

JAROSŁAW PRZYBYLSKI

Instytut Chemii Przemysłowej
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
e-mail: Jaroslaw.Przybylski@ichp.pl

Asocjacyjne poliuretanowe modyfikatory właściwości reologicznych wodnych dyspersji polimerów

Cz. I. ROLA MODYFIKATORÓW WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH W MATERIAŁACH POWŁOKOWYCH I ADHEZYJNYCH NA PODSTAWIE WODNYCH DYSPERSJI POLIMERÓW ORAZ METODY SYNTEZY TAKICH MODYFIKATORÓW

Streszczenie — Przedstawiono przegląd literatury obejmujący ogólną charakterystykę i klasyfikację wymienionych w tytule modyfikatorów, mechanizmy działania poszczególnych ich grup (modyfikatory oddziałujące z fazą rozpraszającą albo z fazą rozpraszaną) a także metody syntezy różniących się strukturą modyfikatorów poliuretanowych, mianowicie liniowych, gwiaździstych, grzebieniowych i typu lawinowo rozgałęzionego polimeru.

Słowa kluczowe: polimery, dyspersje wodne, właściwości reologiczne, modyfikatory, poliuretany, struktura, mechanizmy działania, synteza.

ASSOCIATIVE POLYURETHANE MODIFIERS OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS DISPERSIONS OF POLYMERS. PART 1. THE ROLE OF RHEOLOGICAL PROPERTIES' MODIFIERS IN COATING OR ADHESIVE MATERIALS BASED ON AQUEOUS DISPERSIONS OF POLYMERS AND METHODS OF POLYURETHANE MODIFIERS' SYNTHESSES

Summary — A literature review presenting the general characteristics and classification (Fig. 2) of titled modifiers is presented. It includes the mechanisms of actions of their particular groups [modifiers interacting with dispersion phase (Fig. 3) or disperse one] and methods of syntheses of polyurethane modifiers differing in structures (Fig. 4), namely linear (Fig. 5), star-shaped (Fig. 6), comb-type (Fig. 7) or hyperbranched ones.

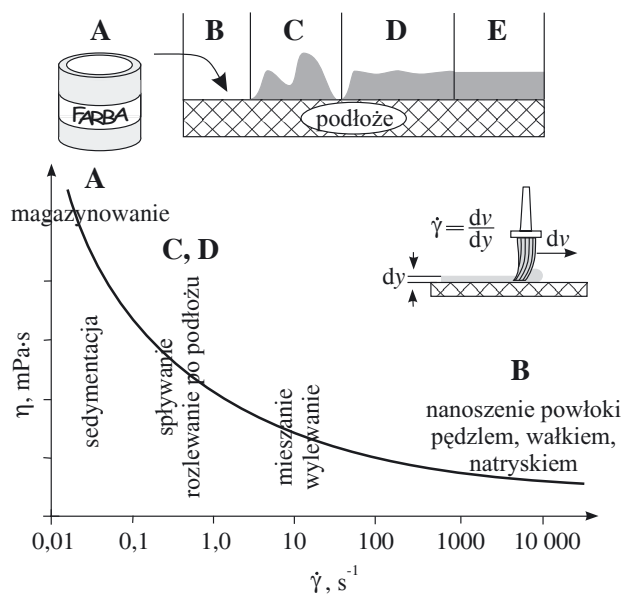
Key words: polymers, aqueous dispersions, rheological properties, modifiers, polyurethanes, structure, mechanisms of actions, synthesis.

MODYFIKATORY WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Właściwości reologiczne materiałów powłokowych bądź adhezyjnych wywierają istotny wpływ na ich zachowanie w procesie stosowania. Użytkowanie tych materiałów obejmuje kilka następujących po sobie etapów, mianowicie składowanie, nanoszenie na pokrywane podłoże (np. za pomocą pędzla, wałka, bądź metodą natryskiwania), rozlewanie się materiału po podłożu wraz z tworzeniem spójnej i pozbawionej wad powłoki o jednolitej grubości oraz zestalanie się materiału na podłożu i przemiana w przylegającą do niego powłokę [1–4]. Proces ten schematycznie zilustrowano na rys. 1, na którym zestawiono poszczególne etapy stosowania farby z typową zależnością lepkości (η) od szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$) materiału powłokowego opartego na wodnej dyspersji polimerów. Przebieg funkcji $\eta = f(\dot{\gamma})$ wywiera decydujący wpływ na zachowanie się materiału podczas

użytkowania. W celu regulowania jego właściwości reologicznych (na przykład dostosowania ich do metody nanoszenia) stosuje się specjalne substancje nazywane modyfikatorami właściwości reologicznych lub, potocznie, zagęszczaczami.

Niezależnie od rodzaju, budowy oraz sposobu działania poszczególnych grup takich modyfikatorów (omówionych w dalszej części artykułu) mogą one spełniać identyczne funkcje (często z różną skutecznością wynikającą z odmienności mechanizmów działania) na każdym z wymienionych etapów stosowania farby. Pierwsze trzy etapy są procesami fizycznymi, w których kluczową rolę odgrywają właściwości reologiczne nanoszonego materiału. W trakcie magazynowania farby opisywane tu modyfikatory ograniczają negatywne zjawisko sedimentacji stałych cząstek spoiwa oraz napełniaczy występujące w przedziale małych szybkości ścinania ($<0,1 \text{ s}^{-1}$). Następnie, podczas nanoszenia farby na podłoże, zabezpieczają przed skapywaniem jej z pędzla lub



Rys. 1. Zestawienie etapów użytkowania farby z typową krzywą lepkości [zmiana lepkości (η) w funkcji szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$)] materiału powłokowego na podstawie wodnej dyspersji polimeru: A — magazynowanie, B — nanoszenie farby, C — rozlewanie farby, D — wyrównywanie i utrwalanie grubości powłoki, E — zestalanie się powłoki; objaśnienia por. tekst

Fig. 1. Stages of operational use of a paint characterized with typical viscosity curve [viscosity (η) change versus shear rate ($\dot{\gamma}$)] of coating material based on aqueous dispersions of polymer: A — storage, B — coating process, C — spreading, D — leveling and film thickness fixation, E — solidification; explanations in the text

wałka oraz redukują zjawisko rozpryskiwania w warunkach średnich szybkości ścinania ($1-100 \text{ s}^{-1}$). Odpowiednio dobrane, mogą zwiększać lub zmniejszać rozlewność farby ($\dot{\gamma}$ w zakresie od $0,1$ do 10 s^{-1}). W przypadku nanoszenia na pionowe powierzchnie zabezpieczają przed spływaniem farby z malowanego podłoża (podczas etapów C, D i E na rys. 1), nadając jej właściwości lepkoplastyczne (z granicą płynięcia) lub tiksotropowe. Poprawiają również krycie brzegów i krawędzi malowanych elementów. Omawiane modyfikatory mogą także służyć do regulacji oporów podczas nakładania farby pędzlem lub wałkiem (etap B, szybkość ścinania $>1000 \text{ s}^{-1}$).

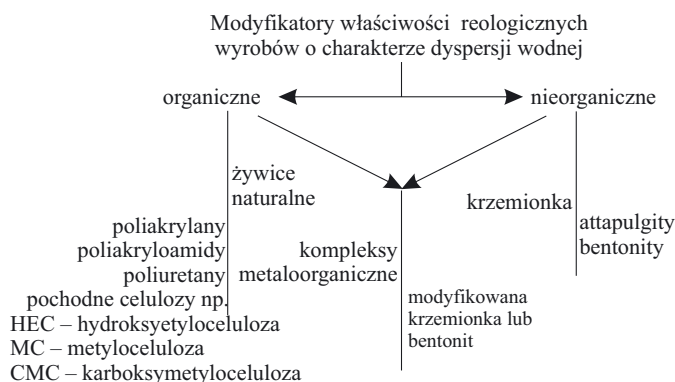
Na dwóch ostatnich etapach (D i E) zachodzą skomplikowane fizyczne i fizykochemiczne przemiany, związane ze stopniowym odparowywaniem wody z powłoki, deformacją cząstek spoiwa oraz wzajemną dyfuzją fragmentów łańcuchów polimeru pochodzących ze stykających się cząstek spoiwa [4]. W toku przebiegania tych etapów modyfikatory właściwości reologicznych działające jako koloid ochronny mogą stabilizować spoiwo mające postać dyspersji wodnej i ułatwiać dzięki temu powstawanie jednorodnej, spójnej, wolnej od wad powłoki jednolitej grubości. Modyfikatory zawierające segmenty hydrofilowe mogą, podobnie jak środki po-

wierzchniowo czynne, ułatwiać również dyfuzję wody z głębi powłoki na zewnątrz poprzez wierzchnią zestaloną już warstwę powłoki [1—5].

