

EDWIN MAKAREWICZ, IWONA DOBIAŁA, EWA KAŁUŻNA

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

Badania reologiczne plastizoli poli(chlorku winylu) zawierających środek powierzchniowo-czynny i organiczny pigment

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań reologicznych wodnych dyspersji plastizoli PVC z dodatkiem plastyfikatora (ftalanu di-*n*-butylowego), środków powierzchniowo-czynnych, pigmentów organicznych, past pigmentowych oraz wody. W charakterze środków powierzchniowo-czynnych użyto produktów oksyetylenowania: alkoholi i kwasów tłuszczowych, etanoloamidu oraz aminy tłuszczowej. Pigmentami organicznymi były Błękit B, Zieleń BO, Oranż RB, Czerwień RLL i Szarłat B. Wyznaczono krzywe płynięcia kompozycji a na ich podstawie określono maksymalną lepkość (η_0) i parametr pseudoplastyczności (n). Z równania Arrheniusa-Guzmana obliczono energię aktywacji lepkiego płynięcia (E_η) kompozycji plastizolowych. Ocenie właściwości reologicznych poddano układy plastizolu PVC z dodatkiem: środków powierzchniowo-czynnych (SPC) lub wody + SPC bądź pigmentów lub pigmentów + SPC bądź też past pigmentowych + wody. Wyniki badań wskazują, że dodatek SPC zmniejsza maksymalną lepkość, parametr pseudoplastyczności i, do zawartości 2 % dodatku, także energię aktywacji lepkiego płynięcia. Udział pigmentów w kompozycji plastizolowej, jak również rosnąca zawartość wody powoduje wzrost wartości wszystkich trzech parametrów. Wpływ każdego z dodatków na charakterystykę reologiczną kompozycji plastizolu PVC jest złożony, jednak ocena zależności wartości η_0 , n , E_η od rodzaju i udziału wprowadzanych do układu substancji jest istotna z punktu widzenia technologii produkcji polimerycznych materiałów powłokowych.

Słowa kluczowe: plastizol PVC, właściwości reologiczne, środki powierzchniowo-czynne, pigmenty organiczne.

RHEOLOGICAL STUDIES OF POLY(VINYL CHLORIDE) PLASTISOLS CONTAINING SURFACTANTS AND ORGANIC PIGMENTS

Summary — The results of rheological investigations of aqueous dispersions of PVC plastisols containing plasticizer [(di-*n*-butyl) phthalate], surfactants (Table 1), organic pigments (Table 2), pigment pastes and water are presented. The products of ethoxylation of alcohols, fatty acids, ethanalamide and fatty amine were used as surfactants. Organic pigments applied were Blue B, Green BO, Orange RB, Red RLL, and Scarlet B. The flow curves of compositions were determined (Fig. 1) and on this basis the maximal viscosity (η_0) and pseudoplasticity factor (n) were found. Activation energy of viscous flow (E_η) of plastisol compositions (Fig. 2) has been calculated from Arrhenius-Guzman equation. The rheological properties of the following PVC plastisol compositions were evaluated: with addition of surfactants (SPC), or water + SPC, or pigments, or pigments + SPC, or pigment pastes + water. The results show that SPC addition decreases maximal viscosity and pseudoplasticity factor and — when additive content is up to 2 % — decreases also activation energy of viscous flow. Pigment content in plastisol composition as well as increasing water content both lead to increase in all three parameters. Effect of each additive on rheological characteristics of PVC plastisol composition is complex but the evaluation of the effects of type and part of additives added to the composition on η_0 , n , and E_η values is important for the technology of polymer coating materials' production.

Key words: PVC plastisol, rheological properties, surfactants, organic pigments.

PLASTIZOLE PVC — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Plastizole poli(chlorku winylu) (PVC) są dyspersjami pastotwórczego proszkowego polimeru w mieszaninie plastyfikatorów, zaliczanymi do nowoczesnych materiałów powłokowych. Z plastizoli PVC wytwarza się powłoki ochronne charakteryzujące się dużą odpornością

na uszkodzenia mechaniczne i silnie agresywne środowisko chemiczne. W zależności od składu i lepkości plastizole nanosi się techniką zanurzeniową, na walcach lub metodą rozpylania hydrodynamicznego. Ostatnią operacją technologiczną w procesie tworzenia powłoki jest żelowanie umieszczonego na powierzchni wyrobu plastizolu w temperaturze 160–180 °C. Uzyskane

zazwyczaj powłoki określa się jako grube ($>50,0 \mu\text{m}$), a stosuje się je do zabezpieczania wyrobów metalowych, aparatury i urządzeń w przemyśle chemicznym, maszynowym, wydobywczym, okrętowym, spożywczym, farmaceutycznym, fermentacyjnym itp. Plastizolami powleka się m.in. reaktory, mieszalniki, rurociągi, zawory, pompy, mieszadła, wirówki, mierniki, dozowniki, zbiorniki, wanny i zawieszki w galwanizerniach oraz blachy dachowe, a także tkaniny, tworząc na nich impregnującą warstwę wodoodporną [1, 2].

Sposób przetwórstwa i aplikacji plastizoli PVC oraz przeznaczenie gotowego wyrobu wymaga wprowadzenia do dyspersji składników specjalnych. Na ogół są to pigmenty i napełniacze, stabilizatory świetlne i termiczne, modyfikatory adhezji w postaci żywic syntetycznych, organiczne rozcieńczalniki, porofory itp. Wszystkie te dodatki wpływają na właściwości zarówno samych plastizoli, jak i powłoki ochronnej. Zasadniczym zadaniem, np. pigmentu i napełniacza zawartego w plastizolu jest nadanie barwy powłoce oraz poprawa jej właściwości wytrzymałościowych i ochronnych.

