

EDWIN MAKAREWICZ, KRZYSZTOF JAŃCZAK

Akademia Techniczno-Rolnicza
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
e-mail: makar@atr.bydgoszcz.pl

Analiza wpływu składników wodnej dyspersji plastizoli PVC na jej stabilność

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF THE COMPONENTS OF AQUEOUS DISPERSION OF PVC PLASTISOL ON ITS STABILITY

Summary — The results of investigations describing the influence of various surfactants (SPC) and concentrators as well as diluent and organic solvent on the stability of aqueous dispersion of PVC plastisol were presented. Non-ionic surfactants (ethoxylated fatty alcohol, vegetable oil glyceride, alkylphenol, amide) or anionic alkylbenzenesulfonate acid were used. Waterborne polyurethane oligomer was used as a concentrator to stabilize the dispersion. xylene, butyl acetate or butanol was used as diluent and cyclohexanone as a solvent. On the basis of molar refraction and Hildebrand parameter the interactions between the components of aqueous dispersion of PVC plastisol were determined (Table 3). Sedimentation and viscometric tests showed advantageous effects of the concentrator, diluent and solvent on an increase in dispersion yield and on decrease in particles' dimensions of PVC plastisol. An increase in Huggins constant was observed for the systems of high stability and high polymer content in disperse phase. It indicates the lyophilization of the surface of plastisol particles and this way an increase in SPC adsorption to this surface.

Key words: poly(vinyl chloride), aqueous dispersions, surfactants.

W produkcji farb i lakierów dąży się od dawna do zmniejszenia lub całkowitego wyeliminowania ze składu materiału malarskiego polarnych i toksycznych organicznych rozpuszczalników oraz rozcieńczalników. Efekt prac prowadzonych w tej dziedzinie stanowi produkcja farb rozcieńczalnych wodą i farb proszkowych [1, 2].

Postęp w technologii wytwarzania farb rozcieńczalnych wodą jest związany z badaniami koloidalnych układów dyspersyjnych. Pozwoliły one na opracowanie stabilnych kompozycji otrzymywanych w wyniku zdyspergowania polimerów nierozpuszczalnych lub trudno rozpuszczalnych w wodzie [3–5].

Wodne farby dyspersyjne są układami liofobowymi, termodynamicznie nierównowagowymi i niestabilnymi; cząstki fazy stałej łatwo ulegają agregacji i koagulacji. W celu nadania cząstkom stabilności agregacyjnej niezbędne jest wytworzenie na ich powierzchni warstewek adsorpcyjnych, solwatacyjnych lub podwójnej warstwy elektrycznej. Stabilność agregacyjna układu dyspersyjnego wiąże się z niedopuszczeniem do tworzenia asocjacji cząstek i ich większych skupisk. Jako stabilizatory

stosowane są środki powierzchniowo czynne (SPC), zdolne do adsorpcji na powierzchni cząstek — zmniejszające międzyfazową, swobodną energię powierzchniową i zwiększające stabilność układu [6–8].

Za pomocą SPC można wpływać na oddziaływanie cząstek na siebie oraz na właściwości reologiczne i strukturalne układów dyspersyjnych. Powierzchnia ciała stałego jest niejednorodna i prawdopodobnie także niejednorodna jest warstewka adsorpcyjna SPC. Ważnym problemem badawczym jest wyjaśnienie budowy oraz właściwości warstewek adsorpcyjnych zależnych od rodzaju środowiska rozpraszającego [9, 10]. W wielu wypadkach warstewki te są solwatowane przez cząsteczki rozpuszczalnika, w wyniku czego zmienia się energia oddziaływania międzycząsteczkowego, prowadząca do zmiany stabilności układu dyspersyjnego. W celu wyjaśnienia stabilizującego działania wielocząsteczkowego SPC, do opisu tego zjawiska wprowadziliśmy czynniki steryczne, uwzględniające fakt, że opór zbliżania się do siebie cząstek z warstwami adsorpcyjnymi jest wynikiem zmniejszania ich ruchliwości [11–16].

Złożoność procesów towarzyszących dyspergowaniu cząstek polimeru w fazie ciekłej oraz adsorpcji SPC na ich powierzchniach spowodowały, że nie ma dotychczas ścisłej teorii otrzymania, stabilizacji i formowania błon z materiałów dyspersyjnych typu liofobowego. Dyspersyjne układy liofobowe to układy, w których powierzchnie cząstek są w niewielkim stopniu zwilżane przez środowisko dyspersyjne. Pokonanie tego zjawiska jest niezbędnym warunkiem wytworzenia stabilnego materiału.

Z plastizoli poli(chlorku winylu) (PVC) techniką nanoszenia zanurzeniowego lub na walcach i żelowania w temp. 160–180 °C otrzymuje się powłoki ochronne. Lepkość plastizoli PVC można zmniejszyć wprowadzając organiczny rozcieńczalnik. W ten sposób otrzymuje się materiał, który można nanosić techniką hydrodynamiczną. Zazwyczaj z plastizoli uzyskuje się powłoki określane jako grube (>50 μm). W ten sposób m.in. zabezpiecza się przed korozją stalowe blachy dachowe oraz otrzymuje się wodoodporne tkaniny.

Prowadzone są badania nad określeniem odporności PVC na promieniowanie radiacyjne, nad modyfikacją PVC żywicami epoksydowymi oraz otrzymywaniem środków powierzchniowo czynnych z grupy polioksyetylenowanych estrów kwasów tłuszczowych, stosowanych między innymi do stabilizacji wodnych układów dyspersyjnych polimerów [17–19]. Interesujące są też badania nad otrzymywaniem innych niż PVC wodnych dyspersji polimerowych, np. jonomerycznych dyspersji poliuretanowych [20, 21].

W Katedrze Chemii i Technologii Polimerów ATR od wielu lat prowadzone są badania nad opracowaniem stabilnych wodnych dyspersji poli(chlorku winylu), przeznaczonych na powłoki ochronne. Stwierdziliśmy m.in., że dodatek organicznego rozcieńczalnika powoduje zmniejszenie wymiarów cząstek plastizolu PVC poprawiając w ten sposób stabilność sedymentacyjną układu dyspersyjnego [22–25].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu rodzaju stabilizatora i zagęszczacza oraz niewielkiej ilości organicznych rozcieńczalników i rozpuszczalnika na

trwałość wodnych dyspersji plastizolu PVC. Stabilizatorami były anionowe i niejonowe środki powierzchniowo czynne, a zagęszczaczem — wodorozcieńczalne oligomery poliuretanowe (PUR). Badania miały na celu wytypowanie efektywnych stabilizatorów lub kompozycji stabilizującej oraz ustalenie zależności pomiędzy wydajnością dyspergowania plastizolu PVC w wodzie a parametrami opisującymi trwałość i właściwości układu dyspersyjnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do przygotowania plastizolu użyto emulsyjnego poli(chlorku winylu) typu E-68 Pmbs o liczbie $K = 69,5$, produkcji ZCh Dwory w Oświęcimiu. Plastyfikatorami były: ftalan dibutyłowy, ftalan di(2-etyloheksyłowy) i sebacynian dibutyłowy, produkcji firmy, odpowiednio, ZTS Boryszew w Sochaczewie, Rhone-Poulenc i Fluka AG-Busch SA.

