

EDWIN MAKAREWICZ<sup>\*)</sup>, KRZYSZTOF UZIAŁŁO, KRZYSZTOF JAŃCZAKAkademia Techniczno-Rolnicza  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

## Wpływ rozcieńczalników na stabilność dyspersji wodnych plastizolu poli(chlorku winylu)

**Streszczenie** — Przedstawiono badania sedymentacyjne, wiskozymetryczne i reologiczne dyspersji wodnych plastizoli PVC z trzema różnymi plastyfikatorami stabilizowane oksyetylenowanym nasyconym alkoholem tłuszczowym („Rokanol Ł 18”), do których wprowadzono określone ilości rozcieńczalników organicznych. Jako plastyfikatorów użyto ftalanu dibutyloвого, ftalanu di(2-etyloheksylowego) i sebacynianu dibutyloвого, a jako rozcieńczalników: ksylenu, octanu *n*-butyloвого, butanolu i cykloheksanonu. W stanie równowagi sedymentacyjnej następuje rozdział wodnego układu dyspersyjnego plastizolu PVC na trzy fazy. Warstwę górną stanowi faza spienionego plastizolu PVC, warstwę środkową faza stabilna dyspersji wodnej plastizolu PVC, a warstwę dolną faza homogenicznego osadu plastizolu PVC. Badano fazę stabilną dyspersji wodnej. Określano wydajność dyspergowania plastizolu PVC ( $W_d$ ), graniczną liczbę lepkościową ( $GLL_{dysp}$ ) plastizolu PVC w dyspersji wodnej oraz wykonano badania reologiczne.  $GLL_{dysp}$  obliczona na podstawie równania Hugginsa pozwala ocenić wielkość cząstek plastizolu PVC. Badania reologiczne służyły wyznaczeniu z krzywej płynięcia lepkości maksymalnej ( $\eta_0$ ) i parametru pseudoplastyczności ( $n$ ). Korzystając z równania Arrheniusa-Guzmana obliczano energię aktywacji lepkiego płynięcia ( $E_\eta$ ). Uzyskane wyniki wykazały istotny wpływ na procesy agregacji cząstek rodzaju i ilości wprowadzonego do dyspersji wodnej plastizolu PVC rozcieńczalnika. Odmienne sposoby agregacji cząstek powoduje zmiany wydajności dyspergowania wymiarów cząstek i parametrów reologicznych układu. Stwierdzono, że najkorzystniejszy pod względem zastosowań praktycznych dyspersji jest dodatek rozcieńczalnika w ilości 0,8 mmola/g plastizolu. Mechanizm przebiegających zjawisk wyjaśniono analizując wartości współczynników mieszalności poszczególnych składników dyspersji wodnej.

**Słowa kluczowe:** plastizol PVC, dyspersja wodna, rozcieńczalnik, sedymentacja, wiskozymetria, parametry reologiczne.

### INFLUENCE OF DILUENT AND SOLVENT ON THE STABILITY OF AQUEOUS DISPERSIONS OF POLY(VINYL CHLORIDE) PLASTISOLS

**Summary** — Sedimentation, viscometric and rheological investigations of aqueous dispersions of PVC plastisols were presented. These plastisols contained three various plasticizers and were stabilized with ethoxylated saturated fatty acid („Rokanol Ł 18”). Some amounts of organic diluents and solvent were introduced into the dispersions. The following plasticizers were used: dibutyl phthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate and dibutyl sebacate. Xylene, *n*-butyl acetate, and butanol were used as diluents and cyclohexanone was used as a solvent. At the sedimentation equilibrium state aqueous dispersion of PVC plastisol was separated into three phases. The upper phase consisted of foamed PVC plastisol, the middle one was stable phase of PVC plastisol aqueous dispersion while the lower one consisted of homogeneous deposit of PVC plastisol. The middle phase was the subject of our investigations. PVC plastisol dispergation efficiency ( $W_d$ ) and limiting viscosity number ( $GLL$ ) of PVC plastisol were determined and rheological investigations were done.  $GLL$  calculated from Huggins equation let evaluate the particle size of PVC plastisol. Rheological tests allowed determining maximal viscosity and pseudoplastic factor from flow curve, using the modified Ostwald de Wael equation. Activation energy of viscous flow was calculated from Arrhenius-Guzman equation. The results obtained showed significant effects of the type and amount of diluent and solvent, introduced into PVC plastisol aqueous dispersion, on the process of particles' aggregation. Different way of particles' aggregation causes changes in dispergation efficiency, particle size and rheological parameters of the system. It was found that the most advantageous, from the practical application point of view, is an addition of a diluent or solvent in an amount of 0.0008 mole/g of plastisol. The mechanisms of the

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: makar@utp.edu.pl

phenomena proceeding were explained by analysis of the values of miscibility coefficients of aqueous dispersion particular components.

**Key words:** PVC plastisol, aqueous dispersion, diluent, sedimentation, viscometry, rheological parameters.

Stabilne polimeryczne układy dyspersyjne zawierające rozproszoną fazę stałą mają duże znaczenie techniczne. Plastizole poli(chlorku winylu) (PVC) są dyspersjami plastotwórczego proszkowego polimeru w mieszaninie plastyfikatorów, modyfikatorów i innych dodatków. Należą one do nowoczesnych materiałów powłokowych nie wymagających przekształcenia polimeru w roztwór lakierowy. Powłoki ochronne otrzymane z plastizoli PVC lub jego kompozycji, charakteryzują się dużą odpornością na urazy mechaniczne i agresywne środowiska chemiczne [1—6].

Podstawowym następstwem wysokiej dyspersyjności i wysokiego stężenia cząstek plastizolu PVC w środowisku dyspersyjnym jest obniżenie stabilności układu w wyniku samoczynnie przebiegających procesów tworzenia się z łączących się cząstek fazy rozproszonej termodynamicznie stabilnych przestrzennych struktur wewnętrznych. Powstawanie struktur wewnętrznych istotnie wpływa na stabilność sedymentacyjną i właściwości reologiczne układu dyspersyjnego [7—14].

Cechą charakterystyczną stężonych układów dyspersyjnych jest znaczne rozwinięcie powierzchni cząstek. Struktura wewnętrzna powstaje samorzutnie w wyniku procesów dążących do zmniejszania energii Gibbsa i wzrostu entropii układu. Typ struktury jest określony przez rodzaj oddziaływań występujących między cząstkami, określanymi jako atomowe, międzyfazowe i koagulacyjne. Oddziaływania atomowe cząstek są związane z występowaniem sił przyciągania Van der Waalsa. Oddziaływania międzyfazowe cząstek odbywają się poprzez cienkie warstewki środowiska dyspersyjnego i odpowiada im minimalna wartość energii Gibbsa. W miarę zwiększania stężenia fazy dyspersyjnej liczba kontaktów oddziałujących ze sobą cząstek i wytrzymałość utworzonej sieci wiązań wzrasta. Zgodnie z teorią łączenia się cząstek, wzór na siłę łączenia się cząstek sferycznych podczas kondensacji przyjmuje następującą postać [15, 16]:

$$F_c = 2\pi \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2} (2\sigma_{13} - \sigma_{12}) \quad (1)$$

gdzie:  $r_1, r_2$  — promienie kontaktujących się cząstek,  $\sigma_{13}$  — napięcie międzyfazowe na granicy faz cząstek stałych i cieczy (środowiska dyspersyjnego),  $\sigma_{12}$  — napięcie międzyfazowe na granicy kontaktujących się ciał stałych.

W przypadku, gdy  $r_1 = r_2 = r$  otrzymujemy:

$$F_c = \pi \cdot r \cdot (2\sigma_{13} - \sigma_{12}) = \pi \cdot r \Delta\sigma \quad (2)$$

Energię ( $E$ ) i siłę złączenia ( $F_c$ ) cząstek sferycznych można obliczyć z przedstawionych poniżej wzorów [16]:

$$E = -A \cdot r / 12H \quad (3)$$

$$F_c = A \cdot r / 12H^2 \quad (4)$$

gdzie:  $A$  — stała Hamakera charakteryzująca oddziaływania międzycząsteczkowe ciał skondensowanych,  $r$  — promień cząstki,  $H$  — odległość między cząstkami.

