

ZOFIA CZŁONKOWSKA-KOHUTNICKA^{1*)}, MARIA ZIELONKA¹⁾, DOROTA WILSON-POLIT¹⁾,
RYSZARD KWIATKOWSKI²⁾, JANUSZ SOBCZAK³⁾, IRENA LESZCZYŃSKA¹⁾,
JANUSZ KOZAKIEWICZ¹⁾, ANNA WINIARSKA¹⁾

Właściwości roztworów oraz powłok prepolimerów polisiloksanouretanowych zawierających mikrożele

PROPERTIES OF THE SOLUTIONS AND COATINGS OF MICROGELS CONTAINING POLYSILOXANEURETHANE PREPOLYMERS

Summary — The solutions and coatings of microgels containing polysiloxaneurethane (PSU) prepolymers. This prepolymers were based on PUR made of various polyoxypropylenepolyols and isocyanates or oligosiloxanes containing hydroxyalkyl end groups (Table 1 and 2), were the subjects of investigations. Microgels content (by SLS method, Table 3), crosslinking process observation (by DLS, Fig. 1), molecular weights and molecular weight distributions (by SLS and SEC, Table 4) as well as the changes of PSU chemical structure (by FT-IR) were examined in the solutions. Shapes and dimensions of the structures observed in PSU coatings were evaluated using SAXS method (Figs. 4 and 5) and optical or electron microscopy. It has been found that the surface layer is twice silicon enriched in comparison with the subsurface layer. On the basis of rheological and mechanical properties investigations (Figs. 2, 3 and 6) it was demonstrated that the coatings obtained from microgels containing PSU samples show higher loss modulus and storage modulus, in the whole range of vibration frequency, than made of microgels free samples. They also show stable damping, opposite to the last one. Stable damping cause better crack resistance of coatings exposed to deformations and vibrations.

Key words: polysiloxaneurethane prepolymers, microgels, solutions properties, coatings properties.

W ciągu ostatnich kilku lat można zauważyć niesłabnące zainteresowanie problemami dotyczącymi występowania w polimerach mikrożeli. Prace z tej dziedziny dotyczą zarówno metod otrzymywania polimerów zawierających mikrożele, jak i ich właściwości reologicznych oraz struktury cząsteczek mikrożeli [1—14].

Badano m.in. próbki prepolimerów polisiloksanouretanowych (PSU) zawierających mikrożele [15]. PSU są interesującym obiektem badań ze względu na ich nietypowe właściwości fizykochemiczne, a także na możliwość stosowania jako materiału powłokotwórczego. W wyniku syntez prowadzących do otrzymywania PSU można uzyskać próbki zawierające mikrożele lub wolne od nich, przy czym pojęcie mikrożeli określa charakteryzujące się wysokim stopniem rozgałęzienia lub wew-

nątrzcąsteczkowo usieciowane makrocząsteczki rozpuszczalnych polimerów [13—21].

Postęp w dziedzinie badań polimerów zawierających mikrożele oraz zagadnienia związane z zastosowaniem metody statycznego rozpraszania światła do charakteryzowania roztworów PSU zawierających mikrożele zostały omówione w pracach [13—15].

W niniejszym opracowaniu przedstawiamy wyniki badań właściwości fizykochemicznych i reologicznych próbek PSU, fizykochemicznej charakterystyki roztworów PSU oraz właściwości fizykochemicznych, reologicznych i mechanicznych powłok otrzymanych z PSU zawierających bądź niezawierających mikrożeli. Szczególnie dużo uwagi poświęciliśmy przy tym badaniom strukturalnym próbek zawierających mikrożele.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badane próbki

Odznaczające się właściwościami powłokotwórczymi prepolimery PSU, otrzymywane w wyniku reakcji

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

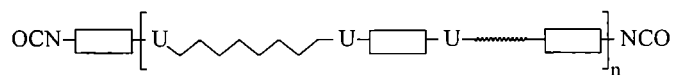
²⁾ Akademia Techniczno-Humanistyczna, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała.

³⁾ Instytut Chemii Fizycznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa.

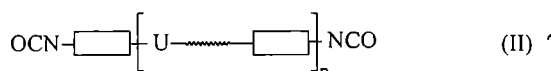
^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję: e-mail: zofia.czlonkowska-kohutnicka@ichp.pl

oligomerów siloksanowych o łańcuchach zakończonych grupami hydroksyalkilowymi z diizocyjaniem tetrametyloksylilenu (TMXDI) lub diizocyjaniem izoforonu (IPDI), miały konsystencję lepkiej cieczy.

Schematyczne wzory (I) i (II) przedstawiają budowę badanych prepolimerów PSU.



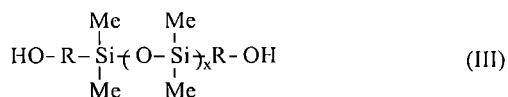
lub



gdzie: \square — szkielet izocyjanianu, U — grupa uretanowa,
 C_6H_{14} — łańcuch polioliu, C_6H_8 — łańcuch polisiloksanu

Jako surowce do syntezy omawianych prepolimerów stosowano:

a) oligomery siloksanowe o łańcuchach zakończonych grupami hydroksyalkilowymi odpowiadające wzorowi ogólnemu (III):



gdzie R oznacza ugrupowanie $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3$ lub $-(\text{CH}_2)_6-$, a x ma wartość 8, 20, 30, 40 lub 72.

b) inne surowce z grupami hydroksyalkilowymi:

— „Rokopol D2002” — polioksypropylenodiol o $M = 2000$ g/mol,

— „Rokopol 330” — polioksypropylenotriol o $M = 3000$ g/mol oraz

— TMP — trimetylopropan.

c) izocyjaniany:

— IPDI — diizocyjanie izoforonu,

— TMXDI — diizocyjanie tetrametyloksylilenu,

— „Vestanat T-1890” — trimer IPDI.

Bardziej dokładne omówienie sposobu syntezy prepolimerów PSU obejmujące także charakterystykę fizykochemiczną substratów i produktów przedstawiono w publikacjach [15] i [22]. Publikacja [15] zawiera też omówienie budowy chemicznej prepolimerów oraz wyniki badań ich roztworów uzyskane metodą statycznego rozpraszania światła (SLS).

Zestawienie próbek PSU wraz z informacjami dotyczącymi surowców podaje tabela 1 (wg [15]).

Przeprowadzono też syntezy serii próbek na podstawie surowców z dodatkiem związków trójfunkcyjnych w celu uzyskania prepolimerów PSU o zwiększonej zawartości mikrożeli. Odpowiednie dane zawiera tabela 2.

