

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy  
im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zakład Technologii Powłok Ochronnych

**Anna Zalewska**

**Stabilność i właściwości reologiczne wodnych  
dyspersji ksylenowych roztworów wybranych  
kopolimerów akrylowych**

Praca doktorska przedłożona  
Radzie Wydziału Technologii Chemicznej  
Politechniki Poznańskiej

**Promotor**

**dr hab. inż. Edwin Makarewicz, prof. nadzw. UTP**

Bydgoszcz 2007

*Promotorowi,  
Panu dr. hab. inż. Edwinowi Makarewiczowi,  
prof.UTP, za cenne rady i uwagi, zaangażowanie,  
życzliwość, pomoc w wyborze kierunku badań i w  
nadaniu ostatecznego kształtu tej pracy, a także  
wszystkim, którzy w jakikolwiek sposób przyczynili  
się do jej powstania i ukończenia składam wyrazy  
wdzięczności.*

## Spis treści:

<b>1. Część teoretyczna.....</b>	<b>8</b>
1.1. Wprowadzenie.....	8
1.2. Właściwości układów dyspersyjnych.....	12
1.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe.....	16
1.4. Właściwości środków powierzchniowo czynnych.....	19
1.5. Stabilność steryczna cząstek dyspersji.....	22
1.6. Właściwości reologiczne cieczy.....	27
<b>2. Cel pracy.....</b>	<b>37</b>
<b>3. Część doświadczalna.....</b>	<b>40</b>
3.1. Materiały stosowane do badań.....	40
3.1.1. Rodzaje i podstawowe właściwości użytych monomerów oraz rozpuszczalnika.....	40
3.1.2. Rodzaje i właściwości użytych środków powierzchniowo czynnych.....	42
3.1.3. Rodzaje organicznych i nieorganicznych zagęszczaczy.....	45
3.2. Składy i właściwości badanych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych. .	47
3.3. Sposób wykonania kopolimeryzacji.....	48
3.4. Właściwości otrzymanych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych.....	49
3.5. Sposób przygotowania wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych.....	51
3.6. Metodyka badań.....	51
3.6.1. Obliczanie parametru rozpuszczalności Hildebranda oraz współczynnika mieszalności.....	51
3.6.2. Obliczanie momentu dipolowego.....	52
3.6.3. Obliczanie równowagi hydrofilowo-hydrofobowej.....	52
3.6.4. Wyznaczanie krytycznego stężenia tworzenia miceli.....	53
3.6.5. Wyznaczanie aktywności powierzchniowej.....	53
3.6.6. Wyznaczanie granicznej liczby lepkościowej środków powierzchniowo czynnych.....	53
3.6.7. Określanie granicznej liczby lepkościowej cząstek micelarnych polimeru i kopolimerów akrylowych w wodnych dyspersjach.....	54

3.6.8. Określanie gęstości i stężenia ksylenowych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych.....	55
3.6.9. Badania sedymentacyjne wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych.....	55
3.6.10. Obliczanie wydajności dyspergowania.....	56
3.6.11. Badania reowiskozymetryczne.....	57
<b>4. Wyniki badań i ich omówienie.....</b>	<b>59</b>
4.1. Badania stabilności sedymentacyjnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA.....	59
4.2. Właściwości reologiczne wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA.....	71
4.3. Badania stabilności sedymentacyjnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA (2) i MBA/AMAA (3) z organicznymi zagęszczaczami .....	85
4.3.1. Badania stabilności sedymentacyjnej wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2) z organicznymi zagęszczaczami.....	85
4.3.2. Badania stabilności sedymentacyjnej wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3) z organicznymi zagęszczaczami.....	92
4.4. Badania reologiczne części stabilnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA (2) i MBA/AMAA (3) z organicznymi zagęszczaczami .....	98
4.4.1. Badania reologiczne części stabilnej wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2) z organicznymi zagęszczaczami.....	98
4.4.2. Badania reologiczne części stabilnej wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3) z organicznymi zagęszczaczami.....	112
4.5. Badania stabilności wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA zawierających nieorganiczne zagęszczacze.....	124
<b>5. Podsumowanie.....</b>	<b>133</b>
<b>6. Wnioski.....</b>	<b>135</b>
<b>7. Literatura.....</b>	<b>137</b>
<b>8. Streszczenie.....</b>	<b>145</b>
<b>9. Wykaz prac naukowych.....</b>	<b>147</b>

## Wykaz ważniejszych symboli, oznaczeń i skrótów

$\eta$	lepkość [Pa·s]
$\dot{\gamma}$	szybkość ścinania [ $s^{-1}$ ]
$\tau, P$	napężenie ścinające [Pa]
$\tau_0$	graniczna wartość napężenia ścinającego
$k$	współczynnik konsystencji w równaniu (1), (2), (3), (17), (18)
$n$	parametr pseudoplastyczności w równaniu (1), (5), (7), (18)
$m$	parametr reologiczny w równaniu (2), (6), (17)
$\eta_p$	lepkość pozorna [Pa·s]
$\eta_0$	lepkość maksymalna [Pa·s]
$\eta_\infty$	lepkość minimalna [Pa·s]
$\eta_w$	lepkość właściwa [Pa·s]
$\lambda$	stała reologiczna w równaniu (6), (7)
$G$	aktywność powierzchniowa [ $mN/m \cdot dm^3/mol$ ]
$GLL, [\eta]$	graniczna liczba lepkościowa [ $cm^3/g$ ]
$HLB$	równowaga hydrofilowo-hydrofobowa
$\delta$	parametr rozpuszczalności Hildebranda [ $J/cm^3$ ] <sup>0,5</sup>
$W_k$	wydajność kopolimeryzacji [% wag.]
$W_d$	wydajność dyspergowania [% wag.]
$Z_{pr}$	ilość polimeru lub kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego, zagęszczacza w fazie stabilnej dyspersji [ $g/cm^3$ ]
$Z_t$	ilość polimeru lub kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego, zagęszczacza w wyjściowej dyspersji [ $g/cm^3$ ]
$\delta_{H_2O}$	napięcie powierzchniowe wody [ $mN/m$ ]
$\delta_{spc}$	napięcie powierzchniowe środka powierzchniowo czynnego [ $mN/m$ ]
$c_{spc}$	stężenie środka powierzchniowo czynnego w wodzie [ $g/100cm^3$ ]
$c_{cmc}$	krytyczne stężenie tworzenia miceli [ $mol/dm^3$ ]
$c_{SiO_2}$	stężenie krzemionki koloidalnej w układzie dyspersyjnym w [ $g/cm^3$ ] (odnosi się do pozostałych nieorganicznych zagęszczaczy)

$c_{PUR}$	stężenie wodorozpuszczalnego oligomeru poliuretanowego w układzie dyspersyjnym w $[g/cm^3]$ (odnosi się do pozostałych organicznych zagęszczaczy)
$k_H$	stała Hugginsa
$c$	stężenie polimeru lub kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego, zagęszczacza w fazie stabilnej wodnej dyspersji $[g/100cm^3]$ , występujące w równaniu Hugginsa (13)
$k_p$	stała układu pomiarowego „kulka-probówka” podana w atencie do reowiskozymetru Höpplera
$E$	energia aktywacji lepkiego płynięcia układu dyspersyjnego $[kJ/mol]$
$k_E$	stała równa tangensowi kąta nachylenia prostej w układzie $lg\eta=f(1/T)$ i występująca w równaniu (20)
SPC	środek powierzchniowo czynny
MMA/BA/MAA	kopolimer metakrylanu metylu z akrylanem n-butylu i kwasem metakrylowym
MBA/AMAA	kopolimer metakrylanu metylu z akrylanem n-butylu i kwasem metakrylowym
SCMC	sól sodowa karboksymetylocelulozy
PVA	poli(alkohol winylowy)
PUR	wodorozcieńczalny oligomer poliuretanowy

## Wprowadzone stałe obliczeniowe

Względną zmianę napięcia powierzchniowego fazy stabilnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów przedstawiono jako stałą  $k_1$ :

$$k_1 = \left( \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_1} \right),$$

w której  $\delta_1$  jest napięciem powierzchniowym wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru po przygotowaniu [mN/m],  $\delta_2$  jest napięciem powierzchniowym fazy stabilnej dyspersji, w stanie równowagi sedymentacyjnej [mN/m].

Względna zmiana napięcia powierzchniowego w przeliczeniu na suchą masę w próbie została oznaczona jako stała  $k_2$ :

$$k_2 = \frac{k_1}{z_{pr}},$$

w której  $z_{pr}$  jest sumaryczną ilością kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego oraz zagęszczacza w fazie stabilnej wodnej dyspersji, w stanie równowagi sedymentacyjnej.

Stosunek sumarycznej ilości środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza do ilości kopolimeru w wodnej dyspersji przedstawiono jako stałą  $k_3$ :

$$k_3 = \frac{(c_s + c_z)}{c_p},$$

w której  $c_s$  jest stężeniem środka powierzchniowo czynnego [mg/cm<sup>3</sup>],  $c_z$  jest stężeniem zagęszczacza [mg/cm<sup>3</sup>],  $c_p$  jest stężeniem kopolimeru [mg/cm<sup>3</sup>].

# 1. Część teoretyczna

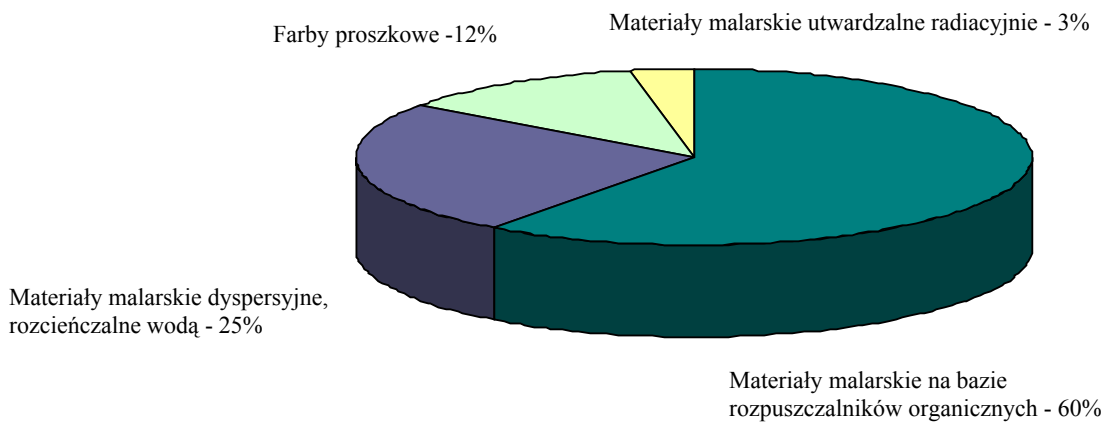
## 1.1. Wprowadzenie

Działalność człowieka wywiera często negatywny wpływ na środowisko naturalne. Jednym z zagrożeń jest stosowanie wyrobów malarskich zawierających toksyczne, organiczne rozpuszczalniki. Prawodawstwo Unii Europejskiej w zakresie ochrony środowiska skierowane jest głównie na zmniejszenie emisji lotnych związków organicznych. Zawarte jest to w dwóch dyrektywach, z których pierwsza, 1999/13/EC, dotyczy ograniczenia emisji organicznych rozpuszczalników z niektórych wyrobów i instalacji. Druga dyrektywa, 2004/42/EC, ustala maksymalne dopuszczalne ilości ich emisji, między innymi z niektórych wyrobów malarskich. Ograniczenie zanieczyszczenia środowiska realizowane jest głównie przez zastosowanie wyrobów malarskich o zmniejszonej zawartości lotnych związków organicznych, farb emulsyjnych rozcieńczalnych wodą i farb proszkowych [1-7].

Jednym z istotnych rozwiązań mających na celu ochronę środowiska jest znacząca eliminacja szkodliwego wpływu substancji chemicznych na ekosystem. Rozwiązaniem takim jest stosowanie wyrobów malarskich, w których rozpuszczalnikiem lub rozcieńczalnikiem jest woda. Z tego względu tak istotnym elementem rozwoju technologicznego przemysłu farb i lakierów jest szerokie wykorzystanie wodnych dyspersji polimerów. Stosowanie materiałów wodorozcieńczalnych ma aspekty technologiczne, ekonomiczne i ekologiczne [6-12].

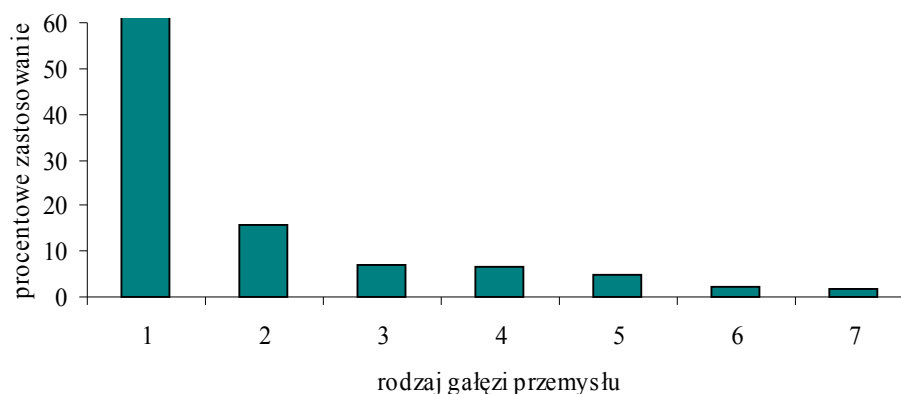
Farby rozcieńczalne wodą stosuje się coraz częściej, a prognozy przewidują znaczny wzrost ich produkcji i sprzedaży. Na wykresie przedstawiono procentowy udział poszczególnych rodzajów materiałów malarskich w Europie w 2005 roku [1].





Rys. 1. Schematyczne przedstawienie produkcji różnych rodzajów materiałów malarskich w Europie w 2005 roku.

Wyniki gospodarcze przemysłu chemicznego w zakresie produkcji materiałów malarskich rozcieńczalnych wodą nierozdzielnie związane są z wynikami wzrostu ekonomicznego w resorcie budownictwa. W branży budowlanej zużywa się ok. 60% wszystkich wyrobów malarskich produkowanych w Unii Europejskiej, z czego przeważającą część stanowią dyspersyjne wyroby malarskie rozcieńczalne wodą [13].



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie profilu zużycia materiałów malarskich w Unii Europejskiej w latach 2002-2005. Objasnienia: 1 - budownictwo, 2 - materiały dekoracyjne i izolacyjne, 3 - materiały na drewno, 4 - przemysł motoryzacyjny, 5 - farby proszkowe, 6 - materiały do opakowań blaszanych, 7 - przemysł stoczniowy.

W profilu produkcyjnym różnego rodzaju materiałów malarskich przeznaczonych do nanoszenia technikami rozpylenia pneumatycznego, elektroforezy, elektrostatyki itp. istotną rolę odgrywają oligomery i polimery akrylowe. W zależności od rodzaju spoiwa, tego typu materiały opierają się na wodnych dyspersjach lub polimerach rozpuszczalnych w wodzie. Dyspersje polimerów są znacznie bardziej popularne niż wodne roztwory, ponieważ zawierają więcej polimeru, a koszty ich produkcji są znacznie niższe [14-18].

Jedną z metod otrzymywania polimerów i kopolimerów akrylowych stosowanych w materiałach malarskich jest polimeryzacja emulsyjna. W ten sposób otrzymuje się wodne dyspersje, które wykorzystywane są bezpośrednio do produkcji materiałów malarskich. Polimeryzację tą przeprowadza się w reaktorze, przez zdyspergowanie monomeru w wodzie, w obecności środków powierzchniowo czynnych i z dodatkiem wodorozpuszczalnego, nadtlenkowego inicjatora. Reakcja polimeryzacji przebiega w micelach monomeru rozproszonych w wodzie. Produktem końcowym polimeryzacji emulsyjnej jest wodna dyspersja polimeru. Jest to tzw. dyspersja pierwszego rodzaju. Farbę uzyskuje się przez wprowadzenie do niej pasty pigmentowej, a następnie zdyspergowanie w obecności zagęszczaczy, stabilizatorów, dodatków koalescencyjnych itp. W ten sposób otrzymana farba stosowana jest do malowania wewnętrznego i zewnętrznego tynków, betonów, powierzchni murowych, drewnianych itp. Farby te jednak nie są stosowane do zabezpieczania powierzchni metalowych [15, 19-25].

Drugim sposobem otrzymywania wodnych dyspersji polimerów jest polimeryzacja lub kopolimeryzacja rozpuszczalnikowa. W procesie tym otrzymuje się zateżone roztwory polimerów i kopolimerów. Następnie roztwory te poddaje się dyspergowaniu w wodzie, w obecności past pigmentowych, środków powierzchniowo czynnych, zagęszczaczy, stabilizatorów, dodatków koalescencyjnych itp. W ten sposób otrzymuje się farbę dyspersyjną, rozcieńczalną za pomocą wody. Wodne dyspersje stężonych roztworów polimerów lub kopolimerów stabilizowane środkami powierzchniowo czynnymi nazywane są dyspersjami drugiego rodzaju. Tak otrzymane farby mają zastosowanie do malowania tynków, betonów, powierzchni murowych, drewna, a także powierzchni metalowych, w szczególności do zabezpieczania aluminium, cynku, miedzi, mosiądzu i stali [15, 26].

O szerokim zastosowaniu polimerów akrylowych decydują właściwości wytworzonych powłok, do których należą: przezroczystość powłoki, połysk, odporność na promieniowanie UV, czynniki atmosferyczne, chemiczne, urazy mechaniczne itp.

Odpowiedni dobór monomerów akrylowych i metakrylowych stwarza możliwości sterowania właściwościami fizykomechanicznymi i fizykochemicznymi otrzymanego polimeru lub kopolimeru, a tym samym przeznaczeniem powłoki [27, 28].

W Zakładzie Technologii Powłok Ochronnych Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy prowadzone są badania w kierunku zastosowania stężonych roztworów polimerów i kopolimerów akrylowych do otrzymywania wodorozcieńczalnych materiałów malarskich. Szczegółowo przebadano właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA z różnymi środkami powierzchniowo czynnymi. Na ich podstawie wytypowano grupę środków powierzchniowo czynnych, zapewniających najlepsze właściwości wodnym układom dyspersyjnym. Określono czynniki wpływające na stabilność ich wodnych dyspersji i określono właściwości otrzymanych powłok [29]. Powyższe badania dotyczyły jednego i tego samego składu monomerycznego obydwu kopolimerów.

Interesującym zagadnieniem badawczym jest określenie wpływu zmiennego składu ilościowego wymienionych kopolimerów na trwałość i właściwości reologiczne otrzymanych wodnych dyspersji, a także określenie wpływu różnego rodzaju organicznych i nieorganicznych zagęszczaczy na właściwości tych układów. Zagęszczacz jest obowiązkowym składnikiem każdej farby dyspersyjnej. Jego obecność w materiale malarskim zapewnia odpowiednią ściekalność, rozlewność oraz grubość powłoki po wyschnięciu. Dzięki niemu istnieje możliwość nakładania warstw grubych na powierzchnie pionowe. Rodzaj i ilość zagęszczacza zasadniczo wpływa na stabilność i właściwości reologiczne farby. Celem prowadzonych badań jest między innymi wytypowanie odpowiednich zagęszczaczy i stwierdzenie mechanizmu ich działania w wielofazowym i wieloskładnikowym wodnym układzie dyspersyjnym.

## 1.2. Właściwości układów dyspersyjnych

Istotnym zagadnieniem teoretycznym i praktycznym jest określenie trwałości i stabilności układów dyspersyjnych. Warunkują one możliwość zachowania pierwotnych właściwości układu w dowolnie długim okresie czasu. Zagadnienie stabilności układów dyspersyjnych sprowadza się do określenia zmian, zachodzących w czasie i związanych ze zmianą wielkości cząstek i równomierności rozmieszczenia cząstek fazy zdyspergowanej w całej objętości układu. Cząstki dyspersji znajdują się w nieustannym ruchu, podlegając działaniu sił przyciągania i odpychania. Oddziaływanie międzycząsteczkowe jest zjawiskiem powszechnym i wynika z elektrycznej i magnetycznej budowy cząstek. Przy dostatecznie małych odległościach może wystąpić wzajemne oddziaływanie między cząstkami i powierzchniami międzyfazowymi. Sprowadzić je można do określenia sumarycznej energii oddziaływania. Układy dyspersyjne nie są trwałe w sensie dynamicznym. Pomiedzy rozproszonymi cząstkami pojawiają się siły odpychania, które stwarzają barierę energetyczną, utrudniającą zbliżanie się cząstek do siebie. W zasadzie oddziaływanie między cząstkami w układach dyspersyjnych sprowadza się do tych samych sił, co oddziaływanie między cząsteczkami lub jonami [30-34].

Przykładem są emulsje, które jako typowe układy dwufazowe składają się z cząstek o średnicach od 0,1 do 10,0  $\mu\text{m}$ . Takie układy nigdy nie są w pełni stabilne, ponieważ podczas łączenia dwóch cząstek fazy rozproszonej następuje zmniejszenie powierzchni międzyfazowej i w konsekwencji ich koalescencja. Tak więc środki powierzchniowo czynne są niezbędne do wytworzenia trwałych emulsji. Nie można jedną, prostą metodą określić stopnia stabilności emulsji. Proces utraty stabilności następuje w wyniku zderzenia cząstek emulsji pod wpływem ruchów Browna oraz ruchów konwekcyjnych [35-40].

Charakterystyczną cechą układów dyspersyjnych jest stopień rozdrobnienia substancji. Określa on stosunek powierzchni fazy zdyspergowanej do objętości tejże fazy. Wielu autorów wprowadza różne kryteria dokonujące klasyfikacji układów dyspersyjnych. Pod uwagę biorą oni rodzaj granicy międzyfazowej utworzonej pomiędzy fazą zdyspergowaną a ośrodkiem dyspersyjnym, a także kształt, rozmiar i właściwości fizykochemiczne cząstek fazy zdyspergowanej. Istotną rolę odgrywa termodynamika procesu rozdrabniania substancji stałej w fazie rozpraszającej, który może zachodzić samorzutnie lub wspomagany jest energią zewnętrzną. Ważnym parametrem

charakteryzującym ilościowo układ dyspersyjny jest funkcja opisująca polidispersyjność cząstek. Układ może być monodispersyjny lub polidispersyjny, a także jednopostaciowy lub wielopostaciowy, złożony z cząstek o różnym kształcie. Wyróżnić można także układy liofilowe i układy liofobowe. Układy liofilowe są bardzo trwałe. Silna solwatacja cząstek dyspersji stabilizuje układ. Do tego typu układów dyspersyjnych zaliczane są polimery zawierające grupy polarne, np. poli(alkohol winylowy). W liofobowych układach dyspersyjnych cząstki nie mają otoczki solwatacyjnej, co utrudnia ich stabilizację. Czynnikiem zapobiegającym ich agregacji jest powierzchniowy ładunek elektryczny. Siły elektrostatycznego odpychania stabilizują cząstki i nadają układowi dyspersyjnemu odpowiednią trwałość. Istnieją również układy dyspersyjne typu pośredniego. Są one nietrwałe pod względem termodynamicznym i nieodwracalne. Mają właściwości pośrednie między układami liofilowymi i liofobowymi [41-48].

Z punktu widzenia termodynamicznego, proces dyspergowania odbywa się w obecności środka powierzchniowo czynnego, który ułatwia dyspergowanie i nadaje trwałość tym układom. Charakterystyczną ich cechą jest występowanie bardzo rozwiniętej granicy międzyfazowej. Właściwości układów dyspersyjnych zależą od powinowactwa między fazami. W przypadku dyspersji liofobowych powinowactwo to jest niewielkie, a napięcie międzyfazowe duże. W tym wypadku otrzymuje się małą trwałość termodynamiczną układów. Tak więc nawet najtrwalsza dyspersja ulega koagulacji [47-53].

Bardzo ważnym zagadnieniem jest określenie trwałości układów dyspersyjnych z punktu widzenia kinetyki przebiegających procesów agregacji cząstek. W pobliżu granicy faz, między cząstką fazy rozproszonej a fazą rozpraszającą, istnieje rozkład potencjału elektrostatycznego. Na powierzchni cząstek znajduje się ładunek elektryczny. Może on pochodzić z dysocjacji grup jonowych tych cząstek lub z adsorpcji jonów na powierzchni międzyfazowej, którymi mogą być jonowe środki powierzchniowo czynne. Rozkład ładunków wiąże się nierozdzielnie z budową warstwy podwójnej. Jak dowodzą badania wpływa ona zasadniczo na trwałość cząstek koloidalnych oraz na zjawiska elektrokinetyczne. Na grubość warstwy dyfuzyjnej istotny wpływ ma stężenie i rodzaj jonów w roztworze [54, 55].

Układy dyspersyjne podlegają procesom destabilizacji. Prowadzą one do rozdziału układu dyspersyjnego na mikrofazy, a w konsekwencji jego zniszczenia. Proces, w wyniku

którego następuje zmiana technologicznych właściwości układu dyspersyjnego, może przebiegać w różny sposób [56-60].

Wszystkie układy dyspersyjne ulegają sedymentacji. Jest to rozdzielenie się układu na skutek występowania pola grawitacyjnego. Wówczas pojedyncze cząstki zbierają się na dnie naczynia lub na powierzchni układu tworząc warstewkę. Sedymentację można ograniczyć zmieniając gęstość jednej lub obu faz tworzących układ dyspersyjny. Można zmienić rozmiar cząstek, ich ładunek, a także zwiększyć lepkość fazy rozpraszającej przez dodanie odpowiednich zagęszczaczy [49, 61-63].

Znaczącą rolę w zachowaniu układów dyspersyjnych odgrywa koagulacja. Zachodzi ona wówczas, gdy cząstki poruszające się swobodnie w ośrodku dyspersyjnym ulegają koalescencji, tworząc większe asocjaty. Zjawisko to prowadzi do całkowitego rozdzielenia układu. Proces ten rozpoczyna się od łączenia cząstek pojedynczych w cząstki podwójne. Koagulacja zależy od ruchów Browna cząstek i cząsteczek oraz od oddziaływania międzycząsteczkowego podczas zbliżania się ich do siebie. W wypadku koloidów nieorganicznych, stabilizowanych jonowo, najważniejszy wpływ na koagulację ma dodanie elektrolitów. Powoduje on wzrost siły jonowej roztworu, a w zależności od wartościowości jonów i ich stężenia, szybką lub powolną koagulację. Całkowity zanik warstewki dyfuzyjnej z podwójnej warstwy elektrycznej odpowiada wartości potencjału elektrokinetycznego równej zero. Wówczas warunki koagulacji są optymalne. W rzeczywistości koagulacja przebiega już przy wartościach potencjału mniejszych od wartości krytycznej, wynoszącej 25-30 mV [64, 65].

Gdy wartość potencjału elektrokinetycznego cząstek jest mniejsza od wyżej wymienionej wartości krytycznej, następuje szybka koagulacja, w której każde zderzenie dwóch cząstek prowadzi do ich połączenia. W ten sposób powstają agregaty wielocząstkowe. W przypadku układów monodispersyjnych, zgodnie z założeniami teorii Smoluchowskiego, szybkości poszczególnych reakcji cząstkowych koagulacji są sobie równe. W układach polidispersyjnych prawdopodobieństwo zderzeń zwiększa się ze wzrostem wielkości cząstek, co powoduje wzrost szybkości koagulacji. W trakcie postępującej agregacji ubywa cząstek pojedynczych i układ monodispersyjny staje się układem polidispersyjnym. Po osiągnięciu odpowiedniej wielkości agregaty cząstek wypadają z roztworu [47, 66-68].

Z prawa Ficka, opisującego dyfuzję cząstek kulistych, otrzymuje się skomplikowane równanie kinetyczne, pozwalające na obliczenie szybkości koagulacji. W

przypadku, gdy potencjał elektrokinetyczny cząstek jest większy od wartości krytycznej, to nie każde zderzenie cząstek musi kończyć się ich agregacją. W takich warunkach przebiega powolna koagulacja. Prowadzi ona do utworzenia zorientowanych struktur koagulacyjnych zawieszonych w objętości układu. To znaczy, że w przypadku powolnej koagulacji musi być uwzględniona energia aktywacji cząstek, której nie należy uważać za stałą, lecz jako zależną od tego, czy cząstka oddziałuje z drugą cząstką, czy z asocjatem. [69-71].

Na tworzenie struktur przestrzennych w układach dyspersyjnych istotny wpływ mają warunki flokulacji. Struktury te powstają w wyniku działania sił przyciągania między cząstkami, które są większe od energii cieplnej cząstek, względnie elektrostatycznych sił odpychania między tymi cząstkami. W strukturze koagulacyjnej zawsze występuje warstwa fazy rozpraszającej o określonej grubości. Typowe struktury koagulacyjne, występujące w dyspersjach polimerów, mogą ulegać odkształceniu na skutek działania obciążeń mechanicznych. W zależności od zastosowanej siły ulegają one najczęściej odkształceniu sprężystemu lub plastycznemu. W większości przypadków struktury te odtwarzają się po usunięciu obciążenia [72-75].

W przypadku szybkiej koagulacji, niezależnie od kształtu cząstek, tworzą się nieuporządkowane zespoły zwane kłaczkami. Po osiągnięciu określonej wielkości kłaczkę osiadają na dnie tworząc osad. Ponowne utworzenie układu dyspersyjnego, czyli peptyzacja skoagulowanych cząstek, zależy od ich stanu energetycznego. Peptyzacja może nastąpić w wyniku rozcieńczenia układu czystą fazą rozpraszającą, dodania jonów potencjałotwórczych lub na skutek silnego działania mechanicznego. Podczas tego procesu tworzą się struktury wynikające ze wzajemnego oddziaływania cząstek, przypominające formę „łańcucha” lub „domku z kart”. Najczęściej są to żele, które można przeprowadzić z powrotem w stan rozproszony przez wstrząsanie. Jest to cecha charakterystyczna dla zjawiska tiksotropii. Utworzenie struktury przestrzennej w układzie dyspersyjnym zawierającym silnie anizometryczne cząstki tłumaczy się inną przyczyną ich powstawania. Niekiedy zakłada się, że wokół cząstek występują asymetryczne pola sił. W poszczególnych przypadkach obszary te mogą znacznie różnić się wielkością i znakiem ładunku. W układzie dyspersyjnym zachodzi szereg innych procesów destabilizujących. W przypadku, gdy faza rozproszona ma dużo mniejszy ciężar właściwy niż faza ciągła, wówczas zachodzi zjawisko zwane śmietankowaniem. Polega ono na zgrupowaniu się lżejszych cząstek w górnej części naczynia. Szybkość procesu śmietankowania jest wprost

proporcjonalna do drugiej potęgi promienia cząstek. Oznacza to, że niewielka zmiana promienia cząstki może spowodować dużą zmianę szybkości śmietankowania. Jest ona zgodna z równaniem Stokesa. W układach dyspersyjnych zjawisko śmietankowania jest bardzo niepożądane [76-78].

W procesie koagulacji występuje koalescencja cząstek. Najczęściej jej przyczyną jest użycie zbyt małej ilości środka powierzchniowo czynnego. Wówczas powierzchnia rozdziału między kropelkami fazy rozproszonej i fazy rozpraszającej jest go pozbawiona. Dzięki ruchom Browna następuje zderzanie się ze sobą nieosłoniętych powierzchni cząstek fazy rozproszonej. Powoduje to łączenie się ich w większe agregaty. W procesie tym cząstki łączą się przez co następuje zmniejszenie powierzchni i entalpii swobodnej układu. Koalescencja jest procesem nieodwracalnym, prowadzącym do całkowitego zaniku układu dyspersyjnego [79-82].

Podczas długotrwałego przechowywania („dojrzewania”) układu dyspersyjnego przebiegają również procesy związane z jego destabilizacją. Wiadomo, że zgodnie z równaniem Laplace’a ciśnienie wewnątrz kropli jest wyższe w porównaniu do fazy rozpraszającej. W cząstkach o niejednakowych wymiarach występuje różne ciśnienie wewnętrzne. Może być ono przyczyną łączenia się cząstek. Ten proces nazywa się ostwaldowskim dojrzewaniem układu dyspersyjnego. Powoduje on zróżnicowanie wielkości cząstek i stopniowy wzrost cząstek dużych przez pochłonięcie małych. W efekcie końcowym następuje rozdział układu na fazy [83, 84].

### 1.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe

Na granicy dwóch faz, z których jedną może być woda, następuje wymiana ładunków elektrycznych. Stwierdza się przechodzenie jonów z fazy rozproszonej do rozpraszającej i odwrotnie. W ten sposób powstaje różnica potencjałów. Może być ona także uwarunkowana adsorpcją na granicy międzyfazowej środków powierzchniowo czynnych. Podczas tego zjawiska istotną rolę odgrywają oddziaływania międzycząsteczkowe. Do nich zalicza się siły przyciągające van der Waalsa, a w szczególności siły elektrostatycznego odpychania, warunkujące stabilizację układu dyspersyjnego. Analizując występowanie sił przyciągania należy zwrócić szczególną uwagę na siły dyspersyjne. Przyczyną ich powstania jest chwilowa asymetria rozkładu



ładunku w wyniku fluktuacji elektronów w obojętnym atomie lub cząsteczce. Powoduje ona wystąpienie przyciągania między tymi cząstkami. Istnieje wiele metod obliczeń oddziaływania dyspersyjnego [85-87].

Oddziaływania międzycząsteczkowe związane są z istnieniem trwałych momentów dipolowych w cząsteczce oraz ich polaryzowalnością. Jest to wzajemne przyciąganie niepolarnych i polarnych cząsteczek, a także atomów. Orientacja dwóch dipoli względem siebie związana jest z powstaniem energii potencjalnej wzajemnego oddziaływania. Podczas przyciągania, jakie występuje pomiędzy cząsteczką dipolową i inną cząsteczką, powstaje w niej indukowany moment dipolowy. Nie wyjaśnia to jednak pochodzenia sił występujących pomiędzy cząsteczkami pozbawionymi momentów dipolowych. Dopiero London wykazał istnienie oddziaływań międzycząsteczkowych zwanych oddziaływaniami dyspersyjnymi. Stwierdził on, że chwilowy moment dipolowy zależy od polaryzowalności atomu lub cząsteczki. W taki sam sposób można uzasadnić oddziaływania między cząsteczkami tego samego rodzaju, które są większe niż między różnymi cząsteczkami. Między innymi tym zjawiskiem można wytłumaczyć ograniczoną rozpuszczalność i mieszalność dwóch cieczy. Opisane rodzaje zjawisk dotyczą ogólnie pojęcia sił van der Waalsa. Oddziaływania te są typu przyciągającego. Tym niemniej cząsteczki odpychają się w dostatecznie małej odległości, co jest spowodowane oddziaływaniem ładunków tego samego rodzaju. Siły odpychania i przyciągania wywierają istotny wpływ na oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w warstwie adsorpcyjnej cząstki fazy rozproszonej. Między wszystkimi cząsteczkami polarnymi, niezależnie od stopnia polarności i wielkości momentu dipolowego, występuje oddziaływanie orientacyjne. W cząsteczkach, w których występują indukowane dipole, zachodzi oddziaływanie indukcyjne. Ma ono charakter elektrostatyczny i zależy od zdolności cząsteczek do polaryzacji. Dipole pojawiające się w atomach i cząsteczkach w trakcie ruchów elektronów wywołują oddziaływanie dyspersyjne. W układach dyspersyjnych, w których występują cząstki z warstewkami adsorpcyjnymi, istotną rolę odgrywa wiązanie wodorowe. Jest to szczególny przypadek oddziaływania międzycząsteczkowego, ściśle związany z właściwościami atomu wodoru. Wiązanie wodorowe prowadzi do wytworzenia sieci wiązań między cząstkami, szczególnie wtedy, gdy powierzchnia cząstki zawiera dużą liczbę grup funkcyjnych [45, 87-90].

Wiele układów dyspersyjnych swoją trwałość w wodzie lub cieczy niepolarnej zawdzięcza wyłącznie obecności środków powierzchniowo czynnych. Cząstki fazy

rozproszonej, mające na swej powierzchni grupy zdolne do dysocjacji, nadają im ładunek elektryczny. W wypadku obecności na powierzchni cząstek warstw adsorpcyjnych, ważnym zjawiskiem jest orientacja zaadsorbowanych cząsteczek w stosunku do granicy faz. Zaobserwowano, że minimalne przyciąganie między cząstkami występuje wówczas, gdy oddziaływanie między fazą rozpraszającą, a częścią warstwy adsorpcyjnej z nią graniczącą jest równe oddziaływaniu między cząsteczkami fazy rozpraszającej. Powoduje to wystąpienie tzw. efektu ochronnego, ponieważ wówczas nie występuje przyciąganie się warstw adsorpcyjnych. Poza wymienionymi oddziaływaniami istnieje także oddziaływanie spowodowane przez bezpośrednie zetknięcie się warstw adsorpcyjnych dwóch cząstek. Omawiane oddziaływania opierają się na modelu przenikania lub zagęszczania w nakładających się warstwach adsorpcyjnych cząstek [61, 86, 91-95].

Decydującą rolę w procesach powstawania i destabilizacji układów dyspersyjnych odgrywa teoria opracowana przez Derjaguina, Landau, Overbeeka i Verweya, nazywana teorią DLOV. Zakłada ona, że całkowita energia układu jest sumą składowych energii elektrostatycznego odpychania i dyspersyjnego przyciągania, przy czym energia elektrostatyczna maleje wykładniczo wraz z odległością. Na małych i dużych odległościach występuje przyciąganie. Interpretacją graficzną tej teorii jest zależność energii oddziaływań od odległości dla cząstek kulistych, przy zmiennym potencjale i stałym stężeniu elektrolitu. Wówczas występujące na krzywej maksimum wyraża maksimum energii odpychania. Gdy energia cieplna cząstek jest większa niż wartość maksimum energii odpychania, to każde zderzenie cząstek prowadzi do ich łączenia i w konsekwencji do koagulacji układu [96-102].

Rozważyć należy także energię oddziaływania między cząstkami lub powierzchniami makroskopowymi. W tym celu sumuje się wszystkie potencjały oddziaływania par cząstek, uwzględniając ich wymiar i kształt. Energia ta może być znacznie większa i wolniej maleć wraz z odległością. Oddziaływania między makroskopowymi cząstkami i powierzchniami są znacznie większe niż w przypadku oddziaływań między cząsteczkami. Ważny jest także wpływ struktury powierzchni na efekty cieplne adsorpcji i innych zjawisk powierzchniowych. Dla powierzchni polikrystalicznych otrzymuje się uśrednione wartości ciepła adsorpcji. Należy pamiętać, że oprócz sił przyciągania występuje także na małych odległościach oddziaływanie odpychające. Warunkiem stabilności układu jest to, aby siły odpychania były większe od sił przyciągania. Gdy siły przyciągania między cząsteczkami przewyższają siły

odpychania, to wypadkowa krzywa energii potencjalnej wykazuje minimum świadczące o stanie nieodwracalnej agregacji. W przypadku większych odległości między cząstkami, na krzywej występuje płaskie minimum odpowiadające flokulacji [103-107,109].

#### 1.4. Właściwości środków powierzchniowo czynnych

Środki powierzchniowo czynne odgrywają istotną rolę w przemyśle farb i lakierów. Ich cząsteczki zbudowane są z dwóch części o różnych właściwościach. Część polarna wykazuje duże powinowactwo do wody i innych polarnych cieczy i jest to najczęściej grupa kwasowa lub zasadowa. Zapewnia ona rozpuszczalność cząsteczce SPC w wodzie i innych rozpuszczalnikach polarnych. Część niepolarna cząsteczki SPC charakteryzuje się dużym powinowactwem do cieczy niepolarnych i brakiem powinowactwa do wody. Jest to najczęściej alifatyczny łańcuch węglowodorowy [48, 110].

Znacząca rola, jaką odgrywają środki powierzchniowo czynne, wynika z ich aktywności powierzchniowej. Właściwość ta polega na zdolności SPC do obniżania napięcia powierzchniowego ich wodnych roztworów. Spowodowane jest to gromadzeniem się cząsteczek środka powierzchniowo czynnego na granicy rozdziału faz, powodując zmianę właściwości warstwy powierzchniowej. Jest ona konsekwencją asymetrycznej budowy cząsteczek środka powierzchniowo czynnego, które zachowują się w odmienny sposób w stosunku do różnych faz tworzących dany układ. Analizując właściwości warstwy adsorpcyjnej stwierdzono, że zależą one głównie od rodzaju grupy hydrofilowej, hydrofobowej, równowagi między właściwościami hydrofilowymi i hydrofobowymi, położenia grupy hydrofilowej w cząsteczce, stężenia i temperatury [111-114].

Rozpatrując zdolność SPC do dysocjacji w wodzie, można je podzielić na związki aktywne anionowo lub kationowo, związki niejonowe i amfolytyczne. Związki aktywne anionowe są to głównie sole kwasów tłuszczowych, zwykle sodowe lub potasowe o wzorze ogólnym  $\text{RCOOMe}$ , w którym R- to liniowy łańcuch węglowodorowy o liczbie atomów węgla od 11 do 17. Są to między innymi mydła, tłuszcze siarczanowe, produkty kondensacji kwasów tłuszczowych, pochodne kwasów dikarboksylowych, pierwszorzędowe i drugorzędowe siarczany alkilowe, sulfoniany alkiloarylowe oraz siarczanowe produkty polietoksyłowe. Środki kationowe charakteryzują się obecnością grupy hydrofilowej o własnościach zasadowych. Są one znacznie mniej rozpowszechnione

niż anionowe. Większość tych środków powierzchniowo czynnych zawiera grupę polarną, której centrum stanowi atom azotu i są to przede wszystkim aminy i czwartorzędowe sole amoniowe lub pirydynowe. Aminy związane z resztą hydrofobową są nierozpuszczalne w wodzie i zasadowych roztworach wodnych. W kwaśnych roztworach wodnych rozpuszczają się tworząc sole. Związki typu amoniowego znacznie przyspieszają reakcje polimeryzacji emulsyjnej. Środki amfolytyczne charakteryzują się obecnością w tej samej cząsteczce grup hydrofilowych elektroujemnych i elektrododatnich. Zalicza się do nich polipeptydy, produkty pochodne betainy i sulfobetainy. Środki niejonowe charakteryzują się obecnością niejonowych grup hydrofilowych. Zawierają one najczęściej grupy eterowe i alkoholowe. Środki niejonowe są niewrażliwe na jony obecne w roztworze. Mogą więc być używane w środowiskach obojętnych, kwaśnych lub zasadowych. Najważniejsze środki niejonowe to estry kwasów tłuszczowych z alkoholami wielowodorotlenowymi, produkty polietoksylowe oraz naturalne środki niejonowe [110, 112-114].