Doświadczalnie stwierdzono, że w przypadku małych odległości przyciąganie międzycząsteczkowe jest równe  $F_c = A/H^2$  a w przypadku dużych odległości  $F_c = B/H^3$  [15]. Otrzymane dane są zgodne z teorią Lifszica, która uwzględnia występowanie elektromagnetycznego hamowania sił dyspersyjnych. Zgodnie z tą teorią otrzymujemy [15, 16]:

$$E = -\pi \cdot B \cdot r / 3H^2 \quad (5)$$

$$F_c = 2\pi \cdot B \cdot r / 3H^3 \quad (6)$$

W przedstawionych wyrażeniach stała  $B$  dotyczy oddziaływań cząstek z uwzględnieniem ich elektromagnetycznego hamowania. Podane przez autorów obliczenia wskazują na to, że siła oddziaływań koagulacyjnych ciał stałych w środowisku ciekłym jest rzędu  $F_c \approx 10^{-8}$ — $10^{-12}$  N, natomiast w przypadku bezpośredniego kontaktu atomowego cząstek ciała stałego wynosi średnio  $F_c \approx 10^{-7}$ — $10^{-9}$  N. W rozpatrywanym układzie należy uwzględnić siły Van der Waalsa, odpychania elektrostatycznego itp. [17, 18].

Jedną z ważniejszych wielkości determinujących właściwości układu dyspersyjnego jest rozmiar cząstek fazy dyspersyjnej. Mieści się on zwykle w zakresie od  $10^{-9}$ — $10^{-8}$  m [18]. Ogólną cechą takich układów jest silne rozwinięcie powierzchni międzyfazowej, czego konsekwencją jest duża powierzchniowa energia Gibbsa sprzyjająca tworzeniu struktur wewnętrznych [19]. Interesujące jest poznanie praw rządzących tworzeniem z cząstek struktur wewnętrznych i ich niszczeniem pod wpływem zewnętrznych sił mechanicznych. W tym celu niezbędne jest określenie zależności między parametrami opisującymi kształt krzywych reologicznych a siłami łączenia cząstek w stężonych układach dyspersyjnych. Najwięcej informacji można uzyskać wyznaczając pełną krzywą reologiczną płynięcia układu dyspersyjnego. Przedstawia ona zmiany efektywnej lepkości w funkcji szybkości ścinania lub naprężania ścinającego w zakresie od maksymalnej wartości lepkości odpowiadającej praktycznie niezniszczonej strukturze do minimalnej newtonowskiej lepkości charakteryzującej całkowicie zniszczoną strukturę wewnętrzną w układzie [19]. Otrzymane wyniki pozwalają określić stałe opisujące właściwości strukturalno-mechaniczne układów dyspersyjnych [17—21].

Adamson i Gart cytowany w monografii [20] omówił wiele przykładów układów koloidalnych, w których cząstki w różny sposób oddziałują ze sobą, co wpływa na właściwości reologiczne dyspersji. Podstawowym równaniem płynięcia układów dyspersyjnych jest jed-

nak równanie Einsteina wyprowadzone przy założeniu braku oddziaływań między cząstkami [16]:

$$\eta = \eta_s(1 + 2,5\varphi) \quad (7)$$

gdzie:  $\eta$  — lepkość układu dyspersyjnego,  $\eta_s$  — lepkość środowiska dyspersyjnego,  $\varphi$  — stężenie objętościowe fazy rozproszonej.

Równanie Einsteina odnosi się do dyspersji niestrukturowanych o niskich stężeniach fazy rozproszonej. Wynika z niego, że lepkość układu dyspersyjnego nie zależy od rozmiarów cząstek. W układach rzeczywistych jednak lepkość układu zwiększa się ze zmniejszaniem rozmiarów cząstek. W przypadku anizometrycznych cząstek eliptycznych lub płaskich lepkość zmienia się zaś w sposób zróżnicowany [21, 22].

Właściwości reologiczne stężonych układów dyspersyjnych istotnie zależą od możliwości powstawania kontaktów między cząstkami, ponieważ te kontakty mogą prowadzić do powstania wewnętrznych struktur multi-cząstkowych. Dlatego interesujące jest poznanie mechanizmu płynięcia nienewtonowskich strukturowanych układów z punktu widzenia zjawisk molekularno-kinetycznych. Bardzo ważną rolę odegrała opracowana przez Frenkla teoria płynięcia cieczy nienewtonowskich. Opiera się ona na teorii ruchów cieplnych cząstek i mechanizmie transportu ciepła w cieczach. Teoria ta rozpatruje proces płynięcia jako następujące po sobie przeskoki przez płaszczyzny ścinania między warstwami. W tej teorii lepkość związana jest z modelem warstewkowym cieczy, w której jedna warstwa przesuwana jest względem drugiej w warunkach określonych przez ścinanie [1—10, 19—22].

Z kolei teoria Eyringa opiera się na kinetyce reakcji chemicznej [7—10]. Zakłada się w niej występowanie kompleksu aktywnego jako stanu tymczasowego, odpowiadającego maksimum energetycznemu. Ta teoria była podstawą późniejszych teorii Ree i Eyringa, dotyczących płynięcia tzw. środowisk anomalno-lepkich. Przyjmują one, że płynięcie to przejście cząstek z jednego stanu energetycznego do drugiego przez stan pośredni charakteryzujący się wyższą energią potencjalną. Teoria Ree i Eyringa jak i teoria Eyringa przyjmują szereg założeń, które powodują odchylenia wyników obliczeń od wyników eksperymentalnych. Oznacza to, że obszar stosowania tych teorii jest ograniczony tylko do strukturowanych układów dyspersyjnych, w których występuje liniowa zależność lepkości od naprężenia ścinającego.

Rebinder zaproponował zależność określającą stopień zniszczenia wewnętrznej struktury w układzie dyspersyjnym w postaci wzoru [23]:

$$\alpha = \frac{\eta_{(p)} - \eta_m}{\eta_0 - \eta_m} \quad (8)$$

gdzie:  $\alpha$  — stopień zniszczenia struktury wewnętrznej,  $\eta_{(p)}$  — lepkość przy określonym naprężeniu ścinającym  $P$ ,  $\eta_m$  — wartość minimalna lepkości, przy której układ dyspersyjny wykazuje płynięcie newtonowskie,  $\eta_0$  — wartość maksymalna lepkości gdy  $P \rightarrow 0$ .

Według teorii Rebindera proces płynięcia strukturowanego układu dyspersyjnego jest związany z niszczeniem przez naprężenia ścinające sieci wewnętrznych wiązań utworzonych z cząstek. Każdej wartości naprężenia ścinającego odpowiada określona liczba zniszczonych wiązań, które są zdolne do całkowitego odtworzenia.

Do teorii płynięcia strukturowanych układów dyspersyjnych uwzględniających efekt odtworzenia zniszczonych wiązań międzycząsteczkowych zalicza się teorię Denny-Brodkeya-Kima [7—10, 19, 24, 25]. Zakłada ona, że proces niszczenia i odtwarzania wiązań może być opisany równaniem:

$$\frac{-dN_t}{dt} = k_1 \cdot N_1^n - k_2 N_2^m \quad (9)$$

gdzie:  $k_1, k_2$  — odpowiednio stałe szybkości niszczenia i odtwarzania wiązań,  $N_1, N_2$  — odpowiednio stężenia niezniszczonych i zniszczonych wiązań,  $n$  i  $m$  — stałe analogiczne do stałych charakteryzujących rząd reakcji chemicznych.

