

JERZY CHRUSCIEL¹⁾, TOMASZ GRACZYK²⁾

Otrzymywanie i właściwości elastomerowych silikonowych warstw antyadhezyjnych na papierze i pergaminie

Streszczenie — Metodami hydrolitycznej polikondensacji i równoważenia katalitycznego otrzymano poli(dimetylo-*co*-metylowinylo)siloksany (PMVS) $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeViSiO})_n\text{SiMe}_3$ i poli(dimetylo-*co*-metylowodoro)siloksany (PMHS) $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiO})_k(\text{MeHSiO})_l\text{SiMe}_3$ różniące się ciężarem cząsteczkowym, a więc i wartościami m oraz n , a także k oraz l . W wyniku usieciowania PMVS za pomocą PMHS pod wpływem handlowych katalizatorów platynowych otrzymywano cienkie warstwy elastomerów silikonowych na papierze i pergaminie. W analogiczny sposób uzyskano porównawcze powłoki z wykorzystaniem handlowych polimerów silikonowych i katalizatorów produkowanych przez 3 przodujące w tej dziedzinie firmy. Charakterystyka cech użytkowych badanych powłok obejmowała pomiary gramatury, ścieralności, migracji ich składników w temperaturze pokojowej i w temp. 70 °C oraz oporu oddzielania taśmy samoprzylepnej (świadczącego o właściwościach antyadhezyjnych). Powłoki z elastomerów silikonowych z syntez własnych nie ustępowały w tych badaniach warstwom otrzymanym z produktów handlowych.

Słowa kluczowe: silikonowe powłoki antyadhezyjne, właściwości użytkowe, elastomery silikonowe, poli(dimetylo-*co*-metylowinylo)siloksany, poli(dimetylo-*co*-metylowodoro)siloksany.

PREPARATION AND PROPERTIES OF ELASTOMERIC SILICONE ANTI-ADHESION LAYERS ON A PAPER OR PARCHMENT

Summary — Hydrolytic polycondensation and catalytic equilibration methods were used for preparation of poly(dimethyl-*co*-methylvinyl)siloxanes (PMVS) $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{MeViSiO})_n\text{SiMe}_3$ and poly(dimethyl-*co*-methylhydro)siloxanes (PMHS) $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiO})_k(\text{MeHSiO})_l\text{SiMe}_3$ differing in molecular weights so also in m and n values as well as k and l (Table 1—3). As a result of crosslinking of PMVS with PMHS, with use of commercial platonic catalysts (Table 4), thin layers of silicone elastomers on a paper or parchment were obtained. In the same way the comparative coatings of commercial silicones were prepared with use of catalysts produced by three leader companies (Table 5). The following properties of the coatings were investigated: basis weight, abrasion, migration of the components at room temperature and at temp. 70 °C and release force (showing the release properties) (Table 6 and 7). The coatings made of silicone elastomers prepared in our syntheses showed similar properties to the layers made of commercial products.

Key words: silicone release coatings, functional properties, silicone elastomers, poly(dimethyl-*co*-methylvinyl)siloxanes, poly(dimethyl-*co*-methylhydro)siloxanes.

HYDROFOBOWOŚĆ I PRZYCZEPNOŚĆ POWŁOK SILIKONOWYCH — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Elastomerów krzemoorganicznych wulkanizujących w temperaturze pokojowej (typu RTV — *room temperature vulcanizing*) [1] często używa się w procesie wytwarzania cienkich powłok o właściwościach antyadhezyjnych (tzw. *silicone release coatings*). Tego rodzaju produkty stosuje się przede wszystkim do wytwarzania etykiet, taśm i klejów samoprzylepnych, kompozycji typu anti-

graffiti, worków na lepiki, papierów i pergaminów do wypieków, tektury na opakowania, a także jako dodatek ułatwiający przetwórstwo (*mold release agents*) w produkcji opon samochodowych [2—9]. Ważnym produktem o właściwościach antyadhezyjnych jest silikonowany papier, który znalazł zastosowanie m.in. do otrzymywania płytek i skaju z PVC, jako składnik laminatów dekoracyjnych z różnych żywic syntetycznych oraz jako pokrycie taśm nośnych w technologii pianek poliuretanowych. Cienkie warstwy tworzone z elastomerów silikonowych charakteryzują się małą energią powierzchniową i — dzięki znacznej różnicy parametrów rozpuszczalności — słabą mieszalnością z polimerami organicznymi [10—16].