Miarą zdolności środka powierzchniowo czynnego do stabilizacji układu emulsyjnego lub dyspersyjnego jest parametr HLB, opisujący równowagę hydrofilowo - hydrofobową. O równowadze hydrofilowo-hydrofobowej cząsteczki SPC decyduje jego budowa chemiczna, a przede wszystkim rodzaj elementów strukturalnych cząsteczki. Przyjmuje się, że ilość środka powierzchniowo czynnego na powierzchni międzyfazowej oraz właściwości warstwy adsorpcyjnej zależą od liczby i rodzaju polarnych grup w cząsteczce SPC. W wypadku, gdy wartość HLB wynosi od 3 do 6, tworzą się emulsje wody w oleju (W/O), natomiast jeżeli wartość HLB wynosi od 8 do 13, wówczas powstają emulsje oleju w wodzie (O/W). Typ emulsji można zmienić przez zmianę właściwości emulgatora lub zmianę jego stężenia. Wartość stężenia emulgatora obliczyć można z wielkości powierzchni międzyfazowej, grubości warstwy utworzonej na powierzchni cząstek emulsji z SPC oraz z krytycznego stężenia SPC, warunkującego tworzenie miceli emulsji. Z praktycznego punktu widzenia działanie stabilizujące środka powierzchniowo czynnego polega na zmniejszeniu napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego, dzięki tworzeniu warstewek adsorpcyjnych na granicy faz. Zazwyczaj malejącej wartości napięcia powierzchniowego towarzyszy mniejsza wielkość cząstek emulsji [110, 115-117].

Wpływ budowy molekuly SPC na stabilność emulsji zależy od bariery energetycznej, określającej minimalną wytrzymałość warstewki adsorpcyjnej na deformację. Istotną rolę odgrywa także bariera stężeniowa, określająca ilość molekuł SPC

w jednostce objętości warstwy adsorpcyjnej, która warunkuje obecność nasyconej warstewki adsorpcyjnej na powierzchni cząstki emulsji. Sposobem wyboru odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego jest jednak parametr HLB. Znaczący jest fakt, że izomery SPC z rozgałęzionymi alifatycznymi łańcuchami stabilizują emulsje typu W/O, a z łańcuchami prostymi emulsje typu O/W. Istotne zatem jest właściwe dobranie środka powierzchniowo czynnego w celu utworzenia warstewki adsorpcyjnej na powierzchni cząstek fazy rozproszonej. Do stabilizacji tejże fazy rozproszonej niezbędne jest optymalne stężenie środka powierzchniowo czynnego. Dlatego więc w środowisku kwaśnym powinno stosować się emulgatory aktywne kationowo, w środowisku zasadowym natomiast emulgatory aktywne anionowo. Należy także uwzględnić współdziałanie środka powierzchniowo czynnego z pozostałymi składnikami emulsji [110].

Środki powierzchniowo czynne mają zdolność do tworzenia w środowisku wodnym agregatów zwanych micelami. Pod tym względem można wyróżnić micelle kuliste, niesferyczne lub też asocjaty wyższego rzędu o różnej budowie i kształcie. Stwierdzono także, że na przewodnictwo elektrolityczne wodnych roztworów środków powierzchniowo czynnych ma wpływ ilość jonów obecnych w roztworze oraz ich ruchliwość. W przypadku wodnych roztworów jonowych SPC zauważa się liniowy spadek przewodnictwa równoważnikowego w miarę rozcieńczenia. Świadczy to o całkowitym zdysocjowaniu SPC na jony. Przebieg nieliniowy tej zależności dla obszaru micelnego jednoznacznie wskazuje, że micelle utworzone w wodnych roztworach jonowych SPC są zdysocjowane na jony tylko częściowo [110].

Jednym z najważniejszych parametrów wodnych roztworów SPC jest ich lepkość. Z reguły lepkość cieczy maleje wraz ze wzrostem temperatury. W teorii lepkości zaproponowanej przez Eyringa, do przejścia cieczy w inny stan równowagi niezbędne jest określenie energii aktywacji lepkiego płynięcia. Im wyższa jest wartość tej energii, tym większa jest lepkość cieczy. W przypadku, gdy w roztworze cząsteczki hydratowanego jonowego środka powierzchniowo czynnego mają kształt kulisty, to lepkość względna rozcieńczonego wodnego roztworu środka powierzchniowo czynnego może być obliczona z równania Einsteina [110, 117].

Podobnie jak napięcie powierzchniowe czystych cieczy, napięcie powierzchniowe wodnych roztworów środków powierzchniowo czynnych w dużym stopniu zależy od temperatury. Pomiar napięcia powierzchniowego wodnych roztworów SPC określa ich

czystość. Okazuje się jednak często, że substancja rozpuszczona nie jest czystym SPC, ale mieszaniną wielu składników [110,118-119].

Zbyt mała ilość stosowanego środka powierzchniowo czynnego powoduje zjawisko inwersji fazowej. Inwersja fazowa jest kolejnym procesem destabilizującym układ dyspersyjny. Występuje ona wówczas, gdy emulsja zmienia się w sposób nagły z typu oleju w wodzie na wodę w oleju lub odwrotnie. Przyczyną powstawania tego zjawiska może być zbyt wysokie stężenie fazy rozproszonej emulsji lub zbyt duże zmiany temperatury. Zjawisko inwersji fazowej wyjaśnili Schulman i Cockbain. Przyczyną występowania takiego zjawiska jest przekroczenie krytycznego stężenia fazy rozproszonej. Proces ten składa się z trzech etapów. Najpierw następuje zniszczenie błonki na granicy dwóch faz, następnie rozwarstwienie emulsji oraz ponowne jej zemulgowanie [120-125].

### 1.5. Stabilność steryczna cząstek dyspersji

Stabilność układom dyspersyjnym można zapewnić przez wprowadzenie do nich wodorozpuszczalnego polimeru, który w zależności od swojej budowy powoduje zmniejszenie lub zwiększenie trwałości sedymentacyjnej i agregacyjnej układu. Zjawisko zwiększenia trwałości układu jest najczęściej wynikiem adsorpcji polimeru na powierzchni cząstek lub samej jego obecności w fazie rozpraszającej. Zjawiska stabilizacji lub flokulacji dyspersji przez polimery dotyczą głównie adsorpcji polimerów i ich wpływu na oddziaływanie między cząstkami i związane są z tworzeniem struktur agregacyjnych, zbudowanych z wielu cząstek oraz z wpływem budowy konformacyjnej makrocząsteczek [126-130].

Stabilizujące działanie zaadsorbowanych polimerów na cząstkach fazy stałej zależy od wielu czynników. Istotna jest wielkość energii oddziaływania segmentów polimerowych z powierzchnią cząstek, ładunek elektryczny na warstewce adsorpcyjnej oraz rozpuszczalność polimeru w fazie rozpraszającej. Bardzo ważnym czynnikiem jest również wzajemny stosunek rozmiarów makrocząsteczek do cząstek fazy stałej. Badania adsorpcji makrocząsteczek na znacznie mniejszych, w porównaniu z ich rozmiarami, cząstkach fazy stałej, mogą być traktowane jako oddziaływania polimerów ze środkami powierzchniowo czynnymi, a w szczególności z tworzeniem przez nie wielkocząsteczkowych micel [49, 131-135].

Wynik działania zaadsorbowanego polimeru zależy głównie od jego stężenia w układzie. Przy dużych stężeniach następuje całkowite pokrycie powierzchni cząstek. Powstałe warstewki, podczas zbliżania cząstek do siebie, przenikają się wzajemnie, powodując zmianę entropii konformacyjnej polimeru. Wzrost entalpii swobodnej powoduje odpychanie cząstek od siebie. Zwiększenie trwałości agregacyjnej układu dyspersyjnego, spowodowane wystąpieniem tych efektów, nazywa się stabilizacją steryczną. Jeżeli stabilizujący polimer jest polielektrolitem, stabilizacja steryczna może być dodatkowo połączona ze stabilizacją elektrostatyczną. Trwałość suspensji i zawiesin zawierających cząstki duże zależy wyłącznie od oddziaływań sterycznych, a te z kolei od temperatury, przy której rozpoczyna się rozdział fazowy w układzie [49, 93].

Przypuszcza się, że spośród całkowitej liczby segmentów zaadsorbowanej makrocząsteczki tylko nieznaczna część bezpośrednio adsorbuje się na powierzchni cząstki. Pozostałe segmenty makrocząsteczki tworzą tzw. pętle i ogony. Jeżeli w układzie znajduje się niewystarczająca ilość makrocząsteczek polimeru potrzebna do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek, to prawdopodobnie jeden łańcuch makrocząsteczki może adsorbować się jednocześnie na kilku cząstkach, tworząc łańcuchy. Tworzenie łańcuchów jest możliwe, gdy długość zaadsorbowanych makrocząsteczek jest większa od zasięgu sił odpychania elektrostatycznego. Powstałe asocjaty cząstek mogą łączyć się w większe zespoły, które ulegają sedymentacji. W chwili przyłączenia makrołańcucha polimeru do powierzchni cząstki jego konformacja niewiele różni się od swobodnej konformacji makrołańcucha w roztworze rozcieńczonym. Adsorpcja kolejnych segmentów makrołańcucha prowadzi do jego deformacji i zmiany konformacji [136].

Gdy adsorbowany polimer jest polielektrolitem, którego makrołańcuchy mają ładunek przeciwny do ładunku powierzchni cząstek, wówczas podstawowym mechanizmem destabilizacji jest jego neutralizacja. W warunkach niedostatecznej ilości polielektrolitu będzie występowało zjawisko niecałkowitego pokrycia powierzchni cząstek. Wówczas na ich powierzchni wystąpią dodatnio i ujemnie naładowane obszary [137]. Z kolei, gdy ilość dodanego polielektrolitu jest wystarczająca, następuje całkowite zobojętnienie ładunku elektrostatycznego cząstek i koagulacja układu. Makrocząsteczki polimeru, który nie uległ adsorpcji na powierzchni cząstek, mogą istotnie wpływać na trwałość agregacyjną układu [49]. Najczęściej wynika ona z dużego powinowactwa cząsteczek fazy rozpraszającej do powierzchni cząstek fazy stałej lub też z całkowitego ich pokrycia cząsteczkami SPC. Przypuszcza się, że w układzie, w którym występują wolne

makrołańcuchy polimeru, podczas zbliżania cząstek do siebie na odległość mniejszą od średnicy kłębka polimerowego, stężenie polimeru w przestrzeni między cząstkami nie będzie jednakowe. Jest to przyczyną powstania niezrównoważonego ciśnienia osmotycznego, które spowoduje ich asocjację. W określonych warunkach makrołańcuchy polimeru nie ulegają adsorpcji i mogą zwiększać trwałość układu dyspersyjnego [128, 138, 139]. Mechanizmy procesów stabilizacji i flokulacji różnią się zasadniczo od tych, które są spowodowane przez obecność wolnych makrocząsteczek w układzie dyspersyjnym. O ich przebiegu decyduje wielkość adsorpcji oraz konformacja makrołańcucha polimeru na powierzchni cząstek [140]. Wzrost stężenia segmentów polimerowych w rejonach przypowierzchniowych pociąga za sobą zmniejszenie grubości warstw adsorpcyjnych. Badania doświadczalne wykazały, że grubość warstwy adsorpcyjnej rośnie wraz z promieniem cząstek [69, 70, 141, 142]. Zupełnie różnych konformacji zaadsorbowanych makrocząsteczek można oczekiwać w wypadku homopolimeru, którego wszystkie segmenty mają jednakowe powinowactwo do powierzchni i kopolimeru, którego jedne fragmenty mogą być przyciągane do powierzchni, inne zaś od niej odpychane [142].

Prace teoretyczne, dotyczące adsorpcji makrołańcuchów polimerów na bardzo małych cząstkach wskazują, że konformacja zaadsorbowanego polimeru zależy od promienia kłębka polimeru w roztworze. Istnieje pewien graniczny promień cząstki, na której powierzchni nie nastąpi adsorpcja makrołańcuchów polimeru. Jeżeli promień cząstki nie przekracza wartości granicznej, to konformację makrołańcucha przyczepionego do jej powierzchni można przedstawić jako składającą się z dwóch struktur, z których jedna tworzy warstwę adsorpcyjną składającą się z fragmentów makrocząsteczki znajdującej się w jej pobliżu oraz ogona stanowiącego pozostałą część łańcucha. Zakłada się, że warstwa adsorpcyjna ma strukturę zbliżoną do tej, która tworzy się na płaskiej powierzchni. Ponieważ prawdopodobieństwo zbudowania dużej pętli na powierzchni małej cząstki jest bardzo małe, to grubość warstwy adsorpcyjnej jest niewielka w porównaniu ze średnicą kłębka polimeru. Porównywalna jest ona natomiast z promieniem cząstki. Pozostała część łańcucha, stanowiąca ogon, zachowuje się praktycznie jak swobodny kłębek [143].

Obliczenia teoretyczne wykazały, że pewnej optymalnej liczbie cząstek przyłączonych do pojedynczego makrołańcucha polimeru odpowiada określone minimum energii swobodnej i jest ono funkcją parametrów geometrycznych, takich jak liczba i długości segmentów polimeru oraz promień cząstki. Energii oddziaływania segmentów z powierzchnią odpowiada również pewne minimum energii swobodnej, które wraz ze



wzrostem energii oddziaływania początkowo maleje, a następnie rośnie. Adsorpcja długich łańcuchów makrocząsteczek na powierzchni małych cząstek zależy przede wszystkim od masy polimeru, jego konformacji w roztworze, a także powinowactwa polimeru do powierzchni małych cząstek.[144].

Z termodynamicznego punktu widzenia, im mniejszy jest promień cząstki, tym mniejszy jest spadek entropii konformacyjnej zaadsorbowanego łańcucha. Jednocześnie jednak zmniejsza się energia adsorpcji, gdyż zmniejsza się liczba punktów kontaktu łańcucha z powierzchnią. Biorąc pod uwagę równowagę adsorpcji można wykazać, że istnieje pewien graniczny promień cząstki, poniżej którego adsorpcja w ogóle nie zachodzi. Całkowite pokrycie powierzchni cząstek polimerem, który dobrze rozpuszcza się w ośrodku dyspersyjnym, chroni je przed agregacją. Jednakże energia odpychania między dwiema małymi kulistymi cząstkami, pokrytymi przez zaadsorbowany polimer, jest znacznie mniejsza niż to wynika z obliczeń przeprowadzonych dla powierzchni płaskiej. Polimer zaadsorbowany na zakrzywionej powierzchni ma większą możliwość wydostania się poza strefę znajdującą się pomiędzy zbliżającymi się cząsteczkami [145].

Pierwsze prace doświadczalne, dotyczące agregacji zachodzącej w układzie zawierającym nanocząstki i makrocząstki, przeprowadzono stosując poliakryloamid o bardzo dużej masie i nanocząstki dwutlenku ceru. W tym układzie stwierdzono obecność agregatów powstałych w wyniku adsorpcji pojedynczego łańcucha na kilku cząstkach jednocześnie i nazwano je multipletami [146].

Struktura multipletów oraz ich wzajemne oddziaływania decydują o właściwościach powstałego układu dyspersyjnego. Badania dowiodły, że układ pozostaje stabilny, jeżeli pokrycie powierzchni cząstek polimerem jest całkowite lub gdy odległość odpychania elektrostatycznego pomiędzy multipletami jest większa od grubości warstwy adsorpcyjnej. W przeciwnym razie tworzenie multipletów prowadzi do rozdziału fazowego na duże flokuły i ośrodek dyspersyjny. Struktura multipletów zależy od stężenia cząstek fazy rozproszonej polimeru, a także siły jonowej fazy rozpraszającej. Energia adsorpcji wpływa na konformację zaadsorbowanych makrocząsteczek. Silna adsorpcja powoduje deformację kłęбка i multipty przybierają kształt wydłużony, podczas gdy struktura multipletów utworzonych przez dwutlenek ceru i poliakryloamid jest bardzo zbliżona do tej, jaką mają swobodne makrocząsteczki w fazie rozpraszającej [72, 86, 146, 147].

Flokulujące działanie polielektrolitów w stosunku do nanocząstek zależy od konformacji łańcuchów polimerowych. Stwierdzono, że stopień agregacji nanocząstek

wpływa na efektywność flokulacji spowodowanej przez liniowe makrołańcuchy. Jednak nie zaobserwowano takiego efektu w wypadku polielektrolitu o łańcuchach rozgałęzionych. Jako przyczynę różnego zachowania się obu polimerów podano znacznie większą możliwość konformacji liniowych makrocząsteczek. Stwierdzono, że zależności między wydajnością flokulacji a stężeniem polielektrolitu mają nieco inny charakter dla obu rodzajów makrołańcuchów. W przypadku polimerów rozgałęzionych wzrost siły jonowej zwiększa wydajność flokulacji. Zdolność liniowego polimeru do flokulowania nanocząstek maleje, gdy stężenie polielektrolitu przekroczy określoną wartość. Jest to najprawdopodobniej związane ze zwartą konformacją makrołańcuchów w fazach rozpraszających o dużej sile jonowej, która ogranicza liczbę przyłączonych nanocząstek [37, 148].

Na konformację makrołańcuchów polimeru wpływa także wzajemne oddziaływanie między cząstkami wchodzącymi w skład multipletu. W początkowym etapie formowanie agregatów następuje w wyniku odwracalnej adsorpcji długich łańcuchów polimerowych na małych cząstkach fazy rozproszonej. Stwierdzono, że dwa parametry opisują właściwości utworzonych agregatów. Jest to ilość zaadsorbowanego polimeru i grubość warstwy adsorpcyjnej, która zależy od długości łańcucha i promienia cząstki. Zależności te mają różny charakter dla każdej utworzonej struktury agregatu [148, 149].

Wymiar agregatu cząstek zależy od początkowej konformacji łańcucha polimerowego i różni się od wartości uzyskiwanych dla agregatów cząstek powstających bez udziału polimeru. Szybkość tworzenia multipletów i ich dalsza agregacja silnie zależą od ilości cząstek fazy rozproszonej, makrołańcuchów polimeru oraz ich konformacji. Proces łączenia się multipletów przebiega znacznie wolniej. Do opisu procesu agregacji multipletów można wykorzystać równania kinetyki prostej koagulacji koloidów nieorganicznych [90-92, 150, 151].

Zakładając, że liczba cząstek zawartych w multiplecie jest przypadkowa, oraz że sedymentacji ulegają multiptyety zawierające określoną ich ilość, podano prosty model odwracalnej flokulacji pozwalający przewidywać stabilność układu dyspersyjnego. W ten sposób określono rozkład cząstek w multiplecie oraz wydajność flokulacji. Stwierdzono, że zależą one od efektywności zderzeń cząstek z makrocząsteczkami polimeru oraz od mieszania [152, 153].

Stabilność układów dyspersyjnych zawierających multiptyety można określić za pomocą równowagi sedymentacyjnej. Równowaga ta ulega przesunięciu, gdy zmienia się

długość segmentu makrocząsteczki łączącej cząstki w multiplecie. Korzystając z prostego modelu multipletu, w którym cząstki przyjmują położenie opisane za pomocą zmodyfikowanego rozkładu Gaussa oraz z faktu ograniczenia zdolności cząstek do wykonywania ruchów Browna wykazano, że stabilność układu jest funkcją długości łańcucha polimerowego oraz wielkości i liczby połączonych z nim cząstek fazy rozproszonej. Zmiana liczby przyłączonych cząstek, a także zmiana długości łańcucha jest zatem przyczyną przesuwania równowagi sedymentacji. [93, 94, 154-156].

## 1.6. Właściwości reologiczne cieczy

Reologia zajmuje się badaniem układów dyspersyjnych podczas ich płynięcia i wszystkimi aspektami deformacji i odkształcenia pod wpływem naprężeń ścinających. Charakteryzuje układ dyspersyjny za pomocą parametrów reologicznych wyznaczonych doświadczalnie. Ustala związki, jakie występują między rzeczywistą budową układu dyspersyjnego, a jego właściwościami reologicznymi [157-159].

Podstawowym pojęciem reologicznym jest odkształcenie lub deformacja, spowodowane działaniem sił zewnętrznych na określone ciało lub układ dyspersyjny. Występuje ono jako odkształcenie sprężyste, odkształcenie plastyczne i przepływ. Odkształcenie sprężyste jest procesem samorzutnego, odwracalnego zaniku natychmiast i całkowicie po ustaniu działania siły. Odkształcenie plastyczne jest nieodwracalne. Nie zanika po ustaniu jej działania. Odkształcenie może powodować zmianę kształtu ciała bez zmiany jego objętości. Jest to wówczas odkształcenie postaciowe. Gdy następuje zmiana kształtu ciała wraz ze zmianą jego objętości, wówczas jest to odkształcenie objętościowe. Najprostszym przypadkiem odkształcenia postaciowego jest ścinanie proste. Zachodzi ono w warunkach odkształcenia sprężystego, plastycznego i plastycznego przepływu płynu [157, 158].

Podczas ścinania prostego ciała idealnego występuje prosta obliczona zależność między naprężeniem stycznym, a gradientem przesunięcia, która nazywa się modułem sprężystym Hooke'a. Płyny doskonałe odkształcają się nieodwracalnie, a ich energia odkształcenia zamienia się w ciepło. Ciała rzeczywiste w trakcie odkształcenia mogą wykazywać właściwości sprężyste lub lepkie. Ciała doskonałe opisać można za pomocą odpowiednich logicznych równań stanu, które podają zależności między naprężeniem,

odkształceniem i czasem. Właściwości reologiczne tych ciał przybliżone są przez modele reologiczne, będące odpowiednią kombinacją ciała doskonale sprężystego Hooke'a, ciała doskonale plastycznego St.Venanta i płynu Newtona. Modelem mechanicznym ciała doskonale sprężystego Hooke'a jest sprężyna, której wydłużenie jest proporcjonalne do przyłożonej siły. Modelem ciała doskonale plastycznego St.Venanta jest suwak. Przemieszczanie się suwaka po poziomej powierzchni zachodzi wówczas, gdy przyłożona do niego siła przekroczy pewną wartość graniczną. Po odjęciu siły suwak nie powraca do pierwotnego położenia. Zastępując w tym układzie przyłożoną do suwaka siłę przez naprężenie, a wydłużenie przez odkształcenie, otrzymuje się reologiczną charakterystykę ciała plastycznego [158-160].

Modelem płynu doskonale lepkiego Newtona jest tłumik hydrauliczny, zbudowany z tłoka z otworami, poruszającego się w cylindrze wypełnionym cieczą. Przyłożona siła powoduje przemieszczenie tłoka z odpowiednią prędkością, a jej odjęcie nie doprowadzi do powrotu tłoka do pierwotnego położenia. Łączenie mechanicznych prostych modeli ciał prowadzi do powstania modeli ciał o złożonych właściwościach reologicznych. Spośród znanych modeli mechanicznych ciał o złożonych właściwościach reologicznych duże znaczenie mają modele Kelvina-Voighta, Maxwella i Bingham'a [161, 162].

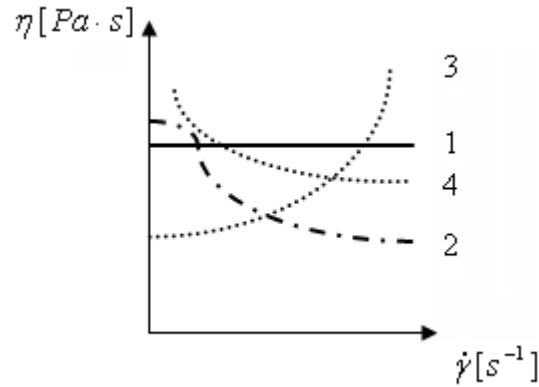
Model Kelvina-Voighta zawiera elementy modeli Hooke'a i Newtona, które połączone są ze sobą równolegle. Otrzymano w ten sposób model ciała stałego, ponieważ maksymalne odkształcenie tego modelu zależy od przyłożonej siły, a nie od czasu. Model ten charakteryzuje zjawisko pełzania, o czym świadczy brak występowania natychmiastowego wydłużenia po przyłożeniu siły. Stopniowo wzrasta ono wskutek opóźniającego działania tłumika. Wydłużenie końcowe natomiast zależy od przyłożonej siły i po jej usunięciu model wraca do swego pierwotnego stanu. Model mechaniczny cieczy Maxwella składa się z elementów modeli Hooke'a i Newtona, połączonych ze sobą szeregowo. W ten sposób uzyskuje się model cieczy, dla której przyłożenie małej siły powoduje wzrastające odkształcenie, czyli przepływ. Zakładając, że model został poddany gwałtownemu wydłużeniu i następnie wydłużenie to pozostało stałe, początkowo nastąpi odkształcenie wyłącznie w wyniku rozciągania sprężyny. W miarę upływu czasu sprężyna powraca do pierwotnego kształtu i powoduje rozciąganie tłumika. Tym samym utrzymuje stałe wydłużenie modelu. Po powrocie sprężyny do stanu równowagi proces odkształcenia ustaje i zanika zupełnie siła potrzebna do utrzymania powstałego wydłużenia. Model ten wykazuje także zjawisko kontrakcji, ponieważ jeżeli siła zostanie odjęta przed zanikiem

procesu odkształcenia, wówczas rozciągnięta sprężyna wróci natychmiast do stanu równowagi. Model ten wskazuje również na zjawisko relaksacji [159-161].

Model Binghamma składa się z trzech elementów, równolegle połączonych modeli St. Venanta i Newtona oraz szeregowo połączonego do nich modelu Hooke'a. Taki model ciała przy małym naprężeniu stycznym zachowuje się jak ciało stałe, a przy dużym naprężeniu stycznym jak ciecz, ponieważ poniżej pewnej wartości przyłożonej siły odkształca się tylko sprężyna, tak jak w modelu ciała sprężystego Hooke'a. Model zacznie się wydłużać dopiero po przekroczeniu granicznej wartości, równej sile tarcia statycznego elementu modelu St. Venanta [159, 162].

Płyny newtonowskie pozwalają opisać właściwości reologiczne wielu układów rzeczywistych. Powszechnie wiadomo, że krzywa płynięcia płynu newtonowskiego jest linią prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Istnieją także inne wymagania. Płyn nie może wykazywać efektów pamięci wynikających ze sprężystości, a także tiksotropii. Niespełnienie jakiegokolwiek wymagania kwalifikuje dany płyn jako nienewtonowski. Płynięcie tych cieczy nie ma charakteru idealnego. Krzywa płynięcia takich płynów w ustalonych warunkach ciśnienia i temperatury nie jest linią prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Płyny te tworzą układy o bardzo różnych właściwościach reologicznych. Lepkość cieczy nienewtonowskich zmienia się w zależności od szeregu czynników, np. szybkości ścinania, kształtu naczynia, rodzaju cieczy itp. Płyny nienewtonowskie dzieli się na lepkoelastyczne, magnetoreologiczne, elektromagnetoreologiczne, reostabilne i reologicznie niestabilne. Szczególnie interesujące są właściwości płynów reostabilnych, do których zaliczamy lepkoelastyczne rozrzedzane ścinaniem i zagęszczane ścinaniem. Natomiast płyny reologicznie niestabilne są to układy tiksotropowe i antytiksotropowe [157, 162].

Płynami reostabilnymi są ciecze nienewtonowskie, których właściwości reologiczne nie zależą od czasu ścinania, a prędkość ścinania jest wyłącznie funkcją naprężenia stycznego. Nazywane są one także lepкими płynami nienewtonowskimi. Dzieli się na płyny nie mające granicy płynięcia oraz na płyny mające granicę płynięcia. Do płynów nie mających granicy płynięcia zalicza się płyny lepkie Stokesa, płyny rozrzedzane ścinaniem, czyli płyny pseudoplastyczne i płyny zagęszczane ścinaniem, czyli płyny dylatancyjne. Na rys. 3 przedstawiono różne rodzaje płynięcia płynów reostabilnych [157, 163].



Rys. 3. Zależność lepkości od szybkości ścinania. Objaśnienia: 1 - płyn newtonowski, 2 - płyn rozrzedzony ścinaniem, 3 - płyn zagęszczony ścinaniem, 4 - płyn pseudoplastyczny mający granicę płynięcia.

Najliczniejszą grupę płynów nienewtonowskich reostabilnych stanowią płyny rozrzedzane ścinaniem. Nazywane są one płynami pseudoplastycznymi lub płynami o lepkości strukturalnej. W płynach tych wzrost szybkości ścinania wywołuje duży spadek lepkości. Do tej grupy należą takie układy jak emulsje, suspensje, układy dyspersyjne. W tym miejscu warto wskazać na przyczyny zjawiska rozcieńczania materiałów pseudoplastycznych pod wpływem ścinania. Jedną z nich jest kształt cząstki, który może być nieregularny. Istnieją roztwory i dyspersje polimerów z długimi, poplątanymi i zapętłonymi łańcuchami molekularnymi. W spoczynku wszystkie te materiały utrzymują nieregularne uporządkowanie wewnętrzne. W przypadku dużych szybkości ścinania zawieszony w cieczy podłużne cząstki orientują się ustawiając długą oś w kierunku przepływu. Łańcuchowe molekuly w postaci stopionej lub w roztworach mogą się rozciągać i ustawiać równoległe do działającej siły. Takie ustawienie cząstek ułatwia im przesuwanie się względem siebie. Natomiast cząstki o kształcie kulistym ulegają deformacji, przyjmując kształt eliptyczny i wydłużony. Ścinanie powoduje niszczenie agregatów i asocjatyw cząstek [158, 161].

W wielu płynach pseudoplastycznych obniżanie się lepkości podczas ścinania jest odwracalne. Często zachodzi ono z pewnym opóźnieniem w czasie. Płyny te po zakończeniu ścinania wracają do swojej pierwotnej lepkości. Cząsteczki z wyprostowanymi łańcuchami powracają do swojej naturalnej skłębionej postaci. Zjawisko rozrzedzania podczas przepływu nie jest jednorodne w całym zakresie ścinania od małych szybkości do największych. W przypadku małych szybkości ścinania układ zachowuje się jak płyn newtonowski o stałej maksymalnej lepkości. Tak więc maksymalna lepkość jest

wartością graniczną lepkości układu przy szybkościach ścinania dążących do zera. W przypadku wzrostu szybkości ścinania zauważyć można, że lepkość drastycznie maleje. W tym obszarze stosunek naprężenia stycznego do szybkości ścinania nie jest stały i nazywa się lepkością pozorną. Dalsze zwiększanie szybkości ścinania nie powoduje rozrzedzania, co świadczy o uzyskaniu idealnej orientacji [162-164].

Kolejną grupą są płyny dylatancyjne zagęszczane ścinaniem, czyli płyny reostabilne nie mające granicy płynięcia. Są to układy, w których ze wzrostem szybkości ścinania odwracalnie rośnie lepkość pozorna. W tym wypadku istnieją liczne próby opisu krzywej płynięcia płynu reostabilnego, nie mającego granicy płynięcia, za pomocą matematycznych modeli reologicznych. Najprostszym z nich jest model potęgowy Ostwalda de Waele'a. Klasyczny zapis jest następujący [159]:

$$\tau = k \cdot \left( \dot{\gamma} \right)^n, \quad (1)$$

w którym  $\tau$  jest naprężeniem ścinającym [Pa],  $\dot{\gamma}$  jest szybkością ścinania [ $s^{-1}$ ].

W tym modelu stała  $k$  jest współczynnikiem konsystencji, a wykładnik potęgi  $n$  to parametr pseudoplastyczności wyznaczony doświadczalnie. Współczynnik konsystencji jest miarą lepkości. Im wartość  $k$  jest większa, tym płyn ma wyższą lepkość. Parametr pseudoplastyczności przyjmuje różną wartość w zależności od rodzaju płynu. Dla płynów rozrzedzanych ścinaniem  $n < 1$ , dla płynów newtonowskich  $n = 1$ . W przypadku płynów zagęszczanych ścinaniem  $n > 1$  [159].

Najprostszym modelem opisującym właściwości reologiczne nieliniowych płynów plastycznych jest model Herschela i Bulkleya [159]:

$$\tau = \tau_0 + \left( k \cdot \dot{\gamma} \right)^{\frac{1}{m}}, \quad (2)$$

w którym  $\tau_0$  jest graniczną wartością naprężenia ścinającego [Pa],  $m$  jest parametrem reologicznym.

Inną postać równania Herschela i Bulkleya zaproponował Casson [159]:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_p \cdot \dot{\gamma}}, \quad (3)$$

w którym  $\eta_p$  jest lepkością pozorną [Pas].

Właściwości układów dylatancyjnych charakterystyczne są dla dyspersji polimerów. Osborne i Reynolds stwierdzili występowanie typowego zjawiska dylatacji w stężonych układach zawiesin. W celu wyjaśnienia tego zjawiska założyli, że w stanie spoczynku faza rozpraszająca wystarcza, by wypełnić wszystkie przestrzenie między sąsiadującymi cząstkami stałymi. Podczas ścinania, w zakresie małych szybkości, faza rozpraszająca zmniejsza tarcie między cząstkami stałymi, co powoduje stosunkowo niewielkie naprężenie styczne. W miarę wzrostu szybkości ścinania zmienia się ułożenie cząstek. Powoduje to gwałtowny wzrost lepkości pozornej ze wzrostem szybkości ścinania. Występujący mechanizm ścinania w stężonych zawiesinach cząstek ziarnistych wyjaśnił Freundlich i Rodger. W tych układach regularne rozmieszczenie cząstek zanika w momencie ścinania, gdy tworzą się struktury złożone z wielu cząstek stykających się ze sobą. W momencie powrotu do stanu spoczynku struktury te natychmiast rozpadają się, a układ odzyskuje swoje pierwotne właściwości [158].

Kolejną grupę stanowią płyny mające granicę płynięcia, zwane płynami plastycznolepkimi. Charakteryzują się one występowaniem granicznego naprężenia stycznego, poniżej którego substancja zachowuje się jak ciało stałe, a powyżej jego wartości jak ciecz. Do grupy tej zaliczają się układy dyspersyjne, które w spoczynku tworzą siatkę wiązań międzycząsteczkowych dzięki siłom van der Waalsa. Występowanie tych wiązań utrudnia zmianę położenia cząstkom w stanie spoczynku. W przypadku, kiedy siły zewnętrzne są mniejsze niż te, które tworzą układ przestrzenny, ciało odkształca się sprężysto. Podczas ścinania następuje zrywanie wiązań sieci międzycząsteczkowej. Wówczas zostaje przekroczona granica płynięcia i układ zachowuje się jak ciecz. Ponowne odbudowanie struktury usieciowanej zachodzi wówczas, gdy obniży się naprężenie styczne poniżej wartości granicy płynięcia [158].

Do układów wykazujących granicę płynięcia należy ciało Bingham. Krzywa płynięcia ciała binghamowskiego ma postać linii prostej, która przecina oś naprężenia stycznego w punkcie odpowiadającym jego granicznej wartości. Model reologiczny w tym przypadku ma następującą postać [159]:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} \quad (4)$$



Interesujące właściwości wykazują ciecze nienewtonowskie, których właściwości reologiczne zmieniają się w czasie. Dla tych układów szybkość ścinania jest funkcją naprężenia ścinającego oraz czasu jego trwania. Substancjami wprowadzanymi celowo do układów dyspersyjnych są związki tiksotropujące, które nadają im odpowiednie właściwości reologiczne. Zjawisko tiksotropii występuje w przypadku liofobowych stężonych zawiesin, w których tworzą się żele. Jest ono wynikiem agregacji cząstek zawiesiny i tworzenia z nich struktur przestrzennych. Stabilność układu zachowana jest dzięki energii odpychania między warstwami adsorpcyjnymi lub solwatacyjnymi, występującymi na powierzchni cząstek zawiesiny, która uniemożliwia nadmierne zbliżanie się ich do siebie. W momencie, gdy zawiesina poddana jest ścinaniu, następuje rozerwanie wiązań i sieć przestrzenna ulega rozpadowi na pojedyncze cząstki. Omówione zjawisko rozrzedzenia ścinaniem jest charakterystyczną cechą tiksotropii. Rozpatrując zależność lepkości od czasu zauważyć można, że przy stałej szybkości ścinania liczba wiązań między cząsteczkami zmienia się i dąży do wartości równowagowej. Z zależności zmiany lepkości od czasu dla płynu tiksotropowego można sądzić o szybkości odtwarzania się w nim struktury w istniejących warunkach ścinania, a także w spoczynku [159, 164].

Kolejną grupę płynów nienewtonowskich stanowią płyny lepkosprężyste. Mają one zarówno cechy płynów lepkich, jak i ciał stałych sprężystych. Różnica występująca między płynem lepkosprężystym a płynem lepkiem przejawia się w występowaniu sprężystego powrotu, czyli częściowego zanikania odkształcenia po usunięciu naprężenia ścinającego. Podstawowym zjawiskiem odróżniającym płyn lepkosprężysty od ciała doskonale sprężystego jest występowanie przepływu, który jest nieodwracalny. W płynie lepkosprężystym naprężenie ulega częściowej relaksacji. W ciele doskonale sprężystym Hooke'a naprężenie związane z danym odkształceniem jest niezależne od czasu. Do opisanego płynów lepkosprężystych nie wystarczy zależność naprężenia stycznego od szybkości ścinania. Niezbędna jest znajomość pochodnych względem czasu obu tych wielkości. Klasycznym modelem mechanicznym płynu lepkosprężystego jest model Burgera, który jest szeregowym połączeniem modelu Maxwella i modelu Kelvina-Voigta. W związku z tym po przyłożeniu naprężenia stycznego na całkowite odkształcenie ciała Burgersa składa się natychmiastowe odkształcenie sprężyste, nieodwracalny przepływ lepki i opóźnione odkształcenie sprężyste [165, 166].

Podstawową grupę płynów lepkosprężystych stanowią roztwory i stopy polimerów, jak również wielofazowe dyspersyjne układy polimerowe. Cechą charakterystyczną

płynów lepkosprężystych są efekty wynikające z różnic naprężeń normalnych, czyli naprężeń skierowanych prostopadle do przyłożonego odkształcenia. Skutkiem tych zjawisk jest efekt Weissenberga i Barusa. Efekt Weissenberga obserwuje się podczas mieszania płynu wykazującego różnicę naprężeń normalnych. W tym zjawisku następuje przemieszczenie płynu wbrew sile odśrodkowej w kierunku mieszadła oraz jego migracja po mieszadle w górę. Efekt Barusa występuje podczas wytłaczania przez kapilarę roztworów i stopów polimerów będących układami lepkosprężystymi. W tym wypadku na wylocie z kapilary następuje nagłe rozszerzenie wypływającego strumienia [159, 167-169].

Badania reologiczne pozwalają na pośrednie otrzymanie informacji dotyczących wymiarów i kształtu cząstek dyspersji, decydujących o ich stabilności. W tym celu stosuje się równania w postaci modeli reologicznych, umożliwiających identyfikację fazy dyspersyjnej na drodze określenia wartości stałych ją opisujących. Spośród większości równań stosowanych do opisu układów dyspersyjnych najbardziej użytecznymi są równania Cassona, Crossa, i Carreau. Modele te w sposób najbardziej dokładny wiążą właściwości reologiczne z właściwościami strukturalnymi układu i umożliwiają ich interpretację. Do obliczeń stosuje się uogólniony model płynięcia Cassona w postaci [159]:

$$\tau^{\frac{1}{n}} = \tau_y^{\frac{1}{n}} + \left( \eta_p \cdot \dot{\gamma} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (5)$$

w którym  $n$  to parametr reologiczny.

Następnym modelem reologicznym stosowanym w obliczeniach jest równanie Crossa [159]:

$$\eta_p = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \left( \lambda \cdot \dot{\gamma} \right)^m}, \quad (6)$$

w którym  $\eta_0$  jest maksymalną wartością lepkości, wyznaczona gdy  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ,  $\eta_{\infty}$  jest minimalną wartością lepkości, wyznaczona gdy  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ , natomiast  $\lambda$  i  $m$  są stałymi reologicznymi wyznaczonymi doświadczalnie.

Do obliczeń reologicznych stosuje się model płynięcia Carreau, jako równanie (7) [159]:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left[1 + \left(\lambda \cdot \dot{\gamma}\right)^2\right]^n}, \quad (7)$$

w którym  $\lambda$  i  $n$  są stałymi reologicznymi wyznaczanymi doświadczalnie.

Na podstawie badań reologicznych otrzymać można również dane o strukturze tworzących się agregatów powstających w wyniku adsorpcji polimerów na cząstkach fazy rozproszonej oraz o ich wzajemnych oddziaływaniach. Z analizy badań przedstawionych w dotychczas opublikowanych pracach stwierdza się, że budowa powstałych w wyniku flokulacji agregatów składających się z wielu cząstek zależy od masy cząsteczkowej polimeru oraz od wielkości pojedynczych cząstek. Segmenty makrocząsteczek łączących cząstki w agregat powodują, że układ dyspersyjny wykazuje unikalne efekty reologiczne. Są one niespotykane w wypadku agregacji cząstek wywołanej innymi czynnikami. Dwa z tych efektów można zaobserwować wyłącznie w układach zawierających cząstki małe w porównaniu z rozmiarami makrocząsteczek polimeru. Pierwszy efekt polega na obniżeniu lepkości roztworu polimeru w wyniku wprowadzenia do niego cząstek fazy stałej. Obniżenie to przypisano zmniejszeniu rozmiaru kłębków polimerowych pod wpływem zaadsorbowanych makrołańcuchów. Drugi efekt zauważono w wypadku makrołańcuchów polimerów wykazujących małe powinowactwo do powierzchni cząstek fazy stałej. Polega ono na występowaniu maksimum na krzywych zależności lepkości układu od szybkości ścinania. Obecność tego maksimum można wyjaśnić efektem deformacji kłębków polimerowych, które nie uległy zaadsorbowaniu na cząstkach fazy stałej [170-171].

Właściwości reologiczne układów dyspersyjnych złożonych z bardzo drobnymi cząstkami fazy rozproszonej oraz dużymi makrocząsteczkami zależą od stężenia polimeru i cząstek. Stwierdzono znaczne zmiany lepkości pod wpływem przyłożonych naprężeń ścinających w stężonych układach dyspersyjnych, kiedy występuje odwracalne przejście zolu w żel [172-173].

Badano struktury utworzone przez nanocząstki krzemionki i makrołańcuchy poli(tereftalanu etylenu). Układy zawierały od 30 do 60 % wag. polimeru, potrzebnego do całkowitego pokrycia powierzchni cząstek. W stanie równowagi układy te zawierały multipty w formie „sznurów koralii”, które nie ulegały dalszej agregacji. Pod wpływem

naprężenia ścinającego utworzone multiplety ulegały rozciąganiu oraz orientowały się wzdłuż kierunku ścinania. Po przekroczeniu krytycznej wartości szybkości ścinania następowała częściowa desorpcja makrołańcuchów polimeru, które tworzyły wiązania między multipletami. Segmenty polimerowe makrołańcucha jednego multipletu adsorbowały się na odsłoniętej powierzchni cząstek krzemionki należącej do innego multipletu. Połączenia między końcami „sznura koralii” są bardziej prawdopodobne ze względu na mniejsze odpychanie elektrostatyczne. Przyłożone jeszcze większe naprężenie ścinające powodowało dalszą agregację [172, 173].

