

HELENA KUCZYŃSKA¹⁾, EWA LANGER¹⁾, ELŻBIETA KAMIŃSKA-TARNAWSKA¹⁾, JAN ŁUKASZCZYK²⁾

Wielofunkcyjne powłoki organiczne otrzymywane z samorozwarstwiających się kompozycji polimerowych

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący wymienionych w tytule powłok wytworzonych z samorozwarstwiających się kompozycji polimerowych. Opisano koncepcję obejmującą ideę formułowania takich systemów oraz podstawy teoretyczne mechanizmu procesu samorozwarstwiania się. Oddziaływania między składnikami układów samoistnie rozwarstwiających się wyjaśnia teoria parametrów rozpuszczalności (kohezji). Przedstawiono kierunki zastosowania omawianych typów powłok, uwypuklając ich zalety użytkowe i ekonomiczne.

Słowa kluczowe: powłoki organiczne, rozdział fazowy, wieloskładnikowe systemy powłokowe, samorzutne rozwarstwiające się, parametry rozpuszczalności.

MULTIFUNCTIONAL ORGANIC COATINGS PREPARED FROM SELF-STRATIFYING POLYMER COMPOSITIONS

Summary — The article is a literature review concerning title coatings prepared from self-stratifying polymeric compositions (Fig. 1). An idea of such systems' formulation as well as theoretical basics and mechanism of self-stratification process were described (Fig. 3). The theory of solubility parameters (cohesion) explains the interactions among the components of self-stratifying systems (Fig. 2). The directions of applications of the types of coatings discussed were described and their useful and economic advantages were stressed.

Key words: organic coatings, phase separation, multifunctional coating systems, self-stratification, solubility parameter.

Obecnie stosowane ochronno-dekoracyjne systemy powłokowe składają się z co najmniej dwóch oddzielnie nakładanych warstw. Pierwszą warstwę stanowi farba gruntująca lub podkładowa, zabezpieczająca, np. przed korozją lub zwiększająca adhezję powłok do podłoża, drugą warstwę zaś — farba nawierzchniowa nadająca efekty dekoracyjne (barwę, połysk, fakturę). Konieczne jest zatem co najmniej dwukrotne malowanie powierzchni uwzględniające każdorazowo przestrzeganie warunków schnięcia i utwardzania poszczególnych warstw oraz zachowanie niezbędnych przerw pomiędzy kolejnymi operacjami.

Ochrona środowiska wymagająca zmniejszenia emisji lotnych związków organicznych, a także mechanizacja i automatyzacja procesu nakładania farb jak również konieczność oszczędzania drogich surowców stały się bodźcem do poszukiwania nowych rozwiązań w tej dziedzinie. Jednym z nich są wyroby lakierowe, które po naniesieniu na podłoże samoistnie rozwarstwiają się na kilka warstw o zróżnicowanych funkcjach.

Tradycyjne, powszechnie używane farby stanowią wieloskładnikowe kompozycje powłokowe oparte na

jednym oligomerze/polimerze bądź, częściej, na mieszaninie dwóch lub więcej składników błonotwórczych, charakteryzujących się całkowitą mieszalnością, gwarantującą utworzenie jednorodnego, stabilnego układu. Nowa koncepcja formułowania systemów powłokowych wykorzystuje natomiast termodynamiczną niekompatybilność substancji błonotwórczych a układ taki można porównać do mieszanin strukturalnie różnych polimerów stosowanych w celu osiągnięcia wyjątkowych cech mechanicznych [1]. Stopień kompatybilności polimerów determinuje końcowe właściwości systemu, a czynnikami od których zależy kompatybilność jest budowa chemiczna, ciężar cząsteczkowy i morfologia składników polimerowych oraz historia przetwarzania układu.

Weber wyróżnia trzy kategorie mieszanin polimerowych [2], mianowicie:

— Mieszalne, wykazujące jedną, zależną od składu temperaturę zeszklenia (T_g).

— Częściowo mieszalne (kompatybilne), których właściwości w sposób istotny zależą od składu; stanowią one układy dwufazowe, a wartości temperatury zeszklenia mogą odbiegać od T_g tworzących je homopolimerów.

— Niemieszalne, charakteryzujące się morfologią o rozdzielonych fazach i wartościami temperatury zeszklenia identycznymi z T_g poszczególnych składników polimerowych.

¹⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników O/Z Farb i Tworzyw, ul Chorzowska 50 A, 44-100 Gliwice, e-mail: h.kuczynska@impib.pl

²⁾ Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Chemiczny, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, ul. Ks. M. Strzody 9, 44-101 Gliwice