Pigmenty są na ogół mieszaniną organicznych lub nieorganicznych związków chemicznych o bardzo złożonej budowie i składzie. Ich właściwości techniczne określa stopień dyspersji a także rodzaj i wielkość powierzchni właściwej. Liczne pigmenty poddaje się specjalnej modyfikacji powierzchniowej związkami, które łączą się z atomami tworzącymi sieć krystalograficzną pigmentu, co w efekcie prowadzi do zwiększenia zwilżalności jego powierzchni przez plastizol i żywice syntetyczne [3–6].

Zazwyczaj wprowadzone do plastizolu pigmenty powodują wzrost efektywności ochronnego działania powłoki w wyniku wydłużenia drogi dyfuzji gazów, par i cieczy do podłoża. W tym przypadku największe znaczenie ma kształt i wymiary cząstek pigmentu. Najkorzystniejsze z tego punktu widzenia są pigmenty o cząstkach o kształcie płytek (np. puder aluminiowy), które tworzą w powłoce struktury płaskie i równoległe do podłoża.

Inną ważną cechą pigmentów stanowi ich aktywność chemiczna polegająca bądź na wiązaniu korozyjnie aktywnych gazów i cieczy w produkty nieaktywne bądź na ich adsorbowaniu. Takie zdolności przejawia m.in. węgiel aktywny, ditlenek tytanu, tlenek cynku, węgiel ołowiu, krzemionka, żółcień cynkowa i napełniacze węglanowe [7].

Cząstki pigmentu chronią powłokę przed destrukcyjnym działaniem promieniowania słonecznego odbijając i rozpraszając promieniowanie świetlne, ponadto mają działanie wzmacniające, powodują bowiem wzrost jej wytrzymałości i twardości. Z tego względu najistotniejsze znaczenie ma dyspersyjność cząstek pigmentu. Konsekwencją dużej dyspersyjności zarówno ziaren PVC, jak i wprowadzonych do plastizolu pigmentów oraz napełniaczy jest samoczynne tworzenie się multicząstecz-

kowych struktur, których obecność zdecydowanie wpływa na właściwości reologiczne układu.

Mechanizm zależności zdolności polimeru do tworzenia dyspersji plastizolowej od rodzaju emulgatora i ilości wody nie został dotychczas dostatecznie wyjaśniony. Poznanie tego mechanizmu ma zasadnicze znaczenie w interpretacji zjawiska stabilności sedymentacyjnej i agregacyjnej oraz procesów powstawania struktur wewnętrznych a także właściwości reologicznych plastizoli PVC [1, 4, 7].

Podstawowe właściwości układów plastizolowych wynikają z faktu, wspomnianego już, tworzenia w nich stabilnych termodynamicznie, przestrzennych struktur złożonych z cząstek fazy dyspersyjnej. Proces ten wiąże się najczęściej z występowaniem między cząstkami oddziaływań dipolowych oraz sił Van der Waalsa wpływających na cechy reologiczne układu. Przyłożone (w toku pomiaru) siły zewnętrzne powodują mechaniczne zniszczenie struktury wewnętrznej układu, równomiernie w całej jego objętości. Gwarancją uzyskania pełnej krzywej płynięcia jest odtworzenie wiązań po zakończeniu pomiaru, co pozwala na wyznaczenie lepkości maksymalnej (kiedy struktura jest niezniszczona) i minimalnej (gdy struktura wewnętrzna jest całkowicie zniszczona). W badaniach takich układów najistotniejszy problem stanowi określenie rodzaju bezpośrednich oddziaływań cząstek między sobą.

Pogorszenie stabilności kompozycji plastizolowej mogą powodować zarówno obecne w niej pigmenty i napełniacze, jak i procesy starzenia, polegające na wchłanianiu plastyfikatora przez ziarno PVC oraz na agregacji jego cząstek prowadzącej do rozdziału układu dyspersyjnego na makrofazy. Niemniej ważna jest także skłonność plastizolu do sedymentacji oraz żelowania. Określenie znaczenia każdego z wymienionych czynników dla jakości uzyskiwanych powłok tylko na podstawie badań reologicznych nie jest obecnie możliwe [8–11].

Aktualnie badania obejmują modyfikację plastizoli syntetycznymi oligomerami, zwłaszcza żywicami: epoksydowymi, nienasyconymi poliestrowymi, poliuretanowymi bądź akrylowymi, prowadzone prace dotyczą również przetwarzania i żelowania oraz oceny odporności modyfikowanego różnymi sposobami plastizolu PVC na promieniowanie radiacyjne. Opracowuje się także technologie otrzymywania środków powierzchniowo-czynnych z grupy polioksyetylenowanych estrów kwasów tłuszczowych stosowanych do polimeryzacji chlorku winylu i stabilizacji wodnych dyspersji różnych polimerów. Interesujące jest uzyskanie innych niż PVC wodnych dyspersji polimerowych np. jonomerycznych dyspersji poliuretanowych [12–20].