Omawiając rolę modyfikatorów właściwości reologicznych w materiałach powłokowych i adhezyjnych opierających się na wodnych dyspersjach polimerów należy również wspomnieć o wpływie takich środków na parametry użytkowe zestalonej powłoki, takie jak odporność na warunki atmosferyczne (działanie wody, zmiany temperatury i promieniowanie UV) oraz na właściwości mechaniczne, np. twardość. Zjawisko to dotyczy w szczególności modyfikatorów z segmentami hydrofilowymi, które mogą wydatnie zmniejszyć twardość powłoki oraz jej odporność na wodę [5].

KLASYFIKACJA MODYFIKATORÓW WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

W technologii materiałów powłokowych i adhezyjnych opartych na wodnych dyspersjach polimerów znalazło zastosowanie wiele różnorodnych substancji modyfikujących właściwości reologiczne, stosowanych w zależności m.in. od rodzaju spoiwa, pożądanego wyniku oddziaływania oraz obszaru użytkowania takiego materiału. Mogą to być substancje organiczne (np. pochodne celulozy) bądź nieorganiczne (np. krzemionka, ility). Z punktu widzenia pochodzenia, rozróżnia się modyfikatory syntetyczne (np. poliuretany, związki metaloorganiczne) oraz pochodzenia naturalnego (np. kazeina, ility). Natomiast uwzględniając mechanizmy działania omawianych modyfikatorów można je podzielić na oddziaływujące bądź z fazą rozpraszającą (wodą), czyli polimery rozpuszczalne w wodzie lub modyfikatory mineralne o rozbudowanej powierzchni cząstek, bądź też oddziaływujące z fazą rozpraszaną (spoiwem polimerycznym). Do tej drugiej grupy zalicza się polimery o budowie hydrofilowo-hydrofobowej, działające zgodnie z omówionym w dalszej części artykułu mechanizmem asocjacyjnym [6].



Rys. 2. Ogólna systematyka modyfikatorów właściwości reologicznych wyrobów o charakterze dyspersji wodnej
Fig. 2. General systematics of modifiers of rheological properties of aqueous dispersion — like products

Istnieje również inny podział omawianych substancji stosowanych do nadawania pożądanych właściwości reologicznych, rozróżniający zagęszczacze, rozcieńczalniki (por. np. [7]) oraz modyfikatory. W myśl tego podziału, zagęszczacze i rozcieńczalniki to substancje wprowadzane do wyrobu w celu, odpowiednio, zwiększenie lub zmniejszenia lepkości z zachowaniem pierwotnej charakterystyki przepływu. Natomiast modyfikatory właściwości reologicznych stanowią dodatki umożliwiające, oprócz zwiększenia lepkości, również zmianę charakteru przepływu w kierunku pseudoplastycznego lub powodujące powstawanie zjawiska tiksotropii [8].

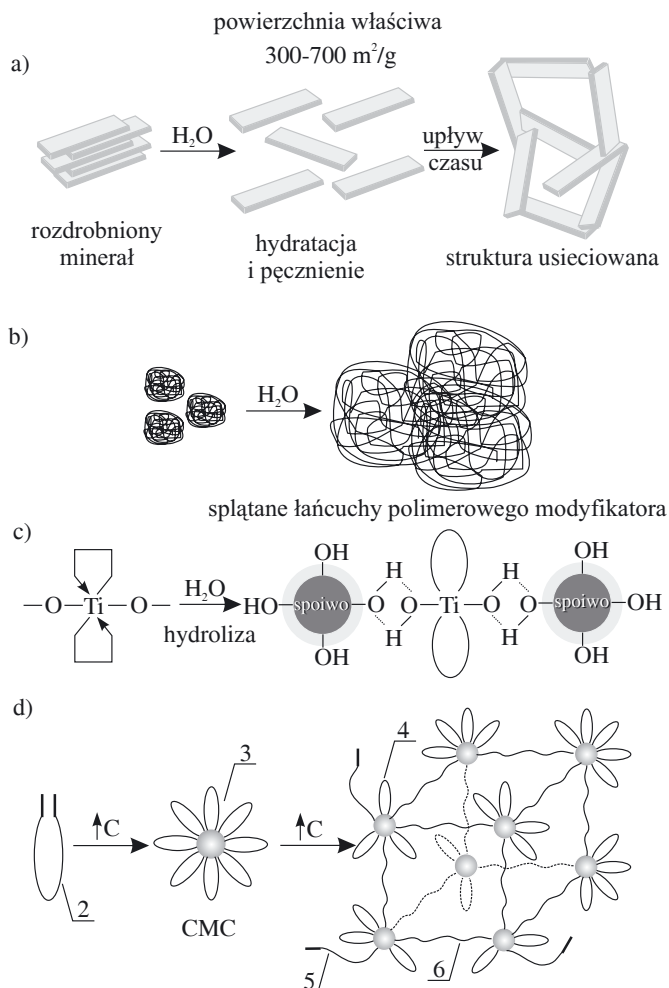
Ogólną systematykę grup opisywanych modyfikatorów przedstawiono schematycznie na rys. 2 [9, 10]. Każdą z wyodrębnionych na tym rysunku grup modyfikatorów właściwości reologicznych charakteryzuje specyficzny mechanizm działania wpływający zarówno na zakres stosowania danego modyfikatora, jak i na wynik jego oceny użytkowej.

MECHANIZMY DZIAŁANIA MODYFIKATORÓW WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

Modyfikatory oddziałujące z fazą rozpraszającą

Modyfikatory nieorganiczne — zarówno o powierzchni modyfikowanej związkami organicznymi, jak i odmiany niemodyfikowane — stanowią łatwo ulegające dyspergowaniu w wodzie cząstki stałe, często występujące w postaci płytek lub igieł o bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej. Modyfikacja przez nie właściwości reologicznych materiałów powłokowych i adhezyjnych będących wodnymi dyspersjami polimerów jest skutkiem tworzenia się struktury flokulujących cząstek typu uporządkowanych struktur łańcuchowych (kuliste cząstki SiO₂) lub struktury „domku z kart” (układy cząstek anizotropowych — płytki lub igły) [3, 11]; proces ten schematycznie przedstawia rys. 3a. Wzrost lepkości następuje tu dzięki zmniejszeniu ruchliwości cząsteczek wody oraz cząstek dyspersji, pigmentów itp. zamkniętych w przestrzeniach pomiędzy tworzącymi strukturę cząstkami modyfikatora. Omawianą strukturę można przeprowadzić w sposób odwracalny w stan nieuporządkowany pod wpływem sił ścinających przyłożonych, na przykład, w toku rozprowadzania farby na podłożu lub podczas procesu mieszania.

Modyfikatory z grupy ilów (glinokrzemiany warstwowe) są substancjami pochodzenia naturalnego wydobywanymi ze skał osadowych powstałych wskutek wietrzenia popiołów wulkanicznych. Składają się one z pakietów o zlokalizowanym na powierzchni ładunku ujemnym równoważonym przez łatwo wymienne kationy zaadsorbowane w przestrzeni międzypakietowej. Odległości pomiędzy pakietami są zmienne i zależą przede wszystkim od stopnia i sposobu modyfikacji glinokrzemianu oraz ilości zaadsorbowanej wody.