Badania próbek prepolimerów PSU wykonywano bezpośrednio po zakończonej syntezie oraz w miarę upływu czasu, śledząc proces formowania się struktur

o wymiarach większych niż kilka tysięcy Å, tworzących się w wyniku sieciowania w czystym prepolimerze lub w jego roztworach.

Tabela 1. Zestawienie próbek prepolimerów PSU z uwzględnieniem zastosowanych surowców (temperatura syntezy 90 °C)

Tabela 1. PSU prepolymers samples and raw materials used for their synthesis (temperature of synthesis 90 °C)

Symbol próbki	Surowce ^{*)}
1212	„Tegomer 2311” + IPDI
1215	KF-6001/„Rokopol D-2002” (1/1 mol/mol) + IPDI
1218	KF-6001/„Rokopol D-2002” (3/1 mol/mol) + IPDI
1222	KF-6001 + TMXDI
1251	KF-6002 + TMXDI
1259	KF-6001 + TMXDI (temperatura syntezy 130 °C)
1293	KF-6003 + TMXDI
1294	KF-6001 + TMXDI (zwiększona ilość katalizatora)
1295	„Tegomer 2311” + TMXDI
1326	KF-6001 + IPDI

^{*)} Oligomery siloksanowe serii KF odpowiadają wzorowi (III), w którym R oznacza ugrupowanie $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$, natomiast w „Tegomerach” R oznacza ugrupowanie $-(\text{CH}_2)_6-$. Symbole liczbowe dotyczą następujących wartości x we wzorze (III): 6001 — 20, 6002 — 40 i 6003 — 72; w „Tegomerze 2311” x = 30.

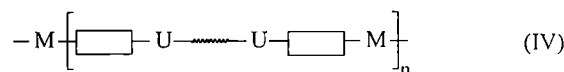
Tabela 2. Zestawienie próbek PSU o zwiększonej zawartości mikrożeli z uwzględnieniem zastosowanych surowców (temperatura syntezy 90 °C)

Tabela 2. PSU prepolymers samples of higher microgels contents, and raw materials used for their synthesis (temperature of synthesis 90 °C)

Symbol próbki	Surowce
1265	KF-6001 + TMXDI + „Vestanat T-1890” (temperatura syntezy 130 °C)
1267	KF-6001 + TMXDI + „Vestanat T-1890” (1% NCO w TMXDI)
1274	KF-6001 + IPDI + „Vestanat T-1890”
1278	KF-601 + TMP (5% OH w KF-6001) + TMXDI
1279	KF-6001 + IPDI + „Vestanat T-1890”
1280	KF-6001 + „Rokopol 330” (5% OH w KF-6001) + TMXDI
1292	KF-6001 + TMP (5% OH w KF-6001) + TMXDI

Otrzymywanie powłok

Badano także powłoki utworzone z usieciowanych prepolimerów PSU. Ich utwardzanie następowało w komorze klimatyzacyjnej w temp. 25 °C. Po okresie klimatyzacji wynoszącym co najmniej 4 tygodnie oceniano właściwości fizykochemiczne, reologiczne i mechaniczne wybranych powłok. Utwardzone prepolimery tworzyły kopolimer o wzorze (IV) zawierający segmenty sztywne i giętkie [15].



gdzie M = grupa mocznikowa.

Aparatura i techniki badawcze

Do badań prepolimerów PSU stosowano następujące techniki badawcze: statyczne rozpraszanie światła, dynamiczne rozpraszanie światła, rozpraszanie rentgenowskie pod małymi kątami, chromatografię żelową, mikroskopię optyczną, mikroskopię elektronową, magnetyczny rezonans jądrowy, metody reologiczne (badanie właściwości lepkosprężystych) oraz metody służące do charakterystyki właściwości mechanicznych.

Styczne rozpraszanie światła (SLS)

Metodą SLS badano roztwory toluenowe prepolimerów PSU przy użyciu fotometru „Sofica 42 000”, stosując metodę podwójnej ekstrapolacji Zimma [23—25]. W ten sposób wyznaczano wagowo średnie ciężary cząsteczkowe M_w oraz drugie współczynniki wirialne A_2 . W przypadku próbek zawierających mikrożele obliczano zgodnie z procedurą Langedo [26—28] oraz z metodyką przedstawioną w pracy [15] współczynnik G określający zawartość mikrożeli, udział masowy mikrożeli w próbce γ_1 oraz wagowo średni ciężar cząsteczkowy polimeru bez udziału mikrożeli M_{2w} .

Roztwory i rozpuszczalniki oczyszczano od zanieczyszczeń mechanicznych metodą wirowania przy użyciu wirówki „Phywe Piruette”, stosując przyspieszenia 25 000 g. Czas wirowania wynosił 90 minut, a próbne przedłużanie czasu wirowania nie wpływało na oznaczaną zawartość mikrożeli.

Oznaczanie dn/dc , czyli zmiany współczynnika załamania światła ze zmianą stężenia roztworów prepolimerów PSU w toluenie, wykonywano za pomocą refraktometru „Brice-Phoenix model BP-2000”.

Do wszystkich pomiarów stosowano zieloną linię lampy rtęciowej ($\lambda = 5460 \text{ \AA}$). Pomiarów prowadzono w temperaturze pokojowej.

Dynamiczne rozpraszanie światła (DLS)

Metodą DLS zbadano w temp. 25 °C roztwory prepolimerów PSU posługując się aparatem „Malvern 7032 N/72C” wyposażonym w 8-bitowy korelator 72-kanalowy oraz laser He-Ne o mocy 5 mW. Stosując funkcję autokorelacyjną wyznaczano współczynniki dyfuzji cząstek PSU, co pozwoliło na obliczenie ich promieni hydrodynamicznych R_h oraz rozkładów R_h . Wartości R_h obliczano z zależności Stokesa—Einsteina [29, 30]. Badano także zmiany R_h w czasie.

Rozpraszanie rentgenowskie pod małymi kątami (SAXS)

Badania metodą SAXS próbek prepolimerów PSU w postaci powłok wykonywano za pomocą zespolonej kamery Kratky’ego (Anton Paar, Austria) wyposażonej w system optyczny SWAXS z jednowymiarowym precyzyjnie czułym licznikiem typu OED-51 (M. Braun, Austria). Jako źródło promieniowania rentgenowskiego stosowano lampę z anodą miedzianą ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) zasilaną z generatora wysokiego napięcia (Philips) (parametry

pracy: $U = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$). Wyjustowanie kamery zapewniło rozdzielczość rzędu 850 \AA . Celem pomiarów była analiza struktury badanych próbek na poziomie nadcząsteczkowym.