Ten szczególny proces asocjacji zachodzący w układach złożonych z nanocząstek krzemionki koloidalnej i makrołańcuchów polimerowych, rozpoczynający się tworzeniem multipletów, a kończący powstaniem trójwymiarowych struktur, jest interesujący ze względu na możliwość wykorzystania właściwości tych układów do poprawy trwałości i sterowania właściwościami reologicznymi układów dyspersyjnych [173].

Z przedstawionych w tej części pracy zagadnień teoretycznych wynika, że analiza układów dyspersyjnych jest złożonym problemem badawczym. W tego typu układach występuje duża różnorodność oddziaływań międzycząsteczkowych, które mają istotny wpływ na ich trwałość, stabilność i właściwości reologiczne. W celu dokładniejszego zrozumienia reologicznych zachowań układów dyspersyjnych należy wykonać szereg badań doświadczalnych.

## 2. Cel pracy

Obecnie w przemyśle farb i lakierów, do produkcji materiałów malarskich o różnym przeznaczeniu szerokie zastosowanie mają wodorozcieńczalne polimery i kopolimery akrylowe. Tworzą one w wodzie trwałe dyspersje lub roztwory. Właściwości polimerów akrylowych można przewidzieć, biorąc pod uwagę rodzaj i budowę monomeru akrylowego lub metakrylowego. Wpływa na nie obecność podstawnika przy wiązaniu nienasyconym, długość i stopień rozgałęzienia podstawnika alkilowego przy grupie estrowej monomeru, obecność grup polarnych w łańcuchu alkilowym itp. Zmiana składu i wzajemnego stosunku komonomerów prowadzi do uzyskania kopolimerów o odpowiednich właściwościach użytkowych. O elastyczności powłoki polimerowej decyduje długość łańcucha alkilowego podstawnika przy grupie estrowej. Kopolimery akrylowe zawierają zarówno mery sztywne (np. metakrylanu metylu) i mery elastyczne (np. akrylanu n-butyłu). O rozpuszczalności kopolimeru w wodzie decyduje rodzaj i ilość grup jonowych.

Dyspersje polimerowe stosowane do produkcji materiałów malarskich charakteryzuje zwinięta budowa makrocząsteczki polimeru w stanie micelarnym. Podczas dyspergowania w wodzie ksylenowych roztworów kopolimerów metakrylanu metylu, akrylanu n-butyłu z kwasem metakrylowym (MMA/BA/MAA) i metakrylanu n-butyłu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA) z udziałem środków powierzchniowo czynnych powstaje koloidalna wielkocząsteczkowa micela. W przypadku pierwszego kopolimeru micela zawiera w swoim jądrze polimer z grupami karboksylowymi. Micela drugiego kopolimeru zawiera polimer z grupami amidowymi. Grupa karboksylowa w wodnym środowisku rozpraszającym ulega dysocjacji lub jonizacji. Cechą specyficzną powstających micelarnych cząstek jest obecność na ich powierzchni nie tylko grup funkcyjnych, ale także warstewek zaadsorbowanego środka powierzchniowo czynnego. Budowa warstewki adsorpcyjnej, a w szczególności udział w niej zdysocjowanych grup karboksylowych z kopolimeru, będzie określała podstawowe właściwości układu dyspersyjnego. Do tych właściwości można zaliczyć długotrwałą stabilność agregacyjną i sedymentacyjną. Przede wszystkim będą na nią wpływały procesy flokulacji i koalescencji micelarnych cząstek. W tych warunkach interesujące jest określenie wpływu składu kopolimerów na przebieg wymienionych procesów destabilizacyjnych.

Dyspersje farb wodorozcieńczalnych wymagają zagęszczania, czyli zwiększenia lepkości odpowiednio dobranymi środkami. Zagęszczacz stabilizuje farbę podczas przechowywania oraz wpływa korzystnie na jej właściwości w trakcie aplikacji. W wyborze środków zagęszczających wzięto pod uwagę takie czynniki, jak rodzaj polimeru i środka powierzchniowo czynnego. Zwiększają one lepkość farby ograniczając tym samym ruchliwość cząstek, a więc zmniejszają częstotliwość zderzania się cząstek ze sobą. Efektem tego zjawiska jest mniejsza zdolność układu do koagulacji. Badania zmiany lepkości układu dyspersyjnego jednoznacznie wskazują na wyżej wymienione procesy przebiegające w jego objętości. Natomiast ze względu na technikę aplikacji materiału malarskiego, która następuje w wyniku rozpylenia pneumatycznego, hydrodynamicznego, nakładania zanurzeniowego, wielostrumieniowego polewania, nakładania na walcach, malowania pędzlem lub wałkiem ręcznym, dostosowanie farby następuje przez dobranie odpowiedniej jej lepkości. W związku z tym badania reologiczne można uważać za podstawowe określające zmianę właściwości układów dyspersyjnych.

Celem pracy było określenie właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych mających różny skład ilościowy i jakościowy monomerów, stabilizowanych różnymi środkami powierzchniowo czynnymi i zagęszczanych związkami organicznymi i nieorganicznymi. Celem praktycznym było otrzymanie trwałych wodnych dyspersji kopolimerów akrylowych w wodzie. Celem naukowym było wyjaśnienie procesów i zjawisk decydujących o stabilności wodnych układów dyspersyjnych. Zadania badawcze podjęte w pracy dotyczyły:

- otrzymania metodą kopolimeryzacji rozpuszczalnikowej w p-ksylenie roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA oraz roztworu polimeru MBA o zmiennym składzie ilościowym komonomerów,
- określenia właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA o różnym składzie ilościowym komonomerów, a także polimeru MBA stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi,
- określenia właściwości reologicznych wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych o różnej budowie segmentowej stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi, z uwzględnieniem ich optymalnej ilości bezpośrednio po przygotowaniu, a także ich faz stabilnych wyodrębnionych w stanie równowagi sedymentacyjnej,

- określenia stabilności wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi, tworzących wodne układy dyspersyjne o najwyższej wydajności dyspergowania i o optymalnej ilości środka powierzchniowo czynnego z udziałem organicznych zagęszczaczy,
- określenia właściwości reologicznych faz stabilnych wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych, z użyciem optymalnej ilości środka powierzchniowo czynnego i organicznego zagęszczacza,
- określenia właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi i dodatkiem nieorganicznego zagęszczacza.

Celem aplikacyjnym badań wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych było wskazanie na skład ilościowy kopolimerów tworzących układy o najwyższej stabilności, a także wytypowanie najbardziej efektywnego zagęszczacza zwiększającego trwałość układu i wpływającego korzystnie na jego właściwości reologiczne.

### 3. Część doświadczalna

#### 3.1. Materiały stosowane do badań

##### 3.1.1. Rodzaje i podstawowe właściwości użytych monomerów oraz rozpuszczalnika

Do otrzymania ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych użyto następujących monomerów: akrylan n-butyłu, metakrylan metylu, metakrylan n-butyłu, kwas metakrylowy, amid kwasu metakrylowego. Odczynniki te były produktami firmy Sigma Chemical Co. (USA). Przed użyciem monomery przedestylowano pod próżnią. Inicjatorem polimeryzacji był nadbenzoesan tert-butyłu (o nazwie handlowej Interox TBPB), produkt firmy Sigma-Aldrich Co. Ltd-Gillingham-Dorset (Niemcy). Rozpuszczalnikiem użytym do polimeryzacji i kopolimeryzacji był p-ksylen cz.d.a, produkcji POCh w Gliwicach. Podstawowe właściwości użytych monomerów przedstawiono w tabeli 1.



**Tabela 1.** Właściwości użytych monomerów oraz p-ksylenu.

Nazwa i wzór chemiczny, przyjęty skrót	Masa cząstecz. [g/mol]	Współczynnik załamania światła $n_{20}$	Temp. wrzenia [°C]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Refrakcja molowa R [cm <sup>3</sup> /mol]	Parametr rozpuszczalności Hildebranda $\delta \cdot 10^3$ [J/m <sup>3</sup> ] <sup>0,5</sup>	Moment dipolowy polimeru $\mu$ [D]
Akrylan n-butylu CH <sub>2</sub> =CHCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> BA	128,17	1,4290	146	0,8998	36,74	18,97	0,65
Metakrylan metylu CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub> MMA	100,12	1,4130	100	0,9370	26,64	18,77	0,65
Metakrylan n-butylu CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> MBA	142,20	1,4210	163	0,8940	39,77	17,75	0,65
Kwas metakrylowy CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOH MAA	86,09	1,4314	163	1,0153	21,96	17,71	0,61
Amid kwasu metakrylowego CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CONH <sub>2</sub> AMAA	85,11	-	109 <sup>(1)</sup>	-	-	27,21	1,05
p-ksylen CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	106,17	1,5055	134,5	0,8801	35,81	17,95	0,00

<sup>(1)</sup> - temp. topnienia

### 3.1.2. Rodzaje i właściwości użytych środków powierzchniowo czynnych

W tabeli 2 przedstawiono właściwości stosowanych niejonowych i anionowych środków powierzchniowo czynnych. Środki powierzchniowo czynne użyte do badań były produktami PCC Rokita S.A. (Zakładów Chemicznych „Rokita” S.A.) w Brzegu Dolnym. Nazwę chemiczną, wzór chemiczny, oraz masę cząsteczkową stosowanych środków powierzchniowo czynnych podano na podstawie kart informacyjnych otrzymanych od producenta. Równowagę hydrofilowo-hydrofobową (HLB), stałą oddziaływania Hallera, parametr rozpuszczalności Hildebranda obliczono na podstawie wzorów, krytyczne stężenie tworzenia miceli, aktywność powierzchniową, graniczną liczbę lepkościową wyznaczono na podstawie badań doświadczalnych. Sposób wykonania oznaczeń lub pomiarów określających właściwości środków powierzchniowo czynnych podany jest w części metodycznej niniejszej pracy.

**Tabela 2.** Niektóre obliczone i wyznaczone doświadczalnie właściwości stosowanych środków powierzchniowo czynnych.

Nazwa chemiczna, wzór chemiczny SPC, nazwa producenta	Masa cząstecz. [g/mol]	Równowaga hydrofilowo- hydrofobowa HLB	Krytyczne stężenie tworzenia miceli $c_{cmc}$ $\cdot 10^3$ [mol/dm <sup>3</sup> ]	Aktywność powierzchniowa SPC $G \cdot 10^{-3}$ [mN/m $\cdot$ dm <sup>3</sup> /mol]	Graniczna liczba lepkościowa GLL [cm <sup>3</sup> /g]	Stała oddziaływania Hallera $k_{HI}$	Parametr rozpuszczalności Hildebranda $\delta$ [J/cm <sup>3</sup> ] <sup>0.5</sup> $\cdot 10^3$
Oksyetylenowany nonylofenol C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> H (Rokafenol N-8)	606	13,1	0,07	51,8	0,0013	0,11	14,5
Oksyetylenowana amina tłuszczowa C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> N[(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Rokamin SR-8)	611	11,5	0,11	61,6	0,0012	0,14	14,7
Oksyetylenowany alkohol laurylowy C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> H (Rokanol L-10)	610	14,4	0,80	47,8	0,0013	0,17	8,4
Oksyetylenowany alkohol tłuszczowy nienasycony C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>18</sub> H (Rokanol O-18)	1013	15,6	0,30	74,3	0,0017	0,17	17,1
Oksyetylenowana amina tłuszczowa C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> N[(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Rokamin SR-22)	1227	15,8	0,08	68,3	0,0016	0,18	13,3
Addukt soli sodowej monoestru kwasu bursztynowego i oksyetylenowanego nonylofenolu C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOSO <sub>3</sub> Na (Sulfobursztynian N-5)	648	10,0	0,06	53,7	0,0017	0,24	14,5

Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że użyte środki powierzchniowo czynne pochodzą z czterech różnych grup. Są to: oksyetylenowany nonylofenol (Rokafenol N-8), oksyetylenowane aminy tłuszczowe (Rokamin SR-8, Rokamin SR-22), oksyetylenowane alkohole tłuszczowe (Rokanol L-10, Rokanol O-18) oraz środek anionowy (Sulfobursztynian N-5).

Środek powierzchniowo czynny należący do oksyetylenowanych nonylofenoli ma stosunkowo małą masę cząsteczkową. Właściwości do niego zbliżone ma Sulfobursztynian N-5. Środki te charakteryzują się małą wartością krytycznego stężenia tworzenia miceli i taką samą wartością parametru rozpuszczalności Hildebranda. Środki powierzchniowo czynne należące do oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie. W miarę wzrostu stopnia oksyetylenowania środka powierzchniowo czynnego wzrasta jego równowaga hydrofilowo-hydrofobowa i wzrasta jego rozpuszczalność w wodzie. Na podstawie danych doświadczalnych można stwierdzić, że mniejszej wartości krytycznego stężenia tworzenia miceli SPC odpowiada większa jego wartość aktywności powierzchniowej. Wartości równowagi hydrofilowo-hydrofobowej są bardzo zbliżone dla Rokaminu SR-8 i Sulfobursztynianu N-5. Znaczące różnice występują jednak w parametrze rozpuszczalności Hildebranda. Użycie wyżej wymienionych środków powierzchniowo czynnych do stabilizacji wodnych dyspersji ksilenowych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych wynikało z wcześniej wykonanych badań, które przedstawione zostały w pracach [29, 174].

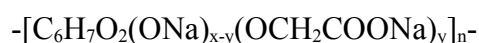
### 3.1.3. Rodzaje organicznych i nieorganicznych zagęszczaczy

Do zagęszczania wodnych dyspersji ksilenowych badanych polimerów i kopolimerów akrylowych stosowano organiczne i nieorganiczne substancje, składające się z mieszaniny różnych związków chemicznych.

#### **Organiczne zagęszczacze**

Poli(alkohol winylowy) (PVA) Polyviol-G 26/140, produkt firmy Wacker-Chemie (Niemcy), o następujących właściwościach: temp. zeszklenia 85 °C, ciężar właściwy w temp. 20 °C 1,20-1,30 g/cm<sup>3</sup>, współczynnik załamania światła  $n_{20}$  1,53-1,49, wytrzymałość podczas zrywania 60-120 MPa, wydłużenie względne przy zerwaniu ok. 5%.

Sól sodowa karboksymetylocelulozy (SCMC), produkt firmy Sigma Chemical Co. (USA), lepkość 1 % wag. wodnego roztworu w temp. 25 °C wynosi od 1,5 do 3,0 Pa·s, ciało stałe (proszek): gęstość nasypowa 0,75 g/cm<sup>3</sup>, temp. mięknięcia 170 °C, zawartość wilgoci 8,0%, współczynnik załamania światła roztworu 2%  $n_{25}$  1,3355, pH 2% roztworu 7,5, napięcie powierzchniowe 2% roztworu 71,0 mN/m, wzór sumaryczny: :



Wodorozcieńczalny oligomer poliuretanowy (PUR) Schwego Pur 8050, produkt firmy Schwegomann (Niemcy) o zawartości substancji aktywnych 17,5 % wag., pH 2% roztworu 6-8, gęstość 1,07 g/cm<sup>3</sup>, wzór sumaryczny:



#### **Nieorganiczne zagęszczacze**

W tabeli 3 przedstawiono podstawowe właściwości stosowanych nieorganicznych zagęszczaczy, którymi były krzemionka koloidalna, bentonit i kaolin.

**Tabela 3.** Niektóre właściwości stosowanych nieorganicznych zagęszczaczy.

Nazwa i wzór chemiczny	Forma cząstki	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Rozmiar cząstek [μm]	Współczynnik załamania światła n <sub>20</sub>	Powierzchnia właściwa S [m <sup>2</sup> /g]	Liczba olejowa [g/100g]	pH wyciągu wodnego
Syntetyczny ditlenek krzemu SiO <sub>2</sub> (krzemionka koloidalna)	Amorficzna	2,6	0,0015-0,002	1,64	200	~200	3,6-4,3
Hydratyzowany krzemian glinowy (bentonit) montmorylonit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 4SiO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Łuskowa	2,45	0,2-2	1,58	67 <sup>(1)</sup> 310 <sup>(2)</sup>	30-50	4-6
Hydratyzowany krzemian glinowy (kaolin) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Płytkowa	2,58	0,5-10	1,56	32 <sup>(1)</sup> 40,4 <sup>(2)</sup>	28-60	5-8

<sup>(1)</sup> - powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET,

<sup>(2)</sup> - powierzchnia właściwa wyznaczona metodą adsorpcji z wodnego roztworu błękitu metylenowego. Badania wykonano w Zakładzie Chemii Ogólnej WTilCh UTP w Bydgoszczy.

Krzemionka koloidalna jest syntetycznym ditlenkiem krzemu, odmiany hydrofobowej, otrzymana metodą płomieniową typu AEROSIL R 974, zawierającym 99,4 - 99,8 % wag. SiO<sub>2</sub> i pozostałość śladową Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Producentem jest firma Degussa AG, a przedstawiciel w Polsce ETC Sp. z o.o. w Ostrowcu Świętokrzyskim.

Bentonit jest minerałem zawierającym 72,1 % wag. SiO<sub>2</sub>; 14,3 % wag. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,7 % wag. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,2 % wag. Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O; 2 % wag. MgO i innych związków. Producentem są Zakłady Górniczo-Metalowe "ZĘBIEC" S.A. w Zębcu.

Kaolin jest minerałem, który zawiera 46-48,5 % wag. SiO<sub>2</sub>; 36,5-38,5 % wag Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,2-1,6 % wag. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,4-1,5 % wag. CaO; 2,4 % wag. K<sub>2</sub>O i pozostałość innych związków. Producentem są Kopalnie Surowców Mineralnych "SURMIN-KAOLIN" S.A. w Nowogrodźcu.

### 3.2. Składy i właściwości badanych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych

W tabeli 4 i 5 przedstawiono składy jakościowe i ilościowe syntezowanych polimerów i kopolimerów akrylowych.

**Tabela 4.** Składy jakościowe i ilościowe syntezowanych kopolimerów MMA/BA/MAA i kopolimeru BA/MAA.

Rodzaj kopolimeru	Skład ilościowy kopolimeru						Stężenie w p-ksylenie [g/cm <sup>3</sup> ]
	MMA		BA		MAA		
	[cz.mol]	[cm <sup>3</sup> ]	[cz.mol]	[cm <sup>3</sup> ]	[cz. mol]	[cm <sup>3</sup> ]	
MMA/BA/MAA (1)	0,75	80,14	0,2	28,49	0,05	4,24	0,264
MMA/BA/MAA (2)	0,55	58,77	0,4	56,98	0,05	4,24	0,274
MMA/BA/MAA (3)	0,35	37,40	0,6	85,47	0,05	4,24	0,266
BA/MAA (4)	-	-	0,95	135,2	0,05	4,24	0,268

**Tabela 5.** Składy jakościowe i ilościowe syntezowanych kopolimerów MBA/AMAA i polimeru MBA.

Rodzaj polimeru i kopolimeru	Skład ilościowy polimeru i kopolimeru				
	MBA		AMAA		Stężenie w p-ksylenie [g/cm <sup>3</sup> ]
	[cz. mol]	[cm <sup>3</sup> ]	[cz. mol]	[g]	
MBA (1)	1,0	159,06	-	-	0,262
MBA/AMAA (2)	0,975	155,08	0,025	2,13	0,338
MBA/AMAA (3)	0,95	151,11	0,05	4,26	0,288
MBA/AMAA (4)	0,90	143,15	0,10	8,51	0,328

### 3.3. Sposób wykonania kopolimeryzacji

Aparatura do polimeryzacji i kopolimeryzacji rozpuszczalnikowej składała się z okrągłej kolby trójszyjnej na szlif o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, łopatkowego mieszadła mechanicznego z bezstopniową regulacją obrotów, termometru do 150 °C, chłodnicy zwrotnej chłodzonej wodą i łaźni elektrycznej.

Syntezę polimeru lub kopolimeru akrylowego wykonano w p-ksylenie. Ilość użytego p-ksylenu była stała dla wszystkich syntezowanych kopolimerów oraz polimeru i wynosiła 465 cm<sup>3</sup>. Inicjatora użyto w ilości 1,2 % wag. w stosunku do sumarycznej masy monomerów, który wprowadzano do środowiska reakcji małymi porcjami od momentu osiągnięcia temp. 100 °C co 30 minut. Temperatura reakcji wynosiła 130-135 °C. Całkowity czas reakcji wynosił 12 godzin. Po zakończonej syntezie nieprzereagowane monomery wraz z częścią p-ksylenu oddestylowano. Otrzymany roztwór polimeru lub kopolimeru akrylowego użyto do badań określających ich właściwości oraz do wykonania z nich wodnych dyspersji.



### 3.4. Właściwości otrzymanych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych

**Tabela 6.** Właściwości roztworów ksylenowych kopolimerów MMA/BA/MAA i kopolimeru BA/MAA.

Rodzaj kopolimeru	MMA/BA/MAA (1)	MMA/BA/MAA (2)	MMA/BA/MAA (3)	BA/MAA (4)
Liczbowo średnia masa cząsteczkowa (Mn) · 10 <sup>-3</sup>	15,7	15,0	16,9	14,9
Wagowo średnia masa cząsteczkowa (Mw) · 10 <sup>-3</sup>	63,7	65,3	67,0	62,1
Współczynnik niejednorodności u=(Mw/Mn)	4,070	4,340	3,957	4,178
Wydajność kopolimeryzacji W <sub>k</sub> [% wag.]	91,5	93,6	94,2	96,0
Gęstość roztworu kopolimeru [g/cm <sup>3</sup> ]	0,910	0,915	0,926	0,942
Ilość grup karboksylowych przypadająca na jednostkę masy kopolimeru (liczba karboksylowa) L <sub>COOH</sub> · 10 <sup>2</sup> [cz. wag.]	2,1	2,1	1,9	1,8
Obliczona wartość HLB	8,6	8,1	7,7	7,1
Obliczona wartość parametru Hildebranda δ [J/cm <sup>3</sup> ] <sup>0,5</sup>	18,76	18,58	18,51	18,39
Obliczona średnia wartość momentu dipolowego segmentu kopolimeru składającego się z monomerów μ [D]	0,648	0,648	0,648	0,648
Współczynnik mieszalności β · 10 <sup>3</sup> [J/m <sup>3</sup> ] <sup>0,5</sup>	5,02	4,80	4,52	3,40

**Tabela 7.** Właściwości roztworów ksylenowych kopolimerów MBA/AMAA i polimeru MBA.

Rodzaj polimeru i kopolimeru	MBA (1)	MBA/AMAA (2)	MBA/AMAA (3)	MBA/AMAA (4)
Liczbowo średnia masa cząsteczkowa (Mn) · 10 <sup>-3</sup>	12,9	11,9	12,0	11,6
Wagowo średnia masa cząsteczkowa (Mw) · 10 <sup>-3</sup>	65,7	67,0	62,2	63,4
Współczynnik niejednorodności u = (Mw/Mn)	5,1065	5,641	5,173	5,496
Wydajność kopolimeryzacji W <sub>k</sub> [% wag.]	97,4	95,1	91,4	91,0
Gęstość roztworu kopolimeru [g/cm <sup>3</sup> ]	0,952	0,937	0,910	0,905
Ilość grup amidowych przypadająca na jednostkę masy kopolimeru (liczba amidowa) L <sub>NH2</sub> · 10 <sup>3</sup> [cz. wag.]	-	2,9	5,9	12,0
Obliczona wartość HLB	6,3	6,5	6,5	6,7
Obliczona wartość parametru Hildebranda δ [J/cm <sup>3</sup> ] <sup>0,5</sup>	17,75	17,97	18,20	18,77
Obliczona średnia wartość momentu dipolowego segmentu kopolimeru składającego się z monomerów μ [D]	0,65	0,66	0,67	0,69
Współczynnik mieszalności β · 10 <sup>3</sup> [J/m <sup>3</sup> ] <sup>0,5</sup>	2,67	0,85	3,01	5,49

Masy cząsteczkowe badanych roztworów kopolimerów i polimeru określono metodą chromatografii żelowej. Badanie wykonano z użyciem chromatografu cieczowego HPLC firmy MERC-HITACHI, wyposażonego w integrator D-2520GPC. Obrazem rozdziału był chromatograf, na podstawie którego oznaczono rozkład mas cząsteczkowych i ich średnie wartości. Wzorcem do oznaczeń był roztwór polistyrenu w tetrahydrofuranie. Badania wykonano w Zakładzie Badawczo-Doświadczalnym Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP w Bydgoszczy.

### 3.5. Sposób przygotowania wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych

Do naczynia homogenizatora wprowadzono odpowiednią ilość roztworu ksylenowego polimeru i kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego, zagęszczacza i uzupełniono wodą destylowaną do 100 cm<sup>3</sup>. Układy dyspersyjne zawierały 1, 2 i 4 % wag. zagęszczacza w stosunku do ilości polimeru i kopolimeru. Składy badanych wodnych dyspersji są podane na wykresach lub w tabelach w dalszej części pracy. Dyspergowanie wykonano za pomocą homogenizatora laboratoryjnego typu IKA-ULTRA-TURRAX T-25 z mieszadłem typu IKA-S25N-18G o prędkości obrotów mieszadła w zakresie 2,5 – 3 tys. obr./min w ciągu 20 minut, w temp. 20 °C. Do badań stosowano dyspersje bezpośrednio po przygotowaniu oraz układy będące w stanie równowagi sedymentacyjnej.

### 3.6. Metodyka badań

#### 3.6.1. Obliczanie parametru rozpuszczalności Hildebranda oraz współczynnika mieszalności

Parametr rozpuszczalności Hildebranda dla monomerów, polimeru i kopolimerów akrylowych, p-ksylenu oraz środków powierzchniowo czynnych obliczono na podstawie addytywności gęstości energii kohezji poszczególnych ugrupowań i atomów wchodzących w skład danego związku chemicznego, na podstawie wzorów i danych tabelarycznych przedstawionych w monografii [45].

Współczynnik mieszalności obliczono na podstawie danych wartości parametru rozpuszczalności Hildebranda dla poszczególnych związków i środków, według poniższego wzoru [45]:

$$\beta = \sqrt{|\delta_{H1}^2 - \delta_{H2}^2|}, \quad (8)$$

w którym  $\delta_{H1}$  i  $\delta_{H2}$  są parametrami rozpuszczalności Hildebranda  $[\text{J/m}^3]^{0.5} \cdot 10^{-3}$  poszczególnych składników układu dyspersyjnego.

### 3.6.2. Obliczanie momentu dipolowego

Moment dipolowy dla użytych monomerów akrylowych, którymi były: akrylan n-butyłu, metakrylan metylu, metakrylan n-butyłu, kwas metakrylowy, amid kwasu metakrylowego, obliczono według poniższego wzoru z uwzględnieniem danych tabelarycznych przedstawionych w monografii [45].

$$\left[ \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \cdot \frac{M}{d} = 20,6\mu^2, \quad (9)$$

w którym  $\varepsilon$  jest stałą dielektryczną,  $n^2$  jest współczynnikiem załamania światła,  $M$  jest masą molową,  $d$  jest gęstością.

### 3.6.3. Obliczanie równowagi hydrofilowo-hydrofobowej

Wartość HLB dla polimeru i kopolimerów akrylowych oraz środków powierzchniowo czynnych obliczono na podstawie wzoru przedstawionego poniżej [110]:

$$HLB = 20 \cdot \left( \frac{M_r}{M} \right), \quad (10)$$

w którym  $M_r$  jest masą cząsteczkową grup aktywnych, takich jak ugrupowania oksyetylenowe, anionowe itp. w cząsteczce środka powierzchniowo czynnego, polimeru

lub kopolimeru,  $M$  jest całkowitą masą cząsteczkową środka powierzchniowo czynnego, polimeru lub kopolimeru.

#### 3.6.4. Wyznaczanie krytycznego stężenia tworzenia miceli

Krytyczne stężenie tworzenia miceli ( $c_{cmc}$ ) wyznaczono dla środków powierzchniowo czynnych metodą doświadczalną, z zależności napięcia powierzchniowego od stężenia SPC w wodzie. Pomiar napięcia powierzchniowego wykonano metodą tensjometryczną za pomocą wagi skręceń Du Nouya, na granicy ciecz-gaz. Polegał on na pomiarze siły, jaka jest potrzebna do oderwania platynowego pierścienia z powierzchni badanej cieczy. Bezpośrednio ze skali przyrządu odczytano wartość napięcia powierzchniowego w [mN/m]. Napięcie powierzchniowe osiąga minimum przy wartości stężenia SPC w wodzie odpowiadającej krytycznemu stężeniu tworzenia miceli [80].

#### 3.6.5. Wyznaczanie aktywności powierzchniowej

Aktywność powierzchniowa środków powierzchniowo czynnych w wodzie została obliczona na podstawie danych doświadczalnych z równania Rebindera w postaci [58]:

$$G = \left( \delta_{H_2O} - \delta_{cmc} \right) / c_{cmc}, \quad (11)$$

w którym  $\delta_{H_2O}$  jest wartością napięcia powierzchniowego wody [mN/m],  $\delta_{cmc}$  jest wartością napięcia powierzchniowego roztworu wodnego SPC [mN/m], gdy stężenie środka powierzchniowo czynnego ( $c_{cmc}$ ) odpowiada krytycznemu stężeniu tworzenia miceli w [g/cm<sup>3</sup>].

#### 3.6.6. Wyznaczanie granicznej liczby lepkościowej środków powierzchniowo czynnych

Graniczną liczbę lepkościową (GLL) SPC w wodzie wyznaczono metodą pomiaru lepkości wodnych roztworów SPC za pomocą wiskozymetru kapilarnego Ubbelohda.

Pomiar polegał na oznaczeniu czasu wypływu określonej objętości roztworu SPC ze zbiornika przez kapilarę. W celu obliczenia lepkości roztworu mierzono również czas wypływu wody. Na podstawie równania Hallera obliczono graniczną liczbę lepkościową środka powierzchniowo czynnego ( $GLL_{SPC}$ ,  $[\eta_{SPC}]$ ) i stałą oddziaływania  $k_{HI}$  [175, 176]:

$$\frac{c_{spc}}{\eta_w} = \frac{I}{[\eta_{spc}] \dot{V}} - k_{HI} \cdot c_{spc}, \quad (12)$$

w którym  $\eta_w$  jest lepkością właściwą roztworu [Pa·s],  $k_{HI}$  jest stałą Hallera i określa wielkość oddziaływań środka powierzchniowo czynnego z wodą,  $c_{spc}$  jest stężeniem środka powierzchniowo czynnego w wodzie, wyrażonym w [g/100cm<sup>3</sup>]. Szczegółowy opis wykonania oznaczenia jest podany w pracach [175,176].

### 3.6.7. Określanie granicznej liczby lepkościowej cząstek micelarnych polimeru i kopolimerów akrylowych w wodnych dyspersjach

Graniczną liczbę lepkościową (GLL) cząstek micelarnych polimeru i kopolimerów akrylowych w wodnych dyspersjach określono również na podstawie pomiarów lepkości wykonanych przy użyciu kapilarnego wiskozymetru Ubbelhoda. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem wzoru Hugginsa w postaci [15, 48]:

$$\frac{\eta_w}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c, \quad (13)$$

w którym  $[\eta]$  jest graniczną liczbą lepkościową cząstki micelarnej polimeru lub kopolimeru, która w sposób pośredni określa jej wielkość [cm<sup>3</sup>/g],  $k_H$  jest stałą Hugginsa, która charakteryzuje oddziaływania pomiędzy powierzchnią micelarnej cząstki i środowiskiem rozpraszającym,  $c$  jest stężeniem polimeru lub kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza w fazie stabilnej wodnej dyspersji (sucha masa próbki) wyrażone w [g/100cm<sup>3</sup>]. Szczegółowy sposób wykonania oznaczenia podany jest w pracy [177].

### 3.6.8. Określanie gęstości i stężenia ksylenowych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych

Pomiary gęstości wykonano za pomocą piknometru. Oznaczenie polegało na dokładnym zważeniu cieczy w ściśle określonej objętości (objętość piknomertu wynosiła 50 cm<sup>3</sup>). W tym celu zważono na wadze analitycznej (z dokładnością do 0,0001 g) piknometr pusty i następnie napełniony wodą destylowaną. Następnie zważono piknometr z badanym roztworem kopolimeru, po jego uprzednim opróżnieniu z wody i wysuszeniu. Gęstość ksylenowych roztworów polimeru i kopolimerów obliczono z następującego wzoru:

$$\frac{d_r}{d_{H_2O}} = \frac{m_r - m_p}{m_{H_2O} - m_p}, \quad (14)$$

w którym  $d_r$  jest obliczoną gęstością roztworu polimeru lub kopolimeru,  $d_{H_2O}$  jest gęstością wody,  $m_p$  jest masą piknometru,  $m_{H_2O}$  jest masą piknometru z wodą,  $m_r$  jest masą piknometru z roztworem polimeru lub kopolimeru.

Stężenie polimeru i kopolimerów oznaczono metodą wagową. W tym celu na oczyszczone i wysuszone do stałej masy szalki Petriego naniesiono za pomocą pipety 10 cm<sup>3</sup> badanego roztworu polimeru lub kopolimeru. Szalki z roztworem polimeru lub kopolimeru suszono w temperaturze 120 °C, do osiągnięcia stałej masy. Ilość polimeru lub kopolimeru obliczono z różnicy mas szalki z polimerem lub kopolimerem i szalki puste. Stężenie polimeru lub kopolimeru obliczono po podzieleniu masy polimeru lub kopolimeru przez wyjściową objętość roztworu.

### 3.6.9. Badania sedymentacyjne wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych

Podstawowymi badaniami określającymi właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru i kopolimerów były badania sedymentacyjne. Pomiary sedymentacyjne wykonano przy pomocy cylindrów miarowych o pojemności 100 cm<sup>3</sup>.

Zachowanie się wodnej dyspersji obserwowano do momentu ustalenia się równowagi sedymentacyjnej. W stanie równowagi sedymentacyjnej można było w sposób wyraźny jednoznacznie określić ilość występujących faz. Najczęściej były to: faza wodna, faza dyspersyjna, faza ksylenowego roztworu polimeru lub kopolimeru, a także faza spienionego polimeru. Określenie objętości każdej utworzonej fazy można było wykonać z dokładnością do 1 cm<sup>3</sup>. W stosunku do całkowitej objętości stosowanych próbek jest to dokładność około 1,0 % obj.

### 3.6.10. Obliczanie wydajności dyspergowania

Wydajność procesu dyspergowania dla wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych określono w stanie równowagi sedymentacyjnej dla stabilnej fazy dyspersyjnej i obliczono na podstawie wzoru:

$$W_d = \frac{Z_{pr}}{Z_t} \cdot 100\% , \quad (15)$$

w którym  $Z_{pr}$  jest ilością polimeru lub kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza w fazie stabilnej, w stanie równowagi sedymentacyjnej wyrażone w [g/cm<sup>3</sup>],  $Z_t$  jest ilością polimeru lub kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego oraz zagęszczacza w wyjściowej wodnej dyspersji wyrażone w [g/cm<sup>3</sup>]. Ilość substancji stałych w próbkach stabilnej fazy dyspersyjnej określono na podstawie wyznaczania tzw. ilości suchej masy produktów zawartych w pobranej próbce 10 cm<sup>3</sup> i następnie jej wysuszeniu na szalce Petriego do stałej masy. Suszenie próbek wykonano w temp. ok. 120 °C w czasie nie krótszym niż 72 h. Określenie tzw. suchej masy produktów obliczono z różnicy mas szalki Petriego z produktami po wysuszeniu i masy szalki Petriego. Wszystkie ważenia wykonano na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001g.



### 3.6.11. Badania reowiskozymetryczne

Badania reowiskozymetryczne wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych oraz ich faz stabilnych wykonano za pomocą reowiskozyometru Höpplera typu 202 produkcji MLM Prüfgeräte-Werk Medingen/Sitz Freital. w temp.  $20 \pm 0,1$  °C, stosując naprężenia ścinające w granicach od 10 do 150 mPa. Pomiar polegał na określeniu czasu opadania kulki pod zadaniem naprężeniem ścinającym. Za wynik pomiaru przyjęto średnią arytmetyczną z poszczególnych pomiarów czasów (minimum trzech) dla danego obciążenia. Lepkość układu obliczono za pomocą wzoru [72, 157]:

$$\eta = k_p \cdot \tau \cdot t, \quad (16)$$

w którym  $k_p$  jest stałą układu pomiarowego „kulka-probówka” i podaną w atescie do przyrządu,  $\tau$  jest naprężeniem ścinającym [mPa], a  $t$  jest czasem opadania kulki pod zadaniem naprężeniem ścinającym (obciążeniem) w [s].

Zależność lepkości od naprężenia ścinającego dla wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru lub kopolimerów oraz ich faz stabilnych opisano równaniem potęgowym Ostwalda–de Waela w postaci [72, 158, 159]:

$$\eta = k \cdot P^{m-1}, \quad (17)$$

w którym  $k$  jest współczynnikiem konsystencji [ $\text{Pa}^2\text{-ms}$ ] i  $m$  jest parametrem plastyczności. Gdy  $m=1$  ciecz jest newtonowska, dla  $m<1$  ciecz jest pseudoplastyczna, a dla  $m>1$  ciecz jest dylatancyjna. Do obliczeń i przedstawienia graficznego wyników badań oraz ich interpretacji wykorzystano zmodyfikowane równanie (17) w postaci:

$$\eta = k \cdot P^{-n}, \quad (18)$$

z którego wyznaczono wartość stałej  $k$  i  $n$  z przedstawienia danych doświadczalnych w układzie  $\lg\eta=f(\lg P)$ . W ten sposób otrzymano prostą. Przez ekstrapolację  $\lg P \rightarrow 0$  w miejscu przecięcia prostej z osią  $\lg\eta$  odczytano logarytm lepkości i obliczono wartość  $k$ . W tym wypadku  $k$  nazywane jest maksymalną wartością lepkości i oznaczono przez  $\eta_0$ ,

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

Energię aktywacji lepkiego płynięcia wodnych dyspersji obliczono z równania Arrheniusa-Guzmana w postaci [158, 159]:

$$\frac{1}{\eta_p} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (19)$$

w którym:  $\eta_p$  jest lepkością pozorną [Pa·s],  $A$  jest stałą Arrheniusa związaną z rozmiarami cząstek dyspersji lub fizycznymi parametrami płynu strukturalnego,  $E$  jest energią aktywacji lepkiego płynięcia [kJ/mol],  $R$  jest stałą gazową,  $T$  jest temperaturą bezwzględną [K].

Obliczenie energii aktywacji lepkiego płynięcia wymaga wykonania pomiarów lepkości pozornej w temperaturach: 20 °C (273 K), 30 °C (303 K) i 50 °C (323 K), przy stałym naprężeniu ścinającym 20 [mPa]. Do obliczeń wzięto średni wynik z trzech kolejnych pomiarów lepkości pozornej w danej temperaturze. Po przekształceniu równania (19) otrzymano wzór wygodny do obliczeń w postaci [158, 159]:

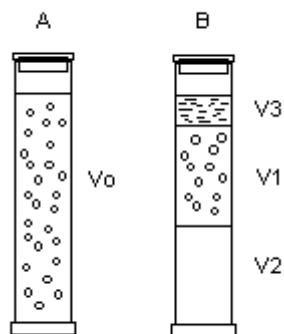
$$E = 0,0191 \cdot k_E [\text{kJ/mol}], \quad (20)$$

w którym:  $k_E = \text{tg} \alpha$  jest kątem nachylenia prostej w układzie  $\lg \eta = f(1/T)$ .

## 4. Wyniki badań i ich omówienie

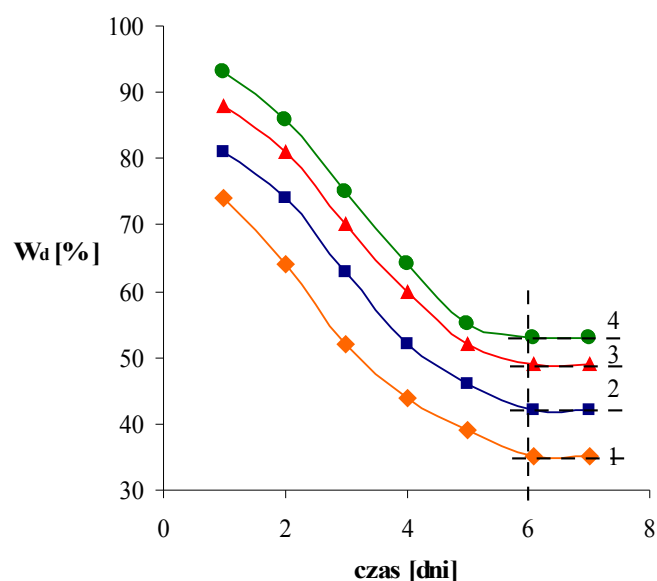
### 4.1. Badania stabilności sedymentacyjnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA

Dyspergowanie w wodzie ksylenowego roztworu kopolimeru akrylowego z udziałem środków powierzchniowo czynnych prowadzi do powstania koloidalnego układu dyspersyjnego składającego się z cząstek, które w swoim jądrze zawierają kopolimer. Budowa warstewki adsorpcyjnej, a w szczególności udział w niej grup funkcyjnych kopolimeru, będzie określał podstawowe właściwości układu dyspersyjnego, do których można zaliczyć długotrwałą stabilność agregacyjną i sedymentacyjną. Wpływać na nie będą przebiegające wewnątrz objętości układu dyspersyjnego procesy flokulacji i koalescencji micelarnych cząstek. Jest to związane z tym, że silnie rozdrobniona faza roztworu kopolimeru w środowisku wodnym wykazuje dążenie do zmniejszenia swojej powierzchni właściwej, której konsekwencją jest łączenie się cząstek w asocjaty. W dalszej kolejności ulegają one koalescencji z utworzeniem warstwy ksylenowego roztworu kopolimeru. Szybkość rozdzielania się dyspersji na oddzielne frakcje jest funkcją różnicy gęstości, lepkości fazy ciągłej i stopnia dyspersji fazy rozproszonej. Po określonym czasie w układzie ustala się stan równowagi sedymentacyjnej, który polega na tym, że objętości i składy utworzonych faz praktycznie nie ulegają zmianie. Na rys. 4 przedstawiono badania sedymentacyjne prowadzone w cylindrach.



