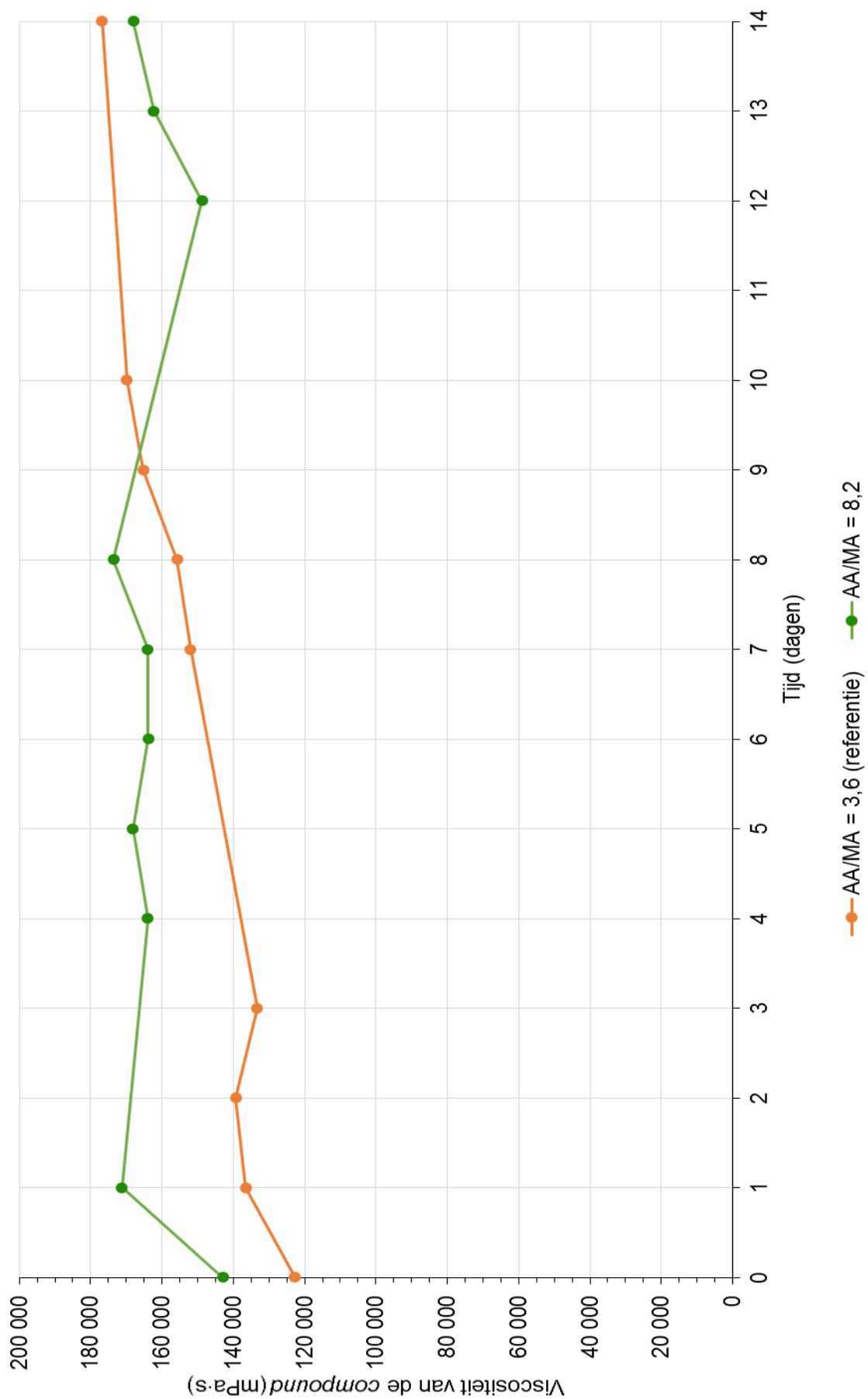


## Bijlagen

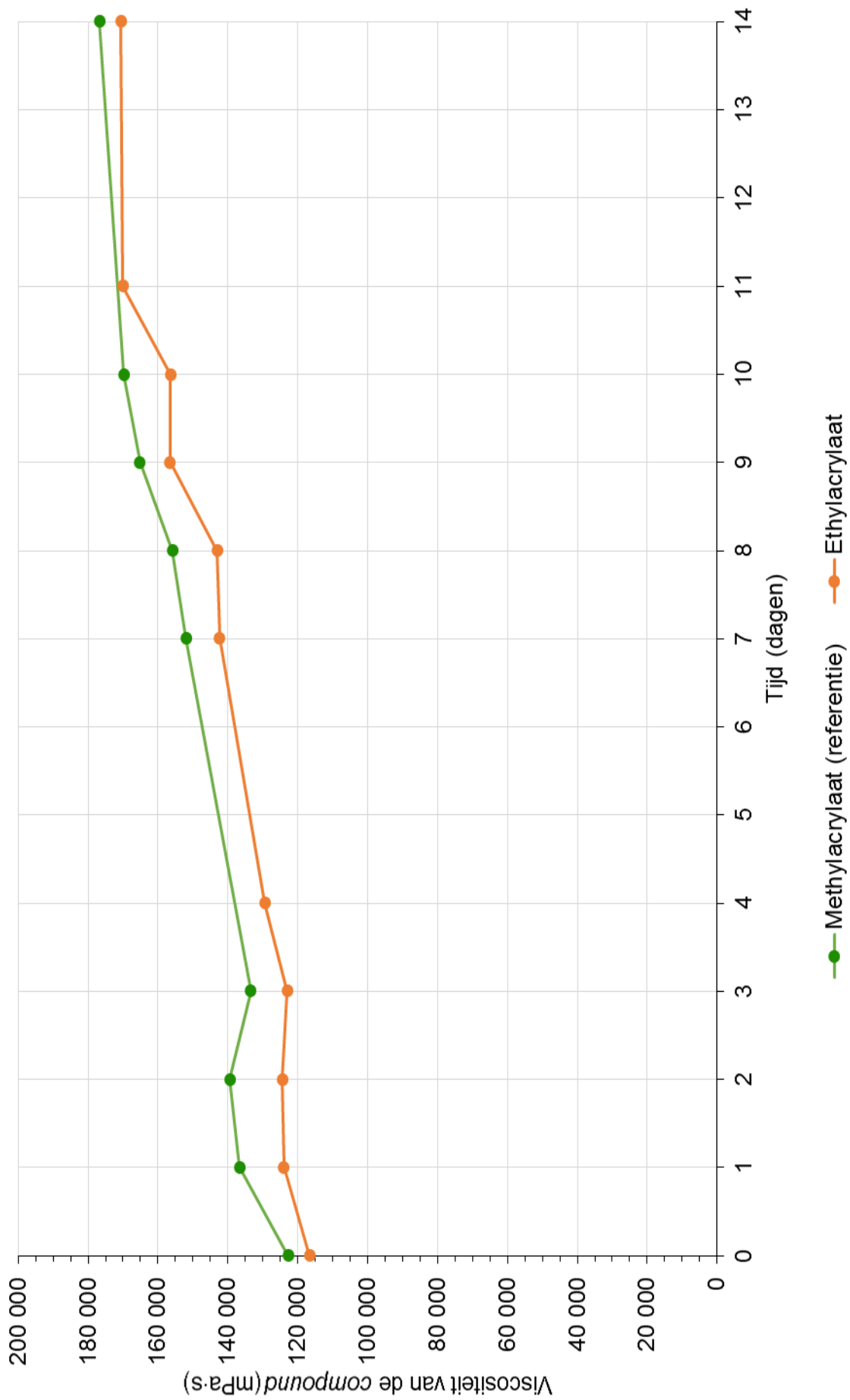
### Bijlage 1: Verdikkende werking in functie van de tijd



