

ŁUKASZ BYCZYŃSKI<sup>\*)</sup>, PIOTR KRÓL

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny  
Katedra Technologii Tworzyw Sztucznych  
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

## Synteza oraz właściwości termiczne i aplikacyjne anionomerów poli(uretanowo-dimetylosiloksanowych)

### Cz. II. WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE I APLIKACYJNE

**Streszczenie** — Anionomery poli(uretanowo-dimetylosiloksanowe) (PUR-PDMS) otrzymano metodą 3- i 4-etapową, przy użyciu diizocyjanianu izoforonu (IPDI) i poli(oksytetrametyleno)diolu (PTMG), częściowo zastępowanego polidimetylosiloksanami (PDMS) różniącymi się strukturą łańcucha. Wbudowującym się do łańcucha poliuretanu związkiem jonogennym był kwas 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowy (DMPA), neutralizowany trietyloaminą (TEA), przedłużaczem zaś była etylenodiamina (EDA). Badania degradacji termicznej metodą TGA w atmosferze azotu lub powietrza pozwoliły na analizę przebiegu procesu dekompozycji oraz ocenę wpływu obecności polisiloksanów na stabilność termiczną anionomerów PUR-PDMS. Degradacja w atmosferze azotu przebiegała dwuetapowo, w powietrzu natomiast mechanizm dekompozycji był bardziej skomplikowany i obejmował 4 etapy. Zauważono, że wraz ze wzrostem udziału wbudowanego do łańcucha polimeru PDMS, temperatura odpowiadająca maksymalnej szybkości II etapu rozkładu ulega obniżeniu, co świadczy o niewielkim wzroście stabilności termicznej anionomerów PUR modyfikowanych polisiloksanami. Ze wstępnych badań aplikacyjnych wynika, że wytworzone powłoki PUR-PDMS wykazują tendencję fragmentów hydrofobowych wbudowanego polisiloksanu do migracji ku powierzchni polimeru, co korzystnie zwiększa hydrofobowość, przyczynia się jednak także do spadku odporności na ścieranie badanych powłok.

**Słowa kluczowe:** poliuretany, polisiloksany, anionomery, łańcuch boczny, stabilność termiczna, badania aplikacyjne.

SYNTHESIS, THERMAL AND PERFORMANCE PROPERTIES OF POLY(URETHANE-DIMETHYLSILOXANE) ANIONOMERS. Part II. THERMAL AND PERFORMANCE PROPERTIES

**Summary** — Poly(urethane-dimethylsiloxane) anionomers (PUR-PDMS) were synthesized in two- and three-stage process, with the use of isophorone diisocyanate (IPDI) and poly(oxytetramethylene) diol (PTMG), partially replaced by polydimethylsiloxane diols (PDMS) with different chain structures. 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid (DMPA) neutralized with triethylamine (TEA) was used as the ionogenic component built into the polyurethane chain and ethylenediamine (EDA) as the extender. Studies on the thermal degradation using TGA analysis in nitrogen or air atmosphere enabled us to investigate the decomposition process and to evaluate the effect of the presence of polysiloxanes on the thermal stability of PUR-PDMS anionomers. The degradation in nitrogen took place in two stages, while in air the decomposition mechanism was more complicated and involved four stages. It was observed that the temperature corresponding to the maximum rate of the second decomposition stage decreases with an increase in the content of PDMS built-into the polymer chain, which indicates a small increase in the thermal stability of polysiloxane-modified PUR anionomers. From the preliminary performance tests it appears that the hydrophobic fragments of the built-in polysiloxane have a tendency to migrate towards the polymer surface in the produced PUR-PDMS coatings, with the advantage of the increased hydrophobicity but at the expense of a decreased abrasion resistance of the coatings.

**Keywords:** polyurethanes, polysiloxanes, anionomers, pendant chain, thermal stability, performance tests.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: lbyczynski@prz.edu.pl

## WSTĘP

W niniejszej, Cz. II publikacji zaprezentowano wyniki badań właściwości termicznych oraz rezultaty wstępnych badań aplikacyjnych, powłok uzyskanych z anionomerów poli(uretanowo-siloksanowych), według procedury opisanej w Cz. I<sup>\*)</sup>.

Powszechnie wiadomo, że poliuretany są stabilne termicznie do temp. maks. 250 °C, przy czym PUR oparte na poliestrach wykazują większą odporność niż syntezowane z udziałem polieterów, rozkład termiczny zostaje zainicjowany w segmentach sztywnych (wiązania uretanowe) a kończy się na elastycznych (wiązanie estrowe) [1]. Jonomery poliuretanowe natomiast, ze względu na występujące w strukturze centra jonogenne, podczas degradacji termicznej zachowują się odmiennie niż klasyczne, liniowe PUR [2, 3]. Polisiloksany wykazują dobrą odporność cieplną, nawet do temp. 300 °C. Zawdzięczają to obecności ugrupowań Si-O, charakteryzujących się większą energią wiązania (ok. 460,5 kJ/mol) w porównaniu z energią wiązania C-O (358,0 kJ/mol) lub C-C (304,0 kJ/mol) [4]. Wiele publikacji dotyczy degradacji termicznej kopolimerów poli(uretanowo-siloksanowych), niemniej jednak jedynie nieliczne traktują o wpływie struktury oraz ilości i sposobu wprowadzenia siloksanu na stabilność termiczną liniowych anionomerów PUR-SI. Dlatego też uznaliśmy za uzasadnione przeprowadzenie badań w tym kierunku [5, 6].

