

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. II. WPŁYW WYBRANYCH CZYNNIKÓW NA DZIAŁANIE MODYFIKATORÓW

Streszczenie — Artykuł stanowi kontynuację przeglądu literatury dotyczącej wymienionych w tytule modyfikatorów poliuretanowych [PUR] (por. [1]). Omówiono wpływ struktury modyfikatorów — długości segmentów hydrofobowych oraz hydrofilowych łańcucha PUR, rozkładu ciężarów cząsteczkowych segmentów hydrofilowych oraz cech użytych w syntezie PUR substratów [rodzaj diizocyanianu, stopień podstawienia grup hydroksylowych w poli(tlenku etylenu) (PEG)] — na efektywność modyfikacji właściwości reologicznych wodnych dyspersji polimerów. Scharakteryzowano także zależność tej efektywności od czynników niezwiązanych ze strukturą modyfikatorów, mianowicie od dodatkowej obecności w układzie rozpuszczalnika organicznego oraz środka powierzchniowo czynnego a także od zawartości modyfikatora PUR.

Słowa kluczowe: polimery, dyspersje wodne, właściwości reologiczne, modyfikacja, poliuretany, struktura, dodatki, efektywność działania.

ASSOCIATIVE POLYURETHANE MODIFIERS OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS DISPERSIONS OF POLYMERS. PART II. THE EFFECTS OF SELECTED FACTORS ON MODIFIERS' ACTIVITIES

Summary — An article is a continuation of literature review concerning the titled polyurethane (PUR) modifiers. The effects of modifiers' structures (the lengths of hydrophobic and hydrophilic segments of PUR chain, molecular weight distributions of hydrophilic segments and the features of substrates used in PUR syntheses [type of diisocyanate, substitution degree of hydroxyl groups in poly(ethylene oxide) (PEG)]) on the efficiency of modification of rheological properties of aqueous polymeric dispersions (Fig. 1) were discussed. Dependence of this efficiency on the factors not related to modifiers' structures, namely additional presence of organic solvent in the system (Fig. 2), surfactant or PUR modifier content was also characterized.

Key words: polymers, aqueous dispersions, rheological properties, modification, polyurethanes, structure, additives, efficiency of action.

W pierwszej części artykułu [1] omówiono problematykę związaną z modyfikacją właściwości reologicznych materiałów powłokowych i adhezyjnych, w których spoiwem są wodne dyspersje polimerowe. Opisano mechanizmy działania obecnie stosowanych do tego celu modyfikatorów a także oceniono skuteczność ich działania. Przedstawiono również występujące w asocjacyjnych poliuretanowych (PUR) modyfikatorach topologie przestrzennej struktury makrocząsteczki oraz metody syntezy takich związków.

WPŁYW STRUKTURY MODYFIKATORÓW PUR NA ICH ZDOLNOŚĆ DO MODYFIKACJI WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH WODNYCH DYSPERSJI POLIMEROWYCH MATERIAŁÓW POWŁOKOWYCH LUB ADHEZYJNYCH

Od wielu lat rozwojowi metod syntezy asocjacyjnych modyfikatorów PUR towarzyszą badania zmierzające

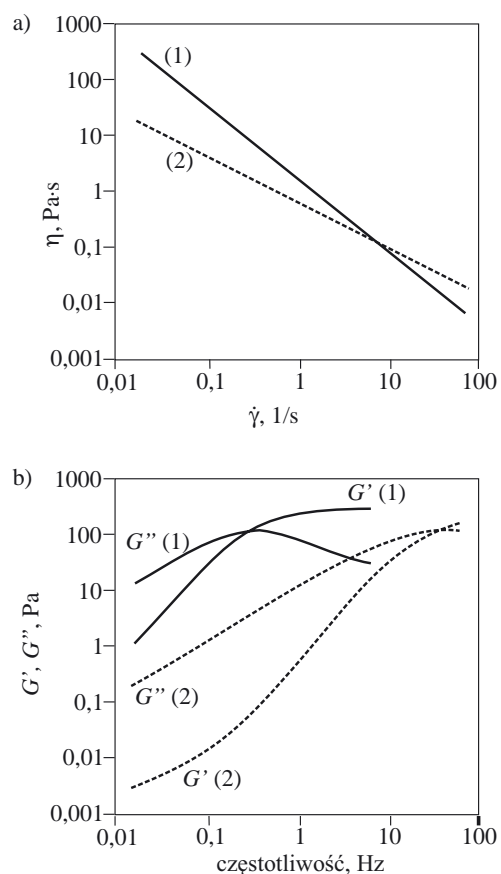
do powiązania uzyskiwanych efektów reologicznych z budową makrocząsteczki modyfikatora. W doświadczeniach tych jako substancje modelowe stosuje się głównie modyfikatory o względnie prostej strukturze liniowej, co umożliwia dokładniejszą kontrolę na etapie syntezy.