Do dyspersji dodawano organiczne rozcieńczalniki: ksylen, octan *n*-butylu, butanol, a jako rozpuszczalnik stosowano cykloheksanon (wszystkie cz.d.a.), produkcji POCh w Gliwicach. W tabeli 1 przedstawiono pochodzące z literatury i sprawdzone doświadczalnie podstawowe ich właściwości fizykochemiczne oraz obliczone wartości parametru rozpuszczalności Hildebranda, refrakcji molowej i momentu dipolowego [13, 15].

Do stabilizacji wodnej dyspersji plastizolu PVC zastosowano niejonowe i anionowe środki powierzchniowo czynne o różnej liczbie etoksyłowania, produkcji ZCh Rokita SA w Brzegu Dolnym. Charakterystykę oraz podstawowe ich właściwości w roztworach wodnych przedstawiono w tabeli 2. Są to wartości obliczone i wyznaczone metodami: tensjometryczną, wiskozymetryczną i konduktometryczną.

Do stabilizacji układu dyspersyjnego stosowano również wodorozcieńczalne oligomery poliuretanowe (PUR) produkcji firmy Münzing Chemie GmbH.

T a b e l a 1. Właściwości użytych materiałów

T a b l e 1. Properties of the materials used

| Składnik układu dyspersyjnego | Przyjęte oznaczenie | Masa molowa g/mol | Gęstość d g/cm ³ | Objętość molowa V_m cm ³ /mol | Współczynnik załamania światła n^{20} | Parametr Hildebranda, (J/m ³) ^{0,5} ·10 ⁻³ | Refrakcja molowa R cm ³ /mol | Moment dipolowy D |
|-------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------------------|--|---|--|---|---------------------|
| Poli(chlorek winylu) | PVC | — | — | — | — | 20,54 | — | 1,61–1,68 |
| Ftalan dibutyłowy | DBP | 278,35 | 1,043 | 267,4 | 1,492 | 20,12 | 77,12 | 0,912 |
| Ftalan di(2-etyloheksyłowy) | DOP | 390,56 | 0,986 | 398,1 | 1,484 | 16,91 | 114,42 | 0,588 |
| Sebacynian dibutyłowy | DBS | 314,47 | 0,932 | 337,4 | 1,440 | 19,69 | 57,63 | 0,927 |
| Ksylen | — | 106,17 | 0,876 | 121,2 | 1,493 | 18,83 | 32,13 | 0,00 |
| Octan dibutyłu | — | 116,16 | 0,871 | 132,7 | 1,392 | 17,98 | 31,60 | 1,83 |
| Alkohol butyłowy | — | 74,12 | 0,810 | 92,0 | 1,399 | 23,11 | 22,15 | 1,63 |
| Cykloheksanon | — | 98,14 | 0,947 | 104,2 | 1,452 | 19,90 | 27,80 | 2,90 |
| Woda | — | 17,99 | 1,000 | 17,0 | 1,333 | 50,08 | 3,71 | 1,84 |

Tabela 2. Środki powierzchniowo czynne użyte do badań oraz ich niektóre właściwości⁾ w roztworach wodnych
Table 2. Surfactants used in tests and some of their properties in aqueous solutions

| SPC — nazwa chemiczna, wzór i nazwa handlowa | Liczba etoksylova | Masa molowa g/mol | δ (J/m ³) ^{0,5} 10 ⁻³ | HLB | $C_{CMC} \cdot 10^7$ mol/cm ³ | $G \cdot 10^6$ mN·m·cm ³ /mol | GLL cm ³ /g | k | λ_0 mS·m ² ·g ⁻¹ | b |
|--|-------------------|-------------------|--|------|--|--|------------------------|-------|--|------|
| Oksyetylenowany alkohol laurylowy C ₁₃ H ₂₇ O(CH ₂ CH ₂ O) ₄ H (Rokanol L-4) | 4 | 376 | 15,62 | 9,4 | 4,0 | 59,3 | 1,45 | 0,34 | 130,8 | 0,78 |
| Oksyetylenowany gliceryd pochodzenia roślinnego (C ₁₇ H ₃₃ COO) ₃ (CH ₂ CH ₂ O) ₂₆ (CH ₂ CHCH ₂) (Rokacet R-26) | 26 | 2028 | 17,76 | 11,2 | 4,0 | 68,1 | 0,09 | 10,12 | 2,8 | 2,11 |
| Addukt tlenku etylenu do nanylofenolu C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (CH ₂ CH ₂ O) ₇ H (Rokafenol N-7) | 7 | 540 | 15,62 | 12,2 | 1,7 | 20,1 | 0,42 | -1,38 | 26,3 | 0,34 |
| Oksyetylenowany etanoloamid C ₁₉ H ₃₉ CONH(CH ₂ CH ₂ O) ₁₇ H (Rokamid MT-17) | 17 | 1059 | 14,55 | 14,1 | 0,9 | 31,4 | 0,31 | -1,16 | 44,7 | 0,11 |
| Kwas alkilbenzenosulfonowy C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₆ SO ₃ H (ABS) | — | 332 | 18,40 | 4,9 | 0,31 | 12,0 | 0,11 | 9,63 | 66,8 | 2,61 |

⁾ δ — parametr rozpuszczalności Hildebranda, HLB — stała równowagi hydrofilowo-lipofilowej, C_{CMC} — krytyczne stężenie tworzenia miceli, G — aktywność powierzchniowa, GLL — graniczna liczba lepkościowa, k — stała oddziaływania Hallera, λ_0 — graniczne przewodnictwo równoważnikowe, b — stała równania Kohlrauscha-Onsagera.

Sposób wykonania plastizolu PVC

Plastizol przygotowywano mieszając mechanicznie w moździerz 100 g proszku PVC-E ze 120 g plastyfikatora, w ciągu 8 h. Następnie odpowietrzano go pod zmniejszonym ciśnieniem (6,5 Pa, temp. 22 °C) w ciągu 72 h. Do badań stosowano próbki po upływie 48 h od chwili zakończenia odpowietrzania. Otrzymany produkt był jednorodny, homogeniczny, bez aglomeratów ziaren polimeru.