Większej liczbie zniszczonych wiązań odpowiada mniejsza różnica między efektywną lepkością w danym czasie  $[\eta_{(t)}]$  a minimalną lepkością (gdy jest całkowicie zniszczona struktura wewnętrzna w układzie dyspersyjnym). Omawiany fakt można wyrazić za pomocą równań:

$$N_1 = \frac{[\eta_{(t)} - \eta_m]}{[\eta_0 - \eta_m]} \quad (10)$$

$$N_2 = \frac{[\eta_0 - \eta_{(t)}]}{[\eta_0 - \eta_m]} \quad (11)$$

W warunkach stałej szybkości ścinania ( $\dot{\gamma} = \text{const}$ ) otrzymujemy:

$$\frac{1}{\eta_0 - \eta_m} \left[ -\frac{d\eta_{(t)}}{dt} \right] = k_1 \left[ \frac{\eta_{(t)} - \eta_m}{\eta_0 - \eta_m} \right]^n \cdot \dot{\gamma}^r - k_2 \left[ \frac{\eta_0 - \eta_{(t)}}{\eta_0 - \eta_m} \right]^m \quad (12)$$

gdzie:  $\eta_{(t)}$  — efektywna lepkość,  $r$  — stała charakteryzująca stopień zmiany lepkości na skutek zmian szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ).

W ustabilizowanym strumieniu cieczy, w warunkach gdy  $\eta_{(t)} = \text{const}$  równanie (12) przyjmuje:

$$k_1 \left[ \frac{\eta_{(r)} - \eta_m}{\eta_0 - \eta_m} \right]^n \cdot \dot{\gamma}^r = k_2 \left[ \frac{\eta_0 - \eta_{(r)}}{\eta_0 - \eta_m} \right]^m \quad (13)$$

W takich warunkach w procesie płynięcia strukturowanych układów dyspersyjnych w każdym momencie pomiaru lepkości ustala się równowaga między zniszczonymi i odtworzonymi wiązaniami międzycząstkowymi. Wprowadzenie szeregu doświadczalnych stałych i niemożność teoretycznej oceny ich wartości liczbowej istotnie ogranicza możliwość praktycznego wykorzystania omawianych teorii.

Przedstawiony przegląd teorii płynięcia strukturowanych układów dyspersyjnych pozwala na wskazanie tych, za pomocą których można opisać zmiany lepkości w całym zakresie od minimalnych do maksymalnych szybkości lub naprężeń ścinających. Jednak nie oddają one w pełnym wymiarze rzeczywistego mechanizmu

niszczenia i odtwarzania struktur wewnętrznych. W rzeczywistych układach dyspersyjnych ma miejsce zjawisko polidispersyjności, czyli występowania cząstek o różnych wielkościach i w różnej ilości. Dlatego celowe jest wykonanie doświadczalnych badań reologicznych, polegających głównie na zmierzeniu zależności lepkości od naprężenia ścinającego i wyznaczeniu na podstawie pomiarów maksymalnej wartości lepkości, współczynnika pseudoplastyczności i energii aktywacji płynięcia lepkiego. Wyznaczone parametry reologiczne pozwalają na ustalenie najbardziej prawdopodobnego mechanizmu zmiany właściwości układu dyspersyjnego pod wpływem znacznego działania sił mechanicznych, ponieważ przebiegające procesy oddziaływania na siebie cząstek są dynamicznie niezerównoważone.

go (DOP) produkcji Fluka AG (Buchs, Szwajcaria), sebacyanianu di-*n*-butylowego (DBS) produkcji Carl Roth OHG (Karlsruhe, Niemcy).

Do stabilizacji wodnej dyspersji plastizolu PVC użyto niejonowego środka powierzchniowo czynnego (SPC) o nazwie handlowej „Rokanol Ł 18” produkcji ZCh Rokita SA (Brzeg Dolny, Polska). Jest to oksyetylenowany nasycony alkohol tłuszczowy o wzorze  $C_{19}H_{39}O(CH_2CH_2O)_{18}H$  i masie molowej 1076 g/mol.

Stosowano także rozcieńczalniki: ksylen, octan *n*-butylowy, butanol i cykloheksanon, wszystkie o klasie czystości cz.d.a. produkowane przez POCh (Gliwice, Polska).

Niektóre fizykochemiczne właściwości plastyfikatorów i rozcieńczalników organicznych podano w tabeli 1.

**Tabela 1.** Wybrane właściwości fizykochemiczne wyjściowego polimeru, plastyfikatorów i rozcieńczalników  
**Table 1.** Selected physicochemical properties of initial polymer, plasticizers and solvent

Składniki układu dyspersyjnego	Symbol	Masa molowa g/mol	Gęstość g/cm <sup>3</sup>	Parametr rozpuszczalności Hildebranda ( $\delta$ ) (J/m <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>	Refrakcja molowa (obliczona) cm <sup>3</sup> /mol	Moment dipolowy, D
poli(chlorek winylu)	PVC	—	—	20,54	—	1,61—1,68
ftalan dibutylowy	DBP	278,35	1,043	20,12	77,12	0,912
ftalan di(2-etyloheksyloxy)	DOP	390,56	0,986	16,91	114,42	0,588
sebacyanian dibutylu	DBS	314,47	0,932	19,69	57,63	0,927
ksylen	—	106,17	0,876	18,83	32,13	0,0
octan <i>n</i> -butylu	—	116,16	0,871	17,98	31,60	1,83
<i>n</i> -butanol	—	74,12	0,810	23,11	22,15	1,63
cykloheksanon	—	98,14	0,947	19,90	27,80	2,90

Badania przeprowadzone w ramach tej pracy miały na celu określenie wpływu dodatku organicznego rozcieńczalnika i rozpuszczalnika na właściwości dyspersji wodnych plastizolu PVC plastyfikowanego trzema różnymi związkami i stabilizowanymi jednym środkiem powierzchniowo czynnym. Zadaniem badawczym było ustalenie optymalnej ilości wprowadzonego rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika, przy której wydajność dyspergowania, wielkość cząstek plastizolu PVC i parametry reologiczne są najkorzystniejsze. Należało również ustalić zależności pomiędzy parametrami opisującymi właściwości fazy stabilnej układu dyspersyjnego w stanie równowagi sedymentacyjnej. Podjęto także próbę określenia czynników wpływających na zmianę trwałości wodnej dyspersji plastizolu PVC.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Do sporządzenia plastizolu użyto poli(chloroku winylu) (PVC) typu „E-68 Pmbs” (K = 69,5) produkcji ZCh Dwory (Oświęcim, Polska). Jako plastyfikatorów użyto: ftalanu *n*-butylowego (DBP) produkcji ZCh Boryszew-Erg (Sochaczew, Polska), ftalanu di-(2-etyloheksyloxy-

Gęstość, refrakcję molową oraz moment dipolowy wyznaczono na podstawie pomiarów przeprowadzonych metodami opisanymi w [16—18, 20, 21, 26]. Parametr rozpuszczalności Hildebranda ( $\delta$ ) obliczono z danych literaturowych zebranych w [26].

### Otrzymywanie plastizolu

Do badań stosowano plastizole składające się ze 100 cz. mas. polimeru oraz 120 cz. mas. plastyfikatora. Próbkę przygotowano przez staranne mechaniczne mieszanie proszku polimeru z plastyfikatorem w moździerzu w ciągu 8 godz. Następnie plastizole odpowietrzano w spoczynku w suszarce próżniowej typu HZV pod ciśnieniem 6,5 hPa i w temp. 22 °C przez 48 godz. Do badań stosowano próbki po upływie 24 godz. od chwili zakończenia odpowietrzania. Otrzymane plastizole były jednorodnie, nie rozwarstwiały się i nie zawierały osadu. Dokładny sposób wykonania plastizoli jest podany w monografii [6].

### Przygotowanie wodnej dyspersji plastizolu PVC

Do naczynia homogenizatora Ultra-Turrax T25 z mieszadłem typu IKA-S25N-18G odważano 10 g plas-

tizolu PVC. W badaniach, w których określano wpływ rozcieńczalnika dodawano go w ilości od 0,3 do 13,0 mmola/g plastizolu. Następnie dodawano roztwór składający się z 50 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i 0,25 g SPC. Całość dyspergowano za pomocą homogenizatora w ciągu 25 min.