W przypadku kopolimerów poli(uretanowo-siloksanowych) zauważono, że ich rozpad termiczny zazwyczaj przebiega dwuetapowo [7–13]. Pierwszy etap rozkładu termicznego kopolimerów PUR-SI rozpoczyna się – w zależności od ich budowy – w temp. 175–250 °C i jest związany z rozpadem najsłabszego wiązania w łańcuchu, jakim jest wiązanie uretanowe, II etap degradacji, zachodzący w temp. 180–470 °C, wynika natomiast z rozpadu elastycznych segmentów PDMS. Porównując stabilność termooksydacyjną polimerów poliuretanowych ze stabilnością kopolimerów poli(uretanowo-dimetylosiloksanowych), zarówno takich w skład których wchodził sam  $\alpha,\omega$ -diaminopolidimetylosiloksan, jak i takich, które syntezowane były przy współudziale PDMS i jeszcze innego składnika polioliowego zauważono, że masa pozostałości po degradacji jest największa w końcowej temp. 600 °C, w przypadku poliuretanu, w którego segmentach elastycznych obecny był jedynie polidimetylosiloksan. Co więcej, powyżej temp. 450 °C stabilność termiczna tego typu poliuretanu była największa w porównaniu ze stabilnością pozostałych polimerów. Kopolimery PUR-PDMS, w skład których wchodziły także inne składniki polioliowe, wykazywały lepszą niż niemodyfikowany poliuretan stabilność termiczną przy małej zawartości polidimetylosiloksanu w stosunku do polieteru (0,2:1). Wzrost stabilności był wyraźniejszy w przypadku kopolimerów PUR-PDMS otrzymanych z udziałem poli(oksytetyleno)glikolu i poli(oksytetyleno)glikolu niż z zastosowaniem poli(oksytetrametyleno)glikolu lub terpolimeru blokowego PEG-PPG-PEG typu Pluronic [14].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Diizocyjanian izofofonu (IPDI), poli(oksytetrametyleno)glikol (PTMG,  $\bar{M}_n = 1000$ ), kwas 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowy (DMPA) oraz dilaurynian dibutylocyny (DBTDL) uzyskano z firmy Aldrich. Dwa rodzaje poli(dimetylosiloksan)dioli (PDMS) o symbolach X22-160AS oraz X22-176B otrzymano z firmy Shin-Etsu (Japonia). Trietyloamina (TEA), etylenodiamina (EDA) oraz *N*-metylopirolidon (NMP) z firmy Aldrich, przed użyciem przez ok. tydzień suszono nad sitami molekularnymi 4Å.

### Wytwarzanie anionowych dyspersji poli(uretanowo-siloksanowych)

W Cz. I artykułu przedstawiono ogólny skład chemiczny i sposób syntezy anionomerów PUR-PDMS. Do syntezy anionomerów poli(uretanowo-siloksanowych) użyto diizocyjanianu izofofonu (IPDI), poli(oksytetrametyleno)glikolu (PTMG), którego część (w ilości do ok. 15 % mas.) zastępowano oligomerami polidimetylosiloksanowymi (PDMS); jako centrum jonowe zastosowano kwas 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowy (DMPA), neutralizowany trietyloaminą (TEA). Na końcowym etapie otrzymane prepolimery przedłużano etylenodiaminą (EDA). Wytworzono 4 serie anionomerów, różniące się między sobą ilością i rodzajem zastosowanego PDMS, stosunkiem molowym grup izocyjanianowych do hydroksylowych NCO/OH oraz metodą prowadzenia syntezy. Symbole próbek należy interpretować następująco: pierwsza litera określa liczbę etapów syntezy oraz zastosowany siloksan (I, X – metoda 4-etapowa, B – metoda 3-etapowa) liczba następująca po tej literze to stosunek molowy grup NCO/OH, a po literze S, wyrażony w % mas., udział PDMS w anionomerze, np.: symbol I1,5S3% oznacza próbkę syntezowaną metodą 4-etapową, stosunek grup NCO/OH wynosił 1,5, a zawartość  $\alpha,\omega$ -dihydroksypolidimetylosiloksanu stanowiła 3 % mas.

