

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

Rozprawy
nr 49

EDWIN MAKAREWICZ

**STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI
ORGANICZNYCH DYSPEKSJI
EMULSYJNEGO POLI(CHLORKU WINYLU)**

BYDGOSZCZ – 1991

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

R o z p r a w y
nr 49

EDWIN MAKAREWICZ

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI
ORGANICZNYCH DYSERSJI
EMULSYJNEGO POLI(CHLORKU WINYLU)

Biblioteka Główna ATR w Bydgoszczy



000000001554

BYDGOSZCZ – 1991

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
prof. dr hab. Ojcumiła Stefaniak

OPINIODAWCA
prof. dr hab. Alina Kamińska
prof. dr inż. Piotr Penczek

REDAKTOR NAUKOWY
prof. dr hab. Jan Skraga

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Halina Klupczyńska, Zbigniew Gackowski



Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

ISSN 0209-0597

**WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ
W BYDGOSZCZY**

Wyd. I. Nakład 150 egz. Ark. aut. 4,9, ark. druk. 5,25. Papier kl. V.

Oddano do druku 24.06.91 r. Druk ukończono w lipcu 1991 r.

MEN

Uczelniany Zakład Małej Poligrafii ATR, Bydgoszcz, ul. Olszewskiego 20
Zamówienie nr 125/91.

3 10. 9 91/88

Spis treści

	str.
WPROWADZENIE	5
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	7
1. WŁAŚCIWOŚCI DYSPERSJI EMULSYJNEGO POLI (CHLORKU WINYLU) W ŚRODOWISKACH ORGANICZNYCH	9
2. STABILIZACJA STERYCZNA DYSPERSJI POLIMERÓW W ŚRODOWISKU NIENODNYM	12
3. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROKINETYCZNE ORGANICZNYCH DYSPERSJI POLIMERÓW	14
II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	17
1. CEL BADAŃ	19
2. MATERIAŁY	20
3. METODYKA POMIARÓW	22
4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	29
4.1. Budowa i właściwości micelarne dyspersji emulsyjnego poli (chlorku winylu) w różnych kompozycjach plastyfikujących	29
4.1.1. Określenie wielkości oddziaływań niespecyficznych typu polimer - polimer w dyspersjach plastizolowych ..	34
4.1.2. Zastosowanie teorii fluktuacji do wyznaczenia wielkości asocjacji cząstek PVC w układach plastizolowych ..	38
4.1.3. Właściwości reologiczne i struktura plastizoli poli (chlorku winylu) stabilizowanych środkami powierzchniowo-czynnymi	42
4.2. Warunki otrzymywania stabilnych dyspersji emulsyjnego poli (chlorku winylu) w cieczach organicznych	46
4.2.1. Reologiczne właściwości i struktura wewnętrzna organicznych dyspersji poli (chlorku winylu) stabilizowanych poli (alkoholem winylowym)	51
4.3. Warunki elektroforetycznego wydzielania organozolu poli (chlorku winylu) na elektrodzie	56
4.3.1. Wpływ środków powierzchniowo-czynnych (SPC) na wewnętrzną strukturę i proces elektroforezy z organodyspersji PVC	64
5. WNIOSKI	72
LITERATURA	74
STRESZCZENIA	80

WPROWADZENIE

Polimery są materiałami, których rozwój przebiega w sposób dotychczas niespotykany w porównaniu do rozwoju innych tworzyw konstrukcyjnych. W szybkim tempie są ulepszone właściwości istniejących polimerów, powstają nowe kompozyty polimerowe. Wśród znanych i szeroko stosowanych polimerów termoplastycznych poli(chlorek winylu) (PVC) zajmuje miejsce szczególne [1, 2].

Z analizy danych literaturowych wynika, że w Europie Zachodniej w okresie od 1972 r. do 1980 r. przeciętny wzrost zużycia PVC wynosił 2,3 % rocznie, a w okresie od 1981 r. do 1987 r. już 4,2 % rocznie. Według wstępnych ocen zużycie PVC w roku 1988 wynosiło 4,8 mln t. Obecna zdolność produkcyjna przedsiębiorstw Europy Zachodniej wynosi ok. 5,0 mln ton PVC/rok. Najwięcej PVC zużywa budownictwo mieszkaniowe i przemysłowe, bo ok. 50 %, przy czym pasty stanowią ok. 20 %. Jest to wynik wprowadzenia udoskonalonych piankowych wykładzin podłogowych oraz ściennych, a także szerszego zastosowania tkanin powlekanych, materiałów adhezyjnych, folii itp. W naszym kraju wyprodukowano w roku 1988 ok. 200 000 t wszystkich typów PVC. Pomyślnie rozwija się szybkość wzrostu zużycia PVC i wynosi ok. 6,6 % w skali roku, mimo pewnych negatywnych czynników powodowanych troską o ochronę środowiska [3 - 5].

Poli(chlorek winylu) jest jednym z nielicznych polimerów, który można poddawać bardzo różnym modyfikacjom fizycznym zapewniającym otrzymanie materiałów kompozytowych o szerokim zakresie wymaganych właściwości technologicznych. Z literatury naukowej i technicznej wynika, że osiągnięcia w technologii i technice przygotowania, przechowywania i aplikacji plastizoli oraz organozoli PVC znacznie wyprzedziły rozwiązywanie problemów teoretycznych związanych z tymi zagadnieniami. Do tej pory istnieje szereg poglądów tradycyjnych opartych o znane teorie mieszalności w układzie polimer - plastyfikator lub o termodynamikę roztworów polimerów. W przypadku dyspersji PVC wyjaśnienie struktury i właściwości tych układów musi obejmować zagadnienia teorii koloidalnego stanu skupienia materii.

Niniejsza praca stanowi rozwinięcie zagadnień teoretycznych i praktycznych związanych z otrzymywaniem, przetwarzaniem i wykorzystaniem plastizoli oraz organozoli PVC. Szczególnie dokładnie rozpatrzono problemy związane z budową micelarną i potencjałem elektrokinetycznym cząstek zolu PVC, a także strukturą wewnętrzną układu dyspersyjnego. Są to ważne zagadnienia ze względu na długotrwałe przechowywanie pasty lub organozolu PVC oraz sposób aplikacji i technologiczne przeznaczenie wyrobu.

W szczególności plastizole i organozole PVC stosuje się w technice antykorozyjnej. Pozwalają one na skuteczną ochronę wyrobów metalowych, urządzeń i instalacji przemysłowych przed działaniem silnie agresywnych

substancji chemicznych, podwyższonej temperatury i urazów mechanicznych. W Polsce pierwsze prace technologiczne z zakresu powłok z plastizoli PVC rozpoczęto w 1960 roku w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. Dotyczyły one opracowania składu recepturowego oraz technologii nakładania zanurzeniowego sposobem dwuwarstwowym, a także technologii natrysku płomieniowego [1, 2]. Obecna praca zawiera niektóre teoretyczne podstawy dla technologii nakładania powłok autoadhezyjnych z modyfikowanych plastizoli PVC oraz nakładania powłok sposobem elektroforetycznym z organodispersji PVC.

Praca wykonana została w Zakładzie Powłok Ochronnych Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy.

Uważam za miły obowiązek wyrazić serdeczne podziękowanie Pani prof. dr hab. Alinie Kamińskiej, Panu prof. dr inż. Piotrowi Penczkowi i Panu prof. dr hab. Janowi Skradze za współpracę i dyskusję, która przyczyniła się do powstania tej pracy.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. WŁAŚCIWOŚCI DYSPERSJI EMULSYJNEGO POLI (CHLORKU WINYLU) W ŚRODOWISKACH ORGANICZNYCH

Metodą otrzymywania dyspersji plastizolowych jest zmieszanie emulsyjnego PVC z plastyfikatorem w temperaturze pokojowej. W tych warunkach następuje wchłanianie plastyfikatora przez otwarte pory i kapilary w ziarnie polimeru, związane z jego pęcznieniem. Na proces częściowego rozpuszczania wpływa morfologia ziarna, jego kształt, budowa, rozmiar i rozrzut granulometryczny, porowatość, gęstość nasypowa itp. [6 - 9]. Niewątpliwie wszystkie wymienione czynniki wpływają na właściwości układu dyspersyjnego. Jedną z ważnych właściwości dyspersji jest jej charakterystyka reologiczna.

Właściwości reologiczne plastizoli PVC zależą między innymi od składu granulometrycznego polimeru oraz rodzaju emulgatora użytego do produkcji poli (chlorku winylu) metodą emulsyjną [10, 11]. Z punktu widzenia składu granulometrycznego PVC emulsyjny można rozdzielić na dwa typy [11]. Ten pierwszy stanowią w całkowitej ilości indywidualne cząstki PVC-E o wymiarach od $3 \cdot 10^{-7}$ do $2,5 \cdot 10^{-6}$ m. Występujące w proszku nietrwałe aglomeraty ulegają zniszczeniu podczas mieszania polimeru z plastyfikatorem. Typ drugi jest proszkiem w całości lub większości składającym się z aglomeratów o wymiarach od $1 \cdot 10^{-8}$ do $1 \cdot 10^{-6}$ m. Niszczenie nietrwałych aglomeratów cząstek PVC-E do mniejszych tworów lub pierwotnych cząstek ma miejsce podczas mieszania PVC z plastyfikatorem. Jednocześnie przebiegają procesy wtórne, jak np. asocjacja [10]. Stwierdzono, że właściwości dylatancyjne plastizoli PVC są charakterystyczne dla układów, w których całkowitą ilość polimeru stanowią indywidualne cząstki PVC-E [11]. Wartość współczynnika dylatancyjnego zagęszczenia K (określa on dla danego układu stosunek lepkości maksymalnej do lepkości minimalnej) dla plastizoli maleje, gdy cząstki PVC-E składają się z dwóch lub trzech frakcji polimeru. Wartość K plastizolu zmniejsza się, gdy wzrasta polidyspersyjność ziaren PVC-E. Dylatacja plastizoli jest dokładnie wyrażona dla układów monodyspersyjnych. Wnioski oparto na danych literaturowych przedstawionych w pracach [12 - 17].

Istotny wpływ na właściwości pastotwórcze PVC ma rodzaj emulgatora użytego do polimeryzacji chlorku winylu metodą emulsyjną [10]. Uwzględniając stosunek komponentów hydrofilowych do hydrofobowych emulgatora stwierdzono istotny ich wpływ na wielkość K plastizoli. Adsorpcja na powierzchni ziaren polimeru np. alkoholi powoduje zmniejszenie wielkości K. Przechowywanie plastizolu przez okres 3 - 5 miesięcy nie powoduje rozwarstwienia układu z wydzieleniem osadu. Stwierdzono, że występowanie na powierzchni cząstek polimeru w dyspersji z plastyfikatorem potencjału ζ (potencjał elektrokinetyczny) jest niezbędnym warunkiem zapewnienia stabilności plastizolu. Pastotwórczy PVC, nadający się do przygotowania plastizoli o określonych właściwościach reologicznych, można otrzymać przez dobór odpowied-

niego emulgatora. Na korzystny wpływ rodzaju emulgatora wskazuje zjawisko płynięcia plastizolu zawierającego 70 % wag. polimeru, kiedy normalnie obserwuje się brak płynięcia przy zawartości 65 % wag. polimeru. Przez dobór emulgatora można otrzymać pastotwórczy PVC do przygotowania plastizoli o określonych właściwościach reologicznych. Wzrost lepkości plastizoli obserwowany w czasie ich przechowywania oraz zależność lepkości od składu granulometrycznego PVC i rodzaju emulgatora nie zawsze daje się wytłumażyć.

Badania reologiczne wykazały, że każdy plastizol można zaliczyć do jednego z trzech typów: newtonowskiego, tiksotropowego i dylatancyjnego. Wpływ składu granulometrycznego na charakter krzywej płynięcia przejawia się tym, że plastizol z monofrakcji cząstek polimeru ma krzywą płynięcia zbliżoną do newtonowskiej lub tiksotropowej [18]. Istnienie wielkości krytycznej potencjału ξ cząstek pastotwórczego PVC w plastyfikatorach tworzących plastizole tiksotropowe oraz newtonowskie jest spowodowane tym, że grubość warstwy solwatacyjnej plastyfikatora wokół cząstki PVC nie ma wpływu na charakter krzywej płynięcia [18 - 21]. Wyznaczono wielkość krytyczną potencjału ξ , przy którym ma miejsce przejście pomiędzy dwoma wymienionymi typami krzywych płynięcia. Jeżeli potencjał ξ cząstki PVC ma wartość większą niż ξ_{kr} , to krzywa płynięcia plastizolu ma przebieg newtonowski, natomiast dla $\xi < \xi_{kr}$ krzywa płynięcia ma przebieg tiksotropowy. Różnice w konsystencji plastizoli związane są ze zwiększeniem objętościowego udziału polimeru w układzie w wyniku jego solwatacji i pęcznienia w plastyfikatorze.

Grubość warstwy solwatacyjnej zależy od rodzaju emulgatora. Przyjęto [22], że grubość warstw granicznych określają dwa czynniki: siły powierzchniowe i konformacja makromolekuł w cieczy. Właściwości i budowę warstw granicznych określa aktywność powierzchni rozdziału faz [23, 24]. Struktura elektronowa warstw adsorpcyjnych i podłoża określa orientację molekuł emulgatora i wielkość momentów dipolowych. Orientacja cząsteczek zależy od intensywności oddziaływania cząstek polimeru z fazą ciekłą. W przypadku „cienkich” warstw granicznych, struktura elektronowa monowarstwy znacznie różni się od warstw „grubych”, w których zakłada się pionową orientację molekuł emulgatora do powierzchni rozdziału faz. Zgodnie z pracami Rjabova i Merinova [25, 26] grubość warstwy granicznej wokół cząstki PVC zależy od skłonności molekuł plastyfikatora do orientacji i asocjacji. Wartość potencjału ξ ziaren pastotwórczego PVC w plastyfikatorze zależy od własnego ładunku cząstek polimeru, ładunku warstwy adsorpcyjnej i wpływu zanieczyszczeń na ładunek sumaryczny cząstki [27]. Merinov wykazał [27, 28], że wartość potencjału ξ cząstki PVC w plastizolu zmienia się nieznacznie wraz ze wzrostem stężenia polimeru w plastizolu.

Złożonym zagadnieniem teoretycznym jest określenie wielkości udziału sił działających między cząstkami fazy stałej na właściwości reologiczne dyspersji cząstek PVC w różnych plastyfikatorach [29 - 31]. Badając plastizole PVC Hoffman [29 - 36] wnioskuje, że zasadniczymi siłami wpływającymi

na wielkość naprężenia są siły odpychania i przyciągania. Wyjaśnienie oparto o dane przedstawione w pracy Zeichnera i Schowaltera [32], w której wykazano działanie koagulujące lub dyspergujące pod wpływem zwiększonego naprężenia ścinającego. Rolę, jaką odgrywa agregacja cząstek w określeniu właściwości reologicznych dyspersji, omówiono w pracy [33], w której Mewis szczegółowo rozpatrzył wpływ składu granulometrycznego i porowatości ziaren PVC na właściwości tiksotropowe i dylatancyjne plastizoli. Stwierdzono, że dla każdego układu dyspersyjnego istnieje krytyczna liczba cząstek, której przekroczenie prowadzi do asocjacji [36]. Jednocześnie wskazuje się na możliwość przebiegu tzw. bliższej i dalszej asocjacji cząstek [37]. Powstaje jądro asocjatu oraz otoczka z cząstek zdolnych do odrywania i powtórnego przyłączania [38, 39]. Duże asocjaty sferyczne tworzą się w wyniku adsorpcji cząstek małych na powierzchni cząstek dużych. Siłą wiążącą cząstki małe z dużymi jest wartość potencjału elektrokinetycznego, występującego na granicy rozdziału warstwy adsorpcyjnej (tzw. nieruchomej) i warstwy dyfuzyjnej (tzw. ruchomej). Jego zmniejszenie zmniejsza stopień asocjacji [40]. Rozmiar asocjatu określa stosunek sił przyciągających, utrzymujących asocjat, do sił hydrodynamicznych dążących do jego zniszczenia. Rozwinięta w pracach Van de Vena i Masona [41, 42] teoria oddziaływania sfer opiera się na energetycznym stanie asocjatu. Zgodnie z nią, przy stałym potencjale powierzchniowym cząstki, stabilność asocjatu jest stała. Na szybkość asocjacji cząstek wywiera wpływ zmiana potencjału cząstki związana ze zmianą grubości warstwy podwójnej.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że asocjacja cząstek w środowiskach niepolarnych i słabopolarnych powinna przebiegać intensywniej, niż w wodzie. Porównanie przebiegu asocjacji cząstek w dyspersjach w stanie stacjonarnym (spoczynku) [43] i z udziałem sił ścinających [44] oraz pola elektrycznego [45] prowadzi do stwierdzenia, że pole elektryczne przyspiesza asocjację cząstek w kierunku tworzenia asocjatów łańcuchowych. W ich powstawaniu biorą udział siły elektrostatyczne [46, 47]. Doświadczalnie stwierdzono, że stopień asocjacji cząstek w polu elektrycznym zależy od wielkości potencjału elektrokinetycznego cząstki. Jego wartość obniża się ze zmniejszeniem tego potencjału i rośnie z jego zwiększaniem. Zależność między potencjałem ζ cząstki a krzywą płynięcia dyspersji ziaren PVC w plastyfikatorze potwierdzono w pracy [48]. Płynięcie tiksotropowe jest uwarunkowane wystąpieniem w plastizolu asocjatów gronowych, natomiast dylatancyjne - łańcuchowych [46]. Tiksotropia plastizolu jest związana z niszczeniem asocjatów lub struktur siatkowych, w wyniku czego następuje uwolnienie plastyfikatora, który zmniejsza lepkość kompozycji. Zmniejszenie lepkości plastizolu stwarza tendencję do sedimentacji cząstek dyspersji. Natomiast zmniejszenie grubości otoczki adsorpcyjnej wokół cząstki polimeru lub całkowita jej likwidacja jest równoznaczna z zanikiem asocjacji.

2. STABILIZACJA STERYCZNA DYSPERSJI POLIMERÓW W ŚRODOWISKU NIEWODNYM

Stabilność układów dyspersyjnych osiąga się wówczas, gdy siły odpychania przewyższają pojawiające się podczas zbliżania cząstek siły przyciągania. Przy nieobecności sił odpychania cząstki szybko ulegają koagulacji. Teoria ilościowa stabilizacji dyspersji jest oparta na analizie sił odpychania i przyciągania jako funkcja odległości między powierzchniami sferycznymi cząstek [49]. Interesujące jest rozpatrzenie przyczyny niestosowności wspomnianych teorii do środowisk organicznych o małej polarności, a zwłaszcza tzw. stabilizacji sterycznej [50, 51].

Siły przyciągania, pojawiające się między dwiema cząstkami, w analogii do gazów rzeczywistych nazywa się vanderwaalsowskimi. Pierwszy model sił przyciągania zaproponował Keesom [52], który przyjął za podstawę stały moment dipolowy cząstek. Dodatkowym źródłem sił przyciągania jest ustalone przez Debye'a [52] współdziałanie między stałym dipolem jednej cząstki i indukowanym dipolem cząstki drugiej. London [52] wykazał, że przyciąganie między cząstkami odbywa się z efektem kwantowo-mechanicznym. Zastosował on zasadę nieoznaczoności Heisenberga, zgodnie z którą pole elektryczne cząstki dowolnie fluktuuje, prowadząc do powstawania zmiennego momentu dipolowego [53 - 56]. Konceptję alternatywną podał Krupp [56]. Vold [57] rozpatrzył wpływ warstw adsorpcyjnych cząstek na wielkość stałej Hamakera w środowisku organicznym. Minimalna energia przyciągania między cząstkami występuje wtedy, kiedy wielkość stałej Hamakera warstwy adsorpcyjnej cząstki jest różna od stałej środowiska [58]. Stabilność steryczną dyspersji osiąga się wtedy, gdy cząstki utrzymują się w odległościach nie powodujących zakłóceń w siłach przyciągania. W środowisku organicznym wielkość sił przyciągania znacznie przekracza iloczyn kT (k - stała Boltzmana) [59].

Teoria stabilności naładowanych cząstek dyspersji tzw. DLVO (Derjaguina, Landaua, Overbeeka, Verweya) zakłada jej osiągnięcie wtedy, gdy energia odpychania przewyższy energię przyciągania [60]. Przyczyną istotnej różnicy w siłach stabilizacji elektrostatycznej dyspersji w wodzie i w środowisku organicznym jest wielkość stałej dielektrycznej. Większą wartość stałej dielektrycznej ma woda. Przy stałym potencjale powierzchniowym siły odpychania wzrastają ze wzrostem rozmiarów cząstek. Dlatego w cieczach z małą stałą dielektryczną jest łatwiej osiągnąć stabilność cząstek dużych [59]. Podczas zbliżania do siebie dwóch pokrytych warstwą adsorpcyjną cząstek na odległość mniejszą niż sumaryczne grubości ich warstw adsorpcyjnych, między cząstkami pojawi się współdziałanie typu odpychającego [61 - 64].

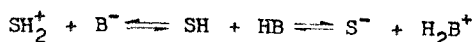
W opisie współdziałania między warstwą adsorpcyjną jednej cząstki z warstwą adsorpcyjną cząstki drugiej zakładamy, że na pierwszej warstwie adsorpcyjnej jest „zakotwiczona” i nazywamy ją pierwotną, a drugą - wtórną.

Mackor [65, 66] rozpatrzył adsorbowany łańcuch polimeru jako nie zginający się sworzeń, jednym końcem umocowany sztywno do powierzchni. Zastosowany model niezupełnie oddaje charakter oddziaływania. Brak jest oddziaływań bocznych oraz współdziałania sworzni cząstki pierwotnej z wtórną. Meier [67] i Hesselink [68, 69] rozpatrzyli zmodyfikowany model Mackora, w którym sworznie odpowiadające łańcuchom polimerowym były długie i giętkie. Otrzymano model trudny do interpretacji w układach realnych. Podobny jest model Clayfielda i Lumba [70, 71] oparty o liczbę konformacji siatki segmentowej molekuly polimeru. Flory i Fischer [72, 73] w swoich rozważaniach uwzględnili klasyczną teorię roztworów polimerów, w wyniku czego było można obliczyć zmianę energii mieszania. Model Fischera jest niedoskonały ze względu na założenie jednorodności stężenia segmentów w warstwach adsorpcyjnych podczas zbliżania cząstek. Model, który by uwzględniał rozmieszczenie segmentów łańcuchów polimerowych w strefach nakrycia warstw adsorpcyjnych, podali Doroszkowski i Lambourne [74, 75]. W tym modelu polimerowe łańcuchy warstw adsorpcyjnych są silnie związane z powierzchnią cząstki i równomiernie rozmieszczone w całej objętości warstwy. Odpychanie można rozpatrywać jako swobodną energię mieszania. Ustalono, że osłabienie stabilizacji przez pogorszenie warunków rozpuszczalności łańcuchów polimerowych można rozpatrywać jako wynik przyciągania między samymi łańcuchami polimerowymi stanowiącymi warstwę adsorpcyjną. Bariera steryczna jest skończona i zmniejsza się do zera poza obszarem efektywnego współdziałania rozpuszczonych łańcuchów polimeru. Stabilność steryczną dyspersji polimerów w środowiskach organicznych ogólnie charakteryzują większe siły odpychania, które zapewnia środowisko dyspersyjne składające się głównie z dobrych rozpuszczalników [76, 77].

3. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROKINETYCZNE ORGANICZNYCH DISPERSJI POLIMERÓW

Zjawisko elektroforezy polega na ruchu naładowanych cząstek dyspersji pod wpływem sił stałego pola elektrycznego w kierunku elektrody o znaku przeciwnym do ładunku cząstki. Ruchliwość elektroforetyczna, czyli tzw. szybkość ruchu naładowanych cząstek, zależy od budowy podwójnej warstwy elektrycznej wokół cząstki. Na granicy rozdziału: ciało stałe - elektrolit, w wyniku nadmiarowej adsorpcji jednego z jonów elektrolitu na powierzchni cząstki, tworzy się ładunek o określonym znaku. Pod wpływem pola elektrostatycznego wytworzonego przez ładunek powierzchniowy cząstki z głębi roztworu zostają przyciągnięte jony o znaku przeciwnym. Oprócz sił elektrostatycznych na przeciwjony działają siły kulonowskie i molekularne (adsorpcyjne). Na powierzchni cząstki występują jony dehydratowane. Tworzą one wewnętrzną płaszczyznę Helmholtza o grubości jednego promienia jonowego. Zewnętrzną płaszczyznę Helmholtza tworzą centra jonów hydratowanych o zorientowanym charakterze molekuł wody [78]. Powyższe rozważania dotyczą budowy warstwy podwójnej oraz ruchliwości elektroforetycznej cząstek koloidalnych w środowisku wodnym. W tym środowisku ładunek powierzchniowy cząstki był tworzony przez adsorpcję jonów elektrolitów, środków powierzchniowo-czynnych (SPC) lub dysocjację grup jonogennych pod wpływem silnie polarnego środowiska dyspersyjnego.

W środowisku cieczy organicznej ładunek powierzchniowy cząstki koloidalnej może być wynikiem np. adsorpcji SPC [79, 80]. W przypadku kiedy cząstka koloidalna jest bardziej polarna niż rozpuszczalnik, małe kationy anionoaktywnych SPC mogą adsorbować się silniej, nadając cząstce ładunek dodatni. Sytuacja jest trudna, gdy jednocześnie przebiega przenoszenie protonu i adsorpcja SPC. Sam mechanizm zmiany ładunku nie jest jeszcze dokładnie poznany. Można przypuszczać, że jednocześnie z adsorpcją następuje chemisorpcja [81, 82]. W nieobecności SPC najbardziej ogólnym mechanizmem tworzenia ładunku cząstki jest dysocjacja grup na powierzchni cząstki. W takim przypadku przenoszenie ładunków między rozpuszczalnikiem a cząsteczką odbywa się za pomocą protonu. Jego pojawienie się zależy od kwasowości lub zasadowości komponentów układu według poniższego schematu [78]:



gdzie:

SH - faza rozproszona,

HB - faza rozpraszająca.

Tworzenie struktur micelarnych w środowiskach niepolarnych jest procesem bardzo złożonym. Przebiega on pod wpływem różnych czynników, z których

najważniejszymi są polarność i polaryzowalność SPC [78]. Właściwości ochronne warstw solwatacyjno-adsorpcyjnych zależą od charakteru wiązań pierwszej warstwy monocząsteczkowej [83, 84]. Na przykład podczas adsorpcji kwasów tłuszczowych stwierdzono występowanie dimerów. Wprowadzenie do układu koloidalnego cząstek fazy stałej spowodowało częściowo zniszczenie już wytworzonych miceli. Okazuje się, że SPC mają niejednakową zdolność adsorpcyjną na powierzchni cząstek koloidalnych danego polimeru. Prawdopodobnie współdziałanie nieaktywnej powierzchni, np. cząstek polipropylenu, z SPC odbywa się tylko w wyniku pojawienia się sił Van der Waalsa. Adsorpcja SPC na cząstkach poliwęglanu lub żywicy epoksydowej zależy od obecności atomów tlenu, które warunkują możliwość wystąpienia oddziaływania donorowoakceptorowego poprzez pary elektronowe [85 - 87].