### Metody badań

Krytyczne stężenie tworzenia miceli ( $C_{CMC}$ ) wyznaczano metodą doświadczalną na podstawie zależności napięcia powierzchniowego od stężenia SPC w wodzie, które mierzono za pomocą wagi torsyjnej Du Nouya. Wyznaczonej graficznie minimalnej wartości napięcia powierzchniowego odpowiada wartość stężenia  $C_{CMC}$  [17, 18].

Aktywność powierzchniową ( $G$ ) SPC w wodzie obliczano na podstawie wzoru Rebindera podanego w pracy [23].

Współczynnik mieszalności ( $\beta$ ) pomiędzy składnikami układu dyspersyjnego obliczano z uwzględnieniem parametrów rozpuszczalności Hildebranda poszczególnych związków według poniższego wzoru [21, 26]:

$$\beta = \sqrt{|\delta_1^2 - \delta_2^2|} \quad (14)$$

gdzie:  $\delta_1$  i  $\delta_2$  — parametry rozpuszczalności Hildebranda poszczególnych składników układu dyspersyjnego.

Dyspersje wodne plastizolu PVC poddano badaniom sedymentacyjnym, wiskozymetrycznym i reologicznym. Pomiary sedymentacyjne wykonano w cylindrach sedymentacyjnych o pojemności 50 cm<sup>3</sup> [8]. Pozwoliły one na wyznaczenie tzw. wydajności dyspergowania ( $W_d$ ). Wyraża ona stosunek masy plastizolu PVC w fazie stabilnej wodnej dyspersji do masy plastizolu PVC wziętego do przygotowania próby [7—9].

Lepkość fazy stabilnej dyspersji wodnych plastizoli PVC wyznaczono za pomocą rewiskozymetru Höpplera typu 202 produkcji MLM Prüfgeräte-Werk Medingen/Sitz Freital w temp. 20±0,1 °C stosując naprężenie ścinające w granicach od 10 do 200 mPa. Do opisu zależności lepkości próbek fazy stabilnej dyspersji wodnych plastizoli PVC zawierających rozcieńczalnik organiczny od naprężenia ścinającego wykorzystano równanie Ostwalda — de Waela w postaci [7, 17, 18, 21]:

$$\eta = kP^{m-1} \quad (15)$$

gdzie:  $k$  — parametr konsystencji,  $m$  — parametr plastyczności,  $P$  — naprężenie ścinające.

Do interpretacji wyników badań zastosowano zmodyfikowane równanie w postaci:

$$\eta = kP^{-n} \quad (16)$$

Równanie (16) po obustronnym zlogarytmowaniu pozwala na przedstawienie danych doświadczalnych w postaci linii prostej. Umożliwia to wyznaczenie stałej  $k$  nazywanej maksymalną wartością lepkości ( $\eta_0$ ) oraz stałej  $n = 1-m$  będącej współczynnikiem plastyczności (dodatnia wartość  $n$  oznacza pseudoplastyczny charak-

ter płynięcia cieczy, ujemna wartość  $n$  oznacza płynięcie dylatancyjne).

Obliczono energię aktywacji lepkiego płynięcia fazy stabilnej dyspersji wodnej plastizolu PVC z równania Arrheniusa-Guzmana w postaci [7, 26]:

$$\eta = A \exp\left[\frac{E_\eta}{RT}\right] \quad (17)$$

gdzie:  $\eta$  — lepkość dyspersji wodnej plastizolu PVC,  $A$  — stała Arrheniusa,  $E_\eta$  — energia aktywacji lepkiego płynięcia,  $R$  — stała gazowa,  $T$  — temperatura bezwzględna.

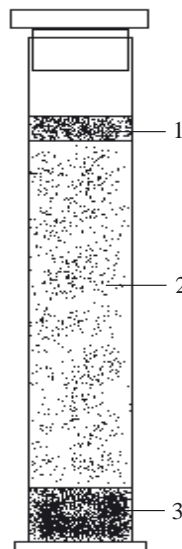
Pomiary lepkości wykonano w temp. 20, 25, 30, 35 i 40 °C przy stałym naprężeniu ścinającym 20 mPa. Do obliczeń energii aktywacji lepkiego płynięcia wzięto średni wynik z trzech kolejnych pomiarów w danej temperaturze.

Graniczną liczbę lepkościową wodnych roztworów SPC ( $G_{LL_{SPC}}$ ) oraz fazy stabilnej dyspersji wodnej plastizolu ( $G_{LL_{dysp}}$ ) określano na podstawie pomiarów lepkości wykonanych za pomocą kapilarnego wiskozymetru Ubbelohoda. Obliczenia wykonano stosując równanie Hallera [27] i równanie Hugginsa [20, 21].

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Badania rozpoczęto od scharakteryzowania SPC. Metodą opisaną w pracach [16—18] obliczono stałą równowagi hydrofilowo-lipofilowej  $HLB = 14,7$ . Przeprowadzono badania metodą tensjometryczną i wiskozymetryczną [17, 18]. Wyznaczono wartości:  $G = 73,7$  N/(m · dm<sup>3</sup>),  $C_{CMC} = 0,20 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> oraz  $G_{LL_{SPC}} = 0,0039$  cm<sup>3</sup>/g.

Próbki dyspersji wodnych plastizoli PVC poddano badaniom sedymentacyjnym stosując różną temperaturę zewnętrzną i różny czas ekspozycji. W procesie długotrwałej sedymentacji następowała samoczynna stopniowa destabilizacja wodnego układu dyspersyjnego z wyraźnym rozdziałem na poszczególne fazy.

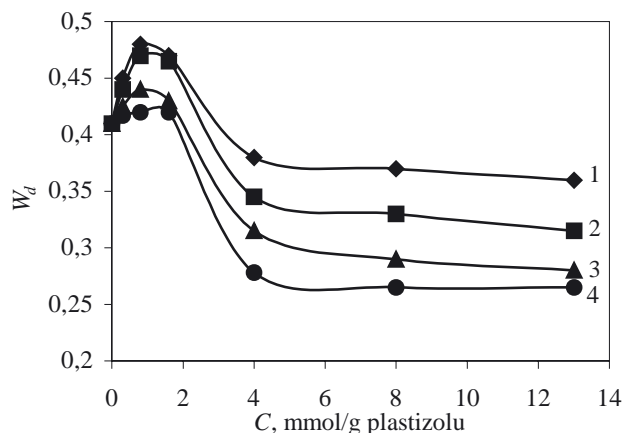


Rys. 1. Schemat rozdziału faz w stanie równowagi sedymentacyjnej dyspersji wodnej plastizolu PVC zawierającej organiczny rozcieńczalnik: 1 — warstwa spienionego plastizolu PVC, 2 — faza stabilna dyspersji wodnej plastizolu PVC (warstwa badana), 3 — warstwa osadu plastizolu PVC

Fig. 1. Phase separation of PVC plastisol aqueous dispersion, containing an organic diluent or solvent, at the state of sedimentation equilibrium: 1 — layer of foamed PVC plastisol, 2 — stable phase of PVC plastisol aqueous dispersion (layer tested), 3 — layer of PVC plastisol deposit

Na rys. 1 przedstawiono schematyczny rozdział na fazy dyspersji wodnej plastizolu PVC-DBP po 14 dobach sedymentacji w temp. 20 °C, gdy w układzie został osiągnięty stan równowagi sedymentacyjnej. Stanowi równowagi sedymentacyjnej odpowiada rozdział badanego układu dyspersyjnego na trzy fazy. Warstwę górną stanowi faza spienionego plastizolu PVC. Warstwa środkowa jest właściwą fazą dyspersyjną rozproszonych w wodzie cząstek plastizolu PVC, stabilizowanych warstwą adsorpcyjną SPC. Warstwa dolna to jednorodny homogeniczny zbity osad plastizolu PVC. Jest to osad, z którego nie można ponownie otrzymać stabilnej dyspersji nawet przez intensywne wytrząsanie lub mieszanie. Takie zachowanie dyspersji wodnej plastizolu PVC podczas sedymentacji nie było wcześniej stwierdzone. Wodne układy dyspersyjne plastizoli PVC nie zawierające rozcieńczalnika organicznego rozdzielały się z utworzeniem wyłącznie warstwy stabilnej fazy dyspersyjnej i warstwy osadu plastizolu. W tym wypadku utworzenie warstwy spienionego plastizolu PVC wskazuje na występowanie zjawiska inwersji fazowej. Niewątpliwie przyczyną zaobserwowanego zjawiska jest obecność w układzie dyspersyjnym rozcieńczalnika organicznego. Szczegółowym badaniom była poddana tylko faza stabilna wodnej dyspersji plastizolu PVC.