### Metodyka badań

#### Termograwimetria (TGA)

Właściwości termiczne badano metodą analizy termograwimetrycznej, przy użyciu analizatora TGA/DSC1 firmy Mettler Toledo. Pomiar wykonywano w warunkach dynamicznych z szybkością ogrzewania 10 deg/min, w atmosferze azotu, w zakresie temp. 25–500 °C, oraz w powietrzu w zakresie temp. 25–700 °C, stosując porcelanowe naczynka pomiarowe; przepływ gazu wynosił 50 cm<sup>3</sup>/min, masa początkowa próbki ok. 2,5 mg.

<sup>\*)</sup> Cz. I. Byczyński Ł., Król P.: *Polimery* 2013, 58, nr 2.

### Badania aplikacyjne

W celu określenia parametrów mechanicznych powłok otrzymanych z kopolimerów PUR-PDMS, wykonano specjalistyczne testy aplikacyjne pod kątem zastosowania wytworzonych materiałów w charakterze ochronnych powłok lakierniczych. Oceniano następujące właściwości powłok:

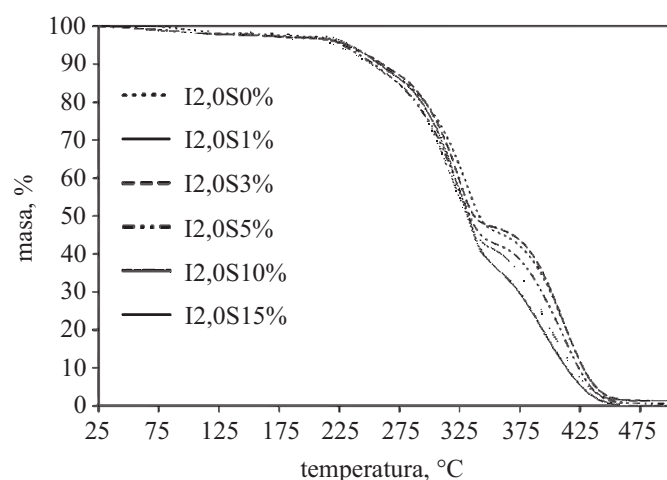
- twardość względną, mierzoną wahadłem Persoza wg PN-EN ISO 1522:2001;
- ścieralność wg PN 76/C-81516 metoda A;
- odporność na uderzenie z wysokości 50 cm wg PN-EN ISO 6272-1:2005;
- elastyczność na trzpieniu  $\Phi$  4 mm wg PN-EN ISO 1519:2002;
- połysk wg PN-EN ISO 2813:2001.

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

#### Trwałość termiczna syntezowanych anionomerów

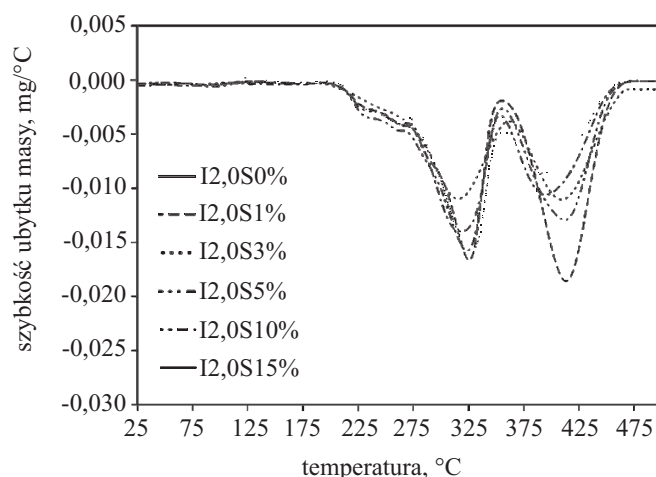
##### Rozkład termiczny anionomerów PUR-PDMS w azocie

Rysunki 1 i 2 przedstawiają zarejestrowane termogramy TGA oraz DTG anionomerów PUR-PDMS serii I2,0Sy w atmosferze azotu, tabela 1 natomiast zawiera ich interpretację w odniesieniu do wszystkich syntezowanych anionomerów. Na krzywych DTG rejestrowanych w atmosferze azotu są widoczne cztery główne maksima, co sugeruje, że proces degradacji przebiega czteroetapowo, jednak na krzywych TGA wyraźnie widoczne są tylko dwa główne etapy degradacji. Można zatem przypuszczać, że pierwszy główny etap degradacji obejmuje kilka procesów (reakcje równoległe i następcze bądź ich nałożenie). Ubytek masy po pierwszym etapie degradacji odpowiada rozpadowi segmentów sztywnych i wynosi



Rys. 1. Termogramy TGA anionomerów serii I2,0Sy, zarejestrowane w atmosferze azotu

Fig. 1. TGA thermograms of I2,0Sy anionomers recorded in a nitrogen atmosphere



Rys. 2. Termogramy DTG anionomerów serii I2,0Sy, zarejestrowane w atmosferze azotu