W Zakładzie Technologii Powłok Ochronnych UTP od wielu już lat prowadzi się badania zmierzające do otrzymania stabilnych wodnych dyspersji plastizolu PVC przeznaczonych na powłoki ochronne nanoszone różnymi technikami. Ocenia się wpływ rozcieńczal-

T a b e l a 1. Wybrane właściwości użytych środków powierzchniowo-czynnych (SPC) (dane producenta)
T a b l e 1. Selected properties of surfactants (SPC) used (producers' data)

Rodzaj SPC	Masa molowa g/mol	Stała równowagi hydrofilowo-hydrofobowej (HLB)	Krytyczne stężenie tworzenia miceli $C_{cmc} \cdot 10^3, \text{ mol/dm}^3$	Parametr Hildebranda $\text{MPa}^{1/2}$	Parametr mieszalności $\beta \text{MPa}^{1/2}$
Oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-10)	610,0	14,4	0,8	17,14	2,98
Oksyetylenowany nienasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol O-18)	1013,0	15,6	0,3	12,44	7,67
Oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-25)	1300,0	17,0	0,2	16,93	3,18
Oksyetylenowany kwas stearynowy (Rokacet S-24)	1326,0	16,0	0,4	16,93	3,18
Oksyetylenowany etanoloamid (Rokamid MT-17)	1059,0	14,1	0,09	13,87	6,24
Oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-22)	1227,0	15,8	0,08	13,26	6,85

ników organicznych, środków powierzchniowo-czynnych, pigmentów i napełniaczy, modyfikatorów oraz innych dodatków będących składnikami układów na ich właściwości reologiczne [21–23].

Celem prezentowanej pracy było określenie zależności przebiegu płynięcia kompozycji plastizolowej od rodzaju zawartych w niej: niejonowego środka powierzchniowo-czynnego, organicznego pigmentu, pasty pigmentowej oraz wody. Przyjęto założenie, że kompozycja plastizolowa nie jest idealna, ponieważ ziarna polimeru pod wpływem plastyfikatora ulegają solwatacji i spęcznieniu, a następnie oddziałują między sobą. Wyznaczono maksymalną lepkość, współczynnik pseudoplastyczności i energię aktywacji lepkiego płynięcia. Oceniano także wpływ podstawowych właściwości pigmentu na płynięcie plastizoli PVC. Brak pełnego opisu omawianych zagadnień w literaturze naukowej skłonił autorów niniejszego artykułu do podjęcia badań i przedstawienia wyników.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Podstawę sporządzanych plastizoli stanowił poli(chlorek winylu) typ PVC E-68 Pmbs. (K = 69,5), produkt firmy Synthos Dwory Sp. z o.o. w Oświęcimiu.

— Plastyfikatorem był ftalan di-*n*-butylowy (DBP) o masie molowej 278,34 g/mol, gęstości 1,043 g/cm³, refrakcji molowej $R = 77,12 \text{ cm}^3/\text{mol}$, momencie dipolowym 0,912 i parametrze rozpuszczalności Hildebranda 20,12 $\text{MPa}^{1/2}$, produkt Zakładów Chemicznych Boryszew-Erg w Sochaczewie.

— Środki powierzchniowo-czynne (SPC) o właściwościach zebranych w tabeli 1 stanowiły produkt Zakładów Chemicznych PCC Rokita SA w Brzegu Dolnym.

— Do barwienia plastizoli PVC stosowano pigmenty organiczne — Błękit B, Zieleń BO, Czerwień RLL i Szkarłat B — produkty Wolskich Zakładów Przemysłu Barwników Organika w Woli Krzysztoporskiej i pasty pigmentowe Stolkolor — Błękit B, Zieleń BO, Szkarłat B i Oranż RB — zawierające 80,0 % mas. organicznego pigmentu oraz mieszaninę oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych i oksyetylenowanych kwasów tłuszczowych, produkty Przedsiębiorstwa Zagranicznego Produkcji Rynkowo-Eksportowej TWD Stolmar w Gliwicach-Czekanów (tabela 2).

Przygotowanie próbek plastizolu

Plastizole otrzymywano wg [1] w wyniku starannego, mechanicznego (w moździerzu) mieszania odważonych ilości polimeru (100 cz. mas.) i plastyfikatora (120 cz. mas.), aż do uzyskania homogenicznej masy (ok. 8 h),

T a b e l a 2. Wybrane właściwości użytych organicznych pigmentów
T a b l e 2. Selected properties of organic pigments used

Rodzaj pigmentu	Gęstość g/cm ³	Objętość nasypowa dm ³ /kg	Powierzchnia właściwa m ² /g	Liczba olejowa g/100 g	Siła krycia pasty pigmentowej m ² /g
Ftalocyjanina miedzi (Błękit B)	1,54	0,65	60,0	56,0	11,0
Kompleks żelaza(III) z 1-nitrozonafalenem-2 (Zieleń BO)	2,02	0,49	35,0	46,0	17,0
2,4-Dinitroanilino-β-naftalen (Oranż RB)	1,40	0,71	16,0	52,0	18,0
Eter metylowo-2-dichloroanilino-3-hydroksy-2-naftyl-o-anilinowy (Czerwień RLL)	1,44	0,69	18,0	42,0	18,0
2-Nitro- <i>p</i> -toluidyno-2-naftol (Szkarłat B)	1,55	0,65	13,0	50,0	18,0

którą następnie odpowietrzono w suszarce próżniowej typu HZV, pod ciśnieniem 6,5 hPa i w temp. 22,0 °C przez 48 h. Do badań stosowano jednorodny, nierozwarstwiający się i niezawierający osadu próbek sezonowane 24 h od chwili zakończenia odpowietrzania. W badaniach reologicznych użyto próbek plastizoli, do których wprowadzano, podczas ich homogenizacji w moździerz, odważone ilości różnych środków powierzchniowo-czynnych. Przygotowano pięć próbek plastizolu PVC o masie wyjściowej 25 g każda, do których wprowadzono 0,2; 0,5; 0,9; 1,6 lub 2,3 g SPC.