Bardzo ważną grupę polimerów silikonowych stanowią polidimetylosiloksany (PDMS). Odznaczają się one wyjątkowo dużą hydrofobowością i łatwo zwilżają po-

¹⁾ Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź, e-mail: jchrusci@p.lodz.pl

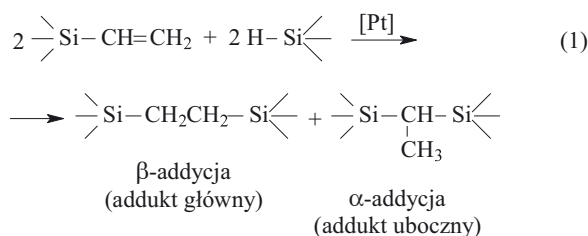
²⁾ Instytut Celulozowo-Papierniczy, ul. M. Skłodowskiej-Curie 19/27, 90-570 Łódź; aktualny adres: Océ USA, 385 Long Hill Road, Guilford, CT 06437, USA.

wlekaną powierzchnię zarówno dzięki orientacji układających się warstwowo grup metylowych, jak i małowemu napięciu powierzchniowemu [17]. O hydrofobowych właściwościach cienkich warstw PDMS decydują obecne w nich grupy metylowe, natomiast właściwości antyadhezyjnych nabierają one po usieciowaniu. Krytyczne napięcie powierzchniowe silikonów (24 mN/m) jest większe od ich własnego napięcia powierzchniowego (20,4 mN/m), co powoduje, że są one samozwilżalne; sprzyja to tworzeniu błon i dobremu pokrywaniu powierzchni [5, 18, 19]. Liczne badania energii powierzchniowej silikonowych środków powłokowych dowiodły, że siła potrzebna do oderwania taśm samoprzylepnych od takich silikonowych warstw zależy od wartości krytycznego napięcia powierzchniowego oraz od modułu elastyczności usieciowanych polimerów. Pierwszy z tych czynników wywiera istotny wpływ w warunkach małej prędkości odrywania (0,3 m/min), drugi zaś — w warunkach dużej prędkości odrywania (200 m/min) [2].

OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH ANTYADHEZYJNYCH WARSTW Z ELASTOMERÓW SILIKONOWYCH

Techniczne zastosowanie omawianych tu typów elastomerów silikonowych stanowią przede wszystkim dwie dziedziny: środki antyadhezyjne oraz kleje przyklepcowe (*pressure sensitive adhesion*). Dzieli się one na a) środki wulkanizujące na gorąco i b) środki wulkanizujące pod wpływem promieniowania UV lub działania wiązki elektronów [2]. Są to zazwyczaj ciekłe układy dwuskładnikowe.

Polimerem podstawowym w grupie a) stanowiącej przedmiot dalszej części niniejszego artykułu są kopolimery dimetylosiloksanowo-metylowinylosiloksanowe (PMVS) a czynnikami sieciującymi — poli(dimetylo-*co*-metylowodoro)siloksany (PMHS). Sieciowanie (wulkanizacja) przebiega w wyniku reakcji poliaddycji grup Si-H pochodzących z PMHS do grup winylowych PMHS:



Jako katalizatory tej polireakcji stosuje się najczęściej katalizatory platynowe [2, 20], np. katalizator Karstedta [21] oraz inne związki metali przejściowych (np. rodu).

Cienkie, jednostronne powłoki o właściwościach antyadhezyjnych znacznie łatwiej otrzymuje się

z omawianych kauczuków silikonowych występujących w postaci dyspersji lub roztworów niż wówczas, gdy mają one dużą lepkość (stan czysty). Ten drugi wariant z punktu widzenia wytwarzania powłok charakteryzuje się jednak licznymi zaletami, mianowicie:

- bardzo dobrymi właściwościami antyadhezyjnymi,
- długim czasem aktywności mieszanin przed użyciem,
- dużą szybkością procesu utwardzania,
- małą zależnością oporu oddzielania od prędkości oddzielania,
- łatwością oczyszczania przyrządów do nanoszenia,
- brakiem konieczności regeneracji rozpuszczalników i stosowania specjalnych zabezpieczeń przeciwwybuchowych,
- małym zużyciem energii w procesie sieciowania.

Silikonowe warstwy antyadhezyjne można również nanosić w postaci wodnych emulsji elastomerów [22, 23] i/lub żywic silikonowych [22, 24]. Względy ekonomiczne i ekologiczne oraz przepisy bhp powodują, że zastępuje się roztwory i dyspersje silikonów w rozpuszczalnikach organicznych czystymi cieczami bądź układami wodnymi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Silany

Do syntezy PMVS i PMHS stosowano następujące silany: dimetylodichlorosilan (Me₂SiCl₂, DDS), metylowinylodichlorosilan (MeViSiCl₂, MVCS), trimetylochlorosilan (Me₃SiCl, TMCS), metylowodorodichlorosilan (MeHSiCl₂, MHCS) — firma Aldrich.