Fig. 2. DTG thermograms of I2,0Sy anionomers recorded in a nitrogen atmosphere

43–53 % mas. Maksymalną szybkość na pierwszym etapie procesu degradacji serii I1,5Sy obserwuje się w temp.  $T_{maks.1} = 327–331$  °C, przy czym nie obserwuje się tu wyraźnej zależności  $T_{maks.1}$  od ilości PDMS, w odróżnieniu od drugiego etapu degradacji związanego z rozpadem segmentów elastycznych, gdzie zależność taka jest już widoczna. Wraz ze wzrostem zawartości PDMS w anionomerze PUR, temperatura odpowiadająca maksymalnej szybkości degradacji obniża się z 417 °C w przypadku próbki niezawierającej PDMS, do 409 °C w odniesieniu do próbki z udziałem 15 % mas. PDMS. Ubytek masy na drugim etapie degradacji wynosi 46–56 % mas. Podobnie zachowują się anionomery pozostałych serii. Rozpad anionomerów PUR-PDMS, wyrażony 5-proc. ubytkiem masy, zachodzi w temperaturze z przedziału 230–254 °C, w przypadku wszystkich serii anionomerów syntezowanych w warunkach, gdy stosunek NCO/OH = 1,5. W przypadku anionomerów serii I2,0Sy, otrzymanych przy NCO/OH = 2,0, 5-proc. ubytek masy występuje w zauważalnie niższej temperaturze przedziału 220–233 °C, a zwiększenie udziału siloksanów nie ma tu większego znaczenia. Taki wniosek nie zaskakuje, ponieważ należało się spodziewać, że degradacja rozpoczyna się od najsłabszego wiązania w cząsteczce – wiązania uretanowego. Koniec rozpadu termicznego następuje w temperaturze ( $T_k$ ) powyżej 450 °C. Niemal wszystkie anionomery, bez względu na zawartość siloksanów, ulegają całkowitemu rozkładowi. Brak stałej pozostałości po degradacji może świadczyć o utworzeniu się lotnych, cyklicznych związków siloksanowych.

##### Rozkład termiczny anionomerów PUR-PDMS w powietrzu

Rozkład termiczny anionomerów PUR-PDMS w powietrzu ma bardziej skomplikowany przebieg niż rozkład w atmosferze azotu. Rysunki 3 i 4 przedstawiają

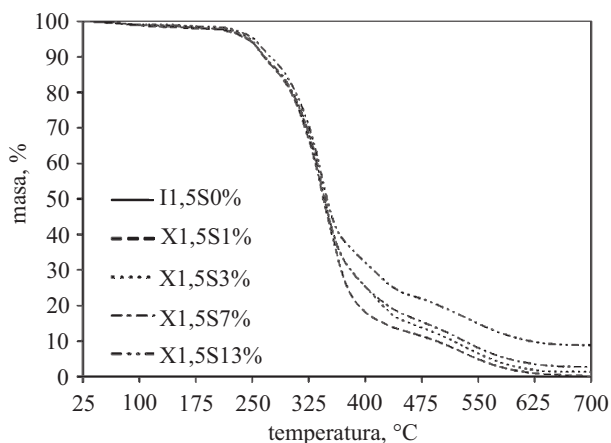
**T a b e l a 1.** Interpretacja termogramów TGA i DTG anionomerów PUR-PDMS, zarejestrowanych w atmosferze azotu, szybkość ogrzewania 10 deg/min

**T a b l e 1.** Interpretation of TGA and DTG thermograms of PUR-PDMS anionomers recorded in a nitrogen atmosphere, heating rate: 10 deg/min

Symbol próbki	Temperatura rozkładu odpowiadająca określonej ubytkowi masy, °C			$T_{maks.1}$ , °C	Ubytek masy na I etapie degradacji, %	$T_{maks.2}$ , °C	Ubytek masy na II etapie degradacji, %
	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	$T_k$				
I1,5S0%	254	384	475 (99,5 %)	330	43,0	417	56,2
I1,5S1%	240	381	483 (98,1 %)	330	43,2	415	54,4
I1,5S3%	240	367	456 (100 %)	327	47,1	409	52,9
I1,5S5%	236	337	465 (99,9 %)	328	48,0	410	51,3
I1,5S10%	230	338	457 (100 %)	327	52,5	409	47,6
I1,5S15%	234	340	475 (99,8 %)	331	53,5	409	45,7
B1,5S0%	234	357	490 (100 %)	329	48,1	412	51,6
B1,5S1%	238	363	476 (99,8 %)	318	45,9	408	53,1
B1,5S3%	238	370	469 (99,2 %)	323	46,0	410	52,6
B1,5S5%	244	360	469 (98,4 %)	329	47,7	410	50,2
B1,5S10%	230	339	466 (99,9 %)	327	52,6	398	47,0
B1,5S15%	234	337	473 (99,7 %)	329	53,6	399	45,6
I2,0S0%	232	341	588 (99,2 %)	332	54,2	415	44,5
I2,0S1%	232	353	476 (99,8 %)	327	48,1	416	50,9
I2,0S3%	230	337	475 (99,4 %)	317	52,1	412	46,0
I2,0S5%	228	333	487 (99,4 %)	326	56,1	414	42,6
I2,0S9%	220	332	472 (98,8 %)	321	57,7	396	40,4
I2,0S13%	233	332	475 (99,9 %)	331	59,2	397	40,0
X1,5S1%	249	378	486 (99,1 %)	324	42,5	415	56,0
X1,5S3%	240	367	456 (100 %)	326	44,0	410	55,7
X1,5S7%	247	377	499 (100 %)	328	44,0	416	55,5
X1,5S13%	251	367	436 (100 %)	319	44,1	412	55,9

