

BARBARA PILCH-PITERA

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny  
Katedra Technologii Tworzyw Sztucznych  
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów  
e-mail: barbpi@prz.edu.pl

## Poliuretanowe lakiery proszkowe modyfikowane związkami fluoru

**Streszczenie** — W reakcji diizocyjanianów, kwasu mrówkowego, alkoholi fluorowanych i imidazolu otrzymano poliizocyjaniany, które posłużyły jako środki sieciujące do lakierów proszkowych. Strukturę poliizocyjanianów potwierdzono za pomocą spektroskopii IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR i  $^{19}\text{F}$  NMR; rozkład ciężarów cząsteczkowych wyznaczono metodą chromatografii żelowej. Przebieg reakcji odblokowania i sieciowania powłok badano stosując różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) i analizę termiczną (DTA i TG). Otrzymane powłoki lakiernicze zawierające fluor charakteryzują się większymi niż powłoki bez udziału fluoru wartościami kąta zwilżania wodą, formamidem i diiodometanem, mniejszymi wartościami swobodnej energii powierzchniowej oraz dobrymi właściwościami użytkowymi: udarnością, twardością, przyczepnością do podłoża i odpornością na ścieranie.

**Słowa kluczowe:** poliizocyjaniany, poliuretanowe lakiery proszkowe, modyfikacja właściwości powierzchni, fluorowane lakiery.

### POLYURETHANE POWDER LACQUERS MODIFIED WITH FLUORINE COMPOUNDS

**Summary** — Polyisocyanates, used as crosslinking agents in powder lacquers, were synthesized in the reaction of diisocyanates, formic acid, fluorinated alcohols and imidazole. The structure of polyisocyanates was confirmed using IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^{19}\text{F}$  NMR spectroscopy and the molecular weight distribution (MWD) was determined by gel permeation chromatography (GPC). The course of the unblocking and curing reactions was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal analysis (DTA and TG). The prepared lacquer coatings containing fluorine exhibit higher values of contact angle for water, formamide and diiodomethane as well as lower surface free energy parameters compared to unmodified coatings. They also show improved application properties such as impact resistance, hardness, adhesion to steel surface and abrasion resistance.

**Keywords:** polyisocyanates, polyurethane powder lacquers, surface properties modification, fluorinated lacquers.

W ostatnich latach w technologii wytwarzania i aplikacji lakierów proszkowych dokonał się znaczny postęp. Jest on konsekwencją znakomitych chemicznych oraz mechanicznych właściwości otrzymywanych z nich powłok, a jednocześnie możliwości uzyskania długoterminowej ochrony zabezpieczanych nimi powierzchni. Dzięki dość dużemu asortymentowi wyjściowych surowców, wytwarzane powłoki proszkowe mają szeroki zakres korzystnych właściwości. Mogą być bardzo twarde lub bardzo elastyczne, wykazywać dużą odporność na ścieranie, chemikalia (w tym oleje) i utlenianie, doskonałą adhezję do podłoża, charakteryzować się wysokim połyskiem lub głębokim matem, całą gamą kolorów i możliwością eksploatacji także w wodzie.

W skład lakierów proszkowych wchodzi: żywice, środki sieciujące, katalizatory, pigmenty, napełniacze oraz dodatki poprawiające właściwości przetwórcze (np.

rozlewność, zdolność do odpowietrzania i przyjmowania ładunku elektrycznego podczas nanoszenia na podłoże) oraz aplikacyjne [1, 2]. W zależności od zastosowanej żywicy i środka sieciującego rozróżniamy lakiery: poliesterowe, epoksydowe, hybrydowe poliesterowo-epoksydowe, poliuretanowe i akrylowe. W celu otrzymania lakierów poliesterowych wykorzystuje się żywice poliesterowe z grupami karboksylowymi, lakierów poliuretanowych natomiast — żywice poliesterowe zawierające grupy hydroksylowe. Lakiery poliesterowe utwardza się głównie izocyjanuranem triglicydyłu (TGIC) lub  $N,N,N',N'$ -tetrakis(2-hydroksyetylo)diamidem kwasu adypinowego (Primid XL 552), poliuretanowe zaś za pomocą blokowanych poliizocyjanianów. Lakiery oparte na żywicach epoksydowych cechuje mała odporność na czynniki atmosferyczne, z tego powodu są więc gorsze niż powłoki poliesterowe lub poliuretanowe, usieciowane

poliizocyjanianami alifatycznymi lub cykloalifatycznymi.