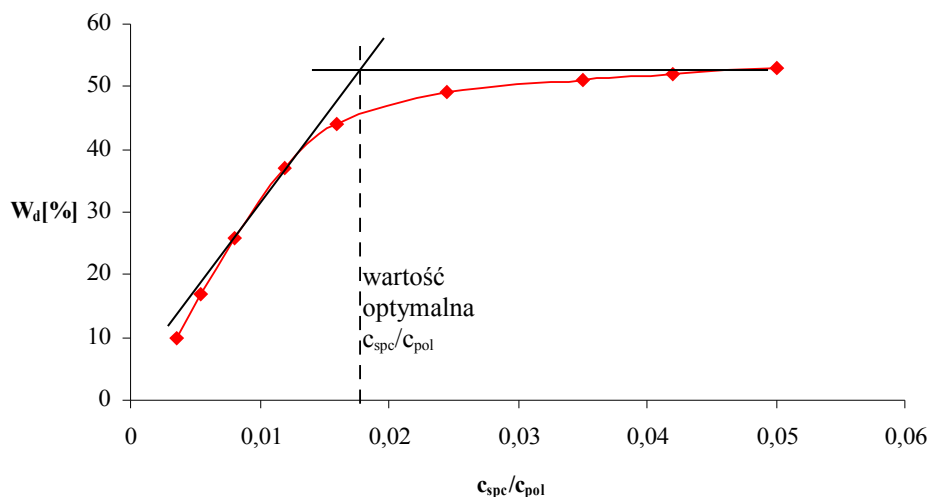
Rys. 4. *Badania sedymentacyjne wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych. Objasnienia: A - wodna dyspersja po przygotowaniu, B - wodna dyspersja w stanie równowagi sedymentacyjnej,  $V_0$  - całkowita objętość dyspersji,  $V_1$ -objętość stabilnej fazy dyspersyjnej (część badana),  $V_2$  - objętość fazy wodnej,  $V_3$ - objętość fazy roztworu ksylenowego kopolimeru.*

Rys. 4 przedstawia możliwą sytuację zachowania się układu dyspersyjnego w stanie równowagi sedymentacyjnej. Stwierdzono występowanie w układzie warstwy roztworu ksylenowego kopolimeru, warstwy stabilnej fazy dyspersyjnej i warstwy wodnej. Na rys. 5 przedstawiono zmianę wydajności dyspergowania, czyli praktyczną zmianę ilości kopolimeru w fazie dyspersyjnej od czasu ekspozycji dla kilku wybranych stężeń tego samego środka powierzchniowo czynnego.



Rys. 5. Zmiana wydajności dyspergowania od czasu ekspozycji sedymentacyjnej dla wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (1) stabilizowanej oksyetylenowanym alkoholem laurylowym (Rokanolem L-10) w zależności od jego ilości w układzie dyspersyjnym. Objaśnienia: stosunek stężenia środka powierzchniowo czynnego do stężenia polimeru wynosił: 1- $c_{spc}/c_{pol}=0,015$ , 2- $c_{spc}/c_{pol}=0,020$ , 3- $c_{spc}/c_{pol}=0,035$ , 4- $c_{spc}/c_{pol}=0,050$ .

Na podstawie danych przedstawionych na rys. 5 można stwierdzić, że praktycznie po sześciu dniach ekspozycji sedymentacyjnej rzeczywiście w układzie wytwarza się równowaga sedymentacyjna. Omawiane badania wykonano dla wszystkich układów dyspersyjnych, na podstawie których wyznaczono wartość maksymalną wydajności dyspergowania w zależności od rodzaju i ilości użytego środka powierzchniowo czynnego. Na rys. 6 przedstawiono zależność wartości wydajności dyspergowania wyznaczoną w stanie równowagi sedymentacyjnej po sześciu dniach ekspozycji sedymentacyjnej od wartości stosunku stężenia środka powierzchniowo czynnego do stężenia polimeru w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (1).



Rys. 6. Zależność wydajności dyspergowania wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (1) od stosunku stężenia środka powierzchniowo czynnego do stężenia polimeru, stabilizowanej oksyetylenowanym alkoholem laurylowym (Rokanolem L-10).

W taki sam sposób, jak przedstawiono na rys. 6 wykonano badania dla wszystkich wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i BA/MAA, oraz polimeru MBA i kopolimerów MBA/AMAA stabilizowanych wszystkimi użytymi do badań środkami powierzchniowo czynnymi. Podstawą wyznaczenia maksymalnej wartości wydajności dyspergowania było wykonanie dziesięciu prób przy różnych wartościach stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$  w układzie dyspersyjnym. Na ich podstawie wyznaczono wartość maksymalną wydajności dyspergowania i odpowiadającą jej optymalną wartość stosunku stężenia środka powierzchniowo czynnego do polimeru w wodnej dyspersji. W tabelach 8 i 9 przedstawiono wyniki wykonanych badań.

**Tabela 8.** Wartości maksymalne wydajności dyspergowania oraz optymalne wartości stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$  dla wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i BA/MAA.

Rodzaj kopolimeru	Rodzaj środka powierzchniowo czynnego	Maksymalna wartość wydajności dyspergowania $W_d$ [% wag.]	Optymalna wartość stosunku stężenia $c_{spc}/c_{pol}$	$\left( \frac{W_d}{c_{spc} / c_{pol}} \right) \cdot 10^{-3}$
MMA/BA/MAA (1) 0,75/0,2/0,05	Rokanol L-10	53	0,018	2,94
	Rokanol O-18	55	0,012	4,58
	Rokamin SR-8	55	0,005	11,00
	Rokamin SR-22	61	0,010	6,42
MMA/BA/MAA (2) 0,55/0,4/0,05	Rokanol L-10	59	0,018	3,28
	Rokanol O-18	64	0,011	5,82
	Rokamin SR-8	57	0,005	11,40
	Rokamin SR-22	63	0,007	9,00
MMA/BA/MAA (3) 0,35/0,6/0,05	Rokanol L-10	64	0,016	4,00
	Rokanol O-18	68	0,011	6,18
	Rokamin SR-8	62	0,004	15,50
	Rokamin SR-22	67	0,005	13,40
BA/MAA (4) 0,95/0,05	Rokanol L-10	78	0,016	4,90
	Rokanol O-18	80	0,010	8,00
	Rokamin SR-8	80	0,004	20,00
	Rokamin SR-22	77	0,005	15,40

**Tabela 9.** Wartości maksymalne wydajności dyspergowania oraz optymalne wartości stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$  dla wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru MBA i kopolimerów MBA/AMAA.

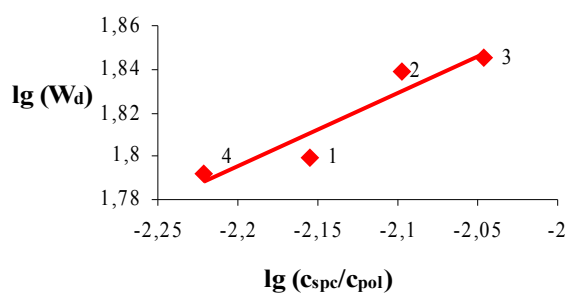
Rodzaj kopolimeru	Rodzaj środka powierzchniowo czynnego	Maksymalna wartość wydajności dyspergowania $W_d$ [% wag.]	Optymalna wartość stosunku stężenia $c_{spc}/c_{pol}$	$\left( \frac{W_d}{c_{spc} / c_{pol}} \right) \cdot 10^{-3}$
MBA (1) 1,0	Rokafenol N-8	61	0,007	8,71
	Rokamin SR-8	60	0,001	60,00
	Rokamin SR-22	57	0,001	57,00
	Sulfobursztynian N-5	64	0,008	8,00
MBA/AMAA (2) 0,975/0,025	Rokafenol N-8	60	0,008	7,50
	Rokamin SR-8	62	0,009	6,89
	Rokamin SR-22	63	0,008	7,88
	Sulfobursztynian N-5	61	0,007	8,71
MBA/AMAA (3) 0,95/0,05	Rokafenol N-8	63	0,007	9,00
	Rokamin SR-8	65	0,008	8,13
	Rokamin SR-22	67	0,008	8,38
	Sulfobursztynian N-5	60	0,008	7,50
MBA/AMAA (4) 0,9/0,1	Rokafenol N-8	63	0,007	9,00
	Rokamin SR-8	69	0,008	8,63
	Rokamin SR-22	69	0,008	8,63
	Sulfobursztynian N-5	62	0,006	10,3

Dane przedstawione w tabelach 8 i 9 należy rozpatrywać oddzielnie dla każdego rodzaju kopolimeru. W wypadku kopolimeru MMA/BA/MAA można stwierdzić, że optymalne wartości maksymalnej wydajności dyspergowania wzrastają w miarę wzrostu zawartości w tym kopolimerze akrylanu butylu (BA). Natomiast optymalne wartości stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$  zmniejszają się w minimalnym stopniu. Zostaje zachowana pewna zasada, że środkom o mniejszej wartości  $c_{cmc}$  odpowiada największa wartość maksymalnej wydajności dyspergowania. Jeżeli rozpatrzemy wodne dyspersje kopolimeru MBA/AMAA, to należy stwierdzić, że budowa kopolimeru nieznacznie wpływa na optymalną wartość maksymalnej wydajności dyspergowania, a także na odpowiadającą im wartość stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$ . Również w tym przypadku większej wartości maksymalnej wydajności dyspergowania odpowiada mniejsza wartość  $c_{cmc}$  środka powierzchniowo czynnego.



Podczas wykonywania badań sedymentacyjnych stwierdzono, że kopolimer, w którym jest największa ilość elastycznego meru akrylanu n-butyłu, tworzy dyspersje o konsystencji zolu (galarety). Z tego faktu wynika wniosek, że dyspersje te nie nadają się jako materiał błonotwórczy, ponieważ tworzą powłoki miękkie, trudno wysychające, nierównomierne i o niskiej grubości. Z kolei z badań sedymentacyjnych wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA wynika, że zwiększanie ilości twardego meru amidu kwasu metakrylowego ponad wartość 0,1 mola w kopolimerze powoduje jego wypadanie z dyspersji w postaci drobnego osadu. Stwierdzono, że w przypadku kopolimeru MMA/BA/MAA zwiększenie ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji powyżej  $c_{spc}/c_{pol} > 0,06$  skutkuje odwróceniem faz i układ występuje w postaci „śmietany”, a zjawisko nazywa się śmietankowaniem. W przypadku kopolimeru MBA/AMAA zwiększenie ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji powyżej  $c_{spc}/c_{pol} > 0,06$  powoduje, że nad układem dyspersyjnym tworzy się obfita piana.

Interesującym problemem poznawczym jest znalezienie relacji pomiędzy optymalną wartością maksymalnej wydajności dyspergowania, a optymalną wartością stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$  dla kopolimeru o określonej budowie segmentowej. W tym celu wyniki badań doświadczalnych przedstawiono w układzie podwójnie logarytmicznym jako zależność  $\lg W_d = f[\lg(c_{spc}/c_{pol})]$ . Rys. 7 obrazuje przykładową krzywą dla wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (4).



Rys. 7. Zależność maksymalnej wartości wydajności dyspergowania od optymalnej wartości stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$  dla wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (4). Objaśnienia: 1 – Rokafenol N-8, 2 – Rokamin SR-8, 3 – Rokamin SR-22, 4 – Sulfobursztynian N-5.

Wyniki badań przedstawione na rys. 7 można opisać za pomocą prostej, zgodnie z poniższym równaniem:

$$\lg W_d = a \lg \left( \frac{c_{spc}}{c_{pol}} \right) + b, \quad (21)$$

w którym: **a** jest tangensem nachylenia prostej, stała **b** jest równa  $\lg W_{d0}$  gdy  $(c_{spc}/c_{pol})=0$ . Można sądzić, że stała **b** odpowiada teoretycznie maksymalnej wartości wydajności dyspergowania, gdy w wodnej dyspersji nie ma środka powierzchniowo czynnego i stabilność układu dyspersyjnego jest zapewniona przez adsorpcję na powierzchni cząstki kopolimeru zorientowanych dipoli środowiska wodnego. W tabelach 10 i 11 podano wartości otrzymanych stałych dla wodnych dyspersji obydwu kopolimerów z uwzględnieniem ich budowy segmentowej.

**Tabela 10.** Wartości stałych równania (21) dla wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i BA/MAA.

Rodzaj kopolimeru	a	b= $\lg(W_{d0})$	W <sub>d0</sub> [% wag.]
MMA/BA/MAA(1) 0,75/0,2/0,05	0,026	1,81	59
MMA/BA/MAA(2) 0,55/0,4/0,05	0,022	1,82	66
MMA/BA/MAA(3) 0,35/0,6/0,05	0,024	1,86	73
BA/MAA(4) 0,95/0,05	0,019	1,92	83

**Tabela 11.** Wartości stałych równania (21) dla wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru MBA i kopolimerów MBA/AMAA.

Rodzaj kopolimeru lub polimeru	a	b= $\lg(W_{d0})$	W <sub>d0</sub> [% wag.]
MBA(1) 1,0	0,005	1,77	59
MBA/AMAA(2) 0,975/0,025	0,06	1,92	83
MBA/AMAA(3) 0,95/0,05	0,45	1,91	81
MBA/AMAA(4) 0,9/0,1	0,39	1,90	79

Z danych przedstawionych w tabelach 10 i 11 wynika, że wpływ budowy kopolimeru na maksymalną wartość wydajności dyspergowania jest oczywisty. W przypadku kopolimeru MMA/BA/MAA ze wzrostem zawartości w jego budowie akrylanu n-butyłu maksymalna wartość wydajności dyspergowania wyraźnie wzrasta. Natomiast w przypadku kopolimeru MBA/AMAA, ze wzrostem zawartości w jego budowie amidu kwasu metakrylowego obserwujemy w pierwszej fazie nieznaczny wzrost maksymalnej wartości wydajności dyspergowania, a następnie jej spadek. Interesujące jest wyjaśnienie przyczyn takiego przebiegu zjawiska sedymentacji. Najprawdopodobniej jest to związane z budową segmentową kopolimeru, który w wypadku MMA/BA/MAA składa się ze stałej ilości kwasu metakrylowego, a malejącej metakrylanu metylu i wzrastającej akrylanu n-butyłu zgodnie z przyjętą numeracją od 1 do 4. Akrylan n-butyłu tworzy w łańcuchu makrocząsteczkowym kopolimeru segmenty elastyczne, które łatwiej ulegają solwatacji przez p-ksylen i sprzyjają większej adsorpcji środka powierzchniowo czynnego. Z kolei kopolimer MBA/AMAA składa się z dwóch monomerów, które oddzielnie tworzą polimery twarde, szkliste. Otrzymany kopolimer również jest twardy i w tym wypadku należy wziąć pod uwagę tylko zachowanie grupy amidowej w tym kopolimerze. Zwiększająca się ilość amidu kwasu metakrylowego do wartości maksymalnej 0,1 mola w kopolimerze powoduje, że maksymalna wartość wydajności dyspergowania wzrasta, a następnie maleje. Najprawdopodobniej jest to spowodowane oddziaływaniem atomu azotu z grupy amidowej z ugrupowaniami środka powierzchniowo czynnego, głównie oksyetylenowanymi. Zwiększenie ilości amidu kwasu metakrylowego powyżej 0,1 mola AMAA w kopolimerze powoduje, że nie można otrzymać stabilnej wodnej dyspersji. W tym wypadku kopolimer z niej wypada w postaci drobnego, ziarnistego osadu. Z kolei stała **a** charakteryzuje sposób zmiany maksymalnej wartości wydajności dyspergowania. Jeżeli rozpatrzemy wodne dyspersje kopolimeru MMA/BA/MAA wówczas można stwierdzić, że następuje ona w ten sam sposób. Natomiast kopolimer MBA/AMAA zachowuje się odmiennie. Wartość stałej **a** znacznie wzrasta, wskazując na istotny wpływ oddziaływania powierzchni cząstki fazy dyspersyjnej z cząstkami środka powierzchniowo czynnego oraz środowiskiem. Wynika stąd wniosek, że powyżej pewnej wartości wydajności dyspergowania otrzymanie stabilnej dyspersji jest niemożliwe.

Interesującym zadaniem badawczym jest znalezienie teoretycznego uzasadnienia dla stwierdzonych doświadczalnie zależności. W tym celu postanowiono wykorzystać pojęcie momentu dipolowego oraz parametru Hildebranda, a w szczególności wartość

współczynnika mieszalności między składnikami układu dyspersyjnego. W tabelach 12 i 13 przedstawiono obliczone na podstawie parametru Hildebranda wartości współczynnika mieszalności poszczególnych składników wodnych dyspersji.

**Tabela 12.** Obliczone wartości momentów dipolowych oraz współczynnika mieszalności kopolimeru MMA/BA/MAA i BA/MAA z p-ksylenem.

Składniki wodnych dyspersji	Obliczona średnia wartość momentu dipolowego segmentu kopolimeru $\mu$ [D]	Współczynnik mieszalności $\beta$ $10^3$ [J/m <sup>3</sup> ] <sup>0,5</sup>
MMA/BA/MAA- ksylen 0,75/0,2/0,05	0,648	5,02
MMA/BA/MAA- ksylen 0,55/0,4/0,05	0,648	4,80
MMA/BA/MAA- ksylen 0,35/0,6/0,05	0,648	4,52
BA/MAA- ksylen 0,95/0,05	0,648	3,40

**Tabela 13.** Obliczone wartości momentów dipolowych oraz współczynnika mieszalności polimeru MBA i kopolimerów MBA/AMAA z p-ksylenem.

Składniki wodnych dyspersji	Obliczona średnia wartość momentu dipolowego segmentu kopolimeru $\mu$ [D]	Współczynnik mieszalności $\beta$ $10^3$ [J/m <sup>3</sup> ] <sup>0,5</sup>
MBA- ksylen 1,0	0,65	2,67
MBA/AMAA- ksylen 0,975/0,025	0,66	0,85
MBA/AMAA- ksylen 0,95/0,05	0,67	3,01
MBA/AMAA- ksylen 0,9/0,1	0,69	5,49

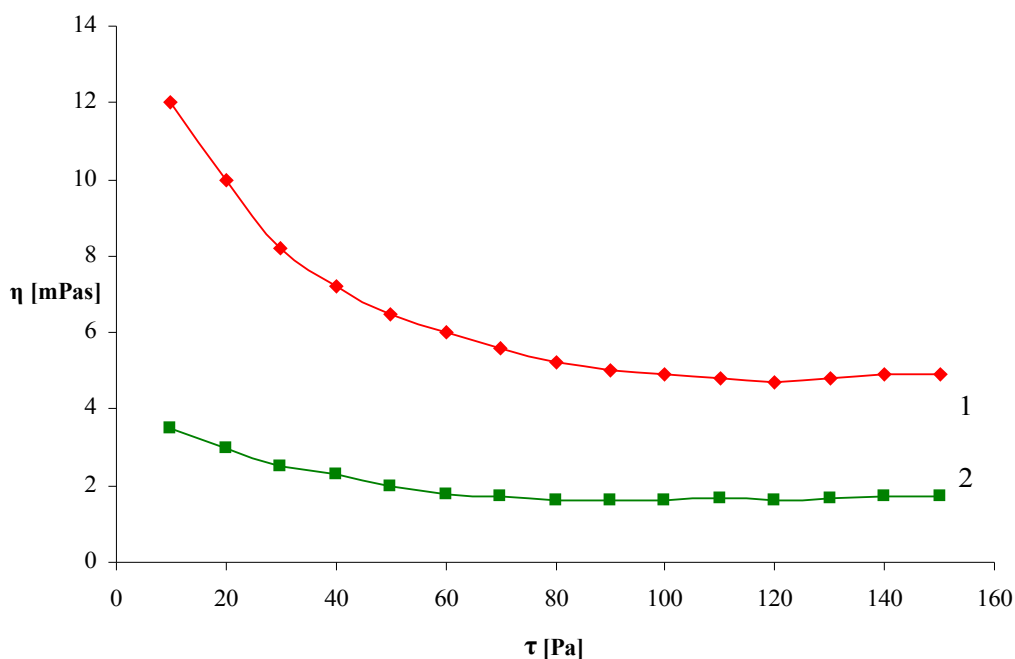
Na podstawie danych przedstawionych w tabelach 12 i 13 można stwierdzić, że w przypadku kopolimeru MMA/BA/MAA obliczona wartość momentu dipolowego jest praktycznie stała. Z kolei wartość współczynnika mieszalności maleje w miarę wzrostu w kopolimerze akrylanu n-butyli. Oznacza to, że kopolimer, który zawiera więcej akrylanu n-butyli będzie lepiej rozpuszczał się w p-ksylenie. Stwierdzono doświadczalnie, że wodne dyspersje z kopolimerem zawierającym więcej akrylanu n-butyli są stabilniejsze. Analizując wartość momentu dipolowego polimeru MBA i kopolimeru MBA/AMAA należy stwierdzić, że jego wartość wzrasta w miarę wzrostu w kopolimerze amidu kwasu metakrylowego. Oznacza to, że taki kopolimer będzie bardziej polarny i będzie gorzej rozpuszczał się w p-ksylenie. Powyższe stwierdzenie potwierdzają obliczone wartości współczynnika mieszalności. Doświadczalnie stwierdzono, że wodne dyspersje o optymalnej stabilności i właściwościach otrzymuje się z kopolimeru MBA/AMAA (3). Z ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA, w którym jest więcej niż 0,1 mola AMAA, nie można otrzymać stabilnej wodnej dyspersji. W wypadku polimerów lub kopolimerów szczegółowa interpretacja momentu dipolowego może być nieobiektywna, ponieważ jego sens fizyczny dokładnie oddają związki niskocząsteczkowe. W naszym wypadku zastosowanie momentu dipolowego do interpretacji wyników badań stabilności wodnych dyspersji syntezowanych polimerów i kopolimerów akrylowych ma znaczenie pośrednie. Wykorzystanie do obliczeń równanie Debaya uwzględnia stałą dielektryczną monomeru, z którym związana jest polarność występującej w nim grupy funkcyjnej. W rzeczywistości duża ilość grup polarnych w kopolimerze powoduje niestabilność układu dyspersyjnego. Przykładem jest grupa amidowa występująca w kopolimerze MBA/AMAA. Wspomniana większa niż 0,1 mola ilość amidu kwasu metakrylowego w tym kopolimerze powoduje, że z dyspersji wypada grubokrystaliczny osad polimeru. Z kolei obecność grupy karboksylowej w kopolimerze MMA/BA/MAA wpływa na powstawanie w wodnej dyspersji struktur zolowych w postaci galarety. W taki sposób uzasadnia się wykorzystanie momentu dipolowego do interpretacji danych doświadczalnych, aczkolwiek jego sens fizyczny w odniesieniu do polimerów może być dyskusyjny.

Z całości przedstawionych w tym rozdziale badań wynika, że na stabilność układu dyspersyjnego istotnie wpływa budowa kopolimeru, będącego jądrem miceli cząstki dyspersji. W tym wypadku kopolimer MMA/BA/MAA, mający w swej budowie mery akrylanu n-butyli, wykazuje wyraźnie wyższą adsorpcję środków powierzchniowo

czynnych i tworzenie stabilniejszych dyspersji. Natomiast w wypadku kopolimeru MBA/AMAA istotną rolę odgrywa polarność grupy amidowej amidu kwasu metakrylowego, która utrudnia adsorpcję środków powierzchniowo czynnych i obniża stabilność dyspersji. Istotną rolę w adsorpcji odgrywa także wiązanie wodorowe, które tworzy się w wyniku oddziaływania ugrupowań oksyetylenowanych środka powierzchniowo czynnego z ugrupowaniami monomeru elastycznego (akrylanu n-butyłu) w kopolimerze MMA/BA/MAA. Natomiast silnie polarna grupa amidowa z monomeru amidu kwasu metakrylowego kopolimeru MBA/AMAA powoduje powstawanie mniejszej ilości wiązań wodorowych, a tym samym tworzenie dyspersji o mniejszej stabilności. Doświadczalnie stwierdzono, że do dalszych szczegółowych badań układów zagęszczonych należy zastosować kopolimer MMA/BA/MAA (2) i MBA/AMAA (3).

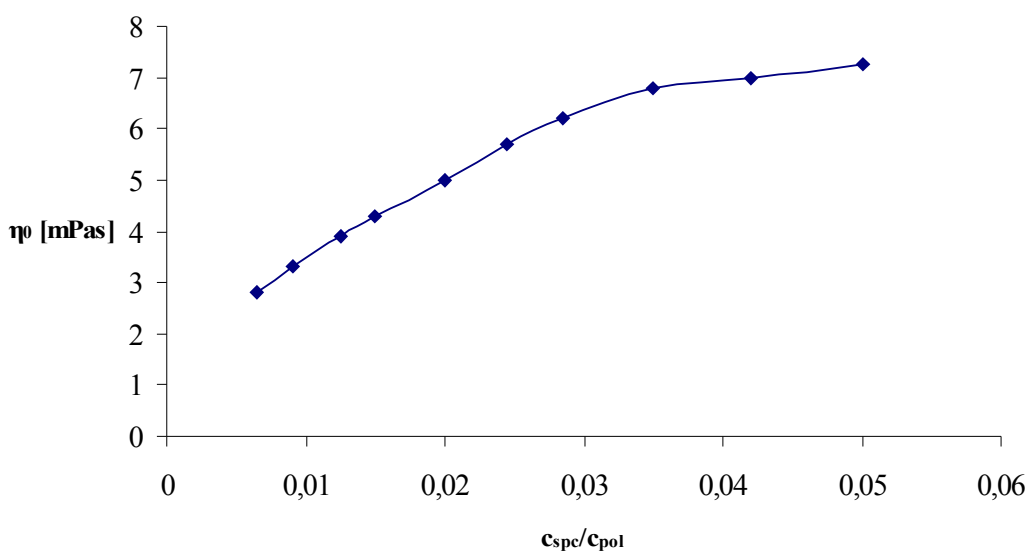
#### 4.2. Właściwości reologiczne wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA

Szczegółowe badania mechanizmu płynięcia układów dyspersyjnych pozwalają na wyznaczenie parametrów, za pomocą których można je opisać. Z tego względu najwięcej informacji można otrzymać wyznaczając pełną krzywą reologiczną płynięcia stabilnej fazy wodnej dyspersji występującej w stanie równowagi sedymentacyjnej i przedstawionej jako zależność lepkości od naprężenia ścinającego. Pojawienie się w układzie struktur wewnętrznych jest związane ze wzajemnym oddziaływaniem cząstek na siebie, a także ich oddziaływaniem z cząstkami środowiska dyspersyjnego. Na rys. 8 przedstawiono typową krzywą płynięcia pseudoplastycznego stabilnej fazy wodnych dyspersji ksylenowych roztworów wybranych kopolimerów.



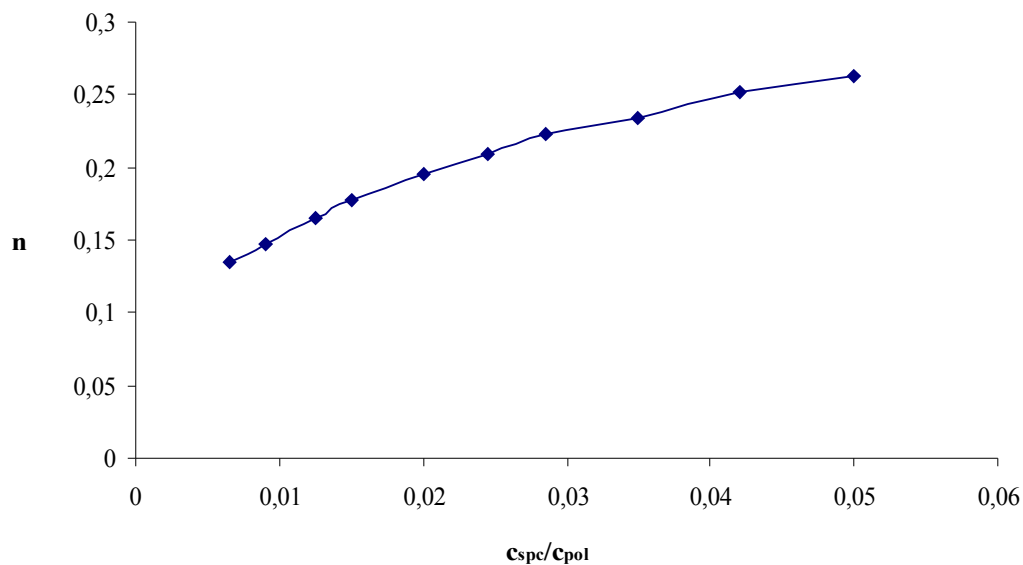
Rys. 8. Zależność lepkości od naprężenia ścinającego dla stabilnej fazy wodnej dyspersji kopolimeru MMA/BA/MAA (1) stabilizowanej Rokaminem SR-8 (krzywa 1) i wodnej dyspersji kopolimeru MBA/AMAA (2) stabilizowanej Rokafenolem N-8 (krzywa 2). Objaśnienia: zależności 1 i 2 otrzymano przy stałym stosunku stężenia środka powierzchniowo czynnego do stężenia polimeru w wodnej dyspersji  $c_{spc}/c_{pol}=0,03$ .

Na rys. 8 przedstawiono krzywe płynięcia stabilnych faz wodnych dyspersji kopolimerów stabilizowanych różnymi środkami powierzchniowo czynnymi. Pozwalają one na stwierdzenie charakteru płynięcia układu, w zakresie od minimalnych do maksymalnych naprężeń ścinających, którym odpowiadają wartości maksymalnej ( $\eta_0$ ) i minimalnej czyli najmniejszej ( $\eta_{\infty}$ ) lepkości. Minimalna lepkość odpowiada płynięciu cieczy newtonowskiej, czyli takiej, w której struktura wewnętrzna wiązań międzycząsteczkowych jest całkowicie zniszczona. Każdej wartości lepkości występującej w omawianym zakresie odpowiada stan równowagi związany z istnieniem zniszczonych i niezniszczonych struktur w układzie. Badania reologiczne pozwoliły na stwierdzenie pseudoplastycznego płynięcia wszystkich badanych układów dyspersyjnych. W takim razie zmianę lepkości układu można rozpatrywać jako efekt związany ze zmianą kształtu cząstki (np. rozpadu asocjatów) i niszczeniem tzw. siatki wiązań międzycząsteczkowych pod wpływem naprężenia ścinającego. Na rysunkach od 9 do 13 przedstawiono zmianę parametrów reologicznych, takich jak: lepkość maksymalna ( $\eta_0$ ), współczynnik pseudoplastyczności ( $n$ ), energia aktywacji lepkiego płynięcia ( $E$ ), a także wielkość cząstek dyspersji, określoną przez graniczną liczbę lepkościową (GLL) i stałą oddziaływania Hugginsa ( $k_H$ ), która charakteryzuje oddziaływania powierzchni cząstki dyspersji ze środowiskiem wodnym od stężenia SPC w dyspersji.

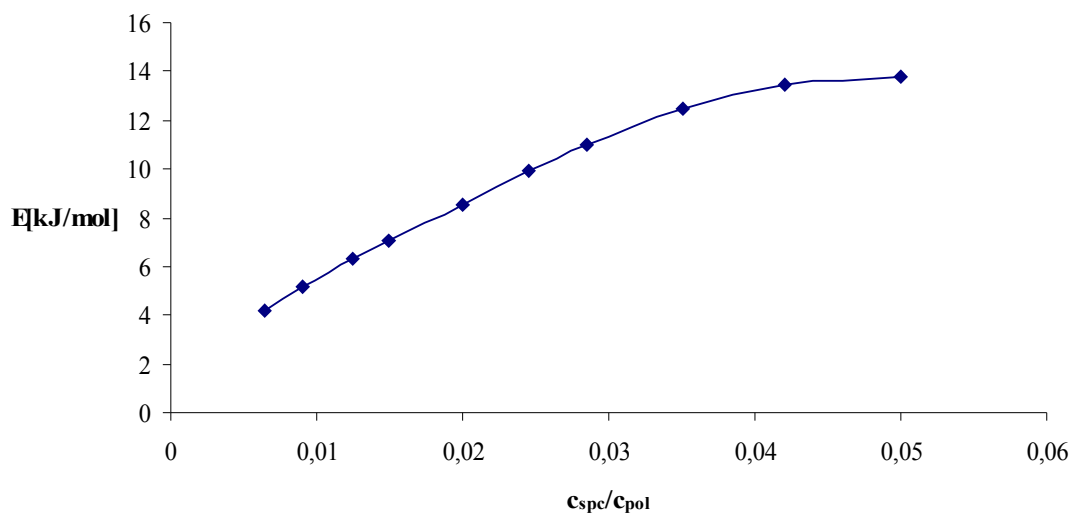


Rys. 9. Zależność lepkości maksymalnej od stosunku stężenia środka powierzchniowo czynnego do stężenia polimeru dla wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (I) stabilizowanej Rokanolem L-10.

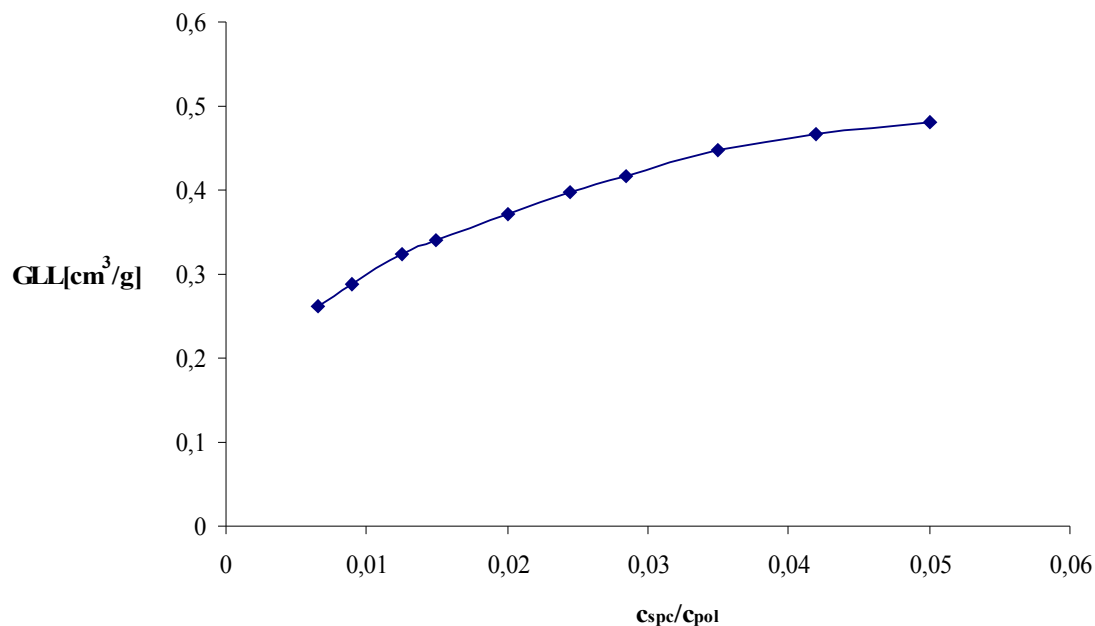




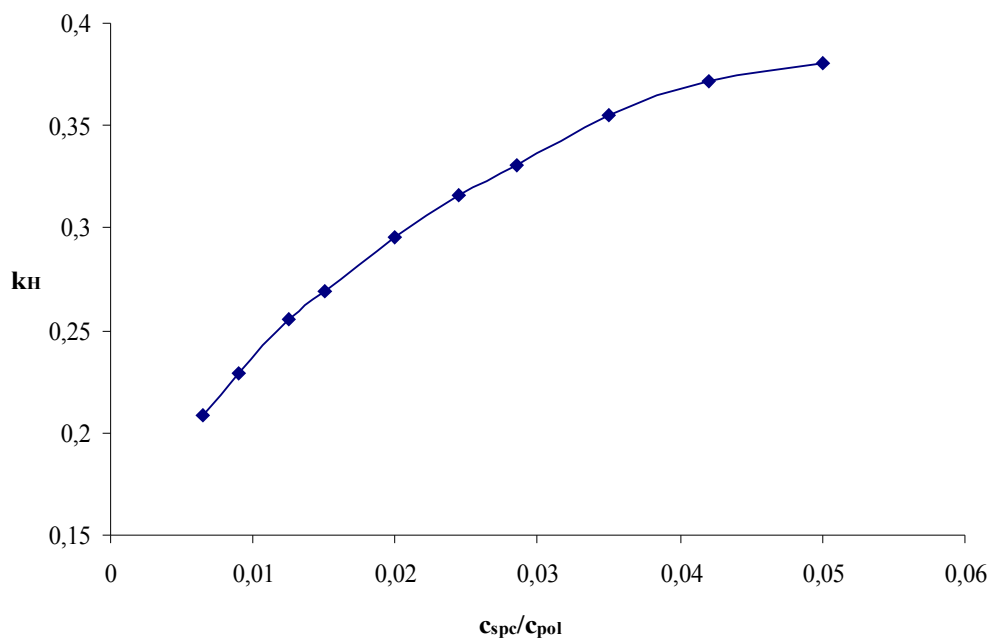
Rys. 10. Zależność współczynnika pseudoplastyczności od stosunku stężenia środka powierzchniowo czynnego do stężenia polimeru dla wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (1) stabilizowanej Rokanolem L-10.



Rys. 11. Zależność energii aktywacji lepkiego płynięcia od stosunku stężenia środka powierzchniowo czynnego do stężenia polimeru dla wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (1) stabilizowanej Rokanolem L-10.



Rys.12. Zależność wielkości cząstek od stosunku stężenia środka powierzchniowo czynnego do stężenia polimeru dla wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (1) stabilizowanej Rokanolem L-10.



Rys. 13. Zależność stałej Hugginsa od stosunku stężenia środka powierzchniowo czynnego do stężenia polimeru dla wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (1) stabilizowanej Rokanolem L-10.

Wyniki badań przedstawione na rysunkach od 9 do 13 pozwalają na zapisanie omawianych zależności w postaci następującej funkcji:

$$\eta_0, n, E, GLL, k_H = f\left(\frac{c_{spc}}{c_{pol}}\right),$$

Jeżeli wyniki wykonanych badań przedstawi się w układzie podwójnie logarymicznym, jako zależność logarytmu z wielkości  $\eta_0$  lub  $n$  lub  $E$  lub  $GLL$  lub  $k_H$  od logarytmu  $(c_{spc}/c_{pol})$ , wówczas otrzymuje się przebiegi prostoliniowe. Po zdelogarytmowaniu równań prostoliniowych otrzymano równania wykładnicze, w postaci następujących wzorów:

$$\eta_0 = \eta_{0_1} \left( c_{spc} / c_{pol} \right)^{d_1} \quad (22)$$

$$n = n_2 \left( c_{spc} / c_{pol} \right)^{d_2} \quad (23)$$

$$E = E_3 \left( c_{spc} / c_{pol} \right)^{d_3} \quad (24)$$

$$GLL = GLL_4 \left( c_{spc} / c_{pol} \right)^{d_4} \quad (25)$$

$$k_H = k_{H_5} \left( c_{spc} / c_{pol} \right)^{d_5} \quad (26)$$

Wartości stałych  $\eta_{0_1}, n_2, E_3, GLL_4, k_{H_5}$  wyznaczono przez ekstrapolację  $(c_{spc}/c_{pol}) \rightarrow 0$ . Mają one sens fizyczny badanych wielkości. Na przykład:  $\eta_0$  jest lepkością maksymalną wyznaczoną w warunkach, gdy naprężenie ścinające  $\tau=0$ . W przypadku omawianych zależności stała  $\eta_{0_1}$  ma sens lepkości maksymalnej gdy  $(c_{spc}/c_{pol})=0$ . Natomiast stałe  $d_1, d_2,$

$d_3$ ,  $d_4$  i  $d_5$  są tangensem kąta nachylenia prostej otrzymanej w układzie podwójnie logarymicznym. Na podstawie analizy tych stałych można sądzić o stopniu zmiany ich wartości. Omawiane badania wykonano dla wodnych dyspersji obydwu rodzajów kopolimerów i wszystkich użytych środków powierzchniowo czynnych. W tabelach 14 i 15 przedstawiono wyznaczone stałe z równania od 22 do 26 dla badanych stabilnych faz wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów.

**Tabela 14.** Wartości stałych z równań od 22 do 26 zależności lepkości maksymalnej, współczynnika pseudoplastyczności, energii aktywacji lepkiego płynięcia, wielkości cząstek i stałej oddziaływania Hugginsa od wartości stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$  dla stabilnych faz wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA i BA/MAA stabilizowanych różnymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Rodzaj kopolimeru	Rodzaj SPC	$\left(\frac{W_d}{c_{spc}/c_{pol}}\right) \cdot 10^{-3}$	Rodzaj zależności									
			$\eta_0=f(c_{spc}/c_{pol})$		$n=f(c_{spc}/c_{pol})$		$E=f(c_{spc}/c_{pol})$		$GLL=f(c_{spc}/c_{pol})$		$k_H=f(c_{spc}/c_{pol})$	
			$\eta_{0_1}$	$d_1$	$n_2$	$d_2$	$E_3$	$d_3$	$GLL_4$	$d_4$	$k_{H_5}$	$d_5$
MMA/BA/MAA (1) 0,75/0,2/0,05	Rokanol L-10	2,94	0,48	11,40	0,43	1,00	0,48	7,44	0,31	1,24	0,30	1,07
	Rokanol O-18	4,58	0,31	5,76	0,36	0,70	0,35	7,27	0,27	0,50	0,35	1,48
	Rokamin SR-8	11,00	0,39	12,69	0,27	0,80	0,26	7,85	0,31	1,11	0,26	0,96
	Rokamin SR-22	6,42	0,22	4,47	0,14	0,31	0,24	7,27	0,24	0,85	0,35	1,30
MMA/BA/MAA (2) 0,55/0,4/0,05	Rokanol L-10	3,28	0,45	11,00	0,47	1,00	0,45	8,67	0,32	1,39	0,29	1,03
	Rokanol O-18	5,82	0,28	4,71	0,33	0,39	0,39	7,31	0,29	1,04	0,33	1,52
	Rokamin SR-8	11,40	0,33	8,12	0,25	0,78	0,25	7,97	0,34	1,47	0,27	1,05
	Rokamin SR-22	9,00	0,26	6,39	0,14	0,46	0,22	7,21	0,26	1,11	0,38	1,80
MMA/BA/MAA (3) 0,35/0,6/0,05	Rokanol L-10	4,00	0,41	8,44	0,45	0,69	0,47	7,02	0,35	1,42	0,27	1,06
	Rokanol O-18	6,18	0,29	5,48	0,37	0,68	0,37	6,97	0,29	0,70	0,36	1,70
	Rokamin SR-8	15,50	0,41	17,70	0,26	0,92	0,28	15,70	0,33	2,13	0,30	1,47
	Rokamin SR-22	13,40	0,21	5,30	0,16	0,56	0,19	16,50	0,22	1,13	0,36	2,33
BA/MAA (4) 0,95/0,05	Rokanol L-10	4,90	0,50	11,46	0,41	0,78	0,44	12,30	0,33	1,96	0,29	1,27
	Rokanol O-18	8,00	0,27	5,21	0,35	0,90	0,39	11,40	0,28	0,82	0,35	1,85
	Rokamin SR-8	20,00	0,40	17,18	0,27	0,96	0,26	16,20	0,30	2,37	0,31	1,94
	Rokamin SR-22	15,40	0,23	5,04	0,16	0,58	0,21	16,60	0,24	1,89	0,39	3,23

W tabeli 14 przedstawiono wartości stałych opisujących reologiczne i wiskozymetryczne zachowanie się stabilnych faz wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i kopolimeru BA/MAA. Wynika z nich, że wartości maksymalnej lepkości wzrastają w miarę zwiększania ilości środka powierzchniowo czynnego w dyspersji. Ma ona największą wartość, gdy stosujemy do stabilizacji dyspersji Rokanol L-10, a najmniejszą, gdy użyty jest Rokamin SR-22. Podobnie kształtują się zależności współczynnika pseudoplastyczności i energii aktywacji lepkiego płynięcia. Badania wiskozymetryczne wskazują, że cząstki mają najmniejszy wymiar, gdy stabilizatorem jest Rokanol O-18 i Rokamin SR-22, natomiast większy, gdy stabilizatorem jest Rokanol L-10 i Rokamin SR-8. Może to wskazywać na większą adsorpcję tych dwóch środków powierzchniowo czynnych. Natomiast wartość stałej oddziaływania Hugginsa najprawdopodobniej wskazuje na oddziaływanie ze sobą warstewek adsorpcyjnych środków powierzchniowo czynnych, ponieważ mają one wartości praktycznie do siebie zbliżone. Zwiększenie ilości akrylanu n-butyłu w kopolimerze w nieznacznym stopniu wpływa na zmianę wymienionych parametrów.

