

Dispersii de grafit

II. Modelarea unor proprietăți ale dispersiilor de grafit în lianți diferiți

SORIN RADOIU*

Crominvent SRL, Str. Carpați, Nr. 102, 012325, București, România

The target of the present study is to correlate some properties (pigment volumetric concentration and resistivity) of graphite films made with different binder (acrylic, polyurethane, chloro-rubber, epoxy) using mathematic models, with a colorimetric property, chromaticity. Is also studied the optimization of the graphite volumetric concentration in chloro-rubber binder, by using a mathematic model, depending on resistivity film.

Keywords : films, graphite, mathematic models, colorimetry

Majoritatea analizelor ce se efectuează asupra substanțelor peliculogene sunt subiective și se bazează pe scări de punctaj de la 0 la 5 puncte, respectiv 0 la 10. Aceste analize sunt supuse unor erori destul de mari, sunt lungi și necesită o experiență îndelungată a operatorului. La aceasta se adaugă complexitatea și variabilitatea calității materiilor prime [1]. Complexitatea și variabilitatea calităților materiilor prime pot conduce la erori suplimentare în ceea ce privește testele efectuate asupra calităților peliculelor din industria de lacuri și vopsele. Aprecierea calității acestora este esențială pentru mediu, sănătate și durabilitate. Din aceste motive, optimizarea formulărilor de rețete se bazează pe metode empirice dificil de reprodus în practică, uneori [2,3].

Elaborarea modelelor se face în special pentru optimizarea formulării reale a rețetelor, uor de aplicat la scară de laborator și în instalațiile industriale de obținere a lacurilor și vopselelor [4]. Acestea se bazează pe principiile chemometriei, ce permite stabilirea unor corelații ce pot apărea între compoziția peliculelor de grafit și unii parametri colorimetrici. Modele similare se pot elabora și pentru a optimiza parametrii de operare pentru utilajele ce realizează dispersia [5].

Modelarea proprietăților dispersiei prin procedee chemometrice ocupă un loc central în chimie, biochimie tehnologia chimică și biochimică modernă. Modelele sunt utile pentru interpretarea datelor experimentale și optimizarea, extrapolarea și automatizarea proceselor tehnologice de obținere a datelor experimentale. [6]

Modelele sunt extrem de utile pentru interpretarea calitativă și cantitativă a rezultatelor experimentale. În cazul elaborării modelelor pentru corelarea unor proprietăți ale peliculelor de grafit, parametrii măsurați subiectiv se obiectivizează prin aplicarea unei metode spectro-colorimetrice de control a proprietăților globale ale peliculelor. Modelele permit inginerului tehnolog să stabilească planuri experimentale care să reducă numărul de probe, timpul de analiză și costurile. Ele pot fi elaborate și pentru întreg procesul tehnologic de obținere a lacurilor și vopselelor, astfel încât să se poată optimiza concentrația de grafit, de agenți de umectare, de agenți reologici, de stabilizatori la radiații U.V, concentrația de sicativi. Se pot elabora modele care să poată fi utilizate în vederea optimizării utilajelor ce asigură dispersia grafitului în lianți.

Pornind de la rezultatele obținute în laborator, cu ajutorul modelelor, se pot prezice strategii optime privind funcționarea utilajelor de dispersie, cu condiția ca modelul

să țină cont de principalii factori ce influențează scara utilajului, cum ar fi de exemplu curgerea fluidelor, transferul de masă, transferul de căldură ce are loc în utilajele industriale. Comanda și controlul „on line” a utilajelor de dispersie poate fi făcută eficient cu ajutorul modelelor.

Partea experimentală

Materiale utilizate : grafit de tip Merck, rășină acrilică (Mowilith LDM 7450), poliuretanică (tip MK 0360W), clorcauciuc (Pergut S 20), epoxidică (Der 671-X75). Pentru reglarea viscozității dispersiilor, s-au folosit următoarele tipuri de solvenți : apă pentru rășina acrilică, white spirit pentru rășina poliuretanică, toluen pentru rășina clorcauciuc, xilen pentru rășina epoxi.