Handlowe PMVS

W celach porównawczych w badaniach zastosowaliśmy też następujące PMVS: Q2-7044 Paper-Coating (firmy Dow Corning), Si-Dehasiv VP 1570 (firmy Wacker Chemie) i Rhodorsil Resine 11304 (firmy Rhône-Poulenc Chimie Fine).

Handlowe PMHS

Dla porównania stosowano również handlowe PMHS jako czynniki sieciujące: Vernetzer VP 1561 (firmy Wacker Chemie) i Durcisseur 11035 (firmy Rhône-Poulenc Chimie Fine).

Katalizatory

Stosowano handlowe katalizatory platynowe: Q2-7045 Catalyst (firmy Dow Corning), Katalysator VP 1556 (firmy Wacker Chemie), Catalyseur 11041 (firmy Rhône-Poulenc Chimie Fine), stanowiące kompleksy platyny z polimetylowinylosiloksanami.

Papier i pergamin

Powlemano papier żółty (prod. firma UPM-Kymmene, Finlandia) o gramaturze 77,61 g/m² i grubości 0,0725 mm oraz pergamin (prod. jw.) o gramaturze 46–47 g/m² i grubości 0,035 mm.

Synteza PMVS

PMVS syntetyzowaliśmy metodą hydrolytycznej polikondensacji mieszanin chlorosilanów: Me₂SiCl₂, MeViSiCl₂ i Me₃SiCl. Ilości substancji wyjściowych i czasy wkrapiania wody przedstawia tabela 1.

T a b e l a 1. Ilości substancji wyjściowych i czasy wkrapiania wody w syntezie PMVS

T a b l e 1. Initial substrates amounts and times of water dropping in, in PMVS synthesis

Substancja wyjściowa		Nr hydrolyzatu					
		Ia ^{*)}	II	III	IV	V	VI
		Ilości substancji wyjściowych					
TMCS	mol	0,030	0,0197	0,0126	0,026	0,026	0,0197
	cm ³	3,8	2,5	1,6	3,3	3,3	2,5
DDS	mol	2,94	2,94	2,94	3,93	3,93	3,93
	cm ³	357	357	357	476	476	476
MVCS	mol	0,060	0,040	0,032	0,067	0,086	0,104
	cm ³	7,8	5,2	4,2	8,7	11,2	13,5
Woda	mol	24,6	24,4	24,3	32,6	32,7	33,0
	cm ³	443	439	437	587	589	593
Heksan	cm ³	155	153	152	205	100	200
Czas wkrapiania wody	min	175	65	50	65	75	70

^{*)} Syntezę hydrolyzatu Ia powtórzono w większej skali (Ib) — por. część doświadczalna.

Do chłodzonej lodem z solą czterosztyjnej kolby zawierającej mieszaninę chlorosilanów wkrapiano, ciągle mieszając, wodę destylowaną z taką szybkością, aby temperatura utrzymywała się w przedziale 0–10 °C. Po zakończeniu wkrapiania do mieszaniny reakcyjnej dodawano heksan (50 cm³ na 1 mol chlorosilanów) i zawartość kolby mieszano jeszcze w ciągu 0,5 h. Oddzielano utworzony kwas solny, a roztwór produktu w heksanie przemywano wodą destylowaną (porcjami do uzyskania odczynu obojętnego), a następnie odwadniano nad bezwodnym CaCl₂. Tak uzyskane roztwory hydrolyzatów PMVS sączono przez lejek Schotta G-2, a oddzielony osad chlorku wapnia przemywano małymi porcjami heksanu. Z przesączu oddestylowywano rozpuszczalnik, a pozostałości stanowiące hydrolyzaty PMVS równoważono (w celu uśrednienia wartości ciężaru cząsteczkowego i zmniejszenia zawartości cyklosiloksanów) w ciągu kilku godzin w obecności KOH (katalizator) i sulfotlenku dimetylowego (DMSO, aktywator) w temp. 115–120 °C.

W syntezie nr VI próbki do badań pobierano w trakcie przebiegu reakcji i wyznaczano ich graniczne liczby lepkościowe (*GLL*). Stwierdzono, że po upływie 5 h zanika wpływ czasu reakcji na wartość *GLL*.

Katalizator (KOH) zobojętniano wytrząsając produkty (rozcieńczone heksanem lub eterem dietylowym) z 0,1 M roztworem kwasu solnego, użytym z 10-proc. nadmiarem. Roztwór kopolisiloksanów przemywano wodą destylowaną do odczynu obojętnego, po czym dodawano 50 cm³ benzenu i azeotropowo oddestylowywano rozpuszczalniki wraz z wodą. Syntezę PMVS powtórzono w większej skali (próbka Ib) uzyskując kopolimer o lepkości 650 cP.