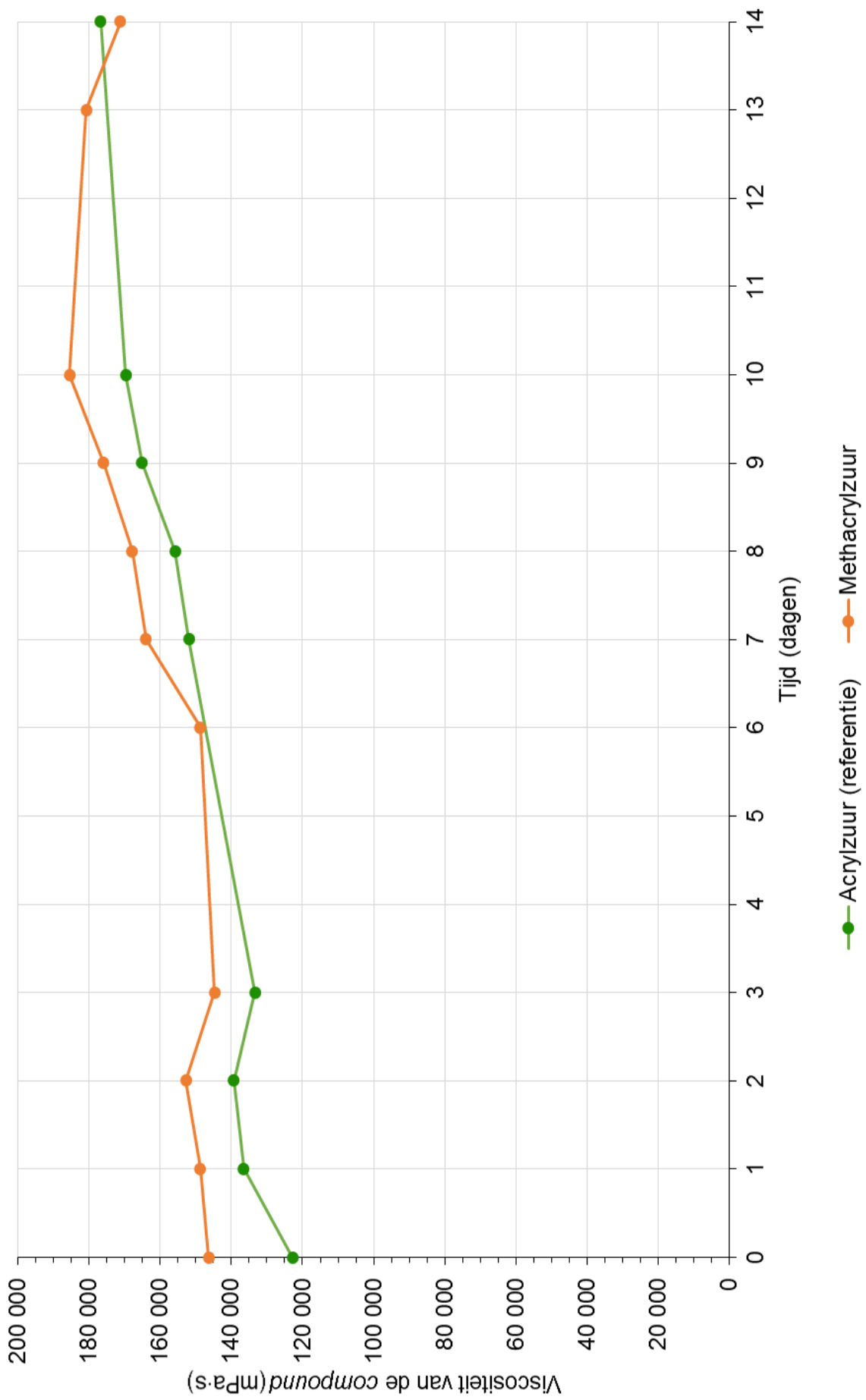
Figuur 70: Invloed van de hoeveelheid ester op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd.



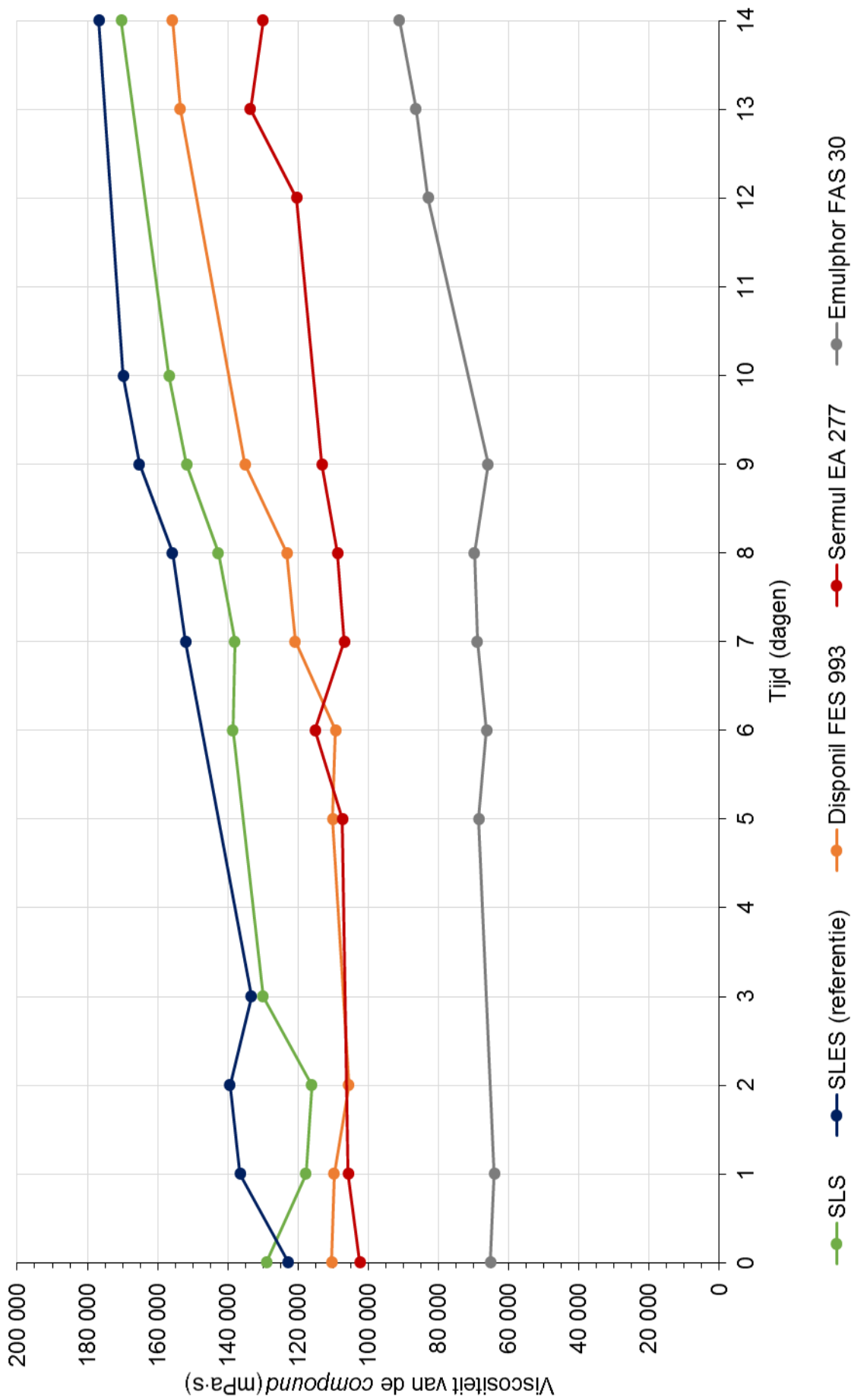
Figuur 71: Invloed van de verhouding AA/MA op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd.



