

BOŻENA KRÓL, PIOTR KRÓL

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych

ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

e-mail: bkrol@prz.rzeszow.pl

Materiały powłokowe otrzymywane z kationomerów poliuretanowych modyfikowanych funkcjonalizowanym silseskwioxanem

Cz. II. WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE*)

Streszczenie — Powłoki polimerowe otrzymano z wodnych dyspersji kationomerów poliuretanowych modyfikowanych silseskwioxanem funkcjonalizowanym grupami OH (PHIPOSS). Kationomerom przypisano strukturę nanokompozytów kationomerowych i wykazano ich dużą termostabilność, rosnącą wraz ze zwiększaniem zawartości PHIPOSS. Celem badania powłok kationomerowych było wyjaśnienie wpływu PHIPOSS na oddziaływania występujące w fazie zbudowanej ze sztywnych segmentów uretanowo-mocznikowych, decydujące o morfologii wytworzonych powierzchni. Morfologię tę analizowano metodami mikroskopii i DSC. Określono też energię powierzchniową oraz właściwości użytkowe powłok. Przeprowadzono wstępne badania właściwości użytkowych, których wyniki wskazują na możliwość zastosowania opisanych dyspersji wodnych jako ekologicznych lakierów ochronnych na powierzchni o cechach hydrofilowych.

Słowa kluczowe: powłoki ochronne, nanokompozyt, kationomer poliuretanowy, funkcjonalizowany silseskwioxan (POSS), charakterystyka powierzchni, właściwości użytkowe.

COATING MATERIALS OBTAINED FROM POLYURETHANE CATIONOMERS MODIFIED WITH FUNCTIONALIZED SILSEQUIOXANES. Part II. PRACTICAL PROPERTIES

Summary — Studies on the physicochemical properties and applications of polymer coatings obtained from the dispersion of aqueous polyurethane cationomers modified with silsequioxanes functionalized with OH groups [(PHIPOSS) (Table 1)] have been presented. The obtained cationomers has been classified as possessing a nanocomposite structure and high, increasing with PHIPOSS content, thermostability (Fig. 1, Table 3). The coatings were studied with special emphasis on determining the influence of PHIPOSS on the interactions occurring in the rigid polyurethane-urea segments, on which the morphology of the obtained surfaces depend. The morphology was evaluated by microscopic analysis methods (Fig. 3, 4, Table 5) and DSC (Fig. 2, Table 4). The surface energy (Table 2, 6) and applicability of the coatings were also determined (Table 7). Preliminary studies indicate potential for application of the products obtained in the form of presented aqueous dispersions as environmentally friendly coatings on surfaces of hydrophilic character.

Keywords: protective coatings, nanocomposite, polyurethane cationomer, functionalized silsequioxanes (POSS), surface characteristics, applicability.

Kontynuując tematykę przedstawioną w głównym tytule niniejszego dwuczęściowego opracowania, w poniższym tekście omawiamy podstawową charakterystykę oraz wynikające z niej możliwe obszary zastosowania nanokompozytów poliuretanowych (PUR) z udziałem

pochodnych silseskwioxanu. Zagadnienie to jest obecnie bardzo aktualne i aby się o tym przekonać wystarczy sięgnąć do najnowszych doniesień literaturowych dotyczących syntezy i właściwości tego typu materiałów. Szereg przykładów podano już w poprzednim naszym artykule [1], ale w kolejnych miesiącach pojawiły się nowe interesujące informacje. Warto w tym miejscu odnotować

*) Cz. I — patrz [1].

pochodzące z ubiegłego 2009 roku prace Madhavana i Reddy'ego [2, 3] dotyczące morfologii oraz właściwości mechanicznych i termicznych nanokompozytów, których matryca poliuretanowa została zmodyfikowana nanocząstkami silseskwioksanu funkcjonalizowanego grupami OH (PHIPOSS). Jednym z zasadniczych powodów realizowania tego typu modyfikacji jest zjawisko wzmacniania w ten sposób struktury PUR, co przejawia się – obok wzrostu wytrzymałości mechanicznej – także zwiększeniem odporności termicznej i ograniczenia palności [4]; dotyczy to nawet poliuretanów termoplastycznych [5]. Istotna jest także możliwość zastosowania takich kompozytów jako chemicznie odpornych powłok antykorozyjnych używanych na stopy aluminium [6] oraz w charakterze biodegradowalnych materiałów opatrunkowych, np. na rany po oparzeniach [7]. W ten nurt tematyczny wpisuje się też prezentowana tu praca.

Warto przypomnieć, że w [1] podaliśmy szczegółowy opis metody syntezy kationomerów poliuretanowych oraz ich funkcjonalizacji za pomocą PHIPOSS i przedstawiliśmy wyniki badań strukturalnych otrzymanych produktów. Zasadniczym celem tej pierwszej części pracy było potwierdzenie wbudowania się nanocząstek PHIPOSS do łańcuchów kationomerów. W prezentowanej tu jej drugiej części omawiamy natomiast rezultaty analiz morfologii powierzchni powłok oraz właściwości powierzchniowe powłok otrzymywanych z dyspersji wodnych wytworzonych kationomerów z punktu widzenia ich ewentualnego zastosowania jako ekologicznych lakierów na powłoki ochronne, których zasadniczą cechą powinna być zdolność do hydrofobilizacji zabezpieczających materiałów polarnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań wykorzystano kationomery poliuretanowe syntetyzowane, jak już wspomniano, w opisanej w [1] w reakcji 4,4'-diizocyjanianodifenylometanu (MDI), poli(oksypropyleno) diolu (Rokopolu 7P, $M = 450$ g/mol) i *N*-metylodietanoloaminy (NMDA). NMDA zastosowano przy tym jako jeden z dwóch zasadniczych składników mieszaniny polioliowej oraz, dodatkowo, jako efektywny przedłużacz łańcucha wytworzonych prepolimerów uretanowo-izocyjanianowych. Struktury jonowe w uzyskanych liniowych PUR otrzymywano na kolejnym etapie procesu w wyniku zobojętnienia kwasem mrówkowym wbudowanych do poliuretanu III-rzędowych grup aminowych pochodzących z NMDA.