Fotoelektronowa spektroskopia rentgenowska (XPS)

Metodą XPS rejestrowano widma fotoelektronowe zawierających mikrożele powłok prepolimerów PSU. Stosowano do tego celu spektrometr fotoelektronów „Escalab-210” (firmy VG Scientific), wykorzystując promieniowanie rentgenowskie AlK_{α} (parametry pracy lampy: 10 kV, 10 mA). Pomiarów prowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem w komorze analizatora wynoszącym $<2 \cdot 10^{-9} \text{ hPa}$. Analizowano skład powierzchni oraz profil wgłębny metodą nieniszczącą, w wyniku zmiany kąta analizowanej powierzchni w stosunku do analizatora [31].

Spektrometria FT-IR

Metodą tą przy użyciu aparatu „Philips Analytical Spectrometr PU 9800 FTIR” badano budowę chemiczną roztworów prepolimerów PSU oraz zmiany tej budowy w funkcji czasu [32]. Natomiast za pomocą aparatu „FTIR Perkin Elmer System 2000” analizowano powłoki prepolimerów PSU, w których występowały mikrożele. Widma IR wykonywano dwoma technikami: odbiciową ATR z zastosowaniem kryształu KRS-5 ustawionego pod kątem 45° oraz odbiciową, wykorzystując mikroskop na zakres średniej podczerwieni. Widma rejestrowano z rozdzielczością 4 cm^{-1} (ATR) i 8 cm^{-1} (mikroskop) [33].

Chromatografia żelowa (SEC)

Wartości M_w , M_n oraz MWD wyznaczano przy użyciu chromatografu „Shimadzu C-R 4A Chromatopac Gel Permeation Chromatograph” z detekcją dn/dc i UV. Jako wzorce stosowano PS [34]. Badano roztwory prepolimerów PSU w THF w temp. 30 °C.

Mikroskopia optyczna

Za pomocą mikroskopu typu „Bialar” zbadano strukturę fizyczną powierzchni wybranych prepolimerów i ich roztworów w toluenie oraz powłok PSU [35].

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Mikroskopem typu BS-301 (firmy Tesla) badano strukturę przekroju wybranych powłok prepolimerów PSU [35].

Analiza termiczna (DSC)

Posłużono się skaningowym mikrokalorymetrem różnicowym „Differential Scanning Calorimeter DSC 7” Perkin-Elmer [36, 37].

Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)

Metodę tę stosowano do analizy struktury powłok zawierających makročąsteczki mikrożeli. Widma ^{13}C i

^{29}Si zostały zarejestrowane za pomocą spektrometru „Bruker MSL 300” [częstotliwość 75,46 MHz (^{13}C) i 59,60 MHz (^{29}Si)] z wykorzystaniem sekwencji CP/MAS (polarizacja krzyżowa i wirowanie próbki pod kątem „magicznym”). Sprzężenia ^1H – ^{13}C oraz ^1H – ^{29}Si zostały usunięte przy użyciu „decouplera” dużej mocy [38].

Właściwości lepkosprężyste

Wybrane prepolimery PSU charakteryzowano za pomocą wiskozymetru „Rotovisko” (firmy Gebruder Haake), oznaczając zależność lepkości pozornej od szybkości ścinania. Powłoki tych prepolimerów badano reospektrometrem dynamicznym „RDS II Rheometrics” metodą drgań wymuszonych, wyznaczając lepkość dynamiczną η' , moduł zachowawczy G' , moduł stratności G'' oraz $\text{tg}\delta$ w funkcji częstotliwości drgań [39].

Właściwości mechaniczne

Badania wykonywano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy Zwick [40].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Właściwości roztworów prepolimerów polisiloksanouretanowych

Oznaczane metodą SLS oraz SEC wagowo średnie ciężary cząsteczkowe próbek mieściły się w przedziale 5500—151 000 g/mol. Metodą SLS stwierdzono, że w zależności od zastosowanych do syntezy składników (izocyjanianowego i siloksanowego) otrzymuje się próbki zawierające mikrozele lub wolne od mikrożeli [15].

Obecność mikrożeli w próbkach sugerowała typowa dla układów zawierających takie cząstki deformacja wykresów Zimma oraz znacznie mniejsze wartości drugich współczynników wirialnych A_2 (charakteryzujących oddziaływania termodynamiczne polimeru i rozpuszczalnika) w stosunku do wartości A_2 próbek, które nie zawierały mikrożeli.

Ze względu na małe ciężary cząsteczkowe większości próbek, wyznaczanie promieni bezwładności ich makrocząsteczek, r_g , najczęściej nie było możliwe, nie można było więc obliczyć parametru $\rho = r_g/R_h$.

Zastosowanie opracowanej w pracach [15, 27] metodyki opierającej się na procedurze Langego umożliwiło charakterystykę parametrów molekularnych rozpuszczonych prepolimerów oraz mikrożeli. W przypadku próbek zawierających mikrozele wyznaczono scharakteryzowane powyżej wartości M_w , M_{2w} , G , γ_1 , A_2 oraz dn/dc (tabela 3).

Na podstawie analizy metodą FT-IR nie stwierdzono wpływu wilgoci obecnej w powietrzu na powstawanie nowych struktur chemicznych oraz wewnątrzcząsteczkowych usieciowań w badanym prepolimerze podczas kilku godzin koniecznych do wykonywania pomiarów metodą SLS.

T a b e l a 3. Wyniki badania metodą SLS roztworów toluenowych prepolimerów PSU

T a b l e 3. SLS results of PSU prepolymers in toluene solutions investigations

Symbol próbki	dn/dc cm^3/g	M_w g/mol (Zimm)	$A_2 \cdot 10^4$ $\text{mol} \cdot \text{cm}^3/\text{g}^2$	M_{2w} g/mol (Lange)	G (Lange)	γ_1 % mas. (Lange)
1212	-0,073	14 900	9,8	—	—	0
1215	-0,045	10 700	8,0	6000	702	0,0005
1218	-0,055	6900	10,4	—	—	0
1222	-0,051	9700	2,6	7000	1450	0,0010
1251	-0,068	25 000	8,7	—	—	0
1259	-0,050	13 500	3,3	fluorescencja	nie ozn.	nie ozn.
1293	-0,073	151 000	8,1	—	—	0
1294	-0,054	13 000	10,5	10 400	304	0,0002
1295	-0,063	22 600	9,3	21 600	122	0,0001
1326	-0,066	5500	13,6	—	—	0
1265	-0,053	9300	8,1	7300	2050	0,0016
1267	-0,057	6500	7,6	5600	100	0,0001
1274	-0,060	139 100	10,7	18 800	2500	0,0019
1278	-0,054	20 100	9,3	13 600	700	0,0005
1279	-0,059	58 600	8,2	—	—	0
1280	-0,052	19 400	8,7	12 900	833	0,0006
1292		próbka niejednorodna		nie ozn.	nie ozn.	nie ozn.