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie czterech mechanizmów działania modyfikatorów materiału powłokowego opartego na wodnych dyspersjach polimerów (por. tekst); w punkcie d): CMC — krytyczne stężenia micel (critical micelle concentration); strzałki oznaczają wzrost stężenia (C)

Fig. 3. Schematic representation of four mechanisms of actions of coating materials modifiers based on aqueous polymeric dispersions (see text); at point d): CMC — critical micelle concentration; arrows mean concentration increase (C)

Opisując modyfikujący mechanizm działania glinokrzemianów warstwowych należy zaznaczyć, że ze względu na specyficzną budowę pakietową trzeba je poddawać wstępnemu procesowi dezagregacji. Często wymaga to zastosowania dużych sił ścinających, które umożliwiają separację agregatów na dziesiątki tysięcy pojedynczych płytek lub igieł grubości rzędu nanometrów i o pozostałych wymiarach rzędu 0,2–2 μm.

Skuteczność modyfikującego działania omawianych glinokrzemianów zależy m.in. od rodzaju jonów znajdujących się w przestrzeniach międzypakietowych oraz stopnia i sposobu modyfikacji powierzchni pakietów związkami organicznymi. Według [12], skład oraz budowa decydująca o skuteczności omawianych tu glinokrzemianów warstwowych pochodzenia naturalnego jest ściśle powiązana z miejscem ich wydobywania — nie

tylko w skali światowej, ale również w obrębie danego złoża; może to powodować trudności w uzyskaniu powtarzalnych wyników modyfikacji właściwości reologicznych. Powyższe problemy można wyeliminować stosując syntetyczne glinokrzemiany warstwowe, które — ze względu na dokładną kontrolę procesu wytwarzania — mają dobrze scharakteryzowaną oraz powtarzalną budowę. Umożliwiają one również uzyskanie większej wydajności oraz mogą być łatwiej zdyspergowane w modyfikowanym układzie, gdyż nie zawierają jonów wapnia utrudniających hydratację.

Jak już wspomniano wcześniej, do podstawowych grup modyfikatorów nieorganicznych zalicza się krzemionki płomieniowe oraz glinokrzemiany warstwowe (attapulgity, montmorylonity). Zaletą ich jest odporność na działanie mikroorganizmów umożliwiające uzyskanie stabilnego w czasie wpływu na właściwości reologiczne. Dzięki tworzeniu silnie tiksotropowej struktury przeciwdziałają one również sedimentacji pigmentów w omawianych tu rodzajach materiałów powłokowych i adhezyjnych występujących w postaci wodnych dyspersji polimerów.

Inny mechanizm działania wykazują modyfikatory celulozowe oraz akrylowe zaliczane również do grupy modyfikatorów oddziałujących z fazą rozpraszającą i będące rozpuszczalnymi w wodzie polimerami liniowymi o dużym ciężarze cząsteczkowym. W trakcie rozpuszczania tego typu polimerów woda wnika do wnętrza kłębków makrocząsteczkowych modyfikatora drastycznie zwiększa ich wymiary ułatwiając wzajemne splątanie łańcuchów, co prowadzi do zwiększenia lepkości układu (tak zwany mechanizm zagęszczania w wyniku splątania łańcuchów — por. rys. 3b) [13].

Polimeryczne modyfikatory akrylowe to wielkocząsteczkowe polimery otrzymywane na podstawie kwasu akrylowego lub metakrylowego, o strukturze liniowej (rozpuszczalne w wodzie) lub rozgałęzionej (pęczniące w wodzie). W handlu najczęściej są one dostępne w postaci lateksu o małych wartościach lepkości i pH; po zobojętnieniu powodującym wzrost pH do poziomu ok. 8 lateks ulega rozpuszczeniu lub spęcznieniu, co prowadzi do wzrostu lepkości [8]. Skuteczność działania omawianej grupy modyfikatorów zależy przede wszystkim od ich ciężaru cząsteczkowego i od pH środowiska. Do zalet modyfikatorów akrylowych można zaliczyć dobrą odporność na działanie mikroorganizmów oraz zdolność do nadawania wodnym dyspersyjnym polimerowym materiałom powłokowym i adhezyjnym lepszej charakterystyki reologicznej niż modyfikatory celulozowe. Lepkość wyrobów zawierających te ostatnie jest z reguły zbyt duża w obszarze małych szybkości ścinania natomiast za mała podczas działania dużych sił ścinających [5].

Podstawowy problem aplikacyjny dotyczący omawianej grupy modyfikatorów stanowi wrażliwość na zmiany pH. Maksimum ich efektywności z reguły odpowiada zakresowi pH 8—9. Następujące np. podczas

przechowywania zmiany pH wskutek działania mikroorganizmów na inne składniki układu mogą powodować zmiany jego właściwości reologicznych.

Niemodyfikowana celuloza — ze względu na wysoki stopień zarówno krystaliczności, jak i uporządkowania oraz na dużą liczbę wiązań wodorowych — jest nierozpuszczalna w wodzie. W celu uzyskania pochodnych celulozy rozpuszczalnych w wodzie podstawia się grupy OH jednostki glikozydowej związkami zawierającymi w łańcuchu węglowodorowym nie więcej niż 5 atomów węgla (np. w reakcji alkaliceleulozy z chlorkiem metylu lub tlenkiem etylenu), uzyskując stopień podstawienia, czyli średnią liczbę podstawionych grup hydroksylowych w jednostce glikozydowej, mieszczący się w przedziale od 0,2 do 1,9 [5, 8].

Do najczęściej otrzymywanych w powyższy sposób pochodnych celulozy można zaliczyć karboksymetylocelulozę (CMC), metylcelulozę (MC), hydroksyetylocelulozę (HEC) oraz hydroksypropylcelulozę (HPC). Podstawienie grup hydroksylowych w jednostce glikozydowej związkami węglowodorowymi o więcej niż 8 atomów węgla w łańcuchu umożliwia uzyskiwanie modyfikatorów wykorzystujących wspomniany mechanizm asocjacyjny, omówiony szczegółowo w dalszej części niniejszego artykułu. Interesujący przegląd metod syntezy, właściwości i zastosowań celulozowych asocjacyjnych modyfikatorów charakterystyki reologicznej został przedstawiony w publikacji [14].

Zdolność modyfikatorów celulozowych do regulowania właściwości reologicznych zależy głównie od ich ciężaru cząsteczkowego, stopnia podstawienia oraz wymiarów podstawnika. Zastosowanie ich w dyspersyjnym wodnym materiale powłokowym lub adhezyjnym ułatwia stabilizację pigmentów i napelnaczy oraz przedłuża tak zwany czas otwarty (czas do zaniku przylepności, czas wysychania w powietrzu), równocześnie pogarszając jednak rozlewność oraz odporność na rozpryskiwanie. Istotną wadą modyfikatorów celulozowych jest też znaczna wrażliwość na działanie mikroorganizmów i enzymów powodująca degradację celulozy a w konsekwencji — zmniejszenie lepkości wyrobu. Ograniczenie efektywności działania następuje również wraz ze wzrostem temperatury — większość gatunków modyfikatorów celulozowych traci skuteczność w temp. >30—40 °C [8].

