



CHALMERS
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Molekylär förståelse av vattenbaserade färgborttagningskemikalier

Examenarbete inom högskoleingenjörsprogrammet Kemiteknik

WALIDA SOMSRI

Handledare och examinator: Lars Nordstierna

Institutionen för kemi och kemiteknik

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2018

Molekylär förståelse av vattenbaserade färgborttagningskemikalier

WALIDA SOMSRI

Institutionen för kemi och kemiteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2018

Molekylär förståelse av vattenbaserade färgborttagningskemikalier

WALIDA SOMSRI

© WALIDA SOMSRI. 2018

Institutionen för Kemi och Kemiteknik

Chalmers tekniska högskola

SE-412 96 Göteborg

Sverige

Göteborg, Sverige 2018

Förord

Detta examenarbete är den viktiga och avslutande delen i min kemiingenjörsutbildning på Chalmers tekniska högskola. Jag vill därför tacka min handledare och examinator docent Lars Nordstierna, som gett mig möjligheten att göra detta intressanta arbete. Jag vill tacka honom för att han har tagit sig tiden att hjälpa mig med rapporten såväl som beräkningar och NMR-analyser.

Jag vill även tacka EnviroStripp Chemicals AB som har bidragit med en intressant produkt att studera.

Abstract

There are three major routes for paint stripping: mechanical, physical and chemical. Chemical paint stripping is a gentler alternative to the material compared to mechanical and physical stripping.

In this Bachelor Thesis project, the bulk properties of a specific water-based paint stripping product from EnviroStripp Chemicals AB has been studied. The purpose was to gain understanding of how the components (organic solvent and additive) interact with each other, how these were distributed in the formulation and how this distribution affects the paint stripping efficacy of the product. The distribution of components was investigated using NMR diffusometry.

Calculations made with the gathered data from NMR-diffusometry showed that the additive prefers a micellar environment in the presence of the organic solvent. The additive also slightly increased the micellized fraction of the organic solvent. Furthermore, the studies indicated that this specific water-based paint stripping product has a tendency to make the bulk solution more waterlike, meaning that the organic solvent and additive are more bonded to the micelles than when distributed in the water environment, which reduced the stripping efficacy as it is the solvent distributed in the bulk solution that causes the paint to swell.

Sammanfattning

Metoder för färgborttagning delas in i tre kategorier: mekanisk, fysikalisk och kemisk. Behandling med mekaniska och fysikaliska metoder påverkar och minskar materialets toleranser. Den kemiska metoden, som löser upp eller låter färgen svällas och flingas, är ett mildare alternativ mot materialet jämfört med de andra metoderna.

I detta examensarbete studerades, på molekylär nivå, en specifik vattenbaserad färgborttagningsprodukt från EnviroStripp Chemicals AB. Syftet med arbetet var att få kvantitativ förståelse för hur komponenterna (lösningsmedel och additiv) interagerade med varandra, hur dessa fördelas, främst mellan micellära aggregat och resterande bulk i formuleringen. Syftet var även att studera om fördelningen kan korreleras till formuleringsprestanda med avseende på färgborttagningsförmåga. Distributionen av komponenterna undersöktes med hjälp av NMR-diffusometri.

Data erhållna från NMR-diffusometri användes vid beräkningar av komponenternas fördelning i formuleringen. Resultaten visade att additivet föredra micellär miljö i närvarande av det organiska lösningsmedlet. Additivet ökade även fraktionen inbunden till miceller för lösningsmedlet. Resultaten indikerade även en korrelation med produktprestandan där en högre fördelning av lösningsmedel i den kontinuerliga fasen, ger en snabbare svällning av färglagret och därmed snabbare färgborttagningshastighet.

Innehållsförteckning

| | |
|--|----|
| 1. Inledning..... | 1 |
| 1.1 Syfte och frågeställning..... | 2 |
| 2. Teori..... | 3 |
| 2.1 Tensider | 3 |
| 2.1.1 Micellbildning | 4 |
| 2.1.2 Solubilisering | 5 |
| 2.2 Diffusion..... | 5 |
| 2.2.1 NMR-spektroskopi | 6 |
| 2.2.2 Självdiffusionskoefficient | 6 |
| 3. Metod och material | 8 |
| 3.1 Provberedning..... | 8 |
| 3.2 Studier..... | 9 |
| 3.2.1 Studie 1 | 9 |
| 3.2.2 Studie 2 | 9 |
| 3.2.3 Studie 3 | 10 |
| 3.2.4 Studie 4 | 10 |
| 3.2.5 Studie 5 | 10 |
| 3.2.6 Studie 6 | 11 |
| 3.2.7 Låga koncentrationer | 11 |
| 3.3 Preparation inför NMR-analys..... | 12 |
| 4. Resultat och diskussion | 13 |
| 4.1 NMR-data | 13 |
| 4.2 Modellanpassning..... | 13 |
| 4.2.1 Självdiffusionskoefficienter | 14 |
| 4.2.2 Fördelningen av komponenter..... | 15 |
| 5. Slutsats | 18 |
| 6. Förslag på fortsatt arbete | 18 |
| 7. Referenser..... | 19 |

1. Inledning

Kostnader som beror på felaktigheter i industriella lackningsprocesserna är ett ständigt problem som uppkommer bland annat i fordonstillverkningen. Kvarvarande färgpartiklar eller slarvig rengöring är vanliga orsaker till felen [1]. Att kunna ta bort färg från fellackerade komponenter men också ackumulerad färg från allmän lackeringsutrustning utan att förstöra det underliggande materialet är således önskvärt.

Det finns tre huvudsakliga metoder för färgborttagning/avlackering: mekanisk, fysikalisk och kemisk. Den mekaniska metoden innefattar blästring, slipning eller trumling, medan i den fysikaliska metoden som t.ex. pyrolys används värme. Värmen som kan vara i form av infraröd strålning eller varmluft. Behandling med strålning är komplex, påverkar materialet samt minskar toleranser. De mekaniska bearbetningarna medför slitage och dammpartiklar som gör det svårt att rengöra alla ytor [2, 3, 4]. Den kemiska metoden är ett mildare alternativ mot materialet jämfört med de andra då den avlägsnar färgen genom att antingen lösa upp den eller låta färgen svällas och flingas [5, 6]. I industriella applikationer är svällning den mest föredragna metoden eftersom bindningen mellan färgen och substratet minskar då lösningsmedlet penetrerar mellan dessa, samt att det är enklare att återvinna färgborttagningsmedlet [7].

