

EDWIN MAKAREWICZ, KRZYSZTOF UZIAŁŁO

Akademia Techniczno-Rolnicza
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

Wpływ organicznych rozcieńczalników i rozpuszczalnika na właściwości reologiczne plastizoli PVC

Streszczenie — Przedstawiono badania reologiczne plastizoli poli(chlorku winylu) z trzema różnymi rodzajami plastyfikatorów z dodatkiem różnych (trzech) rozcieńczalników albo rozpuszczalnika. Scharakteryzowano wpływ obecności rozcieńczalnika bądź rozpuszczalnika na charakterystykę reologiczną (lepkość maksymalną, współczynnik plastyczności, energię aktywacji lepkiego płynięcia) badanych kompozycji. Podkreślono istotną rolę zjawisk występujących na powierzchni cząstek plastizoli PVC, w ich warstewce solwatacyjnej. Mechanizm tych zjawisk zinterpretowano na podstawie wartości współczynników mieszalności składników plastizoli.

Słowa kluczowe: plastizole PVC, plastyfikatory, rozcieńczalniki, rozpuszczalnik, oddziaływania wzajemne, reologia.

INFLUENCE OF ORGANIC DILUENTS AND A SOLVENT ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PVC PLASTISOLS

Summary — The results of rheological investigations of poly(vinyl chloride) plastisols with dibutyl phthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate or dibutyl sebacate as plasticizers, with addition of diluent (xylene, *n*-butyl acetate or butanol) and a solvent (cyclohexanone) are presented. Dependence of viscosity of a composition (measured using Höppler viscometer) on shearing stress was described by Ostwald-de Waele equation. Maximal viscosity (η_0) and pseudoplasticity factor (n) were determined using this equation (Table 2 and 3). Activation energy of viscous flow (Table 5 and 6) has been calculated from Arrhenius-Guzman equation. It was found that introduction of diluent into the plastisol decreases both (η_0) and (n). However increasing amount of cyclohexanone causes at first increase in viscosity and pseudoplasticity and then they decrease (Fig. 3). It was also found that rheological properties of plastisols are highly influenced by the processes of plastisol particles' association and interactions between the components of a composition leading to formation of spatial structures. The phenomena proceeding on the surface of particles, in the solvation layer, play significant role. Their mechanisms were interpreted on the basis of the values of miscibility coefficients for the pairs of particular components of the composition (Table 7).

Key words: PVC plastisols, plasticizers, diluents, solvent, interactions, rheology.

CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW PŁYNIĘCIA POLIMERYCZNYCH UKŁADÓW DYSPEKSYJNYCH

Plastizole poli(chlorku winylu) (PVC) są dyspersjami proszkowego polimeru w plastyfikatorach; stanowią one nowoczesne materiały powłokowe niewymagające uprzedniego przekształcania polimeru w roztwór (lakier). Otrzymywane z plastizoli PVC powłoki ochronne charakteryzują się dużą odpornością na działanie czynników mechanicznych oraz agresywnego środowiska chemicznego [1].

Niewątpliwą wadą plastizoli jest ich mała stabilność w trakcie przygotowywania, nakładania i przechowywania, polegająca na zmianie lepkości oraz na występowaniu zjawiska sedymentacji związanego z rozdziałem fazowym, któremu towarzyszy utworzenie osadu polimeru. Pogorszenie stabilności kompozycji plastizolowej

mogą powodować dodatki pigmentów i napelnaczy, a także procesy starzenia polegające na wchłanianiu plastyfikatora przez ziarno PVC oraz agregację jego cząstek, co prowadzi do rozdziału układu dyspersyjnego na makrofazy [2, 3].

Ocena stabilności plastizoli — typowych układów dyspersyjnych — polega na określeniu zmiany wymiarów cząstek i równomierności ich rozmieszczenia w fazie dyspersyjnej w funkcji czasu. Podstawową właściwością fizyczną charakteryzującą plastizol jest lepkość, a procesy starzenia plastizolu zwykle przyczyniają się do jej zwiększenia [2—5].

Większość dyspersji polimerów wykazuje płynięcie nienewtonowskie [6—9] definiowane aktywacyjnym lub orientacyjnym mechanizmem płynięcia. Mechanizm aktywacyjny płynięcia płynu polega na niszczeniu siatki przestrzennej wiązań wewnętrznych utworzonych mię-

dzy cząstkami, natomiast mechanizm orientacyjny — na tworzeniu struktur łańcuchowych zbudowanych z cząstek w strumieniu przesuujących się warstw płynu. Według Frenkla [10—12], mechanizm aktywacyjnego płynięcia wiąże się z budową płynu i ruchami cieplnymi cząstek. Ree i Eyring [13] podają, że lepkość można jednoznacznie określić na podstawie szybkości ścinania podczas ustalonego płynięcia. Rebinder [14, 15] określił czas tiksotropowego odtwarzania struktur wewnętrznych po ich zniszczeniu. Przyczyna zmian lepkości strukturalnej podczas płynięcia polega na tym, że struktura płynu (siatka wewnętrznych wiązań międzycząstkowych) ulega wówczas odwracalnemu zniszczeniu, tym silniejszymu im większe jest naprężenie ścinające, a następnie samoczynnemu odtworzeniu. Powstałe z rozpadu siatki wewnętrznej asocjaty cząstek zyskują w tym procesie energię, którą następnie tracą odbudowując pierwotną strukturę wewnętrzną. Skutkiem tego zjawiska jest zwiększająca się liczba segmentów polimerowych utworzonych z nowopowstałych asocjatyw cząstek powodująca zmniejszenie strukturalnej lepkości układu [14—17].

Orientacyjny mechanizm zmian lepkości strukturalnej odnosi się do układów, w których cząstki są rozciągnięte do postaci łańcuchów. Pod wpływem działania zwiększających się naprężeń ścinających (czyli wzrostu szybkości ścinania) następuje orientacja cząstek w strumieniu płynu.

