

Akademia Techniczno-Rolnicza w Bydgoszczy
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Powłok Ochronnych

Joanna Kowalik

**BADANIA STABILNOŚCI WODNYCH DYSPERSJI
POLIMERÓW AKRYLANOWYCH Z GRUPAMI
KARBOKSYLOWYMI I AMIDOWYMI
ORAZ WŁAŚCIWOŚCI OTRZYMANYCH BŁON**

Praca doktorska przedłożona Radzie Wydziału
Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej

Promotor: dr hab. inż. Edwin Makarewicz, prof. nadzw. ATR

Bydgoszcz 2006

SPIS TREŚCI

1.	Wprowadzenie	1
2.	Część teoretyczna	7
2.1.	Właściwości wodnych układów dyspersyjnych	7
2.2.	Właściwości środków powierzchniowo czynnych	13
2.2.1.	Adsorpcja środka powierzchniowo czynnego na granicach międzyfazowych	15
2.2.2.	Budowa podwójnej warstwy elektrycznej	23
2.2.3.	Oddziaływania międzycząsteczkowe w warstwie adsorpcyjnej	26
2.2.4.	Nakładanie się oddziaływań – teoria DLOV	27
2.2.5.	Stabilizacja steryczna cząstek dyspersji za pomocą makrocząsteczek	29
2.2.6.	Oddziaływania między obojętnymi oraz elektrycznie naładowanymi cząstkami makroskopowymi	32
2.3.	Procesy niszczenia układów dyspersyjnych	36
2.4.	Mechanizm tworzenia błon z układów dyspersyjnych	39
3.	Cel pracy	45
4.	Materiały stosowane do badań.	48
4.1.	Rodzaje i właściwości użytych środków powierzchniowo czynnych	48
4.2.	Rodzaje i właściwości użytych monomerów oraz rozpuszczalnika	55
4.3.	Składy syntezowanych kopolimerów	56
4.4.	Sposób wykonania kopolimeryzacji w rozpuszczalniku	56

4.5.	Właściwości otrzymanych roztworów ksylenowych kopolimerów	56
4.6.	Określenie mas cząsteczkowych kopolimerów za pomocą analizy chromatografii żelowej	57
4.7.	Sposób wykonania wodnej emulsji ksylenu	58
4.8.	Sposób wykonania wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów	58
5.	Metodyka badań	59
5.1.	Badania określające właściwości środków powierzchniowo czynnych w wodzie	59
5.1.1.	Obliczenie równowagi hydrofilowo-hydrofobowej	59
5.1.2.	Wyznaczenie krytycznego stężenia tworzenia miceli środków powierzchniowo czynnych w wodzie	59
5.1.3.	Obliczenie aktywności powierzchniowej środków powierzchniowo czynnych w wodzie	60
5.1.4.	Wyznaczenie granicznej liczby lepkościowej środków powierzchniowo czynnych w wodzie	60
5.1.5.	Wyznaczenie granicznego przewodnictwa równoważnikowego i stałej b z równania Kohlrauscha-Onsagera środków powierzchniowo czynnych w wodzie	61
5.1.6.	Obliczenie parametru rozpuszczalności Hildebranda środków powierzchniowo czynnych	61
5.2.	Badania właściwości syntezowanych kopolimerów	61
5.2.1.	Określenie gęstości i stężenia roztworów ksylenowych kopolimerów	61
5.2.2.	Wyznaczenie granicznej liczby lepkościowej i stałej Hugginsa roztworów ksylenowych kopolimerów	62

5.2.3.	Obliczenie parametru rozpuszczalności Hildebranda, parametru mieszalności oraz momentu dipolowego kopolimerów	63
5.3.	Badania określające właściwości wodnych emulsji ksylenu stabilizowanych niejonowymi i anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi	63
5.3.1.	Badania sedymentacyjne wodnych emulsji ksylenu	63
5.3.2.	Obliczenie wydajności emulgowania	63
5.3.3.	Wyznaczenie zmiany napięcia powierzchniowego wodnych emulsji ksylenu	64
5.4.	Badania określające właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów	64
5.4.1.	Badania sedymentacyjne wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów	64
5.4.2.	Określenie współczynnika sedymentacji wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów	64
5.4.3.	Obliczenie wydajności dyspergowania wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów	65
5.4.4.	Określenie zmiany napięcia powierzchniowego wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów	65
5.4.5.	Wyznaczenie granicznej liczby lepkościowej i stałej Hugginsa wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów	65
5.5.	Badania właściwości błon otrzymanych z roztworów ksylenowych kopolimerów i ich wodnych dyspersji	65
5.5.1.	Sposób wykonania próbek do badań	65
5.5.2.	Pomiar grubości błon lakierowych	66
5.5.3.	Pomiar twardości względnej błon lakierowych	66

5.5.4. Określenie przyczepności błon lakierowych	66
5.5.5. Pomiar odporności błon lakierowych na zarysowanie	67
5.5.6. Badanie tłoczności błon lakierowych	67
5.5.7. Badanie odporności błon lakierowych na uderzenie	67
5.1.4. Badanie odporności błon lakierowych na zginanie	67
5.1.5. Badanie odporności błon lakierowych na gorącą wodę	68
5.5.10. Badanie połysku błon lakierowych	68
5.6. Wprowadzone stałe obliczeniowe	69
5.6.1. Stałe stosowane w rozdziale 6.1.	69
5.6.2. Stałe stosowane w rozdziale 6.2.	69
5.6.3. Stałe stosowane w rozdziałach 6.3. i 6.4.	70
6. Wyniki badań i ich omówienie	71
6.1. Badania emulgowania ksylenu w wodzie.	71
6.1.1. Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od jego krytycznego stężenia tworzenia miceli	75
6.1.2. Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od jego aktywności powierzchniowej	78
6.1.3. Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od jego granicznej liczby lepkościowej	81
6.1.4. Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od stałej oddziaływania Hallera	84

6.1.5.	Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od jego granicznego przewodnictwa równoważnikowego	87
6.1.6.	Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od stałej b z równania Kohlrauscha-Onsagera	91
6.1.7.	Badania emulgowania ksylenu w wodzie z udziałem kompozycji środków powierzchniowo czynnych	94
6.2.	Badania wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów oraz właściwości otrzymanych błon	97
6.2.1.	Badania dyspergowania ksylenowych roztworów kopolimerów w wodzie z udziałem wybranych środków powierzchniowo czynnych	97
6.2.2.	Badania błon otrzymanych z ksylenowych roztworów kopolimerów oraz z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów o najwyższym współczynniku sedymentacji	114
6.3.	Badania stabilności wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanem butylu i kwasem metakrylowym (MMA/BA/MAA) oraz metakrylanu butylu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA)	117
6.3.1.	Badania stabilności wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem butylu i kwasem metakrylowym (MMA/BA/MAA)	117
6.3.2.	Badania stabilności wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru metakrylanu butylu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA)	123

6.4.	Badania wpływu ilości kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem butylu i kwasem metakrylowym (MMA/BA/MAA) oraz metakrylanu butylu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA) w roztworze ksylenowym na właściwości ich wodnych dyspersji	129
6.4.1.	Badania wpływu ilości kopolimeru MMA/BA/MAA w roztworze ksylenowym na właściwości wodnych dyspersji	129
6.4.2.	Badania wpływu ilości kopolimeru MBA/AMAA na stabilność jego wodnych dyspersji	135
6.5.	Badania wpływu ilości kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem butylu i kwasem metakrylowym (MMA/BA/MAA) i metakrylanu butylu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA) oraz środka powierzchniowo czynnego na właściwości ich wodnych dyspersji	139
6.6.	Badania właściwości błon otrzymanych z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi.	148
7.	Dyskusja wyników	152
8.	Wnioski	159
9.	Literatura	163
10.	Streszczenie	169

Wprowadzone stałe obliczeniowe

Stale stosowane w rozdziale 6.1.

Względną zmianę napięcia powierzchniowego emulsji ksylenu w wodzie wyrażono za pomocą stałej k_1 :

$$k_1 = (\delta_{H_2O} - \delta_{emulsji}) / \delta_{H_2O} \quad (56)$$

w którym $\delta_{emulsji}$ jest napięciem powierzchniowym wodnej emulsji ksylenu w stanie równowagi [mN/m].

Stale stosowane w rozdziale 6.2.

Względną zmianę napięcia powierzchniowego fazy stabilnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów przedstawiono jako stałą k_2 :

$$k_2 = (\delta_1 - \delta_r) / \delta_1 \quad (57)$$

w którym δ_1 jest napięciem powierzchniowym wodnego roztworu środka powierzchniowo czynnego, δ_r jest napięciem powierzchniowym wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru o najwyższej wartości współczynnika sedymentacji.

Względną zmianę przewodnictwa właściwego wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów przedstawiono jako stałą k_3 :

$$k_3 = (\kappa_p - \kappa_r) / \kappa_p \quad (58)$$

w której κ_p jest przewodnością właściwą wodnego roztworu środka powierzchniowo czynnego, κ_r jest przewodnością właściwą wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru o najwyższej wartości współczynnika sedymentacji.

Stale stosowane w rozdziałach 6.3. i 6.4.

Względną zmianę napięcia powierzchniowego fazy stabilnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów przedstawiono jako stałą k_4 :

$$k_4 = (\delta_1 - \delta_d) / \delta_1 \quad (59)$$

w której δ_1 jest napięciem powierzchniowym wodnego roztworu środka powierzchniowo czynnego, δ_d jest napięciem powierzchniowym fazy stabilnej wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru o najwyższej wartości wydajności dyspergowania.

Zmianę napięcia powierzchniowego przypadającą na jednostkę stężenia środka powierzchniowo czynnego przedstawiono jako stałą k_5 :

$$k_5 = k_4/c_{\text{spc}} \quad (60)$$

w której c_{spc} jest stężeniem środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru wyrażonym w $[\text{g}/\text{cm}^3]$.

Efektywność środka powierzchniowo czynnego określono za pomocą stałej k_6 :

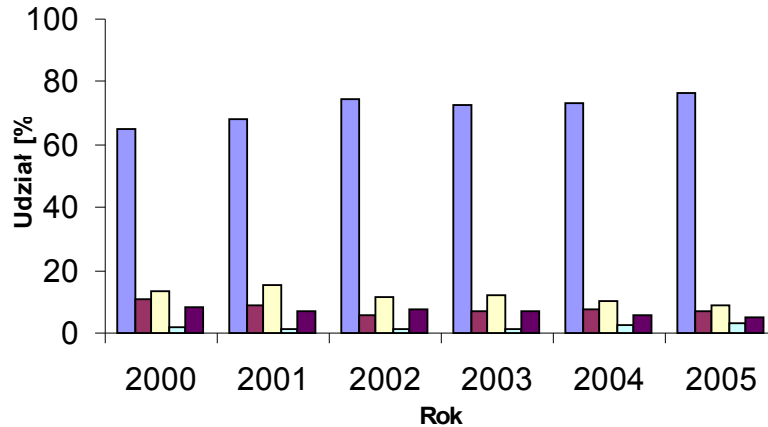
$$k_6 = c_{\text{spc}} / (c_{\text{kopol}} + c_{\text{spc}}) \quad (61)$$

w której c_{kopol} jest stężeniem kopolimeru w stabilnej fazie dyspersji po sedymentacji w $[\text{g}/\text{cm}^3]$.

1. WPROWADZENIE

Dyrektywy Unii Europejskiej oraz Ustawa z dnia 11 stycznia 2001 roku o substancjach i preparatach chemicznych, z późniejszymi jej uzupełnieniami określają warunki produkcji i wprowadzania ich do obrotu oraz stosowania [1,2]. Ich celem jest ochrona zdrowia człowieka i środowiska przed szkodliwym wpływem związków chemicznych. Farby i lakiery można zaliczyć do preparatów chemicznych, w stosunku do których mają zastosowanie przepisy wyżej wymienionej ustawy. Jednym z istotnych rozwiązań mających na celu ochronę środowiska, jest znacząca eliminacja szkodliwego wpływu rozpuszczalników organicznych na wszystkie elementy ekosystemu.

Według danych statystycznych podawanych przez GUS, produkcję wyrobów lakierowych na przestrzeni lat 2000-2004, wyrażoną w liczbach bezwzględnych, cechuje dynamiczny wzrost, który w szczególny sposób dotyczy wodnych wyrobów malarskich. Wielkość udziału procentowego poszczególnych asortymentów w produkcji farb i lakierów w latach 2000-2004 oraz prognozę wielkości udziału w produkcji na rok 2005 na podstawie wyników z I półrocza w Polsce przedstawiono na rysunku 1 [3].



Rys.1. Udział procentowy poszczególnych asortymentów wyrobów malarskich w całkowitej produkcji w latach 2000-2005 w Polsce.
Objaśnienia:

- wyroby wodorozcieńczalne
- materiały malarskie na bazie żywic poliestrowych z udziałem olejów roślinnych o masie rozpuszczalnika organicznego większej niż 50% masy roztworu
- materiały malarskie z żywic poliestrowych syntetycznych
- materiały malarskie na bazie żywic akrylowych, winylowych, chlorokauczukowych, w których masa rozpuszczalnika organicznego przekracza 50% masy roztworu
- materiały malarskie chemoutwardzalne, epoksydowe oraz poliuretanowe, w których masa rozpuszczalnika organicznego przekracza 50% masy roztworu

Produkcja farb i lakierów w Polsce nierozdzielnie jest związana z rozwojem budownictwa, a zwłaszcza budownictwa mieszkaniowego, gdyż branża ta zużywa około 70% wszystkich wyrobów malarskich, w tym prawie całą produkcję wyrobów dyspersyjnych [3].

Najlepszym rozwiązaniem jest stosowanie wyrobów malarskich, w których rozpuszczalnikiem żywicy lakierowej jest woda, a nie rozpuszczalnik organiczny. Wyroby wodorozcieńczalne są produkowane na bazie rzeczywistych wodnych roztworów polimerów, jak i wodorozcieńczalnych dyspersji polimerów. Szczególną postacią polimerycznego układu dyspersyjnego jest kompozycja składająca się z dwóch faz ciekłych całkowicie lub częściowo nierozpuszczalnych jedna w drugiej. Najczęściej jedną z faz jest woda a drugą niepolarny lub mało polarny roztwór żywicy lakierowej w rozpuszczalniku organicznym [4,5].

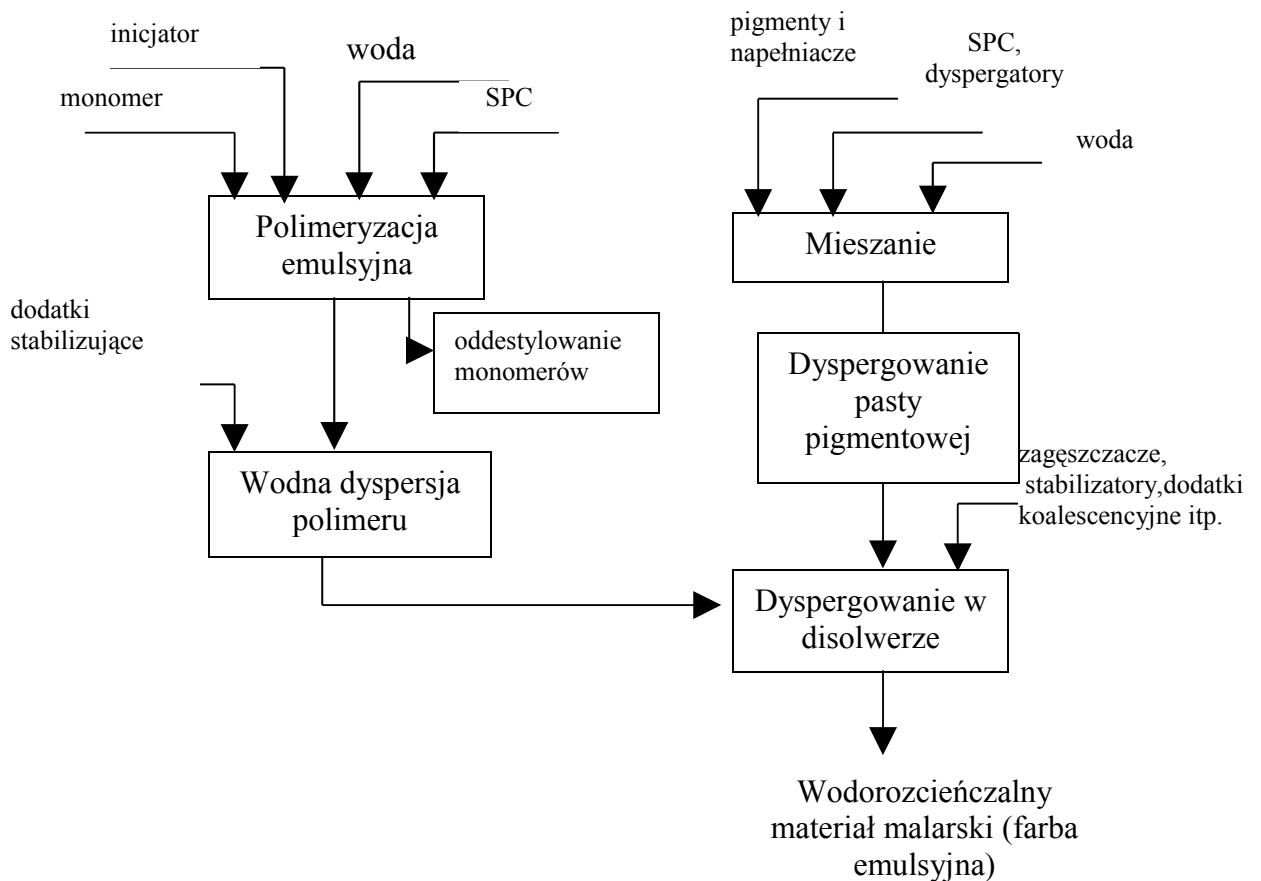
Mała emisja do środowiska lotnych związków organicznych, a także słabo wyczuwalny zapach, eliminacja zagrożenia pożarowego, możliwość stosowania różnych

technik aplikacji oraz możliwość mycia wodą przyrządów i aparatów do nakładania, to cechy charakterystyczne wodnych wyrobów dyspersyjnych [3,6]. Materiały wodorozcieńczalne mają przewagę nad materiałami zawierającymi rozpuszczalniki organiczne również ze względów ekonomicznych. Woda jest najtańszym rozpuszczalnikiem, podczas gdy ceny rozpuszczalników organicznych są wysokie i w istotny sposób uzależnione od cen ropy naftowej. Rynek farb wodorozcieńczalnych dynamicznie rozwija się, co wymusza opracowywanie nowych technologii ich produkcji [6].

Wyroby malarskie wodorozcieńczalne są produkowane na bazie rzeczywistych roztworów wodnych polimerów i wodorozcieńczalnych dyspersji. Polimery akrylowe i ich kopolimery stanowią najnowocześniejszy typ żywicy lakierowej powszechnie stosowanej do produkcji materiałów malarskich nakładanych na różne podłoża, tworzących powłoki o najlepszych właściwościach ochronnych. Najczęściej otrzymuje się je w reakcjach polimeryzacji lub kopolimeryzacji emulsyjnej oraz rozpuszczalnikowej [7-10].

Proces polimeryzacji emulsyjnej przeprowadza się w reaktorze w wyniku zemulgowania monomeru w wodzie w obecności substancji powierzchniowo czynnych i inicjatora, a następnie przeprowadzeniu polimeryzacji wolnorodnikowej. Podczas emulgowania tworzą się krople monomeru i cząstki o rozproszeniu koloidalnym, będące micelami emulgatora zawierającymi w swym wnętrzu monomer. Inicjowanie polimeryzacji zachodzi na granicy faz lub wewnątrz miceli, które przekształcają się w tzw. cząstki polimeryczno-monomeryczne. W etapie drugim następuje wzrost cząsteczek polimeryczno-monomerycznych wskutek dalszej dyfuzji monomeru do wnętrza cząstki. Uważa się, że micelle zanikają całkowicie po osiągnięciu stopnia przemiany monomeru od 10 do 30%. W tych warunkach stężenie emulgatora w fazie wodnej zbliża się do krytycznego stężenia tworzenia miceli. Wskutek zmniejszenia się zawartości monomeru w układzie szybkość polimeryzacji przy stopniu przereagowania rzędu 40-70% zaczyna maleć. W tym stadium polimeryzacja zachodzi praktycznie wyłącznie w cząstkach polimeryczno-monomerycznych. Jeżeli pod koniec procesu szybkość polimeryzacji jest bardzo mała, to proces przerywa się przy stopniu przereagowania 80-95% i nieprzereagowany monomer oddestylowuje się z lateksu pod zmniejszonym ciśnieniem. Produktem końcowym jest wodna dyspersja polimeru zwana lateksem, którą można poddać koagulacji i w ten sposób wydzielić polimer, który po przemyciu i wysuszeniu jest stosowany jako polimer w różnych technologiach przetwórstwa. Otrzymana w wyniku polimeryzacji emulsyjnej stabilna wodna dyspersja polimerów jest wykorzystywana bezpośrednio do produkcji materiałów malarskich. Stosowane są one przede wszystkim do zabezpieczania tynków, betonów i powierzchni murowych [4,11-17].

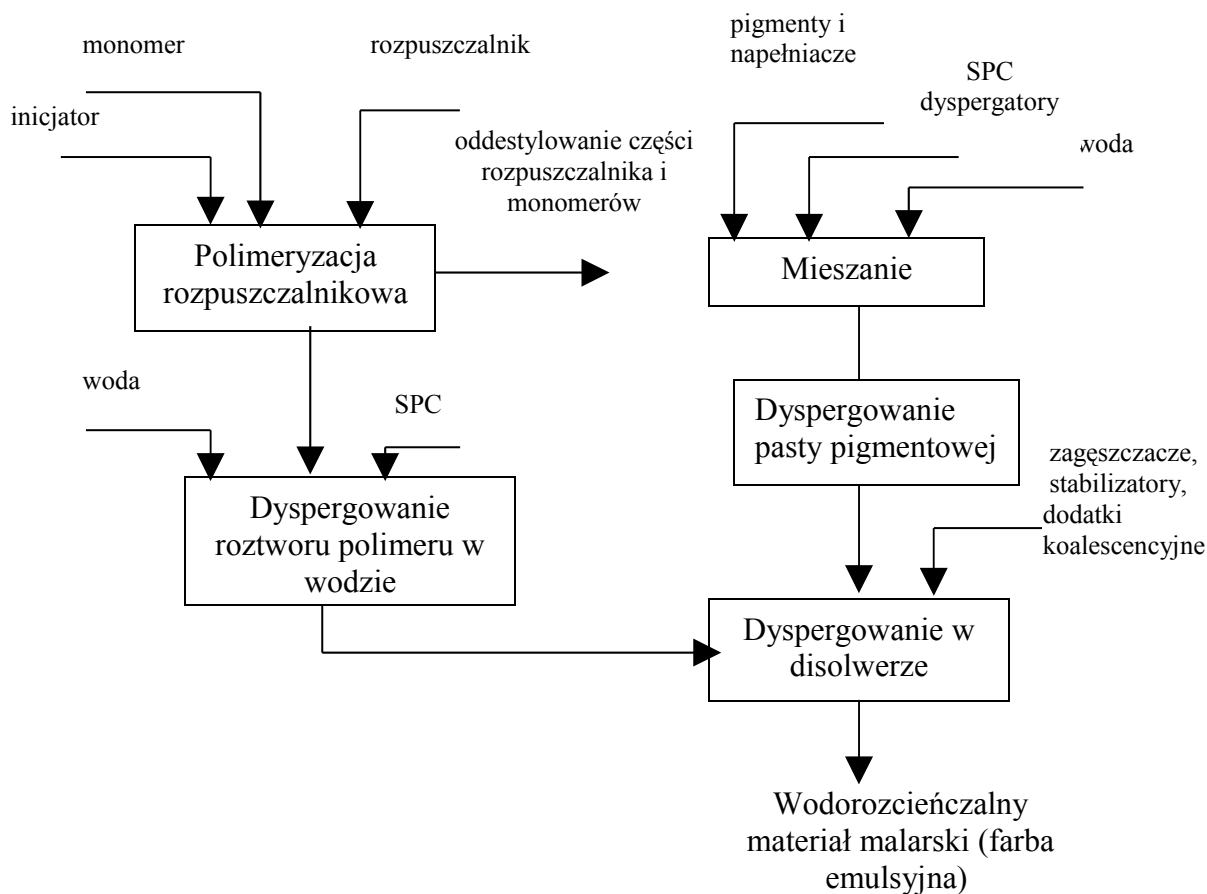
Na rysunku 2 przedstawiono schemat ideowy polimeryzacji emulsyjnej, w wyniku której otrzymuje się wodną dyspersję polimeru nazywaną dyspersją pierwszego rodzaju [4,11].



Rys.2. Schemat ideowy otrzymywania farb emulsyjnych z wodnej dyspersji polimeru otrzymanej metodą polimeryzacji emulsyjnej.

W wyniku polimeryzacji rozpuszczalnikowej (lakierowej) prowadzonej według mechanizmu rodnikowego otrzymuje się roztwory rozpuszczalnikowe polimerów. W związku z tym, że rozpuszczalnik może uczestniczyć w reakcji przeniesienia łańcucha, otrzymane tą metodą polimery mają mniejszą masę cząsteczkową niż polimery otrzymane metodą polimeryzacji emulsyjnej. Roztwory polimerów są stosowane bezpośrednio do produkcji materiałów malarskich. Są to różnego typu lakiery. Wodne dyspersje polimerów otrzymuje się przez dyspergowanie roztworów rozpuszczalnikowych polimerów w wodzie [4,18-21].

Na rysunku 3 przedstawiono schemat ideowy polimeryzacji rozpuszczalnikowej, w wyniku której otrzymuje się roztwór polimeru, który następnie poddaje się dyspergowaniu w wodzie w celu otrzymania stabilnej wodnej dyspersji roztworu polimeru zwanej dyspersją drugiego rodzaju [4,18].



Rys.3. Schemat ideowy otrzymywania wodnych farb dyspersyjnych z roztworów rozpuszczalnikowych polimerów.

Metodą tą otrzymuje się wyroby dyspersyjne, które znajdują zastosowanie jako farby na powierzchnie metalowe do zabezpieczania stali, aluminium, cynku, mosiądku i miedzi. Na rynku farb i lakierów znajduje się duża gama wyrobów wodorozcieńczalnych na bazie polimerów akrylanowych, akrylowo – poliuretanowych, winylowych, nitrocelulozowych, epoksydowych itp. W ostatnich latach nastąpił gwałtowny wzrost produkcji farb wodorozcieńczalnych na bazie polimerów akrylowych do malowania wewnętrznego i zewnętrznego tynków, betonów i powierzchni murowych. Natomiast wodne dyspersje stosowane do zabezpieczania powierzchni stalowych stanowią niewielki

procent w całości produkcji wyrobów wodorozcieńczalnych. Największym odbiorcą tego rodzaju wyrobów jest przemysł motoryzacyjny. Oczekuje się, aby powłoki otrzymane z tych wyrobów miały takie same parametry jakościowe jak powłoki z wyrobów rozpuszczalnikowych. Najlepsze właściwości fizykomechaniczne i fizykochemiczne mają powłoki na bazie polimerów akrylowych. Charakteryzują się one dużą przezroczystością, połyskiem i twardością. Ze względu na ochronę środowiska ograniczającą emisję rozpuszczalników organicznych do atmosfery w poniższej pracy podjęto próbę otrzymania kompozycji akrylanowych wyrobów dyspersyjnych, w których częściowo zastąpiono rozpuszczalnik organiczny wodą. Zasadniczym celem było otrzymanie trwałego wodnego układu dyspersyjnego kopolimeru akrylanowego, z którego otrzymane błony na powierzchni metalowe i szklane będą miały tak samo dobre właściwości fizykomechaniczne i ochronne jak błony otrzymane z wyrobów rozpuszczalnikowych [22-28].

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Właściwości wodnych układów dyspersyjnych

Jedną z ważniejszych właściwości wodnych układów dyspersyjnych jest ich stabilność. Określa ona zdolność układu do zachowania swoich pierwotnych właściwości w przeciągu długiego okresu czasu. Układy dyspersyjne charakteryzuje stabilność sedymentacyjna i agregacyjna. Stabilność sedymentacyjna określa zdolność układu do równomiernego rozmieszczenia cząstek w całej objętości układu. Zależy ona od intensywności ruchów cieplnych cząstek, na które wpływa grawitacja pola ziemskiego i lepkość środowiska dyspersyjnego. Układy koloidalne szczególnie liozolowe mają cząstki o małych rozmiarach i wysoką stabilność sedymentacyjną. Układy o cząstkach dużych np. suspensje lub emulsje zaliczają się do układów sedymentacyjnie niestabilnych [28-30].

Największe znaczenie praktyczne i teoretyczne ma agregacyjna stabilność układów koloidalnych, określająca zdolność cząstek do nie tworzenia asocjatów i zachowania pierwotnych rozmiarów. Agregacyjna stabilność jest określana właściwościami powierzchni lub warstwy powierzchniowej na granicy fazy dyspersyjnej i środowiska dyspersyjnego. Jest ona określona energią powierzchniową lub siłami działającymi między cząstkami z warstewkami adsorpcyjnymi. Istnieją dwie metody opisu stabilności agregacyjnej cząstek układu dyspersyjnego. Jest to sposób termodynamiczny i z punktu widzenia fizycznej kinetyki [31-33].

Metoda termodynamiczna za przyczyny agregacyjnej niestabilności układu dyspersyjnego uważa jego heterogeniczność i dyspersyjność. W całości jest to związane z wystarczająco wysoką wartością swobodnej energii powierzchniowej, która jest przyczyną niestabilności układów koloidalnych. Obniżenie energii powierzchniowej oznacza bardziej stabilny stan układu. Jest to możliwe w wyniku zmniejszenia powierzchni cząstek (flokulacja i koagulacja) lub w wyniku zmniejszenia napięcia powierzchniowego na przykład adsorpcji komponentu trzeciego układu – stabilizatora na granicy rozdziału faz. Zabezpiecza on stałość rozmiarów cząstek i jest niezbędnym składnikiem istnienia układów koloidalnych [34].

Rozpatrzenie stabilności układów dyspersyjnych z pozycji termodynamiki jest obecnie bardzo dyskusyjne. Jednoznacznego związku między stabilnością układu dyspersyjnego i jego właściwościami na przykład napięciem powierzchniowym nie ma,

ponieważ nie zawsze zmniejszenie napięcia powierzchniowego na granicy faz jest związane z podwyższeniem stabilności agregacyjnej układu dyspersyjnego [32-34].

Z pozycji kinetyki stabilność agregacyjna układów koloidalnych jest uwarunkowana stanem warstw adsorpcyjnych na powierzchni cząstek i siłami oddziaływania między nimi. Układ koloidalny jest układem statystycznym i oddziaływania par cząstek nie mogą charakteryzować właściwości całego układu dyspersyjnego. W tym wypadku należy uwzględnić możliwość wystąpienia zjawiska koagulacji [28-31].

Rozpatrzmy charakter sił działających między cząstkami. W zasadzie można je podzielić na siły przyciągające i siły odpychające o różnym charakterze. Przyciąganie cząstek jest uwarunkowane siłami Van der Waalsa i składają się na nie trzy podstawowe rodzaje oddziaływań: orientacyjne, indukcyjne i dyspersyjne. Najbardziej uniwersalnymi są siły dyspersyjne, które mają szczególne znaczenie w wypadku układów koloidalnych, ponieważ decydują o koagulacji cząstek. Przyczyną jest agregacyjna niestabilność układu. W obecności warstw adsorpcyjnych stabilizatora między koloidalnymi cząstkami razem z molekularnym przyciąganiem jednocześnie działają siły odpychania, które noszą różny charakter w zależności od typu i właściwości stabilizatora. Środki powierzchniowo czynne o charakterze jonowym tworzą na powierzchni cząstek podwójną warstwę elektryczną i podczas ich zbliżenia do siebie odpychają się siłami elektrostatycznymi. Siły elektrostatycznego odpychania i molekularnego przyciągania z odległością zmieniają się w różny sposób. Dlatego na krzywej energii oddziaływania dwóch cząstek występuje bariera potencjałowa, która określa prawdopodobieństwo nieodwracalnej flokulacji cząstek. Wielkość bariery energetycznej zależy przede wszystkim od właściwości podwójnej warstwy elektrycznej. Podwójna warstwa elektryczna może mieć dwojakie pochodzenie. Po pierwsze jest możliwa jonizacja molekuł składających się na warstwę powierzchniową fazy stałej. Po drugie na powierzchni fazy stałej może zachodzić adsorpcja jednego z jonów obecnego w środowisku dyspersyjnym. Czym grubsza warstwa podwójna, tym intensywniejsze oddziaływanie odpychające cząstek, i mniejsze prawdopodobieństwo zlepiania cząstek. Siły odpychania mogą być również spowodowane obecnością na powierzchni zbliżających się cząstek warstewek solwatacyjnych środowiska dyspersyjnego [35-38].

Warstwy adsorpcyjne środków powierzchniowo czynnych w wyniku cieplnego ruchu segmentów molekuł tworzących te warstwy, mogą być także źródłem entropowego odpychania cząstek dyspersji, szczególnie wtedy gdy jest to związek wielkocząsteczkowy. W ten sposób utworzone na powierzchni cząstek warstewki adsorpcyjno-solvatacyjnej mogą

stanowiąc barierę strukturalno-mechaniczną zapobiegającą przed zbliżaniem cząstek do siebie [35].

Emulsje lub dyspersje są układami heterogenicznymi, składającymi się z dwóch niemieszających się ze sobą cieczy, z których jedną stanowi faza ciągła, a drugą fazą rozproszoną w fazie ciągłej w postaci drobnych kropelek lub cząsteczek. Fazę ciągłą nazywa się także ośrodkiem dyspersyjnym [39].

Zazwyczaj w emulsjach jedną z cieczy jest faza polarna (np. woda) oznaczana jako (W). Drugim składnikiem emulsji jest nierozpuszczalna w wodzie ciecz, którą nazywa się olejem i oznacza (O). Przyjmując jako kryterium podziału emulsji charakter chemiczny faz, można wyróżnić emulsje proste, podwójne i wielokrotne. Spośród emulsji prostych można rozróżnić jej dwa rodzaje. Gdy fazą ciągłą emulsji jest olej, a fazą rozproszoną woda, wówczas taką emulsję określa się terminem „woda w oleju” i oznacza (W/O). W wypadku gdy fazą ciągłą emulsji jest woda a fazą rozproszoną olej, wówczas emulsję taką określa się jako „olej w wodzie” i oznacza (O/W) [18,19].

Dyspersje mogą być typu liofilowego, liofobowego lub pośredniego. Kryterium zaliczenia dyspersji do jednego z wymienionych typów jest krytyczne napięcie międzyfazowe występujące na granicy cząstka- ośrodek i określone wzorem [40]:

$$\sigma_{kr} = \frac{kT}{a^2} \quad (1)$$

w którym σ_{kr} jest krytycznym napięciem międzyfazowym, a jest wymiarem cząstek.

Jeżeli $\sigma < \sigma_{kr}$ to dyspersje są liofilowe; w wypadku gdy $\sigma > \sigma_{kr}$ dyspersje są liofobowe, natomiast w pobliżu σ_{kr} dyspersje mają właściwości pośrednie.

W dyspersjach liofobowych powinowactwo faz jest niewielkie, natomiast napięcie międzyfazowe ma dużą wartość. Dlatego wykazują one nadmiar energii powierzchniowej (potencjał termodynamiczny Gibbsa) i są układami nietrwałymi [41,42]. Do dyspersji liofilowych zalicza się stosunkowo niewielką grupę układów błonotwórczych, w skład których wchodzi polimery rozpuszczalne w wodzie. Zastosowanie układów błonotwórczych w postaci dyspersji liofobowych jest dogodnie zwłaszcza przy wytwarzaniu powłok przez wydzielenie fazy stałej z całej objętości [43].

Charakterystyczną cechą dyspersji typu pośredniego jest podział składników ciekłych pomiędzy ośrodek rozpraszający a fazę zdyspergowaną, który powoduje zmniejszenie napięcia międzyfazowego do wartości krytycznej. Przejście składników ośrodka rozpraszającego do rozproszonej fazy polimerycznej jest związane z dążeniem układu do osiągnięcia jak najmniejszej energii swobodnej [43].

Emulsje i dyspersje nie mogą istnieć bez stabilizacji związanej z wytworzeniem warstewki adsorpcyjno-solwatacyjnej lub adhezyjnej na granicy rozdziału faz. Związkami stabilizującymi emulsje są zazwyczaj środki powierzchniowo czynne (SPC). Powinny one zmniejszać napięcie powierzchniowe oraz adsorbować się na powierzchni cząstek wytwarzając cienką warstewkę nie zmieniającą się przy zderzeniach cząstek i zapobiegającą przed ich koalescencją. Powinny one mieć specyficzną strukturę molekularną składającą się z ugrupowań polarnych i niepolarnych, dobrze rozpuszczać się w fazie rozpraszającej i nadawać cząstkom emulsji lub dyspersji odpowiedni potencjał elektrokinetyczny [44,45-48]. Zjawisko adsorpcji środków powierzchniowo czynnych jest uwarunkowane występowaniem innych warunków energetycznych na powierzchni cząstki emulsji lub dyspersji niż w głębi poszczególnych faz. Warstewka adsorpcyjna na granicy międzyfazowej ma określoną energię powierzchniową. Stabilność emulsji wiąże się przede wszystkim z występowaniem nadmiaru wolnej energii na granicy faz. Energię wewnętrzną i entropię układu emulsyjnego lub dyspersyjnego można przedstawić za pomocą następującego równania [44,45]:

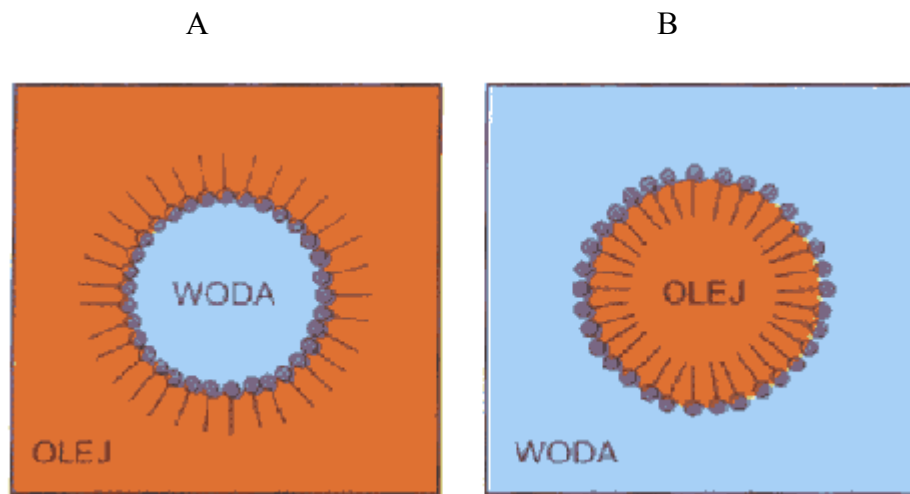
$$dE = TdS + \sigma dP + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (2)$$

w którym E jest energią wewnętrzną układu emulsyjnego lub dyspersyjnego, S jest entropią, σdP jest pracą wykonaną na granicy międzyfazowej związanej ze zmianą jej powierzchni dP , σ jest napięciem powierzchniowym, μ jest potencjałem chemicznym poszczególnych składników układu w liczbie n_i .

Stan termodynamicznie stabilnych emulsji utworzonych z dwóch niemieszających się cieczy odpowiada minimum wolnej energii powierzchniowej. Przygotowanie emulsji wymaga kontroli niektórych jej właściwości a w szczególności stężenia fazy rozproszonej, rozmiaru cząstek, stabilności i lepkości [49,50]. Są one wzajemnie od siebie zależne. Na przykład, mniejszemu rozmiarowi cząstek odpowiada wyższa stabilność i wyższa lepkość emulsji. Pierwsi badacze właściwości emulsji uważali, że napięcie powierzchniowe jest bardzo ważnym czynnikiem określającym stabilność i rozmiar cząstek. Z pewnością niska wartość napięcia powierzchniowego sprzyja dyspergowaniu [51,52].

Ważniejszymi są zmiany, które zachodzą w podwójnej warstwie elektrycznej utworzonej na powierzchni cząstki emulsji. Podwójna warstwa elektryczna zapewnia stabilność emulsji, zapobiega koagulacji cząstek oraz wskazuje na typ emulsji. W emulsjach typu W/O cząsteczki środka powierzchniowo czynnego orientują swoje polarne grupy w kierunku fazy wewnętrznej, podczas gdy w emulsjach typu O/W grupy cząsteczek środka

powierzchniowo czynnego zorientowane są w kierunku fazy zewnętrznej. Na rysunku 4 przedstawiono budowę kropli emulsji [51].



Rys. 4. Struktura kropli emulsji. Objaśnienia: A- emulsja typu W/O, B- emulsja typu O/W.

Zdolność środków powierzchniowo czynnych do rozpuszczania w wodzie jest bezpośrednią konsekwencją obecności w ich strukturze grup hydrofilowych. Grupy hydrofilowe jonowych SPC ulegają hydratacji, dzięki czemu związki te mogą rozpuszczać się w środowisku wodnym. Rozpuszczalność w wodzie niejonowych środków powierzchniowo czynnych zawierających łańcuchy polioksyetylenowe jest według Wurzschnidta spowodowana powstawaniem wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody i atomami tlenu eterowego w łańcuchach polioksyetylenowych. Większą stabilność emulsji lub dyspersji można otrzymać przy wykorzystaniu jako stabilizatory związki wielkocząsteczkowe. W tym wypadku każda z molekuł ma dużą liczbę grup hydrofilowych oraz hydrofobowych i może w wielu punktach adsorbować się na powierzchni cząstki emulsji lub dyspersji. Czwartym rodzajem są drobnoziarniste nierozpuszczalne proszki. Cząstki proszku tworzą na powierzchni cząstki emulsji monowarstwową otoczkę stabilizującą układ [53-58].

2.2. Właściwości środków powierzchniowo czynnych

Środki powierzchniowo czynne należą do grupy najbardziej uniwersalnych produktów przemysłu chemicznego. W przemyśle farb i lakierów wykorzystuje się je w

procesach polimeryzacji emulsyjnej, do emulgowania żywic, dyspergowania napelniaczy i pigmentów w celu otrzymania past pigmentowych [50].

Środki powierzchniowo czynne, są to substancje, których cząsteczki składają się z dwóch części o właściwościach hydrofilowych i hydrofobowych. Część hydrofilowa (polarna) cząsteczki środka powierzchniowo czynnego wykazuje duże powinowactwo do wody i innych cieczy polarnych i jej obecność nadaje im zdolność do rozpuszczania się w tych cieczach. Część hydrofobowa lub lipofilowa (niepolarna) cząsteczki SPC charakteryzuje się odmiennymi właściwościami, jaką jest jej duże powinowactwo do cieczy niepolarnych i brak powinowactwa do wody. Obecność grupy niepolarniej w cząsteczce środka powierzchniowo czynnego powoduje, że jest ona rozpuszczalna w olejach i w cieczach niepolarnych. Część lipofilową cząsteczki środka powierzchniowo czynnego stanowi najczęściej alifatyczny łańcuch węglowodorowy [51,59].

Dzięki swej charakterystycznej budowie cząsteczki SPC wykazują w roztworach wodnych wiele właściwości określanych ogólnie jako aktywność powierzchniowa. Przejawia się ona przede wszystkim zdolnością obniżania napięcia powierzchniowego roztworów wodnych i napięcia międzyfazowego. Aktywność powierzchniowa cząsteczek środka powierzchniowo czynnego wynika z ich zdolności do gromadzenia się na granicach międzyfazowych, co powoduje zmiany we właściwościach warstw powierzchniowych roztworów, w których są one rozpuszczone [51].

W układach zawierających dwie nie mieszające się z sobą fazy (np. wodę i olej) dodatek środka powierzchniowo czynnego powoduje powstawanie tzw. warstwy adsorpcyjnej, która stanowi jak gdyby łącznik pomiędzy fazami wzajemnie nierozpuszczalnymi. Od budowy tej warstwy zależy zasadnicze działanie cząsteczek środka powierzchniowo czynnego. Właściwości warstwy adsorpcyjnej zależą między innymi od rodzaju grupy hydrofilowej i hydrofobowej, równowagi hydrofilowo- hydrofobowej itp. [59]

Z chemicznego punktu widzenia, w zależności od zdolności cząsteczek środków powierzchniowo czynnych do dysocjacji w roztworze wodnym związki te dzieli się na związki jonowe: anionowe, kationowe, amfoteryczne i związki niejonowe [52].

Środek powierzchniowo czynny jest scharakteryzowany przez tzw. parametr HLB opisujący równowagę hydrofilowo-hydrofobową. Przyjmuje się, że ilość środka powierzchniowo czynnego na powierzchni międzyfazowej oraz właściwości warstwy adsorpcyjnej zależą od liczby i rodzaju polarnych grup w SPC, a także od budowy i długości łańcucha węglowodorowego SPC. Każdej grupie polarnej i niepolarniej odpowiada pewna liczba. Dodając je oblicza się wartość parametru HLB według wzoru [40]:

$$HLB = \sum_1^i W_n + \sum_1^i W_l + 7 \quad (3)$$

w którym W_n i W_l są wartościami liczbowymi odpowiadającymi grupom hydrofilowym i lipofilowym podanymi w tabelach [44,59].

Jeżeli wartość HLB wynosi od 3 do 6, to tworzą się emulsje W/O, a jeżeli HLB wynosi od 8 do 13 tworzą się emulsje O/W. Zmieniając właściwości emulgatora oraz jego stężenie, można zmienić typ emulsji. Przybliżone, optymalne stężenie emulgatora można obliczyć z wielkości powierzchni międzyfazowej, grubości warstwy utworzonej na powierzchni cząstek emulsji z SPC oraz z krytycznego stężenia środka powierzchniowo czynnego, które warunkuje tworzenie miceli emulsji. Działanie stabilizujące emulgatora polega nie tylko na zmniejszeniu napięcia powierzchniowego na granicy międzyfazowej, ale i na wytworzeniu w całej objętości roztworu tzw. bariery strukturalnej. Napięcie powierzchniowe jest jednym z podstawowych parametrów określających dyspersyjność układu. Zazwyczaj jest tak, że czym niższa wartość napięcia powierzchniowego, tym mniejsze cząstki emulsji [53,61,64].

Wyboru SPC dokonuje się na podstawie parametru HLB. Sposób doboru środka powierzchniowo czynnego tylko na podstawie obliczonego parametru HLB, a także modyfikacje tej metody oraz próby teoretycznego uzasadnienia umożliwiają określenie typu emulsji tylko pod względem energetycznym bez uwzględniania budowy SPC. Niemniej jednak wiadomo, że izomery SPC z rozgałęzionymi alifatycznymi łańcuchami stabilizują emulsje typu W/O, a z łańcuchami prostymi emulsje typu O/W. Do stabilizacji fazy rozproszonej wymagane jest optymalne stężenie środka powierzchniowo czynnego, któremu odpowiadają określone właściwości fizykochemiczne całego układu. Na przykład w środowisku kwaśnym powinno stosować się emulgatory aktywne kationowo, a w zasadowym aktywne anionowo [5].