Powłoki polimerowe do badań morfologicznych wytwarzano na drodze rozproszania dyspersji wodnych tych kationomerów na apolarnej powierzchni poli(tetrafluoroetyleno) (PTFE) i odparowaniu wody z naniesionej dyspersji podczas suszenia na powietrzu w temp. ok. 20 °C w ciągu 10 dób. Powłoki lakiernicze do badań właściwości mechanicznych uzyskiwano natomiast ze

wspomnianych dyspersji zgodnie z wymaganiami norm przedmiotowych. Oznaczenia i charakterystykę ocenianych próbek zawiera tabela 1.

Tabela 1. Charakterystyka próbek syntetyzowanych kationomerów poliuretanowych modyfikowanych za pomocą PHIPOSS
Table 1. Characteristics of the synthesized polyurethane cationomers modified with PHIPOSS

Oznaczenie próbki kationomeru	Udział PHIPOSS % mas.	Zawartość suchej masy w dyspersji wodnej kationomeru	Lepkość dyspersji wodnej w skali Brookfielda
0 (niemodyfikowany)	0	21,3	1,100
1	1	19,5	0,465
2	3	21,8	2,155
3	6	21,8	1,280
4	9	20,7	0,890

Metodyka badań

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Analizę termiczną otrzymanych kationomerów PUR realizowano za pomocą kalorymetru różnicowego DSC firmy Mettler Toledo typu 822. Każdą próbkę poddawano cyklowi ogrzewania i chłodzenia w przedziale temperatury od -20 °C do 100 °C, z szybkością ogrzewania 10 deg/min. W drugim cyklu ogrzewania wyznaczano temperaturę zeszklenia T_g wyłącznie segmentów sztywnych ($T_g > 0$) oraz temperaturę początku (T_{onset}) i końca (T_{endset}) przemiany fazowej związanej z topnieniem fazy krystalicznej zbudowanej z takich segmentów a także entalpię topnienia (ΔH_f).

Badania mikroskopowe

Badania mikroskopowe miały na celu poznanie morfologii powierzchni otrzymanych powłok polimerowych i sprawdzenie równomierności rozmieszczenia nanocząstek PHIPOSS w matrycy PUR. Obserwacje te prowadzono przy użyciu skanującego laserowego mikroskopu konfokalnego model LEXT-OLS3100, wyposażonego w głowicę skanującą (odbite światło halogenowe o mocy 100 W i laser skanujący o długości fali $\lambda = 408$ nm) oraz w obiektyw pomiarowy MPLAPO umożliwiający uzyskanie powiększenia 100×. Rozdzielczość obrazu wynosiła 1024 × 768 pikseli. Urządzenie pozwalało na zarejestrowanie profili krzywych szorstkości skanowanej powierzchni (128 $\mu\text{m} \times 96 \mu\text{m}$) i dokonanie ich statystycznej oceny. W szczególności, wyznaczono maksymalną wysokość $|SR_p|_{maks.}$ wyniesienia powierzchni oraz maksymalną jej głębokość $|SR_v|_{maks.}$ i wynikającą z tych wartości maksymalną bezwzględną wysokość nierówności w analizowanym obszarze powierzchni:

$$|SR_z|_{maks.} = |SR_p|_{maks.} + |SR_v|_{maks.} \quad (1)$$

a także średnią bezwzględną wysokość $|SR_c|$ wszystkich ekstremów (wzniesień i zagłębień, m) zarejestrowanych na krzywej szorstkości we wspomnianym obszarze:

$$|SR_c| = \frac{1}{m} \cdot \sum_{i=1}^m |SR_{z_i}| \quad (2)$$

Wyznaczanie składowych swobodnej energii powierzchniowej — podstawy metody badania i sposób postępowania

Podstawą wyznaczenia parametrów fizycznych energii powierzchniowej ciała stałego (γ_S) — jakim jest przedmiot badań w prezentowanej pracy — stanowi model van Ossa—Gooda zakładający, że swobodną energię powierzchniową (SEP) ciała stałego (S) lub cieczy (L) ($\gamma_{S,L}$) można przedstawić w postaci sumy dwóch składowych [8, 9]:

$$\gamma_{S,L} = \gamma_{S,L}^{LW} + \gamma_{S,L}^{AB} \quad (3)$$

gdzie: γ_{SL}^{LW} — energia powierzchniowa związana z oddziaływaniami (dyspersyjnymi, polarnymi i indukcyjnymi) dalekiego zasięgu oraz γ_{SL}^{AB} — energia powierzchniowa związana z oddziaływaniami kwasowo-zasadowymi (tak jak to wynika z teorii Lewisa).