**Tabela 15.** Wartości stałych z równań od 22 do 26 zależności lepkości maksymalnej, współczynnika pseudoplastyczności, energii aktywacji lepkiego płynięcia, wielkości cząstek i stałej oddziaływania Hugginsa od wartości stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$  dla stabilnych faz wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru MBA i kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanych różnymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Rodzaj polimeru lub kopolimeru	Rodzaj SPC	$\left( \frac{W_d}{c_{spc} / c_{pol}} \right) \cdot 10^{-3}$	Rodzaj zależności									
			$\eta_0=f(c_{spc}/c_{pol})$		$n=f(c_{spc}/c_{pol})$		$E=f(c_{spc}/c_{pol})$		$GLL=f(c_{spc}/c_{pol})$		$k_H=f(c_{spc}/c_{pol})$	
			$\eta_{0_1}$	$d_1$	$n_2$	$d_2$	$E_3$	$d_3$	$GLL_4$	$d_4$	$k_{H_5}$	$d_5$
MBA(1) 1,0	Rokafenol N-8	8,71	0,23	6,32	0,20	0,57	0,15	66,4	0,09	0,30	0,04	0,40
	Rokamin SR-8	60,00	0,20	6,96	0,14	0,50	0,12	64,6	0,04	0,25	0,07	0,35
	Rokamin SR-22	57,00	0,14	3,97	0,17	0,48	0,10	30,4	0,04	0,26	0,09	0,44
	Sulfobursztynian N-5	8,00	0,27	7,85	0,19	0,48	0,11	18,6	0,07	0,28	0,06	0,37
MBA/AMAA(2) 0,975/0,025	Rokafenol N-8	7,50	0,25	6,50	0,15	0,38	0,14	48,6	0,08	0,31	0,05	0,39
	Rokamin SR-8	6,89	0,17	3,91	0,14	0,35	0,12	32,8	0,04	0,20	0,07	0,36
	Rokamin SR-22	7,88	0,10	2,66	0,17	0,45	0,10	18,6	0,04	0,21	0,08	0,37
	Sulfobursztynian N-5	8,71	0,21	5,23	0,17	0,40	0,11	16,2	0,07	0,30	0,06	0,38
MBA/AMAA(3) 0,95/0,05	Rokafenol N-8	9,00	0,24	6,43	0,14	0,38	0,13	57,3	0,08	0,25	0,05	0,36
	Rokamin SR-8	8,13	0,17	4,14	0,12	0,25	0,10	32,2	0,06	0,24	0,08	0,32
	Rokamin SR-22	8,38	0,11	3,12	0,15	0,29	0,08	19,7	0,06	0,23	0,09	0,34
	Sulfobursztynian N-5	7,50	0,20	5,55	0,17	0,48	0,11	14,8	0,08	0,26	0,06	0,36
MBA/AMAA(4) 0,9/0,1	Rokafenol N-8	9,00	0,21	6,34	0,14	0,36	0,12	79,6	0,10	0,31	0,05	0,35
	Rokamin SR-8	8,63	0,15	3,81	0,12	0,23	0,10	61,7	0,08	0,22	0,08	0,37
	Rokamin SR-22	8,63	0,09	2,91	0,11	0,19	0,08	33,0	0,08	0,18	0,09	0,42
	Sulfobursztynian N-5	10,30	0,19	6,18	0,15	0,39	0,11	26,2	0,10	0,37	0,06	0,34

Podobnie jak w tabeli 14, w tabeli 15 przedstawiono wartości stałych opisujących reologiczne i wiskozymetryczne zachowanie się stabilnych faz wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru MBA i kopolimeru MBA/AMAA. W tym przypadku stwierdzamy podobne zależności. Najmniejsza wartość maksymalnej lepkości występuje wtedy, gdy stabilizatorem jest Rokamin SR-8 i SR-22. Wartość ta w nieznacznym stopniu wzrasta, gdy w kopolimerze więcej jest merów amidu kwasu metakrylowego. Podobnie zachowuje się przebieg zmiany wartości współczynnika pseudoplastyczności, a także energii aktywacji lepkiego płynięcia. Z kolei badania wiskozymetryczne wykazały, że w tym przypadku wymiar cząstek jest najmniejszy i oddziaływania micelarne mają największą wartość. Może to wskazywać na mniejszą adsorpcję środka powierzchniowo czynnego na powierzchni cząstek micelarnych kopolimeru. Tym samym więcej jest środka powierzchniowo czynnego w roztworze, który tworzy własne micelarne cząstki. W wyniku występowania tego zjawiska większa jest wartość oddziaływania stałej Hugginsa. Z porównania tych dwóch wodnych dyspersji wynika, że łatwiej stabilizować kompozycję, gdy kopolimerem jest MMA/BA/MAA.

Interesującym problemem badawczym było wyjaśnienie przyczyn określających zmiany parametrów reologicznych, a także wielkości cząstek wyrażonych przez graniczną liczbę lepkościową i stałą oddziaływania Hugginsa dla wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i BA/MAA oraz polimeru MBA i kopolimerów MBA/AMAA. Badaniom poddano wodne dyspersje otrzymane bezpośrednio po zakończeniu dyspergowania (tzw. świeże) oraz stabilne fazy dyspersyjne utworzone w stanie równowagi sedymentacyjnej. Wodne dyspersje wykonano przy optymalnej wartości stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$ . Poniżej w tabelach 16 i 18 podano wartości parametrów reologicznych oraz wielkości cząstek i stałą Hugginsa dla wodnych dyspersji polimeru i kopolimerów po ich przygotowaniu. Natomiast w tabelach 17 i 19 wartości tych samych parametrów dla stabilnych faz dyspersyjnych tych samych kompozycji w stanie równowagi sedymentacyjnej.



**Tabela 16.** Wartości parametrów reologicznych oraz wielkości cząstek i stałej Hugginsa dla wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i BA/MAA przy optymalnych wartościach stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$ , wyznaczonych bezpośrednio po przygotowaniu.

Rodzaj kopolimeru	Rodzaj środka powierzchniowo czynnego	Optymalna wartość stosunku stężenia $c_{spc}/c_{pol}$	$\eta_0$ [mPas]	n	E [kJ/mol]	GLL [cm <sup>3</sup> /g]	$k_H$
MMA/BA/MAA (1) 0,75/0,2/0,05	Rokanol L-10	0,018	2,80	0,11	3,70	0,050	0,30
	Rokanol O-18	0,012	2,80	0,07	3,90	0,047	0,32
	Rokamin SR-8	0,005	3,10	0,09	3,20	0,033	0,29
	Rokamin SR-22	0,010	3,00	0,10	3,80	0,036	0,30
MMA/BA/MAA (2) 0,55/0,4/0,05	Rokanol L-10	0,018	3,10	0,11	3,70	0,048	0,30
	Rokanol O-18	0,011	3,30	0,09	3,90	0,045	0,33
	Rokamin SR-8	0,005	3,00	0,10	3,10	0,032	0,35
	Rokamin SR-22	0,007	3,50	0,10	3,80	0,037	0,32
MMA/BA/MAA (3) 0,35/0,6/0,05	Rokanol L-10	0,016	3,70	0,10	3,60	0,043	0,31
	Rokanol O-18	0,011	3,50	0,07	3,70	0,046	0,30
	Rokamin SR-8	0,004	4,60	0,07	3,00	0,039	0,33
	Rokamin SR-22	0,005	4,80	0,09	4,40	0,041	0,35
BA/MAA (4) 0,95/0,05	Rokanol L-10	0,016	4,80	0,09	3,50	0,052	0,30
	Rokanol O-18	0,010	4,20	0,07	3,70	0,049	0,33
	Rokamin SR-8	0,004	5,10	0,07	3,00	0,044	0,35
	Rokamin SR-22	0,005	5,40	0,08	4,30	0,047	0,37

**Tabela 17.** Wartości parametrów reologicznych oraz wielkości cząstek i stałej Hugginsa dla stabilnej fazy wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i BA/MAA przy optymalnych wartościach stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$ , wyznaczonych w stanie równowagi sedymentacyjnej po siedmiu dniach ekspozycji.

Rodzaj kopolimeru	Rodzaj środka powierzchniowego czynnego	Optymalna wartość stosunku stężenia $c_{spc}/c_{pol}$	$\eta_0$ [mPas]	n	E [kJ/mol]	GLL [cm <sup>3</sup> /g]	$k_H$
MMA/BA/MAA (1) 0,75/0,2/0,05	Rokanol L-10	0,018	1,71	0,18	4,09	0,36	0,32
	Rokanol O-18	0,012	1,44	0,14	4,29	0,15	0,31
	Rokamin SR-8	0,005	1,65	0,19	4,63	0,21	0,24
	Rokamin SR-22	0,010	1,61	0,16	4,36	0,28	0,26
MMA/BA/MAA (2) 0,55/0,4/0,05	Rokanol L-10	0,018	1,76	0,15	4,94	0,39	0,32
	Rokanol O-18	0,011	1,32	0,09	4,24	0,28	0,35
	Rokamin SR-8	0,005	1,38	0,21	4,70	0,25	0,25
	Rokamin SR-22	0,007	1,79	0,23	4,18	0,31	0,27
MMA/BA/MAA (3) 0,35/0,6/0,05	Rokanol L-10	0,016	1,52	0,11	4,07	0,34	0,35
	Rokanol O-18	0,011	1,48	0,13	4,46	0,19	0,34
	Rokamin SR-8	0,004	1,77	0,22	10,05	0,34	0,28
	Rokamin SR-22	0,005	1,75	0,24	9,24	0,35	0,35
BA/MAA (4) 0,95/0,05	Rokanol L-10	0,016	1,49	0,14	7,50	0,51	0,38
	Rokanol O-18	0,010	1,51	0,18	7,17	0,23	0,37
	Rokamin SR-8	0,004	1,99	0,22	10,39	0,45	0,35
	Rokamin SR-22	0,005	1,49	0,25	9,28	0,53	0,42

**Tabela 18.** Wartości parametrów reologicznych oraz wielkości cząstek i stałej Hugginsa dla wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru MBA i kopolimerów MBA/AMAA przy optymalnych wartościach stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$ , wyznaczonych bezpośrednio po przygotowaniu.

Rodzaj polimeru i kopolimeru	Rodzaj środka powierzchniowo czynnego	Optymalna wartość stosunku	$\eta_0$ [mPas]	n	E [kJ/mol]	GLL [cm <sup>3</sup> /g]	$k_H$
MBA (1) 1,0	Rokafenol N-8	0,007	2,73	0,14	3,93	0,08	0,29
	Rokamin SR-8	0,001	2,30	0,12	4,15	0,09	0,25
	Rokamin SR-22	0,001	2,84	0,12	3,95	0,07	0,27
	Sulfobursztynian N-5	0,008	2,23	0,10	3,45	0,06	0,23
MBA/AMAA (2) 0,975/0,025	Rokafenol N-8	0,008	3,45	0,15	4,26	0,08	0,28
	Rokamin SR-8	0,009	3,77	0,15	4,50	0,08	0,25
	Rokamin SR-22	0,008	3,64	0,17	4,20	0,07	0,27
	Sulfobursztynian N-5	0,007	3,20	0,14	3,85	0,07	0,28
MBA/AMAA (3) 0,95/0,05	Rokafenol N-8	0,007	3,35	0,11	3,90	0,07	0,29
	Rokamin SR-8	0,008	3,65	0,12	4,32	0,08	0,23
	Rokamin SR-22	0,008	3,50	0,09	4,14	0,06	0,28
	Sulfobursztynian N-5	0,008	3,15	0,08	3,80	0,06	0,26
MBA/AMAA (4) 0,9/0,1	Rokafenol N-8	0,007	2,53	0,17	3,50	0,07	0,29
	Rokamin SR-8	0,008	2,40	0,16	3,30	0,08	0,25
	Rokamin SR-22	0,008	2,71	0,16	3,25	0,08	0,25
	Sulfobursztynian N-5	0,006	2,04	0,14	3,15	0,08	0,27

**Tabela 19.** Wartości parametrów reologicznych oraz wielkości cząstek i stałej Hugginsa dla stabilnej fazy wodnych dyspersji ksylenowych roztworów polimeru MBA i kopolimerów MBA/AMAA przy optymalnych wartościach stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}$ , wyznaczonych w stanie równowagi sedymentacyjnej po siedmiu dniach ekspozycji.

Rodzaj polimeru i kopolimeru	Rodzaj środka powierzchniowo czynnego	Optymalna wartość stosunku stężenia $c_{spc}/c_{pol}$	$\eta_0$ [mPas]	n	E [kJ/mol]	GLL [cm <sup>3</sup> /g]	$k_H$
MBA (1) 1,0	Rokafenol N-8	0,007	2,02	0,21	5,98	0,19	0,33
	Rokamin SR-8	0,001	1,74	0,19	5,75	0,19	0,22
	Rokamin SR-22	0,001	1,51	0,15	5,16	0,20	0,24
	Sulfobursztynian N-5	0,008	2,12	0,19	5,77	0,20	0,28
MBA/AMAA A (2) 0,975/0,025	Rokafenol N-8	0,008	1,95	0,18	5,35	0,21	0,31
	Rokamin SR-8	0,009	1,76	0,18	5,25	0,17	0,26
	Rokamin SR-22	0,008	1,65	0,20	5,57	0,17	0,25
	Sulfobursztynian N-5	0,007	1,83	0,17	5,49	0,21	0,28
MBA/AMAA A (3) 0,95/0,05	Rokafenol N-8	0,007	1,93	0,19	5,56	0,17	0,28
	Rokamin SR-8	0,008	1,82	0,14	5,48	0,18	0,22
	Rokamin SR-22	0,008	1,84	0,14	5,11	0,17	0,22
	Sulfobursztynian N-5	0,008	2,11	0,21	5,91	0,18	0,27
MBA/AMAA A (4) 0,9/0,1	Rokafenol N-8	0,007	2,22	0,18	8,75	0,19	0,27
	Rokamin SR-8	0,008	1,83	0,13	9,25	0,15	0,25
	Rokamin SR-22	0,008	1,89	0,11	9,23	0,12	0,27
	Sulfobursztynian N-5	0,006	2,35	0,18	8,89	0,22	0,25

Wodne układy dyspersyjne ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA oraz polimeru MBA nie mogą istnieć samodzielnie, bez udziału środków powierzchniowo czynnych. Z badań wynika, że na stabilność układu dyspersyjnego istotnie wpływa budowa kopolimeru. Stwierdzono wyższą wartość lepkości maksymalnej w dyspersjach świeżych niż w stabilnej fazie układu znajdującego się w stanie równowagi sedymentacyjnej. Świeże układy dyspersyjne mają wyższe stężenie polimeru lub kopolimeru. W związku z tym można przypuszczać, że w tych układach występują

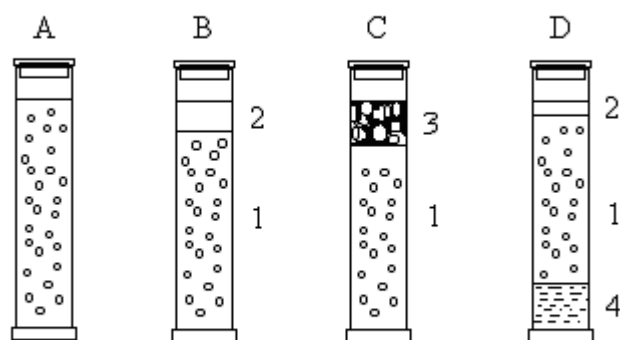
większe siły oddziaływań międzycząsteczkowych. W stanie równowagi sedymentacyjnej faza stabilna ma mniejszą maksymalną lepkość. Świadczy to o słabszych oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Z kolei mniejszym wartościom lepkości maksymalnej odpowiada mniejsza wartość energii aktywacji lepkiego płynięcia. Nie dotyczy to jednak tych układów, w których w procesie sedymentacji nastąpiło łączenie cząstek w większe agregaty lub wytworzyła się sieć wiązań międzycząsteczkowych. Wówczas energia aktywacji lepkiego płynięcia wzrasta. W tych przypadkach wzrasta również wartość współczynnika pseudoplastyczności. Fakt agregacji cząstek potwierdzają wartości granicznej liczby lepkościowej. Są one wyższe dla stabilnych faz, gdy układ jest w stanie równowagi sedymentacyjnej, niż dla dyspersji świeżych. Wartości stałych Hugginsa fazy stabilnej dyspersji w stanie równowagi sedymentacyjnej i dyspersji po przygotowaniu w zasadzie są do siebie zbliżone. Świadczy to o wystarczającej ilości środka powierzchniowo czynnego w układzie.

Przedstawione w tym rozdziale wyniki badań jednoznacznie potwierdzają przebiegające w wodnych dyspersjach ksylenowych roztworów polimeru i kopolimerów akrylowych zjawiska agregacji cząstek, tworzenia sieci wiązań międzycząsteczkowych i koalescencji, których konsekwencją jest utworzenie ksylenowej warstewki roztworu polimeru lub kopolimeru.

#### 4.3. Badania stabilności sedymentacyjnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA (2) i MBA/AMAA (3) z organicznymi zagęszczaczami

##### 4.3.1. Badania stabilności sedymentacyjnej wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2) z organicznymi zagęszczaczami

Podstawowymi badaniami określającymi trwałość układów dyspersyjnych były eksperymenty sedymentacyjne, które również wykonano w cylindrach. Na rys. 14 przedstawiono możliwe sytuacje rozdziału wodnych dyspersji na poszczególne fazy utworzone w stanie równowagi sedymentacyjnej.



Rys.14. Schematyczne przedstawienie badań sedymentacyjnych wykonanych w cylindrach. Objasnienia: A-dyspersja świeża po przygotowaniu, B,C,D - dyspersje w stanie równowagi sedymentacyjnej, 1-stabilna faza dyspersyjna (warstwa badana), 2-warstwa ksylenowego roztworu kopolimeru, 3-warstwa spienionego kopolimeru, 4-wodna warstwa ze środkiem powierzchniowo czynnym i zagęszczaczem.

Na rys. 14 przedstawiono wodne układy dyspersyjne umieszczone w cylindrach sedymentacyjnych zaraz po przygotowaniu oraz po sześciu dniach ekspozycji sedymentacyjnej. Wytworzona równowaga sedymentacyjna ustala się w każdej poziomej płaszczyźnie przeprowadzonej przez układ dyspersyjny, ponieważ gęstość fazy w tej płaszczyźnie jest stała i maleje wraz ze wzrostem wysokości w kierunku od dołu do góry. Ze zmniejszeniem się rozmiarów cząstek ich szybkość opadania będzie malała. W stanie równowagi sedymentacyjnej można zauważyć rozdział fazowy z wydzieleniem warstwy roztworu kopolimeru w p-ksylenie, warstwy spienionego kopolimeru, a także rozdział fazowy z wydzieleniem warstwy wody.

W tabelach od 20 do 22 przedstawiono wyniki badań sedymentacyjnych stabilnej fazy dyspersyjnej utworzonej w stanie równowagi sedymentacyjnej.

**Tabela 20.** Wyniki badań sedimentacyjnych wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2) stabilizowanych środkiem powierzchniowo czynnym i dodatkiem poli(alkoholu winylowego).

Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru w dyspersji $c_p$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie SPC w dyspersji $c_s$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie zagęszczacza w dyspersji $c_z$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stała równowagi fazowej $k_3=(c_s+c_z)/c_p$	Rodzaj fazy	Objętość $W_k$ [%]	$W_d$ [%]	$k_1$	$k_2$	$GLL_1$	$GLL_2$	$-k_{H1}$	$-k_{H2}$
Rokanol L-10	21,46	6,80	0,21	0,33	B2	2	80,0	0,24	0,83	0,12	0,12	0,78	0,78
	21,46	6,80	0,42	0,34	B2	2	79,0	0,26	0,91	0,12	0,12	0,78	0,82
	21,46	6,80	0,85	0,36	B2	3	67,0	0,39	1,36	0,12	0,12	0,73	0,80
Rokanol O-18	20,73	18,26	0,20	0,89	B2	3	54,0	0,39	1,34	0,12	0,15	0,56	0,58
	20,73	18,26	0,41	0,90	B2	3	62,0	0,37	1,06	0,12	0,16	0,49	0,50
	19,20	18,33	0,82	0,99	B2	4	60,0	0,34	1,07	0,13	0,20	0,28	0,39
Rokamin SR-8	25,46	1,06	0,25	0,05	D4	14	78,0	0,05	0,15	0,10	0,15	0,67	0,44
	25,46	1,06	0,51	0,06	B2	6	98,0	0,12	0,09	0,12	0,15	0,64	0,52
	25,46	1,06	1,01	0,08	B2	4	85,0	0,05	0,16	0,12	0,17	0,51	0,60
Rokamin SR-22	45,00	3,86	0,45	0,10	B2/D4	2/16	69,0	0,10	0,34	0,09	0,11	0,07	0,08
	45,00	3,86	0,90	0,11	B2/D4	2/13	79,0	0,04	0,22	0,13	0,14	0,05	0,06
	45,00	3,86	1,80	0,13	B2/D4	1/10	74,0	0,06	0,21	0,14	0,17	0,05	0,06

Objaśnienia:  $W_d$  - wydajność dyspergowania,  $W_k$  - objętość fazy wydzielonej,  $GLL_1$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $GLL_2$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek stabilnej części fazy dyspersyjnej po sedimentacji,  $k_{H1}$  - stała Hugginsa dla dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $k_{H2}$  - stała Hugginsa dla stabilnej części fazy dyspersyjnej,  $k_1=(\delta_1-\delta_2)/\delta_1$ ,  $k_2=k_1/z_{pr}$ ,  $z_{pr}=c_p+c_s+c_z$

**Tabela 21.** Wyniki badań sedimentacyjnych wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2) stabilizowanych środkiem powierzchniowo czynnym i dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy.

Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru w dyspersji $c_p$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie SPC w dyspersji $c_s$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie zagęszczacza w dyspersji $c_z$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stała równowagi fazowej $k_3=(c_s+c_z)/c_p$	Rodzaj fazy	Objętość $W_k$ [%]	$W_d$ [%]	$k_1$	$k_2$	$GLL_1$	$GLL_2$	$-k_{H1}$	$-k_{H2}$
Rokanol L-10	21,46	6,80	0,21	0,33	C3	3	83,0	0,03	0,10	0,19	0,23	0,20	0,26
	21,46	6,80	0,42	0,34	C3	6	64,0	0,03	0,10	0,30	0,58	0,12	0,22
	21,46	6,80	0,85	0,36	C3	14	30,0	0,03	0,09	0,50	0,45	0,09	0,08
Rokanol O-18	20,73	18,26	0,20	0,89	C3	8	51,0	0,12	0,41	0,28	0,33	0,21	0,25
	20,73	18,26	0,40	0,90	C3	8	35,0	0,08	0,29	0,43	0,44	0,25	0,32
	20,73	18,26	0,80	0,92	C3	12	40,0	0,05	0,16	0,46	0,04	0,34	0,23
Rokamin SR-8	25,20	1,06	0,25	0,05	C3/D4	8/13	73,6	0,05	0,15	0,09	0,08	0,11	0,07
	25,20	1,06	0,50	0,06	B2/D4	3/4	86,0	0,03	0,09	0,13	0,12	0,06	0,09
	25,20	1,06	1,00	0,08	A	-	100,0	0,23	0,73	0,19	0,18	0,06	0,05
Rokamin SR-22	44,73	3,86	0,44	0,10	C3/D4	16/12	68,6	0,14	0,11	0,04	0,11	0,03	0,03
	44,73	3,86	0,88	0,11	C3	14	76,0	0,05	0,08	0,07	0,90	0,04	0,06
	44,73	3,86	1,78	0,13	B2/D4	1/4	85,8	0,05	0,16	0,70	1,40	0,12	0,07

Objaśnienia:  $W_d$  - wydajność dyspergowania,  $W_k$  - objętość fazy wydzielonej,  $GLL_1$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $GLL_2$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek stabilnej części fazy dyspersyjnej po sedimentacji,  $k_{H1}$  - stała Hugginsa dla dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $k_{H2}$  - stała Hugginsa dla stabilnej części fazy dyspersyjnej,  $k_1=(\delta_1-\delta_2)/\delta_1$ ,  $k_2=k_1/z_{pr}$ ,  $z_{pr}=c_p+c_s+c_z$



**Tabela 22.** Wyniki badań sedimentacyjnych wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2) stabilizowanych środkiem powierzchniowo czynnym i dodatkiem wodorozcieńczalnego oligomeru poliuretanowego

Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru w dyspersji $c_p$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie SPC w dyspersji $c_s$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie zagęszczacza w dyspersji $c_z$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stała równowagi fazowej $k_3=(c_s+c_z)/c_p$	Rodzaj fazy	Objętość $W_k$ [%]	$W_d$ [%]	$k_1$	$k_2$	$GLL_1$	$GLL_2$	$-k_{H1}$	$-k_{H2}$
Rokanol L-10	21,46	6,80	0,21	0,33	C3	8	70,0	0,13	0,44	0,09	0,07	0,05	0,05
	21,46	6,80	0,42	0,34	C3	8	68,0	0,14	0,49	0,08	0,11	0,05	0,03
	21,46	6,80	0,85	0,36	C3	11	44,0	0,12	0,41	0,07	0,09	0,05	0,03
Rokanol O-18	20,73	18,26	0,20	0,89	B2	8	24,7	0,13	0,40	0,11	0,13	0,05	0,05
	20,73	18,26	0,41	0,90	B2	8	23,2	0,19	0,61	0,14	0,17	0,07	0,07
	20,73	18,26	0,82	0,92	B2	5	35,0	0,18	0,57	0,11	0,18	0,04	0,02
Rokamin SR-8	25,33	1,06	0,25	0,05	B2	8	25,0	0,08	0,26	0,07	0,08	0,06	0,06
	25,33	1,06	0,50	0,06	B2	6	77,0	0,06	0,20	0,07	0,08	0,13	0,13
	25,33	1,06	1,01	0,08	B2	6	75,5	0,02	0,08	0,07	0,12	0,11	0,11
Rokamin SR-22	44,66	3,86	0,29	0,09	B2	2	80,0	0,09	0,09	0,03	0,08	0,05	0,07
	44,73	3,86	0,59	0,10	B2	2	84,0	0,08	0,05	0,08	0,10	0,07	0,08
	44,26	3,86	1,18	0,11	B2/D4	3/4	65,4	0,12	0,13	0,10	0,11	0,07	0,07

Objaśnienia:  $W_d$  - wydajność dyspergowania,  $W_k$  - objętość fazy wydzielonej,  $GLL_1$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $GLL_2$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek stabilnej części fazy dyspersyjnej po sedimentacji,  $k_{H1}$  - stała Hugginsa dla dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $k_{H2}$  - stała Hugginsa dla stabilnej części fazy dyspersyjnej,  $k_1=(\delta_1-\delta_2)/\delta_1$ ,  $k_2=k_1/z_{pr}$ ,  $z_{pr}=c_p+c_s+c_z$

Dane przedstawione w tabelach od 20 do 22 pogrupować można ze względu na rodzaj użytego zagęszczacza.

Do grupy pierwszej należą układy dyspersyjne zawierające poli(alkohol winylowy). Spośród środków powierzchniowo czynnych stabilizujących układ dyspersyjny i zawierających PVA najwyższą wydajność dyspergowania uzyskuje się wtedy, gdy stosowany jest Rokamin SR-22 lub Rokamin SR-8 oraz wzrastająca do 4 % wag. ilość PVA. W przypadku środków Rokanol L-10 lub Rokanol O-18, w miarę zwiększania ilości zagęszczacza w układzie, następuje zmniejszenie wydajności dyspergowania. W tych przypadkach w stanie równowagi sedymentacyjnej stwierdza się głównie tworzenie warstwy ksylenowej z rozpuszczonym w niej kopolimerem lub tworzenie się warstwy wodnej.

Do drugiej grupy należą układy dyspersyjne zawierające sól sodową karboksymetylocelulozy. W przypadku tych układów największą wartość wydajności dyspergowania wykazują kompozycje stabilizowane Rokaminem SR-8 lub Rokaminem SR-22. Kompozycje stabilizowane Rokaminem SR-8 i zawierające 4 % wag. SCMC wykazują inwersję fazową. Temu zjawisku towarzyszy wytworzenie fazy o właściwościach cieczy plastycznej. Gdy jest użyty Rokanol L-10 lub Rokanol O-18 oraz wzrastająca ilość SCMC, wydajność dyspergowania gwałtownie maleje. Omawiane kompozycje wykazują niższą wydajność dyspergowania niż z PVA. Najwyższą stabilność wykazują te układy dyspersyjne, w których w stanie równowagi sedymentacyjnej tworzy się w dolnej części cylindra sedymentacyjnego niewielka warstewka wodna. Charakterystyczną cechą wodnych układów dyspersyjnych zawierających SCMC jest powstawanie fazy spienionego kopolimeru.

Do grupy trzeciej należą wodne układy dyspersyjne kopolimeru MMA/BA/MAA (2) stabilizowane niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym w kompozycji z zagęszczaczem, którym jest wodorozcieńczalny oligomer poliuretanowy. W tym przypadku najwyższą wydajność dyspergowania wykazują układy zawierające Rokanol L-10 lub Rokamin SR-22, gdy ilość zagęszczacza wynosi od 1 do 2 % wag. Najmniejsza wydajność dyspergowania występuje wtedy gdy użyty jest Rokanol O-18. W stanie równowagi sedymentacyjnej najczęściej zachodzi rozwarstwienie z utworzeniem ksylenowej warstewki rozpuszczonego w nim kopolimeru, spienionego kopolimeru oraz warstewki wody.

W tabelach od 20 do 22 podane są wartości stałych  $k_1$  i  $k_2$ . Analiza tych wartości prowadzi do wniosku, że zasadniczo powierzchnia rozdziału powietrze-powierzchnia fazy dyspersyjnej, na której wykonuje się pomiar napięcia powierzchniowego, jest całkowicie zajęta przez molekuly środka powierzchniowo czynnego. W warunkach równowagi sedymentacyjnej, w fazie dyspersyjnej wytwarza się równowaga adsorpcyjna, w której biorą udział molekuly zagęszczacza. Powyższe stwierdzenie odnosi się do wartości stałych  $k_1$ . Z kolei wartość stałej  $k_2$  uwzględnia stężenie kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza w fazie dyspersyjnej wtedy, gdy układ jest w stanie równowagi sedymentacyjnej. Ogólnie można stwierdzić prawidłowość polegającą na tym, że większej wartości  $k_2$  odpowiada mniejsza zawartość kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza w fazie dyspersyjnej oraz mniejsza wydajność dyspergowania.

Następną wielkością, która charakteryzuje rozmiary cząstek w układzie dyspersyjnym, jest GLL. Na podstawie wykonanych pomiarów można stwierdzić, że rozmiar cząstek przed badaniami sedymentacyjnymi jest mniejszy niż po ustaleniu się równowagi sedymentacyjnej. Zwiększenie rozmiarów cząstek spowodowane jest przebiegiem procesów asocjacji. Pod tym względem wyróżniają się układy dyspersyjne zawierające SCMC.

Ujemna wartość stałej Hugginsa jednoznacznie wskazuje na oddziaływanie typu hydrofobowego. Występuje ono na granicy faz powierzchnia miceli-środowisko dyspersyjne i jest przyczyną łączenia się cząstek w większe agregaty. Na tej podstawie można stwierdzić, że najwyższą stabilność i wydajność dyspergowania wykazują układy zawierające Rokanol L-10 z PVA, SCMC, PUR, a także Rokamin SR-8 z tymi samymi zagęszczaczami.

Na podstawie wykonanych badań sedymentacyjnych można stwierdzić, że zasadniczo oddziaływania związane z tworzeniem wiązań wodorowych decydują o stabilności układu dyspersyjnego. Występują one głównie między atomami środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza, a także ugrupowaniami karboksylowymi kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego oraz zagęszczacza.

Tego typu oddziaływania wydają się być najbardziej korzystne, ponieważ wówczas układy dyspersyjne wykazują najwyższą trwałość. Oddziaływanie niekorzystne prowadzi do tworzenia asocjatów cząstek o strukturze łańcuchowej, którego rezultatem końcowym jest warstwa spienionego kopolimeru. Struktury łańcuchowe cząstek mogą się również tworzyć przez łączenie ze środkiem powierzchniowo czynnym oraz zagęszczaczem.

Najczęściej warstewka spienionego kopolimeru tworzy się wtedy, gdy zagęszczaczem jest SCMC oraz PUR. W wyniku końcowym następuje inwersja (odwrócenie) faz. W przestrzeniach między cząstkami jest faza wodna. Bardzo interesujący jest układ dyspersyjny, w którym w stanie równowagi sedymentacyjnej tworzy się warstewka wody. Nad warstewką wody jest stabilna faza dyspersyjna. Można założyć, że faza wodna powstała jak gdyby przez „zagęszczenie” fazy dyspersyjnej wskutek „wyciśnięcia z przestrzeni między cząstkami” fazy rozpraszającej, jaką jest woda. W tym wypadku przyczyną tego zjawiska jest flokulacja cząstek, które jako lżejsze od wody przemieszczają się ku górze. Tworzenie się w górnej części cylindra sedymentacyjnego ksylenowej warstewki kopolimeru jest wynikiem destabilizacji cząstek dyspersji spowodowanej desorpcją warstewki stabilizatora i następnie ich koalescencją.

#### 4.3.2. Badania stabilności sedymentacyjnej wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3) z organicznymi zagęszczaczami

Podczas dyspergowania w wodzie ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA z udziałem środków powierzchniowo czynnych powstaje koloidalna wielkocząsteczkowa micela, zawierająca w swoim jądrze kopolimer z grupami amidowymi. W tabelach od 23 do 25 przedstawiono wyniki badań stabilnej warstewki fazy wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru ze środkiem powierzchniowo czynnym i zagęszczaczem.

**Tabela 23.** Wyniki badań sedymentacyjnych wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3) stabilizowanych środkiem powierzchniowo czynnym i dodatkiem poli(alkoholu winylowego).

Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru w dyspersji $c_p$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie SPC w dyspersji $c_s$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie zagęszczacza w dyspersji $c_z$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stała równowagi fazowej $k_3=(c_s+c_z)/c_p$	Rodzaj fazy	Objętość $W_k$ [%]	$W_d$ [%]	$k_1$	$k_2$	$GLL_1$	$GLL_2$	$-k_{H1}$	$-k_{H2}$
Rokafenol N-8	9,73	94,6	0,09	9,73	C3	4,0	37,4	0,024	0,016	0,12	0,16	0,69	0,65
	9,73	94,6	0,19	9,74	C3	2,0	57,4	0,045	0,033	0,18	0,13	0,61	0,61
	9,73	94,6	0,39	9,76	C3	1,0	67,3	0,048	0,035	0,20	0,13	0,62	0,63
Rokamin SR-8	10,09	67,6	0,10	11,0	C3	1,0	69,9	0,049	0,042	0,27	0,25	0,59	0,64
	10,09	67,6	0,20	6,72	C3	1,0	77,5	0,053	0,044	0,16	0,20	0,57	0,55
	10,09	67,6	0,40	6,74	B2	1,0	83,2	0,051	0,047	0,13	0,19	0,52	0,57
Rokamin SR-22	4,48	107,6	0,08	24,03	B2	9,0	45,1	0,037	0,057	0,67	0,94	0,69	0,57
	4,48	107,6	0,16	24,04	B2	14,0	30,0	0,037	0,056	0,61	1,24	0,67	0,56
	4,48	107,6	0,40	24,05	B2	14,0	26,3	0,036	0,054	0,83	1,30	0,66	0,59
Sulfobursztynian N-5	9,78	70,6	0,10	7,23	C3	6,0	64,9	0,076	0,063	0,19	0,33	0,15	0,16
	9,78	70,6	0,20	7,24	C3	10,0	57,9	0,098	0,058	0,19	0,37	0,10	0,16
	9,78	70,6	0,40	7,26	C3	11,0	53,3	0,102	0,051	0,23	0,40	0,08	0,19

Objaśnienia:  $W_d$  - wydajność dyspergowania,  $W_k$  - objętość fazy wydzielonej,  $GLL_1$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $GLL_2$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek stabilnej części fazy dyspersyjnej po sedymentacji,  $k_{H1}$  - stała Hugginsa dla dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $k_{H2}$  - stała Hugginsa dla stabilnej części fazy dyspersyjnej,  $k_1=(\delta_1-\delta_2)/\delta_1$ ,  $k_2=k_1/z_{pr}$ ,  $z_{pr}=c_p+c_s+c_z$

**Tabela 24.** Wyniki badań sedymentacyjnych wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3) stabilizowanych środkiem powierzchniowo czynnym i dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy.

Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru w dyspersji $c_p$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie SPC w dyspersji $c_s$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie zagęszczacza w dyspersji $c_z$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stała równowagi fazowej $k_3=(c_s+c_z)/c_p$	Rodzaj fazy	Objętość $W_k$ [%]	$W_d$ [%]	$k_1$	$k_2$	$GLL_1$	$GLL_2$	$-k_{H1}$	$-k_{H2}$
Rokafenol N-8	9,73	94,6	0,09	9,73	C3	8,0	32,4	0,045	0,036	0,50	0,62	0,20	0,26
	9,73	94,6	0,19	9,74	C3	15,0	16,5	0,088	0,098	1,25	1,33	0,21	0,25
	9,73	94,6	0,39	9,76	C3	23,0	9,0	0,113	0,103	2,63	2,38	0,20	0,21
Rokamin SR-8	10,08	69,4	0,10	5,75	D3/D4	50/50	-	-	-	-	-	-	-
	10,08	69,4	0,20	6,90	D3/D4	32/68	-	-	-	-	-	-	-
	10,08	69,4	0,40	6,92	D3/D4	24/76	-	-	-	-	-	-	-
Rokamin SR-22	4,18	107,6	0,04	25,75	C3/D4	26/74	-	-	-	1,28	-	0,57	-
	4,18	107,6	0,08	25,76	C3/D4	36/64	-	-	-	0,75	-	0,55	-
	4,18	107,6	0,17	25,78	C3/D4	36/64	-	-	-	1,14	-	0,54	-
Sulfobursztynian N-5	9,78	70,6	0,33	7,25	B2	18	62,5	0,143	0,144	0,71	0,62	0,08	0,08
	9,78	70,6	0,20	7,24	B2	18	53,3	0,140	0,117	0,54	0,74	0,07	0,08
	9,78	70,6	0,40	7,26	B2	22	39,4	0,138	0,098	0,82	1,18	0,10	0,08

Objaśnienia:  $W_d$  - wydajność dyspergowania,  $W_k$  - objętość fazy wydzielonej,  $GLL_1$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $GLL_2$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek stabilnej części fazy dyspersyjnej po sedymentacji,  $k_{H1}$  - stała Hugginsa dla dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $k_{H2}$  - stała Hugginsa dla stabilnej części fazy dyspersyjnej,  $k_1=(\delta_1-\delta_2)/\delta_1$ ,  $k_2=k_1/z_{pr}$ ,  $z_{pr}=c_p+c_s+c_z$

**Tabela 25.** Wyniki badań sedymentacyjnych wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3) stabilizowanych środkiem powierzchniowo czynnym i dodatkiem wodorozcieńczalnego oligomeru poliuretanowego.

Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru w dyspersji $c_p$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie SPC w dyspersji $c_s$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stężenie zagęszczacza w dyspersji $c_z$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stała równowagi fazowej $k_3=(c_s+c_z)/c_p$	Rodzaj fazy	Objętość $W_k$ [%]	$W_d$ [%]	$k_1$	$k_2$	$GLL_1$	$GLL_2$	$-k_{H1}$	$-k_{H2}$
Rokafenol N-8	9,73	94,6	0,09	0,98	B2	6,0	49,8	0,023	0,034	0,16	0,40	0,09	0,09
	9,73	94,6	0,19	0,99	B2	10,0	47,3	0,069	0,038	0,14	0,40	0,09	0,08
	9,73	94,6	0,39	1,01	B2	11,5	22,5	0,071	0,040	0,19	0,35	0,11	0,08
Rokamin SR-8	10,08	67,6	0,10	6,72	B2	6,0	64,3	0,047	0,052	0,73	0,19	0,08	0,09
	10,08	69,4	0,20	6,90	B2	11,0	41,6	0,049	0,053	0,26	0,63	0,09	0,09
	10,08	69,4	0,40	6,92	B2	11,0	34,0	0,061	0,055	0,32	0,74	0,09	0,09
Rokamin SR-22	4,18	0,72	0,042	0,18	B2	13,0	31,9	0,019	0,033	0,91	1,08	0,08	0,05
	4,18	0,72	0,084	0,19	B2	13,0	30,0	0,019	0,035	1,14	1,18	0,08	0,06
	4,18	0,72	0,168	0,21	B2	15,0	18,8	0,015	0,038	1,00	1,04	0,09	0,09
Sulfobursztynian N-5	9,78	70,6	0,10	7,23	B2	8,00	53,3	0,019	0,011	0,18	0,38	0,11	0,08
	9,78	70,6	0,20	7,24	B2	10,0	41,7	0,104	0,072	0,19	0,21	0,10	0,08
	9,78	70,6	0,40	7,26	B2	10,0	39,4	0,137	0,137	0,27	0,31	0,09	0,06

Objaśnienia:  $W_d$  - wydajność dyspergowania,  $W_k$  - objętość fazy wydzielonej,  $GLL_1$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $GLL_2$  - graniczna liczba lepkościowa cząstek stabilnej części fazy dyspersyjnej po sedymentacji,  $k_{H1}$  - stała Hugginsa dla dyspersji świeżych po przygotowaniu,  $k_{H2}$  - stała Hugginsa dla stabilnej części fazy dyspersyjnej,  $k_1=(\delta_1-\delta_2)/\delta_1$ ,  $k_2=k_1/z_{pr}$ ,  $z_{pr}=c_p+c_s+c_z$

Analogicznie, jak w rozdziale 4.3.1., dane przedstawione w tabelach od 23 do 25 porównać można, biorąc pod uwagę rodzaj użytego zagęszczacza.