Sposób wykonania wodnej dyspersji plastizolu PVC

Do homogenizatora laboratoryjnego typu IKA-Ultra-Turax T25 z mieszadłem typu IKA-S25N-18G odważano 10 g plastizolu PVC. Następnie dodawano 50 cm³ wody destylowanej z rozpuszczonym SPC. Badane kompozycje zawierały 2,5 % mas. środka powierzchniowo czynnego w wodzie w stosunku do ilości plastizolu w próbce. W badaniach, w których określano wpływ rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika dodawano go w ilości 1, 2 lub 5 cm³, natomiast w ocenie wpływu zagęszczacza PUR wprowadzano go w ilości 17,5 lub 20 % mas. w stosunku do ilości plastizolu. Następnie całość dyspergowano w ciągu 25 min.

Metodyka badań

Badania środków powierzchniowo czynnych

Parametr rozpuszczalności Hildebranda (δ) obliczano na podstawie danych zawartych w tabelach przedstawionych w monografii [15]. Wartości stałej równowagi hydrofilowo-lipofilowej (HLB) obliczano wg wzoru podanego w pracach [2, 13]. Krytyczne stężenie tworzenia miceli (C_{CMC}) wyznaczano metodą doświadczalną

na podstawie zależności napięcia powierzchniowego od stężenia SPC w wodzie; napięcie to mierzono za pomocą wagi torsyjnej Du Nouya. Wykreślonej graficznie minimalnej wartości napięcia powierzchniowego odpowiada wartość C_{CMC} [15, 26]. Aktywność powierzchniową G obliczano na podstawie wzoru Rebindera podanego w pracach [27, 28]. Graniczną liczbę lepkościową GLL_{spc} określano na podstawie pomiarów lepkości wykonywanych za pomocą kapilarnego wiskozymetru Ubbelohde'a. Obliczenia wykonywano z wykorzystaniem równania Hallera [29]. Właściwości elektrochemiczne wodnych roztworów określano z badań konduktometrycznych, na podstawie których obliczano ich przewodnictwo równoważnikowe (λ_r), a korzystając z równania Kohlrauscha-Onsagera wyznaczano wartość graniczną przewodnictwa równoważnikowego (λ_0) oraz stałą b [30]. Procentową zawartość SPC obliczano ze stosunku masy pozostałej po wysuszeniu próbki SPC na szalce Petriego w temp. 100 °C w ciągu 48 h do odważonej masy SPC.

Badania innych składników dyspersji

Parametr rozpuszczalności Hildebranda PVC, plastyfikatorów, rozcieńczalników i rozpuszczalnika obliczano za pomocą danych zawartych w monografii [15]. Z kolei współczynnik mieszalności (β) pomiędzy składnikami układu dyspersyjnego określano z uwzględnieniem parametrów rozpuszczalności Hildebranda poszczególnych związków wg poniższego wzoru [15]:

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

gdzie: δ_1 i δ_2 — parametry rozpuszczalności Hildebranda [J/m³]^{0,5}10⁻³ poszczególnych składników układu dyspersyjnego.

Wartość refrakcji molowej poszczególnych składników dyspersji obliczano na podstawie wzoru Lorentza-Lentza [15, 27].

Badanie dyspersji

Wodne dyspersje plastizolu PVC poddawano badaniom sedymentacyjnym, wiskozymetrycznym i tensometrycznym. Pomiar sedymentacyjny wykonywano w cylindrach sedymentacyjnych pojemności 50 cm³ [27]. Pozwoliły one na wyznaczenie tzw. wydajności dyspergowania (W_d) [25, 27]. Graniczną liczbę lepkościową dyspersji (GLL_{dysp}) wyznaczano metodą pomiaru lepkości stabilnej części fazy dyspersji plastizolu PVC za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a. Metoda pomiaru lepkości układów emulsyjnych i dyspersyjnych z zastosowaniem wiskozymetrów jest opisana w monografii Shermana [16]. Na podstawie danych wiskozymetrycznych obliczano graniczną liczbę lepkościową i stałą Hugginsa określającą wartość oddziaływań powierzchni cząstek plastizolu PVC ze środowiskiem wodnym [15, 26]. Napięcie powierzchniowe części stabilnej fazy rozproszonej po 14 dobach sedymentacji mierzono na wadze torsyjnej du Nouya. Także po 14 dobach wyznaczano wartości przewodnictwa równoważnikowego (Λ_r) [15, 25, 30].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 3 zamieszczono obliczone wartości współczynników mieszalności układów polimer—plastyfikator, polimer—rozcieńczalnik, polimer—rozpuszczalnik, a także plastyfikator—rozcieńczalnik lub rozpuszczalnik, polimer—woda, plastyfikator—woda oraz rozpuszczalnik lub rozpuszczalnik—woda. Z tabeli 1 wynika, że użyte przez nas plastyfikatory PVC różnią się wartością parametru rozpuszczalności. Składniki o podobnych wartościach tego parametru powinny tworzyć układy o największej homogeniczności. Na tej podstawie można wnioskować, że spośród użytych rozcieńczalników i rozpuszczalnika najtrwalsze układy dyspersyjne po-

winno otrzymać się wówczas, gdy wartość współczynnika mieszalności jest najmniejsza. Dotyczy to plastizolu PVC z DOP w kompozycji z butanolem, octanem *n*-butylu lub ksylenem. Z kolei plastizol PVC z DBS powinien tworzyć homogeniczne układy, czyli trwałe dyspersje, z cykloheksanonem, ksylenem i octanem *n*-butylu. Plastizol PVC z DBP najlepiej współdziała z cykloheksanonem i ksylenem, a więc prawdopodobnie będzie tworzył wodne dyspersje o mniejszej trwałości niż plastizol PVC z DOP. Natomiast w wypadku wody współczynnik mieszalności jest duży, co świadczy o braku możliwości tworzenia układów homogenicznych. Oznacza to, że woda jest typowym środowiskiem rozpraszającym. Można przypuszczać, że wodne dyspersje plastizoli PVC o dużej stabilności będą tworzyły te kompozycje, w których współczynnik mieszalności przybiera wartości najmniejsze lub największe, wymaga to jednak doświadczalnego sprawdzenia.

Wartości refrakcji poszczególnych składników układu dyspersyjnego (tabela 1) wskazują na dużą polarność DOP, średnią DBP, a najmniejszą DBS. Z tych danych wynika, że w układach plastizolowych zawierających DOP ziarna polimeru będą w największym stopniu solwatowane. Użyte przez nas rozcieńczalniki i rozpuszczalniki wykazują natomiast mniejszą wartość refrakcji niż plastyfikatory, co oznacza, że będą one w mniejszym stopniu oddziaływały z PVC. Stwierdzenia, do jakich można dojść na podstawie analizy wartości refrakcji są jakościowo odmienne od tych, jakie otrzymano na podstawie analizy wartości parametru rozpuszczalności.