Wpływ charakteru powierzchni cząstek dyspersji na znak ładunku zewnętrznego przedstawiono w pracach [88, 89]. Badano w nich elektroforetyczne osadzanie na katodzie cząstek poliwęglanu zdyspergowanego w heksanie oraz osadzanie cząstek polipropylenu jednocześnie na katodzie i anodzie. Prawdopodobnie osadzenie to jest związane z obecnością w cząstce polimeru obszarów krystalicznych i bezpostaciowych mających różną zwilżalność. W stanie izoelektrycznym następuje zmniejszenie ładunku cząstki i może pojawić się oscylacja międzyelektrodowa cząstek. Przyczyną zmniejszenia ładunku cząstki i oscylacji może być kontakt z elektrodą, reakcje elektrochemiczne lub wymiana bezkontaktowa spowodowana niejednorodnością pola elektrycznego. Przesunięcie strefy oscylacji od jednej do drugiej elektrody można regulować stężeniem SPC. Cząstki w układach stężonych w stanie izoelektrycznym ulegają rozciąganiu lub ścisłaniu. Teoretyczna analiza oscylacji bezkontaktowych została przedstawiona w pracy [89].

W polu elektrycznym możliwa jest dielektroforeza cząstek nienaładowanych, spowodowana asymetrycznym rozłożeniem ładunków na ich powierzchni [90 - 92]. Ruch naładowanej cząstki w polu niejednorodnym nazwano dipoloforezą [93, 94]. Według teorii DLOV siły oddziaływania między cząstkami odgrywają zasadniczą rolę w wyjaśnieniu mechanizmu osadzania elektroforetycznego. Siłą nadającą ruch cząstce do elektrody jest wypadkowa pomiędzy siłami odpychania i przyciągania. Hamaker i Verway [95] ustalili, że do elektroosadzania wymagane są stabilne suspensje. Według Egerera i Landsberga [96] elektroosadzanie następuje wtedy, kiedy suma sił przyciągania i sił wynikających z działania pola elektrycznego jest większa od sił odpychania. Stężenie dyspersji przy elektrodzie zmienia się proporcjonalnie do szybkości osadzania. W niejednorodnym polu elektrycznym razem z elektroforezą przebiega dielektroforeza spowodowana momentem dipolowym cząstki spolaryzowanej [92, 93]. Koelmans i Overbeek [59] uważają, że cząstki osadzają się na elektrodzie wówczas, gdy przebiega elektroliza. Jej produkty obniżają stabilność dyspersji i powodują koagulację cząstek na elektrodzie. Hamaker i Verway [95] uważają, że w polu elektrycznym warstwa podwójna ulega silnej deformacji. W zależności od jej wielkości możliwa jest polaryzacja cząsteczki wpływająca na mechanizm osadzania. Według Lavrova [97] koagulacja zachodzi nie tylko w pobliżu pokrywanej elektrody, ale i w

całej objętości dyspersji. Stwierdzono, że polaryzacja fazy rozproszonej uwarunkowana jest różnicą stałych dielektrycznych fazy stałej i środowiska lub pojawieniem się momentu dipolowego [98-100]. Egerer i Landsberg [96] badali zjawisko elektroforetycznego osadzania na materiałach izolacyjnych. Zjawisko to zostało wykorzystane do metalizacji materiałów nieprzewodzących, osadzania luminoforów, osadzania na szkłe i ceramice.

W części teoretycznej niniejszej pracy omówiono zagadnienia bezpośrednio związane z właściwościami układów dyspersyjnych, do których zaliczane są plastizole i organozole PVC. Rozpatrzono właściwości micelarne i asocjację cząstek dyspersji emulsyjnego PVC w różnych plastyfikatorach. Dla tych układów niedoskonałe są teorie określające asocjację cząstek. Rozpatrując budowę micelną cząstki stwierdza się występowanie warstewki solwatacyjnej, natomiast brak jest danych mówiących o jej składzie. Okazuje się, że jest to zagadnienie ważne, gdy chodzi o określenie wielkości ładunku cząstki dyspersji wyrażony przez potencjał ζ oraz podanie typu asocjacji. Na wartość potencjału cząstki mogą wpływać zanieczyszczenia będące w ziarnie PVC.

Z analizy sposobów stabilizacji dyspersji polimerów w środowiskach organicznych wynika, że ilość możliwych dróg jest ograniczona. Można wyróżnić tylko dwa efektywne sposoby zapewnienia stabilności: stabilizację elektrostatyczną i stabilizację steryczną. Stabilizacja elektrostatyczna jest sposobem mniej efektywnym ze względu na małą wartość stałej dielektrycznej większości środowisk niewodnych. Stabilizacja steryczna jest efektywnym sposobem zapewnienia stabilności dyspersji polimerowej. W dobrym rozpuszczalniku cząstki z warstewkami adsorpcyjnymi odpychają się od siebie, a w złym siły odpychania są mniejsze i pojawia się przyciąganie prowadzące do sedymentacji bądź żelowania. Przytoczone w literaturze modele, stanowiące ilustrację ułatwiającą zrozumienie zjawiska stabilizacji sterycznej, są niedoskonałe. Brakuje uwzględnienia solwatacji powierzchni cząstki, a tym samym rozpatrzenia sił solwatacji jako składowej stabilizacji sterycznej. Nie uwzględnia się wpływu zanieczyszczeń, dodatków i modyfikatorów.

Rozpatrzenie zjawiska elektroforezy prowadzi do wniosku, z którego wynika brak ogólnej teorii opisującej omawiane zjawisko. W poglądach na mechanizm tworzenia się ładunku na cząstce dyspersji i na przebieg elektroforezy w środowisku niewodnym istnieje wiele rozbieżności. Prace przedstawiają wyniki badań doświadczalnych, a otrzymane wzory zależności między parametrami opisującymi proces elektroforetycznego osadzania mają charakter empiryczny. Zagadnieniem interesującym i bardzo ważnym jest wyjaśnienie wpływu procesów stabilizacji i elektroforezy (z uwzględnieniem charakteru polimeru, plastyfikatora, modyfikatora itp. komponentów) na właściwości plastizoli i organozoli PVC.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. CEL BADAŃ

Z dokonanego przeglądu literaturowego wynika, że w pracach naukowych i technicznych w sposób niewystarczający wyjaśniono strukturę i właściwości polimerycznych układów dyspersyjnych zawierających środowisko organiczne jako fazę rozpraszającą. W związku z tym jest rzeczą zasadniczą zidentyfikowanie i zinterpretowanie tych czynników, które decydują o trwałości oraz technologicznym wykorzystaniu plastizoli i organozoli PVC. Badania prowadzono w kierunku wyjaśnienia następujących zagadnień szczegółowych:

- określenie czynników wpływających na przebieg solwatacji ziaren PVC przez plastyfikator pierwszorzędowy, a także wpływ kompozycji plastyfikującej składającej się z plastyfikatora pierwszorzędowego i drugorzędowego oraz modyfikatora z uwzględnieniem metody otrzymywania PVC,
- ustalenie budowy warstwy solwatacyjno-adsorpcyjnej uformowanej wokół spęczniałej cząstki plastizolu PVC. W środowiskach organicznych jednoznacznie określenie właściwości elektrokinetycznych cząstek jak i podanie wielkości ich potencjału powierzchniowego, będącego wynikiem procesów solwatacji i adsorpcji, jest zadaniem szczególnie trudnym,
- wybranie odpowiedniego sposobu pomiaru potencjału powierzchniowego cząstki plastizolu PVC oraz wyjaśnienie mechanizmu jego powstawania. Znajomość wartości potencjału ζ cząstek pozwoli na określenie wpływu różnych czynników, szczególnie asocjacji, na stabilność dyspersji polimerycznej, właściwości reologiczne i przetwórcze plastizoli PVC,
- dokonanie ilościowego opisu wielkości asocjacji cząstek plastizolu PVC z uwzględnieniem charakteru oddziaływań międzycząstkowych powodujących tę asocjację. Jest to ważne przy wyjaśnianiu roli, jaką spełnia plastyfikator drugorzędowy, modyfikator i środek powierzchniowo-czynny wprowadzony do plastizolu PVC. Są to dodatki o znaczeniu technologicznym,
- określenie mechanizmu stabilizacji organodyspersji PVC. Wymaga to ustalenia kryteriów oceny struktury i właściwości, za pomocą których będzie możliwe scharakteryzowanie działania dyspergatora, rozcieńczalnika, środka powierzchniowo-czynnego, procesów asocjacji i objętościowego strukturywania wewnętrznego,
- zbadanie właściwości elektrokinetycznych organodyspersji PVC. W tym celu niezbędne jest wyjaśnienie pochodzenia ładunku cząstki organozolu PVC, a także określenie jego wartości oraz scharakteryzowanie procesów związanych z wpływem składu organozolu, środowiska dyspersyjnego i środków powierzchniowo-czynnych na przebieg elektroforezy. Są to szczególnie ważne zagadnienia w aspekcie wykorzystania technologicznego organodyspersji PVC.

2. MATERIAŁY

2.1. Polimery:

- poli (chlorek winylu) emulsyjny PVC E-68 Pmbs., $K = 69,5$, prod. Zakłady Chemiczne „Oświęcim” w Oświęcimiu,
- poli (chlorek winylu) suspensyjny PVC-S „Tarwinyl S-68”, $K = 68,0$, prod. Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie,
- kopolimer chlorku i octanu winylu „Winicet 60/10”, $K = 60,0$, prod. Zakłady Chemiczne „Oświęcim” w Oświęcimiu.

2.2. Plastyfikatory:

- ftalan di-n-butyłowy (DBP), $(C_4H_9OCO)_2C_6H_4$, $C_{16}H_{22}O_4$, m.cz. = 278, $d^{25} = 1,044 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, $n_D^{25} = 1,492$, $\eta_{20} = 21,2 \text{ mPas}$, $v^{25} = 263,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$, prod. Zakłady Tworzyw Sztucznych „Boryszew-Erg” w Sochaczewie,
- sebacynian di-n-butyłowy (DBS), $(C_4H_9OCO)_2(CH_2)_8$, $C_{18}H_{34}O_4$, m.cz. = 314, $d^{25} = 0,934 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, $n_D^{20} = 1,442$, $\eta_{20} = 9,45 \text{ mPas}$, prod. Carl Roth OHG, 75 Karlsruhe-West RFN,
- ftalan di (2-etyloheksyloxy) (DOP), $(C_8H_{17}OCO)_2C_6H_4$, $C_{24}H_{38}O_4$, m.cz. = 390, $d^{25} = 0,986 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, $n_D^{25} = 1,484$, $\eta_{20} = 79,1 \text{ mPas}$, prod. Fluka AG, Bushh SG, Szwajcaria,
- fosforan trikrezyłowy (TKP), $(CH_3C_6H_4)_3PO_4$, $C_{21}H_{21}O_4P$, m.cz. = 368, $d^{25} = 0,975 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, $n_D^{20} = 1,4226$, $\eta_{20} = 3,4 \text{ mPas}$, prod. Spółdzielnia Pracy „Xenon” w Łodzi,

Wyżej wymienione plastyfikatory są umownie nazywane pierwszorzędowymi *.

- Santicizer S-429, plastyfikator poliestrowy (poliester nasycony), drugorzędowy, m.cz. = 1260 (wyznaczona ebuliometrycznie w benzenie), $d^{25} = 1,41 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\eta_{25} = 430 \text{ mPas}$, $v^{25} = 894,88 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$.

2.3. Modyfikator oligomeryczny:

- żywica epoksydowofenolowa „Kreolak 102 FK” (ŻFK); składa się z żywicy epoksydowej zawierającej ok. 14,5 % wag. grup epoksydowych oraz ok. 3,0 % wag. grup hydroksylowych w ilości 75 % wag. i żywicy nowolakowej o $d^{25} = 1,18 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ i temperaturze kroplenia 96 °C

* Plastyfikatory pierwszorzędowe są to ciecze organiczne, obojętne chemicznie, o małej prężności pary, mające zdolność spęczniania i rozpuszczania ziarna polimeru. Rozpuszczają one całkowicie ziarno PVC podczas żelowania plastizolu, tworząc układ jednorodny. Plastyfikatory drugorzędowe są to substancje mieszające się z PVC i go plastyfikujące tylko w pewnych określonych stosunkach wagowych. Modyfikatorami są substancje poprawiające właściwości technologiczne plastizoli PVC, np. przyczepność powłoki do metalu.

w ilości 25 % wag., której v^{25} po zmieszaniu = $1052,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$ oraz średnia m.cz. = 1240 (wyznaczona ebulliometrycznie w cykloheksanionie), prod. Wrocławska Fabryka Farb i Lakierów „Polifarb”

2.4. Stabilizator termiczny:

- stabilizator cynoorganiczny „Ergoterm BTGO”, będący mieszaniną produktu kondensacji tlenu dibutylocyny z estrem oktylowym kwasu tioglikolowego i epoksydowanego oleju sojowego, prod. Zakłady Tworzyw Sztucznych „Boryszew-Erg” w Sochaczewie

2.5. Dyspergatory (związki rozpuszczające PVC):

- cykloheksanon, keton metylowoizobutyloowy, tetrahydrofuran; cz.d.a.

2.6. Rozcieńczalniki (związki nierozpuszczające PVC):

- octan n-amylowy, ksylen, aceton, nitrometan; cz.d.a.

2.7. Inne rozpuszczalniki organiczne:

- metanol, tetrachlorek węgla, trichloroetylen; cz.d.a.

2.8. Środki powierzchniowo-czynne (SPC):

- Winakol 50/95, poli (alkohol winylowy), w wodzie jest koloidem ochronnym, prod. Zakłady Chemiczne „Oświęcim” w Oświęcimiu,
- Alfenol N-8, eter alkiloarylopoliglikolowy, niejonowy, 99 % wag.,
- Rokafenol N-8, nonylofenol polietoksyloowy, niejonowy, 98 % wag.,
- Stremid DK, dietanoloamid kwasu laurynowego, anionowy, 97 % wag.,
- Rokanol PL-4, mieszanina mono- i diestrów fosforowych alkoholu tłuszczowego zobojętniona mono- i dietanoloaminą, anionowy, 95 % wag.,
- Sulfapol 35, alkiloarylosulfonian sodowy, anionowy, 13 % wag., w środowisku organicznym tworzy białą emulsję.

Wszystkie SPC, oprócz Winakolu 50/95, są produkcji Nadodrzańskich Zakładów Przemysłu Organicznego „Organika-Rokita” w Brzegu Dolnym.

2.9. Metale stosowane na anody i katody:

- płytki tytanowe o wymiarach 30 x 40 mm z metalu o czystości 99 % wag., prod. „IE” International Enzymes Limited, Windsor-Berkshire, England; oraz płytki stalowe ze stali St 3S o wymiarach 40 x 60 x 0,6 mm. Przed stosowaniem wszystkie elektrody dokładnie oczyszczono mechanicznie papierem 320, odtłuszczono w trichloroetylenie, osuszono i opłukano w acetonie.

Dane liczbowe określające właściwości stosowanych materiałów zostały wyznaczone przez autora według metod podanych w Poradniku fizykochemicznym (Dział Ogólny i Fizykochemiczny - pod red. Alicji Dorabialskiej), WNT, Warszawa 1974.

3. METODYKA POMIARÓW

3.1. Oznaczenie zawartości jonogenicznych pozostałości w PVC-E metodą ekstrakcyjną

W celu określenia zawartości jonogenicznych pozostałości w proszku PVC-E przeprowadzono ekstrakcję w aparacie Soxhleta 100 g próbki PVC za pomocą metanolu oraz tetrachlorku węgla w ciągu 2 godzin. Ekstrakcja metanolowa służy do oznaczania zawartości w PVC emulgatorów [101 - 103]. Analizę wykonano metodą wagową, określając zawartość suchej pozostałości w kolbie po całkowitym oddestylowaniu metanolu. Do ważenia stosowano wagę analityczną, wykonując oznaczenia z dokładnością do 0,0001 g. Za wynik przyjęto średnią z pięciu kolejnych oznaczeń.

3.2. Identyfikacja rodzaju środka powierzchniowo-czynnego zawartego w PVC-E

Analizę jakościową pozostałości po ekstrakcji metanolowej wykonano wg metody Wurzschnitta, polegającej na identyfikacji produktów termicznej analizy elementarnej na pierwiastki C, H, O, S. Kation sodowy zidentyfikowano metodą płomieniową. Grupę sulfonową oznaczono przez stapianie alkaliczne 2 g KOH z ok. 0,2 g bezwodnego SPC w tyglu niklowym na palniku gazowym przez 3-4 minuty. Po ochłodzeniu dodano 5 cm³ wody do całkowitego rozpuszczenia otrzymanej masy. Następnie roztwór przesączono i ekstrahowano przesącz 50 cm³ benzenu przy ciągłym mieszaniu. Po rozdzieleniu warstwę wodną zakwaszono stężonym kwasem solnym i dalej pięciokrotnie ekstrahowano małymi porcjami (po ok. 10-15 cm³) eteru naftowego. Ekstrakty eterowe połączono i odparowano do sucha. Następnie dodano 3 cm³ 10 % NaOH, a potem 1 cm³ roztworu dwuazującego. Roztwór dwuazujący sporządzono z 20 g dianizydyny rozpuszczonej w 10 cm³ mieszaniny kwasu solnego i wody w stosunku 1 : 4 i schłodzono do 5°C. Stale mieszając dodawano NaNO₂ do momentu pojawienia się żółtego zabarwienia. Kończąc proces dwuazowania dodano 0,1 g mocznika. Po wprowadzeniu roztworu dwuazującego do badanej próbki ukazało się pomarańczowe zabarwienie wskazujące na obecność benzenosulfonianów [102, 103].

Ekstrakt tetrachlorku węgla pochodzący z ekstrakcji świeżych próbek PVC E-68 Pmb. w aparacie Soxhleta poddano analizie spektrofotometrycznej w aparacie Specord 71 IR prod. VEB Carl Zeiss Jena NRD. Analizowano pasmo grup karbonylowych w zakresie 1710 cm⁻¹ pochodzące od ewentualnych innych zanieczyszczeń niż emulgator. Wzorcem do oznaczeń ilościowych były roztwory o znanym stężeniu kwasu benzoowego w tetrachlorku węgla.

3.3. Przygotowanie plastizoli i organozoli PVC

Próbki plastizoli PVC przygotowano przez staranne mechaniczne wymieszanie proszku polimeru z plastyfikatorem w ciągu 2 godzin za pomocą laboratoryjnego mieszadła dyskowego (700 obr./min.) i następnie pięciokrotne ich przetarcie na trójwalcuarce laboratoryjnej typu HWP 110 f3 prod. Gliwickich Zakładów Budowy Urządzeń Chemicznych „Metalchem”. Stosowano docisk 0,5 MPa, chłodzenie walców wodą bieżącą o temperaturze ok. 18 °C. Następnie próbki odpowietrzono w spoczynku w suszarce próżniowej (ciśnienie ok. 6,5 hPa, temperatura 22 °C) przez okres 24 godzin. Do badań stosowano próbki po upływie 48 godzin od chwili zakończenia odpowietrzania. Próby były jednorodne, nie rozwarstwiały się i nie zawierały osadu. Próbki dyspersji plastizoli poddawano starzeniu w podwyższonej temperaturze [1, 2].

Organodyspersję otrzymano przez dyspergowanie plastizolu PVC w środowisku organicznego dyspergatora i rozcieńczalnika za pomocą laboratoryjnego młynka perełkowego o pojemności 1 dm³ prod. Zakładu Doświadczalnego „Dozafil” Włocławek. Wyboru rozcieńczalników i dyspergatorów dokonano doświadczalnie spośród czterdziestu cieczy organicznych, biorąc za podstawę ocenę wizualną jakości otrzymanej elektroforetycznie powłoki. Polegała ona na określeniu takich cech jak: jednorodność, równomierność krycia, pokrycie miejsc zasłoniętych, występowanie kraterów, pęcherzy itp.

3.4. Pomiary potencjału elektrokinetycznego cząstek plastizolu i organozoli PVC metodą mikroelektroforetyczną i Hittorfa

Potencjał elektrokinetyczny cząstek dyspersji plastizolu zawierającego 5 % wag. PVC w plastyfikatorze oraz cząstek organozolu określono metodą mikroelektroforetyczną [104]. Stosowano urządzenie laboratoryjne składające się z kapilary, do której obu końców są przytopione naczynka umożliwiające wprowadzenie badanego roztworu oraz zamontowanie elektrod tytanowych. Na odcinku obserwacyjnym kapilara jest gładko oszlifowana w celu zmniejszenia błędu związanego z działaniem kapilary jako cylindrycznej soczewki. Ruch cząstek obserwowano za pomocą mikroskopu optycznego typu Studar L z wyskalowanym okularzem i mierzono stoperem czas przejścia wybranej cząstki między dwiema kreskami w okularze. Obserwowano cząstki przemieszczające się w środku kapilary. Elektrody tytanowe były zasilane z prostownika se-lenowego typu BMZ 3-240/20 prod. Bielskiej Fabryki Prostowników w Bielsku Białej [105, 106].

Wartość potencjału ζ cząstki (w mV) obliczono ze wzoru:

$$\zeta = 300^2 \cdot 6 \cdot \pi \cdot \frac{\eta \cdot U}{\epsilon \cdot H} \quad (1)$$

gdzie:

η - lepkość w [Ns/m²] układu dyspersyjnego wyznaczona z zależności $\eta(\tau)$ gdy $\tau \rightarrow 0$ (τ - naprężenie ścinające),

$U = h/t$,

h - odległość między kreskami w okularze mikroskopu (w naszych pomiarach $h = 0,016$ cm),

t - średni (z 10 pomiarów) czas przejścia cząstki między kreskami [s],

$H = E/l$,

E - napięcie między elektrodami (320 V),

l - odległość między elektrodami (3 cm),

ϵ - przenikalność dielektryczna środowiska dyspersyjnego.

Ostatecznie w przypadku naszych badań wzór (1) przybiera postać:

$$\xi = 254,34 \cdot \frac{\eta}{\epsilon \cdot t} \quad (2)$$

Metoda Hittorfa (rzadziej stosowana do wyznaczania szybkości elektroforetycznej cząstek) opiera się na wyznaczaniu liczb przenoszenia jonów elektrolitów. Polega ona na przepuszczeniu w ciągu określonego czasu prądu przez organodispersję i na pomiarze ilości organozolu PVC wydzielonego na anodzie i katodzie. Masę wydzielonego na elektrodzie organozolu PVC określono metodą wagową.

Potencjał ξ cząstek organozolu PVC obliczono według następującego wzoru:

$$\xi = 6 \cdot \pi \cdot \frac{\eta \cdot \lambda \cdot Q}{\epsilon \cdot c \cdot H} \quad (3)$$

gdzie:

c - stężenie organozolu PVC w dyspersji w [g/cm³],

λ - przewodnictwo właściwe organodispersji PVC w [μ S],

Q - gramorównoważnik elektrochemiczny organozolu PVC wydzielonego na elektrodzie w [mg/C].

Metodykę pomiaru opracowano w oparciu o prace [52, 113].

3.5. Pomiary adsorpcyjne w plastizolach i organodispersjach PVC

Wartość adsorpcji z roztworu określano doświadczalnie przez wyznaczenie tzw. nadmiaru adsorpcyjnego [107]. Wielkość tę mierzono z różnicy stężeń jednego ze składników w roztworze wyjściowym (w mieszaninie plastyfikatorów lub plastyfikatora z modyfikatorem) i fazy dyspersyjnej, będącej w równowadze z adsorbentem (ziarnami PVC). Nadmiar adsorpcyjny obliczono ze wzoru:

$$\widehat{n}_1 = \frac{c_{01} - c_1}{m} \quad (4)$$

gdzie:

\widehat{n}_1 - nadmiar adsorpcyjny,

c_{01} - stężenie składnika 1 w roztworze wyjściowym [cz.wag.] ,

c_1 - stężenie składnika 1 w stanie równowagi adsorpcyjnej [cz.wag.],
 m - odważka adsorbentu [cz.wag.].

Stosowano plastizole składające się ze 100 cz.wag. proszku PVC i 120 cz.wag. mieszaniny plastyfikatorów lub plastyfikatora z modyfikatorem. Stężenie wyjściowe i równowagowe składnika określano posługując się krzywą zależności $n_D(c)$, wyznaczoną metodą refraktometryczną [108]. Sposób pomiaru polegał na zalaniu odważonej ilości proszku PVC odmierzoną ilością fazy dyspersyjnej, wymieszaniu, przetarceniu, umieszczeniu w szczelnie zamkniętym naczyniu i wstawieniu do termostatu (UT-10) na 48 godzin, w temperaturze 20°C. Po ustaleniu się równowagi adsorpcyjnej mierzono stężenie składnika w fazie dyspersyjnej nad adsorbentem. Przygotowanie próbki polegało na dokładnym odwirowaniu a następnie pomiarze refrakcji. W przypadku organodispersji dodatkowo stosowano pomiary spektrofotometryczne w podczerwieni przy użyciu aparatu Specord 71 IR. Określano zmianę intensywności absorbancji w najbardziej charakterystycznej części widna w porównaniu do widma wzorcowego dyspergatora lub SPC. Widma wzorcowe wykonano z wzorców o znanych stężeniach adsorbentów.

3.6. Pomiary wiskozymetryczne

Lepkość dyspersji wyznaczano za pomocą reowiskozymetru Höpplera typu 202, prod. MLW Prüfgeräte-Werk Medingen/Sitz Freital NRD, w temperaturze $293 \pm 0,1$ K ($20 \pm 0,1^\circ\text{C}$) [108 - 110]. Pomiar polegał na określeniu czasu opadania kulki pod stałym zadaniem obciążeniem. Lepkość obliczono ze wzoru:

$$\eta = P \cdot k \cdot t \quad [\text{mPas}] \quad (5)$$

gdzie:

- η - lepkość,
- P - obciążenie kulki (naprężenie ścinające mPa),
- k - stała układu pomiarowego „kulki i próbówki”, której wartość jest podana w atęście przyrządu,
- t - czas opadania kulki pod obciążeniem na określonej drodze pomiarowej (30 mm) [s].

Wykonano po pięć pomiarów czasu opadania kulki dla każdego zadanego obciążenia. Za wynik pomiaru przyjęto średnią arytmetyczną z poszczególnych czasów dla danego obciążenia. Dane doświadczalne badań reologicznych zostały opracowane zgodnie z metodyką podaną w [111].