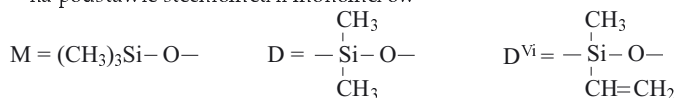
Resztkowe produkty lotne usuwano przez wygrzewanie PMVS w temp. 150 °C pod ciśnieniem p = 2 mm Hg (266,5 Pa), uzyskując odpowiednie kopolimery z wydajnością 43–47 %. Warunki procesu równoważenia

T a b e l a 2. Warunki równoważenia hydrolyzatu oraz charakterystyka utworzonych kopolimerów PMVS [Me₃SiO(Me₂SiO)_m(MeViSiO)_nSiMe₃]

T a b l e 2. Conditions of equilibration of hydrolysis product and characteristics of prepared PMVS copolymers

Warunki równoważenia hydrolyzatu oraz charakterystyka utworzonych kopolimerów	Nr hydrolyzatu wg tabeli 1					
	Ia	II	III	IV	V	VI
Lepkość hydrolyzatu, cP	11,9	16,6	12,3	11,4	10,6	10,5
Ilość hydrolyzatu, g	209,5	201,3	221,2	251,8	267,3	275,8
Ilość 5-proc. roztworu KOH, cm ³	0,45	0,45	0,55	0,62	0,66	0,68
Ilość użytego DMSO, cm ³	1,02	1,02	1,12	1,27	1,23	1,25
Lepkość kopolimeru, cP	476*	1724	5263	1219	1124	909
Czas reakcji, h	5	5	5	5	5	13,5
Temperatura równoważenia katalitycznego, °C	120	120	120	120	120	115
Wydajność kopolimeru, %	42,7	77,2	66,5	70,1	65,7	58,2
Założony średni skład kopolimeru ^{*)}	M ₂ D ₂₀₀ D ^{Vi} ₄	M ₂ D ₃₀₀ D ^{Vi} ₄	M ₂ D ₄₀₀ D ^{Vi} ₄	M ₂ D ₃₀₀ D ^{Vi} ₅	M ₂ D ₃₀₀ D ^{Vi} ₆	M ₂ D ₄₀₀ D ^{Vi} ₁₀
M _n (obl.)	15 327	22 737	30 447	22 823	22 909	30 663
Ozn. zawartość grup CH ₂ =CH w kopolimerze, mol/100 g	0,0278	0,0397	0,0239	0,0437	0,0391	0,0619

^{*)} na podstawie stechiometrii monomerów



hydrolizatów oraz charakterystykę utworzonych kopolimerów PMVS przedstawia tabela 2.

Porównawczo otrzymywaliśmy warstwy silikonowe z zastosowaniem wymienionych już uprzednio handlowych PMVS.

Synteza PMHS

Hydrolizaty PMHS otrzymywaliśmy metodą hydrolytycznej polikondensacji mieszanin chlorosilanów (Me_2SiCl_2 , MeHSiCl_2 i Me_3SiCl) w heksanie, analogicznie jak PMVS (czas = 1–2,5 h, temp. $<0^\circ\text{C}$). Przegrupowanie katalityczne hydrolizatów PMHS przeprowadzaliśmy z kwasem siarkowym, w temperaturze pokojowej, w ciągu 5–7 h. Po oddestylowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem liniowych i cyklicznych produktów lotnych otrzymaliśmy PMHS z wydajnością 59–84 % (próbki VII–XII, tabela 3). W obecności 50-proc. H_2SO_4 otrzymaliśmy PMHS VII, VIII i IX z zawartością grup Si-H zbliżoną do wartości obliczonej (z założonego stosunku stechiometrycznego monomerów), natomiast PMHS X, XI i XII otrzymane pod wpływem 96-proc. H_2SO_4 zawierały znacznie mniej grup Si-H niżby to wynikało z obliczeń. Przyczyną tego jest prawdopodobnie częściowe rozgałęzienie łańcuchów polisiloksanowych w wyniku hydrolizy lub utleniania części wiązań Si-H pod wpływem H_2SO_4 .

W próbach porównawczych stosowaliśmy też wymienione już uprzednio handlowe czynniki sieciujące.