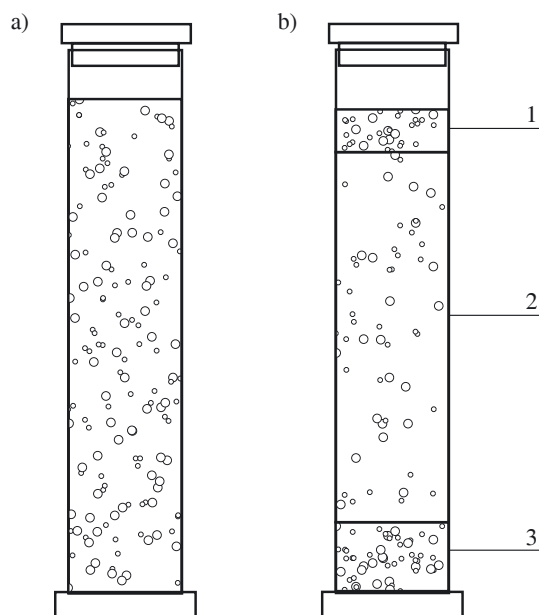
Wodne dyspersje plastizolu PVC stabilizowane różnymi środkami powierzchniowo czynnymi poddawano badaniom sedymentacyjnym. Stopniowa destabilizacja wodnego układu dyspersyjnego plastizolu PVC w procesie długotrwałej ekspozycji sedymentacyjnej może być spowodowana obecnością drobnych cząstek lub flokuł, które będą centrami aktywnymi powolnej koagulacji.

Na rysunku 1 przedstawiono schemat procesu sedymentacyjnego wodnej dyspersji plastizolu PVC bezpośrednio po przygotowaniu i po 14 dobach sedymentacji,

T a b e l a 3. Współczynnik mieszalności w dwuskładnikowych układach substancji użytych do sporządzania wodnej dyspersji plastizolu PVC

T a b l e 3. Miscibility coefficients of binary systems of the components used for preparation of aqueous dispersion of PVC plastisol

| Składniki układu dyspersyjnego | Współczynnik mieszalności β ($J/m^3, 0,5 \cdot 10^{-3}$) | Składniki układu dyspersyjnego | Współczynnik mieszalności β ($J/m^3, 0,5 \cdot 10^{-3}$) | Składniki układu dyspersyjnego | Współczynnik mieszalności β ($J/m^3, 0,5 \cdot 10^{-3}$) |
|--------------------------------|--|--------------------------------|--|--------------------------------|--|
| PVC-DBP | 4,17 | DBP—octan butylu | 9,03 | PVC—woda | 45,67 |
| PVC—DOP | 11,66 | DOP—octan butylu | 6,10 | DBP—woda | 45,86 |
| PVC—DBS | 5,86 | DBS—octan butylu | 8,03 | DOP—woda | 47,14 |
| PVC—ksylen | 8,07 | DBP—butanol | 11,24 | DBS—woda | 46,05 |
| PVC—octan butylu | 9,95 | DOP—butanol | 15,66 | ksylen—woda | 46,25 |
| PVC—butanol | 10,44 | DBS—butanol | 11,98 | octan butylu—woda | 46,74 |
| PVC—cykloheksanon | 5,41 | DBP—cykloheksanon | 3,60 | butanol—woda | 44,45 |
| DBP—ksylen | 6,89 | DOP—cykloheksanon | 10,34 | cykloheksanon—woda | 45,99 |
| DOP—ksylen | 8,43 | DBS—cykloheksanon | 2,25 | | |
| DBS—ksylen | 5,52 | | | | |



Rys. 1. Schemat procesu sedymentacyjnego wodnych dyspersji plastizolu PVC w cylindrach sedymentacyjnych: a — wodna dyspersja plastizolu PVC tuż po przygotowaniu, b — wodna dyspersja plastizolu PVC po 14 dniach ekspozycji: 1 — warstwa powierzchniowa plastizolu PVC, 2 — faza dyspersyjna rozproszonych cząstek plastizolu PVC, 3 — osad plastizolu PVC

Fig. 1. Scheme of sedimentation process of aqueous dispersion of PVC plastisol in sedimentation cylinders: a — aqueous dispersion of PVC plastisol just after preparation, b — aqueous dispersion of PVC plastisol after 14 days exposure. 1 — surface layer of PVC plastisol, 2 — disperse phase of PVC plastisol particles, 3 — PVC plastisol sediment

gdy został ustalony stan równowagi sedymentacyjnej. Badania sedymentacyjne wykazały, że stanowi temu odpowiada rozdział układu dyspersyjnego na trzy warstwy. Warstwę górną stanowi spieniony plastizol PVC, warstwa środkowa jest właściwą fazą dyspersyjną rozproszonych w wodzie cząstek plastizolu PVC z warstewkami adsorpcyjnymi środka powierzchniowo czynnego, a warstwa dolna to jednorodny, homogeniczny osad plastizolu PVC. Jest to osad nieodwracalny, z którego nie można przez intensywne wytrząsanie powtórnie otrzymać układu dyspersyjnego. Analizie była poddana wodna faza dyspersyjna (warstwa środkowa).

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań trwałości wodnych dyspersji plastizolu PVC stabilizowanych różnego rodzaju zagęszczaczami PUR oraz kompozycją składającą się z zagęszczacza i środka powierzchniowo czynnego. Można zauważyć, że lepiej stabilizują zagęszczacze o mniejszej masie molowej. Tworzą one bardziej stabilne układy, które trudniej ulegają sedymentacji. Najmniejszą wydajność dyspergowania uzyskano w wypadku kompozycji zagęszczacza PUR z kwasem alkilobenzenosulfonowym (ABS). Układ ten charakteryzuje się największą wartością przewodnictwa równoważni-

kowego. Oznacza to, że układy te zawierają dużą liczbę jonów niezwiązanych z PVC.

Ujemna wartość stałej Hugginsa wskazuje na oddziaływanie hydrofobowe między polimerem a rozpuszczalnikiem. W tych układach zdyspergowane cząstki plastizolu są duże, o czym świadczy znaczna wartość G_{LL} .

Na podstawie wyników badań części stabilnej fazy dyspersji plastizolu PVC stwierdzono, że można ustalić oddzielnie zależności maksymalnej wartości wydajności dyspergowania (W_d), granicznej liczby lepkościowej (G_{LL}), przewodnictwa równoważnikowego (Λ_r) i stałej oddziaływania Hugginsa (k_H) od stężenia wprowadzanego do dyspersji rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. Omawiane zależności można zapisać w postaci ogólnej funkcji jako:

$$W_d, G_{LL}, k_H, \Lambda_r = f(c_{nr}) \quad (2)$$

gdzie: c_{nr} — liczba moli rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika w dyspersji.