En produkt för färgborttagning består traditionellt sett av lösningsmedel tillsammans med ett samlösningsmedel och ett antal andra ämnen såsom olika additiv och förtjockningsmedel. Fram till för några år sedan betraktades diklormetan (DCM), även kallad metylenklorid, som ett utmärkt lösningsmedel för färgborttagning. Detta berodde på att metylenklorid har förmågan att snabbt tränga in i färgfilmerna på grund av sin lilla molekylstorlek. Nackdelen med den var att den är toxisk och cancerframkallande. Av miljö- och hälsoskäl slutade DCM att användas och andra alternativ som är mindre skadliga utvecklades [7, 8].

Nya kemiska färgborttagningsprodukter med låg toxicitet och som inte utgör något allvarligt hot mot miljö har nu blivit tillgängliga som en ersättning för DCM [8]. En ny sådan produktstyp som i många fall har bättre funktion än de tidigare lösningsmedelsbaserade är vattenbaserade produkter där tensider används för att göra lösningsmedlet och vatten blandbart. Tensider sänker gränsskiktspänningen mellan vätskan och materialet men även mellan vätskan och färgfilmen, vilket gör att färgen separeras från materialet eftersom bindningen mellan dessa sänks [6, 9]. Ett företag som erbjuder vattenbaserade produkter med goda miljöegenskaper är EnviroStripp Chemicals AB. De vattenbaserade produkterna är

vanligen av typen olja-i-vatten mikroemulsioner som innehåller vatten, tensider, organiskt lösningsmedel och additiv. Dessa mikroemulsioner gör det möjligt att minska mängden organiskt lösningsmedel som minskar miljöpåverkan men den stora mängden tensider som används bidrar till nya miljömässiga och ekonomiska kostnader. För att minimera dessa kostnader är det av intresse för företaget att minska koncentrationen av tensider och/eller lösningsmedlet på sina produkter samtidigt som prestandan kvarhålls eller ökas [10]. För att uppnå detta krävs det omfattande och grundläggande kunskaper om produkternas bulkegenskaper.

1.1 Syfte och frågeställning

Detta examenarbete är en fortsättning av två tidigare Master-projekt och ett kandidatprojekt vilka genomfördes år 2014, 2015 samt 2017. Det första arbetet utfördes av Kim Andersson där två färgborttagningsprodukter från EnviroStripp Chemicals AB studerades [10]. Den andra rapporten är skriven av Hanna V. L Andersson och Sara L. Carlsson som analyserade prestandan för ett av de två systemen från föregående projekt, både med och utan förändring i produktsammansättning [6]. Examensarbetet från 2017 är skriven av Magnus Jarl som undersökte en specifik färgborttagningsprodukt från EnviroStripp med syftet att få en förståelse för hur de olika komponenterna fördelas i formuleringen [11].

Syftet med det här arbetet är ökad förståelse på molekylär nivå av bulkegenskaperna för en specifik vattenbaserad färgborttagningsprodukt från EnviroStripp. Målet är att få kvantitativ förståelse för hur tensid, lösningsmedel och additiv interagerar med varandra samt korrelera resultatet med prestandan för två produktrecept som tidigare i Hanna V. L Andersson och Sara L. Carlsson mastersarbete utfördes 2015, har visat sig rendera olika färgborttagningsförmåga.

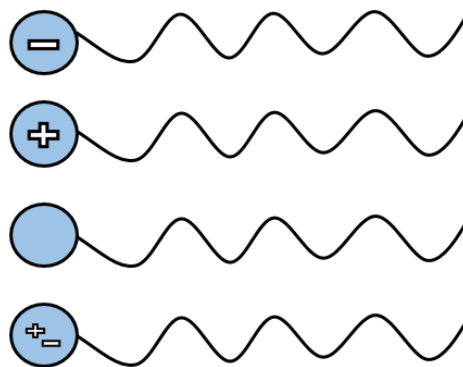
- Hur fördelas komponent (lösningsmedel, additiv) mellan micellära aggregat och resterande bulk i formuleringen?
- Kan fördelningen korreleras till formuleringens prestanda med avseende på färgborttagningsförmåga?

2. Teori

I följande avsnitt behandlas relevanta teorier för projektet. Först beskrivs egenskaperna för tensider och hur dessa kan självassocieras till miceller, därefter micellernas egenskaper och sist behandlas analysmetoderna.

2.1 Tensider

Tensider, även kallade ytaktiva ämnen, är amfifila molekyler som består av en polär eller jonisk (hydrofil) huvudgrupp och en opolär (hydrofob) svans, som oftast är en grenad eller rak kolvätekedja innehållande 8–18 kolatomer [12]. Tensider delas in i fyra olika kategorier: anjoniska med negativt laddad huvudgrupp, katjoniska med positivt laddad huvudgrupp, nonjoniska som saknar laddning på huvudgruppen och zwitterjoniska som har både en positiv och en negativ laddning på huvudgruppen [13]. Detta visas i figur 1.



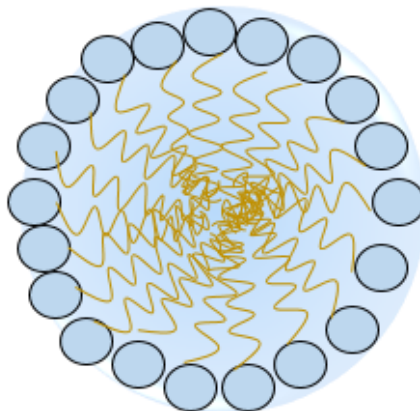
Figur 1. Tensiders kategorisering baserad på huvudgruppen

Tensider har egenskapen att adsorbera på gränssytor mellan två faser det molekylära gränssnittet ofta är termodynamiskt ofördelaktigt och den fria energin hög. Denna energi kan sänkas då tensider adsorberas till ytan där den hydrofila huvudgruppen placeras i den polära fasen samtidigt som den hydrofoba svansen placeras i den opolära fasen. Alla gränssytor täcks redan vid låga koncentrationer och dessutom kommer tensiden att börja bilda aggregat i lösningen som kallas miceller. Koncentration som tensider börjar självassocieras till miceller kallas den kritiska micellbildningskoncentration, CMC (*critical micelle concentration*), som är specifik för varje tensid. Ytspänning vid CMC är som lägst och med fortsatt tillförsel av tensider kommer fler miceller att bildas i lösningen, varav koncentrationen av de fria tensidmolekylerna, unimerer, kommer att vara konstant. Ett lågt värde för CMC innebär att

tensiden har en hög adsorption redan i låga koncentrationer och att de ogärna befinner sig som unimerer i lösningen [12, 13].