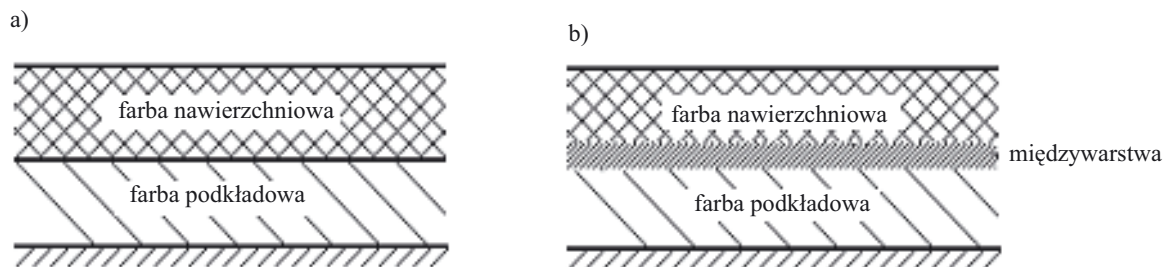
Sperling stwierdził, że w wieloskładnikowej mieszaninie polimerowej mogą istnieć trzy główne typy granic faz, tj.: symetryczna, asymetryczna i kompozytowa [3]. Symetryczna występuje między polimerami o podobnej strukturze łańcuchów, asymetryczna zaś powstaje w obecności dwóch polimerów o zmiennej strukturze; wpływ na jej istnienie wywiera ich ciężar cząsteczkowy oraz zdolność łańcuchów do tworzenia struktur splecionych. Głębokość penetracji polimerów na granicy faz wynosi tu od 1 nm do 100 nm, w zależności od wartości swobodnej energii mieszania. Właściwości takiej granicy faz mogą być bardzo różne w stosunku do każdego indywidualnego polimerowego składnika. Wreszcie, kompozytowa granica faz tworzy się między polimerową i niepolimerową fazą stałą.

Najbardziej interesującym w technologii farb przypadkiem jest kompozycja powłokowa zdolna do tworzenia warstwowo niejednorodnego pokrycia, powstającego w wyniku samoistnego rozdzielenia zawartych w kompozycji, niemieszających się wzajemnie, polimerów. Formowanie powłoki z równoczesnym jej samorozwarstwieniem (*Self-stratifying coatings*) jest uwarunkowane brakiem kompatybilności polimerów (żywic) w określonym przedziale stężeń [4]. Schemat powłok samorozwarstwiających się wyrobów lakierowych pokazano na rys. 1.

sieci polimerowych [7, 8]. Dzięki wzmocnieniu oddziaływań międzycząsteczkowych uzyskuje się znaczną poprawę właściwości mechanicznych uzyskanych powłok [9].

KONCEPCJA KOMPOZYCJI SAMOROZWARSTWIAJĄCYCH SIĘ

Koncepcja systemów lakierowych samorozwarstwiających się w procesie tworzenia się powłoki powstała w wyniku badań przeprowadzonych przez Funke w 1976 roku [10]. Okazało się, że mieszanina kopolimerów chlorku winylu i kopolimerów octanu winylu w rozpuszczalnikach organicznych o zróżnicowanej temperaturze wrzenia a także mieszaniny farb proszkowych, opartych na polimerze termoutwardzalnym (żywicy epoksydowej) oraz termoplastycznym [poli(metakrylanie metylu)] tworzą powłoki charakteryzujące się strukturą o specyficznej morfologii. Również niektóre inne mieszaniny sproszkowanych polimerów — po naniesieniu na podłoże metalowe — w trakcie reakcji sieciowania w podwyższonej temperaturze tworzyły powłoki dwuwarstwowe: żywica epoksydowa gromadziła się na podłożu metalowym zapewniając dobrą przyczepność, podczas gdy na powierzchni pozostawała warstwa poli-metakrylanu odpornego na działanie warunków atmo-



Rys. 1. Schemat powłoki z tradycyjnego systemu powłokowego (a) i z kompozycji samorozwarstwiającej się (b)
Fig. 1. Scheme of the coatings made in a traditional way (a) and prepared from a self-stratifying composition (b)

Możliwość wykorzystania w tradycyjnej technologii wyrobów lakierowych mieszanin niekompatybilnych polimerów do niedawna wywoływała wątpliwości, chociaż heterogeniczne struktury typu polimer/polimer od wielu już lat efektywnie stosuje się w tworzywach polimerowych, kauczukach, materiałach membranowych lub klejach [5,6]. Heterogeniczność struktury takich materiałów poprawia ich parametry techniczne i nadaje im specyficzne cechy. Stosowanie w technologii farb niemieszających się spoiw pozwala na otrzymywanie wyrobów lakierowych charakteryzujących się nowym zestawem właściwości. Przykładem są systemy powłokowe tworzące wzajemnie przenikające się sieci polimerowe (IPN, *Interpenetrating Polymer Network*) stanowiące jednolite układy złożone z dwóch lub większej liczby trójwymiarowych, niezwiązanych ze sobą chemicznie

sferycznych. Stwierdzono, że główną przyczyną rozwarstwiania jest różnica w powinowactwie obydwu polimerów do podłoża oraz, dodatkowo, chemiczne sieciowanie tylko jednego ze składników polimerowych. Przy czym, reakcja sieciowania nie może przebiegać zbyt szybko, gdyż uniemożliwiłaby migrację termoplastycznego polimeru.

Funke [10] wykazał, że istnieje zależność mikrostruktury i właściwości powłok otrzymanych ze wspomnianych wyżej kopolimerów winylowych, rozpuszczonych w mieszaninie rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik, od składu tej mieszaniny i szybkości schnięcia warstwy. Wzrastające w mieszaninie stężenie wyżej wrzących nierozpuszczalników sprzyjało rozdzieleniu fazowemu prowadzącemu do utworzenia dwóch równoległych warstw, z górną warstwą przezroczystą i jednolitą.

Należy zaznaczyć, że znany wcześniej, zachodzący w powłokach organicznych, niekontrolowany, samorzutny rozdział fazowy był zjawiskiem niepożądanym i skutkującym wystąpieniem defektów powierzchniowych. Jednak samoistne rozdzielanie fazowe wykorzystywano niekiedy w celach technicznych, np. wypływanie parafiny na powierzchnię lakierów poliestrowych jako ochronę przed inhibicją tlenową.