Należy również wziąć pod uwagę możliwe współdziałanie między SPC z pozostałymi składnikami faz. Wybór konkretnego środka powierzchniowo czynnego powinien zależeć od typu emulsji, który określa budowa i oddziaływanie SPC z fazami układu. W wielu zastosowaniach środki powierzchniowo czynne są niezbędne w jednym etapie procesu, a niepożądane w następnym. Stwierdzono, że po wyschnięciu błony, środki powierzchniowo czynne nie są równomiernie w niej rozłożone, lecz migrują na powierzchnię. W warstwie powierzchniowej wyschniętej błony stężenie emulgatora sięga 50% przy zawartości tego środka w wodorozcieńczalnym materiale malarskim ok.1%. Tak znaczny udział rozpuszczalnego w wodzie środka powierzchniowo czynnego zmniejsza wytrzymałość mechaniczną powłoki, obniża odporność błony na wodę, oraz wpływa negatywnie na

przyczepność błony do podłoża. Uniknięcie tych problemów jest możliwe przy zastosowaniu środków powierzchniowo czynnych zdolnych do współmieszania z polimerem i tworzeniu homogenicznej błony podczas wysychania powłoki [5,65].

Dotychczas brakuje zadawalającego teoretycznego opisu, uwzględniającego rodzaj sił i oddziaływań między cząstkami SPC a powierzchnią cząstek fazy rozproszonej, wokół których tworzy się warstwa adsorpcyjna środka powierzchniowo czynnego. Dlatego, biorąc pod uwagę wszystkie czynniki mające wpływ na trwałość emulsji, przy wyborze środka powierzchniowo czynnego dla konkretnego układu należy uwzględnić wyniki badań doświadczalnych, takich jak badania napięcia powierzchniowego, sedymentacyjne, konduktometryczne, wiskozymetryczne itp. [34,66-68].

2.2.1. Adsorpcja środka powierzchniowo czynnego na granicach międzyfazowych

Powierzchniowe monomolekularne warstwy, zwane również błonkami powierzchniowymi, można utworzyć przez naniesienie substancji powierzchniowo czynnej na powierzchnię fazy ciekłej. Substancje powierzchniowo czynne mają właściwości amfifilowe, co oznacza, że w cząsteczce środka powierzchniowo czynnego można wyróżnić dwie części, z których każda wykazuje odmienne powinowactwo do danej fazy w zależności od stopnia polarności. Część niepolarna będzie wykazywała właściwości hydrofobowe w stosunku do rozpuszczalników silnie polarnych np. takich jak woda, alkohole, amidy. Drugą część o charakterze polarnym stanowią różnego rodzaju grupy, na których jest zlokalizowany ładunek elektryczny, np.: $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_4^{2-}$, $-\text{SO}_3^-$, N^+R_4 . Cechą cząsteczki powierzchniowo czynnej jest jej „asymetria elektryczna”. Na przykład na granicy faz woda/powietrze część polarna będzie znajdowała się w powierzchniowej warstwie wody, a część węglowodorowa o właściwościach hydrofobowych będzie zwrócona do fazy gazowej [69-73].

Zaadsorbowane na powierzchni cząsteczki środki powierzchniowo czynne obniżają napięcie powierzchniowe. Różnicę między napięciem powierzchniowym czystej powierzchni fazy ciekłej σ_0 a napięciem powierzchniowym w obecności środka powierzchniowo czynnego σ określa ciśnienie powierzchniowe [55,70]:

$$\Phi = \sigma_0 - \sigma \quad (4)$$

Wielkość Φ nie jest terminem ścisłym, gdyż wymiarem napięcia powierzchniowego jest $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ lub $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$.

W wypadku rozcieńczonych wodnych roztworów homologów środków powierzchniowo czynnych Szyszkowski podał empiryczną zależność, która wiąże ciśnienie powierzchniowe z stężeniem substancji rozpuszczonej c_i zależnością [73]:

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln(1 + ac_i) \quad (5)$$

w której b jest stałą charakterystyczną dla danego szeregu homologicznego środka powierzchniowo czynnego, a jest stałą charakterystyczną danego związku.

Przez różniczkowanie równania Szyszkowskiego i podstawienie do równania izotermi Gibbsa otrzymujemy wyrażenie [69,70]:

$$\Gamma_i^{(1)} = \frac{b}{RT} \frac{ac_i}{1 + ac_i} \quad (6)$$

W wypadku małych stężeń ($ac_i \ll 1$) równanie (6) przedstawia liniową zależność $\Gamma_i^{(1)}$ od c_i tzn., że [55,56]:

$$\Gamma_i^{(1)} = \frac{ab}{RT} c_i \quad (7)$$

W takich warunkach otrzymujemy równanie izotermi adsorpcji Henry'ego. Jeżeli ($ac_i \gg 1$) to równanie (6) przyjmuje postać:

$$\Gamma_i^{(1)} = \frac{b}{RT} = \Gamma_{i, maks}^{(1)} \quad (8)$$

Wielkość $\Gamma_i^{(1)} = \Gamma_{i, maks}^{(1)}$ oznacza to, że jest ona granicą, której odpowiada maksymalna ilość składnika i na jednostkowej powierzchni warstwy powierzchniowej. W takim wypadku równanie (6) można po podstawieniu $\Gamma_{i, maks}^{(1)} = b/RT$ przedstawić w postaci wzoru [55,56]:

$$\Gamma_i^{(1)} = \Gamma_{i, maks}^{(1)} \frac{ac_i}{1 + ac_i} \quad (9)$$

Stężenie SPC przedstawione jako $\Gamma_i^{(1)}$ jest tzw. nadmiarem adsorpcyjnym i ma wymiar $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$.

W sytuacji gdy jest małe stężenie substancji powierzchniowo czynnej, to wówczas poszczególne cząsteczki SPC mają większą powierzchnię do swojej dyspozycji i mogą być zorientowane pod różnymi kątami do powierzchni. Dla roztworów rozcieńczonych preferowana jest orientacja płaska, gdyż oddziaływanie z powierzchnią cieczy jest większe,

niż z powierzchnią fazy gazowej, a dla warstwy nasyconej preferowana jest orientacja prostopadła łańcuchów hydrofobowych SPC. Stan nasycenia wystąpi, gdy dalszy wzrost stężenia nie powoduje zmiany napięcia powierzchniowego. Im dłuższy jest łańcuch alkilowy substancji powierzchniowo czynnej maksymalne nasycenie powierzchni uzyskuje się przy niższych stężeniach [55,57].

Granicę faz ciecz/ciecz można utworzyć z dwu nie mieszających się cieczy, np. benzenu i wody. Spontanicznie zmieszane ciecze rozdzielają się i tworzą wyraźną granicę rozdziału. Proces rozdziału jest następstwem obniżenia entalpii swobodnej cieczy niez mieszanej w stosunku do entalpii swobodnej cieczy zdyspergowanych. Różnica energii między energią cząsteczek zasocjowanych W_{as} i cząsteczek dyspergowanych W_{dysp} jest określona zależnością [54]:

$$\Delta W = W_{as} - W_{dysp} = -n(A-B)^2 \quad (10)$$

w której $A - B$ jest energią wiązania między cząsteczkami cieczy A i cieczy B , n jest liczbą wiązań między cząsteczkami, jakie utworzyły się po zdyspergowaniu.

Ponieważ $(A - B)^2$ jest zawsze większe od zera wówczas $W_{as} < W_{dysp}$, stąd wynika, że asocjaty cząsteczek tego samego rodzaju są preferowane w stosunku do stanu zdyspergowanego [54].

Ciecze, w których występują silne oddziaływania międzycząsteczkowe są cieczami zasocjowanymi. Należą do nich woda, alkohole, amidy, kwasy karboksylowe itp. Cząsteczki tych cieczy powinny zawierać na tyle małą liczbę atomów w łańcuchu węglowodorowym, aby część polarna grupy nie była zdominowana przez liofobowe właściwości łańcucha. W przeciwnym przypadku asocjacja cząsteczek jest znacznie osłabiona. Aby utworzyć asocjaty heterocząsteczkowe potrzeba dużej energii. Energia oddziaływania cząsteczek apolarnych tworzących ciecz aprotionową z cząsteczkami protonowymi jest za mała na utworzenie heteroasocjatu i dlatego takie ciecze wzajemnie nie mieszają się. Dwie nie mieszające się ciecze tworzą płaską granicę faz o napięciu międzyfazowym równym [54]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = -W_{\alpha\beta} / 2 \quad (11)$$

Wartość $\sigma_{\alpha\beta}$ zależy od napięcia powierzchniowego czystych cieczy oraz od pracy adhezji [54]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta} - W_{\alpha\beta} \quad \text{lub} \quad \sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta} - 2\sqrt{\sigma_{\alpha}\sigma_{\beta}} \quad (12,13)$$

Ze wzoru (13) można obliczyć napięcie międzyfazowe, znając napięcia powierzchniowe czystych cieczy. Jednak tak otrzymane wartości są przybliżone i niekiedy znacznie odbiegają od wartości zmierzonych [54]. Granica faz ciecz/ciecz jest utworzona z obszaru, w którym cząsteczki powierzchniowe obu kontaktujących się cieczy mają strukturę

określoną wzajemną orientacją tych cząsteczek i ich ułożeniem. Adsorpcja na powierzchni powoduje reorientację cząsteczek wody. Proces ten wymaga określonej energii. Struktura warstwy adsorpcyjnej zależy od rodzaju niemieszających się cieczy [54,55,74].

Pomiar napięcia międzyfazowego w zależności od stężenia substancji powierzchniowo czynnej umożliwia wyznaczenie nadmiarowego stężenia powierzchniowego z równania Gibbsa w postaci [39,54,55,75,76]:

$$\Gamma_i = \frac{1}{RT} \frac{d\Phi}{d \ln c_i} \quad (14)$$

Znając zależność Γ_i od c_i można wyznaczyć swobodną energię adsorpcji Gibbsa.

Niejonowe środki powierzchniowo czynne zaadsorbowane na granicy faz olej/ woda wykazują swobodne ruchy translacyjne i tworzą tzw. ruchliwą warstwę adsorpcyjną. Taki układ opisuje zmodyfikowana izoterma adsorpcji Langmuira [54,55,78]:

$$\frac{A_0}{A - A_0} \exp \frac{A_0}{A - A_0} = x_i e^{-\Delta G_{ad}^0 / RT} \quad (15)$$

w którym A_0 jest graniczną wartością powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę adsorbentu, A jest wartością powierzchni zajmowanej przez cząsteczkę dla określonego ułamka molowego x_i adsorbentu w fazie objętościowej, ΔG_{ad}^0 jest standardową energią adsorpcji Gibbsa [54,55,77].

Z przedstawienia graficznego lewej strony równania (15) w zależności od ułamka molowego x_i adsorbentu i można z nachylenia otrzymanej prostej wyznaczyć ΔG_{ad}^0 . Liniowa zależność równania (15) nie jest spełniona dla cząsteczek adsorbentu jonowego. Równanie to opiera się na założeniu, iż łańcuchy węglowodorowe są ściśle upakowane oraz, że preferowana jest prostopadła orientacja cząsteczek do powierzchni. Dla mniejszych stężeń powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę jest większa, gdyż cząsteczka może przyjąć różne orientacje, a to pociąga za sobą zmianę oddziaływania cząsteczki adsorbentu z adsorbentem. Wyrazem tego jest zależność energii swobodnej adsorpcji od nadmiaru adsorpcyjnego Γ_i . Dla cząsteczek niejonowych najczęściej jest to zależność liniowa, a dla jonowych jest ona nieliniowa.

Entalpia swobodna adsorpcji jest wartością stałą, jeżeli wykres zależności wyrażonej równaniem (15) jest liniowy. Jej nachylenie jest standardową entalpią swobodną adsorpcji odpowiadającej pracy przeniesienia jednego mola substancji rozpuszczonej (SPC) z roztworu na powierzchnię granicy międzyfazowej w warunkach gdy stężenie objętościowe x_i zmienia się od zera do jeden zgodnie z poniższym równaniem [41,42,58]:

$$\Delta G_b^0 = \frac{\Delta G}{\Gamma_i} \quad (16)$$

Jeżeli substancja powierzchniowo czynna jest jonowa zmienia swoją orientację w warstwie adsorpcyjnej, to możemy stwierdzić zależność entalpii swobodnej od stężenia. Rosen i Arosón [77,79] na podstawie równania Bulla, podali wyrażenie uwzględniające wpływ zmiany stężenia na entalpię swobodną adsorpcji w postaci [55,77,79]:

$$\Gamma_i^m \Delta G_b^0 = -\Phi_i^m + \Gamma_i^m RT \ln x_i^m \quad (17)$$

Lewa strona równania wyraża zmianę standardowej entalpii swobodnej (ΔG_i^0), przypadającą na jednostkę powierzchni przy całkowitym wypełnieniu powierzchni adsorbentem, w warunkach gdy stężenie (x_i^m) adsorbentu i w fazie objętościowej zmienia się w granicach od zera do jedności [55,56].

Charakterystyczną cechą rozpatrywanych układów emulsyjnych jest możliwość adsorpcji z obu stron granicy rozdziału faz. W związku z tym tzw. pojęcie powierzchniowej aktywności SPC, które według Rebindera określa zdolność środka powierzchniowo czynnego do obniżenia napięcia powierzchniowego na granicy rozdziału faz przez 1 mol tego związku, będzie zależało od rodzaju rozpatrywanej fazy. Adsorpcja od strony polarnej lub niepolarniej fazy zależy od ilości części difilowych molekuł [39,58].

Energię adsorpcji można określać jako różnicę standardowych chemicznych potencjałów SPC (μ^0) na powierzchni międzyfazowej i w objętości fazy. Wyrażając stężenia SPC w fazach jako części molowe SPC oznaczone przez (N) i porównując potencjały związków w międzyfazowych warstewkach z każdej z faz otrzymuje się zależność [80]:

$$W_w = \mu_w^0 - \mu_s^0 = RT \ln(N_s/N_w) + \Delta\sigma S_{\max} \quad (18)$$

w którym σ jest napięciem powierzchniowym [mN/m], $S_{\max} = 1/\Gamma_{\max}$ jest powierzchnią na granicy międzyfazowej zajętej przez 1 mol SPC [m²/mol], indeksy w , o i s odnoszą się do wody, fazy organicznej i powierzchni [59,80].

$$W_o = \mu_o^0 - \mu_s^0 = RT \ln(N_s/N_o) - \Delta\sigma S_{\max} \quad (19)$$

Wyrażenie $\Delta\sigma S_{\max}$ określa zmianę swobodnej powierzchniowej energii podczas adsorpcji [mN·m/mol]. Jeżeli stężenie środka powierzchniowo czynnego w warstwie adsorpcyjnej będzie zmierzało do zera, to wyrażenie $\Delta\sigma S_{\max}$ również zmierza do zera, a równania (18) i (19) przyjmą postać zależności na pracę adsorpcji według Langmuira [44]:

$$W_w = RT \ln(N_s/N_w) = RT \ln(\Gamma/\delta c_w) \quad (20)$$

$$W_o = RT \ln(N_s/N_o) = RT \ln(\Gamma/\delta c_o) \quad (21)$$

w którym δ jest grubością warstewki adsorpcyjnej SPC [m]. W wypadku rozmieszczenia SPC między fazami można zastosować równanie Gibbsa. Obliczenie stężenia środka powierzchniowo czynnego w warstwie adsorpcyjnej można wykonać na podstawie pomiarów nadmiaru adsorpcyjnego dokonanego od strony fazy rozpraszającej (wodnej) lub fazy rozproszonej (organicznej). W stanie równowagi adsorpcyjnej rozmieszczenie środka powierzchniowo czynnego na granicy międzyfazowej jest zgodne z wyrażeniem [55,56]:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial c_w} c_w = \frac{\partial \sigma}{\partial c_0} c_0 \quad (22)$$

w którym c_w jest stężeniem środka powierzchniowo czynnego na granicy międzyfazowej w fazie rozpraszającej (wodnej), c_0 jest stężeniem środka powierzchniowo czynnego na granicy międzyfazowej w fazie rozproszonej (organicznej).

W ten sposób z pomiarów nadmiaru adsorpcyjnego można obliczyć wielkość adsorpcji środka powierzchniowo czynnego na granicy międzyfazowej z uwzględnieniem rodzaju fazy. Jeżeli $c_w \neq c_0$, powierzchniowa aktywność i praca adsorpcji będą różne dla różnych faz, pomimo tej samej wartości napięcia powierzchniowego. Zależności (20) i (21) zostały wyprowadzone dla nieskończone rozcieńczonych roztworów. Dlatego ich praktyczne wykorzystanie jest związane z ekstrapolacją do zerowego stężenia SPC. W ten sposób z zależności zmiany napięcia powierzchniowego na granicy rozdziału faz od stężenia środka powierzchniowo czynnego wyznacza się krytyczne stężenie tworzenia miceli SPC w danej fazie.

Podczas adsorpcji molekuł SPC na powierzchni międzyfazowej będzie zmieniać się energia oddziaływania z tą cząstką, która przeszła z jednej fazy do drugiej. Zmianę napięcia powierzchniowego w wyniku adsorpcji SPC można wyrazić następująco: $c \rightarrow 0$ i $\Delta \sigma \rightarrow 0$. W ten sposób praca adsorpcji molekuly SPC od strony fazy wodnej będzie równa [40,41,59]:

$$W_w = G_w^N - G_0^N \quad (23)$$

w którym $(G_w^N - G_0^N)$ jest różnicą energii adsorpcji części niepolarniej molekuly SPC w fazie wodnej i fazie organicznej. Jeżeli adsorpcja molekuł środka powierzchniowo czynnego będzie następować od strony fazy organicznej, pracę adsorpcji można wyrazić równaniem [44]:

$$W_0 = G_w^P - G_0^P \quad (24)$$

w którym $(G_w^P - G_0^P)$ jest różnicą energii adsorpcji części polarnej molekuly SPC przechodzącej z jednej fazy do drugiej.

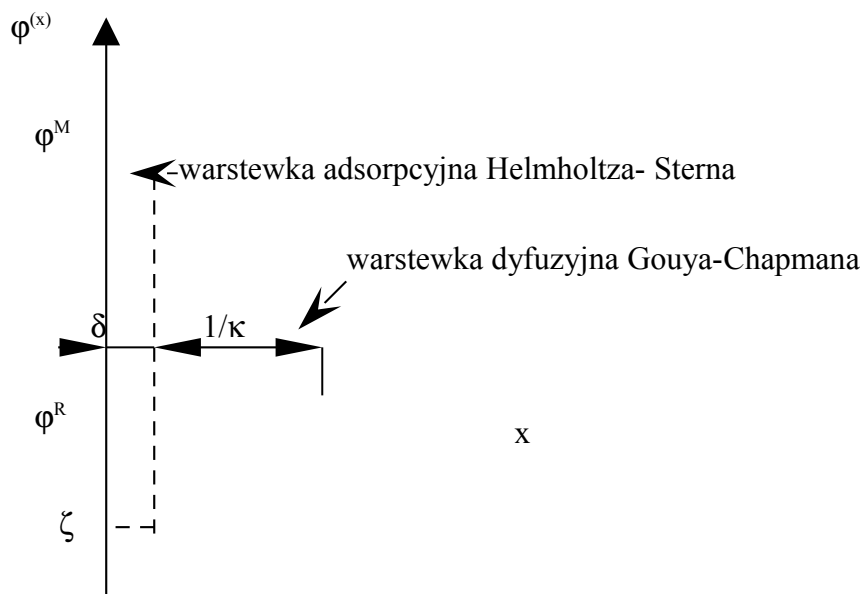
Proces adsorpcji przebiega w ten sposób, że część alifatyczna molekuly SPC przechodzi z fazy wodnej do organicznej, a grupa polarna pozostaje w fazie wodnej. Zmianę stanu energetycznego można ocenić na podstawie danych o rozpuszczalności węglowodorów w wodzie. Największej wartości pracy adsorpcji dla każdego SPC, niezależnie od jego typu i rodzaju polarnej grupy, będzie odpowiadać przejście całego łańcucha węglowodorowego z fazy wodnej do fazy organicznej. Proces emulgowania i właściwości emulsji zależą od napięcia powierzchniowego na granicy fazy powietrze-emulsja, a także na granicy międzyfazowej fazy rozproszonej i fazy rozpraszającej, tworzących układ heterogeniczny. Jedną z ważniejszych właściwości miceli cząstki dyspersji jest budowa podwójnej warstewki adsorpcyjnej utworzonej na jej powierzchni z środków powierzchniowo czynnych [5,44].

2.2.2. Budowa podwójnej warstwy elektrycznej

Powstanie podwójnej warstwy elektrycznej jest związane z adsorpcją jonów z fazy rozpraszającej na powierzchni cząstek fazy rozproszonej. W wyniku tego zjawiska na granicy rozdziału faz powstaje różnica potencjałów. W zależności od stosunku ich chemicznych potencjałów, jony te przechodzą z roztworu na powierzchnię cząstki lub z powierzchni cząstki do roztworu. W obydwu wypadkach powierzchnia cząstki przyjmuje ładunek nadmiarowy, który jest kompensowany jonami o znaku przeciwnym. Wówczas na powierzchni rozdziału faz pojawia się podwójna warstwa elektryczna, z których sposób pierwszy nazywa się adsorpcyjnym, a drugi dysocjacyjnym [55,70,83-85].

Pierwszy model budowy warstwy podwójnej przedstawił Helmholtz. Następnie ten model rozwinęli Gouy i Chapman. Helmholtz przyjął budowę podwójnej warstwy elektrycznej jak prostego kondensatora. Założył on, że na granicy faz metal/ roztwór elektrolitu tworzy się warstwa ładunków przyległa do metalu od strony roztworu. Natomiast Gouy i Chapman uwzględnili równowagę między porządkującym działaniem pola elektrycznego a przeciwdziałającym mu chaotycznym ruchem jonów. Przewidzieli oni, że zwrócona do roztworu część warstwy podwójnej ma strukturę rozmytą. Stern uwzględnił w swojej teorii selektywną adsorpcję jonów na granicy faz. Według niej w wyniku adsorpcji jonów tworzy się warstwa o grubości δ rzędu 1-2 średnic jonowych, silnie przylegająca do powierzchni fazowej. W tej warstwie, zwanej warstwą Helmholtza-Sterna, potencjał zmienia się wraz ze wzrostem odległości od granicy faz w przybliżeniu liniowo, od wartości ϕ^M jaką ma faza stała, do pewnej wartości ζ . Jeżeli adsorpcja jonów jest znaczna, wówczas w obrębie

warstwy Helmholtza-Sterna może dojść do zmiany znaku potencjału w stosunku do potencjału wnętrza roztworu, φ^R . Poza warstwą Helmholtza-Sterna rozciąga się rozmyta warstwa dyfuzyjna Gouya-Chapmana, w której potencjał jest funkcją wykładniczą odległości od granicy faz. W odległości $1/\kappa$ od warstwy Helmholtza –Sterna potencjał zmniejsza się do $1/e$ tej wartości, jaką miał w odległości δ od granicy faz. Potencjał ten nosi nazwę potencjału dzeta (ζ) lub potencjału elektrokinetycznego. Jego wartość ma zasadniczy wpływ na trwałość cząstek koloidalnych oraz w zjawiskach elektrokinetycznych [55,56].



Rys.5. Model Sterna budowy podwójnej warstwy elektrycznej przedstawiający zmianę potencjału od grubości warstwy i odległości od granicy faz. Objasnienia: φ^M jest potencjałem powierzchniowym, ζ jest potencjałem elektrokinetyczny, δ jest grubością warstwy adsorpcyjnej, $1/\kappa$ jest grubością warstwy dyfuzyjnej.

W układzie dyspersyjnym cząstki fazy dyspersyjnej mają określony kształt i strukturę. Pojawienie się ładunku elektrycznego przy powierzchni rozdziału faz jest spowodowane adsorpcją środka powierzchniowo czynnego na powierzchniach cząstek dyspersji. W odniesieniu do układów dyspersyjnych przyjmuje się budowę warstwy podwójnej zaproponowaną przez Sterna. Warstwa ta składa się z dwóch części. Pierwsza, to warstwa adsorpcyjna, nazywana warstwą Helmholtza-Sterna i ma grubość rzędu rozmiarów jonów. Potencjał w tej warstwie zmienia się liniowo wraz z odległością od granicy faz i na granicy warstwy osiąga wartość ζ . Nosi on nazwę potencjału elektrokinetycznego. Natomiast druga część podwójnej warstwy elektrycznej, dzięki ruchom cieplnym, jest warstwą rozmytą

na pewną odległość w głąb roztworu. Nazywa się ją warstwą dyfuzyjną lub warstwą rozmytą. Zmiana potencjału w tej warstwie jest nieliniowa [86,87].

Grubość warstwy dyfuzyjnej i wielkość elektrokinetycznego potencjału zależy od stężenia i rodzaju jonów w środowisku dyspersyjnym. Z teorii Debye'a – Hückla wynika, wynika że jest ona równa [55,56,83] :

$$l_D = \frac{1}{\kappa} = \left(\frac{e^2 N_0}{\epsilon \epsilon_0 kT} \sum_i c_i z_i^2 \right)^{-1/2} \quad (25)$$

w którym l_D jest grubością warstwy dyfuzyjnej, c_i jest stężeniem elektrolitu, z jest wartościowością jonu, e jest ładunkiem elementarnym, N_0 jest liczbą Avogadra, k jest stałą Boltzmanna, ϵ jest stałą dielektryczną środowiska dyspersyjnego i ϵ_0 jest stałą dielektryczną próżni, T jest temperaturą bezwzględną.

Z przedstawionej zależności wynika, że ze zwiększeniem stężenia elektrolitu, a szczególnie wartościowości jonu promień tzw. atmosfery jonowej ($1/\kappa$) powinien się zmniejszyć. Polega to między innymi na tym, że w roztworze zmienia się stosunek między wpływem elektrostatycznego przyciągania i dyfuzji określającej rozmieszczenie jonów w warstwie dyfuzyjnej [55-57].

2.2.3. Oddziaływania międzycząsteczkowe w warstwie adsorpcyjnej

Oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w warstwie adsorpcyjnej zależą od wielkości sił przyciągania lub odpychania. Molekuły wszystkich związków wykonują chaotyczne ruchy cieplne. W miarę jak następuje zbliżanie molekuł zaczynają się pojawiać między nimi siły odpychania. W określonej odległości między molekułami, siły odpychania i przyciągania wzajemnie się równoważą osiągając minimum energii potencjalnej. Siły międzycząsteczkowego przyciągania nazywa się siłami Van der Waalsa i są one o wiele słabsze od sił walencyjnych, uwarunkowanych oddziaływaniem jonów. W zależności od wielkości oddziaływania międzycząsteczkowego w warstwie adsorpcyjnej występują trzy rodzaje sił: orientacyjne, indukcyjne i dyspersyjne. Do tego rodzaju oddziaływania można również zaliczyć wiązanie wodorowe. Oddziaływanie orientacyjne występuje między wszystkimi polarnymi molekułami, niezależnie od stopnia polarności i wielkości momentu dipolowego. Energia oddziaływania orientacyjnego wyraża się równaniem [56]:

$$E_{or} = - \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{kT} \left(\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} \right)^2 \quad (26)$$

w którym μ_1 i μ_2 są to momenty dipolowe molekuł, r jest to odległość między nimi, T jest temperaturą absolutną [K], k jest stałą Boltzmann.

Oddziaływanie indukcyjne przejawia się między molekułami, w których występują indukowane dipole. Takie dipole mogą pojawiać się w molekułach niepolarnych w wyniku ich polaryzacji pod działaniem polarnych molekuł lub jonów. Oddziaływanie indukcyjne jest podobne do orientacyjnego i ma charakter elektrostatyczny ale nie zależy od temperatury, a zależy od zdolności molekuł do polaryzacji nazywanej polaryzowalnością. Tego typu oddziaływanie można przedstawić za pomocą równania [77]:

$$E_{\text{ind}} = - (2\alpha \mu^2 / r^6) \quad (27)$$

w którym α jest polaryzowalnością.

Oddziaływanie dyspersyjne występuje między tymczasowymi dipolami pojawiającymi się w atomach i cząsteczkach podczas ruchu elektronów na orbitach. Jest ono zależne od właściwości każdej cząstki, a szczególnie od jej polaryzowalności i od temperatury. Energię oddziaływania dyspersyjnego można ogólnie przedstawić za pomocą równania [56,88-90]:

$$E_{\text{dys}} = - \left(\frac{3}{4} \right) \left(\frac{\alpha^2 \cdot I_0}{r^6} \right) \quad (28)$$

w którym α jest polaryzowalnością, I_0 jest wielkością proporcjonalną do potencjału jonizacji danego atomu.

Energia wiązania wodorowego jest szczególnym rodzajem oddziaływania międzycząsteczkowego i zależy od właściwości atomu wodoru. Pojawia się w tych wypadkach, kiedy atom wodoru oddaje swój elektron do drugiego atomu, z którym jest on związany. Przyjmuje przy tym ładunek dodatni. Takie zjawisko obserwuje się wówczas, gdy atom wodoru jest związany z podstawnikiem elektroujemnym. W tym stanie wodór może tworzyć dodatkowe wiązanie z elektroujemnym atomem sąsiedniej cząsteczki, dzięki czemu molekuly łączą się tworząc dimery, trimery itd. o budowie liniowej lub cyklicznej [55,56,40].

2.2.4. Nakładanie się oddziaływań – teoria DLOV

Nakładanie się oddziaływań odpychających i dyspersyjnych między cząstkami odgrywa główną rolę podczas otrzymywania i rozpadu układów dyspersyjnych. Teorię trwałości układów dyspersyjnych opracowali Derjaguin, Landau, Overbeek i Verwey, którą

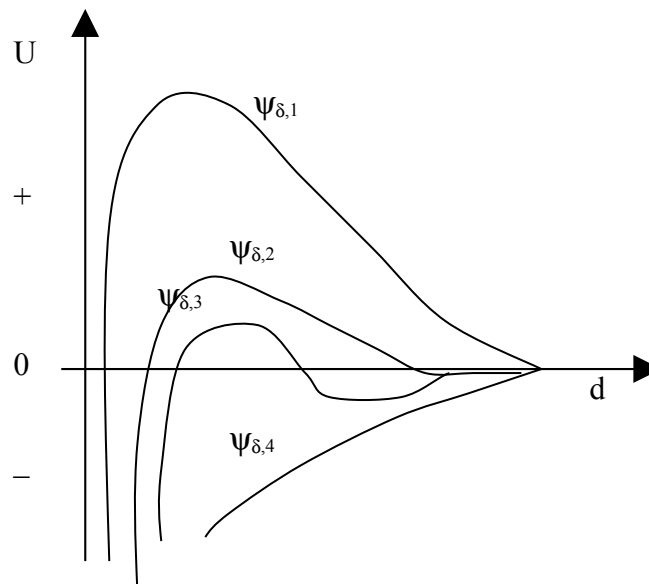
nazwano teorią DLVO. Teoria ta zakłada, że całkowita energia układu jest sumą energii elektrostatycznej i energii dyspersyjnej $U = U_e + U_d$ wówczas otrzymuje się równanie [91,92]:

$$U = \frac{8k^2T^2\varepsilon_0\varepsilon a}{e^2z^2} \exp(-\kappa d) \left[\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(2kT\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) + 1} \right]^2 - \frac{Ha}{12d} \quad (29)$$

w którym H jest stałą Hamakera, a jest promieniem cząstki, d jest odległością między cząstkami.

Z równania wynika, że energia elektrostatyczna maleje wykładniczo wraz z odległością.

Na małych i dużych odległościach występuje przyciąganie. W średniej odległości cząstek występuje bariera energetyczna, która hamuje zlepianie się cząstek, czyli flokulację. Gdy energia cieplna cząstek jest większa od bariery energetycznej, wówczas każde zderzenie cząstek prowadzi do koagulacji. Wysokość bariery energetycznej zależy od wartości potencjału ψ_δ , który z kolei zależy od adsorpcji jonów potencjałotwórczych, jonowych środków powierzchniowo czynnych i stężenia elektrolitu [91-93].



Rys. 6. Zależność sumarycznej zmiany energii oddziaływania cząsteczek kulistych o różnych wartościach potencjału ψ_δ od odległości między nimi.

Wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu obniża się bariera energetyczna i przy dostatecznym jej obniżeniu rozpoczyna się proces flokulacji. Stężenie elektrolitu przy

którym następuje flokulacja nazywa się krytycznym stężeniem flokulacji c_F , które przedstawia wyrażenie w postaci [91-93]:

$$c_F = \frac{3,39 \cdot 10^3 \cdot k^5 T^5 \varepsilon_0^3 \varepsilon^3}{4\pi \cdot e^6 z^6 H^2} \left[\frac{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_\delta}{2kT}\right) + 1} \right]^2 \quad (30)$$

Wyznaczona doświadczalnie wartość c_F umożliwia wyliczenie z tego równania stałej Hamakera H.

Trwałość układów dyspersyjnych zależy od wielkości sił dyspersyjnych. Zmiana trwałości poprzez zmianę sił dyspersyjnych polega na otoczeniu cząstek warstwą adsorpcyjną. Jeżeli warstwa adsorpcyjna składa się z środka powierzchniowo czynnego, wówczas ze względu na małą jej grubość oddziaływanie dyspersyjne może wystąpić tylko przy małych odległościach. Adsorpcji SPC towarzyszy także zmiana oddziaływania elektrostatycznego. W wyniku adsorpcji jonowych środków powierzchniowo czynnych ulega zmianie potencjał rozmytej podwójnej warstwy elektrycznej oraz następuje odsunięcie jej płaszczyzny od granicy faz. Wówczas zwiększa się potencjał cząstek i zwiększa się trwałość układu dyspersyjnego. Natomiast jednocząsteczkowe warstwy adsorpcyjne zwiększają oddziaływania dyspersyjne, a tym samym zmniejszają trwałość [55,94,95].

2.2.5. Stabilizacja steryczna cząstek dyspersji za pomocą makrocząsteczek

Oprócz oddziaływań dyspersyjnych istnieje oddziaływanie, które występuje w przypadku bezpośredniego zetknięcia się warstw adsorpcyjnych dwóch cząstek. Jest to oddziaływanie zwane przeszkodą przestrzenną. W przypadku warstw adsorpcyjnych środków powierzchniowo czynnych możliwe są cztery przyczyny powstawania przeszkody przestrzennej przy zbliżaniu cząstek. W wyniku zbliżania się do siebie cząstek spowodowanym oddziaływaniem dyspersyjnym, może wystąpić siła odpychania równoważąca siły przyciągania, gdy: warstwy adsorpcyjne przenikają się wzajemnie. W wypadku wypierania cząsteczek z granicy faz mierzy się efekty nakładania się energii przyciągania i energii desorpcji substancji powierzchniowo czynnej. Gdy energia przyciągania jest większa od energii desorpcji układ dyspersyjny jest nietrwały. Przy zbliżaniu się dwóch cząsteczek następuje przenikanie się warstw adsorpcyjnych i wzrost stężenia segmentów. Przy silniejszym przenikaniu następuje zagęszczenie cząsteczek. Przy odkształceniu zwojów i łańcuchów makrocząsteczki w warstwie adsorpcyjnej, występuje

odpychanie, które można obliczyć dla cząstek kulistych opierając się na teorii zderzeń sprężystych Hertza. Energię odpychania można wyznaczyć na podstawie wzoru [4,95-100]:

$$V_{zd} = \frac{E}{1,325} \left(\delta - \frac{d}{2} \right)^{5/2} (a + \delta)^{1/2} \quad (31)$$

w którym E oznacza sprężystość warstwy adsorpcyjnej, δ jest grubością warstwy adsorpcyjnej, d jest minimalną odległością między kulistymi cząstkami, a jest promieniem kulistej cząstki.

W teorii Hesselincka odpychanie przestrzenne jest wynikiem nakładania się efektu osmotycznego i efektu upakowania, przy czym należy uwzględnić rozkład wielkości zwojów i swobodnych końców cząsteczek. Wówczas energia odpychania przy sprężystym zderzeniu przyjmuje postać:

$$V_{zd} = 2\nu kTV(i, d) + 2 \left(\frac{2\pi}{9} \right)^{3/2} \nu^2 kT (\alpha^2 - 1) \langle r^2 \rangle M(i, d) \quad (32)$$

w którym ν oznacza liczbę zwojów lub swobodnych końców cząsteczek, $V(i, d)$ jest przyrostem energii swobodnej na średni zwój w jednostkach kT, i jest średnią liczbą segmentów na zwój, α jest parametrem opisującym oddziaływanie z rozpuszczalnikiem, $M(i, d)$ jest osmotyczną funkcją odpychania w jednostkach kT, r jest średnią długością zwoju [4,101-105].

Jednym z istotnych zagadnień teoretycznych jest rozpatrzenie konformacji makrocząsteczki polimeru w jądrze miceli cząstki emulsji, a także jej oddziaływania z łańcuchem lipofilowym SPC. Łańcuchy polimerowe wykonują dwa rodzaje ruchów cieplnych. Jeden odpowiada ruchowi całych cząsteczek, a drugi ruchowi oddzielnych segmentów łańcucha. Ten drugi rodzaj ruchu jest określony przez giętkość makrocząsteczki i jest związany z pokonaniem bariery potencjałowej. U większości polimerów jest ona nieduża i może być pokonana przez energię ruchów cieplnych. Natomiast rzeczywista entropia skłębionych makrocząsteczek zgodnie z równaniem Boltzmanna wynosi [4,55,56]:

$$S = k \cdot \ln \omega \quad (33)$$

w którym k jest stałą Boltzmanna, ω jest prawdopodobieństwem termodynamicznym w tym wypadku jest to liczba konformacji łańcucha makrocząsteczki.

Entropia makrocząsteczek jest więc określona przez liczbę możliwych konformacji łańcucha polimeru i dlatego nazywa się entropią konformacyjną. Szczególne znaczenie ma ona we wszystkich procesach przebiegających ze zmniejszeniem energii swobodnej układu ($\Delta F < 0$) [106-110]:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (34)$$

Gdy zmiana entalpii (ΔU) jest ujemna, następuje zmniejszenie energii swobodnej układu np. wydzielanie ciepła w wypadku rozpuszczania polarnych polimerów w polarnych rozpuszczalnikach. Zwiększenie entropii rozpuszczalnika opisuje zależność [111-113]:

$$\Delta S = \Delta S_{id} + \Delta S_{konf} \quad (35)$$

w której ΔS_{id} jest entropią idealną lub entropią mieszania, ΔS_{konf} jest entropią konformacyjną. Gdy $\Delta S_{id} > 0$ następuje równomierne rozmieszczenie łańcuchów polimeru w roztworze i zwiększenie entropii układu. Wartość ΔS_{id} jest jednak nieduża, ponieważ podczas rozpuszczania polimeru liczba jego makrocząsteczek w porównaniu z liczbą cząsteczek małowcząsteczkowego rozpuszczalnika jest bardzo mała. Zasadnicze znaczenie ma więc zwiększenie entropii konformacyjnej określonej przez równanie Boltzmann'a [114,115].

W wypadku roztworów polimerów niepolarnych giętkość i liczba konformacji makrocząsteczek decydują o zwiększeniu entropii konformacyjnej i spełnieniu warunku $\Delta F < 0$. Fizyczna adsorpcja środków powierzchniowo czynnych na granicy międzyfazowej jest realizowana przez siły oddziaływania pomiędzy cząsteczkami lub atomami w różnych fazach. W ogólnym wypadku ich wartość można obliczyć na podstawie wyrażenia na potencjał Lennarda- Jonesa [55,56]:

$$U = -\frac{C}{a^6} + \frac{B}{a^{12}} \quad (36)$$

w którym a jest odległością między cząsteczkami lub atomami, wyraz pierwszy zależności odnosi się do energii przyciągania chmur elektronowych, wyraz drugi do energii odpychania chmur elektronowych.

Siły elektrostatyczne występujące między dipolami stałymi i indukowanymi charakteryzują dwa parametry. Pierwszym jest stały moment dipolowy cząsteczki, drugim jej polaryzowalność, która wyraża zdolność orbitali elektronowych do deformacji pod wpływem sił pola elektrostatycznego.

Podstawowym parametrem sił dyspersyjnych jest częstotliwość drgań atomowych przedstawiona wyrażeniem [82]:

$$I = h \cdot \nu_0 \quad (37)$$

w którym I jest potencjałem jonizacji, h jest stałą Plancka, ν_0 jest częstotliwością drgań atomowych.

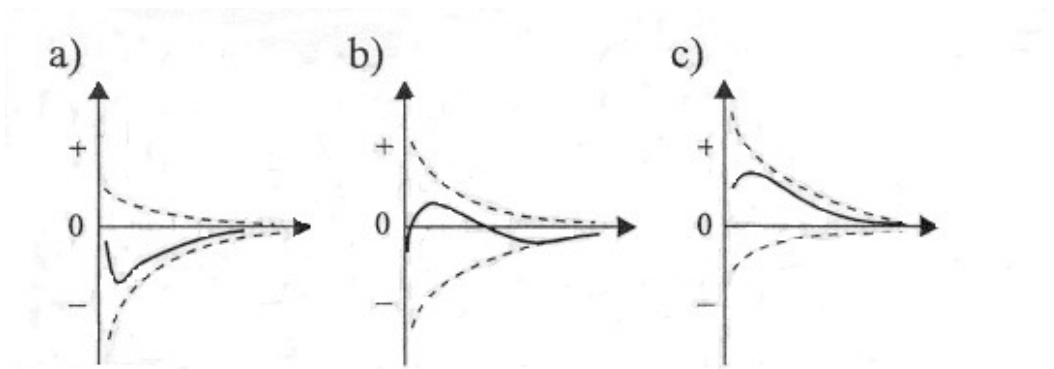
2.2.6. Oddziaływania między obojętnymi oraz elektrycznie naładowanymi cząstkami makroskopowymi

Struktura i właściwości makroukładów są skomplikowaną funkcją oddziaływań międzycząsteczkowych. Rozważając energię oddziaływania między cząstkami lub powierzchniami makroskopowymi, należy sumować wszystkie potencjały oddziaływania par oraz dodatkowo uwzględnić wymiar cząstek i kształt ich powierzchni. Energia oddziaływania między cząstkami może być znacznie większa niż kT nawet przy odległościach przewyższających 100nm. Ponadto energia oddziaływania w tym przypadku maleje znacznie wolniej wraz z odległością. W rezultacie oddziaływania między makroskopowymi cząstkami i powierzchniami są znacznie większego zasięgu niż ma to miejsce w przypadku oddziaływań między cząsteczkami [116,117].

Rozważając siły oddziaływania między cząsteczkami wyróżniamy siły krótkiego i dalekiego zasięgu. Przez oddziaływanie krótkiego zasięgu należy rozumieć oddziaływanie między cząsteczkami oddalonymi od siebie < 1 nm. Natomiast siły dalekiego zasięgu występują przy odległościach do 100 nm, a niekiedy i większych [91,92].

Oddziaływanie między cząsteczkami makroskopowymi prowadzi do koalescencji lub flokulacji. Procesowi koalescencji towarzyszy zmniejszenie powierzchni i entalpii swobodnej. Flokulacja jest procesem, w którym małe cząstki tworzą asocjaty, zachowując jednocześnie swoją indywidualność. Nie dotykają się bezpośrednio, gdyż są oddzielone od siebie cząsteczkami rozpuszczalnika. Powstaje wówczas tzw. asocjat zewnątrzferowy. Cząstki w asocjacie, zwanym flokulatem tracą swoje indywidualne właściwości kinetyczne, a flokulat porusza się jako całość. W procesie flokulacji, w przeciwieństwie do koalescencji, nie zachodzi zmniejszenie powierzchni. Cząstki flokulata łatwo oddzielić od siebie poprzez mieszanie i dodatek odpowiednich substancji. Flokulacja jest procesem odwracalnym. Procesy koalescencji i flokulacji są związane ze stabilnością układów koloidalnych. Aby układ dyspersyjny był stabilny, siły odpychające muszą być większe od sił przyciągania między cząstkami.

Okazuje się, że wypadkowa energii oddziaływań między parami w układzie, której wartość otrzymujemy przez sumowanie, jest proporcjonalna do promienia cząstki i maleje znacznie wolniej wraz z odległością, niż w przypadku oddziaływania izolowanej pary cząsteczek. W zależności od wielkości oddziaływań przyciągających i odpychających uzyskujemy różne krzywe energii potencjalnej.



Rys.7. Zależność energii potencjalnej oddziaływania między cząstkami koloidalnymi. Objaśnienia: a) silne przyciąganie i słabe odpychanie (koagulacja), b) przyciąganie i odpychanie porównywalne (flokulacja), c) silne odpychanie i słabe przyciąganie (trwała dyspersja).

W przypadku oddziaływań między cząsteczkami a cząsteczkami będącymi zbiorem cząsteczek, wartości energii na krzywej energii potencjalnej wykazują charakterystyczne minimum energii (rys.7a). Jeżeli siły przyciągania między cząstkami przewyższają siły odpychania, to wypadkowa krzywa energii potencjalnej wykazuje głębokie minimum odpowiadające stanowi nieodwracalnej asocjacji. Taka zależność energii potencjalnej jest charakterystyczna dla niestabilnego układu dyspersyjnego (rys.7a). Jeżeli natomiast siły odpychania między cząstkami są większe niż siły przyciągania, to układ dyspersyjny wykazuje dużą trwałość, a na krzywej energii potencjalnej występuje maksimum, które jest barierą energetyczną zapobiegającą asocjacji. Zbyt wysoka bariera energetyczna powoduje, że cząstki się odpychają i występują w stanie dyspergowanym, mimo że stanem równowagi termodynamicznej jest stan asocjacji (rys.7c). Jest to stan metastabilny cząstek utrzymujący się dzięki dostatecznie wysokiej barierze energetycznej. Potencjał oddziaływań przedstawiony na (rys.7c), charakteryzuje stabilność układów dyspersyjnych. Między tymi skrajnymi przypadkami może wystąpić stan pośredni, w którym przyciąganie i odpychanie jest porównywalne (rys.7b). Na krzywej energii potencjalnej występują obszary przyciągania i odpychania. W przypadku większych odległości między cząstkami występuje płaskie minimum odpowiadające flokulacji, natomiast w przypadku mniejszych pojawia się maksimum, po którym następuje głębokie minimum odpowiadające koagulacji. W minimum, będącym wynikiem flokulacji, układ dyspersyjny zyskuje stabilność kinetyczną, lecz nie termodynamiczną. Energia oddziaływań charakteryzuje stabilność układów dyspersyjnych.

Bardzo ważną rolę w oddziaływaniu między cząstkami i powierzchniami odgrywają siły dyspersyjne Londona. W celu scharakteryzowania wielkości oddziaływania między

cząstkami Hamaker wprowadził wielkość H zwaną stałą Hamakera, która zależy m.in. od kształtu cząstek, właściwości ośrodka dyspersyjnego i polaryzowalności atomów powierzchniowych cząstki. Przykładowo stałą Hamakera można wyliczyć z napięcia powierzchniowego σ i minimalnej grubości cieczy d , przy której następuje jej rozerwanie. Napięcie powierzchniowe wg Frenkela jest powiązane ze stałą Hamakera zależnością [118-121]:

$$H = 24 \pi \sigma d^2 \quad (38)$$

Dla substancji, w których występują inne oddziaływania poza dyspersyjnymi stosuje się wzór przybliżony w postaci:

$$H = \frac{4\pi}{1,2} \sigma z_0^2 \quad (39)$$

w którym z_0 oznacza odległość między atomami w fazie objętościowej.

2.3. Procesy niszczenia układów dyspersyjnych

Spośród licznych procesów destabilizacji układów emulsyjnych i dyspersyjnych do najważniejszych należą zjawiska śmietankowania, sedymentacji, flokulacji, inwersji fazowej, koalescencji oraz dojrzewania. Jednym z najważniejszych zjawisk zachodzących w czasie przechowywania emulsji jest rozkład zwany demulsyfikacją. Niekiedy zjawisku temu towarzyszy kremowanie oraz inwersja emulsji. Mechanizm każdego z tych procesów jest różny i przebiega w nieco innych warunkach, różniąc się od siebie istotą, chociaż niekiedy pomiędzy nimi mogą występować pewne współzależności [51].