3.7. Pomiary elektroforetycznego wydzielania organozolu PVC na elektrodzie

Badania elektrowydzielania organozolu PVC z organodispersji wykonywano na typowym urządzeniu laboratoryjnym składającym się z wanielki szklanej termostатовanej w temperaturze $18,7^\circ\text{C}$, uchwytu mocującego równolegle elektrody wraz z zaciskami do podłączenia przewodów elektrycznych, mikroamperomierza, woltomierza i zasilacza stabilizowanego ze skokową regulacją na-

pięcia typu BMZ 3-240/3 [112]. Proces elektrowydzielania organozolu przeprowadzono w warunkach stałego napięcia w zakresie od 120 do 325 V. Pomiar przeprowadzono w sposób następujący: do szklanej wanny nalano 200 cm³ organodyspersji i wstawiono elektrody uprzednio zważone na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g. Następnie przyłożono zadane napięcie i mierzono wielkość płynącego w obwodzie prądu w czasie. Po skończeniu elektroosadzania anodę z nałożonym organozolem PVC żelowano w temperaturze 140 - 160°C przez 25 minut w suszarce. Po wysuszeniu elektrody powtórnie ważono na wadze analitycznej i obliczano masę jednostkową powłoki m_p według wzoru:

$$m_p = \frac{m_2 - m_1}{S} \quad [\text{mg}/\text{dm}^2] \quad (6)$$

gdzie:

- m_1 - masa elektrody przed badaniami [g],
- m_2 - masa elektrody po badaniach z powłoką [g],
- S - powierzchnia elektrody zakryta powłoką [dm²].

Równoważnik elektrochemiczny Q wydzielonego organozolu z organodyspersji obliczono według wzoru:

$$Q = \frac{m_p}{i_a \cdot t} \quad [\text{mg}/\text{C}] \quad (7)$$

gdzie:

- i_a - anodowa gęstość prądowa [A/dm²],
- t - czas elektroosadzania [s].

3.8. Pomiary przewodności właściwej

Pomiaru przewodności właściwej organodyspersji dokonano za pomocą konduktometru typu Ok-102/1 prod. „Radelkis” Budapeszt, Węgry. Przyrząd jest wyposażony w elektrodę pomiarową zbudowaną z dwóch pasków blaszki platynowej w kształcie pierścienia wtopionych w rurkę szklaną. Przyrząd pozwala na natychmiastowy odczyt mierzonej wartości przewodnictwa właściwego.

3.9. Pomiary stałej dielektrycznej

W wyznaczeniu wartości stałej dielektrycznej środowisk dyspersyjnych i organodyspersji posłużono się metodą pomiaru pojemności kondensatora cieczowego za pomocą mostka RLC E-302 prod. „Elpo” Szczecin. Stałą dielektryczną cieczy obliczono ze wzoru:

$$\epsilon = 1 + \frac{C - C_0}{C_w - C_0} (\epsilon_w - 1) \quad (8)$$

gdzie:

- ϵ_w - stała dielektryczna cieczy wzorcowej (używano tetrachlorek węgla, którego $\epsilon_w = 2,219$),

- C - pojemność kondensatora z cieczą badaną,
 C_w - pojemność kondensatora z cieczą wzorcową,
 C_o - pojemność kondensatora z powietrzem.

Sposób wykonania pomiaru jest opisany w pracy [113].

3.10. Pomiary napięcia powierzchniowego

Wielkość napięcia powierzchniowego określono metodą pomiaru siły potrzebnej do oderwania pierścienia od powierzchni cieczy za pomocą wagi tensjometrycznej prod. Politechniki Wrocławskiej. Wartość napięcia powierzchniowego cieczy obliczono ze wzoru:

$$F = G + \frac{2 \cdot \pi \cdot \sigma}{R_o + R_1} \quad (9)$$

gdzie:

- F - siła oderwania pierścienia,
 R_o - wewnętrzny promień pierścienia,
 R_1 - zewnętrzny promień pierścienia,
 G - masa pierścienia,
 σ - napięcie powierzchniowe w [N/m].

Warunkiem koniecznym prawidłowego pomiaru była całkowita zwilżalność platynowego pierścienia przez badaną ciecz. Opis przyrządu i metodyka wykonania oznaczenia jest przedstawiona w pracach [106, 113].

3.11. Pomiar stopnia spęcznienia organozolu PVC

Proces pęcznienia cząstek plastizolu PVC w fazie rozpraszającej organodispersji określono przez wyznaczenie stopnia spęcznienia α :

$$\alpha = \frac{m - m_o}{m_o} \quad (10)$$

gdzie:

- m - masa spęczniałej próbki organozolu,
 m_o - masa użytego plastizolu PVC.

Z kolei masa spęczniałego organozolu składa się z masy plastizolu i masy cieczy pochłoniętej przez ten plastizol (q):

$$m = m_o + q \quad (11)$$

gdzie

$$q = V \cdot \rho \quad (12)$$

w którym V jest objętością pochłoniętej cieczy, a ρ jej gęstością.

Po kolejnych podstawieniach otrzymamy wzór końcowy na stopień spęcznienia w postaci:

$$\alpha = \frac{V \cdot \rho}{m_0} \quad (13)$$

Stopień spęcznienia cząstek organozolu PVC wyznaczano za pomocą przyrządu typu LGU [107]. Składa się on z dwóch kulistych naczyń połączonych ze sobą wykalibrowaną rurką szklaną. Jedno z naczyń posiada zamknięcie szlifowanym korkiem, przez który wprowadzano plastizol PVC (ok. 25 g). Przyrząd przed użyciem do badań i wraz z plastizolem zważono na wadze analitycznej. Następnie z biurety dodawano odmierzoną ilość środowiska dyspersyjnego. Całość wymieszano i pozostawiono na 24 godziny. Po tym okresie zawartość przyrządu przelewano do próbówki i odwirowywano. Podczas wirowania nastąpił rozdział fazy rozpraszającej od organozolu PVC. Za pomocą pipetki fazę rozpraszającą dokładnie oddzielano od organozolu i przenoszono do kolby destylacyjnej. Dyspergator i rozcieńczalnik stanowiący fazę rozpraszającą oddestylowywano w temperaturze ich wrzenia. Ilość pochłoniętej przez organozol PVC fazy rozpraszającej obliczano z różnicy objętości wziętej do badań i sumarycznej objętości otrzymanego destylatu. Gęstość fazy rozpraszającej mierzono za pomocą areometru.

4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

4.1. Budowa i właściwości micelarne dyspersji emulsyjnego poli(chloroku winylu) w różnych kompozycjach plastyfikujących

Plastizole składają się ze związku błonotwórczego, plastyfikatorów, pigmentów i napełniaczy, stabilizatorów świetlnych i termicznych oraz modyfikatorów i utwardzaczy. Związkiem błonotwórczym jest emulsyjny PVC otrzymywany przez polimeryzację chloroku winylu w emulsji wodnej zawierającej emulgatory, stabilizatory, inicjatory i regulatory pH. Otrzymany tą metodą produkt zawiera zanieczyszczenia pochodzące od wprowadzonych dodatków. Podstawowym celem badań było wyjaśnienie pochodzenia ładunku cząstki plastizolu i przedstawienie mechanizmu jego powstawania. Może on między innymi pochodzić od związków jonotwórczych zawartych w ziarnie proszku PVC. Za pomocą ekstrakcji metanolowej oznaczono ilość zawartych w PVC E-68 Pmbs. pozostałości emulgatora. Stwierdzono, że jest ich 2,71 % wagowych. Z kolei analiza jakościowa pozostałości po ekstrakcji metanolowej wykonana metodą Wurzschnitta wykazała, że jest to sól sodowa kwasu alkiloarylosulfonowego. W widmie uzyskanym z badań spektrofotometrycznych wyraźne pasmo charakterystyczne dla grupy C=O wskazywało na obecność związków mogących pochodzić od buforu lub inicjatora, a także produktów przyłączenia tlenu. Z analizy ilościowej widm wzorcowych i badanych określono zawartość tych grup. Z obliczeń wynika, że ich udział wynosi 0,0862 % wagowych. Badania potwierdziły, że dominującym jonotwórczym zanieczyszczeniem ziaren proszku PVC jest śladowa pozostałość emulgatora stosowanego do polimeryzacji chloroku winylu metodą emulsyjną. Założono, że na granicy rozdziału faz powierzchnia ziarna PVC - plastyfikator (czyli w warstwie solwatacyjnej cząstki) wartość potencjału ζ powinna zależeć od stężenia anionu ($R-SO_3^-$). W tym celu scharakteryzowano pod względem elektrokinetycznym 5,0 % wag. dyspersję pastotwórczego PVC w plastyfikatorach pierwszorzędowych, jak również w kompozycjach zawierających plastyfikator pierwszorzędowy i drugorzędowy oraz modyfikator. Używano PVC-E przed i po ekstrakcji metanolowej. Wyniki badań przedstawia tabela 1.

Z wartości potencjału ζ cząstek PVC w różnych kompozycjach plastyfikujących wynika, że największą wartość tego potencjału uzyskuje się w TKP, a mniejszą w kompozycji DBP z Santicizerem 429 i żywicą kreolakową. Najmniejszą bezwzględną wartość potencjału ζ mają cząstki PVC zdyspergowane w DBS. Plastyfikator TKP silnie solwatuje ziarno polimeru, tworząc stabilne układy dyspersyjne. Natomiast DBS nie nadaje się do sporządzania plastizoli, albowiem polimer bardzo szybko sedymentuje. Większa wartość potencjału ζ odpowiada układowi bardziej stabilnemu. Zjawisko to ilustruje efekt stabilizujący układ dzięki wprowadzeniu plastyfikatora drugorzędowego lub modyfikatora, co zostało dowiedzione we wcześniejszych badaniach [114].

Wartości potencjału ζ cząstki plastizolu
i granicznej zawartości PVC w dyspersji

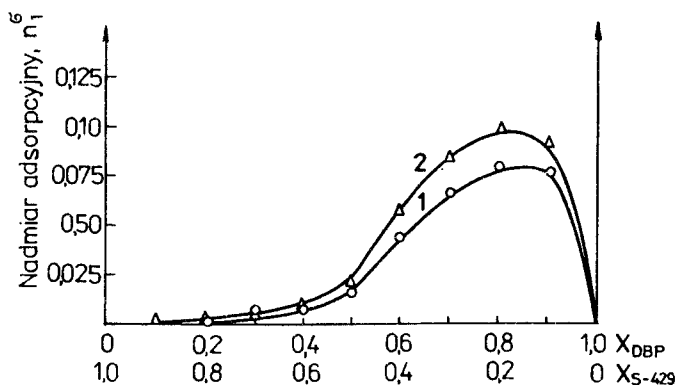
Lp.	Rodzaj plastyfikatora	PVC-E		PVC-E po ekstrakcji metanolowej	
		potencjał ζ [mV]	c_{gr} PVC * [cz.wag.]	potencjał ζ [mV]	c_{gr} PVC * [cz.wag.]
1	DBP	-0,15	0,69	-0,14	0,68
2	DBS	-0,13	0,77	-0,13	0,73
3	DOP	-0,84	0,69	-0,80	0,66
4	TKP	-276,02	0,62	-263,10	0,58
5	DBP + S-429 (3 : 2)	-114,06	0,73	-109,81	0,69
6	DBP : S-429 : 2FK (3 : 2 : 2,5)	-148,37	0,77	-139,14	0,73

* Stężenie odpowiadające zanikowi płynności dyspersji

Stwierdzono, że plastizole zawierające kompozycję DBP z Santicizerem 429 są najbardziej stabilne. Układy, w których plastyfikator nie wykazywał mieszalności z modyfikatorem, były nietrwałe i nie nadawały się do praktycznego zastosowania. Z teoretycznego punktu widzenia, ze względu na bardzo małą bezwzględną wartość potencjału ζ , nietrwałymi powinny być plastizole zawierające plastyfikator DOP. Okazuje się jednak, że plastizole zawierające DOP wykazują dużą stabilność i dobre właściwości przetwórcze. Powyższy fakt wyjaśniono korzystając z wyników badań reologicznych plastizoli przedstawionych w pracy [114]. Wynika z nich, że większość dyspersji plastizolowych ma właściwości cieczy nienewtonowskich. Charakterystycznym dla nich jest istnienie krytycznego naprężenia ścinającego, które interpretuje się fizycznie jako siłę potrzebną do zniszczenia żelu. W przypadku plastizoli zawierających jako plastyfikator DOP nie stwierdzono występowania struktur żelowych w badanych układach. Stąd wniosek, że siły kohezji dążące do przyciągania cząstek dyspersji plastizolowej i tworzenia żelu w tym układzie nie występują lub mają minimalną wartość. Wobec powyższego, plastizole zawierające plastyfikator pierwszorzędowy DOP są trwałe. W tym przypadku niewielki ładunek cząstki jest wynikiem słabej dysocjacji oraz niedużej liczby grup jonowych w warstewce solwatacyjnej. Zmniejszenie wartości potencjału ζ może wiązać się z blokowaniem ładunku anionu przez kation lub inne związki.

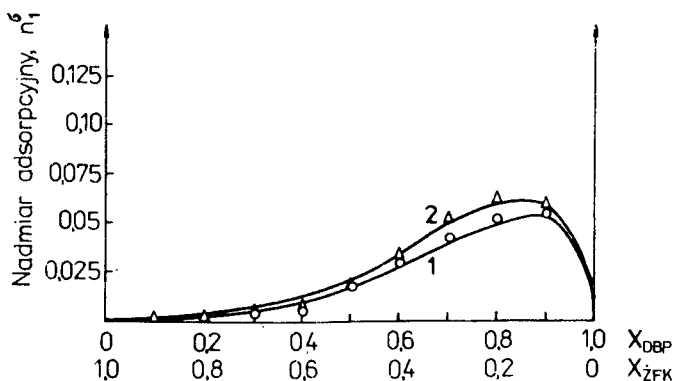
Rzeczywiście, o wpływie jonowych zanieczyszczeń obecnych w ziarnie PVC-E na ładunek cząstki plastizolu świadczą dane doświadczalne przedstawione w tabeli 1. Okazuje się, że w przypadku użycia do sporządzania dyspersji plastizolowej PVC-E po ekstrakcji metanolowej otrzymano dla wszystkich plastyfikatorów i kompozycji plastyfikujących mniejsze wartości potencjału ζ i mniejsze wartości granicznego stężenia PVC w układzie. Można

wnioskować, że zanieczyszczenia obecne w ziarnie PVC zwiększają stabilność układu dyspersyjnego. Występowanie warstewki solwatacyjno-adsorpcyjnej na powierzchni cząstek dyspersji potwierdzają badania adsorpcyjne. Wyniki przedstawia rysunek 1.



Rys.1. Nadmiarowa izoterma adsorpcji DBP z kompozycji DBP - Santicizer 429 na ziarnach PVC-E /1/ i PVC-E po ekstrakcji metanolowej /2/

Wynika z nich, że podczas plastyfikacji w pierwszej kolejności w głąb struktury ziarna PVC dyfunduje plastyfikator DBP. Spowodowane jest to między innymi przez różnicę w rozmiarach molekuł DBP i Santicizera 429. Porównując ich objętości molowe otrzymamy: $V_{S-429}/V_{DBP} = 3,4$. W nadmiarze Santicizera 429 zjawisko to zanika. Można wówczas uważać, że plastyfikacja zachodzi z udziałem mieszaniny równowagowej. Większa wartość nadmiaru adsorpcyjnego w przypadku użycia ekstrahowanego metanolem PVC (nie zawierającego jonogennych zanieczyszczeń) do sporządzania plastizoli świadczy o lepszej solwatacji ziaren PVC przez plastyfikator. Zastąpienie plastyfikatora drugorzędowego przez modyfikator prowadzi do otrzymania zależności przedstawionej na rysunku 2.



Rys.2. Nadmiarowa izoterma adsorpcji DBP z kompozycji DBP - żywica kreolakowa na ziarnach PVC-E /1/ i PVC-E po ekstrakcji metanolowej /2/

W tym przypadku zauważono wyraźną adsorpcję modyfikatora na powierzchni ziaren PVC pomimo znacznych różnic w objętościach molowych molekuł modyfikatora i DBP: $V_{ZFk}/V_{DBP} = 4,0$. Korzystny wpływ modyfikatora na właściwości przetwórcze plastizoli potwierdziły wcześniejsze badania elektrokineetyczne i reologiczne [114, 115]. Wykazano, że na powierzchni ziaren PVC-E po ekstrakcji metanolowej więcej adsorbują żywicy kreolakowej. Związane jest to z większą solwatacją ich powierzchni przez plastyfikator pierwszorzędowy. Pomocnym w ustaleniu mechanizmu plastyfikacji emulsyjnego PVC jest następujący opis. Do wnętrza ziarna PVC, które zawiera związki zdolne do tworzenia grup jonowych, a tym samym wpływające na ładunek cząstki plastizolu, dyfunduje plastyfikator. Następuje solwatacja ziarna przez plastyfikator i stopniowe gromadzenie się związków tworzących ładunek w warstewce solwatacyjnej. Im silniejsza jest solwatacja, tym grubsza warstewka solwatacyjna i tym większa jest wartość ładunku cząstki. Jeżeli układ dyspersyjny składa się z plastyfikatora pierwszorzędowego i drugorzędowego oraz modyfikatora mających charakter polarny następuje zwiększenie potencjału ζ cząstki i wzrost stabilności układu. Spowodowane jest to między innymi zahamowaniem migracji związków jonotwórczych do środowiska plastyfikatora. W ten sposób rośnie udział związków jonotwórczych w tworzeniu warstewki solwatacyjno-adsorpcyjnej cząstki plastizolu.

W celu wyjaśnienia wpływu warstewki solwatacyjno-adsorpcyjnej na zmianę kształtu cząstek dyspersji zastosowano badania reologiczne. Dyspersje proszków polimerów w plastyfikatorach w zależności od stężenia fazy rozproszonej wykazują płynięcie odpowiadające cieczy idealnej Newtona, cieczy pseudoplastycznej lub cieczy plastycznej Bingham'a. Charakter płynięcia układu zależy od oddziaływania pomiędzy cząstkami polimeru i cząstkami plastyfikatora. Przyjęto, że charakter płynięcia i wartość lepkości badanych dyspersji zależy od stężenia i budowy cząstek polimeru. Wykonując pomiary wiskozymetryczne otrzymano trzy rodzaje krzywych płynięcia.

Dla układów dyspersyjnych zawierających cząstki kuliste, lepkość jest zgodnie z równaniem Einsteina prostą funkcją objętości substancji rozproszonej [52]:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \cdot c) \quad (14)$$

gdzie:

η - lepkość dyspersji wyznaczona z graficznej zależności $\eta(\tau)$,
(τ - naprężenie ścinające) w warunkach gdy $\tau \rightarrow 0$ (w zakresie płynięcia Newtona),

η_0 - lepkość plastyfikatora,

c - stężenie PVC w dyspersji.

Współczynnik liczbowy 2,5 odpowiada założeniu kulistego kształtu fazy rozproszonej (ziaren PVC) oraz braku występowania oddziaływań międzycząsteczkowych.

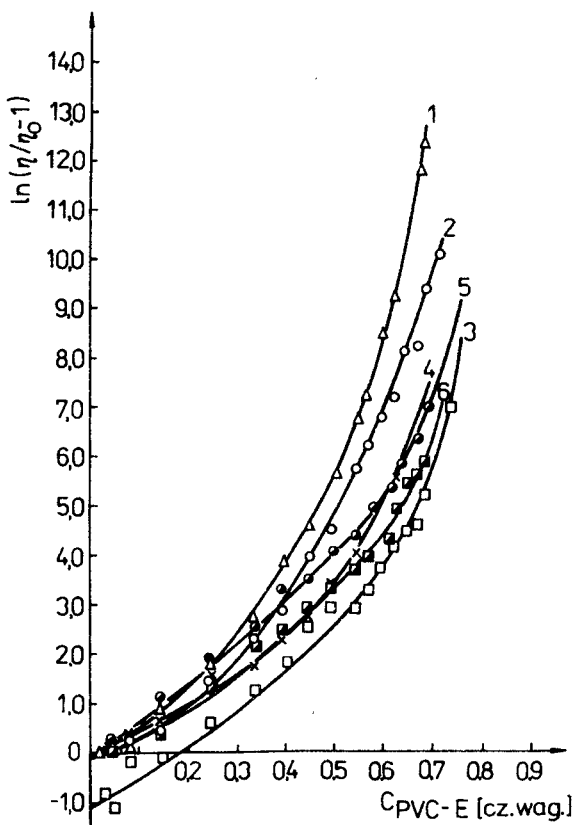
W przypadku cząstek o kształcie odbiegającym od kulistego, równanie Einsteina przybiera następującą postać:

$$\eta = \eta_0 (1 + \beta \cdot c) \quad (15)$$

gdzie:

β - współczynnik zmiany kształtu rzeczywistych cząstek do postaci asocjatów lub innych tworów nieregularnych.

Zależności $\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right)$ (c) dotyczące badanych układów dyspersyjnych przedstawia rysunek 3 z którego wynika, że są to przebiegi o charakterze nieliniowym.



Rys.3. Zależność $\ln(\eta/\eta_0 - 1)$ od stężenia PVC-E w dyspersji.

Oznaczenia: 1 - DBP, 2 - DBS, 3 - DOP, 4 - TRP,
5 - DBP + S-429, 6 - DBP + S-429 + ZFK

Na podstawie otrzymanych zależności można wyróżnić trzy zakresy stężenia PVC, w których współczynnik β wykazuje określoną stałą wartość. Są to: obszar I - od 0 do 0,15 cz.wag. PVC, obszar II - od 0,15 do 0,55 cz.wag. PVC oraz obszar III - 0,55 cz.wag. PVC w dyspersji. Przebieg zależności $\ln(\eta/\eta_0 - 1)$ (c), a więc wartości β , zależy od odległości między cząstkami polimeru, która maleje w miarę zagęszczania dyspersji. Pojawiają się oddziaływania międzycząsteczkowe zniekształcające charakter płynięcia ukła-

du. Skutkiem tych oddziaływań jest powstawanie struktur żelowych. Wartość granicznego stężenia PVC w plastizolu wskazuje na nierównomierny zanik płynności układu. Okazuje się, że w plastyfikatorach silnie solwujących ziarno PVC (np. TKP) stężenie to jest wyraźnie mniejsze, niż w gorzej solwujących plastyfikatorach (DBP, DBS). Dodatek plastyfikatora drugorzędowego i modyfikatora do plastizolu powoduje wzrost granicznego stężenia PVC.

Reasumując należy stwierdzić, że wartość potencjału ξ cząstek pastotwórczego PVC w plastyfikatorze pierwszorzędowym lub w kompozycji plastyfikatora pierwszorzędowego z drugorzędowym i modyfikatorem określa szereg czynników. Jeden z nich stanowi obecność substancji jonotwórczych używanych jako środki pomocnicze w polimeryzacji chlorku winylu metodą emulsyjną i pozostających w ziarnie polimeru. Kolejnym czynnikiem jest charakter budowy warstewki solwacyjno-adsorpcyjnej wokół ziarna PVC. Układy plastizolowe, które zawierają plastyfikatory silnie solwujące ziarno polimeru, szybciej osiągają stan utraty płynności, tj. mają mniejszą wartość granicznego stężenia PVC. Plastyfikatory takie tworzą grube warstewki solwacyjne zawierające odpowiednio więcej substancji jonotwórczych, co jest przyczyną wzrostu potencjału ξ . Inny jest mechanizm zwiększania wartości tego potencjału pod wpływem wprowadzenia do plastizolu plastyfikatora drugorzędowego i modyfikatora. Wówczas dodatkową przyczyną wzrostu wartości potencjału ξ jest adsorpcja polarnego plastyfikatora drugorzędowego i modyfikatora na powierzchni ziarna PVC. Wyniki badań lepkości plastizoli wskazują na brak ścisłej zależności zmiany współczynnika kształtu ziarna dyspersji plastizolowej od stężenia PVC. Plastyfikatory silnie solwujące ziarno polimeru wykazują większe zmiany współczynnika kształtu cząstki dyspersji (np. krzywa 4 na rys.3), co jest wywołane przebiegiem w plastizolu procesów asocjacji cząstek.

Z całokształtu przedstawionych powyżej badań wynika, że potencjał ξ cząstki PVC-E w plastizolu jest funkcją złożoną z kilku czynników, które należy uwzględnić oceniając współdziałanie plastyfikatora z polimerem.

4.1.1. Określenie wielkości oddziaływań niespecyficznych typu polimer - polimer w dyspersjach plastizolowych

W poprzednim rozdziale wskazano tylko na niektóre czynniki wpływające na stabilność polimerycznych układów dyspersyjnych. W tym rozdziale przedstawiono zagadnienia dotyczące oddziaływania międzycząsteczkowego w ujęciu termodynamiki statystycznej [116]. Za podstawę obliczeń przyjęto określenie lepkości dyspersji. Nieprzydatność równania Einsteina (równanie 14) do opisu danych doświadczalnych w układzie polimer - plastyfikator wynika z faktu nieidealności tych mieszanin w zakresie składów mających znaczenie technologiczne. Z tego powodu autor tej pracy podjął próbę modyfikacji równania (14) tak, aby przy zachowaniu podobieństwa funkcji $\eta(c)$ oraz $\eta(a)$, gdzie a oznacza aktywność równowagową polimeru w mieszaninie z plastyfikatorem, uzyskać zadowalającą zgodność teorii z praktyką. Propono-

wana zmiana cytowanego wzoru ma postać równania (15). W nim parametr β wprowadzono ze względu na przybliżony charakter modelu. Istnieją na ogół dwie przyczyny, dla których aktywność polimeru różni się od jego stężenia. Są to oddziaływania makromolekuła - makromolekuła oraz makromolekuła - cząsteczka plastyfikatora. Szczególnie proste rozwiązanie omawianego zagadnienia otrzymuje się przy uwzględnieniu jedynie pierwszego z wymienionych rodzajów oddziaływań (tj. pomiędzy makromolekułami polimeru). Postępowanie takie zawiera oczywiste uproszczenie fizycznego obrazu zjawiska, niemniej, jak wykazano poniżej, prowadzi do zupełnie dobrej zgodności otrzymanego równania z danymi doświadczalnymi. Jako podstawę do sformułowania wyrażenia na aktywność przyjęto kanoniczną funkcję rozdziału Z, quasi-gazu makromolekuł poruszających się w środowisku plastyfikatora [116, 117]. Wielkość tę można zapisać za pomocą następującego wyrażenia:

$$Z = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} \cdot j^N \cdot V_f^N \exp \frac{N^2 \cdot \alpha}{V \cdot k \cdot T} \quad (16)$$

gdzie:

- N - liczba molekuł polimeru,
- j - funkcja rozdziału wewnętrznych stopni swobody pojedynczej makromolekuły,
- λ - czynnik translacyjny makromolekuły $[\lambda = h(2\pi m k T)^{1/2}]$,
- h - stała Plancka,
- m - masa makromolekuły,
- V_f - efektywna objętość układu,
- V - całkowita objętość układu,
- α - średnia energia oddziaływań dyspersyjnych typu makromolekuła - makromolekuła,
- k - stała Boltzmanna,
- T - temperatura bezwzględna.

Najprostszym wyrażeniem na V_f jest relacja:

$$V_f = V - N \cdot b^* \quad (17)$$

w której b^* oznacza objętość przypadającą na makromolekułę przy składzie mieszaniny, dla której $\eta \rightarrow \infty$.