Modyfikatory oddziałujące z fazą rozpraszającą lub z innymi składnikami modyfikowanego układu

Interesującą grupą modyfikatorów z punktu widzenia mechanizmu działania są modyfikatory metaloorganiczne. Ich przykład stanowią związki kompleksowe tytanu o budowie $Ti(OR)_x(A)_y$, gdzie OR to ligand pochodzący z cząsteczki alkoholu lub glikolu zaś A — ligand chelatujący alkanoloaminy. Działanie tego typu kompleksu polega na jego hydrolizie w środowisku wodnym i powstawaniu trwałego produktu zawierającego

grupy Ti-OH tworzące wiązania wodorowe z grupami funkcyjnymi (OH, COOH itp.) znajdującymi się na powierzchni cząstek dyspersji a pochodzącymi np. z koloidu stabilizującego. Zjawisko to powoduje utworzenie przestrzennej struktury łączącej ze sobą stałe cząstki występujące w wodnej dyspersji i w następstwie tego zmianę właściwości reologicznych układu [15]. Omawiany mechanizm działania modyfikatorów metaloorganicznych schematycznie przedstawiono na rys. 3c. Wpływ reologicznego efektu działania modyfikatorów metaloorganicznych zależy od rodzaju ligandów, liczby obecnych w układzie grup zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych z modyfikatorem oraz ilości modyfikatora.

Inną grupą substancji stosowanych w procesie regulacji właściwości reologicznych za pomocą oddziaływań z fazą rozpraszaną są modyfikatory asocjacyjne charakteryzujące się segmentową budową hydrofilowo-hydrofobową, w której na jeden segment hydrofilowy przypada co najmniej dwa segmenty hydrofobowe. W przypadku asocjacyjnych modyfikatorów anionowych segmentem hydrofilowym może być łańcuch poli(kwasu akrylowego), w przypadku zaś modyfikatorów niejonowych — łańcuch glikolu polioksyetylenowego lub celulozy. Jako segmenty hydrofobowe stosuje się łańcuchy alkilowe lub aryłowe zawierające najczęściej od 8 do 22 atomów C. Zdolność do zmiany właściwości reologicznych wodnych wyrobów dyspersyjnych przez modyfikatory asocjacyjne wynika właśnie z ich wspomnianej specyficznej budowy segmentowej. Z punktu widzenia mechanizmu działania tej grupy modyfikatorów istotne jest współistnienie kilku zjawisk polegających na rozpuszczeniu polimeru, powstawaniu miceli i połączeń pomiędzy micelami, asocjacji segmentów hydrofobowych na hydrofobowych cząsteczkach dyspersji oraz tworzeniu wiązań wodorowych np. pomiędzy segmentami uretanowymi sąsiednich łańcuchów polimeru [16].

Największy wpływ na zdolność modyfikacji właściwości reologicznych materiałów powłokowych i adhezyjnych wywiera proces polegający na asocjacji grup hydrofobowych modyfikatora (tworzenie miceli) lub innych hydrofobowych cząstek (np. spoiwa) znajdujących się w układzie. Umożliwia to tworzenie przestrzennej sieci, w której węzłach znajdują się micelle, spoiwo lub inne hydrofobowe składniki. Taka sieć powoduje wzrost lepkości modyfikowanego materiału. Ma ona charakter dynamiczny, umożliwiając w sposób odwracalny niszczenie jej pod wpływem sił ścinających i odbudowę struktury w stanie spoczynku. Według publikacji [16], wzrost lepkości w obszarze małych i średnich szybkości ścinania wiąże się głównie z tworzeniem micel przez segmenty hydrofobowe, w przedziale zaś dużych szybkości ścinania efekt reologiczny wynika raczej z asocjacji tych segmentów na cząstkach spoiwa. Zjawisko to powoduje, że asocjacyjne modyfikatory poliuretanowe zawierające dużą liczbę hydrofobowych segmentów są w warunkach dużych szybkości ścinania bardziej sku-

teczne od modyfikatorów zawierających jedynie dwa segmenty hydrofobowe.

W myśl powszechnie obecnie uznawanego przez większość badaczy mechanizmu działania tych modyfikatorów, w ich roztworze wodnym mogą występować różne struktury łańcuchów polimeru. Autorzy publikacji [17—19] zakładają możliwość występowania sześciu następujących typów struktury (rys. 3d):

— izolowany łańcuch polimeru, w którym segmenty hydrofobowe nie uległy asocjacji;

— izolowana pętla polimeru będąca izolowanym łańcuchem polimeru, w którym segmenty hydrofobowe uległy asocjacji między sobą (2);

— izolowana micela w kształcie kwiatu, składająca się wyłącznie z pętli polimerowych (3);

— pętla polimeru wbudowana w strukturę miceli powiązanej łańcuchami polimerowymi z innymi micelami (4);

— podwieszony łańcuch polimeru zakotwiczony jedynie jednym segmentem hydrofobowym w miceli (5);

— łańcuch polimeru łączący micelle, których segmenty hydrofobowe są zakotwiczone w dwóch różnych micelach (6).

Jak zaznaczają autorzy publikacji [18], tworzona sieć nawet w spoczynku ma charakter dynamiczny. W konsekwencji, w wodnym roztworze modyfikatora następuje ciągły ruch i przemiana poszczególnych struktur. Uwzględniając ten fakt, Tanaka [19] w swoich teoretycznych rozważaniach posługuje się pojęciem prawdopodobieństwa tworzenia danej struktury lub przemiany jej w inną. Analizując funkcje rozkładu poszczególnych struktur stwierdza on, że efektywność działania modyfikatora zależy od natury asocjacji pomiędzy segmentami hydrofobowymi, na którą wywierają wpływ zmiany temperatury i stężenia w roztworze wodnym oraz szybkość ścinania. Łańcuchy polimeru mogą w zasadzie równocześnie tworzyć struktury izolowanych miceli z gęstym rdzeniem składającym się z segmentów hydrofobowych i koroną pokrytą pętlami segmentów hydrofilowych oraz struktury łańcuchów łączących dwie różne micelle prowadzące do usieciowania.

W obszarze małych stężeń polimeru prawdopodobieństwo wystąpienia izolowanych miceli jest dużo większe niż łańcuchów łączących. Ze wzrostem stężenia pętla dysocjują, co ułatwia tworzenie międzymicelarnej asocjacji. Z tego względu w roztworach wodnych o niewielkim stężeniu modyfikatora są obecne przede wszystkim struktury izolowanych pętli (rys. 3d, struktura 2) oraz, w mniejszym udziale, izolowanych łańcuchów (1). Wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora te typy struktur zanikają, a pojawiają się w coraz większej zawartości pozostałe struktury modyfikatora (struktury 3—6), których udział w roztworze rośnie wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora.

Na podstawie wyników numerycznej symulacji metodą Monte Carlo Tanaka stwierdził, że na zwiększenie prawdopodobieństwa występowania międzymicelarnej

asocjacji w roztworach modyfikatora wywierają również wpływ siły ścinające ułatwiające dysocjację pętli. Z diagramu fazowego wynika, że w niższej temperaturze uprzywilejowane jest tworzenie izolowanych miceli w kształcie kwiatu (struktura 3), proces zaś powstawania struktury żelu wymaga w tym przypadku większych stężeń.

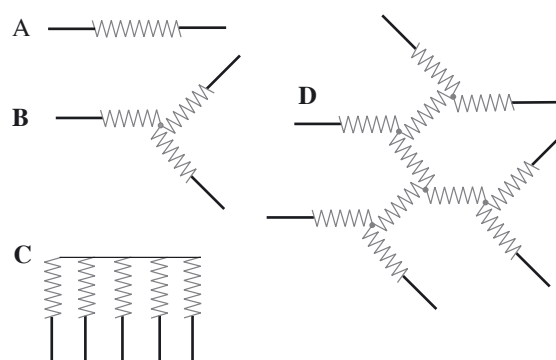
Autorzy publikacji [18] sugerują, że siły kierujące tworzeniem miceli są analogiczne do sił działających w środkach powierzchniowo czynnych, przy czym w odniesieniu do asocjacyjnych modyfikatorów właściwości reologicznych liczba agregacji jest mniejsza ze względu na występowanie przeszkód sterycznych. Po przekroczeniu pewnego granicznego stężenia tworzona struktura staje się na tyle rozwinięta, że zaczyna obejmować cały modyfikowany reologicznie układ.