Wielu autorów omawiających wpływ struktury asocjacyjnych modyfikatorów PUR na ich zdolność do regulacji reologicznych właściwości wodnych dyspersji polimerowych stosowanych w materiałach powłokowych lub adhezyjnych twierdzi, że największą rolę odgrywa tu długość segmentów hydrofilowych oraz hydrofobowych, a także liczba tych ostatnich przypadająca na jeden segment hydrofilowy w makrocząsteczce modyfikatora [2-8].

Długość segmentu hydrofobowego

Barmar i współpr. [9] wykazali, że przedłużenie segmentu hydrofobowego w warunkach stałej długości

segmentu hydrofilowego w makrocząsteczce modyfikatora powoduje wzrost lepkości jego wodnych roztworów w zakresie małych szybkości ścinania. Analiza takiej zależności w odniesieniu do wodnych roztworów modyfikatorów otrzymanych metodą A3 (por. [1], rys. 5), przeprowadzona w szerokim przedziale szybkości ścinania, potwierdza powyższe obserwacje [10, 11]. Mianowicie, wraz z przedłużeniem segmentów hydrofobowych rośnie zdolność modyfikatora do zwiększania lepkości w obszarze niewielkich szybkości ścinania (od ok. $0,001 \text{ s}^{-1}$ do 10 s^{-1}), w którym występuje sedymentacja cząstek napełniaczy i spoiwa oraz płynięcie i rozlewność farby. Maleje natomiast zdolność do zwiększania lepkości w przedziale dużych szybkości ścinania (od ok. 1000 s^{-1} do $10\,000 \text{ s}^{-1}$) towarzyszącym procesom nanoszenia farby pędzlem, wałkiem bądź metodą natryskiwania (rys. 1a).



Rys. 1. Wpływ długości segmentu hydrofobowego asocjacyjnych poliuretanowych modyfikatorów PUR na: a) — lepkość (η) roztworu wodnego w przepływie stacjonarnym w funkcji szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$) oraz b) — moduły zachowawczy (G') i stratności (G'') roztworu wodnego w funkcji częstotliwości (1 — modyfikator z długim segmentem hydrofobowym, 2 — modyfikator z krótkim segmentem hydrofobowym)

Fig. 1. Effects of hydrophobic segment length of associative polyurethane (PUR) modifier on: a) steady shear viscosity (η) of aqueous solution as a function of shear rate ($\dot{\gamma}$), b) storage modulus (G') and loss modulus (G'') of aqueous solution as functions of frequency (1 — modifier with long hydrophobic segment, 2 — modifier with short hydrophobic segment)

Od długości segmentu hydrofobowego zależy również zjawisko tiksotropii (charakteryzowane pętlą histerezy na krzywych lepkości oraz płynięcia) wodnych roztworów modyfikatorów a także wodnej dyspersji spoiwa z dodatkiem modyfikatorów. Mianowicie, wraz ze wzrostem tej długości rośnie pole powierzchni ograniczonej krzywymi lepkości określające wielkość tiksotropii obu wspomnianych wodnych układów [11].

Znaczenie długości segmentu hydrofobowego potwierdzają również badania dynamiczne. Stwierdzono, że wodne roztwory omawianych modyfikatorów w obszarze liniowej lepkośćsprężystości można opisać jako ciecz maxwellowskie [2, 6, 12], których czas relaksacji jest utożsamiany przez niektórych badaczy z czasem przebywania segmentu hydrofobowego w danej miceli [12]. Obserwując w modelu maxwellowskim zmiany składowych zespolonego modułu sprężystości w funkcji częstotliwości można zauważyć, że w obszarze małych jej wartości moduł zachowawczy G' przybiera mniejsze wartości niż moduł stratności G'' . Wraz ze wzrostem częstotliwości krzywa G' rośnie szybciej niż krzywa G'' i w warunkach wysokich częstotliwości krzywe te przecinają się (rys. 1b).