2.1.1 Micellbildning

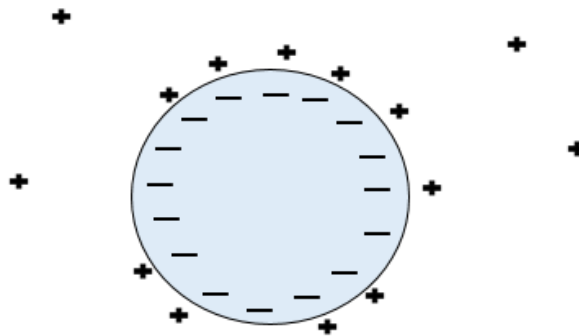
Som tidigare har nämnt, börjar micellbildningen vid CMC. Miceller består vanligtvis av ett antal tensider som är packade med den hydrofoba delen inåt för att minimera kontakten med vattnet. Den polära huvudgruppen kommer att orientera sig utåt i micellen, vilket gör att micellen helt saknar ytaktivitet. Tensider som packas på detta sätt kommer att bilda en micell med sfärisk struktur, se figur 2. Dock behöver det inte vanligtvis vara sfäriska, utan tensiden packas i den formen som antar vara den geometriskt mest lämpliga. Hur många tensidmolekyler som finns i en micell beror på tensidens struktur och geometri. Antalet tensider i en micell kallas aggregationstal [13]. Micellerna kan även svällas upp genom att ta upp opolära ämnen i sitt inre. Detta kommer att tas upp i nästa delavsnitt.



Figur 2. Schematisk bild av en sfärisk micell

Drivkraften för micellbildningen är balansen mellan två motverkande fenomen, varav den ena är strävan att avlägsna kontakten mellan vattnet och den opolära svansen, den andra är strävan efter en utspridning av motjoner i bulklösningen som missgynnar micellbildningen. Motjoner spelar därför en viktig roll för joniska tensider. Dessa motjoner finns runt ytan av micellen, se figur 3. Antalet motjoner runt micellen är mindre än antalet polära huvudgrupper på ytan. Motjonkompensationen på de flesta tensider är runt 60–80 %, vilket innebär att 20–40 % av huvudgrupper är utan motjon. Anledningen till varför det inte är 100 % motjonkompensation

runt micellen är för att det är entropimässigt ogynnsamt. Resterande motjoner finns i bulkfasen [13].



Figur 3. En micell som består av anjoniska tensider och som omges av 60–80 % motjoner på ytan och resterande motjoner befinner sig i bulkfasen.

2.1.2 Solubilisering

Opolära ämnen som inte är lösliga eller delvis lösliga i vatten kan tas upp i micellernas hydrofoba del vilket ökar ämnets löslighet. Denna process som ökar lösligheten i närvarande av miceller kallas solubilisering. Ämnet är inte löst i lösningsmedlet, som i detta fall är vatten, utan de är lösta i micellen. Lösligheten är därmed vanligtvis låg under CMC. Över CMC kommer lösligheten att snabbt öka, nästan linjärt med ökningen av tensidskoncentrationen. Var en solubiliserad förening befinner sig är olika för olika ämnen. Mättade kolväten kommer att lokaliseras i micellens kärna, medan aromatiska föreningar och alkohol med långa kedjor som själva uppvisar viss ytaktivitet, tenderar att orientera sig vid ytan på samma sätt som tensiden [14]. En del alkoholer kan uppträda både hydrofiliskt och en hydrofobiskt beroende på koncentrationer i vattnet [15]. Således, Beroende på vilken typ av ämne och i vilken koncentration kan fördelningen av dessa molekyler vara både i bulklösning och i micellerna.

2.2 Diffusion

Diffusion definieras som en spontan rörelse av atomer och molekyler mellan regioner där koncentrationsskillnaden existerar. Partiklar sprids från den högkoncentrerade regionen till den lägre för att jämna ut skillnaden. Diffusion kan även förekomma utan en koncentrationsskillnad vilket kallas självdiffusion och beror på molekylen termiska energi [16].

Självdiffusionen för tensiden förändras vid CMC där micellbildningen påbörjar eftersom miceller rör sig långsammare i en lösning än vad unimerer gör. Genom att mäta och studera tensidens självdiffusionskoefficient, kan informationen om de bildande miceller erhållas. Självdiffusionskoefficienter som är koncentrationsberoende kan bestämmas med en metodik som går under namnet NMR-diffusometri [17].

2.2.1 NMR-spektroskopi

Kärnmagnetisk resonansspektroskopi som förkortas NMR-spektroskopi är en teknik som används för karakterisering av molekyler struktur, undersökning av dynamiska processer och kvantitativa analyser. NMR utnyttjar magnetiska egenskaper hos vissa atomkärnor som har ett magnetiskt moment och mäts när atomkärnorna absorberar energi från ett specifikt radiofrekvensfält i ett statiskt magnetfält [18]. Värdet av diffusionskoefficienten är direkt relaterad till NMR-signalen enligt Stejskal- Tanner ekvationen:

$$I = I_0 \exp\left(-\gamma^2 \cdot g^2 \cdot \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D\right) \quad (\text{Ekv.1})$$

där I och I_0 är integralen av NMR-signalen vid gradientstyrka g respektive 0, γ är gyromagnetisk konstant för protonen, δ är gradientpulslängden, Δ är diffusionstiden och D är diffusionskoefficienten [19]

2.2.2 Självdiffusionskoefficient

Den observerade självdiffusionskoefficienten, D_{obs} , över CMC som mäts med NMR är ett medelvärde på diffusionen för fria unimerer och tensider i miceller eftersom utbytet för tensider mellan unimerer och miceller sker snabbare än den tidsskala då NMR-experimentet utförs. Med denna observerade koefficient kan självdiffusionskoefficienten för själva micellen, D_{mic} , fås genom ekvationen nedan:

$$D_{obs} = D_{mic} \cdot \left(1 - \frac{C_{uni}}{C_{surf}}\right) + D_{uni} \cdot \frac{C_{uni}}{C_{surf}} \quad (\text{Ekv.2})$$

där D_{obs} är den observerade självdiffusionskoefficienten, D_{uni} och D_{mic} är diffusionkoefficienten för de fria unimererna respektive micellen, C_{uni} koncentrationen för unimerer och C_{surf} är den totala tensidkoncentrationen [14, 17]. Hur snabbt en enhet diffunderar beror på storlek och form av enheten, friktionen samt olika hinder. Den

observerade koefficienten kan användas för beräkning av radie för sfäriska miceller med Stokes –Einsteins ekvation:

$$D = \frac{k_b \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (\text{Ekv.3})$$

där D är den observerade koefficienten, k_b Boltzmanns konstant, T är den absoluta temperaturen, η den dynamiska viskositeten och r är radien på den sfäriska micellen [20]. Värden på D för stora enheter som miceller enligt ekvationen ovan kommer därför att vara lägre jämfört med värden för de fria unimererna som är små molekyler.