Równanie (3) dotyczy przy tym zarówno ciała stałego oznaczonego symbolem S, jak i cieczy zwilżającej (wzorcowej oraz badanej), której przypisano symbol L.

Oznaczając symbolem γ_S^+ składową γ_S^{AB} , która odpowiada swobodnej energii powierzchniowej kwasu Lewisa, a symbolem γ_S^- składową odpowiadającą zasadzie Lewisa można — na podstawie hipotezy Berthelota przyjmującej, że oddziaływania między cząsteczkami różnych ciał znajdującymi się na powierzchni są równe średniej geometrycznej oddziaływań między cząsteczkami każdego z tych ciał — sformułować następujące zależności [8, 10]:

— w odniesieniu do substancji (cieczy i powierzchni ciał stałych) bipolarnych, którym mogą odpowiadać omawiane tu jonometry PUR:

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+ \gamma_i^-)^{0,5} \quad (4)$$

— w odniesieniu do powierzchni ciał stałych apolarnych (np. dijdometanu, PTFE):

$$\gamma_i^{AB} = 0 \quad (5)$$

przy czym $i = S$ — ciało stałe lub $i = L$ — ciecz.

Parametry swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych (S) i oddziaływujących z nimi cieczy (L) powinny spełniać równanie van Ossa—Gooda:

$$(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{0,5} + (\gamma_S^+ \gamma_L^+)^{0,5} + (\gamma_S^- \gamma_L^-)^{0,5} = \gamma_L(1 + \cos \Theta)/2 \quad (6)$$

gdzie: Θ — wyznaczony doświadczalnie kąt zwilżania jaki tworzy kropla cieczy pomiarowej na badanej powierzchni.

Wykonując pomiary wartości Θ powierzchni otrzymanych powłok kationomerowych przy użyciu trzech pomiarowych cieczy wzorcowych (wody, dijdometanu i formamidu) o znanych parametrach $\gamma_L, \gamma_L^{LW}, \gamma_L^+, \gamma_L^-$ (tabe-

la 2) i rozwiązując następnie układ trzech równań algebraicznych typu (6) obliczono wartości γ_S^{LW} oraz γ_S^+ i γ_S^- odnoszące się do badanych powierzchni; wartości γ_S^{AB} obliczono wg równania (4), a γ_S z równania (3).

T a b e l a 2. Właściwości powierzchniowe wzorcowych cieczy pomiarowych (por. [15], dalszy tekst)

T a b l e 2. Surface energy parameters of the reference measurement fluids

Wzorcowa ciecz pomiarowa	Parametr energii powierzchniowej, mJ/m ²				
	γ_L	γ_L^{LW}	γ_S^{AB}	γ_L^-	γ_L^+
Woda	72,8	21,8	51	25,5	25,5
Formamid	58,0	39,0	19,0	2,28	39,6
Dijdometan	50,8	50,8	0	0	0

Pomiarów kątów zwilżania dokonywano wg metody zaproponowanej przez Zismana [11], czyli za pomocą gonimetru optycznego (firmy Cobrabid Optica, Warszawa) z zamontowanym aparatem cyfrowym w osi obiektywu. Krople pomiarowe o stałej objętości (ok. 10 μ l) osadzano za pomocą specjalnej mikropipety na powierzchniach badanych próbek, zamocowanych na stoliku pomiarowym gonimetru. Pomiary prowadzono w pomieszczeniu o temp. 21 ± 1 °C. Wartości Θ wyznaczano na podstawie analizy geometrycznej zdjęcia kropli, wykorzystując w tym celu oryginalny program komputerowy opracowany w firmie Cobrabid Optica do interpretacji równania Younga. Jako wartość kąta Θ dla danego podłoża poliuretanowego i danej cieczy pomiarowej przyjmowano średnią arytmetyczną z pomiarów wartości Θ_i odnoszących się do 10 kropli tej cieczy. W przypadku każdego zarejestrowanego w komputerze zdjęcia kropli analizę geometryczną jej kształtu powtarzano 10-krotnie i obliczano średnią arytmetyczną po odrzuceniu wyników skrajnych. Wyniki pomiarów kątów zwilżania oraz uzyskane na ich podstawie składowe swobodnej energii powierzchniowej (SEP) wytworzonych powłok kationomerowych przedstawiono w tabeli 5 (por. dalszy tekst).

Analiza termogravimetryczna (TGA)

W analizie termogravimetrycznej kationomerów PUR stosowano termowagę TGA/DSC1 firmy Mettler Toledo, rejestrując termogramy TG — $\Delta m/m_0 = f(T)$ oraz DTG — $dm/dT = f(T)$. Pomiary prowadzono w przedziale temperatury 30–500 °C w atmosferze azotu, ze stałą szybkością ogrzewania 20 deg/min.

Badania właściwości użytkowych otrzymanych powłok lakierniczych

Wstępne badania jakości powłok wykonywano wg odpowiednich wymienionych poniżej norm przedmiotowych stosowanych w przemyśle farb i lakierów:

– Lepkość wyjściowych dyspersji wodnych określano wg normy PN ISO 2555 przy użyciu viskozymetru Brookfielda.