Pierwsze patenty dotyczące powłok samorozwarstwiających się odnosiły się do farb proszkowych opartych na kompozycjach epoksydowo-poliiolefinowych. Farby takie — przeznaczone do wewnętrznego malowania rur i zbiorników na wodę — tworzyły powłoki wielowarstwowe o właściwościach antykorozyjnych i jednocześnie odporne na wodę [11]. W wyniku termodynamicznego oddziaływania w stanie stopionym między poliiolefiną (np. polietylenem o małej, średniej lub dużej gęstości, polipropylenem, fluorowanym polietylenem bądź kopolimerem etylen/octan winylu) a żywicą epoksydową (o ciężarze cząsteczkowym 900—2900) zawierającą środek sieciujący (np. bezwodnik kwasu wielokarboksylowego albo dicyjanodiamid) oraz pomiędzy podłożem i tymi żywicami, w jednej operacji malowania powstaje powłoka złożona z dwóch warstw zawierających dwie różne substancje błonotwórcze.

W patencie [12] podano sposób wyznaczania wskaźników określających tendencję do rozwarstwiania się powłok proszkowych, zawierających odmienne polimery. Jako miarę niekompatybilności przyjęto tzw. parametr powinowactwa oraz różnicę napięć powierzchniowych obydwu składników określonych w takiej samej temperaturze w stanie stopionym.

Badania kinetyki procesu i czynników wpływających na rozwarstwianie binarnych kompozycji polimerowych, jak również teoretyczne przewidywanie zachowania się mieszanin spoiw podczas tworzenia się powłok, były prowadzone przez Verkholtantseva i wspólnie w ciągu ostatniego dziesięciolecia [13—18].

PODSTAWY TEORETYCZNE PROCESU SAMOROZWARSTWIANIA

Termodynamiczne oddziaływania między składnikami wywierają dominujący wpływ na właściwości mieszanin wieloskładnikowych, w tym także farb. Wyniki ostatnio prowadzonych prac, ilustrujące ścisły związek między oddziaływaniami a praktycznymi kryteriami zachowania się układów, wykorzystano w opracowaniu termodynamicznego modelu służącego, m.in. do przewidywania rozdziału faz w mieszaninach polimerów [19, 20]. Właściwości powierzchniowe i oddziaływania składników można ocenić w sposób ilościowy za pomocą parametrów rozpuszczalności stosowanych w formułowaniu systemów lakierowych [21—23].

Teorię parametrów rozpuszczalności odnoszących się do małych cząsteczkowych związków wprowadzili Small, Hildebrand i Scott [24] oraz Van Krevelen [25]

w latach 50. ubiegłego wieku. Jak wykazały późniejsze badania, zawiera ona wiele pożytecznych implikacji wykorzystywanych do opisu zjawisk powierzchniowych (charakterystyki właściwości adsorpcyjnych i zwilżalności), a zwłaszcza oddziaływania cząsteczek polimerów z rozpuszczalnikami. Na jej podstawie można bowiem określić zdolność do rozpuszczania się substancji błonotwórczych w rozmaitych środowiskach a także powinowactwo i wzajemną rozpuszczalność (mieszalność) polimerów zgodnie z zasadą „podobne rozpuszcza podobne”.

Wyznaczanie parametrów rozpuszczalności i następane wykorzystanie ich wartości było przedmiotem badań w wielu dziedzinach dotyczących związków wielocząsteczkowych [26—28]. Parametr rozpuszczalności (δ), w przypadku zjawisk powierzchniowych nazywany również parametrem energii kohezji, Hildebrand [29] zdefiniował jako pierwiastek kwadratowy gęstości energii kohezji [równanie (1)].

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}} \quad (1)$$

gdzie: V — objętość molowa (m^3/mol); E — mierzalna energia (ciepło) parowania (J)

Termodynamicznym warunkiem spontanicznego procesu rozpuszczania, w którym zmianę energii swobodnej (ΔG^m) opisuje zależność:

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T \cdot \Delta S^m \quad (2)$$

gdzie: ΔH^m — entalpia mieszania, ΔS^m — entalpia mieszania, T — temperatura

jest ujemna lub zerowa wartość energii mieszania. Zgodnie z propozycją Hildebranda i Scotta ciepło mieszania ΔH^m można wyrazić równaniem:

$$\Delta H = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot V_m \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

gdzie: φ_1, φ_2 — odpowiednio, udziały objętościowe frakcji polimeru i rozpuszczalnika, V_m — objętość mieszaniny.

Kwadrat różnicy parametrów rozpuszczalności ($\delta_1 - \delta_2$)² nazwany parametrem kompatybilności β można odnieść do dowolnej pary rozpuszczalnik–polimer lub polimer–polimer itp. znając odpowiednie wartości parametrów rozpuszczalności δ .

Hansen [21, 30, 31] przyjmuje, że całkowitą energię parowania cieczy (energię kohezji, E) określają co najmniej trzy oddzielne składowe. Obejmują one niepolarne (atomowe) siły dyspersyjne (E_D), siły trwałych dipoli (molekularne) (E_P) i siły wiązań wodorowych (molekularne) (E_H).

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (4)$$

Ostatnia składowa (E_H) w równaniu (4) jest bardziej ogólnie nazywana energią wymiany elektronu.

