

PIOTR KRÓL¹⁾, BOŻENA KRÓL¹⁾, KRZYSZTOF SKRZYPIEC²⁾

Wizualizacja struktur nadcząsteczkowych w jonomerach poliuretanowych metodą mikroskopii sił atomowych

VISUALIZATION OF SUPERMOLECULAR STRUCTURES IN POLYURETHANE IONOMERS USING ATOMIC FORCE MICROSCOPY METHOD

Summary — The samples of polyurethane (PUR) cationomers and anionomers synthesized from 2,4- and 2,6-tolylene diisocyanate, polycaprolactone diol and ionogenic monomers — *N*-methyldiethanolamine or 2,6-bis-hydroxy propionic acid, respectively, extended with 1,6-hexamethylenediamine in aqueous medium, were the subjects of investigations. The results of visualization of supermolecular structures at the level of domains consisted of rigid and soft segments building polyurethane chain were presented and discussed in details (Figs. 1—8). The character of surface structures formed on the metallic base as a result of water evaporation from aqueous dispersions of PUR ionomers investigated has been also determined (Figs. 9—12). Greater diversity of structures has been found in cationomers. It was explained by their higher polarity of the surface due to additional possibility of hydrogen bonds formation and ionic interactions occurring. Possibility to use PUR ionomers for the production of anticorrosive coatings and binders for ceramic powder coatings is a practical aspect of this work.

Key words: poly(urethane-acrylic) ionomers, structure, waterborne varnishes, atomic force microscopy.

MOŻLIWOŚCI BADANIA I ZNACZENIE STRUKTUR NADCZĄSTECZKOWYCH W JONOMERACH PUR

Wodorozcieńczalne dyspersje poliuretanowe wytwarza się na podstawie liniowych poliuretanów (PUR) zawierających grupy jonowe wprowadzane do łańcuchów na etapie syntezy lub modyfikacji polimeru [1, 2]. W zależności od rodzaju takich grup i zastosowanych przeciwjonów można mówić o anionomerach [3] lub kationomerach poliuretanowych [4]. W układach wodnych jonometry PUR, w zależności od wymiarów zdyspergowanych cząstek, tworzą trwałe emulsje lub dyspersje znajdujące zastosowanie jako ekologiczne lakiery, kleje, powłoki hydrofobizujące na materiały tekstylne, papier i włókna szklane [5, 6], a także jako środki pomocnicze w procesach polimeryzacji emulsyjnej [7]. Prowadzi się również badania nad zastosowaniem wodorozcieńczalnych spoiw otrzymanych z jonomerów PUR i multi-blokowych dyspersji poli(uretanowo-akrylowych) do formowania wyrobów ceramicznych w stanie „zielonym” [8].

Obok budowy chemicznej, decydującą rolę w użytkowaniu jonomerów — podobnie jak to jest w przypadku elastomerów PUR — odgrywa struktura nadcząsteczkowa, uzewnętrzniająca się tu przede wszystkim na powierzchni zestalonego materiału. Obecnie wiadomo,

że PUR charakteryzują się heterofazową mikrostrukturą opierającą się na domenach tworzonych przez sztywne segmenty uretanowe i mocznikowe, powstające z diizocyanianów oraz małowcząsteczkowych dioli, amin lub wody, a także przez segmenty elastyczne (giętkie), pochodzące od składników polioliowych typu alifatycznych polieterów lub poliesterów [9, 10]. Powyższe czynniki decydują o morfologii powłok, elastomerów i pianek poliuretanowych.

Budowę domen w tworzywach PUR można analizować metodami wąskokątowego (SAXS) i szerokokątowego (WAXS) rozpraszania promieniowania rentgenowskiego [9, 11], spektroskopii mikroramanowskiej [12], transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), mikroskopii tunelowej (STM) [6, 13] i mikroskopii sił atomowych (AFM) [6, 9, 11, 14, 15].

Metoda AFM, rejestrująca oddziaływania między ostrzem pomiarowym a próbką, daje możliwości dokładnej wizualizacji struktur, tzn. uzyskania obrazu z widocznymi twardymi i miękkimi domenami o rozma-

¹⁾ Politechnika Rzeszowska, Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych, ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

²⁾ Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Pracownia Mikroskopii Sił Atomowych, ul. Plac M. C. Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

tych kształtach i wymiarach oraz różnie rozmieszczonych na powierzchni próbki. Obrazy te, w zależności od techniki detekcji stosowanej w AFM, uzewnętrzniają mechaniczny (szorstkość, współczynnik tarcia) lub chemiczny (zwilżalność, polarność) charakter powierzchni. Dotychczas metodę AFM wykorzystywano m.in. do analizy struktur nadcząsteczkowych segmentowych PUR [11] i do badań struktur powierzchni materiałów otrzymanych z odpornych na degradację PUR, stosowanych do wytwarzania implantów medycznych [16, 17], a jedynie w bardzo niewielkim stopniu do badania struktur nadcząsteczkowych w cienkich warstwach jonomerów PUR [18].

W prowadzonych przez nas badaniach metodami WAXS i SAXS zestalonych powłok otrzymanych z jonomerów poliuretanowo-akrylowych o podobnej strukturze chemicznej stwierdziliśmy występowanie w nich wyraźnych struktur domenowych. Już pobieżna analiza mikrogramów AFM tych powłok wykazała, że w odpowiednio preparowanych próbkach jest obecna faza częściowo uporządkowana, podobnie jak obserwuje się to w elastomerach PUR [19]. W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki dalszych prób wizualizacji metodą AFM struktur powierzchniowych syntetyzowanych przez nas jonomerów PUR.