Otrzymywanie cienkich warstw elastomerów silikonowych

Ciecze silikonowe (PMVS z dodatkiem czynnika sieciującego PMHS i odpowiedniego katalizatora) staran-

Tabela 4. Składy mieszanin powlekających złożonych z pochodzących z syntez własnych kopolimerów oraz z handlowych katalizatorów

Table 4. Compositions of coating mixtures made of synthesized copolymers and commercial catalysts

Oznaczenie składu	Składniki	Udział masowy cz. mas.
a	PMVS II	100
	PMHS VII	11,3
	„Katalysator VP 1556”	0,13
b	PMVS IV	100
	PMHS VII	12,5
	„Katalysator VP 1556”	0,15
c	PMVS VI	100
	PMHS VII	17,7
	„Katalysator VP 1556”	0,18
d	PMVS Ia	100
	PMHS VII	11,1
	„Katalysator VP 1556”	0,20
e	PMVS V	100
	PMHS VII	12,5
	„Katalysator VP 1556”	0,15
f	PMVS Ib	100
	PMHS VII	16
	„Catalyseur 11041”	5
g	PMVS Ib	100
	PMHS VII	19,4
	„Catalyseur 11041”	5
h	PMVS Ib	100
	PMHS VII	22
	„Catalyseur 11041”	5

nie mieszano i nanoszono na papier lub pergamin metodą rotograviurą, w sposób opisany w normie bran-

Tabela 3. Warunki równoważenia hydrolizatu PMHS wobec H_2SO_4 oraz charakterystyka utworzonych kopolimerów $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiO})_k(\text{MeHSiO})_l\text{SiMe}_3$

Table 3. Conditions of equilibration of hydrolysis product PMHS in the presence of H_2SO_4 and characteristics of prepared copolymers $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiO})_k(\text{MeHSiO})_l\text{SiMe}_3$

Warunki równoważenia oraz charakterystyka utworzonych kopolimerów	Numer próbki hydrolizatu					
	k:l = 3:1			k:l = 4:1		
	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Ilości hydrolizatu, g	285,9	284,5	260,0	266,9	312,5	270,5
Lepkość hydrolizatu, cP	14	38	25	27	45	116
Ilości H_2SO_4 , cm^3	15,5	15,5	14,1	14,5	17,0	14,7
Stężenie H_2SO_4 , % mas.	50	50	50	96	96	96
Czas reakcji, h	5	6	7	5	5	6
Założony średni skład kopolimeru	$\text{M}_2\text{D}_{30}\text{D}^{\text{H}}_{10}$	$\text{M}_2\text{D}_{75}\text{D}^{\text{H}}_{25}$	$\text{M}_2\text{D}_{150}\text{D}^{\text{H}}_{50}$	$\text{M}_2\text{D}_{40}\text{D}^{\text{H}}_{10}$	$\text{M}_2\text{D}_{100}\text{D}^{\text{H}}_{25}$	$\text{M}_2\text{D}_{200}\text{D}^{\text{H}}_{50}$
Ilości kopolimeru, g	169,6	167,2	185,2	224,8	212,1	185,2
Ilości produktów lotnych, g	99,9	96,2	21,9	31,3	56,8	21,8
Wyd. kopolimeru, %	59,3	58,7	71,2	84,0	67,8	68,4
Lepkość kopolimeru, cP	49	123	93	142	478	341
Zawartość grup Si-H w polimerze, mol/100 g	(0,3346) [*]	(0,3459) [*]	(0,3498) [*]	(0,2681) [*]	(0,2753) [*]	(0,2778) [*]
	0,3513 ^{**}	0,3261 ^{**}	0,3447 ^{**}	0,2161 ^{**}	0,2185 ^{**}	0,2178 ^{**}
Zawartość grup Si-H w produktach lotnych, mol/100 g ^{**}	0,1338	0,1309	0,1345	0,1407	0,1819	0,1776

^{*}) — obliczona, ^{**}) — oznaczona.

zowej BN-76/7469-11. Powłoki silikonowe sieciowano w temp. 150 °C w ciągu 30 s. Składy silikonowych mieszanin powlekających przedstawiają tabele 4 i 5.

T a b e l a 5. Skład handlowych silikonowych mieszanin powlekających

T a b l e 5. Compositions of commercial silicone coating mixtures

Lp.	Firma	Składniki	Udział masowy cz. mas.
1.	Dow Corning	„Q2-7044 Paper Coating” „Q2-7045 Catalyst”	100 10
2.	Wacker Chemie	„Si-Dehasiv VP 1570” „Vernetzer VP 1561” „Katalysator VP 1556”	100 3,0 0,4
3.	Rhône-Poulenc Chimie Fine	„Rhodorsil Resine 11304” „Durcisseur 11035” „Catalyseur 11041”	100 7,5 5,0

Charakterystyka produktów

PMVS i PMHS

— Graniczną liczbę lepkościową oznaczano metodą rozcieńczeniową w wiskozymetrze Ubbelohde'a; rozpuszczalnik — toluen, temp. 25 °C.