– Zawartość substancji nielotnych oceniano wg normy PN-EN ISO 3251 metodą wagową w temp. 80 °C. Metoda ta polega na zważeniu naczynka zarówno suchego (m_0), jak i z próbką badaną (m_1) (z dokładnością do 1 mg), przeniesieniu naczynka z próbką do suszarki o temp. 80 °C, pozostawieniu na 60 min, ponownym zważeniu (m_2) i obliczeniu zawartości substancji nielotnych (*non volatile* – NV) wg wzoru:

$$NV = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100\% \quad (7)$$

– Twardość względną X wg normy PN-EN ISO 1522 określa się w tzw. próbie tłumienia wahadła, obliczając ją ze wzoru:

$$X = \frac{a}{b} \quad (8)$$

gdzie: a – czas zanikania wahań wahadła na badanej próbce (s), b – czas zanikania wahań wahadła opartego na szklanej płytce (s).

– Elastyczność wg normy PN-EN ISO 1519 bada się w próbach zginania na sworzniach cylindrycznych, zginając wokół takiego sworzni (średnicy 2, 3 lub 4 mm), w znormalizowanych warunkach, powłoki naniesione na metalowe płytki o odpowiedniej grubości i wizualnym stwierdzeniu czy na powłokach występują pęknięcia lub zjawiska odstawania od podłoża.

– Odporność na uderzenie wg normy PN-EN ISO 6272-2 określa się poddając znajdującą się na metalowej płytce powłokę odkształceniu spowodowanemu spadającym ciężarkiem z kulistym wgłębniakiem o średnicy 20 mm opuszczanym w znormalizowanych warunkach z wysokości 20, 30, 40 bądź 50 cm. Badanie powtarza się dodatkowo w czterech miejscach w toku łącznie 5 uderzeń. Jeżeli w co najmniej 4 miejscach badania nie wystąpiło spękanie powłoki lub nie zaobserwowano jej złuszczenia się od podłoża, powłokę ocenia się pozytywnie.

– Ścieralność wg normy PN-76/C-81516 za pomocą swobodnie spadającego materiału ściernego ocenia się na podstawie przecierania w badanej powłoce lakierniczej

eliptycznego śladu, którego większa średnica wynosi 3,6–3,7 mm; ścieranie następuje za pomocą strumienia elektrokorundu o znormalizowanym numerze ziarna. Ścieralność powłoki (Y) określa się wartością stosunku masy materiału ściernego (m , kg) do grubości powłoki (s , μm):

$$Y = \frac{m}{s} \quad (9)$$

– Połysk zwierciadlany wg normy PN-EN ISO 2813 (dotyczący powłok niemetalicznych) mierzy się wyznaczając stosunek strumieni świetlnych odbitych od próbki i od powierzchni szklanej o współczynniku załamania światła $n = 1,567$ w warunkach określonego kąta rozwarcia szczeliny obrazu źródła światła i odbiornika. Pomiary wykonuje się w odniesieniu do kątów padania 20°, 60° i 85°. Przed serią pomiarów przyrząd (połyskomierz) kalibruje się za pomocą wzorca roboczego (np. płytka ceramiczna, emulsja lub szkło mleczne).

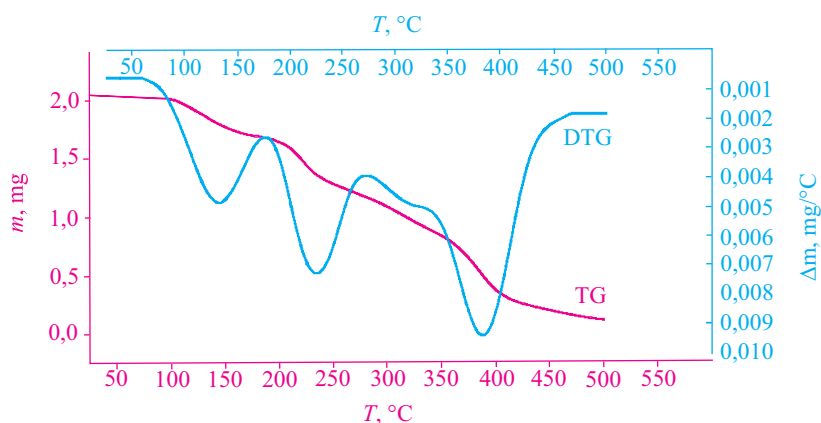
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Termostabilność nanokompozytów kationomerowych

Metoda analizy termogravimetrycznej pozwoliła na ocenę odporności cieplnej opisywanych tu nanokompozytów: kationomer poliuretanowy/PHIPOSS. Analizie wstępnej poddano próbkę wyjściowego PHIPOSS, której masa, praktycznie biorąc, nie uległa zmianie podczas ogrzewania w atmosferze azotu do temp. 250 °C, po czym, w przedziale 250–370 °C, następowała całkowita degradacja termiczna próbki do masy zerowej, przy czym maksymalną szybkość ubytku masy zanotowano w temp. 345 °C.

Degradacja termiczna kationomeru niemodyfikowanego (próbka 0) przebiegała natomiast w czterech etapach widocznych na termogramach TG i DTG (rys. 1), przy czym etap 3., któremu odpowiada $T_{3maks.} = 320$ °C, był słabo widoczny. Wartości temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy na tych etapach oraz odpowiadających im szybkości ubytku masy przedstawiono w tabeli 3.