Opanowanie techniki analizy struktur powierzchniowych występujących w jonomerach PUR stwarza możliwości dokonywania w nich zamierzonych zmian strukturalnych dzięki stosowaniu na etapie procesu poliaddycji różnych diizocyjanianów, polioli i związków jonogenicznych, a także rozmaitych monomerów nienasyconych podczas dalszej ich kopolimeryzacji lub utwardzania powłok. W ten sposób można regulować hydrofobowość powłok PUR nakładanych na stałe podłoża i wpływać na zwiększenie ich adhezji do podłoża wykonanych z różnych materiałów; może to być pożądane w uzyskiwaniu powłok antykorozyjnych o wysokiej jakości oraz spoiw wiążących ziarna rozdrobnionego materiału ceramicznego, np. Al_2O_3 . Wstępne badania handlowych wodorozcieńczalnych żywic PUR potwierdziły możliwości zastosowania jonomerów PUR do otrzymywania wytrzymałych wyprasek ceramicznych ulegających formowaniu w stanie „zielonym”, a więc jeszcze przed wypaleniem w wysokiej temperaturze [20, 21].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Obiekt badań

— Anionomer poliuretanowy w postaci dyspersji wodnej o stężeniu ok. 30 % mas. otrzymany w reakcji mieszaniny 2,4- i 2,6-diizocyjanianotoluenu (TDI) (80:20), oligo(kaprolaktono)diolu (PKD) i kwasu 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowego (DMPA), zobojętniony trietyloaminą (TEA) i przedłużony za pomocą 1,6-heksametylenodiaminy (HMDA) (próbkę tę zgodnie z przyjętą w pracy [3] konwencją oznaczono tutaj jako 3).

— Dyspersja wodna makroanionomeru uretanowo-akrylowego otrzymanego w reakcji anionomeru o charakterze prepolimeru izocyjanianowego z akrylanem 2-hydroksyetylu (HEA) i przedłużonego na końcowym etapie za pomocą HMDA (próbkę tę wg [3] oznaczono tu jako 10).

— Kationomer poliuretanowy w postaci dyspersji wodnej o stężeniu ok. 30 % mas. otrzymany w reakcji mieszaniny 2,4- i 2,6-TDI, PKD i *N*-metylodietanolaminy, zobojętniony z zastosowaniem HCOOH i przedłużony za pomocą HMDA (próbka ta w pracy [4] występowała jako 3, tutaj dla odróżnienia jest próbka 3a).

Powierzchnie polimerowe do badań techniką AFM zostały otrzymane z kropeł dyspersji wodnych próbek 3, 10 i 3a naniesionych na krążek metalowy (tzw. „*sample puck*”) i poddanych zachowawczo odparowaniu w temperaturze otoczenia, w ciągu 24 h.

Metody badań

Strukturę powierzchni jonomerów PUR zbadano za pomocą mikroskopu sił atomowych („Nanoskop II” firmy Digital Instrument, USA) w temperaturze otoczenia w powietrzu. Próbki 3 i 10 skanowano w warunkach *contact mode* (CM) [bezpośredni kontakt powierzchni próbki z sondą (ostrzem) pomiarową]. Technika ta okazała się nieodpowiednia w przypadku próbki 3a, ponieważ podczas skanowania ostrze przyczepiało się do jej powierzchni; zastosowano więc technikę *tapping mode* (TP) (ostrze, oscylując wokół osi, dotyka powierzchni próbki co określony krok).

Ostrze Si_3N_4 o kształcie piramidy stosowane w systemie CM miało stałą siłową $k = 0,06$ N/m, natomiast gdy korzystano z systemu TP stała k mieściła się w przedziale 20—100 N/m, a częstotliwość rezonansowa — w przedziale 200—400 kHz („NanoprobeTM”). Skany przedstawiano w następujących formatach danych:

— obraz topograficzny (*height, h*) dwu- (2D) lub trójwymiarowy (3D);

— obraz fazowy (*phase, p*), ilustrujący zmianę fazy drgań sondy na granicy dwóch ośrodków jako efekt tarcia ostrza o powierzchnię (*friction, f*) lub odchylenia ostrza po napotkaniu nierówności (*deflection, d*).

Obrazy AFM typu *h, p* i *f* odnoszące się do tej samej powierzchni pozwalają na uzyskiwanie dopełniających się informacji o jej budowie fazowej i charakterystyce mechanicznej.

Obrazy typu *h* przedstawiają topografię (rzeźbę powierzchni) danego fragmentu próbki. Miejsca ciemne odwzorowują „doliny”, jasne — „góry” i „wzniesienia”. Z tego obrazu komputer generuje obraz 3D. Otrzymywane obrazy typu *h* odpowiadają w znacznym stopniu zdjęciom z mikroskopu elektronowego.

Obrazy typu *p* wizualizują zmiany fazy na granicy dwóch ośrodków. Gdy drgające ostrze natrafia na obszar o wyróżniającej się wysokości, miękkości (elastyczności) lub lepkości, faza drgań odbitych od ostrza ulega zmia-

nie. Zostaje to przedstawione w postaci ciemniejszych i jaśniejszych fragmentów na ekranie komputera.