Na rys. 2. przedstawiono zależność wydajności dyspergowania ( $W_d$ ) plastizolu PVC-DBP zawartego w fazie stabilnej dyspersji wodnej plastizolu PVC od ilości dodanego ksylenu ( $C$ ) i warunków ekspozycji sedymentacyjnej. Próbkę eksponowano w temperaturze 20 °C w ciągu 14 dób lub w temp. 40, 60 i 80 °C w ciągu 4 godz. W ten sam sposób i w tych samych warunkach wykonano badania sedymentacyjne dyspersji wodnych plastizoli PVC-DBP, PVC-DOP i PVC-DBS z dodatkiem ksylenu, octanu *n*-butylowego, alkoholu butylowego lub cykloheksanonu. We wszystkich przypadkach



Rys. 2. Zależność wydajności dyspergowania plastizolu ( $W_d$ ) PVC-DBP zawartego w fazie stabilnej dyspersji wodnej stabilizowanej „Rokanolem Ł 18” od ilości ksylenu ( $C$ ) i warunków ekspozycji sedymentacyjnej próbek: 1 — eksponowane w temp. 20 °C przez 14 dni, 2 — eksponowane w temp. 40 °C przez 4 h, 3 — eksponowane w temp. 60 °C przez 4 h, 4 — eksponowane w temp. 80 °C przez 4 h

Fig. 2. Dependence of dispergation efficiency of PVC-DBP plastisol content in stable phase of aqueous dispersion, stabilized with „Rokanol Ł 18”, on the amount of xylene ( $C$ ) and sedimentation conditions of the samples: 1 — exposure at temp. 20 °C for 14 days, 2 — exposure at temp. 40 °C for 4 h, 3 — exposure at temp. 60 °C for 4 h, 4 — exposure at temp. 80 °C for 4 h

otrzymano analogiczne przebiegi krzywych, na których obserwowano początkowy wzrost  $W_d$  ze wzrostem ilości rozcieńczalnika, a po osiągnięciu pewnej maksymalnej wartości ( $W_{dmax}$ ) spadek i stabilizowanie się na minimalnym, właściwym w przypadku każdej próby, poziomie ( $W_{dmin}$ ). Na podstawie analizy kształtu przebiegu zależności  $W_d = f(c)$  określono ilości rozpuszczal-

**T a b e l a 2.** Wartości wydajności dyspergowania ( $W_d$ ) dotyczące stabilnych faz dyspersji wodnych plastizoli PVC stabilizowanych „Rokanolem Ł 18” w zależności od rodzaju użytego plastyfikatora, rodzaju i ilości rozcieńczalnika oraz temperatury ekspozycji sedymentacyjnej

**T a b l e 2.** Values of dispergation efficiency  $W_d$  concerning stable phases of PVC plastisol aqueous dispersions, stabilized with „Rokanol Ł 18”, dependently on the type of plasticizer, type and amount of a diluent or solvent and on time and temperature of sedimentation

Rodzaj rozcieńczalnika	Ilość rozcieńczalnika mmol/g plastizolu	PVC-DBP				PVC-DOP				PVC-DBS				
		temp. ekspozycji dyspersji, °C				temp. ekspozycji dyspersji, °C				temp. ekspozycji dyspersji, °C				
		20	40	60	80	20	40	60	80	20	40	60	80	
—	0	0,41				0,44				0,39				
Ksylen	0,8	0,45	0,44	0,43	0,42	0,48	0,45	0,44	0,42	0,46	0,44	0,41	0,40	
	4,0	0,38	0,35	0,315	0,28	0,40	0,40	0,38	0,35	0,36	0,34	0,32	0,30	
Octan <i>n</i> -butylu	0,8	0,47	0,45	0,43	0,41	0,48	0,46	0,44	0,42	0,45	0,45	0,42	0,42	
	4,0	0,37	0,33	0,30	0,29	0,42	0,42	0,41	0,40	0,35	0,35	0,32	0,30	
Butanol	0,8	0,43	0,43	0,40	0,40	0,46	0,45	0,43	0,43	0,43	0,42	0,40	0,40	
	4,0	0,35	0,35	0,33	0,33	0,40	0,38	0,36	0,34	0,34	0,34	0,30	0,28	

nika potrzebne do osiągnięcia wartości  $W_{dmax}$  oraz wartości  $W_{dmin}$ . Okazało się, że w przypadku wszystkich badanych układów dyspersyjnych wartości  $W_{dmax}$  plastizolu w wodzie odpowiada zawartość rozcieńczalnika w układzie wynosząca ok. 0,8 mmola/g plastizolu. Natomiast osiągnięcie stabilizującej się wartości  $W_{dmin}$  wymaga dodania co najmniej 4 mmola/g plastizolu.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki omawianych badań. Podano w niej wartości  $W_d$  w zależności od rodzaju PVC, rodzaju i ilości rozcieńczalnika oraz warunków sedymentacji. Z przedstawionych danych wynika, że największą wartość  $W_{dmax}$  (odpowiadającą użyciu rozcieńczalnika w ilości 0,8 mmola/g plastizolu) uzyskano gdy

wygrzewania, co przejawia się wzrostem wartości  $G_{LL_{dysp}}$ . Najmniejsze wymiary mają cząstki otrzymane z zastosowaniem ksyleny lub octanu *n*-butylu jako rozcieńczalnika. Natomiast największe wymiary stwierdzono w przypadku użycia cykloheksanonu, i to zarówno wówczas, gdy stosowano go w ilości 0,8 mmola/g plastizolu jak i 4 mmola/g plastizolu. Cząstki plastizolu osiągają wymiary pośrednie gdy dodatkiem do dyspersji wodnej jest butanol. Większe wymiary cząstek plastizolu PVC w dyspersji wodnej z dodatkiem cykloheksanonu prawdopodobnie wynikają z faktu pęcznienia ziaren PVC pod jego wpływem, a także z większej skłonności cząstek do asocjacji. W badanych przypadkach ro-

**T a b e l a 3.** Wartości granicznej liczby lepkościowej ( $G_{LL_{dysp}}$ ) stabilnych faz dyspersji wodnych plastizoli PVC stabilizowanych „Rokanolem Ł 18” w zależności od rodzaju użytego plastyfikatora, rodzaju i ilości rozcieńczalnika oraz temperatury ekspozycji sedymentacyjnej

**T a b l e 3.** Values of limiting viscosity number of PVC plastisol aqueous dispersions ( $G_{LL_{dysp}}$ ) stabilized with „Rokanol Ł 18”, dependently on the type of plasticizer used, type and amount of a diluent or solvent and on temperature of sedimentation