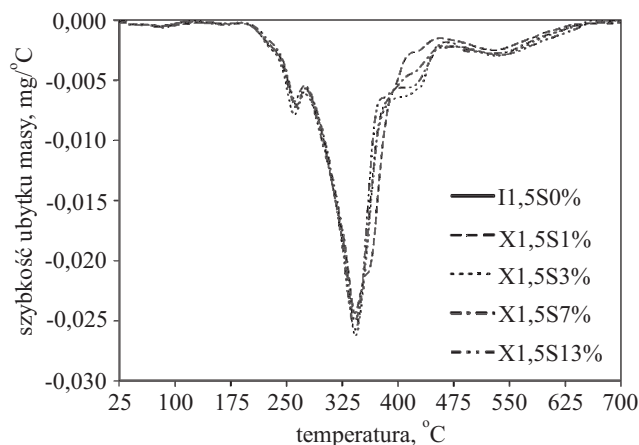
przykładowe krzywe TGA oraz DTG, zarejestrowane dla serii X1,5Sy anionomerów PUR-PDMS w powietrzu, w tabelach 2 i 3 dokonano natomiast interpretacji termogramów w odniesieniu do wszystkich badanych próbek.

5-proc. ubytek masy w takich warunkach ma miejsce w temp. 235–245 °C w przypadku wszystkich anionomerów otrzymanych w warunkach, gdy stosunek NCO/OH = 1,5. Również i tym razem temperatura ta jest



Rys. 3. Termogramy TGA anionomerów serii I1,5Sy, rejestrowane w atmosferze powietrza

Fig. 3. TGA thermograms of I1,5Sy anionomers recorded in an air atmosphere



Rys. 4. Termogramy DTG anionomerów serii I1,5Sy, zarejestrowane w atmosferze powietrza

Fig. 4. DTG thermograms of I1,5Sy anionomers recorded in an air atmosphere



**T a b e l a 2.** Interpretacja termogramów TGA anionomerów PUR-PDMS, zarejestrowanych w atmosferze powietrza, szybkość ogrzewania 10 deg/min

**T a b l e 2.** Interpretation of TGA thermograms of PUR-PDMS anionomers recorded in an air atmosphere, heating rate: 10 deg/min

Symbol próbki	Temperatura rozkładu odpowiadająca określonemu ubytkowi masy, °C		
	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	$T_k$
I1,5S0%	243	341	599 (100 %)
I1,5S1%	243	348	607 (99,7 %)
I1,5S3%	246	348	636 (99,2 %)
I1,5S5%	241	346	645 (96,9 %)
I1,5S10%	237	343	645 (97,9 %)
I1,5S15%	235	342	693 (96,7 %)
B1,5S0%	237	340	600 (100 %)
B1,5S1%	243	351	619 (96,6 %)
B1,5S3%	235	351	684 (99,6 %)
B1,5S5%	238	345	649 (99,3 %)
B1,5S10%	235	342	684 (98,0 %)
B1,5S15%	237	340	684 (95,8 %)
I2,0S0%	226	339	621 (98,6 %)
I2,0S1%	232	346	694 (99,9 %)
I2,0S3%	229	343	625 (99,2 %)
I2,0S5%	232	336	661 (99,1 %)
I2,0S9%	228	333	661 (99,1 %)
I2,0S13%	225	334	667 (97,2 %)
X1,5S1%	243	345	699 (99,9 %)
X1,5S3%	246	346	684 (98,7 %)
X1,5S7%	244	346	678 (97,3 %)
X1,5S13%	252	349	667 (91,1 %)

**T a b e l a 3.** Interpretacja krzywych DTG anionomerów PUR-PDMS, zarejestrowanych w atmosferze powietrza, szybkość ogrzewania 10 deg/min

**T a b l e 3.** Interpretation of DTG thermograms of PUR-PDMS anionomers recorded in an air atmosphere, heating rate: 10 deg/min