Wobec równań (16) i (17) potencjał chemiczny polimeru w mieszaninie $\mu = -k \cdot T \cdot (\partial \ln Z / \partial N)_{V,T}$ wynosi:

$$\mu = k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\lambda^3}{j \cdot b^*} \right) + k \cdot T \cdot \ln \left[\frac{N \cdot b^*}{V - N \cdot b^*} \exp \left(\frac{N \cdot b^*}{V - N \cdot b^*} - \frac{2N \cdot \alpha}{k \cdot T \cdot V} \right) \right] \quad (18)$$

Funkcja logarytmowana w drugim składniku prawej strony powyższego równania ma oczywiście sens aktywności polimeru w mieszaninie. Zatem, zgodnie z równaniem (15):

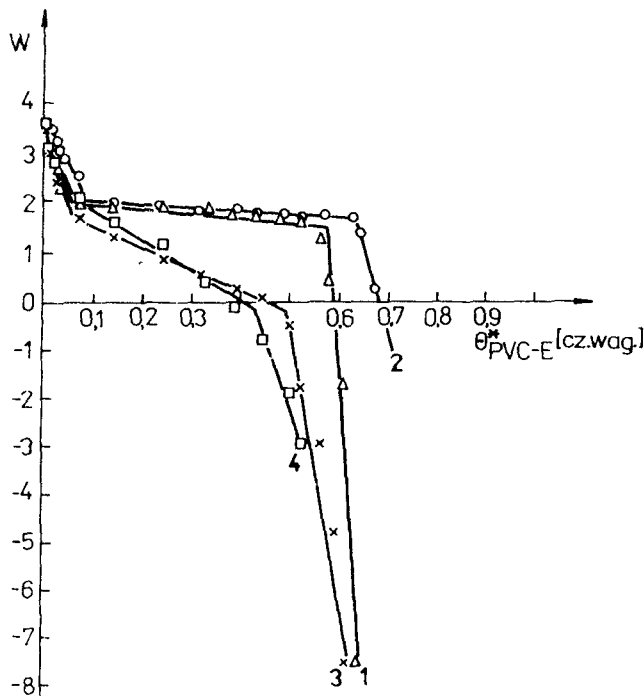
$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{\beta \cdot \theta^*}{1 - \theta^*} \exp \left(\frac{\theta^*}{1 - \theta^*} - \frac{2\alpha}{k \cdot T \cdot b^*} \cdot \theta^* \right) \right] \quad (19)$$

gdzie $\theta^* = N \cdot b^* / V$ oznacza bezwymiarową graniczną koncentrację polimeru, przy której układ traci płynność.

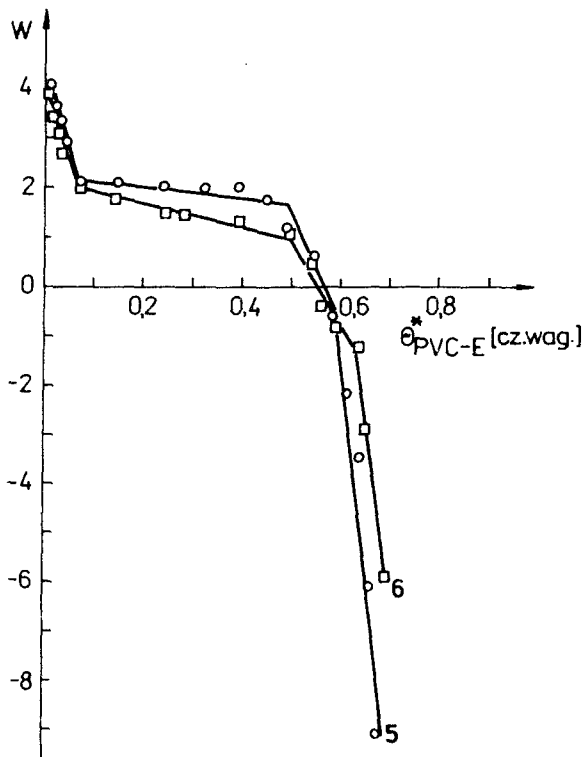
Dane doświadczalne η , η_0 i θ^* umożliwiają wyznaczenie wartości liczbowych β i $2\alpha / (k \cdot T \cdot b^*)$ metodą graficzną na podstawie następującej postaci liniowej równania (19):

$$W = - \frac{\theta^*}{1 - \theta^*} + \ln \frac{(\eta - \eta_0) \cdot (1 - \theta^*)}{\eta_0 \cdot \theta^*} = \ln \beta - \frac{2\alpha}{k \cdot T \cdot b^*} \cdot \theta^* \quad (20)$$

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono przebiegi funkcji $W(\theta^*)$. Odpowiednie wartości liczbowe podano w tabeli 2. Z rysunków wynika, że otrzymana zależność ma kształt trójodcinkowej linii łamanej. Zakres I odnosi się do dyspersji o stężeniu nie przekraczającym 0,1 cz.wag. polimeru w plastyfikatorze i jest pod względem otrzymanych wartości we wszystkich przypadkach do siebie zbliżony. W zakresie II mieszczą się kompozycje plastizolowe o zawartości od 0,45 do 0,55 cz.wag. PVC. Zakres III odpowiada takim kompozycjom, dla których charakterystyczny jest stopniowy zanik płynności. Ostatni punkt pomiarowy w omawianym zakresie odpowiada granicznemu stężeniu PVC w plastyfikatorze.



Rys.4. Zależność $W(\theta^*)$ dla prostych dyspersji składających się z PVC-E i plastyfikatora. Oznaczenia: 1 - DBP, 2 - DBS, 3 - DOP, 4 - TKP



Rys.5. Zależność $W(\theta^*)$ dla dyspersji modyfikowanej, składającej się z PVC-E i kompozycji plastyfikującej. Oznaczenia: 5 - DBP + S-429 (3 : 2), 6 - DBP + S-429 + ŻFK (3 : 2 : 2,25)

Tabela 2

Wartości doświadczalne współczynnika kształtu i oddziaływania makromolekuła - makromolekuła

Lp.	Rodzaj plastyfikatora lub kompozycji plastyfikującej	$\ln \beta$	$\frac{2\alpha}{k \cdot T \cdot b^*$
1	2	3	4
1	DBP	2,04	-0,53
2	DBS	1,95	-0,52
3	DOP	2,17	-4,80
4	TKP	2,76	-7,29
5	DBP + S-429 (3 : 2)	2,24	-0,67
6	DBP + S-429 + ŻFK (3 : 2 : 2,25)	1,95	-1,33

Tabela 2 składa się z czterech kolumn. W kolumnie 3 podano wartości czynnika kształtu cząstki fazy rozproszonej wyznaczone w II zakresie otrzymanej zależności (rys.4 i 5). Odchylenie od wartości 0,9163 (jest to

ln 2,5) jest miarą deformacji kształtu rzeczywistego ziarna PVC w stosunku do kuli. Z kolei w kolumnie 4 podano wartości sił wzajemnego oddziaływania pomiędzy cząstkami polimeru w dyspersji z plastyfikatorem. Otrzymane ujemne wartości tego parametru świadczą o odpychającym charakterze oddziaływań. Najmniejsze wartości sił odpychających występują w dyspersjach z DBP i DBS, największe z TKP. Wprowadzenie Santicizera 429 oraz żywicy kreolakowej spowodowało zwiększenie wartości sił odpychających i podwyższenie trwałości technologicznej plastizolu. Jest to wynik adsorpcji dodatków modyfikujących na powierzchni cząstki polimeru.

Otrzymane wartości liczbowe raz jeszcze potwierdzają interpretację wyników badań przedstawionych w poprzednim rozdziale. Dokładne omówienie powyższego zagadnienia przedstawiono w pracach [118, 119].

4.1.2. Zastosowanie teorii fluktuacji do wyznaczenia wielkości asocjacji cząstek PVC w układach plastizolowych

Zagadnienie stabilności polimerycznych układów dyspersyjnych sprowadza się do określenia zmiany dyspersyjności i równomierności rozmieszczenia fazy dyspersyjnej w czasie w całej objętości środowiska. Cząstki dyspersji znajdują się w nieustannym ruchu, podlegając działaniu sił przyciągania i odpychnienia. Agregacja cząstek, sedymentacja lub koalescencja prowadzą do rozdziału układu dyspersyjnego na makrofazy. Proces, w którego wyniku następuje zmiana właściwości technologicznych układu dyspersyjnego, może przebiegać w różny sposób. Poszczególnym przejściom odpowiada tworzenie się tzw. quasi-wiązań (siatek), o czym świadczy zmiana właściwości reologicznych układu dyspersyjnego. Na podstawie teorii Kriegera i Dougherty'ego [117], która zakłada tworzenie się chwilowych par asocjantów w oparciu o zjawisko flokulacja - deflokulacja, wprowadzono pojęcie współczynnika asocjacji cząstek PVC w układach plastizolowych. Zakładamy, że w wyniku fluktuacji stężenia cząstek dyspersji możliwe jest tworzenie par cząstek, które są trwałe do momentu, kiedy siła ścinająca nie spowoduje ich zniszczenia. W tych warunkach w jednostce objętości $\dot{\gamma} = 0$ ($\dot{\gamma}$ - szybkość ścinania) pomiędzy pojedynczymi cząstkami i ich parami będzie zachodziła następująca reakcja:



gdzie:

N_1 - cząstki pojedyncze,

N_2 - asocjaty dwucząstkowe,

k_1 - stała szybkości tworzenia asocjantów dwucząstkowych,

k_2 - stała szybkości dysocjacji asocjantów dwucząstkowych pod wpływem ruchów Browna.

Jeżeli $\dot{\gamma} \neq 0$, oznacza to, że wprowadzamy dodatkową reakcję dysocjacji asocjantów pod wpływem naprężenia ścinającego ze stałą szybkością



gdzie k_2' jest stałą szybkości dysocjacji asocjatów dwucząstkowych pod wpływem ścinania. W rozpatrywanym zagadnieniu nie uwzględniono możliwości tworzenia się asocjatów pod wpływem ścinania. Wówczas całkowitą szybkość tworzenia się asocjatów otrzymano z równań (21) i (22):

$$\frac{dN_2}{dt} = k_1 \cdot N_1^2 - (k_2 + k_2') \cdot N_2 \quad (23)$$

gdzie:

t - czas.

Z założeń wynika, że czas „życia” asocjatów dysocjujących pod wpływem ścinania jest tym dłuższy, im jest mniejsze naprężenie ścinające. Natomiast w przypadku dysocjacji asocjatów pod wpływem ruchów Browna przyjęto, że jest ona powodowana przez zderzenia, w wyniku których następuje ich rozpad. Obliczenia oparto o wyniki badań wiskozymetrycznych. Wartości lepkości i naprężenia ścinającego wyznaczono z krzywych płynięcia kompozycji plastizolowych. Szczegółowe założenia i przekształcenia przedstawione w pracy [121] prowadzą do wyrażenia:

$$\frac{\eta - \eta_{\max}}{\eta_{\min} - \eta_{\max}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{P_g}{K_a}\right)} = Y \quad (24)$$

gdzie:

K_a - współczynnik asocjacji,

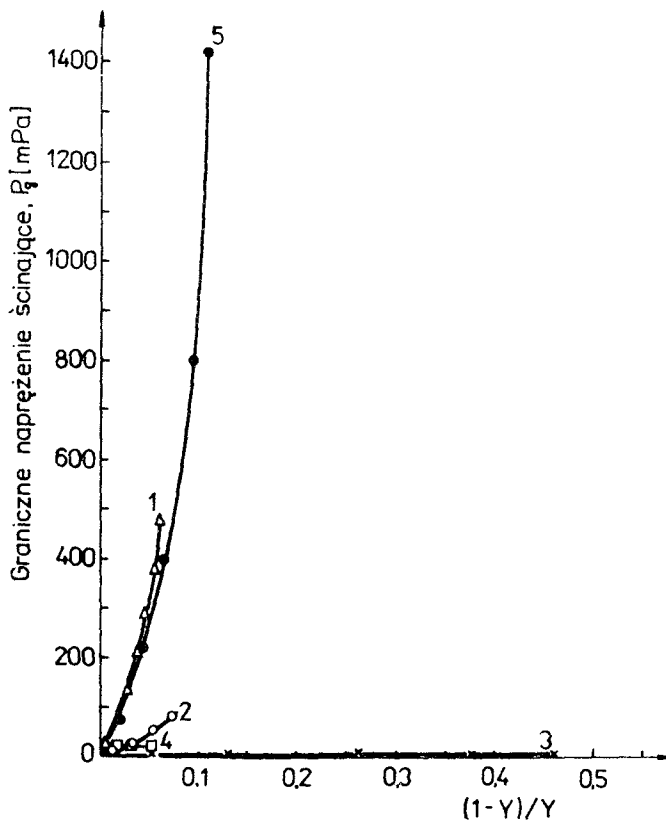
P_g - graniczne naprężenie ścinające.

Współczynnik asocjacji określa wielkość energii powodującej rozpad asocjatu. Im większa energia zderzenia, tym krótszy czas „życia” asocjatu. Jest on wielkością poszukiwaną. W tym celu równanie (24) przekształcono do postaci:

$$P_g = K_a \cdot \left(\frac{1 - Y}{Y}\right) \quad (25)$$

W taki sposób otrzymano dogodną postać równania (24) do przedstawienia danych doświadczalnych. Dla różnych układów dyspersyjnych polimer - plastifikator są one podane na rysunku 6.

Z przebiegu krzywych można wnioskować, że współczynnik asocjacji cząstek dyspersji zależy od rodzaju użytego plastifikatora i nie jest wielkością stałą. Jego wartości wyznaczone w warunkach ekstrapolacji wyrażenia $\left(\frac{1 - Y}{Y}\right) \rightarrow 0$ są podane w tabeli 3.



Rys.6. Zależność granicznego naprężenia ścinającego (P_g) od wyrażenia lepkości dla dyspersji PVC-E w różnych plastyfikatorach. Oznaczenia: 1 - DBP, 2 - DBS, 3 - DOP, 4 - Santicizer S-429, 5 - DBP + S-429 (3 : 2 cz.wag.)

Tabela 3

Wartości współczynnika asocjacji (K_a) dla różnych plastizoli PVC

Lp.	Rodzaj plastyfikatora lub kompozycji plastyfikującej	K_a [Pa]	K_a plastizoli po starzeniu [Pa]
1	DBP	6,2	90,9
2	DBS	1,0	0,5
3	DOP	0,0	0,2
4	Santicizer S-429	0,4	4,2
5	DBP + S-429 (3 : 2 cz.wag.)	5,1	44,5

Z badań tych wynika, że najwyższe wartości współczynnika asocjacji wykazują dyspersje z DBP i kompozycja DBP z Santicizerem 429. Wartości kilkakrotnie mniejsze występują w dyspersji z DBS i samym Santicizerem 429. Natomiast w dyspersji z DOP nie stwierdzono asocjacji, ponieważ $K_a = 0$. Takie zachowanie się tego układu jest spowodowane brakiem granicznego naprężenia ścinającego, a tym samym nieobecnością w układzie siatek żelowych. Te układy dyspersyjne, w których asocjacja cząstek jest najmniejsza, są najtrwalsze.

Następnie próbki poddano procesowi starzenia polegającego na dwugodzinnym wygrzewaniu w temperaturze 45°C . Po starzeniu ponownie wykonano badania wiskozymetryczne. Wyniki zawiera tabela 3. Otrzymane dane wskazują na asocjację w większości tych układów. Związane jest to z silną solwatacją ziarna polimeru przez plastyfikator.

Dotychczas omawiane badania odnoszą się do układów dyspersyjnych prostych, składających się z proszku pastotwórczego PVC-E i plastyfikatora pierwszorzędowego lub drugorzędowego oraz ich kompozycji. Dalsze badania dotyczą określenia wpływu dodatków modyfikujących, takich jak żywica kreolakowa, suspensyjny PVC lub kopolimer chlorku i octanu winylu. Jako pierwsze wykonano badania układów dyspersyjnych składających się z PVC-E, DBP i żywicy kreolakowej, której ilość w plastizolu zmieniano od 10 do 40 % wag. Określono także wpływ starzenia na przebieg asocjacji. Na podstawie otrzymanych danych doświadczalnych wnioskowano, że w porównaniu z dyspersjami prostymi nastąpiło zmniejszenie wartości asocjacji. To znaczy, że zmalała energia wiązania pomiędzy cząstkami składającymi się na asocjaty. Jedną z przyczyn jest adsorpcja modyfikatora na powierzchni ziaren polimeru, utrudniająca solwatację jego powierzchni i wnętrza przez plastyfikator. Po starzeniu nastąpił wzrost wartości współczynnika asocjacji. Na przykład, po starzeniu godzinie starzenia w 45°C $K_a = 0,047$ [Pa], po drugiej $K_a = 0,077$ [Pa], po czwartej $K_a = 0,147$ [Pa]. Przytoczone wartości potwierdzają wpływ adsorpcji modyfikatora i ładunku cząstki plastizolu PVC na wartość współczynnika asocjacji. Im większy ładunek cząstki plastizolu PVC, tym większa wartość współczynnika asocjacji.

Następnie określono asocjację w dyspersjach składających się z PVC-E, DBP z S-429 (3 : 2 cz.wag.) oraz żywicy kreolakowej. W nich określoną część PVC-E zastąpiono przez PVC-S lub kopolimer CW/OW. Ilość żywicy kreolakowej w kompozycji plastyfikującej była stała i wynosiła 22,5 % wag. W tabeli 4 podano wartości współczynników asocjacji dla omawianych układów plastizolowych. Wskazują one na większą asocjację cząstek w dyspersjach świeżych zawierających PVC-S. Przyspieszone starzenie prób spowodowało zwiększenie asocjacji w układach zawierających 20 % wag. kopolimeru CW/OW i zmniejszenie w układach z PVC-S. Podczas starzenia ziarna PVC-S ulegały silnej solwatacji do tego stopnia, że zmalały siły wiążące poszczególne ziarna w asocjaty.

Tabela 4

Wartości współczynnika asocjacji układów plastizolowych modyfikowanych żywicą kreolakową, PVC-S i kopolimerem CW/OW

Rodzaj dodatku	Ilość % wag.	K_a [Pa]	K_a plastizoli po starzeniu [Pa]
PVC-S	20	0,12	0,02
	40	0,35	0,01
CW/OW	20	0,01	0,04
	40	0,07	0,07

Intensywne wchłanianie plastyfikatora przez ziarno PVC-S przyspieszyło przejście układu dyspersyjnego w kierunku „wilgotnego proszku”. Z kolei wprowadzenie 40 % wag. kopolimeru CW/OW do układu plastizolowego działa stabilizująco na ten układ, na co wskazują nie zmieniające się po starzeniu wartości współczynnika asocjacji. Działanie stabilizujące dodatku kopolimeru CW/OW do plastizolu PVC-E polega na powolnej solwatacji ziaren kopolimeru przez plastyfikator.

4.1.3. Właściwości reologiczne i struktura plastizoli poli(chlorku winylu) stabilizowanych środkami powierzchniowo-czynnymi

Zadaniem badań reologicznych plastizoli PVC prowadzonych z użyciem wiskozymetru Höpplera było ustalenie porównawczej zmiany wyznaczonych wartości stałych opisujących płynięcie kompozycji z zależności $\eta(P)$, gdzie P jest naprężeniem ścinającym.

Do badań użyto dwa rodzaje plastizoli, różniące się składem fazy dyspersyjnej. Był to plastizol zawierający DOP oraz plastizol, w którym fazę dyspersyjną stanowiła homogeniczna mieszanina DBP, Santicizera S-429 i żywicy kreolakowej. Dokładne składy, sposób przygotowania próbek oraz metodykę wykonania pomiarów podaje praca [122]. Pomiar reologiczne wykonano w zależności od ilości dodanego Rokafenolu do plastizolu. Otrzymane zależności świadczyły, że są one cieczami pseudoplastycznymi. Cechą charakterystyczną tych układów jest zmniejszenie wartości lepkości wraz ze wzrostem naprężenia ścinającego. Zależność doświadczalną uwzględniającą rodzaj plastizolu i ilość SPC wyprowadzono w oparciu o analizę funkcji $\eta(P)$. W ten sposób otrzymano poniższe równanie:

$$\lg \eta = \frac{(a_1 + b_1 \cdot C_{\text{spc}}) \lg P + A}{(a_2 + b_2 \cdot C_{\text{spc}})} \quad (26)$$

gdzie:

C_{spc} - zawartość Rokafenolu w plastizolu PVC,

a_1 - stała wyznaczona z zależności $\lg \eta(\lg P)$, gdy $P \rightarrow 0$ dla plastizoli PVC zawierających różne ilości Rokafenolu

- b_1 - stała będąca współczynnikiem kierunkowym prostych w układzie współrzędnych $\lg \eta$ ($\lg P$) dla plastizoli PVC zawierających różne ilości Rokafenolu,
- A, a_2, b_2 - stałe zależności wartości a_1 i b_1 od ilości Rokafenolu w plastizolu oraz jego rodzaju

W tabeli 5 podano wartości stałych z równania (26) dla badanych kompozycji plastizolowych.

Tabela 5

Wartości stałych zależności lepkości od naprężenia ścinającego dla plastizoli zawierających Rokafenol

Rodzaj plastizolu PVC	Plastizol 1 - przed 2 - po starzeniu	A	a_1	$b_1 \cdot 10^{-3}$	a_2	$b_2 \cdot 10^{-3}$
Plastizol prosty	1	4,29	-0,29	11,4	0,88	51,0
	2	5,39	-0,14	3,1	0,73	11,0
Plastizol modyfikowany	1	3,91	-0,09	1,3	0,91	1,3
	2	4,05	-0,07	1,8	0,90	1,3

Z analizy ich wartości wynika, że wzrost zawartości Rokafenolu w plastizolu prostym spowodował zmniejszenie jego lepkości, bez zmiany charakteru przebiegu krzywej płynięcia. Tym niemniej pseudoplastyczność układu maleje, upodabniając się do płynięcia newtonowskiego. Proces starzenia powoduje wzrost lepkości układu z wyraźnym wzrostem jego pseudoplastyczności. Największe zmiany lepkości plastizolu dokonują się przy małych ilościach dodanego Rokafenolu.

Następne badania polegały na określeniu wpływu dodatku Rokafenolu na właściwości plastizolu PVC zawierającego Santicizer 429 i żywicę kreolakową w homogenicznej mieszaninie z DBP. W tym przypadku krzywe płynięcia plastizoli są prawie newtonowskie. Wskazuje na to bliska jedności wartość stałej a_2 . O dużej stabilności tych plastizoli świadczy minimalna zmiana stałych po procesie starzenia. Plastizol ten spośród badanych plastizoli jest najbardziej stabilny.

Podstawowym czynnikiem określającym wewnętrzną strukturę i właściwości reologiczne układu dyspersyjnego jest stężenie polimeru i oddziaływania między cząsteczkami typu polimer - polimer, polimer - plastyfikator i plastyfikator - plastyfikator. Wewnętrzne strukturowanie polega na ograniczeniu przestrzennego przemieszczania cząstek wskutek tworzenia się między nimi tzw. siatki wiązań, wynikających z ich kontaktu. Niszczenie struktur wewnętrznych układu dyspersyjnego prowadzi do zmniejszenia jego lepkości. Wykonane badania reologiczne wskazują na możliwość osłabienia wiązań składających się na strukturę wewnętrzną w plastizolach PVC zawierających Rokafenol.

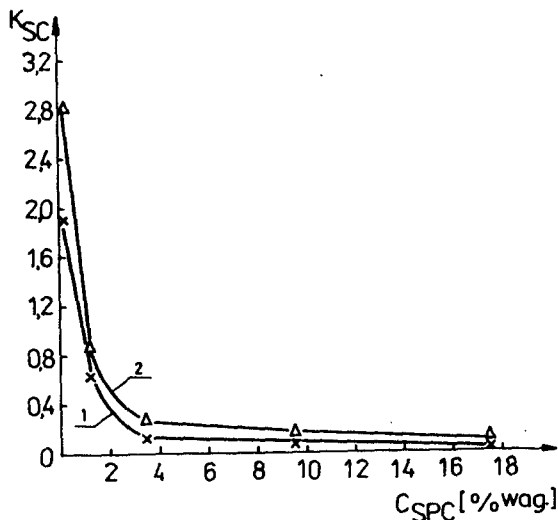
W celu ilościowego określenia wielkości wewnętrznego strukturywania (K_{sc}) w plastizolu PVC postanowiono zaadaptować pojęcie lepkości zredukowanej [50, 52] nadając jej sens wynikający z otrzymanej krzywej płynięcia w postaci:

$$K_{sc} = \frac{\eta_{min} - \eta_{\infty}}{\eta_{\infty} \cdot C_{spc}} \quad (27)$$

gdzie:

- η_{min} - lepkość gdy $\tau \rightarrow 0$ (τ - naprężenie ścinające),
- η_{∞} - lepkość gdy $\tau \rightarrow \infty$ (następuje wówczas całkowite zniszczenie struktur wewnętrznych przez siły ścinające).

We wzorze (27) K_{sc} nazwano współczynnikiem wewnętrznego strukturywania układu dyspersyjnego. Na rysunku 7 przedstawiono zależność $K_{sc}(C_{spc})$ dla plastizolu prostego (PVC-E + DOP) zawierającego Rokafenol.



Rys. 7. Zależność współczynnika K_{sc} od zawartości Rokafenolu w plastizolu prostym (PVC-E + DOP) przed /1/ i po /2/ starzeniu

Z charakteru przebiegu zależności wynika, że w miarę wzrostu zawartości Rokafenolu w plastizolu oddziaływania międzycząsteczkowe, prowadzące do tworzenia wiązań drugiego rzędu i w efekcie do powstawania struktur wewnętrznych, maleją w sposób wykładniczy. W tym przypadku można wyraźnie określić wpływ starzenia, przejawiający się wzrostem ilości struktur wewnętrznych w plastizolu, szczególnie przy małej zawartości Rokafenolu.

Dane doświadczalne z rysunku 7 przedstawione jako $\lg K_{sc}(\lg C_{spc})$ tworzą zależność prostopadłą, opisaną poniższym równaniem:

$$K_{sc} = K_0 \cdot C_{spc}^{n_0} \quad (28)$$

gdzie:

- K_0 - wartość parametru wewnętrznego strukturowania, wyznaczonego z zależności $\lg K_{sc} (\lg C_{spc})$ gdy w plastizolu $C_{spc} \rightarrow 0$,
 n_0 - współczynnik kierunkowy prostej w układzie współrzędnych logarytmicznych $K_{sc} (C_{spc})$ dla danego rodzaju plastizolu PVC.