Zjawisko śmietankowania zachodzi w emulsjach w których faza rozproszona ma dużo mniejszy ciężar właściwy niż faza ciągła. Wówczas następuje zbieranie się lżejszych kropelek w górnej części naczynia. Tego zjawiska nie należy utożsamiać ze zjawiskiem rozbicia emulsji. Rozbicie emulsji jest nieodwracalne i pociąga za sobą całkowite rozdzielenie na fazy składowe. W przypadku śmietankowania mamy do czynienia ze zmianą odwracalną, przy czym kropelki tłuszczu w śmietanie znajdują się w stanie doskonałego zemulgowania. Przez łagodne skłócenie obu warstw możemy przywrócić pierwotny stan zemulgowania [93,122].

Zgodnie z równaniem Stokesa szybkość procesu śmietankowania emulsji jest wprost proporcjonalna do drugiej potęgi promienia, co wskazuje, że względnie mała zmiana

wielkości cząstki może wywołać dużą zmianę w szybkości śmietankowania. Szybkość procesu śmietankowania emulsji przedstawia się równaniem [93,122,123]:

$$u = \frac{2gr^2(d_1 - d_2)}{9\eta_2} \quad (40)$$

w którym u jest szybkością sedymentacji, g jest przyspieszeniem ziemskim, r jest średnicą kropli, d_1 jest gęstością cząstki sferycznej, d_2 jest gęstością cieczy, η_2 jest lepkością cieczy.

Czynnikami wpływającymi na zwiększenie intensywności procesu śmietankowania emulsji są elektrolity, a ich efektywność działania zależy między innymi od ładunków kationów. Zjawisko śmietankowania w emulsjach jest bardzo niepożądane. Z tego względu emulsje przygotowuje się w taki sposób, aby nie ulegały śmietankowaniu nawet po dłuższym okresie czasu. Osiąga się to przez rozdrobnienie emulsji do wymiarów zbliżonych do wymiarów koloidowych, zwiększenie lepkości ośrodka dyspersyjnego i zwiększenie gęstości fazy olejowej przez dodatek halogenowęglowodorów. Stężone emulsje olejowe nie przejawiają tendencji do śmietankowania ze względu na ich dużą lepkość. [5,67,122]

Sedymentacja jest procesem, któremu ulegają wszystkie emulsje i dyspersje, gdyż stanowi przejaw rozdzielania się składników emulsji w polu grawitacyjnym. Zjawisko to zachodzi wówczas, gdy pojedyncze kropelki emulsji lub dyspersji zbierają się na dnie naczynia lub na powierzchni, tworząc oddzielną warstwę. Zjawisko sedymentacji można ograniczyć przez odpowiednią zmianę gęstości jednej lub obu faz użytych do ich sporządzenia, zmianę rozmiarów cząstek, zmianę ładunku oraz zwiększenie lepkości fazy rozpraszającej poprzez zastosowanie odpowiednich zagęszczaczy [86,87].

Proces koagulacji polega na agregacji fazy zdyspergowanej układu dyspersyjnego i przebiega w dwóch etapach. W pierwszym etapie zachodzi flokulacja, która polega na łączeniu się cząstek z utworzeniem agregatów, nie tracących przy tym swojego indywidualnego charakteru. Zjawiska flokulacji cząstek można uniknąć przez zwiększenie stężenia stosowanego środka powierzchniowo czynnego [68].

Inwersja faz występuje wtedy, gdy typ emulsji zmienia się z O/W na W/O lub odwrotnie. Do głównych czynników powodujących inwersję faz emulsji należą: zbyt wysokie stężenie fazy rozproszonej emulsji, zbyt mała ilość stosowanego środka powierzchniowo czynnego, nieodpowiedni jego rodzaj oraz stosunkowo duże zmiany temperatury [68]. Zgodnie z sugestią Schumana i Cockbaina [72] rozproszone cząstki emulsji przyciągają się do siebie, gdy wzrasta stężenie fazy rozproszonej emulsji. W efekcie końcowym łączą się ze sobą, tworząc w ten sposób nową fazę ciągłą, podczas gdy dotychczasowa faza rozpraszająca tworzy nową fazę zdyspergowaną. Powstająca w ten

sposób emulsja jest emulsją typu odwrotnego. Jedną z przyczyn występowania zjawiska inwersji faz w emulsji jest przekroczenie krytycznego stężenia fazy rozproszonej. Według Ostwalda [122] krytyczny stosunek objętości fazy ciągłej do rozproszonej powinien wynosić 26:74. Zjawisko inwersji faz emulsji najlepiej można zbadać wykonując pomiary zmiany lepkości [57,67].

Drugim etapem procesu koagulacji cząstek emulsji lub dyspersji jest koalescencja. Przebiega ona wówczas, gdy w emulsji lub dyspersji jest niewystarczająca ilość środka powierzchniowo czynnego. Dzięki ruchom Browna co pewien czas dochodzi do bezpośredniego zderzenia się cząstek, co powoduje, że łączą się one w większe asocjaty. Koalescencja jest procesem nieodwracalnym i prowadzi do obniżenia liczby cząstek fazy rozproszonej, a w konsekwencji do rozdziału na fazy wszystkich składników. Proces koalescencji w emulsjach można ograniczyć przez bardziej staranny dobór środka powierzchniowo czynnego powodując zwiększenie wzajemnego odpychania się cząstek [5,67,124].

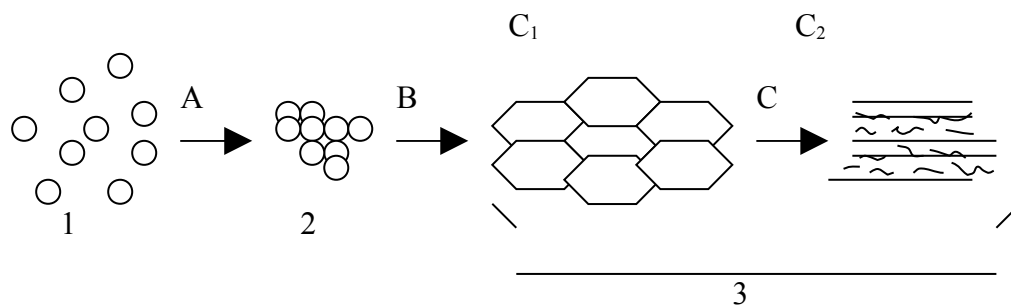
2.4. Mechanizm tworzenia błon z wodnych układów dyspersyjnych

Mechanizm tworzenia błony z wodnej dyspersji jest skomplikowanym procesem obejmującym zarówno usunięcie wody, jednoczesne lepkoelastyczne płynięcie i koalescencję cząstek polimeru. Formowanie błony przebiega w trzech etapach. W etapie pierwszym tworzy się błona żelowa z zlepionych cząstek polimeru. W etapie drugim następuje zagęszczanie żelowej błony przez dalsze odparowywanie wody i deformacja kształtu kulistego cząstek w gęsto ułożone wielościiany. W etapie trzecim przebiega koalescencja cząstek i likwidacja międzyfazowych granic z utworzeniem monolitycznej błony. Ten etap decyduje o rozmieszczeniu środków powierzchniowo czynnych i koalescencji cząstek, a także określa strukturę i właściwości błony. Rodzaj podłoża okazuje istotny wpływ na właściwości błon niezależnie od warunków ich utwardzania [5,36-38,53].

Budowę błony można rozpatrywać jako strukturę trójwarstwową: warstwę górną kontaktującą się z powietrzem, warstwę środkową i warstwę dolną adhezyjnie związaną z podłożem. Na przebieg procesu tworzenia błony istotny wpływ mają warunki jej formowania. Różnice w budowie warstw błony wynikają z mechanizmu jej tworzenia. Warstwa górna składa się głównie z środka powierzchniowo czynnego, który jest wypierany

z objętości w wyniku odparowywania środowiska dyspersyjnego. Warstwa dolna jest zbudowana z elementów zorientowanych polimeru związanych z podłożem [126].

Istnieją różne teorie wyjaśniające proces tworzenia błon z wodnych dyspersji polimerów. Jest to bardzo złożony proces fizyczny i fizykochemiczny oparty na zjawiskach koagulacji, solubilizacji, odparowania i zateżania, synerезy itp. Ogólnie mechanizm tworzenia błony z wodorozcieńczalnych układów dyspersyjnych przedstawiono na rysunku 8 [126].



Rys.8. Schematyczne przedstawienie mechanizmu powstawania błony z wodnej dyspersji polimerowej w wyniku odparowania wody. Objasnienia: 1- dyspersja wyjściowa, 2- żel przejściowy, 3- monolityczna błona, A – zateżanie, B- synerезa, C – procesy autoadhezyjne (likwidacja granic fazowych).

Etap pierwszy tworzenia błony wiąże się z usunięciem podstawowej części wody i kończy się wytworzeniem żelu przejściowego. Jego ilość zależy od stabilności wodnej dyspersji i zmniejsza się w miarę wzrostu jego stabilności. Dyspersje o małej stabilności zawierają od 30 do 45% objętościowego żelu przejściowego i nie są stosowane jako układy błonotwórcze. W dyspersjach stabilnych jego ilość wynosi od 5 do 7% obj. [127]. Etap drugi polega na synerезie czyli zagęszczaniu cząstek żelu przejściowego. Etap ten może przebiegać bez odparowania wody tylko przez samoczynne uporządkowanie cząstek i częściową deformację makrołańcuchów. Jednak pod wpływem wymuszonego odparowania wody, synerезa żelu przejściowego przebiega z większą szybkością i kończy się praktycznie całkowitym usunięciem wody z błony i deformacją cząstek polimeru [128]. Podstawą przebiegu etapu trzeciego są procesy autoadhezyjne polegające na likwidacji fizycznych granic między cząstkami polimeru w wyniku segmentalnej dyfuzji makrocząsteczek. Jest to całkowicie możliwe tylko w wypadku, kiedy polimer jest w stanie wysokoelastycznym. Na tym etapie przebiegają inne procesy wpływające na właściwości błony, jak np. rozpuszczalność w polimerze emulgatorów znajdujących się w wodnej fazie dyspersji. Mogą one wpływać na hydrofilowość powłok i nie pozwalają kończyć procesów likwidacji granic

międzyfazowych [126,129]. Całkowite utwardzenie błony jest związane z przebiegiem procesów zmieniających jej mikrostrukturę. Z analizy procesu deformacji monodispersyjnych cząstek sferycznych wynika, że ciśnienie międzycząsteczkowe zależy od promienia cząstki i zmniejsza się wraz ze zwiększeniem stopnia deformacji. Utworzenie błony o strukturze C_1 (rys.8) przy gęstym upakowaniu cząstek wymaga deformacji w każdym punkcie kontaktu równym 0,0905 r. Ostateczne kryterium tworzenia błon z dyspersji liofobowych wynosi [126]:

$$E_s^0 \leq P = K\gamma/r \quad (41)$$

w którym E_s^0 jest modułem ściskania cząstek polimeru, P jest składową ciśnienia międzycząsteczkowego, γ jest napięciem międzyfazowym, r jest promieniem cząstki, K jest współczynnikiem zależnym od gęstości kontaktów międzycząsteczkowych w żelu przejściowym.

Wielkość napięcia międzyfazowego nie można zmierzyć bezpośrednio lecz pośrednio. Wartość parametru K można określić doświadczalnie z zależności [130,131]:

$$K = 4/[m(3-m)] \quad (42)$$

w którym $m = 0,0765/(0,122 + c_v)$, c_v jest objętościową zawartością fazy polimerowej w żelu przejściowym.

Gdy $c_v \rightarrow 0$ wielkość m wzrasta do 0,63. Z kolei odwrotnie, gdy wzrasta stabilność dyspersji to $c_v \geq 0,74$ $m = 0,0905$ i $K=15,3$.

W procesie schnięcia dyspersji i tworzenia błony zmniejsza się K . Właściwości deformacyjne fazy polimerowej oraz napięcie powierzchniowe zależą głównie od temperatury. Teoretycznie, dla danej dyspersji powinna istnieć temperatura, powyżej której tworzy się monolityczna błona. Taka temperatura nazywa się minimalną temperaturą tworzenia błony w skrócie MTTB. Wielkość MTTB jest jedną z głównych charakterystyk określających zdolność dyspersji do tworzenia błony. W technice do obniżenia MTTB wykorzystuje się sposoby o zbliżonym działaniu fizycznym. Jest to plastyfikacja fazy polimerowej przez wprowadzenie plastyfikatorów i dodatków koalescencyjnych, mieszanie różnych lateksów oraz tzw. liofilizacja objętościowa [126].

Według innej teorii, którą przedstawił Dillon i współpracownicy [132], podstawowym źródłem energii powodującym zmniejszenie powierzchni cząstek podczas schnięcia powłoki są siły napięcia powierzchniowego [133]. Zależność tę opisuje równanie Frenkela [134]:

$$\beta^2 = 3\gamma t / 2\pi\eta r \quad (43)$$

w którym β jest połową kąta koalescencji, γ jest napięciem powierzchniowym na granicy faz ciało stałe/ośrodek rozpraszający, η jest lepkością cząstek zdyspergowanego polimeru lub żywicy, t jest czasem, r jest promieniem cząstki.

Zgodnie z powyższym równaniem kąt koalescencji i ciśnienie oddziałujące na cząstki zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do lepkości dyspersji i promienia cząstek polimeru w dyspersji. Wielkość cząstek substancji powłokotwórczej odgrywa zasadniczą rolę w powstawaniu i spójności błony polimerowej. Im są mniejsze cząstki polimeru, tym większa jest ich zdolność do koalescencji [5].

Przedstawiona teoria została poddana krytyce przez Vojuckiego i Shtarha [135], którzy twierdzą, że proces tworzenia błony przebiega w czterech etapach. Ostatni etap prowadzi do uformowania błony w wyniku powolnego rozpuszczania środka powierzchniowo czynnego w polimerze lub częściowego jego wydzielenia na powierzchni błony. Wprowadzają oni określenie autoadhezja cząstek lateksu opisujące pełne wzajemne przenikanie makrołańcuchów z utworzeniem segmentów polimerowych [135].

Próbie teoretycznego opisu mechanizmu tworzenia błony z układów dyspersyjnych przedstawił również Brown [136]. Według niego tworzenie błony polega na orientacji i porządkowaniu makrołańcuchów polimeru podczas odparowania fazy wodnej. W tej sytuacji podstawową siłą procesu wysychania jest napięcie międzyfazowe na granicy powierzchni cząstek i fazy wodnej. Vojutski uważa, że model Browna jest zbyt prosty i nie uwzględnia wpływu środka powierzchniowo czynnego zawartego w dyspersji na tworzenie błony [137]. Natomiast Vanderhoff uważa, że główną siłą tworzenia błony nie jest napięcie powierzchniowe dyspersji, a napięcie międzyfazowe na granicy powierzchni cząstki polimeru wody, które Brown całkowicie pomija [138,139]. W tym wypadku koalescencja cząstek jest rozpatrywana jako proces przebiegający w fazie wodnej. Oryginalną metodę analizy procesu tworzenia błony przedstawił Sheetz [140]. Przypuszcza on, że woda przenoszona jest do powierzchni błony nie tylko przez kapilary, ale i przez cząstki dyspersji według mechanizmu dyfuzyjno-osmotycznego. Przypuszcza się, że wyparowanie wody przy formowaniu błon może zachodzić przez strukturę cząstki. Tworząca się na powierzchni dyspersji błona jest przepuszczalna dla par i nieprzepuszczalna dla samej wody. Pojawiające się w tym wypadku ciśnienie osmotyczne jest skierowane do wnętrza błony i powoduje jej zagęszczanie. Po utworzeniu błony odparowanie wody może przebiegać tylko drogą dyfuzji. W ten sposób zwiększa się deformacja cząstek i następuje szybka ich koalescencja. Sheetz uważa, że ten mechanizm jest w istocie jedynym sposobem efektywnego działania w etapie suszenia błony lateksowej [141]. Wzbudza on jednak szereg wątpliwości, ponieważ nie

uwzględnia wpływu polarności polimeru i innych ważnych czynników budowy fizycznej polimeru. Jedną z najnowszych teoretycznych analiz procesu tworzenia błony przedstawił Mason [139]. Uważa on, że podstawową siłą jest napięcie powierzchniowe i odporność polimerycznych cząsteczek dyspersji na deformację, a także ich właściwości lepkopłynne. W niestabilnych układach dyspersyjnych może mieć miejsce częściowa flokulacja cząstek i tworzenie z nich gąbczastej błony. Isaaks [142] stwierdził, że wprowadzenie dodatkowej ilości środków powierzchniowo czynnych do lateksu prowadzi do otrzymania błon o gorszych właściwościach.

Na podstawie przedstawionych teorii mechanizmu tworzenia błony z wodnych dyspersji polimerów, można stwierdzić, że żaden z omówionych modeli nie obejmuje w całości zjawisk występujących podczas tworzenia błony w czasie suszenia układu dyspersyjnego. Proces koalescencji cząstek spowodowany odparowaniem wody prowadzi do zmiany energetycznej i zajęcia stanu o największej gęstości ułożenia makrołańcuchów w błonie. W większości prac proces tworzenia błony z dyspersji jest rozpatrywany bez uwzględnienia ich specyficznych właściwości jako polimerycznych układów z określonym charakterem struktur nadcząsteczkowych w cząsteczkach dyspersji i rozdzieleniem aktywnych centrów na ich powierzchni. Szczególną uwagę zwracano na wyjaśnienie charakteru sił na granicy rozdziału, odpowiedzialnych za koalescencję cząstek dyspersji z utworzeniem jednofazowej ciągłej błony, z uwzględnieniem ruchliwości wchodzących w skład cząstek dyspersji makrołańcuchów [125].

Bardzo ważnym zjawiskiem jest adhezja wytworzonej błony do powierzchni metalu, szkła, drewna itp. Adhezja jest zjawiskiem wywołanym przez siły przyciągania międzyfazowego, czyli wzajemne oddziaływanie cząsteczek, atomów i jonów [143]. Siły złączenia występujące między dwoma różnymi materiałami mogą mieć charakter fizyczny lub chemiczny. Wśród wielu istniejących teorii wyjaśniających mechanizm adhezji najbardziej rozpowszechnione są teorie: adsorpcyjna, dyfuzyjna i elektrostatyczna. W wypadku gdy podłożem jest ciało stałe wówczas adhezja jest wynikiem adsorpcji cząsteczek polimeru na powierzchni lub efektem reakcji chemicznej. Adsorpcja kompozycji powłokotwórczej na powierzchni podłoża zachodzi pod wpływem sił przyciągania Van der Waalsa. Natomiast fizyczne złączenie błony z podłożem powstaje w wyniku mechanicznego związania obu faz. Następuje to podczas wnikania cząstek polimeru w pory i zagłębienia powierzchni i ich w nich „zakotwiczenia” [144-148].

Kohezja cząsteczek polimeru odpowiada za spójność wewnętrzną i wytrzymałość błony polimerowej. W polidispersyjnym polimerze składniki o mniejszym ciężarze

cząsteczkowym mają wpływ na adhezję błony do podłoża. Natomiast składniki makrocząsteczkowe odpowiadają za kohezję, czyli wytrzymałość mechaniczną błony [5].

Na wartość kohezji zasadniczo wpływają siły dyspersyjne zależne od długości łańcucha głównego makrocząsteczki [147]. Wraz ze zwiększeniem ciężaru cząsteczkowego adhezja błony do podłoża maleje, ponieważ zmniejsza się liczba grup końcowych, które spełniają funkcję dipoli lub mogą reagować z powierzchnią podłoża. Cząsteczki o krótszych łańcuchach umożliwiają lepszy kontakt z powierzchnią podłoża, lepsze jej zwilżanie i dokładniejsze uporządkowanie dipoli. Natomiast obecność dłuższych łańcuchów nadaje błonie lepszą elastyczność. Kohezja zwiększa się ze wzrostem długości makrocząsteczek, ponieważ wzrasta wytrzymałość własna łańcuchów, natomiast maleje skłonność do przemieszczania się pod wpływem sił zewnętrznych [5].

3. CEL PRACY

Przemysł farb i lakierów jest jednym z tych producentów wyrobów chemicznych, którego produkty w znacznym stopniu powodują zanieczyszczanie atmosfery związkami organicznymi emitowanymi z materiału malarskiego podczas nanoszenia i schnięcia powłoki. Najbardziej efektywnym sposobem obniżenia ilości organicznych rozpuszczalników w wyrobach malarskich jest rozszerzenie asortymentu wyrobów rozcieńczalnych wodą. Ze względu na ochronę środowiska najlepsze są farby proszkowe, farby dyspersyjne rozcieńczalne wodą, a także farby rozpuszczalnikowe zawierające dużą ilość substancji powłokotwórczych, tzw. high solids. Na rynku farb i lakierów znajduje się duża gama nowych wodorozcieńczalnych ekologicznych materiałów do zabezpieczania powierzchni z metali, tynków i betonów, drewna, powierzchni polimerowych itp.

Polimery i kopolimery akrylowe są jednym z podstawowych składników materiałów malarskich ekologicznych tworzących z wodą trwałe dyspersje lub roztwory w wodzie dzięki obecności w ich łańcuchu makrocząsteczkowym ugrupowań hydrofilowych takich jak hydroksylowe, karboksylowe, eterowe, amidowe itp. [5] Właściwościami polimerów akrylowych można sterować, biorąc pod uwagę długość i stopień rozgałęzienia podstawnika alkilowego w grupie estrowej monomeru oraz obecność grup polarnych w łańcuchu polimerowym. Zmieniając skład i wzajemny stosunek komonomerów można otrzymać kopolimery o zadanych właściwościach użytkowych [74]. Makrocząsteczki polimerów i kopolimerów akrylowych powinny zawierać mery sztywne (np. metakrylanu metylu), jak i elastyczne (np. akrylanu n-butylu). O rozpuszczalności w wodzie kopolimeru decyduje liczba grup karboksylowych [149].

Bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na stabilność wodnych układów dyspersyjnych oraz właściwości błon jest odpowiedni dobór rozpuszczalnika organicznego. Powinien on dobrze rozpuszczać żywicę lakierową. Ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości błon jest szybkość odparowywania mieszaniny wody z rozpuszczalnikiem organicznym. Odpowiednio dobrany rozpuszczalnik organiczny do farby wodorozcieńczalnej wpływa na lepkość układu dyspersyjnego oraz jego trwałość i stabilność. Wybór ksylenu jako rozpuszczalnika kopolimerów akrylowych podyktowany był jego właściwościami. Przede wszystkim zerowym momentem dipolowym oraz faktem

stosowania jego jako jednego ze składników wielu kompozycji rozpuszczalnikowych stosowanych do rozcieńczania materiałów malarskich.

Do jednych z najważniejszych właściwości decydujących o zastosowaniu polimerów akrylowych należy wysoka przezroczystość utworzonej błony, odporność na światło i czynniki atmosferyczne, połysk, odporność chemiczna, mieszalność z wieloma innymi polimerami błonotwórczymi, właściwości fizykomechaniczne i fizykochemiczne [5].

Celem naukowym pracy jest zastosowanie wody jako środowiska rozpraszającego w dyspersjach kopolimerów akrylowych, metakrylowych i winylowych rozpuszczonych w ksylenie. Głównym celem było otrzymanie trwałego wodnego układu dyspersyjnego ksylenowych roztworów kopolimerów akrylanowych. Zadania badawcze podjęte w pracy dotyczyły:

- określenia właściwości użytych do badań środków powierzchniowo czynnych stosowanych jako stabilizatory wodnych dyspersji,
- określenia wpływu rodzaju środka powierzchniowo czynnego na właściwości wodnych emulsji ksylenu,
- otrzymania metodą rozpuszczalnikową w ksylenie kopolimerów akrylanowych zawierających ugrupowania karboksylowe, amidowe, styrenowe i winylowe,
- określenia właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylanowych stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi,
- określenia właściwości wodnych dyspersji kopolimerów tworzących błony o najlepszych właściwościach fizykomechanicznych i fizykochemicznych, stabilizowanych wszystkimi użytymi środkami powierzchniowo czynnymi,
- określenia właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylanowych stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi tworzącymi wodne układy dyspersyjne o najwyższej wydajności dyspergowania,
- określenia właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylanowych, w których zwiększano ilość kopolimeru zachowując stały stosunek ilości środka powierzchniowo czynnego do ilości kopolimeru,
- określenia właściwości fizykomechanicznych i fizykochemicznych błon otrzymanych z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylanowych w porównaniu do właściwości błon otrzymanych z ich roztworów ksylenowych.

Celem aplikacyjnym badań, prowadzonych na wodnych dyspersjach ksylenowych roztworów kopolimerów akrylowych jest wytypowanie wodnego układu o najwyższej wydajności dyspergowania, z którego otrzymane błony będą posiadały dobre właściwości fizykochemiczne i fizykomechaniczne. Błony otrzymane z takiej wodnej dyspersji powinny charakteryzować się takimi samymi dobrymi właściwościami jak błony otrzymane z roztworów rozpuszczalnikowych. Tego typu wodne dyspersje ksylenowych roztworów kopolimerów akrylanowych mogą znaleźć zastosowanie jako półprodukt do produkcji wodorozcieńczalnych wyrobów malarskich stosowanych na powierzchni metalowe, tynki, betony, drewno itp.

4. MATERIAŁY STOSOWANE DO BADAŃ

4.1. Rodzaje i właściwości użytych środków powierzchniowo czynnych

W tabelach od 1 do 5 przedstawiono właściwości stosowanych niejonowych i anionowych środków powierzchniowo czynnych. Użyte do badań środki powierzchniowo czynne były produktami Zakładów Chemicznych S.A. „Rokita” w Brzegu Dolnym. Nazwę chemiczną, masę cząsteczkową oraz wzór chemiczny podano na podstawie kart informacyjnych otrzymanych od producenta. Takie parametry jak równowaga hydrofilowo-hydrofobowa (HLB), krytyczne stężenie tworzenia miceli, aktywność powierzchniowa, graniczna liczba lepkościowa, stała oddziaływania Hallera, graniczne przewodnictwo równoważnikowe, stała b z równania Kohlrauscha-Onsagera i parametr rozpuszczalności Hildebranda były obliczone lub wyznaczone na podstawie badań doświadczalnych.

laurylowy C ₁₃ H ₂₇ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂₅ H (Rokanol L-25)	1300	17,0	0,20	86,0	0,0054	0,11	102,9	3,40	8,3
---	------	------	------	------	--------	------	-------	------	-----

Tabela 2. Właściwości środków powierzchniowo czynnych z grupy oksyetylenowanych kwasów tłuszczowych obliczone i wyznaczone doświadczalnie z ich wodnych roztworów.

Nazwa chemiczna, wzór chemiczny SPC, nazwa producenta	Masa cząstecz. [g/mol]	Równowaga hydrofilowo-hydrofobowa HLB	Krytyczne stężenie tworzenia miceli C _{CMC} ·10 ³ [mol/dm ³]	Aktywność powierzchniowa SPC G·10 ⁻³ [mN/m·dm ³ /mol]	Graniczna liczba lepkościowa GLL [cm ³ /g]	Stała oddziaływania Hallera dla SPC k	Graniczne przewodnictwo równoważnikowe SPC λ ₀ [mS·m ² ·g ⁻¹]	Stała równania Kohlrauscha-Onsagera dla SPC b	Parametr rozpuszczalności Hildebranda
Oksyetylenowany kwas oleinowy C ₁₇ H ₃₃ COO(CH ₂ CH ₂ O) ₇ H (Rokacet O-7)	590	10,4	0,80	37,8	0,0014	0,18	29,6	0,33	8,6
Oksyetylenowany olej rzepakowy (C ₁₇ H ₃₃ COO) ₃ (CH ₂ CH ₂ O) ₁₇ (CH ₂ CHCH ₂) (Rokacet RZ-17)	1632	9,2	0,50	66,1	0,0014	0,18	30,8	0,67	8,3
Oksyetylenowany kwas stearynowy C ₁₆ H ₃₃ COO(CH ₂ CH ₂ O) ₂₄ H (Rokacet S-24)	1326	16,0	0,40	68,1	0,0014	0,15	11,2	0,92	8,3
Oksyetylenowany gliceryd pochodzenia roślinnego (C ₁₇ H ₃₃ COO) ₃ (CH ₂ CH ₂ O) ₂₆ (CH ₂ CHCH ₂) (Rokacet R-26)	2028	11,3	0,30	73,1	0,0011	0,11	12,8	2,11	8,3
Oksyetylenowany gliceryd pochodzenia roślinnego (C ₁₇ H ₃₃ COO) ₃ (CH ₂ CH ₂ O) ₃₃ (CH ₂ CHCH ₂) (Rokacet R-33)	2471	11,8	0,22	74,0	0,0010	0,17	18,5	2,07	8,5
Oksyetylenowany gliceryd pochodzenia roślinnego (C ₁₇ H ₃₃ COO) ₃ (CH ₂ CH ₂ O) ₄₀ (CH ₂ CHCH ₂) (Rokacet R-40)	2644	13,3	0,20	76,1	0,0011	0,08	10,3	2,28	8,3

Tabela 3. Właściwości środków powierzchniowo czynnych z grupy oksyetylenowanych nonylofenoli obliczone i wyznaczone doświadczalnie z ich wodnych roztworów.

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 ³]	Aktywność powierzchniowa SPC $G \cdot 10^{-3}$ [mN/m·dm ³ /mol]	Graniczna liczba lepkościowa GLL [cm ³ /g]	Stała oddziaływania Hallera dla SPC k	Graniczne przewodnictwo równoważnikowe SPC λ_0 [mS·m ² ·g ⁻¹]	Stała równania Kohlrauscha-Onsagera dla SPC b	Parametr rozpuszczalności Hildebranda
Oksyetylenowany nonylofenol $C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_5H$ (Rokafenol N-5)	430	10,2	0,44	42,1	0,0015	0,32	25,0	0,10	7,7
Oksyetylenowany nonylofenol $C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{7,5}H$ (Rokafenol N-705)	540	12,2	0,17	50,1	0,0014	0,13	26,3	0,14	7,3
Oksyetylenowany nonylofenol $C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_8H$ (Rokafenol N-8)	606	13,1	0,07	51,8	0,0013	0,11	31,6	0,18	7,1
Oksyetylenowany nonylofenol $C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_8(C_3H_6O)_{14}H$ (Rokafenol N8P14)	1374	17,0	0,05	86,8	0,0016	0,06	125,9	0,11	6,5

Tabela 4. Właściwości środków powierzchniowo czynnych z grupy oksyetylenowanych amin tłuszczowych obliczone i wyznaczone doświadczalnie z ich wodnych roztworów.

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 ³]	Aktywność powierzchniowa SPC $G \cdot 10^{-3}$ [mN/m·dm ³ /mol]	Graniczna liczba lepkościowa GLL [cm ³ /g]	Stała oddziaływania Hallera dla SPC k	Graniczne przewodnictwo równoważnikowe SPC λ_0 [mS·m ² ·g ⁻¹]	Stała równania Kohlrauscha-Onsagera dla SPC b	Parametr rozpuszczalności Hildebranda
Oksyetylenowana amina tłuszczowa $C_{17}H_{35}NH(CH_2CH_2O)_8H$ (Rokamin SR-8)	611	11,5	0,11	61,6	0,0012	0,14	23,2	0,07	7,2
Oksyetylenowana amina tłuszczowa $C_{17}H_{35}NH(CH_2CH_2O)_{22}H$ (Rokamin SR-22)	1227	15,8	0,08	68,3	0,0016	0,18	44,7	0,10	6,5
Oksyetylenowany etanoloamid $C_{19}H_{39}CONH(CH_2CH_2O)_{17}H$ (Rokamid MT-17)	1059	14,1	0,09	61,4	0,0013	0,16	33,2	0,11	6,8

Tabela 5. Właściwości anionowych środków powierzchniowo czynnych obliczone i wyznaczone doświadczalnie z ich wodnych roztworów.

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 ³]	Aktywność powierzchniowa SPC $G \cdot 10^{-3}$ [mN/m·dm ³ /mol]	Graniczna liczba lepkościowa GLL [cm ³ /g]	Stała oddziaływania Hallera dla SPC k	Graniczne przewodnictwo równoważnikowe SPC λ_0 [mS·m ² ·g ⁻¹]	Stała równania Kohlrauscha-Onsagera dla SPC b	Parametr rozpuszczalności Hildebranda
Sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego oksyetylenowanego nonylofenolu $C_9H_{19}C_6H_6O(CH_2CH_2O)_5COCH_2CH_2COOSO_3Na$ (Sulfobursztynian N5)	648	10,0	0,06	53,7	0,0017	0,24	316,2	0,23	7,1
Sól sodowa siarczanowanego adduktu alkoholu tłuszczowego i tlenku etylenu $C_{19}H_{39}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$ (Sulforokanol L-225/1)	462	8,3	0,02	46,4	0,0018	0,28	794,3	0,24	6,9
Sól sodowa siarczanowanego adduktu alkoholu tłuszczowego i tlenku etylenu $C_{19}H_{39}O(CH_2CH_2O)_3SO_3Na$ (Sulforokanol L-327/1)	518	9,1	0,03	51,0	0,0025	0,18	548,1	0,24	6,8
Sól sodowa siarczanowanego alkoholu tłuszczowego $C_{13}H_{27}OSO_3Na$ (Rosulfan L)	302	6,8	0,01	54,4	0,0011	0,28	362,3	0,29	6,9
Kwas alkilobenzenosulfonowy $C_{12}H_{25}C_6H_6SO_3H$ (ABS)	332	4,9	0,03	52,0	0,0011	0,16	366,8	0,26	8,6
Sól sodowa kwasu alkilosulfonowego $C_{13}H_{27}C_6H_6SO_3Na$ (NaABS)	354	5,8	0,02	51,7	0,0011	0,12	341,3	0,25	8,2

4.2. Rodzaje i właściwości użytych monomerów oraz rozpuszczalnika

Do otrzymania roztworów ksylenowych kopolimerów akrylowych, metakrylowych i winylowych użyto następujących monomerów: akrylanu butylu, nitrilu kwasu akrylowego, metakrylanu metylu, metakrylanu n-butylu, kwasu metakrylowego, amidu kwasu metakrylowego i styrenu. Odczynniki te były produktami firmy Aldrich Chemie. Przed użyciem monomery były destylowane pod próżnią. Jako rozpuszczalnika w polimeryzacji rozpuszczalnikowej użyto ksylenu cz.d.a, produkcji POCH w Gliwicach. W tabeli 6 przedstawiono właściwości użytych monomerów i ksylenu.

Tabela 6. Właściwości użytych monomerów oraz ksylenu.

Nazwa chemiczna	Wzór chemiczny	Skrót	Masa cząsteczkowa	Temp. wrzenia [°C]	Współczynnik załamania światła n_d^{20}	Gęstość d_4^{20} [g/cm ³]
akrylan butylu	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	BA	128,17	146	1,4290	0,8998
nitril kwasu akrylowego	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	AN	53,06	77	1,3911	0,7970
metakrylan metylu	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	MMA	100,12	100	1,4130	0,9370
metakrylan n-butylu	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_4\text{H}_9$	MBA	142,20	163	1,4210	0,8940
kwas metakrylowy	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	MAA	86,09	163	1,4314	1,0153
amid kwasu metakrylowego	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$	AMAA	71,00	-	-	-
styren	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	S	104,14	146	1,5465	0,9063
ksylen	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	-	106,17	144,5	1,5055	0,8801

4.3. Składy syntezowanych kopolimerów

Na podstawie danych literaturowych wybrano do syntezy siedem różnych kopolimerów, których składy jakościowe i ilościowe zostały przedstawione w tabeli 7.

Tabela 7. Składy jakościowe i ilościowe syntezowanych kopolimerów.

Nr kopolimeru	Rodzaj kopolimeru	Udział molowy [części mola]			
		monomer 1	monomer 2	monomer 3	monomer 4
I	MBA/MAA	0,95	0,05	-	-
II	MMA/BA/MAA	0,55	0,40	0,05	-
III	BA/MAA	0,95	0,05	-	-
IV	MBA/AMAA	0,95	0,05	-	-
V	AN/MBA/AMAA	0,55	0,40	0,05	-
VI	MBA/AN/S/AMAA	0,40	0,275	0,275	0,05
VII	MMA/BA/S/MAA	0,40	0,275	0,275	0,05

4.4. Sposób wykonania kopolimeryzacji w rozpuszczalniku

Syntezę kopolimerów użytych do badań wykonano metodą rozpuszczalnikową w ksylenie. Inicjatorem reakcji kopolimeryzacji był nadbenzoesan tert-butyłu o nazwie Interlox TBPB użyty w ilości 1,2 % wag. od sumarycznej masy monomerów. Temperatura reakcji wynosiła 130-135⁰ C. Całkowity czas reakcji wynosił 10 godzin. Po zakończonej syntezie nieprzereagowane monomery zostały oddestylowane wraz z częścią ksylenu.

4.5. Właściwości otrzymanych roztworów ksylenowych kopolimerów

W tabeli 8 przedstawiono obliczone i wyznaczone doświadczalnie właściwości otrzymanych roztworów ksylenowych kopolimerów.

Tabela 8. Właściwości ksylenowych roztworów kopolimerów.

Właściwości	Kopolimer						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Stężenie kopolimeru [mg/cm ³]	21,7	19,3	26,3	22,3	16,9	19,1	21,1
Gęstość roztworu [g/cm ³]	0,91	0,91	0,92	0,91	0,90	0,91	0,92
Graniczna liczba lepkościowa GLL*10 ³ [cm ³ /g]	7,0	34,5	4,0	24,0	5,0	13,0	10,0
Stała Hugginsa k _H * 10 ⁻³	14,3	0,29	33,2	0,67	4,91	3,42	5,77
Ilość grup karboksylowych przypadająca na jednostkę masy kopolimeru (liczba karboksylowa) L _{COOH} *10 ² [cz. wag.]	1,6	2,1	1,8	-	-	-	2,1
Ilość grup amidowych przypadająca na jednostkę masy kopolimeru (liczba aminowa) L _{NH2} *10 ² [cz. wag.]	-	-	-	2,5	0,9	0,79	-

Na szczególną uwagę zasługują kopolimery zawierające mery akrylowy, metakrylowy, winylowy oraz grupę karboksylową lub amidową. Segmenty akrylowe kopolimerów charakteryzują się dużą elastycznością, natomiast segmenty metakrylowe, styrenowe i akrylonitrylowe dużą sztywnością nadającą polimerom twardość.

4.6. Określenie mas cząsteczkowych kopolimerów za pomocą analizy chromatografii żelowej

W celu określenia mas cząsteczkowych badanych roztworów kopolimerów poddano je analizie wykorzystując metodę chromatografii żelowej. Badanie przeprowadzono przy użyciu chromatografu cieczowego HPLC firmy MERCK-HITACHI wyposażonego w integrator D-2520GPC. Obrazem rozdziału jest chromatogram na podstawie którego oznaczono rozkład mas cząsteczkowych i średnie wartości mas cząsteczkowych. Wzorcem do oznaczeń był roztwór polistyrenu w tetrahydrofuranie.

Tabela 9. Niektóre wyniki analizy chromatografii żelowej ksylenowych roztworów kopolimerów.

Właściwości	Kopolimer						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Średnia wagowa masa kopolimeru M _w	18422	3012	3421	2421	3312	1827	432
Średnia liczbowa masa kopolimeru M _N	147,0	177,0	153,0	168,0	178,0	168,0	166,0
Polidispersyjność (średni wymiar cząstek kopolimeru) M _w /M _N	124,7	16,9	22,3	14,4	18,5	10,8	2,6

4.7. Sposób wykonania wodnej emulsji ksylenu

Do naczynia homogenizacyjnego wprowadzono 20 cm³ ksylenu, odpowiednią ilość środka powierzchniowo czynnego i dopełniono do 100 cm³ wodą destylowaną. Następnie całość homogenizowano w homogenizatorze typu IKA-ULTRA-TURRAX T25 (firmy IKA) z mieszadłem typu S25N-18G, przez 20 minut. Otrzymane wodne emulsje ksylenu rozlano do cylindrów sedymentacyjnych o pojemności 100 cm³.

4.8. Sposób wykonania wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów

Do naczynia homogenizacyjnego wprowadzono 10 cm³ roztworu ksylenowego kopolimeru, odpowiednią ilość środka powierzchniowo czynnego i dopełniono do 100 cm³ wodą destylowaną. Następnie całość homogenizowano w homogenizatorze typu

IKA-ULTRA-TURRAX T25 z mieszadłem typu S25N-18G, przez 20 minut. Otrzymane dyspersje rozlano do cylindrów sedymentacyjnych o pojemności 100 cm³.

5. METODYKA BADAŃ

5.1. Badania określające właściwości środków powierzchniowo czynnych w wodzie

Badano właściwości wodnych roztworów środków powierzchniowo czynnych za pomocą metod wiskozymetrycznych, tensjometrycznych i konduktometrycznych.

5.1.1. Obliczenie równowagi hydrofilowo-hydrofobowej

Równowagę hydrofilowo-hydrofobową (HLB) środków powierzchniowo czynnych obliczono ze wzoru:

$$HLB = 20 (M_r/M) \quad (44)$$

w którym M_r jest masą cząsteczkową grup etoksyłowych, aminowych lub siarczanowych w cząsteczce środka powierzchniowo czynnego, M jest to całkowita masa cząsteczkowa środka powierzchniowo czynnego [4,5,60,151].

5.1.2. Wyznaczenie krytycznego stężenia tworzenia miceli środków powierzchniowo czynnych w wodzie

Krytyczne stężenie tworzenia miceli (cmc) wykonano metodą doświadczalną, polegającą na wyznaczeniu zależności napięcia powierzchniowego mierzonego za pomocą wagi tensjometrycznej du Noüy'ego (firmy KRÜSS) w zależności od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodzie. Pomiar polegał na pomiarze siły potrzebnej do oderwania pierścienia platynowego od powierzchni badanej cieczy. Bezpośrednio ze skali przyrządu odczytuje się wartość napięcia powierzchniowego w [mN/m] [4,60].

5.1.3 Obliczenie aktywności powierzchniowej środków powierzchniowo czynnych w wodzie

Aktywność powierzchniową środków powierzchniowo czynnych w wodzie obliczono na podstawie wzoru Rebindera w postaci [42,55,56]:

$$G = (\delta_{H_2O} - \delta_{cmc}) / C_{cmc} \quad (45)$$

w którym δ_{H_2O} jest napięciem powierzchniowym czystej wody, δ_{cmc} jest granicznym napięciem powierzchniowym roztworu SPC, gdy stężenie środka powierzchniowo czynnego odpowiada stężeniu cmc, C_{cmc} jest wartością krytycznego stężenia tworzenia miceli.

5.1.4. Wyznaczenie granicznej liczby lepkościowej środków powierzchniowo czynnych w wodzie

Graniczną liczbę lepkościową (w skrócie GLL) wyznaczono metodą pomiaru lepkości wodnych roztworów SPC za pomocą kapilarnego wiskozymetru Ubbelhoda. Zasada pomiaru polegała na wyznaczeniu czasu wypływu określonej objętości roztworu ze zbiorniczka przez kapilarę. W celu obliczenia lepkości roztworu mierzono czas wypływu czystego rozpuszczalnika (wody) oraz roztworu. Na podstawie równania Hallera określającego wielkość cząstek i ich oddziaływań z wodą wyznaczono $[\eta_{SPC}]$ i k ze wzoru [4,60,150]:

$$\frac{c}{\eta_w} = \frac{1}{[\eta_{SPC}]} - kc \quad (46)$$

w którym k jest stałą Hallera i określa wielkość oddziaływań środka powierzchniowo czynnego z wodą.

5.1.5. Wyznaczenie granicznego przewodnictwa równoważnikowego i stałej b z równania Kohlrauscha-Onsagera środków powierzchniowo czynnych w wodzie

Pomiary przewodnictwa właściwego wykonano przy pomocy konduktometru (firmy „RADELKIS” typu OK-102/1). Pomiar polegał na zanurzeniu elektrody dzwonej z trzema pierścieniami platynowymi pokrytymi czernią platynową w naczynku pomiarowym z badanym roztworem i odczycie wartości przewodnictwa bezpośrednio ze skali przyrządu. Z równania Kohlrauscha-Onsagera w postaci ogólnej [51,55,56]:

$$\lambda = \lambda_0 - b\sqrt{c} \quad (47)$$

wyznaczono λ_0 które jest graniczną wartością przewodnictwa równoważnikowego oraz stałą równania b. Obie stałe są wyznaczone doświadczalnie z zależności graficznej $\lambda=f(\sqrt{c})$.

5.1.6. Obliczenie parametru rozpuszczalności Hildebranda środków powierzchniowo czynnych

Parametr rozpuszczalności roztworów środków powierzchniowo czynnych obliczono z addytywności gęstości energii kohezji poszczególnych ugrupowań i atomów wchodzących w ich skład na podstawie wzorów i danych tabelarycznych przedstawionych w monografii [151].

5.2. Badania właściwości syntezowanych kopolimerów

5.2.1 Określenie gęstości i stężenia roztworów ksylenowych kopolimerów

Pomiary gęstości wykonano za pomocą piknometru. Zasada oznaczania polegała na dokładnym zważeniu cieczy w ściśle określonej objętości (objętość piknometru – 50 cm³). W tym celu najpierw zważono na wadze analitycznej (z dokładnością do 0,0001 g) pusty piknometr, a następnie napełniony wodą destylowaną. Po opróżnieniu z wody piknometr wysuszono i zważono z badanym roztworem kopolimeru. Korzystając z poniższych wzorów obliczono gęstości ksylenowych roztworów kopolimerów:

$$d = \frac{m}{V} \quad (48)$$

$$\frac{d_r}{d_{H_2O}} = \frac{m_r - m_p}{m_{H_2O} - m_p} \quad (49)$$

w których d_r jest gęstością roztworu kopolimeru, d_{H_2O} jest gęstością wody, m_p jest masą piknometru, m_{H_2O} jest masą wody i piknometru, m_r jest masą roztworu kopolimeru i piknometru.

Stężenie kopolimerów oznaczono metodą wagową. Na oczyszczone i wysuszone do stałej masy szalki Petriego odmierzono za pomocą pipety 10 cm³ badanego roztworu

kopolimeru. Następnie szalki z roztworem kopolimeru suszono w temperaturze 120°C do uzyskania stałej masy. Z różnicy mas szalki z kopolimerem i pustej szalki obliczono ilość kopolimeru. Stężenie kopolimerów obliczono po podzieleniu masy kopolimeru przez wyjściową objętość roztworu kopolimeru i wyrażono w [g/cm³]. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 8.

5.2.2 Wyznaczenie granicznej liczby lepkościowej i stałej Hugginsa roztworów ksylenowych kopolimerów

Lepkość roztworów ksylenowych kopolimerów była mierzona w wiskozymetrze kapilarnym Ubbelhoda. Przez ekstrapolację wartości lepkości zredukowanej do wartości $c=0$ wyznacza się tzw. graniczną liczbę lepkościową, oznaczaną przez $[\eta]$ oraz stałą oddziaływania k_H z równania Hugginsa w postaci [56,60]:

$$\eta_{wl} / c = [\eta] + k_H [\eta]^2 \cdot c \quad (50)$$

w którym k_H jest stałą Hugginsa oddziaływania kopolimeru z ksylenem i jest wartością charakterystyczną dla danego układu. Wyniki przedstawiono w tabeli 8.

5.2.3 Obliczenie parametru rozpuszczalności Hildebranda, parametru mieszalności oraz momentu dipolowego kopolimerów

Parametr rozpuszczalności, parametr mieszalności kopolimeru z ksylenem oraz moment dipolowy roztworów ksylenowych kopolimerów obliczono z addytywności gęstości energii kohezji poszczególnych ugrupowań i atomów wchodzących w ich skład oraz ich udziałów molowych, na podstawie wzorów i danych tabelarycznych przedstawionych w monografii [151].