Przebiegi termogramów TG i DTG próbek nanokompozytów kationomerowych PUR zawierających PHI-



Rys. 1. Termogramy TG i DTG niemodyfikowanego kationomeru poliuretanowego (próbka nr 0 wg tabeli 1)

Fig. 1. DTG and TG thermograms of the unmodified (Sample No 0) polyurethane cationomer [numeration as specified in Table 1]

Tabela 3. Interpretacja termogramów TG i DTG syntetyzowanych nanokompozytów kationomerowych PUR**Table 3.** Interpretation of the TG and DTG thermograms of the synthesized nanocomposite polyurethane cationomers

Nr próbki wg tabeli 1	$T_{1maks.}, ^\circ C$	$-dm_1/dT_1$ mg/deg	$T_{2maks.}, ^\circ C$	$-dm_2/dT_2$ mg/deg	$T_{3maks.}, ^\circ C$	$-dm_3/dT_3$ mg/deg	$T_{4maks.}, ^\circ C$	$-dm_4/dT_4$ mg/deg
0	130	0,005	225	0,0072	310	0,0048	385	0,009
1	135	0,002	225	0,0035	320	0,0047	385	0,003
2	135	0,004	225	0,0073	330	0,0093	390	0,006
3	135	0,002	225	0,0038	330	0,0049	390	0,003
4	130	0,002	220	0,0035	330	0,0053	390	0,003

POSS mają podobny czteroetapowy charakter, a odpowiednie wartości $T_{maks.}$ i szybkości ubytku masy również podano w tabeli 3. Podstawowy ubytek masy kompozytów następuje w przedziale temp. 150–400 °C w trzech podobnych etapach, a końcowa masa próbek w temp. 500 °C nieznacznie przekracza zero, co świadczy o obecności niewielkiej trwałej termicznie nieorganicznej pozostałości pochodzącej od PHIPOSS. Dowodem wzrostu termostabilności nanokompozytów modyfikowanych za pomocą PHIPOSS w porównaniu z kationomerem niemodyfikowanym jest podwyższenie wartości $T_{3maks.}$ z 310 °C dla niemodyfikowanego kationomeru do 330 °C w przypadku kationomerów zawierających ≥ 3 % mas. modyfikatora oraz fakt, że ze wzrostem ilości wbudowanego PHIPOSS wyraźnie zmniejsza się szybkość ubytku masy na kolejnych etapach degradacji. Zwiększanie się masy pozostałości nieorganicznej może być korzystne z punktu widzenia ograniczenia palności modyfikowanych PHIPOSS tworzyw poliuretanowych, ponieważ zwykle łączy się to z mniejszą ilością wydzielanych podczas rozkładu gazowych produktów degradacji, które gwałtownie spalając się powodują rozprzestrzenianie się ognia [12].

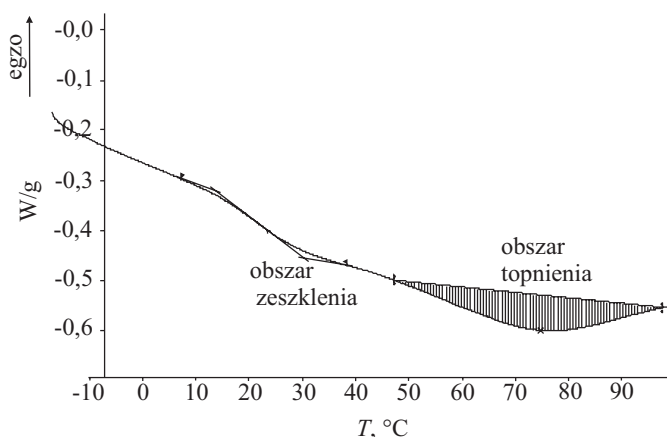
Charakterystyka otrzymanych powłok lakierniczych

Struktura fazowa i morfologia powierzchni

Interpretację termogramów DSC kationomerów PUR zawiera tabela 4, a rys. 2 przedstawia jako przykład termogram DSC próbki kationomeru (1) wg tabeli 1 zawierającej 1 % PHIPOSS.

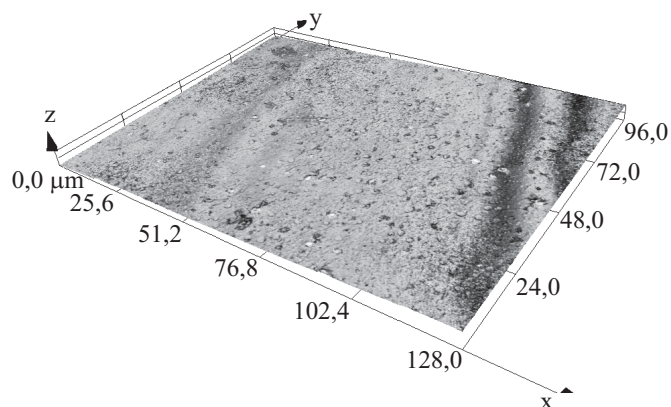
Tabela 4. Interpretacja termogramów DSC kationomerów PUR**Table 4.** Interpretation of DSC thermograms of the polyurethane cationomers

Nr próbki wg tabeli 1	$T_g, ^\circ C$	Zakres temperatury topnienia, °C		ΔH_t J/g
		T_i (początkowa)	T_f (końcowa)	
0	13,4	87,7	93,2	4,3
1	23,5	47,9	96,7	12,5
2	25,5	53,4	97,7	9,2
3	27,7	58,3	99,4	9,7
4	21,0	64,9	98,9	5,20