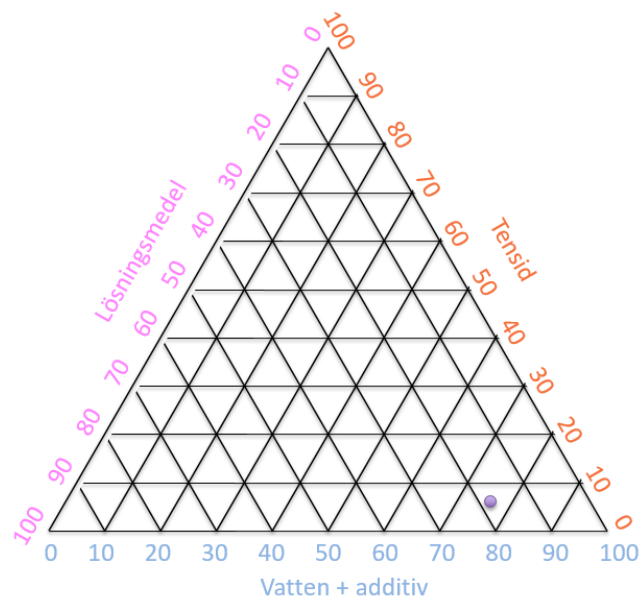
3. Metod och material

I följande avsnitt beskrivs förberedelserna och studie för alla prov som användes till projektet. En specifik produkt från EnviroStripp användes som en standard. För provberedning användes tillsammans med MilliQ-vatten, kemikalierna;

- SU- en anjonisk tensid
- AD1- en basisk organisk förening som additiv
- OS- organiskt lösningsmedel som är en aromatisk alkohol med låg vattenlöslighet
- OH- ett alkali för pH-justering

Produkten från EnviroStripp som användes bestod utom OH, av alla kemikalier ovan.

Produkten som studerades i Magnus Jarls och Andersson & Carlssons projekt innehållande en annan additiv, AD2 (en mindre basisk och liten organisk vattenlöslig förening), beaktades och jämfördes. Sammansättningen för produkten visas i en ternär fasdiagram i figur 4.



Figur 4. En ternär fasdiagram. Kompositionen för EnviroStripp's produkt är 6 vikt% tensid, 18,8 vikt% organiskt lösningsmedel och 75,2 vikt% vatten + additiv

3.1 Provberedning

Metoden som användes vid provberedningen byggde på den laborationsbeskrivningen som gjordes av Magnus Jarl [11]. Komponenterna vägdes i en glassvial och rördes om lätt skakningen tills det blandas. Provet granskas därefter om det var en enfasig lösning eller inte. Alla prover analyseras vid samma pH-värde som produktreferensen. 1M OH och en kalibrerad Metrohm 827 pH-labbmätare användes för pH-justeringen. Proverna analyserades sedan med hjälp av NMR spektroskopi.

3.2 Studier

54 prover med vikten 8 g vardera bereddes med varierande kompositioner enligt olika delstudier, som varje fokuserade på en specifik komponent i produkten från EnviroStripp. Åtta ytterligare prover gjordes med låga koncentrationer för varje komponent i MilliQ-vatten.

3.2.1 Studie 1

Den första studien fokuserades på att observera hur SU beter sig i olika koncentrationer i vatten. 11 prover som bereddes med koncentrationsintervallet 0,25 vikt% till 8 vikt% visas i tabell 1.

Tabell 1. Prover för studie 1 med ökande koncentration av SU.

| Provnummer | SU (vikt%) |
|------------|------------|
| 1 | 0,25 |
| 2 | 0,50 |
| 3 | 1,00 |
| 4 | 1,50 |
| 5 | 2,00 |
| 6 | 3,00 |
| 7 | 4,00 |
| 8 | 5,00 |
| 9 | 6,00 |
| 10 | 7,00 |
| 11 | 8,00 |

3.2.2 Studie 2

Denna studie innehöll 11 prover med ökande koncentration för SU från 0,25 vikt% till 8 vikt% med konstant förhållande mellan AD och vatten, som motsvarade produktreferensen. Detta fördelas enligt tabell 2.

Tabell 2. Prover för studie 2 med ökande koncentration av SU och motsvarande koncentration av AD.

| Provnummer | SU (vikt%) | AD (vikt%) |
|------------|------------|------------|
| 12 | 0,25 | 14,58 |
| 13 | 0,50 | 14,54 |
| 14 | 1,00 | 14,47 |
| 15 | 1,50 | 14,40 |
| 16 | 2,00 | 14,32 |
| 17 | 3,00 | 14,18 |
| 18 | 4,00 | 14,03 |
| 19 | 5,00 | 13,89 |
| 20 | 6,00 | 13,74 |
| 21 | 7,00 | 13,59 |
| 22 | 8,00 | 13,45 |

3.2.3 Studie 3

Studie 3 utfördes på liknade sätt som den föregående studien. Förhållande mellan SU och vatten hölls konstant samtidigt som koncentrationen för AD ökades. Åtta prover med koncentrationen i intervallet 1–15 vikt% AD visas i tabell 3. I denna studie behövdes ingen tillsättning av OH alkali eftersom pH-värden för proverna var antingen samma eller något högre än standarden.

Tabell 3. Prover för studie 3 med ökande koncentration av AD och motsvarande koncentration av SU.

| Provnummer | AD (vikt%) | SU (vikt%) |
|------------|------------|------------|
| 23 | 1,00 | 8,46 |
| 24 | 3,00 | 8,29 |
| 25 | 5,00 | 8,12 |
| 26 | 7,00 | 7,95 |
| 27 | 9,00 | 7,78 |
| 28 | 11,00 | 7,61 |
| 29 | 13,00 | 7,44 |
| 30 | 15,00 | 7,26 |

3.2.4 Studie 4

Denna studie utfördes på liknade sätt som för studie 2 och 3. Åtta prover med konstant förhållande mellan SU och vatten samt ökande koncentration av OS i intervallet 3–20 vikt%. Detta illustreras i tabell 4.

Tabell 4. Prover för studie 4 med ökande koncentration av OS och motsvarande koncentration av SU.

| Provnummer | OS (vikt%) | SU (vikt%) |
|------------|------------|------------|
| 31 | 3,00 | 8,29 |
| 32 | 6,00 | 8,03 |
| 33 | 9,00 | 7,78 |
| 34 | 12,00 | 7,52 |
| 35 | 14,00 | 7,35 |
| 36 | 16,00 | 7,18 |
| 37 | 18,00 | 7,01 |
| 38 | 20,00 | 6,84 |

3.2.5 Studie 5

I studie 5 bereddades åtta prover med alla fyra komponenter, där förhållande mellan SU, AD och vatten hölls konstant. Koncentrationen för OS varierades i intervallet 3–20 vikt% som illustreras i tabell 5.