Prepararea peliculelor de grafit s-a făcut prin dispersia grafitului într-un amestec de rășină și solvent, cu ajutorul unui sistem agitare de laborator de tip MR 25, format din motor cu turaj variabilă, cuprinsă între 50-2500 rot/min., puterea 0,1 KW, sistem de fixare agitator de tip mandrină și un agitator special pentru paste vâscoase.

S-au trasat mai multe probe de pelicule pentru fiecare liant în parte la diferite concentrații volumetrice de grafit (tabelul 1). Probele au fost depuse pe un suport de sticlă cu ajutorul unui sistem de aplicare manuală de tip Erichson, ce permite trasarea unor grosimi de 150 μm, respectiv 300 μm, astfel încât pelicula să fie opacă.

Asupra probelor s-au efectuat măsurători de spectre de remisie cu ajutorul unui sistem portabil HunterLab, format din: senzor de măsură spectrofotometric portabil, MiniScan XE PLUS și un program de achiziție, gestionare, prelucrare și stocare date spectrale și colorimetrice UNIVERSE varianta 4.10. Spectrofotometrul portabil MiniScan XE PLUS prezintă următoarele caracteristici: geometrie de măsură 45/0°, deschidere LAV (Large Area View) 31,5mm, lampă cu xenon, iluminant A, D65, TL 84, suport pentru calibrarea aparatului și standard de alb pentru calibrarea liniei de 100%, respectiv standard de negru pentru calibrarea de 0% a aparatului.

Rezultate și discuții

Datele spectrale, remisie-lungime de undă, prelucrate cu programul UNIVERSE varianta 4.10, au generat date colorimetrice L^* , C^* , h^* ; Aceste date reprezintă atributele culorii într-un sistem tridimensional și au următoarele semnificații : L^* , exprimat în procente reprezintă conținutul

* email: radoiusorin@yahoo.com; Tel.: 0722400233

Tabelul 1
CONCENTRAȚII GRAVIMETRICE ȘI VOLUMETRICE ALE GRAFITULUI, REZISTIVITATE,
DATE COLORIMETRICE

Nr. crt	Liant	Conc. grafit (%)	Conc. vol. grafit (%vol)	Rezist. ($\Omega \cdot m$)	L* (%)	C*	h* (grade)
1.	Acrilic	21	22.45	4.64	29.68	0.46	35.78
		25	26.76	4.31	31.77	0.61	44.94
		29	31.06	2.21	33.54	0.95	60.04
		33	35.38	0.23	33.69	1.1	66.81
		37	39.70	0.17	33.62	1.06	59.1
		40	43.43	0.14	34.39	0.9	57.05
2.	Poliuretanic	20	15.81	21	23.30	0.71	50.48
		25	20.04	7.2	24.77	7.2	255.33
		30	24.37	1.17	28.54	6.14	259.74
		40	33.38	0.08	33.98	4.39	264.74
3.	Clorcauciuc	20	14.21	8.16	50.02	0.91	38.67
		25	18.11	0.54	45.57	1.56	71.32
		30	22.14	0.08	39.92	1.21	65.24
		40	30.66	0.06	34.92	0.56	45.02
4.	Epoxi	20	13.83	252	22.55	1.42	67.5
		25	17.65	46.75	23.56	0.56	46.77
		30	21.60	2.52	25.01	0.69	53.99
		40	29.99	0.15	33.55	4.8	260.18

de alb sau negru al probei (valoarea 0% reprezintă negrul și 100% albul), C*, reprezintă cromaticitatea sau saturația culorii (valoarea zero este caracteristică probelor acromatice albe sau negre, valorile mai mari probelor saturate în culoare), h*, este atributul culorii de a fi roșie la 0°, galbenă la 90°, verde la 180° și albastră la 270°.