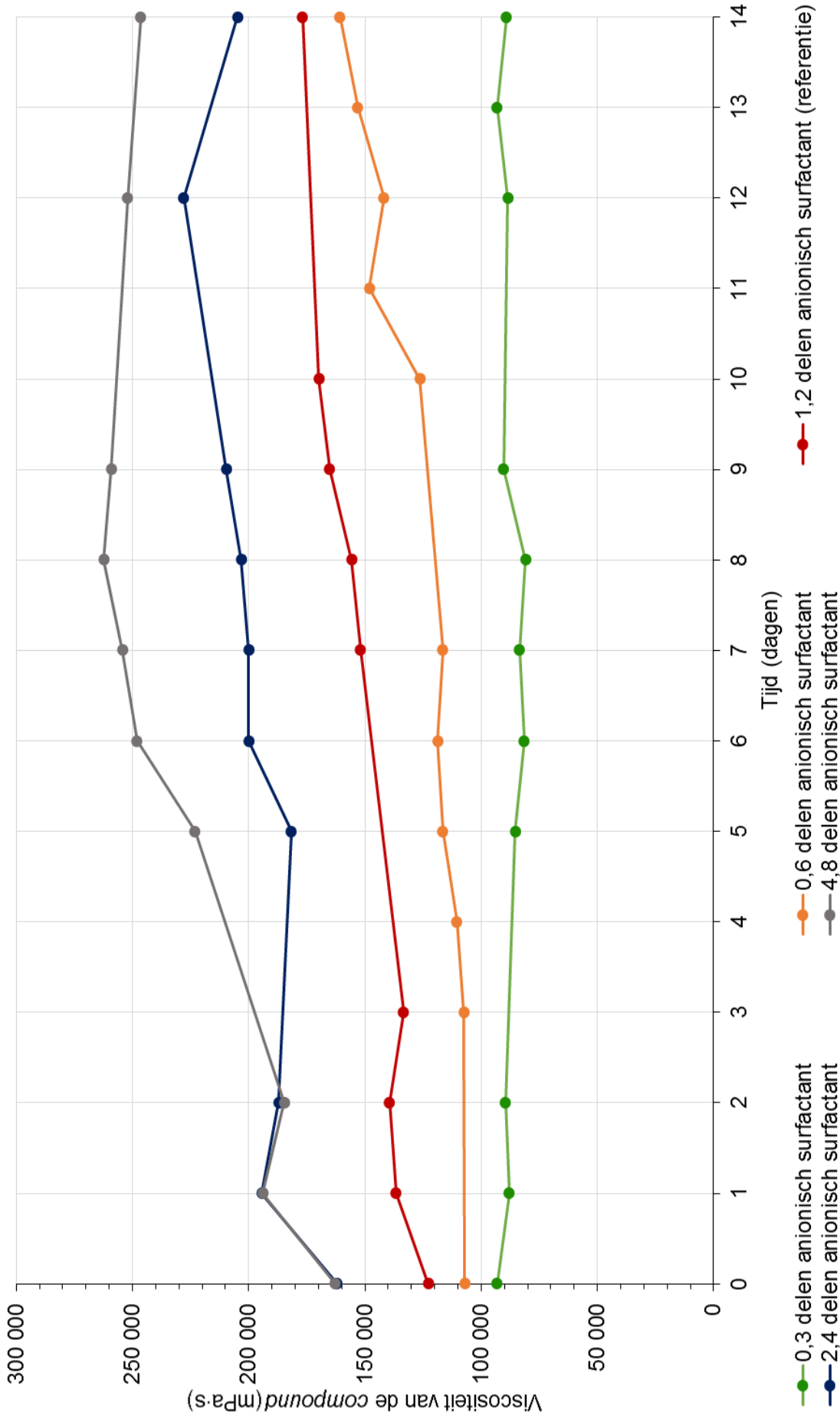
Figuur 72: Invloed van methyl- en ethylacrylaat op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd.