Charakter omawianych zmian świadczy o tym, że w badanych roztworach wraz ze zwiększaniem częstotliwości następuje przewaga reakcji sprężystej badanego materiału nad lepka. W publikacjach [2, 13] opisano badania dynamiczne wodnych roztworów modyfikatorów otrzymanych metodą A1 (por. [1], rys. 5) zawierających segmenty hydrofobowe różnej długości (liczba atomów węgla w łańcuchu węglowodorowym = 16, 12 lub 6) oraz segmenty hydrofilowe stałej długości. Wraz ze wzrostem łańcucha segmentu hydrofobowego punkt przecięcia krzywych modułów G' i G'' przesunął się w stronę niższych częstotliwości (rys. 1b) i przedłużeniu ulega przy tym czas relaksacji.

Przedstawione wyniki skłaniają do wniosku, że im dłuższy jest segment hydrofobowy tym silniejsze stają się wzajemne oddziaływania takich fragmentów w miceli, zwiększając tym samym trwałość utworzonej sieci przestrzennej. Wodne roztwory modyfikatorów, w których zastosowano alkohole tłuszczowe o dłuższych łańcuchach, wykazują też większą sprężystość.

Długość segmentu hydrofilowego

Jak już wspomniano, efektywność działania asocjacyjnych modyfikatorów PUR zależy również od długości segmentu hydrofilowego. Intuicyjne rozważania prowadzą do stwierdzenia, że wraz z przedłużaniem tworzącego ten segment łańcucha poli(tlenku etylenu) (PEG), w warunkach stałej długości segmentu hydrofobowego oraz stałej zawartości modyfikatora w roztworze wodnym, powinno maleć stężenie zdolnych do asocjacji segmentów hydrofobowych, a zatem i zmniejszać się lepkość roztworów wodnych. Potwierdzenie tego przypuszczenia uzyskali Barmar i współpr. [9] w odniesieniu do

modyfikatorów o ciężarze cząsteczkowym 6 000 i 15 000 otrzymanych metodą A1 opisaną w [1]. May i współpr. [5], powołując się na wykonane w zespole J. E. Glassa wcześniejsze prace dotyczące przebiegu zmian lepkości roztworów wodnych modyfikatorów w zależności od długości segmentu hydrofilowego o ciężarze cząsteczkowym w przedziale 8 000 — 35 000, opisują bardziej skomplikowaną zależność. Mianowicie, modyfikator — również otrzymany metodą A1 z zastosowaniem PEG o ciężarze cząsteczkowym 23 000 — był bardziej efektywny niż modyfikatory zawierające PEG o ciężarze cząsteczkowym 8 000, 14 000 bądź 35 000. Uzyskany charakter zmian lepkości następujących ze wzrostem długości łańcucha segmentu hydrofilowego (od 8 000 do 23 000) interpretowano jako zjawisko zmniejszania wewnątrzmicelarnej asocjacji modyfikatora oraz zwiększania jego zdolności do tworzenia połączeń między micelami mimo malejącego stężenia segmentów hydrofobowych w roztworze. Mniejszą lepkość roztworu modyfikatora z PEG o ciężarze cząsteczkowym 35 000 w porównaniu z lepkością modyfikatora z segmentem hydrofilowym o ciężarze cząsteczkowym 23 000 wiązano z przeważającym efektem zmniejszającego się stężenia segmentów hydrofobowych w roztworze wodnym nad efektem tworzenia połączeń międzymicelarnych.

Wpływ długości segmentu hydrofilowego na właściwości lepkośćowe wodnych roztworów omawianego typu modyfikatorów badali też Pfragner i współpr. [6]. Prześledzili oni zmiany modułów G' oraz G'' takich roztworów otrzymanych metodą A1 z zastosowaniem PEG o ciężarze cząsteczkowym od 6 000 do 23 000. Uzyskane przez nich wyniki dowodzą, że wraz ze wzrostem długości segmentu hydrofilowego następowało przesunięcie punktu przecięcia krzywych G' i G'' w kierunku wyższych częstotliwości oraz zmniejszanie się wartości modułów. Wodne roztwory modyfikatorów wykazywały zatem mniejszą sprężystość.

Rozkład ciężarów cząsteczkowych segmentów hydrofilowych

Cytowani już autorzy publikacji [5] badali również wpływ rozkładu ciężarów cząsteczkowych segmentów hydrofilowych na właściwości reologiczne wodnych roztworów modyfikatorów PUR. Stwierdzili oni, że roztwory modyfikatorów charakteryzujących się wąskim rozkładem ciężarów cząsteczkowych miały blisko dwukrotnie większą lepkość niż roztwory modyfikatorów o szerokim rozkładzie. Zjawisko to było prawdopodobnie spowodowane większą — w roztworze modyfikatora o szerokim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych — liczbą krótszych cząsteczek modyfikatora mających dużą zdolność do agregacji wewnątrzmicelarnej, w stosunku do liczby takich cząstek zawartych w roztworze modyfikatora o wąskim rozkładzie.