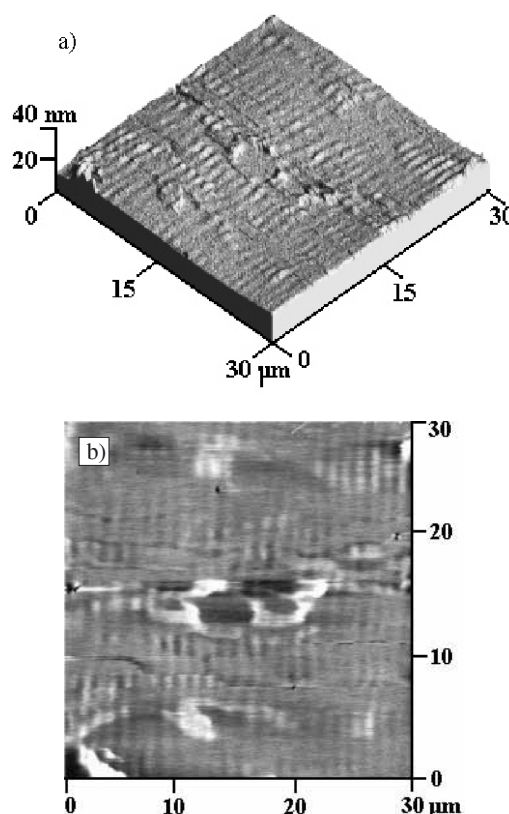
Obrazy typu *f*, *d* przedstawiają tarcie jakie charakteryzuje skanowany fragment próbki. Na gładkiej powierzchni (o małym tarcu) ostrze podczas skanowania nie odchyła się, natomiast gdy natrafi na powierzchnię o dużym tarcu przekrzywia się, odbijając promień lasera w innym miejscu fotoelementu. Zostaje to zinterpretowane odpowiednią jasnością na zdjęciu.

W odniesieniu do wybranych skanów, w celu dodatkowego zobrazowania charakteru najbardziej interesujących obserwowanych zjawisk powierzchniowych, wykonano tzw. analizy sekcyjne pozwalające na zbadanie charakteru powierzchni wzdłuż arbitralnie wybranych linii A-A' (por. rys. 8a, 12a). Kierunek tych linii ustalono jako prostopadły do widocznych na zdjęciach pionowych prążków. Analiza sekcyjna umożliwiła przeprowadzenie ilościowej oceny zmiany topografii badanej powierzchni wzdłuż szerokości obserwowanych prążków.

WYNIKI I ICH DISKUSJA

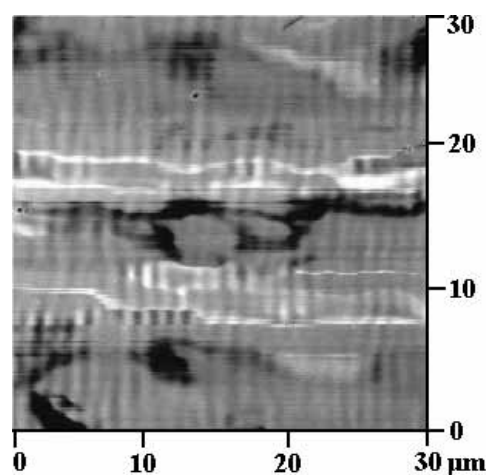
Rysunek 1a przedstawia obraz *h* (3D) topografii fragmentu powierzchni ($30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$) próbki 3a kationomeru PUR. Na tle mniej więcej jednorodnej powierzchni są widoczne obszary „wyspowe” wysokości ok. 20 nm. Natomiast na całej powierzchni, niezależnie od jej topografii, zaznaczają się ułożone równoległe prążki. Na obrazie *h* (2D) tej samej powierzchni (rys. 1b) wyraźnie występuje struktura prążkowa z widocznymi nierównościami wysokości. Im odcień skanu jest bardziej jasny, tym wyższe są odwzorowywane wzniesienia. Przyjęta, ale nie zaznaczona na rys. 1b skala umożliwia oszacowanie wysokości tych wzniesień na ok. 30 nm. Niezależnie od tego, z rys. 1b wynika, że liniowe wymiary domen o największych wzniesieniach wynoszą 1–4 μm . Mogą to być domeny zbudowane z segmentów sztywnych.

Niejednorodność strukturalna analizowanej powierzchni jest natomiast widoczna na obrazie typu *p* (rys. 2). Jasne i ciemne obszary, miejscami skupione, odnoszą się, odpowiednio, do domen twardych i miękkich — analogicznych do występujących w elastomerach PUR [11]. Domeny twarde w przypadku omawianego tu kationomeru PUR mogą być bardziej rozbudowane niż w elastomerach PUR. Jest to skutek większej tendencji do agregacji sztywnych segmentów uretanowych i mocznikowych w reakcji 2,4- i 2,6-TDI obecnych w nieprzereagowanych do końca prepolimerach uretanowizocyanianowych bądź w produktach reakcji tych prepolimerów z *N*-metylodietanoloaminą lub — na końcowym etapie — z diaminą HMDI [9, 10]. Silne oddziaływania decydujące o zwartości struktur segmentów sztywnych mogą wynikać z większych możliwości tworzenia w ich obrębie wiązań wodorowych. Z rysunku 2 wynika, że ilość dobrze ukształtowanej fazy twardej



Rys. 1. Obraz AFM typu *h* (3D) (a) oraz *h* (2D) (b) powierzchni próbki 3a ($30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$)

Fig. 1. AFM images type *h* (3D) (a) and *h* (2D) (b) of the surface of sample No 3a ($30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$)