— Lepkość dynamiczną polisiloksanów mierzono w temp. 25 °C lepkościomierzem „Rheotest RV” (firmy VEB Prüfgeräte-Werk Medingen, Drezno).

— Zawartość grup winylowych określano metodą jodometryczną.

— Grupy Si-H oznaczano zmodyfikowaną metodą grawimetryczną Fritza [25].

Kompozycje powlekające i powłoki

— **Ciągłość powłok silikonowych** na papierze i pergaminie sprawdzano za pomocą alkoholowo-wodnego roztworu „Rhodaminy B” (producent firma Aldrich) przygotowanego przez rozpuszczenie jej (1 g) w 96-proc. alkoholu etylowym (100 g). Roztworem tym zwilżano powierzchnię badanego silikonowanego papieru bądź pergaminu stosując jak najmniejszy docisk. W odniesieniu do wszystkich próbek stwierdzono ciągłość powłok — nie zaobserwowano migracji barwnika do powleczonego podłoża (brak zabarwienia tego podłoża).

— W celu oceny **właściwości antyadhezyjnych** zmierzono opór oddzielania standardowej taśmy samoprzylepnej długości 150 mm i szerokości 15 mm od warstw silikonowych na papierze i pergaminie oraz migrację ewentualnej nieusieciowanej pozostałości powlekającej kompozycji silikonowej (w temperaturze pokojowej i w temp. 70 °C) wg normy PN-EN 1939:2004 — w obydwu przypadkach.

— **Ścieralność** określano na podstawie wizualnej oceny wpływu działania metalowej łopatkii laboratoryjnej na wygląd powierzchni.

T a b e l a 6. Właściwości kompozycji powlekających (handlowych i własnych) oraz powleczonych papierów; nanoszenie kompozycji za pomocą powlekarzki ręcznej

T a b l e 6. Properties of coating compositions (commercial and own ones) and of papers coated; coating by hand spreading machine

Właściwość	Kompozycje handlowe firm:						Kompozycje własne (symbole kompozycji wg tabeli 4)					
	Dow Corning	Wacker Chemie	Rhône-Poulenc	a	b	c	d	e	g	h		
Lepkość kompozycji, cP	300	550	400	1724	1219	909	476	1124	—	—		
Gramatura naniesionej warstwy silikonowej, g/m ²	9,71	6,48	5,28	13,0	8,5	7,2	4,7	7,8	6,2	3,7		
Opór oddzielania taśmy samoprzylepnej · 10 ⁴ (temperatura pokojowa, brak obciążenia), N/m ²	9,8—17,6	3,6	2,5—4,9	1,2—3,0	2,5—9,8	2,5—4,9	2,5—4,9	2,5	2,5—4,9	2,5—4,9		
Opór oddzielania taśmy samoprzylepnej · 10 ⁴ po 24 h w temperaturze pokojowej, obciążenie 49 N, N/m ²	24,5—49,0	3,6—11,0	6,2—18,3	2,5—3,6	3,6—4,9	3,6—4,9	2,5—8,5	2,5—7,4	4,9—12,3	3,6—12,2		
Opór oddzielania taśmy samoprzylepnej · 10 ⁴ po 24 h w temp. 70 °C, obciążenie 49 N, N/m ²	61,7—336	12,3—58,8	14,7—61,7	3,6—6,4	4,9—13,7	4,9—17,2	3,6—9,8	—	134—275	122—275		
Opór oddzielania taśmy samoprzylepnej · 10 ⁴ po 72 h w temp. 70 °C, obciążenie 49 N, N/m ²	60,8—345	—	—	—	8,1—20,6	6,2—20,6	6,2—17,2	—	490—857	183—735		

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Oceniliśmy kilka otrzymanych przez nas kompozycji polisiloksanowych o zróżnicowanym wzajemnym stosunku podstawowego polimeru (PMVS), środka sieciującego (PMHS) oraz katalizatora w celu wyboru układu zapewniającego uzyskanie następujących cech użytkowych:

- odpowiedniej lepkości, umożliwiającej naniesienie warstw silikonowych o gramaturze 1–2 g/m²,
- odporności na przedwczesne żelowanie,
- małej migracji silikonów i małej ścieralności powłok oraz
- najlepszych właściwości antyadhezyjnych.

Otrzymaliśmy również powłoki porównawcze z silikonowych produktów handlowych. Zbadaliśmy wpływ lepkości kompozycji powlekającej na właściwości antyadhezyjne i gramaturę warstw silikonowych naniesionych za pomocą powlekarki ręcznej (tabela 6).