Uzyskiwane efekty reologiczne zależą również od rodzaju polieterolu, z którego wywodzi się segment hyd-

rofilowy. Zastąpienie poli(tlenku etylenu) kopolimerem tlenek etylenu/tlenek propylenu o takiej samej długości łańcucha powoduje zmniejszenie lepkości modyfikowanego układu, zwłaszcza w zakresie niewielkich szybkości ścinania [3].

Rodzaj diizocyjanianu

Interesujący ze względu na efektywność działania omawianych modyfikatorów jest również wpływ rodzaju diizocyjanianu zastosowanego w ich syntezie. Jak już wspomniano w części I [1], diizocyjanian tworzący wewnętrzne połączenia pomiędzy łańcuchami PEG w segmencie hydrofilowym nie wykazuje zdolności do tworzenia miceli i w wodnych roztworach modyfikatorów otrzymanych metodą A1 nie powoduje więc wzrostu lepkości. Zupełnie inne zjawisko jest obserwowane w przypadku diizocyjanianu łączącego segment hydrofilowy z hydrofobowym. Autorzy publikacji [5] badając wpływ 1,6-diizocyjanianu heksametylenu (HDI) oraz 4,4'-diizocyjanianu cykloheksylometanu (H_{12} MDI) jako łączników segmentów hydrofilowego i hydrofobowego stwierdzili, że rodzaj użytego diizocyjanianu wyraźnie wpływa na lepkość wodnych roztworów modyfikatorów: roztwory modyfikatora otrzymanego z udziałem H_{12} MDI mają większą lepkość niż modyfikatory zawierające w swojej strukturze HDI. Przeprowadzone badania fluorescencyjne udowodniły również, że agregacja segmentów hydrofobowych modyfikatorów z H_{12} MDI zachodzi w warunkach mniejszych stężeń niż w przypadku modyfikatorów z HDI. Tak więc, diizocyjanian łączący segment hydrofilowy z hydrofobowym, w przeciwieństwie do diizocyjanianu objętego segmentami hydrofilowymi, wnosi własny wkład w efektywność działania modyfikatorów. Autor publikacji [3] porządkuje w następującym szeregu rosnącym często stosowane w syntezie modyfikatorów trzy diizocyjaniany w kierunku zwiększania lepkości, czyli wzrostu zamierzonego efektu reologicznego w wodnych dyspersjach polimerów $HDI < IPDI < H_{12}MDI$ (znaczenia symboli — por. [1]).

Analizę opisywanych zależności prowadzono również w IChP [14] w ramach badań nad syntezą wg metody A3 poliuretanowych asocjacyjnych modyfikatorów właściwości reologicznych. Uzyskane dane potwierdziły dużą zależność lepkości wodnych roztworów modyfikatorów od rodzaju użytego diizocyjanianu. Porównanie lepkości — w warunkach małych szybkości ścinania — wodnych dyspersji polimerów zawierających modyfikatory zsyntetyzowane z udziałem pięciu różnych diizocyjanianów pozwoliło na następujące uporządkowanie zastosowanych diizocyjanianów wg malejącego wpływu reologicznego zwiększającego lepkość badanych układów: $H_{12}MDI > TDI > IPDI > HDI > TMXDI$. Teoretyczna analiza omawianego wpływu może sugerować wniosek, że podobnie jak ma to miejsce w przypadku segmentu hydrofobowego, w miarę wzrostu długości łańcucha diizocyjanianu lepkość wodnych dyspersji

polimerów powinna rosnać. Założenie to nie znajduje jednak potwierdzenia w wynikach doświadczeń. W omawianym przypadku przypuszcza się, że — oprócz długości łańcucha — znaczenie ma również struktura diizocyjanianu, która może ułatwiać lub utrudniać wzajemne uporządkowanie segmentów hydrofobowych w miceli. Obecność bardziej płaskiej i zwartej struktury diizocyjanianu powinna powodować wzrost uporządkowania, dzięki czemu oddziaływania między segmentami hydrofobowymi byłyby silne a tworzenie wiązań wodorowych — łatwiejsze; w konsekwencji powinno to prowadzić do uzyskania wodnych dyspersji polimerów o większej lepkości.