În tabelul 1 sunt trecute valorile concentrației gravimetrice și volumetrice de grafit, rezistivităților electrice și coordonatelor numerice colorimetrice L*, C*, h*. Din tabel se observă că rezistivitatea cea mai mică se obține pentru probele cu concentrație volumetrică de grafit 30,66% în liant clorcauciuc și 33,08% în liant poliuretanic. Nuanșa probelor variază de la albastru roșcat 264,74° pentru proba din liant poliuretanic la o concentrație volumetrică de grafit de 33,38% până la o nuanșă maron de 45,02° în dispersia cu concentrație volumetrică de grafit de 30,66% în liant clorcauciuc.

Cromaticitatea prezintă valori caracteristice probelor acromatice închise la culoare având valori cuprinse între 0,56 în clorcauciuc, concentrație volumetrică 30,66% și 4,8 în epoxi, concentrație volumetrică 29,99%.

Luminanța L*, prezintă valori caracteristice unor probe închise la culoare și variază relativ puțin în probele cu concentrație maximă de grafit în cei patru lianți, adică de 33,55% în epoxi la o concentrație volumetrică de 29,99%, până la 34,92% în clorcauciuc la o concentrație volumetrică de 30,66%.

Parametrii culorii L*, C*, h* [7] se pot măsura cu o precizie mult mai mare decât principalele proprietăți ale peliculelor de grafit necesare oricărui tehnolog dintr-o firmă producătoare de lacuri și vopsele, cum ar fi de exemplu proprietățile de natură fizico-chimică (concentrație volumetrică de grafit) și electrică (rezistivitatea).

Modelul concentrație volumetrică grafit - cromaticitate

Concentrația volumetrică a unui pigment este o mărime ce caracterizează pelicula și se utilizează în formulările de rețete. Concentrația volumetrică de pigment a fost corelată de-a lungul timpului cu toate proprietățile peliculelor, cum

ar fi: rezistivitatea electrică, duritatea, rezistența la coroziune, rezistența la solvenți, la ultraviolete etc.

Tehnologul poate să varieze concentrația volumetrică de pigment între anumite limite prestabilite astfel încât să obțină o rețetă mai ieftină sau mai scumpă fără a modifica proprietățile peliculelor. Concentrația volumetrică a pigmentului se determină destul de greu printr-o procedură de titrare cu liant a unei anumite cantități de pigment.

Pentru a elimina erorile care se fac la titrarea soluțiilor vâscoase s-a încercat, prin intermediul unor metode statistice, elaborarea unui model ce redă o proprietate a peliculei-concentrația volumetrică de pigment în funcție de o proprietate colorimetrică a peliculei-cromaticitatea. Pentru aceasta s-au încercat corelații cu diverse funcții obținându-se un model redat de ecuația 1.

$$y = a + bx^{2.5} + c/x^{1.5} \quad (1)$$

unde:

y este concentrația volumetrică de pigment (grafit), % vol;

x - cromaticitatea peliculei, C*, exprimată în unități de cromaticitate a peliculei;

a, b, c - constante algebrice ale modelului, fără semnificație fizică, ci doar matematică.

Modelul redat de ecuația (1) este același pentru toate tipurile de dispersii de grafit studiate. Datorită proprietăților rășinilor utilizate, diferă doar constante algebrice ale modelului, a, b, c, prezentate în tabelul 2.

Deoarece s-au utilizat mai multe tipuri de rășini și unul dintre scopuri a fost și determinarea dispersiei de grafit care prezintă rezistivitatea cea mai mică, din tabelul 1 se observă că această caracteristică o prezintă dispersia de grafit în liant clorcauciuc. Se prezintă în continuare modelul matematic redat de ecuația (1), pentru liantul clorcauciuc în figura 1.