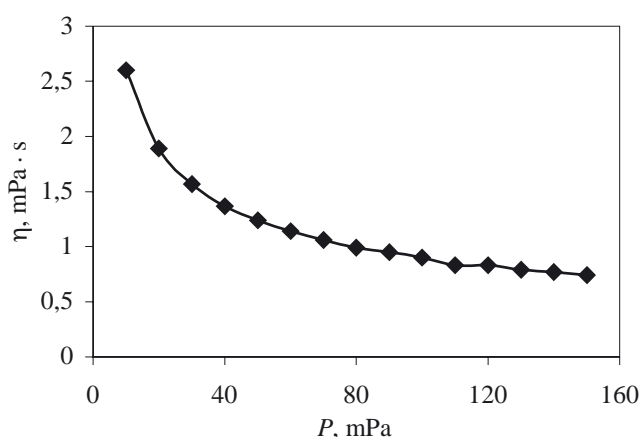
Rodzaj rozcieńczalnika	Ilość rozcieńczalnika mmol/g plastizolu	PVC-DBP				PVC-DOP				PVC-DBS				
		temp. ekspozycji dyspersji, °C				temp. ekspozycji dyspersji, °C				temp. ekspozycji dyspersji, °C				
		20	40	60	80	20	40	60	80	20	40	60	80	
		0,13				0,11				0,14				
Ksylen	0,8	0,09	0,09	0,15	0,23	0,09	0,09	0,10	0,21	0,10	0,11	0,13	0,16	
	4,0	0,12	0,12	0,15	0,16	0,10	0,10	0,17	0,21	0,10	0,11	0,17	0,19	
Octan <i>n</i> -butylu	0,8	0,08	0,09	0,14	0,21	0,10	0,10	0,14	0,24	0,10	0,10	0,13	0,15	
	4,0	0,10	0,13	0,17	0,21	0,10	0,13	0,16	0,20	0,10	0,10	0,15	0,21	
Butanol	0,8	0,11	0,10	0,16	0,24	0,10	0,10	0,15	0,26	0,10	0,10	0,13	0,17	
	4,0	0,10	0,13	0,16	0,22	0,10	0,13	0,15	0,22	0,10	0,11	0,14	0,19	
Cykloheksanon	0,8	0,19	0,26	0,32	0,49	0,20	0,23	0,37	0,55	0,22	0,22	0,42	0,62	
	4,0	0,18	0,24	0,30	0,51	0,20	0,23	0,36	0,52	0,17	0,35	0,50	0,63	

rozcieńczalnikiem był cykloheksanon. Zbliżone do siebie wartości  $W_{dmax}$  otrzymano wprowadzając do układu ksylen lub octan *n*-butylu. Natomiast najmniejszy przyrost  $W_d$  plastizolu PVC zaobserwowano w wypadku użycia butanolu. Podobne zależności dotyczą wartości  $W_{dmin}$  (odpowiadającej użyciu rozcieńczalnika w ilości 4 mmola/g plastizolu). Największe zmiany  $W_d$  powoduje dodatek cykloheksanonu, podobnie ksyleny i octanu *n*-butylu, natomiast najmniejsze wartości  $W_d$  otrzymano w wypadku butanolu.

Rodzaj użytego plastizolu PVC także wpływa na wartość  $W_d$ . Największe wartości  $W_d$  stwierdzono używając do sporządzania dyspersji wodnych plastizoli DOP. Natomiast nieco niższe podobne do siebie wartości  $W_d$  uzyskano w przypadku plastizoli DBP i DBS.

Zmianę wielkości cząstek w stabilnej fazie wodnej dyspersji plastizolu PVC oceniano za pomocą wartości  $G_{LL_{dysp}}$ . W tabeli 3 przedstawiono wyznaczone metodą wiskozymetryczną wartości  $G_{LL_{dysp}}$  badanych próbek.

Można stwierdzić, że we wszystkich przypadkach wielkość cząstek rośnie w miarę wzrostu temperatury



**Rys. 3.** Zależność lepkości ( $\eta$ ) fazy stabilnej dyspersji wodnej plastizolu PVC-DBP (14 dób ekspozycji sedymentacyjnej w temp. 20 °C) zawierającej ksylen w ilości 0,8 mmola/g plastizolu od naprężenia ścinającego ( $P$ )

**Fig. 3.** Dependence of viscosity ( $\eta$ ) of stable phase of PVC-DBP plastisol aqueous dispersion, containing xylene in amount of 0.8 mmole/g of plastisol, on shearing stress ( $P$ ) (14 days of sedimentation exposure at temp. 20 °C)

**T a b e l a 4.** Wartości parametrów reologicznych stabilnych faz dyspersji wodnych plastizoli PVC stabilizowanych „Rokanolem Ł 18” w zależności od rodzaju użytego plastyfikatora, rodzaju i ilości rozcieńczalnika oraz temperatury ekspozycji sedymentacyjnej  
**T a b l e 4.** Values of rheological parameters of stable phases of PVC plastisol aqueous dispersions, stabilized with „Rokanol Ł 18”, dependently on the type of plasticizer used, type and amount of a diluent or solvent and on temperature of sedimentation

Rodzaj rozcieńczalnika	Ilość rozcieńczalnika mmola/g plastizolu	Temp. wygrzewania °C	PVC-DBP			PVC-DOP			PVC-DBS		
			$\eta_0$ mPa · s	$n$	$E_\eta$ J/mol	$\eta_0$ mPa · s	$n$	$E_\eta$ J/mol	$\eta_0$ mPa · s	$n$	$E_\eta$ J/mol
Ksylen	0,8	20	7,5	0,46	6,4	9,2	0,51	7,8	8,2	0,40	5,2
		40	13,6	0,50	7,2	13,7	0,55	9,3	11,4	0,46	6,0
		60	18,1	0,63	8,8	24,2	0,61	10,8	16,8	0,55	7,1
		80	27,5	0,66	10,9	38,5	0,68	12,7	25,1	0,61	8,8
	4	20	77,0	0,17	11,4	84,0	0,23	13,0	55,0	0,16	10,2
		40	86,0	0,21	12,7	91,0	0,26	15,6	71,0	0,19	12,1
		60	97,5	0,26	15,3	103,0	0,31	20,0	83,0	0,22	14,8
		80	144,0	0,31	23,0	152,0	0,35	27,0	124,0	0,28	19,5
Octan <i>n</i> -butylu	0,8	20	10,8	0,50	9,2	7,2	0,42	5,8	8,6	0,50	7,2
		40	27,0	0,54	10,8	12,8	0,47	6,7	12,5	0,52	8,9
		60	35,0	0,65	12,2	17,0	0,58	8,2	22,1	0,58	10,2
		80	42,0	0,71	14,1	25,0	0,62	9,9	33,8	0,63	11,9
	4	20	89,0	0,25	15,3	74,0	0,15	10,2	80,0	0,21	12,1
		40	95,0	0,28	18,2	82,0	0,18	11,2	87,2	0,24	13,7
		60	111,0	0,33	22,0	91,7	0,22	13,0	98,4	0,29	17,4
		80	158,0	0,71	29,3	133,0	0,28	19,2	138,0	0,32	24,3
Butanol	0,8	20	12,5	0,44	11,3	16,0	0,40	12,6	14,0	0,42	10,9
		40	23,1	0,52	14,0	31,0	0,48	15,3	22,8	0,50	13,8
		60	37,1	0,59	16,2	45,0	0,57	18,7	36,9	0,57	16,4
		80	45,0	0,63	18,4	58,0	0,61	21,4	48,0	0,61	16,9
	4	20	54,0	0,25	21,0	64,0	0,27	22,0	52,0	0,21	21,4
		40	68,0	0,31	22,8	78,0	0,31	24,0	65,0	0,28	22,5
		60	77,0	0,35	23,5	94,0	0,37	26,7	73,0	0,33	24,0
		80	88,0	0,40	25,0	116,0	0,44	28,0	85,0	0,37	26,3
Cykloheksanon	0,8	20	18,0	0,45	8,5	28,0	0,43	9,1	16,0	0,40	9,7
		40	37,0	0,52	27,0	49,0	0,55	26,0	35,0	0,49	25,7
		60	71,0	0,61	34,0	75,0	0,63	36,0	64,0	0,50	36,5
		80	90,0	0,68	45,0	108,0	0,74	49,0	87,0	0,65	44,0
	4	20	120,0	0,15	35,2	145,0	0,14	36,0	150,0	0,17	38,2
		40	170,0	0,18	49,0	178,0	0,19	50,0	182,0	0,22	49,3
		60	220,0	0,22	60,3	230,0	0,23	62,0	230,0	0,24	62,0
		80	280,0	0,27	70,5	296,0	0,25	75,3	274,0	0,26	74,5

dzaj plastizolu PVC nie miał większego wpływu na rozmiary cząstek w dyspersji wodnej.