Stopień podstawienia grup hydroksylowych w PEG

Wpływ stopnia podstawienia grup hydroksylowych segmentem hydrofobowym na właściwości lepkosprężyste wodnych roztworów modyfikatorów badali Le Mens i współpr. [12]. Z przeprowadzonego porównania modyfikatorów zawierających 75 % bądź 95 % grup hydroksylowych PEG podstawionych segmentem hydrofobowym wynika, że wraz ze zwiększaniem stopnia podstawienia przedłuża się czas relaksacji oraz rosną wartości modułów zarówno zachowawczego G' , jak i stratności G'' . Zjawisko to dowodzi wzrostu gęstości tworzonej sieci wraz ze zmniejszeniem się udziału wolnych grup hydroksylowych.

Zależność tę badali również May i współpr. [5], zwracając przy tym uwagę, że na właściwości lepkosprężyste wodnych roztworów omawianych modyfikatorów wywiera również wpływ temperatura syntezy. Wzrost tej temperatury pozwala na uzyskanie wodnych roztworów modyfikatorów o większej lepkości oraz bardziej lepkosprężystym charakterze. Prawdopodobnie jest to spowodowane wprowadzeniem do segmentu hydrofilowego dodatkowych segmentów hydrofobowych, co wiąże się z tworzeniem ugrupowań alofaniowych i, w konsekwencji, powstaniem możliwości połączenia dwóch segmentów hydrofobowych z jedną grupą hydroksylową segmentu hydrofilowego.

WPEŁYW CZYNNIKÓW NIEZWIĄZANYCH ZE STRUKTURĄ POLIURETANOWYCH MODYFIKATORÓW WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNYCH NA EFEKTYWNOŚĆ ICH DZIAŁANIA W UKŁADACH WODNYCH

Do wspomnianych w tytule czynników można zaliczyć obecność substancji wpływających na gęstość tworzonej sieci oraz siłę oddziaływań segmentów hydrofobowych. W większości publikacji [15—21] najczęściej wymienia się w związku z tym dodatek rozpuszczalników organicznych, środków powierzchniowo czynnych oraz koalescentów. Duże znaczenie ma tu również charakterystyka samych wodnych dyspersji polimerów, w tym zwłaszcza wymiary cząstek polimeru oraz stopień hydrofobowości ich powierzchni. Z przedstawio-

nych w [22, 23] danych wynika, że lepkość wodnej dyspersji polimeru zawierającej modyfikator rośnie wraz ze zmniejszaniem wymiarów cząstek dyspersji. Zjawisko to polepsza efektywność działania modyfikatorów w przypadku dodawania ich do dyspersji spoiw charakteryzujących się mniejszymi wymiarami cząstek.

Quadrat i współpr. [24] zajmowali się również zagadnieniem wpływu stopnia hydrofobowości cząstek spoiwa na właściwości lepkosprężyste układów spoiwo modyfikator. Autorzy modyfikowali metakrylanem 2-hydroksyetylu powierzchnię cząstek spoiwa stanowiącego terpolimer akrylan butylu/styren/kwas akrylowy w celu zwiększenia jej hydrofilowości. W toku badań stwierdzili, że w dyspersji z cząstkami spoiwa o powierzchni bardziej hydrofilowej modyfikator tworzy strukturę mniej trwałą niż w dyspersji o cząstkach wykazujących większą hydrofobowość. Mianowicie, w przypadku układu zawierającego cząstki bardziej hydrofilowe punkt przecięcia krzywych modułów zachowawczego G' i stratności G'' — świadczący o sprężystości układu — przesuwał się w kierunku wyższych częstotliwości. Badania porównawcze asocjacyjnego niejonowego poliuretanowego modyfikatora właściwości reologicznych (segment hydrofilowy na podstawie PEG) i asocjacyjnego jonowego modyfikatora [segment hydrofilowy na podstawie poli(kwasu akrylowego)] wykazały różnice w działaniu wynikające z innego charakteru segmentu hydrofilowego. Oddziaływania hydrodynamiczne pomiędzy spęcznionymi makrocząsteczkami modyfikatora jonowego a cząstkami dyspersji okazały się silniejsze niż oddziaływania asocjacyjne, co spowodowało mniejszą wrażliwość tego modyfikatora na zmiany stopnia hydrofilowości powierzchni lateksu (stanowiącego materiał powłokowy) w porównaniu z wrażliwością niejonowego modyfikatora poliuretanowego.