W przypadku układu dyspersyjnego zawierającego PVA najwyższą wydajność dyspergowania uzyskuje się wówczas, gdy jako SPC stosowany jest Rokafenol N-8 lub Rokamin SR-8 oraz wzrastająca do 4 % wag. ilość zagęszczacza. Wydajność dyspergowania maleje, gdy w układzie występuje Rokamin SR-22 lub Sulfobursztynian N-5 oraz wzrastająca ilość zagęszczacza PVA. Dla tych układów, w stanie równowagi sedymentacyjnej tworzy się warstwa ksylenowa z rozpuszczonym w niej kopolimerem lub warstwa spienionego kopolimeru.

Drugą grupę stanowią układy dyspersyjne zawierające SCMC. Najwyższą wartość wydajności dyspergowania wykazują kompozycje stabilizowane Rokafenolem N-8 lub Sulfobursztynianem N-5 zawierające 1% wag. zagęszczacza. Układy zawierające Rokamin SR-8 lub Rokamin SR-22 wykazują inwersję fazową. Temu zjawisku towarzyszy wytworzenie w mniejszym lub większym stopniu fazy spienionego kopolimeru o konsystencji cieczy plastycznej. Wydajność dyspergowania gwałtownie maleje, gdy do stabilizacji użyty jest Rokafenol N-8 i Sulfobursztynian N-5 oraz wzrastająca od 2% do 4% wag. ilość zagęszczacza. Podobnie jak w przypadku kopolimeru MMA/BA/MAA (2), również wodne dyspersje kopolimeru MBA/AMAA (3) wykazują mniejszą wydajność dyspergowania z użyciem SCMC, niż gdy zastosowany jest PVA.

Trzecią grupę stanowią wodne układy dyspersyjne kopolimeru MBA/AMAA (3) zawierające wodorozcieńczalny oligomer poliuretanowy. W tym przypadku wydajność dyspergowania jest najwyższa, gdy do stabilizacji użyty jest Rokamin SR-8 i Sulfobursztynian N-5. W stanie równowagi sedymentacyjnej najczęściej zachodzi rozwarstwienie z utworzeniem ksylenowej warstewki roztworu kopolimeru. Najprawdopodobniej rozwarstwieniu układu dyspersyjnego sprzyja rozgałęziona budowa środka powierzchniowo czynnego, a także większa jego skłonność do rozpuszczania w p-ksylenie.

W analogiczny sposób, jak w rozdziale 4.3.1., w tabelach od 23 do 25 podane są wartości stałych  $k_1$  i  $k_2$ . Z ich analizy wynika, że molekuly SPC całkowicie zajmują powierzchnię rozdziału powietrze-powierzchnia fazy dyspersyjnej.

Analiza wartości GLL potwierdza, że rozmiar cząstek przed badaniami sedymentacyjnymi jest mniejszy niż po ustaleniu się równowagi sedymentacyjnej. Zwiększenie rozmiarów cząstek jest spowodowane przebiegiem w układzie procesów



asocjacji. Pod tym względem w przypadku kopolimeru MBA/AMAA (3) również wyróżniają się układy dyspersyjne zawierające SCMC.

Wartość stałej Hugginsa świadczy o oddziaływaniach typu hydrofobowego. Można jednoznacznie stwierdzić, że najwyższą stabilność i wydajność dyspergowania wykazują układy zawierające Rokafenol N-8 z PVA, SCMC, PUR, a także Sulfobursztynian N-5 z tymi samymi zagęszczaczami.

Na podstawie wykonanych badań sedymentacyjnych można przedstawić występowanie przypuszczalnych oddziaływań między składnikami układu dyspersyjnego związanych głównie z tworzeniem wiązań wodorowych, decydujących o stabilności fazy dyspersyjnej. W tym celu należy rozpatrzeć budowę chemiczną stosowanych zagęszczaczy. Z analizy chemicznej budowy badanych zagęszczaczy wynika, że wiązania wodorowe mogą tworzyć się pomiędzy ugrupowaniami występującymi w budowie zagęszczacza ze środkiem powierzchniowo czynnym, a także kopolimerem. Potwierdza się fakt, że Rokaminy są rozgałęzione i gorzej stabilizują układ niż środki powierzchniowo czynne o budowie liniowej, takie jak Rokafenol lub Sulfobursztynian.

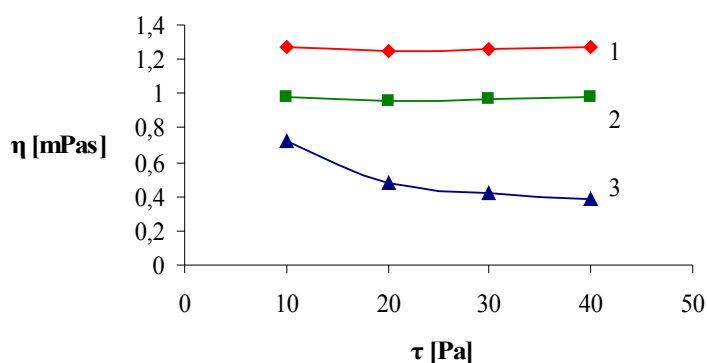
Procesy niekorzystne, prowadzące do tworzenia warstewki spienionego kopolimeru, są takie same jak w przypadku wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2).

#### 4.4. Badania reologiczne części stabilnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA (2) i MBA/AMAA (3) z organicznymi zagęszczaczami

##### 4.4.1. Badania reologiczne części stabilnej wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2) z organicznymi zagęszczaczami

Szczegółowe badania mechanizmu tworzenia struktur wewnętrznych z pojedynczych cząstek w układzie dyspersyjnym pozwalają na ustalenie ilościowych kryteriów stabilności tych układów. Pojawienie się struktur wewnętrznych jest związane ze wzajemnym oddziaływaniem cząstek na siebie, a w szczególności jest to spowodowane ich silnie rozwiniętą powierzchnią. Sam mechanizm powstawania struktur w układzie dyspersyjnym jest zależny od rodzaju sił występujących między poszczególnymi cząstkami fazy rozproszonej, a także ich oddziaływania z cząstkami środowiska dyspersyjnego. Badanie zjawiska niszczenia struktur wewnętrznych pod wpływem działań dynamicznych jest bardzo interesującym zagadnieniem reologicznym.

Na rys. 15 przedstawiono krzywe płynięcia układu dyspersyjnego w zależności od naprężenia ścinającego w różnych temperaturach.



Rys.15. Zależność lepkości od naprężenia ścinającego dla wodnej dyspersji kopolimeru MMA/BA/MAA (2) stabilizowanej Rokanolem L-10, z dodatkiem poli(alkoholu winylowego). objaśnienia:  $c_p=21,46[\text{mg}/\text{cm}^3]$ ,  $c_s=6,80[\text{mg}/\text{cm}^3]$ ,  $k_3 =0,33$ , 1-temp 293K, 2 - 303K, 3 - 323 K.

Badania reologiczne pozwoliły na stwierdzenie newtonowskiego i pseudoplastycznego płynięcia badanego układu. W taki sposób zachowują się wszystkie badane układy dyspersyjne. Na ich właściwości reologiczne będą miały wpływ czynniki związane nie tylko z brakiem występowania wzajemnego oddziaływania cząstek na siebie. Taki układ wykazuje płynięcie newtonowskie. W przypadku występowania sił powodujących ich deformację, polegającą między innymi na rozpadzie agregatów i asocjatów cząstek, układ będzie wykazywał płynięcie pseudoplastyczne. W takim razie zmianę lepkości układu można rozpatrywać jako efekt związany ze zmianą kształtu cząstki i niszczeniem tzw. siatki wiązań wewnętrznych między cząstkami. Pod wpływem naprężenia ścinającego ulegają niszczeniu niektóre z nich i w konsekwencji niższa jest lepkość układu dyspersyjnego.

W tabeli 26 przedstawiono wartości współczynnika pseudoplastyczności oraz energii aktywacji lepkiego płynięcia dla układów dyspersyjnych zawierających kompozycję składającą się ze środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza bez rozcieńczenia i poddanych rozcieńczeniu wodą. Wartość współczynnika pseudoplastyczności wyznaczono w temperaturze 50 °C (323K), natomiast energię aktywacji lepkiego płynięcia w różnych temperaturach, przy stałym naprężeniu ścinającym.

**Tabela 26.** Wartości parametru pseudoplastyczności i energii aktywacji lepkiego płynięcia stabilnej fazy wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2) w zależności od stężenia kopolimeru, rodzaju środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza.

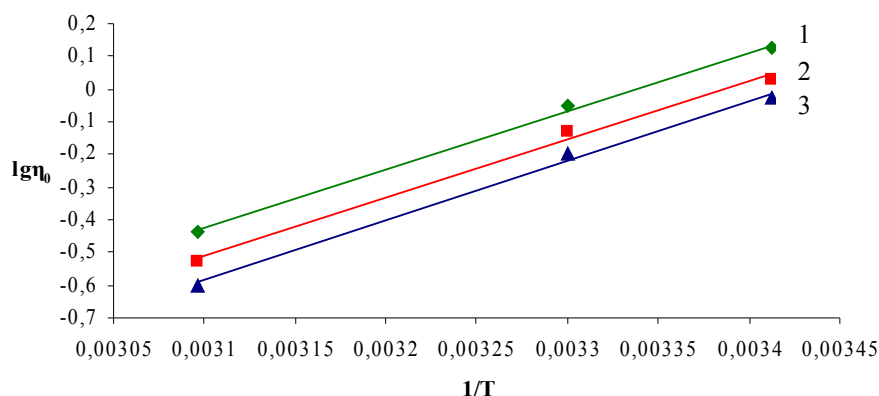
Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru $c_p$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stała równowagi fazowej $k_3=(c_s+c_z)/c_p$	Wartość parametru pseudoplastyczności n			Energia aktywacji lepkiego płynięcia $E_\eta$ [kJ/mol] dla $\tau=20$ [mPa]		
			PVA	SCMC	PUR	PVA	SCMC	PUR
Rokanol L-10	21,46	0,33	0,35	0,28	0,40	15,4	15,5	14,6
	10,73	0,33	0,31	0,19	0,36	12,5	13,9	13,4
	7,15	0,33	0,25	0,07	0,28	13,2	13,9	10,4
	21,46	0,34	0,36	0,23	0,34	15,2	17,8	13,3
	10,73	0,34	0,36	0,15	0,33	14,3	16,0	13,3
	7,15	0,34	0,25	0,13	0,24	12,5	15,0	12,9
	21,46	0,36	0,34	0,23	0,41	15,0	14,2	15,2
	10,73	0,36	0,24	0,16	0,36	13,6	15,5	13,5
	7,15	0,36	0,07	0,04	0,27	14,1	12,5	11,5
Rokanol O-18	20,73	0,89	0,35	0,28	0,35	14,5	16,7	14,8
	10,37	0,89	0,33	0,17	0,29	14,4	15,7	13,8
	6,91	0,89	0,26	0,03	0,21	13,4	16,0	13,1
	20,73	0,90	0,36	0,28	0,30	15,7	15,9	14,9
	10,37	0,90	0,34	0,10	0,28	15,2	14,5	13,4
	6,91	0,90	0,23	0,08	0,27	14,5	13,4	14,0
	19,20	0,99	0,30	0,21	0,41	14,7	15,1	15,9
	9,60	0,99	0,30	0,13	0,32	7,32	16,0	14,0
	6,40	0,99	0,20	0,11	0,25	12,3	15,6	13,3
Rokamin SR-8	25,46	0,05	0,34	0,27	0,28	13,4	17,4	13,3
	12,73	0,05	0,33	0,27	0,27	13,0	11,5	14,3
	8,49	0,05	0,32	0,12	0,19	11,0	10,3	15,8
	25,46	0,06	0,35	0,27	0,33	15,8	13,6	14,1
	12,73	0,06	0,32	0,20	0,32	11,9	14,6	17,3
	8,49	0,06	0,30	0,10	0,29	10,7	15,6	13,4
	25,46	0,08	0,31	0,36	0,29	16,5	14,8	17,3
	12,73	0,08	0,30	0,20	0,28	16,3	16,3	15,0
	8,49	0,08	0,03	0,29	0,25	12,9	12,5	5,43
Rokamin SR-22	44,73	0,10	0,31	0,18	0,29	15,8	15,8	16,9
	22,37	0,10	0,23	0,16	0,29	13,2	14,0	17,9
	14,91	0,10	0,13	0,12	0,20	12,2	14,7	15,5
	44,73	0,11	0,33	0,30	0,32	16,4	18,8	16,8
	22,37	0,11	0,32	0,18	0,28	15,4	18,4	16,2
	14,91	0,11	0,15	0,10	0,22	12,4	15,2	14,5
	44,73	0,13	0,30	0,35	0,29	14,9	18,3	16,5
	22,37	0,13	0,30	0,31	0,28	15,1	17,3	16,0
	14,91	0,13	0,13	0,23	0,14	13,8	16,4	14,9

W pierwszej kolumnie tabeli 26 podano rodzaj użytego środka powierzchniowo czynnego. W drugiej kolumnie stężenie kopolimeru w próbce, które ulegało zmniejszeniu w miarę rozcieńczania próby wodą. W trzeciej kolumnie podano wartość stałej  $k_3$ , która została obliczona w analogiczny sposób jak podano w tabelach od 20 do 22. Oznacza to, że w badanych próbkach ilość środka powierzchniowo czynnego oraz zagęszczacza przypadające na jednostkę kopolimeru jest stała. W kolumnie cztery, pięć i sześć przedstawiono wartości współczynnika pseudoplastyczności w zależności od rodzaju, a także ilości SPC i zagęszczacza wprowadzonego do wodnej dyspersji. Można jednoznacznie stwierdzić, że we wszystkich przypadkach rozcieńczenie próby powoduje zmniejszenie wartości współczynnika pseudoplastyczności w kierunku płynięcia cieczy newtonowskich. Podobne wartości współczynnika pseudoplastyczności badanej stabilnej części fazy dyspersyjnej wskazują na zbliżoną ilość zagęszczacza w tejże fazie, bez względu na ilość zagęszczacza w próbce wyjściowej. Oznacza to, że część zagęszczacza jest zawarta w innych fazach próbki. Powyższy fakt potwierdzają dane odnoszące się do porównania wartości stałej  $k_3$  obliczonej dla Rokaminu SR-8 i Rokaminu SR-22 z danymi wartościami stałej  $k_3$  obliczonymi dla Rokanolu L-10 i Rokanolu O-18. Wynika z nich, że mniejszym wartościom  $k_3$  odpowiadają zbliżone wartości współczynnika pseudoplastyczności. Ogólnie można stwierdzić, że spośród przebadanych zagęszczaczy najlepszymi są PVA i PUR. Użycie SCMC powoduje w wielu przypadkach tworzenie fazy spienionego polimeru i obniżenie wydajności dyspergowania. Przyczyną powstawania tego zjawiska jest występowanie silnych oddziaływań międzycząsteczkowych, prowadzących do tworzenia asocjatów cząstek i w konsekwencji inwersji fazowej.

Badania mające na celu wyznaczenie energii aktywacji lepkiego płynięcia badanych układów dyspersyjnych potwierdzają wnioski przedstawione wyżej. Jednoznacznie wskazują one na niszczenie struktury wiązań wytworzonych pomiędzy cząsteczkami zagęszczacza. Na ich podstawie można stwierdzić, że wystarczającą ilością jest użycie maksimum 2 % wag. zagęszczacza w stosunku do ilości kopolimeru w układzie dyspersyjnym.

Kolejne badania polegały na ustaleniu zależności lepkości maksymalnej ( $\eta_0$ ) od temperatury. Lepkość maksymalną wyznaczono z wykresów zależności  $\lg\eta=f(\lg\tau)$  dla stabilnych faz układów dyspersyjnych badanych poprzednio. Fazy stabilne pochodzą z układów dyspersyjnych, które poddano rozcieńczaniu i bez rozcieńczania wodą.

Otrzymane wyniki opracowano jako zależności  $\lg\eta_0=f(1/T)$ . Takie przedstawienie wyników badań wynika z analogii do równania Arrheniusa-Guzmana, wyprowadzonego dla zależności lepkości pozornej od temperatury, a z jego przedstawienia graficznego obliczono energię aktywacji lepkiego płynięcia. W tym wypadku określono zmianę maksymalnej lepkości od temperatury, korzystając z sensu fizycznego stałych równania Arrheniusa-Guzmana. Rys. 16 przedstawia przykładowy przebieg omawianych zależności.



Rys.16. Zależność lepkości maksymalnej od temperatury dla stabilnej fazy wodnej dyspersji kopolimeru MMA/BA/MAA (2) stabilizowanej Rokanolem L-10, z dodatkiem poli(alkoholu winylowego). Objasnienia: 1 -  $C_p=21,46[\text{mg}/\text{cm}^3]$ , 2 -  $C_p=10,73[\text{mg}/\text{cm}^3]$ , 3 -  $C_p=7,15[\text{mg}/\text{cm}^3]$ .

Przedstawioną na rys.16 zależność można opisać równaniem linii prostej w postaci:

$$\lg\eta_0 = \lg(\eta_{0y}) + e(1/T) \quad (27)$$

W tabeli 27 zamieszczono wyznaczone wartości stałych  $e$  i  $d=\lg(\eta_{0y})$ .

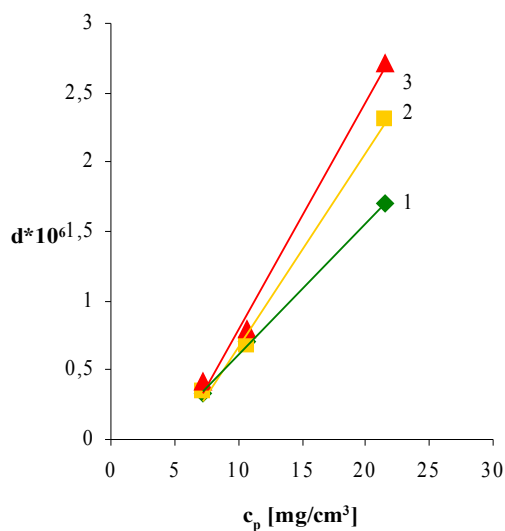
**Tabela 27.** Wartości stałych równania (27) zależności maksymalnej lepkości od temperatury dla stabilnej fazy wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2) od rodzaju środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza.

Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru $c_p$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stała równowagi fazowej $k_3=(c_s+c_z)/c_p$	PVA		SCMC		PUR	
			$e \cdot 10^{-3}$	$d \cdot 10^6$	$e \cdot 10^{-3}$	$d \cdot 10^6$	$e \cdot 10^{-3}$	$d \cdot 10^6$
Rokanol L-10	21,46	0,33	1,67	1,70	1,78	2,30	1,89	1,50
	10,73	0,33	1,79	0,71	1,59	0,56	1,69	0,91
	7,15	0,33	1,82	0,33	1,36	0,21	1,58	0,35
	21,46	0,34	1,68	2,31	1,69	2,10	1,83	2,50
	10,73	0,34	1,80	0,68	1,16	1,07	1,80	1,59
	7,15	0,34	1,89	0,35	0,94	0,48	1,37	0,71
	21,46	0,36	1,76	2,71	1,61	2,80	1,98	3,50
	10,73	0,36	1,68	0,79	0,86	1,25	1,92	2,27
	7,15	0,36	2,01	0,42	0,65	0,52	1,89	0,95
Rokanol O-18	20,73	0,89	1,66	2,80	1,90	3,90	1,69	1,90
	10,37	0,89	1,82	0,91	1,55	1,83	1,66	1,44
	6,91	0,89	1,99	0,60	1,10	0,46	1,56	0,93
	20,73	0,90	1,64	3,60	1,61	3,70	1,98	2,31
	10,37	0,90	1,63	1,50	1,53	1,94	1,99	1,80
	6,91	0,90	1,98	0,69	0,92	0,37	1,78	1,40
	19,20	0,99	1,68	4,00	1,85	3,85	1,99	3,30
	9,60	0,99	1,74	1,80	1,78	2,15	1,67	2,50
	6,40	0,99	1,78	0,78	1,33	0,49	1,64	1,90
Rokamin SR-8	25,46	0,05	1,92	1,60	1,73	2,18	1,71	0,54
	12,73	0,05	1,74	1,21	1,29	1,10	1,69	0,33
	8,49	0,05	1,76	0,64	1,12	0,80	1,44	0,17
	25,46	0,06	1,81	3,50	1,78	2,54	2,12	0,83
	12,73	0,06	1,72	1,95	1,48	1,40	1,88	0,55
	8,49	0,06	1,52	0,79	1,06	1,05	1,78	0,27
	25,46	0,08	1,81	4,20	1,75	2,69	1,92	1,02
	12,73	0,08	1,85	2,81	1,45	1,32	1,81	0,79
	8,49	0,08	1,81	0,98	1,25	1,08	1,81	0,38
Rokamin SR-22	44,73	0,10	1,78	1,90	1,75	2,43	1,90	1,20
	22,37	0,10	1,74	1,18	1,29	1,20	1,70	0,84
	14,91	0,10	1,69	0,87	1,18	1,10	1,55	0,68
	44,73	0,11	1,81	2,60	1,84	2,51	1,80	1,75
	22,37	0,11	1,93	1,71	1,53	1,75	1,78	1,21
	14,91	0,11	1,95	1,50	1,10	0,87	1,59	0,82
	44,73	0,13	1,82	4,80	1,78	3,21	1,94	2,20
	22,37	0,13	1,94	2,40	1,62	2,21	1,73	1,40
	14,91	0,13	1,88	2,00	1,59	1,52	1,39	0,98
Wartość średnia stałej $e$ niezależnie od rodzaju środka powierzchniowo czynnego			1,79	-	1,44	-	1,76	-

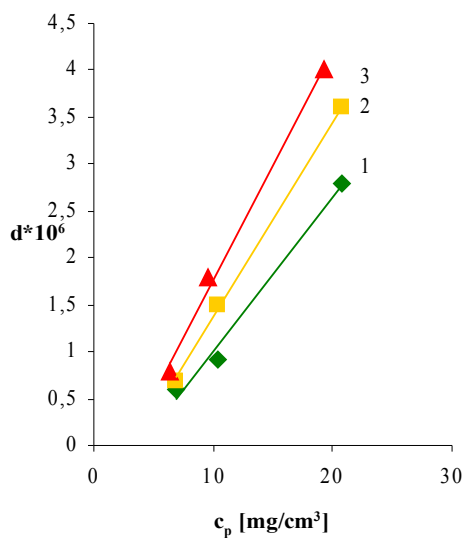
W pierwszej kolejności występującym w równaniu (27) stałym **e** i **d** należy przypisać określony sens fizyczny. Z analizy zjawiska płynięcia układu dyspersyjnego, a także z określenia lepkości maksymalnej, wynikają następujące stwierdzenia. Stałej **e** można przypisać określony sens kinetyczny, związany z szybkością przesuwania określonego segmentu lub asocjatu cząstek w układzie dyspersyjnym. Natomiast stała **d** związana jest z wymiarami omawianego segmentu lub asocjatu cząstek. Przez segment polimerowy rozumiemy asocjat składający się z cząstek micelarnych kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza o składzie bliżej niesprecyzowanym. Pojęcie to wprowadzono hipotetycznie, w celu ułatwienia interpretacji wyników. Jest rzeczą charakterystyczną, że wartość stałej **e** dla różnych typów zagęszczaczy, w miarę rozcieńczania próby (zmiany stężenia kopolimeru) i zmiany stałej  $k_3$  jest wielkością zmieniającą się w bardzo wąskim zakresie wartości. Średnią wartość stałej **e** w zależności od rodzaju zagęszczacza, bez uwzględnienia rodzaju środka powierzchniowo czynnego, przedstawiono u dołu tabeli 27. Z danych tych wynika, że w przypadku użycia zagęszczaczy PVA i PUR mamy do czynienia z segmentami lub asocjatami cząstek poruszającymi się z tą samą szybkością względem siebie podczas ścinania. Z kolei wartość stałej **d** w zależności od rodzaju zagęszczacza i stężenia kopolimeru z reguły maleje.

Poniżej, na rysunkach od 17 do 28, przedstawiono zależności zmiany wartości stałej **d** od stężenia kopolimeru w próbie.

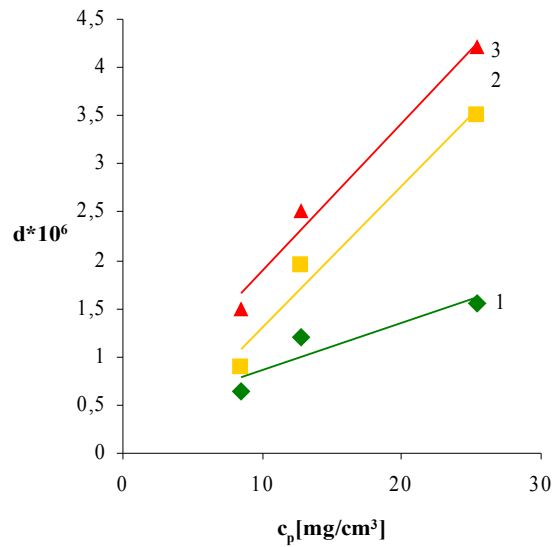




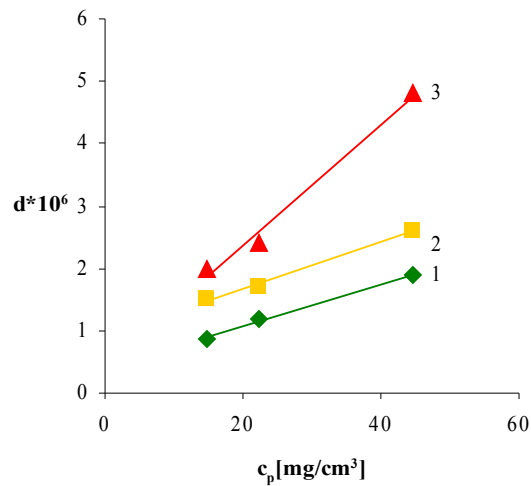
Rys.17. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA (2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokanolem L-10, z dodatkiem poli(alkoholu winylowego). Objaśnienia: 1 -  $k_3=0,33$ ; 2 -  $k_3=0,34$ ; 3 -  $k_3=0,36$ .



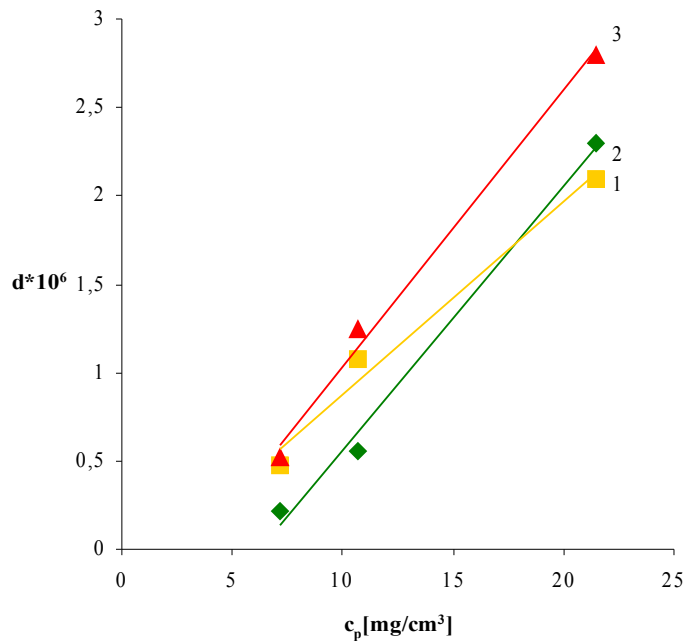
Rys.18. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA (2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokanolem O-18, z dodatkiem poli(alkoholu winylowego). Objaśnienia: 1 -  $k_3=0,89$ ; 2 -  $k_3=0,90$ ; 3 -  $k_3=0,99$ .



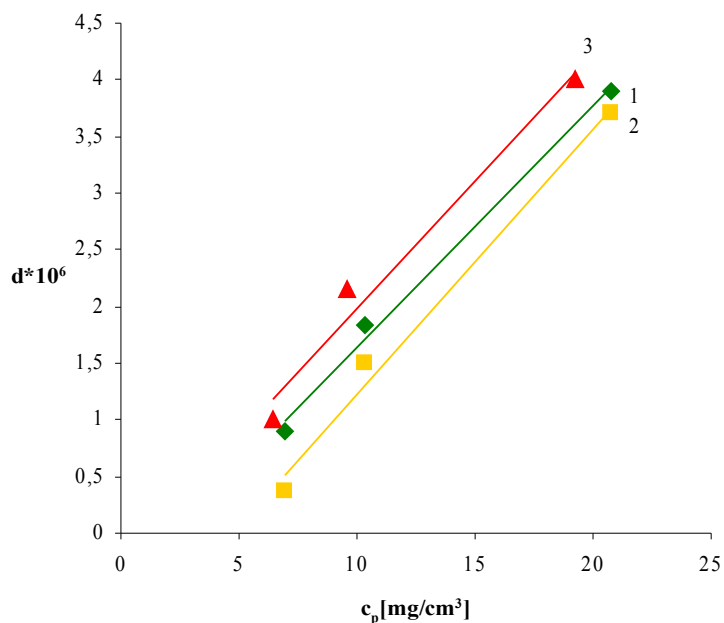
Rys.19. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA(2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokaminem SR-8, z dodatkiem poli(alkoholu winylowego). Objaśnienia: 1 -  $k_3=0,05$ ; 2 -  $k_3=0,06$ ; 3 -  $k_3=0,08$ .



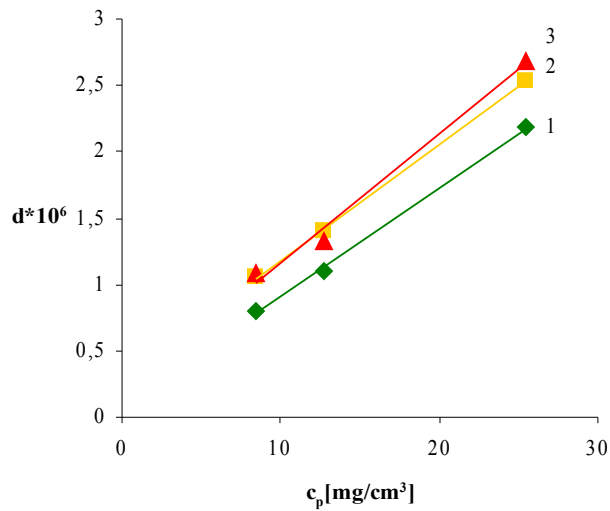
Rys.20. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA(2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokaminem SR-22, z dodatkiem poli(alkoholu winylowego). Objaśnienia: 1 -  $k_3=0,10$ ; 2 -  $k_3=0,11$ ; 3 -  $k_3=0,13$ .



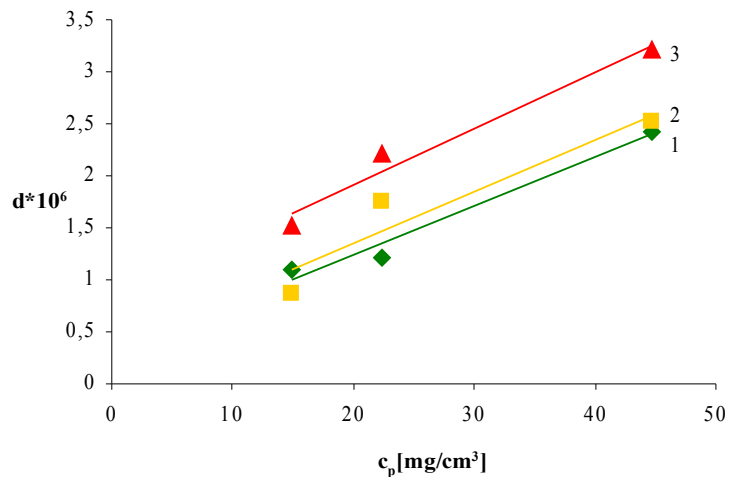
Rys.21. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA (2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokanolem L-10, z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy. Objasnienia: 1 -  $k_3=0,33$ ; 2 -  $k_3=0,34$ ; 3 -  $k_3=0,36$ .



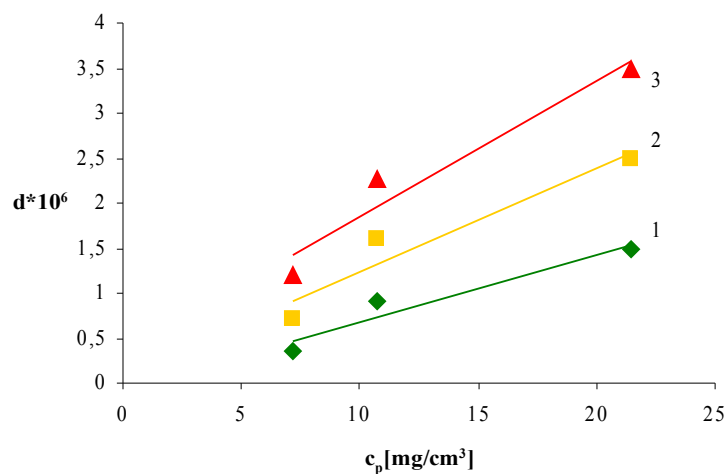
Rys.22. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA (2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokanolem O-18, z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy. Objasnienia: 1 -  $k_3=0,89$ ; 2 -  $k_3=0,90$ ; 3 -  $k_3=0,99$ .



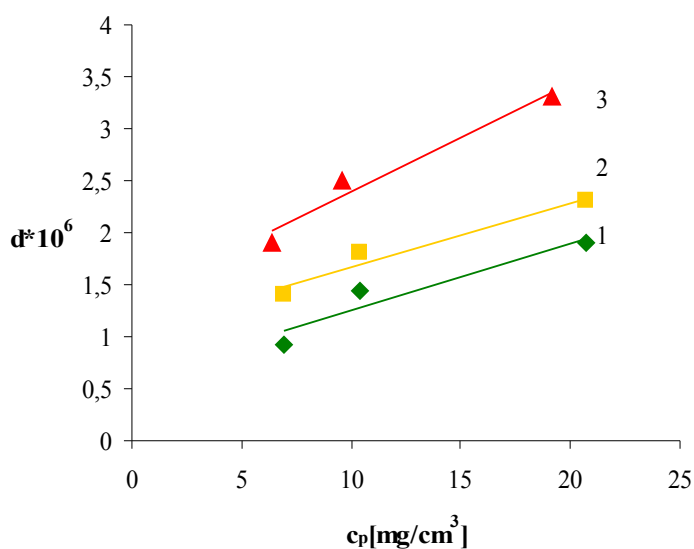
Rys.23. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA (2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokaminem SR-8, z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy. Objasnienia: 1 -  $k_3=0,05$ ; 2 -  $k_3=0,06$ ; 3 -  $k_3=0,08$ .



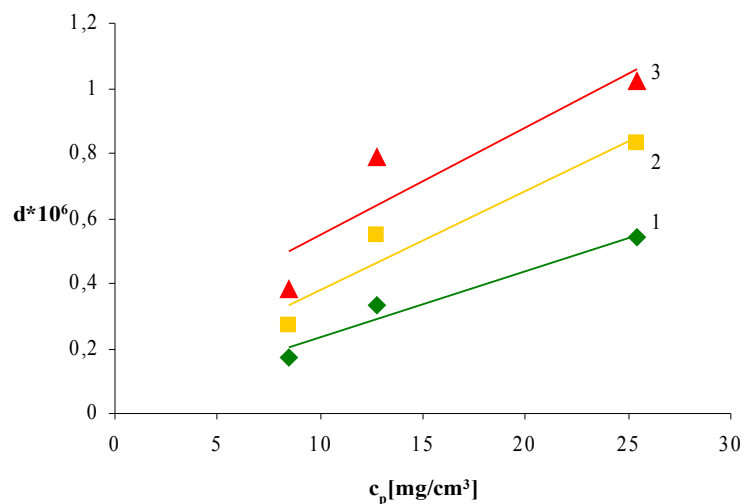
Rys.24. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA (2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokaminem SR-22, z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy. Objasnienia: 1 -  $k_3=0,10$ ; 2 -  $k_3=0,11$ ; 3 -  $k_3=0,13$ .



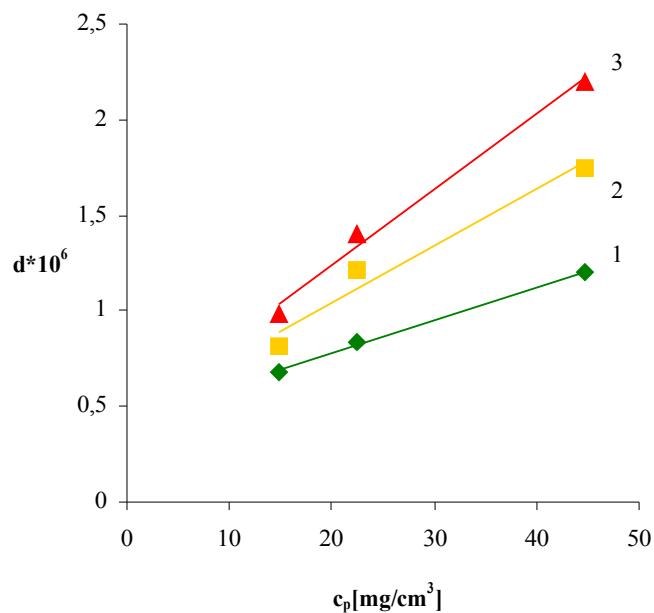
Rys.25. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA (2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokanolem L-10, z dodatkiem wodorozcieńczalnego oligomeru poliuretanowego. Objaśnienia: 1 -  $k_3=0,33$ ; 2 -  $k_3=0,34$ ; 3 -  $k_3=0,36$ .



Rys.26. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA (2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokanolem O-18, z dodatkiem wodorozcieńczalnego oligomeru poliuretanowego. Objaśnienia: 1 -  $k_3=0,89$ ; 2 -  $k_3=0,90$ ; 3 -  $k_3=0,99$ .



Rys.27. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA (2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokaminem SR-8, z dodatkiem wodorozcieńczalnego oligomeru poliuretanowego. Objasnienia: 1 -  $k_3=0,05$ ; 2 -  $k_3=0,06$ ; 3 -  $k_3=0,08$ .



Rys.28. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA (2) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokaminem SR-22, z dodatkiem wodorozcieńczalnego oligomeru poliuretanowego. Objasnienia: 1 -  $k_3=0,10$ ; 2 -  $k_3=0,11$ ; 3 -  $k_3=0,13$ .

Z zależności przedstawionych na wykresach od 17 do 28 wynika, że w podobnym zakresie rozrzutu punktowego znajdują się wartości stałej **d** dla poli(alkoholu winylowego) i wodorozcieńczalnego oligomeru poliuretanowego. Większy zakres stałej **d** występuje w wypadku SCMC. Może to świadczyć o większej niestabilności segmentów lub asocjatyw cząstek i mniejszej ich wytrzymałości na ścinanie podczas płynięcia. Opracowanie matematyczne przedstawionych graficznie zależności na rysunkach od 17 do 28 można opisać równaniem prostej w postaci:

$$d = d_0 + fc_p \quad (28)$$

Otrzymane wartości **d<sub>0</sub>** i **f** dla określonych stałych równowagi fazowej **k<sub>3</sub>** przedstawiono w tabeli.

**Tabela 28.** Wartości stałych **d<sub>0</sub>** i **f** z równania (28), odnoszące się do stabilnej fazy wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA (2) zawierających różne środki powierzchniowo czynne i zagęszczacze.

Rodzaj SPC	Stała równowagi fazowej <b>k<sub>3</sub></b>	PVA		SCMC		PUR	
		<b>d<sub>0</sub></b>	<b>f</b>	<b>d<sub>0</sub></b>	<b>f</b>	<b>d<sub>0</sub></b>	<b>f</b>
Rokanol L-10	0,33	0,34	0,10	0,94	0,15	0,06	0,07
	0,34	0,73	0,14	0,22	0,11	0,08	0,12
	0,36	0,85	0,16	0,52	0,16	0,10	0,16
Rokanol O-18	0,89	0,65	0,16	0,95	0,24	0,61	0,06
	0,90	0,72	0,21	0,84	0,22	1,05	0,06
	0,99	0,70	0,25	0,69	0,24	1,35	0,10
Rokamin SR-8	0,05	0,39	0,05	0,08	0,08	0,03	0,02
	0,06	0,27	0,15	0,30	0,09	0,08	0,03
	0,08	0,01	0,17	0,17	0,10	0,21	0,03
Rokamin SR-22	0,10	0,39	0,03	0,30	0,05	0,44	0,02
	0,11	0,91	0,04	0,34	0,05	0,45	0,03
	0,13	0,43	0,10	0,84	0,05	0,44	0,04

Z danych przedstawionych w tabeli 28 wynika, że wartość stałej  $d_0$  zależy od wartości stałej równowagi fazowej  $k_3$ . Największe jej wartości zauważyć można przy najwyższych wartościach stałej  $k_3$ . Zdecydowanie mniejsze wartości stałej  $d_0$  występują przy użyciu Rokanolu L-10 lub Rokaminu SR-8. Stała równowagi fazowej dla tych układów jest bowiem najmniejsza. W przypadku pozostałych środków powierzchniowo czynnych wielkości tej stałej są porównywalne. Analizując sens fizyczny stałej  $d_0$ , przypisać jej można wielkość asocjatu lub segmentu struktury wewnętrznej utworzonej z cząstek polimerowych. Tłumaczyłoby to fakt, że większa ilość zagęszczacza wpływa na tworzenie większego asocjatu lub segmentu. Natomiast stała  $f$  związana jest z energią oddziaływania między cząstkami i określa energię potrzebną do zniszczenia struktur siatek wiązań asocjatów cząstek lub segmentów polimerowych. Wartość stałej  $f$  praktycznie nie zmienia się w trakcie rozcieńczania. Świadczy to o tym, że następuje zmiana konformacji makrocząsteczek zagęszczacza w warstewce adsorpcyjnej i ich łączenia się w wewnętrzną sieć o stałej energii wiązania. Podobne wartości w przypadku PVA i SCMC świadczą o analogicznym zjawisku. Najmniejsze wartości stałej  $f$  występują w przypadku PUR. Wskazuje to na możliwość tworzenia asocjatów cząstek lub siatek wiązań o mniejszej energii wiązania.