Złożoność opisanego mechanizmu działania asocjacyjnych modyfikatorów reologii sprawia, że ich skuteczność jest ściśle powiązana nie tylko z budową modyfikatora, czyli stosunkiem długości i liczbą segmentów hydrofobowych oraz hydrofilowych w makrocząsteczce, ale również z obecnością w układzie innych substancji wpływających na zdolność do asocjacji (np. środków powierzchniowo czynnych lub koalescentów) oraz z rodzajem spoiwa. Ponadto, w przypadku jonowych modyfikatorów asocjacyjnych istotny parametr stanowi wartość pH układu wpływająca na uzyskiwaną zmianę właściwości reologicznych [5, 20].

METODY SYNTEZY ASOCJACYJNYCH POLIURETANOWYCH MODYFIKATORÓW WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

Technologia poliuretanów (PUR) oferuje dużą swobodę w projektowaniu struktury przestrzennej makrocząsteczki opartych na nich niejonowych asocjacyjnych modyfikatorów, zatem i zdolności do modyfikacji reologicznych właściwości materiałów powłokowych bądź adhezyjnych występujących w postaci wodnych dyspersji polimerowych. Wstępne próby klasyfikacji topologii przestrzennej oraz metod syntezy asocjacyjnych poliuretanowych modyfikatorów reologii przedstawili autorzy publikacji [21] i [22]. Jak już wspomniano, modyfikatory PUR charakteryzują się hydrofilowo-hydrofobową strukturą segmentową, ściśle związaną z budową wyjściowych surowców oraz metodą syntezy. Można wyróżnić następujące cztery podstawowe typy geometrycznej struktury makrocząstek modyfikatorów różniące się sposobem ułożenia względem siebie segmentów hydrofobowych i hydrofilowych (rys. 4):

- strukturę liniową zawierającą dwa końcowe bloki hydrofobowe połączone blokiem hydrofilowym (A);
- strukturę gwiazdzistą, w której od rdzenia odchodzą promieniście łańcuchy hydrofilowe zakończone segmentem hydrofobowym (B);
- strukturę grzebieniową z losowo lub blokowo rozmieszczonymi segmentami hydrofobowymi (C);



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie podstawowych struktur geometrycznych (topologii) asocjacyjnych modyfikatorów poliuretanowych: A — struktura liniowa, B — struktura gwiazdzista, C — struktura grzebieniowa, D — struktura lawinowo rozgałęziona

Fig. 4. Schematic representation of basic geometric structures (topologies) of associative polyurethane modifiers: A — linear structure, B — star-shape structure, C — comb-type structure, D — hyperbranched structure

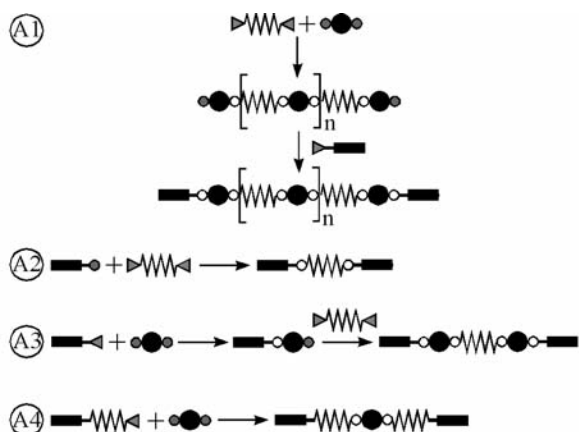
— strukturę lawinowo rozgałęzionego polimeru, w którym w sposób losowy powiązane są ze sobą segmenty hydrofilowe i hydrofobowe (D).

W każdej z tych struktur przestrzennych można wyróżnić szereg podstruktur wynikających właśnie ze specyfiki zastosowanych surowców oraz metody syntezy. Czynniki te wywierają wpływ nie tylko na budowę syntetyzowanego modyfikatora, ale również na rodzaj i udział powstających produktów ubocznych.

Struktura liniowa

Stosowane metody syntezy modyfikatorów liniowych schematycznie przedstawiono na rys. 5. Najczęściej opisywana w literaturze metoda prowadzi do otrzymania struktury liniowej o symbolu A1. Jest to proces dwuetapowy obejmujący na pierwszym etapie reakcję poliaddycji użytego w nadmiarze molowym diizocyanianu do glikolu polioksyetylenowego (PEG) prowadzącą do utworzenia prepolimeru poliuretanowego z wolnymi końcowymi grupami NCO. Drugi etap stanowi reakcja poliaddycji tych grup prepolimeru z grupą hydroksylową lub aminową, odpowiednio, hydrofobowego alkoholu bądź aminy [23, 24]. Powstająca w ten sposób liniowa struktura polimeru zawiera dwa segmenty hydrofobowe połączone fragmentem diizocyanianowym z łańcuchem polioksyetylenowym stanowiącym segment hydrofilowy.

Wzajemny stosunek molowy grup hydroksylowych PEG do grup izocyanianowych oraz ciężar cząsteczkowy tego glikolu decydują o ciężarze cząsteczkowym (długości łańcucha) segmentu hydrofilowego i rozkładzie ciężarów cząsteczkowych. Długość segmentu hydrofobowego zależy natomiast od długości łańcucha węglowodorowego zastosowanego na drugim etapie



Rys. 5. Schematy metod syntezy liniowych asocjacyjnych poliuretanowych modyfikatorów właściwości reologicznych: $\text{HO}-\text{PEG}-\text{OH}$ — segment hydrofilowy zakończony grupami OH, $\text{HO}-\text{R}-\text{NCO}$ — segment hydrofobowy zakończony grupą OH lub NH_2 , $\text{HO}-\text{R}-\text{NCO}$ — segment hydrofobowy zakończony grupą NCO, $\text{HO}-\text{R}-\text{NCO}$ — diizocyjanian zawierający grupy NCO, $\text{HO}-\text{R}-\text{NCO}$ — oksyetylenowany segment hydrofobowy zakończony grupą OH, O — wiązanie uretanowe, \bullet — grupa NCO, \blacktriangleright — grupa OH

Fig. 5. Schemes of methods of syntheses of linear associative polyurethane modifiers of rheological properties: $\text{HO}-\text{PEG}-\text{OH}$ — hydrophilic segment terminated with OH groups, $\text{HO}-\text{R}-\text{NCO}$ — hydrophobic segment terminated with OH or NH_2 group, $\text{HO}-\text{R}-\text{NCO}$ — hydrophobic segment terminated with NCO group, $\text{HO}-\text{R}-\text{NCO}$ — diisocyanate containing NCO groups, $\text{HO}-\text{R}-\text{NCO}$ — ethoxylated hydrophobic segment terminated with OH group, O — urethane bond, \bullet — NCO group, \blacktriangleright — OH group

procesu alkoholu lub aminy. Opisana metoda prowadzi do powstawania segmentów hydrofilowych z wbudowanymi w ich strukturę fragmentami hydrofobowymi pochodzącymi z diizocyjanianu. Te wewnętrzne ugrupowania hydrofobowe nie mają zdolności do tworzenia miceli, nie powodują więc wzrostu lepkości w wodnych roztworach modyfikatora [25].

Modyfikatory otrzymywane omawianą metodą charakteryzują się szerokim rozkładem ciężarów cząsteczkowych wynikającym ze sposobu otrzymywania prepolimeru. Z badań nad tworzeniem liniowych prepolimerów PUR wynika, że w szerokim zakresie stosunków molowych grup NCO/OH polidispersyjności prepolimeru towarzyszy duże zróżnicowanie składu chemicznego jego kolejnych frakcji [26]. Nawet w obszarze wysokich stopni przereagowania substratów tworzą się makrocząsteczki zbudowane z co najwyżej kilku jednostek PEG oraz diizocyjanianu. Zjawiskiem powiększającym polidispersyjność jest możliwość cyklizacji liniowych cząsteczek prepolimeru.