Tabell 5. Prover för studie 5 med varierande koncentrationer av OS och motsvarande koncentration av SU och AD med konstant förhållande.

| Provnummer | OS (vikt%) | SU (vikt%) | AD (vikt%) |
|------------|------------|------------|------------|
| 39 | 3,00 | 7,17 | 13,13 |
| 40 | 6,00 | 6,95 | 12,72 |
| 41 | 9,00 | 6,72 | 12,32 |
| 42 | 12,00 | 6,50 | 11,91 |
| 43 | 14,00 | 6,36 | 11,64 |
| 44 | 16,00 | 6,21 | 11,37 |
| 45 | 18,00 | 6,06 | 11,10 |
| 46 | 20,00 | 5,91 | 10,83 |

3.2.6 Studie 6

Denna studie genomfördes på liknade sätt som för studie 5. Här var förhållandet mellan SU, OS och vatten konstant medan koncentration för AD varierades mellan 1 vikt% och 15 vikt%. Fördelningen visas i tabell 6.

Tabell 6. Prover för studie 6 med varierande koncentration av AD och motsvarande koncentration av SU och OS med konstant förhållande.

| Provnummer | AD (vikt%) | SU (vikt%) | OS (vikt%) |
|------------|------------|------------|------------|
| 47 | 1,00 | 6,67 | 20,91 |
| 48 | 3,00 | 6,54 | 20,49 |
| 49 | 5,00 | 6,40 | 20,07 |
| 50 | 7,00 | 6,27 | 19,64 |
| 51 | 9,00 | 6,13 | 19,22 |
| 52 | 11,00 | 6,00 | 18,80 |
| 53 | 13,00 | 5,87 | 18,38 |
| 54 | 15,00 | 5,73 | 17,96 |

3.2.7 Låga koncentrationer

Låga koncentrationer av SU gjordes redan i studie 1 (prov 1, 2 och 3), men ytterligare två prover bereddes med 0,5 vikt% och 1 vikt% i MilliQ-vatten. Dessa koncentrationer är under CMC som är ungefär 2,3 vikt% [6]. Detta utfördes för att kunna studera diffusionskoefficienten för unimerer samt viskositetseffekter.

Koncentrationen för additivet varierades mellan viktprocenten 0,5, som var mindre än den lägsta koncentrationen i studie 3, och 4,5 som motsvarade viktprocenten i EnviroStrips produkt som Andersson & Carlsson studerades. Koncentrationen av SO varierades mellan 0,5 och 2 vikt% eftersom den inte var lösligt i vatten i större mängder utan de andra komponenterna. Sammansättningen för proverna visas i tabell 7.

Tabell 7. Provernas sammansättning vid låga koncentrationer

| Provnummer | SU (vikt%) | AD (vikt%) | OS (vikt%) |
|------------|------------|------------|------------|
| 55 | 0,50 | - | - |
| 56 | 1,00 | - | - |
| 57 | - | 0,50 | - |
| 58 | - | 2,00 | - |
| 59 | - | 4,50 | - |
| 60 | - | - | 0,50 |
| 61 | - | - | 1,00 |
| 62 | - | - | 2,00 |

3.3 Preparation inför NMR-analys

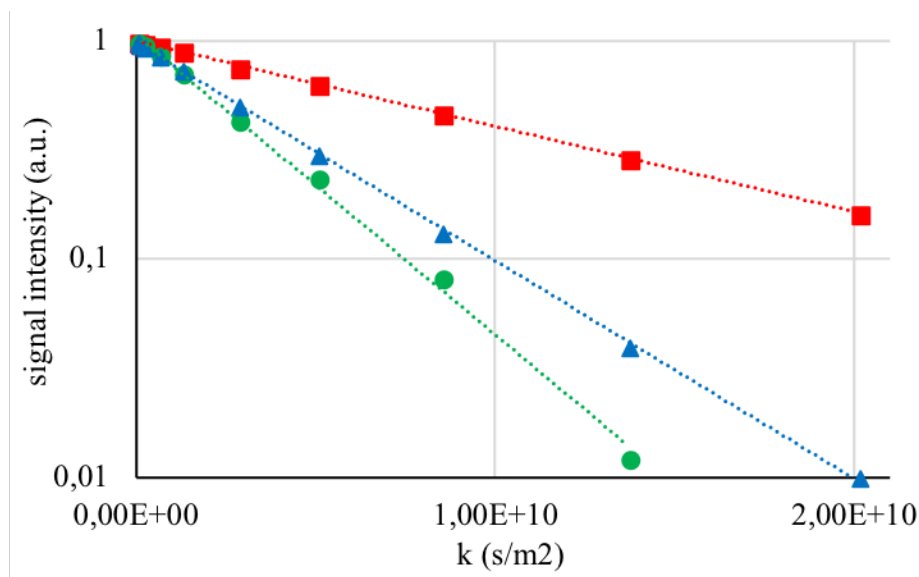
Deutererad dimetylsulfoxid-d₆ (DMSO), även kallad DMSO-d₆, användes för så kallad låsningsmaterial vid NMR-analys. Eftersom DMSO inte fick blandas med provlösningarna, preparerades lösningsmedlet i kapillärer. Kapillärens ända förslöts med en gasbrännare för att sedan fyllas med ca 100 µl DMSO-d₆ och sist förslöts hela kapillären. En liten mängd av varje prov pipetterades till NMR-tuber med de förslutande kapillärerna placerade inuti röret. Samtliga prover analyserades med NMR spektroskopi på samma sätt som beskrivet av Magnus Jarl [11].

4. Resultat och diskussion

I följande avsnitt kommer resultaten att presenteras och diskuteras. Först presenteras data från NMR-analyser som gav de observerade självdiffusionskoefficienterna för samtliga komponenter, därefter används dessa värden vid beräkning av fördelningen för komponenterna mellan micellära aggregat och bulklösningen. Sist diskuteras hur denna fördelning som fås kan korrelera till produktens prestationsförmåga.

4.1 NMR-data

Vid beräkning av diffusionskoefficienterna för SU, AD och OS, anpassades de erhållna NMR-data för samtliga prover enligt Ekv.1 som illustreras med ett exempel i Figur 5.



Figur 5. Anpassning av NMR-data där lutningen ger den observerade diffusionskoefficienten för SU(röd), AD(grön) och OS(blå).

4.2 Modellanpassning

I detta avsnitt beskrivs en mer utvecklad ekvation av Ekv. 2 med hänsyn till andra parametrar.