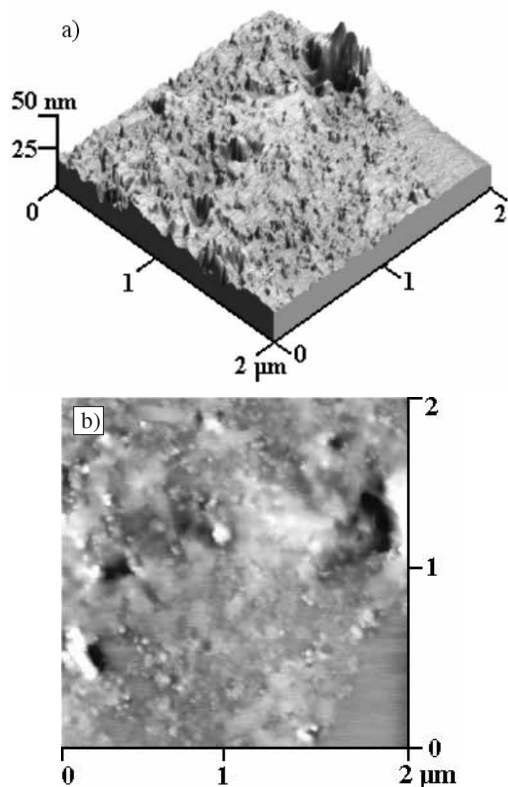


Rys. 2. Obraz AFM typu *p* powierzchni próbki 3a

Fig. 2. AFM image type *p* of the surface of sample No 3a

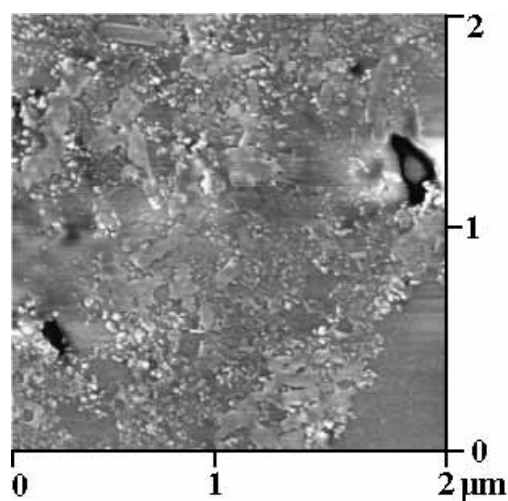
(miejsca jasne) i miękkiej (czarne) są w przybliżeniu podobne i pokrywają łącznie 10–20 % powierzchni; pozostały obszar, zaznaczony poprzez różne odcienie szarości, dotyczy fazy mieszanej. Należy dodać, że faza miękka w badanym kationomerze jest zbudowana z segmentów giętkich, utworzonych z PKD.

Aby dokładniej przedstawić rozmieszczenia obu typów domen występujących w próbce 3a kationomeru



Rys. 3. Obraz AFM typu *h* (3D) (a) oraz *h* (2D) (b) fragmentu powierzchni próbki 3a ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)

Fig. 3. AFM images type *h* (3D) (a) and *h* (2D) (b) of the fragment of surface of sample No 3a ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)



Rys. 4. Obraz AFM typu *p* fragmentu powierzchni 3a ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)

Fig. 4. AFM image type *p* of the fragment of surface of sample No 3a ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)

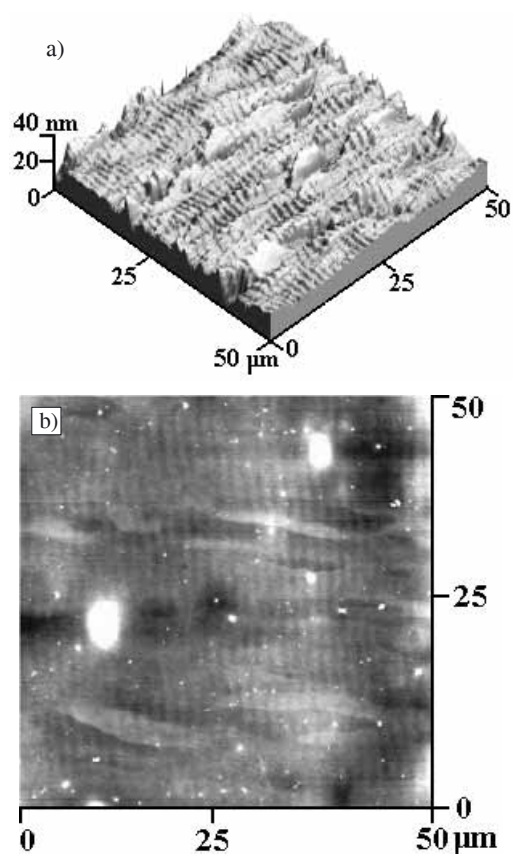
zobrazowaliśmy topografię znacznie mniejszych fragmentów powierzchni ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$), a więc obszarów, jak wynika z rys. 1b, o wymiarach zbliżonych do wymiarów obserwowanych domen. Rysunek 3a przedstawia obraz typu *h* (3D), rys. 3b — odpowiadający mu obraz (2D), a rys. 4 — obraz typu *p*. Nie można przy tym

przypisać obserwowanego — znacznie powiększonego fragmentu — jednoznacznie wskazanemu wydzielonemu obszarowi większej powierzchni z rys. 1a, 1b lub 2, albowiem skany z rys. 1a i 3a oraz 1b i 3b, a także z rys. 2 i 4 dotyczą innych powierzchni tej samej próbki kationomeru 3a. W tym przypadku istotne jest, że w obszarze $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$ (rys. 3a) widoczne nierówności mogą wznosić się nawet na wysokość 50 nm (wobec średniej wysokości 20 nm), a struktura fizyczna również na tak małym obszarze jest topograficznie (rys. 3b) i fizycznie (rys. 4) zróżnicowana.