T a b e l a 4. Zestawienie wyników badania metodami SEC oraz SLS prepolimerów PSU zawierających mikrozele

T a b l e 4. SEC and SLS results of microgels containing PSU prepolymers investigations

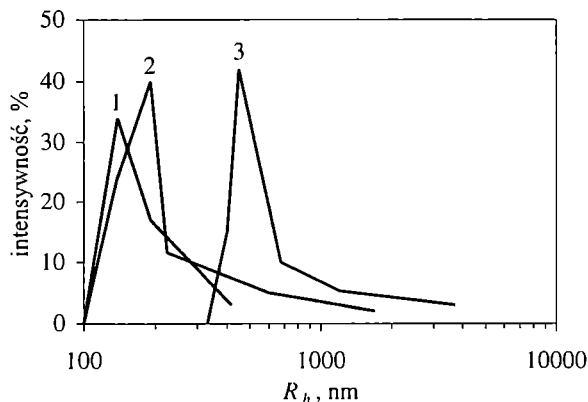
Symbol próbki	M_w (SEC) g/mol	M_n (SEC) g/mol	M_w/M_n (SEC)	M_w (SLS) g/mol (Zimm)	M_{2w} (SLS) g/mol (Lange)
1222	7000	3600	1,9	9700	700
1295	19 100	8700	2,2	22 600	21 600
1265	7800	4400	1,8	9300	7300
1267	4800	2800	1,7	6500	5600
1274	26 900	7900	3,4	139 100	18 800
1278	10 000	760	13,1	20 100	13 600

Zestawienie wyników oznaczeń wykonanych metodami SLS i SEC (tabela 4) wskazuje, że ciężary cząsteczkowe próbek zawierających mikrozele M_{2w} liczone wg procedury Langego są zbliżone do wartości M_w uzyskanych metodą SEC. Jednakże istnieje niezgodność między wartościami M_w otrzymanymi metodą Zimma oraz wynikami SEC. Niezgodność ta jest łatwa do wytłumaczenia. Mianowicie, metoda SLS jest bardzo wrażliwa na obecność dużych makrocząsteczek, nawet jeżeli występują one w próbce w małej ilości, natomiast metoda SEC z detekcją dn/dc i UV w przypadku niewielkiej zawartości frakcji o dużym ciężarze cząsteczkowym jest mało dokładna [41].

Badania metodą SEC roztworów prepolimerów PSU w THF wykonywane po kilku dobach od chwili zakończenia syntezy próbki i przygotowania roztworów ujawniły

nią niekiedy pojawienie się nowego, małego piksu o $M_w \approx 50\,000$ g/mol, co sugeruje tworzenie się w próbce niewielkich ilości dużych makrocząsteczek, nieobecnych w próbce tuż po syntezie.

Wzrost wartości promieni hydrodynamicznych R_h w funkcji czasu zaobserwowaliśmy także podczas badań metodą DLS toluenowych roztworów prepolimerów PSU (rys. 1).



Rys. 1. Krzywe rozkładu (DLS) wymiarów hydrodynamicznych (promieni R_h) makrocząsteczek prepolimeru PSU 1222 zawierającego mikrożele. Wykresy przedstawiają krzywe wykreślone po 6 (1), 12 (2) i 18 h (3) przechowywania toluenowego roztworu próbki

Fig. 1. Curves of hydrodynamic dimensions (R_h) distributions (by DLS) of macromolecules of microgels containing PSU 1222 prepolymer. Graphs present the curves plotted after 6 (1), 12 (2) and 18 h (3) of sample in toluene solution storage

Stwierdziliśmy, że krzywe rozkładów wartości R_h makrocząsteczek PSU w roztworach toluenowych mają identyczny przebieg bez względu na składniki użyte do syntezy, ciężary cząsteczkowe próbek oraz rząd wartości średnich R_h . Rozkłady te świadczą o większej zawartości makrocząsteczek charakteryzujących się względnie małymi R_h w stosunku do procentowej zawartości cząstek o dużych R_h . Proporcja ta pozostaje zazwyczaj niezmienna w czasie [42, 43].

Wartości R_h uzyskane metodą DLS były porównywalne z wymiarami struktur obserwowanych w mikroskopie optycznym; wynosiły one ok. 100 nm lub nieco więcej.

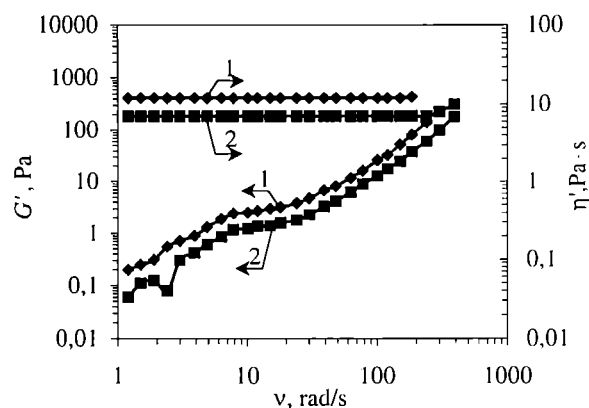
Badania prowadzone z zastosowaniem optycznego mikroskopu polaryzacyjnego wskazywały na obecność struktur uporządkowanych lub nawet zdecydowanie krystalicznych występujących w większości roztworów toluenowych przebadanych próbek prepolimerów. W zależności od zastosowanych do syntezy reagentów oraz warunków syntezy struktury te wyraźnie różnią się między sobą kształtem.

Metodą FT-IR ustalono, że w roztworach toluenowych zachodzą w funkcji czasu zmiany budowy che-

micznej próbek. Już po 4 dobach (od chwili zakończenia syntezy) następowało istotne zmniejszenie zawartości grup NCO, wzrost zawartości grup C=O oraz wzrost zawartości grup NH. Zmiany te mogą obrazować proces sieciowania następującego w badanych próbkach.