Dyspersja wodna plastizolu PVC jest kompozycją związków o bardzo złożonej budowie chemicznej. Wzajemne oddziaływania poszczególnych składników tego układu nadają warstwie stabilnej dyspersji wodnej szczególnych właściwości reologicznych. Na rys. 3 przedstawiono typową krzywą płynięcia próbki pobranej po 14 dniach ekspozycji sedymentacyjnej w temp. 20 °C z warstwy stabilnej dyspersji wodnej plastizolu PVC-DBP z dodatkiem 0,8 mmola/g plastizolu ksylenu. Z przebiegu krzywej płynięcia wynika, że badana faza zachowuje się jak typowa ciecz pseudoplastyczna. Cechą charakterystyczną tych cieczy jest zmniejszanie

się lepkości w miarę wzrostu naprężenia ścinającego. Przyczyną tego zjawiska jest deformacja cząstek, które są asocjantami rozpadającymi się na cząstki mniejsze na skutek niszczenia wiązań tworzących asocjant. Każdej wartości lepkości na krzywej płynięcia odpowiada pewien stan równowagi procesu rozpadu asocjantów określający wzajemną ilość asocjantów i produktów ich rozpadu.

W tabeli 4 przedstawiono wartości parametrów reologicznych: lepkości maksymalnej ( $\eta_0$ ), współczynnika pseudoplastyczności ( $n$ ) oraz energii aktywacji lepkiego płynięcia ( $E_\eta$ ) faz stabilnych badanych dyspersji. Z analizy tych danych wynika, że  $\eta_0$  zawsze wzrasta w miarę wzrostu temperatury wygrzewania próbek. Można zau-



ważyc, że rodzaj plastyfikatora nie wpływa istotnie na  $\eta_0$ . Wyniki odnoszące się do próbek zawierających ksylen, octan *n*-butylu i butanol są do siebie zbliżone, natomiast próbki zawierające cykloheksanon charakteryzują się znacznie większymi wartościami  $\eta_0$ , osiągając wartości największe po dodaniu 4 mmoli/g plastizolu cykloheksanonu.

Analizując zastosowane w tabeli wartości współczynnika *n* można stwierdzić, że jego wartość po dodaniu do dyspersji rozcieńczalnika w ilości 0,8 mmola/g plastizolu jest większa niż po dodaniu go w ilości 4 mmola/g plastizolu. Wzrost temperatury wygrzewania powoduje wzrost wartości tego współczynnika, co oznacza, że podczas płynięcia materiału spowodowane go przez naprężenie ścinające obserwuje się gwałtowne zmiany lepkości. Można zauważyć, że rodzaj rozpuszczalnika oraz plastyfikatora zasadniczo nie wpływają na wartości współczynnika pseudoplastyczności.

Analiza wartości  $E_\eta$  zestawionych w tabeli 4 prowadzi do wniosku, że we wszystkich przypadkach wzrost temperatury wygrzewania powoduje wzrost energii aktywacji. Większe wartości  $E_\eta$  uzyskano dodając większą ilość rozcieńczalnika (4 mmole/g plastizolu). Z kolei rodzaj plastyfikatora tylko w nieznacznym stopniu wpływał na wartość  $E_\eta$ .

Wyjaśnienia wymaga różnica wartości parametrów reologicznych próbek zawierających cykloheksanon w porównaniu z zawierającymi inne rozcieńczalniki. Próbki z cykloheksanonem w ilości 4 mmole/g plastizolu mają jedne z najmniejszych wartości *n*, a także najwyższe wartości  $\eta_0$  i  $E_\eta$ .

w tabeli 5 wynika, że duża wartość współczynnika  $\beta$  PVC z DOP wskazuje na ich małe termodynamiczne podobieństwo. Oznacza to, że w tym wypadku ziarna polimeru będą w mniejszym stopniu solwatowane przez plastyfikator, czyli w mniejszym stopniu będą ulegały pęcznieniu, a tym samym plastizol PVC będzie trwalszy.

Z kolei plastizole PVC z DBP i DBS mają małe wartości  $\beta$ . W tych plastizolach ziarna PVC są silnie solwatowane i rozpuszczane przez plastyfikator. Z punktu widzenia tworzenia plastizoli i czasu jego technologicznego wykorzystania jest to zjawisko niekorzystne. Plastizole, w których ziarna PVC są w wysokim stopniu spęczniałe, wykazują zdolność do agregacji i mogą tworzyć układy żelowe. Badania wykazały, że stabilność dyspersji wodnej plastizoli PVC nie zależy od rodzaju użytego plastyfikatora. Przebiegające w większym lub mniejszym stopniu procesy solwatacji ziarna polimeru przez plastyfikator nie odgrywają tu zasadniczej roli.

Na podstawie analizy wartości współczynnika  $\beta$  PVC z rozcieńczalnikiem można stwierdzić, że największa mieszalność występuje w przypadku cykloheksanonu, dużo mniejsza w przypadku ksylenu i octanu *n*-butylowego, a najmniejsza jest z butanolem. Ostatnie trzy substancje wprowadzone do plastizolu będą spełniały funkcję typowych rozcieńczalników. Analizując oddziaływanie plastyfikatorów z rozcieńczalnikami PVC można stwierdzić, że układy o najmniejszej stabilności będzie tworzył butanol ze wszystkimi plastyfikatorami. Na podstawie tych badań można zaproponować następującą hipotezę. W wypadku butanolu, który jest najmniej aktywnym rozcieńczalnikiem będzie następowało

**Tabela 5.** Obliczone wartości współczynnika mieszalności ( $\beta$ ) par składników dyspersji wodnej plastizoli PVC  
**Table 5.** Calculated values of miscibility coefficients ( $\beta$ ) of pairs of components of PVC plastisols and aqueous dispersions

Pary składników	Wartość $\beta \cdot 10^{-3}$ , ( $J/m^3$ ) <sup>0,5</sup>	Pary składników	Wartość $\beta \cdot 10^{-3}$ , ( $J/m^3$ ) <sup>0,5</sup>	Pary składników	Wartość $\beta \cdot 10^{-3}$ , ( $J/m^3$ ) <sup>0,5</sup>
PVC-DBP	4,17	DBP-octan <i>n</i> -butylu	9,03	PVC-woda	45,67
PVC-DOP	11,66	DOP-octan <i>n</i> -butylu	6,10	DBP-woda	45,86
PVC-DBS	5,86	DBS-octan <i>n</i> -butylu	8,03	DOP-woda	47,14
PVC-ksylen	8,07	DBP-butanol	11,26	DBS-woda	46,05
PVC-octan <i>n</i> -butylu	9,95	DOP-butanol	15,66	Ksylen-woda	46,25
PVC-butanol	10,44	DBS-butanol	11,98	Octan <i>n</i> -butylu-woda	46,74
PVC-cykloheksanon	5,41	DBP-cykloheksanon	3,60	Butanol-woda	44,45
DBP-ksylen	6,89	DOP-cykloheksanon	10,34	Cykloheksanon-woda	45,99
DOP-ksylen	8,43	DBS-cykloheksanon	2,25		
DBS-ksylen	5,52				

W tabeli 5 zamieszczono obliczone wartości współczynnika mieszalności ( $\beta$ ) układów polimer-plastyfikator, polimer-rozcieńczalnik, plastyfikator-rozcieńczalnik oraz polimer-woda, plastyfikator-woda oraz rozcieńczalnik-woda.

Z ogólnie wiadomych zasad wynika, że składniki o podobnej wartości  $\delta$ , a tym samym najmniejszej wartości współczynnika  $\beta$ , powinny tworzyć układy o najwyższej homogeniczności. Z danych przedstawionych

bardzo niewielkie wzajemne rozpuszczanie z plastyfikatorem, a w konsekwencji niewielkie wnikanie rozcieńczalnika do wnętrza cząstek plastizolu PVC. Będzie on zatem w zdecydowanej większości obecny w środowisku dyspersyjnym tworząc z SPC micelle własne. Micelle butanolu tworzą się kosztem SPC odbieranego z powierzchni miceli cząstek plastizolu PVC. W ten sposób butanol obniża wydajność dyspergowania plastizolu PVC w wodzie.