Bardzo duża lepkość wodnych roztworów modyfikatorów utrudnia ich praktyczne wykorzystywanie w przemyśle. Do najbardziej rozpowszechnionych metod zmniejszania lepkości handlowych roztworów można zaliczyć dodawanie do nich organicznych rozpuszczalników, zwłaszcza monoeterów glikoli (np. glikolu etylenowego, dietylenowego lub propylenowego) bądź środków powierzchniowo czynnych w ilości od kilku do kilkunastu procent [25, 26]. Oba te sposoby są skuteczne ale powodują powstawanie specyficznych problemów. Mianowicie, zastosowanie środków powierzchniowo czynnych może zmniejszać efektywność działania asocjacyjnych modyfikatorów w gotowym materiale powłokowym lub adhezyjnym a rozpuszczalniki organiczne zwiększają emisję lotnych substancji organicznych z powlekanej powierzchni wyrobu oraz — nieodpowiednio dobrane — pogarszają właściwości gotowej powłoki. Wykorzystanie omawianych metod umożliwia jednak otrzymanie roztworów o dużej zawartości substancji aktywnej (modyfikatora), wynoszącej 25—40 % mas.

Wpływ rodzaju oraz ilości użytego środka powierzchniowo czynnego na właściwości reologiczne wodnych roztworów omawianych tu modyfikatorów PUR analizowali autorzy pracy [26]. Do 1-proc. wodnych roztworów modyfikatora syntetyzowanego metodą A1 [1] (segment hydrofobowy zawierający 16 atomów C, ciężar cząsteczkowy ok. 51 000) dodawali rozmaite ilości anionowego (dodecylosiarczanu sodu — SDS) lub kationowego (bromku dodecylotrimetyloamoniowego — DTAB) środka powierzchniowo czynnego. W przypadku małej ich zawartości w badanym układzie (4 cząsteczki SDS lub 12 cząsteczek DTAB przypadające na jeden segment hydrofobowy modyfikatora), tj. znacznie poniżej krytycznego stężenia micelnego CMC następował, w warunkach małej szybkości ścinania, wzrost lepkości roztworów o kilka rzędów wielkości. Po zwiększeniu udziału środków powierzchniowo czynnych (33 cząsteczki SDS bądź 50 cząsteczek DTAB przypadających na jeden segment hydrofobowy modyfikatora) lepkość malała do wartości mniejszej od lepkości roztworu czystego modyfikatora. Jak twierdzą autorzy, niewielka ilość środka powierzchniowo czynnego w roztworze powoduje zwiększenie liczby miceli, co ułatwia międzymicelną asocjację (zmniejszenie ilości izolowanych miceli) i w konsekwencji powoduje rozwinięcie sieci tworzonej przez modyfikator oraz wzrost lepkości układu. W przypadku zaś dużej zawartości środka powierzchniowo czynnego w roztworze zachodzi zjawisko solubilizacji segmentów hydrofobowych modyfikatora przez cząsteczki środka powierzchniowo czynnego uniemożliwiające utworzenie sieci i prowadzące do zmniejszenia lepkości układu.

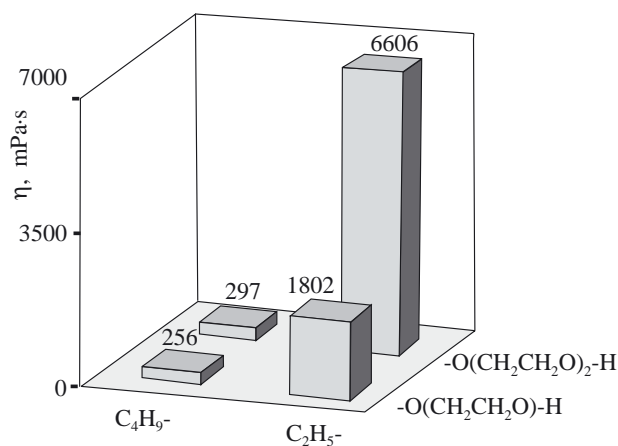
Podobny wpływ udziału środków powierzchniowo czynnych na lepkość wodnych roztworów modyfikatorów otrzymywanych metodą A1 obserwowali Tarng [27] oraz May [5] stosując SDS i niejonowe środki powierzchniowo czynne — etoksyłowany rozgałęziony alkohol $[C_{13}H_{27}(OEt)_9OH]$ oraz etoksyłowany nonylofenol $[NP(OEt)_{10}OH]$. Dynamiczne badania oscylacyjne wykazały zwiększanie się modułu zachowawczego G' wywołane wzrostem stężenia obu użytych środków powierzchniowo czynnych w zakresie stężeń, w którym notowano wzrost lepkości mierzonej w ścinaniu stacjonarnym. Omawiany wzrost G' , świadczący o poprawie sprężystości badanego układu, potwierdza wnioski uzyskane przez autorów publikacji [26].