Innymi produktami ubocznymi, które mogą tworzyć się w trakcie syntezy liniowego modyfikatora są dimoczniki lub diuretany powstające w wyniku reakcji aminy lub alkoholu z diizocyjanianem nieprzereagowanym na pierwszym etapie procesu [22]. Ponieważ produkty te nie rozpuszczają się w wodzie, powodują one

zmętnienie wodnych roztworów modyfikatorów, uniemożliwiając badanie zdolności do agregacji segmentów hydrofobowych modyfikatora metodą analizy fluorescencyjnej.

Drugi sposób otrzymywania liniowych asocjacyjnych poliuretanowych modyfikatorów właściwości reologicznych realizuje się jednoetapowo (por. A2 na rys. 5) [27]. Polega on na reakcji glikolu polioksyetylenowego z liniowym alifatycznym monoizocyjanianem w stosunku molowym grup NCO/OH bliskim jedności. Modyfikatory otrzymane tą metodą charakteryzują się wąskim rozkładem ciężarów cząsteczkowych, zbliżonym do rozkładu zastosowanego PEG, oraz ciężarem cząsteczkowym zależnym jedynie od ciężaru cząsteczkowego użytych w syntezie surowców. Ograniczeniem metody jest przede wszystkim wysoka cena monoizocyjanianów, zaletą zaś — niewielka ilość powstających produktów ubocznych.

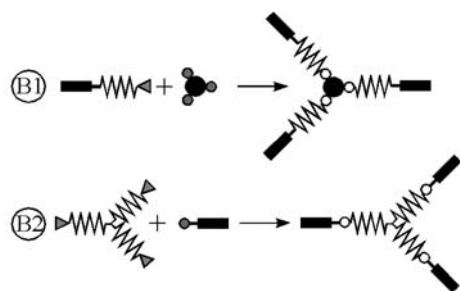
Pewną odmianę opisanego powyżej sposobu ujawniono w patentach [28, 29]. Mianowicie, na pierwszym etapie prowadzi się reakcję poliaddycji diizocyjanianu do PEG z zastosowaniem stosunku molowego grup NCO/OH < 1 , co powoduje utworzenie prepolimeru poliuretanowego zakończonego grupami OH. Na drugim etapie przebiega reakcja tych wolnych grup hydroksylowych z grupami NCO wprowadzanego wówczas liniowego alifatycznego monoizocyjanianu.

Inną metodę syntezy liniowej struktury modyfikatorów poliuretanowych ujawniono w [30] (rys. 5, A3). Najpierw prowadzi się poliaddycję alkoholu tłuszczowego z molowym nadmiarem diizocyjanianu, po czym tak uzyskany półprodukt poddaje się reakcji z PEG w warunkach stosunku molowego NCO/OH zbliżonego do jedności. W zależności od długości łańcuchów alkoholu i PEG powstają modyfikatory właściwości reologicznych różniące się zdolnością do regulowania tych właściwości.

Czwarty wreszcie wariant (A4) przedstawiony na rys. 5 polega na poliaddycji związku typu niejonowego środka powierzchniowo czynnego o wzorze $\text{R}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ [stanowiącego produkt reakcji alkoholu tłuszczowego z tlenkiem etylenu (R reszta alkoholu tłuszczowego)] w warunkach zbliżonego do jedności stosunku molowego grup NCO/OH [31]. Długość segmentu hydrofilowego w omawianym przypadku zależy od liczby jednostek oksyetylenowych przyłączonych do alkoholu, wymiar zaś segmentu hydrofobowego jest uwarunkowany rodzajem zastosowanego alkoholu.

Struktura gwiazdzista

Przedstawione schematycznie na rys. 6 metody syntezy struktury gwiazdzistej obejmującej trzy lub większą liczbę segmentów hydrofobowych w cząsteczce zostały opisane w patencie [28]. Pierwszy wariant (B1) wykorzystuje reakcję poliaddycji oksyetylenowanego alkoholu tłuszczowego zawierającego jedną końcową grupę



Rys. 6. Schematy metod syntezy gwiazdzistych asocjacyjnych poliuretanowych modyfikatorów właściwości reologicznych: \blacktriangleleft — segment hydrofilowy, \blacksquare — segment hydrofobowy zakończony grupą NCO, $\bullet\bullet$ — izocyjanian zawierający grupy NCO, $\blacksquare\blacktriangleleft$ — etoksylowany segment hydrofobowy, \circ — wiązanie uretanowe, \bullet — grupa NCO, \blacktriangleright — grupa OH

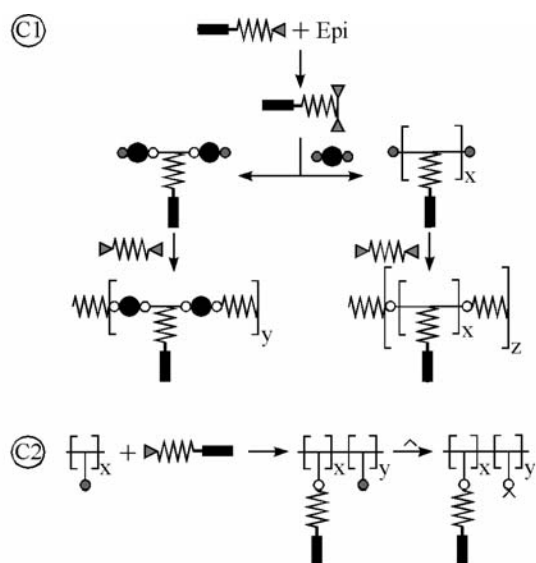
Fig. 6. Schemes of methods of syntheses of star-shape associative polyurethane modifiers of rheological properties: \blacktriangleleft — hydrophilic segment, \blacksquare — hydrophobic segment terminated with NCO group, $\bullet\bullet$ — isocyanate containing NCO groups, $\blacksquare\blacktriangleleft$ — ethoxylated hydrophobic segment, \circ — urethane bond, \bullet — NCO group, \blacktriangleright — OH group

OH (por. A4 na rys. 5) z wielofunkcyjnym izocyjanianem. W zależności od funkcyjności tego ostatniego uzyskuje się np. przedstawioną w wariantcie B1 strukturę trójramiennej gwiazdy (w przypadku zastosowania trójfunkcyjnego izocyjanianu) lub pięcioramiennej gwiazdy (z udziałem pięciofunkcyjnego izocyjanianu). Ciężar cząsteczkowy produktu zależy tu zarówno od liczby przyłączonych do alkoholu jednostek etoksyloowanych, jak i od funkcyjności izocyjanianu.

Inny wariant syntezy struktury gwiazdzistej (B2) zgodnie z [28] stanowi reakcja etoksylowanego wielofunkcyjnego alkoholu (np. 1,2,3-propanotriolu) z liniowym alifatycznym monoizocyjanianem. Ciężar cząsteczkowy oraz polidispersyjność modyfikatora zależą w tym przypadku przede wszystkim od liczby jednostek etoksyloowanych przyłączonych do alkoholu, natomiast o liczbie przypadających na makrocząsteczkę modyfikatora segmentów hydrofobowych decyduje funkcyjność alkoholu oraz stosunek molowy NCO/OH.