#### 4.4.2. Badania reologiczne części stabilnej wodnych dyspersji ksilenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3) z organicznymi zagęszczaczami

Badania reologiczne stabilnych faz wodnych dyspersji ksilenowych roztworów kopolimerów MBA/AMAA (3) wykonano w sposób analogiczny, jak w wypadku stabilnych faz wodnych dyspersji ksilenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA (2). W tabeli 29 przedstawiono wyznaczone wartości współczynnika pseudoplastyczności i energii aktywacji lepkiego płynięcia dla stabilnych faz bez rozcieńczania i rozcieńczanych wodą.



**Tabela 29.** Wartości parametru pseudoplastyczności i energii aktywacji lepkiego płynięcia stabilnej fazy wodnej dyspersji ksylonowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3) w zależności od stężenia kopolimeru, rodzaju środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza.

Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru $c_p$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stała równowagi fazowej $k_3=(c_s+c_z)/c_p$	Wartość parametru pseudoplastyczności n			Energia aktywacji lepkiego płynięcia $E_n$ [kJ/mol] dla $\tau=20$ [mPa]		
			PVA	SCMC	PUR	PVA	SCMC	PUR
Rokafenol N-8	9,73	9,73	0,21	0,27	0,30	14,8	13,7	15,5
	4,87	9,73	0,27	0,23	0,24	14,9	13,7	13,5
	3,24	9,73	0,29	0,34	0,26	14,9	13,5	15,0
	9,73	9,74	0,26	0,00	0,29	15,7	13,1	14,3
	4,87	9,74	0,21	0,15	0,32	14,4	13,8	13,5
	3,24	9,74	0,25	0,28	0,30	14,2	15,1	14,0
	9,73	9,76	0,26	0,04	0,31	14,2	14,5	14,2
	4,87	9,76	0,28	0,07	0,28	13,7	15,3	13,6
	3,24	9,76	0,31	0,24	0,28	13,6	15,0	14,4
Rokamin SR-8	10,09	11,0	0,23	-	0,31	14,6	-	14,9
	5,04	11,0	0,30	-	0,31	14,4	-	14,9
	3,36	11,0	0,28	-	0,27	14,5	-	15,0
	10,09	6,72	0,22	-	0,35	15,7	-	15,6
	5,04	6,72	0,27	-	0,33	15,3	-	14,8
	3,36	6,72	0,26	-	0,32	15,2	-	14,8
	10,09	6,74	0,25	-	0,33	14,3	-	14,6
	5,04	6,74	0,24	-	0,30	14,6	-	14,4
	3,36	6,74	0,28	-	0,28	14,3	-	15,3
Rokamin SR-22	4,18	24,03	0,31	0,16	0,30	14,8	16,3	15,7
	2,09	24,03	0,28	0,33	0,32	14,5	15,1	15,1
	1,39	24,03	0,30	0,29	0,30	14,8	14,3	14,2
	4,18	24,04	0,24	0,05	0,33	14,7	16,4	15,8
	2,09	24,04	0,29	0,22	0,28	14,0	14,0	16,7
	1,39	24,04	0,31	0,18	0,30	12,2	15,9	15,6
	4,18	24,05	0,26	0,27	0,37	17,4	15,9	15,3
	2,09	24,05	0,28	0,34	0,33	14,4	13,9	15,0
	1,39	24,05	0,29	0,30	0,31	14,0	13,3	14,7
Sulfobursztynian N-5	9,78	7,23	0,29	0,01	0,30	15,0	13,5	15,5
	4,89	7,23	0,32	0,17	0,27	14,9	15,7	14,9
	3,26	7,23	0,24	0,27	0,30	13,1	15,9	15,2
	9,78	7,24	0,32	0,06	0,32	14,9	17,1	15,3
	4,89	7,24	0,25	0,26	0,36	15,8	16,3	16,0
	3,26	7,24	0,31	0,31	0,33	14,5	16,3	14,3
	9,78	7,26	0,30	0,22	0,31	15,4	15,3	16,7
	4,89	7,26	0,30	0,21	0,29	14,8	15,3	16,2
	3,26	7,26	0,33	0,25	0,31	14,5	16,8	15,8

W tabeli 29 przedstawiono wartości współczynnika pseudoplastyczności oraz energii aktywacji lepkiego płynięcia dla układów dyspersyjnych zawierających kompozycję stabilizującą, składającą się ze środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza bez rozcieńczania oraz dla prób poddanych rozcieńczaniu wodą. Wartość współczynnika pseudoplastyczności wyznaczono w temperaturze 50 °C (323K), natomiast energię aktywacji lepkiego płynięcia w różnych temperaturach, przy stałym naprężeniu ścinającym.

W przypadku stabilnej fazy dyspersyjnej ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3) stężenie polimeru w próbie ulega zmniejszeniu w miarę jej rozcieńczania wodą. Zachowana zostaje także stała ilość środka powierzchniowo czynnego oraz zagęszczacza, przypadające na jednostkę kopolimeru. Rozcieńczenie próby powoduje zmniejszenie wartości współczynnika pseudoplastyczności w kierunku płynięcia cieczy newtonowskich. Można stwierdzić, że spośród przebadanych zagęszczaczy najlepszymi są PVA i PUR. Stabilizując układ oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokaminem SR-8) z zagęszczaczem, jakim jest SCMC, stwierdzono występowanie zjawiska inwersji fazowej. Stosowane środki powierzchniowo czynne mają budowę liniową lub rozgałęzioną. Oksyetylenowane aminy tłuszczowe należą do grupy środków powierzchniowo czynnych o budowie rozgałęzionej. Rozpatrując budowę chemiczną środka powierzchniowo czynnego można stwierdzić, że dwa rozgałęzienia są typowo hydrofilowe, nadające rozpuszczalność środkowi w wodzie, natomiast jedno, będące łańcuchem alkilowym, jest typowo hydrofobowe, dobrze rozpuszczalne w roztworze ksylenowym kopolimeru. W naszym przypadku, gdy w dyspersji jest zagęszczacz może dochodzić do procesów asocjacji cząstek, ponieważ najprawdopodobniej rozgałęzienia oksyetylenowanej aminy tłuszczowej współdziałają z ugrupowaniami zagęszczacza, tworząc z nim silną siatkę wiązań. W konsekwencji ilość środka potrzebna do utworzenia warstewki adsorpcyjnej stabilizującej cząstkę dyspersji jest niewystarczająca. W tych warunkach powstają struktury przestrzenne, utworzone z asocjatów cząstek, które w swoich wolnych przestrzeniach zawierają rozproszone środowisko wodne.

Wartości energii aktywacji lepkiego płynięcia badanych układów dyspersyjnych wskazują na niszczenie struktury wiązań wewnętrznych wytworzonych pomiędzy cząsteczkami zagęszczacza. Prawdopodobnie są to w większości omawiane oddziaływania typu siatki wiązań wodorowych. Podobnie jak w przypadku kopolimeru

MMA/BA/MAA (2) wystarczającą ilością jest użycie maksimum 2 % wag. zagęszczacza w stosunku do ilości kopolimeru MBA/AMAA (3) w układzie dyspersyjnym.

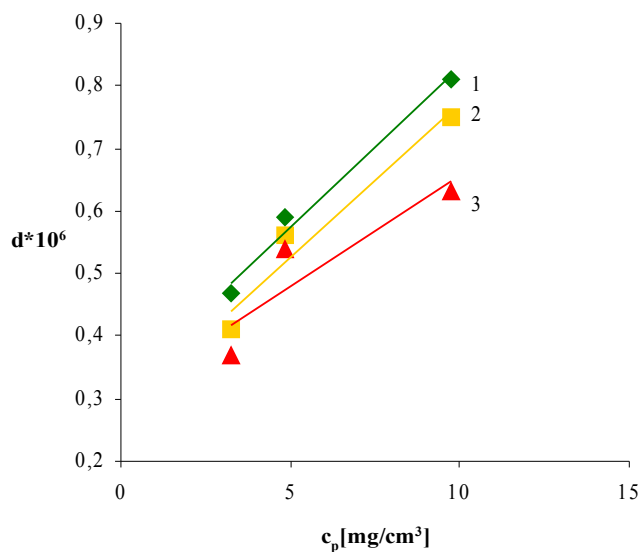
Kolejne badania, podobnie jak w rozdziale 4.4.1., polegały na ustaleniu zależności lepkości maksymalnej ( $\eta_0$ ) od temperatury. Lepkość maksymalną wyznaczono z wykresów zależności  $\lg\eta=f(\lg\tau)$  dla stabilnej fazy badanych układów dyspersyjnych. Wodne układy dyspersyjne były badane bez rozcieńczania i po rozcieńczeniu wodą. Otrzymane wyniki przedstawiono w postaci zależności  $\lg\eta_0=f(1/T)$  i opracowano analogicznie jak w poprzednim rozdziale. W tabeli 30 zamieszczono wyznaczone wartości stałych  $e$  i  $d=\lg(\eta_{0y})$ .

**Tabela 30.** Wartości stałych równania (27) zależności lepkości maksymalnej od temperatury dla stabilnej fazy wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3) od rodzaju środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza.

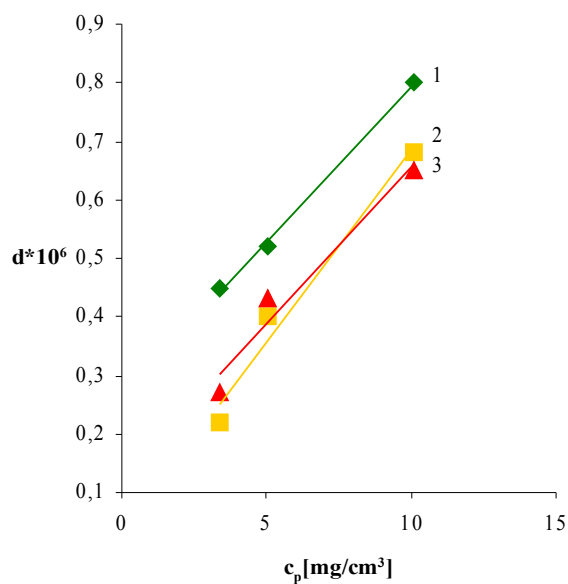
Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru $c_p$ [mg/cm <sup>3</sup> ]	Stała równowagi fazowej $k_3=(c_s+c_z)/c_p$	PVA		SCMC		PUR	
			$e \cdot 10^{-3}$	$d \cdot 10^6$	$e \cdot 10^{-3}$	$d \cdot 10^6$	$e \cdot 10^{-3}$	$d \cdot 10^6$
Rokafenol N-8	9,73	9,73	1,70	0,81	1,83	0,19	1,16	0,94
	4,87	9,73	1,82	0,59	1,74	0,16	1,65	0,63
	3,24	9,73	1,71	0,47	1,71	0,13	1,57	0,51
	9,73	9,74	1,88	0,75	1,88	0,22	1,45	0,82
	4,87	9,74	1,63	0,56	1,90	0,17	1,91	0,65
	3,24	9,74	1,62	0,41	1,91	0,14	1,78	0,53
	9,73	9,76	1,47	0,63	2,04	0,19	1,76	0,89
	4,87	9,76	1,79	0,54	1,93	0,14	1,70	0,60
	3,24	9,76	1,74	0,37	1,90	0,08	1,75	0,55
Rokamin SR-8	10,09	11,0	1,47	0,80	-	-	1,33	0,83
	5,04	11,0	1,86	0,52	-	-	1,94	0,60
	3,36	11,0	1,55	0,45	-	-	1,83	0,51
	10,09	6,72	1,25	0,68	-	-	1,57	0,78
	5,04	6,72	1,86	0,40	-	-	1,99	0,61
	3,36	6,72	1,53	0,22	-	-	1,86	0,47
	10,09	6,74	1,83	0,65	-	-	1,47	0,80
	5,04	6,74	1,71	0,43	-	-	1,86	0,64
3,36	6,74	1,72	0,27	-	-	1,79	0,50	
Rokamin SR-22	4,18	24,03	1,92	1,62	2,01	0,41	1,71	1,32
	2,09	24,03	1,89	1,47	1,73	0,33	1,75	1,21
	1,39	24,03	1,86	1,23	1,72	0,27	1,56	1,15
	4,18	24,04	1,74	1,44	1,29	0,46	1,70	1,30
	2,09	24,04	1,79	1,29	1,73	0,35	1,95	1,24
	1,39	24,04	1,52	1,18	1,69	0,29	1,70	1,18
	4,18	24,05	1,66	1,58	2,12	0,45	1,61	1,42
	2,09	24,05	1,76	1,34	1,74	0,36	2,09	1,27
	1,39	24,05	1,48	1,23	1,29	0,31	1,60	1,16
Sulfobursztynian N-5	9,78	7,23	1,68	0,71	1,25	0,18	1,70	0,86
	4,89	7,23	1,85	0,56	1,71	0,12	1,84	0,59
	3,26	7,23	1,61	0,37	2,01	0,07	1,85	0,46
	9,78	7,24	1,64	0,77	1,38	0,19	1,93	0,79
	4,89	7,24	1,36	0,48	1,84	0,14	1,82	0,62
	3,26	7,24	1,37	0,36	1,75	0,11	1,48	0,41
	9,78	7,26	1,68	0,88	1,01	0,22	2,04	0,81
	4,89	7,26	1,78	0,56	1,59	0,17	1,83	0,63
	3,26	7,26	1,76	0,39	2,00	0,12	1,73	0,52
Wartość średnia stałej e niezależnie od rodzaju środka powierzchniowo czynnego			1,68	-	1,73	-	1,73	-

Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 30 można stwierdzić, że stała  $e$  związana jest z szybkością przesuwania się segmentu lub asocjatu cząstek w układzie dyspersyjnym i podobnie jak w przypadku pierwszego kopolimeru MMA/BA/MAA (2) zmienia się w bardzo wąskim zakresie. Zależność ta widoczna jest w trakcie zmiany stężenia kopolimeru i zmiany wartości stałej  $k_3$  dla badanego układu. Obliczona średnia wartość stałej  $e$  wskazuje wyraźnie na tę samą prędkość poruszania się asocjatów cząstek lub segmentów polimerowych w wypadku wszystkich użytych zagęszczaczy. Wartość stałej  $d$ , charakteryzującej wymiary segmentu lub asocjatu cząstek, maleje w trakcie ścinania. Wodne dyspersje ksylenowych roztworów kopolimerów MBA/AMAA (3) zachowują się bardzo podobnie jak układy z kopolimerem MMA/BA/MAA (2).

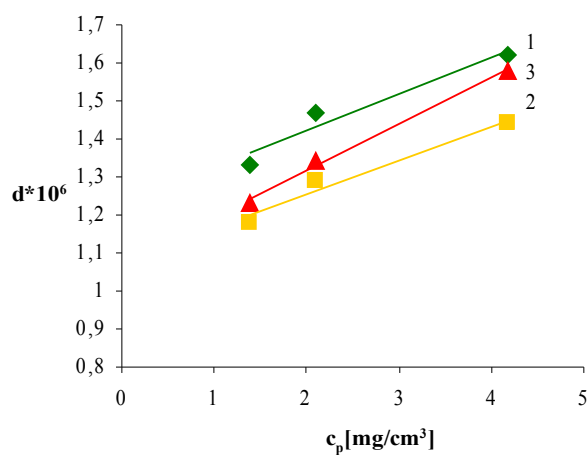
Poniżej na rysunkach od 29 do 39 przedstawiono zależności zmiany wartości stałej  $d$  od stężenia kopolimeru w próbie.



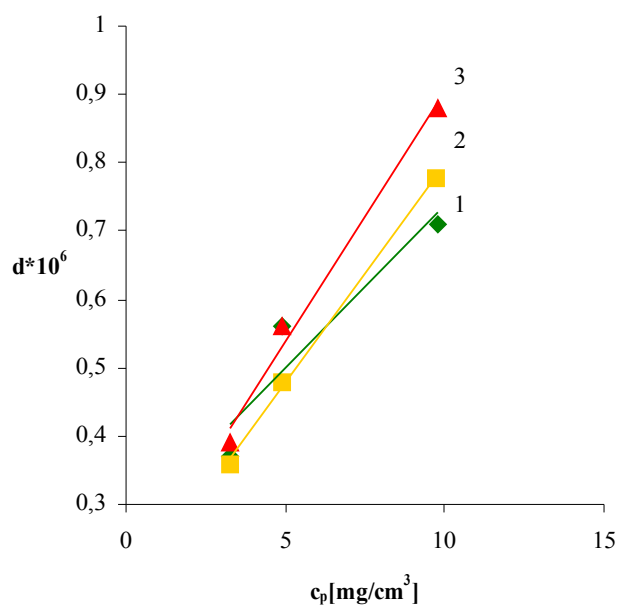
Rys.29. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MBA/AMAA (3) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokafenolem N-8, z dodatkiem poli(alkoholu winylowego). Objaśnienia: 1 -  $k_3=9,73$ ; 2 -  $k_3=9,74$ ; 3 -  $k_3=9,76$ .



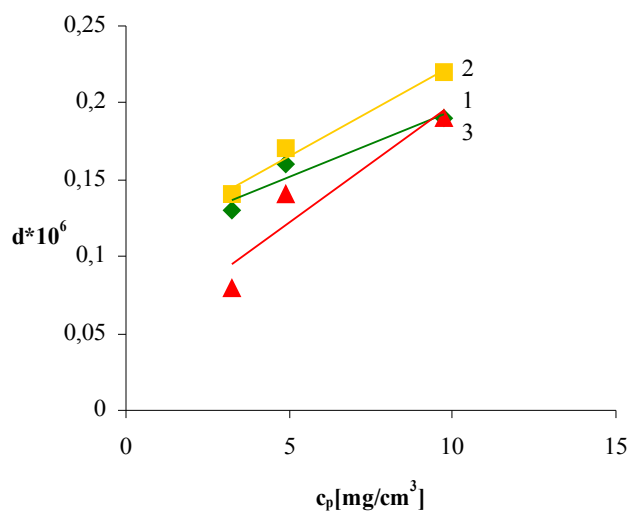
Rys.30. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MBA/AMAA (3) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokaminem SR-8, z dodatkiem poli(alkoholu winylowego). Objaśnienia: 1 -  $k_3=11,0$ ; 2 -  $k_3=6,72$ ; 3 -  $k_3=6,74$ .



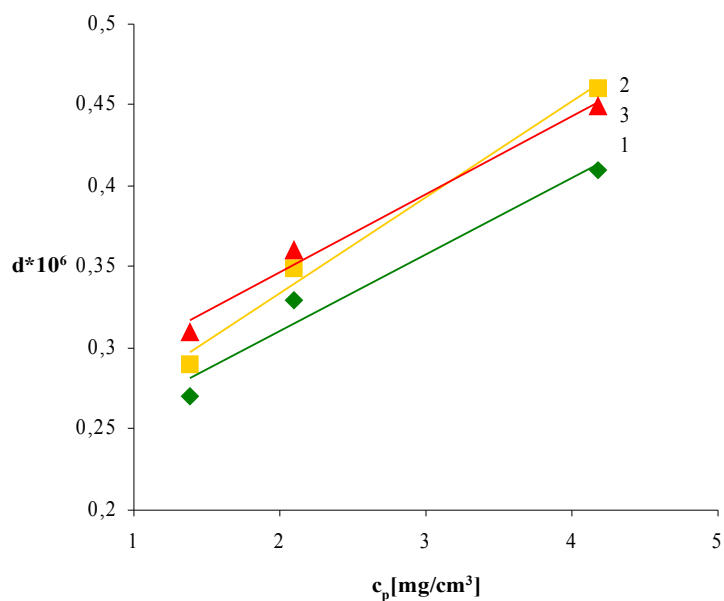
Rys.31. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MBA/AMAA (3) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokaminem SR-22, z dodatkiem poli(alkoholu winylowego). Objaśnienia: 1 -  $k_3=24,03$ ; 2 -  $k_3=24,04$ ; 3 -  $k_3=24,05$ .



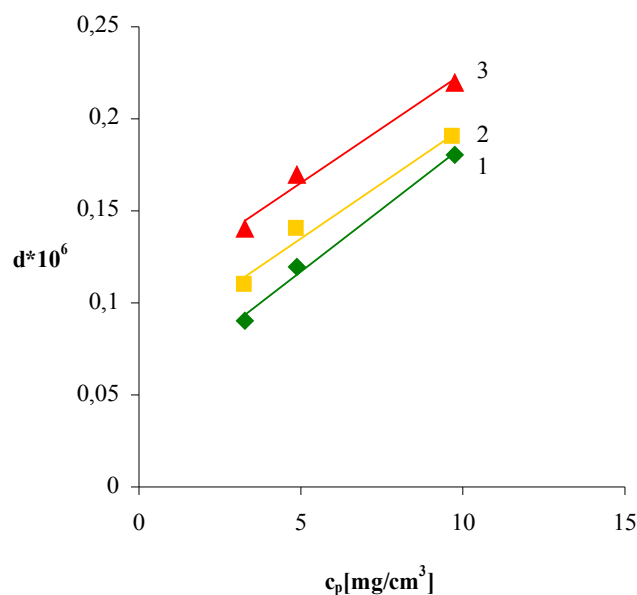
Rys.32. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MBA/AMAA (4) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Sulfobursztynianem N-5, z dodatkiem poli(alkoholu winylowego). Objaśnienia: 1 -  $k_3=7,23$ ; 2 -  $k_3=7,24$ ; 3 -  $k_3=7,26$ .



Rys.33. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MBA/AMAA (3) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokafenolem N-8, z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy. Objaśnienia: 1 -  $k_3=9,73$ ; 2 -  $k_3=9,74$ ; 3 -  $k_3=9,76$ .

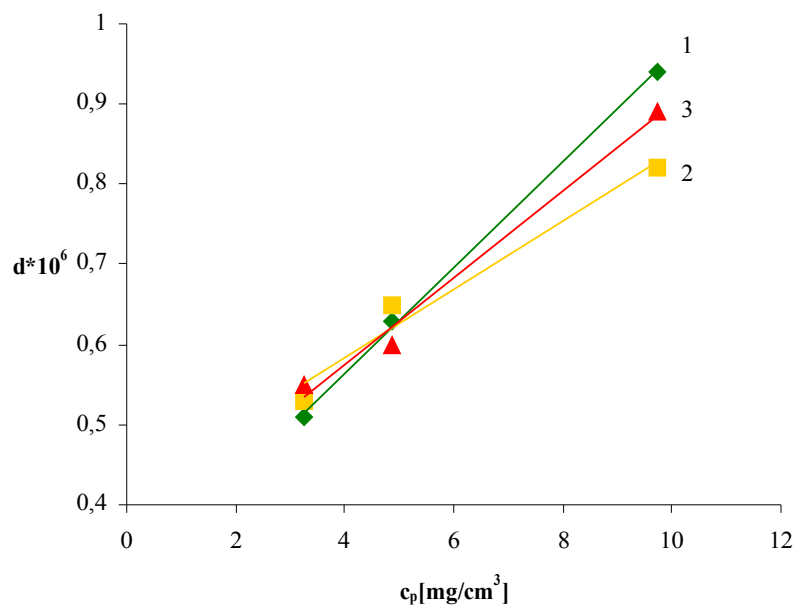


Rys.34. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MBA/AMAA (3) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokaminem SR-22, z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy. Objasnienia: 1 -  $k_3=24,03$ ; 2 -  $k_3=24,04$ ; 3 -  $k_3=24,05$ .

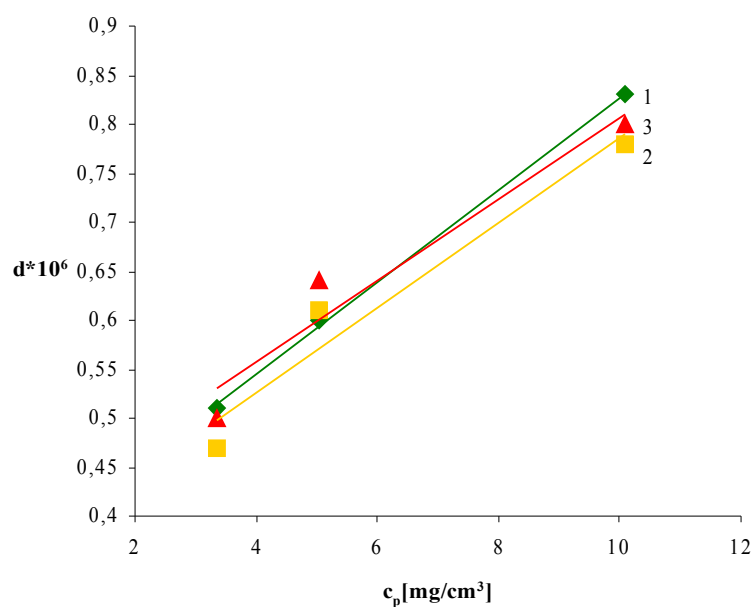


Rys.35. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MBA/AMAA (3) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Sulfobursztynianem N-5, z dodatkiem soli sodowej karboksymetylocelulozy. Objasnienia: 1 -  $k_3=7,23$ ; 2 -  $k_3=7,24$ ; 3 -  $k_3=7,26$ .

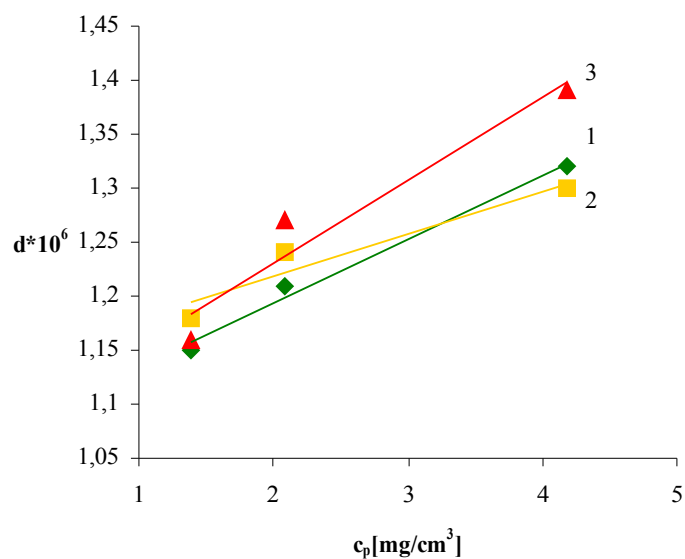




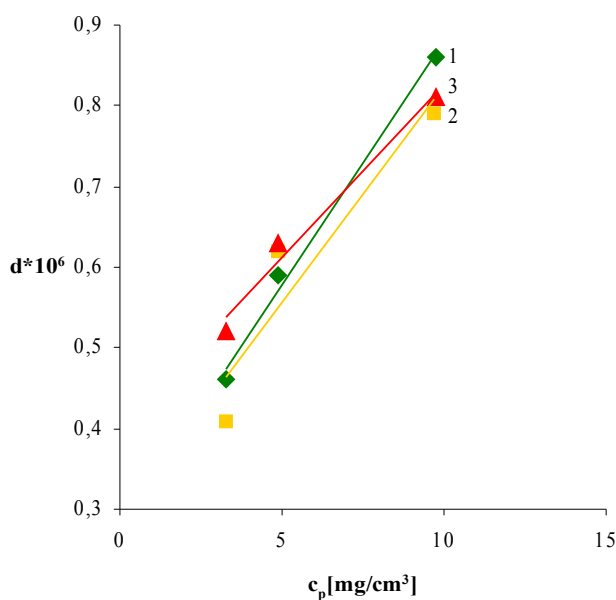
Rys.36. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MBA/AMAA (3) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokafenolem N-8, z dodatkiem wodorozcieńczalnego oligomeru poliuretanowego. Objaśnienia: 1 -  $k_3=9,73$ ; 2 -  $k_3=9,74$ ; 3 -  $k_3=9,76$ .



Rys.37. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MBA/AMAA (3) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokaminem SR-8, z dodatkiem wodorozcieńczalnego oligomeru poliuretanowego. Objaśnienia: 1 -  $k_3=11,0$ ; 2 -  $k_3=6,72$ ; 3 -  $k_3=6,74$ .



Rys.38. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MBA/AMAA (3) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Rokaminem SR-22, z dodatkiem wodorozcieńczalnego oligomeru poliuretanowego. Objaśnienia: 1 -  $k_3=24,03$ ; 2 -  $k_3=24,04$ ; 3 -  $k_3=24,05$ .



Rys.39. Zależność stałej  $d$  od stężenia kopolimeru MBA/AMAA (3) w stabilnej fazie wodnej dyspersji stabilizowanej Sulfobursztynianem N-5, z dodatkiem wodorozcieńczalnego oligomeru poliuretanowego. Objaśnienia: 1 -  $k_3=7,23$ ; 2 -  $k_3=7,24$ ; 3 -  $k_3=7,26$ .

Analogicznie jak w rozdziale poprzednim, przedstawione na rysunkach zależności można opisać równaniem prostej, której wartości  $d_0$  i  $f$  dla określonych stałych równowagi fazowej  $k_3$  przedstawiono jako jej średnią arytmetyczną.

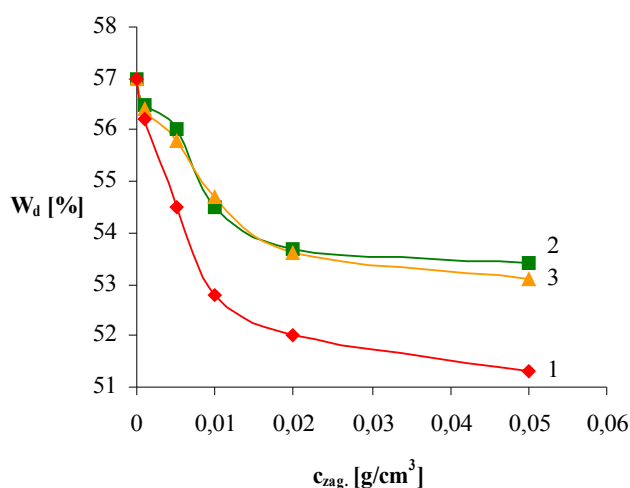
**Tabela 31.** Wartości stałych  $d_0$  i  $f$  z równania (28) odnoszące się do stabilnej fazy wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA (3) stabilizowanych różnymi środkami powierzchniowo czynnymi z zagęszczaczami.

Rodzaj SPC	Stała równowagi fazowej $k_3$	PVA		SCMC		PUR	
		$d_0$	$f$	$d_0$	$f$	$d_0$	$f$
Rokafenol N-8	9,73	0,32	0,05	0,11	0,01	0,30	0,07
	9,74	0,28	0,05	0,11	0,10	0,41	0,04
	9,76	0,30	0,30	0,05	0,02	0,36	0,05
Rokamin SR-8	11,0	0,26	0,05			0,36	0,05
	6,72	0,03	0,07	-	-	0,35	0,04
	6,74	0,12	0,05			0,39	0,04
Rokamin SR-22	24,03	1,12	0,12	0,22	0,05	1,08	0,06
	24,04	1,08	0,09	0,22	0,06	1,14	0,04
	24,05	1,07	0,12	0,25	0,05	1,08	0,08
Sulfobursztynian N-5	7,23	0,26	0,05	0,03	0,02	0,28	0,06
	7,24	0,16	0,06	0,08	0,01	0,29	0,05
	7,26	0,17	0,07	0,09	0,01	0,40	0,04

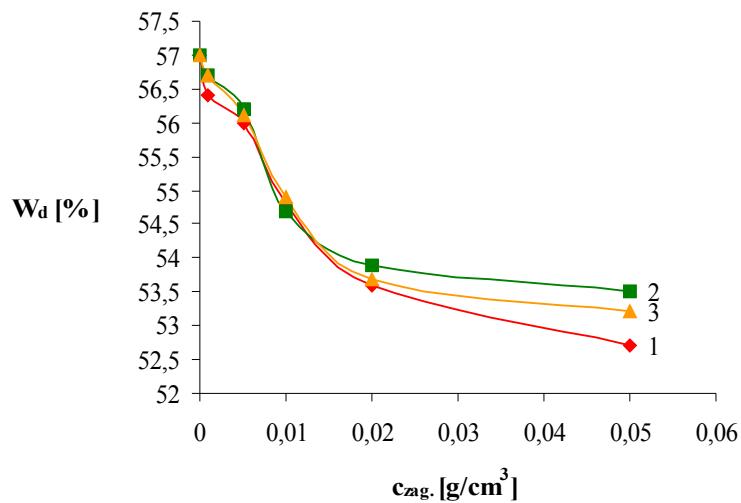
Z danych zamieszczonych w tabeli, podobnie jak w rozdziale poprzednim wynika, że większym wartościom stałej równowagi fazowej  $k_3$  odpowiada większa wartość  $d_0$ . W miarę wzrostu ilości kopolimeru wzrasta wielkość segmentu polimerowego, utworzonego z cząsteczek środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza. Bez względu na rodzaj użytego środka powierzchniowo czynnego tym samym wartościom  $k_3$  odpowiadają te same lub zbliżone wartości stałych  $d_0$  dla poszczególnych zagęszczaczy. Większa ilość zagęszczacza tworzy większy asocjat lub segment. Zbliżone wartości  $f$  w wypadku PVA, SCMC, PUR świadczą o zbliżonych wielkościach asocjatorów lub segmentów. Wskazuje to na możliwość tworzenia asocjatorów lub siatek wiązań o podobnej energii.

#### 4.5. Badania stabilności wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA zawierających nieorganiczne zagęszczacze

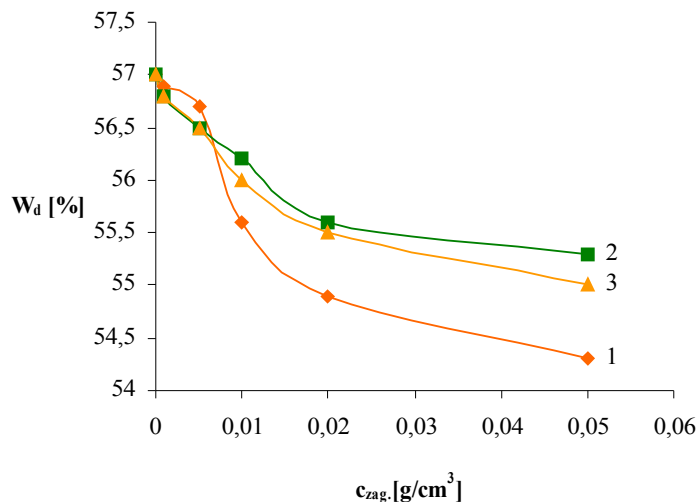
Do wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA wprowadzono nieorganiczne zagęszczacze. Badania wykonano z użyciem wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów o optymalnych składach, stabilizowanych głównie Rokaminem SR-8 i Rokaminem SR-22. Do zagęszczania układów dyspersyjnych użyto krzemionkę koloidalną, bentonit i kaolin w ilościach do  $0,05 \text{ g/cm}^3$ . Badania sedymentacyjne prowadzono w cylindrach przez okres sześciu dni. Po tym czasie ustalił się stan równowagi sedymentacyjnej. Stwierdzono, że w dolnej części cylindra wytworzyła się mętna wodna faza ze śladową ilością osadu, a nad nią stabilna faza dyspersyjna, która była poddana badaniom. Górną warstwę stanowił roztwór ksylenowy kopolimeru. Poniżej, na rysunkach od 40 do 42, przedstawiono wpływ ilości nieorganicznego zagęszczacza na wydajność dyspergowania omawianych wodnych dyspersji.



Rys.40. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia nieorganicznego zagęszczacza w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2), stabilizowanej Rokaminem SR-8 przy stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}=0,005$ . Objaśnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 - kaolin.



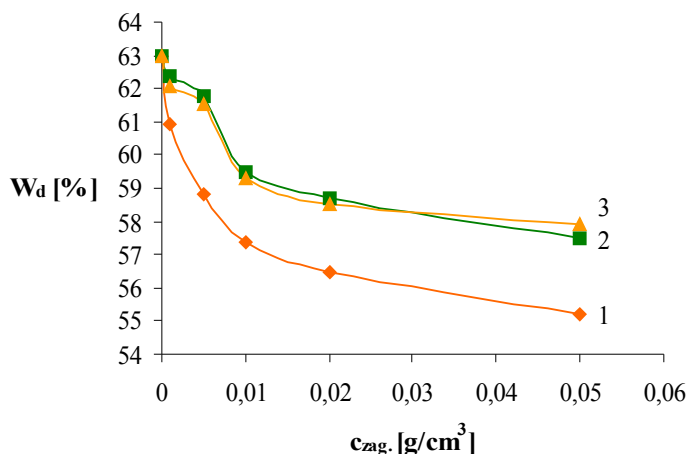
Rys.41. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia nieorganicznego zagęszczacza w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2), stabilizowanej Rokaminem SR-8 przy stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}=0,015$ . Objaśnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 - kaolin.



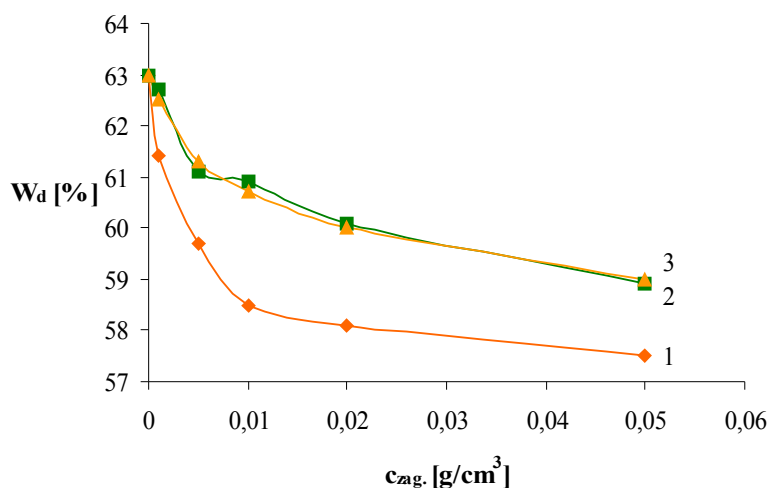
Rys.42. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia nieorganicznego zagęszczacza w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2), stabilizowanej Rokaminem SR-8 przy stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}=0,040$ . Objaśnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 - kaolin.

Z danych przedstawionych na rysunkach od 40 do 42 wynika, że dodatek krzemionki koloidalnej do wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2) powoduje największe obniżenie wydajności dyspergowania. Dodatek bentonitu lub kaolinu w mniejszym stopniu powoduje zmniejszenie wydajności dyspergowania. Otrzymane wyniki dla tych dwóch zagęszczaczy są porównywalne.

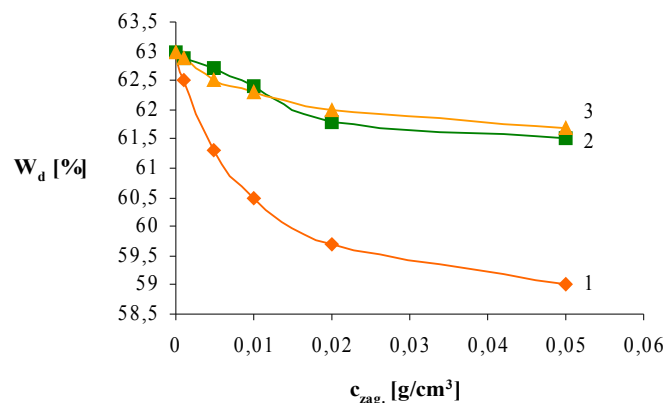
Zwiększenie ilości stabilizatora w układzie dyspersyjnym, którym był Rokamin SR-8, w zasadzie nie spowodowało zwiększenia wydajności dyspergowania. W związku z tym postanowiono wykonać te same badania z użyciem Rokaminu SR-22 jako stabilizatora wodnej dyspersji kopolimeru. Poniżej, na rysunkach od 43 do 45, przedstawiono otrzymane wyniki badań.



Rys.43. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia nieorganicznego zagęszczacza w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2), stabilizowanej Rokaminem SR-22 przy stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}=0,007$ . Objaśnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 - kaolin.

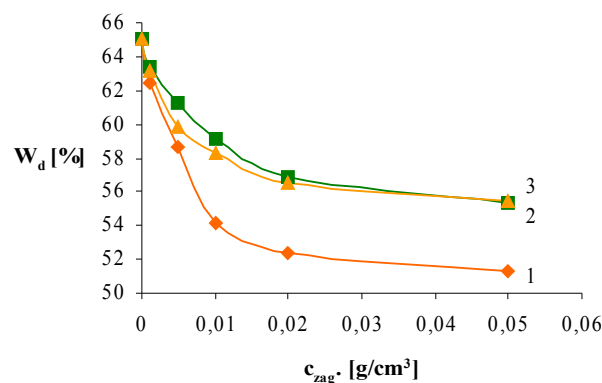


Rys.44. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia nieorganicznego zagęszczacza w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2), stabilizowanej Rokaminem SR-22 przy stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}=0,021$ . Objaśnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 - kaolin.

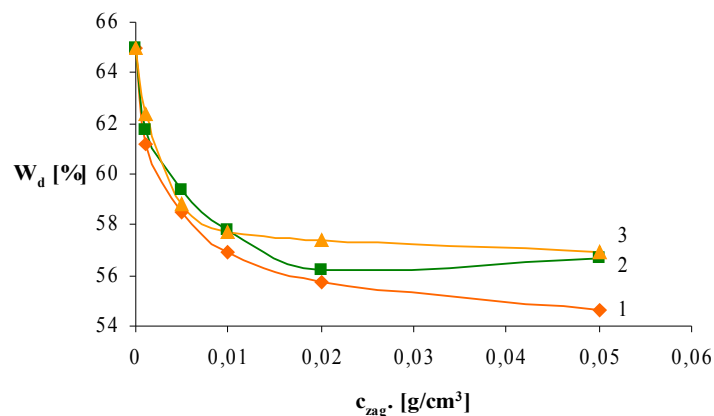


Rys.45. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia nieorganicznego zagęszczacza w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (2), stabilizowanej Rokaminem SR-22 przy stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}=0,056$ . Objaśnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 – kaolin.