Dokonywano wielu prób wyjaśnienia charakteru lepkości strukturalnej układu dyspersyjnego na podstawie mechanizmu Eyringa, bez uwzględnienia zniszczenia struktury wewnętrznej układu [13—15]. Według Ree i Eyringa [13, 18], mechanizm ten nie nadaje się jednak do opisu płynięcia układów dyspersyjnych. W przypadku takich układów na proces płynięcia wpływa szereg czynników, np. wymiary ziaren polimeru, obecność polarnych podstawników w jego łańcuchu lub ładunek powierzchniowy cząstki zolu. Na podstawie badań reologicznych wciąż jednak nie jest możliwe dokładne określenie roli każdego z wymienionych czynników w procesie płynięcia układów dyspersyjnych [19—23].

Obecnie prowadzone badania zmierzają w kierunku modyfikacji plastizoli żywicami syntetycznymi, recyklatem PVC lub epoksydowanym olejem sojowym. Określa się właściwości kompozycji plastizolowych podczas przetwórstwa oraz żelowania [24—28], lepkoplastyczność takich kompozycji oraz wyrobów po żelowaniu [29—37], a także odporność na promieniowanie radiacyjne. Przedmiotem badań jest także otrzymywanie środków powierzchniowo czynnych z grupy polioksyetylenowanych estrów kwasów tłuszczowych stosowanych między innymi do stabilizacji omawianych układów dyspersyjnych [38—40].

Powłoki ochronne z plastizoli poli(chloroku winylu) otrzymuje się techniką nanoszenia zanurzeniowego lub na walcach, a następnie żelowania. Wprowadzenie do plastizolu PVC organicznego rozcieńczalnika pozwala

na zmniejszenie jego lepkości, a otrzymany wówczas materiał można nanosić techniką hydrodynamiczną. W ten sposób, m.in. zabezpiecza się przed korozją stalowe blachy dachowe lub wytwarza powlekanie wodoodporne tkaniny.

W Katedrze Chemii i Technologii Polimerów ATR od wielu lat prowadzimy badania nad otrzymywaniem wodnych dyspersji plastizoli PVC przeznaczonych na powłoki ochronne. Oceniając wpływ dodatku organicznego rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika do takich układów stwierdziliśmy, że zmniejsza on wymiary cząstek plastizolu PVC i poprawia stabilność jego wodnej dyspersji [41].

Celem prezentowanych w niniejszej pracy badań jest próba określenia przebiegu rozcieńczania plastizoli PVC na podstawie charakterystyki ich płynięcia. Przyjęto założenie, że plastizolowy układ dyspersyjny jest kompozycją nieidealną, ponieważ ziarna polimeru pod wpływem plastyfikatora ulegają solwatacji i spęcznieniu, a następnie współdziałają ze sobą. Wprowadzony organiczny rozcieńczalnik lub rozpuszczalnik może powodować bądź osłabienie oddziaływania między nimi, bądź też sprzyjać tworzeniu asocjatyw spęcznionych ziaren PVC, a także siatkowych struktur wiązań wewnętrznych. W literaturze naukowej wciąż jeszcze brak pełnego teoretycznego opisu omawianego problemu, co skłoniło nas do próby jego wyjaśnienia.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do sporządzenia plastizoli użyto emulsyjnego poli(chloroku winylu) typu „E-68 Pmbs” ($K = 69,5$) produkcji Z.Ch. Dwory w Oświęcimiu.

Plastyfikatorami były: ftalan di-*n*-butylowy (DBP) produkcji Z.Ch. Boryszew-Erg w Sochaczewie, ftalan di-(2-etyloheksyloxy) (DOP) produkcji firmy Fluka AG, Buchs SG albo sebacynian di-*n*-butylowy (DBS) produkcji firmy Carl Roth OHG Karlsruhe.

Do dyspersji dodawano organiczne rozcieńczalniki: ksylen, octan *n*-butylu i butanol, a jako rozpuszczalnik stosowano cykloheksanon; wszystkie cz.d.a. produkcji POCH w Gliwicach.

Wybrane fizykochemiczne właściwości plastyfikatorów oraz organicznych rozcieńczalników i rozpuszczalnika podaje tabela 1.

Otrzymywanie plastizoli

Stosowaliśmy plastizole składające się ze 100 cz. mas. polimeru oraz 120 cz. mas. plastyfikatora. Próbkę przygotowywano mieszając mechanicznie składniki kompozycji w moździerzu w ciągu 8 h, a następnie odpowietrzano je w spoczynku w suszarce próżniowej typu HZV (ciśnienie 6,5 hPa, temp. 22 °C) przez 48 h. Do badań używano próbek po 24 h od chwili zakończenia odpo-

T a b e l a 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne użytych materiałów wyjściowych
T a b l e 1. Some physicochemical properties of the initial materials used

Składnik układu dyspersyjnego	Symbol	Masa molowa m , g/mol	Gęstość d , g/cm ³	Parametr rozpuszczalności Hildebranda $\delta \cdot 10^3$, (J/m ³) ^{0,5}	Moment dipolowy μ , D
Poli(chlorek winylu)	PVC	—	—	20,54	1,61—1,68
Ftalan dibutyłowy	DBP	278,35	1,043	20,12	0,912
Ftalan di(2-etyloheksyloxy)	DOP	390,56	0,986	16,91	0,588
Sebacynian dibutyłowy	DBS	314,47	0,932	19,69	0,927
Ksylen	—	106,17	0,876	18,83	0,0
Octan <i>n</i> -butylu	—	116,16	0,871	17,98	1,83
<i>N</i> -butanol	—	74,12	0,810	23,11	1,63
Cykloheksanon	—	98,14	0,947	19,90	2,90

wietrzania. Plastizole były jednorodne, nie rozwarstwiały się i nie zawierały osadu. Dokładny sposób wykonania plastizoli podano w monografii [1]. Określone objętości organicznych rozcieńczalników lub rozpuszczalnika wprowadzano do próbek plastizoli PVC podczas ich homogenizacji w moździerzu. Tak otrzymane rozcieńczone kompozycje plastizoli poddawano badaniom reologicznym.

Metodyka badań

— Parametr rozpuszczalności Hildebranda poszczególnych związków obliczano na podstawie addytywności gęstości energii kohezji atomów i ugrupowań wchodzących w ich skład i podanych w monografii [42].