May i współpr. zwrócili uwagę na zależność wzrostu lepkości w omawianym przypadku od budowy modyfikatorów. W modyfikatorach, w skład których wchodziły segmenty hydrofobowe zawierające łańcuch węglowodorowy o 6 bądź 8 atomach C, po dodaniu środków powierzchniowo czynnych nie obserwowano zwiększenia lepkości — prawdopodobnie z powodu niewielkiej zdolności do asocjacji krótkich segmentów hydrofobowych. Wykazano też, że skracaniu łańcuchów segmentu hydrofobowego oraz hydrofilowego towarzyszy przesunięcie maksimum lepkości w kierunku większych stężeń środka powierzchniowo czynnego.

Jak już wspomniano, w celu zmniejszenia lepkości wodnych roztworów modyfikatorów wprowadza się dodatkowo organiczny rozpuszczalnik, np. monoeter glikolu o ogólnym wzorze $R-(OC_2H_4)_nOH$, gdzie R oznacza krótki hydrofobowy łańcuch alifatyczny zawierający 1 — 4 atomów C. W badaniach roztworów modyfikatora otrzymanego metodą A3 [1] w układzie rozpuszczalników woda/monoeter glikolu (70 cz. mas. / 30 cz. mas.) stwierdzono wpływ budowy użytego monoeteru glikolu na lepkość układu [14]. Ustalono mianowicie, że większą lepkością charakteryzowały się roztwory modyfikatorów, w których monoetery glikoli zawierały krótszy łańcuch hydrofobowy R (w odniesieniu do stałej długości elementu hydrofilowego). Dłuższy łańcuch hydrofilowy $(OC_2H_4)_nOH$ rozpuszczalnika organicznego (z zachowaniem stałej długości elementu hydrofobowego) również zwiększa lepkość takich roztworów. Powyższe zależności przedstawiono w formie graficznej na rys. 2 w odniesieniu do monoetylowego i monobutyloвого eteru glikolu etylenowego bądź dietylenowego.

Zjawisko to można tłumaczyć różnym udziałem rozpuszczalnika organicznego we współtworzeniu miceli, zależnym od jego budowy chemicznej. Monoetery glikoli zawierające dłuższy łańcuch alifatyczny R (eter butylowy, a nie etylowy) wykazywały większą zdolność do tworzenia miceli niż monoetery z krótszym elementem R, ograniczając tym samym możliwość tworzenia miceli z udziałem hydrofobowych segmentów modyfikatora. W efekcie powodowało to zmniejszanie gęstości usieciowania tworzonej przez modyfikator sieci przestrzennej.

Większa lepkość roztworów z udziałem rozpuszczalnika organicznego o dłuższym elemencie hydrofilowym (eter glikolu dietylenowego, a nie etylenowego) jest



Rys. 2. Wpływ budowy dodanego rozpuszczalnika organicznego na lepkość (η) wodnych roztworów asocjacyjnego modyfikatora PUR (zawartość substancji aktywnej 25 % w układzie rozpuszczalników woda/monoeter glikolu = 70 cz. mas./30 cz. mas.)

Fig. 2. Effect of the structure of organic solvent added on viscosity (η) of aqueous solution of associative PUR modifier (active substance content 25 % in water/glycol monoether system = 70/30 wt. parts)

przypuszczalnie spowodowana znaczną hydrofilowością monoeteru pogarszającą jego zdolność do tworzenia miceli i do konkutowania w tym procesie z modyfikatorem. Prowadzi to do silniejszych wzajemnych oddziaływań pomiędzy segmentami hydrofobowymi modyfikatora. Warto przy tym dodać, że omawiane roztwory to ciecze newtonowskie, co z praktycznego punktu widzenia jest bardzo korzystne, gdyż lepkość roztworu modyfikatora w toku dozowania do wodnej dyspersji polimeru nie ulega zmianie.