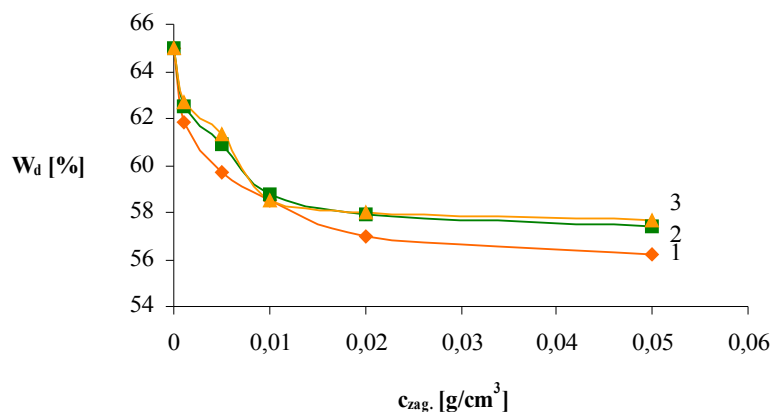
Podobnie jak w przypadku wodnych dyspersji kopolimeru stabilizowanych Rokaminem SR-8, jego zastąpienie przez Rokamin SR-22 nie spowodowało poprawy stabilności układu dyspersyjnego, związanej ze wzrostem wydajności dyspergowania. Największy spadek stwierdzono w wypadku wprowadzenia do układu krzemionki koloidalnej, mniejszy dla układów z dodatkiem bentonitu lub kaolinu. Spadek wydajności dyspergowania jest mniejszy niż w przypadku Rokaminu SR-8. Na rysunkach od 46 do 48 przedstawiono te same badania wykonane z użyciem wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA (3).



Rys.46. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia nieorganicznego zagęszczacza w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3), stabilizowanej Rokaminem SR-8 przy stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}=0,008$ . Objaśnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 - kaolin.



Rys.47. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia nieorganicznego zagęszczacza w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3), stabilizowanej Rokaminem SR-8 przy stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}=0,024$ . Objaśnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 - kaolin.

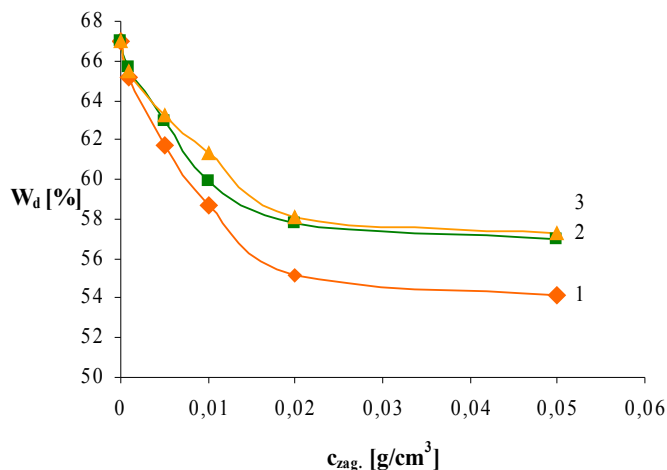


Rys.48. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia nieorganicznego zagęszczacza w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3), stabilizowanej Rokaminem SR-8 przy stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}=0,064$ . Objaśnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 - kaolin.

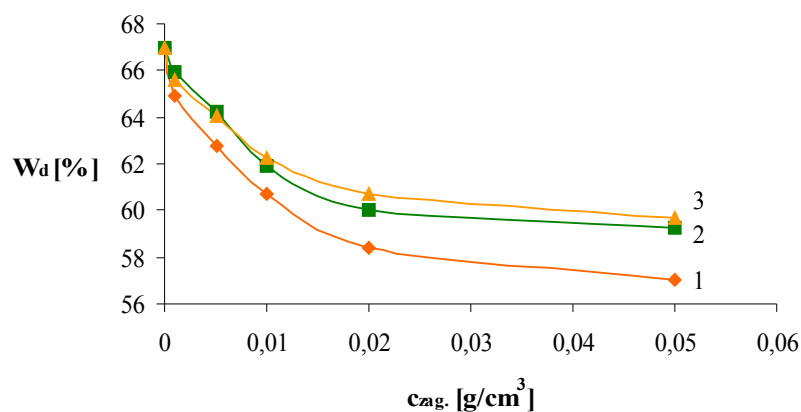
Z danych przedstawionych na rysunkach od 46 do 48 wynika, że wprowadzenie krzemionki koloidalnej, bentonitu czy kaolinu do wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3) stabilizowanej Rokaminem SR-8 powoduje porównywalne obniżenie wydajności dyspergowania. Podobnie jak w wodnych dyspersjach kopolimeru MMA/BA/MAA (2), dodatek krzemionki koloidalnej również powoduje największe obniżenie wydajności dyspergowania. Zwiększenie ilości Rokaminu SR-8 w układzie nie



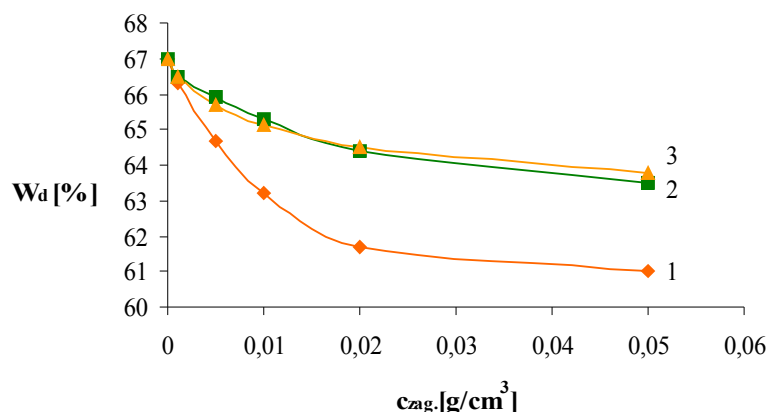
spowodowało zwiększenia wydajności dyspergowania. Na rysunkach od 49 do 51 przedstawiono analogiczne badania z użyciem Rokaminu SR-22.



Rys.49. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia zagęszczacza nieorganicznego dla wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3), stabilizowanej Rokaminem SR-22 przy stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}=0,008$ . Objaśnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 - kaolin.



Rys.50. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia zagęszczacza nieorganicznego dla wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3), stabilizowanej Rokaminem SR-22 przy stosunku stężenia  $c_{spc}/c_{pol}=0,024$ . Objaśnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 - kaolin.



Rys.51. Zależność wydajności dyspergowania od stężenia nieorganicznego zagęszczacza w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (3), stabilizowanej Rokaminem SR-22 przy stosunku stężenia  $c_{spe}/c_{pol}=0,064$ . Objasnienia: 1 - krzemionka koloidalna, 2 - bentonit, 3 - kaolin.

Z danych przedstawionych na rysunkach od 49 do 51 wynika, że podobnie jak w wypadku wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA (3) stabilizowanych Rokaminem SR-8, w wodnych układach dyspersyjnych stabilizowanych Rokaminem SR-22 również nastąpił spadek wydajności dyspergowania. Największy spadek stwierdzono w wypadku zastosowania krzemionki koloidalnej, mniejszy w przypadku użycia bentonitu lub kaolinu.

Na podstawie analizy otrzymanych zależności przedstawionych na rysunkach od 40 do 51 sformułować można następujące stwierdzenie. Dodatek nieorganicznego zagęszczacza znacznie pogarsza stabilność badanych wodnych układów dyspersyjnych. Najwyższą wydajność dyspergowania wykazują układy bez dodatku nieorganicznego zagęszczacza. Natomiast w zakresie stężenia od 0,02 do 0,05 g/cm<sup>3</sup> zagęszczacza w układzie dyspersyjnym występuje największy spadek wydajności dyspergowania, który dalej utrzymuje się na tym samym poziomie. Ustalone zależności są charakterystyczne dla wszystkich stosowanych nieorganicznych zagęszczaczy. Najbardziej niekorzystnie wpływa dodatek krzemionki koloidalnej. Najprawdopodobniej zmniejszona wydajność dyspergowania spowodowana jest tym, że wprowadzony nieorganiczny zagęszczacz tworzy w wodnym środowisku rozpraszającym ze środkiem powierzchniowo czynnym własne micelle. Zjawisko to spowodowane jest hydrofobowym charakterem i silnie

rozwiniętą powierzchnią właściwą krzemionki koloidalnej. W tej sytuacji środek powierzchniowo czynny jest odbierany z powierzchni cząstek dyspersji kopolimeru i adsorbuje się na cząstkach krzemionki koloidalnej. W ten sposób na powierzchni cząstek micelarnych kopolimeru znajduje się mniej stabilizatora. W związku z tym micelarne cząstki kopolimeru ulegają koalescencji, tworząc warstwę ksylenową roztworu kopolimeru. W wyniku końcowym w układzie jest więcej micel zagęszczacza ze środkiem powierzchniowo czynnym niż cząstek micelarnych polimeru. Z całości wykonanych badań wynika, że zagęszczacze nieorganiczne w tych układach nie mogą być stosowane.

Z badań przedstawionych w poprzednich rozdziałach wynikało, że skutecznym organicznym zagęszczaczem okazuje się wodorozcieńczalny oligomer poliuretanowy. W związku z tym postanowiono przebadać jego wpływ na właściwości badanych układów w kompozycji z nieorganicznym zagęszczaczem, którym była krzemionka koloidalna. Wyniki badań przedstawiono w poniższej tabeli.

**Tabela 32.** Wydajność dyspergowania wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych stabilizowanych środkiem powierzchniowo czynnym z dodatkiem krzemionki koloidalnej i wodorozpuszczalnego oligomeru poliuretanowego.

Rodzaj kopolimeru i SPC	$c_{\text{spc}}/c_{\text{pol}}$	$c_{\text{SiO}_2}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$c_{\text{PUR}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$W_d$ [% wag.]
MMA/BA/MAA (2) Rokamin SR-8	0,005	0,005	0,0035	82,0
MMA/BA/MAA (2) Rokamin SR-22	0,007	0,005	0,0035	95,0
MBA/AMAA (3) Rokamin SR-8	0,008	0,005	0,0035	87,0
MBA/AMAA (3) Rokamin SR-22	0,008	0,005	0,0035	87,0

$W_d = (\text{zawartość suchej masy praktycznej w próbce} / \text{zawartość składników stałych w dyspersji wyjściowej}) \cdot 100\%$

Z tabeli 32 wynika, że wprowadzenie oligomeru znacznie podwyższyło wydajność dyspergowania. Tak więc potwierdza się wniosek, że organiczne zagęszczacze znacznie lepiej stabilizują układ dyspersyjny niż nieorganiczne. Wynika to w szczególności z hydrofilowego charakteru zagęszczacza poliuretanowego.

## 5. Podsumowanie

Z wykonanych badań sedymentacyjnych wynika, że wodne układy dyspersyjne ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA o najlepszych właściwościach uzyskuje się wówczas, gdy ilość metakrylanu metylu w kopolimerze wynosi 0,55 mola, akrylanu n-butyłu 0,4 mola, a kwasu metakrylowego 0,05 mola. W wypadku kopolimeru MBA/AMAA wodne dyspersje mają najlepsze właściwości, gdy ilość metakrylanu n-butyłu w kopolimerze wynosi 0,95 mola, a amidu kwasu metakrylowego 0,05 mola. Jeżeli zostanie przekroczona ilość akrylanu n-butyłowego w składzie kopolimeru, to wówczas tworzy się w całej objętości dyspersji faza zolu o właściwościach plastycznych. Natomiast w wypadku drugiego kopolimeru przekroczenie ilości amidu kwasu metakrylowego skutkuje jego wypadnięciem z dyspersji w postaci grubodispersyjnego osadu. Badane wodne układy dyspersyjne ksylenowych wodnych roztworów kopolimerów akrylowych nie są opisane w literaturze naukowej, a także obecnie nie są stosowane jako baza materiałowa do produkcji wodorozcieńczalnych lakierów i farb.

Badania określające właściwości reologiczne i wielkość cząstek w wodnych dyspersjach ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych wykazały, że ulegają one zmianie od momentu ich przygotowania do czasu ustalenia się stanu równowagi sedymentacyjnej. Stabilna faza ma mniejszą wartość maksymalnej lepkości, większą wartość parametru pseudoplastyczności, energii aktywacji lepkiego płynięcia i wielkości cząstek. Wykonane badania udowodniły przebieg procesów asocjacji cząstek i tworzenia siatek wiązań utworzonych z połączonych ze sobą cząstek miceli polimerycznych.

Wykazano, że najwyższą trwałością charakteryzują się wodne dyspersje ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA i MBA/AMAA, w których stabilizatorem jest oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-8 i Rokamin SR-22) z poli(alkoholem winylowym) lub wodorozpuszczalnym oligomerem poliuretanowym. Z kolei badania reologiczne wodnych dyspersji kopolimeru MMA/BA/MAA i MBA/AMAA stabilizowanych środkami powierzchniowo czynnymi z dodatkiem zagęszczaczy jednoznacznie potwierdziły pseudoplastyczny i newtonowski charakter płynięcia, który nie ulegał zmianie w miarę zmniejszania ilości kopolimeru w dyspersji, co wskazuje na tworzenie się asocjatyw zbudowanych z cząstek kopolimeru, środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza. Są to właściwości charakterystyczne dla wodorozcieńczalnych

materiałów malarskich. Szczegółowe badania reologiczne, dotyczące zmiany wartości maksymalnej lepkości od temperatury wskazały, że można ją wyrazić za pomocą dwóch stałych. Pierwsza z nich ( $d_0$ ) określa wielkość segmentu polimerowego, który jest stały bez względu na rodzaj środka powierzchniowo czynnego oraz zagęszczacza. Natomiast druga stała ( $f$ ), która związana jest z energią utworzonego segmentu polimerowego, zależy od rodzaju środka powierzchniowo czynnego, ilości kopolimeru i zagęszczacza.

Badania zagęszczania ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych za pomocą organicznych zagęszczaczy wykazały, że w obecności soli sodowej karboksymetylocelulozy w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanej oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokaminem SR-8) nastąpiła silna asocjacja cząstek, której następstwem była inwersja fazowa. Utworzona w całej objętości układu struktura przestrzenna zawierała w swoich wolnych przestrzeniach rozproszone środowisko wodne. Z badań reologicznych wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych, określających wartość energii aktywacji lepkiego płynięcia bez zagęszczaczy i z organicznymi zagęszczaczami wynikało, że w kompozycjach z zagęszczaczem była ona czterokrotnie większa.

Wprowadzenie nieorganicznych zagęszczaczy takich jak, krzemionka koloidalna, bentonit i kaolin do wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych we wszystkich wypadkach obniżyło wydajność dyspergowania, bez względu na rodzaj i ilość użytych środków powierzchniowo czynnych. Obniżenie wydajności dyspergowania wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych w wypadku krzemionki koloidalnej spowodowane jest jej hydrofobowym charakterem oraz silnie rozwiniętą powierzchnią aktywną adsorbującą środek powierzchniowo czynny.

Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że wymienione układy dyspersyjne kopolimerów akrylowych mają właściwości typowych farb i można je aplikować różnymi technikami, np. rozpylania pneumatycznego lub hydrodynamicznego, a także malowania zanurzeniowego.

## 6. Wnioski

1. Wodne dyspersje ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA o najlepszych właściwościach uzyskuje się, gdy ilość metakrylanu metylu w kopolimerze wynosi 0,55 mola, akrylanu n-butylu 0,4 mola, a kwasu metakrylowego 0,05 mola. W wypadku kopolimeru MBA/AMAA ilość metakrylanu n-butylu w kopolimerze powinna wynosić 0,95 mola, a amidu kwasu metakrylowego 0,05 mola.
2. Procesy asocjacji cząstek i tworzenia siatek wiązań utworzonych w stabilnej fazie dyspersyjnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych związane są ze zmniejszeniem wartości maksymalnej lepkości, większą wartością parametru pseudoplastyczności, energii aktywacji lepkiego płynięcia i większą wartością wielkości cząstek.
3. Najwyższą trwałość wykazują wodne dyspersje ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA, stabilizowane oksyetylenowanymi aminami tłuszczowymi z poli(alkoholem winylowym) lub wodorozpuszczalnym oligomerem poliuretanowym.
4. Wodne dyspersje kopolimeru MMA/BA/MAA i MBA/AMAA stabilizowane środkami powierzchniowo czynnymi z dodatkiem zagęszczacza wykazują pseudoplastyczny i newtonowski charakter płynięcia, który nie ulega zmianie w miarę zmiany ich składu.
5. Badania reologiczne, dotyczące zmiany wartości maksymalnej lepkości od temperatury wskazują na utworzenie segmentu polimerowego, składającego się ze środka powierzchniowo czynnego, kopolimeru i zagęszczacza.
6. Obecność soli sodowej karboksymetylocelulozy w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanej oksyetylenowaną aminą tłuszczową prowadzi do inwersji fazowej.

7. Organiczny zagęszczacz w wodnych dyspersjach ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych, powoduje czterokrotny wzrost energii aktywacji lepkiego płynięcia.
  
8. Wprowadzenie nieorganicznych zagęszczaczy do wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych obniża wydajność dyspergowania, bez względu na użyty środek powierzchniowo czynny.



## 7. Literatura

1. P. Tomas Frauman, *Eur. Coat. J.* 2005, **11**, 16
2. T. Spychaj, S. Spychaj, *Farby i kleje wodorozcieńczalne*, WNT, Warszawa 1996
3. E. Ehrenfeld, W. Sporysz, M. Starzak, P. Lizis, Materiały VIII Konferencji, „Otrzymywanie, zastosowanie i analiza wodnych dyspersji i roztworów polimerów”, OBR KiTW, Oświęcim 2006
4. Hanschke M, *I-Lack* 66, 1998, 3, 166
5. P. Morris, *Ochrona przed korozją* 2005, **58**, 5, 144
6. J.W. Nicholson, *Waterborne Coatings, Surface Coatings*, **2**, A.D. Wilson, J.W. Nicholson, H.J. Prosser, Elsevier Applied Science, London 1988
7. A.D. Wilson, J.W. Nicholson, H.J. Prosser, *Waterborne Coatings, Surface Coatings*, **3**, Elsevier Applied Science, London 1990
8. D.R. Karsa, W.D. Davies, *Waterborne Coatings and Additives*, The Royal Society of Chemistry 1995
9. *Waterborne and solvent based acrylics and their end user application*, SITA Technology Limited, London 1994
10. *Water Soluble Polymers, Solution, Properties and Applications*; S.W. Shalaby, Ch.L. Mc Cormick and G. Butler Editors, ACS Symposium Series No 467, 1991
11. *Polymer Latexes, Preparation, Characterization and Applications*; E.S. Daniels, E.D. Sudol, M.J. El-Aasser Editors, ACS Symposium Series No 492, 1992
12. J.M. Asua, *Polymeric Dispersions Principles and Applications*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1997
13. S. Kubica, G. Toczko, *Farby i Lakiery* 2006, 6
14. P. Oldring, P. Lam, *Waterborne and solvent Based Acrylics and their End User Applications*, **1**, 1996; Chichester, John Wiley and Sons
15. I.S. Ochrimienko., W.W. Vercholancew, *Chemia i technologia substancji błonotwórczych*, WNT, Warszawa 1982
16. H. Kuczyńska, A. Kwiatkowska, *Ochrona przed korozją* 1995, **38**, 285
17. M.J. van Ginkel, Proceedings of 4th International Conference ACT 2000, Katowice 2000
18. M. Bock, *Polyurethanes for Coatings*, Hannover 2001

19. R.W. Novak, *Mechanism of acrylic emulsion polymerizations*. Adv Org Sci Technol. Ser. 1988, **10**, 54
20. M. Jain, R.A. Vora, US. Satpathy, *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 2069
21. F. Candau, in: P.A. Lovell, El-Asser M.S. (Eds.), *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley, 1997, Chapter 21
22. Vladimir V. Verkholanstev, *Eur. Coat. J.* 1997, **11**, 1036
23. A. Wegmann, *Journal of Coatings Technology* 1993, **65**, 827
24. A.M. Imroz Ali, K Tauer, M. Sedlak, *Polymer* 2005, **46**, 1017
25. M. Nomura, H. Tobita, K. Suzuki, *Polym Sci* 2005, 128
26. W.M. Thomas, D.W. Wang, in: H. Mark, N. Bikales, C.C. Overberger, G. Menges (Eds), *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York 1985
27. O.L. Figovsky, L.D. Shapovalov, O. Axenov, *Surface Coating Intern.* 2004, **87**, B2, 83
28. O.L. Figovsky, L.D. Shapovalov, M. Ha'Emek: Proc. XXVIIIth FATIPEC Congress, Budapest 2006
29. J. Kowalik, Badania stabilności wodnych dyspersji polimerów akrylowych z grupami karboksylowymi i amidowymi oraz właściwości otrzymanych błon, Praca doktorska, 2005
30. A.W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley, New York 1990
31. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surfaces forces*, Academic Press, London 1985
32. R.H. Ottewill, J.W. Goodwin, *Colloidal dispersions*, Academic Press, London 1985
33. Th.F. Tadors, *The effects of polymers on dispersion properties*, Academic Press, London 1982
34. R.H. Ottewill, *Introduction to polymer colloids*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1997
35. P. Becher, *Encyklopedia of Emulsion Technology*, Marcel Dekker, New York 1985
36. A.M. Howe, A. Clarke, T.H. Whitesides, *Langmuir* 1997, **13**, 2617
37. K. Hayakawa, M. Kawaguchi, T. Kato, *Langmuir* 1997, **13**, 6069
38. R.M. Pashley, *Applied Colloid and Surface Chemistry*, Wiley, New York 2004

39. W.O. Ostwald, *An Introduction to Theoretical and Applied Colloid Chemistry*, Wiley, New York 1917
40. I.D. Morisson, S. Ross, *Colloidal Dispersions: Suspensions, Emulsions and Foams*, Wiley, New York 2002
41. K. Holmberg, *Applied Surface and Colloid Chemistry*, **1-2**, Wiley, New York 2001
42. J.W. Goodwin, *Colloids and Interfaces, with Surfactants and Polymers: An Introduction*, Wiley, New York 2004
43. D.F. Evans, H. Wennerstrom, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry and Biology Meet*, Wiley, New York 1998
44. D.A. Fridrikhsberg, *Kurs kolloidnoj khimii*, Khimya, Leningrad 1974
45. D.W. Van Krevelen, *Properties of polymers correlations with chemical structure*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London, New York 1982
46. A. Wegmann, *J. Coat. Technol.* 1993, **65**, 27
47. H. Sonntag, *Koloidy*, PWN, Warszawa 1982
48. S. Anastasiu, E. Jelescu, *Środki powierzchniowo czynne*, WNT, Warszawa 1973
49. D.M. Napper, *Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London 1983.
50. A. Waters, *Colloidal Polymer Particles*, eds. J.W. Goodwin, R. Buscall, Academic Press, London 1995,
51. R.H. Ottewill, A.B. Schonfield, J.A. Waters, *Colloid Polymer Sci.* 1996, **274**, 763
52. J.C. Husband, J.M. Adams, *Colloid Polym. Sci.* 1992, **270**, 1194
53. D.B. Hengh, L.R. White, *Advances Coll. Int. Sci.* 1980, **14**, p.3-41
54. R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York 1989
55. A.J. Stone, *The theory of intermolecular forces*, Clarendon Press, Oxford 1996
56. J.M. Asua, *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 1283
57. M. Minana-Perez, A. Gracika, J. Lachaise, J. L. Salager, *Colloids Surfaces A* 1995, **100**, 217
58. P.A. Rebinder, *Uspekhi kolloidnoj khimii*, Nauka , Moskva 1976
59. W. Heller J.Peters, *J. Colloid Int. Sci.* 1970, **32**, 592
60. W. Heller, W.B. Lander, *J. Colloid Int. Sci.* 1971, **35**, 60

61. E. Kissa, *Dispersions*, Marcel Dekker, New York 1999,
62. G.J. Fleer, S.M. Cohen, J.M Schentjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at interfaces*, Chapman and Hall, London 1993
63. N.V. Michajlov, G. J. Gorsenina; *Fiziko-chemiceskaja mehanika dispersnych struktur*, Moskva, Nauka 1966
64. H. Sonntag, K. Strenge, *Coagulation and Stability of Disperse Systems*, Halsted Press, New York 1972
65. A. Weiss, N. Dingenouts, M. Ballauff, H. Seuff, W. Richtering, *Langmuir* 1998, **14**, 5083
66. R. Israels, J.M. Scheutjens, G.J. Fleer, *Macromolecules* 1993, **26**, 5321
67. D. Meyers, *Surfactant Science and Technology*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinberg 1988
68. A. Graciaa, J. Lachaise, G. Marion, R.S. Schechter, *Langmuir* 1989, **5**, 1315
69. R.V. Ridnova, V.A. Volkov, L.A. Zubareva, *Kolloidn. Zh.* 1980, **42**, 382
70. D. Barun, H. Cherdron, W. Kern, *Parkiticheskoe rukovodstvo po sintezu i issledoaniyu svojstv polimerov*, Khimiya, Moskwa 1976
71. A.E. Nesterov, Y. S. Lipatov, *Termodinamika rastvorov i smesei polimerov*, Nauka Dumka, Kijów 1984
72. J. Ferguson, Z. Kęmbłowski, *Applied Fluid Rheology*, Elsevier Applied Science, London 1991
73. B. Deminiere, in: B.P. Binks (Ed.), *Modern Aspect of Emulsion Science*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1989
74. J. Bibette, F. Leal-Calderon, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1996, **1**, 746
75. R. Pal, *Chem. Eng. Sci.* 1997, **52**, 1177
76. R. Aveyard, B.P. Binks, J. Esquena, P.D.I. Fletcher, R. Buscall, S. Davis, *Langmuir* 1999, **15**, 970
77. C.M. Miller, P.J. Blythe, C.A. Silebi, M.S. El-Aasser, *J. Polym. Sci.* 1994, **32**, 2365
78. C.S. Chern, T. J. Chen, *Colloid Polym. Sci.* 1997, **275**, 546
79. F.L. Calderon, P. Poulin, *Current Opinion Colloid Interface Sci.* 1999, **4**, 223
80. A.S. Kabalnov, *Langmuir* 1992, **69**, 2439
81. V. Kabalnov, J. Weers, *Langmuir* 1996, **12**, 1931

82. T.K. Wang, J. Iliopoulos, R. Audebert, „Water-Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Applications”, eds. W.S. Shalaby, L.C. Mc Cormick, G.B. Butler, ACS. Symposium Series 467, Washington DC 1991
83. A.S. Kabalnov, A.V. Pertzov, E.D. Schukin, *Colloids Surf.* 1987, **24**, 19
84. A.S. Kabalnov, E.D. Shchukin, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1992, **38**, 69
85. S. Scheiner, *Molecular Interactions. From van der Waals to Strongly Bound Complexes*, in: J. Wiley and Sons, Chichester 1997 S.P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (red.), *The Hydrogen Bond*, North Holland Publishing Company, Amsterdam–New York-London 1976
86. E.T. Dutkiewicz, *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa 1998
87. J. Visser, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1972, **3**, 331
88. P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001
89. A. Sheludko, *Kolloidnaya khimiya*, Mir, Moskwa 1984
90. K. Shinoda, S. Friberg, *Emulsion of Solubilization*, J. Wiley, Nowy York 1986
91. J.A. Waters, *Colloidal Polymer Particles*, eds. J.W. Goodwin, R. Buscall, Academic Press, London 1995
92. R.H. Ottewill, A.B. Schonfield, J.A. Waters, *Colloid Polymer Sci.* 1996, **274**, 763
93. J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and colloid Science*, **1-5**, Academic Press, New York 1991-2005
94. F. Candan, U.R.H. Offewill, *Scientific Methods of Polymer Colloids and their Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1990
95. W. Norde, *Colloids and Interfaces in Life Sciences*, Dekker, New York 2003
96. B.V. Derjagun, *Theory of Stability of Colloids and Thin Films*, Nauka, Moscow 1986 (in Russian), English translation published by Plenum Press, New York 1989
97. D. Exerowa, P.M. Kruglayakov, *Foam and Foam Films*, Elsevier, Amsterdam 1998
98. B.W. Ninham, V. Ymainsky, *Langmuir* 1997, **13**, 2097
99. E. Makarewicz, *Progress in Organic Coatings* 1997, **31**, 217
100. R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, *Advances in Colloid and Int. Sci.* 2003, **100**
101. E. Makarewicz, K. Uziąłło, *Polimery* 2005, **50**, 851

102. G.A. van Aken, T.B.J. Blijaenstein, N.E. Hotrum, *Current Opinion in Colloids and Int. Sci.* 2004, **108-109**, 43
103. V.N. Izmailova, G.P. Yampolskaya, *Colloids and Surfaces A.* 1998, **142**, 125
104. H. Fordedal, Y. Schildberg, J. Sjoblom, J.L. Volle; *Colloids and Surfaces A.* 1996, **106**, 33
105. C.J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, New York 1994
106. A. Doroszkowski, *Colloids Surfaces* 1986, **17**, 13
107. A. Forgiarini, J. Esquena, C. Gonzalez, S. Solans, *Langmuir* 2001, **17**, 2076
108. P.B. Binks, J.H. Clint, P.D.I. Fletcher, S. Rippon, *Langmuir* 1999, **15**, 4495
109. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2005
110. R. Zieliński, *Surfaktanty-towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej, Poznań 2000
111. R.J. Hunter, *Foundation of Colloid Surface*, **1-2**, Clarendon Press, Oxford 1989
112. I.D. Robb, *Specialist Surfactants*, Blackie Academic, London 1997
113. M.R. Porter, *Handbook of Surfactants*, 2, Blackie, Glasgow 1994
114. J. Szymanowski, *Wiadomości chemiczne* 1989, **43**, 135
115. J. Sjöblom, *Emulsions and Emulsion Stability*, Surfactant Science Series 2005, 132
116. C. Solans, H. Kunieda, eds. *Industrial Applications of Microemulsions*, Dekker, New York 1997
117. D.R. Karsa, J.M. Goode, P.J. Donnelly, eds., *Surfactants Applications Directory*, Blackie, London 1991
118. C.-H. Chang, E.I. Franses, *Colloid Surf.* 1995, **100**, 1
119. R. Miller, P. Joos, V. Fainermann, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1994, **49**, 249
120. M.J. Rossen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York 1989
121. D. Meyers (ed), *Surfactant Science and Technology*, VCH, Weinheim 1992
122. M.P. Aronson, *Langmuir* 1991, **7**, 153
123. H.D. Goff, W.K. Jordan, *J. Dairy Sci.* 1989, **72**, 18
124. T.M. Schmitt, *Analysis of Surfactants*, Marcel Dekker, New York 1992
125. B. Jönsson, B. Lindman, K. Kolmberg, B. Kronberg, *Sufractants and Polymers in Aqueous Solutions*, John Wiley and Sons Ltd. 1998
126. N. Deo, K.A. Natarajan., *Miner. Metall. Process* 1994, **39**, 15

127. N.C. Karmaker, S.K. Rath, B.S. Sastry, R.P. Singh, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 2619
128. E. Kamińska, R. Wiśniewski, *Polimery* 1994, **38**, 567
129. R. Janardhan, P.H. Gedam, P.S. Sampathkumaran, *J. Colloid Interface Sci.* 1990, **140**, 391
130. J.H. Spinelli, *Adv. Mater.* 1999, **10**, 1215
131. A. Larsson, C. Walldal, S. Wall, *Colloids Surf. A* 1999, **159**, 65
132. M. Holberg, R. Wigren, R. Erlandsson, P.M. Claesson, *Colloids Surf. A.* 1997, **129-130**, 175
133. J. Meadows, P.A. Williams, M.J. Garvey, R. Harrop, *J. Colloid Interface Sci.* 1991, **148**, 160
134. R.R. Netz, J.-F. Joanny, *Macromolecules* 1999, **32**, 9026
135. L. Piculell, K. Bregfeldt, S. Gerdes, *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 3675
136. T.G. M. vna de Ven, *Adv. Colloid Interface Sci.* 1994, **48**, 121
137. N.G. Hoogeveen, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer, *Colloids Surf. A.* 1996, **117**, 77
138. R.I. Feigin, D.H. Napper, *J. Colloid Interface Sci.* 1980, **74**, 567
139. R.I. Feigin, D.H. Napper, *J. Colloid Interface Sci.* 1980, **75**, 525
140. J.Li., K.D. Caldwell, N. Rapoport, *Langmuir* 1994, **10**, 4475
141. J.P.S. Farinha, J.M.R. d'Oliveira, J.M.G. Martinho, R. Xu, M.A. Winnik, *Langmuir* 1998, **14**, 2291
142. J.M. Garvey, T. F. Tadros, B. Vincent, *J. Colloid Interface Sci.* 1976, **55**, 339
143. M. Aubouy, E. Raphael, *Macromolecules* 1998, **31**, 4357
144. W. Nowicki, G. Nowicka, *Colloid Polym Sci.* 1995, **273**, 298
145. F. von Goeler, M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.* 1994, **100**, 7796
146. O. Spalla, B. Cabane, *Colloid Polym. Sci.* 1993, **271**, 357
147. P.A. Pincus, C. J. Sandroff, T.A. Wittem, *J. Phys.* 1984, **45**, 725
148. A. Larsson, C. Walldal, S. Wall, *Colloids Surf. A* 1999, **159**, 65
149. A. Dahlberg, A. Larsson, B. Akerman, S. Wall, *Colloid Polym. Sci.* 1999, **277**, 436
150. S. Stoll, J. Buffle, *J. Colloid Interface Sci.* 1996, **180**, 548
151. S. Stoll, J. Buffle, *J. Colloid Interface Sci* 1998, **267**, 506
152. P. Chodanowski, S. Stoll, *Colloid Polym. Sci.* 2000, **278**, 406
153. A. Molski, W. Nowicki, *Colloid Polym Sci.* 1989, **267**, 506

154. W. Nowicki, G. Nowicka, *Can. J. Chem.* 1997, **75**, 1248
155. W. Nowicki, G. Nowicka, *Colloidi Polym. Sci.* 1999, **277**, 469
156. W. Nowicki, G. Nowicka, *Polish J. Chem.* 1998, **72**, 1076
157. W.L. Wilkinson, *Ciecze nienwetonowskie*, WNT, Warszawa 1963
158. Z. Kębłowski, *Reometria płynów nienewtonowskich*, WNT, Warszawa 1973
159. J. Ferguson, Z. Kębłowski, *Reologia stosowana płynów*, Marcus, Łódź 1995
160. K. Wilczyński, *Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 2001
161. W. Szlezyngier, *Podstawy reologii polimerów*, WUPRz, Łódź 1994
162. H.A. Barnes, *Handbook of Elementary Rheology*, The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid mechanics, Wales 2000
163. H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, *An introduction to rheology*, Elsevier, Amsterdam 1989
164. B. Conde-Petit and Escher, *Foreign Journal of Rheology*, 1995, **6**, 1497-1518
165. H.A. Barnes, *Coll. Surf. A.* 1994, **91**, 89
166. J. Steffe, *Rheological Methods in Food Process Engineering*, 2nd edition, P.E. Freeman Press, USA 1996
167. J.W. Goodwin, R.W. Hughes, *Rheology for Chemists, An Introduction*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2000
168. J.J. Frenkel; *Kineticskaja teorija zidkostej*, Izd. AN SSSR, Moskwa 1945
169. S. Glesston, K. Leydler, H. Eyring; *Teorija absoljutnych skorostej reakcji*, Inostr., Literat., Moskwa 1948
170. Y. Ostubo, Heterogen, *Chem. Rev.* 1996, **3**, 327
171. Y. Ostubo, *Curr. Topics Colloid Interface Sci.*, 1997, **1**, 1
172. S.F. Liu, F. Lafuma, R. Audebert, *Colloid Polym. Sci.* 1994, **272**, 196
173. B. Cabane, K. Wong, P. Lindner, F. Lafuma, *J. Rheol.* 1997, **41**, 531
174. E. Makarewicz, J. Kowalik, *Przem. Chem.* 1998, 12
175. W. Heller J. Peters, *J. Colloid Int. Sci.* 1970, **32**, 592
176. W. Heller, W.B. Lander, *J. Colloid Int. Sci.* 1971, **35**, 60
177. A. Błędzki, *Masa cząsteczkowa i polidispersja polimerów*, PWN, Warszawa 1987



## 8. Streszczenie

W części teoretycznej pracy przedstawiono zagadnienia dotyczące właściwości wodnych układów dyspersyjnych. Szczególną uwagę zwrócono na czynniki wpływające na trwałość tych układów oraz rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych. Opisano procesy koagulacji i koalescencji zachodzące podczas destabilizacji układu dyspersyjnego. Rozpatrzono rodzaje i właściwości stosowanych środków powierzchniowo czynnych oraz ich wpływ na stabilność układów dyspersyjnych. Scharakteryzowano ogólne właściwości reologiczne cieczy. Podano niektóre najczęściej stosowane modele płynięcia cieczy i układów dyspersyjnych oraz omówiono sens fizyczny parametrów reologicznych w nich występujących.

W części doświadczalnej podano cel pracy, materiały stosowane do badań oraz metodykę ich wykonania. Stosowano chromatografię żelową, wiskozymetrię, tensjometrię, sedymentację i reometrię. Obliczenia teoretyczne dotyczyły właściwości środków powierzchniowo czynnych, polimeru i kopolimerów. Obliczono parametr rozpuszczalności Hildebranda, równowagę hydrofilowo-hydrofobową, współczynnik mieszalności itp. Badania rozpoczęto od syntezy kopolimerów MMA/BA/MAA i BA/MAA, polimeru MBA i kopolimerów MBA/AMAA metodą rozpuszczalnikową w p-ksylenie. Do stabilizacji wodnych dyspersji użyto niejonowe i anionowe środki powierzchniowo czynne, którymi były: oksyetylenowany nonylofenol (Rokafenol N-8), oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-8), oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-10), oksyetylenowany alkohol tłuszczowy nienasycony (Rokanol O-18), oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-22), addukt soli sodowej monoestru kwasu bursztynowego i oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5). Do zagęszczania układów dyspersyjnych stosowano substancje organiczne, którymi były: poli(alkohol winylowy), sól sodowa karboksymetylocelulozy, wodorozcieńczalny oligomer poliuretanowy, jak i nieorganiczne, którymi były: krzemionka koloidalna, bentonit i kaolin.

Z badań sedymentacyjnych wynika, że układy dyspersyjne z ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA o najlepszych właściwościach uzyskuje się wówczas, gdy ilość metakrylanu metylu w kopolimerze wynosi 0,55 mola, akrylanu n-butyłu 0,4 mola, a kwasu metakrylowego 0,05 mola. Dla kopolimeru MBA/AMAA wodne dyspersje mają najlepsze właściwości, gdy ilość

metakrylanu n-butyłu w kopolimerze wynosi 0,95 mola, a amidu kwasu metakrylowego 0,05 mola. Badania reologiczne potwierdziły, że podczas ekspozycji sedymentacyjnej przebiegają niekorzystne procesy asocjacji cząstek i tworzenia siatek wiązań, utworzonych z połączonych ze sobą cząstek miceli polimerycznych. Układy o najwyższej trwałości uzyskano wówczas, gdy do stabilizacji wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA użyto oksyetylenowaną aminę tłuszczową (Rokamin SR-8 i Rokamin SR-22) z poli(alkoholem winylowym) lub wodorozpuszczalnym oligomerem poliuretanowym. Układy stabilizowane środkami powierzchniowo czynnymi z dodatkiem zagęszczacza wykazują pseudoplastyczny i newtonowski charakter płynięcia. Parametry reologiczne oraz wielkości opisujące wymiar cząstek, oddziaływania między nimi opisano za pomocą wzorów i modeli matematycznych uwzględniających ilość środka powierzchniowo czynnego i zagęszczacza wprowadzonych do dyspersji. W układach dyspersyjnych kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanych oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokaminem SR-8) i zagęszczanych solą sodową karboksymetylocelulozy wystąpiła silna asocjacja cząstek, której rezultatem końcowym była inwersja fazowa. Wprowadzenie organicznych zagęszczaczy do układu spowodowało czterokrotny wzrost wartości energii aktywacji lepkiego płynięcia. Natomiast dodatek nieorganicznego zagęszczacza do układu spowodował we wszystkich przypadkach obniżenie wydajności dyspergowania. Najbardziej niekorzystnie wpływa dodatek krzemionki koloidalnej, tworzącej micelle własne ze środkiem powierzchniowo czynnym.

Z całości wykonanych badań wynika, że badane układy dyspersyjne są wielofazowe i termodynamicznie niestabilne. Świadczą o tym zachodzące w nich procesy agregacji i tworzenia siatek wiązań między cząstkami miceli polimerycznych. W celu poprawy stabilności tych układów można rekomendować zagęszczacze organiczne, z których najlepszym jest wodorozcieńczalny oligomer poliuretanowy.

## 9. Wykaz prac naukowych

Prace opublikowane w czasopismach zagranicznych:

- E. Makarewicz, A. Zalewska, The analysis of phenomena and factors having an effect on the sedimentation stability and rheology of water-based dispersions of MMA/BA/MAA copolymer in xylene”, *Progress in Organic Coating* 2005, **54**, p. 43-54
- E. Makarewicz, A. Zalewska, Reaching a settlement. Factors affecting sedimentation stability of copolymer dispersions, *European Coatings Journal* 2005,**10**, p.32-37
- E. Makarewicz, A. Zalewska, Dispersion dynamics. Identifying factors which affect viscosity in waterborne emulsions, *European Coatings Journal* 2006,**1-2**, s. 20-29

Prace opublikowane w czasopismach krajowych:

- E. Makarewicz, A. Zalewska, Nowa metoda produkcji błonotwórczych lateksów typu seed-core-shell, *Przemysł Chemiczny* 2004, **83**, 9, s.448-453
- E. Makarewicz, A. Zalewska, Badania właściwości wodnych dyspersji plastizoli PVC stabilizowanych różnymi metodami, *Chemik*, 2005, **57**, 1, s. 16-21
- E. Makarewicz, A. Zalewska, Analiza zjawisk i czynników wpływających na stabilność sedymentacyjną i reologię wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA, *Przemysł Chemiczny*, 2005, **84**, 10, s. 761-767
- E. Makarewicz, A. Zalewska, Badania elektroforetycznego nakładania powłok z lateksów akrylowych i ich właściwości ochronne, *Chemik* 2005, **58**, 11-12, s.588-593
- E. Makarewicz, A. Zalewska, Analiza czynników wpływających na sedymentację i reologię wodnych dyspersji akrylowych, *Chemik* 2007, **60**, 1, s.39-46

Prace opublikowane w materiałach konferencji krajowych:

- A. Zalewska, E. Makarewicz, Wyznaczanie parametrów reologicznych wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA; XVI Konferencja Naukowa „**Modyfikacja Polimerów**”, Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003, **52/25**, 275
- A. Zalewska, E. Makarewicz, Opis struktury wewnętrznej zagęszczonych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA; **Modyfikacja Polimerów**, Oficyna Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005, 557

Komunikaty w materiałach konferencji krajowych:

- E. Makarewicz, A. Zalewska, Analiza zjawisk i czynników wpływających na stabilność sedymentacyjną i właściwości reologiczne wodnych dyspersji roztworów polimerów akrylowych; **V Kongres Technologii Chemicznej**, Poznań 2006, tom II