Diffusionsvärden för $c_{SU} < CMC$ ges av

$$D_i^{obs} = D_i^{uni}$$

där

$$D_i^{uni} = D_{i,0}^{uni} \frac{1}{f(\eta)}$$

Diffusionsvärden för $c_{SU} > CMC$ ges av

$$D_i^{obs} = p_i^{uni} D_i^{uni} + (1 - p_i^{uni}) D^{mic}$$

där

$$D_i^{uni} = D_{i,0}^{uni} \frac{1}{f(\eta)} \cdot \frac{1}{1 + \Phi/2}$$

$$D^{mic} = D_0^{mic} \frac{1}{f(\eta)} \cdot (1 - k\Phi)$$

$$p_i^{uni} = \frac{c_i^{uni}}{c_i}$$

$$f(\eta) = 1 + \sum_i a_i c_i^{uni}$$

$$\Phi = \sum_i (c_i - c_i^{uni}) V_i^{micelliserad\ molekyl} \quad (\text{Ekv.4})$$

I ekvationerna ovan anger Φ den diffusiva obstruktionsgraden av volymen som upptas av blockerande miceller där de inneboende substanserna har en viss volym [17, 21, 22]. Värdet $k=2.2$ anges i litteraturen för laddade tensider [23]. Termen $f(\eta)$ motsvarar den viskositetseffekt som ingående unimera substanserna ger jämfört med vatten och där a_i beräknas från studier under CMC för respektive substans.

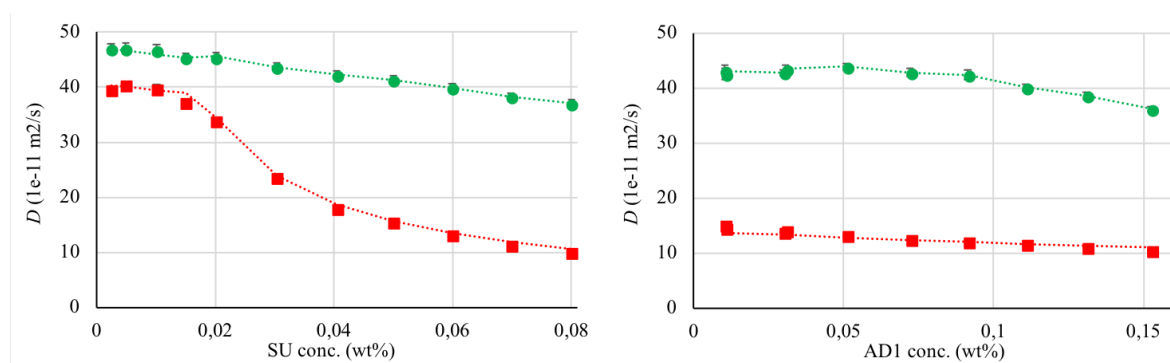
Då koncentrationen av SU är konstant och har värdet CMC för tensidkoncentrationer över CMC är det endast de fria unimera halterna AD och OS som är obekanta. För att minimera modellberoendet har därför AD^{uni} -värdena beräknats för varje prov genom en global anpassning av ekvationerna ovan. Samtidigt har OS^{uni} -värdena beräknats genom att anta en fördelningskoefficient för OS mellan micellär miljö respektive vattenmiljö. Den globala anpassningen har gjorts på var och en för följande fyra olika system:

- SU, AD1
- SU; AD2
- SU, AD1, OS
- SU, AD2, OS

4.2.1 Självdiffusionskoefficienter

I figur 6 visas resultaten för de observerade självdiffusionskoefficienterna för studie 2 (graf till vänster) med ökande koncentration av SU och konstant förhållande mellan vatten och

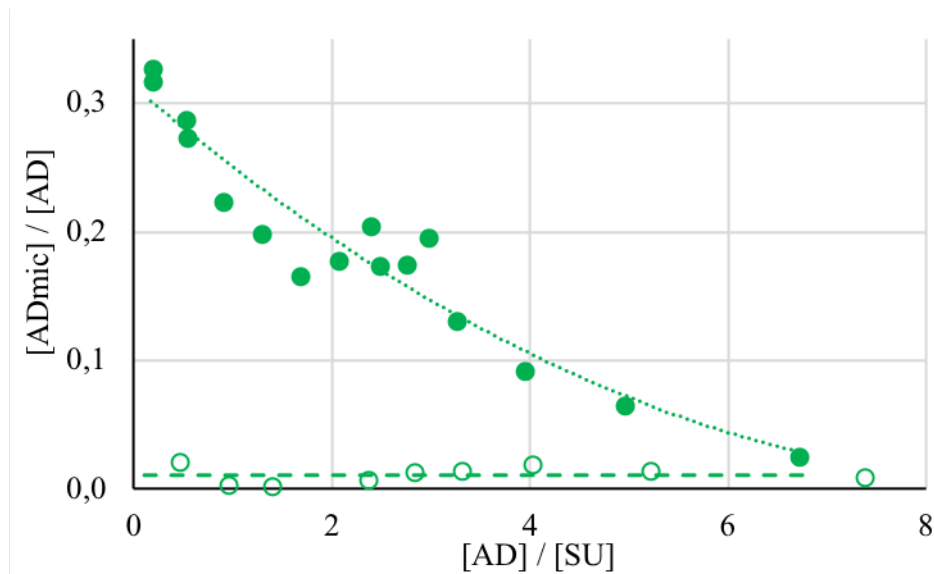
AD1, samt för studie 3 (graf till höger) där koncentrationen av AD1 varierade med konstant SU/vatten-förhållande. De röda och gröna datapunkterna är experimentella diffusionskoefficienter för SU respektive AD1 och den röda och gröna linjen representerar de beräknade värden genom modellanpassning för respektive komponent. Som kan ses i graferna, de modellanpassande linjerna följer de experimentella diffusionskoefficienterna för respektive komponent. Till skillnad från den mer enkla modellen i Magnus Jarls arbete [11], har viskositetseffekter och micellobstruktion inkluderats här. Värden under CMC påverkas endast av viskositet och ger därmed självdiffusionskoefficienter för de fria unimerna för SU respektive AD1. Detta kan antas eftersom micellbildning sker över CMC som kan ses i figuren. Värden över CMC som minskar med ökande koncentration av SU beror på micellbildningen. Trots att den unimera halten AD1 anses okänd för varje enskild koncentration, kan den beräknas genom en global anpassning där både studie 2 och 3 inkluderas samt observerade data för både SU och AD1. Vi erhåller med andra ord både unimer respektive micellbunden fraktion av AD1 för varje prov.



Figur 6. Resultaten för anpassning av studie 2 (vänster) och studie 3 (höger). Datapunkter är experimentella diffusionskoefficienter och linjer är beräknade värden genom modellanpassning, röd för SU och grön för AD.