Stwierdziliśmy doświadczalnie, że odpowiednie zależności mają charakter liniowy typu przedstawionego równaniami (3)—(6).

$$W_d = a_{W_d} \cdot c_{nr} + b_{W_d} \quad (3)$$

$$G_{LL} = a_{G_{LL}} \cdot c_{nr} + b_{G_{LL}} \quad (4)$$

$$k_H = a_{k_H} \cdot c_{nr} + b_{k_H} \quad (5)$$

$$\Lambda_r = a_{\Lambda} \cdot c_{nr} + b_{\Lambda_r} \quad (6)$$

Wartości stałych występujących w równaniach w wypadku wodnych dyspersji plastizolu PVC-DOP stabilizowanych kompozycjami różnych zagęszczaczy PUR z organicznym rozcieńczalnikiem lub rozpuszczalnikiem (bez udziału SPC) podaje tabela 5. W tabelach 6—8 podane są wartości stałych występujących w równaniach (3)—(6) w wypadku wodnych dyspersji plastizolu PVC z użytymi przez nas plastyfikatorami (odpowiednio DOP, DBP, DBS). Układy te stabilizowane są kompozycjami różnych SPC (2,5 % mas.) z zagęszczaczem PUR 8050 oraz różnymi rozcieńczalnikami lub rozpuszczalnikiem organicznym.

W tabeli 5 przedstawiono wyniki badań stabilności wodnych dyspersji plastizolu PVC-DOP z dodatkiem zagęszczaczy PUR różniących się między sobą masą molową. Na podstawie tych danych można również zauważyć, jak uprzednio na podstawie tabeli 4, że wydajność dyspergowania jest duża w wypadku stosowania zagęszczacza o małej wartości G_{LL} . Oznacza to, że łatwiej jest stabilizować układy z mniejszymi cząstkami plastizolu PVC. Dyspersje, w których wydajność dyspergowania jest większa wykazują mniejszą wartość przewodnictwa równoważnikowego. Lepszą stabilność wykazują więc układy niezawierające związków o charakterze jonowym zdolnych do tworzenia siatek wiązań wewnętrznych. Ich nadmiar powoduje zazwyczaj destabilizację uporządkowanej, stabilnej struktury dyspersji

T a b e l a 4. Właściwości 1-proc. wodnych roztworów wodorozcieńczalnych oligomerów poliuretanowych (zagęszczaczy) oraz stabilnej części fazy rozproszonej plastizolu PVC-DOP (A) zawierającej zagęszczacz lub kompozycję zagęszczacza ze środkiem powierzchniowo czynnym

T a b l e 4. Properties of aqueous (1 wt. %) solutions of waterborne polyurethane oligomers (concentrators) and stable part of disperse phase of PVC-DOP (A) plastisol containing concentrator or the composition of a concentrator with a surfactant

| Kompozycja stabilizująca | Oznaczona właściwość roztworu lub fazy rozproszonej ^{*)} | Zagęszczacz | | | | |
|---|---|-------------|---------|---------|---------|---------|
| | | PUR 8050 | PUR 40 | PUR 45 | PUR 50 | PUR 60 |
| Roztwór PUR | δ , mN/m | 55,5 | 53,0 | 54,5 | 57,0 | 56,5 |
| | Λ_r , $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ | 4,0 | 4,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 |
| | Λ_0 , $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ | 4,7 | 4,3 | 4,9 | 4,7 | 4,6 |
| | $\alpha = \Lambda_r/\Lambda_0 \cdot 10^3$ | 8,51 | 9,3 | 40,81 | 42,55 | 43,47 |
| | GLL , cm^3/g | 0,0025 | 0,0031 | 0,0028 | 0,0036 | 0,0038 |
| | k_H | -0,0021 | -0,0040 | -0,0095 | -0,0095 | -0,0125 |
| A + 20 % mas. PUR | Z_w , g/cm^3 | 0,039 | 0,045 | 0,051 | 0,048 | 0,023 |
| | W_d , % mas. | 18,9 | 22,5 | 25,1 | 23,8 | 17,4 |
| | Λ_r , $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ | 2,11 | 2,18 | 2,23 | 2,19 | 1,87 |
| | GLL , cm^3/g | 0,19 | 0,18 | 0,11 | 0,11 | 0,07 |
| | k_H | -0,036 | -0,045 | -0,046 | -0,039 | -0,025 |
| A + 2,5 % mas. Rokanolu L-4 i 17,5 % mas. PUR | Z_w , g/cm^3 | 0,036 | 0,062 | 0,072 | 0,047 | 0,022 |
| | W_d , % mas. | 17,7 | 33,1 | 35,6 | 23,4 | 11,3 |
| | Λ_r , $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ | 2,58 | 3,03 | 3,42 | 2,20 | 4,77 |
| | GLL , cm^3/g | 0,82 | 0,22 | 0,21 | 0,80 | 0,23 |
| | k_H | -0,037 | -0,032 | -0,029 | 0,018 | 0,13 |
| A + 2,5 % mas. Rokafenolu N-705 i 17,5 % mas. PUR | Z_w , g/cm^3 | 0,066 | 0,053 | 0,062 | 0,044 | 0,026 |
| | W_d , % mas. | 33,0 | 26,4 | 32,8 | 21,6 | 12,7 |
| | Λ_r , $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ | 2,42 | 2,37 | 3,57 | 2,24 | 3,82 |
| | GLL , cm^3/g | 0,36 | 0,27 | 0,36 | 0,19 | 0,53 |
| | k_H | -0,014 | -0,013 | -0,080 | -0,062 | -0,079 |
| A + 2,5 % mas. Rokacetu R-26 i 17,5 % mas. PUR | Z_w , g/cm^3 | 0,045 | 0,060 | 0,040 | 0,032 | 0,019 |
| | W_d , % mas. | 23,5 | 29,8 | 18,7 | 14,9 | 9,59 |
| | Λ_r , $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ | 2,67 | 2,56 | 2,44 | 1,78 | 1,83 |
| | GLL , cm^3/g | 0,26 | 0,24 | 0,33 | 0,11 | 0,18 |
| | k_H | 0,70 | 0,38 | 0,22 | 0,63 | 0,19 |
| A + 2,5 % mas. Rokamidu MT-17 i 17,5 % mas. PUR | Z_w , g/cm^3 | 0,043 | 0,056 | 0,061 | 0,038 | 0,017 |
| | W_d , % mas. | 22,4 | 27,8 | 32,0 | 19,0 | 7,9 |
| | Λ_r , $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ | 2,28 | 2,69 | 2,63 | 1,76 | 1,24 |
| | GLL , cm^3/g | 0,37 | 0,46 | 0,35 | 0,24 | 0,29 |
| | k_H | 0,45 | 0,49 | 0,38 | 0,60 | 0,18 |
| A + 2,5 % mas. ABS i 17,5 % mas. PUR | Z_w , g/cm^3 | 0,025 | 0,035 | 0,033 | 0,020 | 0,012 |
| | W_d , % mas. | 12,4 | 17,2 | 16,5 | 10,7 | 6,3 |
| | Λ_r , $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ | 918,5 | 676,7 | 746,3 | 398,9 | 445,7 |
| | GLL , cm^3/g | 0,70 | 0,52 | 0,47 | 0,25 | 0,12 |
| | k_H | -0,65 | -0,52 | -0,71 | -0,70 | -0,58 |