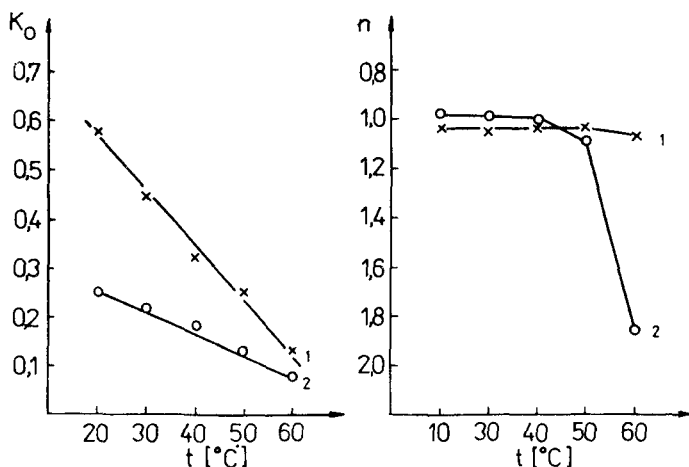
W tabeli 6 zamieszczono wartości wymienionych wielkości dla badanych dyspersji plastizolowych.

Tabela 6

Wartości parametrów K_0 i n_0 dla plastizoli PVC zawierających Rokafenol

Rodzaj plastizolu PVC	Plastizol 1 - przed 2 - po starzeniu	K_0	n_0
Plastizol prosty	1	0,59	-1,09
	2	0,19	-0,86
Plastizol modyfikowany	1	0,25	-1,10
	2	0,14	-0,70

Z analizy danych przedstawionych w tabeli 6 wynika, że wprowadzenie Rokafenolu zmniejsza ilość struktur wewnętrznych. Najbardziej dodatek Rokafenolu stabilizuje właściwości plastizolu modyfikowanego. Na rysunku 8 przedstawiono zmianę parametrów K_0 i n_0 w zależności od temperatury.



Rys. 8. Zależność parametru K_0 oraz n_0 od temperatury dla plastizoli PVC prostego /1/ i modyfikowanego /2/ zawierających Rokafenol

Wynika z nich, że wraz ze wzrostem temperatury wartości K_0 maleją. Świadczy to o stopniowej solwatacji ziarna polimeru przez plastyfikatory bez

niszczenia warstw adsorpcyjnych utworzonych przez SPC. Tę hipotezę potwierdzają wartości parametru n_0 , nie zmieniające się praktycznie do temperatury 50°C. Gwałtowny spadek wartości n_0 po przekroczeniu temperatury 50°C w przypadku plastizolu modyfikowanego jest związany ze zmianą struktury układu. Następuje zmniejszenie lepkości modyfikatora i plastyfikatora drugorzędowego i silna solwatacja ziarna PVC. Tworzące się struktury wewnętrzne i asocjaty powstają jako wynik solubilizacji spęczniałych cząstek PVC przy jednoczesnym całkowitym zniszczeniu warstw adsorpcyjnych utworzonych przez SPC.

Z całości przedstawionych badań wynika zasadność wprowadzenia dodatku niejonowego środka powierzchniowo-czynnego do plastizolu PVC w celu poprawy jego stabilności agregacyjnej, a tym samym przedłużenia jego okresu technologicznej stosowalności. Badania przedstawiające zachowanie się trietanolaminy (TEA) (w wodzie wykazuje słabe właściwości powierzchniowo-czynne) i kerylobenzenosulfonianu sodowego (tzw. Pasta KBS - 17,5 % wag.) w różnych plastizolach PVC przedstawiono w pracy [122].

4.2. Warunki otrzymywania stabilnych dyspersji emulsyjnego poli(chlorku winylu) w cieczach organicznych

W procesie otrzymywania wieloskładnikowych polimerycznych dyspersji organicznych stopniowo ustala się równowaga rozmieszczenia komponentów maczycząstekowych między fazą polimeryczną i środowiskiem dyspersyjnym, a także równowaga adsorpcyjna związana z koncentracją na granicy faz komponentów powierzchniowo-aktywnych środowiska dyspersyjnego. Skład fazowy organodyspersji określa wiele jej właściwości, np. stabilność agregacyjną i kinetyczną, charakterystyki reologiczne, zdolność do tworzenia błony itp. [104]. Zależność trwałości organodyspersji od składu fazowego ma złożony i jeszcze niezupełnie wyjaśniony charakter. Można przypuszczać, że zwiększenie powinowactwa środowiska do polimeru podwyższa trwałość układu dyspersyjnego. Trwałość kinetyczna zwiększa się w miarę przejścia komponentów fazy ciekłej do fazy polimeru. Następuje wówczas względne upodobnienie gęstości spęczniałej cząstki polimeru do gęstości środowiska dyspersyjnego [123].

Jedną z ważniejszych właściwości fizycznych dyspersji jest jej lepkość. Przy stałej zawartości polimeru lepkość organodyspersji zwiększa się w miarę zwiększania pęcznienia jego cząstek w środowisku dyspersyjnym. Prace badawcze prowadzono z dwoma rodzajami organodyspersji. Pierwsza zawierała jako substancję błonotwórczą tylko PVC E-68 Pmbs., natomiast w drugiej substancją błonotwórczą był modyfikowany plastizol PVC składający się z: PVC-E + DBP + Santicizer 429 + żywica kreolakowa. Dokładne składy oraz sposób przygotowania próbek i metodykę badań opisano w pracy [124]. Organodyspersję otrzymano przez dyspergowanie emulsyjnego PVC w środowisku dyspersyjnym składającym się z dyspergatora - cykloheksanonu oraz rozcieńczalnika - octanu n-amylu, ksylenu, acetonu lub nitrometanu. Z badań wizkozymetrycznych wynika, że tego typu układy zachowują się jak ciecze pseu-

doplastyczne, których przebieg płynięcia można opisać uogólnionym modelem potęgowym Ostwalda - de Waela o postaci: $\tau = (\dot{\gamma})^n$ [109], w którym n jest parametrem reologicznym, określającym charakter płynięcia układu dyspersyjnego. Gdy $n=1$ wówczas są to cieczy newtonowskie, natomiast gdy $n < 1$ mamy do czynienia z cieczami pseudoplastycznymi [109]. Z równania Ostwalda - de Waela wyznaczano parametr reologiczny n .

Przebieg krzywej płynięcia pseudoplastycznego sugeruje, że wartości lepkości η_{\min} i η_{∞} (gdy $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$) można odnieść do parametru określającego zmianę kształtu cząstki. W tym celu wykorzystano równanie Einsteina (15), zakładając że:

$$\eta_{\min} = \eta_0 (1 + \beta_1 \cdot C_{\text{obj}}) \quad (29)$$

$$\eta_{\infty} = \eta_0 (1 + \beta_2 \cdot C_{\text{obj}}) \quad (30)$$

gdzie:

- η_0 - lepkość środowiska dyspersyjnego,
- β_1, β_2 - współczynniki kształtu cząstek organozolu PVC,
- C_{obj} - zawartość objętościowa organozolu PVC w organodispersji.

Powyższe założenie uwzględnia fakt zmiany kształtu cząstki polimeru bez zmiany ich stężenia objętościowego w miarę wzrostu szybkości ścinania. Wprowadzając proponowany parametr m otrzymano:

$$m = \frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{\eta_{\min} - \eta_0}{\eta_{\infty} - \eta_0} \quad (31)$$

gdzie:

- m - parametr zmiany kształtu cząstki organozolu PVC podczas płynięcia.

W rezultacie końcowym wartość parametru zmiany kształtu cząstki podczas płynięcia jest związana np. z rozpadem asocjatów wielkocząstkowych lub niszczeniem siatek żelowych. W tabeli 7 przedstawiono wartości n i m w zależności od składu fazy dyspersyjnej, uwzględniając stałą zawartość PVC-E w organodispersji. Wynika z nich, że większa ilość dyspergatora powoduje zmianę charakteru płynięcia układu w kierunku pogłębienia pseudoplastyczności. Mniejsza wartość n świadczy o większej pseudoplastyczności, której z kolei odpowiada większa wartość m . Wynika to z wielkości warstewki solwatacyjnej tworzącej się wokół cząstki polimeru. Grubszym warstewkom solwatacyjnym odpowiada większa wartość m i większa pseudoplastyczność. Dyspersje zawierające takie cząstki są najbardziej stabilne. Stwierdzono, że zależność logarytmiczna $m(n)$ dla omawianych układów jest prostoliniowa. Obliczono wartość współczynnika kierunkowego prostej p , wyrażonego przez zależność $p = \lg m / \lg n$; równa się on $-1,9$. Otrzymane wyniki potwierdzają tezę, że we wszystkich przypadkach mechanizm tworzenia warstewki solwatacyjnej wokół cząstki ziarna polimeru jest taki sam. Wartość p jest wielkością charakteryzującą rodzaj PVC. Stabilność organodispersji zależy tylko i wyłącznie od ilości dyspergatora w kompozycji.

Tabela 7

Wartości parametrów n i m organodispersji zawierających 20 % wag. PVC-E i różny skład środowiska dyspersyjnego

Skład D/R % wag.	D - cyklo- heksanon R - octan n-amylu		D - cyklo- heksanon R - ksylen		D - cyklo- heksanon R - aceton		D - cyklo- heksanon R - nitrome- tan	
	n	m	n	m	n	m	n	m
	5/75	0,77	1,18	0,93	1,15	0,95	1,14	-
10/70	0,51	2,84	0,67	2,37	0,63	1,92	-	-
20/60	0,33	5,6	0,48	3,76	0,52	3,37	0,71	1,19
30/50	-	-	-	-	-	-	0,55	1,88
40/40	-	-	-	-	-	-	0,46	3,21

Do kolejnych badań użyto organodispersję zawierającą modyfikowany plastizol PVC. W tym układzie dyspergatorem był cykloheksanon, tetrahydrofuran lub keton metyloizobutyloowy. Rozcieńczalnikami były: octan n-amylu, ksylen, aceton lub nitrometan. Ilość plastizolu w organodispersji była stała i wynosiła 20 % wag., natomiast ilość dyspergatora z rozcieńczalnikiem zmieniała się od 5 do 40 % wag. Badania wykazały, że przebieg płynięcia jest także pseudoplastyczny. Z opisu omawianych krzywych płynięcia modelem potęgowym wynika, że wraz ze wzrostem ilości dyspergatora w środowisku dyspersyjnym wzrasta lepkość układu, a także następuje zmiana charakteru płynięcia. Przekroczenie 20 % wag. dyspergatora upodabnia płynięcie układu do płynów newtonowskich. Nie udało się otrzymać trwałych układów dyspersyjnych zawierających kompozycję cykloheksanonu z nitrometanem od 5 do 30 % wag. dyspergatora. Wartości wyznaczonych parametrów n i m dla omawianych układów podaje tabela 8.

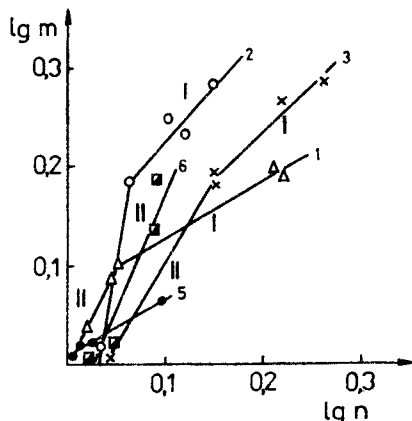
Tabela 8

Wartości parametrów n i m organodispersji zawierających 20 % wag. modyfikowanego plastizolu PVC i zmienny skład środowiska dyspersyjnego

Skład D/R % wag.	D - cyklo- heksanon R - octan n-amylu		D - cyklo- heksanon R - ksylen		D - cyklo- heksanon R - aceton		D - cyklo- heksanon R - nitro- metan		D - tetra- hydro- furan R - octan n-amylu		D - keton me- tyloizobu- tyloowy R - octan n-amylu	
	n	m	n	m	n	m	n	m	n	m	n	m
	5/75	0,6	1,53	0,7	1,92	0,71	1,54	-	-	0,98	1,04	0,91
10/70	0,6	1,55	0,77	1,88	0,54	1,90	-	-	0,99	1,02	0,80	1,37
20/60	0,9	1,23	0,76	1,70	0,60	1,85	-	-	0,80	1,16	0,82	1,60
30/50	0,9	1,24	0,88	1,04	0,70	1,50	-	-	0,87	1,25	0,82	1,52
40/40	0,97	1,07	0,94	1,02	0,99	1,00	0,86	1,36	0,94	1,04	0,92	1,07

W przypadku cieczy Newtona $n=1$ i $m=1$, to znaczy, że są to układy, w których oddziaływania międzycząsteczkowe nie mają wpływu na zmianę charakteru płynięcia.

Z analizy wartości n można sądzić, że najlepszym dyspergatorem jest tetrahydrofuran, gdyż w tym przypadku n jest najbardziej zbliżone do jedności. Z tego wynika, że dyspergowanie plastizolu polega na rozpadzie cząstek dużych, asocjatów i aglomeratów, do cząstek, między którymi występują minimalne oddziaływania, nie wpływające na zmianę charakteru płynięcia układu. Powyższą tezę potwierdziły badania doświadczalne. Zależność logarytmiczną $m(n)$ przedstawia rysunek 9.



Rys.9. Zależność logarytmiczna $m(n)$ dla organodispersji zawierającej modyfikowany plastizol PVC. Objaśnienia: 1 - D/R, cykloheksanon / octan n-amylu, 2 - cykloheksanon / ksylen, 3 - cykloheksanon / aceton, 4 - cykloheksanon / nitrometan, 5 - tetrahydrofuran / octan n-amylu, 6 - keton metylowoizobutyloowy / octan n-amylu

Wartości współczynników p_1 ($p_1 = \lg m / \lg n$) i p_2 ($p_2 = \lg m / \lg n$) odnoszących się do zaznaczonych na rysunku 9 zakresów I i II są podane w tabeli 9.

Tabela 9

Wartości współczynników p_1 i p_2 dla organodispersji zawierającej modyfikowany plastizol PVC

Zakres	Współczynnik	1	2	3	4	5	6
I	p_1	-0,59	-1,17	-0,91	-	-	-
II	p_2	-2,22	-3,34	-1,67	-	-0,64	-1,91

Znaczenie 1, 2, 3, 4, 5, 6 takie jak na rys.9

Na ich podstawie stwierdzono, że działanie dyspergatora jest dwustopniowe. W pierwszym etapie następuje pęcznienie cząstek lub aglomeratów, a dopiero w drugim ich rozpad. Wartości p_1 odnoszą się do zakresu, gdy wy-

rażnie zaznaczona jest pseudoplastyczność układu, a n jest zawarte od 0,5 do 0,8. Zasadniczo są to układy zawierające do 20 % wag. cykloheksanonu. Natomiast wartość p_2 odnosi się przede wszystkim do działania dyspergującego. Wówczas $n > 0,8$ i najlepszym dyspergatorem jest tetrahydrofuran, a płynięcie układu ma charakter cieczy newtonowskiej.

Do następnych badań zastosowano środki powierzchniowo-czynne, celem określenia ich wpływu na właściwości reologiczne organodispersji PVC. Była to kompozycja składająca się z 20 % wag. modyfikowanego plastizolu PVC, 40 % wag. cykloheksanonu i 40 % wag. rozcieńczalnika - octanu *n*-amylu, ksylenu, acetonu lub nitrometanu. W odpowiedniej organodispersji zdyspergowano środek powierzchniowo-czynny. Użyto Alfenolu, Stremidu i Winakolu. Badania wiskozymetryczne wykazały, że wprowadzenie do organodispersji Alfenolu lub Stremidu spowodowało ich newtonowskie płynięcie. Cechą charakterystyczną organodispersji zawierającej SPC jest zmniejszenie się lepkości układu ze wzrostem ilości Alfenolu lub Stremidu. Taki przebieg lepkości świadczy o zachodzących procesach adsorpcji SPC na powierzchni cząstek, które ułatwiają dyspergowanie plastizolu PVC i podwyższają stabilność dyspersji. Jednocześnie następuje rozcieńczanie układu. Tak się dzieje w środowisku dyspersyjnym, którego rozcieńczalnikiem jest octan *n*-amylu oraz nitrometan. Natomiast wzrost lepkości układu w miarę wzrostu ilości SPC świadczy o tworzeniu się asocjatów i aglomeratów obniżających stabilność dyspersji. Takie zjawisko zaobserwowano w układach zawierających jako rozcieńczalnik ksylen i aceton. Inaczej przebiega stabilizacja układów organodispersyjnych w obecności Winakolu. Wyniki badań przedstawia tabela 10.

Tabela 10

Wartości parametrów n i m dla organodispersji zawierającej modyfikowany plastizol PVC i Winakol

Ilość Winakolu % wag.	D - cykloheksanon R - octan <i>n</i> -amylu		D - cykloheksanon R - ksylen		D - cykloheksanon R - aceton	
	n	m	n	m	n	m
	0,5	0,96	1,17	0,93	1,79	0,95
0,75	0,94	1,05	0,87	1,70	0,83	1,67
1,0	0,90	1,17	0,77	1,78	0,77	1,78
1,25	0,81	1,22	0,70	3,20	0,85	1,98
1,5	0,73	1,3	0,65	3,61	0,82	2,10

W tym przypadku we wszystkich organodispersjach następuje wzrost lepkości i wzrost pseudoplastyczności. Jest to najprawdopodobniej spowodowane adsorpcją Winakolu na spęczniałej cząstce polimeru. Następuje zwiększenie grubości warstewki solwatacyjnej cząstki i w ten sposób zwiększenie stabilności układu.

Przedstawioną interpretację wyników badań doświadczalnych podano jako hipotetyczną. Ze względu na szczególnie ważne znaczenie technologiczne, w następnych rozdziałach niniejszej pracy będą rozwinięte omawiane zagadnienia. Celem jest wyjaśnienie mechanizmu stabilizacji dyspersji polimerycznych za pomocą poli (alkoholu winylowego) i środków powierzchniowo-czynnych.

4.2.1. Reologiczne właściwości i struktura wewnętrzna organicznych dyspersji poli (chlorku winylu) stabilizowanych poli (alkoholem winylowym)

Wyniki badań reologicznych polimerycznych dyspersji nie zawsze mogą być analizowane w sposób ściśle związany z ich rzeczywistymi właściwościami fizykochemicznymi, ponieważ są one mieszaninami związków o bardzo złożonej budowie chemicznej, dużej rozpiętości wielkości cząstek, zawierają polarne rozpuszczalniki organiczne. Dlatego wzajemne oddziaływanie na siebie komponentów może zmieniać się w zależności od wielkości przyłożonych sił mechanicznych. Podstawowe zależności naprężenia stycznego od szybkości ścinania nie dają ścisłej odpowiedzi na pytania związane z fizyczną budową układu dyspersyjnego, na którą składają się kształt i rozmiary cząstek, giętkość i zdolność do odkształcenia, wielkość solwatacji cząstek przez ośrodek rozpraszający i obecność ładunku elektrycznego. W tabeli 11 zamieszczono wartości parametrów odnoszących się do organodyspersji PVC zawierającej Winakol.

Tabela 11

Wartości parametrów opisujących reologiczne zachowanie dyspersji PVC zawierającej Winakol

Ilość Winakolu % wag.	D - cykloheksanon R - octan n-amylu				D - cykloheksanon R - ksylen				D - cykloheksanon R - aceton			
	τ_m	K	η'	t'	τ_m	K	η'	t'	τ_m	K	η'	t'
0,5	45,2	1,42	68,2	1,77	78,2	1,11	67,9	0,91	26,7	1,39	49,2	2,14
0,75	60,0	1,50	75,0	1,50	40,0	1,67	88,9	2,78	27,0	1,53	53,4	2,40
1,0	44,5	1,73	94,6	2,70	38,1	2,16	110	3,94	24,5	1,77	58,0	3,02
1,25	43,5	1,72	98,8	2,87	33,4	2,71	137	5,99	24,5	1,86	64,0	3,40
1,5	53,0	1,92	114	2,83	36,5	3,66	186	7,98	24,0	2,17	73,1	4,17

Znaczenie niektórych parametrów jest omówione w pracach [110, 125]. Stwierdzono, że dodatek Winakolu powoduje największy wzrost η' lepkości organodyspersji zawierającej jako rozcieńczalnik ksylen, a mniejszy wzrost obserwowano w obecności octanu n-amylu lub acetonu. To sugeruje, że właściwości pseudoplastyczne najwyraźniej wystąpią w układach dyspersyjnych zawierających ksylen. Przyczyną takiego zjawiska jest pęcznienie Winakolu w środowisku dyspersyjnym i jego adsorpcja na powierzchni cząstek organozolu PVC. Wzrost lepkości układu wynika ze wzrostu rozmiarów cząstek fazy



dyspersyjnej. Przemieszczanie się cząstek większych wymaga większej energii, a stąd większa wartość lepkości układu dyspersyjnego. Na fakt tworzenia cząstek dużych wskazuje wartość parametru K ($K = \eta_{\min}/\eta_{\infty}$), nazwanego współczynnikiem zagęszczenia. Jego wartość potwierdza największe „zagęszczenie” to jest wzrost objętości cząstki organozolu w dyspersjach zawierających ksylen. Inną wielkością, która określa wartość naprężenia styycznego przy którym $\eta' = \frac{1}{2}(\eta_{\min} - \eta_{\infty})$ jest parametr τ_m . Tę wielkość można odnieść do wytrzymałości struktury cząstki na deformację pod wpływem naprężenia ścinającego. W tym przypadku w organodispersji z octanem n-amylu wzrost zawartości Winakolu sprzyja tworzeniu warstewek adsorpcyjnych silnie związanych z powierzchnią cząstki organozolu, a także struktur międzycząsteczkowych wymagających zwiększonych sił niszczących. Tworzenie się warstw adsorpcyjnych ma bezpośredni związek z trwałością układu dyspersyjnego. Omawiana kompozycja pod tym względem jest najtrwalsza. Natomiast najmniej trwałą jest organodispersja z acetonem i Winakolem. Na wzrost wielkości cząstek organozolu PVC, spowodowanej głównie adsorpcją Winakolu na jej powierzchni, wskazuje parametr $t' = \eta_{\min}/\tau_m$, określany jako charakterystyczny czas przepływu. Jego większa wartość odpowiada transportowi cząstek dużych wymagających dużych sił je przemieszczających.

Do interpretacji wyników badań reologicznych polimerycznych układów dyspersyjnych zastosowano równanie Metaera w następującej postaci [126]:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_{\min} - \eta_{\infty}}{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_m}\right)^{\alpha - 1}} \quad [\text{mPas}] \quad (32)$$

Przedstawieniem modelu Metaera w układzie współrzędnych $\lg \frac{\eta_{\min} - \eta}{\eta - \eta_{\infty}} = f[\lg(\tau/\tau_m)]$ jest prosta, której tangens kąta nachylenia jest wartością parametru α . Parametr α określa wielkość oddziaływań międzycząsteczkowych oraz wytrzymałość tzw. siatki wiązań w układzie dyspersyjnym na niszczenie pod wpływem działań mechanicznych. Jest on wielkością bezwymiarową. Wartości parametru α dla badanych organodispersji są podane w tabeli 12.

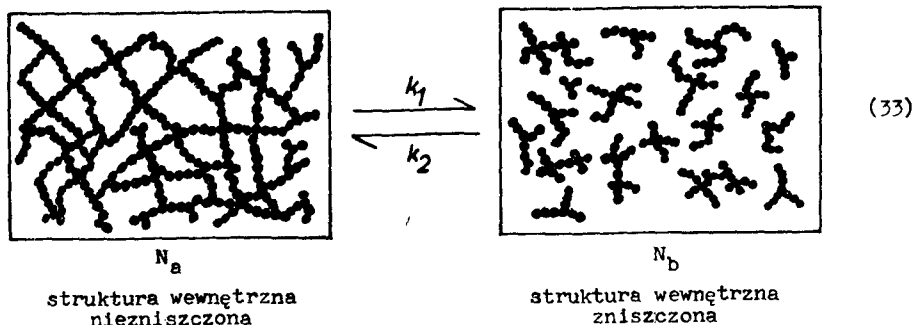
Tabela 12

Wartości parametru α obliczone z modelu Metaera dla organodispersji PVC zawierających Winakol

Ilość Winakolu % wag.	D - cykloheksanon R - octan n-amylu	D - cykloheksanon R - ksylen	D - cykloheksanon R - aceton
0,5	3,8	3,25	2,33
0,75	3,1	3,75	2,27
1,0	2,55	4,25	2,27
1,25	2,1	5,75	2,43
1,5	1,8	9,5	2,5

W organodispersji zawierającej cykloheksanon z octanem n-amylu w miarę wzrostu zawartości Winakolu wartość α maleje. Natomiast w organodispersji zawierającej cykloheksanon z acetonem α ma wartość prawie stałą. Z powyższego wynika, że w organodispersji z octanem n-amylu w miarę zwiększania ilości Winakolu postępuje jego adsorpcja na powierzchni cząstek organozolu PVC prowadząca do wzrostu ich wielkości, a także wzrostu stabilności układu. Stała wartość parametru α wskazuje na wytworzenie w początkowym stadium adsorpcji warstwy o określonej grubości, która w miarę wzrostu ilości Winakolu nie ulega zmianie. Interesujący jest ten przypadek, w którym w miarę wzrostu ilości Winakolu w organodispersji PVC wzrasta wartość parametru α . Jest to organodispersja zawierająca ksylen. Bliższa analiza przyczyn wskazuje na wpływ stosunkowo dużego zagęszczenia organodispersji (parametr K) spowodowanego tworzeniem się wokół cząstek organozolu grubych warstewek adsorpcyjnych i duże wartości parametru η' , co jest dowodem silnego związania warstewek adsorpcyjnych z warstwami solwatacyjnymi cząstek organozolu PVC. Cechą charakterystyczną tych układów jest duża trwałość. W podobny sposób jak model Metera analizowano uniwersalne równanie płynięcia oraz model Ellisa. Wyniki zawiera praca [127].

Na właściwości reologiczne polimerycznych dyspersji wpływają czynniki wynikające z wzajemnego oddziaływania cząstek fazy rozproszonej i to one głównie składają się na nienewtonowski charakter ich płynięcia. Zjawisko zmiany lepkości układów dyspersyjnych można rozpatrywać jako efekt związany z deformacją ich fizycznej budowy bez uwzględnienia charakteru współdziałania cząstek składających się na ich strukturę. Ważna jest tylko obecność określonych kontaktów między cząstkami, w wyniku których układ w całości przedstawia „siatkę wiązań”. Deformacja niszczy niektóre z tych wiązań, umożliwiając płynięcie układu. Założono, że płynięcie w cieczach strukturalnych można rozpatrywać analogicznie jak reakcję chemiczną opisaną równaniem kinetycznym. Zewnętrzna deformacja powoduje przesunięcie równowagi procesu. Przyjęto, że proces niszczenia i odtwarzania struktur wewnętrznych cieczy może być przedstawiony w sposób następujący [128, 129]:



Zależność (33) rozwiązano za pomocą równania kinetycznego w postaci:

$$-\frac{dN_a}{dt} = k_1 (N_a)^{n_1} - k_2 (N_b)^{n_2} \quad (34)$$

gdzie:

- N_a, N_b - stężenie niezniszczonych i zniszczonych struktur wewnętrznych,
 k_1, k_2 - stałe szybkości reakcji niszczenia i odtwarzania struktur wewnętrznych,
 n_1, n_2 - stałe określające rzędowość reakcji niszczenia i odtwarzania struktur wewnętrznych,
 t - czas.