Wpływ wody na właściwości układu określano na próbkach sześciu kompozycji składających się ze stałej ilości 25,0 g plastizolu i 2,5 g Rokanolu L-10 oraz dodatku 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 lub 20,0 cm³ wody. Mieszanki homogenizowano za pomocą laboratoryjnego dyspergatora typu IKA-Ultra-Turrax T25 z mieszadłem IKA-S25N-18G.

Badania reologiczne plastizoli barwionych pigmentami organicznymi przeprowadzono na 7 próbkach mieszaniny 25 g plastizolu oraz 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,5 lub 5,0 g pigmentu, homogenizowanych w wyniku ucierania w moździerz.

W badaniach reologicznych plastizoli z udziałem SPC i suchego organicznego pigmentu wykorzystano kompozycje zawierające stałą ilość plastizolu (25 g) i SPC (0,5 g) oraz różne ilości pigmentu, tj. 0,5; 1,0; 1,5; 3,5; 4,0. Następne serie plastizoli barwionych suchymi pigmentami sporządzano z dodatkiem SPC (Rokanol L-10 bądź Rokanol O-18) w ilości 1,0; 1,5 lub 2,0 g.

W przypadku kompozycji PVC barwionych pastami pigmentowymi z dodatkiem wody, past pigmentowych używano w ilości 0,5; 1,5; 3,0; 4,5 lub 6,0 g, wody natomiast, w każdej serii: 0,05; 0,15; 0,5; 1,0; 1,5.

Metody badań

— Współczynnik załamania światła plastyfikatora mierzono za pomocą refraktometru Abbego. Refrakcję molową obliczano ze wzoru Lorentza-Lorenza [24].

— Parametr rozpuszczalności Hildebranda poszczególnych SPC obliczono wykorzystując addytywność gęstości energii kohezji ugrupowań atomów wchodzących w skład SPC, na podstawie danych zawartych w monografii [25].

— Wartość parametru mieszalności (β) obliczano wg równania (1) [26]:

$$\beta = \sqrt{|\delta_1^2 - \delta_2^2|} \quad (1)$$

gdzie: δ_1 i δ_2 — parametry rozpuszczalności Hildebranda (MPa^{0,5}) plastyfikatora oraz poszczególnych SPC.

— Wartość stałej równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB) stosowanych SPC obliczono na podstawie danych zawartych w [25].

— Krytyczne stężenie tworzenia miceli SPC w wodzie wyznaczono wg [26] metodą tensjometryczną za pomocą wagi Du Nouy'ego firmy Kruss.

— Gęstość pigmentu określono przy użyciu piknometru zgodnie z PN-54/C-89035.

— Objętość nasypową oznaczono według PN-64/C-89054 z uwzględnieniem literaturowych wartości powierzchni właściwej pigmentów [4, 6, 7].

— Liczbę olejową [ilość (g) oleju lnianego potrzebna do wytworzenia ze 100 g pigmentu masy o konsystencji pasty] oznaczano pięciokrotnie w odniesieniu do każdego rodzaju pigmentu. Odważony pigment, który ucierano w moździerz, z dodawanymi kroplami z biurety, olejem lnianym aż do uzyskania jednorodnej pasty pigmentowej. Rozrzut wyników oznaczeń wynosił ok. 3,0 %.

— Krycie oceniano zgodnie z PN-70/C-81536, określa masę substancji w g/m² potrzebną do wytworzenia równomiernie pokrytej powierzchni. Siła krycia jest wielkością odwrotną [4, 6].

— Lepkość kompozycji plastizoli PVC badano przy użyciu reowiskozymetru Höpplera typu 202 (MLM Prüfgeräte-Werk Medingen/Sitz Freital.) w temp. 20 ± 0,1 °C, stosując wartość naprężenia ścinającego z przedziału 10—150 mPa. Zależność lepkości od naprężenia ścinającego opisano równaniem potęgowym Ostwalda—de Waela [9, 21, 25, 27]:

$$\eta = kP^{m-1} \quad (2)$$

gdzie: k (Pa^{2-m} · s) — parametr konsystencji, m — parametr plastyczności, P — naprężenie ścinające.

Do interpretacji wyników wykorzystano zmodyfikowane równanie (2), z którego wyznaczano wartość stałej k :

$$\eta = kP^{-n} \quad (3)$$

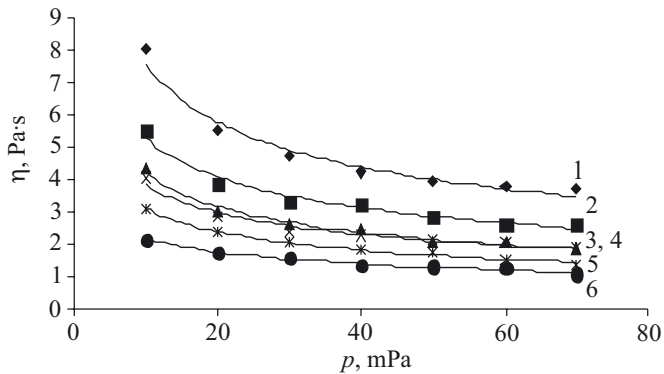
W tym przypadku k jest nazywane maksymalną lepkością (η_0) a $n = 1 - m$ — współczynnikiem plastyczności (dodatnia wartość n oznacza pseudoplastyczny charakter płynięcia cieczy, ujemna wartość n oznacza płynięcie dylatacyjne).