^{*)} δ — napięcie powierzchniowe, Λ_r — przewodnictwo równoważnikowe, Λ_0 — przewodnictwo graniczne, GLL — graniczna liczba lepkościowa, k_H — stała Hugginsa, Z_w — zawartość plastizolu PVC w stabilnej części fazy dyspersyjnej, W_d — wydajność dyspergowania plastizolu PVC.

plastizolu PVC. Duża wartość stałej Hugginsa również wpływa korzystnie na wydajność dyspergowania. Lepszej stabilizacji ulegają układy liofilowe, w których powierzchnia cząstek plastizolu jest dobrze zwilżana przez środowisko dyspersyjne.

Powyższe wnioski odnoszące się do układów z plastyfikatorem DOB stabilizowanych tylko zagęszczaczem PUR mają również zastosowanie w wypadku wodnych dyspersji plastizolu PVC z DOP, DBP i DBS stabilizowanych różnymi SPC z zagęszczaczami PUR oraz dodatkami rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika. Otrzymane

przez nas wyniki badań przedstawiono w tabelach 6—8. Jednak w tym wypadku opisane powyżej reguły odnoszące się do układów z tabeli 5 mają mniejsze odzwierciedlenie w wynikach, można bowiem zaobserwować większe od nich odstępstwa. Jest to prawdopodobnie spowodowane tym, że układy z dodatkiem różnych SPC, zagęszczaczy PUR i rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika zawierają więcej składników mogących wpływać na ich stabilność. Przebiegające w nich procesy, które np. prowadzą do tworzenia struktur wewnętrznych w dyspersji, mają bardziej skomplikowany prze-

T a b e l a 5. Wartości stałych w równaniach (3)—(6) dotyczących wodnych dyspersji plastizolu PVC-DOP stabilizowanych kompozycją zagęszczacza (20 % mas.) i rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika organicznego (% mas. w stosunku do ilości plastizolu)

T a b l e 5. Values of the constants in the equations (3)—(6) concerning aqueous dispersions of PVC-DOP plastisols stabilized with a composition of concentrator (20 wt. %) and diluent or organic solvent (wt. % in relation to plastisol amount)

| Zagęszczacz | Rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik | W_d , % mas. | | Λ_0 , $\mu\text{S} \cdot \text{dm}^2/\text{g}$ | | GLL | | k_H | |
|-------------|-----------------------------------|----------------|-----------|--|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | a_{W_d} | c_{W_d} | a_Λ | c_Λ | a_{GLL} | c_{GLL} | a_{k_H} | a_{k_H} |
| PUR 8050 | ksylen | 810,05 | 7,48 | -507,39 | 37,77 | -6,62 | 0,39 | 990,93 | -7,1 |
| | octan <i>n</i> -butylu | -807,64 | 70,63 | 179,76 | 6,61 | 0,4 | 0,07 | 189,18 | 5,43 |
| | butanol | 31,65 | 13,39 | -144,54 | 38,41 | -9,05 | 0,66 | 341,49 | -1,86 |
| | cykloheksanon | 357,04 | 9,48 | -605,69 | 49,65 | -8,71 | 0,55 | 1322,8 | -10,41 |
| PUR 40 | ksylen | 521,83 | 11,78 | -402,24 | 35,92 | -6,18 | 0,37 | 583,35 | -2,22 |
| | octan <i>n</i> -butylu | 1514,1 | 21,65 | -335,59 | 16,7 | -4,19 | 0,18 | 1594,8 | -10,66 |
| | butanol | -398,79 | 32,61 | 1045 | 2,82 | 7,02 | 0,12 | 43,41 | 3,77 |
| | cykloheksanon | 496,5 | 9,47 | -412,2 | 31,44 | -6,41 | 0,44 | 1,51 | 5,99 |
| PUR 45 | ksylen | 962,77 | 6,53 | -62,22 | 13,9 | -2,88 | 0,24 | -92,99 | 7,54 |
| | octan <i>n</i> -butylu | -161,54 | 13,82 | 707,93 | 41,38 | -3,67 | 0,36 | 1795,1 | -10,67 |
| | butanol | -437,13 | 39,36 | 687,89 | 9,06 | 5,94 | 0,15 | 40,77 | 0,95 |
| | cykloheksanon | -324,86 | 28,25 | 703,71 | 17,18 | -4,86 | 0,49 | -4,56 | 2,57 |
| PUR 50 | octan <i>n</i> -butylu | -273,32 | 23,01 | 569,69 | 17,55 | -1,05 | 0,25 | 227,77 | 0,82 |
| PUR 60 | butanol | 0,0539 | 47,0 | 36,697 | 2,8 | 5,66 | -0,12 | -44,47 | 3,61 |

T a b e l a 6. Wartości stałych w równaniach (3)—(6) dotyczących wodnych dyspersji plastizolu PVC-DOP stabilizowanych kompozycją SPC (2,5 % mas.), zagęszczaczem PUR 8050 (20 % mas.) i rozcieńczalnikiem lub rozpuszczalnikiem organicznym (% mas. w stosunku do ilości plastizolu)

T a b l e 6. Values of the constants in the equations (3)—(6) concerning aqueous dispersions of PVC-DOP plastisols stabilized with a composition of SPC (2.5 wt. %), PUR 8050 concentrator (20 wt. %) and diluent or organic solvent (wt. % in relation to plastisol amount)