5.3. Badania określające właściwości wodnych emulsji ksylenu stabilizowanych niejonowymi i anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi

5.3.1. Badania sedymentacyjne wodnych emulsji ksylenu

Podstawowymi badaniami właściwości wodnych emulsji ksylenu były badania sedymentacyjne. Badania te przeprowadzono w cylindrach sedymentacyjnych z doszlifowanym korkiem o pojemności 100 cm³. Przez okres 14 dni obserwowano zachowanie się emulsji. Po 14 dniach sedymentacji zapisywano objętości rozdzielonych faz.

5.3.2. Obliczenie wydajności emulgowania

Wydajność emulgowania ksylenu w wodzie po 14 dniach sedymentacji obliczono według poniższego wzoru:

$$W_e = (V_1/V_0) \cdot 100\% \quad (51)$$

w którym V_1 oznacza objętość równowagowej fazy emulsyjnej ksylenu po 14 dniach sedymentacji [cm³], a V_0 jest początkową objętością emulsji ksylenu [cm³].

5.3.3. Wyznaczenie zmiany napięcia powierzchniowego wodnych emulsji ksylenu

Pomiar napięcia powierzchniowego wykonano za pomocą tensjometru du Noüy'ego.

5.4. Badania określające właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów

5.4.1. Badania sedymentacyjne wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów

Podstawowymi badaniami właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów były badania sedymentacyjne. Badania te przeprowadzono w cylindrach sedymentacyjnych z doszlifowanym korkiem o pojemności 100 cm³. Przez okres 7 dni obserwowano zachowanie się dyspersji. Po siedmiu dniach sedymentacji zapisywano objętości rozdzielonych faz.

5.4.2. Określenie współczynnika sedymentacji wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów

Na podstawie badań sedymentacyjnych wyznaczono współczynnik sedymentacji Q określający wielkość rozdziału fazowego w stanie równowagi:

$$Q = \frac{V_1}{V_0} \cdot 100\% \quad (52)$$

w którym V_0 jest wyjściową objętością wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru [cm^3], V_1 jest równowagową objętością fazy stabilnej wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru po 7 dniach ekspozycji sedymentacyjnej [cm^3] (faza badana).

5.4.3. Obliczenie wydajności dyspergowania wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów

Wydajność dyspergowania ksylenowych roztworów kopolimerów po 7 dniach sedymentacji obliczono według poniższego wzoru:

$$W_d = \frac{C_{pol(1)}}{C_{pol(0)} + C_{SPC}} * 100\% \quad (53)$$

w którym $C_{pol(1)}$ jest ilością kopolimeru w fazie rozproszonej po sedymentacji, $C_{pol(0)} + C_{SPC}$ jest ilością kopolimeru i środka powierzchniowo czynnego w 100 cm^3 wyjściowej wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru.

5.4.4. Określenie zmiany napięcia powierzchniowego wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów

Pomiar napięcia powierzchniowego fazy stabilnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów wykonano za pomocą tensjometru du Nouÿ'ego.

5.4.5. Wyznaczenie granicznej liczby lepkościowej i stałej Hugginsa wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów

Graniczną liczbę lepkościową i stałą Hugginsa wyznaczono dla fazy stabilnej wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów po 7 dniach ekspozycji sedymentacyjnej za pomocą kapilarnego wiskozymetru Ubbelhoda.

5.5. Badania właściwości błon otrzymanych z roztworów ksylenowych kopolimerów i ich wodnych dyspersji

5.5.1. Sposób wykonania próbek do badań

Na płytki stalowe i płytki szklane o wymiarach (6 cm* 9 cm = 54 cm²) oczyszczone i odtłuszczone w trójchloroetylenie nanoszono za pomocą pędzla równomierną warstwę roztworów ksylenowych kopolimerów oraz wodnych dyspersji ksylenowych roztworów tych kopolimerów. W ten sposób naniesione roztwory i dyspersje na płytki stalowe i płytki szklane poddano suszeniu przez okres 24 godzin, aż do całkowitego wyschnięcia. Błony naniesione z ksylenowych roztworów kopolimerów suszono w temperaturze ok.120⁰C, natomiast błony naniesione z wodnych dyspersji suszono w temperaturze ok. 80⁰C. Średnia grubość otrzymanych błon wynosiła ok. 60 μm [152,153].

5.5.2. Pomiar grubości błon lakierowych

Grubość badanych błon na płytkach stalowych zmierzono za pomocą magnetycznego warstwomierza ołówkowego typu HUMET 2 (firmy METRA PRAHA). Pomiar wykonano w kilku miejscach, przyjmując za grubość błony wartość średnią podaną w [μm]. Pomiar grubości błon wykonano zgodnie z PN- 59/C-81515. Pomiar grubości błony na płytkach szklanych wykonano za pomocą śruby mikrometrycznej [154,155].

5.5.3. Pomiar twardości względnej błon lakierowych

Pomiar twardości względnej błon na płytkach stalowych i szklanych wykonano na przyrządzie wahadłowym firmy Dozafil typu AWS-5. Badanie polegało na pomiarze ilości wychyleń wahadła Persoza na płytce szklanej oraz na błonie naniesionej na płytkę stalową lub szklaną. Twardość względną obliczono według wzoru [154]:

$$T_w = \frac{I_1}{I_0} \quad (54)$$

w którym I_1 jest ilością wychyleń wahadła na błonie naniesionej na płytkę szklaną lub stalową, I_0 jest ilością wychyleń wahadła na płytce szklanej. Pomiaru twardości względnej błony wykonano zgodnie z PN-79/C-81530.

5.5.4. Określenie przyczepności błon lakierowych

Badanie przyczepności błon do podłoża stalowego polegało na wykonaniu siatki nacięć za pomocą noża krążkowego Petersa. Przyczepność błony określa się cyframi od 0 (przyczepność największa) do 5 (brak przyczepności). Badanie wykonano zgodnie z PN-80/C-81531.

5.5.5. Pomiar odporności błon lakierowych na zarysowanie

Pomiar odporności błon naniesionych na podłoże stalowe na zarysowanie wykonano za pomocą przyrządu typu Clementa-Keyla (Rzemieślniczej Spółdzielni Metalowców w Warszawie). Odporność powłoki wyraża się w gramach najwyższego obciążenia, przy którym nastąpiło zarysowanie błony bez odsłonięcia podłoża. Pomiaru odporności błony na zarysowanie wykonano zgodnie z PN-65/C-81527.

5.5.6. Badanie tłoczności błon lakierowych

Zasada pomiaru polega na poddaniu błony naniesionej na podłoże stalowe próbie odkształcenia w przyrządzie Erichsena (firmy KABITPRESS). Tłoczność

określa się w milimetrach długości suwu tłoczniaka do momentu wystąpienia uszkodzenia błony. Badanie tłoczność wykonano przy użyciu tłoczniaka 1E20 zgodnie z PN-59/C-81529.

5.5.7. Badanie odporności błon lakierowych na uderzenie

Odporność błon na uderzenie naniesionych na płytki stalowe wykonano za pomocą aparatu Du Ponta. Jako wartość odporności błony na uderzenie podaje się najwyższą wysokość, przy której nie występuje jej uszkodzenie. Badanie odporność błony na uderzenie wykonano zgodnie z PN-54/C-81526.

5.5.8. Badanie odporności błon lakierowych na zginanie

Pomiar polega na umieszczeniu płytki z błoną naniesioną na podłoże stalowe między sworzniami o średnicy od 20 mm do 1 mm. Do wykonania tego badania niezbędne jest przygotowanie 10 próbek z błoną naniesioną na płytkę stalową o grubości około 0,2 mm. Odporność błony na zginanie określa liczba odpowiadająca średnicy użytego sworzni, na którym podczas zginania próbki o kąt 180⁰ pojawią się pęknięcia w błonie. Badanie odporności na zginanie wykonano na przyrządzie firmy PGH PRAZISION zgodnie z PN-53/C-81528.

5.5.9. Badanie odporności błon lakierowych na gorącą wodę

Badanie odporności błon lakierowych na gorącą wodę wykonano metodą ekstrakcji w wodzie naniesionych błon na płytki szklane. Badania prowadzono w wodzie destylowanej w temperaturze 60⁰C przez okres 2 godzin. Następnie błony na płytkach szklanych suszono w temperaturze 120⁰C w czasie 24 godzin do stałej masy. Następnie metodą wagową określono ubytek masy błony przypadający na jej jednostkową powierzchnię według poniższego wzoru:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S} \quad (55)$$

w którym m_0 jest masą błony przed ekstrakcją pomniejszoną o masę płytki szklanej, m_1 jest masą błony po ekstrakcji pomniejszoną o masę płytki szklanej, S jest powierzchnią błony na płytce szklanej w [cm²]. Ważenia próbek wykonano na wadze elektronicznej AXIS AD-600 z dokładnością do 0,002g.

5.5.10. Badanie połysku błon lakierowych

Pomiar połysku błon przed i po ekstrakcji wodnej wykonano za pomocą połyskomierza typu SUPERGLOSS 60 firmy BRAIVE INSTRUMENTS zgodnie z ISO 2813.

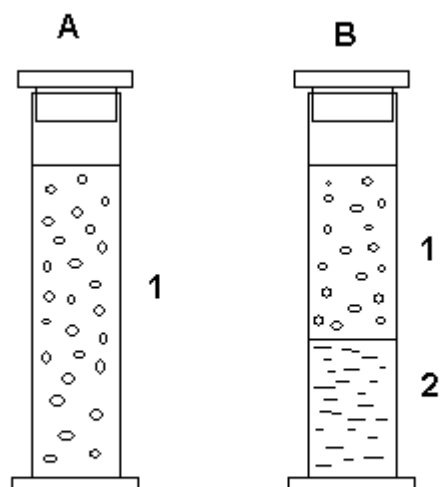
6. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

6.1. Badania emulgowania ksylenu w wodzie

Badane były wodne dyspersje polimerów otrzymane przez mechaniczne dyspergowanie w wodzie ksylenowych roztworów syntezowanych kopolimerów z udziałem stabilizatora, którym był środek powierzchniowo czynny. Podstawowe zadanie badawcze polegało na określeniu wpływu poszczególnych składników dyspersji na jej trwałość. Jako pierwsze, w niniejszej pracy były podjęte zagadnienia dotyczące określenia wpływu rodzaju środka powierzchniowo czynnego na stabilność wodnych emulsji ksylenu. Do badań zastosowano niejonowe oraz anionowe środki powierzchniowo czynne. Na podstawie właściwości użytych środków powierzchniowo czynnych przedstawionych w tabelach od 1 do 5 podzielono je na pięć grup: pierwsza to oksyetylenowane alkohole tłuszczowe (Rokanole), druga - oksyetylenowane kwasy tłuszczowe (Rokacety), trzecia - oksyetylenowane alkilofenole (Rokafenole), czwarta - oksyetylenowane aminy tłuszczowe i alifatyczne amidy oraz piąta - środki anionowe. W wypadku środków powierzchniowo czynnych należących do pierwszej grupy wartość parametru rozpuszczalności Hildebranda wynosi od 6,1 do 8,4. Wskazuje to na dobrą rozpuszczalność tych środków w wodzie i tworzenie roztworów przezroczystych (rzeczywistych). W miarę wzrostu stopnia etoksyłowania środka powierzchniowo czynnego wzrasta jego równowaga hydrofilowo-hydrofobowa i tym samym rośnie jego rozpuszczalność w wodzie. Na podstawie danych doświadczalnych można stwierdzić, że mniejszej wartości krytycznego stężenia tworzenia miceli SPC odpowiada większa wartość aktywności powierzchniowej. Środki powierzchniowo czynne należące do drugiej grupy, ze względu na większą liczbę grup etoksyłowych w cząsteczce mają większe masy cząsteczkowe. Wartość parametru rozpuszczalności Hildebranda wynosi od 8,3 do 8,6. W wypadku środków powierzchniowo czynnych grup pierwszej i drugiej wartości równowagi hydrofilowo-hydrofobowej są zbliżone. Krytyczne stężenie tworzenia miceli jest nieco mniejsze, niż w przypadku SPC z grupy pierwszej, podobnie jak mniejsza jest również ich aktywność powierzchniowa. Środki powierzchniowo czynne o wyższych stopniach etoksyłowania tworzą roztwory mętne (micelarne). Świadczy to o obecności innych związków w środku powierzchniowo czynnym. Do

środków powierzchniowo czynnych trzeciej grupy należą oksyetylenowane nonylofenole o stosunkowo małych masach cząsteczkowych i parametrze rozpuszczalności Hildebranda leżącym w zakresie od 6,5 do 7,7. Wartości parametru HLB, krytycznego stężenia tworzenia miceli są niższe niż w wypadku środków powierzchniowo czynnych z grupy drugiej. Oksyetylenowane aminy tłuszczowe i oksyetylenowany etanoloamid (czwarta grupa SPC) mają masy cząsteczkowe zbliżone do mas cząsteczkowych środków grupy pierwszej. Parametr rozpuszczalności tych środków wynosi od 6,5 do 7,2. Natomiast wartość równowagi hydrofilowo-hydrofobowej jest zbliżona do wartości tego parametru dla środków powierzchniowo czynnych z grupy pierwszej. Grupę piątą stanowią anionowe środki powierzchniowo czynne. Charakteryzują się one niską masą cząsteczkową, parametrem rozpuszczalności Hildebranda w granicach od 6,8 do 8,6 i dużą rozpiętością wartości równowagi hydrofilowo-hydrofobowej od 4,9 do 10,0.

W tym rozdziale przedstawiono badania związane z tworzeniem wodnych emulsji ksylenu z różnego typu środkami powierzchniowo czynnymi. Określono ich wpływ na wydajność emulgowania i wyznaczono optymalne stężenie środka powierzchniowo czynnego w emulsji, któremu odpowiada maksymalna wartość wydajności emulgowania. Podstawowym badaniem określającym trwałość emulsji ksylenu w wodzie były badania sedymentacyjne. Prowadzono je w cylindrach sedymentacyjnych przez okres 14 dni, po którym to czasie, w układzie ustaliła się równowaga rozdziału fazowego. Na rysunku 9 przedstawiono wodne emulsje ksylenu w cylindrach sedymentacyjnych po przygotowaniu i w stanie równowagi sedymentacyjnej.



Rys.9. Badania sedymentacyjne wodnych emulsji ksylenu stabilizowanych środkiem powierzchniowo czynnym. Objasnienia: A – wodna emulsja ksylenu po przygotowaniu, B – wodna emulsja ksylenu po 14 dniach ekspozycji w stanie równowagi sedymentacyjnej, 1- faza stabilna wodnej emulsji ksylenu, 2- faza wodna.

Na podstawie określenia objętości wydzielonej fazy wodnej, a także określeniu całkowitej ilości wprowadzonego do emulsji środka powierzchniowo czynnego obliczono wydajność emulgowania oraz optymalną ilość środka powierzchniowo czynnego potrzebnego do przygotowania emulsji o najwyższej wydajności. Określono wartość względnej zmiany napięcia powierzchniowego stabilnej fazy emulsji po ustaleniu się stanu równowagi sedymentacyjnej.

W tabeli 10 przedstawiono wyniki badań sedymentacyjnych wodnych emulsji ksylenu z użyciem wszystkich badanych środków powierzchniowo czynnych .

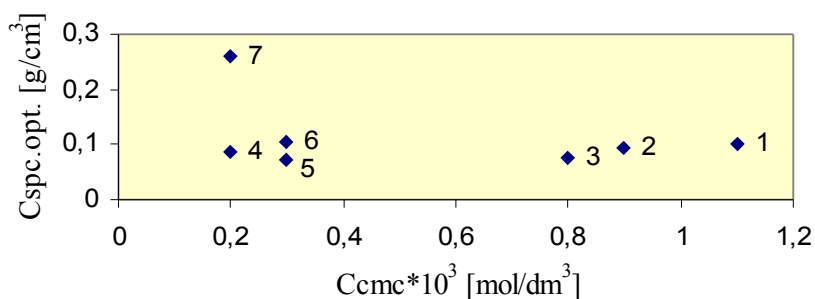
Tabela 10. Właściwości wodnych emulsji ksylenu stabilizowanych różnymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Rodzaj środka powierzchniowo czynnego	Wydajność emulgowania W_e [%]	Optymalne stężenie SPC C_{SPC} [g/cm ³]	Względna zmiana napięcia powierzchniowego emulsji k_1
Oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-4)	90,0	0,102	0,48
Oksyetylenowany nienasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol K-7)	98,0	0,093	0,36
Oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-10)	100,0	0,075	0,43
Oksyetylenowany nasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol L-18)	100,0	0,087	0,41
Oksyetylenowany nienasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol O-18)	100,0	0,074	0,36
Oksyetylenowany nienasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol K-20)	100,0	0,106	0,39
Oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-25)	42,0	0,260	0,38
Oksyetylenowany kwas oleinowy (Rokacet O-7)	99,0	0,200	0,43
Oksyetylenowany olej rzepakowy (Rokacet RZ-17)	100,0	0,096	0,39
Oksyetylenowany kwas stearynowy (Rokacet S-24)	100,0	0,078	0,37
Oksyetylenowany gliceryd oleju roślinnego (Rokacet R-26)	100,0	0,089	0,41
Oksyetylenowany gliceryd oleju roślinnego (Rokacet R-33)	100,0	0,088	0,38
Oksyetylenowany gliceryd oleju roślinnego (Rokacet R-40)	39,0	0,132	0,42
Addukt tlenku etylenu do nonylofenolu (Rokafenol N-5)	100,0	0,210	0,37
Addukt tlenku etylenu do nonylofenolu (Rokafenol N-705)	98,0	0,110	0,28
Addukt tlenku etylenu do nonylofenolu (Rokafenol N-8)	94,0	0,110	0,31
Addukt tlenku etylenu do nonylofenolu (Rokafenol N8P14)	54,0	0,300	0,35
Oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-8)	100,0	0,093	0,47
Oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-22)	100,0	0,084	0,43
Oksyetylenowany etanoloamid (Rokamid MT-17)	100,0	0,083	0,47
Sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5)	100,0	0,085	0,40
Sól sodowa siarczanowanego adduktu alkoholu tłuszczowego i tlenku etylenu (Sulforokanol L-225/1)	100,0	0,120	0,40
Sól sodowa siarczanowanego adduktu alkoholu tłuszczowego i tlenku etylenu (Sulforokanol L-327/1)	68,0	0,082	0,31
Sól sodowa siarczanowanego alkoholu tłuszczowego (Rosulfan L)	44,0	0,175	0,24
Kwas alkilobenzenosulfonowy (ABS)	32,0	0,150	0,44
Sól sodowa kwasu alkilosulfonowego (NaABS)	40,0	0,210	0,41

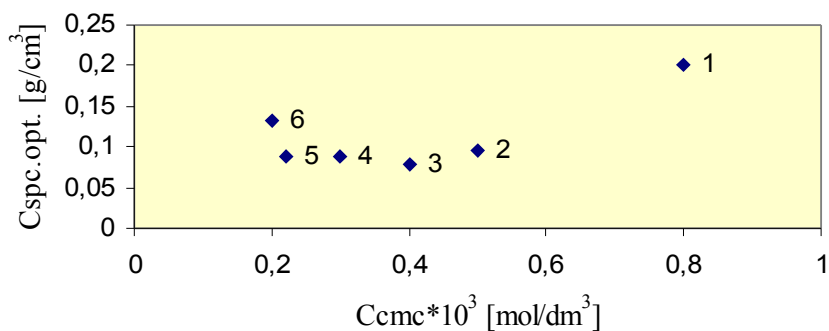
Na podstawie wyników badań sedymentacyjnych emulsji ksylenu w wodzie można stwierdzić, że najwyższą wydajność emulgowania uzyskuje się z użyciem oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych, oksyetylenowanych kwasów tłuszczowych i oksyetylenowanych amin tłuszczowych. Wysoką wydajność emulgowania także wykazują oksyetylenowane nonylofenole oraz dwa środki anionowe. W tych wypadkach użyto najmniejszą ilość środka powierzchniowo czynnego do przygotowania emulsji wykazujących najwyższą wydajność emulgowania. Dobre właściwości powierzchniowo czynne wykazują środki grupy pierwszej, ponieważ wartość względnej zmiany napięcia powierzchniowego ma wartości średnie. Druga grupa środków powierzchniowo czynnych charakteryzuje się podobnymi właściwościami. Środki powierzchniowo czynne z grupy trzeciej wykazują wysoką wydajność emulgowania przy najniższej wartości względnej zmiany napięcia powierzchniowego oraz ich stosunkowo wysokiej zawartości w wodnej emulsji. Grupa czwartą SPC, podobnie jak pierwszą, charakteryzują średnie wielkości względnej zmiany napięcia powierzchniowego. Przy niewielkiej ich zawartości otrzymuje się emulsje o najwyższej wydajności emulgowania. Środki anionowe wykazują średnie i niskie wartości względnej zmiany napięcia powierzchniowego, przy stosunkowo dużej ich zawartości w emulsji. W niektórych wypadkach wodne emulsje ksylenu z tej grupy SPC wykazują niską wydajność emulgowania. Na podstawie dotychczas przedstawionych badań nasuwa się stwierdzenie, że środki powierzchniowo czynne są mieszaninami indywidualnych związków chemicznych, których właściwości są wypadkową właściwości poszczególnych związków chemicznych wchodzących w ich skład. Taka sugestia związana jest z faktem, że na przykład środki anionowe mają wysoką aktywność o czym świadczy wysoka i średnia wartość zmiany napięcia powierzchniowego a odpowiada im niska wartość wydajności emulgowania. Powyższe stwierdzenie będzie wyjaśniane w dalszych rozdziałach pracy. W dalszej części tego rozdziału zostanie przedstawiony wpływ właściwości poszczególnych grup środków powierzchniowo czynnych od optymalnego ich stężenia w wodnej emulsji ksylenu.

6.1.1. Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od jego krytycznego stężenia tworzenia miceli

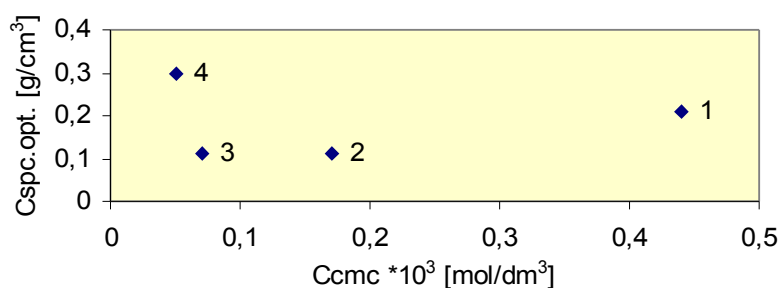
Środki powierzchniowo czynne wykazują zdolność do zmiany napięcia powierzchniowego na granicy rozdziału faz. W rozcieńczonych roztworach wodnych występują w postaci pojedynczych cząstek. Gdy wzrasta ich ilość w roztworze, to wówczas w określonych warunkach powstają micelle. To stężenie środka powierzchniowo czynnego, któremu odpowiada tworzenie się miceli nazywa się krytycznym stężeniem tworzenia miceli (cmc). Po przekroczeniu wartości cmc micelle mają postać trwałą pozostającą w stanie równowagi z pojedynczymi cząstkami SPC. Jest to jedna z ważniejszych właściwości środków powierzchniowo czynnych świadcząca o ich aktywności w roztworze i zaliczana do podstawowych. Na rysunkach od 10 do 14 przedstawiono zależności optymalnych ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od krytycznego stężenia tworzenia miceli.



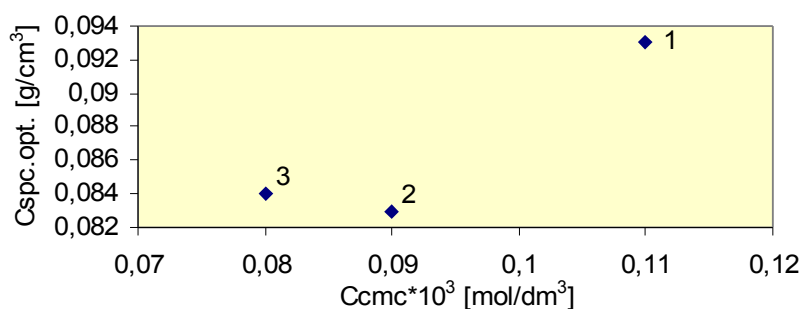
Rys. 10. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od krytycznego stężenia tworzenia miceli w wypadku użycia oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokanol L-4, 2- Rokanol K-7, 3- Rokanol L-10, 4- Rokanol L-18, 5- Rokanol O-18, 6- Rokanol K-20, 7- Rokanol L-25



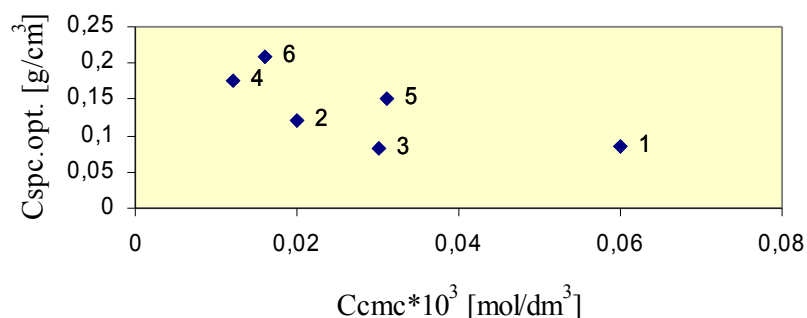
Rys.11. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od krytycznego stężenia tworzenia miceli w wypadku użycia oksyetylenowanych kwasów tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokacet O-7, 2- Rokacet RZ-17, 3- Rokacet S-24, 4- Rokacet R-26, 5- Rokacet R-33, 6- Rokacet R-40



Rys.12. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od krytycznego stężenia tworzenia miceli w wypadku użycia oksyetylenowanych nonylofenoli. Objasnienia: 1- Rokafenol N-5, 2- Rokafenol N-705, 3- Rokafenol N-8,



Rys.13. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od krytycznego stężenia tworzenia miceli w wypadku użycia oksyetylenowanych amin tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokamin SR-8, 2- Rokamin SR-22, 3- Rokamid MT-17



Rys.14. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksyleny od krytycznego stężenia tworzenia miceli w wypadku użycia anionowych SPC.
 Objasnienia: 1- Sulfobursztynian N-5, 2- Sulforokanol L-225/1, 3- Sulforokanol L-327/1, 4- Rosulfan L, 5- ABS, 6- NaABS

Z danych przedstawionych na rysunkach można wyznaczyć zakresy, w których środki powierzchniowo czynne wykazują największą zdolność do tworzenia emulsji ksyleny w wodzie. W tabeli 11 przedstawiono zakresy wartości ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksyleny oraz krytycznego stężenia tworzenia miceli badanych środków powierzchniowo czynnych.

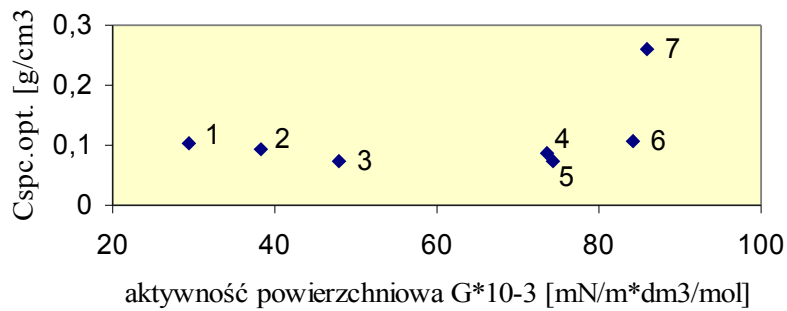
Tabela 11. Wartości zakresu krytycznego stężenia tworzenia miceli środków powierzchniowo czynnych i zakres optymalnego stężenia SPC w wodnej emulsji ksyleny.

Rodzaje środków powierzchniowo czynnych	Zakres wartości cmc środków powierzchniowo czynnych $C_{CMC} \cdot 10^3$ [mol/dm ³]	Zakres optymalnej ilości SPC w emulsji ksyleny o najwyższej wydajności emulgowania $C_{spc.opt.}$ [g/cm ³]
oksyetylenowane alkohole tłuszczowe	0,20 – 1,10	0,07 – 0,26
oksyetylenowane kwasy tłuszczowe	0,22 – 0,50	0,08 – 0,10
oksyetylenowane nonylofenole	0,07 – 0,17	0,10 - 0,11
oksyetylenowane aminy tłuszczowe	0,08 – 0,11	0,08 – 0,09
anionowe środki powierzchniowo czynne	0,02 - 0,06	0,08 - 0,12

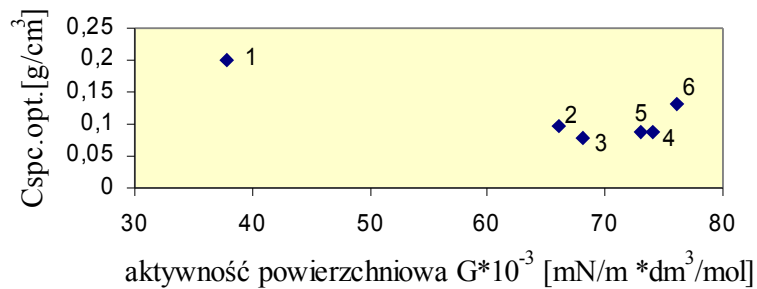
Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że przedział krytycznego stężenia tworzenia miceli w przypadku oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych jest bardzo szeroki. Tym niemniej ta grupa środków charakteryzuje się wysoką wydajnością emulgowania. W przypadku oksyetylenowanych kwasów tłuszczowych zakres krytycznego stężenia tworzenia miceli jest węższy i węższy jest zakres stężenia środka powierzchniowo czynnego w emulsji. W wypadku grupy trzeciej i czwartej SPC zakresy krytycznego stężenia tworzenia miceli są zbliżone. Najniższą wartość cmc wykazują anionowe środki powierzchniowo czynne, lecz stwierdzono dla nich niską wydajność emulgowania. Ten fakt potwierdza wcześniej wysuniętą sugestię, która stwierdza, że środek powierzchniowo czynny jest mieszaniną związków chemicznych. Wskazuje on również na to, że tylko niektóre środki mogą być użyte do sporządzenia emulsji ksylenu w wodzie. Interesująca jest obserwacja stwierdzająca fakt, że temu samemu optymalnemu stężeniu środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu odpowiadają SPC mające różne wartości cmc .

6.1.2 Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od jego aktywności powierzchniowej

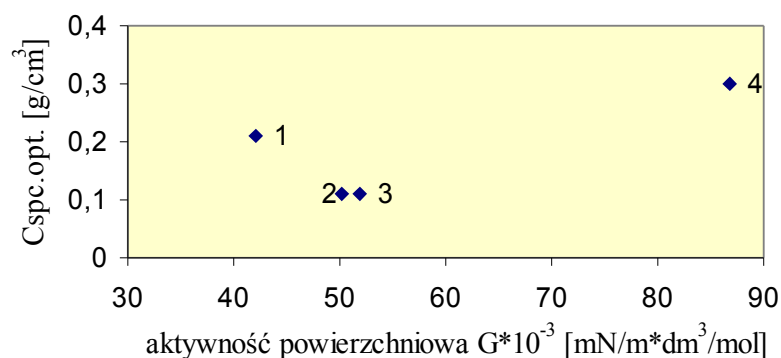
Aktywność powierzchniowa jest to zdolność środka powierzchniowo czynnego do obniżenia napięcia powierzchniowego. Jednak do tej pory nie istnieją ścisłe standardowe metody oceny tej właściwości. Może być to porównanie wielkości obniżenia napięcia powierzchniowego różnych SPC przy określonym stężeniu. Rebinder zaproponował do tego celu wykorzystać jako wartość stężenia, krytyczne stężenie tworzenia miceli. Na rysunkach od 15 do 19 przedstawiono zależności optymalnych ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od aktywności powierzchniowej środka powierzchniowo czynnego.



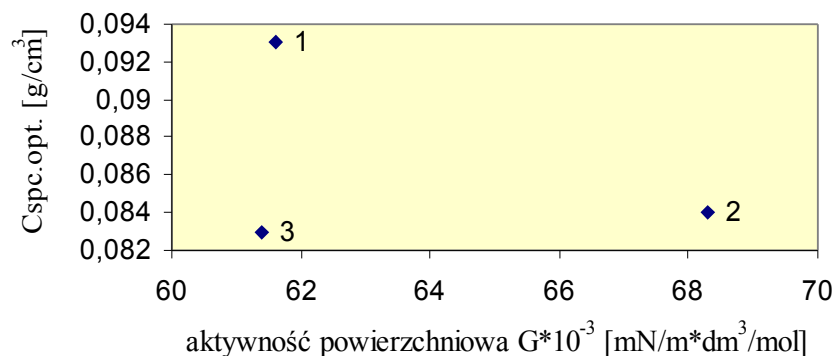
Rys.15. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od aktywności powierzchniowej SPC w wypadku użycia oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokanol L-4, 2- Rokanol K-7, 3- Rokanol L-10, 4- Rokanol L-18, 5- Rokanol O-18, 6- Rokanol K-20, 7- Rokanol L-25



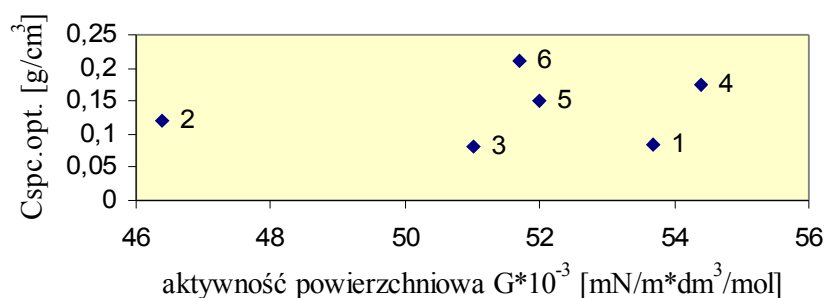
Rys.16. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od aktywności powierzchniowej SPC w wypadku użycia oksyetylenowanych kwasów tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokacet O-7, 2- Rokacet RZ-17, 3- Rokacet S-24, 4- Rokacet R-26, 5- Rokacet R-33, 6- Rokacet R-40.



Rys.17. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od aktywności powierzchniowej SPC w wypadku użycia oksyetylenowanych nonylofenoli. Objasnienia: 1- Rokafenol N-5, 2- Rokafenol N-705, 3- Rokafenol N-8, 4- Rokafenol N8P14



Rys.18. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od aktywności powierzchniowej SPC w wypadku użycia oksyetylenowanych amin tłuszczowych. Objaśnienia: 1- Rokamin SR-8, 2- Rokamin SR-22, 3- Rokamid MT-17



Rys.19. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od aktywności powierzchniowej SPC w wypadku użycia anionowych SPC. Objaśnienia: 1- Sulfobursztynian N-5, 2- Sulforokanol L-225/1, 3- Sulforokanol L-327/1, 4- Rosulfan L, 5- ABS, 6- NaABS

Na podstawie danych przedstawionych na rysunkach można wyznaczyć zakresy optymalnych właściwości SPC, w których emulsje ksylenu wykazują najwyższą wydajność emulgowania. W tabeli 12 przedstawiono zakresy ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu oraz zakresy optymalnych wartości aktywności powierzchniowej stosowanych środków powierzchniowo czynnych.

Tabela 12. Wartości zakresu aktywności powierzchniowej środków powierzchniowo czynnych i zakres optymalnego stężenia SPC w wodnej emulsji ksylenu.

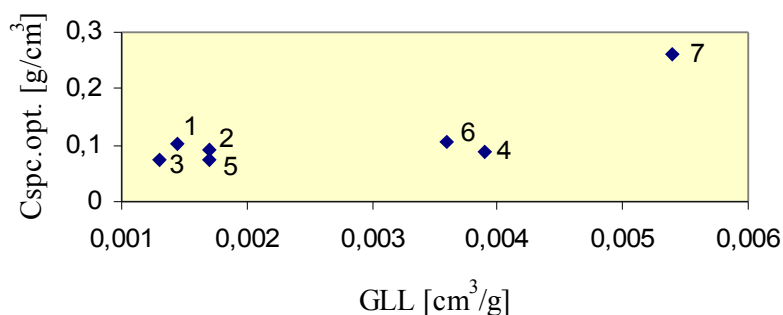
Rodzaje środków powierzchniowo czynnych	Zakres wartości aktywności powierzchniowej środka powierzchniowo czynnego $G \cdot 10^{-3} [\text{mN/m} \cdot \text{dm}^3/\text{mol}]$	Zakres optymalnej ilości SPC w emulsji ksylenu o najwyższej wydajności emulgowania $C_{\text{spc.opt.}} [\text{g}/\text{cm}^3]$
oksyetylenowane alkohole tłuszczowe	29 - 84	0,07 – 0,10
oksyetylenowane kwasy tłuszczowe	66-73	0,08 – 0,10
oksyetylenowane nonylofenole	42 - 52	0,10 – 0,20
oksyetylenowane aminy tłuszczowe	61 - 68	0,08 – 0,09
anionowe środki powierzchniowo czynne	51 - 54	0,08 – 0,20

Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że zakres optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu jest zbliżony dla wszystkich grup środków powierzchniowo czynnych. Najszerszy zakres aktywności powierzchniowej wykazują SPC z grupy pierwszej. Aktywność powierzchniowa środków powierzchniowo czynnych z grup drugiej, trzeciej oraz czwartej mieści się w zakresie aktywności powierzchniowej grupy pierwszej SPC. W wypadku środków anionowych emulsje ksylenu w wodzie o najwyższej wydajności emulgowania otrzymuje się przy względnie niskiej ich aktywności, a tym samym przy niezbyt dużym stężeniu w wodzie. Z tych badań wynika, że środek powierzchniowo czynny jest mieszaniną związków chemicznych o różnej aktywności powierzchniowej. Aktywność powierzchniowa środków powierzchniowo czynnych zależy od ilości grup etoksylowych w ich cząsteczce. Stwierdzono, że wzrasta ona wraz ze wzrostem długości łańcucha hydrofilowego. Największy rozrzut wartości aktywności powierzchniowej występuje w wypadku oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych gdy ich optymalne stężenie w wodnej emulsji ksylenu jest do siebie zbliżone. Z dużych wartości aktywności powierzchniowej może wynikać stwierdzenie odnośnie składu środka powierzchniowo czynnego. Jeżeli środek powierzchniowo czynny jest mieszaniną związków chemicznych może nastąpić ich różny rozdział pomiędzy powierzchnią faz cieczi-powietrze oraz ciecz-ciecz wewnątrz objętości emulsji. W wyniku większego

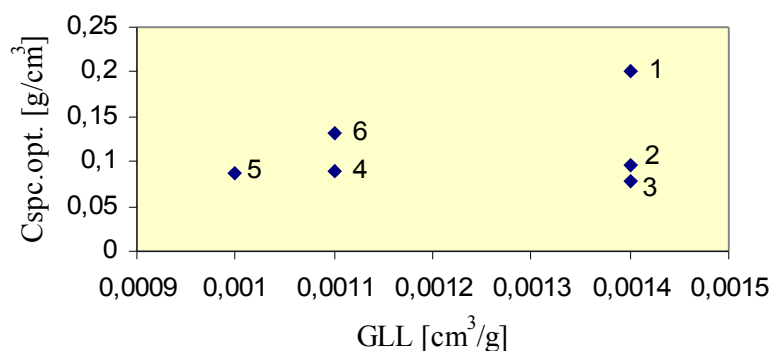
gromadzenia się związków chemicznych z środka powierzchniowo czynnego na powierzchni stwierdzono niskie wartości napięcia powierzchniowego, a tym samym obliczoną ich wysoką wartość aktywności powierzchniowej. Powyższe stwierdzenie jest wątpliwością, która będzie wyjaśniana w dalszych częściach pracy.

6.1.3. Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od jego granicznej liczby lepkościowej

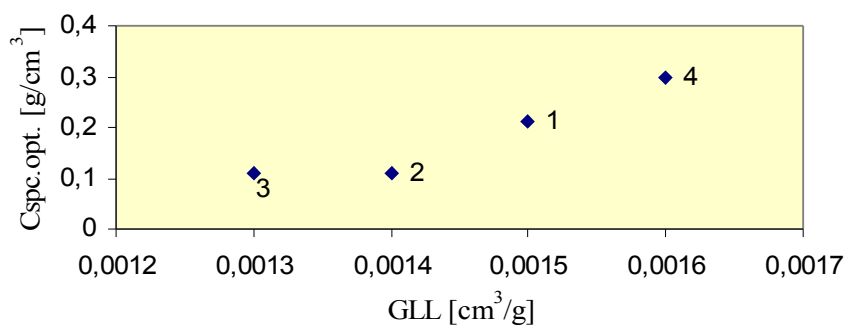
Graniczną liczbę lepkościową wyznaczono metodą pomiaru lepkości wodnych roztworów SPC za pomocą kapilarnego wiskozymetru Ubbelohda w zakresach stężeń środka powierzchniowo czynnego powyżej krytycznego stężenia tworzenia miceli. W sposób pośredni określa ona wielkość miceli środka powierzchniowo czynnego, ksylenu a także ich asocjatyw. Na rysunkach od 20 do 24 przedstawiono zależności optymalnych ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od wartości granicznej liczby lepkościowej.



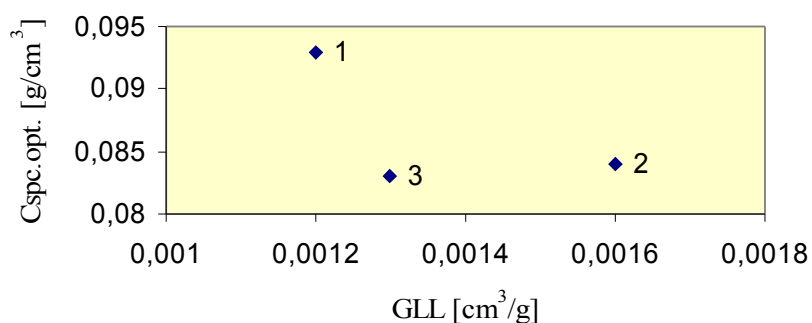
Rys.20. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od granicznej liczby lepkościowej w wypadku użycia oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokanol L-4, 2- Rokanol K-7, 3- Rokanol L-10, 4- Rokanol L-18, 5- Rokanol O-18, 6- Rokanol K-20, 7- Rokanol L-25



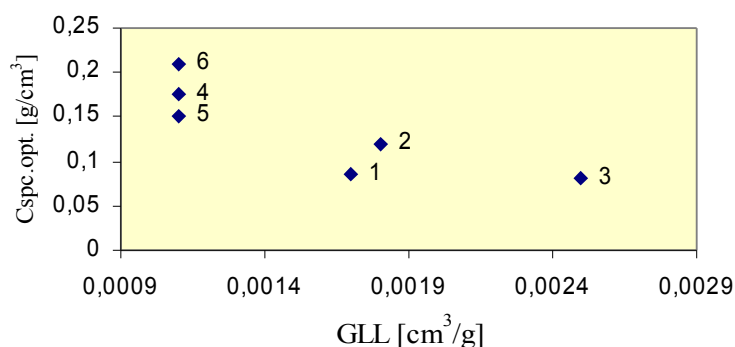
Rys.21. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksyleny od granicznej liczby lepkościowej w wypadku użycia oksyetylenowanych kwasów tłuszczowych. Objaśnienia: 1- Rokacet O-7, 2- Rokacet RZ-17, 3- Rokacet S-24, 4- Rokacet R-26, 5- Rokacet R-33, 6- Rokacet R-40



Rys. 22. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksyleny od granicznej liczby lepkościowej w wypadku użycia oksyetylenowanych nonylofenoli. Objaśnienia: 1- Rokafenol N-5, 2- Rokafenol N-705, 3- Rokafenol N-8, 4- Rokafenol N8P14



Rys.23. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksyleny od granicznej liczby lepkościowej w wypadku użycia oksyetylenowanych amin tłuszczowych. Objaśnienia: 1- Rokamin SR-8, 2- Rokamin SR-22, 3- Rokamid MT-17



Rys.24. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od granicznej liczby lepkościowej w wypadku użycia anionowych SPC.
 Objasnienia: 1- Sulfobursztynian N-5, 2- Sulforokanol L-225/1, 3- Sulforokanol L-327/1, 4- Rosulfan L, 5- ABS, 6- NaABS

Na podstawie wyników badań przedstawionych powyżej na rysunkach można wyznaczyć zakresy optymalnych właściwości środków powierzchniowo czynnych, z których otrzymuje się wodne emulsje ksylenu o najwyższej wydajności emulgowania. W tabeli 13 przedstawiono zakresy optymalnych ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu oraz zakresy optymalnych wartości granicznej liczby lepkościowej środka powierzchniowo czynnego.

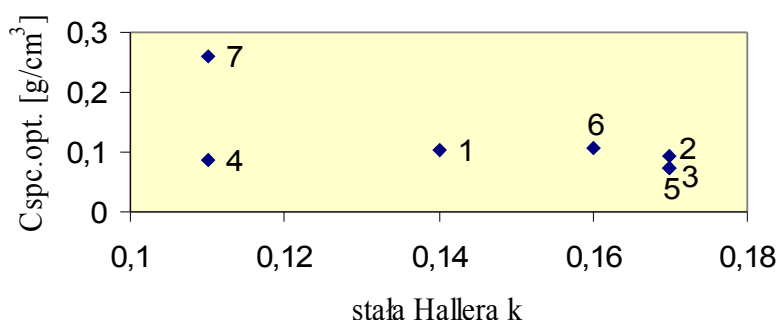
Tabela 13. Wartości zakresu granicznej liczby lepkościowej środków powierzchniowo czynnych i zakres optymalnego stężenia SPC w wodnej emulsji ksylenu.

Rodzaje środków powierzchniowo czynnych	Zakres wartości granicznej liczby lepkościowej środka powierzchniowo czynnego GLL [cm³/g]	Zakres optymalnej ilości SPC w emulsji ksylenu o najwyższej wydajności emulgowania Cspc.opt. [g/cm³]
oksyetylenowane alkohole tłuszczowe	0,0013 – 0,0039	0,07 – 0,11
oksyetylenowane kwasy tłuszczowe	0,0010 – 0,0014	0,08 – 0,10
oksyetylenowane nonylofenole	0,0013 – 0,0014	0,10 – 0,11
oksyetylenowane aminy tłuszczowe	0,0013 – 0,0016	0,08 – 0,09
anionowe środki powierzchniowo czynne	0,0017 – 0,0025	0,08 – 0,12

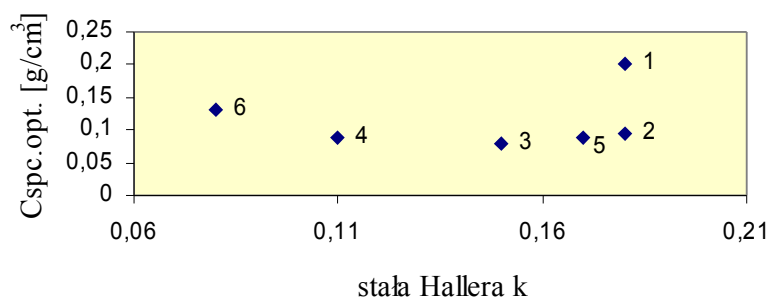
Na podstawie przedstawionych w tabeli 12 wyników można stwierdzić, że środki powierzchniowo czynne z grupy pierwszej mają największy rozrzut wymiaru miceli. Mniejszy wymiar miceli mają środki powierzchniowo czynne z grup drugiej, trzeciej i czwartej. Wodne emulsje ksylenu z SPC z tych grup charakteryzują się najwyższą wydajnością emulgowania. Zakresy optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu dla wszystkich grup SPC jest zbliżony. Środki powierzchniowo czynne wykazujące maksymalną wartość granicznej liczby lepkościowej jak oksyetylenowane alkohole i środki anionowe z pewnością występują w formie asocjatyw cząstek i miceli. To przypuszczenie potwierdza duża rozpiętość granicznej liczby lepkościowej od 0,0010 do 0,0039. Niewątpliwie na taki wynik pomiaru wielkości miceli ma złożona budowa i skład środka powierzchniowo czynnego, który nie został ustalony przez producenta i nam nie jest znany.