**Rys. 2.** Termogram DSC próbki 1 (wg tabeli 1) modyfikowanego kationomeru PUR**Fig. 2.** DSC thermogram of sample No 1 — polyurethane cationomer modified with 1 % PHIPOSS [enumeration as specified in Table 1]

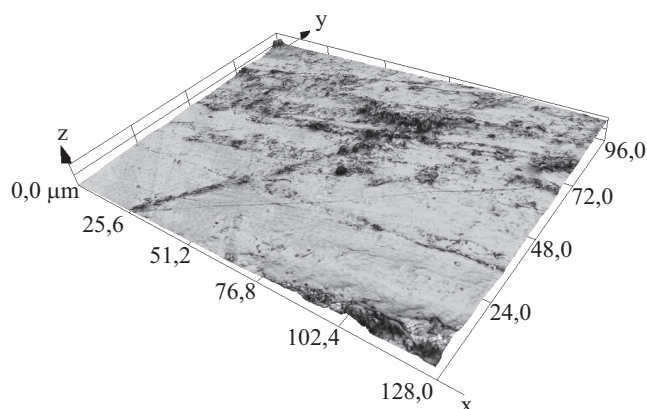
Z wyników przedstawionych w tabeli 4 można stwierdzić, że modyfikacja chemiczna reaktywnym PHIPOSS wpływa na podwyższenie temperatury zeszklenia kationomerów, charakterystycznej dla sztywnych segmentów uretanowo-mocznikowych, co należy tłumaczyć ograniczeniem swobodnych ruchów segmentów kationomerowych wskutek wbudowania dużych fragmentów bocznych pochodzących z zawierającego grupy wodorotlenowe PHIPOSS. Ponadto, w przypadku zawartości 1 % modyfikatora zaobserwowano znaczne zwiększenie entalpii topnienia odniesionej do 1 g badanej próbki, co może świadczyć o wzroście zawartości fazy krystalicznej w otrzymanej kompozycji. Dalsze jednak zwiększanie ilości modyfikatora nie musi już powodować wzrostu fazy krystalicznej, lecz może prowadzić do aglomeracji cząsteczek PHIPOSS w matrycy polimerowej, jak to zauważono wcześniej [13], a to wiąże się ze wzrostem szorstkości powierzchni otrzymywanych powłok.

Efekt ten zaobserwowaliśmy analizując morfologię powłok za pomocą wspomnianego wyżej laserowego mikroskopu konfokalnego (rys. 3 i 4). Analizy geometryczne skanowanych powierzchni powłoki kationomeru zawierającego nawet 1 % PHIPOSS (rys. 4) wykazały, że charakteryzują się one znacznie większą szorstkością niż powłoki bez modyfikatora (tabela 5) oraz tendencją



Rys. 3. Zdjęcie mikroskopowe powłoki niemodyfikowanego kationomeru PUR (próbka 0 wg tabeli 1)

Fig. 3. Confocal laser microscope image of sample No 0 – polyurethane cationomer coating obtained from the unmodified polyurethane cationomer [numeration as specified in Table 1]



Rys. 4. Zdjęcie mikroskopowe powłoki próbki 1 (wg tabeli 1) modyfikowanego kationomeru PUR

Fig. 4. Confocal laser microscope image of Sample No 1 – the coating obtained from the polyurethane cationomer with 1% PHIPOSS [numeration as specified in Table 1]

do aglomeracji cząstek PHIPOSS w matrycy polimeru w obszary o wymiarach kilku μm , podczas gdy pojedyncze cząstki PHIPOSS mają wymiary rzędu nanometrów.

Z tego powodu w odniesieniu do dobrze zdyspergowanej fazy PHIPOSS w poliuretanie można mówić o tworzeniu się wspomnianych w omówieniu literatury „nanokompozytów poliuretanowych”. W przypadku powłoki otrzymanej z niemodyfikowanego kationomeru za jej szorstkość i strukturę mikrofazową (rys. 3) odpowiedzialne są sztywne segmenty uretanowo-mocznikowe nie mieszalne z miękką fazą matrycy poliuretanowej.

T a b e l a 5. Porównanie szorstkości próbek kationomerów PUR określonej na podstawie geometrycznej analizy ich powierzchni dokonanej metodą mikroskopową*)

T a b l e 5. Comparison of the surface roughness of the polyurethane cationomer samples determined on the basis geometric analysis of their surfaces performed by microscopic methods

Nr próbki wg tabeli 1	$ SR_p _{maks.}$ μm	$ SR_v _{maks.}$ μm	$ SR_z _{maks.}$ μm	$ SR_c $ μm
0	0,585	1,112	1,697	0,290
1	4,842	1,465	6,308	0,923

*) Znaczenia symboli – por. tekst.