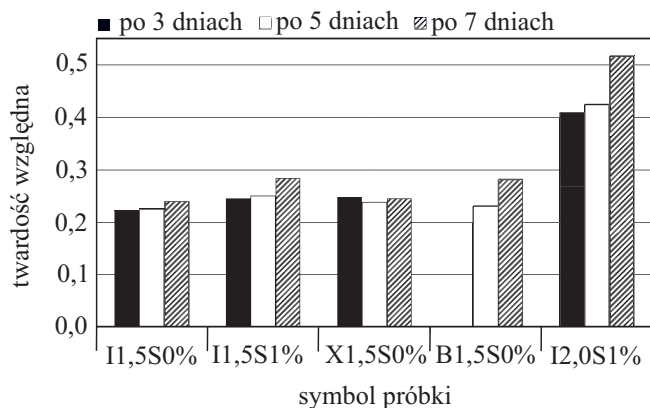
Symbol próbki	$T_{maks.1}$ , °C	Ubytek masy na I etapie degradacji, %	$T_{maks.2}$ , °C	Ubytek masy na II etapie degradacji, %	$T_{maks.3}$ , °C	Ubytek masy na III etapie degradacji, %	$T_{maks.4}$ , °C	Ubytek masy na IV etapie degradacji, %
I1,5S0%	255	9,7	341	58,9	417	16,4	519	14,6
I1,5S1%	262	10,0	349	62,1	418	16,1	528	11,2
I1,5S3%	262	9,8	346	63,1	391	12,0	528	13,9
I1,5S5%	258	10,7	346	58,8	418	16,2	544	12,4
I1,5S10%	259	13,3	346	55,3	421	16,5	531	12,2
I1,5S15%	259	14,0	345	59,2	432	13,0	531	10,6
B1,5S0%	252	12,8	345	59,9	412	16,2	523	10,9
B1,5S1%	264	11,5	343	58,2	390	15,1	529	11,3
B1,5S3%	264	11,1	352	62,0	432	15,8	529	10,2
B1,5S5%	262	11,2	349	58,9	421	16,8	540	11,9
B1,5S10%	259	11,5	342	58,3	424	16,6	540	11,1
B1,5S15%	258	12,0	343	59,7	426	13,0	538	11,1
I2,0S0%	256	12,6	346	58,8	421	14,8	523	11,7
I2,0S1%	261	11,3	351	60,9	387	16,1	525	11,2
I2,0S3%	258	11,7	346	57,2	414	16,3	528	13,4
I2,0S5%	255	11,3	343	62,1	426	14,6	528	10,9
I2,0S9%	258	13,0	330	63,7	427	14,5	531	7,4
I2,0S13%	256	11,7	342	62,6	420	12,9	531	9,4
X1,5S1%	264	12,0	343	66,0	433	11,5	531	9,9
X1,5S3%	262	11,7	345	57,7	421	15,4	531	13,5
X1,5S7%	261	10,2	343	59,7	426	13,4	530	13,1
X1,5S13%	265	10,2	345	52,1	421	15,3	540	12,8

nizsza w odniesieniu do próbek syntezowanych przy  $\text{NCO/OH} = 2,0$  i wynosi  $225\text{--}232\text{ }^\circ\text{C}$ . Wpływ siloksanów na przebieg degradacji wyraźnie ujawnia się na drugim etapie — powyżej 50-proc. rozkładu. Temperatura odpowiadająca 50-proc. ubytkowi masy anionomerów PUR bez siloksanów jest najniższa i wynosi  $T_{50\%} = 340\text{ }^\circ\text{C}$ . Dodatek PDMS w ilości do 3 % mas. powoduje wzrost tej temperatury nawet o 11 stopni, tak jak w przypadku próbki B1,5S1%. Dalsze zwiększanie zawartości siloksanów powoduje obniżenie  $T_{50\%}$ .

Analiza krzywych TGA (rys. 3) oraz DTG (rys. 4) próbek anionomerowych, badanych w powietrzu ujawniła obecność czterech głównych maksimów, co może świadczyć, że proces degradacji przebiega na czterech etapach. Temperatura końca degradacji w powietrzu jest najniższa w przypadku serii anionomerów niemodyfikowanych siloksanami, otrzymanych przy  $\text{NCO/OH} = 1,5$  i wynosi ok.  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Masa stałej pozostałości po degradacji tych serii anionomerów rośnie ze wzrostem udziału siloksanów w łańcuchu polimerowym, przy czym rozkład anionomerów niemodyfikowanych zachodzi, praktycznie biorąc, całkowicie. Świadczy to o utworzeniu w wyniku pirolizy złożonych struktur krzemowych, które powstając na powierzchni prawdopodobnie działają jak warstwa izolująca, opóźniająca dalszy rozkład polimeru, tak jak to wcześniej zaobserwowano w odniesieniu do kopolimerów PUR-PDMS [7].