6.1.4 Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od stałej oddziaływania Hallera

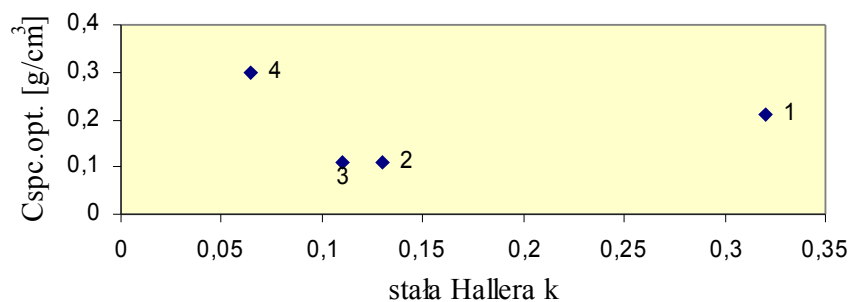
Stała Hallera określa wielkość oddziaływania solwatacyjnej powierzchni miceli ksylenu, której warstwą adsorpcyjną jest środek powierzchniowo czynny z środowiskiem wodnym. Na rysunkach od 25 do 29 przedstawiono zależności optymalnych ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od stałej oddziaływania Hallera dla różnego rodzaju środków powierzchniowo czynnych.



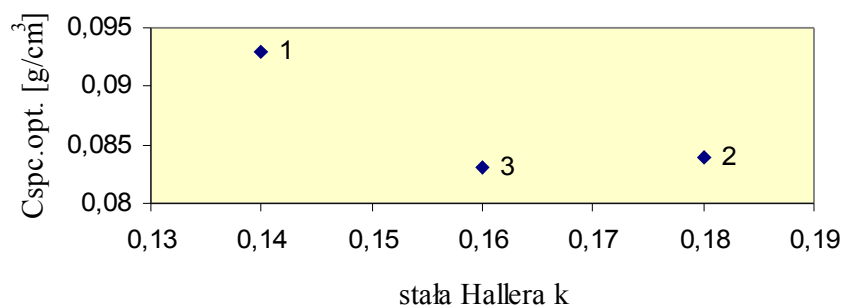
Rys.25. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od stałej oddziaływania Hallera w wypadku użycia oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokanol L-4, 2- Rokanol K-7, 3- Rokanol L-10, 4- Rokanol L-18, 5- Rokanol O-18, 6- Rokanol K-20, 7- Rokanol L-25



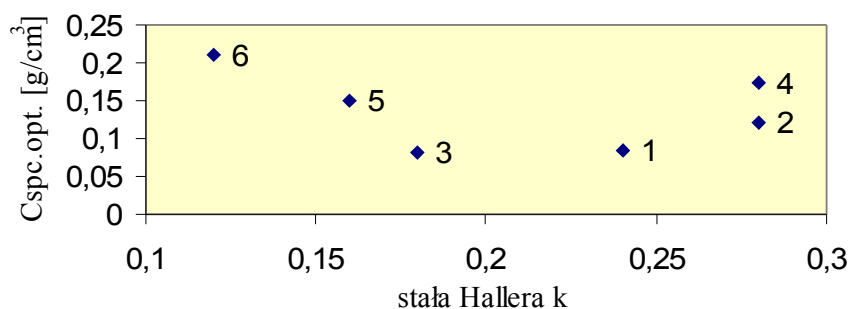
Rys.26. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od stałej oddziaływania Hallera w wypadku użycia oksyetylenowanych kwasów tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokacet O-7, 2- Rokacet RZ-17, 3- Rokacet S-24, 4- Rokacet R-26, 5- Rokacet R-33, 6- Rokacet R-40



Rys.27. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od stałej oddziaływania Hallera w wypadku użycia oksyetylenowanych nonylofenoli. Objasnienia: 1- Rokafenol N-5, 2- Rokafenol N-705, 3- Rokafenol N-8, 4- Rokafenol N8P14



Rys. 28. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od stałej oddziaływania Hallera w wypadku użycia oksyetylenowanych amin tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokamin SR-8, 2- Rokamin SR-22, 3- Rokamid MT-17



Rys.29. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od stałej oddziaływania Hallera w wypadku użycia anionowych SPC.

Objaśnienia : 1- Sulfobursztynian N-5, 2- Sulforokanol L-225/1, 3- Sulforokanol L-327/1, 4- Rosulfan L, 5- ABS, 6- NaABS

Na podstawie badań przedstawionych na powyższych rysunkach można wyznaczyć przybliżone zakresy, w których środki powierzchniowo czynne tworzą wodne emulsje ksylenu o najwyższej wydajności emulgowania. W tabeli 14 przedstawiono zakresy ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu oraz zakresy wartości stałej oddziaływania Hallera k badanych środków powierzchniowo czynnych.

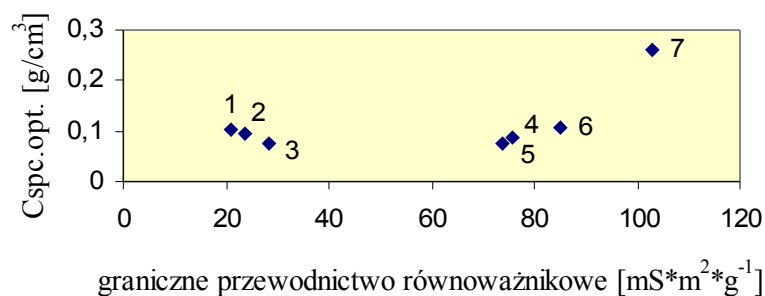
Tabela 14. Wartości zakresów stałej oddziaływania Hallera k środków powierzchniowo czynnych i zakres optymalnego stężenia SPC w wodnej emulsji ksylenu.

Rodzaj grupy środków powierzchniowo czynnych	Zakres wartości stałej oddziaływania Hallera środków powierzchniowo czynnych k	Zakres ilości SPC w emulsji ksylenu o najwyższej wydajności emulgowania Cspc.opt. [g/cm³]
oksyetylenowane alkohole tłuszczowe	0,14 – 0,17	0,07 – 0,11
oksyetylenowane kwasy tłuszczowe	0,11 – 0,18	0,08 – 0,10
oksyetylenowane nonylofenole	0,11 – 0,13	0,10 – 0,11
oksyetylenowane aminy tłuszczowe	0,16 – 0,18	0,08 – 0,09
anionowe środki powierzchniowo czynne	0,18 – 0,28	0,08 – 0,12

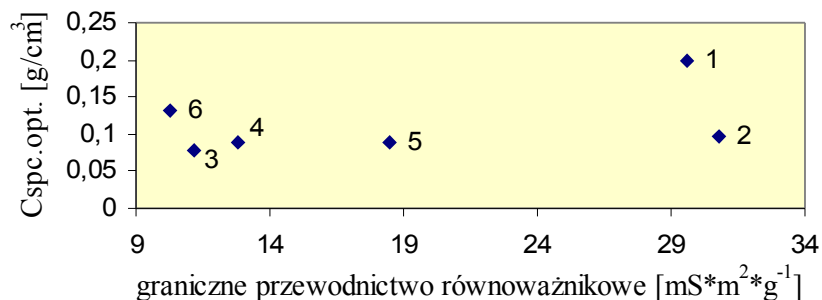
Na podstawie przedstawionych wyników badań można stwierdzić, że we wszystkich wypadkach wartości stałej oddziaływania Hallera są do siebie zbliżone i wskazują na występowanie tego samego rodzaju oddziaływań powierzchni cząstki miceli ksylenu z warstwą adsorpcyjną SPC z środowiskiem wodnym. Powierzchnia cząstek miceli ksylenu z SPC jest dodatkowo solwatowana przez dipole wody. W wypadku użycia środków anionowych oddziaływania powierzchni cząstek miceli ksylenu z środowiskiem wodnym są największe. Również w tym wypadku nie można wykluczyć wpływu składu środka powierzchniowo czynnego na wartość stałej Hallera.

6.1.5 Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od jego granicznego przewodnictwa równoważnikowego

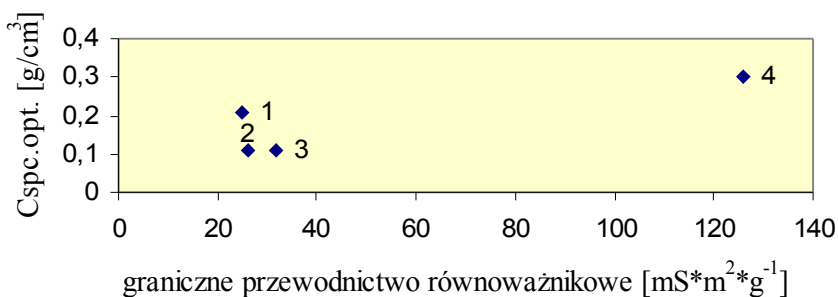
Przewodnictwo jest miarą zdolności elektrolitu do przenoszenia ładunków elektrycznych. Czysta woda wykazuje bardzo małe przewodnictwo, które gwałtownie rośnie po wprowadzeniu do niej elektrolitu. Przewodnictwo właściwe definiuje się jako odwrotność oporności właściwej. Chemiczną miarą przewodnictwa jest przewodnictwo równoważnikowe. Doświadczalnie stwierdzono, że przewodnictwo równoważnikowe maleje ze wzrostem stężenia. Z wzoru Kohlrauscha-Onsagera można wyznaczyć wartość tzw. przewodnictwa granicznego, które jest sumą granicznych przewodnictw jonowych kationów i anionów. Również z wzoru Kohlrauscha-Onsagera można wyznaczyć stałą b , która w tym wypadku jest złożoną funkcją ruchliwości, budowy micelarnej cząstki, stałej dielektrycznej i lepkości czystego rozpuszczalnika. Na rysunkach od 30 do 34 przedstawiono zależności optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od granicznego przewodnictwa równoważnikowego środka powierzchniowo czynnego.



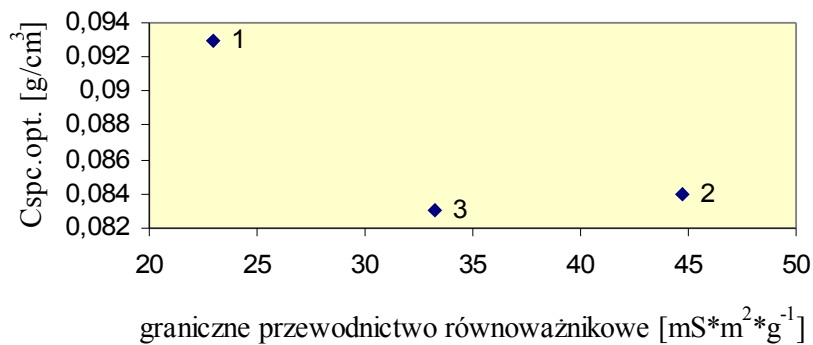
Rys.30. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od granicznego przewodnictwa równoważnikowego w wypadku użycia oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokanol L-4, 2- Rokanol K-7, 3- Rokanol L-10,



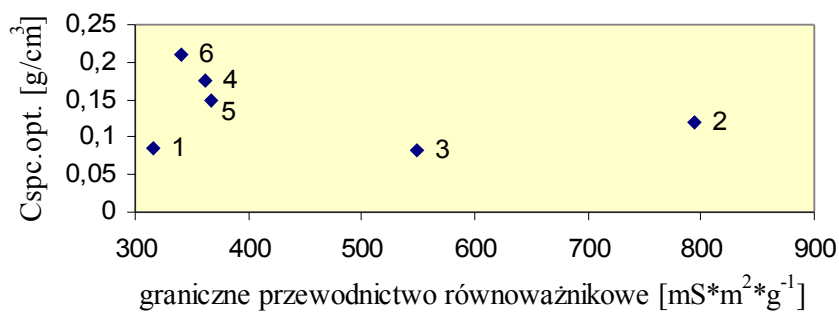
Rys.31. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od granicznego przewodnictwa równoważnikowego w wypadku użycia oksyetylenowanych kwasów tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokacet O-7, 2- Rokacet RZ-17, 3- Rokacet S-24, 4- Rokacet R-26, 5- Rokacet R-33, 6- Rokacet R-40



Rys.32. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od granicznego przewodnictwa równoważnikowego w wypadku użycia oksyetylenowanych nonylofenoli. Objasnienia: 1- Rokafenol N-5, 2- Rokafenol N-705, 3- Rokafenol N-8, 4- Rokafenol N8P14



Rys.33. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od granicznego przewodnictwa równoważnikowego w wypadku użycia oksyetylenowanych amin tłuszczowych. Objaśnienia: 1- Rokamin SR-8, 2- Rokamin SR-22, 3- Rokamid MT-17



Rys.34. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od granicznego przewodnictwa równoważnikowego w wypadku użycia anionowych SPC. Objaśnienia: 1- Sulfobursztynian N-5, 2- Sulforokanol L-225/1, 3- Sulforokanol L-327/1. 4- Rosulfan L. 5- ABS. 6- NaABS

Na podstawie danych doświadczalnych przedstawionych na rysunkach można wyznaczyć przybliżone zakresy wartości granicznego przewodnictwa równoważnikowego, w których środki powierzchniowo czynne wykazują najwyższą wydajność emulgowania. W tabeli 15 przedstawiono zakresy ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu oraz zakresy optymalnych wartości granicznego przewodnictwa równoważnikowego stosowanych SPC.

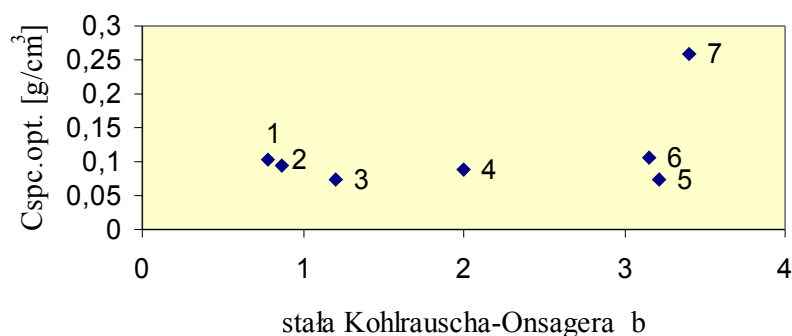
Tabela 15. Wartości zakresów granicznego przewodnictwa równoważnikowego środków powierzchniowo czynnych i zakres optymalnego stężenia SPC w wodnej emulsji ksylenu.

Rodzaj grupy środków powierzchniowo czynnych	Zakres optymalnych wartości granicznego przewodnictwa równoważnikowego λ_0 [mS· m ² · g ⁻¹]	Zakres ilości SPC w emulsji ksylenu o najwyższej wydajności emulgowania C _{spc.opt.} [g/cm ³]
oksyetylenowane alkohole tłuszczowe	21 - 85	0,07 – 0,11
oksyetylenowane kwasy tłuszczowe	11 - 30	0,08 – 0,10
oksyetylenowane nonylofenole	26 - 31	0,10 – 0,11
oksyetylenowane aminy tłuszczowe	33 - 45	0,08 – 0,09
anionowe środki powierzchniowo czynne	316 - 548	0,08 – 0,12

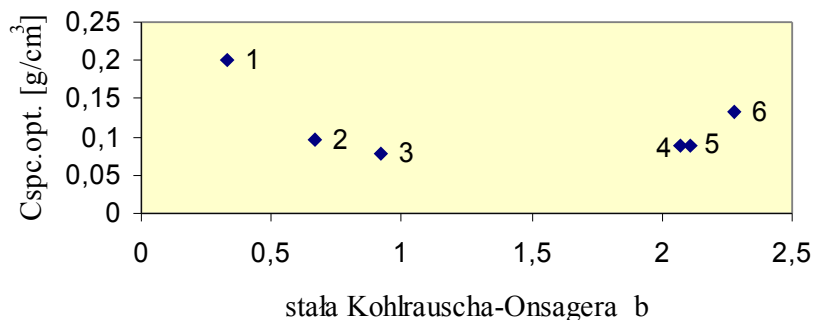
Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że rzeczywiste ściśle określenie omawianej zależności nie jest możliwe, ponieważ dla tej samej wartości stałej b otrzymuje się emulsje o różnej optymalnej ilości środka powierzchniowo czynnego. Tym niemniej niską wartość granicznego przewodnictwa równoważnikowego wykazują środki powierzchniowo czynne z grupy drugiej. Wysoką wartość granicznego przewodnictwa równoważnikowego mają środki anionowe. Średnie wartości granicznego przewodnictwa równoważnikowego posiadają środki powierzchniowo czynne z grup pierwszej, trzeciej i czwartej. W wypadku tych badań można stwierdzić, że istotny wpływ ma skład środka powierzchniowo czynnego. W szczególności będzie się to odnosiło do tych środków powierzchniowo czynnych, które będą zawierały różne związki chemiczne mogące tworzyć jony.

6.1.6. Zależności optymalnego stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu od stałej b z równania Kohlrauscha-Onsagera

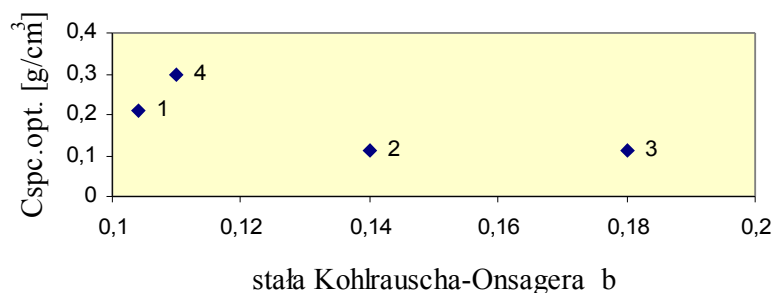
Stała b z równania Kohlrauscha- Onsagera jest złożoną funkcją na której wartość wpływa budowa i wielkość miceli ksylenu z warstewką adsorpcyjną SPC, jej ruchliwość, stała dielektryczna i lepkość czystego rozpuszczalnika itp. Na rysunkach od 35 do 39 przedstawiono zależności ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od stałej b z równania Kohlrauscha – Onsagera dla stosowanych środków powierzchniowo czynnych.



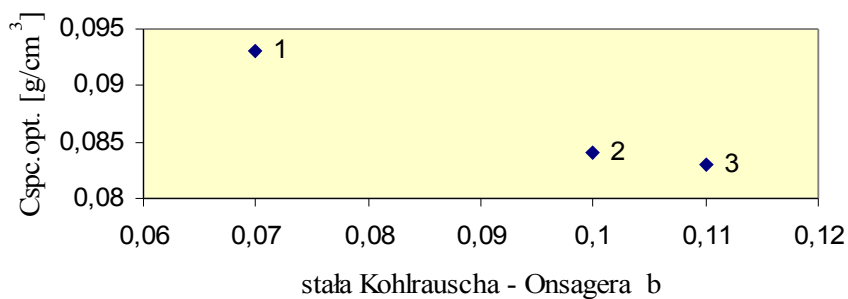
Rys.35. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od stałej b równania Kohlrauscha - Onsagera w wypadku użycia oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokanol L-4, 2- Rokanol K-7, 3- Rokanol L-10, 4- Rokanol L-18, 5- Rokanol O-18,6- Rokanol K-20, 7- Rokanol L-25



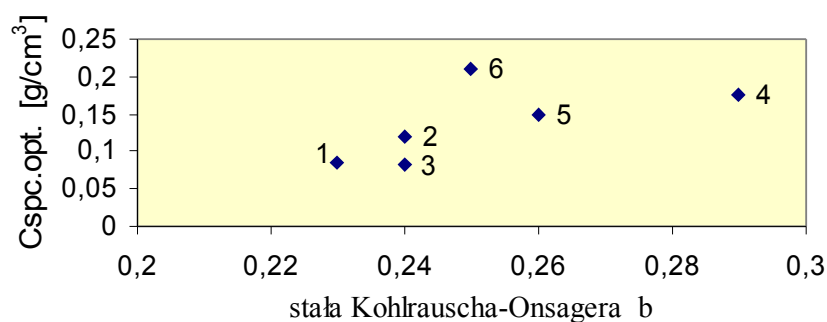
Rys.36. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od stałej b równania Kohlrauscha-Onsagera w wypadku użycia oksyetylenowanych kwasów tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokacet O-7, 2- Rokacet RZ-17, 3- Rokacet S-24, 4- Rokacet R-26, 5- Rokacet R-33, 6- Rokacet R-40



Rys.37. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od stałej b równania Kohrauscha-Onsagera w wypadku użycia oksyetylenowanych nonylofenoli. Objasnienia: 1- Rokafenol N-5, 2- Rokafenol N-705, 3- Rokafenol N-8, 4- Rokafenol N8P14



Rys.38. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od stałej b równania Kohrauscha - Onsagera w wypadku użycia oksyetylenowanych amin tłuszczowych. Objasnienia: 1- Rokamin SR-8, 2- Rokamin SR-22, 3- Rokamid MT-17



Rys.39. Zależność optymalnej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu od stałej b równania Kohrauscha - Onsagera w wypadku użycia anionowych SPC.

Objasnienia: 1- Sulfobursztynian N-5, 2- Sulforokanol L-225/1, 3- Sulforokanol L-327/1, 4- Rosulfan L, 5- ABS, 6- NaABS

Na podstawie danych doświadczalnych przedstawionych na rysunkach można wyznaczyć przybliżone zakresy optymalnych właściwości środków powierzchniowo czynnych charakteryzowanych przez stałą b z równania Kohlrauscha-Onsagera. W tabeli 16 przedstawiono zakresy ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu oraz zakresy wartości stałej b z równania Kohlrauscha – Onsagera stosowanych SPC.

Tabela 16. Wartości zakresów stałej b z równania Kohlrauscha-Onsagera środków powierzchniowo czynnych i zakres optymalnego stężenia SPC w wodnej emulsji ksylenu.

Rodzaj grupy środków powierzchniowo czynnych	Zakres optymalnych wartości stałej Kohlrauscha-Onsagera dla SPC b	Zakres ilości SPC w emulsji ksylenu o najwyższej wydajności emulgowania $C_{spc.opt.} [g/cm^3]$
oksyetylenowane alkohole tłuszczowe	0,78 – 3,00	0,07 – 0,11
oksyetylenowane kwasy tłuszczowe	0,67 – 2,11	0,08 – 0,09
oksyetylenowane nonylofenole	0,14 – 0,18	0,10 – 0,11
oksyetylenowane aminy tłuszczowe	0,10 – 0,11	0,08 – 0,09
anionowe środki powierzchniowo czynne	0,23 – 0,24	0,08 – 0,12

Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że jednoznacznie nie można określić stałej b . Środki powierzchniowo czynne z grup drugiej, trzeciej i czwartej charakteryzują się niskimi wartościami stałej b Kohlrauscha- Onsagera. W tym wypadku stwierdzono, że istotną rolę odgrywa skład środka powierzchniowo czynnego. Na przykład wymaga wyjaśnienia zależność w której dla prawie tej samej wartości optymalnego stężenia SPC w wodnej emulsji ksylenu odpowiadają bardzo różne wartości stałej b . Zjawisko takie szczególnie wyraźnie występuje w wypadku użycia oksyetylenowanych alkoholi i kwasów tłuszczowych.

6.1.7 Badania emulgowania ksylenu w wodzie z udziałem kompozycji środków powierzchniowo czynnych

Za podstawę oceny efektywności środka powierzchniowo czynnego przyjęto wartość wydajności emulgowania, która określa udział fazy emulsji ksylenu w całkowitej objętości próby. Interesującym zadaniem badawczym było sprawdzenie wpływu kompozycji składającej się z dwóch środków powierzchniowo czynnych na wydajność emulgowania ksylenu w wodzie. W tabeli 17 przedstawiono wyniki badań kompozycji składającej się z dwóch środków powierzchniowo czynnych, z których jeden tworzy emulsję o najwyższej wydajności emulgowania i jest nim oksyetylenowany olej rzepakowy (Rokacet RZ-17) oraz drugiego środka użytego w stosunku wagowym z pierwszym 1:1 w sumarycznej ilości ok. 20 mg/cm³.

Tabela 17. Właściwości wodnych roztworów i wodnej emulsji ksylenu stabilizowanych kompozycją środków powierzchniowo czynnych składających się z oksyetylenowanego oleju rzepakowego (Rokacetu RZ-17) i drugiego SPC.

Nazwa środka powierzchniowo czynnego	Względna zmiana napięcia powierz. roztworu wodnego SPC	Względna zmiana napięcia powierz. emulsji ksylenu po przygotowaniu	Względna zmiana napięcia powierz. emulsji ksylenu po 14 dniach	Wydajność emulgowania W _e [%]	Ilość SPC w wodnej emulsji ksylenu [g/cm ³]	Graniczna liczba lepkościowa mieszaniny SPC w wodzie GLL
Oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-10)	0,49	0,51	0,53	42,0	0,83	0,0039
Oksyetylenowany nasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol Ł-18)	0,46	0,46	0,51	38,0	0,89	0,0042
Oksyetylenowany nienasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol K-20)	0,48	0,53	0,50	40,0	0,90	0,0042
Oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-25)	0,45	0,54	0,50	38,0	1,02	0,0038
Kwas alkilobenzenosulfonowy (ABS)	0,48	0,53	0,55	100,0	0,19	0,0028
Sól sodowa kwasu alkilobenzenosulfonowego (NaABS)	0,48	0,51	0,50	8,0	3,85	0,0022

Ogólnie można stwierdzić, że stosując kompozycje niejonowych środków powierzchniowo czynnych otrzymuje się emulsje o niższej wydajności emulgowania. Natomiast zdecydowanie poprawiła się wydajność emulgowania w wypadku kompozycji niejonowego środka z ABS. W tym wypadku uzyskano emulsję o 100 % wydajności emulgowania. Cechą charakterystyczną tej emulsji jest bardzo mały wymiar miceli SPC. Natomiast w emulsjach o niskiej wydajności emulgowania najprawdopodobniej w większości tworzą się micelle własne cząstek SPC. O tym zjawisku może świadczyć fakt, że dolna warstwa wodna jest lekko mętna oraz ma wyższą lepkość niż woda. Ta część wodnej emulsji nie była poddana szczegółowym badaniom.

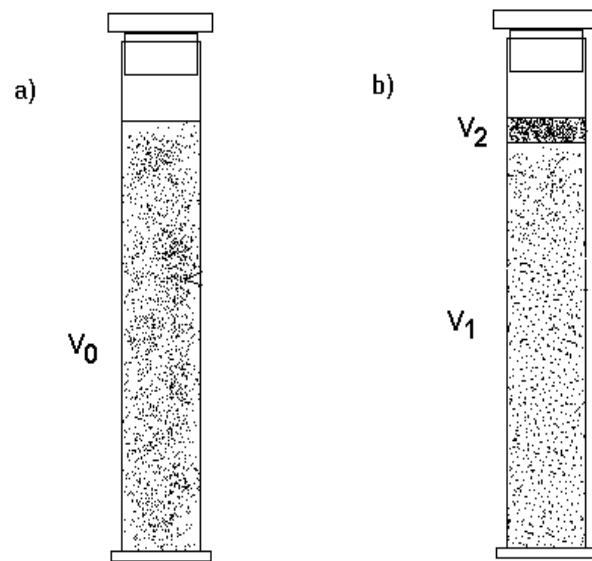
Na podstawie przeprowadzonych badań i obliczeń można określić właściwość SPC jak i właściwości ich wodnych emulsji ksylenu. Rozpatrując pierwszą grupę SPC można wskazać na oksyetylenowane: alkohol laurylowy, alkohol tłuszczowy nasycony i nienasycony, które tworzą emulsje o 100 % wydajności emulgowania. Wysoką wartość wydajności emulgowania uzyskuje się przy niewysokiej ilości SPC w wodnej emulsji ksylenu. Wodne emulsje ksylenu stabilizowane tymi środkami powierzchniowo czynnymi mają niską wartość względnej zmiany napięcia powierzchniowego. Środki powierzchniowo czynne z tej grupy charakteryzują się szerokim zakresem aktywności powierzchniowej od wartości niskich do bardzo wysokich. W tych wypadkach stwierdza się również średnie wartości granicznej liczby lepkościowej, czyli micelle SPC mają mały wymiar. Małe i średnie wartości granicznego przewodnictwa równoważnikowego świadczą o małej zdolności miceli do przenoszenia ładunków elektrycznych i ich małej ruchliwości (stała b z równania Kohlrauscha -Onsagera). Spośród drugiej grupy użytych SPC najwyższą wydajność emulgowania wykazują oksyetylenowany olej rzepakowy, kwas stearynowy i gliceryd oleju roślinnego. Ta grupa środków charakteryzuje się również niską wartością względnej zmiany napięcia powierzchniowego wodnej emulsji ksylenu. Oksyetylenowane kwasy tłuszczowe posiadają wysokie wartości krytycznego stężenia tworzenia miceli i wysoką wartość aktywności powierzchniowej. Dzięki temu wodne emulsje ksylenu z tą grupą SPC mają wysoką wydajność emulgowania przy niewielkiej ich zawartości w emulsji. W tym wypadku tworzą się większe micelle niż w wypadku pierwszej grupy SPC. Natomiast w wypadku użycia oksyetylenowanego glicerydu oleju roślinnego stwierdzono

najmniejszy wymiar miceli i niską wartość stałej Hallera. W tej grupie SPC szczególnie efektywnym jest oksyetylenowany olej rzepakowy. Grupę trzecią stanowią pochodne oksyetylenowanego nonylofenolu. Charakteryzuje je wysoka i średnia wartość wydajności emulgowania. Posiadają one najniższe wartości względnej zmiany napięcia powierzchniowego spośród wszystkich przebadanych środków powierzchniowo czynnych. Wartości krytycznego stężenia tworzenia miceli i aktywności powierzchniowej tej grupy środków przyjmują wartości średnie. Tworzą one w wodzie roztwory micelarne o podobnej wielkości jak SPC z grupy drugiej lecz o niższej efektywności. Wartości granicznego przewodnictwa równoważnikowego świadczą o słabej jonizacji cząstek micelarnych, a małe wartości stałej b potwierdzają słabą ruchliwość miceli w wodzie. Wszystkie wodne emulsje ksylenu z SPC należącymi do czwartej grupy wykazują maksymalną wydajność emulgowania. Posiadają one zbliżone wartości względnej zmiany napięcia powierzchniowego do środków grupy drugiej. Natomiast wartości krytycznego stężenia tworzenia miceli i aktywności powierzchniowej są zbliżone do wartości SPC z grupy trzeciej. Podobnie jak w poprzednich wypadkach środki powierzchniowo czynne z tej grupy posiadają micelle o niewielkich rozmiarach. Wartość stałej b z równania Kohlrauscha – Onsagera przyjmuje najmniejsze wartości spośród przebadanych SPC. Najniższą wydajność emulgowania wykazują środki grupy piątej. Są to związki anionowe o niewielkiej masie cząsteczkowej, dobrze rozpuszczalne w wodzie o czym świadczy wartość stałej Hallera, małej wielkości miceli i wyjątkowo dużych wartościach granicznego przewodnictwa równoważnikowego, świadczącego o dużej zdolności micelarnych cząstek do przenoszenia ładunków elektrycznych. Stała b równania Kohlrauscha-Onsagera ma wartość zbliżoną do pozostałych grup związków. W tym rozdziale scharakteryzowano działanie środka powierzchniowo czynnego z punktu widzenia podstawowego związku chemicznego, który wchodzi w jego skład.

6.2. Badania wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów oraz właściwości otrzymanych błon

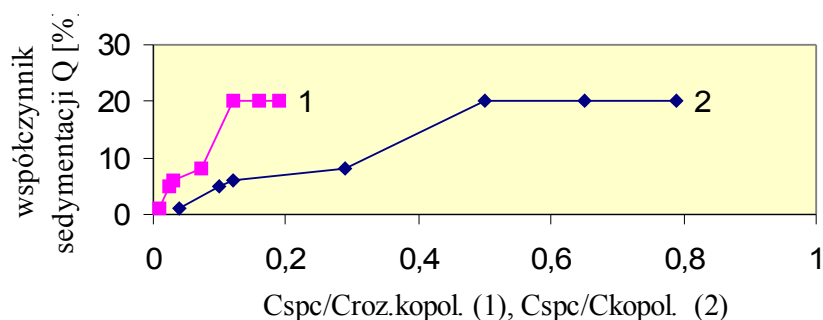
6.2.1. Badania dyspergowania ksylenowych roztworów kopolimerów w wodzie z udziałem wybranych środków powierzchniowo czynnych

Kolejnym problemem badawczym było otrzymanie metodą polimeryzacji rozpuszczalnikowej w ksylenie szeregu kopolimerów składających się z merów akrylowych, metakrylowych oraz winylowych. W wyniku kopolimeryzacji otrzymano ksylenowe roztwory kopolimerów, które następnie dyspergowano w wodzie z kilkoma wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi. Podstawowymi badaniami określającymi trwałość otrzymanych wodnych dyspersji były eksperymenty sedymentacyjne. Polegały one na obserwacji ich zachowania w cylindrach sedymentacyjnych przez okres siedmiu dni to jest do czasu ustalenia się stanu równowagi sedymentacyjnej. Na rys. 40 przedstawiono wodne dyspersje umieszczone w cylindrach sedymentacyjnych po przygotowaniu oraz siedmiu dniach ekspozycji sedymentacyjnej.

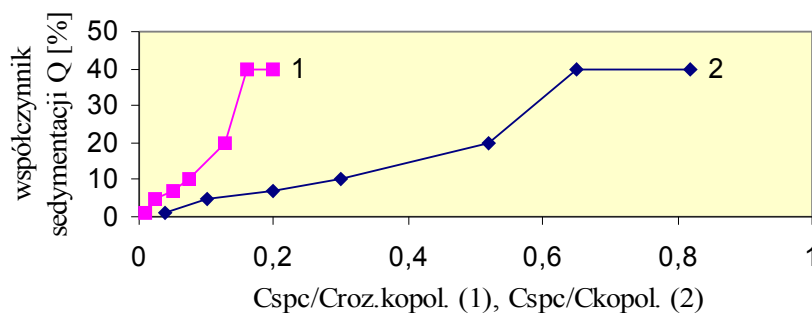


Rys. 40. Badania sedymentacyjne prowadzone w cylindrach sedymentacyjnych. objaśnienia: a – wodna dyspersja ksylenowego roztworu kopolimeru po przygotowaniu, b – wodna dyspersja ksylenowego roztworu kopolimeru po siedmiu dniach ekspozycji sedymentacyjnej w stanie równowagi, V_0 – objętość początkowa wodnej dyspersji, V_1 – objętość fazy stabilnej wodnej dyspersji (część badana), V_2 – wydzielona faza ksylenowego roztworu kopolimeru.

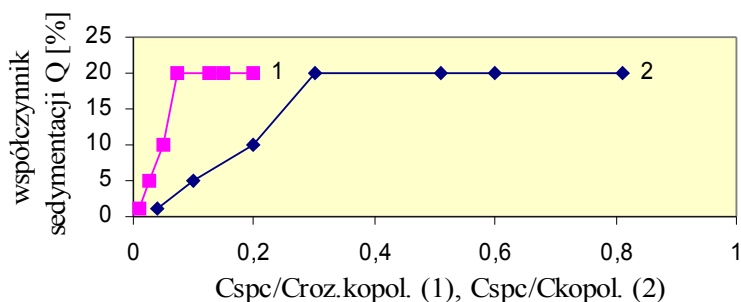
Badania sedymentacyjne polegały na pomiarze objętości fazy stabilnej wodnej dyspersji. Na tej podstawie obliczono współczynnik sedymentacji (**Q**) określający wielkość rozdziału fazowego w stanie równowagi. Na rysunkach od 41 do 68 przedstawiono zmianę współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji badanych kopolimerów. Do badań wybrano następujące środki powierzchniowo czynne: Rokanol Ł-18, Rokanol K-20, Rokanol L-25, Rokacet O-7 i Rokacet R-33.



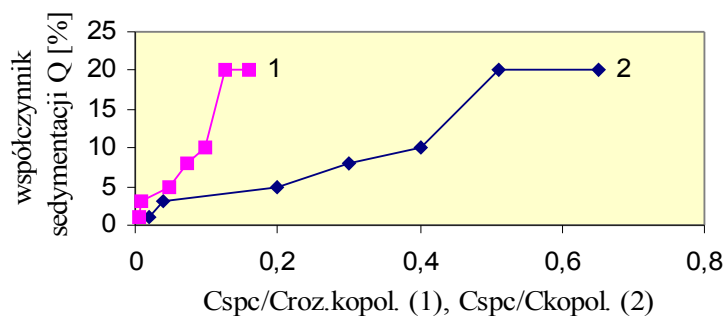
Rys.41. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego nasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol L-18).



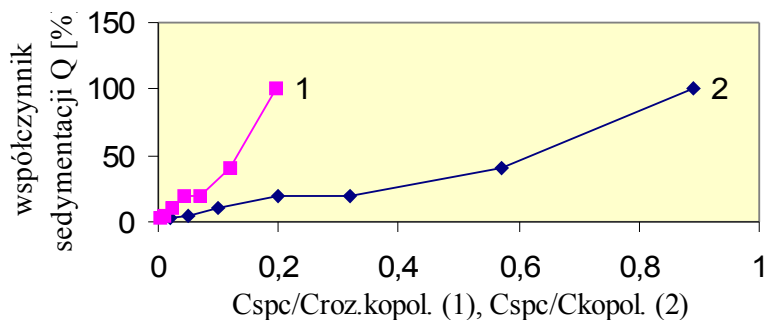
Rys.42. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego nienasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol K-20).



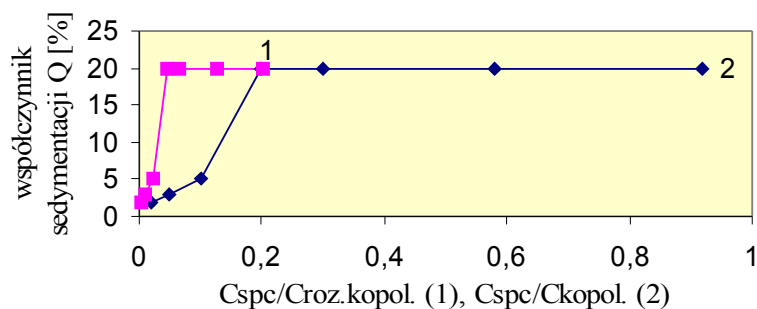
Rys.43. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego alkoholu laurylowego (Rokanol L-25).



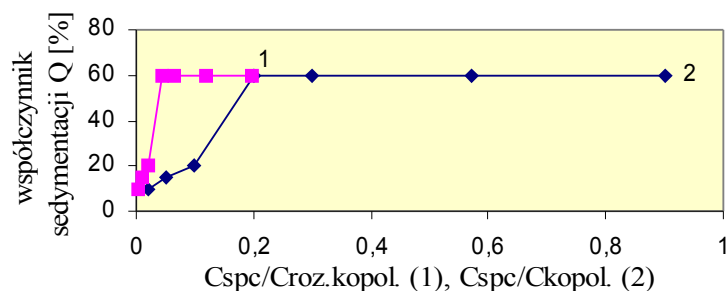
Rys.44. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego kwasu oleinowego (Rokacet O-7).



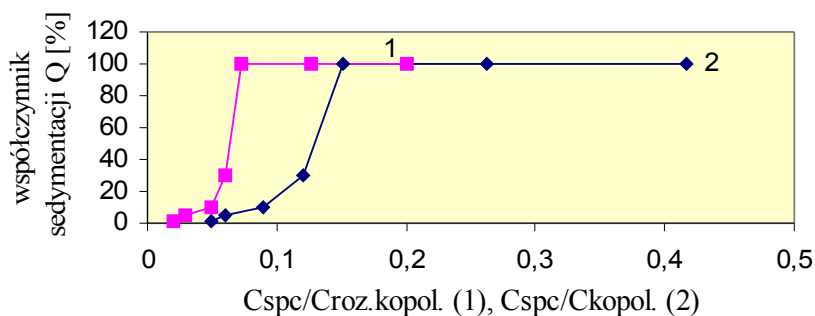
Rys.45. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego nasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol L-18).



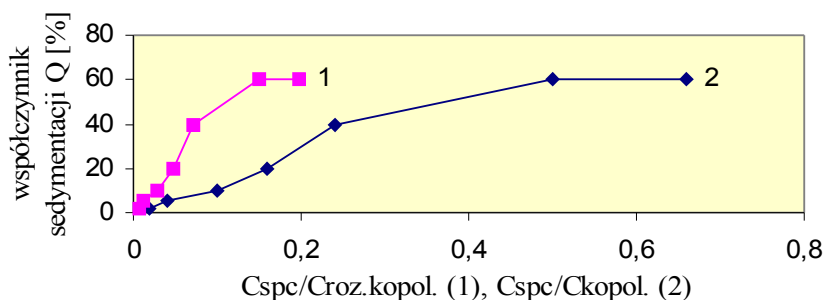
Rys.46. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego nienasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol K-20).



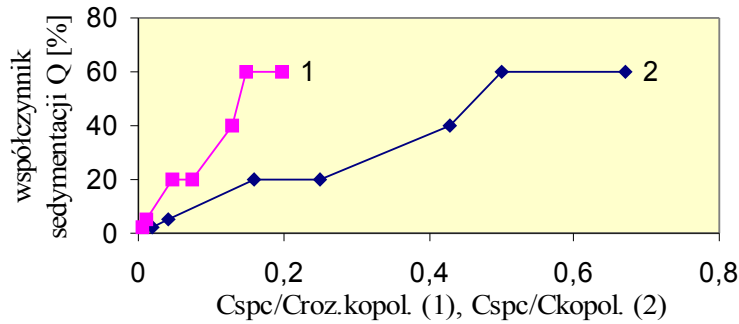
Rys.47. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego alkoholu laurylowego (Rokanol L-25).



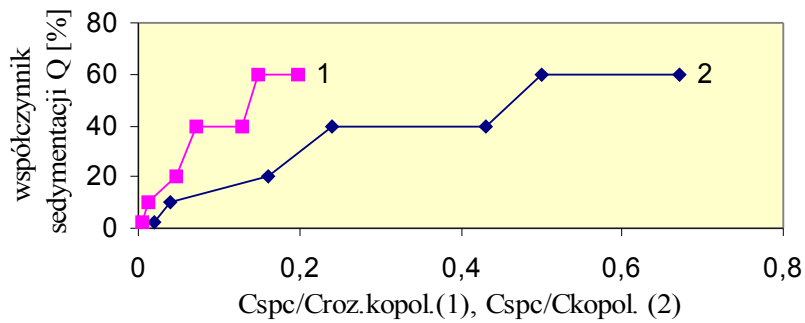
Rys.48. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego glicerydu oleju roślinnego (Rokacet R-33).



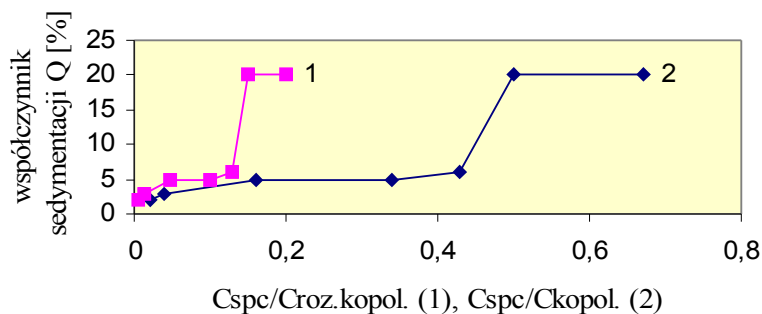
Rys.49. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru BA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego nasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol L-18).



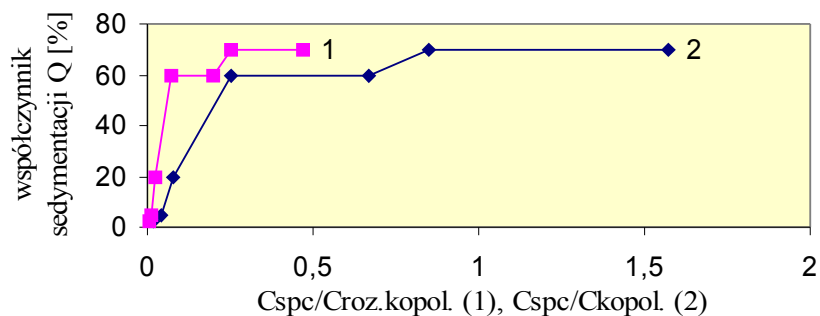
Rys.50. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru BA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego nienasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol K-20).



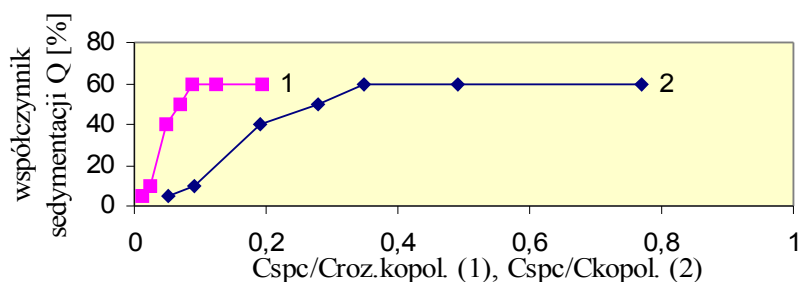
Rys.51. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru BA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego alkoholu laurylowego (Rokanol L-25).



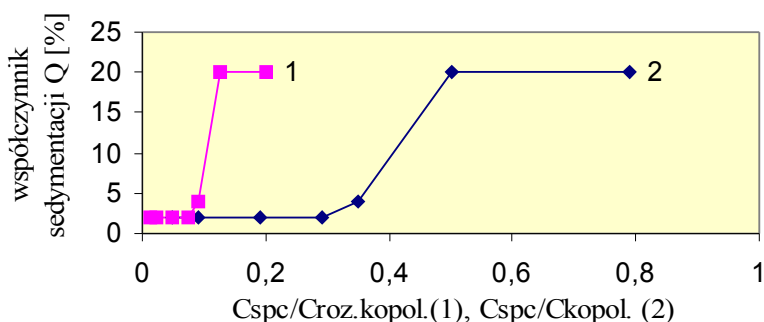
Rys.52. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru BA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego kwasu oleinowego (Rokacet O-7).



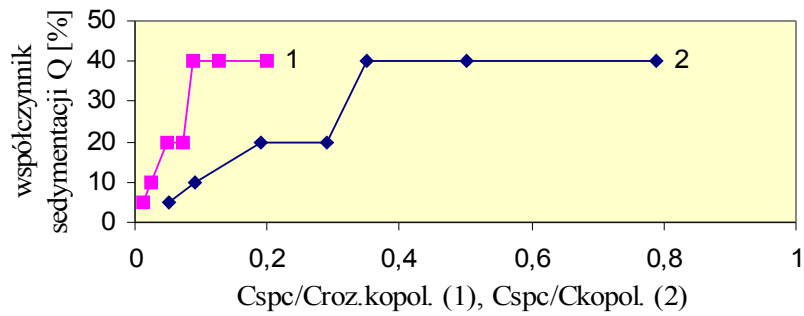
Rys.53. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru BA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylowanego glicerydu oleju roślinnego (Rokacet R-33).