Właściwości antyadhezyjne papierów powleczonych produktami pochodzącymi z syntez własnych są równie dobre, a nawet lepsze niż właściwości papierów powleczonych uznanym produktem handlowym, czyli kompozycją firmy Wacker Chemie. Pod względem właściwości antyadhezyjnych wyróżniała się zwłaszcza kompozycja d) o najmniejszej lepkości (476 cP), porównywalnej z lepkością produktów handlowych różnych firm (300–500 cP), jednak ścieralność powłok z tej kompozycji okazała się zbyt duża. Natomiast zwiększając udział środka sieciującego (PMHS) uzyskaliśmy bardzo dobre właściwości antyadhezyjne, a powłoka nie ulegała już

Jak już wspomniano, w celu oceny właściwości antyadhezyjnych powłok mierzyliśmy siły oddzielania od nich taśmy samoprzylepnej. Im ta siła jest mniejsza, tym właściwości antyadhezyjne badanych warstw są lepsze.

W kolejnych próbach użyliśmy katalizatora firmy Rhône Poulenc („Catalyseur 11041”) mniej aktywnego niż katalizator firmy Wacker Chemie („Katalysator VP 1556”). Stwierdziliśmy, że rodzaj katalizatora nie wywiera istotnego wpływu na właściwości usieciowanych powłok.

Do powlekania papieru w skali ćwierćtechnicznej użyliśmy powlekarki „Jagenberg”, wyposażonej w pręt Meyera, wybierając kompozycję f). Ze względu na brak w wyposażeniu powlekarki specjalnej głowicy rotograficznej (do cienkich warstw), uzyskaliśmy grubą warstwę silikonową o dużej, wynoszącej ok. 10 g/m² gramaturze. Tak gruba warstwa silikonowa wykazywała dużą ścieralność (prawdopodobnie wskutek niedostatecznego usieciowania) i dlatego nie zbadano jej właściwości antyadhezyjnych. Zastosowanie pergaminu nienasiąkającego kompozycją silikonową umożliwiło zmniejszenie gramatury tylko do ok. 5 g/m² [kompozycja g) z tabeli 5]. Są to jednak (ze względu na znaczną lepkość użytych kompozycji) wartości gramatury zbyt duże do zastosowań przemysłowych.

Właściwości pergaminu powlezonego elastomerami silikonowymi (handlowymi i własnymi) zestawiono w tabeli 7. Charakterystyka antyadhezyjna powłok z kompozycji własnej była więc lepsza niż powłok z produktów handlowych i równie dobra jak powłok otrzymanych przy użyciu powlekarki ręcznej.

T a b e l a 7. Właściwości pergaminu powlezonego kompozycjami silikonowymi — handlowymi i z syntez własnych
T a b l e 7. Properties of a parchment coated with silicone compositions — commercial ones and from our syntheses

Właściwości	Kompozycje handlowe (numery wg tabeli 5)			Kompozycja własna [(g) według tabeli 4]
	1	2	3	
Gramatura pergaminu, g/m ²	45,82	46,77	47,44	45,88
Gramatura naniesionej warstwy silikonowej, g/m ²	5,0	5,9	6,6	5,0
Opór oddzielania taśmy samoprzylepnej · 10 ⁴ (temperatura pokojowa, brak obciążenia), N/m ²	6,4—11,0	3,4—11,0	3,4—8,3	2,5—8,3
Opór oddzielania taśmy samoprzylepnej · 10 ⁴ po 24 h w temperaturze pokojowej, obciążenie 49 N, N/m ²	49—124	—	—	3,4—8,3
Opór oddzielania taśmy samoprzylepnej · 10 ⁴ po 24 h w temp. 70 °C, obciążenie 49 N, N/m ²	465—649	—	—	14,7—53,9
Opór oddzielania taśmy samoprzylepnej · 10 ⁴ po 72 h w temp. 70 °C, obciążenie 49 N, N/m ²	649—894	—	—	54,9—134
Migracja po 24 h w temperaturze pokojowej, obciążenie 68,6 N, %	0	0	0	14
Migracja po 24 h w temp. 70 °C, obciążenie 68,6 N, %	14	14	7	14

ścieraniu. Jednakże wprowadzenie jeszcze większej ilości czynnika sieciującego wydaje się niecelowe, mogłoby to bowiem powodować przedwczesne żelowanie mieszanin.

Migracja w temperaturze pokojowej z produktów własnych była większa (14 %), niż z produktów handlowych (0 %), lecz wyniki testu wykonanego w temp. 70 °C wykazały, że właściwości migracyjne obu bada-

nych w tych warunkach produktów są porównywalne (14 %).