— Energię aktywacji lepkiego płynięcia kompozycji plastizolowej obliczano z równania Arrheniusa-Guzmana [9, 21, 25, 27]. W tym celu wykonano pomiary lepkości w temp. 20, 25, 30, 35 i 40 °C w warunkach stałego naprężenia ścinającego 20 mPa. W obliczeniach wykorzystano wartość średnią z trzech kolejnych oznaczeń w danej temperaturze. Rozrzut wyników pomiarów lepkości określonej próbki plastizolu w stałej temperaturze wynosił ok. 7,0 %.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Określono właściwości reologiczne czterech układów, mianowicie plastizoli PVC z udziałem różnych środków powierzchniowo-czynnych, plastizoli PVC z środkiem powierzchniowo-czynnym i dodatkiem wody, plastizoli PVC z pigmentem i środkiem powierzchniowo-czynnym oraz plastizoli PVC z pastą pigmentową i dodatkiem wody.

W wieloskładnikowych i wielofazowych układach dyspersyjnych, zawierających środki powierzchniowo-



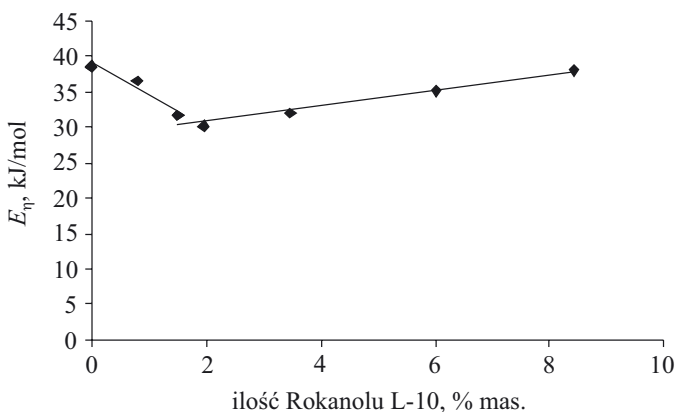
Rys. 1. Lepkość plastizolu PVC zawierającego Rokanol L-10 w funkcji naprężenia ścinającego (P): 1 — 0 % mas. SPC, 2 — 0,79 % mas. SPC, 3 — 1,96 % mas. SPC, 4 — 3,47 % mas. SPC, 5 — 6,02 % mas., 6 — 8,42 % mas.

Fig. 1. Viscosity of PVC plastisol containing Rokanol L-10 versus shearing stress (P). SPC content (wt. %): 1 — 0, 2 — 0.79, 3 — 1.96, 4 — 3.47, 5 — 6.02, 6 — 8.42

-czynne istotną rolę odgrywają procesy tworzenia miceli SPC. Badane układy plastizolowe będziemy zatem rozpatrywać z punktu widzenia mechanizmów tworzenia i niszczenia obecnych w jego wnętrzu struktur przestrzennych, w warunkach działania na nie zewnętrznych sił mechanicznych. Zmiany lepkości w funkcji naprężenia ścinającego kompozycji plastizoli PVC z udziałem różnych ilości Rokanolu L-10 przedstawia rys. 1.

Zlogarytmowano zależność $\eta = f(P)$, a następnie wyznaczono logarytm maksymalnej lepkości ($\log \eta_0$) i współczynnik pseudoplastyczności (n). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości SPC w kompozycji z plastizolem PVC, następuje spadek wartości maksymalnej lepkości oraz współczynnika pseudoplastyczności, energia aktywacji lepkiego płynięcia maleje natomiast do zawartości 2,0 % mas. SPC a następnie rośnie (rys. 2).

Na podstawie wykonanych badań reologicznych w odniesieniu do kompozycji plastizolu z udziałem 0,79—8,42 % mas. SPC ustalono, że zmianę wartości



Rys. 2. Zależność energii aktywacji lepkiego płynięcia od ilości Rokanolu L-10 w plastizolu PVC

Fig. 2. Activation energy of viscous flow versus Rokanol L-10 amount in PVC plastisol

maksymalnej lepkości, współczynnika pseudoplastyczności oraz energii aktywacji lepkiego płynięcia w funkcji rodzaju i ilości SPC można opisać za pomocą równań matematycznych, których stałe zebrano w tabeli 3.

T a b e l a 3. Wartości stałych występujących w równaniach (4)—(7), określone dla różnego rodzaju użytych SPC
T a b l e 3. Values of constants in equations (4)—(7) for various SPC used

Rodzaj SPC	Stałe				
	a	b	d	e	k
Rokanol L-10	0,06	0,011	2,55	27,80	1,26
Rokanol O-18	0,04	0,016	2,70	33,50	1,20
Rokanol L-25	0,06	0,020	2,30	32,30	0,83
Rokacet S-24	0,06	0,020	4,21	31,70	0,98
Rokamid MT-17	0,02	0,011	3,60	32,10	2,16
Rokamin SR-22	0,06	0,020	3,37	34,50	0,93

$$\log \eta_0 = 4,11 - ac_{SPC} \quad (4)$$

$$n = 0,34 - bc_{SPC} \quad (5)$$

gdzie: a i b — stałe (por. tabela 4), c_{SPC} — ilość SPC w plastizolu PVC w % mas.