— Lepkość badanych układów plastizoli PVC wyznaczano za pomocą reowiskozymetru Höpplera typu 202 produkcji MLM Prüfgeräte-Werk Medingen/Sitz Freital. (temp. $20 \pm 0,1$ °C, naprężenia ścinające 10—200 mPa).

— Lepkość (η) próbek plastizoli PVC zawierających organiczny rozcieńczalnik lub rozpuszczalnik w funkcji naprężenia ścinającego (P) opisywano równaniem potęgowym Ostwalda—de Waela [6, 7]:

$$\eta = k \cdot P^{m-1} \quad (1)$$

gdzie: k — parametr konsystencji (w Pa^{2-m} s), m — parametr plastyczności.

Wartość $m = 1$ odpowiada cieczy newtonowskiej, $m < 1$ — pseudoplastycznej, $m > 1$ — dylatancyjnej. W celu zinterpretowania wyników badań zmodyfikowano równanie (1) do postaci (2):

$$\eta = kP^n \quad (2)$$

z której wyznacza się wartość stałej k z przedstawienia danych doświadczalnych w układzie $\lg \eta = f(\lg P)$. Mianowicie, z równania prostej

$$\lg \eta = \lg k - n \lg P \quad (3)$$

w miejscu jej przecięcia z osią $\lg \eta$ odczytuje się $\lg k$ i znajduje wartość k . W tym przypadku k nazywane jest maksymalną wartością lepkości i oznaczane przez η_0 ;

$n = 1 - m$ jest współczynnikiem plastyczności (dodatnia wartość n oznacza pseudoplastyczny charakter płynięcia cieczy a wartość ujemna — płynięcie dylatancyjne).

— Energię aktywacji lepkiego płynięcia (E_η) kompozycji plastizolowej obliczano z równania Arrheniusa—Guzmana [6,7] w postaci:

$$\eta = A \cdot \exp [E_\eta/RT] \quad (4)$$

gdzie: η — lepkość kompozycji plastizolowej, A — stała Arrheniusa, R — stała gazowa, T — temperatura bezwzględna.

Pomiary lepkości wykonywano w temp. 20, 25, 30, 35 i 40 °C stosując stałe naprężenie ścinające $P = 20$ mPa odpowiadające wyznaczonym wartościom E_η . Do obliczeń energii aktywacji lepkiego płynięcia posłużyła średnia wartość wyników trzech kolejnych pomiarów w danej temperaturze.

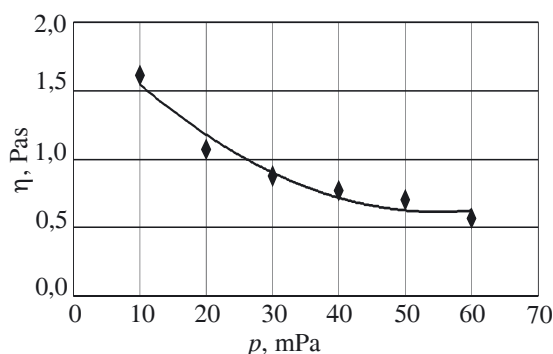
— Współczynnik mieszalności (β) składników układu dyspersyjnego obliczano na podstawie wartości parametrów rozpuszczalności Hildebranda poszczególnych związków [δ_1 i δ_2 w (J/m³)^{0,5} · 10⁻³] [42], według równania (5):

$$\beta = \sqrt{\delta_1^2 - \delta_2^2} \quad (5)$$

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Jak wiadomo, polimeryczne układy dyspersyjne są kompozycjami związków o bardzo złożonej budowie chemicznej oraz szerokim rozkładzie wymiarów cząstek. Wzajemne oddziaływania poszczególnych składników plastizolu mogą przy tym zmieniać się w zależności od wartości przyłożonych sił mechanicznych i od temperatury. Jedną z istotnych właściwości fizycznych takiego układu stanowi jego charakterystyka reologiczna.

Rysunek 1 przedstawia typową krzywą płynięcia plastizolu PVC zawierającego organiczny rozcieńczalnik. Przebieg tej krzywej sugeruje, że badane układy dyspersyjne zachowują się jak typowe ciecze pseudoplastyczne, charakteryzujące się zmniejszaniem lepkości w miarę wzrostu naprężenia ścinającego. Przyczyną tego zjawiska jest deformacja kształtu, a następnie rozpad



Rys. 1. Zależność lepkości (η) od naprężenia ścinającego (p) na przykładzie kompozycji plastizolu PVC-DOP zawierającej 3,24 mmol ksylenu/g plastizolu

Fig. 1. Dependence of viscosity (η) on shearing stress (p) for PVC-DOP composition containing 3.24 mmol of xylene/g of plastisol

asocjacji ich cząstek oraz niszczenie siatki wiązań wewnętrznych. Procesy te mają decydujący wpływ na trwałość układu dyspersyjnego.

zmniejszenie wartości lepkości maksymalnej, a także zmniejszenie wartości współczynnika pseudoplastyczności (ze względu na fakt, że z reguły wartość n jest dodatnia, stosujemy tu pojęcie współczynnika pseudoplastyczności, a nie plastyczności). Efekt ten występuje we wszystkich niemal układach z zastosowaniem rozcieńczalnika (ksylenu, octanu n -butylu lub butanolu), niezależnie od użytego do sporządzenia plastizolu rodzaju plastyfikatora.

W przypadku użycia cykloheksanonu (rozpuszczalnika), stwierdziliśmy natomiast, że wraz ze wzrostem jego zawartości następuje początkowo zwiększenie, a następnie zmniejszenie lepkości i pseudoplastyczności. Jedynie w odniesieniu do dyspersji plastizolu PVC z ftalanem dibutylowym (DBP) maksymalne stężenie cykloheksanonu zmienia charakter płynięcia układu z pseudoplastycznego na dylatacyjny.