Całkowitą energię kohezji E można wyznaczyć na drodze odparowania cieczy, w wyniku którego następuje zniszczenie wszystkich wiązań kohezyjnych. Postępowanie takie przyjęto określać zasadą tzw. parametrów rozpuszczalności Hansena (HSP) lub trójwymiarowych parametrów rozpuszczalności (TPR) opisanych poniższym wzorem:

$$HSP = TPR = \frac{E}{V} = \frac{E_D}{V} + \frac{E_P}{V} + \frac{E_H}{V} \quad (5)$$

czyli

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (6)$$

gdzie: *cząstkowe parametry* δ_D , δ_P , δ_H *charakteryzują, odpowiednio, oddziaływania dyspersyjne, polarne i wiązań wodorowych.*

Opierając się na odpowiednich cząstkowych parametrach rozpuszczalności dwóch materiałów (1 i 2) Hansen i Skaarup [32] opracowali równanie pozwalające na scharakteryzowanie różnic energetycznych pomiędzy dwiema substancjami/materiałami (R_a), na podstawie których można ustalić prawdopodobieństwo ich wzajemnej rozpuszczalności lub jej braku:

$$R_a^2 = 4 \cdot (\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2 \quad (7)$$

Rozpuszczalność lub dobrą afiniczność (powinowactwo) gwarantuje wartość R_a mniejsza niż R_o , R_o jest zaś promieniem kuli oddziaływania obejmującej dobre rozpuszczalniki w przestrzeni Hansena. Stosunek R_a/R_o nazywany liczbą *RED* (*Relative Energy Difference*) odzwierciedla względne różnice energii. Wartość *RED* bliska zeru oznacza brak różnic energii, $RED < 1$ wskazuje na dużą afiniczność, $RED \approx 1$ określa warunki brzegowe natomiast $RED > 1$ wyraża zmniejszenia powinowactwa.

Parametry *HSP* stosuje się w badaniach rozpuszczalności i pęcznienia polimerów oraz materiałów biologicznych, właściwości barierowych polimerów, w charakteryzowaniu powierzchni (pigmentów, napelnaczy), doborze rozpuszczalników i żywic podczas formułowania systemów lakierowych oraz farb spontanicznie rozdzielających się. Formułowanie — z zastosowaniem koncepcji *HSP* — farb samorozwarstwiających się omawia Mises [33]. W systemach takich separacja spoiwa na warstwę górną i warstwę dolną (grunt) musi zachodzić, gdy wyrób lakierowy znajduje się jeszcze w stanie ciekłym, aby proces koniecznego transportu jednej z żywic/polimerów był możliwy. Rozpuszczalnik powinien rozpuszczać żywice/polimery tak, aby po zapoczątkowaniu odparowywania stawały się one wzajemnie niekompatybilne i aby następowała separacja fazowa. Spoiwa charakteryzujące się mniejszym napięciem powierzchniowym będą migrować w kierunku uboższej energetycznie granicy faz z powietrzem determinując tworzenie się górnej warstwy. Szereg innych czynników istotnych w tym procesie, takich jak ciężar cząsteczkowy polimeru, szybkość parowania rozpuszczalników itp. omówiono w dalszym tekście.

MECHANIZM PROCESU SAMOROZWARSTWIANIA SIĘ

Jak już wspomniano, koncepcja powłok spontanicznie rozwarstwiających się pozwala na formułowanie wielofunkcyjnych systemów lakierowych wykazujących lepsze właściwości mechaniczne niż powłoki nakładane oddzielnie. W przypadku omawianych przez nas technologii farb rozpuszczalnikowych, istotne znaczenie ma

dobór kompozycji powłokotwórczej opartej na mieszaninie niekompatybilnych polimerów i rozpuszczalnika (rozpuszczalników) o określonej lotności i powinowactwie do tych polimerów. Dobór składników takich systemów lakierowych powinien uwzględniać również ich właściwości techniczne w otrzymanej powłoce.

Tworzenie się powłok samorozwarstwiających się polega na powstawaniu dwóch typów struktur polimerowych, mianowicie struktury mikroheterofazowej polimer/polimer stanowiącej fazę matrycową (bazową) i struktury dwu- albo wielowarstwowej. Zazwyczaj układy samorozwarstwiające się są zbudowane z warstwy bazowej i warstwy górnej, będącej kombinacją struktury mikroheterofazowej i struktur dwu- lub wielowarstwowych [2]. Obydwie wymienione struktury charakteryzują lepsze właściwości mechaniczne niż powłoki nakładane warstwa po warstwie [13—18, 34].

Istotnym założeniem w formułowaniu omawianych systemów lakierowych jest przyjęcie, że struktury wielowarstwowe powstają z początkowo homogenicznych spoiw/roztworów mieszanin niekompatybilnych polimerów w kolejnych dwóch procesach: separacji fazowej i rozwarstwiania, połączonego z migracją składników do podłoża i na powierzchnię.