Na właściwości reologiczne układu wpływa również zawartość w nim modyfikatora. Wraz z jej wzrostem w roztworze wodnym lub w spoiwie (dyspersji wodnej polimerów) następuje zmiana charakterystyki przepływu. Mianowicie, lepkość w zakresie małych szybkości ścinania rośnie, modyfikowany zaś układ zmienia swój charakter z newtonowskiego (w przypadku wody) lub lepkoplastycznego (w przypadku spoiwa) na tiksotropowy. Tiksotropia roztworu oznaczana zgodnie z procedurą opisaną przez Shramma [28] wzrasta wraz z zawartością modyfikatora [14]. Z badań oscylacyjnych Pfrangera i współpr. [6] wynika, że w miarę wzrostu procentowego udziału modyfikatora w roztworze wodnym rosną wartości modułów zachowawczego G' i stratności G'' oraz przedłuża się czas relaksacji. Analiza zmian G' i G'' w funkcji częstotliwości w odniesieniu do wodnych roztworów modyfikatorów o różnym stężeniu wskazuje, że punkt przecięcia krzywych modułów ulega przesunięciu w kierunku niższych częstotliwości wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora w układzie, co potwierdza wzrost sprężystości układu związany z rosnącymi oddziaływaniami w tworzonej sieci.

PODSUMOWANIE

Asocjacyjne poliuretanowe modyfikatory właściwości reologicznych wodnych dyspersji polimerów umożliwiają, w praktyce przemysłowej, dostosowanie parametrów gotowego materiału powłokowego lub adhezyjnego do wymagań aplikacyjnych. Wciąż rosnące zapotrzebowanie na tego typu modyfikatory jest z jednej strony wynikiem rozwoju technologii, z drugiej zaś – dążenia do wymaganej eliminacji rozpuszczalnikowych materiałów powłokowych obciążających środowisko lotnymi szkodliwymi substancjami organicznymi (por. np. dyrektywę UE 1999/13/EC).

LITERATURA

- Przybylski J.: *Polimery* 2008, **53**, 276.
- Annable T., Buscall R., Ettelaie R.: *Colloids Surf. A* 1996, **112**, 97.
- „Eurocoat” 2003, Heidelberg, 23—25 września, mat. konf. t. II, str. 303.
- Karunasena A., Brown R. G., Glass J. E. w pracy zbiorowej: „Polymers in Aqueous Media” (red. Glass J. E.), ACS Advances in Chemistry Series, No. 223 ACS, Washington, DC 1989, str. 496.
- 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.
- Schmidtchen M., Hintz H., Schauer T., Eisenbach C. D.: „International Conference ACT’ 02, Advances in Coatings Technology”, 5—8 listopada 2002, Katowice, mat. konf. rozdz. 42.
- Barmar M., Barikani M., Kaffashi B.: *Colloids Surf. A* 2005, **253**, 77.
- Przybylski J., Kozakiewicz J.: Materiały V Konferencji „Otrzymywanie, zastosowanie i analiza wodnych dyspersji i roztworów polimerów”, Szczyrk, 14—16 października 1999, str. 89.
- Przybylski J., Kozakiewicz J.: *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Chemia* 2001, z. 142, str. 157.
- Le Mens J-F., Tassin J-F.: *Colloid Polym. Sci.* 2003, **281**, 283.
- Barmar M., Kaffashi B., Barikani M.: *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 619.
- Kozakiewicz J., Przybylski J., Brzozowska M., Sylwestrak K.: Sprawozdanie z prac statutowych Instytutu Chemii Przemysłowej, Warszawa 2002.
- 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”, Barcelona, 4—6 czerwca 2002, mat. konf. t. 1, str. 51.
- Verkholantsev V.: *Europ. Coat. J.* 1999, nr 7—8, 110.
- Van Peij D., Smith D. N.: „International Conference ACT 98”, 20—23 października 1989, Katowice, mat. konf. rozdz. 6.
- Shulte H.-G., Schmitz J.: „International Conference ACT 2000”, 7—10 listopada 2000, Katowice, mat. konf. rozdz. 14.
- Quadrat O., Mikešová J., Horsky J., Šouparék J.: *C. R. Chimie* 2003, **6**, 1411.
- Pat. US* 5 936 019 (1999).
- Zhang K., Xu B., Winnik M. A., Macdonald P. M.: *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 9834.
- Tarng M.-R., Kaczmarek J. P., Lundberg D. J., Glass J. E.: „Hydrophilic Polymers Performance with Environmental Acceptance” (red. Glass J. E.), ACS Advances in Chemistry Series, No. 248 ACS, Washington, DC 1996, str. 305.
- Shramm G.: „Reologia. Podstawy i zastosowania”, OWN, Poznań 1998, str. 175.