Przedstawiony w tabeli 2 charakter zmian właściwości reologicznych badanych kompozycji pod wpływem cykloheksanonu jest związany z silnym pęcznieniem cząstek plastizolu pod wpływem tego rozpusz-

T a b e l a 2. Wartości lepkości maksymalnej η_0 i współczynnika pseudoplastyczności n w układach plastizoli PVC z różnymi plastyfikatorami, rozcieńczalnikami i rozpuszczalnikami

T a b l e 2. Values of maximal viscosity (η_0) and pseudoplasticity factor (n) of PVC plastisols with various plasticizers, diluents and with a solvent

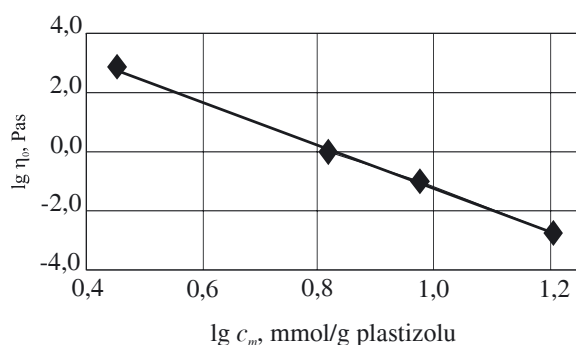
Rodzaj rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika	Stężenie rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika c , mmol/g plastizolu	Plastizol PVC-DBP		Plastizol PVC-DOP		Plastizol PVC-DBS	
		lepkość maksymalna η_0 , Pas	współczynnik pseudoplastyczności n	lepkość maksymalna η_0 , Pas	współczynnik pseudoplastyczności n	lepkość maksymalna η_0 , Pas	współczynnik pseudoplastyczności n
Ksylen	3,24	7,700	0,60	5,660	1,38	8,58	0,81
	6,48	4,660	0,35	1,490	0,71	1,10	0,73
	9,72	0,153	0,24	0,098	0,51	0,79	0,63
	16,20	0,009	0,18	0,027	0,27	0,016	0,52
Octan n -butylu	3,03	5,20	0,94	3,90	0,34	0,59	0,30
	6,44	2,52	0,36	0,63	0,32	0,14	0,28
	9,85	0,163	0,15	0,033	0,20	0,012	0,14
	15,91	0,0062	0,11	0,0099	0,13	0,0014	0,04
Butanol	3,28	1,80	0,77	0,880	0,29	0,29	0,43
	6,56	1,30	0,66	0,030	0,18	0,039	0,20
	9,84	1,21	0,32	0,025	0,15	0,033	0,16
	16,17	0,012	0,17	0,016	0,10	0,015	0,05
Cykloheksanon	2,87	1,35	0,04	2,670	0,12	0,28	0,17
	6,70	8,02	0,27	46,30	0,57	0,75	0,51
	9,58	4,34	0,18	33,10	0,46	0,33	0,45
	16,19	1,06	-0,22	3,19	0,01	0,16	0,34

Każdej wartości lepkości na krzywej reologicznej płynięcia przedstawionej w omówionym już w części doświadczalnej układzie podwójnie logarytmicznym [równanie (3)] odpowiada stan równowagi związany z istnieniem zniszczonych i niezniszczonych struktur w kompozycji. W tabeli 2 przedstawiono wyznaczone na podstawie takiego równania wartości η_0 i n . Tak więc wprowadzenie rozcieńczalnika do plastizolu powoduje

czalnika i tworzeniem się wiązań międzycząsteczkowych.

Rysunek 2 przedstawia podwójnie logarytmiczną zależność zmiany lepkości maksymalnej (η) od stężenia (c_m) ksylenu wprowadzanego do układu plastizol PVC-DBP. Zależność tę można przedstawić równaniem prostej (6):

$$\lg \eta_0 = \lg \eta_{01} - b \cdot \lg c_m \quad (6)$$



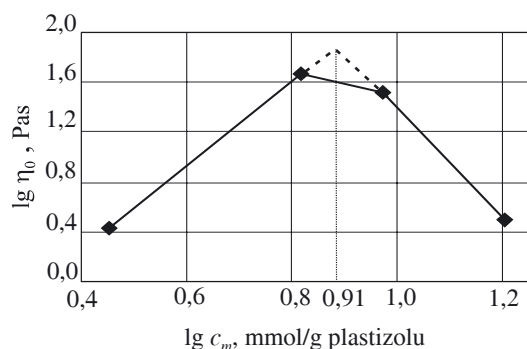
Rys. 2. Zmiany lepkości maksymalnej (η_0) w funkcji stężenia (c_m) ksylenu dodawanego do plastizolu PVC-DBP

Fig. 2. Changes of maximal viscosity (η_0) versus concentration of xylene (c_m) added to PVC-DBP plastisol

Po delogarytmowaniu równania (6) otrzymujemy zależność (7):

$$\eta_0 = \eta_{01} \cdot c_m^{-b} \quad (7)$$

opisującą układy plastizoli PVC z DBP, DOP i DBS rozcieńczane ksylenem, octanem *n*-butylu i butanolem.



Rys. 3. Zależność lepkości maksymalnej (η_0) od stężenia cykloheksanonu dodawanego do plastizolu PVC-DOP

Fig. 3. Changes of maximal viscosity (η_0) versus concentration of cyclohexanone added to PVC-DOP plastisol

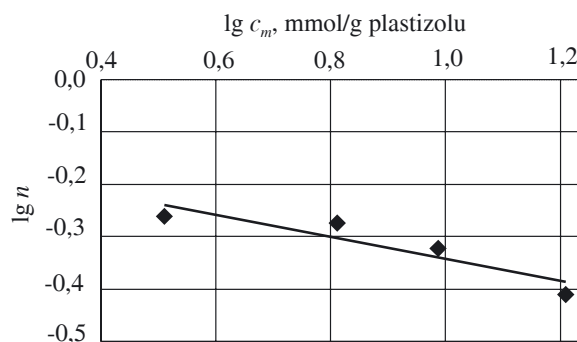
Rysunek 3 przedstawia natomiast omawianą zmianę lepkości maksymalnej w funkcji stężenia cykloheksanonu w plastizolu PVC-DOP wg równania (6).