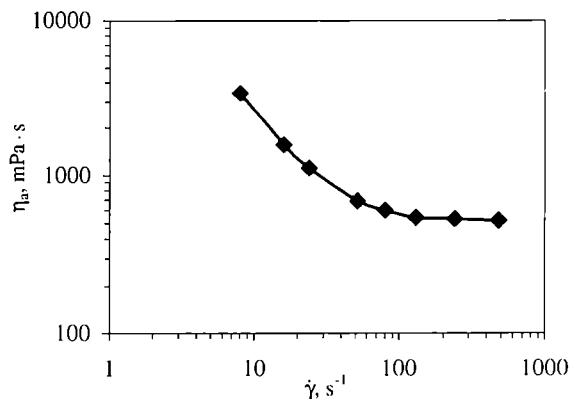
Właściwości reologiczne prepolimerów polisiloksanouretanowych

Wykonane metodą drgań wymuszonych badania właściwości lepko-sprężystych próbek prepolimerów PSU bez rozpuszczalnika (bezpośrednio po syntezie) wskazują na niewielką sprężystość tych próbek oraz na bardzo małe zmiany lepkości w funkcji częstotliwości drgań (rys. 2). Próbka zawierająca mikrożele wykazywała większe wartości modułu dynamicznego G' i lepkości dynamicznej η' niż próbka bez mikrożeli.



Rys. 2. Zależność lepkości dynamicznej (η') i modułu zachowawczego (G') od częstotliwości drgań (ν) prepolimeru PSU 1222 zawierającego mikrożele (1) i prepolimeru PSU 1212 bez mikrożeli (2)

Fig. 2. Dynamic viscosity (η') and storage modulus (G') of microgels containing PSU 1222 prepolymer (1) and of microgels free PSU 1212 prepolymer (2) versus vibration frequency (ν)



Rys. 3. Zależność lepkości pozornej (η_a) od szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$) prepolimeru PSU 1222 zawierającego mikrożele

Fig. 3. Apparent viscosity (η_a) of microgels containing PSU 1222 prepolymer versus shear rate ($\dot{\gamma}$)

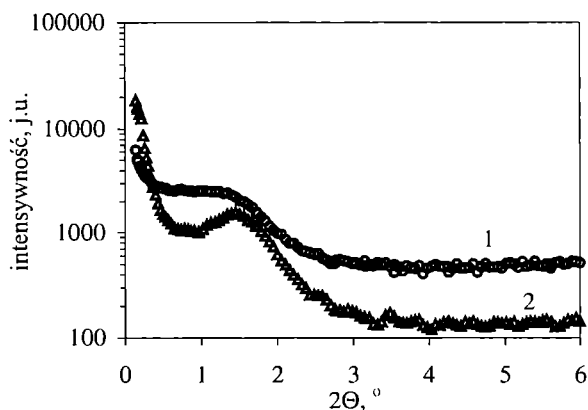
Zależność lepkości pozornej η_a od szybkości ścinania $\dot{\gamma}$ próbki prepolimeru PSU zawierającej mikrozele przedstawia rys. 3. Zatem wyraźniejsza zależność η_a od $\dot{\gamma}$ występuje w obszarze małych wartości $\dot{\gamma}$, co jest charakterystyczne dla układów zdyspergowanych, m.in. układów zawierających mikrozele. Może to stanowić dodatkowy argument potwierdzający obecność mikrozele w próbkach, w których występowanie ich stwierdziliśmy już metodą SLS.

Właściwości powłok otrzymywanych z prepolimerów polisiloksanouretanowych

Powłoki otrzymywane z prepolimerów PSU charakteryzowano metodą mikroskopii elektronowej, mikroskopii optycznej, SAXS, DSC, XPS, NMR, metodą tensometryczną, reologiczną i mechaniczną oraz rejestrując widma IR.

Najbardziej szczegółowo zbadaliśmy powłoki otrzymane z zawierającej mikrozele próbki 1222. Powłoki te były przezroczyste lub nieznacznie mętne, czasem lekko żółtawe, nielepkie, pęczniejące w rozpuszczalnikach organicznych, lecz w nich nierozpuszczalne.

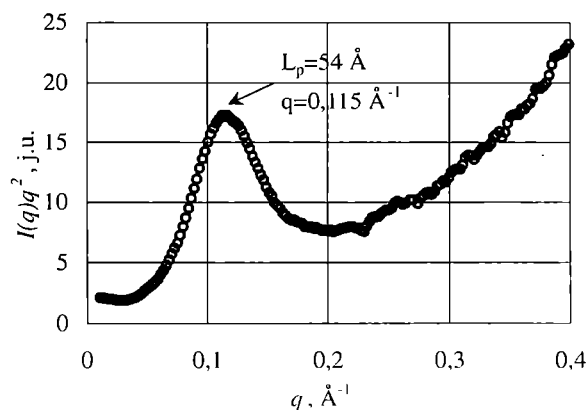
Metodą XPS stwierdzono ok. dwukrotne wzbogacenie w krzem warstwy powierzchniowej omawianej powłoki w stosunku do warstwy podpowierzchniowej, co sugeruje umiejscowienie w warstwie powierzchniowej giętkich łańcuchów siloksanowych PSU. Występowaniu tej warstwy powinna sprzyjać charakterystyczna dla poliuretanów separacja segmentów miękkich i sztywnych



Rys. 4. Dyfraktogramy SAXS [krzywa doświadczalna (1) i krzywa po korelacji zniekształceń kolimacyjnych (2)] powłoki uzyskanej z prepolimeru PSU 1222 zawierającego mikrozele
Fig. 4. SAXS diffraction patterns [experimental curve (1) and desmeared one (2)] of a coating made of microgels containing PSU 1222 prepolymer

łańcucha, której efektem jest powstawanie nadcząsteczkowej struktury domenowej. Strukturę tego typu wybranych PSU ujawniliśmy metodą SAXS. Dyfraktogram SAXS omawianej powłoki przedstawia rys. 4. Widoczne

na dyfraktogramie odpowiadające kątowi $2\theta \approx 1,4^\circ$ pojedyncze maksimum dyfrakcyjne jest najprawdopodobniej związane z lamelarnym uporządkowaniem izocyjanianowych domen sztywnych i siloksanowych domen miękkich [44]. Jak wynika z przedstawionej na rys. 5 dotyczącej badanej powłoki analizy tzw. jednowymiaro-



Rys. 5. Jednowymiarowa funkcja rozpraszania $I(q)q^2$ wyznaczona z dyfraktogramu przedstawionego na rys. 4 (por. tekst)
Fig. 5. One-dimensional scattering function $I(q)q^2$ determined from the pattern presented in Fig. 4

wej funkcji rozpraszania $I(q)q^2$ [45] (gdzie $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ — moduł tzw. wektora rozpraszania, I — natężenie promieniowania rozproszonego oczyszczonego ze zniekształceń kolimacyjnych), okres identyczności lamelarniej struktury nadcząsteczkowej charakterystyczny dla tej powłoki (tzw. wielki okres struktury lamelarniej L_p) wynosi $L_p = 54 \text{ Å}$.