Din grafic se observă că variația concentrației volumetrice de pigment cu cromaticitatea scade de la aproximativ 34% până la aproximativ 18,2% procente

Tabelul 2
CONSTANTELE ALGEBRICE ALE MODELULUI CHEMOMETRIC DE CORELAȚIE CONCENTRAȚIE
VOLUMETRICĂ DE GRAFIT -CROMATICITATE PENTRU DISPERSIILE STUDIAȚE

Nr.crt	Liant	Constantele algebrice ale modelului		
		a	b	c
1.	acrilic	31.26	8.44	-3.16
2.	poliuretanic	38.29	-0.13	-13.77
3.	clorcauciuc	9.22	1.54	8.77
4.	epoxidic	13.61	0.31	2.32

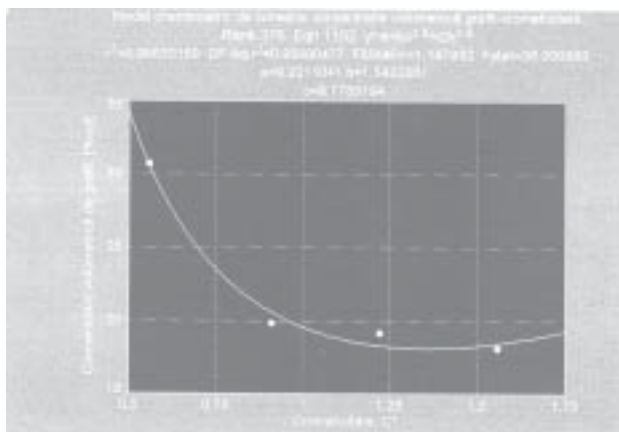


Fig. 1 Model chemometric de corelație cromaticitate-concentrație volumetrică de grafit la pelicula cu liant clorcauciuc

volumetrică după care se produce o creștere lină a concentrației volumetrică de pigment.

Având la dispoziție un astfel de model, tehnologul poate să măsoare cromaticitatea peliculei și să calculeze cu precizie, în mod obiectiv concentrația volumetrică a pigmentului.

Modelul matematic redat de ecuația (1) pentru dispersia de grafit în liant acrilic s-a reprezentat grafic (fig. 2); se constată că variația concentrației volumetrică de pigment este crescătoare cu cromaticitatea începând de la 20% la 37,5 % vol.

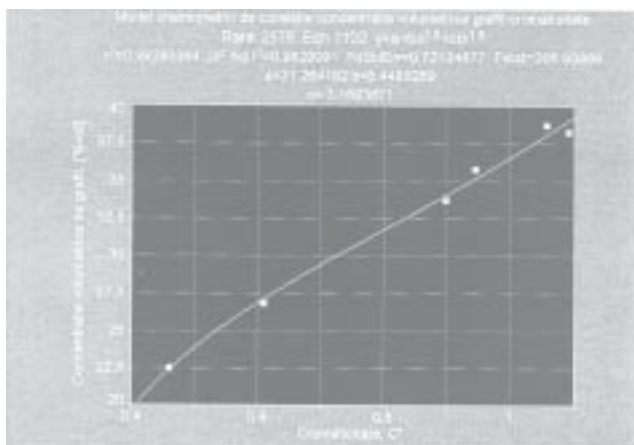


Fig. 2 Model chemometric de corelație cromaticitate-concentrație volumetrică de grafit la pelicula cu liant acrilic

La modelul matematic redat de ecuația (1) pentru dispersia de grafit în liantul poliuretanic, reprezentat grafic în figura 3, s-a constatat că variația concentrației volumetrică de pigment cu cromaticitatea crește, începând cu valori de 10-11% vol până la aproximativ 34% vol, după care se produce o scădere a concentrației volumetrică de pigment cu creșterea cromaticității.

Pentru modelul matematic redat de ecuația (1) la dispersia de grafit în liantul epoxidic, din reprezentarea grafică (fig. 4), s-a constatat că variația concentrației

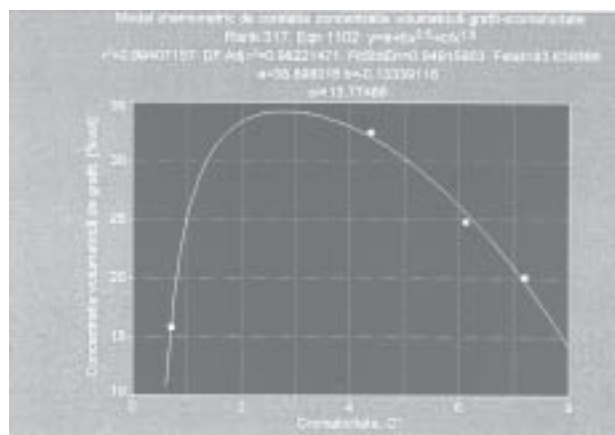


Fig. 3 Model chemometric de corelație cromaticitate-concentrație volumetrică de grafit la pelicula cu liant poliuretanic