T a b e l a 3. Wartości współczynników η_{01} i b w równaniu (7)
T a b l e 3. Values of η_{01} and b factors in equation (7)

Rodzaj rozcieńczalnika /rozpuszczalnika	Plastizol PVC-DBP		Plastizol PVC-DOP		Plastizol PVC-DBS	
	η_{01} , mPas	b	η_{01} , mPas	b	η_{01} , mPas	b
Ksylen	30 800,0	5,45	2030,0	3,71	1550,0	4,18
Octan <i>n</i> -butylu	3110,0	4,26	518,0	4,97	56,9	3,69
Butanol	81,4	2,58	3,77	2,06	1,04	1,50
Cykloheksanon, $lg c_m < 0,91$	0,147	-2,10	0,0764	-3,37	0,56	0,16
Cykloheksanon, $lg c_m > 0,91$	726,0	2,33	24500,0	3,14	0,56	0,16

W tabeli 3 zestawiono wartości stałych η_{01} i b z równania (6). Analiza ich wartości jest możliwa po przyjęciu założenia, że wartości lepkości maksymalnej odnoszą się do wyodrębnionego segmentu polimerowego będącego asocjatem cząstek utworzonych z plastyfikowanych ziaren PVC i przesuwanego się w strumieniu płynu względem pozostałych takich samych segmentów. Największe wartości η_{01} i b odnoszą się do układu plastizolu PVC rozcieńczonego ksylenem, zatem w ksylenie tworzą się największe wspomniane już segmenty polimerowe. Zjawisko to można tłumaczyć m.in. zerową wartością momentu dipolowego tego rozcieńczalnika (por. tabela 1). Jest on więc najmniej polarny spośród użytych przez nas związków, co pozwala na największe możliwe oddziaływanie wzajemne cząstek PVC. Najmniejsze segmenty występują natomiast w plastizolach PVC rozcieńczanych butanolem.

Wspomniane poprzednio odmienne zachowanie plastizolu PVC z DOP lub DBP z dodatkiem cykloheksanonu (punkt przegięcia wartości lepkości maksymalnej odpowiadającej $c_m = 0,91$ mmol/g plastizolu) można zinterpretować w sposób następujący: początkowy wzrost lepkości maksymalnej wiąże się ze zwiększeniem wymiarów powstających segmentów polimerowych a także ich pęcznieniem, a późniejszy zaś spadek lepkości — z rozpadem sieci wiązań utworzonej przez segmenty i poszczególne cząstki plastizolu PVC i dalszym rozpadem poszczególnych segmentów oraz asocjatów.



Rys. 4. Wpływ ilości ksylenu (c_m) dodanego do plastizolu PVC-DOP na wartość współczynnika pseudoplastyczności (n)

Fig. 4. Effect of xylene amount (c_m) added to PVC-DOP plastisol on the value of pseudoplasticity factor (n)

Podobnie jak w przypadku lepkości maksymalnej można zinterpretować zależność współczynnika pseudoplastyczności od stężenia dodanego do plastizolu PVC rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika. Rysunek 4 ilustruje taką zależność na przykładzie układu PVC-DOP/ksylen, a opisuje ją równanie prostej (8):

$$lg n = lg n_1 - c \cdot lg c_m \quad (8)$$

gdzie: n — współczynnik pseudoplastyczności, c_m — stężenie dodawanego rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika.

Po delogarytmowaniu równanie (8) przybiera postać:

$$n = n_1 c_m^{-c} \quad (9)$$

T a b e l a 4. Wartości współczynników (n_1) i (c) w równaniu (9)
T a b l e 4. Values of n_1 and c factors in equation (9)

Rodzaj rozcieńczalnika/rozpuszczalnika	Plastizol PVC-DBP		Plastizol PVC-DOP		Plastizol PVC-DBS	
	n_1	c	n_1	c	n_1	c
Ksylen	0,75	0,35	0,74	0,21	0,71	0,07
Octan <i>n</i> -butylu	1,24	0,63	0,76	0,60	1,45	1,14
Butanol	1,50	0,43	0,49	0,57	0,72	0,81
Cykloheksanon	0,01	-1,80	0,04	-1,19	0,25	-0,21

W tabeli 4 przedstawiono wartości stałych n_1 i c z równania (9). Stała n_1 charakteryzuje płynięcie układu o właściwościach pseudoplastycznych, któremu to układowi odpowiada lepkość maksymalna η_{01} . Z analizy wartości n_1 wynika, że właściwości pseudoplastyczne najsilniej występują wówczas, gdy plastizol zawiera ksylen lub octan *n*-butylu, natomiast wprowadzenie do plastizolu butanolu najbardziej upodabnia jego płynięcie do płynięcia cieczy, w których występuje najsłabsza sieć wiązań międzycząsteczkowych.

Najbardziej interesującym przypadkiem jest kompozycja plastizolu PVC zawierająca cykloheksanon. Ujemna wartość stałej c świadczy tu o dylatacyjnym charakterze płynięcia plastizolu. Takie zachowanie się plastizolu zawierającego cykloheksanon jednoznacznie wskazuje na zjawisko pęcznienia i zwiększenia wymiarów ziaren PVC pod wpływem cykloheksanonu, oraz ich łączenie w asocjaty o bardziej wytrzymałej i uporządkowanej budowie. Prawdopodobną przyczynę tego zjawiska stanowi fakt, że cykloheksanon jest rozpuszczalnikiem PVC o największej spośród użytych przez nas związków wartości momentu dipolowego, zatem i największej polarność (tabela 1).

Wykonane przez nas badania reologiczne kompozycji plastizoli PVC zawierających różne plastyfikatory oraz rozcieńczalniki lub rozpuszczalniki potwierdzają we wszystkich przypadkach ich nienewtonowskie płynięcie. Na właściwości reologiczne badanych układów niewątpliwie wpływają czynniki związane z występowaniem wzajemnego oddziaływania cząstek. Tak więc lepkość układu można rozpatrywać w odniesieniu zarówno do zmiany sił takiego oddziaływania, jak i niszczenia siatki wiązań wewnętrznych utworzonych przez segmenty oraz asocjaty cząstkowe.