Struktura grzebieniowa

Autorzy patentu [13] zastrzegli metodę syntezy asocjacyjnych niejonowych poliuretanowych modyfikatorów właściwości reologicznych z segmentami hydrofobowymi w łańcuchach bocznych, charakteryzujących się strukturą potocznie nazywaną grzebieniową (rys. 7). Według opisu patentowego, działanie takich właśnie modyfikatorów sprowadza się głównie do zjawiska asocjacji na powierzchni hydrofobowych składników układu dyspersyjnego (farby), a w mniejszym stopniu na tworzeniu miceli. Wariant C1 polega na reakcji etoksylowanego alkoholu tłuszczowego z epichlorohydryną (Epi) i następnej reakcji tak utworzonego półproduktu



Rys. 7. Schematy metod syntezy grzebieniowych niejonowych poliuretanowych modyfikatorów właściwości reologicznych: Epi — epichlorohydryna, \blacktriangleleft — segment hydrofilowy, \blacksquare — segment hydrofobowy zakończony grupą NCO, $\bullet\bullet$ — izocyjanian zawierający grupy NCO, $\blacksquare\blacktriangleleft$ — etoksylowany segment hydrofobowy, \circ — wiązanie uretanowe, \bullet — grupa NCO, \blacktriangleright — grupa OH

Fig. 7. Schemes of methods of syntheses of comb-type non-ionic polyurethane modifiers of rheological properties: Epi — epichlorohydrin, \blacktriangleleft — hydrophilic segment, \blacksquare — hydrophobic segment terminated with NCO group, $\bullet\bullet$ — isocyanate containing NCO groups, $\blacksquare\blacktriangleleft$ — ethoxylated hydrophobic segment, \circ — urethane bond, \bullet — NCO group, \blacktriangleright — OH group

z diizocyjanianem, prowadzącej do otrzymania prepolimeru uretanowego zakończonego reaktywnymi grupami NCO. Budowa końcowego produktu powstającego na trzecim etapie omawianego procesu z prepolimeru uretanowego i składnika diolowego wynika z zastosowanego na poprzednim etapie stosunku molowego NCO/OH. Mianowicie, w przypadku stosunku ≥ 2 powstaje prepolimer z jednym segmentem hydrofobowym i wówczas na trzecim etapie w jego reakcji z polioksyetylenodiolem tworzy się grzebieniowy kopolimer przemienny. Konsekwencją natomiast zastosowania na drugim etapie stosunku molowego NCO/OH < 2 jest uzyskanie prepolimeru zawierającego wiele segmentów hydrofobowych, co w końcowym wyniku procesu umożliwia otrzymanie kopolimeru z pogrupowanymi w bloki łańcuchami bocznymi zawierającymi segmenty hydrofobowe.

W przytoczonym już opracowaniu [22] opisano inną metodę syntezy polimeru grzebieniowego z losowo rozmieszczonymi segmentami hydrofobowymi w łańcuchach bocznych (rys. 7, C2). Ten typ geometrycznej postaci modyfikatora osiąga się na drodze reakcji addycji etoksylowanego alkoholu tłuszczowego do izocyjanianowych grup funkcyjnych polimeru otrzymanego w procesie rodnikowej homo- lub kopolimeryzacji meta-

krylanu 2-izocyjanianoetylu bądź innego monomeru winylowego zawierającego grupę NCO z tańszymi monomerami bez grup izocyjanianowych. Jeśli ten drugi komonomer jest hydrofobowy, nieprzereagowane grupy izocyjanianowe zawarte w kopolimerze poddaje się reakcji ze składnikiem o zwiększonej hydrofilowości, np. z dietanoloaminą, co powoduje zwiększenie rozpuszczalności kopolimeru w wodzie.

Struktura lawinowo rozgałęzionego polimeru

W literaturze patentowej opisano też metody otrzymywania modyfikatorów o wysokim stopniu rozgałęzienia na drodze reakcji poliaddycji z udziałem wielofunkcyjnych (funkcyjność >2) izocyjanianów oraz wielofunkcyjnych związków hydroksylowych (najczęściej stosowanych w mieszaninie z monohydroksylowym alkoholem tłuszczowym), prowadzące do polimerów losowo rozgałęzionych [28, 31]. W omawianym przypadku produktem reakcji jest mieszanina silnie rozgałęzionych polimerów o bardzo szerokim rozkładzie ciężaru cząsteczkowego i o różnej zawartości segmentów hydrofobowych. Może to prowadzić do braku możliwości sterowania zdolnością polimerycznego modyfikatora do modyfikowania właściwości reologicznych układów typu dyspersji wodnych, zależną w znacznej mierze od struktury przestrzennej makrocząsteczki, a w szczególności od długości i udziału przypadających na nie segmentów hydrofobowych.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA SYNTEZY I STRUKTURY ASOCYJNYCH POLIURETANOWYCH MODYFIKATORÓW WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH

Pomimo dużej różnorodności przedstawionych powyżej metod syntezy oraz powstających struktur przestrzennych, asocjacyjne poliuretanowe modyfikatory właściwości reologicznych mają kilka cech wspólnych. Segment hydrofobowy tworzą pierwszorzędowe alifatyczne liniowe lub alifatyczno-aromatyczne alkohole albo aminy bądź izocyjaniany zawierające w łańcuchu z reguły 10–20 atomów węgla [32], rozgałęzione alkohole o 10–24 atomach węgla [33] oraz fluorowane alkohole o ogólnej budowie $C_nF_{2n+1}(CH_2)_m-OH$ [34, 35]. Jako diizocyjaniany często wykorzystuje się izocyjanian 3-izocyjanianometylo-3,3,5-trimetylocykloheksylowy (IPDI), 2,4- i 2,6-diizocyjanian toluilenu (TDI) lub diizocyjanian α -tetrametylo-*m*-ksylilenowy (TMXDI) [16].

Segment hydrofilowy, zapewniający tego typu modyfikatorom rozpuszczalność w wodzie, najczęściej otrzymuje się na podstawie łańcucha PEG o ciężarze cząsteczkowym od ok. 600 do ok. 35 000, rzadziej — kopolimeru tlenku etylenu i tlenku propylenu.

PEG jako substancja hydrofilowa zawiera wodę, która w syntezie omawianych modyfikatorów może reagować z grupami izocyjanianowymi. Z tego względu wstępnie odwadnia się surowce dwiema różnymi meto-

dami destylacyjnymi, mianowicie azeotropową (np. z toluenem) lub pod zmniejszonym ciśnieniem. Metody te są ściśle powiązane ze sposobem prowadzenia reakcji poliaddycji, którą realizuje się w rozpuszczalniku organicznym (odwadnianie azeotropowe) albo w masie (odwadnianie pod zmniejszonym ciśnieniem).

Jednym z powszechniej stosowanych rozpuszczalników w syntezie omawianych modyfikatorów jest toluen. Dobór rozpuszczalnika w procesie syntezy PUR wynika nie tylko z możliwości prowadzenia odwodnienia metodą azeotropową, ale również z jego wpływu na szybkość poliaddycji w układzie grup OH/NCO. Szybkość tej reakcji zmniejsza się wraz ze wzrostem zarówno stałej dielektrycznej rozpuszczalnika, jak i jego zdolności do tworzenia wiązania wodorowego z grupą hydroksylową [36].

Podstawową zaletą metody rozpuszczalnikowej jest mała lepkość mieszaniny reakcyjnej, umożliwiająca syntezę modyfikatorów o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (często >50 000). Nie mniej, metoda ta wymaga skomplikowanego procesu wyodrębniania produktu z rozpuszczalnika i dalszego oczyszczania. Z punktu widzenia uzyskania powtarzalności skuteczności działania modyfikatora właściwości reologicznych jest to operacja niezmiernie ważna, gdyż zarówno ilość pozostałego w modyfikatorze rozpuszczalnika, jak i jego rodzaj mogą w roztworach wodnych wpływać na tę skuteczność.

Zaletę prowadzenia reakcji w masie (w fazie stopionej) stanowi brak toksycznego rozpuszczalnika oraz pominięcie etapu wydzielania produktu. Podstawowe ograniczenie takiej metody to zwiększona lepkość mieszaniny reakcyjnej, często prowadząca do konieczności stosowania podczas syntezy znacznie wyższej temperatury a także utrudniająca syntezę modyfikatorów o dużych ciężarach cząsteczkowych. Innym problemem, o którym wspominają autorzy [23] jest uzyskiwanie w omawianym sposobie syntezy mniejszego niż wynikający z zależności stechiometrycznych ciężaru cząsteczkowego modyfikatora oraz znacznie niższego niż założony stopnia podstawienia grup hydroksylowych segmentem hydrofobowym. W przypadku modyfikatorów o strukturze liniowej, maksymalny stopień podstawienia wynosi 2 i odpowiada otrzymywaniu struktury PEG zakończonego obustronnie segmentami hydrofobowymi. Niższe stopnie podstawienia prowadzą do powstawania produktu ubocznego o strukturze analogicznej do struktury niejonowego środka powierzchniowo czynnego, w którym jeden segment hydrofobowy przypada na jeden segment hydrofilowy. Obecność takiego produktu ubocznego może ograniczać zdolność modyfikatora do zwiększania lepkości materiałów powłokowych lub adhezyjnych występujących w postaci wodnych dyspersji polimerów.