W określonym momencie lepkość układu jest zależna od ilości struktur niezniszczonych. Wówczas należy założyć, że stężenie niezniszczonych i zniszczonych struktur wewnętrznych układu dla określonej szybkości ścinania w przedziale $\eta_{\infty} < \eta < \eta_{\min}$ jest równe:

$$N_a = \frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_{\min} - \eta_{\infty}} \quad (35)$$

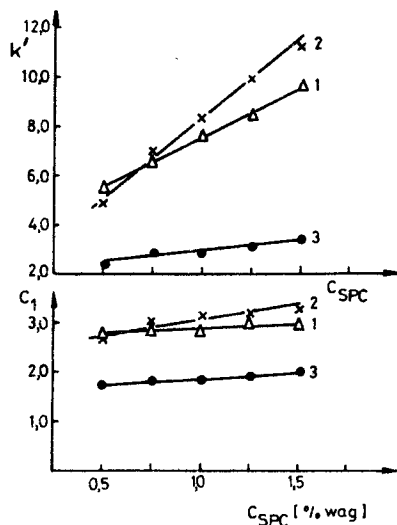
$$N_b = \frac{\eta_{\min} - \eta}{\eta_{\min} - \eta_{\infty}} \quad (36)$$

Jeżeli szybkość ścinania $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, to $\eta \rightarrow \eta_{\min}$ oraz gdy $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, to $\eta \rightarrow \eta_{\infty}$. Postacią końcową prowadzonych rozważań jest następująca zależność:

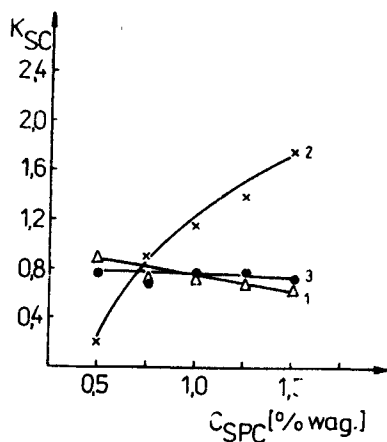
$$\lg \frac{(\eta_{\min} - \eta)^{n_2}}{(\eta - \eta_{\infty})^{n_1}} = c_1 \cdot \lg \dot{\gamma} + \lg K' \cdot (\eta_{\min} - \eta_{\infty})^{n_2 - n_1} \quad (37)$$

Szczegółowe wyprowadzenie wzoru (37) znajduje się w pracy [130]. Zależność lewej strony równania (37) od $\lg \dot{\gamma}$ jest wykresem danych doświadczalnych. Analizę przebiegu funkcji prowadzono przyjmując dokładne wartości n_1 i n_2 . Parametr K' określa równowagę pomiędzy stałymi szybkości niszczenia i odtwarzania struktur wewnętrznych układu. Niszczenie odbywa się pod wpływem wymuszonych sił ścinających z gradientem c_1 , a odtwarzanie w wyniku ruchów Browna. Badania dowiodły, że za optymalny należy uważać taki wybór n_1 i n_2 , gdy $n_1 = 1$ i $n_2 = 2$. W tym wariancie wzięto pod uwagę rozpad asocjatu na co najmniej dwie cząstki. Na rysunku 10 przedstawiono zależności parametrów c_1 i K' od zawartości Winakolu w organodispersji PVC.

Z otrzymanych danych wynika, że w miarę wzrostu ilości Winakolu w organodispersji wzrasta wartość c_1 i K' . Wartości K' i c_1 w organodispersji z ksylenem wskazują na większą ilość struktur wewnętrznych niż w organodispersji z acetonem. Potwierdzeniem wysuniętego wniosku niech będą badania ilościowego określenia współczynnika wewnętrznego strukturywania układu, obliczonego za pomocą wzoru (27). Na rysunku 11 przedstawiono zależność $K_{sc}(C_{spc})$.



Rys.10. Zależność c_1 i K' od zawartości Winakolu w organodispersji PVC dla $n_1 = 1$ i $n_2 = 2$. Objaśnienia: 1 - organodispersja PVC zawierająca octan n-amylu, 2 - ksylen, 3 - aceton



Rys.11. Zależność parametru wewnętrznego strukturowania (K_{sc}) od zawartości Winakolu w organodispersji PVC. Oznaczenia jak na rys.10

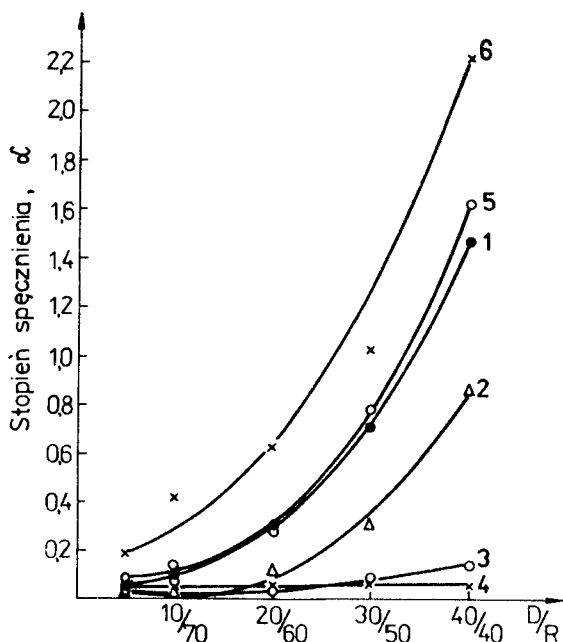
Z otrzymanego przebiegu zależności wynika, że w środowisku organodispersji zawierającej ksylen tworzy się najwięcej struktur wewnętrznych. Natomiast w organodispersji z octanem n-amylu ich ilość nieznacznie maleje, a w obecności acetonu pozostaje ona prawie bez zmian.

Przebieg zależności /2/ na rysunku 11 wymaga dokładniejszej interpretacji. Można sądzić, że w tym środowisku dyspersyjnym oprócz adsorpcji Winakolu na powierzchni solwatowanych cząstek organozolu PVC, następuje rozwinięcie makrocząsteczek poli (alkoholu winylowego) i utworzenie włas-

nej dodatkowej sieci wiązań przestrzennych. Potwierdzają to większe wartości parametrów K' i c_1 , zaznaczone na rysunku 10. Podstawą do powyższego wniosku są badania viskozymetryczne Winakolu w ksylenie. Wskazują one na największe wartości η_{\min} , η_{∞} , a także K_{sc} . Stąd wniosek, że w organodyspersji zawierającej ksylen struktury wewnętrzne pochodzą także od częściowo rozwiniętych makromolekuł poli (alkoholu winylowego) nie związanych z powierzchnią cząstek organozolu PVC.

4.3. Warunki elektroforetycznego wydzielenia organozolu poli (chlorku winylu) na elektrodzie

Organodyspersję otrzymano przez zdyspergowanie modyfikowanego plastizolu PVC w środowisku składającym się z dyspergatora oraz rozcieńczalnika. Pod wpływem dyspergatora cząstka organozolu PVC pęcznieje. Na rysunku 12 są przedstawione krzywe ilustrujące zależność stopnia spęcznienia organozolu od rodzaju i składu środowiska dyspersyjnego dla 20 % organodyspersji.



Rys.12. Zależność stopnia spęcznienia (α) organozolu PVC od rodzaju i składu środowiska dyspersyjnego zawierającego:

- 1 - cykloheksanon i octan n-amyłu,
- 2 - cykloheksanon i ksylen,
- 3 - cykloheksanon i aceton,
- 4 - cykloheksanon i nitrometan,
- 5 - keton metyloizobutylowy i octan n-amyłu,
- 6 - tetrahydrofuran i octan n-amyłu

Z otrzymanych danych wynika, że zwiększenie ilości dyspergatora w środowisku dyspersyjnym prowadzi do zwiększenia stopnia spęcznienia cząstki

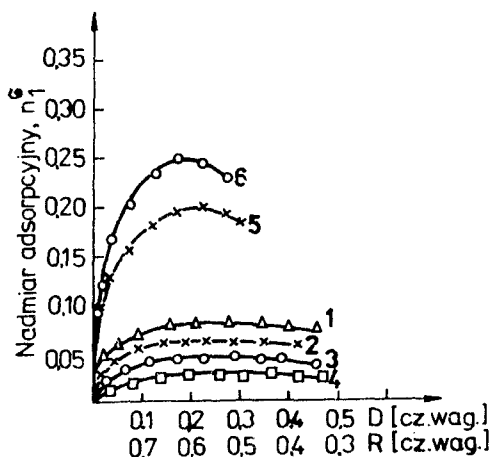
organozolu, a tym samym do zwiększenia grubości warstwy solwatacyjnej i jej średniego rozmiaru. Największy stopień spęcznienia powoduje użycie tetrahydrofuranu. Przedstawione na rysunku 12 krzywe pęcznienia opisano równaniem:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot C_D^a \quad (38)$$

gdzie:

- C_D - stężenie dyspergatora w [cz.wag.] ,
- α_0 - wartość stopnia spęcznienia cząstki organozolu PVC w organodyspersji, w której $C_D \rightarrow 0$,
- a - stała, współczynnik kierunkowy określający nachylenie prostej wykreślonej w układzie $\lg \alpha (\lg C_D)$ dla danego rodzaju organodyspersji PVC.

Wartości stałych równania (38) podano w tabeli 13. Zbliżone wartości stałej "a" wskazują na ten sam mechanizm pęcznienia, polegający na solwatacji powierzchni cząstki organozolu przez dyspergator. W związku z tym interesujące wydaje się przeprowadzenie badań adsorpcyjnych określających ilość wchłoniętego w cząstkę organozolu dyspergatora powodującego jej spęcznienie. Wyniki takich badań przedstawiono na rysunku 13.



Rys.13. Izotermy nadmiarowej adsorpcji dyspergatora \tilde{n}_1 w zależności od równowagowej zawartości dyspergatora (D) i rozcieńczalnika (R) w organodyspersji PVC. Oznaczenia krzywych jak na rys.12

Wyniki badań adsorpcyjnych dowodzą, że cząsteczki tetrahydrofuranu i ketonu metylowoizobutyloвого są adsorbowane na powierzchni cząstki organozolu w stopniu największym i są przez nią selektywnie wchłaniane. Na podstawie dotychczas wykonanych badań można stwierdzić, że większej wartości nadmiarowej adsorpcji dyspergatora w fazie polimeru odpowiada większa wartość stopnia spęcznienia.

Tabela 13

Wartości stałych równań pęcznienia, adsorpcji i parametru wewnętrznego struktrowania organodyspersji PVC

Rodzaj środkowiska dyspersyjnego	Zależność stopnia spęcznienia od ilości dyspergatora $\alpha(C_D)$		Zależność nadmiaru adsorpcyjnego od ilości dyspergatora $n_{CD}(C_D)$		Zależność współczynnika wewnętrznego struktrowania od ilości dyspergatora $K_s(C_D)$	
	α_0	a	$n_0 CD$	b	K_0	c
D - cykloheksanon R - nitrometan	0,37	0,954	0,042	0,20	-	-
D - cykloheksanon R - aceton	0,50	1,03	0,063	0,21	-	-
D - cykloheksanon R - ksylen	0,831	1,08	0,091	0,23	-	-
D - cykloheksanon R - octan n-amylu	2,14	1,14	0,105	0,21	0,012 (0,84 ^z)	4,89 (-0,93 ^z)
D - keton metylowo- izobutyłowy R - octan n-amylu	2,63	1,14	0,347	0,33	0,052 (0,76 ^z)	1,75 (-1,42 ^z)
D - tetrahydrofuran R - octan n-amylu	5,19	1,15	0,524	0,40	0,654 (0,93 ^z)	-1,3 (-0,83 ^z)

^z Wartości K_0 i c po jednej godzinie starzenia dyspersji w temperaturze 50°C

Adsorpcję dyspergatora na powierzchni cząstek organozolu opisano za pomocą następującego wzoru:

$$n_{\text{CD}}^{\sim} = n_{\text{OCD}}^{\sim} \cdot C_{\text{D}}^b \quad (39)$$

gdzie:

- n_{CD}^{\sim} - nadmiar adsorpcyjny w [cz.wag./cz.wag],
- n_{OCD}^{\sim} - nadmiar adsorpcyjny dyspergatora na powierzchni cząstek organozolu PVC, gdy $C_{\text{D}} \rightarrow 0$,
- b - stała, współczynnik kierunkowy określający nachylenie prostej wykreślonej w układzie $\lg n_{\text{CD}}^{\sim}$ ($\lg C_{\text{D}}$) dla danego rodzaju organodispersji PVC.

Wartości n_{OCD}^{\sim} i b podano w tabeli 13.

Analiza otrzymanych stałych sugeruje, że w miarę postępującej solwatacji powierzchni cząstek organozolu zmienia się jej mechanizm, spowodowany najprawdopodobniej występującymi oddziaływaniami pomiędzy molekułami dyspergatora w warstwie solwatacyjnej. Wskazuje na to wartość stałej b .

Fakt występowania na powierzchni cząstek organozolu warstewek adsorpcyjnych i solwatacyjnych dyspergatora prawdopodobnie wpływa na właściwości reologiczne i ilość tworzących się struktur wewnętrznych w polimerycznych dyspersjach [133]. Otrzymane wyniki opisano równaniem w postaci:

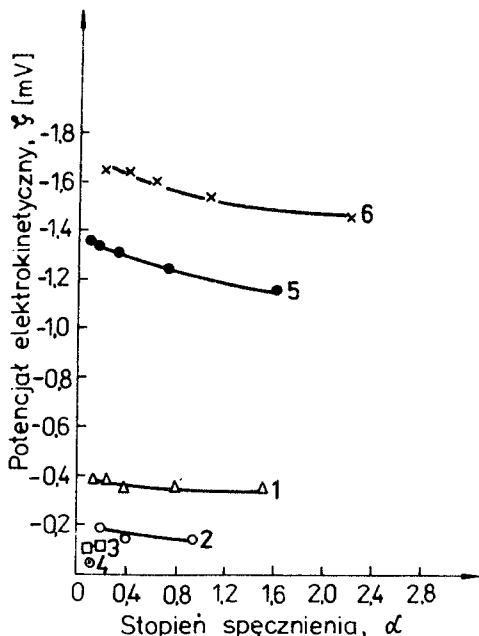
$$K_{\text{S}} = K_{\text{O}} \cdot 10^{c C_{\text{D}}} \quad (40)$$

w którym współczynnik wewnętrznej struktury $K_{\text{S}} = (\eta_{\text{min}} - \eta_{\infty}) / \eta_{\infty}$. Wartości stałych K_{O} i c wyznaczono z liniowej postaci równania (40) $\lg K_{\text{S}}(C_{\text{D}})$; K_{O} określa ilość struktur wewnętrznych w organodispersji, gdy $C_{\text{D}} \rightarrow 0$, natomiast c jest tangensem kąta nachylenia prostej. Wartości te podano w tabeli 13.

Z badań wynika, że w przypadku wzrostu zawartości cykloheksanonu lub ketonu metylowoizobutyloвого w organodispersji PVC wzrasta ilość struktur wewnętrznych w układzie. Natomiast w przypadku tetrahydrofuranu przed i po starzeniu ilość struktur wewnętrznych w układzie maleje. Zjawisko to można wytłumaczyć w następujący sposób. Większa ilość dyspergatora powoduje silne pęcznienie cząstek i rozpad ich asocjacji. Układ zmierza w kierunku większej stabilności. Podstawiając do wzoru (40) wyrażenie na pęcznienie (38) otrzymujemy zależność łączącą stopień pęcznienia ze strukturą wewnętrzną układu. Podobnie wyrażenie (40) można uzależnić od nadmiaru adsorpcyjnego.

Wobec silnego rozwinięcia granicy międzyfazowej w wyniku solwatacji i adsorpcji, właściwości układu zależą przede wszystkim od budowy micelarnej cząstki. Z dużą powierzchnią międzyfazową wiąże się duża zdolność adsorpcyjna cząstek organozolu PVC. Wyniki wskazują, że przede wszystkim dyspergator adsorbuje się na powierzchni cząstki organozolu. To może być powodem, że cząstki zolu zaczęły wykazywać na zewnątrz ładunek elektryczny powstały w wyniku orientacji dipoli dyspergatora na powierzchni cząstki or-

ganozolu PVC. Częstka przyjmuje względem środowiska dyspersyjnego pewien potencjał elektryczny. Wielkością, która dokładniej opisuje właściwości elektrokinetyczne dyspersji, jest potencjał ζ . Metodą mikroelektroforetyczną zmierzono wartość tego potencjału cząstek organozolu PVC w różnych środowiskach dyspersyjnych. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 14.

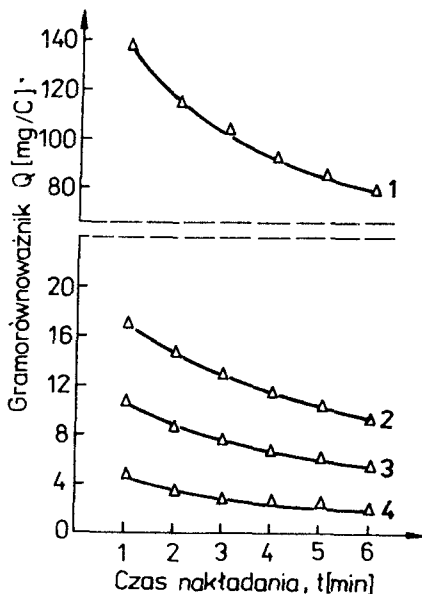


Rys.14. Zależność potencjału ζ cząstek organozolu PVC od stopnia ich spęcznienia w różnych środowiskach dyspersyjnych. Oznaczenia krzywych jak na rys.12

Z otrzymanych danych wynika, że potencjał ζ jest największy wtedy, gdy ilość dyspergatora w układzie wynosi od 0,16 do 0,24 cz.wag. Znak minus oznacza kierunek ruchu cząstek do anody. Cząstki organozolu mają największą wartość potencjału ζ w środowisku o przewodności właściwej najmniejszej oraz największym stopniu spęcznienia. Wymieniony zakres ilości dyspergatora ściśle odpowiada maksymalnej wartości nadmiaru adsorpcyjnego dyspergatora na solwatowanej powierzchni cząstki organozolu PVC.

Zjawisko elektroforezy polega na ruchu naładowanych cząstek dyspersji w polu elektrycznym w kierunku elektrody o znaku przeciwnym do ładunku cząstki. Elektroosadzanie organozolu PVC wykonano z użyciem anod stalowych w warunkach stałego napięcia osadzania. Z I-go prawa Faradaya wyznaczono wartość tzw. równoważnika elektrochemicznego (Q) wydzielonego organozolu PVC na elektrodzie.

Na rysunku 15 przedstawiono zależność Q od czasu elektrowydzielania i rodzaju rozcieńczalnika. Wynika z niej, że jednostkowy ładunek elektryczny powoduje wydzielenie się większej ilości organozolu z organodyspersji zawierającej octan n-amylu, niż z dyspersji z dodatkiem nitrometanu.



Rys.15. Zależność równoważnika elektrochemicznego Q wydzielonego organozolu PVC od czasu elektroosadzania i rodzaju rozcieńczalnika w organodispersji. Objasnienia: D - cykloheksanon, R: 1 - octan n-amyłu, 2 - ksylen, 3 - aceton, 4 - nitrometan

Dane przedstawione na rysunku 15 opisano równaniem uwzględniającym przewodność właściwą organodispersji w postaci:

$$Q = \frac{1,59}{\chi^{1,57} + 0,0037 \cdot \chi + 0,3} \quad [\text{mg/C}] \quad (41)$$

gdzie:

χ - przewodność właściwa organodispersji w $[\mu\text{Scm}^{-1}]$,
 t - czas elektroosadzania w $[\text{min}]$.

Z równania (41) wynika, że Q wydzielonego organozolu jest odwrotnie proporcjonalne do przewodności właściwej organodispersji. Większa przewodność właściwa organodispersji wpływa na wydzielenie mniejszej ilości organozolu na elektrodzie. Największy przyrost wartości Q stwierdzono podczas użycia jako dyspergatora tetrahydrofuranu, najmniejszy przyrost tej wartości obserwowano w obecności cykloheksanonu. Wzrost stężenia organozolu w dyspersji zwiększa wartość Q , to jest masę wydzielonego organozolu PVC. Wykazano, że taki charakter zależności jest związany ze zmniejszaniem przewodności właściwej kompozycji organodispersyjnej. Wartość przewodnictwa właściwego organodispersji maleje wraz ze zmniejszeniem w niej ilości dyspergatora. Wartości najmniejsze wykazuje organodispersja zawierająca tetrahydrofuran. Większym wartościom potencjału E odpowiada większa wartość Q wydzielonego organozolu.

W zależności od wartości potencjału elektrokinetycznego cząstki organozolu PVC poruszają się w polu elektrycznym w kierunku anody z różną szybkością elektroforetyczną. Prędkość poruszania się cząstek zolu w polu elektrycznym określa wzór Hittorfa [52] w postaci:

$$v = \frac{Q \cdot \kappa}{C} \quad (42)$$

gdzie:

- v - szybkość ruchu elektroforetycznego cząstki,
- κ - przewodność właściwa środowiska dyspersyjnego,
- C - stężenie organozolu PVC w organodispersji.

Za pomocą wyrażenia (42) określono zależność pomiędzy szybkością elektroforetyczną i współczynnikiem wewnętrznego strukturowania organodispersji PVC. Otrzymane wyniki po opracowaniu można opisać następującym równaniem:

$$v = v_0 \cdot K_s^d \quad (43)$$

gdzie:

- v_0 - szybkość elektroforetyczna cząstki organozolu PVC w warunkach gdy $K_s \rightarrow 0$,
- d - stała; oznacza tangens kąta nachylenia prostej w układzie $\lg v$ ($\lg K_s$).

Wartości v_0 i d podaje tabela 14.

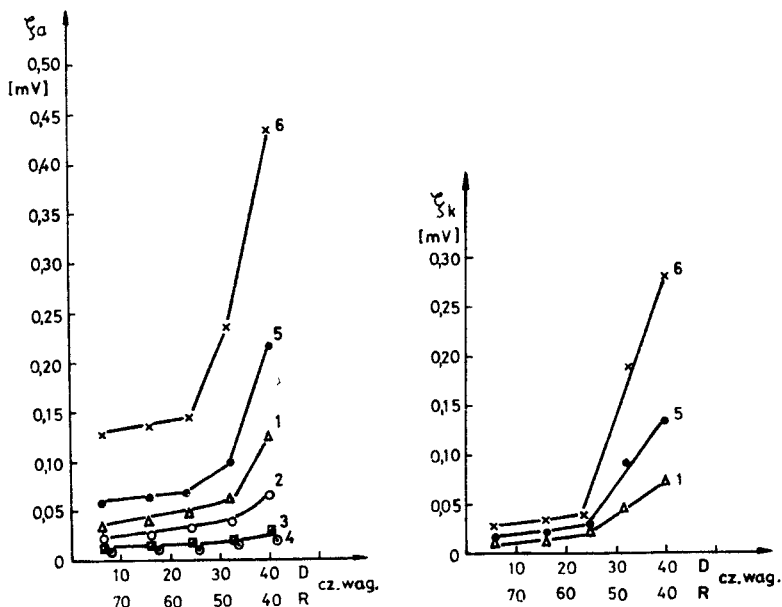
Tabela 14

Wartości stałych w równaniu zależności szybkości elektroforetycznej od parametru wewnętrznego strukturowania organodispersji PVC

Rodzaj stałej	D - cykloheksanon R - octan n-amylu	D - keton metylo- izobutyloowy R - octan n-amylu	D - tetrahydrofuran R - octan n-amylu
v_0	0,20	0,25	0,23
d	-0,33	-0,70	0,34

Z analizy danych z tabeli 14 wynika, że w przypadku cykloheksanonu i ketonu metyloizobutylowego wzrost wartości parametru wewnętrznego strukturowania zmniejsza ilość organozolu wydzielonego na anodzie. Natomiast stosując tetrahydrofuran ilość organozolu na anodzie wzrasta, gdy wzrasta K_s .

Badania potencjału ξ cząstek organozolu PVC wykonane metodą mikroelektroforetyczną zostały przedstawione na rysunku 14. Z kolei na rysunku 16 są przedstawione wyniki pomiarów potencjału ξ cząstek metodą Hittorfa.



Rys.16. Zależność potencjału anodowego (ξ_a) i katodowego (ξ_k) cząstek organozolu PVC zmierzonych metodą Hittorfa w zależności od rodzaju i składu środowiska dyspersyjnego. Oznaczenia jak na rys.12

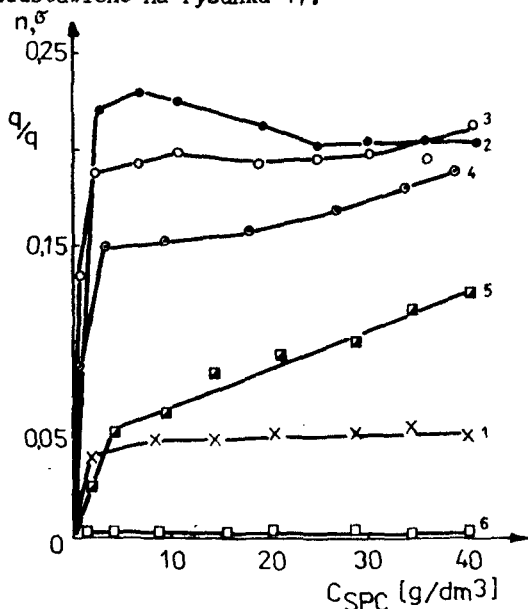
Z danych przedstawionych na rysunku 16 wynika, że wzrost ilości dyspergatora w środowisku dyspersyjnym powoduje wzrost wartości potencjału ξ_a i ξ_k cząstek organozolu. Jest on większy wtedy, gdy ilość dyspergatora w układzie dyspersyjnym przekroczy zakres 16,0 - 24,0 cz.wag. Odpowiada on ściśle maksymalnej wartości nadmiaru adsorpcyjnego dyspergatora na powierzchni cząstki organozolu PVC. W tych układach, w których cząstki wykazują maksymalne wartości nadmiarów adsorpcyjnych, pojawiają się cząstki o potencjale ξ_k . Cząstki organozolu w kompozycjach, w których rozcieńczalnikiem był ksylen, aceton lub nitrometan, nie wykazują wartości potencjału ξ_k . W tych układach wartością charakterystyczną jest tylko potencjał ξ_a cząstki. W porównaniu do metody mikroelektroforetycznej w metodzie Hittorfa cząstki organozolu PVC wykazują znacznie mniejsze wartości potencjału anodowego. Z kolei potencjał ξ_k cząstek w metodzie mikroelektroforetycznej był praktycznie nieoznaczalny. Stwierdzono, że wartość potencjału ξ_k cząstek oznaczonego metodą Hittorfa jest bezpośrednio związana z procesami przebiegającymi w przestrzeni przykatodowej. Prawdopodobnie w tej metodzie występuje większe skupienie linii sił pola elektrycznego bezpośrednio w przestrzeniach przyelektrodowych, co jest przyczyną wydzielania cząstek organozolu na powierzchni katody. Natomiast mniejsza wartość ładunku ujemnego cząstek skupionych w przestrzeni przyanodowej jest spowodowana oddziaływaniem odpychającym cząstek tego samego znaku. W ten sposób stwierdzamy mniejszą ilość osadzonego organozolu PVC na anodzie.