Układy o podobnej stabilności będzie tworzył z plastyfikatoryami ksylen i octan *n*-butylowy. Natomiast cykloheksanon wykazuje największe termodynamiczne podobieństwo do DOP i DBS. Przedstawioną powyżej hipotezę dotyczącą zachowania się butanolu w wodnym środowisku dyspersyjnym można wyjaśnić oddziaływaniem cykloheksanonu na cząstki dyspersji plastizolu PVC. Cykloheksanon dobrze rozpuszcza plastifikator i wnika do wnętrza cząstek plastizolu PVC powodując wewnętrzną solwatację zwiniętych makrołańcuchów polimeru. Wynikiem jest pęcznienie i wzrost wymiarów cząstek dyspersji plastizolu PVC. Zjawisku solwatacji i pęcznienia cząstek dyspersji sprzyja ich łączenie się w większe agregaty. Przedstawiony pogląd potwierdzają wyniki naszych badań wiskozymetrycznych i reologicznych.

Woda, która jest środowiskiem rozpraszającym plastizol PVC, charakteryzuje się dużymi wartościami współczynnika  $\beta$  z wszystkimi składnikami układu dyspersyjnego. Świadczy to o braku możliwości tworzenia z wodą układów homogenicznych.

Z przedstawionych wyżej teoretycznych rozważań odnoszących się do roli współczynnika  $\beta$  określającego oddziaływania pomiędzy składnikami dyspersji wodnej plastizolu PVC wynika, że zasadniczy wpływ na trwałość dyspersji i właściwości reologiczne fazy stabilnej będzie miało oddziaływanie rozpuszczalnika z cząstkami plastizolu PVC. Rodzaj plastifikatora użytego do sporządzenia plastizoli PVC odgrywa rolę drugorzędną.

Na podstawie danych określających wydajność dyspergowania można stwierdzić, że korzystne jest wprowadzenie rozcieńczalnika w ilości nie przekraczającej 0,8 mmola/g plastizolu. Taki dodatek spowodował wzrost wydajności dyspergowania we wszystkich przypadkach. Z wyników pomiarów  $G_{LL_{dysp}}$ , która określa wielkość cząstek wynika, że wzrostowi  $W_d$  odpowiadają mniejsze wymiary cząstek. Oznacza to, że w dyspersji wodnej plastizolu PVC zawierającej dodatki ksylenu lub octanu *n*-butylu łączenie cząstek nie następuje. Można stwierdzić, że wówczas odbywa się rozpad agregatów cząstek plastizolu PVC na cząstki mniejsze. Natomiast wygrzewanie próbek dyspersji wodnych zawsze prowadzi do asocjacji i wzrostu wymiarów utworzonych agregatów cząstek. Badania reologiczne jednoznacznie potwierdziły związek między wzrostem wymiarów cząstek wyrażoną przez  $G_{LL_{dysp}}$  a wartościami  $\eta_0$  i  $E_{\eta}$ . Im większy jest wymiar cząstek tym większe wartości  $\eta_0$  i  $E_{\eta}$ , natomiast mniejsze wartości współczynnika  $n$  badanych dyspersji.

#### PODSUMOWANIE

Dodanie do wodnej dyspersji plastizolu PVC rozcieńczalnika organicznego powoduje zmniejszenie mieszalności z niektórymi składnikami układu dyspersyjnego. Niektóre rozcieńczalniki jak np. *n*-butanol tworzą w wodzie w obecności środka powierzchniowo czynnego

własne cząstki miceralne. Stwierdzono, że najkorzystniejszy, z punktu widzenia praktycznych zastosowań, wymiar cząstek plastizolu PVC w wodnej dyspersji uzyskuje się po wprowadzeniu do dyspersji rozcieńczalnika organicznego w ilości ok. 0,8 mmola/g plastizolu. Na podstawie przeprowadzanych badań można przypuszczać, że użycie większej ilości rozcieńczalnika, a szczególnie cykloheksanonu wiąże się z jego intensywnym wchłanianiem przez cząstki plastizolu PVC. Następstwem tego zjawiska jest silne pęcznienie i asocjacja cząstek, która prowadzi do obniżenia wydajności dyspergowania, zwiększenia wymiarów cząstek i pogorszenia parametrów reologicznych, a w szczególności zwiększenia wartości  $E_{\eta}$ . Efekt pęcznienia i asocjacji cząstek występował tym silniej im wyższa była temperatura ekspozycji dyspersji. Pozostaje do wyjaśnienia bardzo złożone zagadnienie tworzenia się na powierzchni miceralnych cząstek plastizolu PVC warstewek adsorpcyjnych SPC oraz pęcznienia, solwatacji i asocjacji cząstek.

#### LITERATURA

1. Krans D. E.: *Met. Finish.* 1999, **97**, 135.
2. Rebrovic J. A.: *Met. Finish.* 2000, **98**, 124.
3. Marcilla A., Garcia J. C., Beltran M.: *Eur. Polym. J.* 1997, **33**, 753.
4. Marcilla A., Garcia J. C.: *Eur. Polym. J.* 1997, **33**, 349; 1997, **33**, 357; 1998, **34**, 1341.
5. Marcilla A., Garcia J. C., Beltran M.: *Polymer* 1998, **39**, 2261.
6. Drązkiewicz T., Raczyńska J.: „Powłoki ze zmiękczonego PWC na przedmiotach metalowych”, WNT, Warszawa 1973.
7. Makarewicz E., Uziało K.: *Polimery* 2005, **50**, 851.
8. Makarewicz E., Jańczak K.: *Polimery* 2005, **50**, 728.
9. Makarewicz E., Jańczak K.: *Prog. Org. Coat.* 2004, **49**, 165.
10. Tadros Th. F.: „The Effects of Polymers on Dispersion Properties”, Academic Press, London 1982.
11. Zgoda M. M., Hreczuch W., Woskoicz M., Nachajski M., Kołodziejczuk M. K.: *Polimery* 2004, **49**, 365.
12. Krochmalowa L.: *Polimery* 2004, **49**, 824.
13. Abramowicz A.: *Polimery* 2005, **50**, 593.
14. Zgoda M. M., Woskoicz M., Nachajski M., Kołodziejczuk M. K., Lukosek M., Jerzykiewicz W.: *Polimery* 2005, **50**, 873.
15. Pashley R. M., Karaman M. E.: „Applied Colloid and Surface Chemistry”, John Wiley and Sons, New York 2004.
16. Jonsson B., Kronberg B., Lindman B.: „Surfactants and Polymers in Aqueous Solution”, 2-gie wyd., John Wiley and Sons, New York 2003.
17. Goodwin J. W.: „Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers an Introduction”, John Wiley and Sons, New York 2004.
18. Dukhin S. S., Kretschmar G., Miller R.: „Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces”, Elsevier, Amsterdam 1995.

19. Goodwin J. W., Hugnes R.: „Rheology for Chemists”, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2000.
20. Adamson A. W., Gast A. P.: „Physical Chemistry of Surfaces”, Academic Press, New York 1997.
21. Ostrowska J., Ostrowska-Gumkowska B., Czerwiński W., Lemańska G.: „Podstawy chemii i fizykochemii polimerów”, (Red. Narębska A.), Wyd. UMK, Toruń 1984.
22. Larson R. G.: „The Structure and Rheology of Complex Fluids”, Oxford University Press, Oxford 1999.
23. Tadros T. F.: „Applied Surfactants Principles and Applications”, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim 2005.
24. Schramm L. L.: „Emulsions, Foams and Suspensions Fundamentals and Applications”, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim 2005.
25. Becher P.: „Emulsions, Theory and Practice”, 3-cie wyd. American Chemical Society, Washington 2001.
26. Van Krevelen D. W.: „Properties of polymers correlations with chemical structure”, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1972.
27. „Encyclopedia of Emulsion Technology”, (Ed. Becher P.), Dekker, New York tomy 1—3, 1983—1988.

*Otrzymano 3 XII 2006 r.*