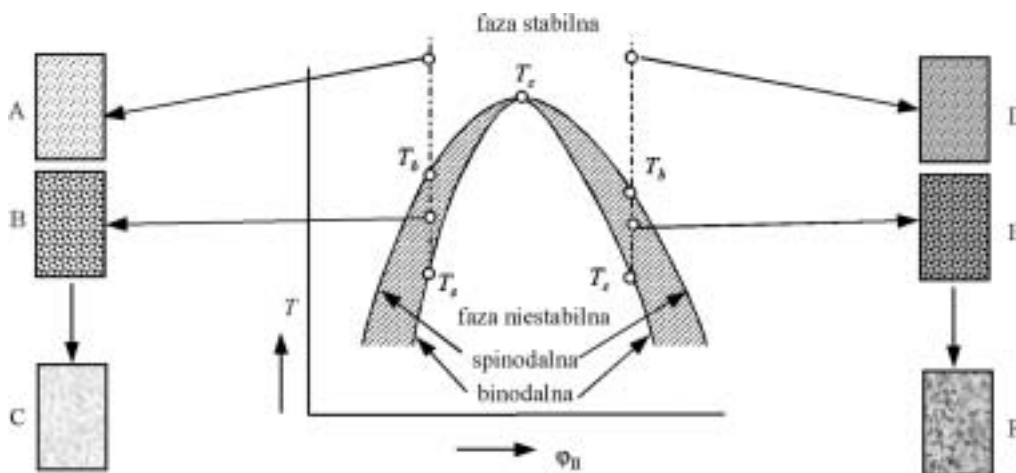
Proces separacji fazowej

Separacja fazowa zachodzi wówczas, gdy roztwór mieszaniny niekompatybilnych polimerów staje się niestabilny w wyniku zmian w składzie, spowodowanych wzrostem lub obniżeniem temperatury, odparowaniem rozpuszczalników, sieciowaniem itp. Podobnie, jak w przypadku roztworów polimerów, separację fazową wieloskładnikowego układu lakierowego zawierającego niekompatybilne żywice można śledzić analizując diagramy fazowe otrzymane na podstawie obliczeń lub danych doświadczalnych. Przykład diagramu fazowego trójskładnikowej mieszaniny dwóch polimerów i rozpuszczalnika przedstawia rys. 2 [35].

Każdy punkt diagramu fazowego wyraża skład równowagowy, a położenie punktu w stosunku do binodalnej powierzchni (lub krzywej) ilustruje stan układu: homofazowy, metastabilny (zdolny do separacji) albo dwufazowy [15].

Separację fazową określa punkt składu leżący na krzywej binodalnej oddzielającej stabilną homofazę od niestabilnego układu heterofazowego. Jeżeli proces przebiega dostatecznie powoli (w pobliżu stanu równowagi), powstają cząstki nowej fazy (zarodkowanie i wzrost) i następuje przemiana początkowo homofazowego roztworu polimerów w układ dyspersyjny. W zależności od stosunku faz i lepkości układu mogą się tworzyć dwa, wzajemnie odwracalne, typy dyspersji polimer/polimer.

W przypadku szybkich zmian w składzie (na skutek wzrostu temperatury lub działania innych czynników) do separacji fazowej dochodzi, gdy punkt składu osiągnie



Rys. 2. Schematyczny diagram fazowy roztworów polimerów o jednorodnych cząsteczkach: faza uboga w polimer (zól): A — stabilna; B — metastabilna; C — niestabilna z wydzieleniem żelu; faza bogata w polimer (żel): D — stabilna; E — metastabilna; F — niestabilna z wydzieleniem zolu [35] (T_s — temperatura przejścia fazy metastabilnej w niestabilną, T_b — temperatura przejścia fazy stabilnej w metastabilną, T_c — temperatura krytyczna, φ_{II} — udział objętościowy fazy II)

Fig. 2. Schematic phase diagram of the solutions of molecularly uniform polymers: polymer deficient phase (sol): A — stable, B — metastable, C — unstable, with gel separation; polymer rich phase (gel): D — stable, E — metastable, F — unstable, with sol separation [35]. T_s — temperature of transition of metastable phase into unstable one, T_b — temperature of transition of stable phase into metastable one, T_c — critical temperature, φ_{II} — volume part of phase II

nie położenie na krzywej spinodalnej oddzielającej meta- i niestabilne roztwory. Roztwór polimerowy podlega wtedy fazowej separacji tworząc struktury dwóch wzajemnie przenikających się sieci.

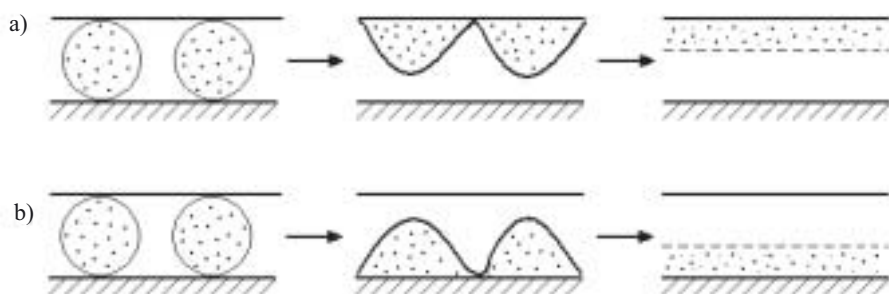
Proces rozwarstwiania

Rozwarstwianie, czyli podział wciąż ciekłego układu lakierowego na warstwę górną i dolną (grunt), różni się od separacji fazowej i można go określić jako strukturalną przemianę już istniejących rozseparowanych faz. Aby nastąpił proces rozwarstwiania muszą zostać spełnione dwa poniższe warunki:

— istnienie ciekłego heterofazowego układu polimerowego, zwłaszcza fazowo rozdzielonego roztworu mieszaniny niekompatybilnych polimerów;

— występowanie odpowiednich sił napędzających umożliwiających selektywne ukierunkowanie co najmniej jednej fazy albo do powierzchni, albo ku dołowi nałożonej warstwy.