PODSUMOWANIE

Jakość powłok otrzymanych z syntetyzowanych przez nas polisiloksanów nie ustępuje jakości powłok silikonowych utworzonych z produktów renomowanych firm. Polepszenie wymienionych powyżej właściwości takich warstw zamierzamy uzyskać w toku planowanych badań optymalizacji składu kompozycji ciekłych elastomerów silikonowych stosowanych do wytwarzania powłok antyadhezyjnych.

Uzyskane wyniki stanowią podstawę do dalszych prac, które będą prowadzone we współpracy z firmami przemysłowymi. Planowane badania mają na celu ustalenie wpływu budowy chemicznej składników polisiloksanowych (podstawowego polimeru, czyli PMVS oraz czynnika sieciującego — PMHS) na jakość powstających warstw silikonowych, a ich efektem ma być praktyczne zastosowanie opracowanych kompozycji w technologii otrzymywania papieru i pergaminu pokrytych cienką, antyadhezyjną warstwą elastomerów silikonowych typu RTV. Istotny wydaje się przy tym nieuwzględniany w dotychczasowych badaniach fakt, że zastosowanie ciekłych polisiloksanów o mniejszej lepkości (mniejszych wartościach ciężaru cząsteczkowego) może mieć niekorzystny wpływ na właściwości mechaniczne warstw silikonowych (np. ścieralność).

LITERATURA

1. Chruściel J.: *Polimery* 1999, **44**, 586.
2. Kobayashi K., Takimoto S., Osawa Z.: *Polym. Bull.* 1998, **41**, 77, i odnośniki tamże.
3. Brook M. A.: „Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry”, J. Wiley & Sons, Nowy Jork—Chichester—Weinheim—Brisbane—Singapur—Toronto 2000, i odnośniki tamże.
4. Stein J., Grade H., Williams E. A., Codella P. J., Smith J. F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **47**, 2257.
5. De Buyl F.: *Int. J. Adh.* 2001, **21**, 411.
6. Rościszewski P., Zielecka M.: „Silikony — właściwości i zastosowanie”, WNT, Warszawa 2002.
7. *Pat. jap.* 2000 160 101 (2000); wg CA 2000, **133**, 18881.
8. Czech Z., Gorący K.: *Polimery* 2005, **50**, 762.
9. Zielecka M.: *Polimery* 2004, **49**, 327.
10. Inoue H., Matsumoto A., Matsukawa K., Ueda A., Nagai S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **40**, 1917.
11. Inoue H., Matsumoto A., Matsukawa K., Ueda A., Nagai S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, **41**, 1815.
12. Dwight D. W., McGrath J. E., Riffle J. S., Smith S. D., York G. A.: *J. Electron Spect.* 1990, **52**, 457.
13. Tezuka Y., Ono T., Imai K.: *J. Colloid Interf.* 1990, **136**, 408.
14. Tezuka Y., Ono T., Imai K.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991, **87**, 147.
15. He X. W., Widmaier J. M., Herz J. E., Meyer G. C.: *Polymer* 1992, **33**, 866.
16. Bischoff R., Cray S. E.: *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 185.
17. a) Owen M. J.: „Siloxane Surface Activity” w „Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource” (red. Zeigler J. M., Fearon M. W. G.), American Chem. Soc. Adv. Chem. Ser. 224, Washington DC, 1990; b) Owen M. J.: „Surface Chemistry and Applications” w „Siloxane Polymers” (red. Clarson S. J., Semlyen J. A.), Prentice Hall, 1993.
18. Noll W.: „Chemistry and Technology of Silicones”, Academic Press, Nowy Jork 1968.
19. Owen M. J.: *Chemtech* 1981, **11**, 288.
20. Marciniak B., Guliński J., Urbaniak W., Kornetka Z. W.: „Comprehensive Handbook on Hydrosilylation” (red. Marciniak B.), Pergamon Press, Oxford—Nowy Jork—Seul—Tokio 1992.
21. a) Chandra G., Lo P. Y., Hitchcock P. B., Lappert M. F.: *Organometallics* 1987, **6**, 191; b) Warhurst J. W., Hitchcock P. B., Lappert M. F., Warhurst J. W.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991, **30**, 438.
22. *Pat. europ.* 980 903 (2000); wg CA 2000, **132**, 167 723.
23. *Pat. franc.* 2 773 166 (1999); wg CA 2000, **132**, 50 685.
24. *Pat. jap.* 11 349 774 (1999); wg CA 2000, **132**, 50 655.
25. Kreshkov A., Bork V. A., Shvyrkova L. A.: *Zavod. Lab.* 1962, **28**, 151.

Otrzymano 15 IX 2004 r.