Na podstawie przedstawionych zdjęć można wnioskować, że segmenty sztywne i giętkie uległy aglomeracji w domeny twarde i miękkie, przy czym — jak widać na obrazie fazowym (rys. 4) — granice domen szklistych (jaśniejsze krawędzie) są dość ostro zaznaczone; świadczy to o tendencji do wyraźnej separacji fazowej obu rodzajów segmentów. Separacja ta występuje w takim nawet stopniu, że, praktycznie biorąc, nie można w obserwowanym obszarze kationomeru 3a wyróżnić fazy ciągłej (matrycy). Wymiary domen są bardzo zróżnicowane, a wymiar liniowy największej z nich wynosi ok. 200 nm (rys. 4). Nie jest natomiast widoczne większe uporządkowanie fazy sztywnej.

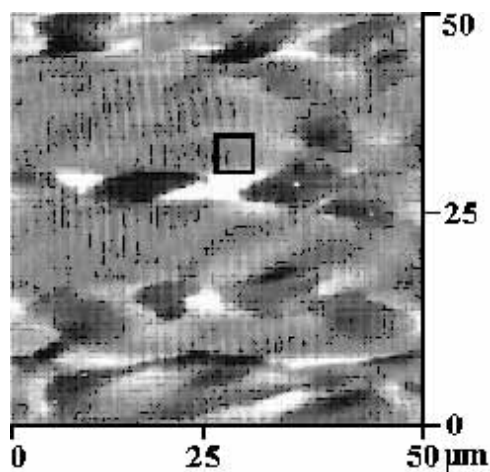
Opisane wcześniej w literaturze wizualizacje powierzchni modelowych liniowych PUR zostały wykonane techniką AFM (metodą *TP*). Segment sztywny tych PUR miał strukturę uretanową pochodzącą z piperazyiny i BD, a segment giętki pochodził z poli(oksytetrametyleno)diolu. Wizualizacje wykazały obecność znacznie bardziej uporządkowanych struktur sferolitycznych w segmentach sztywnych. Zostało to ustalone na podstawie dyfraktogramów SAXS i obserwacji domen metodą TEM [11]. Uporządkowanie takie mogło wynikać z większej zawartości fazy sztywnej, badany modelowy PUR został bowiem uzyskany w reakcji polikondensacji z użyciem bischloromrówczanu i diaminy, dlatego też nie charakteryzował się typową w przypadku tradycyjnych PUR polidispersyjnością [11]. Z kolei analizy wykonane metodą AFM wykazały, że sztywne segmenty polimocznikowe w piankach PUR ulegają agregacji i tworzą strukturę lamelarną. Faza miękka ma w tym przypadku charakter amorficzny, a jej znaczenie pod względem oczekiwanych właściwości pianki jest drugorzędne [11].

Rysunek 5a przedstawia obraz *h* (3D) dotyczący topografii fragmentu nieco większej powierzchni ($50 \times 50\ \mu\text{m}^2$) próbki 3 anionomeru, a rys. 5b — odpowiadający mu obraz 2D. Szorstkość tej powierzchni, poza „wyspowymi” wtrąceniami, nie przekracza 15 nm, jest więc mniejsza niż powierzchni próbki kationomeru 3a (rys. 1b). Natomiast, jak wynika ze skanu typu *p* (rys. 6), budowa fazowa analizowanej powierzchni jest bardzo zróżnicowana: występują w niej mianowicie domeny twarde (jasne) i miękkie (czarne) o wymiarach 1–2 μm , co świadczy o znacznej separacji faz. W przeciwieństwie jednak do kationomeru 3a (rys. 4) domeny anionomeru 3



Rys. 5. Obraz AFM typu h (3D) (a) oraz h (2D) (b) powierzchni próbki 3 ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$)

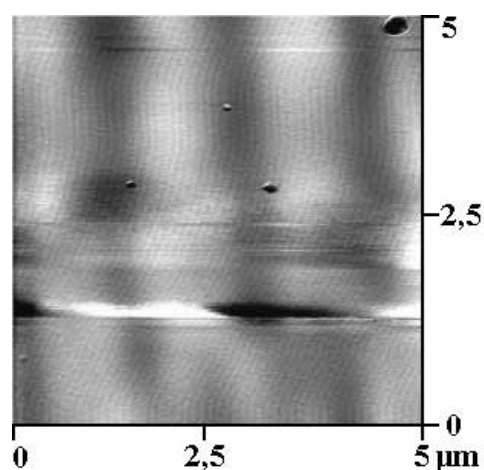
Fig. 5. AFM images type h (3D) (a) and h (2D) (b) of the surface of sample No 3 ($50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$)



Rys. 6. Obraz AFM typu p powierzchni próbki 3
Fig. 6. AFM image type p of the surface of sample No 3