Wyrób lakierowy nałożony na podłoże może tworzyć warstwy bądź *in situ* podczas procesu powstawania powłoki bądź też pod wpływem zmiany warunków cieplnych, dopiero wówczas, gdy powłokę ogrzewa się powyżej temperatury topnienia obydwu polimerów. Rozwarstwianie nałożonej ciekłej heterofazy powodują co najmniej dwa rodzaje sił działających z zewnątrz lub wewnątrz układu. Przykład sił zewnętrznych stanowią kontrolowane siły elektryczne, magnetyczne itp. oraz niekontrolowane grawitacyjne. Stosowanie kontrolowanych sił zewnętrznych wymaga szczególnych warunków, natomiast pod działaniem sił grawitacyjnych rozwarstwieniu ulega każda mieszanina dwóch niekompatybilnych polimerów o różnej gęstości, nałożonych na powierzchnię poziomą, znajdujących się w temperaturze wyższej od ich temperatury topnienia. Wewnętrzne siły napędzające rozwarstwianie mogą powstawać w wyniku odparowania rozpuszczalnika, selektywnego zwilżania podłoża bądź sieciowania. Procesy te powodują różnice w kontrakcji (skurczu) fazowej, w napięciu



Rys. 3. Schemat procesu samorozwarstwiania pod wpływem wewnętrznych sił napędzających powstających w wyniku: a) różnic napięcia powierzchniowego (efekt Marangoniego), b) selektywnego zwilżania podłoża

Fig. 3. Scheme of self-stratification process under the influence of internal forces generated by: a) surface tension differences (Marangoni effect), b) selective surface wetting

powierzchniowym na granicy faz lub różnice efektu pływnięcia Marangoniego (rozpływanie się składnika o niższym napięciu powierzchniowym na cieczy o wyższym napięciu powierzchniowym) (rys. 3).

Przebieg procesu spontanicznego rozwarstwiania jest regulowany przez czynniki niedynamiczne oraz kinetyczne. Do czynników niedynamicznych zaliczyć można stosunek masowy polimer/polimer, termodynamiczne powinowactwo rozpuszczalników do obydwu polimerów, obecność modyfikatorów działających jako kompatybilizatory lub dekompatybilizatory oraz obecność modyfikatorów napięcia powierzchniowego. Wśród czynników kinetycznych można wyróżnić sumaryczną lotność rozpuszczalników w układzie i różnice w lotności dwóch najważniejszych rozpuszczalników o najlepszym powinowactwie do stosowanych polimerów.

Jak już wspomniano, podstawowym kryterium [34] decydującym o kolejności tworzących się warstw są wartości napięć powierzchniowych na granicy faz:

$$\gamma_{p/WG} - \gamma_{WG/pow} - \gamma_{p/WD} + \gamma_{WD/pow} > 0 \quad (8)$$

gdzie: $\gamma_{p/WG}$ — napięcie powierzchniowe na granicy faz podłoże/warstwa górna,

$\gamma_{WG/pow}$ — napięcie powierzchniowe na granicy faz warstwa górna/powietrze,

$\gamma_{p/WD}$ — napięcie powierzchniowe na granicy faz podłoże/warstwa dolna,

$\gamma_{WD/pow}$ — napięcie powierzchniowe na granicy faz warstwa dolna/powietrze.

Proces rozwarstwiania można stymulować lub przyspieszać spowalniając reakcję utwardzania (np. zmniejszając ilość utwardzacza lub katalizatora), dodając rozpuszczalnik, (zwłaszcza o większym powinowactwie do termoplastycznego polimeru wykazującego mniejszą polarność), przedłużając czas parowania rozpuszczalników (zwiększanie grubości powłok, obniżanie temperatury, zmniejszanie intensywności konwekcji itp.), dodając promotora rozwarstwiania oraz środków zwiększających pływnięcie, zmniejszając stężenia objętościowe pigmentów i napelnaczy a także poddając powłoki przed wypalaniem umiarkowanemu ogrzewaniu.

Formułowanie systemów rozwarstwiających się samoistnie wymaga stosowania odpowiednich metod badawczych na etapie doboru składników oraz oceny stopnia rozdziału i struktury wielowarstwowego systemu powłokowego. Doboru składników dokonuje się najczęściej na podstawie obliczonych lub wyznaczonych parametrów rozpuszczalności, pomiaru napięcia powierzchniowego roztworów żywic lub energii powierzchniowej powłok zawierających tylko jedną substancję błonotwórczą. Stopień rozwarstwiania kompozycji powłokowych a także ich strukturę można natomiast ocenić za pomocą mikroskopii optycznej, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), mikroskopii laserowej (CLSM) (w przypadku przekroju poprzecznego powłok), skład zaś warstwy powierzchniowej i dolnej —

stosując spektroskopię w podczerwieni z całkowitym wewnętrznym odbiciem (ATR-FTIR) [20] lub w bliskiej podczerwieni (NIR) [22].