Wzbogacenie warstwy powierzchniowej powłoki w krzem, co jak wspomniano wyżej jest związane z obecnością segmentów giętkich łańcucha, występuje najprawdopodobniej niezależnie od obecności mikrozele. W chwili obecnej nie ma takich badań, które by tę tezę potwierdzały lub obalały.

Badania metodą mikroskopii elektronowej przekroju powłok otrzymywanych z próbki prepolimeru PSU zawierającego mikrozele wskazują na występowanie w tych powłokach bezpostaciowych, przeważnie równomiernie rozmieszczonych elementów strukturalnych o wymiarach od ok. $2 \mu\text{m}$ do ok. $8 \mu\text{m}$, o kształcie kulistym lub zbliżonym do kulistego. Poza formami kulistymi występują także elementy struktury o kształcie wydłużonym o wymiarach $7\text{--}10 \mu\text{m}$.

Powłokę zawierającą mikrozele, otrzymaną z próbki PSU 1222 scharakteryzowaliśmy też metodami NMR (^{13}C i ^{29}Si) oraz IR. Ze względu na duże szумы, nie istniała możliwość interpretacji widm ^{13}C , natomiast widmo ^{29}Si CP/MAS jest bardziej klarowne. Są w nim wyraźnie widoczne dwie grupy sygnałów: przy $\delta = 8,6 \text{ ppm}$ i $\delta = -21,3 \text{ ppm}$. Sygnały te odpowiadają odpowiednio grupom: $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ oraz $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$. Obok sygnału $\delta = -21,3 \text{ ppm}$ widoczny jest również syg-

nał $\delta = -20,7$ ppm. Różnice sygnałów mogą wynikać z różnego stopnia upakowania próbki.

Analiza widma IR (wykonywana w odniesieniu do tej samej powłoki dwoma technikami: odbiciową ATR oraz odbiciową z zastosowaniem mikroskopii na zakres średniej podczerwieni) sugeruje obecność na powierzchni badanej próbki fragmentów makrocząsteczek o znacznie krótszych łańcuchach alifatycznych (przewaga grup CH_3 nad grupami CH_2) niż w jej głębszej warstwie, co potwierdzają wyniki uzyskane metodą XPS świadczące o obecności na powierzchni powłoki fragmentów siloksanowych.

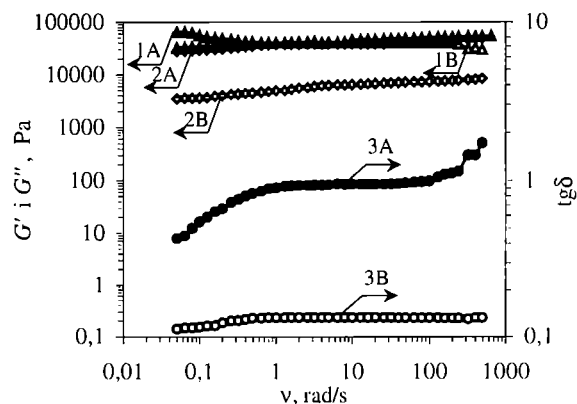
Analiza DSC powłoki uzyskanej z prepolimeru zawierającego mikrozele (po schłodzeniu próbki do temp. -120 °C i następnym ogrzaniu jej do temp. 200 °C) pozwala na stwierdzenie obecności dwóch maksimów odpowiadających endotermicznym przemianom fazy sztywnej: $T_1 = 88,75$ °C oraz $T_2 = 145,54$ °C. Temperatura zeszklenia fazy miękkiej wynosi $T_g = -112,54$ °C (zakres $-124,79 \leq T_g \leq -101,72$ °C). Występowanie przejścia szklistego w temperaturze bliskiej T_g PDMS oraz wysokotemperaturowych przemian endotermicznych świadczy o niejednorodności próbki i potwierdza separację segmentów sztywnych i miękkich ujawnioną w badaniach SAXS.

Porównania właściwości powłoki otrzymanej z prepolimeru zawierającego mikrozele i powłoki wykonanej z prepolimeru PSU bez mikrożeli (próbka 1326) dokonywaliśmy metodami DSC, reologicznymi, mechanicznymi oraz tensjometrycznymi. Temperatura zeszklenia fazy miękkiej próbki bez mikrożeli jest prawie identyczna z podaną wartością T_g próbki z mikrozelami i wynosi $-112,35$ °C (zakres $-124,65 \leq T_g \leq -99,91$ °C).

Badania reologiczne wykazały, że wartości modułu zachowawczego G' obydwu próbek są bardzo zbliżone, natomiast próbka zawierająca mikrozele ma wyraźnie większe wartości $\text{tg}\delta$ oraz modułu stratności G'' (rys. 6). Wartość $\text{tg}\delta$ jest związana z tłumieniem, zatem tłumienie mechaniczne próbki zawierającej mikrozele jest większe, a jak wiadomo większe tłumienie jest bardziej korzystne dla użytkownika.

Dodatkowe badania właściwości użytkowych powłok (przyczepność, elastyczność) nie uwidocznily wyraźnych różnic między powłokami zawierającymi i niezawierającymi mikrozele.

Przeprowadziliśmy też porównawcze badania właściwości mechanicznych prepolimerów PSU zawierających i niezawierających mikrożeli. Powłoka uzyskana z prepolimeru PSU zawierającego mikrozele (próbka 1222) charakteryzuje się naprężeniem przy 100-proc. wydłużeniu wynoszącym $2,05$ MPa, naprężeniem przy zerwaniu $5,3$ MPa, wydłużeniem przy zerwaniu 775% i twardością wg Shore'a 67 A. Powłoka (idealnie przezroczysta) odznaczająca się najlepszą charakterystyką mechaniczną spośród powłok otrzymanych z prepolimerów PSU, w których nie występują mikrozele (próbka 1326), ma natomiast następujące właściwości: naprężenie



Rys. 6. Zależność modułu zachowawczego G' (krzywe 1), modułu stratności G'' (krzywe 2) oraz współczynnika stratności $\text{tg}\delta$ (krzywe 3) od częstotliwości drgań (ν) powłoki z prepolimeru PSU 1222 zawierającego mikrozele (A) oraz powłoki z prepolimeru PSU 1326 bez mikrożeli (B)

Fig. 6. Storage modulus G' (curve 1), loss modulus G'' (curve 2) and loss coefficient $\text{tg}\delta$ (curve 3) of the coatings made of microgels containing PSU 1222 prepolymer (A) or microgels free PSU 1326 prepolymer (B), versus vibration frequency (ν)

nie przy 100-proc. wydłużeniu $2,09$ MPa, naprężenie przy zerwaniu $13,3$ MPa, wydłużenie przy zerwaniu 650% i twardość wg Shore'a 39 A.