Swobodna energia powierzchniowa

Z tabeli 6 wynika, że SEP powłoki poliuretanowej otrzymanej z niemodyfikowanego PUR (próbka nr 0) wynosi ok. 34 mJ/m^2 , a największy udział wnoszą tu składowa γ_s^{LW} związana z oddziaływaniami dalekiego zasięgu. Jest to wartość zdecydowanie mniejsza od SEP powłoki otrzymywanej w bardzo podobny sposób z kationomeru uzyskanego także przy użyciu MDI i poli(oksypropylenoglikolu) o $M_n = 450 \text{ g/mol}$ oraz *N*-metylodietanoloaminy, ale o łańcuchu przedłużonym podczas dyspergowania wodą w obecności 1,6-heksametylenodiaminy, której wyznaczona wartość γ_s wynosiła $43,5 \text{ mJ/m}^2$, a wartość γ_s^{LW} $38,1 \text{ mJ/m}^2$ [14]. Także syntetyzowana z udziałem 1,6-heksametylenodiaminy i o analogicznym składzie chemicznym powłoka kationomerowa opisana w pracy [15] charakteryzowała się jeszcze większymi odpowiednimi wartościami, mianowicie $\gamma_s = 45,3$ i $\gamma_s^{LW} = 43 \text{ mJ/m}^2$. Zastosowanie jako związku tworzącego IV-rzędowe

T a b e l a 6. Zestawienie wyników oznaczeń kątów zwilżania i obliczonych wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej (SEP) kationomerów poliuretanowych

T a b l e 6. Comparison of the results of the measured contact angles and the calculated values of the free surface energy (SEP) components for the polyurethane cationomers

Nr próbki wg tabeli 1	Średni kąt zwilżania Θ , °			Rodzaj składowej SEP, mJ/m^2				
	ciecz pomiarowa			γ_s^{LW}	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{AB}	γ_s
	woda	formamid	dijodometan					
0	81,3	66,5	41,0	34,16	~0	11,19	0,09	34,3
1	83,3	68,2	48,4	30,76	~0	11,42	0,04	30,8
2	84,8	70,4	51,9	29,03	~0	11,01	0,07	29,1
3	86,3	71,6	53,1	28,44	~0	10,05	0,06	28,5
4	92,1	82,7	57,6	26,20	~0	6,47	0,05	26,3

kationy alkiloamoniowe 1-bromodekanu zamiast kwasu mrowkowego spowodowało zmniejszenie SEP do wartości $\gamma_S = 24 \text{ mJ/m}^2$ [14], wbudowanie natomiast do łańcucha prepolimeru *N*-butylodietanoloaminy zamiast NMDA przyczyniło się do obniżenia poziomu wartości SEP do $\gamma_S = 42,5$ i $\gamma_S^{LW} = 38,8 \text{ mJ/m}^2$ [14]. Z danych zawartych w tabeli 6 wynika, że wbudowanie PHIPOSS w ilości 9 % mas. (próbka 4) prowadzi do zauważalnego zmniejszenia SEP do wartości $\gamma_S = 26,3 \text{ mJ/m}^2$. Zatem dodatkową zaletę zaproponowanej metody modyfikacji

sji kationomerów zawiera tabela 1. Warto przy tym zwrócić uwagę na fakt, że nie podane w tabeli 7 zawartości suchej masy w przytoczonych tam porównawczych handlowych wodorozcieńczalnych lakierach poliuretanowych typów Neo Rez R-2001 i Neo Rez R-973 wynosiły, odpowiednio, 35,24 i 41,62 % mas., a ich lepkość (oznaczona w wiskozymetrze Brookfielda typu stożek-płytką z zastosowaniem szybkości 750 obr./min) – odpowiednio 0,041 i 0,031. Tak więc, mimo większej zawartości substancji stałych, na które – obok żywic PUR mogą

T a b e l a 7. Porównanie wyników badania użytkowych właściwości powłok lakierniczych

T a b l e 7. Comparison of the determined results of physical and mechanical properties of the paint coatings

Właściwość	Nr próbki kationomeru wg tabeli 1					Handlowe wyroby poliuretanowe	
	0	1	2	3	4	Neo Rez R-2001	Neo Rez R-973
Grubość (<i>d</i>), μm	18	20	23	30	22	24	32
Twardość (<i>X</i>) po upływie:							
1 doby	0,788	0,745	0,820	0,768	0,831	0,468	0,146
3 dób	0,789	0,888	0,827	0,840	0,847	0,534	0,148
5 dób	0,829	1,036	0,836	0,884	0,975	0,647	0,278
Elastyczność mierzona na sworzniach $\phi = 2, 3$ i 4 mm	brak pęknięć						
Odporność na uderzenie podczas spadku ciężarka z wysokości <i>h</i> : 20, 30, 40, 50 cm	brak pęknięć						
Ścieralność (<i>Y</i>), $\text{kg}/\mu\text{m}$	0,466	0,205	0,250	0,225	0,250	0,610	1,750
Połysk (w %) odpowiadający kątowi padania promienia światła:							
20°	169	187	166	181	181	183	146
60°	166	177	162	170	164	157	141
85°	92,5	104	106	100	103	118	117

stanowi istotne zmniejszenie SEP otrzymywanych powłok ($34,3 \rightarrow 26,3 \text{ mJ/m}^2$), co czyni je prawdopodobnie bardziej odpornymi chemicznie i biologicznie, a także może korzystnie wpływać na zmniejszenie palności, zwłaszcza że łączy się to – co opisujemy w dalszym tekście – ze zwiększeniem odporności termicznej tak modyfikowanego tworzywa PUR.