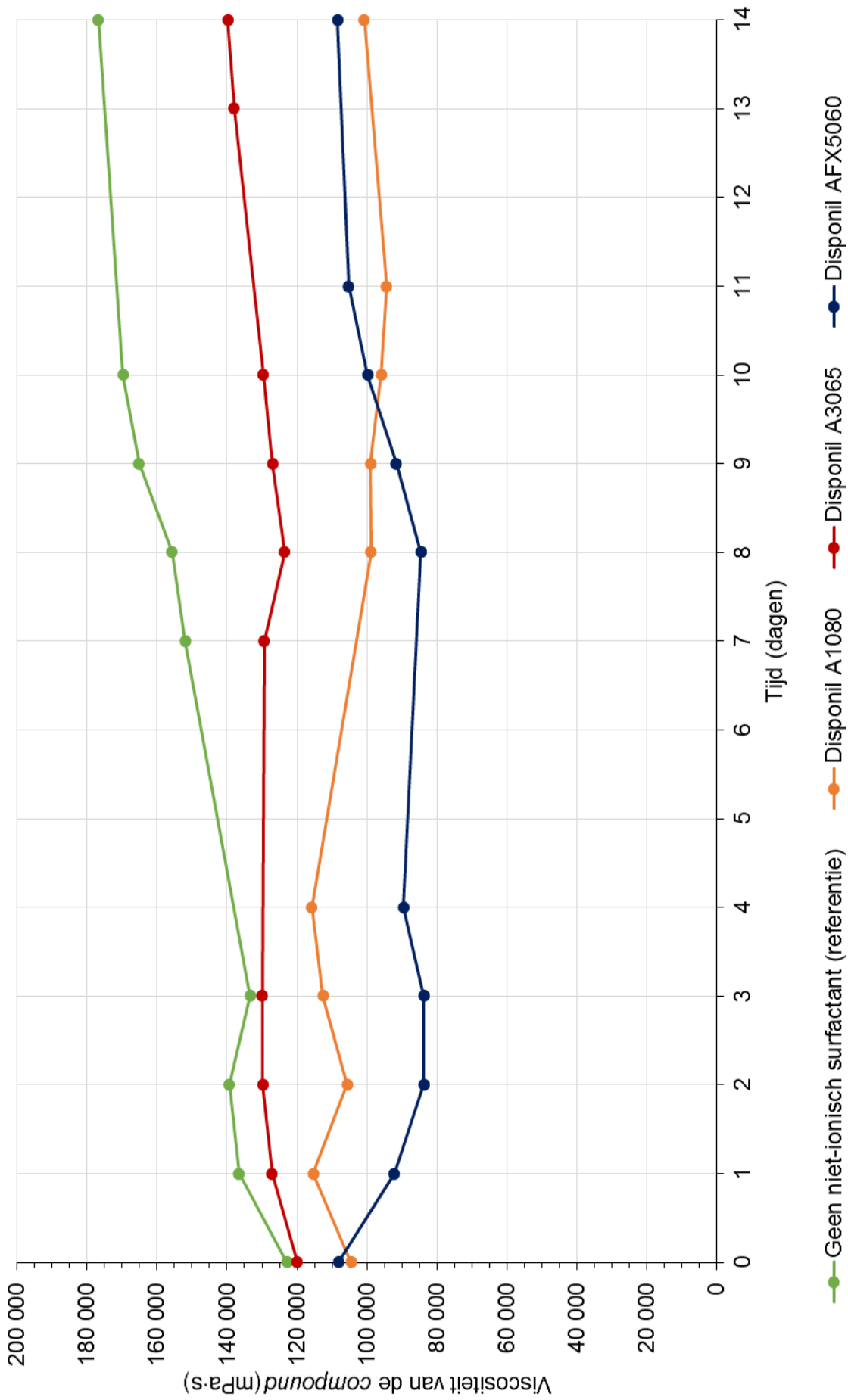
Figuur 73: Invloed van acryl- en methacrylzuur op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd.



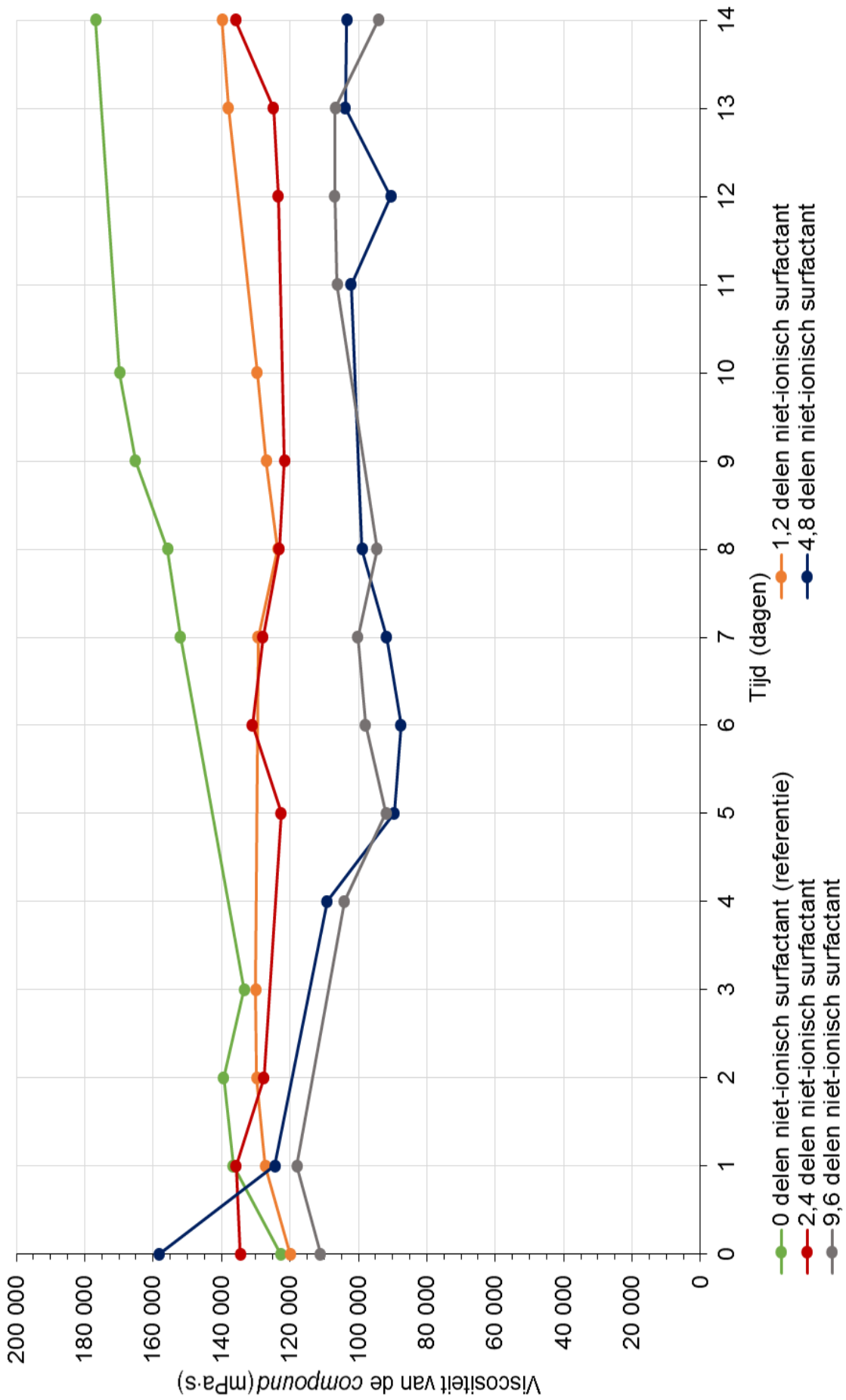
Figuur 74: Invloed van het type anionisch surfactant op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd.



Figuur 75: Invloed van de hoeveelheid anionisch surfactant (SLES) op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd.