ZASTOSOWANIE SAMOROZWARSTWIAJĄCYCH SIĘ KOMPOZYCJI POWŁOKOWYCH

Znaczenie materiałów powłokotwórczych opartych na niekompatybilnych (lub ściślej — o ograniczonej kompatybilności) oligomerach/polimerach stale wzrasta, co wiąże się z możliwościami uzyskiwania nowych kompozycji w wyniku kombinacji już istniejących substancji błonotwórczych. Znane jest zastosowanie samorozwarstwiających się kompozycji powłokowych jako powłoki na podłoża metalowe [36]. W skład spoiwa wchodzi żywice epoksydowe stanowiące dolną warstwę powłoki i zapewniające dobrą adhezję do podłoża, odporność chemiczną oraz właściwości antykorozyjne. Warstwę górną mogą tworzyć żywice alkidowe, polimery akrylowe lub fluorowane, które w większości charakteryzują się mniejszą energią powierzchniową niż żywice epoksydowe, a zapewniają odporność na działanie czynników atmosferycznych pełniąc także funkcje dekoracyjne.

Jednym z warunków samorozwarstwiania się jest różnica napięcia powierzchniowego żywic/polimerów wchodzących w skład spoiwa, dlatego też jako składnik o małym napięciu powierzchniowym stosuje się polimery z określonym udziałem atomów fluoru [37—39]. Przykładem mogą tu być żywice poliuretanowe, w których zarówno fragmenty pochodzące z polioliu, jak i poliizocyjanianu zawierają atomy fluoru. Przypuszcza się, że polioliol, ze względu na większy ciężar cząsteczkowy ma mniejszy współczynnik dyfuzji niż fluorowany poliizocyjanian, co powoduje, że polioliol niezawierający fluoru nie jest tak efektywny.

Powłokom nawierzchniowym do zastosowań przemysłowych bardzo często stawia się specjalne wymagania. Przykładem mogą być powłoki wykorzystywane w przemyśle motoryzacyjnym [39]. Typowe powłoki do malowania samochodów składają się z kilku warstw. Oprócz warstwy gruntu, farby podkładowej oraz międzywarstwy nadającej powłoce gładkość i odpowiednie krycie, bardzo ważny jest tu również system powłok nawierzchniowych, które mogą być kombinacją jednej warstwy pigmentowanej oraz jednej lub dwóch warstw powłok niepigmentowanych zapewniających dobre właściwości powierzchniowe. Wyroby przeznaczone dla przemysłu samochodowego wytwarza się na podstawie żywic poliuretanowych oraz akrylowych, łączących efekty dekoracyjne (zwłaszcza połysk) z odpornością na zarysowanie, na substancje chemiczne oraz na działanie czynników atmosferycznych. Udowodniono, że nawet niewielki dodatek żywicy zawierającej w łańcuchu polimerowym atomy fluoru pozwala na uzyskanie nawierzchniowej powłoki samorozwarstwiającej się zapewniając dodatkowe właściwości [40—41].

Samorozwarstwiające się wyroby lakierowe używane do podłoży drewnianych, po to aby właściwie spełniały swoje zadanie, muszą dobrze wnikać w drewno, a ponadto charakteryzować się odpornością na działanie czynników zewnętrznych (np. [42]). Opracowano system składający się z żywicy alkidowej, w którą wzbogacona była warstwa przylegająca do drewna oraz z polimeru akrylowego, wzbogacającego warstwę górną. Jednakże wyniki nie były satysfakcjonujące, nie dochodziło do odpowiedniego rozwarstwienia, a ponadto wystąpiły problemy z optymalizacją lepkości układu, która pozwalałaby na właściwą aplikację, a zarazem nie powodowała ściekania wyrobu z malowanych powierzchni.

W przypadku wyrobów lakierowych stosowanych do tworzyw polimerowych dodatkowym problemem, poza przyczepnością międzywarstwową poszczególnych warstw, była przyczepność powłok do podłoża tworzywowego [43]. Do otrzymywania powłok samorozwarstwiających na takie podłoża używano żywic akrylowych, poliuretanów, żywic poliestrowych, polimerów winylowych a także fluorowych. Porównanie wyników teoretycznych oraz doświadczalnych wykazało brak korelacji pomiędzy nimi. Stwierdzono, że dominującym czynnikiem mającym wpływ na stężenie spoiwa polimerowego w poszczególnych warstwach jest jego ciężar cząsteczkowy. Niewielki wpływ wywierał również rodzaj rozpuszczalników.

PODSUMOWANIE

Heterofazowe i samorozwarstwiające się kompozycje powłokowe stwarzają możliwości nowych rozwiązań w dziedzinie technologii farb powłokowych. Tego typu kompozycje w porównaniu z klasycznymi systemami powłokowymi mają dwie podstawowe zalety. Jedną z nich są spodziewane korzyści ekonomiczne wynikające z faktu uzyskania dwóch warstw na drodze jednorazowego naniesienia, zwłaszcza w przypadku prac o dużej uciążliwości i dużych ograniczeniach czasowych, a drugą — poprawa adhezji między powstałymi warstwami, które na granicy międzyfazowej przenikają się wzajemnie w różnym stopniu.

Badania wieloskładnikowych systemów powłokotwórczych o warstwowej morfologii niewykazujących wad poprzednich układów, stanowią nowe wyzwanie stale wzbudzające zainteresowanie.

Samorozwarstwiające się kompozycje powłokotwórcze były przedmiotem prac w wiodących ośrodkach badawczych w Europie, w ramach wspólnego projektu BRITE EURAM PROJECT prowadzonego w ostatnich piętnastu latach [44]. Głównym celem projektu było opracowanie ciekłych, pigmentowanych, samorozwarstwiających się kompozycji powłokowych, rozpuszczalnikowych i wodorozcieńczalnych, wykorzystywanych na podłożach ze stali, drewna i tworzyw polimerowych. Sformułowano modele rozwarstwialnych układów, wią-

żące doświadczalne stopnie rozwarstwienia z parametrami fizycznymi składników [19]. Obecnie, badaniami heterofazowych struktur polimerowych zajmuje się wiele europejskich i światowych ośrodków badawczych [20, 45, 46].