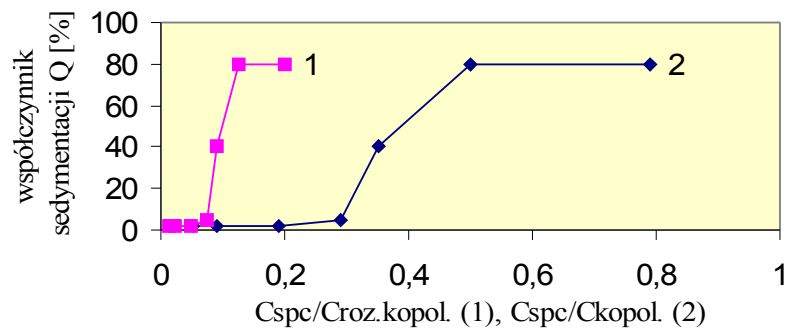
Rys.54. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylowanego nasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol L-18).



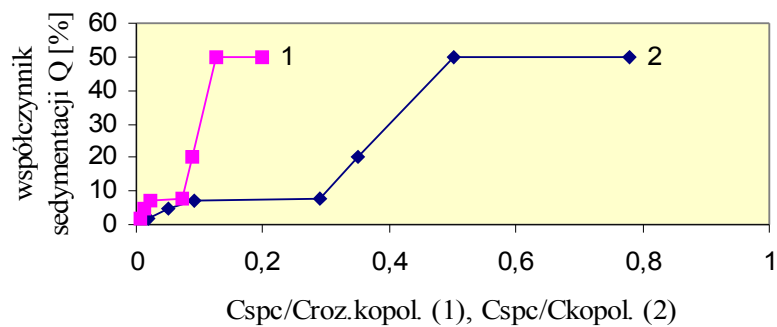
Rys.55. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylowanego nienasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol K-20).



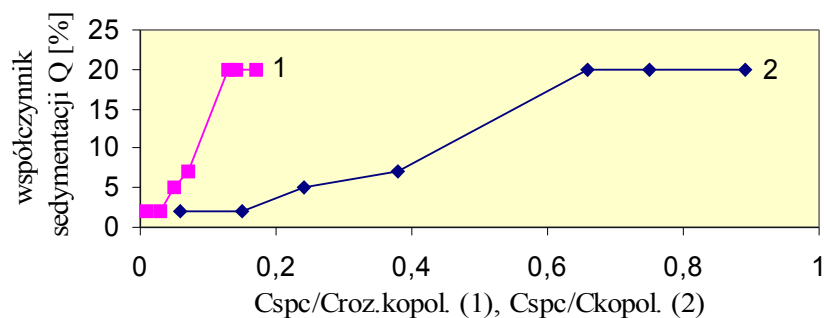
Rys.56. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego alkoholu laurylowego (Rokanol L-25).



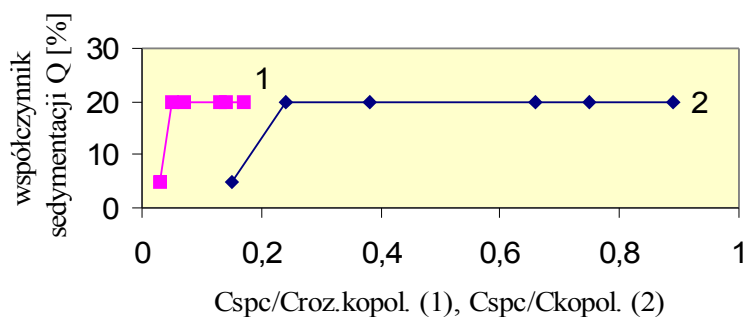
Rys.57. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego kwasu oleinowego (Rokacet O-7).



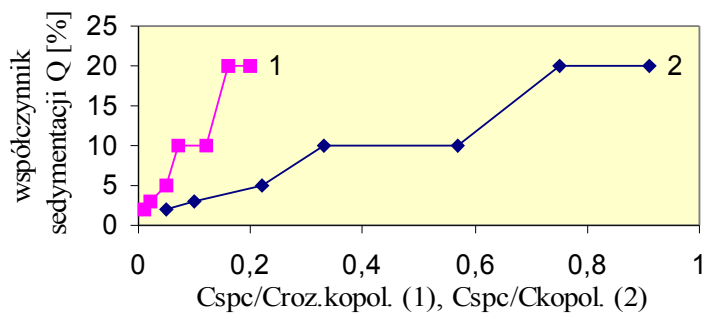
Rys.58. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru BA/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego glicerydu oleju roślinnego (Rokacet R-33).



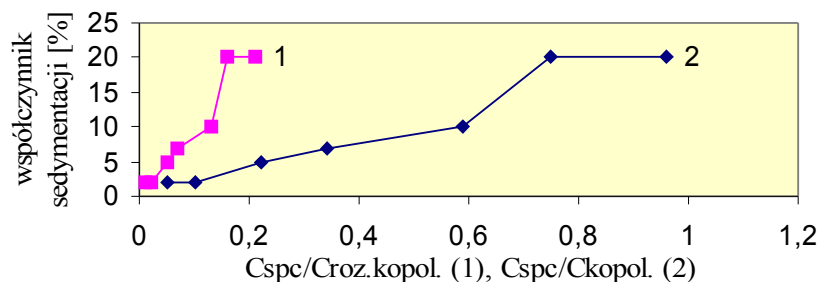
Rys.59. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksilenowego roztworu kopolimeru AN/MBA/AMAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego alkoholu laurylowego (Rokanol L-25).



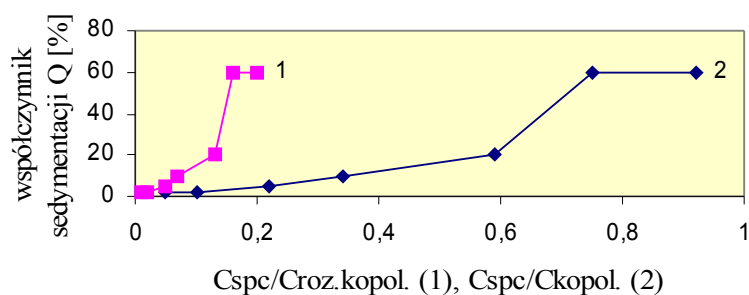
Rys.60. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksilenowego roztworu kopolimeru AN/MBA/AMAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego kwasu oleinowego (Rokacet O-7).



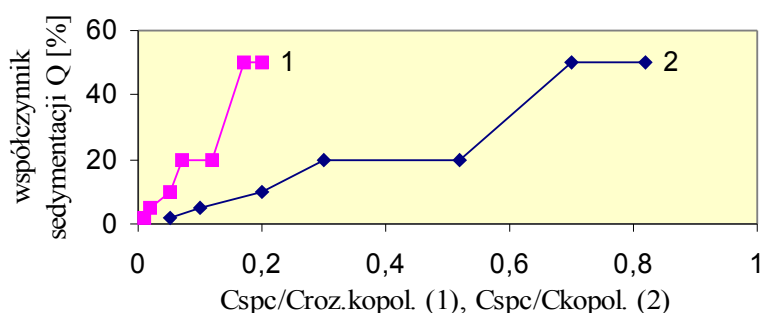
Rys.61. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksilenowego roztworu kopolimeru MBA/AN/S/AMAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego nasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol L-18).



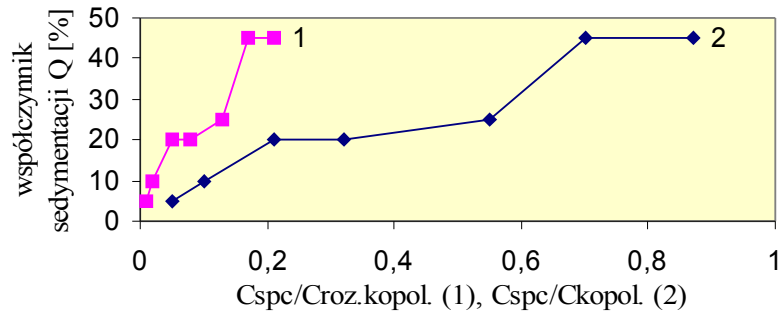
Rys.62. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AN/S/AMAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego nienasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol K-20).



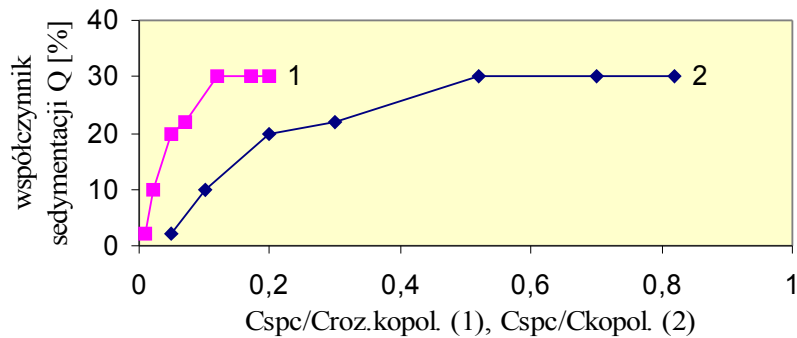
Rys.63. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AN/S/AMAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego kwasu oleinowego (Rokacet O-7).



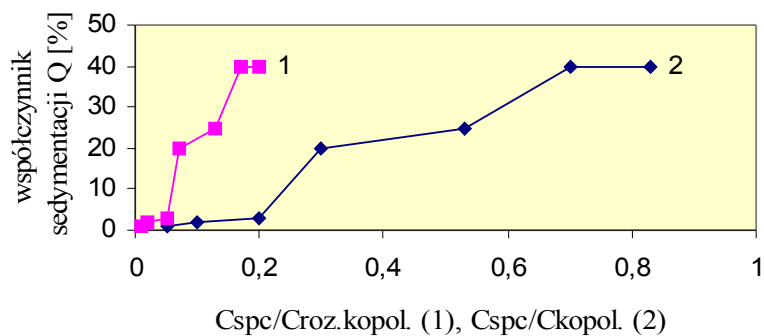
Rys.64. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/S/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego nasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol L-18).



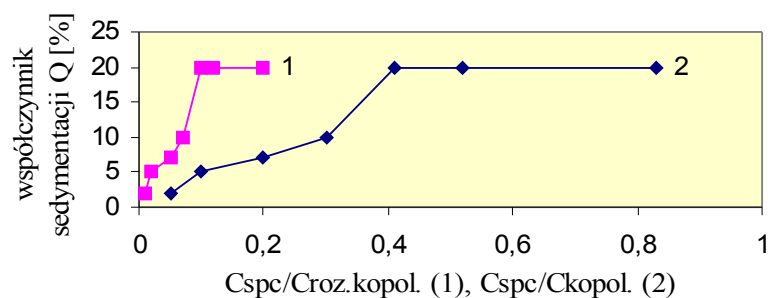
Rys.65. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/S/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego nienasyconego alkoholu tłuszczowego (Rokanol K-20).



Rys.66. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/S/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego alkoholu laurylowego (Rokanol L-25).



Rys.67. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/S/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego kwasu oleinowego (Rokacet O-7).



Rys.68. Zależność współczynnika sedymentacji od stężenia środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/S/MAA (1) oraz w przeliczeniu na ilość kopolimeru w dyspersji (2) w wypadku użycia oksyetylenowanego glicerydu oleju roślinnego (Rokacet R-33).

Na podstawie zależności przedstawionych na wykresach wyznaczono wielkości opisujące wodne dyspersje w stanie równowagi sedymentacyjnej. Wielkości te przedstawiono w tabeli 18. Jako podstawowe właściwości wytypowano wartość współczynnika sedymentacji dyspersji, stężenie środka powierzchniowo czynnego w stosunku do całkowitej ilości roztworu kopolimeru oraz w stosunku do ilości kopolimeru w fazie stabilnej.

Tabela 18. Maksymalne wartości współczynnika sedymentacji dla wodnych dyspersji badanych kopolimerów oraz odpowiadające im optymalne stężenia środka powierzchniowo czynnego.

Rodzaj SPC	Parametr	Rodzaj kopolimeru						
		MBA/MAA	MMA/BA/MAA	BA/MAA	MBA/AMAA	AN/MBA/AMAA	MBA/AN/S/AMAA	MMA/BA/S/MAA
		I	II	III	IV	V	VI	VII
oksyetylenowany nasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol Ł-18)	Q_{max} [%]	20,0	100,0	60,0	60,0	-	20,0	50,0
	$C_{spc}/C_{roz.kopol.}$	0,12	0,20	0,15	0,09	-	0,16	0,17
	$C_{spc}/C_{kopol.}$	0,50	0,89	0,50	0,35	-	0,75	0,70
oksyetylenowany nienasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol K-20)	Q_{max} [%]	40,0	20,0	60,0	20,0	-	20,0	45,0
	$C_{spc}/C_{roz.kopol.}$	0,16	0,04	0,15	0,13	-	0,16	0,17
	$C_{spc}/C_{kopol.}$	0,65	0,20	0,50	0,50	-	0,75	0,70
oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-25)	Q_{max} [%]	20,0	60,0	60,0	40,0	20,0	-	30,0
	$C_{spc}/C_{roz.kopol.}$	0,07	0,04	0,15	0,09	0,13	-	0,12
	$C_{spc}/C_{kopol.}$	0,30	0,20	0,50	0,35	0,66	-	0,52
oksyetylenowany kwas oleinowy (Rokacet O-7)	Q_{max} [%]	20,0	-	20,0	80,0	20,0	60,0	40,0
	$C_{spc}/C_{roz.kopol.}$	0,13	-	0,15	0,13	0,05	0,16	0,17
	$C_{spc}/C_{kopol.}$	0,51	-	0,50	0,50	0,24	0,75	0,70
oksyetylenowany gliceryd oleju roślinnego (Rokacet R-33)	Q_{max} [%]	-	100,0	70,0	60,0	-	-	20,0
	$C_{spc}/C_{roz.kopol.}$	-	0,07	0,25	0,13	-	-	0,10
	$C_{spc}/C_{kopol.}$	-	0,15	0,85	0,50	-	-	0,41

Z danych przedstawionych w powyższej tabeli wynika, że o najwyższej wartości współczynnika sedymentacji wodne dyspersje tworzą roztwory kopolimerów MMA/BA/MAA(II), BA/MAA(III) i MBA/AMAA (IV) z Rokanolem Ł-18. Próby dyspergowania kopolimeru AN/MBA/AMAA(V) z tym SPC zakończyły się niepowodzeniem. W tym wypadku nastąpił rozdział dyspersji z utworzeniem ziarnistego osadu kopolimeru. Użycie Rokanolu K-20 do stabilizacji wodnych dyspersji badanych kopolimerów MMA/BA/MAA(II) spowodowało, że w tym wypadku otrzymano dyspersję o niższym współczynniku sedymentacji. Natomiast współczynniki sedymentacji dyspersji kopolimeru BA/MAA(III) z dodatkiem tego SPC są porównywalne z wodnymi dyspersjami zawierającymi Rokanol Ł-18. Z kopolimeru AN/MBA/AMAA(V) z Rokanolem K-20 nie otrzymano dyspersji. Tej samej

maksymalnej wartości współczynnika sedymentacji odpowiada mniej więcej taka sama ilość danego środka powierzchniowo czynnego. Dyspersje wykonane z użyciem Rokanolu L-25 charakteryzują się podobną wartością współczynnika sedymentacji jak wodne dyspersje z Rokanolem K-20. Dyspergowanie kopolimeru MBA/AN/S/AMAA(VI) z udziałem Rokanolu L-25 spowodowało tworzenie spienionej warstwy kopolimeru (jest to tzw. efekt tworzenia śmietany polegający na inwersji fazowej) . Natomiast kopolimery MMA/BA/MAA(II) i BA/MAA(III) w obecności Rokanolu L-25 tworzą dyspersje o takim samym współczynniku sedymentacji. Z Rokanolem L-25 otrzymano dyspersje z MBA/MAA(I), AN/MBA/AMAA(V) oraz MMA/BA/S/MAA(VII) o minimalnym współczynniku sedymentacji. Kopolimer MBA/AN/S/AMAA(VI) tworzył w wodnej dyspersji ziarnisty osad. Trwałe dyspersje stabilizowane Rokacetem O-7 można otrzymać tylko z kopolimeru MBA/AMAA(IV) i MBA/AN/S/AMAA(VI). Rokacet O-7 nie tworzy dyspersji z kopolimerem MMA/BA/MAA(II). W tym wypadku w górnej części cylindra nad fazą wodną tworzy się faza spienionego polimeru. Kopolimery MBA/MAA(I), BA/MAA(III), AN/MBA/AMAA(V) i MMA/BA/S/MAA(VII) tworzą dyspersje o niskim współczynniku sedymentacji. Kopolimery MBA/MAA(I), AN/MBA/AMAA(V) i MBA/AN/S/AMAA(VI) nie tworzą dyspersji z Rokacetem R-33. Kopolimery MMA/BA/MAA(II), BA/MAA(III) i MBA/AMAA(IV) z Rokacetem R-33 dają dyspersję o wysokim współczynniku sedymentacji i właściwościami porównywalnych z właściwościami dyspersji tych polimerów stabilizowanych Rokanolem Ł-18, Rokanolem K-20 i Rokanolem L-25. Kopolimer MBA/MAA(I) z Rokanolem R-33 tworzy układ w którym polimer jest górną spienioną warstwą o konsystencji śmietany. Podobnie zachowują się wodne dyspersje kopolimeru AN/MBA/AMAA(V) i MBA/AN/S/AMAA(VI).

Na podstawie obliczeń można określić właściwości powierzchniowe i elektrochemiczne wodnych roztworów SPC i dyspersji zawierających taką ilość SPC, która odpowiada maksymalnej wartości współczynnika sedymentacji układu dyspersyjnego. Wyniki obliczeń w postaci stałych k_2 i k_3 zamieszczono w tabeli 19.

Tabela 19. Wartości stałych określających właściwości powierzchniowe (k_2) i elektrochemiczne (k_3) dyspersji o maksymalnej wartości współczynnika sedymentacji.

Rodzaj SPC	Rodzaj stałej	Rodzaj kopolimeru						
		MBA/MAA	MMA/BA/MAA	BA/MAA	MBA/AMAA	AN/MBA/AMAA	MBA/AN/S/AMAA	MMA/BA/S/MAA
		I	II	III	IV	V	VI	VII
Rokanol Ł-18	k_2	0,49	0,06	0,08	0,08	-	0,05	0,15
	k_3	0,06	0,17	0	0,04	-	0,11	0,09
Rokanol K-20	k_2	0,08	0,10	0,26	0,29	-	0,03	0,02
	k_3	0,11	0,04	0,19	0,12	-	0,07	0,07
Rokanol L-25	k_2	0,14	0,11	0,14	0,03	0,25	-	0,15
	k_3	0,09	0,07	0,08	0,08	0,04	-	0,11
Rokacet O-7	k_2	0,08	-	0,39	0,01	0,21	0,05	0,15
	k_3	0,05	-	0,15	0,11	0,13	0,17	0,03
Rokacet R-33	k_2	-	0,08	0,21	0,36	-	-	0,02
	k_3	-	0,21	0,12	0,07	-	-	0,13

Z danych tych wynika, że w wypadku dyspersji kopolimeru MBA/MAA(I) z Rokanolem Ł-18 i Rokanolem L-25 stałe k_2 mają wartości najwyższe, natomiast stała k_3 ma wartość najwyższą w wypadku dyspersji z Rokanolem K-20. Dyspersje kopolimeru MMA/BA/MAA(II) charakteryzują się średnimi wartościami stałych k_2 . W wypadku kopolimeru BA/MAA(III) najwyższe wartości stałej k_2 wykazuje dyspersja z Rokacetem O-7. W przypadku kopolimeru MBA/AMAA(IV) najwyższą wartość stałej k_2 wykazuje dyspersja z Rokacetem R-33 i Rokanolem K-20. Kopolimery AN/MBA/AMAA (V), MBA/AN/S/AMAA(VI) i MMA/BA/S/MAA(VII) tworzą dyspersje, których współczynniki sedymentacji osiągają wartości niewielkie lub pośrednie i w związku z tym stałe k_2 i k_3 mają niskie i średnie wartości. Na podstawie przedstawionych wyników można podać uogólnienie polegające na tym, że większej wartości współczynnika sedymentacji odpowiadają średnie wartości stałych k_2 i k_3 , natomiast wysokim i niskim wartościom stałych k_2 i k_3 odpowiadają niskie i średnie wartości współczynnika sedymentacji. Z badań sedymentacyjnych (tabela 18) i obliczonych stałych k_2 i k_3 (tabela 19), a także z właściwości ksylenowych roztworów kopolimerów (tabela 8) wynika, że łatwiej jest stabilizować dyspersje kopolimerów

mające grupy funkcyjne karboksylowe niż dyspersje kopolimerów zawierających grupy amidowe. Kopolimery z segmentami merów twardych (np. metakrylanowymi, akrylonitrylowymi lub styrenowymi) tworzą układ o niskiej wartości współczynnika sedymentacji. Należy przypuszczać, że różna wartość współczynnika sedymentacji dyspersji zawierających kopolimery z ugrupowaniami karboksylowymi lub amidowymi świadczy o występujących oddziaływaniach w warstewce adsorpcyjnej między cząsteczkami SPC a grupami funkcyjnymi kopolimeru. W wypadku występowania wiązań wodorowych, dyspersja ma wyższą wartość współczynnika sedymentacji, co oznacza, że występują w niej zjawiska, które nie mogą być kontrolowane tylko za pomocą pomiaru napięcia powierzchniowego (stała k_2). Dlatego wykonano pomiary przewodnictwa właściwego. Na ich podstawie ustalono zależności między właściwościami elektrochemicznymi SPC w wodzie a właściwościami elektrochemicznymi dyspersji (stała k_3). Sens fizyczny stałej k_3 może dotyczyć budowy warstewki adsorpcyjnej wokół micelarnej cząstki dyspersji, wielkości jej ładunku, a także składu. Zbliżone wartości stałej k_3 dla dyspersji o największym i najmniejszym współczynnika sedymentacji mogą wskazywać na wielkość tego samego ładunku micelarnej cząstki, lecz różne ich rozmiary. Mniejsze wartości stałej k_3 najprawdopodobniej odpowiadają stanowi asocjacyjnemu micelarnych cząstek dyspersji. Asocjaty tworzą cząstki, które mają mniejszy ładunek powierzchniowy i wówczas prawdopodobnie wykazują mniejszą zdolność do samodzielnego istnienia.

W tabeli 20 przedstawiono obliczone wartości parametru rozpuszczalności Hildebranda, parametru mieszalności kopolimeru z ksylenem, obliczone wartości równowagi hydrofilowo-hydrofobowej syntezowanych kopolimerów oraz obliczoną wartość momentu dipolowego.

Tabela 20. Wartości parametru rozpuszczalności Hildebranda, parametru mieszalności kopolimeru z ksylenem oraz równowagi hydrofilowo-hydrofobowej i momentu dipolowego otrzymanych kopolimerów.

Nr kop.	Rodzaj kopolimeru	Parametr rozpuszczalności Hildebranda $\delta \cdot 10^{-3} [(J/m^3)^{0,5}]$	Parametr mieszalności $\beta \cdot 10^{-3} [(J/m^3)^{0,5}]$	Równowaga hydrofilowo – hydrofobowa HLB	Moment dipolowy $\mu [D]$
I	MBA/MAA	17,52	3,91	6,53	0,65
II	MMA/BA/MAA	18,58	4,80	7,25	0,65
III	BA/MAA	18,38	3,95	7,00	0,65
IV	MBA/AMMA	17,99	1,20	14,66	0,67
V	AN/MBA/AMAA	25,64	18,31	3,90	0,60
VI	MBA/AN/S/AMAA	22,11	12,91	1,19	0,46
VII	MMA/BA/S/MAA	18,56	4,72	3,49	0,47

Analizując obliczone wartości HLB i parametru rozpuszczalności Hildebranda kopolimerów względem wartości współczynnika sedymentacji ich wodnych dyspersji, można stwierdzić, że te kopolimery, których wartość parametru Hildebranda jest duża i wartość parametru HLB jest mała tworzą dyspersje o niskim współczynniku sedymentacji np. kopolimery AN/MBA/AMAA(V), MBA/AN/S/AMAA(VI) i MMA/BA/S/MAA(VII). Natomiast te kopolimery, dla których wartości parametrów HLB i Hildebranda są podobne np. kopolimer MBA/MAA(I), MMA/BA/MAA(II) i BA/MAA(III), tworzą dyspersje o wysokim i średnim współczynniku sedymentacji. Kopolimer MBA/AMAA(IV), który ma największą wartość HLB, również tworzy dyspersje o wysokiej wartości współczynnika sedymentacji. Można przypuszczać, że na stabilność dyspersji będzie dodatkowo wpływać rozgałęziona budowa części lipofilowej SPC (np. Rokacet R-33). Najniższe wartości parametru mieszalności wykazują kopolimery MBA/MAA(I), MMA/BA/MAA(II), BA/MAA (III) i MBA/AMAA(IV), co potwierdza wysoką wartość współczynnika sedymentacji ich wodnych dyspersji. Natomiast najwyższą wartość parametru mieszalności mają kopolimery AN/MBA/AMAA(V) i MBA/AN/S/AMAA(VI). Dyspersje wodne tych kopolimerów mają jednak niską stabilność. Kopolimery te w niektórych przypadkach nie tworzą dyspersji, lub tworzą dyspersje o niskim współczynniku sedymentacji. Kopolimer MMA/BA/S/MAA(VII) posiada niską wartość parametru mieszalności i również

tworzy dyspersje o małej trwałości. Wszystkie roztwory ksylenowe kopolimerów posiadają podobne wartości momentu dipolowego, które wskazują na dobrą ich rozpuszczalność w ksylenie.

Stabilność dyspersji będzie zależała od budowy makrocząsteczki kopolimeru stanowiącego jądro miceli, a także oddziaływań jądra z warstewką adsorpcyjną SPC oraz od oddziaływań między micelnymi cząstkami dyspersji. Budowa łańcucha polimerowego jest rozpatrywana na poziomie merów i segmentów decydujących o elastyczności kopolimeru. Stwierdzono, że obecne w łańcuchu kopolimeru elastyczne mery akrylowe nadają większą stabilność wodnym dyspersjom, natomiast mery metakrylowe, akrylonitrylowe lub styrenowe usztywniają makrocząsteczkę i zmniejszają współczynnik sedymentacji wodnych dyspersji. Można przypuszczać, że segmenty elastyczne łańcucha kopolimerowego łatwiej ulegają solwatacji przez ksylen i w związku z tym następuje większa adsorpcja SPC. Utworzenie warstewki adsorpcyjnej jest łatwiejsze w wypadku kopolimeru zawierającego bardziej polarne ugrupowania karboksylowe niż amidowe.

6.2.2. Badania błon otrzymanych z ksylenowych roztworów kopolimerów oraz z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów o najwyższym współczynniku sedymentacji

Podstawowym warunkiem uzyskania twardej, przezroczystej powłoki o dużym połysku jest całkowita mieszalność wszystkich składników błony, a więc kopolimeru z środkiem powierzchniowo czynnym. Z otrzymanych roztworów ksylenowych kopolimerów naniesiono błony na płytki metalowe, które następnie poddano badaniom fizykomechanicznym. W tabeli 21 przedstawiono właściwości fizykomechaniczne błon otrzymanych z roztworów ksylenowych tych kopolimerów.

Tabela 21. Właściwości fizykomechaniczne błon otrzymanych z ksylenowych roztworów kopolimerów.

Właściwości błon	Rodzaj kopolimeru					
	MBA/ MAA	MMA/ BA/MAA	MBA/ AMAA	AN/MBA/ AMAA	MBA/AN/ S/AMAA	MMA/BA/ S/MAA
	I	II	IV	V	VI	VII
Grubość [μm]	60	63	60	57	63	60
Twardość względna	0,14	0,24	0,12	0,48	0,39	0,30
Przyczepność	4	2	2	0	1	4
Zarysowanie[G]	150	150	50	150	150	50
Tłoczność [mm]	6,2	5,9	4,8	1,8	4,3	4,5
Uderzenie [cm]	15,0	15,0	10,0	2,0	3,0	5,0
Zginanie [mm]	4,0	4,0	10,0	20,0	20,0	10,0

Prowadząc badania zwracano uwagę na mechanizm tworzenia powłoki. Stwierdzono, że błona otrzymana z roztworu kopolimeru BA/MAA(III) była miękka, o strukturze gąbczastej i nie nadawała się do dalszych badań. Z pozostałych roztworów ksylenowych kopolimerów otrzymano błony o dobrych właściwościach fizykomechanicznych, wysokim połysku i przezroczystości wskazującej na całkowitą mieszalność wszystkich składników błony.

Do dalszych badań wytypowano wodne dyspersje ksylenowych roztworów kopolimerów o najwyższym współczynniku sedymentacji. Były to:

- wodna dyspersja ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/MAA(I) stabilizowana Rokanolem K-20,
- wodna dyspersja ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA(II) stabilizowana Rokacetem O-7,
- wodna dyspersja ksylenowego roztworu kopolimeru BA/MAA(III) stabilizowana Rokacetem R-33,
- wodna dyspersja ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA(IV) stabilizowana Rokacetem O-7,
- wodna dyspersja ksylenowego roztworu kopolimeru AN/MBA/AMAA(V) stabilizowana Rokanolem K-20,
- wodna dyspersja ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AN/S/AMAA(VI) stabilizowana Rokacetem O-7,

- wodna dyspersja ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/S/MAA(VII) stabilizowana Rokanolem Ł-18.

W tabeli 22 przedstawiono właściwości błon otrzymanych z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów tych kopolimerów.

Tabela 22. Właściwości fizykomechaniczne błon otrzymanych z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów.

Właściwości powłoki	kopolimer II MMA/BA/MAA	kopolimer IV MBA/AMAA	kopolimer VII MMA/BA/S/MAA
Grubość [μm]	60	60	60
Twardość względna	0,33	0,30	0,30
Przyczepność	2	2	3
Zarysowanie[G]	100	50	50
Tłoczność [mm]	6,6	5,3	4,5
Uderzenie [cm]	10	15	12
Zginanie [mm]	4	10	10

Wodne dyspersje ksylenowych roztworów kopolimerów MBA/MAA(I), BA/MAA(III), AN/MBA/AMAA(V) i MBA/AN/S/AMAA(VI) nie tworzą jednorodnych twardych błon. W tym wypadku otrzymano błony miękkie, gąbczaste. Najprawdopodobniej w schnięciu błony mógł przeszkadzać użyty środek powierzchniowo czynny. Z pozostałych wodnych dyspersji kopolimerów otrzymano błony twarde o wysokiej przyczepności i zbliżonych właściwościach fizykomechanicznych do błon uzyskanych z roztworów ksylenowych tych kopolimerów.

Na podstawie wykonanych badań sedymentacyjnych wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów oraz badań właściwości błon otrzymanych z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów tych kopolimerów można stwierdzić, że do praktycznych zastosowań wskazane jest użycie kopolimeru MMA/BA/MAA(II) i kopolimeru MBA/AMAA(IV) jako wyjściowego półproduktu do otrzymania wodorozcieńczalnego materiału malarskiego.

6.3. Badania stabilności wodnych dyspersji ksilenowych roztworów kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanem butylu i kwasem metakrylowym (MMA/BA/MAA) oraz metakrylanu butylu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA)

Trwale układy dyspersyjne otrzymuje się wtedy, gdy na powierzchni micelarnej cząstki wytworzy się warstewka adsorpcyjna środka powierzchniowo czynnego. Z wybranymi roztworami ksilenowymi kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA oraz z wszystkimi przebadanymi środkami powierzchniowo czynnymi wykonano wodne dyspersje. Podstawowymi badaniami, którym poddano otrzymane wodne dyspersje były badania sedymentacyjne, wiskozymetryczne i tensjometryczne. Na ich podstawie oznaczono wydajność dyspergowania, graniczną liczbę lepkościową, która w sposób pośredni określa wielkość micelarnych cząstek kopolimerów w wodnych dyspersjach, a także stałą oddziaływania Hugginsa. Stała Hugginsa określa oddziaływanie powierzchni micelarnej cząstki z środowiskiem rozpraszającym. Wprowadzono stałe określające względną zmianę napięcia powierzchniowego jako k_4 . Następną stałą określała zmianę napięcia powierzchniowego spowodowaną przez środek powierzchniowo czynny i oznaczoną jako k_5 . Efektywność środka powierzchniowo czynnego określono za pomocą stałej k_6 . Wyniki badań fazy stabilnej wodnych dyspersji ksilenowych roztworów kopolimerów akrylowych o najwyższej wydajności dyspergowania przedstawiono w tabelach od 23 do 27.

6.3.1. Badania stabilności wodnych dyspersji ksilenowych roztworów kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem butylu i kwasem metakrylowym (MMA/BA/MAA)

Na podstawie przeprowadzonych badań sedymentacyjnych, wiskozymetrycznych i tensjometrycznych wodnych dyspersji ksilenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA przedstawiono w tabelach od 23 do 27 wyniki badań tych kompozycji, które wykazywały najwyższą wydajność dyspergowania.

Tabela 23. Właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanych oksyetylenowanymi alkoholami tłuszczowymi.

Rodzaj SPC	$W_{d(max)}$ [%]	GLL [cm ³ /g]	k_H	k_4	$k_5 \cdot 10^{-4}$ [cm ³ /g]	k_6
Rokanol L-4	35,7	-	-	0,086	0,58	0,424
Rokanol K-7	7,0	0,0045	0,7	0,075	4,96	0,070
Rokanol L-10	100,0	0,0016	0,12	0,033	0,06	0,025
Rokanol Ł-18	92,5	0,0032	0,12	0,061	0,90	0,253
Rokanol O-18	95,5	0,0021	0,15	0,019	0,05	0,654
Rokanol K-20	63,6	0,0015	0,12	0,100	1,02	0,329
Rokanol L-25	52,5	0,0030	0,14	0,111	1,28	0,301

Dyspersje o najwyższej wydajności dyspergowania otrzymano w wypadku użycia do stabilizacji Rokanolu L-10 i Rokanolu O-18. Najniższą wydajność dyspergowania wykazują dyspersje z użyciem Rokanolu K-7 i Rokanolu L-4. W tych dyspersjach część kopolimeru wydzieliła się w postaci fazy spienionej w górnej części cylindra sedymentacyjnego. Z kolei micelarne cząstki o najmniejszych wymiarach występują w wodnych dyspersjach stabilizowanych Rokanolem L-10 i Rokanolem K-20. Wyższe wartości granicznej liczby lepkościowej świadczą o asocjacji micelarnych cząstek dyspersji. Niskie wartości stałej k_4 i stałej k_5 odnoszą się do dyspersji mających wysoką wartość wydajności dyspergowania. Im niższa wartość stałej k_5 tym wyższa wydajność dyspergowania. Stała Hugginsa we wszystkich wypadkach przyjmuje podobne wartości. W rozdziale tym wprowadzono pojęcie wydajności dyspergowania, która oznacza ilość kopolimeru w fazie stabilnej wodnej dyspersji. W poprzednim rozdziale operowano terminem współczynnika sedymentacji. Określał on stosunek objętości fazy stabilnej wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru do wyjściowej objętości wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru. W dalszej części pracy będzie stosowane pojęcie wydajności dyspergowania.

Tabela 24. Właściwości wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanych oksyetylenowanymi kwasami tłuszczowymi.

Rodzaj SPC	$W_{d(max)}$ [%]	GLL [cm ³ /g]	k_H	k_4	$k_5 \cdot 10^{-4}$ [cm ³ /g]	k_6
Rokacet O-7	-	-	-	-	-	-
Rokacet RZ-17	17,0	-	-	0,068	0,21	0,110
Rokacet S-24	51,0	0,0017	0,16	0,028	0,05	0,140
Rokacet R-26	52,0	0,0042	0,19	0,054	0,06	0,280
Rokacet R-33	46,4	0,0026	0,19	0,080	0,29	0,580
Rokacet R-40	61,0	0,0026	0,45	0,045	0,11	0,140

Z ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanych oksyetylenowanymi kwasami tłuszczowymi otrzymuje się wodne dyspersje o wydajności dyspergowania wynoszącej około 50%. Z Rokacetem O-7 nie otrzymano trwałej dyspersji wodnej. W tym wypadku nastąpił rozdział układu dyspersyjnego na dwie fazy: dolną fazę wodną i górną fazę spienionego polimeru. Wielkości micelarnych cząstek dyspersji są zbliżone do wielkości micelarnych cząstek dyspersji stabilizowanych oksyetylenowanymi alkoholami tłuszczowymi. Wodne dyspersje o najwyższej wydajności dyspergowania otrzymano z użyciem Rokacetu R-40. Im niższe wartości stałych k_4 i k_5 tym wyższa wartość wydajności dyspergowania wodnych dyspersji roztworu ksylenowego danego kopolimeru. Średnie i wysokie wartości stałej k_6 wskazują na niską efektywność tej grupy środków powierzchniowo czynnych.

Tabela 25. Właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanych oksyetylenowanymi nonylofenolami.

Rodzaj SPC	$W_{d(max)}$ [%]	GLL [cm ³ /g]	k_H	k_4	$k_5 \cdot 10^{-4}$ [cm ³ /g]	k_6
Rokafenol N-5	-	-	-	-	-	-
Rokafenol N-705	52,4	0,0014	0,15	0,108	0,14	0,790
Rokafenol N-8	68,1	0,0022	0,18	0,343	1,01	0,630
Rokafenol N8P14	-	-	-	-	-	-

Dyspergowanie ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA z oksyetylenowanymi nonylofenolami wykazało, że w dwóch wypadkach nie otrzymano dyspersji. Użycie do stabilizacji wodnej dyspersji Rokafenolu N-5 spowodowało, że nastąpił rozdział układu na dwie fazy. Dolną fazę wodną i górną spienionego kopolimeru. Z kolei gdy do stabilizacji wodnej dyspersji użyto Rokafenolu N8P14 nastąpił rozdział układu na dolną fazę wodną i górną fazę ksylenowego roztworu kopolimeru. Natomiast wodne dyspersje otrzymane z udziałem Rokafenolu N-705 i Rokafenolu N-8 w zasadzie wykazywały średnią wartość wydajności dyspergowania. Pozostałe parametry są porównywalne do wartości otrzymanych w wypadku wodnych dyspersji stabilizowanych oksyetylenowanymi alkoholami i kwasami tłuszczowymi. Na niską efektywność tych środków wskazują stosunkowo wysokie wartości stałych k_5 i k_6 .

Tabela 26. Właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanych oksyetylenowanymi aminami tłuszczowymi.

Rodzaj SPC	$W_{d(max)}$ [%]	GLL [cm ³ /g]	k_H	k_4	$k_5 \cdot 10^{-4}$ [cm ³ /g]	k_6
Rokamin SR-8	90,1	0,0028	0,19	0,268	2,18	0,380
Rokamin SR-22	65,1	0,0049	0,26	0,130	0,75	0,464
Rokamid MT-17	68,4	0,0026	0,18	0,352	0,39	0,816

Wodną dyspersję ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA o najwyższej wydajności dyspergowania otrzymano z zastosowaniem Rokaminu SR-8. W pozostałych wypadkach otrzymano dyspersje o średniej wydajności dyspergowania. W tych układach micelarne cząstki dyspersji mają stosunkowo duże wymiary. Stałe k_4 , k_5 i k_6 mają wartości porównywalne do wcześniej omawianych grup środków powierzchniowo czynnych.

Tabela 27. Właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanych anionowymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Rodzaj SPC	$W_{d(max)}$ [%]	GLL [cm ³ /g]	k_H	k_4	$k_5 \cdot 10^{-4}$ [cm ³ /g]	k_6
Sulfobursztynian N-5	53,8	0,0025	0,37	0,118	1,61	0,267
Sulforokanol L-225/1	68,2	0,0027	0,40	0,200	4,63	0,177
Sulforokanol L-327/1	64,4	0,0020	0,45	0,130	1,81	0,264
Rosulfan L	29,5	0,0062	0,47	0,053	2,35	0,100
ABS	43,0	0,0001	0,53	0,057	0,13	0,150
NaABS	35,0	0,0003	0,62	0,134	0,21	0,220

W wyniku dyspergowania ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA z użyciem anionowych środków powierzchniowo czynnych otrzymuje się dyspersje o średniej i niskiej wydajności dyspergowania. Wodną dyspersję stabilizowaną Rosulfanem L charakteryzuje najniższa wartość wydajności dyspergowania i najniższy wymiar micelarnych cząstek. Wodne dyspersje stabilizowane ABS i NaABS mimo niskiej wartości wielkości własnych micelarnych cząstek tworzą kompozycje o niskiej wydajności dyspergowania. Wysokie wartości stałych k_5 i k_6 wskazują na niską efektywność tych środków.

Z danych przedstawionych w powyższych tabelach wynika, że najwyższą wydajność dyspergowania mają oksyetylenowane alkohole tłuszczowe oraz oksyetylenowane aminy tłuszczowe. Średnią wydajność dyspergowania wykazują oksyetylenowane kwasy tłuszczowe, sulfopochodne oksyetylenowane alkoholi tłuszczowych i oksyetylenowane alkilofenole. W tych wypadkach jest zauważalny mały wymiar micelarnych cząstek dyspersji. Wartość stałej k_5 określa tę część stałej k_4 , która przypada na jednostkę użytego SPC w wodzie gdy jest maksymalna wydajność dyspergowania. Wartości największe tej stałej z reguły odpowiadają układom o największej wydajności dyspergowania. Stała k_6 charakteryzuje ilość SPC w stanie maksymalnej stabilności dyspersji przypadającą na sumaryczną ilość SPC i kopolimeru w układzie dyspersyjnym. W tym wypadku wyraźnie największe wartości stałej k_6 odnoszą się do układów o największej stabilności.

Na podstawie przedstawionych w tym rozdziale badań wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA można wytypować najlepsze stabilizatory wodnych dyspersji ksylenowego roztworu danego kopolimeru. Były nimi

następujące środki powierzchniowo czynne: Rokanol L-10, Rokanol Ł-18, Rokanol O-18, Rokamin SR-8. W tabeli 28 przedstawiono wybrane właściwości wodnych emulsji ksylenu oraz wybrane właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA z wyżej wymienionymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Tabela 28. Wybrane właściwości wodnych roztworów SPC, wodnych emulsji ksylenu i wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Rodzaj SPC	Wydajność dyspergowania $W_{d(max)}$ [%]	Wydajność emulgowania z ksylenem W_e [%]	Graniczna liczba lepkościowa SPC GLL [cm^3/g]	Graniczna liczba lepkościowa wodnej dyspersji GLL [cm^3/g]
Rokanol L-10	100	100	0,0013	0,0016
Rokanol O-18	95,5	100	0,0017	0,0021
Rokamin SR-8	90,1	100	0,0012	0,0028
Rokamin SR-22	65,1	100	0,0016	0,0049

Interesującym zagadnieniem jest porównanie wyników badań stabilności wodnych emulsji ksylenu z wynikami badań stabilności wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA. Można stwierdzić, że oksyetylenowane alkohole tłuszczowe charakteryzują się najlepszą efektywnością. Trochę niższą efektywność mają oksyetylenowane aminy tłuszczowe. Został ujawniony wyraźny wpływ budowy kopolimeru na stabilność układu dyspersyjnego. Szczególnie to dotyczy oksyetylenowanego oleju rzepakowego, który doskonale stabilizuje wodne emulsje ksylenu, natomiast wodna dyspersja ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA ma najniższą wydajność dyspergowania. Podobnie jest w wypadku użycia oksyetylenowanego nonylofenolu, którego obecność w wodnej dyspersji kopolimeru powoduje natychmiastową koagulację i wytworzenie fazy spienionej kopolimeru. Wielkość micelarnych cząstek środka powierzchniowo czynnego i wodnych dyspersji ksylenowego roztworu badanego kopolimeru jest zbliżona w wypadku oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych. Natomiast w wypadku

oksyetylenowanych amin tłuszczowych wielkość micelarnych cząstek wodnej dyspersji ksylenowego roztworu badanego kopolimeru jest znacznie większa.

6.3.2. Badania stabilności wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru metakrylanu butylu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA)

Wodne dyspersje ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA badano takimi samymi metodami co wodne dyspersje ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA. Na podstawie wykonanych badań sedymentacyjnych, wiskozymetrycznych i tensjometrycznych w tabelach od 29 do 33 przedstawiono wyniki badań kompozycji, które wykazywały najwyższą wydajność dyspergowania.

Tabela 29. Właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanych oksyetylenowanymi alkoholami tłuszczowymi.

Rodzaj SPC	$W_{d(max)}$ [%]	GLL [cm ³ /g]	k_H	k_4	$k_5 \cdot 10^{-4}$ [cm ³ /g]	k_6
Rokanol L-4	25,0	0,0085	0,15	0,500	33,8	0,817
Rokanol K-7	29,8	0,0013	0,16	0,090	23,68	0,103
Rokanol L-10	86,0	0,0066	0,36	0,078	0,13	0,440
Rokanol Ł-18	64,5	0,0067	0,35	0,077	0,75	0,754
Rokanol O-18	53,4	0,0074	0,32	0,230	0,60	0,919
Rokanol K-20	58,8	0,0047	0,46	0,296	1,20	0,881
Rokanol L-25	63,0	0,0060	0,43	0,025	0,17	0,813

Wodną dyspersję o najwyższej wydajności dyspergowania z ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA otrzymuje się z użyciem Rokanolu L-10. Pozostałe dyspersje wykazują średnie i niskie wartości wydajności dyspergowania. Najmniejsze micelarne cząstki mają wodne dyspersje stabilizowane Rokanolem K-7. W pozostałych wypadkach występują wyższe wartości granicznej liczby lepkościowej, co może świadczyć o asocjacji micelarnych cząstek dyspersji. Najniższe wartości stałej k_4 mają dyspersje z użyciem Rokanolu L-25, Rokanolu Ł-18 i Rokanolu L-10. Niskie wartości stałej k_5 wykazują dyspersje o najniższych wartościach wydajności dyspergowania. Najbardziej efektywnymi środkami powierzchniowo czynnymi są te, których stała k_6 przyjmuje wartości średnie jak w wypadku Rokanolu L-10 i Rokanolu Ł-18.

Tabela 30. Właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanych oksyetylenowanymi kwasami tłuszczowymi.

Rodzaj SPC	$W_{d(max)}$ [%]	GLL [cm ³ /g]	k_H	k_4	$k_5 \cdot 10^{-4}$ [cm ³ /g]	k_6
Rokacet O-7	26,7	0,0054	0,19	0,012	0,29	0,56
Rokacet RZ-17	28,0	0,0013	0,20	0,156	0,19	0,86
Rokacet S-24	48,0	0,0092	0,19	0,127	0,21	0,45
Rokacet R-26	52,0	0,0083	0,23	0,098	0,11	0,55
Rokacet R-33	83,1	0,0041	0,36	0,362	0,88	0,93
Rokacet R-40	54,0	0,0007	0,35	0,084	0,08	0,58

Dyspersję o najwyższej wydajności dyspergowania z ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA otrzymuje się w wypadku użycia Rokacetu R-33. Pozostałe wodne dyspersje wykazują niskie wartości wydajności dyspergowania. Micelarne cząstki o małej wielkości ma dyspersja stabilizowana Rokacetem R-40. Wysoka wartość granicznej liczby lepkościowej w pozostałych wypadkach wskazuje na duży wymiar micelarnych cząstek dyspersji. Wysoka wartość stałej k_6 wskazuje na niską efektywność środków powierzchniowo czynnych z tej grupy. Dyspersje stabilizowane Rokacetem O-7 wykazują niskie wartości stałej k_4 i stałej k_5 . Dyspersja ta wykazuje niską wartość wydajności dyspergowania. Najwyższą wartość stałej k_4 i k_5 ma dyspersja stabilizowana Rokacetem R-33. Natomiast wysoka wartość stałej k_6 wskazuje na fakt użycia odpowiednio dużej ilości tego środka do jej stabilizacji.