Właściwości użytkowe

Właściwym celem opisywanych tu badań nie było uzyskanie już na tym etapie pracy wyrobów przydatnych do wytwarzania wodorozcieńczalnych lakierów i otrzymywania na ich podstawie powłok ochronnych, lecz sprawdzenie ewentualnej możliwości zaproponowania takiego właśnie kierunku zastosowania takich produktów. Dlatego przedstawione w tabeli 7 porównawcze wyniki badań właściwości użytkowych powłok lakierniczych otrzymanych z wodnych dyspersji wytworzonych kationomerów PUR modyfikowanych PHIPOSS należy traktować jako dane wstępne. Ważne też z punktu widzenia ich praktycznej przydatności informacje dotyczące zawartości substancji stałych oraz lepkości dysper-

składać się także substancje pomocnicze – wartości lepkości badanych lakierów handlowych są zdecydowanie mniejsze, a większa grubość powłok z lakierów Neo-Rez może wynikać z wymaganej przez producenta krotności nanoszenia warstw.

Powłoki otrzymane z kationomerów poliuretanowych korzystnie charakteryzują się większą twardością od powłok z lakierów typu Neo-Rez. Twardość wzrasta przy tym ze zwiększaniem ilości wbudowanego funkcjonalizowanego POSS a wszystkie powłoki spełniają wymagania w zakresie elastyczności i odporności na uderzenia. Natomiast odporność na ścieranie powłok kationomerowych jest zdecydowanie gorsza i, co interesujące, wpływ zawartości modyfikatora nie jest w tym przypadku zauważalny. Wymaga to wyjaśnienia w toku dalszych badań. Obecność PHIPOSS z reguły zwiększa połysk powłok otrzymanych z kationomerów i wszystkie je można zaliczyć do powłok o wysokim połysku, podobnie jak handlowe powłoki PUR typu Neo Rez; nie mamy niestety możliwości porównania tych danych z wynikami analogicznych badań dotyczących opatentowanych wodorozcieńczalnych lakierów poliuretanowych modyfikowanych przez PHIPOSS [12].

Opisane powyżej wstępne wyniki pozwalają naszym zdaniem na ukierunkowanie dalszych prac nad właściwościami użytkowymi na potrzeby przemysłu farb i lakierów. Mamy tu na uwadze możliwość zastosowania wodorozcieńczalnych dyspersji poliuretanowych (po dodatkowej modyfikacji polegającej na uzyskaniu powłoki bardziej hydrofobowej) jako wodorozcieńczalnych ekologicznych farb do zabezpieczania tynków w charakterze środka *anty-graffiti*, podobnie jak w przypadku anionomerów poli(uretanowo-siloksanowych) [16].

PODSUMOWANIE

Wyniki badań metodą DSC oraz obserwacje dokonane za pomocą laserowego mikroskopu konfokalnego powierzchni powłok otrzymanych z kationomerów PUR modyfikowanych przez PHIPOSS pozwoliły na stwierdzenie, że materiały te mają charakter nanokompozytów, charakteryzujących się zróżnicowaną strukturą, zwłaszcza w obszarze sztywnych segmentów uretanowo-mocznikowych. Segmenty te wraz z fragmentami nieorganicznymi pochodzącymi z PHIPOSS tworzą fazę twardą odpowiedzialną za właściwości mechaniczne, m.in. za twardość, ścieralność i szorstkość powierzchni, a także za stabilność termiczną powłok ocenianą metodą TG. Poruszone w ramach prezentowanej pracy zagadnienia są istotne nie tylko z poznawczego, ale także z użytkowego punktu widzenia, ponieważ – jak wykazano na podstawie cytowanej literatury – POSS jest interesującym modyfikatorem pozwalającym na otrzymywanie nowoczesnych nanokompozytów polimerowych, ważnych w różnych dziedzinach techniki i medycyny. Jednym z kierunków zastosowania takich materiałów może być przemysł farb i lakierów, poszukujący nowych ekologicznych wyrobów poliuretanowych do zabezpieczania powierzchni

tynków, hydrofobilizacji materiałów budowlanych i do klejów.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009–2011 jako projekt badawczy nr N N507 329636.

LITERATURA

1. Król B., Król P.: *Polimery* 2010, **55**, 440.
2. Madhavan K., Reddy B. S. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **113**, 4052.
3. Madhavan K., Gnanasekaran D., Reddy B. S. R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, **114**, 3659.
4. Chattopadhyay D. K., Webster D. C.: *Prog. Polym. Sci.* 2009, **34**, 1068.
5. Bourbigot S., Turf Y., Bellayer S., Duquesne S.: *Polymer Degrad. Stability* 2009, **94**, 1230.
6. Lai Y. S., Tsai C. W., Yang H. W., Wang G. P., Wu K. H.: *Mat. Chem. & Phys.* 2009, **117**, 834.
7. Raghunath J., Gergiou G., Armitage D., Nazhat S. M., Sales K. M., Butler P. E., Seifalian A. M.: *J. Biomed. Mater.* 2008, **91A**, 834.
8. Good J. R.: „Fundamentals of Adhesion” (red. Lee L. H.), Dekker, New York 1991, str. 153.
9. Żenkiewicz M.: „Modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
10. van Oss C. J.: *Chem. Rev.* 1988, **88**, 927.
11. Zisman W. A.: *Adv. Chem.* (wyd. Am. Chem. Soc.) 1964, **43**, 1.
12. *Pat. USA* 6 362 279 (2002).
13. Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 87.
14. Król P., Król B.: *Colloid Polym. Sci.* 2009, **287**, 189.
15. Król P., Król B.: *Polimery* 2007, **52**, 427.
16. Król P., Byczyński Ł.: *Przem. Chem.* 2007, **86**, 643.

Otrzymano 7 IX 2009 r.