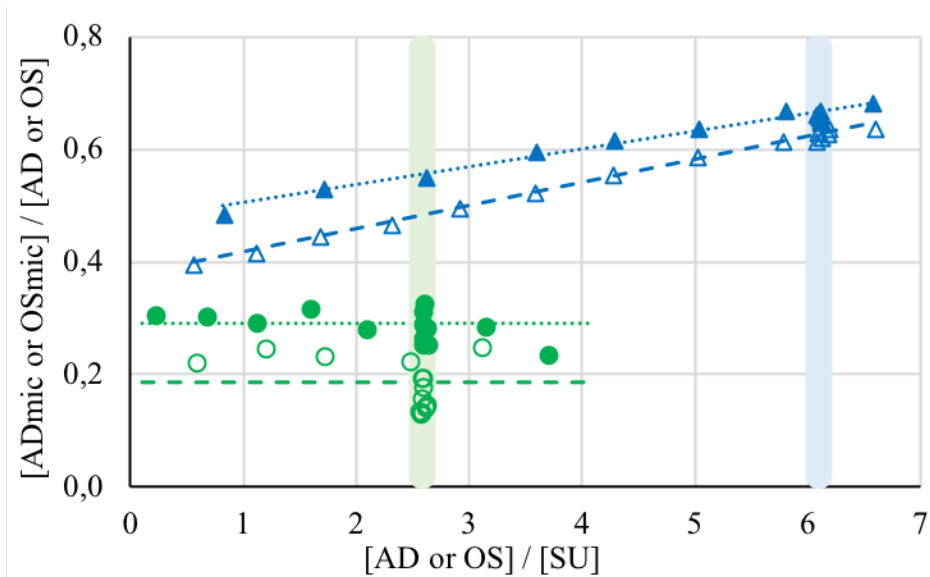
4.2.2 Fördelningen av komponenter

Genom att använda Ekv.4 och antagande från föregående avsnitt, kan beräkning av den unimera respektive micellbundna fraktionen av AD göras. I figur 7 visas fraktionen micellbunden AD mot molförhållandet av totalhalten AD över SU. Fyllda gröna cirklar är datapunkter för AD1 och grönvita cirklar motsvarar AD2. Datapunkterna anger alla de prover innehållande AD och SU för koncentrationer över CMC. Figuren indikerar en tydlig skillnad mellan de två additiven. AD1 binder till viss del, med avtagande trend vid ökad halt, in till micellen. Detta resultat står i kontrast till AD2 som uppvisar försumbar inbindning vid samtliga koncentrationer.



Figur 7. Beräknade fraktion micellär AD mot molära totalhalt AD över SU, där AD1 är i grönt och AD2 i grönvitt.

Systemet för AD och SU med närvarande av OS beräknades på motsvarande sätt som ovan. Detta illustreras i figur 8 där AD1 är i full grönt, AD2 i grönvita cirklar, OS i närvarande av AD1 i fullt blått och OS i närvarande av AD2 är i vitblåa trianglar. Det gröna, respektive, blå vertikala området anger komponenternas molära förhållande i referensprodukten. I jämförelse med figur 7, fås en annorlunda inbindning av både AD1 och AD2 vid närvarande av OS. Här fås en mer konstant trend för AD1 som indikerar att fraktionen inbundet till miceller är runt 20-30 % medan den fraktionen för AD2 har ökat från att inte alls var bundet till ca 20 % inbunden till miceller. Detta antyder att båda additiven föredrar micellära miljö i närvarande av OS jämfört med utan den. Som även kan ses i figuren, ökas fraktionen micellär OS vid ökning av halten OS, vilket är en följd av att dess fördelningskoefficient mellan vatten och micellär miljö. Det mest intressanta med resultaten är att systemet med AD1 har högre fraktion inbundet till miceller än för AD2, både med och utan OS, samt att OS verkar ha något högre inbindning i närvaro av AD1 jämfört med AD2. Den slutsats som kan tas här är att det finns tendens att systemet med AD1 sträva efter att göra den kontinuerliga vattenmiljön runt micellerna mer vattenlik än systemet med AD2, vilket sänker hastigheten för färgborttagningsförmågan då det är lösningsmedlet i bulklösningen som gör att färgen sväller upp i det initiala steget av färgborttagning.



Figur 8. Beräknade fraktionen micellär AD samt OS mot molära förhållande av totalhalt AD samt Os över SU, där AD1 är i fult grönt, AD2 i vitgröna cirklar, OS i närvarande av AD1 i fullt blå samt OS i närvarande av AD2 är i blåvita trianglar.

5. Slutsats

Syftet med arbetet var att få molekylär förståelse av bulkegenskaper för en specifik vattenbaserad färgborttagningsprodukt från EnviroStripp. Målet var att undersöka och beräkna fördelningen mellan miceller som formas av att tensider självassocieras och bulklösningen för komponenterna AD som en additiv och OS som är ett organiskt lösningsmedel. Målet var även att undersöka om den fördelning som fås kan korreleras till formuleringens prestanda med avseende på färgborttagningsförmåga. Den specifika produkten med AD1 som studeras i detta projekt jämfördes med en produkt med bättre prestanda innehållande AD2 som tidigare har studerats av Magnus Jarl och Hanna V. L. Andersson & Sara L. Carlsson. Distributionen av komponenterna undersöktes med hjälp av NMR-diffusometri.

Resultaten gav en tydlig indikation att AD1 binder in mer till micellen än vad AD2 gör. Dessutom ökar inbindningen markant i närvaro av lösningsmedlet OS. Ytterligare en slutsats var att systemet med AD1 något ökar inbindningen av OS till micellerna. Hypotesen är att färgborttagningsmekanismen inleds med att den kontinuerliga lösningen sväller upp färglagret vilket sedan följs av själva färgborttagningen med tensidernas verkan. Enligt denna hypotes uppvisar den här studiens resultat en korrelation med produktprestanda på så sätt att ju högre fraktion lösningsmedel som föreligger i den kontinuerliga fasen (dvs inte i micellerna) desto snabbare sker svällningen av färglagret och därmed färgborttagningshastigheten. Tidigare studie av Hanna V. L. Andersson & Sara L. Carlsson har visat att AD2 ger snabbare färgborttagningshastighet än AD1.

6. Förslag på fortsatt arbete

Det finns en viss osäkerhet med resultaten på grund av modellberoendet. För att kunna säkerställa resultaten i figurerna 7-8 krävs en separat studie för bestämning av D_{mic} . Genom att addera en liten mängd väldigt hydrofob ämne till systemet kan D_{mic} bestämmas och på så sätt minskar modellberoendet vid beräkning av AD_{uni} och OS_{uni} .