W celu wyeliminowania wpływu powstających w trakcie syntezy modyfikatora produktów ubocznych na jego efektywność, w praktyce laboratoryjnej stosuje się skomplikowane metody oczyszczania produktu koń-

cowego. Wykorzystywane w takim przypadku typowe procedury oczyszczania polegają na wielokrotnym rozpuszczaniu produktu syntezy w gorącym rozpuszczalniku i następnym strącaniu. Autorzy publikacji [37] stosowali w tym celu metanol lub octan etylu. Krystalizacja z metanolu obejmowała etapy strącania, wirowania oraz filtracji w temperaturze $<0^{\circ}\text{C}$, natomiast proces z zastosowaniem octanu etylu można prowadzić w wyższej temperaturze. Zgodnie z publikacją [23], otrzymaną w toluenie mieszaninę poreakcyjną wlewa się do eteru naftowego, po odsączeniu osadu produkt rozpuszcza w gorącym acetonie, po czym acetonowy roztwór modyfikatora wlewa ponownie do eteru naftowego. Operacje rozpuszczania w acetonie i wytrącania w eterze naftowym powtarza się co najmniej trzykrotnie. Oczyszczone w powyższy sposób modyfikatory suszy się próżniowo lub liofilizuje. Wielu autorów stwierdza jednak, że wykorzystywane obecnie metody oczyszczania nie gwarantują całkowitego usunięcia produktów ubocznych z modyfikatora.

PODSUMOWANIE

Dostępna literatura dotycząca metod syntezy asocjacyjnych poliuretanowych modyfikatorów właściwości reologicznych ujawnia dużą różnorodność tych metod; prowadzi to do otrzymywania produktów o zróżnicowanej topologii wzajemnego rozmieszczenia segmentów hydrofobowych i hydrofilowych w cząsteczce, co w efekcie umożliwia uzyskanie szeregu modyfikatorów o zróżnicowanej zdolności do modyfikacji właściwości reologicznych materiałów powłokowych lub adhezyjnych na podstawie wodnych dyspersji polimerów. Wpływ struktury omawianego typu modyfikatorów charakteryzujących się liniową budową makrocząsteczki na wspomnianą zdolność stanowi przedmiot kolejnej publikacji [38].

W perspektywie najbliższych kilku lat można się spodziewać rozwoju następujących kierunków badań w dziedzinie modyfikatorów właściwości reologicznych:

— opracowanie nowych wielofunkcyjnych produktów spełniających w kompozycji powłokowej kilka różnych funkcji,

— wbudowywanie w strukturę modyfikatorów grup funkcyjnych umożliwiających współsięciowanie ze spoiwem (poprawa odporności powłoki),

— poprawa skuteczności działania (stosowanie mniejszej zawartości modyfikatora w kompozycji),

— opracowywanie modyfikatorów niezawierających lotnych substancji organicznych (poprawa bezpieczeństwa stosowania).

LITERATURA

- Verkholantsev V.: *Europ. Coat. J.* 1997, nr 12, 1126.
- Bieleman J.: „Additives for Coatings”, Wiley, Weinheim 2000.
- Braun D. B., Rosen M. R.: „Rheology Modifiers Handbook, Practical Use and Application”, William Andrew Publishing, Norwich, New York 2000.
- Verkholantsev V.: *Europ. Coat. J.* 1998, nr 1—2, 60.
- Spychaj T., Spychaj S.: „Farby i kleje wodorozcieńczalne”, WNT, Warszawa 1996.
- Manshausen P.: Eurocoat 2002, International Exhibition & Congress for the Paint, Pigment, Varnish, Printing Ink & Adhesive Industries, Barcelona, 4—6 czerwca 2002, materiały, tom 1.
- Makarewicz E., Udzióło K., Jańczak K.: *Polimery* 2007, 52, 863.
- Verkholantsev V.: *Europ. Coat. J.* 1999, nr 7—8, 110.
- Douglas N. S.: XXIII FATIPEC Congress, 10—14 czerwca 1996, materiały, tom C, str. 151—182.
- Thies U., Muller J.: 3rd International Conference ACT 1998, 20—23 października 1998, Katowice, materiały, ref. 5.
- Sontag H.: „Koloidy”, PWN, Warszawa 1982.
- Jenness P. K.: „Synthetic Clay Rheology Modifiers for Water Based Coatings” w pracy zbiorowej „Waterborne Coatings and Additives” (red. Karsa D. R., Davies W. D.), The Royal Society of Chemistry, 1995, str. 217—231.
- US Pat. 4 426 485 (1984).
- Zhang L. M.: *Carbohydr. Polym.* 2001, 45, 1.
- Duncan R. H.: „Organotitanates as structuring agents for emulsion paints”, por. 10, ref. 7.
- Bieleman J.: „International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium”, 10—12 lutego 1999, New Orleans, La, USA, materiały, str. 336—346.
- Xu B., Yekta A., Li L., Masoumi Z., Winnk M. A.: *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 1996, 112, 239.
- Annable T., Buscall R., Ettelaie R.: por. [17], 97.
- Tanaka F.: *J. Non-Cryst. Solids* 2002, nr 307—310, 688.
- Audebert R., Ilopoulos I., Hourdet D.: *Polimery* 1997, 42, 237.
- Sauer F.: EUROCOAT 2003, 23—25 września 2003 r., materiały, t. II, str. 303—317.
- Karunasena A., Brown R. G., Glass J. E.: „Polymers in Aqueous Media”, ACS Advances in Chemistry Series (red. Glass J. E.), No. 223 ACS, rozdz. 26., Washington DC 1989.
- May R., Kaczmarek J. P., Glass J. E.: *Macromolecules* 1996, 29, 4745.
- Barmar M., Ribitsch V., Kaffashi B., Barikani M., Sarreshtehdari Z., Pfragner J.: *Colloid Polym. Sci.* 2004, 282, 454.
- Kaczmarek J. P., Glass J. E.: *Langmuir* 1994, 10, 3035.
- Król P.: „Studia nad kinetyką reakcji otrzymywania liniowych poliuretanów”, rozprawa habilitacyjna, Uniwersytet Jagielloński, nr 292, Kraków 1995.
- Schmidtchen M., Hintz H., Schauer T., Eisenbach C. D.: International Conference ACT '02 „Advances in Coatings Technology”, 5—8 listopada 2002 r., Katowice, materiały, ref. 42.
- Pat. USA 4 079 028 (1978).
- Pat. USA 4 144 892 (1979).
- Pat. polski 163 357 (1990).
- Zgłoszenie patentowe USA 2002/0183442 A2.
- Van Peij D., Smith D. N.: por. [10], materiały, ref. 6.
- Pat. USA 5 973 063 (1999).
- Cathebras N., Collet A., Viguier M.: *Macromolecules* 1998, 31, 1305.
- Berret J.-F., Calvet D., Collet A., Viguier M.: *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003, 8, 296.
- Lapprand A., Boisson F., Delolme F., Mechin F., Pascault J.-P.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2005, 90, 363.
- Yekta A. i in.: „Hydrophilic Polymers Performance with Environmental Acceptance” (red. Glass J. E.), ACS 248, Washington DC 1996, rozdz. 19.
- Przybylski J.: *Polimery* (w druku).