Zatem obydwie te próbki różnią się przede wszystkim wartościami naprężenia przy zerwaniu (znacznie większe w przypadku próbki bez mikrożeli) oraz wydłużeniem przy zerwaniu (tym razem mniejsze).

Dane te nie pozwalają na jednoznaczne stwierdzenie, że to właśnie obecność mikrożeli w prepolimerach PSU wpływa w sposób decydujący na właściwości mechaniczne uzyskiwanych z nich powłok. Jak już bowiem wspomniano, w syntetyzowanych przez nas próbkach zawartość mikrożeli jest znacznie mniejsza niż 1% (pomimo prób dodatku do syntezy substancji trójfunkcyjnych). Ta niewielka ilość mikrożeli powoduje, że nie można w sposób niewątpliwy określić ich wpływu na omawianą charakterystykę mechaniczną.

Oparte na danych z prac technologicznych wyniki naszych badań nad wpływem warunków syntezy na występowanie mikrożeli w próbkach prepolimerów PSU zostały ujęte w wystąpieniach [46—51]. W związku z tym wydawało się celowe wykonanie dodatkowych badań właściwości powłok otrzymywanych z mieszanin PSU i PDMWS (polidimetylowinylosiloksan) o zwiększonej w stosunku do przedstawionych tu prepolimerów PSU zawartości mikrożeli. Wyniki tych prac przedstawimy w kolejnej publikacji.

PODSUMOWANIE

Wytypowaliśmy najbardziej przydatne do scharakteryzowania zawierających mikrozele prepolimerów PSU metody fizyczne, fizykochemiczne, mechaniczne i reologiczne.

Metodyka badań oparta na technice SLS umożliwiła wyznaczenie parametrów charakteryzujących zawartość mikrożeli w próbkach PSU, ciężar cząsteczkowy polimeru oraz ciężar cząsteczkowy polimeru bez uwzględnienia frakcji mikrożelu. Ze względu na zbyt małe ciężary cząsteczkowe prepolimerów PSU, w których występowały mikrozele, nie było możliwe wyznaczenie promieni bezwładności makrocząstek, r_g , tych próbek (metodą SLS) i w związku z powyższym nie było także możliwe obliczenie parametru $\rho = r_g/R_h$ charakteryzującego kształt makrocząstek mikrożeli występujących w roztworach toluenowych prepolimerów PSU [52, 53].

Badania toluenowych roztworów prepolimerów PSU doprowadziły do wniosku, że najwięcej mikrożeli występuje w prepolimerze otrzymywanym w wyniku reakcji oligomeru siloksanowego zakończonego grupami hydroksyalkilowymi KF-6001 oraz izocyjanianu TMXDI. Badania powłoki otrzymanej z ww. prepolimeru metodami SAXS, XPS oraz mikroskopii elektronowej pozwoliły na ocenę zróżnicowania jej struktury na różnych poziomach.

Metoda SAXS umożliwiła mianowicie detekcję struktur uporządkowanych na poziomie nadcząsteczkowym oraz wyznaczenie okresu identyczności tych struktur (54 Å). Mikroskopia elektronowa ujawniła natomiast obecność globularnych tworów (najprawdopodobniej bezpostaciowych) o wymiarach od ok. 2 do ok. 8 µm, a więc niemal tysiącrotnie większych od okresu identyczności struktury nadcząsteczkowej. Należy przy tym podkreślić bardzo równomierne rozmieszczenie tych mikronowych struktur globularnych w próbce otrzymanej z KF-6001 oraz TMXDI w porównaniu z próbkami, w których wcale nie było mikrożeli, lub było ich bardzo mało.

Badania metodą XPS powłoki otrzymanej z prepolimeru zawierającego mikrozele wskazują na wyraźne, ok. dwukrotne, wzbogacenie warstwy powierzchniowej powłoki w krzem w stosunku do warstwy podpowierzchniowej, co sugeruje umiejscowienie w warstwie powierzchniowej PSU giętkich łańcuchów polisiloksanowych.

Wyniki badań reologicznych i mechanicznych wskazują na wyraźne zróżnicowanie właściwości powłok prepolimerów PSU w zależności od występowania w nich mikrożeli. Powłoki z próbek zawierających mikrozele charakteryzują się wzrostem modułu stratności i modułu zachowawczego w całym badanym zakresie częstotliwości drgań i wykazują stałe tłumienie, w przeciwieństwie do próbek niezawierających mikrożeli. Stałe tłumienie wiąże się z większą odpornością powłok na pękanie pod wpływem odkształcenia, także pod wpływem drgań. Można więc sądzić, że powłoki zawierające mikrozele nadają się do wytwarzania wyrobów narażonych na drgania.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 7 S205 015 06 finansowanego przez KBN.

Autorzy pracy wyrażają podziękowanie dr A. Raszczyk za cenne uwagi dotyczące interpretacji wyników badań właściwości reologicznych, doc. dr. hab. M. Potrzebowskiemu z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi za zrealizowanie pomiarów metodą NMR oraz dr. J. Dobrowolskiemu z Instytutu Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego za wykonanie widm IR techniką odbiciową.