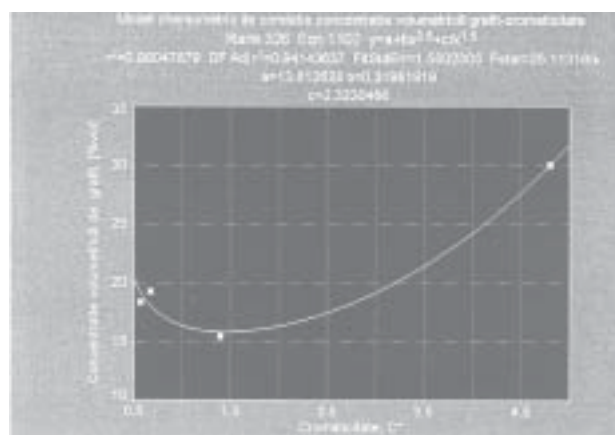


Fig. 4 Model chemometric de corelație cromaticitate-concentrație volumetrică de grafit la pelicula cu liant epoxi

volumetrică de pigment cu cromaticitatea scade de la aproximativ 21% vol până la aproximativ 18,2% vol, după care se produce o creștere a concentrației volumetrică de pigment până la valori de aproximativ 32,5% vol.

Modelul matematic obținut și redat de ecuația (1) pentru dispersiile de grafit în diferiți lianți prezintă o bună corelație (abaterea medie standard pătratică r^2 având valori între 0,98-0,99).

Modelul rezistivitate - cromaticitate

Principala proprietate a peliculei în funcție de concentrația de grafit o reprezintă rezistivitatea. Cu ajutorul unor metode statistice s-au efectuat corelații care să conducă la obținerea unor modele ce redau rezistivitatea în funcție de cromaticitate, obținându-se un model redat de ecuația (2), pentru dispersia de grafit în liantul clorcauciuc.

$$\ln y = a + (b \ln x)/x + c/x^2 \quad (2)$$

unde:

y este rezistivitatea peliculei exprimată în Ωm ;

x - cromaticitatea peliculei, C^* , exprimată în unități de cromaticitate a peliculei;

$a = -1,50$, $b = 4,99$, $c = 2,30$, constante algebrice ale modelului, fără semnificație fizică, ci doar matematică.

Modelul matematic pentru liantul clorcauciuc redat de ecuația (2) se prezintă grafic în figura 5. Din grafic se observă că variația rezistivității cu cromaticitatea scade până la o valoare de aproximativ $1,9 \Omega m$, iar apoi prezintă o creștere până la aproximativ $2,4 \Omega m$, urmând o scădere pe o curbă cu o pantă foarte mică.

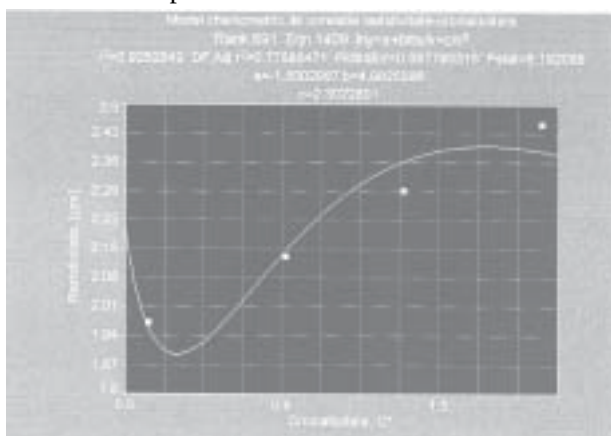


Fig. 5 Model chemometric de corelație rezistivitate - cromaticitate la pelicula cu liant clorcauciuc