| SPC | Rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik | W_d , % mas. | | GLL | | k_H | |
|---------------|-----------------------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | a_{W_d} | c_{W_d} | a_{GLL} | c_{GLL} | a_{k_H} | a_{k_H} |
| Rokanol L-4 | ksylen | 664,92 | 36,73 | -3,39 | 0,22 | 94,27 | 1,46 |
| | octan <i>n</i> -butylu | 1275,2 | 15,62 | -5,11 | 0,27 | 97,17 | 0,53 |
| | butanol | -131,98 | 12,88 | 11,69 | 0,25 | -166,27 | 13,35 |
| | cykloheksanon | -1729,2 | 42,2 | 29,9 | -0,06 | -346,88 | 7,73 |
| Rokacet R-26 | ksylen | -63,16 | 6,99 | 12 | 0,21 | -682,11 | 17,34 |
| | butanol | 189,07 | 4,59 | -1,63 | 0,53 | -341,38 | 20,5 |
| | cykloheksanon | 18,86 | 7,29 | -2,73 | 0,34 | 394,66 | 3,29 |
| Rokafenol N-7 | ksylen | 594,86 | 30,46 | -271,11 | 19,26 | -48937 | 2041,1 |
| | octan <i>n</i> -butylu | 737,85 | 28,72 | -251,29 | 17,3 | 58,96 | 5,71 |
| | butanol | -26,35 | 6,57 | 9,86 | 0,36 | -336,49 | 22,46 |
| | cykloheksanon | 582,01 | 2,92 | -3,68 | 0,37 | -477,04 | 27,78 |
| Rokamid MT-17 | ksylen | -97,42 | 17,92 | -0,09 | 0,05 | 114,17 | 597,94 |
| | octan <i>n</i> -butylu | 404,55 | 13,51 | -6,06 | 0,35 | 42,61 | 9,49 |
| | butanol | -95,64 | 12,12 | 11,91 | 0,12 | -474,48 | 28,03 |
| | cykloheksanon | 106,84 | 6,94 | -2,14 | 0,39 | -282,7 | 30,6 |
| ABS | ksylen | 175,81 | 5,88 | -7,8 | 0,75 | -7,61 | 1,15 |
| | octan <i>n</i> -butylu | -25,01 | 8,67 | 4,18 | 0,57 | -23,87 | 2,18 |
| | butanol | -59,85 | 9,08 | 7,52 | 0,88 | 8,78 | 0,06 |
| | cykloheksanon | -59,06 | 9,21 | 5,3 | 0,56 | 5,08 | 1 |

bieg i mogą wpływać na wartość wydajności dyspergowania, graniczną liczbę lepkościową oraz stałą Hugginsa. Ogólnie biorąc, można jednak zaobserwować korzystny wpływ rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika na stabilność. Zwłaszcza wyraźnie poprawia właściwości dodatek ksylenu (rozpuszczalnika o dużej wartości refrakcji molowej), choć układy uzyskiwane z jego dodat-

kiem charakteryzuje mała wydajność dyspergowania. Można więc stwierdzić, że na ogół dodatek rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika o dużej polarności wpływa korzystnie na uzyskiwanie z dużą wydajnością stabilnych, wodnych dyspersji plastizolu PVC.

W wodnej dyspersji plastizolu PVC, oprócz zjawisk powodujących zwiększenie trwałości układu dyspersyj-

T a b e l a 7. Wartości stałych w równaniach (3)—(6) dotyczących wodnych dyspersji plastizolu PVC-DBP stabilizowanych kompozycją SPC (2,5 % mas.), zagęszczaczem PUR 8050 (20 % mas.) i rozcieńczalnikiem lub rozpuszczalnikiem organicznym (% mas. w stosunku do ilości plastizolu)

T a b l e 7. Values of the constants in the equations (3)—(6) concerning aqueous dispersions of PVC-DBP plastisols stabilized with a composition of SPC (2.5 wt. %), PUR 8050 concentrator (20 wt. %) and diluent or organic solvent (wt. % in relation to plastisol amount)

| SPC | Rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik | W_d , % mas. | | GLL | | k_H | |
|---------------|--------------------------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | a_{W_d} | c_{W_d} | a_{GLL} | c_{GLL} | a_{k_H} | c_{k_H} |
| Rokacet R-26 | ksylen | -55,7 | 17,93 | -0,66 | 0,16 | 837,1 | 20,58 |
| | octan <i>n</i> -butylu | 100,55 | 9,66 | -2,57 | 0,14 | 26 554 | -75,28 |
| | butanol | -424,64 | 29,9 | 1,42 | 0,06 | -46 568 | 2752,3 |
| Rokafenol N-7 | ksylen | -279,13 | 26,31 | -238,88 | 9,95 | 34 263 | -417,97 |
| | octan <i>n</i> -butylu | 422,19 | 9,44 | -17,43 | 0,65 | -94 407 | 5019,7 |
| | butanol | -431,72 | 25,47 | 22,45 | -0,19 | -32,46 | 13,18 |
| | cykloheksanon | -562,6 | 131,42 | -4,57 | 0,11 | 187,4 | 0,41 |
| Rokamid MT-17 | ksylen | 282,65 | 4,82 | -11,82 | 0,57 | 676,78 | 119,97 |
| | octan <i>n</i> -butylu | 365,35 | 10,04 | -2,94 | 0,24 | -308,02 | 53,78 |
| | butanol | 15,72 | 9,27 | -0,25 | 0,89 | -13,77 | 2,33 |
| | cykloheksanon | -154,66 | 14,43 | -2,11 | 0,65 | 572,85 | 0,01 |

T a b e l a 8. Wartości stałych w równaniach (3)—(6) dotyczących wodnych dyspersji plastizolu PVC-DBS stabilizowanych kompozycją SPC (2,5 % mas.), zagęszczacza PUR 8050 (20 % mas.) i rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika organicznego (% mas. w stosunku do ilości plastizolu)

T a b l e 8. Values of the constants in the equations (3)—(6) concerning aqueous dispersions of PVC-DBS plastisols stabilized with a composition of SPC (2.5 wt. %), PUR 8050 concentrator (20 wt. %) and diluent or organic solvent (wt. % in relation to plastisol amount)

| SPC | Rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik | W_d , % mas. | | GLL | | k_H | |
|---------------|--------------------------------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | a_{W_d} | c_{W_d} | a_{GLL} | c_{GLL} | a_{k_H} | c_{k_H} |
| Rokacet R-26 | ksylen | -61,7 | 17,02 | 0,35 | 0,025 | -7237,1 | 941,71 |
| | octan <i>n</i> -butylu | 116,46 | 8,92 | 4,62 | -0,024 | -170 466 | 6061,7 |
| | butanol | 354,79 | 8,6 | -1,78 | 0,093 | 722 229 | -10 684 |
| | cykloheksanon | 165,18 | 10,81 | -0,23 | 0,067 | -20 371 | 1218 |
| Rokafenol N-7 | ksylen | 382,82 | 30,97 | -1,09 | 0,066 | 303 628 | -3899,3 |
| | octan <i>n</i> -butylu | 989,3 | 9,99 | -0,6 | 0,025 | -58 480 | 10706 |
| | butanol | -124,29 | 20,6 | 7,91 | -0,019 | -3626,6 | 182,37 |
| | cykloheksanon | 1750 | -8,46 | -20,62 | 0,4 | 2 000 000 | -18 190 |
| Rokamid MT-17 | ksylen | 229,06 | 6,42 | 3,16 | 0,014 | -18 776 | 1033,9 |
| | octan <i>n</i> -butylu | 796,26 | 2,16 | -1,67 | 0,13 | -3270 | 180,93 |
| | butanol | 414,02 | 30,06 | -0,91 | 0,068 | 6570,6 | -57,42 |
| | cykloheksanon | -433,26 | 38,14 | 1,37 | 0,046 | -584,11 | 140,28 |

nego, przebiegają także procesy wpływające na zmniejszenie stabilności. Nie jest wykluczone tworzenie w wodzie samodzielnych miceli rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika z plastyfikatorem. Przebieg tego zjawiska potwierdzają wyniki badań wydajności dyspergowania, zwłaszcza wówczas, gdy wydajność ta maleje wraz ze zwiększaniem zawartości takich miceli w układzie. Częstka plastizolu PVC pozbawiona w takich warunkach plastyfikatora nie jest zdolna do tworzenia miceli w wodzie, ponieważ jej powierzchnia jest silnie hydrofobowa.