LITERATURA

- [1] Kumanotani J.: *Progr. Org. Coatings* 1998, **34**, 135.
- [2] Wu C.: *Polymer* 1998, **39**, 4609. [3] Lin S. Y., Chen K. S., Run-Chu L.: *Polymer* 1999, **40**, 6307. [4] Abrol S., Solomon D. H.: *Polymer* 1999, **40**, 6583. [5] Tobita H., Muma-gai M., Aoyagi N.: *Polymer* 1999, **40**, 481. [6] Rangelov S., Brown W.: *Polymer* 2000, **41**, 4825. [7] Kiminta D. M. O., Luckham P. F., Lenon S.: *Polymer* 1995, **36**, 4827. [8] Hatto N., Cosgrove T., Snowden M. J.: *Polymer* 2000, **41**, 7133. [9] Kratz K., Hellweg T., Eimer W.: *Polymer* 2001, **42**, 6631. [10] Abrol S., Caulfield M. J., Qiao G. G., Solomon D. H.: *Polymer* 2001, **42**, 5987.
- [11] Peng S., Wu C.: *Polymer* 2001, **42**, 7343. [12] Pich A., Lu Y., Adler H. J. P., Schmidt T., Arndt K. F.: *Polymer* 2002, **43**, 5723. [13] Członkowska-Kohutnicka Z.: *Polimery* 1998, **43**, 274. [14] Członkowska-Kohutnicka Z.: *Int. Polym. Sci. Techn.* 1998, **25**, 97. [15] Członkowska-Kohutnicka Z., Kozakiewicz J.: *Polimery* 1999, **44**, 333. [16] Kaczun J., Funke W.: *Angew. Makromol. Chem.* 1966, **240**, 99. [17] Ruckenstein E., Ljang L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **57**, 605. [18] Antonietti M., Rosenauer Ch.: *Macromolecules* 1991, **24**, 3434. [19] Pille L., Salomon D. H.: *Macromol. Chem. Phys.* 1994, **195**, 2477. [20] Funke W. E.: *J. Coat. Technol.* 1988, **60**, 69.
- [21] Shull K. R., Kramer E. J.: *Macromolecules* 1988, **21**, 2578. [22] Kozakiewicz J., Cholińska M., Skarzyński M., Iwańska S., Członkowska-Kohutnicka Z.: Proceedings of the 34. Annual Polyurethanes Technical/Marketing Conference, Boston, 9—12 października 1994 r., str. 101. [23] Kratochvil P.: „Classical Light Scattering from Polymer Solutions” w „Polymer Science Library” (red. Jenkins A. D.), t. 5., Elsevier, Amsterdam — Oxford — Nowy Jork — Tokio 1987. [24] Zimm B. H.: *J. Chem. Phys.* 1948, **16**, 1099. [25] Praca zbiorowa: „Light, Scattering from Polymer Solutions” (red. Huglin M. B.), Academic Press, Londyn — Nowy Jork 1972. [26] Lange H.: *Kolloid Z.* 1970, **240**, 747. [27] Członkowska-Kohutnicka Z.: *Polimery* 1973, **18**, 61. [28] Członkowska-Kohutnicka Z.: V Polska Konferencja Chemii Analitycznej nt. „Analityka w Służbie Człowieka i Środowiska”, Gdańsk, 3—9 września 1995, materiały, t. III, str. 610. [29] Praca zbiorowa: „Dynamic Light Scattering Applications of Photon Correlation Spectroscopy” (red. Pecora R.), Plenum Press, Nowy Jork — Londyn 1985, str. 16. [30] Schmidt M.: „Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications” (red. Brown W.), Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford 1993.

- [31] Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D.: „Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, Perkin-Elmer Co. Publ., Phys. Electr. Div., USA 1992. [32] Griffiths P. R., de Haseth J. A.: „Fourier Transform Infrared Spectrometry”, Wiley J. and Sons, Nowy Jork — Chichester — Brisbane — Toronto — Singapore 1986. [33] Humecki H. J.: „Practical Guide to Infrared Microspectroscopy”, Dekker M. Inc., Nowy Jork — Bazylea — Hong Kong 1995. [34] Berek D., Dressler M., Kubin M., Marcinka K.: „Chromatografia żelowa”, PWN, Warszawa 1989. [35] Sawyer L. C., Grubb D. T.: „Polymer Microscopy”, Chapman and Hall, Londyn — Nowy Jork 1987. [36] Turi A.: „Thermal Characterization of Polymeric Materials”, Academic Press, Nowy Jork 1997. [37] Norma ASTM D 3418-82. [38] Kalinowski H.-O., Berger S., Braun S.: „Carbon-13 NMR Spectroscopy”, John Wiley & Sons, Chichester — Nowy Jork — Brisbane — Toronto — Singapore 1984. [39] Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K.: „Introduction to Rheology”, Elsevier, Amsterdam — Oxford — Nowy Jork — Tokio 1989. [40] Polskie Normy: PN-81/C-89034; PN-87/C-04238.
- [41] Członkowska-Kohutnicka Z., Cholińska M., Kozakiewicz J.: International Workshop on Gel Permeation Chromatography of Polymeric Materials 18—21 października 1994 r., Lectures and Posters, P-7. [42] Członkowska-Kohutnicka Z., Wilson-Polit D.: 10th Bratislava International Conference on Macromolecules, Bratysława, 18—22 września 1995 r., Abstracts of Papers, str. 70, P-8. [43] Członkowska-Kohutnicka Z., Wilson-Polit D., Kozakiewicz J.: Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, t. 45., seria Konferencje, nr 19; Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów” Kudowa Zdrój, 11—15 września 1995 r., Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995, str. 142, RS-33. [44] Kozakiewicz J., Janik H., Kwiatkowski R., Wlochowicz A.: *Polym. Adv. Technol.* 2000, 82, 11. [45] Praca zbiorowa: „Small Angle X-Ray Scattering” (red. Glatter O., Kratky O.), Academic Press, Londyn 1988. [46] Członkowska-Kohutnicka Z., Kozakiewicz J.: Materiały Konferencyjne z Jubileuszowego Zjazdu Naukowego PTChem i TPChem, 12—14 września 1994 r., S-9 Chemia Polimerów P-16. [47] Członkowska-Kohutnicka Z., Kozakiewicz J.: 35th IUPAC Congress, 14—19 sierpnia 1995 r., Istanbuł, Turcja, Abstracts-II, Section 4—6, POLY. ORL. 12, str. 817. [48] Członkowska-Kohutnicka Z., Kozakiewicz J.: Abstract of 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules, 4—9 sierpnia 1996 r., Seul, Korea, str. 228. [49] Członkowska-Kohutnicka Z., Kozakiewicz J.: Materiały z XI-go Ogólnopolskiego Sympozjum Związków Krzemoorganicznych, Łódź, 12—15 maja 1996 r., P-24. [50] Członkowska-Kohutnicka Z., Kozakiewicz J.: 2nd International Symposium „Molecular Order and Mobility in Polymer Systems”, Petersburg, 21—24 maja 1996 r., Book of Abstracts, P-125.
- [51] Członkowska-Kohutnicka Z.: Abstracts of International Conference on Applied Physical Chemistry, Warszawa 1996 r., str. 38. [52] Brown W.: „Light Scattering Principles and Development”, Clarendon Press, Oxford 1996, str. 448—451. [53] Brown W.: „Dynamic Light Scattering The Method and Some Applications”, Oxford Science Publications 1993, str. 398—401.

Otrzymano 17 XII 2002 r.