Jednym z ważniejszych parametrów opisujących płynięcie cieczy jest energia aktywacji. Tabela 5 zawiera obliczone wartości energii aktywacji (E_a) lepkiego płynięcia kompozycji plastizoli PVC będących przedmiotem naszych badań w warunkach stałego naprężenia ścinającego ($p = 20$ mPa).

T a b e l a 5. Obliczone wartości energii aktywacji lepkiego płynięcia kompozycji plastizoli PVC

T a b l e 5. Calculated values of activation energy of viscous flow of PVC plastisols' compositions

Rodzaj rozcieńczalnika/rozpuszczalnika	Stężenie rozcieńczalnika/rozpuszczalnika mmol/g _{plastizolu}	Energia aktywacji E_a , J/mol		
		Plastizol PVC-DBP	Plastizol PVC-DOP	Plastizol PVC-DBS
Ksylen	3,24	32,24	27,50	29,74
	6,48	24,13	15,56	20,18
	9,72	13,20	8,86	15,02
	16,20	8,74	5,24	7,24
Octan <i>n</i> -butylu	3,03	33,11	23,00	26,00
	6,44	18,72	15,31	20,55
	9,85	17,72	9,98	14,27
	15,91	6,74	4,49	10,48
Butanol	3,28	29,79	26,71	23,96
	6,56	13,06	14,64	12,98
	9,84	6,41	4,62	8,03
	16,17	5,49	4,24	7,82
Cykloheksanon	2,87	17,64	5,95	12,11
	6,70	29,37	20,13	15,77
	9,58	21,84	29,27	8,32
	16,19	4,24	12,27	7,57

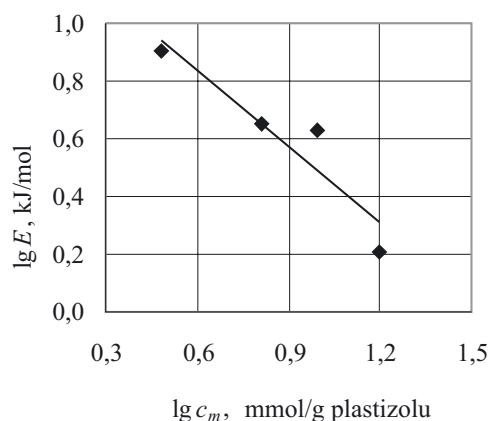
Wyznaczone wartości E_a potwierdzają nasze wcześniejsze, sformułowane w niniejszej pracy wnioski dotyczące ruchu segmentów polimerowych będących asocjantami cząstek plastizoli PVC oraz niszczenia struktury wiązań wewnętrznych wytworzonych między nimi. Energia aktywacji lepkiego płynięcia maleje wraz ze wzrostem ilości rozcieńczalnika w plastizolu PVC. W przypadku wprowadzania do plastizolu PVC cykloheksanonu energia aktywacji początkowo rośnie, a następnie maleje. Obserwacje te dowodzą występowania zjawiska pęcznienia cząstek plastizoli PVC, łączenia ich w silnie ze sobą powiązane asocjaty, a następnie osłabiania wiązań między nimi i ich rozpadu. Rysunek 5 dotyczy logarytmicznej zależności E_a lepkiego płynięcia od ilości dodanego octanu *n*-butylu na przykładzie plastizolu PVC-DBP. Przedstawioną zależność $E_a = f(c_m)$ można opisać równaniem prostej (10):

$$\lg E_0 = \lg E_1 - d \cdot \lg c_m \quad (10)$$

kłóra po delogarytmowaniu przybiera postać (11):

$$E_a = E_1 \cdot c_m^{-d} \quad (11)$$

W tabeli 6 zestawiono wartości parametrów E_1 oraz d w równaniu (11). Z danych tych wynika, że wartości energii aktywacji lepkiego płynięcia segmentu polimerowego tworzącego się w plastizolach PVC-DBP i PVC-DBS, z dodatkiem ksylenu są bardzo zbliżone i niewiele tylko większe niż w przypadku plastizolu PVC-DOP. Natomiast dodatek octanu *n*-butylu powoduje gwałtowne zmniejszenie energii aktywacji lepkiego płynięcia plastizolu PVC-DBS, która zbliża się do wartości E_a pły-



Rys. 5. Wpływ ilości (c_m) octanu *n*-butylu dodanego do plastizolu PVC-DBP na wartość energii aktywacji lepkiego płynięcia (E_a)

Fig. 5. Effect of *n*-butyl acetate amount (c_m) added to PVC-DBP plastisol on the value of activation energy of viscous flow (E_a)

T a b e l a 6. Obliczone wartości parametrów E_1 oraz d w równaniu (11)

T a b l e 6. Calculated values of E_1 and d parameters in equation (11)

Rodzaj rozcieńczalnika/ rozpuszczalnika	Plastizol PVC-DBP		Plastizol PVC-DOP		Plastizol PVC-DBS	
	E_1 J/mol	d	E_1 J/mol	d	E_1 J/mol	d
Ksylen	95,76	0,84	77,58	0,94	90,37	0,85
Octan <i>n</i> -butylu	96,68	0,88	76,66	0,96	51,58	0,56
Butanol	105,67	1,12	119,76	1,25	54,26	0,75
Cykloheksanon, $\lg c_m < 0,91$	9,41	-0,60	1,30	-1,44	8,74	-0,31
Cykloheksanon, $\lg c_m > 0,91$	25420,1	3,12	1208,31	1,65	18,54	0,18

nięcia plastizoli PVC-DBP i PVC-DOP zawierających ksylen. Dodatek butanolu wywołuje płynięcie segmentów polimerowych porównywalne do występującego w plastizolu PVC-DBS z octanem *n*-butylu, natomiast w przypadku plastizoli PVC-DBP i PVC-DOP płynięcie jest znacznie bardziej utrudnione (większe wartości E_a).

Zachowanie reologiczne plastizoli PVC zawierających cykloheksanon odbiega od wszystkich pozostałych. W plastizolach PVC-DBP i PVC-DOP na pierwszym etapie następuje wzrost E_a , a na etapie drugim jej spadek. Przy tym, w przypadku plastizoli PVC-DBP i PVC-DOP tworzą się większe segmenty polimerowe, do przesunięcia których potrzebna jest dość znaczna energia (por. tabela 6).