Legătura între rezistivitate și cromaticitatea peliculei pentru dispersia de grafit în liant acrilic este aproximată de alt tip de model (ec. 3).

$$y = a + bx + cx^2 + dx^{0.5} + e/x^{0.5} \quad (3)$$

unde:

y - rezistivitatea peliculei exprimată în Ωm ;
 x , - cromaticitatea peliculei, C^* , exprimată în unități de cromaticitate a peliculei;
 $a = -2161,02$, $b = -2191,95$, $c = 313,92$, $d = 3577,43$, $e = 462,01$, constante algebrice ale modelului.

Variația rezistivității cu cromaticitatea scade de la o valoare de aproximativ $4,6 \Omega m$ până la o valoare de $0,1 \Omega m$, iar apoi prezintă o creștere (fig. 6).

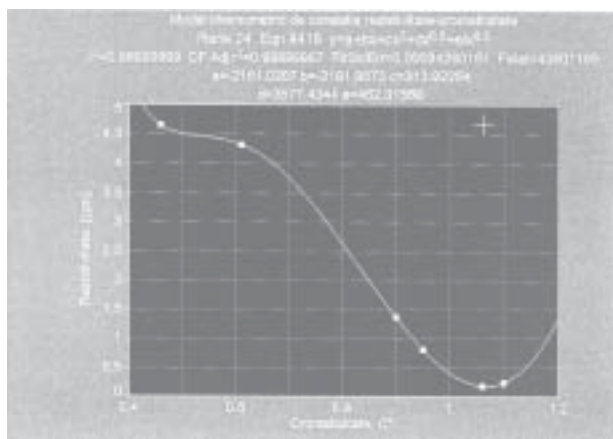


Fig. 6 Model chemometric de corelație rezistivitate - cromaticitate la pelicula cu liant acrilic

Modelul ce aproximează variația rezistivității peliculei de grafit în liant poliuretanic în funcție de cromaticitate este redat de ecuația (4).

$$\ln y = a + bx^{0.5} \ln x + c/x^{0.5} \quad (4)$$

unde:

y - rezistivitatea peliculei exprimată în Ωm ;
 x - cromaticitatea peliculei, C^* , exprimată în unități de cromaticitate a peliculei;

$a = -23,31$, $b = 3,15$, $c = -22,98$, constante algebrice ale modelului.

Din grafic (fig. 7) se constată că variația rezistivității cu cromaticitatea scade de la o valoare de aproximativ $22 \Omega m$ până la o valoare de aproximativ $0,1 \Omega m$, iar apoi prezintă o creștere exponențială și apoi una aproape liniară.

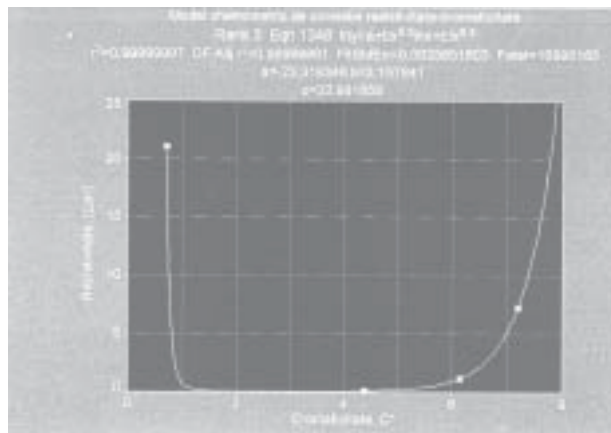


Fig. 7 Model chemometric de corelație rezistivitate - cromaticitate la pelicula cu liant poliuretanic

Se prezintă în continuare modelul matematic pentru liantul epoxidic redat de ecuația (5).

$$y^{-1} = a + (b \ln x)/x + c/x^2 \quad (5)$$

unde:

y - rezistivitatea peliculei exprimată în Ωm ;
 x , cromaticitatea peliculei, C^* , exprimată în unități de cromaticitate a peliculei;
 $a = 0,25$, $b = -0,52$, $c = -0,24$, constante algebrice ale modelului.