Do zawartości 2,0 % mas. SPC w plastizolu PVC energia aktywacji lepkiego płynięcia kompozycji maleje zgodnie z równaniem (6):

$$E_1 = 38,55 - dc_{SPC} \quad (6)$$

natomiast po przekroczeniu tych 2,0 % mas. rośnie zgodnie z równaniem (7):

$$E_2 = e + kc_{SPC} \quad (7)$$

Z tabeli 3 wynika, że wartości stałych w równaniach (4)—(7) zależą od rodzaju użytego SPC. W przypadku oksyetylenowanych alkoholi lub kwasów tłuszczowych większej wartości stałej a bądź b odpowiada większa wartość parametru Hildebranda SPC oraz mniejsza wartość współczynnika mieszalności (por. tabela 1).

Mechanizm działania takich właśnie SPC wykorzystuje ich podobną rozpuszczalność w plastyfikatorze, dzięki czemu tworzą one z nim kompozycje o zbliżonej lepkości. Plastyfikator wolniej solwatuje ziarno PVC a w konsekwencji kompozycja plastizolowa wykazuje mniejszą wartość maksymalnej lepkości oraz współczynnika pseudoplastyczności. W tym wypadku ziarna PVC są w mniejszym stopniu spęcznione i słabiej ze sobą związane.

W celu wyjaśnienia zmian wartości energii aktywacji lepkiego płynięcia plastizolu PVC z udziałem SPC posłużono się modelem warstewkowej budowy cieczy przyjętym do wyjaśnienia sensu fizycznego lepkości. W warunkach małej zawartości SPC (do 2 % mas.) podczas przesuwania się pod wpływem naprężenia ścinającego warstewek cieczy i spęcznionych ziaren PVC następuje zmniejszenie tarcia między nimi, spowodowane osłabieniem sił łączących spęcznione ziarna PVC. W przypadku, gdy ilość SPC w plastizolu PVC przekracza 2,0 % mas., na skutek tworzenia się asocjatyw cząstek SPC lub ich struktur multicząsteczkowych, a także wiązań mię-

dzy spęcznionymi cząstkami PVC i SPC, wzrasta energia aktywacji lepkiego płynięcia układu.

Na podstawie badań właściwości reologicznych plastizoli PVC z udziałem stałej ilości SPC i różnej zawartości wody ustalono, że zależności maksymalnej lepkości, współczynnika pseudoplastyczności i energii aktywacji lepkiego płynięcia od ilości wody są prostoliniowe i można je opisać następującymi równaniami:

$$\log \eta_0 = 3,56 + 0,022 c_w \quad (8)$$

$$n = 0,24 + 0,022 c_w \quad (9)$$

$$E_2 = 39,3 + 0,38 c_w \quad (10)$$

gdzie: c_w — ilość wody (% mas.) w plastizolu PVC.

Jak wynika z przedstawionych równań i uzyskanych danych doświadczalnych, dodatek wody powodował wzrost wartości wymienionych parametrów. Wprowadzona do układu woda oddziałuje głównie z obecnym w plastizolu SPC i w tych warunkach najprawdopodobniej tworzą się odwrócone micelle SPC, a także ich asocjaty. Siły ścinające występujące podczas płynięcia plastizolu powodują niszczenie wiązań występujących między spęcznionymi ziarnami PVC oraz wiązań utrzymujących multycząsteczkowe asocjaty zbudowane z odwróconych miceli SPC.

Ważne znaczenie techniczne mają stabilne kompozycje plastizolowe zawierające fazę stałą. Konsekwencją bowiem znacznej dyspersyjności i dużego stężenia fazy stałej w plastizolu jest przede wszystkim jego zdolność do tworzenia stabilnych struktur wewnętrznych na drodze łączenia się ze sobą cząstek różnego rodzaju. Powstałe struktury wewnętrzne wpływają w istotnym stopniu na właściwości reologiczne, a także na skłonność plastizolu do samoczynnego zagęszczania. W toku prowadzonych badań stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem ilości organicznego pigmentu w plastizolu PVC wzrasta wartość maksymalnej lepkości, współczynnika pseudoplastyczności oraz energii aktywacji lepkiego płynięcia zgodnie z równaniami:

$$\eta_0 = 12,9 \cdot e^{f \cdot c_p} \quad (11)$$

$$n = 0,34 \cdot e^{g \cdot c_p} \quad (12)$$

$$E_2 = 38,55 \cdot e^{h \cdot c_p} \quad (13)$$

gdzie: c_p — ilość pigmentu (% mas.) w plastizolu PVC, wartości stałych f , g , h przedstawia tabela 4.

Najwyraźniejszy wpływ na właściwości reologiczne plastizoli ma w tym przypadku powierzchnia właściwa pigmentu, której wartość p można skorelować ze stałymi f , g , h w następujący sposób:

$$f = 0,015 \ln p + 0,018 \quad (14)$$

$$g = 0,016 \ln p + 0,025 \quad (15)$$

$$h = 0,014 \ln p + 0,018 \quad (16)$$

Większej wartości powierzchni właściwej pigmentu odpowiadają większe wartości stałych f , g i h , a w konsekwencji większa lepkość plastizolu, co można tłumaczyć

faktem silnego wchłaniania plastyfikatora obecnego w układzie przez rozwiniętą powierzchnię pigmentu i zagęszczania plastizolu.