W omawianym zagadnieniu nie uwzględniono efektu asocjacji cząstek organozolu PVC pod wpływem pola elektrycznego. Okazało się, że przepływ prądu o napięciach od 120 do 225 V nie powoduje zmian w organodispersji. Stosując napięcie 280 V nastąpił wzrost lepkości o 3,91 %, a przy 330 V lepkość wzrosła o 6,4 %. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że w dwóch ostatnich przypadkach przenoszenie ładunków może odbywać się na drodze tworzenia asocjatów, łańcuchów lub innych tworów powstałych z cząstek organozolu pod wpływem przepływu prądu elektrycznego. Szersze opracowanie omawianych problemów jest ujęte w pracach [131 - 133].

4.3.1. Wpływ środków powierzchniowo-czynnych (SPC) na wewnętrzną strukturę i proces elektroforezy z organodispersji PVC

Z badań przedstawionych w poprzednim rozdziale wynika, że potencjał elektrokinetyczny cząstki organozolu PVC zależy od składu środowiska dyspersyjnego i jego właściwości. W środowisku dyspersyjnym, w którym dyspergatorem był tetrahydrofuran, potencjał ξ cząstki jest największy. Są to najbardziej trwałe układy dyspersyjne. Pozostaje do wyjaśnienia problem układów dyspersyjnych, w których cząstki mają małą wartość potencjału ξ . W tym celu zbadano wpływ środków powierzchniowo-czynnych (SPC) na wewnętrzną strukturę organodispersji i przebieg elektroosadzania organozolu PVC.

Badania adsorpcyjne polegały na wyznaczeniu wartości nadmiaru adsorpcyjnego SPC w zależności od jego ilości w organodispersji o stałym składzie podstawowym. Użyto organodispersję o składzie: 20 % wag. modyfikowanego plastizolu PVC, 40 % wag. cykloheksanonu, 40 % wag. octanu n-amylu. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 17.



Rys.17. Izotermy nadmiarowej adsorpcji SPC z organodispersji PVC. Oznaczenia: 1 - Winakol, 2 - Alfenol, 3 - Rokafenol, 4 - Stremid, 5 - Rokanol, 6 - Sulfapol

Wynika z nich, że niejonowe Alfenol i Rokafenol oraz anionowy Stremid adsorbują się na powierzchni cząstek organozolu PVC silniej niż Winakol i Rokanol. Natomiast Sulfapol nie adsorbuje się praktycznie w ogóle. Stwierdzono, że SPC zawierające wodę adsorbują się najgorzej na powierzchni cząstek organozolu PVC. Otrzymane wyniki wskazują na możliwość zmiany potencjału cząstek organozolu w wyniku adsorpcji SPC na ich powierzchni, a także zmiany charakteru wewnętrznych oddziaływań. W tabeli 15 zestawiono wartości krytycznego stężenia tworzenia miceli (C_{CMC}) wyznaczone metodą konduktometryczną i tensjometryczną oraz odpowiadające im wartości anionowego i kationowego potencjału organodispersji PVC wyznaczonych metodą mikroelektroforetyczną.

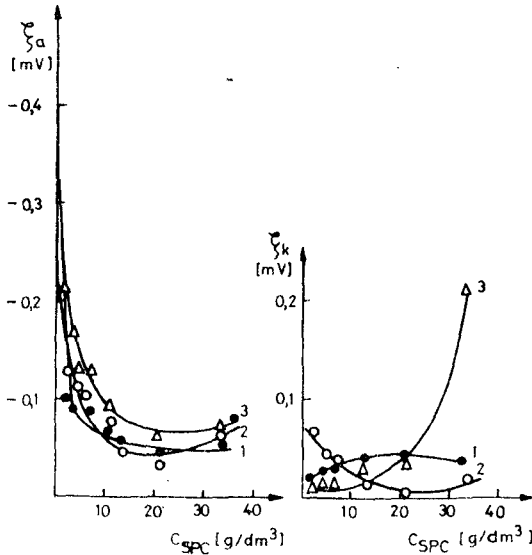
Tabela 15

Wartości krytycznego stężenia tworzenia miceli (C_{CMC}) wyznaczone metodą konduktometryczną /1/ i tensjometryczną /2/ oraz odpowiadające im wartości potencjału anionowego (ξ_a) i kationowego (ξ_k)

Rodzaj SPC	C_{CMC} [g/dm ³]		ξ_a [mV]	ξ_k [mV]
	1	2		
Winakol	-	2,25	-0,092	0,046
Alfenol	2,75	2,25	-0,110	0,031
Rokafenol	6,80	2,30	-0,071	0,026
Stremid	3,10	3,50	-0,153	0,041
Rokanol	2,10	1,85	-0,137	0,064
Sulfapol	9,00	-	-0,021	0,014

Wynika z nich, że minimalne ilości anionowych SPC (Stremid, Rokanol) w organodispersji PVC spowodowały osiągnięcie stanu CMC, tj. krytycznego stężenia tworzenia miceli. Związki niejonowe (Alfenol, Rokafenol) wymagają użycia większej ilości do osiągnięcia stanu CMC. Obecność wody w SPC znacznie utrudnia ich mieszalność ze środowiskiem dyspersyjnym organodispersji PVC, a tym samym osiągnięcia stanu CMC (np. Sulfapol). Wprowadzenie Winakolu do organodispersji nie zmienia praktycznie jej przewodności właściwej. Z różnych wartości C_{CMC} wyznaczonych wspomnianymi metodami można wnioskować o złożonej budowie warstw adsorpcyjnych. Jedną z przyczyn może być duża skłonność SPC do tworzenia odwróconych miceli, a także ich asocjacji. Zmierzone wartości potencjału ξ cząstek organozolu PVC w zależności od rodzaju SPC dla C_{CMC} wyznaczonego metodą konduktometryczną podaje tabela 15. W przypadku Winakolu są to wartości potencjału odpowiadające C_{CMC} wyznaczonemu metodą tensjometryczną. Z otrzymanych danych wynika wpływ charakteru SPC na wartość potencjału ξ cząstki organozolu. Zjawiskiem interesującym jest fakt tzw. podwójnej elektroforezy, polegającej na jednoczesnej wędrówce cząstek organozolu do anody i katody. Cząstki orga-

nozolu mają najwyższy potencjał w obecności anionowego Stremidu i Rokanolu. Mniejszą wartość potencjału ζ mają cząstki w przypadku użycia niejonowego Alfenolu i Rokafenolu. Natomiast stosując anionowy Sulfapol obserwujemy najniższe potencjały anionowe i kationowe. W taki sposób otrzymane dane pozwalają na wniosek, że wpływ SPC na potencjał ζ cząstek organozolu polega na rozmieszczeniu jonowych domieszek oraz wody między odwróconą micelę SPC a cząstkę organozolu. Wartość potencjału ζ cząstek organozolu odpowiada ładunkowi warstwy adsorpcyjnej SPC na ich powierzchni. Uwarunkowany jest on słabą dysocjacją molekuł SPC w wodzie i samego SPC w środowisku dyspersyjnym oraz efektami orientacji i elektrostatycznego współdziałania z ładunkiem pierwotnym cząstki organozolu. Może to prowadzić do częściowej neutralizacji ujemnego ładunku cząstki organozolu. Dane wskazują, że przyczyną jest jednoczesna adsorpcja anionów i kationów na powierzchni cząstek organozolu. We wszystkich przypadkach bezwzględna wartość potencjału anionowego cząstek jest większa od wartości potencjału kationowego. Może mieć na to wpływ charakter budowy warstw adsorpcyjnych, który określa efektywną powierzchnię rozdziału faz. To na niej następuje orientacja względem podłoża molekuł SPC i od niej zależy wielkość ich momentów dipolowych. Na rysunku 18 przedstawiono zależności zmierzonej metodą mikroelektroforetyczną wartości potencjału ζ cząstek organozolu PVC od rodzaju i ilości SPC w organodispersji PVC.

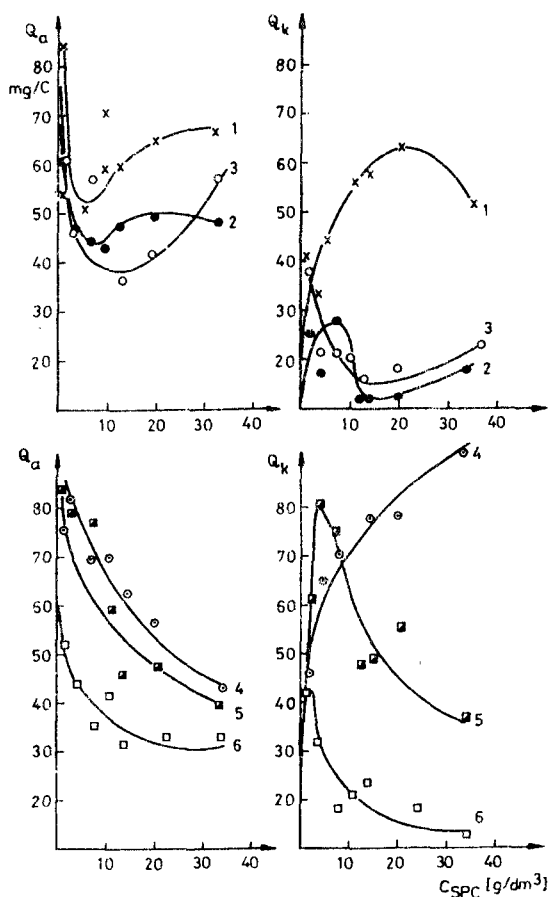


Rys.18. Zależność anionowego (ζ_a) i kationowego (ζ_k) potencjału cząstki organozolu PVC od rodzaju i ilości wprowadzonego SPC do organodispersji. Oznaczenia: 1 - Winakol, 2 - Alfenol, 3 - Stremid

Interesująca jest ta część zależności, która odpowiada przebiegowi po przekroczeniu C_{CMC} . Okazuje się, że we wszystkich przypadkach anionowa wartość potencjału maleje, osiągając minimum wartości dla stężenia SPC ok. 21,24 g/dm³. Podobnie rzecz wygląda ze zmianą potencjału kationowego.

W przypadku Winkolu dla wymienionej wartości otrzymujemy maksimum wartości potencjału, dla Alfenolu minimum, a w przypadku Stremidu wraz ze wzrostem zawartości SPC w organodispersji wartość potencjału ζ stale rośnie. Stąd wniosek, że w przypadku „cienkich” warstw adsorpcyjnych, które zazwyczaj tworzą anionowe SPC, efektywna struktura monowarstwy znacznie różni się od struktury „grubych” warstw molekuł SPC. Przy formowaniu „grubych” warstw adsorpcyjnych jest niezbędne, żeby współdziałanie molekuł SPC znajdowało się w jednej płaszczyźnie. Dlatego molekuly SPC w tej warstwie powinny mieć orientację pionową do powierzchni rozdziału faz. Obecność „cienkich” warstw adsorpcyjnych SPC mówi o monowarstwach związanych z podłożem i fazą ciekłą wiązaniami słabszymi niż wiązania wodorowe, a także siłami oddziaływania dalekiego zasięgu Van der Waalsa. Oczywiście jest występowanie zjawiska blokowania ładunku miceli przez molekuly SPC oraz różnej adsorpcji anionów i kationów.

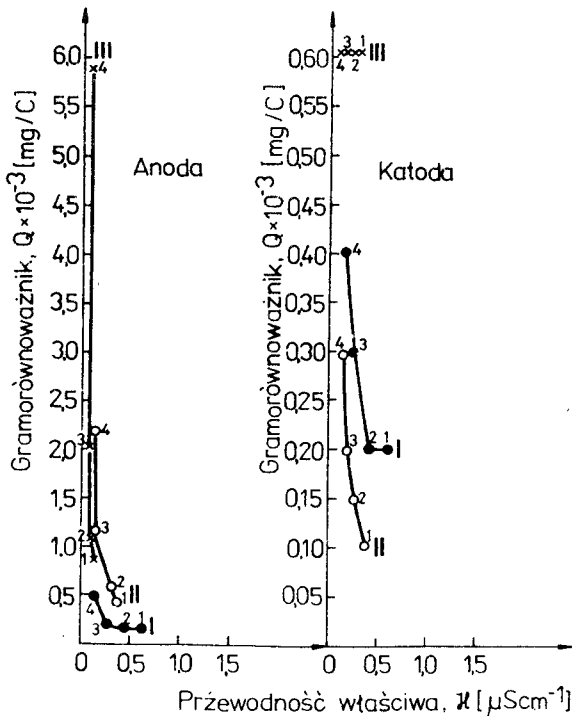
Wpływ rodzaju i ilości SPC na przebieg elektroosadzania przedstawiono na rysunku 19.



Rys.19. Zależność Q_a i Q_k wydzielonego or; anozolu PVC na anodzie i katodzie od rodzaju i ilości dodanego SPC do organodispersji. Oznaczenia jak na rys.17

Ilość wydzielonego organozolu PVC na elektrodzie charakteryzuje jego gramorównoważnik elektrochemiczny Q . Okazuje się, że zależność Q od rodzaju i ilości SPC w organodispersji jest bardzo złożona. Zwraca uwagę fakt jednoczesnego osadzania organozolu na anodzie i katodzie. Przy czym w przypadku Winakolu, Alfenolu i Rokafenolu ma miejsce gwałtowne zmniejszenie Q_a do stężenia SPC w organodispersji odpowiadającego stężeniu krytycznemu C_{CMC} . Stosując anionowe SPC zawsze otrzymujemy mniejsze ilości wydzielonego organozolu na anodzie i jest go tym mniej, im mniejsza jest ich nadmiarowa adsorpcja oraz większa zawartość wody w SPC. W tym przypadku przenoszenie ładunków prądowych odbywa się przez micelle SPC. Na katodzie obserwuje się wzrost ilości organozolu aż do osiągnięcia stężenia krytycznego C_{CMC} , a następnie zmniejszenie tej ilości spowodowane głównie przez zablokowanie ładunku przez nadmiar SPC.

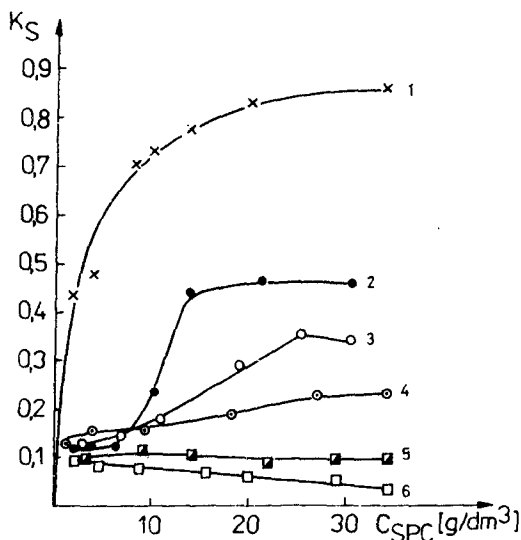
Dotychczas omawiane badania odnosiły się do założenia stałego składu podstawowego organodispersji. Interesujące jest wyjaśnienie wpływu zmiennego składu fazy rozpraszającej (dyspergatora i rozcieńczalnika) w organodispersji zawierającej stałą ilość organozolu PVC (20 % wag.) i SPC. Badania wykonano z użyciem Winakolu w ilości $21,24 \text{ g/dm}^3$. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 20.



Rys. 20. Zależność Q_a i Q_k wydzielonego organozolu PVC na anodzie i katodzie od przewodności właściwej organodispersji. Oznaczenia: I - cykloheksanon, II - keton metyloizobutyloowy, III - tetrahydrofuran; 1 - $R/D=1,0$; 2 - $R/D=1,5$; 3 - $R/D=2,33$; 4 - $R/D=4,0$; R - octan n-amylu, SPC - Winakol

Sugerują one, że użycie tetrahydrofuranu jako dyspergatora silnie solwującego cząstkę organozolu powoduje wydzielenie większej ilości organozolu na anodzie bądź katodzie w porównaniu do ilości organozolu wydzielającego się na elektrodach w obecności dyspergatora cykloheksanonu. Stwierdzono, że wzrost ilości organozolu na katodzie odbywa się w tym samym zakresie przewodności właściwej organodispersji. Maksymalne ilości organozolu na anodzie otrzymano w warunkach najmniejszej przewodności właściwej organodispersji. We wszystkich przypadkach ilości maksymalne organozolu na anodzie lub katodzie są mniejsze od ilości otrzymanych z dyspersji nie zawierających SPC. Analogiczne badania - jak wyżej opisane - wykonano używając Alfenol. Wynikało z nich, że w porównaniu z wartościami Q wydzielonego organozolu z organodispersji bez SPC, wprowadzenie Alfenolu spowodowało ok. 10-krotne zmniejszenie ilości wydzielonego organozolu na elektrodzie przy ok. 4-krotnym wzroście przewodności właściwej organodispersji. Sam charakter zależności został całkowicie zachowany.

Kolejne zagadnienie dotyczyło określenia wpływu SPC na strukturę wewnętrzną organodispersji. Na rysunku 21 przedstawiono zależność parametru wewnętrznego strukturowania od rodzaju i ilości SPC wprowadzonego do organodispersji PVC.



Rys.21. Zależność parametru wewnętrznego strukturowania (K_S) od rodzaju i ilości SPC w organodispersji PVC o składzie: 20 % wag. modyfikowanego plastizolu PVC, 40 % wag. cykloheksanonu, 40 % wag. octanu n-amylu. Pozostałe oznaczenia jak na rys.17

Zależności przedstawione na rysunku 21 określają wpływ rodzaju i ilości SPC na wartość parametru wewnętrznego strukturowania. Najwięcej struktur wewnętrznych tworzy Winokol, następnie niejonowe SPC oraz anionowy Stremid. Natomiast Sulfapol zawierający znaczne ilości wody tworzy najmniejsze ilości struktur wewnętrznych. Świadczy to o jego zdolności do

tworzenia tzw. odwróconych miceli. Dowodem jest niewielka adsorpcja oraz płynięcie układu zbliżone do płynów newtonowskich. W tych układach oddziaływanie międzycząsteczkowe są minimalne lub nie występują w ogóle. W interpretacji dalszych wyników badań posłużono się zależnością (43) opisującą właściwości elektrokinetyczne i strukturalne organodispersji PVC z dodatkiem SPC. W tabeli 16 podano wartości v_0 oraz d wynikające z logarytmicznego przedstawienia danych doświadczalnych w układzie $\lg v$ ($\lg K_s$).

Tabela 16

Wartości stałych w równaniu (43) określającym szybkość elektroforetycznego wydzielania organozolu PVC na anodzie i katodzie w zależności od współczynnika wewnętrznego strukturowania i rodzaju SPC

Rodzaj SPC	Anoda		Katoda	
	v_0	d	v_0	d
Winakol	0,60	0,32	0,24	0,50
Alfenol	0,72	0,34	0,17	0,23
Rokafenol	0,61	0,31	0,23	0,12
Stremid	0,41	0,17	0,52	0,62
Rokanol	0,35	0,15	0,31	0,48
Sulfapol	0,19	0,18	0,30	0,37

Z analizy wartości omawianych wielkości wynika, że w kompozycjach, w których występuje wyższy stopień wewnętrznych oddziaływań, na elektrodzie wydzielili się więcej organozolu. Natomiast woda zawarta w SPC sprzyja wydzielaniu organozolu na katodzie. Z rysunku 21 wynika, że wprowadzenie do organodispersji PVC więcej niż $21,24 \text{ g/dm}^3$ SPC nie powoduje zmiany ilości wytworzonych w układzie struktur wewnętrznych. W związku z tym użyto organodispersje zawierające badane dyspergatory w różnych ilościach zawsze z tą samą ilością SPC wynoszącą $21,24 \text{ g/dm}^3$. Omawiane badania wykonano z użyciem Winakolu i Alfenolu. Wyniki zawiera tabela 17.

Z wartości stałych v_0 i d wynika, że w układach z dyspergatorem słabo solwatującym cząstkę organozolu (np. cykloheksanonem) prawdopodobnie blokowanie ładunku cząstki jest największe, co jest powodem małych ilości tworzących się struktur wewnętrznych i małej masy elektroforetycznie osadzanego organozolu na elektrodzie.

Na podstawie wykonanych badań można zaproponować następujący schemat elektroforetycznego wydzielania organozolu PVC na elektrodach:

- organodispersja zawierająca niejonowe SPC

$$Q_a \gg Q'_a \quad \text{i} \quad Q'_a > Q'_k$$

gdzie:

Q - równoważnik elektrochemiczny wydzielonego organozolu PVC na anodzie z organodispersji bez SPC,

Q'_a, Q'_k - równoważniki elektrochemiczne wydzielonego organozolu PVC na anodzie i katodzie z organodispersji zawierającej niejonowe SPC,

- organodispersja zawierająca anionowe SPC

$$Q'_a > Q'_k \quad \text{i} \quad Q''_a \ll Q''_k$$

gdzie:

Q''_a, Q''_k - równoważniki elektrochemiczne wydzielonego organozolu PVC na anodzie i katodzie z organodispersji zawierającej anionowe SPC.

Tabela 17

Wartości stałych w równaniu (43) określającym szybkość elektroforetycznego wydzielania organozolu PVC na anodzie i katodzie w zależności od współczynnika wewnętrznego strukturywania i rodzaju środowiska dyspersyjnego dla stałej ilości SPC

Rodzaj środowiska dyspersyjnego $\frac{R}{D} = 1$	Winakol 21,24 [g/dm ³]				Alfenol 21,24 [g/dm ³]			
	Anoda		Katoda		Anoda		Katoda	
	v_o	d	v_o	d	v_o	d	v_o	d
D - cykloheksanon R - octan n-amyłu	0,37	-0,18	0,23	0,3	0,53	-0,11	0,29	0,39
D - keton metylowo-izobutyłowy R - octan n-amyłu	0,23	-0,61	0,15	0,43	0,38	-0,88	0,11	0,07
D - tetrahydrofuran R - octan n-amyłu	1,94	0,8	0,09	-1,04	0,11	-1,21	0,05	-1,02

Wprowadzenie SPC do organodispersji powoduje jego adsorpcję na granicy międzyfazowej i wytworzenie warstwy adsorpcyjnej wokół cząstki. Grubość warstw solwatacyjnych może być znaczna, szczególnie wtedy, jeśli adsorbują się długołańcuchowe molekuly SPC lub związki wielkocząsteczkowe. W ten sposób następuje zwiększenie rozmiarów cząstki i zmniejszenie jej ruchliwości. Przez dobór odpowiedniego dyspergatora lub SPC można sterować procesem elektroforezy w kierunku zmiany grubości powłoki. Rozwinięcie omawianych zagadnień znajduje się w pracach [134, 135].

Z technologicznego punktu widzenia ważna jest znajomość wpływu różnych pigmentów na elektroforetyczne osadzanie barwnego organozolu PVC, a także rodzaju metalu anody i składu środowiska dyspersyjnego na elektrokoagulację cząstek organozolu PVC. Wymienione zagadnienia są przedstawione w pracach [136, 137].

5. WNIOSKI

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań nad strukturą i właściwościami organicznych dyspersji emulsyjnego poli (chlorku winylu) pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Stabilne układy dyspersyjne z emulsyjnego poli (chlorku winylu) o-
trzymuje się wówczas, gdy kompozycje plastyfikujące składają się z plasty-
fikatora pierwszorzędowego, drugorzędowego i modyfikatora. W tych układach
potencjał ξ cząstki plastizolu PVC ma wartość najniższą.

2. Podwyższenie stabilności dyspersji plastizolowej jest wynikiem utwo-
rzenia warstewek adsorpcyjnych z plastyfikatora drugorzędowego lub modyfi-
katora wokół cząstek zolu PVC.

3. Obecność plastyfikatora drugorzędowego lub modyfikatora w plastizolu
pogarsza solwatację ziaren emulsyjnego PVC przez plastyfikator pierwszo-
rzędowy, czego dowodem jest wzrost wartości granicznego stężenia polimeru
w układzie dyspersyjnym.

4. Z badań elektrokinetycznych wynika, że w tworzeniu potencjału ξ
cząstki dyspersji plastizolowej biorą udział jonogeniczne pozostałości w
ziarnie PVC-E pochodzące z procesu polimeryzacji chlorku winylu metodą
emulsyjną.

5. Na podstawie teorii oddziaływań niespecyficznych typu polimer - poli-
mer w zastosowaniu do dyspersji plastizolowych wykazano, że pomiędzy
cząstkami PVC występują oddziaływania odpychające. Wartość najmniejsza sił
odpychania występuje między cząstkami PVC w środowisku plastyfikatora słabo
solwującego ziarno polimeru. Utworzona warstewka adsorpcyjna z plas-
tyfikatora drugorzędowego lub modyfikatora wpływa na wzrost sił odpychania
i podwyższenie stabilności plastizolu.

6. W oparciu o teorię fluktuacji stężenia cząstek dyspersji PVC stwierd-
zono, że największe wartości tzw. współczynnika asocjacji mają dyspersje
polimeryczne, w których plastyfikator silnie solwuje ziarno PVC. Dodatek
plastyfikatora drugorzędowego lub modyfikatora zmniejsza asocjację. Kompo-
zycje plastizolowe, w których nie występuje graniczne naprężenie ścinające,
nie wykazują asocjacji ziaren PVC.

7. Wprowadzenie do plastizolu PVC-E określonej ilości PVC-S spowodowało
zwiększenie współczynnika asocjacji cząstek PVC w wyniku silnej solwatacji
ziaren PVC-S i wytworzenia siatki żelowej. Z kolei dodatek kopolimeru
CW/OW do plastizolu PVC-E podwyższa stabilność dyspersji polimerowej w wy-
niku powolnej solwatacji ziaren kopolimeru.

8. Stabilność plastizolu PVC-E można zwiększyć przez wprowadzenie niejonowego środka powierzchniowo-czynnego. Jego działanie polega na zdecydowanym zmniejszeniu ilości struktur wewnętrznych układu plastizolowego.

9. Stabilne organodispersje PVC otrzymuje się wtedy, gdy następuje adsorpcja dyspergatora na spęczniałej powierzchni organozolu. Od wartości stopnia spęcznienia i adsorpcji dyspergatora zależy wartość potencjału powierzchniowego cząstki, wyrażonego przez potencjał ξ .

10. Traktując procesy niszczenia i odtwarzania struktur wewnętrznych w organodispersji jako reakcję chemiczną stwierdzono, że na trwałość organodispersji PVC zawierającej poli (alkohol winylowy) wpływa nie tylko jego adsorpcja na powierzchni spęczniałych cząstek organozolu, ale także samodzielne tworzenie własnych wielkocząsteczkowych zoli.