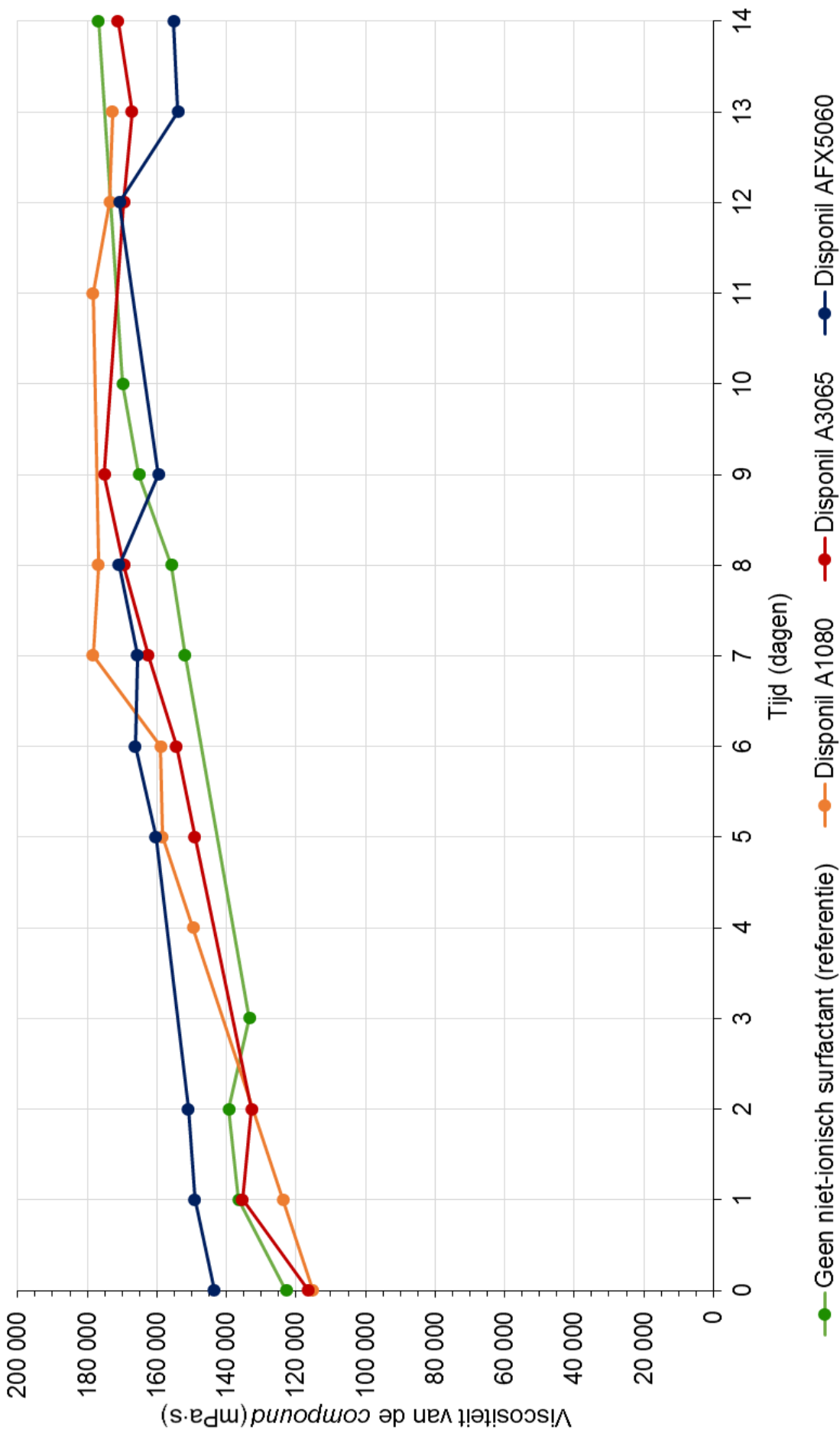


Figuur 76: Invloed van het type niet-ionisch surfactant op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd.

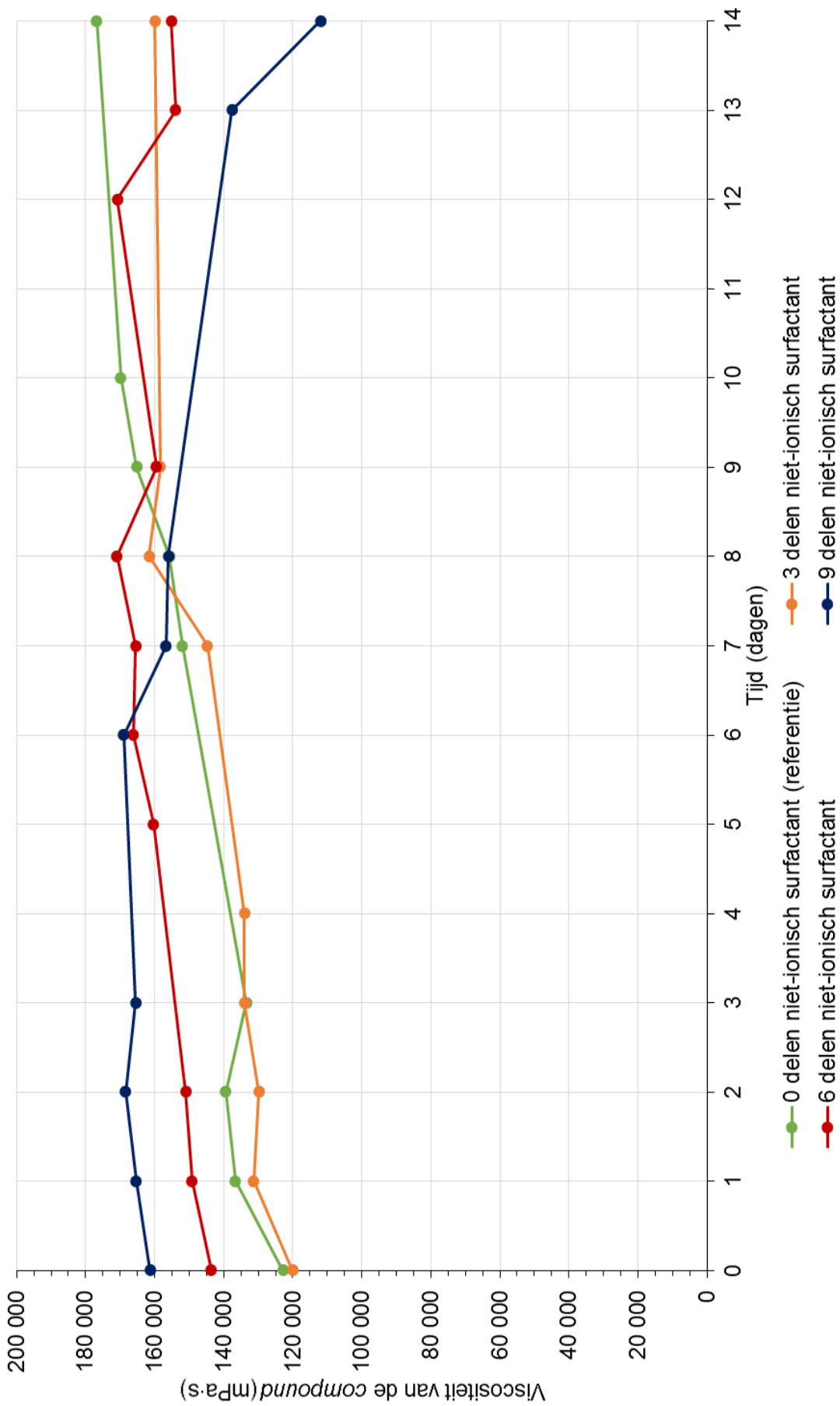


Figuur 77: Invloed van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant (Disponil A3065) op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd.