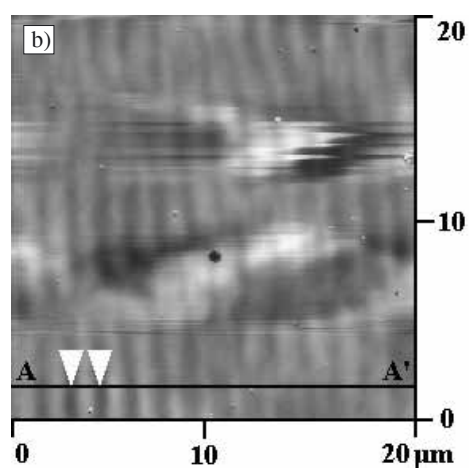
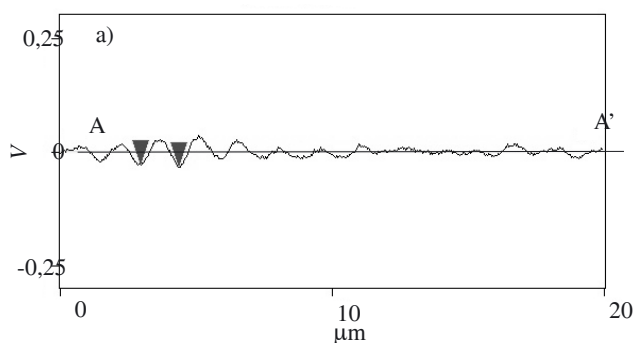
są bardziej rozmyte i oddzielone od siebie fazą ciągłą (prążkowany obszar szary), co świadczy o przenikaniu się faz, zwłaszcza na granicach domen.

Zaznaczony na rys. 6 fragment tego obszaru przedstawiono w powiększeniu na rys. 7. Widoczna jest tutaj w miarę jednorodna matryca z pojedynczymi małymi wtrąceniami domen twardych (kolor biały) lub mię-



Rys. 7. Obraz AFM typu p powiększonego (zaznaczonego na rys. 6) fragmentu powierzchni próbki 3

Fig. 7. AFM image type p of the fragment of surface of sample No 3, marked in Fig. 6, under magnification



Rys. 8. Analiza sekcyjna (b) struktury prążków obserwowanych na obrazie AFM (a) anionomeru 3 (por. tekst)

Fig. 8. Section analysis (b) of the structure of spectral lines observed in AFM image (a) of anionomer No 3 (see text)

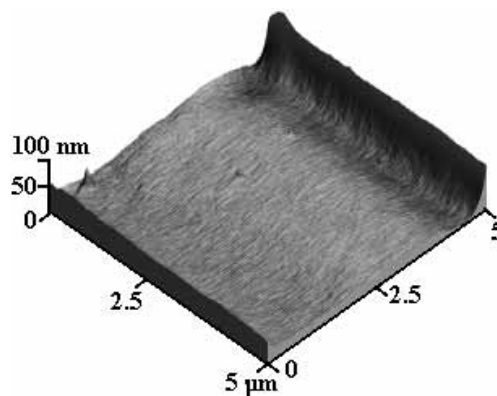
kich (kolor czarny). Skan z rys. 7 wyraźnie pokazuje powiększoną strukturę prążkową analizowanej powierzchni. Podobne prążki były widoczne na rys. 1a, 1b i 2, odnoszących się do powierzchni kationomeru 3a.

W celu bliższej charakterystyki tych prążków wykonaliśmy analizę sekcijną wzdłuż linii A-A', w przybliżeniu prostopadłej do kierunku prążków, a szerokość pojedynczego prążka zaznaczono markerami (rys. 8b). Naszym zamiarem była ilościowa ocena zmian w topografii powierzchni wzdłuż linii A-A'. Jak wynika z rys. 8a, szerokość pionowo biegnących prążków wynosi ok. 1 μm , a wzdłuż ich przekroju linią A-A' nie obserwuje się większych różnic wysokości.

Z przedstawionych danych wynika, że, ogólnie biorąc, struktura fazowa anionomeru 3 jest bardziej jednorodna niż kationomeru 3a, otrzymanego na podstawie takiego samego diizocyjanianu TDI i poliestru PKD. Zaobserwowane różnice wynikają prawdopodobnie z obecności dodatkowych odmiennych fragmentów wprowadzających do łańcuchów PUR ugrupowania jonowe, mianowicie $[\sim\sim\sim\text{COO}^-][\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$ w anionomerach oraz $\text{NH}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\sim\sim)_2\text{CH}_3]^+[\text{COO}^-]$ w kationomerach.

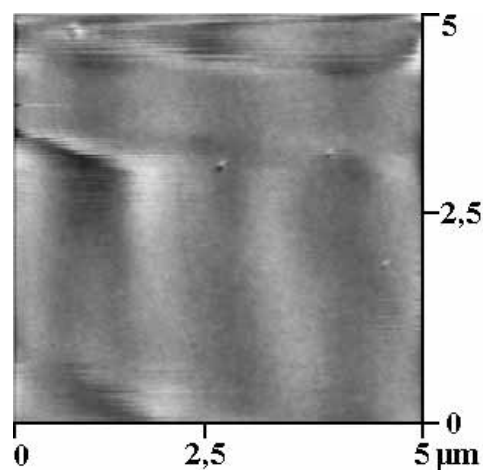
W anionomerze PUR 3 jako przeciwjon w stosunku do związanych z łańcuchem polimeru grup karboksylowych wykorzystano TEA, która to amina może być donorem protonów dla dodatkowych wiązań wodorowych, a przez to zwiększać możliwość utworzenia układu tych wiązań, które ostatecznie bardziej spajają strukturę nadcząsteczkową. W kationomerze 3a przeciwjonem w stosunku do związanych z polimerem kationów amoniowych są, pochodzące z kwasu mrówkowego grupy COO^- , co takiej możliwości nie stwarza. Potwierdza to ogólną prawidłowość, że ilość i rodzaj wiązań wodorowych może decydować o separacji faz w jonomerach PUR. Tym też należy tłumaczyć większą na ogół różnorodność fazową badanych jonomerów PUR w porównaniu np. z klasycznymi elastomerami poliuretanowymi, otrzymanymi np. z TDI i typowych poli(oksypropyleno)glikoli oraz przedłużanych butano-1,4-diolem lub sieciowanych trimetylopropanem. Strukturę nadcząsteczkową takich elastomerów badano metodami spektroskopii Ramana i AFM [12]. Stwierdzono w nich obecność sztywnych domen o charakterze sferolitów o wymiarach 1–3 μm , rozmieszczonych przypadkowo w ciągłej matrycy zbudowanej z segmentów giętkich.