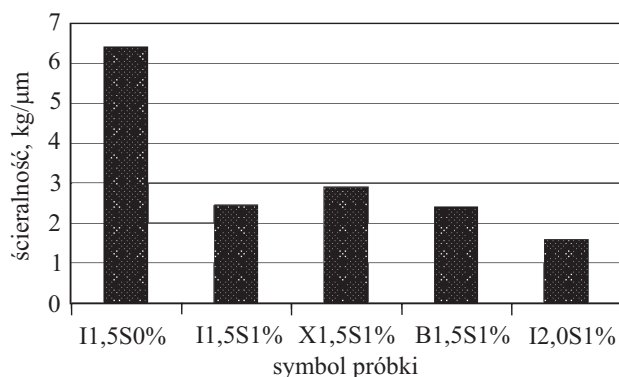
### Wstępne badania aplikacyjne

Rysunki 5—7 przedstawiają wyniki badań twardości, ścieralności i połysku, tabela 4 natomiast odporności na uderzenie i elastyczności powłok otrzymanych z anionomerów zawierających 1 % mas. PDMS. Powłoki o grubości ok.  $20\text{ }\mu\text{m}$  wytwarzano nanosząc za pomocą aplikatora szczelinowego wodne dyspersje PUR-PDMS, zawierające 30 % mas. polimeru, w zależności od rodzaju badania — na płytkę szklaną lub blachę stalową.



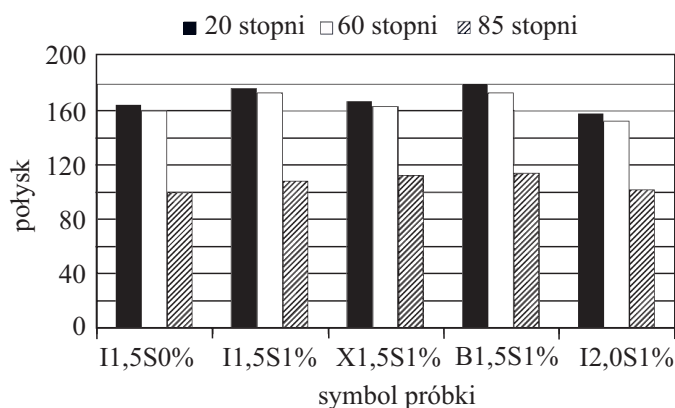
Rys. 5. Twardość względna anionomerów PUR-PDMS po 3, 5 i 7 dniach sezonowania

Fig. 5. Relative hardness of PUR-PDMS anionomers after 3, 5 and 7 days of conditioning



Rys. 6. Ścieralność powłok anionomerowych wytworzonych z PUR-PDMS

Fig. 6. Abrasion resistance of the coatings produced from PUR-PDMS anionomers



Rys. 7. Połysk powłok anionomerowych wytworzonych z PUR-PDMS

Fig. 7. Gloss of anionomer coatings prepared from PUR-PDMS

Najtwardszą powłokę uzyskano w przypadku próbki I2,0S1%. Twardość powłoki wyraźnie się zwiększa wraz z upływem czasu sezonowania, co świadczy o dotwardzaniu się powłok po całkowitym odparowaniu wody i o końcowym ich usztywnieniu wskutek reorganizacji struktur nadcząsteczkowych. Decydujący wpływ na twardość, podobnie jak na wytrzymałość mechaniczną przy rozciąganiu i ścieralność, wywiera faza sztywna

T a b e l a 4. Odporność na uderzenie i elastyczność badanych anionomerów PUR-PDMS

T a b l e 4. Impact strength and elasticity of the studied PUR-PDMS anionomers

Właściwość	Symbol próbki				
	I1,5S0%	I1,5S1%	X1,5S1%	B1,5S1%	I2,0S1%
Odporność na uderzenie z wysokości 50 cm	nie pęka				
Elastyczność na trzpieniu $\Phi 4\text{ mm}$	nie pęka				

polimeru. W kopolimerach serii I2,0S<sub>y</sub>, zawartość pochodzących od PUR segmentów sztywnych, jest o ok. 10 % większa niż w przypadku pozostałych serii, tym m.in. należy tłumaczyć większą twardość otrzymanych z nich powłok. Zgodnie z oczekiwaniami, największą odpornością na ścieranie, wynoszącą 6,41 kg/μm charakteryzuje się próbka anionomeru PUR I1,5S0%. Anionomery modyfikowane dodatkiem 1 % mas. polidimetylosiloksanu wykazują natomiast wyraźnie mniejszą odporność na ścieranie. Z badań twardości i ścieralności wynika, że dodatek siloksanów pogarsza na ogół właściwości mechaniczne kopolimerów poli(uretanowo-siloksanowych). Wytworzone powłoki nie pękały podczas badania elastyczności na trzpieniach o średnicy 2, 3 i 4 mm a także były odporne na uderzenia znormalizowanego ciężarka spadającego z wysokości do 50 cm. Cechę tę można wykorzystać stosując je do zabezpieczenia wyrobów metalowych lub ceramicznych narażonych na uderzenia.