Din reprezentarea grafică (fig. 8), s-a observat că variația rezistivității cu cromaticitatea are o creștere până la aproximativ $252 \Omega m$, după care se produce o scădere până la o valoare de aproximativ $0,15 \Omega m$.

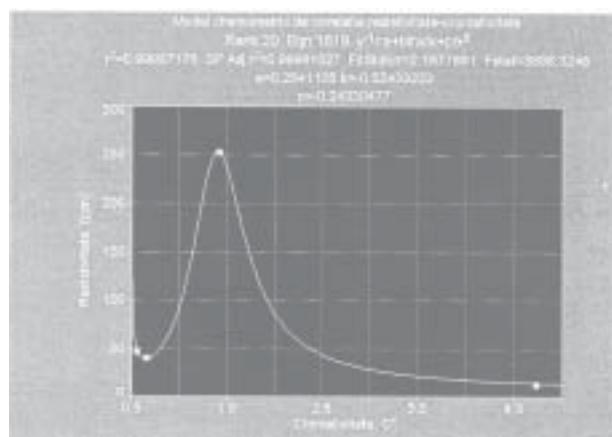


Fig. 8 Model chemometric de corelație rezistivitate - cromaticitate la pelicula cu liant epoxidic

Modelele matematice obținute și redată de ecuațiile (2,3,4,5) pentru dispersiile de grafit în diferiți lianți prezintă o bună corelație (abaterea medie standard pătratică r^2 având valori între 0,92-0,99).

Modelul rezistivitate -concentrație volumetrică grafit

Concentrația volumetrică a unui pigment este o mărime ce caracterizează pelicula și se utilizează în formulările de rețete. Una dintre principalele proprietăți a peliculei, în funcție de concentrația de grafit, o reprezintă rezistivitatea.

Corelarea acestor două proprietăți, prin intermediul unor metode statistice, prin elaborarea unui model

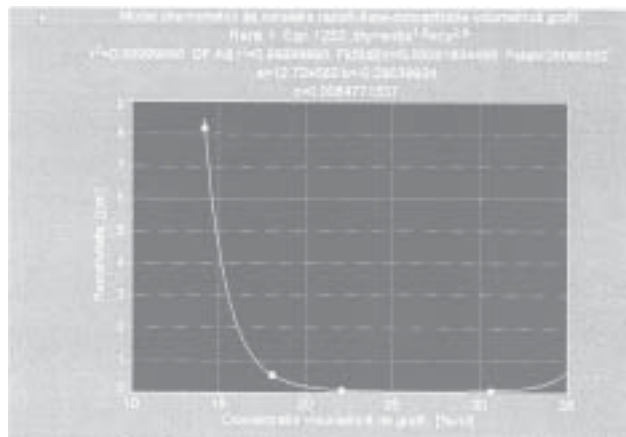


Fig. 9 Model chemometric de corelație rezistivitate- concentrația volumetrică de grafit la pelicula cu liant clorcauciuc

matematic ce redă cele două proprietăți, s-a făcut doar pentru pelicula de grafit cu liant clorcauciuc, deoarece această peliculă prezintă rezistivitatea cea mai mică. Modelul obținut este redat de ecuația 6.

$$\ln y = a + bx^{1.5} + cx^{2.5} \quad (6)$$

unde:

y - rezistivitatea peliculei exprimată în Ωm ;

x, concentrația volumetrică de grafit în procente volumetrice % vol;

a = 12,72, b = -0,2903, c = 0,0064, constante algebrice ale modelului, fără semnificație fizică, ci doar matematică.