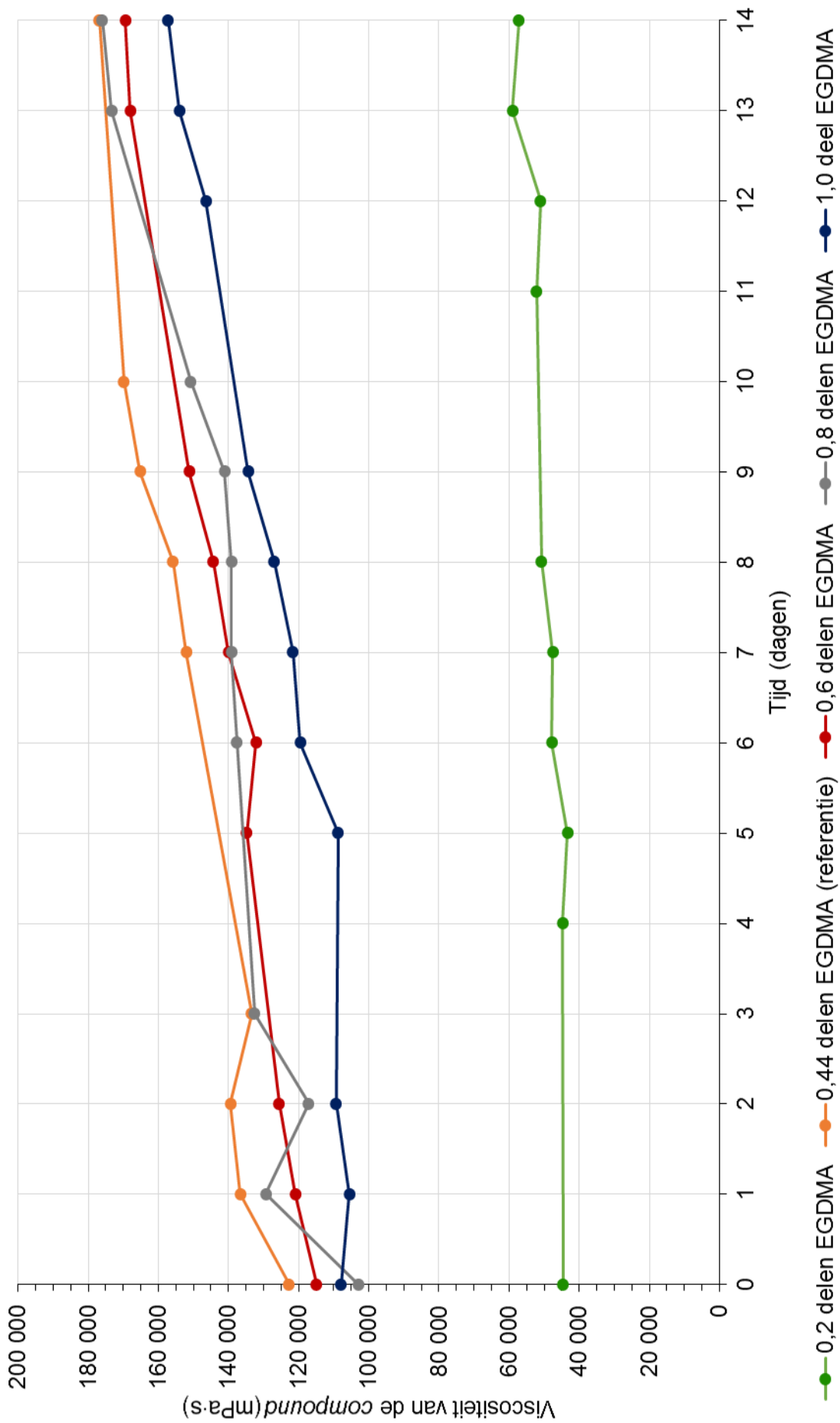




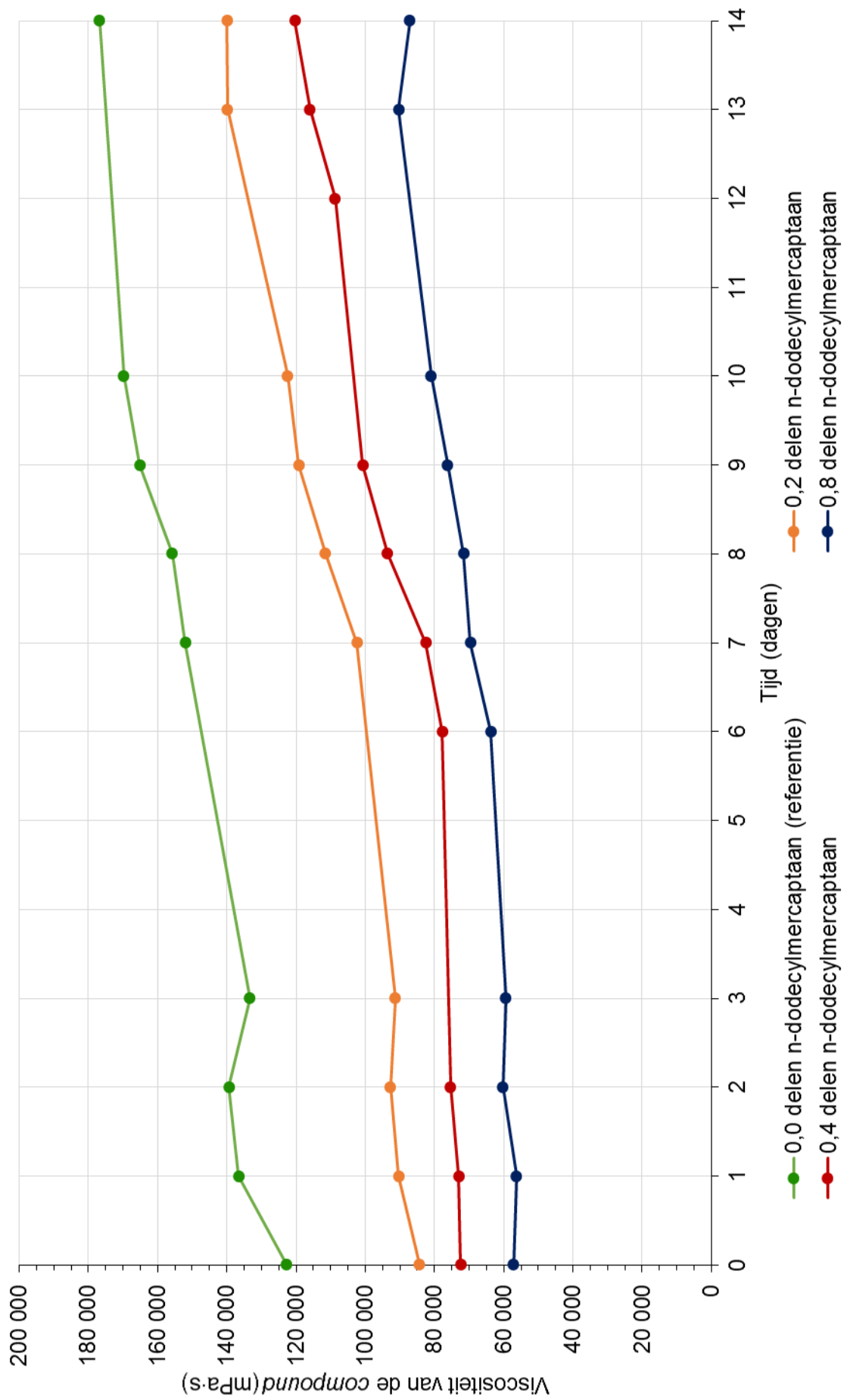
Figuur 78: Invloed van het type niet-ionisch surfactant in combinatie met een anionisch surfactant (SLES) op het verloop van de verdikkende werking in functie tijd.