T a b e l a 4. Wartości stałych występujących w równaniach (11)—(13), określone dla różnego rodzaju pigmentu zawartego w plastizolu PVC

T a b l e 4. Values of constants in equations (11)—(13) for various types of pigments used in PVC plastisol

Rodzaj pigmentu	Stała		
	f	g	h
Błękit B	0,076	0,0413	0,0384
Zieleń BO	0,069	0,0306	0,0362
Czerwień RLL	0,063	0,0244	0,0204
Szkarłat B	0,0525	0,0146	0,0189

W kompozycjach plastizoli zawierających pigment organiczny i środek powierzchniowo-czynny ogólną zależność maksymalnej lepkości od ilości tych dodatków można przedstawić za pomocą równania:

$$\lg \eta_0 = A c_{pig} + \lg B \quad (17)$$

gdzie: c_{pig} — stężenie (% mas.) pigmentu w plastizolu, A — stała, zależna od rodzaju pigmentu (tabela 5).

T a b e l a 5. Wartości stałej A występującej w równaniu (17), określone dla różnego rodzaju organicznego pigmentu i środka powierzchniowo-czynnego

T a b l e 5. Values of constant A in equation (17) for various types of organic pigment and surfactant used

Rodzaj pigmentu	Stała A	
	Rokanol L-10	Rokanol O-18
Błękit B	0,250	0,180
Zieleń BO	0,200	0,135
Czerwień RLL	0,170	0,120
Szkarłat B	0,160	0,110

Stała B w równaniu (17) zależy od rodzaju i zawartości środka powierzchniowo czynnego dodanego do plastizolu i zmienia się zgodnie z równaniem:

$$\lg B_1 = 4,11 - 0,17 c_{SPC} \quad (18)$$

$$\lg B_2 = 4,11 - 0,13 c_{SPC} \quad (19)$$

gdzie: B_1 — stała charakterystyczna dla Rokanolu L-10, B_2 — dla Rokanolu O-18, c_{SPC} — stężenie SPC (% mas.) w plastizolu.

Także i w tym przypadku wartość stałej A jest zależna od powierzchni właściwej pigmentu i zmienia się następująco:

$$A_1 = 0,0019 p + 0,14 \quad (20)$$

$$A_2 = 0,0014 p + 0,09 \quad (21)$$

gdzie: A_1 odnosi się do Rokanolu L-10 a A_2 do Rokanolu O-18.

Wykazano, że dodatek Rokanolu O-18 i pigmentu organicznego do plastizolu PVC w mniejszym stopniu niż dodatek Rokanolu L-10 i pigmentu wpływa na zmianę maksymalnej lepkości układu.

Zależność współczynnika pseudoplastyczności od udziału pigmentu i środka powierzchniowo-czynnego w plastizolu PVC można przedstawić równaniem:

$$n = Cc_{pig} + D \quad (22)$$

gdzie stała D zależy od rodzaju i ilości użytego SPC:

$$D_1 = 0,34 - 0,06 c_{SPC} \quad (23)$$

$$D_2 = 0,34 - 0,05 c_{SPC} \quad (24)$$

a stała C wiąże się z powierzchnią właściwą pigmentów i także rodzajem środka powierzchniowo-czynnego:

$$C_1 = 0,0007 p + 0,04 \quad (25)$$

$$C_2 = 0,0007 p + 0,02 \quad (26)$$

gdzie: D_1, C_1 — odnoszą się do Rokanolu L-10, D_2, C_2 — do Rokanolu O-18.

W przypadku takich układów zaobserwowano nieznaczny wpływ użytych dodatków na wartość współczynnika pseudoplastyczności.

Zależność (27) opisuje zmianę energii aktywacji lepkiego płynięcia kompozycji plastizoli z pigmentem i środkiem powierzchniowo-czynnym:

$$E = Fc_{pig} + G \quad (27)$$

Analogicznie jak poprzednio równania (28)—(31) wiążą stałe G i F z, odpowiednio, zawartością SPC lub powierzchnią właściwą pigmentu:

$$G_1 = 38,55 - 0,54 c_{SPC} \quad (28)$$

$$G_2 = 38,55 - 0,09 c_{SPC} \quad (29)$$

$$F_1 = 0,0027 (p) + 0,13 \quad (30)$$

$$F_2 = 0,0012 (p) + 0,14 \quad (31)$$

gdzie: G_1, F_1 odnosi się do Rokanolu L-10 a G_2 i F_2 do Rokanolu O-18.

Analiza otrzymanych zależności prowadzi do wniosku, że obecność w plastizolu PVC Rokanolu L-10 i pigmentu powoduje większe zmiany energii aktywacji lepkiego płynięcia układu niż dodatek Rokanolu O-18 z takim samym pigmentem.