PODSUMOWANIE

Trwałe układy dyspersyjne uzyskuje się podczas dyspergowania w wodzie plastizolu PVC, a następnie wytworzenia równowagi sedymentacyjnej.

Używane przez nas organiczne rozcieńczalniki i rozpuszczalniki, nierozpuszczalne w wodzie, oddziałują ze składnikami plastizolu PVC powodując zmniejszenie jego lepkości. Funkcję stabilizującą w tych układach pełni środek powierzchniowo czynny i zagęszczacz. Z przeprowadzonych badań wynika, że rozpuszczalnik i rozcieńczalniki mogą z plastyfikatorem tworzyć w wodzie micelle, które nie biorą udziału w stabilizacji. Stabilność dyspersji określa tylko część SPC zaadsorbowana na granicy cząstka plastizolu PVC/woda. Środki powierzchniowo czynne, które nie biorą udziału w stabilizacji cząstki plastizolu mogą tworzyć własne micelle. Ich oddziaływanie z cząstkami plastizolu powoduje zmniejszenie wydajności dyspergowania. Świadczy o tym mała wartość przewodnictwa równoważnikowego stabilnych układów dyspersyjnych, mała wartość granicznej liczby lepkościowej (proporcjonalnej do wymiarów

cząstki plastizolu w układzie) i duża wartość stałej Hugginsa określająca oddziaływanie powierzchni cząstki plastizolu ze środowiskiem dyspersyjnym. Ta duża wartość stałej Hugginsa wskazuje na silną adsorpcję SPC na powierzchni cząstki plastizolu PVC. Wprowadzenie do układów dyspersyjnych niektórych organicznych rozcieńczalników i rozpuszczalnika znacznie zwiększa ich stabilność oraz zwiększa zawartość plastizolu w fazie dyspersyjnej. Korzystnie wpływa wprowadzenie zagęszczacza, który tworząc w objętości układu sieć przestrzenną zbudowaną z własnych makrołańcuchów powoduje ograniczenie możliwości kontaktu cząstek plastizolu ze sobą i w konsekwencji zmniejszenie ilości osadu polimeru.

Można jednoznacznie stwierdzić, że adsorpcja SPC na powierzchni cząstek plastizolu PVC zależy od właściwości powierzchni, a w szczególności od zawartości w warstewce powierzchniowej plastyfikatora, rozcieńczalnika lub rozpuszczalnika. Dotychczas nie ma zadowalających metod badawczych umożliwiających wyjaśnienie tej zależności. Dokładne jej poznanie ma istotne znaczenie, ponieważ umożliwiłoby interpretację stabilności badanych układów, a także pozwoliło na określenie warunków trwałości wodnych dyspersji polimerów nierozpuszczalnych w wodzie.

LITERATURA

- Praca zbiorowa: „Surface Coatings” (red. Chatfield H. W.), Ernest Benn Ltd., Londyn 1968.
- Spychaj T., Spychaj S.: „Farby i kleje wodorozcieńczalne”, WNT, Warszawa 1996.
- Ottewill R. H., Goodwin J. W.: „Colloidal Dispersions”, Academic Press 1993.
- Tadros Th. F.: „The Effects of Polymers on Dispersion Properties”, Academic Press, Londyn 1982.
- Ottewill R. H.: „Polymeric Dispersions: Principles and Applications”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1997.
- Adamson A. W.: „Physical Chemistry of Surfaces”, Wiley, Nowy Jork 1990.
- Sonntag H.: „Koloidy”, PWN, Warszawa 1982.
- Dutkiewicz E. T.: „Fizykochemia powierzchni”, WNT, Warszawa 1998.
- Israelachvili J. N.: „Intermolecular and Surfaces Forces”, Londyn, Academic Press 1985.
- Tadros Th. F.: „The Effects of Polymers on Dispersion Properties”, Academic Press, Londyn 1982.
- Goodwin J. W.: „An Introduction to Polymer Colloids”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1990.
- Fleer G. J., Cohen S. M., Schentjens J. M., Cosgrove T., Vincent B.: „Polymers at Interfaces”, Chapman and Hall, Londyn 1993.
- Makarewicz E.: *Chemik* 2002, **55**, 124.
- Napper H.: „Stabilizacja koloidalnych dyspersji polimerami”, Mir, Moskwa 1986.
- Van Krevelen D. W.: „Properties of polymers correlations with chemical structure”, Elsevier Publishing Company, Amsterdam—Londyn, Nowy Jork 1972.
- Sherman P.: „Emulsje”, Chimija, Leningrad 1972.
- Świerż-Motyś B.: *Polimery* 2003, **48**, 434.
- Krochmalowa L.: *Polimery* 2003, **48**, 824.
- Zgoda M., Hreczuk W., Woskowicz M., Nachajski M., Kołodziejczyk M.: *Polimery* 2003, **48**, 365.
- Król P., Król B.: *Polimery* 2004, **49**, 530.
- Król P., Król B.: *Polimery* 2004, **49**, 615.
- Pufelska D., Makarewicz E., Pufelski L.: *Chemik* 2002, **55**, 4.
- Makarewicz E.: *Progress in Organic Coatings* 1999, **37**, 185.
- Makarewicz E., Jańczak K.: *Progress in Organic Coatings* 2003, **49**, 165.
- Makarewicz E., Jańczak K.: *Chemik* 2003, **56**, 74.
- Pigoń K., Ruziewicz Z.: „Chemia fizyczna”, PWN, Warszawa 1976.
- Sobczyk L., Kiszka A.: „Chemia fizyczna dla przyrodników”, PWN, Warszawa 1975.
- Rebinder P. A.: „Uspiekhii kolloidnoi khimii”, Nauka, Moskwa 1976.
- Heller W. G.: *J. Colloid Sci.* 1954, **9**, 547.
- Kortum G.: „Elektrochemia”, PWN, Warszawa 1970.

Otrzymano 25 X 2004 r.