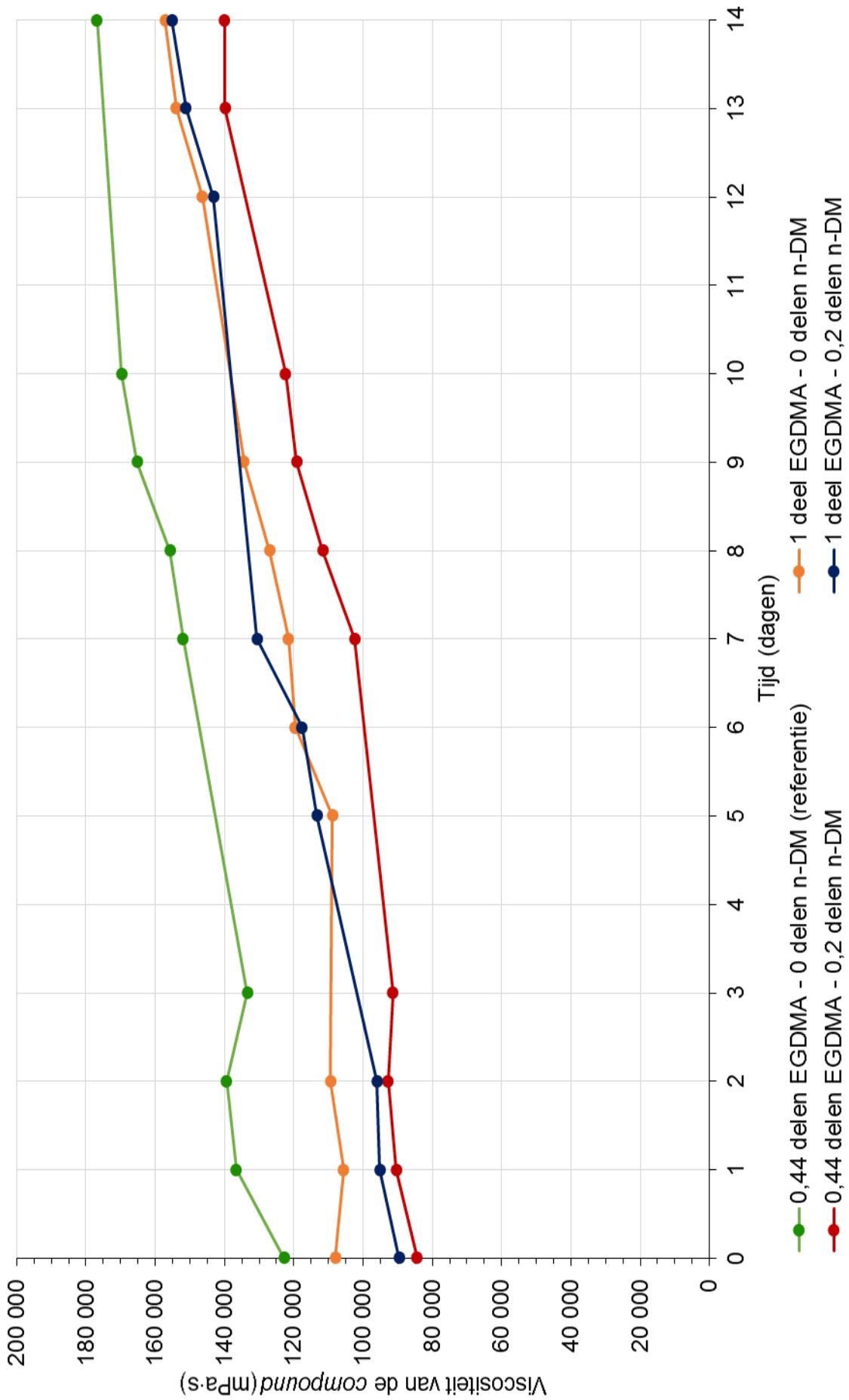
Figuur 79: Invloed van de hoeveelheid niet-ionisch surfactant (Disponil AFX5060) in combinatie met een anionisch surfactant (SLES) op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd.