Din reprezentarea grafică a modelului, (fig. 9), se observă că variația rezistivității peliculei clorcauciuc cu concentrația volumetrică de grafit scade de la o valoare de 8,2 Ωm până la o valoare foarte mică, tinzând spre zero. Toate aceste scăderi ale rezistivității peliculei se petrec pe fondul creșterii concentrației volumetrice de grafit. Modelul matematic obținut, redat de ecuația (6), pentru dispersia de grafit în liant clorcauciuc, prezintă o bună corelație (abaterea medie standard pătratică $r^2 = 0,99$).

Pentru a afla concentrația optimă volumetrică de grafit s-a anulat derivata de ordinul 1 a modelului matematic obținut. Aceasta se prezintă grafic în figura 10, unde se observă că valoarea concentrației optime volumetrică de grafit pentru liantul clorcauciuc este 26,8% vol, la o rezistivitate minimă.

Concluzii

Pentru a optimiza concentrația volumetrică de grafit în pelicule de lianți diferiți s-au elaborat modele ce corelează anumite proprietăți fizico-chimice (concentrația volumetrică a pigmentului) și electrice (rezistivitatea electrică), în funcție de unele proprietăți colorimetrice cum

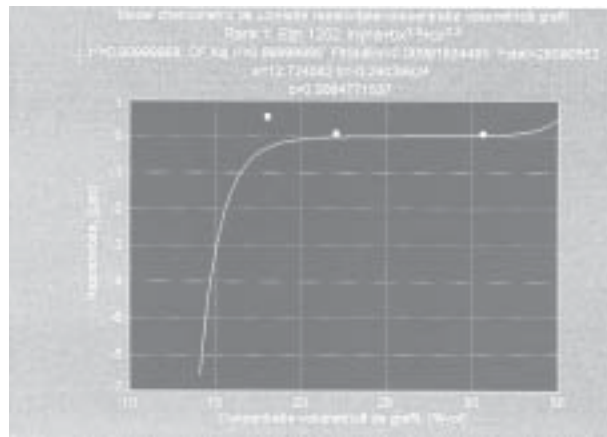


Fig. 10 Derivata 1 a modelului chemometric de corelație rezistivitate- concentrația volumetrică de grafit la pelicula cu liant clorcauciuc

ar fi de exemplu cromaticitatea. Aceste modele sunt originale și nu se găsesc în literatura de specialitate. Ele prezintă o bună corelație între proprietăți.

S-au creat modele fizice prin realizarea unor dispersii ale grafitului în diverși lianți urmate de trasarea peliculelor și uscarea lor. S-au elaborat ecuații ce corelează concentrația volumetrică de pigment, rezistivitatea electrică, în funcție de cromaticitate.

Validarea modelelor s-a efectuat prin intermediul unui parametru statistic important, abaterea medie pătratică, ce a avut valori foarte bune (de la 0,92 la 0,99), cu o probabilitate de predicție de 99%.

Prin anularea derivatei de ordinul I, a modelului concentrație volumetrică de pigment în funcție de rezistivitate, (a peliculei de grafit dispersat în liant clorcauciuc), s-a determinat concentrația optimă de grafit, astfel încât rezistivitatea să fie minimă. Valoarea este de 26,8 % vol, grafit în peliculă.

Bibliografie

1. VOGEL K., Paint and Coatings, Properties and Testing, cap.9, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002
2. KOLESKE J., K., Oil Absorption of Pigments, Paint and Coating Testing Manual, Gardner-Sward Handbook, Philadelphia, 1995, p.254
3. BASF, Pigment volume concentration, Test Methods, Business Group Polymers Europe, Germania, January, 1998, p.2
4. *** Mathematical Models and Methods in Applied Sciences, USA, vol. 17, nr.6, 2007, p.833
5. POPESCU M.I., Metode colorimetrice de analiză a produselor chimice și a desfășurării reacțiilor chimice și biochimice, Chiminform Data, București, 2005, p.33
6. ENGAZZER J.M., Modelisation des procedes de fermentation, cap 5, part 2, Biotechnologie, Ed. Rene Scriban, 4ed, Technique & Documentation, Paris, 1993, p.282
7. RĂDOIU, S., Rev. Chim. (București), **59**, nr. 2, 2008, p. 226

Intrat în redacție: 19.06.2007