Tabela 31. Właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanych oksyetylenowanymi nonylofenolami.

Rodzaj SPC	$W_{d(max)}$ [%]	GLL [cm ³ /g]	k_H	k_4	$k_5 \cdot 10^{-4}$ [cm ³ /g]	k_6
Rokafenol N-5	-	-	-	-	-	-
Rokafenol N-705	72,6	0,0056	0,24	0,057	0,12	0,934
Rokafenol N-8	64,4	0,0073	0,32	0,027	0,05	0,945
Rokafenol N8P14	12,6	0,0003	0,14	0,053	0,12	0,933

Z ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA wodną dyspersję o najwyższej wydajności dyspergowania otrzymuje się w wypadku użycia Rokafenolu N-705 i Rokafenolu N-8. Z Rokafenolem N-5 nie otrzymano stabilnej wodnej dyspersji tego kopolimeru. Po wykonaniu dyspergowania okazało się, że kompozycja rozdzieliła się na dwie fazy. Fazę dolną stanowiła warstwa wodna, a fazę górną warstwa spienionego kopolimeru. Dyspersja wodna z użyciem Rokafenolu N8P14 wykazuje bardzo niską wydajność dyspergowania. Świadczy to o niskiej jego efektywności na co wskazuje wysoka wartość stałej k_6 . Najmniejszy wymiar micelarnych cząstek mają dyspersje stabilizowane Rokafenolem N8P14. Jest to regułą w tych wypadkach, gdy niewielka jest wydajność dyspergowania. Pozostałe dwa środki powierzchniowo czynne tworzą wodne dyspersje które mają wysoką wydajność dyspergowania i duży wymiar micelarnych cząstek.

Tabela 32. Właściwości wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanych oksyetylenowanymi aminami tłuszczowymi.

Rodzaj SPC	$W_{d(max)}$ [%]	GLL [cm ³ /g]	k_H	k_4	$k_5 \cdot 10^{-4}$ [cm ³ /g]	k_6
Rokamin SR-8	97,1	0,0050	0,32	0,106	0,17	0,949
Rokamin SR-22	84,9	0,0025	0,50	0,255	0,29	0,963
Rokamid MT-17	55,7	0,0044	0,28	0,724	0,81	0,964

W wypadku użycia oksyetylenowanych amin tłuszczowych otrzymuje się wodne dyspersje ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA o wysokiej wydajności dyspergowania. Dyspersję o najwyższej wydajności dyspergowania otrzymuje się z użyciem Rokaminu SR-8. Wartości stałych k_4 i k_5 w tym wypadkach są również najniższe. Wartości granicznej liczby lepkościowej wskazują na stosunkowo duży wymiar micelarnych cząstek.

Tabela 33. Właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA z użyciem anionowych środków powierzchniowo czynnych.

Rodzaj SPC	$W_{d(max)}$ [%]	GLL [cm ³ /g]	k_H	k_4	$k_5 \cdot 10^{-4}$ [cm ³ /g]	k_6
Sulfobursztynian N-5	50,2	0,0029	0,37	0,024	0,16	0,815
Sulforokanol L-225/1	67,9	0,0013	0,48	0,033	1,51	0,394
Sulforokanol L-327/1	58,1	0,0011	0,45	0,139	11,63	0,266
Rosulfan L	33,2	0,0027	0,48	0,139	1,55	0,730
ABS	78,0	0,0005	0,68	0,071	0,33	0,195
NaABS	77,0	0,0004	0,62	0,107	0,83	0,130

W wypadku użycia anionowych środków powierzchniowo czynnych otrzymuje się wodne dyspersje o średnich wartościach wydajności dyspergowania. Dyspersje o najwyższej wydajności dyspergowania otrzymano z użyciem ABS, NaABS, Sulforokanolu L-225/1 i Sulforokanolu L-327/1 jako stabilizatora. Również wielkość micelarnych cząstek dyspersji w tych wypadkach jest najmniejsza. Niska wartość stałych k_5 i k_6 potwierdza wysoką efektywność tych środków. Tym niemniej w tych wypadkach stwierdzono tworzenie niewielkiej ilości fazy spienionego kopolimeru oraz drobnego ziarnistego osadu kopolimeru. Ten fakt eliminuje środek jako stabilizator, który może być użyty do produkcji wodnych farb dyspersyjnych. Pozostałe środki z tej grupy mają średnią i niską efektywność. Spośród przebadanych z tej grupy środków do dalszych badań wytypowano Sulfobursztynian N-5.

Z danych przedstawionych w tabelach od 29 do 33 wynika, że we wszystkich wypadkach uzyskano gorszą wydajność dyspergowania ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA niż to było w wypadku kopolimeru MMA/BA/MAA. Najwyższą wydajność dyspergowania uzyskano z użyciem oksyetylenowanego alkoholu laurylowego, oksyetylenowanego glicerydu oleju roślinnego oraz oksyetylenowanej aminy tłuszczowej. Średnią wydajność dyspergowania otrzymano z oksyetylenowanymi nonylofenolami oraz ABS i NaABS. W większości wypadków wodne dyspersje ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA mają duże micelarne cząstki. Największe wartości stałej k_6 , określającej efektywność środka powierzchniowo czynnego z reguły odpowiadają kompozycje o największej wartości wydajności dyspergowania.

Na podstawie przedstawionych w tym rozdziale badań wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA wytypowano najlepsze stabilizatory dla wodnych dyspersji tego kopolimeru. Były nimi Rokanol L-10, Rokacet R-33, Rokamin SR-8 i Rokamin SR-22. W tabeli 34 przedstawiono wybrane właściwości wodnych roztworów SPC, wodnych emulsji ksylenu oraz właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA z wyżej wymienionymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Tabela 34. Wybrane właściwości wodnych emulsji ksylenu i wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Rodzaj SPC	Wydajność dyspergowania $W_{d(max)}$ [%]	Wydajność emulgowania z ksylenem W_e [%]	Graniczna liczba lepkościowa SPC GLL [cm^3/g]	Graniczna liczba lepkościowa wodnej dyspersji GLL [cm^3/g]
Rokanol L-10	86,0	100	0,0013	0,0066
Rokacet R-33	83,1	100	0,0010	0,0041
Rokamin SR-8	97,1	100	0,0012	0,0050
Rokamin SR-22	84,9	100	0,0016	0,0025

Z porównania wyników badań stabilności wodnych emulsji ksylenu z wynikami badań stabilności wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA można stwierdzić, że wytypowane środki powierzchniowo czynne charakteryzuje wysoka efektywność emulgowania i dyspergowania. Podobnie jak z kopolimerem MMA/BA/MAA również z kopolimerem MBA/AMAA oksyetylenowany nonylofenol (Rokafenol N-5) tworzy warstwę spienionego kopolimeru. Natomiast można sformułować przypuszczenie, że niska wydajność dyspergowania wodnych dyspersji roztworów ksylenowych kopolimerów jest zapewne spowodowana oddziaływaniem przyciągającym prowadzącym do koalescencji micelarnych cząstek dyspersji.

6.4. Badania wpływu ilości kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem butylu i kwasem metakrylowym (MMA/BA/MAA) oraz metakrylanu butylu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA) w roztworze ksylenowym na właściwości ich wodnych dyspersji

Podczas dyspergowania ksylenowego roztworu kopolimeru w wodzie z środkami powierzchniowo czynnymi powstaje koloidalna micela zawierająca w swoim jądrze kopolimer mający grupy karboksylowe lub aminowe. Wymienione grupy funkcyjne obecne w kopolimerze w wodnym środowisku rozpraszającym mogą ulegać dysocjacji lub jonizacji. Cechą specyficzną powstających micelarnych cząstek jest obecność na ich powierzchni warstewek adsorpcyjnych środka powierzchniowo czynnego. Budowa warstewki adsorpcyjnej a w szczególności udział w niej grup funkcyjnych kopolimeru będzie przypuszczalnie wpływał na podstawowe właściwości układu dyspersyjnego.

Badania przedstawione w poniższym rozdziale dotyczą określenia wpływu ilości kopolimeru w jądrze miceli cząsteczki na wydajność dyspergowania przy stałej zawartości środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji. Określono wpływ ilości kopolimeru na wielkość micelarnych cząstek w wodnych dyspersjach ksylenowych roztworów kopolimerów określoną przez graniczną liczbę lepkościową, stałą Hugginsa, a także zmianę stałych k_4 i k_5 określających właściwości wodnych dyspersji.

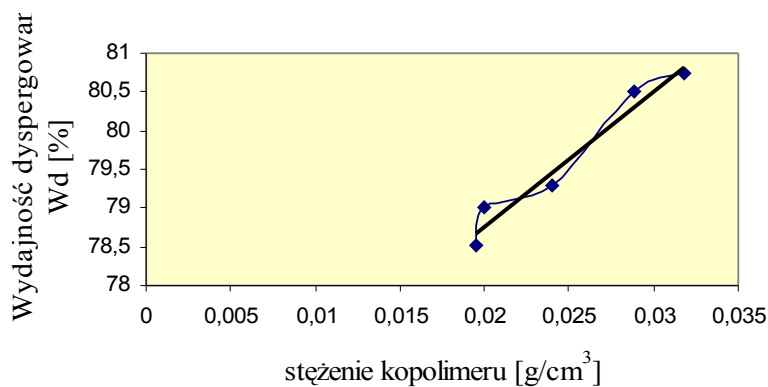
6.4.1. Badania wpływu ilości kopolimeru MMA/BA/MAA w roztworze ksylenowym na właściwości wodnych dyspersji

Na podstawie badań sedymentacyjnych wodnych emulsji ksylenu i wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA do dalszych badań wytypowano: Rokanol L-10, Rokanol O-18, Rokacet R-40, Rokafenol N-705, Rokafenol N-8, Rokamin SR-8, Rokamin SR-22, Rokamid MT-17, ABS i NaABS. Z wymienionymi środkami powierzchniowo czynnymi wykonano wodne dyspersje, w których zwiększano ilość kopolimeru. Zwiększanie ilości kopolimeru w roztworze ksylenowym polegało na jego zateżeniu. W tabeli 35 przedstawiono wyjściowe składy wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA.

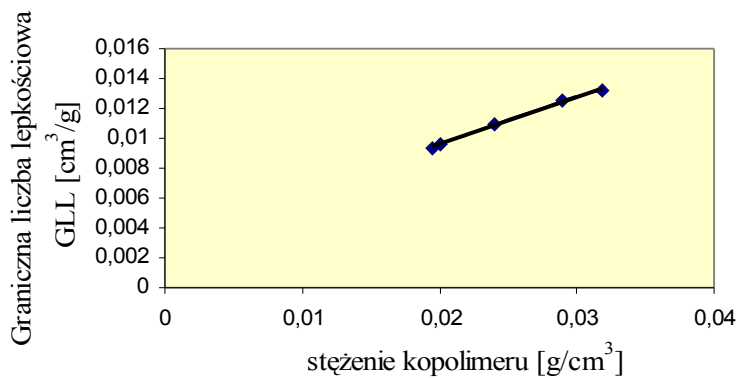
Tabela 35. Wyjściowe składy wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Rodzaj SPC	Dyspersja 1		Dyspersja 2		Dyspersja 3		Dyspersja 4		Dyspersja 5	
	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [g/cm ³]
Rokanol L-10	0,0208	0,0066	0,0227	0,0066	0,0252	0,0066	0,0321	0,0066	0,0443	0,0066
Rokanol O-18	0,0208	0,0038	0,0219	0,0038	0,0258	0,0038	0,0316	0,0038	0,0433	0,0038
Rokacet R-40	0,0208	0,0103	0,0217	0,0103	0,0247	0,0103	0,0311	0,0103	0,0434	0,0103
Rokafenol N-705	0,0195	0,0078	0,0243	0,0078	0,0310	0,0078	0,0358	0,0078	0,0441	0,0078
Rokafenol N-8	0,0195	0,0034	0,0209	0,0034	0,0240	0,0034	0,0288	0,0034	0,0393	0,0034
Rokamin SR-8	0,0195	0,0012	0,0200	0,0012	0,0240	0,0012	0,0289	0,0012	0,0318	0,0012
Rokamin SR-22	0,0195	0,0017	0,0206	0,0017	0,0244	0,0017	0,0296	0,0017	0,0385	0,0017
Rokamid MT-17	0,0195	0,0089	0,0214	0,0089	0,0252	0,0089	0,0297	0,0089	0,0399	0,0089
ABS	0,0216	0,0007	0,0231	0,0007	0,0265	0,0007	0,0326	0,0007	0,0432	0,0007
NaABS	0,0216	0,0071	0,0237	0,0071	0,0271	0,0071	0,0327	0,0071	0,0445	0,0071

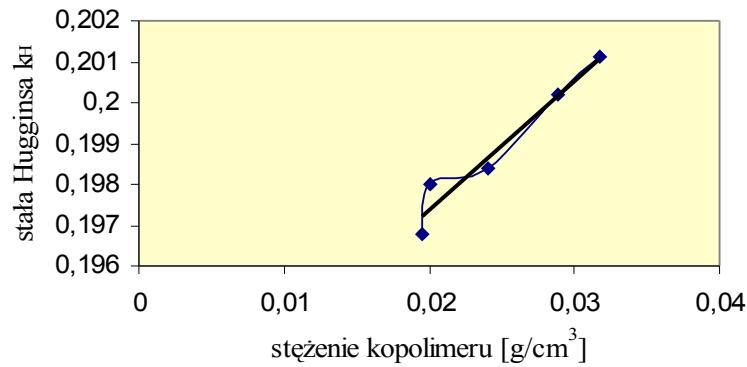
Na rysunkach od 69 do 73 przedstawiono zmianę wydajności dyspergowania, granicznej liczby lepkościowej, stałej Hugginsa i stałych k_4 i k_5 od zawartości kopolimeru w jądrze miceli cząstki dyspersji dla kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanej oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokamin SR-8).



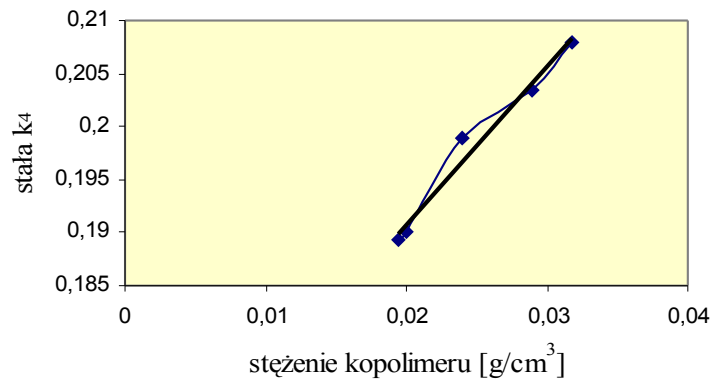
Rys.69. Zależność wydajności dyspergowania od ilości kopolimeru MMA/BA/MAA w roztworze ksylenowym w jego wodnej dyspersji stabilizowanej oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokamin SR-8).



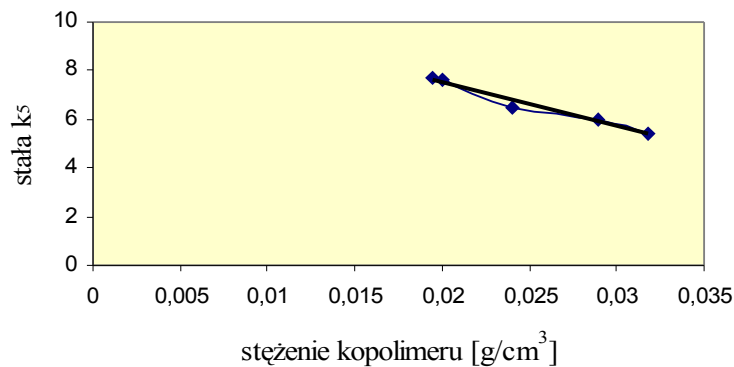
Rys.70. Zależność granicznej liczby lepkościowej od ilości kopolimeru MMA/BA/MAA w roztworze ksylenowym w jego wodnej dyspersji stabilizowanej oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokamin SR-8)



Rys.71. Zależność stałej oddziaływania Hugginsa od ilości kopolimeru MMA/BA/MAA w roztworze ksylenowym w jego wodnej dyspersji stabilizowanej oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokamin SR-8).



Rys.72. Zależność stałek k_4 od ilości kopolimeru MMA/BA/MAA w roztworze ksylenowym w jego wodnej dyspersji stabilizowanej oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokamin SR-8).



Rys.73. Zależność stałej k_5 od ilości kopolimeru MMA/BA/MAA w roztworze ksylenowym w jego wodnej dyspersji stabilizowanej oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokamin SR-8).

Z graficznie przedstawionych na rysunkach doświadczalnych zależności otrzymanych w zakresie stężenia kopolimeru MMA/BA/MAA w ksylenie od 0,0195 [g/cm³] do 0,0445 [g/cm³] wynika, że można je opisać następującymi równaniami:

$$W_d = W_{d(0)} + a_{Wd} C_{pol} \quad (62)$$

$$GLL = GLL_{(0)} + a_{GLL} C_{pol} \quad (63)$$

$$k_H = k_{H(0)} + a_{kH} C_{pol} \quad (64)$$

$$k_4 = k_{4(0)} + a_{k4} C_{pol} \quad (65)$$

$$k_5 = k_{5(0)} + a_{k5} C_{pol} \quad (66)$$

Poniżej w tabeli 36 podano wartości stałych występujących w wyżej wyprowadzonych równaniach dla kopolimeru MMA/BA/MAA z użyciem wszystkich środków powierzchniowo czynnych przedstawionych w tabeli 35.

Tabela 36. Stałe opisujące właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA występujące w równaniach od (62) do (66) .

Rodzaj SPC	Kopolimer MMA/BA/MAA									
	Wydajność dyspergowania W _d [%]		Wielkość cząstek dyspersji GLL [cm ³ /g]		Stała Hugginsa k _H		Stała k ₄		Stała k ₅	
	W _{d(0)}	a _{Wd(0)}	GLL ₀	a _{GLL0}	k _{H(0)}	a _{kH(0)}	k ₄₍₀₎	a _{k4(0)}	k ₅₍₀₎	-a _{k5(0)}
Rokanol L-10	59,4	229,5	0,0030	0,47	0,17	0,43	0,18	1,28	11,1	193,7
Rokanol O-18	53,0	206,7	0,0038	0,51	0,17	0,29	0,25	1,43	12,7	177,3
Rokacet R-40	31,4	122,7	0,0039	0,66	0,17	0,38	0,11	1,86	10,8	185,7
Rokafenol N-705	58,2	100,5	0,0009	0,41	0,23	0,31	0,30	1,27	14,9	142,3
Rokafenol N-8	43,0	135,8	0,0039	0,32	0,18	0,45	0,33	1,58	13,5	126,5
Rokamin SR-8	75,0	174,5	0,0031	0,32	0,19	0,31	0,16	1,50	11,1	180,8
Rokamin SR-22	76,9	174,3	0,0030	0,56	0,16	0,41	0,41	1,59	13,5	126,7
Rokamid MT-17	51,6	179,4	0,0038	0,44	0,18	0,45	0,29	1,08	14,6	114,4
ABS	24,7	74,6	0,0010	0,28	0,21	0,47	0,15	1,31	13,8	177,3
NaABS	25,8	77,2	0,0013	0,18	0,23	0,45	0,17	1,03	13,2	198,9

Z danych przedstawionych w tabeli 36 opisujących właściwości wodnych dyspersji kopolimeru MMA/BA/MAA wynika, że najwyższą wydajność dyspergowania otrzymano gdy stabilizatorem były oksyetylenowane aminy tłuszczowe (Rokamin SR-22 i Rokamin SR-8). Średnie wartości wydajności dyspergowania otrzymano z oksyetylenowanym alkoholem laurylowym (Rokanol L-10), oksyetylenowanym nonylofenolem (Rokafenol N-705) i oksyetylenowanym amidem tłuszczowym (Rokamid MT-17). Niską wartość wydajności dyspergowania wykazały środki anionowe (ABS i NaABS). We wszystkich wypadkach wzrost stężenia kopolimeru w miceli cząstki dyspersji spowodował wzrost wydajności dyspergowania. Układy dyspersyjne o najwyższej wydajności dyspergowania charakteryzują się praktycznie zbliżonym do siebie wymiarem micelarnych cząstek. W miarę wzrostu stężenia kopolimeru w jądrze miceli ich wymiar rośnie. Można przypuszczać, że w tych wypadkach występuje asocjacja cząstek małych z utworzeniem cząstek większych lub tworzą się wokół nich grubsze warstewki adsorpcyjne. Wartości stałej Hugginsa są zbliżone dla wszystkich dyspersji, co świadczy o wystarczającej ilości środka powierzchniowo czynnego w środowisku. Powyższy wniosek potwierdzają wartości stałych k_4 i k_5 . Ze wzrostem stężenia kopolimeru w jądrze miceli następuje zmniejszenie wartości stałej k_5 . Może to wskazywać na większą adsorpcję środka powierzchniowo czynnego na powierzchni micelarnych cząstek dyspersji. Mimo małej wielkości micelarnych cząstek dyspersji stabilizowanej ABS i Na/ABS oraz dużej aktywności powierzchniowej tych środków, ich wodne dyspersje ksilenowego roztworu danego kopolimeru charakteryzują się niską wydajnością dyspergowania. Na podstawie badań przedstawionych w tym rozdziale można stwierdzić, że do stabilizacji wodnych dyspersji ksilenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA najlepszymi są środki powierzchniowo czynne takie jak: oksyetylenowane aminy tłuszczowe (Rokamin SR-8 i Rokamin SR-22) oraz oksyetylenowane alkohole tłuszczowe (Rokanol L-10 i Rokanol O-18).

6.4.2. Badania wpływu ilości kopolimeru MBA/AMAA na stabilność jego wodnych dyspersji

Na podstawie badań sedymentacyjnych wodnych emulsji ksylenu i wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA do dalszych badań wytypowano Rokanol Ł-18, Rokanol K-20, Rokanol L-25, Rokacet O-7, Rokacet R-33, Rokafenol N-705, Rokafenol N-8, Rokamin SR-8, Rokamin SR-22, Sulfobursztynian N-5. Z wymienionymi środkami powierzchniowo czynnymi wykonano wodne dyspersje, w których zwiększano ilość kopolimeru. Podobnie jak w poprzednim rozdziale zwiększenie ilości kopolimeru w roztworze ksylenowym polegało na jego zateżnieniu. W tabeli 37 przedstawiono wyjściowe składy wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA.

Tabela 37. Wyjściowe składy wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Rodzaj SPC	Dyspersja 1		Dyspersja 2		Dyspersja 3		Dyspersja 4		Dyspersja 5	
	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [g/ cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [g/ cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [g/ cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [g/ cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [g/ cm ³]
Rokanol Ł-18	0,0041	0,0013	0,0045	0,0013	0,0053	0,0013	0,0069	0,0013	0,0090	0,0013
Rokanol K-20	0,0041	0,0031	0,0049	0,0031	0,0053	0,0031	0,0061	0,0031	0,0064	0,0031
Rokanol L-25	0,0041	0,0021	0,0044	0,0021	0,0055	0,0021	0,0072	0,0021	0,0104	0,0021
Rokamin SR-8	0,0041	0,0076	0,0058	0,0076	0,0063	0,0076	0,0070	0,0076	0,0094	0,0076
Rokamin SR-22	0,0041	0,0108	0,0043	0,0108	0,0056	0,0108	0,0068	0,0108	0,0088	0,0108
Rokacet O-7	0,0039	0,0051	0,0047	0,0051	0,0056	0,0051	0,0073	0,0051	0,0085	0,0051
Rokacet R-33	0,0041	0,0052	0,0049	0,0052	0,0050	0,0052	0,0075	0,0052	0,0096	0,0052
Rokafenol N-705	0,0039	0,0040	0,0042	0,0040	0,0051	0,0040	0,0067	0,0040	0,0121	0,0040
Rokafenol N-8	0,0039	0,0055	0,0044	0,0055	0,0049	0,0055	0,0056	0,0055	0,0063	0,0056
Sulfobursztynian N-5	0,0041	0,0048	0,0045	0,0046	0,0053	0,0046	0,0071	0,0046	0,0115	0,0046

Na podstawie badań sedymentacyjnych, wiskozymetrycznych i tensjometrycznych wyznaczono graficzne zależności wydajności dyspergowania, granicznej liczby lepkościowej, stałej Hugginsa i stałych k_4 i k_5 od ilości kopolimeru w wodnej dyspersji. Na podstawie równań od (58) do (62) obliczono stałe opisujące przebieg sedymentacji z użyciem kopolimeru MBA/AMAA. W tabeli 38 podano wartości stałych występujących w omawianych równaniach dla wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA.

Tabela 38. Stałe opisujące właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA występujące w równaniach od (52) do (66).

Rodzaj SPC	Kopolimer MBA/AMAA									
	Wydajność dyspergowania W_d [%]		Wielkość cząstek dyspersji GLL [cm^3/g]		Stała Hugginsa k_H		Stała k_4		Stała k_5	
	$W_{d(0)}$	$a_{Wd(0)}$	GLL_0	a_{GLL0}	$k_{H(0)}$	$a_{kH(0)}$	$k_{4(0)}$	$a_{k4(0)}$	$k_{5(0)}$	$-a_{k5(0)}$
Rokanol Ł-18	37,8	31,9	0,0026	0,28	0,41	0,34	0,15	1,23	14,9	124,7
Rokanol K-20	40,2	39,2	0,0029	0,21	0,49	0,42	0,25	1,16	13,2	150,4
Rokanol L-25	15,8	39,7	0,0021	0,23	0,59	0,36	0,11	1,14	13,7	125,5
Rokacet O-7	11,9	29,3	0,0028	0,34	0,45	0,38	0,28	1,18	15,2	131,7
Rokacet R-33	56,1	20,6	0,0022	0,26	0,41	0,38	0,18	1,15	13,7	152,7
Rokafenol N-705	69,1	21,3	0,0032	0,28	0,42	0,43	0,19	1,29	12,5	147,0
Rokafenol N-8	77,8	26,9	0,0031	0,27	0,39	0,48	0,14	1,24	12,3	157,4
Rokamin SR-8	89,2	32,2	0,0031	0,19	0,58	0,51	0,24	1,27	13,7	154,1
Rokamin SR-22	90,4	37,9	0,0027	0,19	0,44	0,49	0,23	1,24	12,9	142,8
Sulfobursztynian N-5	78,7	26,4	0,0064	0,17	0,61	0,47	0,25	1,17	14,3	138,4

Z przedstawionych w powyższej tabeli wyników badań wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA wynika, że najwyższą wydajność dyspergowania mają dyspersje stabilizowane oksyetylenowanymi aminami tłuszczowymi (Rokamin SR-8 i Rokamin SR-22), solą sodową monoestru kwasu sulfobursztynowego i oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5) i oksyetylenowanym nonylofenolem (Rokafenol N-8). Pozostałe środki powierzchniowo

czynne wykazują niższe wartości wydajności dyspergowania. Ze wzrostem ilości kopolimeru MBA/AMAA w jądrze micelarnej cząsteczki wzrasta jej wielkość. W wszystkich dyspersjach stabilizowanych badanymi środkami powierzchniowo czynnymi ich wielkość jest zbliżona. Wartości stałej Hugginsa są zbliżone dla wszystkich dyspersji, co świadczy o wystarczającej ilości środka powierzchniowo czynnego w układzie. Podobnie zachowywały się wodne dyspersje otrzymane z ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA. Powyższy wniosek potwierdzają wartości stałych k_4 i k_5 . Ze wzrostem stężenia kopolimeru w jądrze miceli cząsteczki dyspersji następuje zmniejszenie wartości stałej k_5 . Może to wskazywać na większą adsorpcję środka powierzchniowo czynnego na powierzchni cząstki. Na podstawie powyższych wyników do dalszych badań wytypowano oksyetylenowane aminy tłuszczowe (Rokamin SR-8 i Rokamin SR-22), oksyetylenowaną pochodną nonylofenolu (Rokafenol N-8) oraz sól sodową monoestru kwasu sulfobursztynowego i oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5).

Porównując dane przedstawione w tabelach 36 i 38 można stwierdzić, że oksyetylenowane aminy tłuszczowe są najlepszymi stabilizatorami układów dyspersyjnych. Następnymi są środki z grupy oksyetylenowanych alkoholi i oksyetylenowanych nonylofenoli oraz sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego oksyetylenowanego nonylofenolu. Można stwierdzić, że tworzenie warstewki adsorpcyjnej z użytych środków powierzchniowo czynnych typu etanoloamin na cząstkach micelarnych dyspersji z kopolimerem MMA/BA/MAA zawierającego grupy funkcyjne karboksylowe i cząstkach micelarnych dyspersji z kopolimerem MBA/AMAA zawierającego ugrupowania amidowe w zasadzie jest podobny. Prawdopodobnie głównie warstewkę adsorpcyjną utrzymują na powierzchni micelarnych cząstek siły wiązania wodorowego.

6.5. Badania wpływu ilości kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem butylu i kwasem metakrylowym (MMA/BA/MAA) i metakrylanu butylu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA) oraz środka powierzchniowo czynnego na właściwości ich wodnych dyspersji

Sterowanie właściwościami układów dyspersyjnych polega na określeniu wpływu środków powierzchniowo czynnych na procesy oddziaływania cząstek fazy dyspersyjnej na siebie oraz ich oddziaływania z środowiskiem dyspersyjnym. Jednym ze sposobów zwiększenia stabilności układy dyspersyjnego jest związanie wprowadzonego środka powierzchniowo czynnego z powierzchnią cząstek fazy rozproszonej.

Wodne dyspersje ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA stabilizowane różnymi środkami powierzchniowo czynnymi poddano badaniom sedymentacyjnym. Na podstawie badań części stabilnej fazy rozproszonej wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimerów akrylowych ustalono zależności pomiędzy wydajnością dyspergowania, graniczną liczbą lepkościową określającą wielkość cząstek w układzie dyspersyjnym, stałą Hugginsa oraz stałymi k_4 i k_5 a ilością kopolimeru w układzie. Badania polegały na określeniu parametrów dyspersji przy zwiększającej się ilości kopolimeru i środka powierzchniowo czynnego w układzie, przy zachowaniu stałego stosunku ilości środka powierzchniowo czynnego do kopolimeru, którego ilość zapewniała najwyższą wydajność dyspergowania.

W tabeli 39 i 40 przedstawiono wyjściowe składy wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanem butylu i kwasem metakrylowym (MMA/BA/MAA) oraz metakrylanu butylu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA).

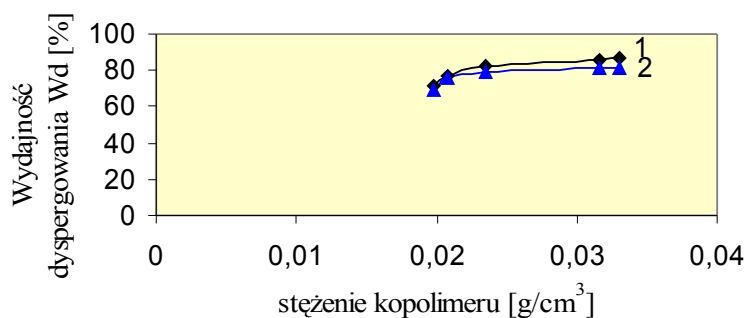
Tabela 39. Wyjściowe składy badanych wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA.

Rodzaj SPC	Optymalny stosunek $c_{\text{SPC}}/c_{\text{pol}} \cdot 10^2$	Dyspersja 1		Dyspersja 2		Dyspersja 3		Dyspersja 4		Dyspersja 5	
		Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [mg/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [mg/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [mg/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [mg/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [mg/cm ³]
Rokanol L-10	3,17	0,0198	0,629	0,0215	0,681	0,0241	0,766	0,0262	0,834	0,0440	1,398
Rokanol O-18	8,78	0,0198	1,740	0,0208	1,827	0,0234	2,057	0,0316	2,775	0,0329	2,894
Rokamin SR-8	0,42	0,0198	0,085	0,0216	0,091	0,0253	0,107	0,0323	0,138	0,0532	0,227
Rokamin SR-22	0,87	0,0199	0,174	0,0219	0,192	0,0248	0,215	0,0304	0,266	0,0447	0,385

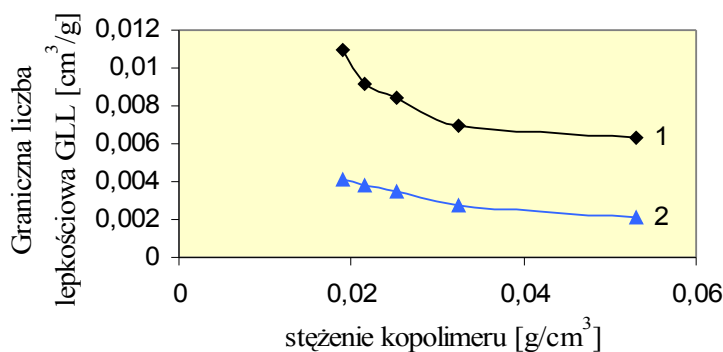
Tabela 40. Wyjściowe składy badanych wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA.

Rodzaj SPC	Optymalny stosunek $c_{\text{SPC}}/c_{\text{pol}} \cdot 10^2$	Dyspersja 1		Dyspersja 2		Dyspersja 3		Dyspersja 4		Dyspersja 5	
		Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [mg/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [mg/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [mg/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [mg/cm ³]	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Stężenie SPC w dyspersji [mg/cm ³]
Rokafenol N-8	6,56	0,0039	0,256	0,0047	0,308	0,0053	0,348	0,0065	0,425	0,0097	0,635
Rokamin SR-8	10,92	0,0042	0,459	0,0048	0,524	0,0053	0,579	0,0065	0,711	0,0101	1,103
Rokamin SR-22	15,30	0,0042	0,643	0,0047	0,720	0,0055	0,842	0,0072	1,103	0,0105	1,607
Sulfobursztynian N-5	6,46	0,0039	0,252	0,0049	0,317	0,0057	0,368	0,0071	0,458	0,0105	0,678

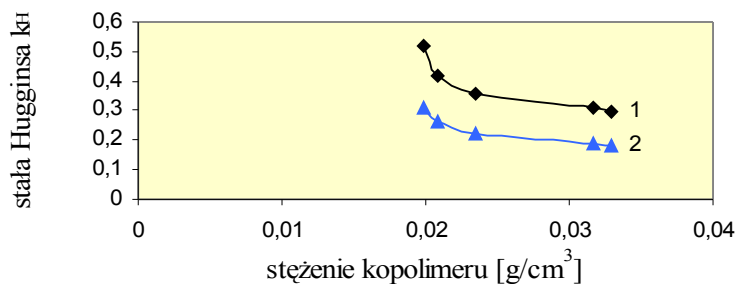
Na rysunkach od 74 do 78 przedstawiono zmianę wydajności dyspergowania, granicznej liczby lepkościowej, stałej Hugginsa i stałych k_4 i k_5 od zawartości kopolimeru w jądrze miceli cząstki dyspersji dla kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi.



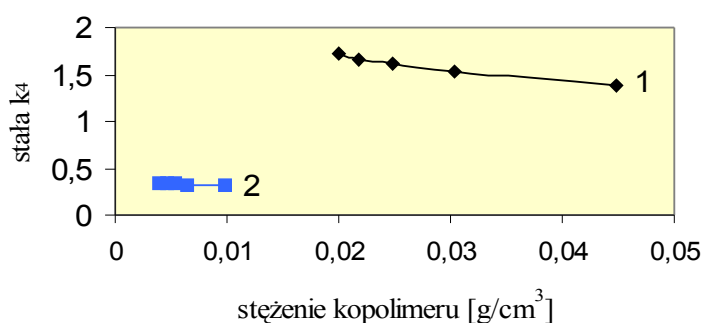
Rys. 74. Zależność zmiany wydajności dyspergowania od ilości kopolimeru MMA/BA/MAA (krzywa 1) i MBA/AMAA (krzywa 2) w roztworze ksylenowym w ich wodnych dyspersjach stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi. Objasnienia: 1- oksyetylenowany nienasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol O-18), 2- sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego i oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5)



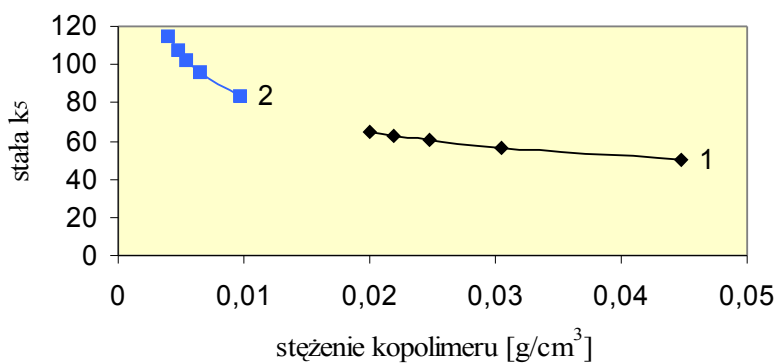
Rys. 75. Zależność zmiany granicznej liczby lepkościowej od ilości kopolimerów MMA/BA/MAA (krzywa 1) i MBA/AMAA (krzywa 2) w roztworze ksylenowym w ich wodnych dyspersjach stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi. Objasnienia: 1- oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-8), 2- sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego i oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5)



Rys. 76. Zależność zmiany stałej oddziaływania Hugginsa od ilości kopolimerów MMA/BA/MAA (krzywa 1) i MBA/AMAA (krzywa 2) w roztworze ksylenowym w ich wodnych dyspersjach stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi. Objaśnienia: 1- oksyetylenowany nienasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol O-18), 2- oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-8)



Rys. 77. Zależność zmiany stałej k_4 od ilości kopolimerów MMA/BA/MAA (krzywa 1) i MBA/AMAA (krzywa 2) w roztworze ksylenowym w ich wodnych dyspersjach stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi. Objaśnienia: 1- oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-22), 2- oksyetylenowany nonylofenol (Rokafenol N-8)



Rys. 78. Zależność zmiany stałej k_5 od ilości kopolimerów MMA/BA/MAA (krzywa 1) i MBA/AMAA (krzywa 2) w roztworze ksylenowym w ich wodnych dyspersjach stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi. Objaśnienia: 1- oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-22), 2- oksyetylenowany nonylofenol (Rokafenol N-8).

Z graficznie przedstawionych danych doświadczalnych zależności właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA otrzymanych w zakresie stężenia od 0,0039 [g/cm³] do 0,0532 [g/cm³] kopolimeru w dyspersji wynika, że można je opisać następującą ogólną zależnością:

$$W_d, GLL, k_H, k_4 \text{ i } k_5 = f(c_p) \quad (67)$$

Przebiegi zmiany poszczególnych wielkości można opisać za pomocą funkcji wykładniczej jako niżej przedstawione równania:

$$W_d = W_{d0} \cdot c_p^a \quad (68)$$

$$GLL = GLL_0 \cdot c_p^b \quad (69)$$

$$k_H = k_{H0} \cdot c_p^c \quad (70)$$

$$k_4 = k_{4(0)} \cdot c_p^d \quad (71)$$

$$k_5 = k_{5(0)} \cdot c_p^e \quad (72)$$

W przedstawionych równaniach od (68) do (72) wartości występujących w nich stałych są dla poszczególnych kopolimerów podane w tabelach 41 i 42.

Tabela 41. Wartości stałych występujących w równaniach od (68) do (72) opisujących zmianę właściwości wodnych dyspersji kopolimeru MMA/BA/MAA przy zachowaniu stałej ilości środka powierzchniowo czynnego do ilości kopolimeru.

Rodzaj SPC	Kopolimer MMA/BA/MAA									
	W _d		GLL		k _H		k ₄		k ₅	
	W _{d(0)}	a _{Wd(0)}	GLL ₀	-b _{GLL0}	k _{H(0)}	-c _{kH(0)}	k ₄₍₀₎	-d _{k4(0)}	k ₅₍₀₎	-e _{k5(0)}
Rokanol L-10	84,72	0,018	0,0089	0,56	0,28	0,21	0,41	0,17	14,1	0,30
Rokanol O-18	37,15	0,024	0,0064	0,39	0,30	0,34	0,78	0,19	15,4	0,26
Rokamin SR-8	92,47	0,009	0,0059	0,27	0,37	0,32	0,51	0,28	18,9	0,31
Rokamin SR-22	93,54	0,011	0,0093	0,75	0,53	0,39	0,64	0,25	17,8	0,33

Tabela 42. Wartości stałych występujących w równaniach od 68 do 72 opisujących zmianę właściwości wodnych dyspersji kopolimeru MBA/AMAA przy zachowaniu stałej ilości środka powierzchniowo czynnego do ilości kopolimeru.

Rodzaj SPC	Kopolimer MBA/AMAA									
	W_d		GLL		k_H		k_4		k_5	
	$W_{d(0)}$	$a_{Wd(0)}$	GLL_0	$-b_{GLL(0)}$	$k_{H(0)}$	$-c_{kH(0)}$	$k_{4(0)}$	$-d_{k4(0)}$	$k_{5(0)}$	$-e_{k5(0)}$
Rokafenol N-8	58,48	0,022	0,0052	0,34	0,49	0,89	0,17	0,13	16,4	0,35
Rokamin SR-8	74,13	0,017	0,0091	0,30	0,52	0,71	0,15	0,15	18,1	0,42
Rokamin SR-22	63,09	0,013	0,0094	0,70	0,46	0,33	0,33	0,21	17,5	0,71
Sulfobursztynian N-5	74,13	0,073	0,0110	0,69	0,63	0,41	0,28	0,18	15,2	0,53

Badania polegały na określeniu właściwości dyspersji przy zwiększającej się ilości kopolimeru i zachowaniu stałego stosunku ilości środka powierzchniowo czynnego do ilości kopolimeru. Z danych przedstawionych w tabeli 41 i 42 wynika, że najwyższą wydajność dyspergowania wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA zapewniają oksyetylenowane aminy tłuszczowe (Rokamin SR-8 i Rokamin SR-22) i oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-10). Natomiast wodne dyspersje ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA mają najwyższą wydajność dyspergowania gdy stabilizatorem jest oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-8) i sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego i oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5). W wszystkich wypadkach wzrost ilości kopolimeru powodował wzrost wydajności dyspergowania. Układom o najwyższej wydajności dyspergowania odpowiadały najwyższe wymiary micelarne cząstek, a następnie ich zmniejszanie się w miarę zwiększania ilości kopolimeru. Oddziaływania międzycząsteczkowe określone przez stałą Hugginsa wskazują na bardzo małą i malejącą ich wartość w wypadku miceli dużych. Jest to dowód dużej stabilności tych układów dyspersyjnych. Wartość stałej Hugginsa maleje gdy ilość kopolimeru w układzie wzrasta. Wartości stałej k_4 określającej względną zmianę napięcia powierzchniowego układu maleją w miarę wzrostu ilości kopolimeru w dyspersji. Wartości stałej k_5 określają względną zmianę napięcia powierzchniowego spowodowaną przez środek powierzchniowo czynny wykazują również tendencję malejącą w miarę wzrostu stężenia kopolimeru w układzie. Może to świadczyć o zwiększającej się adsorpcji środka powierzchniowo czynnego na powierzchni miceli, w której jądrze zwiększa się ilość kopolimeru. Z całości przedstawionych w tym rozdziale badań wynika, że nie można

zwiększać ilości kopolimeru w wodnej dyspersji nieograniczenie. Stwierdzono, że podane w tabelach górne granice stężenia kopolimeru w dyspersji są ich ilością maksymalną. Przekroczenie tych granic wiąże się z destabilizacją układu dyspersyjnego. W tym wypadku następuje zagęszczanie wodnej dyspersji z wytworzeniem układu o konsystencji galarety.

Z przedstawionych w tym rozdziale wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA wykonano błony na płytkach szklanych, które następnie poddano badaniom fizykomechanicznym i środowiskowym

6.6. Badania właściwości błon otrzymanych z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi

Tworzenie błon z wodnych dyspersji kopolimerów wiąże się z ich destabilizacją spowodowaną odparowaniem wody. Proces formowania błony jest związany z koalescencją cząstek, która określa strukturę i właściwości błon. Na oczyszczone płytki szklane naniesiono kilkakrotnie równomiernymi warstwami wodne dyspersje ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA. Tak naniesione warstwy wodnych dyspersji podsuszano w temperaturze około 40°C a następnie suszono w temperaturze 120°C do całkowitego wyschnięcia błony. W ten sposób otrzymane błony badano metodami fizykomechanicznymi, które polegały na pomiarze grubości, oznaczeniu twardości względnej i połysku. W celu oznaczenia odporności błon na środowisko wodne wykonano ekstrakcję. Błony badano również w różnych odstępach czasu podczas ich ekspozycji w warunkach pokojowych. Średnia grubość otrzymanych błon wynosiła około 60 μm. W tabeli 43 przedstawiono niektóre właściwości błon otrzymanych z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi.

W tabeli 43 i 44 przedstawiono niektóre właściwości błon otrzymanych z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA stabilizowanych wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi.

Tabela 43. Właściwości błon otrzymanych z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA.

Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Optymalny stosunek $c_{\text{SPC}}/c_{\text{pol}} \cdot 10^2$	Ubytek masy błony po ekstrakcji wodnej $\Delta m[\text{mg}/\text{cm}^2]$	Połysk błony przed ekstrakcją wodną [%]	Połysk błony po ekstrakcji wodnej [%]	Połysk błony po 120 dniach ekspozycji w warunkach pokojowych [%]	Twardość względna błony przed ekstrakcją wodną	Twardość względna błony po ekstrakcji wodnej
Rokanol L-10	0,01984	3,17	0,118	95,2	97,6	96,9	0,379	0,331
	0,02150		0,109	87,3	85,7	82,4	0,329	0,318
	0,02414		0,150	91,4	97,2	95,8	0,333	0,291
	0,02624		0,145	93,0	91,9	87,6	0,313	0,253
	0,04404		0,218	75,2	76,3	70,5	0,292	0,165
Rokanol O-18	0,01984	8,78	0,115	72,5	70,7	75,7	0,313	0,271
	0,02078		0,126	75,6	82,1	71,8	0,287	0,186
	0,02342		0,145	73,2	81,4	63,4	0,255	0,174
	0,03160		0,138	72,6	91,6	75,8	0,276	0,131
	0,03296		0,250	70,0	91,8	84,2	0,247	0,171
Rokamin SR-8	0,01984	0,42	0,070	92,0	92,1	97,3	0,330	0,317
	0,02156		0,086	91,3	93,5	92,4	0,310	0,295
	0,02528		0,110	90,0	91,1	91,1	0,336	0,287
	0,03232		0,120	89,6	93,1	91,2	0,264	0,172
	0,05316		0,122	89,0	87,9	85,6	0,240	0,180
Rokamin SR-22	0,01994	0,87	0,112	80,2	76,9	73,1	0,302	0,216
	0,02186		0,130	81,0	89,8	78,4	0,334	0,252
	0,02478		0,135	80,4	87,2	82,2	0,319	0,226
	0,03042		0,132	83,1	85,2	85,9	0,283	0,211
	0,04474		0,136	84,0	86,3	89,3	0,249	0,151

Tabela 44. Właściwości błon otrzymanych z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA.