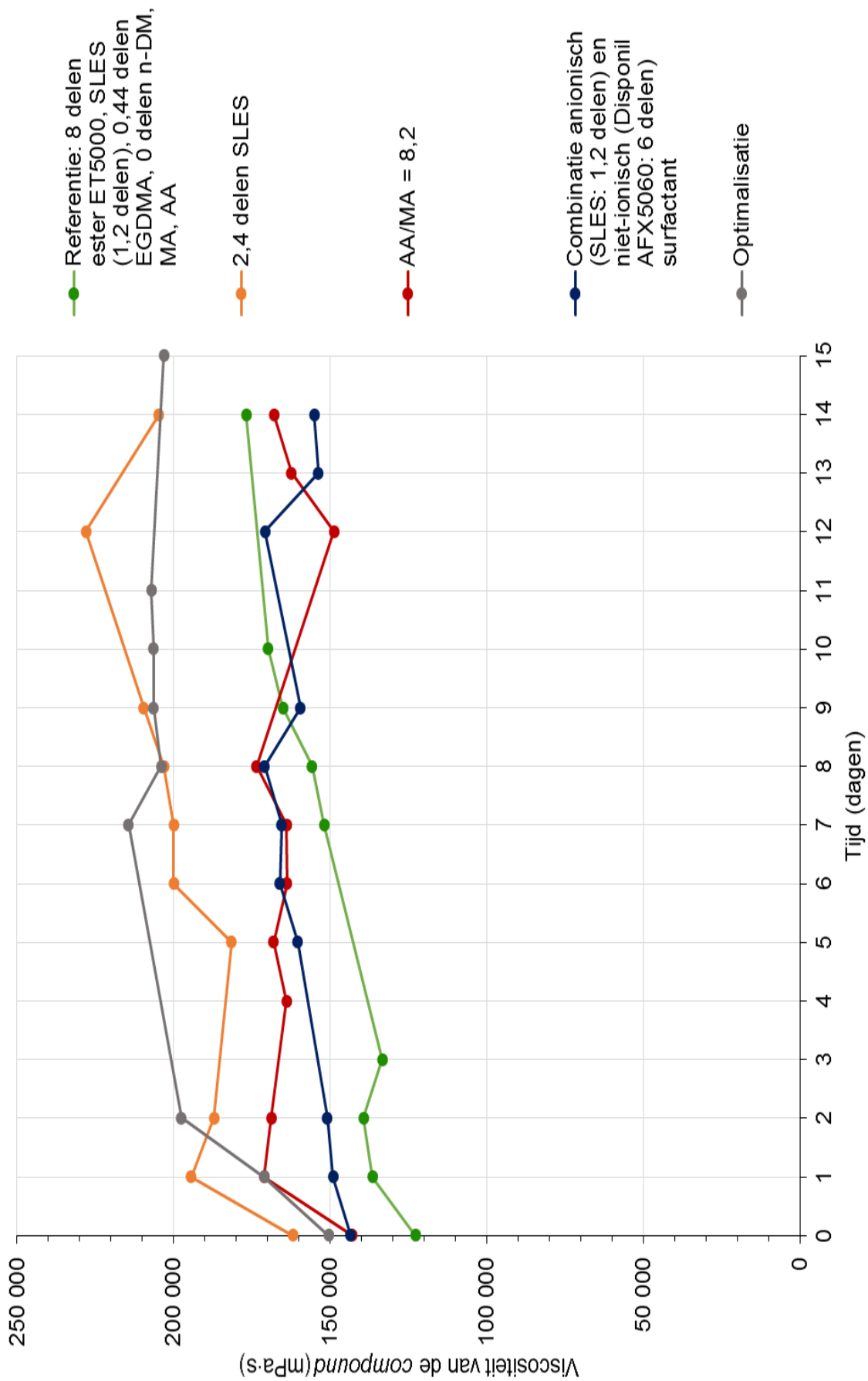
Figuur 80: Invloed van de hoeveelheid EGDMA op de verdikkende werking in functie van de tijd.



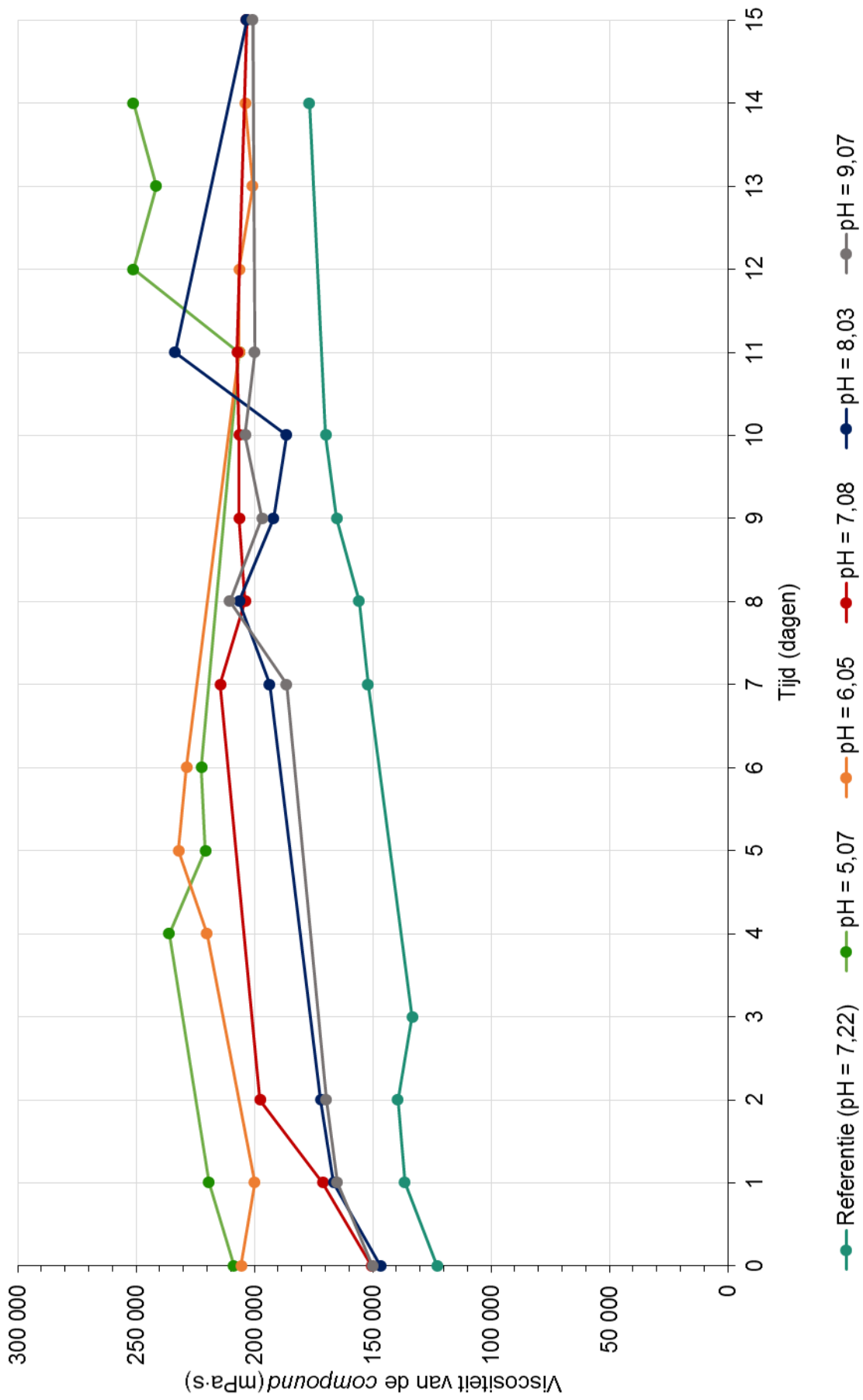
Figuur 81: Invloed van de hoeveelheid n-dodecylmercaptaan op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd.



Figuur 82: Invloed van verschillende combinaties van EGDMA en n-dodecylmercaptaan op het verloop van de verdikkende werking.



Figuur 83: Verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd voor de optimalisatie en de optima afkomstig van de variaties.



Figuur 84: Invloed van de pH op het verloop van de verdikkende werking in functie van de tijd.





FACULTEIT INDUSTRIELE INGENIEURSWETENSCHAPPEN  
TECHNOLOGIECAMPUS GENT  
Gebroeders De Smetstraat 1  
9000 GENT, België  
tel. + 32 92 65 86 10  
iiw.gent@kuleuven.be  
www.iw.kuleuven.be



LID VAN **ASSOCIATIE  
KU LEUVEN**