Praca jest realizowana w ramach projektu badawczego specjalnego Nr Rosja/79/2006 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

1. Fagelman K. E., Guthrie J. T.: *Surf. Coat. Int. Coat. Trans.* 2000, **89**, 1.
2. Weber M.: *Macromol. Symp.* 2001, **163**, 235.
3. Sperling L. H.: „Multicomponent Polymer Materials”, Plenum Press, New York, 1997.
4. Verkholtantsev V.: *Eur. Coat. J.* 2000, **12**, 709.
5. Leistner A., Fabrycy E., Wagner J., Leistner J., Błędzki A.: *Polimery* 1998, **43**, 691.
6. Price L. N., Ryntz R. A., Li x H. i in.: *J. Coat. Technol* 1998, **70**, nr. 885, 151.
7. Pokropski T., Balas A.: *Polimery* 2003, **48**, 591.
8. Cassidy E. F. i in. *J. Elastomers Plast.* 1984, **16**, 84.
9. Król P., Wojturska J.: *Polimery* 2006, **51**, 365.
10. Funke W.: *J. Oil Col. Chem. Assoc.* 1976, **59**, 398.
11. *Pat. bryt.* 2 046 765A (1980).
12. *Pat. bryt.* 1570 540 (1977).
13. Verkholtantsev V. V.: *Prog. Org. Coat.* 1985, **13**, 71.
14. Verkholtantsev V. V.: *Prog. Org. Coat.* 1990, **18**, 43.
15. Verkholtantsev V. V.: *Prog. Org. Coat.* 1995, **26**, 31.
16. Verkholtantsev V. V., Flavian M.: *Prog. Org. Coat.* 1996, **29**, 239.
17. Verkholtantsev V. V.: *Pig. Resin Technol* 2003, **32**, nr 5, 300.
18. Verkholtantsev V. V.: *Eur. Coat. J.* 2003, **9**, 18.
19. Carr C., Wallström E.: *Prog. Org. Coat.* 1996, **28**, 161.
20. Okamoto Y. w ramach: „XXVIII FATIPEC CONGRESS 2006”, Budapeszt.
21. Hansen C. M.: „Hansen Solubility Parameters”, CRC Press LLC, 2000.
22. Mezzenga R., Boogh L., Manson J. -A. E.: *J. Polym. Sci, Polym. Phys.* 2000, **38**, 1883.
23. Wiśniewski R., Śmieszek E., Kamińska E.: *Prog. Org. Coat.* 1995, **26**, 265.
24. Small P.S.: *J. Appl. Chem.* 1953, **3**, 719.
25. Van Krevelen D. W.: „Properties of Polymers”, Amsterdam, 1997.
26. Rzymiski W. M., Srogosz A.: *Polimery* 2000, **45**, 41.
27. Zieliński J.: *Polimery* 1998, **43**, 87.
28. Pigłowski J.: *Polimery* 1997, **42**, 29.
29. Hildebrand J. H. i. Scott R. L.: „Solubility of Non-electrolytes”, New York, 1950.
30. Hansen C. M.: *J. Paint Technol* 1967, **39**, 104.
31. Hansen C. M.: *Prog. Org. Coat.* 2004, **51**, 77.
32. Hansen C. M., Skaarup K.: *J. Paint Technol* 1967, **39**, 511.
33. Misev T. A.: *J. Coat. Technol* 1991, **63**, nr. 795, 23.

34. Verkholtantsev V.: *Eur. Coat. J.* 2000, **12**,709.
35. Horst R., Wolf B.A.: „*Thermodynamics of Polymers Solutions*” http://ipcwo36.chemie.uni-mainz.de/Internet/Students/thermodynamics_of_polymer_solutions.pdf (inf. z dnia 07.11.2007 r.).
36. Benjamin S., Carr C., Walbridge D. J.: *Prog. Org. Coat.* 1996, **28**, 197.
37. Carr C., Benjamin S., Walbridge D. J.: *Eurp. Coat. J.* 1995, **4**, 262.
38. Ming W., Melis F., van de Drapel R. D., van Ravenstein L. i współprac.: *Prog. Org. Coat.* 2003, **48**, 316.
39. Graham W.: *Eur. Coat. J.* 1997, **5**, 404.
40. Van de Grapel R. D., Ming W., Gildenpfennig A. i współprac.: *Prog. Org. Coat.* 2002, **45**, 273.
41. Rixens B., Severac R., Boutevin B., Lacroix-Desmazes P.: *Polymer* 2005, **46**, 3579.
42. www.irishscientist.ie/2001 (inf. z dnia 05.11.2007 r.).
43. Toussaint A.: *Prog. Org. Coat.* 1996,**28**, 183.
44. Walbridge D. J.: *Prog. Org. Coat.* 1996, **28**, 155.
45. Abbasian A., Ghaffarian S., Mohammadi N.: *Iran. Polym. J.* 2004, **13**, 61.
46. Kuczyńska H., Kubista E.: *Ochrona przed korozją* 2007, **4**, 194.

Otrzymano 3.XII.2007 r.