Wartości stałych E_1 i η_{01} wszystkich badanych kompozycji nie pozostają w prostej wzajemnej relacji, bowiem wzrost dodawanej ilości organicznego rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika powoduje różne zmiany w strukturze wewnętrznej plastizolu. Z technologicz-

go punktu widzenia ważne jest dokładne poznanie procesów warunkujących przetwórstwo oraz aplikację plastizoli, a także ich ilościowy opis.

Na podstawie przedstawionych wyników proponujemy następujący ogólny mechanizm zachowania się plastizoli PVC pod wpływem dodatku organicznych rozcieńczalników i rozpuszczalnika. W procesie plastyfikacji następuje wchłanianie plastyfikatora przez ziarna polimeru, a także może przebiegać ich rozpad na ziarna mniejsze i tzw. cząstki pierwotne. W tabeli 7 przedstawiono (obliczone na podstawie parametru Hildebranda) wartości współczynnika mieszalności w dwuskładnikowych układach komponentów kompozycji plastizolowej. Współczynnik mieszalności, definiowany jako pierwiastek z różnicy kwadratów parametrów rozpuszczalności Hildebranda dwóch oddziaływujących ze sobą składników układu plastizolowego obliczono ze wzoru (5) oraz danych tabelarycznych wg [39].

T a b e l a 7. Obliczone wartości współczynnika mieszalności (β) składników plastizoli PVC

T a b l e 7. Calculated values of miscibility coefficient (β) of PVC plastisol components

Pary składników	Wartość $\beta \cdot 10^{-3}$ (J/m ³) ^{0,5}	Pary składników	Wartość $\beta \cdot 10^{-3}$ (J/m ³) ^{0,5}
PVC-DBP	4,17	DBP-octan <i>n</i> -butylowy	9,03
PVC-DOP	11,66	DOP-octan <i>n</i> -butylu	6,10
PVC-DBS	5,86	DBS-octan <i>n</i> -butylu	8,03
PVC-ksylen	8,07	DBP-alkohol butylowy	11,26
PVC-octan <i>n</i> -butylu	9,95	DOP-alkohol butylowy	15,66
PVC-alkohol butylowy	10,44	DBS-alkohol butylowy	11,98
PVC-cykloheksanon	5,41	DBP-cykloheksanon	3,60
DBP-ksylen	6,89	DOP-cykloheksanon	10,34
DOP-ksylen	8,43	DBS-cykloheksanon	2,25
DBS-ksylen	5,52		

Duża wartość współczynnika mieszalności w układzie PVC-DOP wskazuje na mniejsze termodynamiczne podobieństwo plastyfikatora do polimeru; wówczas ziarno polimeru jest w mniejszym stopniu solwatowane, mniej podatne na pęcznienie, a plastizol PVC jest trwalszy. Tworzenie dyspersji ziaren PVC o wysokim stopniu spęcznienia w plastyfikatorze prowadzi do otrzymania plastizolu, który jest termodynamicznie i agregacyjnie niestabilny, zatem zdolny do rozwarstwienia. Skłonność do rozpuszczania się ziaren PVC (co następuje w przypadku małej wartości β) jest z punktu widzenia tworzenia plastizoli niekorzystne.

W chwili zetknięcia cząstek plastizolu PVC z cząsteczkami organicznego rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika następuje jego wchłanianie i rozdrobnienie cząstek plastizolu. Cząsteczki rozcieńczalnika oraz rozpuszczalnika oddziałują z polimerem i plastyfikatorem w sposób zależny od budowy składników układu. Z danych przedstawionych w tabeli 7 wynika, że tylko cyklohek-

sanon skutecznie oddziałują z PVC i jest jego rozpuszczalnikiem (mała wartość współczynnika mieszalności β). Pozostałe związki są rozcieńczalnikami i nie oddziałują z PVC (duże wartości β).

Rozpatrując oddziaływanie tych cieczy z plastyfikatorami można stwierdzić, że najlepsza jest rozpuszczalność DBS i DBP w cykloheksanonie, następnie DBS w ksylenie oraz DOP w octanie *n*-butylu. Z tego punktu widzenia najmniej korzystne są kompozycje plastyfikatorów z butanolem. Ogólnie jednak biorąc, wszystkie plastyfikatory tworzą z tymi cieczami rzeczywiste, przezroczyste roztwory, wykazujące nieograniczoną wzajemną mieszalność. Oddziaływanie cząsteczek rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika z plastyfikatorem odbywa się w warstewce solwatacyjnej cząstki plastizolu PVC, tak więc możliwe jest całkowite usunięcie plastyfikatora przez rozcieńczalnik lub rozpuszczalnik z warstewki solwatacyjnej spęczniałego ziarna PVC.

Opisany przebieg tego zjawiska jest najbardziej prawdopodobny w kompozycjach plastizolowych charakteryzujących się dużą wartością współczynnika mieszalności PVC-plastyfikator a małą wartością współczynnika mieszalności plastyfikator-rozcieńczalnik lub rozpuszczalnik. Są to układy DBS-cykloheksanon i DOP-octan *n*-butylu. Można wówczas założyć, że asocjacja cząstek plastizolu PVC zmierza w kierunku tworzenia siatki wiązań wewnętrznych. Jednak zmniejszenie energii aktywacji lepkiego płynięcia wymienionych kompozycji wskazuje, że to założenie niekiedy jest niesłuszne. Zatem cząstki plastizolu PVC pozbawione plastyfikatora nie zawsze są zdolne do tworzenia siatki wiązań wewnętrznych.

PODSUMOWANIE

Opisane tu badania reologiczne wskazują na pseudoplastyczny, niezależnie od rodzaju użytego plastyfikatora, charakter płynięcia plastizoli PVC. Wprowadzenie do kompozycji organicznych rozcieńczalników (ksyleno, octanu *n*-butylu lub butanolu) powoduje zmniejszenie lepkości maksymalnej oraz współczynnika pseudoplastyczności. Inaczej zachowują się plastizole zawierające rozpuszczalnik — cykloheksanon powodujący pęcznienie cząstek plastizolu PVC i w konsekwencji zmianę charakteru płynięcia układu z pseudoplastycznego na dylatacyjny. Do zinterpretowania przedstawionych wyników badań reologicznych przyjęliśmy hipotezę powstawania segmentu polimerowego będącego zespołem lub asocjatem cząstek plastizolu PVC.