Porównując uzyskane wyniki badań aplikacyjnych anionomerów PUR-PDMS z rezultatami analogicznych badań anionomerów i kationomerów poliuretanowych [15–17] można zauważyć, że anionomery PUR-PDMS charakteryzują się znacznie większą odpornością na ścieranie. Ścieralność powłok anionomerowych syntezowanych z udziałem TDI oraz poli(oksypropyleno)diolu osiąga bowiem maksymalnie wartość 1,6 kg/μm. Twardość względna otrzymanych przy NCO/OH = 1,5 anionomerów PUR-PDMS jest porównywalna z notowaną w publikacjach twardością względną klasycznych anionomerów PUR. Największa wartość twardości (0,52) po 7 dniach sezonowania, odpowiadająca próbce I2,0S1%, jest porównywalna z, wynoszącą 0,57, twardością anionomeru PUR, otrzymanego z TDI i poliestru — oligo(kaprolaktano)diolu.

#### WNIOSKI

Degradacja termiczna anionomerów PUR-PDMS w atmosferze azotu przebiega na dwóch głównych etapach, przy czym wpływ PDMS na temperaturę odpowiadającą maksymalnej szybkości degradacji ujawnia się na jej II etapie. Mechanizm degradacji w powietrzu jest natomiast bardziej skomplikowany i składa się z czterech etapów, przy czym w tym przypadku maksymalny ubytek masy na I etapie rozkładu określa temperatura o niższej wartości 252–265 °C. Wszystkie niemal anionomery, niezależnie od udziału siloksanów, w atmosferze azotu ulegają rozkładowi, któremu towarzyszy całkowita strata masy, co może świadczyć o utworzeniu się w końcowej fazie, jako produktów ostatecznej degradacji PDMS, lotnych, cyklicznych związków siloksanowych. W przypadku rozkładu w atmosferze powietrza ilość stałej pozostałości po degradacji zwiększa się nieznacznie wraz

ze wzrostem udziału siloksanów w łańcuchu polimerowym, przy czym rozkładowi anionomerów niemodyfikowanych odpowiada prawie 100-proc. ubytek masy. Świadczy to o tworzeniu się w warunkach pirolizy niewielkich ilości złożonych struktur krzemowych, formujących się na powierzchni i działających prawdopodobnie jak warstwa izolująca, opóźniająca dalszy rozkład polimeru.

Ze wstępnych badań aplikacyjnych wynika, że zawarte w polimerze polisiloksany migrują ku powierzchni, powodując tym samym znaczny spadek odporności na ścieranie powłok otrzymanych z anionomerów poli(uretanowo-siloksanowych). Wytworzone powłoki nie pękały podczas badania elastyczności na trzpieniach o średnicy do 4 mm, były także odporne na uderzenia znormalizowanego ciężarka spadającego z wysokości do 50 cm. Cechy te są korzystne w zastosowaniach do zabezpieczania narażonych na uderzenia wyrobów metalowych lub ceramicznych.

#### LITERATURA

1. Wirpsza Z.: „Poliuretany. Chemia technologia zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991.
2. Lu M. G., Lee J. Y., Shim M. J., Kim S. W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **85**, 2552.
3. Barikani M., Ebrahimi M. V., Mohaghegh S. M. S.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2007, **46**, 1087.
4. Zhou W., Yang H., Guo X., Lu J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2006, **91**, 1471.
5. Chuang F. S., Tsi H. Y., Chow J. D., Tsen W. C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 1753.
6. Król P., Pielichowska K., Byczyński Ł.: *Thermochim. Acta* 2010, **507–508**, 91.
7. Wang L. F., Ji Q., Glass T. E., Ward T. C.: *Polymer* 2000, **41**, 5083.
8. Madhavan K., Reddy B. S. R.: *J. Polym. Sci. Part A* 2006, **44**, 2980.
9. Belva F., Bourbigot S., Duquesne S., Jama C.: *Polym. Adv. Technol.* 2006, **17**, 304.
10. Chuang F. S., Tsen W. C., Shu Y. C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **84**, 69.
11. Zhu Q., Feng S., Zhang C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 310.
12. Subramani S., Lee J. M., Cheong I. W., Kim J. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **98**, 620.
13. Kuo P. L., Liang W. J., Lin C. L.: *Macromol. Chem. Phys.* 2002, **203**, 230.
14. Park H. B., Kim C. K., Lee Y. M.: *J. Membr. Sci.* 2002, **204**, 257.
15. Król P., Król B.: *Polimery* 2004, **49**, 530.
16. Król P., Król B.: *Polimery* 2004, **49**, 615.
17. Król P., Król B.: *Przem. Chem.* 2005, **54**, 25.

Otrzymano 27 II 2012 r.