Na kolejnym etapie pracy scharakteryzowaliśmy strukturę powierzchniową makroanionomeru 10 otrzymanego, jak już wspomnieliśmy, w wyniku przedłużania anionomeru PUR za pomocą HEA i zakańczania go w ten sposób grupami winylowymi. Grupy te na etapie wytwarzania powłoki stwarzają możliwość jej dodatkowego utwardzania wskutek reakcji z tlenem z powietrza, co powinno uzewnętrznić się większą twardością otrzymywanych powłok. Ze skanu typu *h* 3D obejmującego mały obszar 5 \times 5 μm^2 (rys. 9) wynika, że topografia powierzchni tej próbki jest stosunkowo jednorodna — brak znacznych „wgnębień” i „szczytów”. Potwierdza to obraz typu *p* (rys. 10). Ale już obraz *f* obszaru większego 50 \times 50 μm^2 (rys. 11) wskazuje na obecność stosunkowo dużych obszarów domen twardych o wymiarach



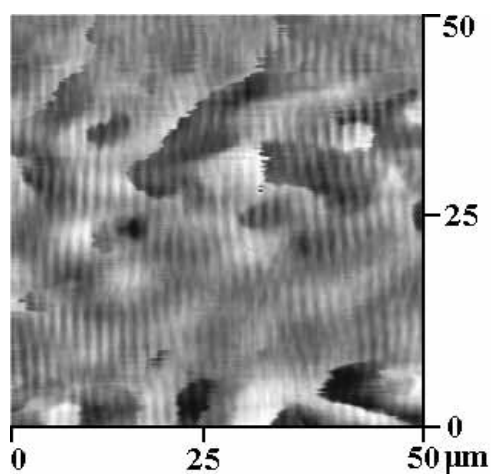
Rys. 9. Obraz AFM typu *h* (3D) fragmentu powierzchni próbki 10

Fig. 9. AFM image type *h* (3D) of the fragment of surface of sample No 10



Rys. 10. Obraz AFM typu *p* fragmentu powierzchni próbki 10

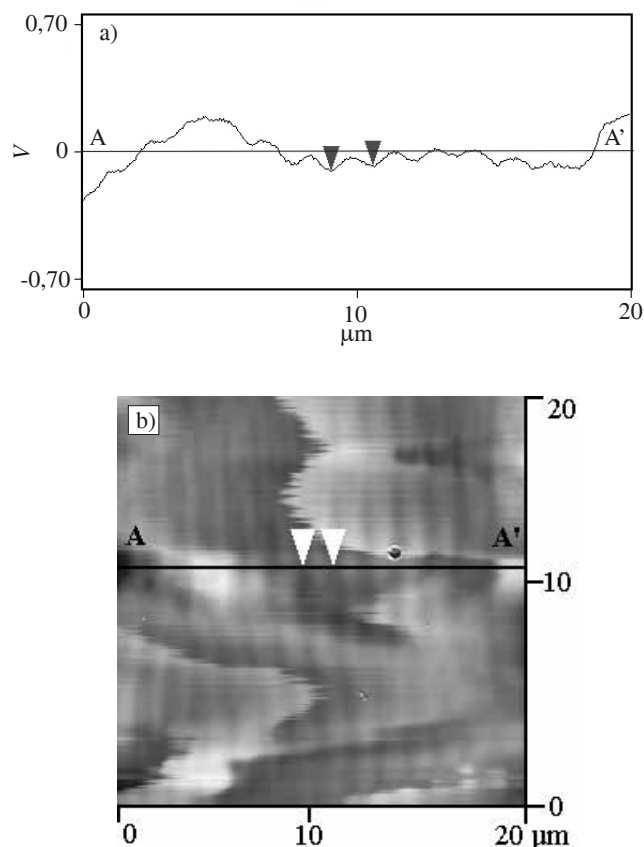
Fig. 10. AFM image type *p* of the fragment of surface of sample No 10



Rys. 11. Obraz AFM typu *f* powierzchni próbki 10

Fig. 11. AFM image type *f* of the surface of sample No 10

2–5 μm , rozmieszczonych w dość niejednorodnej strukturalnie matrycy polimeru. Wzdłuż linii A-A' pokazanej



Rys. 12. Analiza sekcyjna (a) obrazu AFM (b) próbki 10 (por. tekst)

Fig. 12. Section analysis (a) of AFM image (b) of sample No 10 (see text)

na rys. 12b wykonano analizę sekcyjną powierzchni, wskazując markerami miejsca podejrzewane o osobliwości strukturalne; rzeczywiście, zaobserwowano znaczne różnice w szorstkości powierzchni w miejscach jasnych i ciemnych w zakresie 2 nm. Odległości te mogą dotyczyć pojedynczych segmentów sztywnych i giętkich niezamkniętych w domeny, ale zdyspergowanych na obszarze całej analizowanej powierzchni. Badania dyfrakcji promieni Rtg wykazują, że pojedyncze segmenty mają takie właśnie wymiary [11].