Badania określające energię aktywacji lepkiego płynięcia wskazują na rolę wzajemnych oddziaływań cząstek plastizolu PVC, w których istotne znaczenie ma ich powierzchnia, albowiem w badanych układach solwatacja ziarna polimeru wiąże się z utworzeniem warstewki solwatacyjnej plastyfikator—rozcieńczalnik (lub rozpuszczalnik). Oddziaływania cząstek mają wówczas zupełnie inny charakter — wykazują większą skłonność do

tworzenia asocjatów i struktur siatkowych. Do chwili obecnej nie jest możliwe, pełne wyjaśnienie roli każdego z wymienionych składników układu plastizolowego wyłącznie na podstawie badań reologicznych. Dokładne poznanie tych zależności ma jednak istotne znaczenie np. w technologii wytwarzania powłok ochronnych z plastizoli i dlatego też powinno stanowić przedmiot dalszego zainteresowania różnych ośrodków badawczych.

LITERATURA

1. Drązkiewicz T., Raczyńska J.: „Powłoki ze zmiękczonego PCW na przedmiotach metalowych”, WNT, Warszawa 1973.
2. Makarewicz E., Morawska H., Banasiak M.: *Chemik* 1998, 51, 203.
3. Makarewicz E.: *Przemysł Chemiczny* 1995, 74, 459.
4. Tadros Th. F.: „The Effects of Polymers on Dispersion Properties”, Academic Press, Londyn 1982.
5. Goodwin J. W. w: „Introduction to Polymer Colloids”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holandia 1990.
6. Wilkinson W. L.: „Non-newtonian fluids”, Pergamon Press, Londyn 1960.
7. Ferguson J., Kembłowski Z.: „Applied Fluid Rheology”, Elsevier Applied Science, Londyn 1991.
8. Russel W. B., Saville D. A., Schowalter W. R.: „Colloidal Dispersions”, Cambridge University Press, Cambridge, W. Brytania 1989.
9. Larson R. G.: „The Structure and Rheology of Complex Fluids”, Oxford University Press, Nowy Jork 1999.
10. Frenkel J. I.: „Kineticheskaya teoriya zhidkosti”, Izd. AN SSSR, Moskwa 1945.
11. Eyring H.: *J. Chem. Phys.* 1936, 4, 283.
12. Glesston S., Leydler K., Eyring H.: „Teoriya absolyutnykh skorostei reakcii”, Inostr. Literat., Moskwa 1948.
13. Ree T., Eyring H.: *J. Appl. Phys.* 1955, 26, 801.
14. Abduragimova J. A., Rebinder P. A., Serb-Serbina N. N.: *Kolloid. Zh.* 1955, 17, 184.
15. Michajlov N. V.: *Kolloid. Zh.* 1955, 17, 68 i 364.
16. Michajlov N. V., Gersenina G. J.: „Fizikokhimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur”, Nauka, Moskwa 1966, str.132.
17. Fedotova V. A., Hodzaeva H., Rebinder P. A.: *Dokl. AN SSSR* 1966, 170, 1133.
18. Kim W. K., Hirari N., Ree T., Eyring H.: *J. Appl. Phys.* 1963, 31, 357.
19. Kembłowski Z., Sęk J., Krynke K.: *Przem. Chem.* 2002, 82, 1206.
20. Howe A., Clarke A.: *Langmuir* 1997, 13, 2617.
21. Hayakawa K., Kawaguchi M., Kato T.: *Langmuir* 1997, 13, 6069.
22. Karlson L., Thuresson K., Lindman B.: *Langmuir* 2002, 18, 9028.
23. Bressy L., Hebrand P., Schmitt V., Bibette J.: *Langmuir* 2003, 19, 598.

24. Marcilla A., Garcia J. C., Beltran M.: *Eur. Polym. J.* 1997, **33**, 755.
25. Garcia J. C., Marcilla A.: *Polymer* 1998, **39**, 431.
26. Garcia J. C., Marcilla A.: *Polymer* 1998, **39**, 3507.
27. Garcia J. C., Marcilla A., Beltran M.: *Polymer* 1998, **39**, 2261.
28. Semsarzadeh M. A., Mehrabzadeh M., Arabshaki S. S.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 351.
29. Nakajima N., Harrell E. R.: *J. Colloid Interface Sci.* 2001, **238**, 105.
30. Nakajima N., Harrell E. R.: *J. Colloid Interface Sci.* 2001, **238**, 116.
31. Nakajima N., Harrell E. R.: *J. Colloid Interface Sci.* 2001, **241**, 492.
32. Nakajima N., Harrell E. R.: *J. Colloid Interface Sci.* 2001, **241**, 497.
33. Nakajima N., Harrell E. R.: *J. Colloid Interface Sci.* 2002, **254**, 362.
34. Nakajima N., Harrell E. R.: *J. Colloid Interface Sci.* 2002, **254**, 367.
35. Pearce R.: *Plastics, Additives Comp.* 2004, **6**, nr 4, 36.
36. Toivakka M., Eklund D., Bousfield D. W.: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1995, **56**, nr 1, 49.
37. Sathyanarayana M. N., Yaseen M.: *Progr. Org. Coat.* 1995, **26**, nr 2—4, 275.
38. Świerz-Motysia B.: *Polimery* 2003, **48**, 434.
39. Krochmalowa L.: *Polimery* 2003, **48**, 824.
40. Zgoda M., Hreczuk W., Woskowicz M., Nachajski M., Kołodziejczyk M.: *Polimery* 2003, **48**, 365.
41. Pufelska D., Makarewicz E., Pufelski L.: *Chemik* 2002, **55**, 4.
42. Van Krevelen D. W.: „Properties of polymers correlations with chemical structure”, Elsevier Publishing Co., Amsterdam — Londyn — Nowy Jork 1982.

Otrzymano 16 XI 2004 r.