W przypadku plastizoli PVC barwionych pastami pigmentowymi z dodatkiem wody ustalono wspólne zależności:

$$\lg \eta_0 = 4,11 + 0,05 c_{pasty} + 0,04 c_{H_2O} \quad (32)$$

$$n = 0,34 + 0,02 c_{pasty} + 0,02 c_{H_2O} \quad (33)$$

$$E = 38,55 + 1,10 c_{pasty} - 0,18 c_{H_2O} \quad (34)$$

Jak widać, jednoczesny dodatek pasty pigmentowej i wody powoduje wzrost maksymalnej lepkości i współczynnika pseudoplastyczności kompozycji plastizolu PVC. Zwiększenie udziału pasty pigmentowej zwiększa również wartość energii aktywacji lepkiego płynięcia,

natomiast zawartość wody z zachowaniem stałej ilości pasty pigmentowej w plastizolu powoduje zmniejszenie wartości tej energii. W celu interpretacji tego zjawiska pomiary lepkości prowadzono w podwyższonej temperaturze. Jeżeli w pastach znajduje się znaczny nadmiar SPC, całkowicie zapelniający powierzchnię pigmentów, wówczas zachowują się one jak inercyjna faza stała. W temperaturze 20,0 °C pasty tworzą z wodą odwrócone micelle, które w temperaturze podwyższonej mogą przekształcać się w układy o mniejszej lepkości. Zjawisko to jest jednak możliwe wtedy, gdy do produkcji past pigmentowych stosuje się mieszaninę różnych SPC, a dokładny skład jakościowy i ilościowy użytych do produkcji past pigmentowych SPC jest znany tylko producentowi.

PODSUMOWANIE

Badane kompozycje plastizolowe wykazują pseudoplastyczny charakter płynięcia. Wprowadzenie do układu środków powierzchniowo-czynnych powoduje w całym zakresie stężeń SPC obniżenie wartości maksymalnej lepkości i współczynnika pseudoplastyczności oraz zmniejszenie energii aktywacji lepkiego płynięcia tylko do zawartości 2,0 % mas. SPC w plastizolu. Dodatek do plastizolu organicznych pigmentów powoduje silny wykładniczy wzrost wartości maksymalnej lepkości, współczynnika pseudoplastyczności oraz energii aktywacji lepkiego płynięcia. Badania plastizoli barwionych pastami pigmentowymi z udziałem wody wykazały, że po dodaniu tych składników rośnie maksymalna lepkość i współczynnik pseudoplastyczności kompozycji, energia aktywacji lepkiego płynięcia zależy natomiast od stężenia dodatków. Pełne wyjaśnienie wpływu każdego z wymienionych składników układu plastizolowego na jego właściwości reologiczne nie jest obecnie możliwe, jednak dokładne poznanie tych zależności ma istotne znaczenie w technologii produkcji polimerycznych materiałów powłokowych.

LITERATURA

1. Drązkiewicz T., Raczyńska J.: „Powłoki ze zmiękczonego PCW na przedmiotach metalowych”, WNT, Warszawa 1973.
2. Spychaj T., Spychaj S.: „Farby i kleje wodorozcieńczalne”, WNT, Warszawa 1996.
3. Parfitt G. D.: „The dispersion of powders in liquids — with special reference to pigments”, Elsevier, London, New York 1973.
4. Belenkij E. F., Riskin I. V.: „Khimija i tehnologija pigmentow”, Khimija, Leningrad 1974.
5. Zollinger H.: „Color chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments”, Wiley — VCH, Weinheim 2003.
6. Herbs W., Hunger K.: „Industrial organic pigments: Production, properties, applications”, Wiley — VCH, Weinheim 2004.

7. Ermilov P. I., Indejkin E. A., Tolmacev I. A.: „Pigmenty i pigmentovannye lakokrasočnénye materialy”, Khimiya, Leningrad 1987.
8. Dutkiewicz E. T.: „Fizykochemia powierzchni”, WNT, Warszawa 1998.
9. Makarewicz E.: „Stabilizacja i reologia polimerycznych układów dyspersyjnych”, Wydawnictwo Uczelniane UTP, Bydgoszcz 2008.
10. Goodwin J. W.: „Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers: An Introduction”, John Wiley and Sons, New York 2004.
11. Tadros T. F.: „Applied Surfactants Principles and Applications”, Wiley — VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim 2005.
12. Świercz-Motysia B.: *Polimery* 2003, **48**, 434.
13. Krochmalowa L.: *Polimery* 2003, **48**, 824.
14. Zgoda M., Hreczuk W., Woskowicz M., Nachajski M., Kołodziejczuk M.: *Polimery* 2003, **48**, 365.
15. Król P., Król B.: *Polimery* 2004, **49**, 530 i 615.
16. Abramowicz A.: *Polimery* 2005, **50**, 593.
17. Zgoda M., Woskowicz M., Nachajski M., Kołodziejczuk M., Lukosek M., Jerzykiewicz W.: *Polimery* 2005, **50**, 873.
18. Yanez-Flores I. G., Betancourt-Galindo R., Matutes Aquino I. A., Rodriguez-Fernandez O.: *J. Non-Cryst. Solids* 2007, **353**, 799.
19. Nakajima N., Harrel E. R.: *J. Colloid Interface Sci.* 2002, **251**, 362 i 367.
20. Toivakka M., Eklund D., Bousfield D. W.: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1995, **56**, 49.
21. Makarewicz E., Uziałło K.: *Polimery* 2005, **50**, 851.
22. Makarewicz E., Uziałło K., Jańczak K.: *Polimery* 2007, **52**, 863.
23. Makarewicz E., Zalewska A., Uziałło K.: *Przem. Chem.* 2008, nr 7, 790.
24. Pigoń K., Ruziewicz Z.: „Chemia fizyczna”, PWN, Warszawa 1976.
25. Van Krevelen D. W.: „Properties of polymers correlations with chemical structure”, Elsevier Publishing Co., Amsterdam — London — New York 1982.
26. Sonntag H.: „Koloidy”, PWN, Warszawa 1982.
27. Ferguson J., Kembłowski Z.: „Applied Fluid Rheology”, Elsevier Applied Science, London 1991.

Otrzymano 16 I 2009 r.