11. Gramorównoważnik elektrochemiczny Q wydzielonego organozolu PVC na elektrodzie zależy od przewodności właściwej, stałej dielektrycznej środowiska dyspersyjnego oraz współczynnika wewnętrznego strukturywania dyspersji. Mniejszym wartościom wymienionych wielkości odpowiada większa ilość elektroosadzonego organozolu PVC na anodzie.

12. Cząstki organozolu PVC mają największą wartość potencjału ξ w organodispersji zawierającej dyspergator silnie je solwujący. Jednocześnie są to układy dyspersyjne, w których występują najkorzystniejsze warunki elektrokoagulacji organozolu PVC na elektrodzie.

13. Wprowadzenie do organodispersji różnego typu środków powierzchniowo-czynnych powoduje zmniejszenie wartości Q wydzielonego organozolu PVC na anodzie i jednoczesne osadzanie na katodzie. Adsorpcja SPC na cząstce organozolu PVC powoduje blokowanie jej pierwotnego ładunku i wytworzenie cząstek o ładunku przeciwnym. Dlatego następuje jednoczesne osadzanie na anodzie i katodzie.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że poprawę właściwości użytkowych plastizoli PVC uzyskuje się przez ich modyfikację, polegającą na wprowadzeniu plastyfikatora drugorzędowego, żywicy syntetycznej lub kopolimeru CW/OW, a także dodatek niejonowego środka powierzchniowo-czynnego. Z kolei właściwości elektrokinetyczne cząstek organozolu PVC wskazują na możliwość zastosowania metody elektroforetycznej do nakładania powłok z organodispersji PVC. W tym przypadku dobór odpowiedniego środka powierzchniowo-czynnego wpływa na sterowanie procesem elektroforetycznym.



LITERATURA

- [1] Drązkiewicz T., Raczyńska J.: Powłoki ze zmiękzonego PCW na przedmiotach metalowych. WNT, Warszawa 1973
- [2] Kowalski Z.: Powłoki z tworzyw sztucznych. Wyd. II. WNT, Warszawa 1973
- [3] Informacja redakcji: Polimery, 34, 3 (1990) ss. 133 - 134; 34, 9 (1990) ss. 415 - 417
- [4] Europ. Plast. News, 15, 7, 14 (1988); 16, 1, 10 (1989)
- [5] Mod. Plast. Intern., 19, 1, 26 (1989)
- [6] Carleton L.T., Mischouck E.: J. Appl. Polymer Sci., 10, 1221 (1964)
- [7] Shterkmann B.P.: Płastyfikacja poliwinylochłorida. Chimija, Moskwa 1975
- [8] Dannis M.L.: J. Appl. Phys., 21, 505 (1950)
- [9] Birnthaler W.: Kunststoffe, 38, 11 (1948)
- [10] Werner A.C.: Plastosols and Organosols. New York - Van Nostrand Reinhold. Ed. by H. A. Sarvetruck, 1972
- [11] Merinov Ju.A. i inni: Kolloidnyj Zh., 44, 1083 (1982)
- [12] Hoffman R.L.: Trans. Soc. Rheol., 16, 155 (1972)
- [13] Hoffman R.L.: J. Colloid and Interface Sci., 32, 491 (1974)
- [14] Osmond D.W.J., Wagstaff I.W.: Dispersionnaja polimerizacija w organiczeskich sredach. Pod red. K. E. J. Barreta. Chimija, Leningrad 1979 (tłum. na j. rosyjski)
- [15] Collins E.A., Hoffman D.J., Soni P.L.: J. Colloid and Interface Sci., 37, 21 (1979)
- [16] Berezov L.V. i inni: Kolloidnyj Zh., 50, 127 (1968)
- [17] Trapeznikov A.A. i inni: Dokł. AN SSSR, 176, 378 (1967)
- [18] Merinov Ju.A. i inni: Kolloidnyj Zh., 44, 1077 (1982)
- [19] Ovcharenko F.D. i inni: Dokł. AN SSSR, 241, 144 (1978)
- [20] Moraru V.N. i inni: Kolloidnyj Zh., 42, 54 (1980)
- [21] Volovenko N.V. i inni: Dokł. AN SSSR, 253, 131 (1980)
- [22] Duchin S.S., Derjagin V.B.: Elektroforez. Nauka, Moskwa 1976
- [23] Distler G.I., Kobzareva S.A.: Issledovanija v oblasti poverchnostnych sił. Nauka, Moskwa 1967, 97; Poverchnostnyje siły v tonkich plenkach. Nauka, Moskwa 1979, 71

- [24] Distler G.I.: Poverchnostnyje sily v tonkikh plenkach i dispersionnyh sistemach. Nauka, Moskva 1972, 245; Poverchnostnyje sily v tonkikh plenkach i ustojcivost kolloidov. Nauka, Moskva 1974, 273
- [25] Rjabov A.V. i inni: Kolloidnyj Zh., 36, 399 (1974)
- [26] Merinov Ju.A. i inni: Zh. Fiz. Chimi, 55, 51 (1981)
- [27] Merinov Ju.A. i inni: Kolloidnyj Zh., 46, 1142 (1984)
- [28] Merinov Ju.A. i inni: Kolloidnyj Zh., 43, 487 (1981)
- [29] Berezov L.V. i inni: Kolloidnyj Zh., 44, 10 (1982)
- [30] Khanna P.K.J.: J. Oil and Collour Chem. Assoc., 57, 161 (1974)
- [31] Hoffman R.L.: J. Colloid and Interface Sci., 32, 491 (1974)
- [32] Zeichner G.R., Schowalter W.R.A.: AIChE Journal, 23, 243 (1977)
- [33] Mevis J., Spaul A.I.B.: Adv. Colloid and Interface Sci., 6, 174 (1976)
- [34] Merinov Ju.A. i inni: Kolloidnyj Zh., 46, 917 (1984)
- [35] Buevich Ju.A., Ryvkin A.A.: Kolloidnyj Zh., 41, 632 (1979); 42, 19 (1980)
- [36] Zarkich N.I., Shišov V.N.: Kolloidnyj Zh., 44, 565 (1982)
- [37] Babenkov E.D.: Kolloidnyj Zh., 41, 525 (1979); 41, 760 (1979)
- [38] Van de Ven T.G.M., Mason S.C.: J. Colloid and Interface Sci., 34, 517 (1976)
- [39] Ives K.J., Al-Dibouni M.: Chem. Engng. Sci., 34, 983 (1979)
- [40] Bibik E.E. i inni: Zh. Prikl. Chimi, 51, 1999 (1978); 51, 2482 (1978)
- [41] Van de Ven T.G.M., Mason S.G.: J. Colloid and Polymer Sci., 255, 468 (1977)
- [42] Van de Ven T.G.M., Mason S.G.: J. Colloid and Interface Sci., 34, 505 (1976); J. Colloid and Polymer Sci., 255, 794 (1977)
- [43] Cornell R.M., Goodwin J.W., Ottewill R.H.: J. Colloid and Interface Sci., 37, 254 (1979)
- [44] Vadas E.B., Goldsmith H.L., Mason S.G.: J. Colloid and Interface Sci., 31, 630 (1973)
- [45] Usjarov O.G., Kaplan F.S.: Fiziko-chimiceskaja mehanika i liofilnost dispersnyh sistem. Naukova Dumka, Kiev 1978, 10, 70
- [46] Berezov L.V. i inni: Kolloidnyj Zh., 44, 10 (1982)
- [47] Shišov V.N., Estrela-Lopis V.R.: Poverchnostnyje sily v tonkikh plenkach. Nauka, Moskva 1979, 35
- [48] Merinov Ju.A. i inni: Kolloidnyj Zh., 44, 1077 (1982)
- [49] Gdanić G., Matuszewska B., Wójciak W.: Wiadomości Chemiczne, 30, 607 (1976)

- [50] Doroszkowski A.: *Colloids and Surface*, 17, 13 (1986)
- [51] Vincent B.: *Colloid Science. Specialist Periodical Reports. The Chemical Society, London 1973, v. 1*
- [52] Sonntag H.: *Koloidy. PWN, Warszawa 1982*
- [53] London F.: *Z. Physik*, 63, 245 (1930); *Trans. Faraday Soc.*, 8, 38 (1937)
- [54] Mc Lachlan A.D.: *Discuss. Faraday Soc.*, 40, 239 (1965)
- [55] Gregory J.: *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 2, 396 (1969)
- [56] Krupp H.: *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 1, 111 (1967)
- [57] Vold M.J.: *J. Colloid Sci.*, 1, 16 (1961)
- [58] Smith E.R., Evans R. i inni: *J. Colloid and Interface Sci.*, 31, 55 138 (1973)
- [59] Koelmans H., Overbeek J.Th.G.: *Discuss. Faraday Soc.*, 18, 52 (1954)
- [60] Parfitt G.O., Wood J.A., Ball R.T.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 69, 1908 (1973)
- [61] Osmond O.W.J., Walbridge D.J.: *J. Polymer Sci., C*, 30, 381 (1970)
- [62] Doroszewski A., Lambourne R.: *J. Colloid and Interface Sci.*, 26, 214 (1968)
- [63] Walbridge D.J., Waters J.A.: *Discuss. Faraday Soc.*, 42, 294 (1966)
- [64] Vanzo E.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 18, 1867 (1972)
- [65] Mackor E.L.: *J. Colloid Sci.*, 6, 492 (1951)
- [66] Mackor E.L., Waals J.H.: *J. Colloid Sci.*, 7, 535 (1951)
- [67] Meir D.J.: *J. Phys. Chem.*, 71, 1861 (1967)
- [68] Hesselink F.Th.: *J. Phys. Chem.*, 75, 65 (1971)
- [69] Hesselink F.Th., Vrij A., Overbeek J.Th.G.: *J. Phys. Chem.*, 75, 2094 (1971)
- [70] Clayfield E.J., Lumb E.C.: *J. Colloid and Interface Sci.*, 24, 269 255 (1966)
- [71] Clayfield E.J., Lumb E.C.: *Macromolecules*, 1, 133 (1968)
- [72] Flory P.J.: *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942)
- [73] Fischer E.W.: *Kolloid - Z.*, 160, 120 (1958)
- [74] Doroszkowski A., Lambourne R.: *J. Polymer Sci., C*, 34, 253 (1971)
- [75] Doroszkowski A., Lambourne R.: *J. Colloid and Interface Sci.*, 31, 97 (1973)
- [76] Evans R., Napper D.H.: *Kolloid - Z. u Z. Polymere*, 251, 329, 409 (1973)

- [77] Long J., Osmond D.W.J., Vincent B.: *J. Colloid and Interface Sci.*, 42, 545 (1973)
- [78] Poljakova V.M., Zarinova T.A.: *Elektroforeticeskije pokrytija na osnovе polimerov*. Naukova Dumka, Kiev 1979
- [79] Morrison F.A.: *J. Colloid and Interface Sci.*, 29, 687 (1969)
- [80] Payne R.: *Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng.* New York, 7, 1 (1970)
- [81] Lyklema J.: *J. Colloid and Interface Sci.*, 26, 67 (1968)
- [82] Mc Gown D.N. i inni: *J. Colloid and Interface Sci.*, 23, 650 (1965)
- [83] Abramovich S.Sh. i inni: *Fizikochimiceskije osnovy primenenija* PAV. FAN, Tashkent 1977, 201
- [84] Rebinder P.A., Fuks G.I.: *Uspiechi kolloidnoj chimii*. Nauka, Moskva 1973, 5
- [85] Fuks G.I., Abramovich S.Sh., Tichonov V.P.: *Fizikochimiceskije osnovy primenenija* PAV. FAN, Tashkent 1977, 158
- [86] Zarinova T.A. i inni: *Ukr. Chim. Zh.*, 43, 510 (1977)
- [87] Gurjanova E.N. i inni: *Donornoakceptornaja svjaz*. *Chimija*, Moskva 1973, 397
- [88] Zarinova T.A. i inni: *Ukr. Chim. Zh.*, 42, 155 (1976)
- [89] Shiřov V.N., Dejnega Ju.F.: *Kolloidnyj Zh.*, 31, 908 (1969)
- [90] Forster E.O.: *J. Chem. Phys.*, 40, 86 (1964)
- [91] Phol H.A., Schwar J.P.: *J. Appl. Phys.*, 30, 69 (1959)
- [92] Estrela-Lopis W.R.: *Poverchnostnyje javlenija v dispersnych sistemach*. Nauka, Moskva 1973, 26
- [93] Shiřov V.N., Estrela-Lopis W.R.: *Poverchnostnyje sily v tonkikh plenkach i dispersnych sistemach*. Nauka, Moskva 1972, 115
- [94] Petkaicin I., Stoiřov S.: *Poverchnostnyje sily v tonkikh plenkach i dispersnych sistemach*. Nauka, Moskva 1972, 132
- [95] Hamaker H.S., Verway J.: *J. Trans. Faraday Soc.*, 36, 180 (1940)
- [96] Egerer K.A., Landsberg H.: *Elektrochem.*, 59, 207 (1955)
- [97] Granovskij M.G., Lavrov I.S., Smirnov O.V.: *Elektroobrabotka židkos-tej*. *Chimija*, Leningrad 1976
- [98] Stauff I.: *Kolloid - Z.*, 143, 162 (1955)
- [99] Kruyt N.R., Vogel I.G.: *Kolloid - Z. und Z. Polymere*, 95, 2 (1941)
- [100] Usjarov O.G., Lavrov I.S., Efremov I.F.: *Kolloidnyj Zh.*, 28, 596 (1966)
- [101] Haslam J., Willis H.A.: *Identifikacija i analiz polimerov*. *Chimija*, Moskva 1971, 245, 292

- [102] Anastasin S., Jelescu E.: Środki powierzchniowo-czynne. WNT, Warszawa 1973, 385, 390, 399
- [103] Praca zbiorowa: Folie z polichlorku winylu. Pod red. Z. Roszkowskiego. WNT, Warszawa 1969, 24, 32
- [104] Fridrichsberg D.A.: Kurs kolloidnej chemii. Chimija, Leningrad 1974
- [105] Serludko I.N.: Kolloidnaja chemija. Nauka, Moskva 1984, 134, 192
- [106] Vojucki S.S., Panic R.M.: Praktikum po kolloidnoj chemii i elektronnoj mikroskopii. Chimija, Moskva 1974, 98
- [107] Ościk J.: Adsorpcja. Wyd. III. PWN, Warszawa 1983
- [108] Praca zbiorowa: Chemia fizyczna. Wyd. IV. PWN, Warszawa 1980
- [109] Wilkinson W.L.: Ciecze nienewtonowskie. WNT, Warszawa 1963
- [110] Kembłowski Z.: Reometria płynów nienewtonowskich. WNT, Warszawa 1973
- [111] Raszczuk A.: Polimery, 16, 120 (1971); 18, 627 (1973)
- [112] Praca zbiorowa: Ćwiczenia laboratoryjne z korozji i ochrony metali. Pod red. R. Juchniewicza. Wyd. Politechnika Gdańska 1974
- [113] Sobczyk L. i inni: Eksperymentalna chemia fizyczna. PWN, Warszawa 1982
- [114] Makarewicz E.: Polimery, 25, 17 (1980)
- [115] Makarewicz E.: Polimery, 32, 364 (1987)
- [116] Stecki J.: Termodynamika statystyczna. PWN, Warszawa 1971
- [117] Huang K.: Mechanika statystyczna. PWN, Warszawa 1978
- [118] Makarewicz E.: J. Colloid and Polymer Sci., 267, 803 (1989)
- [119] Makarewicz E.: Przemysł Chemiczny, 69, 497 (1990)
- [120] Krieger J.M., Dougherty T.J.: Trans. Soc. Rheol., 3, 137 (1959)
- [121] Makarewicz E.: Przemysł Chemiczny, 67, 284 (1988)
- [122] Makarewicz E.: Polimery, 35, 308 (1990)
- [123] Ochrimienko I.S., Wercholancew W.W.: Chemia i technologia substancji błonotwórczych. WNT, Warszawa 1982
- [124] Makarewicz E.: Przemysł Chemiczny, 68, 547 (1989)
- [125] Wiśniewski R.: Polimery, 33, 134 (1988)
- [126] Meter D.M., Bird R.B.: AIChE Journal, 10, 878 (1964)
- [127] Makarewicz E.: Polish J. Appl. Chem., 34, 373 (1990)
- [128] Denny D.A., Brodkey R.S.: J. Appl. Phys., 33, 2269 (1962)
- [129] Kim H.T., Brodkey R.S.: AIChE Journal, 14, 61 (1968)
- [130] Makarewicz E.: Polish J. Appl. Chem. (w druku)
- [131] Makarewicz E.: Ochrona przed Korozją, 26, 91 (1983)

- [132] Makarewicz E.: *J. Colloid and Polymer Sci.*, 267, 798 (1989)
- [133] Makarewicz E.: *Przemysł Chemiczny*, 69, 267 (1990)
- [134] Makarewicz E.: *Ochrona przed Korozją*, 27, 292 (1984)
- [135] Makarewicz E.: *Polish J. Appl. Chem.* (w druku)
- [136] Makarewicz E.: *Ochrona przed Korozją*, 28, 1 (1985)
- [137] Makarewicz E.: *Ochrona przed Korozją*, 29, 158 (1986)

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI ORGANICZNYCH DYSPERSJI EMULSYJNEGO POLI (CHLORKU WINYLU)

Streszczenie

W części teoretycznej pracy przedstawiono zagadnienia bezpośrednio związane z właściwościami organicznych dyspersji polimerycznych, do których zalicza się plastizole i organozole PVC. Szczególnie dokładnie rozpatrzono właściwości micelarne i asocjację cząstek dyspersji, wpływ dodatków używanych do polimeryzacji chlorku winylu metodą emulsyjną, a także jeden z podstawowych sposobów stabilizacji tych układów, tzw. stabilizację steryczną. Na podstawie poznanych zjawisk elektrokinetycznych przebiegających w środowisku wodnym omówiono mechanizm tworzenia ładunku cząstki w środowisku dyspersji organicznej.

W części doświadczalnej pracy określono wpływ różnych czynników na wartość potencjału ξ cząstki PVC, takich jak rodzaj plastyfikatora pierwszorzędowego, drugorzędowego, modyfikatora i środków powierzchniowo-czynnych specjalnie wprowadzonych do pasty. Stwierdzono tworzenie warstewek solwatacyjnych i adsorpcyjnych wpływających na wartość potencjału ξ , a tym samym stabilność układu. Zastosowano modele asocjacji cząstek opierające się na teorii fluktuacji stężenia oraz oddziaływań niespecyficznego typu polimer-polimer w odniesieniu do dyspersji plastizolowych. Stwierdzono, że większej solwatacji odpowiada większa wartość asocjacji cząstek dyspersji. Dodatek plastyfikatora drugorzędowego i modyfikatora podwyższa potencjał cząstki, zmniejsza asocjację i poprawia stabilność układu dyspersyjnego. Innym sposobem podwyższenia trwałości technologicznej pasty PVC jest dodatek kopolimeru CW/OW. W pracy podano sposób ilościowego wyrażenia asocjacji w dyspersjach polimerycznych, a także sposób określenia tzw. parametru wewnętrznego struktury układu dyspersyjnego w oparciu o analizę wartości stałych wyznaczonych z krzywej płynięcia. Powiązano parametry i stałe reologiczne ze strukturą układu dyspersyjnego. W tym celu zaadaptowano szereg modeli reologicznych płynięcia układów dyspersyjnych. Określono wpływ środowiska dyspersyjnego na wartość i mechanizm tworzenia potencjału ξ cząstki organozolu. Tutaj podstawową rolę odgrywa rodzaj użytego dyspergatora. Od niego zależy solwatacja powierzchni cząstki organozolu PVC, a także stopień jej spęcznienia. W miarę solwatacji następuje adsorpcja dyspergatora na powierzchni cząstki. Obecność warstewek solwatacyjno-adsorpcyjnych wpływa na pseudoplastyczny charakter ich płynięcia. Podstawową przyczyną jest tzw. lepkość strukturalna, określona przez parametr wewnętrznego struktury. Wykazano, że słabe dyspergatory tworzą dyspersje z dużą ilością struktur wewnętrznych i niskiej stabilności. Obecność warstewek solwatacyjnych sprzyja orientacji dipoli dyspergatora i tworzeniu ładunku cząstki. Podczas elektroforezy cząstki organozolu PVC osadzają się na anodzie. Im mniejsze jest strukturywanie w układzie dyspersyjnym, tym więcej organozolu wydzieli się na elektrodzie. Do dysper-

sji, które wykazywały mniejszą stabilność, wprowadzono środki powierzchniowo-czynne. Okazało się, że w zależności od ich rodzaju wykazują one różną zdolność do adsorpcji na powierzchni cząstek organozolu PVC. Podczas elektroforezy następuje wydzielanie na katodzie i anodzie. Z kompozycji o większym parametrze strukturyzowania na anodzie wydzielili się więcej organozolu. Natomiast obecność wody w SPC sprzyja wydzielaniu większej ilości organozolu na katodzie.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES
OF THE EMULSIVE POLYVINYL CHLORIDE ORGANIC DISPERSION

Summary

In the theoretical part of the work, the problems directly connected with the properties of organic polymer dispersions, such as PVC organosols and plastisols have been presented. The micellar properties and association of dispersion particles, the effect of additions used for PVC polymerization by emulsive method as well as one of the basic stabilization method, so called steric stabilization, have been considered in details. The mechanism of particle charge formation in the medium of organic dispersion have been studied on the basis on the electrokinetical phenomena running in the water medium.

In experimental part of the work, the effect of various factors (such as the kind of primary and secondary plasticizers, modifying agents and the surfacants added to the paste) on the value of PVC particle potential ζ have been determined. It have been found that solvative and adsorptive film formation has an effect on potential ζ value and thereby on stability of the system. The particle association models based on the theory of fluctuation of concentration and on non-specific interactions of polymer - polymer type as regard to plastisol dispersions have been applied. It has been found that the highest value of solvation corresponds to the highest value of association of dispersion particles. The addition of the secondary plasticizer and modifying agent increase the particle potential, decrease association and improve the stability of dispersive system. The addition of vinyl chloride copolymer with vinyl acetate is another method of technological stability improvement of PVC paste. The method of quantitative evaluation of association in polymeric dispersion as well as the method of determination of so called parameter of internal structure formation in dispersive system, on the basis of analysis of constant values determined from the flow curve have been presented in this work. The parameters and rheological constants were connected with the structure of dispersive system. A number of rheological models of dispersive system

flow has been adapted to this aim. The influence of dispersive medium on the value and mechanism of potential ζ formation in organosol particle has been determined. The type of the applied dispersive agent plays the basic role here. The solvation of the surface of PVC organosol particle as well as the swelling rate are conditioned by it. The solvation of particle surface is connected with adsorption of dispersive agent. The presence of solvative and adsorptive films has effect on pseudoplastic flow of dispersive system. So called structural viscosity determined by parameter of internal structure formation is the main reason of this flow. It has been found that the weak dispersive agent forms the dispersive system with many internal structures and is characterized by low stability. The orientation of dipoles occurs in solvative films and these dipoles form the particle charge. During the electrophoresis process, PVC organosols particles are deposited on anode. The lowest is the value of structure formation in dispersive system the greater amount of PVC organodispersion is deposited on the electrode. The surface active agents were added to dispersions with weaker stability. They show various adsorption ability on the surface of PVC organodispersion particles. During electrophoresis process, the deposition of organodispersion particle occurs on anode and cathode. Higher amount of organosol is deposited on anode from compositions having higher value of parameter of structure formation. However, the presence of water in surface active agent favors the deposition of greater amount of organosols on cathode.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ ЭМУЛЬСИОННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Резюме

В теоретической части настоящей работы представлены проблемы непосредственно связанные со свойствами органических дисперсий полимеров, к которым зачисляются пластизолы и органозолы ПВХ. Особенно точно рассмотрены мицеллярные свойства и ассоциация частиц дисперсии, влияние добавок, применяемых в процессе полимеризации винил хлорида эмульсионным методом, а также один из основных способов стабильности этих систем, так называемая стерическая стабильность. На основе известных электрокинетических явлений, происходящих в водной среде, рассмотрен механизм образования заряда частиц в органической среде дисперсии.

В экспериментальной части работы определено влияние разных факторов на величину потенциала ζ частиц ПВХ таких, как вид пластификатора первого рода, второго рода, модификатора и поверхностно-активных средств, на-

правленно вводимых в пасту. Доказано образование сольватных и адсорбционных слоёв, влияющих на величину потенциала ζ , и тем самым стабильность дисперсной системы. Для расчётов применяются модели ассоциации частиц, исходя из теории флуктуации концентраций, а также неспецифического взаимодействия типа полимер - полимер в пластизолных дисперсных системах.

На основе проведенных опытов подтверждено, что большей величине сольватации отвечает большее количество ассоциатов частиц дисперсии. Добавление пластификатора второго рода или модификатора повышает потенциал частиц, уменьшает ассоциацию частиц и повышает стабильность дисперсной системы. Другим способом улучшения термодинамической устойчивости пасты ПЭХ является добавка сополимера ХВ/АВ. В работе представлен количественный метод определения ассоциаций в полимерных дисперсных системах, а также способ определения так называемого параметра внутреннего структурирования дисперсной системы на основе анализа постоянных величин, обозначенных из кривой течения. Найдена взаимосвязь между параметрами и реологическими постоянными, описывающими структуру дисперсной системы. Для этой цели применяется ряд реологических моделей течения дисперсных систем. Определено влияние дисперсной среды на величину и механизм образования потенциала ζ частиц органозоля. В этом случае основную роль исполняет вид применяемого диспергатора. От него зависит сольватация поверхности частиц органозоля ПЭХ, а также степень его набухания. По мере сольватации наступает адсорбция диспергатора на поверхности частиц. Присутствие сольватационно-адсорбционных слоёв влияет на псевдопластический характер их течения. Основной причиной этого течения является возникновение так называемой структурной вязкости, которую определяет параметр внутреннего структурирования. Показано, что слабые диспергаторы образуют дисперсные системы с большим количеством внутренних структур и пониженной стабильностью. Присутствие сольватных слоёв способствует ориентированию диполей диспергатора и образованию заряда частиц. Во время электрофореза частицы органозоля ПЭХ осаждаются на аноде. Меньшей величине внутреннего структурирования в дисперсной среде отвечает большее количество осаждемого органозоля на электроде. В дисперсные системы, которые имеют пониженную стабильность, вводили добавки поверхностно-активных веществ. Исследования показали, что в зависимости от их вида они имеют разную способность адсорбироваться на поверхности частиц органозоля ПЭХ. Во время электрофореза наступает осаждение на катоде и аноде. Из систем, имеющих больше величину параметра внутреннего структурирования, на аноде осаждается больше органозоля. В то время присутствие в поверхностно-активных веществах воды способствует осаждению большего количества органозоля на катоде.

12.810 -

**Biblioteka Główna ATR
w Bydgoszczy**

§	20121/2
---	---------

ISSN 0209-0597