Wykonane przez nas analizy AFM świadczą więc o tym, że obraz powierzchni makroanionomeru 10 jest całkowicie odmienny od obrazu powierzchni jego prekursora, tj. anionomeru 3, którego powierzchnia także charakteryzowała się znacznym zróżnicowaniem struktury (rys. 3b). Wynika z tego, że dodatkowe przedłużenie anionomeru izocyjanianowego akrylanem 2-hydroksyetylu prowadzi nie do zwiększenia separacji faz, lecz raczej do zdyspergowania segmentów sztywnych i giętkich. Może to być wynikiem tego, że obecność niepolarnego akrylanu w łańcuchu anionomeru nie powoduje istotnej zmiany liczby wiązań wodorowych, natomiast sprzyja plastyfikacji struktur sztywnych, co znajduje odbicie we właściwościach mechanicznych powierzchni.

Wbudowane struktury akrylowe zawierają nienasycone grupy $-\text{CH}=\text{CH}_2$, będące potencjalnymi centrami szczytowania nowych polimerów winylowych w dalszych procesach kopolimeryzacji, co powinno umożliwić otrzymanie nowych materiałów spajających wyroby ceramiczne.

PODSUMOWANIE

Z przedstawionego materiału doświadczalnego wynika, że technika AFM pozwala na analizowanie struktur powierzchniowych powstających samorzutnie podczas formowania powłok otrzymywanych z wodorozcieńczalnych jonomerów poliuretanowych. Uzyskane wyniki potwierdzają złożoną strukturę fazową tych materiałów, która jest wynikiem oddziaływań fizycznych między sztywnymi i giętkimi segmentami występującymi w łańcuchach poliuretanów. Porównanie kationomerowych i anionomerowych struktur PUR wskazuje, że do głębszej modyfikacji korzystniejsze są układy kationomerowe, w których istnieją większe możliwości strukturalne tworzenia się wiązań wodorowych i oddziaływań dyspersyjnych między segmentami o różnej polarności. Oddziaływania te prowadzą do znacznej separacji domen twardych i miękkich, co zmienia charakter powierzchni i powinno wpływać na jej adhezję do innych materiałów.

Zaproponowana głębsza modyfikacja struktury powierzchni PUR w wyniku tworzenia anionomerów poli(uretanowo-akrylowych) powinna spowodować zwiększenie elastyczności wytworzonych powłok, co może doprowadzić do uzyskania bardziej efektywnych lepiszczy zdolnych do spajania proszkowych materiałów ceramicznych. Lepiszczka takie powinny dobrze przylegać do powierzchni materiału nieorganicznego, co wynika z oddziaływań kwasowo-zasadowych właściwych dla anionomeru i powierzchni Al_2O_3 . Ponadto, muszą być one na tyle elastyczne, aby były możliwe do pokonania odkształcenia mechaniczne, jakim podlega wyrób ceramiczny formowany ciśnieniowo, a następnie poddawany obróbce mechanicznej w stanie „zielonym” przed jego wypaleniem.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr 7 T09B 127 22 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. Kim B. K.: *Colloid. Polym. Sci.* 1996, **275**, 599.
2. Robilà G., Buruianà T., Buruianà E. C.: *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 1305.
3. Król P., Król B.: *Polimery* 2004, **49**, 530.
4. Król P., Król B.: *Polimery* 2004, **49**, 615.
5. Randal D., Lee S.: „The polyurethanes book”, J. Wiley & Sons Ltd., 2002, str. 372.
6. Stepard P. A., Hearn J., Wilkinson M. C.: *Adv. Coll. Interf. Sci.* 2000, **86**, 195.

7. Adler H. J., Jahny K., Vogt-Birnbrich B.: *Prog. Org. Coat.* 2001, **43**, 251.
8. Król P., Król B., Pielichowski J., Potoczek M.: *Mater. Ceram.* 2002, nr 4, 129.
9. Aneja A., Wilkes G. L.: *Polymer* 2004, **45**, 927.
10. Goering H., Krüger H., Bauer M.: *Macromol. Mater. Eng.* 2000, **278**, 23.
11. Aneja A., Wilkes G. L.: *Polymer* 2003, **44**, 7221.
12. Janik H., Pałys B., Petrovic Z. S.: *Macromol. Rapid Commun.* 2003, **24**, 265.
13. Sze-Ming Yang, Shu-Dan Chow, Der-Shyu Lin: *Synth. Metals* 2001, **121**, 1305.
14. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000, str. 269.
15. Soldani G., Verrelli G., Minnocci A., Dario P.: *Biomaterials* 1998, **19**, 1919.
16. Revenko I., Tang Y., Santerre: *Surface Sci.* 2001, **491**, 346.
17. Sidouni F. Z., Nurdin N., Chabreck P.: *Surface Sci.* 2001, **491**, 355.
18. Chi L., Li H., Fuchs H., Shen J.: *Polym. Bull.* 1998, **36**, 695.
19. Król P., Król B.: Materiały Konferencji Naukowej EKOPOLIMER 2004, Oficyna Wyd. Polit. Rzeszowskiej, 2004, str. 41.
20. Potoczek M., Heneczowski M., Oleksy M.: *Ceram. Intern.* 2003, **29**, 259.
21. Król P., Król B., Pielichowski J., Potoczek M.: *Mat. Ceram.* 2004, **2**, 53.

Otrzymano 23 II 2004 r.