Det skulle även vara av intresse att ytterligare undersöka ett system där lösningsmedlet och additivet helt är fördelade till bulklösningen. På så sätt skulle hypotesen bekräftas om att ju högre fraktion lösningsmedel som föreligger i bulklösningen desto snabbare färgborttagningshastighet.

7. Referenser

| | |
|------|---|
| [1] | EnviroStripp Chemicals AB. ”Omarbeten”, [Internet]. Tillgänglig från: http://www.envirostripp.se/Omarbeten.php . [Hämtad 2 maj 2018]. |
| [2] | EnviroStripp Chemicals AB. ”Allmänt om rengöring”, [Internet]. Tillgänglig från: http://www.envirostripp.se/Allmant-om-rengorning.php . [Hämtad 2 maj 2018]. |
| [3] | Dave. ”Infrared Paint Remover: V2, Makezine”, [Internet]. Tillgänglig från: http://makezine.com/projects/infrared-paint-remover-v2/ . [Hämtad 2 maj 2018]. |
| [4] | Bose, G. K. & Chatterjee, A. ”Selection of optimal parameters during paint stripping of crca steel using pulsed ytterbium fiber laser”, <i>Journal of Manufacturing Technology Research</i> , vol. 5, no.1/2, 2013, s. 55-73, [Internet]. Tillgänglig från: https://searchproquestcom.proxy.lib.chalmers.se/docview/1626845133/fulltext/2833F1403F34203PQ/1?accountid=10041 . [Hämtad 2 maj 2018] |
| [5] | Baglioni, P., Berti, D., Bonini, M., Carretti, E., Dei, L., Fratini, E., Giorgi, R. “Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage,” <i>Advances in Colloid and Interface Science</i> , vol. 205, mars 2014 s. 361-371, [Internet]. Tillgänglig från: https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.09.008 . [Hämtad 3 maj 2018]. |
| [6] | Andesson, H., Carlsson, S. ”Chemical Systems Used in Specialty Cleaning Formulae; Understanding of Bulk Properties for Enhanced Chemical Paint Stripping”, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg; 2015. |
| [7] | Wollbrinck, T. “The Composition of Proprietary Paint Strippers,” <i>Journal of the American Institute for Conservation</i> , vol. 32, nr. 1, vår 1993, s. 43-57, [Internet]. Tillgänglig från: http://www.jstor.org/stable/3179651 . [Hämtad 3 maj 2018]. |
| [8] | Hans, H.B. ”Paint stripping with nontoxic chemicals”, <i>Metal Finishing</i> , vol. 93, no. 4, april 1995, s.34-35, 37-38, [Internet]. Tillgänglig från: https://doi.org/10.1016/0026-0576(95)95844-7 . [Hämtad 8 maj 2018]. |
| [9] | Rosen, Milton J. “Wetting and its modification by surfactants,” i <i>Surfactants and interfacial phenomena</i> [e-bok]. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2004 [Hämtad 11 maj 2018]. s. 243-276. Tillgänglig från: https://ebookcentral.proquest.com/lib/chalmers/detail.action?docID=214305 . |
| [10] | Andersson, K. “Modification of Microemulsion Systems used in Specialty Cleaning Formulae”, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg; 2014. |
| [11] | Jarl, M. ”Understanding of Bulk Properties Using NMR Diffusometry; Chemical Systems Intended of Specialty Cleanig Formulae”, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg; 2017. |
| [12] | Tadros, T.F. ” An Introduction to Surfactants” [e-bok]. Berlin, Bosto: DE GRUYTER; 2014[Hämtad 18 maj 2018]. s.1-50. Tillgänglig från: https://www-degruyter-com.proxy.lib.chalmers.se/view/books/9783110312133/9783110312133.1/9783110312133.1.xml . |
| [13] | Holmberg, K. ”Yt-och kolloidkemi”, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg; 2007. |

| | |
|------|--|
| [14] | Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B. "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution". Andra upplagan. John Wiley & Sons, Ltd; 2003. |
| [15] | Førland, G.M., Samseth, J., Gjerde, M.I., Høiland, H., Jensen, A. Ø. och Mortensen, K. "Influence of Alcohol on the Behavior of Sodium Dodecylsulfate Micelles," i Journal of Colloid and Interface Science, vol. 203, nr. 2, 15 July 1998, s. 328-334, [Internet]. Tillgänglig från: https://ac-els-cdn-com.proxy.lib.chalmers.se/S0021979798955394/1-s2.0-S0021979798955394-main.pdf?tid=67f464d6-9d74-4793-beef-4b123e3a010c&acdnt=1526667390_d6deb58ebae39c3167dbc7654f065ced . [Hämtad 3 maj 2018]. |
| [16] | Britannica Academic. "Diffusion," [Internet]. Tillgänglig från: https://academic-eb-com.proxy.lib.chalmers.se/levels/collegiate/article/diffusion/30421 . [Hämtad 18 maj 2018]. |
| [17] | Söderman, O., Stilbs, P., Price, W.S. "NMR Studies of Surfactants" i Concepts in Magnetic Resonance Part A, vol 23A, nr 2, 2004, s. 121-135, [Internet]. Tillgänglig från: https://onlinelibrary-wiley-com.proxy.lib.chalmers.se/doi/epdf/10.1002/cmr.a.20022 . [Hämtad 18 maj 2018]. |
| [18] | Larive, C.K. "Nuclear Magnetic resonance (NMR)", i AccessScience. Tillgänglig från: https://www-accessscience-com.proxy.lib.chalmers.se/content/nuclear-magnetic-resonance-nmr/459000 . [Hämtad 18 maj 2018] |
| [19] | Röding M, Nydén M. "Stejskal-tanner equation for three asymmetrical gradient pulse shapes used in diffusion NMR: Stejskal-Tanner Equation for Three Pulse Shapes" i Concepts in Magnetic Resonance Part A. 2015;44(3):133-7 |
| [20] | Schaschke, C. "Stokes-Einstein equation" i A Dictionary of Chemical Engineering. Oxford University Press, 2014. Tillgänglig från: http://www.oxfordreference.com.proxy.lib.chalmers.se/view/10.1093/acref/9780199651450.001.0001/acref-9780199651450-e-2777 . [Hämtad 18 maj 2018]. |
| [21] | Nilsson, F.; Söderman, O. "Langmuir", 1996 , <i>12</i> , 902. |
| [22] | Nilsson, P. G.; Lindman, B. <i>J. Phys. Chem.</i> , 1983 , <i>87</i> , 4756. |
| [23] | Holmberg K, Shah DO, Schwuger MJ. "Handbook of applied surface and colloid chemistry", Vol. 2. Chichester: Wiley; 2002 |