Rodzaj SPC	Stężenie kopolimeru w dyspersji [g/cm ³]	Optymalny stosunek $c_{\text{SPC}}/c_{\text{pol}} \cdot 10^2$	Ubytek masy błony po ekstrakcji wodnej $\Delta m[\text{mg}/\text{cm}^2]$	Połysk błony przed ekstrakcją wodną [%]	Połysk błony po ekstrakcji wodnej [%]	Połysk błony po 120 dniach ekspozycji w warunkach pokojowych [%]	Twardość względna błony przed ekstrakcją wodną	Twardość względna błony po ekstrakcji wodnej
Rokafenol N-8	0,0039	6,56	0,090	75,2	76,6	55,8	0,413	0,240
	0,0047		0,111	85,3	83,1	57,5	0,380	0,338
	0,0053		0,138	87,4	83,2	45,5	0,374	0,334
	0,0065		0,141	83,0	89,9	45,4	0,303	0,236
	0,0097		0,193	77,2	86,3	46,4	0,319	0,193
Rokamin SR-22	0,0042	10,92	0,080	75,5	79,5	66,4	0,337	0,296
	0,0047		0,097	78,6	77,5	52,5	0,377	0,241
	0,0055		0,135	74,2	84,7	66,9	0,319	0,231
	0,0072		0,137	73,6	75,4	45,4	0,275	0,231
	0,0105		0,210	71,1	64,9	36,1	0,200	0,147
Rokamin SR-8	0,0042	15,30	0,075	91,0	91,9	72,4	0,332	0,327
	0,0048		0,081	90,3	94,3	67,4	0,296	0,253
	0,0053		0,115	89,0	95,4	66,3	0,319	0,232
	0,0065		0,118	83,2	66,2	63,8	0,293	0,202
	0,0101		0,215	79,5	82,8	65,1	0,273	0,196
Sulfobursztynian N-5	0,0039	6,46	0,072	82,2	83,6	37,2	0,234	0,174
	0,0049		0,125	78,2	73,3	54,8	0,234	0,134
	0,0057		0,139	72,4	71,2	30,6	0,218	0,103
	0,0071		0,145	73,1	69,4	50,9	0,248	0,132
	0,0105		0,280	70,0	66,2	27,8	0,236	0,101

Z badań przeprowadzonych na błonach otrzymanych z wodnych dyspersji badanych kopolimerów wynikają ogólne prawidłowości polegające na tym, że wzrost ilości środka powierzchniowo czynnego w układzie dyspersyjnym powoduje większy ubytek masy błony. Proces ekstrakcji środka powierzchniowo czynnego z błony jest związany ze zmianą jej struktury powierzchniowej. Powierzchnia powłoki staje się nierównomierna, a tym samym mierzona na niej twardość względna za pomocą przyrządu wahadłowego wykazuje mniejszą ilość wychyleń. Zmiana twardości względnej jest spowodowana powierzchniowym wymywaniem środka powierzchniowo czynnego. W wypadku błon otrzymywanych z dyspersji kopolimeru MBA/AMAA stwierdzono trudniejsze ich wysychanie. Można przypuszczać, że jest ona niecałkowicie wyschnięta, i tym samym łatwiej jest z niej wymywać środek powierzchniowo czynny. Na otrzymanych błonach wykonano badanie połysku. Można stwierdzić, że w każdym wypadku zaobserwowano obniżenie połysku powłoki po ekstrakcji wodnej. Możliwe, że spowodowane to było wymywaniem środka powierzchniowo czynnego. Natomiast matowienie błon po 120 dniach ekspozycji w warunkach pokojowych prawdopodobnie spowodowane jest przez migrację środka powierzchniowo czynnego z objętości błony na jej powierzchnię. Natomiast zmniejszenie twardości błony może być także spowodowane zwiększeniem chropowatości jej powierzchni. Badania połysku powłok wskazują na mniejszy połysk powierzchni błon zawierających większą ilość środka powierzchniowo czynnego. Stwierdzono również, że z układów wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów, które zawierały większą ilość ksyłenu otrzymano powłoki bardziej równomierne i o większym połysku.

Z otrzymanych danych wynika, że błony o najwyższej twardości otrzymuje się z wodnej kompozycji kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanej oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokaminem SR-8) i oksyetylenowanym alkoholem laurylowym (Rokanolem L-10). Najwyższą twardość mają błony otrzymane z wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanego oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokaminem SR-8) i oksyetylenowanym nonylofenolem (Rokafenolem N-8).

7. DYSKUSJA WYNIKÓW

Badania wskazują, że stabilne układy emulsyjne i dyspersyjne otrzymuje się wtedy, gdy na powierzchni cząstki fazy rozproszonej wytworzy się warstewka adsorpcyjna środka powierzchniowo czynnego. Do stabilizacji są wykorzystywane środki powierzchniowo czynne zbudowane z hydrofobowych łańcuchów węglowodorowych oraz ugrupowań hydrofilowych o różnym składzie. Nie jest wykluczone, że w takich warunkach pojawi się także stabilizacja strukturalna cząstek. Polega ona na tworzeniu struktur łańcuchowych lub przestrzennych z powiązanych ze sobą cząstek układu dyspersyjnego.

Użyte do badań środki powierzchniowo czynne uszeregowano w pięć grup. Grupę pierwszą stanowiły oksyetylenowane alkohole tłuszczowe zwane Rokanolami. Grupą drugą są oksyetylenowane kwasy tłuszczowe zwane Rokacetami. Do grupy trzeciej zaliczono oksyetylenowane alkilofenole zwane Rokafenolami. W grupie czwartej są zawarte oksyetylenowane tłuszczowe aminy i alifatyczne amidy. Grupa piąta to środki anionowe, którymi są: sól sodowa kwasu sulfobursztynowego oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5), sole sodowe siarczanowanego adduktu etoksylovanego alkoholu tłuszczowego (Sulforokanol L-225/1 i Sulforokanol L-327/1) oraz roztwór soli sodowej siarczanowanego alkoholu tłuszczowego (Rosulfan L), a także kwas alkilobenzenosulfonowy i jego sól sodowa (ABS i NaABS). Właściwości wymienionych środków powierzchniowo czynnych w roztworze wodnym określono za pomocą badań wiskozymetrycznych, tensjometrycznych i konduktometrycznych. Na ich podstawie wyznaczono krytyczne stężenie tworzenia miceli, graniczną liczbę lepkościową, stałą oddziaływania Hallera i graniczne przewodnictwo równoważnikowe. Obliczono równowagę hydrofilowo-lipofilową, aktywność powierzchniową, stałą b z równania Kohlrauscha-Onsagera oraz parametr rozpuszczalności Hildebranda. Na ich podstawie stwierdzono, że największą aktywność powierzchniową wykazują oksyetylenowane alkohole i kwasy tłuszczowe. Największą rozpiętość wymiaru micelarnych cząstek wyrażoną za pomocą granicznej liczby lepkościowej mają oksyetylenowane alkohole tłuszczowe. Wyniki tych badań wskazują na asocjację cząstek środka powierzchniowo czynnego i tworzenie miceli. Środki powierzchniowo czynne z pozostałych grup mają podobny wymiar micelarnych cząstek. Wszystkie

środki powierzchniowo czynne mają zbliżoną do siebie wartości parametru rozpuszczalności Hildebranda i stałej oddziaływania Hallera, które świadczą o ich dobrej rozpuszczalności w wodzie. Natomiast wartości granicznego przewodnictwa równoważnikowego przyjmują różne wartości dla poszczególnych grup środków powierzchniowo czynnych. Duża rozpiętość wartości granicznego przewodnictwa równoważnikowego SPC, a także na przykład dla tej samej wartości krytycznego stężenia SPC różne wartości pozostałych właściwości wskazują na fakt, że stosowane SPC składają się z mieszaniny indywidualnych związków chemicznych. Przedstawione w tabelach od 1 do 5 właściwości wodnych roztworów SPC odnoszą się do wartości średnich danego typu środka powierzchniowo czynnego. Należy zaznaczyć, że użyty środek powierzchniowo czynny jest produktem przemysłowym, i jego producent nie był w stanie podać dokładnego składu ilościowego i jakościowego.

Następne badania dotyczyły określenia właściwości wodnych emulsji ksylenu stabilizowanych badanymi SPC. Podstawowym badaniem były eksperymenty sedymentacyjne. Właściwości emulsji określono za pomocą parametrów charakteryzujących ją w stanie równowagi sedymentacyjnej. Była to wydajność emulgowania oraz optymalna ilość środka powierzchniowo czynnego potrzebnego do sporządzenia emulsji o najwyższej wydajności emulgowania. Określono wartość względnej zmiany napięcia powierzchniowego stabilnej fazy emulsyjnej. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że najlepszymi stabilizatorami emulsji są: oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-10), oksyetylenowane nienasycone i nasycone alkohole tłuszczowe (Rokanol Ł-18, Rokanol O-18, Rokanol K-20), oksyetylenowany olej rzepakowy (Rokacet RZ-17), oksyetylenowany kwas stearynowy (Rokacet S-24), oksyetylenowane glicerydy oleju roślinnego (Rokacet R-26 i Rokacet R-33), oksyetylenowany nonylofenol (Rokafenol N-5), oksyetylenowane aminy tłuszczowe (Rokamin SR-8, Rokamin SR-22i Rokamid MT-17), sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5) i sól sodowa siarczanowanego adduktu alkoholu tłuszczowego i tlenku etylenu (Sulforokanol L-225/1). Na podstawie porównania właściwości wodnych roztworów środków powierzchniowo czynnych z właściwości wodnych emulsji ksylenu stabilizowanych SPC wyznaczono zakresy optymalnych ilości środka w emulsji o najwyższej wydajności emulgowania. Badania przeprowadzono z uwzględnieniem

poszczególnych grup środków powierzchniowo czynnych. Na podstawie całości wykonanych badań stwierdzono, że zakresy optymalnej ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnej emulsji ksylenu dla poszczególnych grup SPC są do siebie zbliżone. W naszych badaniach stwierdzono niską wydajność emulgowania środków anionowych. Można przypuszczać, że w tym wypadku w większości tworzą się micelle własne środka powierzchniowo czynnego. Natomiast w wypadku emulsji o dużej wydajności emulgowania prawdopodobnie łańcuch lipofilowy SPC jest dobrze rozpuszczalny w ksylenie.

Kolejnymi były badania dyspergowania w wodzie siedmiu kopolimerów o różnej budowie łańcucha polimerowego otrzymanych metodą rozpuszczalnikową w ksylenie z udziałem wybranych środków powierzchniowo czynnych. Określono stężenie, gęstość oraz metodą chromatografii żelowej średnią wagową i liczbową masę cząsteczkową otrzymanych kopolimerów. Wyznaczono graniczną liczbę lepkościową oraz stałą Hugginsa, obliczono równowagę hydrofilowo-lipofilową, parametr rozpuszczalności Hildebranda, parametr mieszalności oraz moment dipolowy. Do stabilizacji ich wodnych dyspersji użyto: oksyetylenowany nasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol Ł-18), oksyetylenowany nasycony alkohol tłuszczowy (Rokanol K-20), oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-25), oksyetylenowany kwas oleinowy (Rokacet O-7) oraz oksyetylenowany gliceryd oleju roślinnego (Rokacet R-33). Podstawowymi badaniami określającymi właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów były eksperymenty sedymentacyjne, pomiary tensjometryczne i wiskozymetryczne. Na ich podstawie stwierdzono, że wodne dyspersje o najwyższym współczynniku sedymentacji otrzymano z kopolimerem MMA/BA/MAA(II), które stabilizowano oksyetylenowanym nasyconym alkoholem tłuszczowym (Rokanolem Ł-18) i oksyetylenowanym glicerydem oleju roślinnego (Rokacetem R-33). Średnią wartość współczynnika sedymentacji miała wodna dyspersja ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA(IV) stabilizowana oksyetylenowanym kwasem oleinowym (Rokacetem O-7). Kopolimery MBA/MAA(I), AN/MBA/AMAA(V) i MBA/AN/S/AMAA(VI) nie tworzyły dyspersji z Rokacetem R-33. W tych wypadkach tworzył się układ, w którym polimer był górną spienioną warstwą o konsystencji „śmietany”. Próby dyspergowania kopolimeru AN/MBA/AMAA(V) z Rokanolem Ł-18 zakończyły się niepowodzeniem. W tym

wypadku nastąpił rozdział dyspersji z utworzeniem ziarnistego osadu kopolimeru. Z kopolimeru AN/MBA/AMAA(V) z Rokanolem K-20 nie otrzymano trwałej dyspersji. Dyspergowanie kopolimeru MBA/AN/S/AMAA(VI) z udziałem Rokanolu L-25 spowodowało tworzenie spienionej warstwy kopolimeru. Rokacet O-7 nie tworzył dyspersji z kopolimerem MMA/BA/MAA(II). Również w tym wypadku w górnej części cylindra nad fazą wodną tworzyła się faza spienionego polimeru. Są to zjawiska świadczące o nietrwałości wodnej dyspersji kopolimeru. Na podstawie badań wodnych dyspersji ksilenowych roztworów kopolimerów można stwierdzić, że ich wydajność dyspergowania będzie zależała od oddziaływań jądra z warstwą adsorpcyjną środka powierzchniowo czynnego oraz od oddziaływań między micelami dyspersji. Stwierdzono, że obecne w łańcuchu polimerowym mery akrylowe zwiększają współczynnik sedymentacji ich wodnych dyspersji. Natomiast mery metakrylowe, akrylonitrylowe lub styrenowe zmniejszają współczynnik sedymentacji. Najlepszymi okazały się kopolimery zawierające ugrupowania karboksylowe i amidowe. Badania wykazały, że utworzenie warstewki adsorpcyjnej jest łatwiejsze w wypadku tych kopolimerów.

Z wodnych dyspersji ksilenowych roztworów kopolimerów oraz ich roztworów ksilenowych naniesiono błony na oczyszczone płytki stalowe. Wysuszone błony poddano badaniom fizykomechanicznym takim jak pomiar grubości, twardości względnej, przyczepności, odporności na zarysowanie, tłoczności, odporności na uderzenie oraz odporności na zginanie. Z roztworów ksilenowych kopolimerów otrzymano błony o wysokim połysku, przezroczystości, przyczepności i dobrych właściwościach fizykomechanicznych. Wyjątek stanowił roztwór kopolimeru BA/MAA(III) z którego otrzymana błona była miękka, o strukturze gąbczastej i nie nadawała się do dalszych badań. Natomiast z wodnych dyspersji ksilenowych roztworów kopolimerów MBA/MAA(I), BA/MAA(III), AN/MBA/AMAA(V) i MBA/AN/S/AMAA(VI) nie otrzymano twardych błon. W tych wypadkach otrzymano błony miękkie o strukturze gąbczastej, również nie nadające się do dalszych badań. Najprawdopodobniej w tych wypadkach w schnięciu powłok mógł przeszkadzać użyty środek powierzchniowo czynny. Współmieszalność SPC z kopolimerem podczas schnięcia błony jest warunkiem podstawowym i koniecznym do utworzenia homogenicznej błony z wodnych dyspersji o dobrych właściwościach

fizykomechanicznych i fizykochemicznych. Jeśli ten warunek nie jest spełniony, oznacza to, że został źle dobrany środek powierzchniowo czynny do stabilizacji wodnej dyspersji. Z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA(II), MBA/AMAA(IV) i MMA/BA/S/MAA(VII) otrzymano błony twarde o wysokiej przyczepności, a także zbliżonych właściwościach fizykomechanicznych do błon otrzymanych z ich roztworów ksylenowych. Na podstawie wykonanych badań sedimentacyjnych i właściwości błon otrzymanych z ich wodnych dyspersji oraz roztworów ksylenowych kopolimerów można stwierdzić, że do praktycznego zastosowania najlepiej byłoby użyć kopolimer metakrylanu metylu z akrylanem butylu i kwasem metakrylowym (MMA/BA/MAA) oraz kopolimer metakrylanu butylu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA).

W dalszej części pracy badano właściwości wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA stabilizowanych wszystkimi badanymi środkami powierzchniowo czynnymi. Wodne dyspersje ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA o najwyższej wydajności dyspergowania otrzymano z zastosowaniem oksyetylenowanego alkoholu laurylowego (Rokanol L-10), oksyetylenowanych nienasyconych alkoholi tłuszczowych (Rokanol Ł-18 i Rokanol O-18) oraz oksyetylenowanej aminy tłuszczowej (Rokamin SR-8). W wypadku wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA otrzymano niższe wartości wydajności dyspergowania. Najlepiej wodne dyspersje tego kopolimeru stabilizuje oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-10), oksyetylenowany gliceryd oleju roślinnego (Rokacet R-33), oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-8) oraz anionowe środki powierzchniowo czynne alkilobenzenosulfoniany (ABS i NaABS). Na podstawie wykonanych badań wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i MBA/AMAA można stwierdzić, że tylko te układy dyspersyjne wykazują wysoką wydajność dyspergowania.

Dalsze badania dotyczyły określenia wpływu ilości kopolimeru w jądrze miceli cząsteczki na wydajność dyspergowania przy stałej zawartości środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji. Najwyższą wydajność dyspergowania mają wodne dyspersje ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowane oksyetylenowanymi aminami tłuszczowymi (Rokamin SR-8 i Rokamin SR-22). W

wypadku dyspergowania ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA w wodzie najwyższą wydajność dyspergowania stwierdzono, gdy stabilizatorem są oksyetylenowane aminy tłuszczowe (Rokamin SR-8 i Rokamin SR-22), sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego i oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5) oraz oksyetylenowany nonylofenol (Rokafenol N-8). Wzrost stężenia kopolimeru w micelarnej cząstce powodował wzrost wydajności dyspergowania. Wszystkie te układy charakteryzowały się podobnym wymiarem micelarnych cząstek, których rozmiar wzrastał wraz ze wzrostem stężenia kopolimeru w jądrze miceli.

Następnie badano wpływ zwiększonej ilości kopolimeru i środka powierzchniowo czynnego w wodnej dyspersji na jej wydajność dyspergowania. Na podstawie badań stwierdzono, że najwyższą wydajność dyspergowania wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA otrzymuje się gdy stabilizowane są one oksyetylenowanymi aminami tłuszczowymi (Rokamin SR-8, Rokamin SR-22) i oksyetylenowanym alkoholem laurylowym (Rokanol L-10). Natomiast najwyższą wydajność dyspergowania wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA otrzymuje się gdy są one stabilizowane oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokamin SR-8) i solą sodową monoestru kwasu sulfobursztynowego i oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5). Wzrost stężenia kopolimeru w cząstce miceli powodował wzrost wydajności dyspergowania. Wielkość cząstek micelarnych wodnych dyspersji zmniejszała się wraz ze wzrostem ilości kopolimeru w jądrze miceli. Jednak nie można zwiększać ilości kopolimeru w wodnej dyspersji nieograniczenie. Stwierdzono, że wyznaczone na podstawie badań sedymentacyjnych górne granice stężenia kopolimeru w dyspersji są ich ilością maksymalną. Przekroczenie tych granic wiąże się z destabilizacją układu dyspersyjnego i jego rozdziału fazowego. Również określone na podstawie badań sedymentacyjnych ilości środka powierzchniowo czynnego są wystarczające do stabilizacji układu dyspersyjnego.

Tworzenie błon z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów jest związane z destabilizacją układu, którą osiąga się w wyniku odparowania wody. O właściwościach błony decyduje rodzaj środka powierzchniowo czynnego i procesy koalescencji cząstek. Rodzaj podłoża również wykazuje istotny wpływ na właściwości

blon. Podstawowym warunkiem uzyskania twardej, przezroczystej błony o dużym połysku jest całkowita mieszalność kopolimeru z środkiem powierzchniowo czynnym. Na przebieg procesu tworzenia błony istotny wpływ mają warunki jej formowania. Na podstawie przeprowadzonych badań fizykomechanicznych i fizykochemicznych otrzymanych błon z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów wynika, że błony o najwyższej twardości otrzymano z kompozycji kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanej oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokamin SR-8) i oksyetylenowanym alkoholem laurylowym (Rokanol L-10). Najwyższą twardość mają błony otrzymane z wodnej dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanej oksyetylenowaną aminą tłuszczową (Rokamin SR-8) i oksyetylenowanym nonylofenolem (Rokafenol N-8). Po badaniach odporności błon na gorącą wodę i po ich ekspozycji w warunkach pokojowych stwierdzono, że właściwości fizykomechaniczne tych błon zmieniają się nieznacznie. W dyspersji wodnej powinna być taka ilość środka powierzchniowo czynnego, która w maksymalnym stopniu stabilizuje układ dyspersyjny. Błony otrzymane z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów akrylanowych charakteryzowały się takimi samymi właściwościami jak błony otrzymane z ich roztworów rozpuszczalnikowych.

8. WNIOSKI

1. Na podstawie budowy wszystkie użyte środki powierzchniowo czynne podzielono na pięć grup, do których zaliczono oksyetylenowane alkohole tłuszczowe, oksyetylenowane kwasy tłuszczowe, oksyetylenowane nonylofenole, oksyetylenowane aminy i amidy tłuszczowe i środki anionowe. Stwierdzono, że najwyższą aktywność powierzchniową wykazują oksyetylenowane alkohole i kwasy tłuszczowe, natomiast pozostałe SPC mają wartości do siebie zbliżone. Wielkość micelarnych cząstek środków powierzchniowo czynnych w wodzie także jest do siebie podobna. Pozostałe ich właściwości takie jak krytyczne stężenie tworzenia miceli, stała oddziaływania Hallera, graniczne przewodnictwo równoważnikowe i stała b z równania Kohlrauscha – Onagera są bardzo różne nawet wówczas gdy niektóre inne ich właściwości mają taką samą wartość. Na tej podstawie stwierdzono, że użyte do badań środki powierzchniowo czynne będące produktami przemysłowymi są mieszaninami indywidualnych związków chemicznych, których właściwości są wypadkową właściwości związków wchodzących w ich skład. Dokładny ich skład jakościowy i ilościowy nie jest znany i nie został podany przez producenta.

2. Na podstawie badań wodnych emulsji ksylenu stabilizowanych środkami powierzchniowo czynnymi stwierdzono, że emulsje o 100% wydajności emulgowania otrzymano wówczas gdy stabilizatorami były oksyetylenowany alkohol laurylowy, oksyetylenowane nienasycone i nasycone alkohole tłuszczowe, oksyetylenowany kwas stearynowy, oksyetylenowane glicerydy oleju roślinnego, oksyetylenowany nonylofenol, oksyetylenowane aminy tłuszczowe, oksyetylenowany etanoloamid, sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego oksyetylenowanego nonylofenolu i sól sodowa siarczanowanego adduktu alkoholu tłuszczowego i tlenku etylenu.

3. Badania stabilności wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów wykonano z użyciem kopolimerów: metakrylanu butylu z kwasem metakrylowym (MBA/MAA), metakrylanu metylu z akrylanem butylu i kwasem

metakrylowym (MMA/BA/MAA), akrylanu butylu z kwasem metakrylowym (BA/MAA), metakrylanu butylu z amidem kwasu metakrylowego (MBA/AMAA), akrylonitrylu z metakrylanem butylu i amidem kwasu metakrylowego (AN/MBA/AMAA), metakrylanu butylu z akrylonitrylem, styrenem i amidem kwasu metakrylowego (MBA/AN/S/AMAA) oraz metakrylanu metylu z akrylanem butylu, styrenem i kwasem metakrylowym (MMA/BA/S/MAA). Z wymienionych kopolimerów błony ochronnej nie otrzymano z kopolimeru BA/MAA. Wodne dyspersje ksylenowych roztworów pozostałych kopolimerów stabilizowano wybranymi środkami powierzchniowo czynnymi. Na podstawie badań określających właściwości błon stwierdzono, że do wykonania stabilnych dyspersji nie nadają się kopolimery: MBA/MAA, BA/MAA, AN/MBA/AMAA, MBA/AN/S/AMAA i MMA/BA/S/MAA. Najlepszymi kopolimerami do dalszych badań są kopolimery MMA/BA/MAA i MBA/AMAA. Stwierdza się, że najlepsze właściwości błon oraz stabilność wodnych dyspersji mogą wynikać z niskich wartości parametru mieszalności kopolimeru z ksylenem.

4. Na podstawie badań właściwości wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanych wszystkimi badanymi środkami powierzchniowo czynnymi stwierdzono, że wodne dyspersje tego kopolimeru o najwyższej wydajności dyspergowania otrzymano gdy stabilizatorem były oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-8) użyta w ilości 0,42% wag. w stosunku do ilości kopolimeru, oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-22) użyta w ilości 0,87% wag. i oksyetylenowany alkohol laurylowy (Rokanol L-10) użyty w ilości 3,17% wag. Wymienione wodne układy dyspersyjne mają średni wymiar micelarnych cząstek od 0,0059 do 0,0093 cm^3/g .

5. Na podstawie badań właściwości wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanych wszystkimi badanymi środkami powierzchniowo czynnymi stwierdzono, że wodne dyspersje tego kopolimeru o najwyższej wydajności dyspergowania otrzymano gdy stabilizatorem były

oksyetylenowana amina tłuszczowa (Rokamin SR-8) użyty w ilości 10,92% wag. w stosunku do ilości kopolimeru i sól sodowa monoestru kwasu sulfobursztynowego i oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynian N-5) użyta w ilości 6,46% wag. Wielkość micelarnych cząstek wodnych dyspersji tego kopolimeru wynosi od 0,0091 do 0,0110 cm³/g. Określone na podstawie przeprowadzonych badań ilości środka powierzchniowo czynnego w wodnych układach dyspersyjnych tego kopolimeru są wyższe niż w wypadku kopolimeru MMA/BA/MAA. Świadczy to o tym, że wodne dyspersje ksilenowych roztworów kopolimeru MBA/AMAA jest trudniej stabilizować niż wodne dyspersje ksilenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA.

6. Na podstawie badań wodnych dyspersji ksilenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanego oksyetylenowanym alkoholem laurylowym (Rokanolem L-10), oksyetylenowanym nienasyconym alkoholem tłuszczowym (Rokanolem O-18) i oksyetylenowanymi aminami tłuszczowymi (Rokaminem SR-8 i Rokaminem SR-22) oraz kopolimeru MBA/AMAA stabilizowanego oksyetylenowanym nonylofenolem (Rokafenolem N-8), oksyetylenowanymi aminami tłuszczowymi (Rokaminem SR-8 i Rokaminem SR-22) i solą sodową monoestru kwasu sulfobursztynowego oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynianem N-5) stwierdzono, że zwiększenie ilości kopolimeru w dyspersji spowodowało wzrost wydajności dyspergowania do określonego stopnia. Maksymalne stężenie kopolimeru MMA/BA/MAA w wodnej dyspersji wynosiło około 53 mg/cm³, a kopolimeru MBA/AMAA około 10 mg/cm³. Podane stężenia kopolimerów w ksylenie są ich ilością maksymalną. W przypadku kopolimeru MBA/AMAA wyznaczone optymalne stężenie jest dużo niższe niż w wypadku kopolimeru MMA/BA/MAA. Potwierdza to wniosek, że łatwiej jest stabilizować wodne układy dyspersyjne kopolimeru zawierającego grupy karboksylowe niż grupy amidowe. Dalszy wzrost stężenia kopolimeru w wodnych dyspersjach prowadzi do obniżenia ich stabilności.

7. Wyznaczone optymalne ilości środków powierzchniowo czynnych w wodnych dyspersjach ksilenowych roztworów kopolimerów MMA/BA/MAA i

MBA/AMAA obejmują ilości jakie są zużywane na tworzenie miceli własnych środka powierzchniowo czynnego, miceli ksylenu a także miceli ksylenowych roztworów wymienionych kopolimerów. Wyznaczone optymalne ilości środka powierzchniowo czynnego odnoszą się do faktu, że wodne dyspersje zawierały od 10 do 20% wag. roztworu ksylenowego kopolimeru. Tak więc, rzeczywiste stężenie środka powierzchniowo czynnego w dyspersji było mniejsze niż 1% wag.

8. Na podstawie badań błon otrzymanych z wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MMA/BA/MAA stwierdzono, że mają one najlepsze właściwości gdy stabilizatorami były oksyetylenowana amina tłuszczowa oraz oksyetylenowany alkohol laurylowy. W wypadku wodnych dyspersji ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA najlepszymi stabilizatorami były oksyetylenowana amina tłuszczowa oraz oksyetylenowany nonylofenol. Stwierdzono, że użyte środki powierzchniowo czynne wykazywały całkowitą mieszalność z kopolimerem podczas tworzenia błony. Badania wskazują, że w procesie tworzenia błony istotną rolę odgrywa obecność ksylenu. Stwierdzono, że właściwości błon otrzymanych z wodnych układów dyspersyjnych wymienionych kopolimerów, w których ilość ksylenu była minimalna są zdecydowanie gorsze. Okazuje się, że obecność ksylenu w procesie formowania błony spełnia funkcję rozpuszczalnika kopolimeru oraz dodatku koalescencyjnego, którego zadaniem jest ułatwienie łączenia się micelarnych cząstek dyspersji i tworzenia homogenicznej, równomiernej z wysokim połyskiem błony.

9. LITERATURA

2. Dziennik Ustaw z 2001 r., nr 11, poz.84
3. Koziel J.: Chemik 1997,50,3,77.
4. Kubica S., Toczko G.: Farby i Lakiery, 2005, 6, s.30-40.
5. Ochrimienko I.S., Vercholancew W.W.: Chemia i technologia substancji błonotwórczych, WNT, Warszawa 1982.
6. Spychaj T., Spychaj S.: Farby i kleje wodorozcieńczalne, WNT, Warszawa 1996.
7. Lewandowski K.: Lakiernictwo Przemysłowe, 1, 2001.
8. Spychaj T.: Progr. Org. Coatings, 1989, 17, 71.
9. Patent RFN 3, 026, 831 (1982).
10. Patent USA 4, 414, 370 (1983).
11. Spychaj T.: Ciągła polimeryzacja i kopolimeryzacja kwasu akrylowego ze styrenem w wysokich temperaturach, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, 401, 1989.
12. Gilbert R.G.: Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, Academic Press, New York, 1995.
13. Lovell P.A., El-Aasser M.S.: Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, Wiley, New York, 1997.
14. Fitch R.M., Tsai C.H.: Polymer Colloids, ed. R.M. Fitch, Plenum Press, New York, 1980, p.73.
15. Warson H., Finch C.A.: Applications of Synthetic Resin Latices, Wiley, Chichester, 2001.
16. Blackley K.O.: Polymer Latices Science and Technology, vol.3, Chapman and Hall, London, 1997.
17. Calvert K.O.: Polymer Latices and Their Application, Applied Science, Barking, 1982.
18. Blackley D.C.: Emulsion Polymerization Theory and Practice, Applied Science, Barking, 1975, pp.7-16.
19. Urban D., Takamura K.: Polymer Dispersions and Their Industrial Applications, Wiley-VCH, New York, 2002.

20. Naraniecki B.: Przemysł Chemiczny, 78, 127, 1999.
21. Tauer K.: Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, ed. K Holmberg, Wiley, New York, 2001, pp. 175-200.
22. Distler D.: Wässrige Polymerdispersionen: Synthese, Eigenschaften, Anwendungen, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
23. Tauer K.: Polymeric Dispersions: Principles and Applications, J.M. Asua, Kluwer, Dordrecht, 1997, pp.463-476.
24. Farbe & Lack: Wodne typy żywic epoksydowych do podłóg ,2000, 3.
25. Formulation Center „NewsFlash” , April 2005, Cognis.
26. Industrial Copolymers: ECJ, 2005, 04.
27. Worlee’ – Chemie Acrylic Dispersions: High weaterability, good levelling.
28. Farbe & Lack : Polimery dyspersyjne, 2005, 4.
29. Praca zbiorowa: J. Coatings Techn., 2004, vol.1, nr 3, s.36-49.
30. Israelachvili J.N.: Intermolecular and surface Forces; Academic Press, London 1985.
31. Hunter R.J.: Foundations of colloid science; Clarendon Press, Oxford 1987.
32. Ottewill R.H.: Introduction to polymer colloids; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1990, s.129.
33. Hiemenz P.C.: [w:] Principles of colloid and surface chemistry; Marcel Dekker Inc., New York 1977, s.435.
34. Shirahama K.: Polymer- surfactant system, (wyd. J.C.T. Kwak), Marcel Dekker, New York, 1998, r. 4.
35. Hunter R.J.: Introduction to modern colloid science, Oxford University Press, New York 1993.
36. Hiemenz P.C., Rajagopalan R.: Principles of Collodi and surfach chemistry, wyd.3, Marcel Dekker,1997, r.11.
37. Napper D.H.: Polymeric stabilization of colloidal dispersions, Academic Press, London 1983.
38. Mahanty J., Ninham B.W.: [w:] Dispersion forces, Academic Press, New York, 1976, s.228.
39. Prestidge C., Tadros T.F.: Colloid Surface, 1988,31, 325.

40. Couandau F., Ottewill R.H.: Scientific methods for the study of polymer colloids and their applications, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
41. Sonntag H.: Koloidy, PWN Warszawa, 1982.
42. Pietrasanta Y.: Double Liaison 1980, 27, 300, s.413.
43. Rebinder P. A.: Uspiekhii kolloidnoi khimii, Nauka, Moskwa 1976.
44. Mecker S.P., Poon W.C., Pusey P.N.: Phys. Rev. 1997, E55, 5718.
45. Goodwin J. W.: In Introduction to Polymer Colloids; Dordrecht, Kluwer Academic Publishers 1990.
46. Wurzschildt B.: Z. Analyt. Chem.; 130,105, 1950.
47. Napper H.: Stabilizacja koloidnych dispersji polimerami; Moskwa 1986.
48. Whitesides T. H., Miller D.D.: Langmuir 1994, 10, 2899.
49. Yalkowsky S.H.: Solubility and Solubilization in Aqueous Media, Oxford University Press, Oxford 1999.
50. Howe A.M., Clarke A., Whitesides T. H.: Langmuir 1997, 13, 2617.
51. Swamp S., Schff C.K.: Progr. Org. Coatings; 1993, 23,1.
52. Zieliński R.: Surfaktanty – towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania; Wyd. Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, 2000.
53. Kajl M.: Pollena- Tłuszcze, Środki piorące, Kosmetyki; 16, 3, 1972.
54. Prestidge C., Tadros Th. F.: J. Colloid Interface SCI., 1988, 124, 660.
55. Holmberg K.: Progr. Org. Coatings; 1992, 20,325.
56. Dutkiewicz E.T.: Fizykochemia powierzchni; WNT, Warszawa 1998.
57. Pigoń K., Ruziewicz Z.: Chemia fizyczna ; PWN, Warszawa 2005.
58. Sjöblom J.: Emulsions and Emulsion Stability; Series Surfactant Science, v.132,2005.
59. Porter M.R. Handbook of Surfactants, 2, Blackie, Glasgow, 1994.
60. Derjaguin B.V., Churaer N.V., Muller V.M.: Surface Forces, Nauka, Moscow, 1987.
61. Anastasiu S., Jelescu E.: Środki powierzchniowo czynne, WNT, Warszawa 1973.
62. Fleer G.J., Cohen S.M., Schentjens J.M., Cosgrove T., Vincent B.: Polymers at Interfaces, London, Chapman and Hall 1993.

63. Goodwin J.W., Ottewill R.H.: J. Chem. Soc. Faraday trans.; 1991, 87, 357.
64. Libuś W., Libuś Z.: Elektrochemia, PWN, Warszawa 1987.
65. Sobczyk L., Kiswa A.: Chemia fizyczna dla przyrodników, PWN, Warszawa 1975.
66. Weiss A., Dingenonts N., Ballanff M., Senff H., Richering W.: Langmuir 1998, 14, 5083.
67. Overbeek J. Th. G.: J. Colloid Interfac.Sci., 1977, 58, 408.
68. Zwierzykowski W.: Pollena –Tłuszcze, Środki piorące, Kosmetyki, 1972, 16, 3.
69. Rogiers L.M.: Pollena – Tłuszcze, środki piorące, Kosmetyki, 1983, 27, 133.
70. Casado J., Izquierdo C., Fuentez S.: J. Chem. Educ., 1994, 71, 446.
71. Kulicke W.M., Arendt O., Berger M.: Colloid Polym. Sci., 1998, 276, 1019.
72. Kulicke W.M., Arendt O., Berger M.: Colloid Polym. Sci., 1988, 276, 1024.
73. Schulman J.H., Cockbain E.G.: Trans. Faraday. Soc, 1940, 36, 651.
74. Król P., Król B.: Jonometry poliuretanowe, Polimery, 2004, 49, 7/8, s.530.
75. Pieluchowski J.J., Puszyński A.A.: Technologia tworzyw sztucznych, w.III, WNT, Warszawa 1992.
76. Grachame D.C.: J.Chem. Phys. ,1955, 23, s.1725.
77. Becher P.: Encyklopedia of Emulsion Technology, Marcel Dekker, New York 1985, t II.
78. Shinoda K., Friberg S.: Emulsions and Solubilization; J. Wiley, New York 1986.
79. Zhmund B.V., Tiberg F., Kizling J., Langmuir, 2000, 16, 2557.
80. Chatteraj P.K., Gosh L.N., Mahapatra P.K.: Surfactants in Solutions., ed. K.L. Mittal, D.O. Strah, Plenum Press, New York 1991, vol.11.
81. Rosen M.J., Aronson S.: Colloids Surfaces, 1981, 3, s.201.
82. Bull H.B.: Biochem.Biophys. Acta., 1956, 19, s.464.
83. Sherman P.: Emulsje, Leningrad, Chimija 1972.
84. Hunter R.J.: Zeta potential in colloid science. Principles and applications, Academic Press, London 1981.
85. Koryta J., Dvorak J., Bohackova V.: Elektrochemia; PWN, Warszawa 1980.
86. Overbeek J.Th.G.: Colloid and Interf. Sci., 58, 1977, 408.

87. Tadros T.F.: Colloid Surface A, Physicochem Eng. Asp., 1994, 91, 39.
88. Kissa E.: Dispersions, Marcel Dekker, New York 1999, t.84.,s.173.
89. Mierzecki R.: Oddziaływania międzycząsteczkowe, PWN, Warszawa 1974.
90. Israelachvili J.: Intermolecular & Surface Forces, 2 Ed. Academic Press, Harcourt Brace & Company, Publishers. London 1991.
91. Kielich S.: Molekularna optyka nieliniowa; Warszawa-Poznań, PWN 1977.
92. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G.: Theory of the Stability of Lyophobic Coloids; Elsevier, Amsterdam 1948.
93. Derjaguin B.V., Landau L.: Acta Physicochim.(USSR) , 14, 633, 1941.
94. Schramm L.: Emulsions. Fundam. and Applicat. in the Petrol. Ind., Am.Chem. Society.,1992.
95. Baghi P.: In Colloidal Dispersions and Micellar Behavior, (K.L. Mittal, ed.), pp. 145-164, ACS Symposium Series 9, Washington, D.C., 1975.
96. Baghi P.: Colloid Polym. Sci., 254, 890, 1976.
97. Heller W., Pugh T.L.: J. Chem. Phys., 22, 1778, 1954.
98. Mackor E. L., Van der Waals J. H.: J. Colloid Sci., 7, 535, 1952.
99. Koelmans H., Overbeek J.Th.G.: Discuss. Faraday Soc., 18, 52, 1954.
100. Ottewill R.H., Walker T.: Kolloid Z.Z. Polym., 227, 108, 1968.
101. Vernardakis T.G., Coatings Technology Handbook, Satas D., Tracton A.A., Dekker, New York, 2001, pp.609-630.
102. Bieleman J., Resins for Coatings, ed. Stoye D., Freitag W., Hanser, Munich, 1996, pp. 379-395.
103. Bieleman J.: Additives for Coatings, ed. Bieleman J., Wiley-VCH, Weinheim, 200, pp.65-99.
104. Schofield J.D.: Crit. Rep. Appl. Chem., 30, 35, 1990.
105. Napper D.H.: Colloid and Interf. Sci., vol.1, 1977, s.413-430.
106. Ottewill R.H.: Colloid and Interf. Sci., vol. 1, 1977, s.379-395.
107. Glazman Y.M., Kabysch G.M.: Kolloid Zhur., 31, 27, 1969.
108. Daluja K.L., Srivastava S.N.: Indian J. Chem., 7, 790, 1969.
109. Moriyama E., Hattori K., Shinoda K.: J. Chem. Soc. Japan, 90, 35, 1969.
110. Matthews B.A., Rhodes C.T., J. Pharm. Sci., 57, 569, 1968.

111. Parfitt G.D.: In Dispersion of Powders in Liquids, 2d ed., Chap.1, John Wiley and Sons, New York, 1973.
112. Crowl V.T.: J. Oil Colour Chem. Ass., 50, 1023, 1967.
113. Crowl V.T.: In Pigments- An Introduction to Their Physical Chemistry, (D. Patterson, Ed.), chap. 10, Elsevier Publishing Co., New York, 1967.
114. Crowl V.T.: J. Oil Colour Chem. Ass., 55, 388, 1972.
115. Vincent B.: Adv. Colloid Interfac. Sci., 4, 193, 1974.
116. Heller W., Pugh T.L.: J.Polym Sci., 47, 203, 1960.
117. Parfitt G.D.: Ann.Reports (A), 64, 125, 1967.
118. Ottewill R.H.: Ann.Reports (A), 66, 183, 1969.
119. J.H. de Boer, Trans. Faraday Soc., 32, 10, 1936.
120. Hamaker H.C.: Physica, 4, 1058, 1937.
121. Lifshitz E.M.: Zhur. eksp. teor. Fiz.,29, 94, 1955.
122. Gregory J.: Adv. Colloid Interface Sci., 2, 396, 1969.
123. Gilewicz J.: Emulsje; PWN, Warszawa 1957.
124. Schramm L.L., Kwak J.C.T.: J. Can. Pet. Technol., 27,26-35, 1988.
125. Lissant K.J.: Demulsification: Industrial Applications; Surfactant Science Series 13; Dekker, New York, 1983.
126. Makarewicz E.: Chemik 5, 555, 2002, s.124-128.
127. Tolmathev I.A., Verholancev V.V.: Novye vododispersionnye kraski, Khimija Leningrad 1979.
128. Verholancev V.V.: Lakokras mat., 5, 1970, s.1.
129. Verholancev V.V.: Kolloid ž., 33, nr 6, 1971, s.811.
130. Verholancev V.V., Kjamjarja L.A.: Lakokras mat., nr 1, 1973, s.38.
131. Lebedev A.V.: Kolloidnaja khimija sintetitheckih lateksov, Khimija Leningrad 1976.
132. Verholancev V.V., Tolmathev I.A.: Lakokras mat., nr 1, 1972, s.10.
133. Dillon R.E., Matheson L.A., Bradford E.B.: J. Colloid Sci., 6, 1951, s.108.
134. Surface Coatings, vol. 1, Raw Materials and Their Usage, Randwick, Tafe, Edukational Books 1983.
135. Frenkel J.: Fiz. Žurn., ZSSR, 9, 1945, s.385.

136. Vojucki S.S., Shtarh B.V.: Fiziko-khimija processov obrazovanija plenok iz dispersij vysokopolimerov; Gizlegprom, Moskwa 1954.
137. Brown G.L.: J. Polymer Sci., 22, 1956, s.423.
138. Prescott J.: Applied Elasticity, New York 1946.
139. Vanderhoff J.W.: J. Macromol. Chem., 1, 1966, s.361.
140. Mason G.: Brit. Polymer J., 5, 1973, s.101.
141. Sheetz D.P.: J. Appl., 9, 1965, s. 3759.
142. Eliseva V.J.: Polimerizacionnye plenkoobrazovateli, Khimija Moskwa 1971.
143. Isaacs P.K.: J. Macromol. Chem., 1, 1966, s.163.
144. Meyer F.J.: Adhesion w: Encycl. Polym. Sciand Engn., vol. 1, s.476.
145. Voyutskii S.S.: Autoadhesion and Adhesion of High Polymers, New York, J.Wiley 1963.
146. Deryagin B.V.: Research , 8, 70, 1955.
147. Raff R.A.V., Sharon A.M.: J. Appl. Polym. Sci., 13, 1129, 1969.
148. Czaplicki J., Ćwikliński J., Godzimirski J., Konar P.: Klejenie tworzyw konstrukcyjnych; Warszawa, WKiŁ 1987.
149. Dimetr L.: Kleje do tworzyw sztucznych, (tłum. z j.niemieckiego), Warszawa, WNT 1971.
150. Elisiejewa W.I., Nazarowa I.W., Taubman A.B.: DokT. AN ZSRR, 1967, 175, 1082.
151. Heller W.G.: J. Collodi Sci., 9, 3, 1954, s.547.
152. Van Krevelen D.W.: Properties of polymers Correlations with Chemical Structure, Amsterdam, Elsevier Publ. Co 1972.
153. Klonowski Z., Knopf M., Lichecki J.: Przeciwrdezwna ochrona malarska konstrukcji stalowych – poradnik, WNT, Warszawa 1971.
154. Zinowicz Z., Gauda K.: Powłoki organiczne w technice antykorozyjnej, Wydawnictwa Uczelniane Politechniki Lubelskiej 2003.
155. Praca zbiorowa: Nowoczesne metody malowania, WNT, Warszawa 1977.
156. Praca zbiorowa: Powłoki malarsko- lakiernicze- poradnik, WNT, Warszawa 1983.

STRESZCZENIE

W części teoretycznej pracy przedstawiono zagadnienia dotyczące właściwości wodnych emulsji i dyspersji oraz środków powierzchniowo czynnych. Szczególną uwagę zwrócono na zagadnienia adsorpcji środka powierzchniowo czynnego na granicach międzyfazowych, rozpatrzono budowę podwójnej warstwy elektrycznej z uwzględnieniem środków powierzchniowo czynnych, przeprowadzono analizę oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w warstwie adsorpcyjnej, a także przedstawiono założenia teorii DLVO. Interesującym zagadnieniem było rozpatrzenie stabilizacji sterycznej cząstek dyspersji za pomocą makrocząsteczek. Zwrócono uwagę na procesy niszczenia układów dyspersyjnych a także mechanizm tworzenia z nich błon.

W części doświadczalnej przedstawiono cel, materiały i metodykę wykonania badań. Do wykonania badań zastosowano metody sedymentacji, tensjometrii, wiskozymetrii i konduktometrii. Użyte SPC podzielono na pięć grup: oksyetylenowane alkohole tłuszczowe, oksyetylenowane kwasy tłuszczowe, oksyetylenowane nonylofenole, oksyetylenowane aminy tłuszczowe i środki anionowe. Wodne emulsje ksylenu o najwyższej wydajności emulgowania otrzymano gdy stabilizatorami są oksyetylenowane alkohole tłuszczowe, oksyetylenowane kwasy tłuszczowe i oksyetylenowane aminy tłuszczowe. Metodą kopolimeryzacji rozpuszczalnikowej w ksylenie otrzymano szereg kopolimerów. Nie otrzymano stabilnych wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimerów: MBA/MAA, BA/MAA, AN/MBA/AMAA, MBA/AN/S/AMAA i MMA/BA/S/MAA. Błony o najlepszych właściwościach otrzymano z wodnych dyspersji ksylenowych roztworów kopolimeru MMA/BA/MAA stabilizowanego oksyetylenowanymi alkoholami tłuszczowymi (Rokanolem L-10 i Rokanolem O-18) i oksyetylenowanymi aminami tłuszczowymi (Rokaminem SR-8 i Rokaminem SR-22). Wodne dyspersje ksylenowego roztworu kopolimeru MBA/AMAA najkorzystniej stabilizować oksyetylenowanym nonylofenolem (Rokafenolem N-8), oksyetylenowanymi aminami tłuszczowymi (Rokaminem SR-8 i Rokaminem SR-22) oraz solą sodową monoestru kwasu sulfobursztynowego oksyetylenowanego nonylofenolu (Sulfobursztynianem N-5). Stwierdzono, że wzrost ilości kopolimeru w wodnej dyspersji spowodował wzrost do określonego stopnia

wydajności dyspergowania. Maksymalne stężenie kopolimeru MMA/BA/MAA w wodnej dyspersji wynosiło około 53 mg/cm^3 , a kopolimeru MBA/AMAA około 10 mg/cm^3 . Stwierdzono, że łatwiej stabilizować jest wodne dyspersje kopolimerów zawierających grupy karboksylowe niż grupy amidowe. Wybrane środki powierzchniowo czynne wykazywały całkowitą mieszalność z kopolimerem podczas tworzenia błony.