Technologia lakierów proszkowych jest przyjazna dla środowiska, ponieważ nie wymaga stosowania toksycznych rozpuszczalników organicznych, a proszek opadający podczas nakładania na dno komory może być ponownie wykorzystany. Technologia ta ma także pewne wady, do których zaliczyć należy energochłonność, pracochłonny proces zmiany kolorów, duże wymagania dotyczące przygotowania i odporności termicznej zabezpieczanej tą techniką powierzchni. W związku z tym prowadzi się badania obejmujące modyfikacje lakierów w kierunku: obniżenia temperatury utwardzania, skutkującego zmniejszeniem zużycia energii, a także ograniczenia toksyczności używanych środków sieciujących, co z kolei umożliwia wytworzenie lakierów bardziej przyjaznych środowisku [3, 4]. Ze względów ekologicznych ogranicza się, np. produkcję wyrobów poliestrowych sieciowanych toksycznym TGIC na rzecz wzrostu produkcji lakierów poliuretanowych oraz poliestrowych utwardzanych hydroksyetylodiamidem kwasu adypinowego [5].

Poszukuje się także rozwiązań mających na celu nadanie powłokom nowych lepszych właściwości użytkowych. Do najistotniejszych cech powłok zalicza się: małą swobodną energię powierzchniową, bardzo dobrą trwałość chemiczną, odporność na promieniowanie UV, jak również odporność cieplną. Zmniejszenie wartości swobodnej energii powierzchniowej oraz wzrost odporności chemicznej i cieplnej można osiągnąć wbudowując w strukturę powłoki atomy fluoru lub krzemu [6–8]. Wbudowanie w strukturę powłoki atomów fluoru przebiega bez przeszkód sterycznych dzięki małemu promieniowi atomu fluoru (0,71 Å) [9], a większa energia wiązania C-F niż C-H i C-C przyczynia się do wzrostu odporności termicznej i chemicznej wytworzonego materiału. W wyniku termodynamicznej niekompatybilności segmentów łańcucha polimerowego z udziałem fluoru i segmentów poliuretanu, wzrasta energia międzyfazowa między fazą utworzoną z łańcuchów fluorowanych a fazą zawierającą poliuretan. Zmniejszenie energii międzyfazowej następuje na skutek migracji atomów fluoru w kierunku powierzchni, co prowadzi do zmiany jej właściwości [10, 11].

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie powłokami poliuretanowymi z wbudowanymi chemicznie segmentami zawierającymi fluor [10, 12]. Powłoki takie otrzymuje się w reakcji fluorowanych żywic z poliizocyjanianami lub na drodze sieciowania żywic poliizocyjanianami z fluorowanymi podstawnikami. W pracy [13] zaproponowano syntezę poliizocyjanianów zawierających fluorowane podstawniki opartą na reakcji poliizocyjanuranów z fluorowanymi alkoholami. We wcześniejszej publikacji [8] przedstawiono natomiast nową metodę syntezy tego typu poliizocyjanianów w reakcji fluorowanych alkoholi z diizocyjanianami, w stosunku molowym 1:2, w wyniku której otrzymano poliizocyjaniany z fluorowa-

nymi podstawnikami przyłączonymi do ugrupowań alofanianowych. W ramach niniejszej pracy, do syntezy poliizocyjanianów z fluorowanymi podstawnikami użyto poliizocyjanianów z udziałem ugrupowań biuretowych, które następnie poddano reakcji z fluorowanymi alkoholami o różnych masach molowych.

Celem badań było otrzymanie nowych poliuretanowych lakierów proszkowych modyfikowanych atomami fluoru oraz ocena wpływu obecności fluoru na właściwości aplikacyjne uzyskiwanych z nich powłok. Syntezowane, blokowane poliizocyjaniany z fluorowanymi podstawnikami, przyłączonymi do ugrupowań biuretowych, zastosowano jako środki sieciujące żywicę poliestrową w lakierach proszkowych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

– Diizocyjaniany: 2,2',4'- i 2,4,4'-diizocyjanian trime-tyloheksametyleny (TMDI) – Vestanat TMDI (Evonik Degussa GmbH, Marl, Niemcy), diizocyjanian izoformonu (IPDI) – Desmodur I oraz diizocyjanian 4,4'-dicykloheksylometanu (H<sub>12</sub>MDI) – Desmodur W (Bayer A.G., Leverkusen, Niemcy).

– Fluorowane alkohole: heksafluoroizopropanol (HFIP), 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (TFP) i 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentanol (OFP) (Apollo Scientific, Stockport, Anglia).

– Żywica poliestrowa o nazwie handlowej Rucote 102, powstała w wyniku polikondensacji kwasu izoftalowego i tereftalowego z glikolem neopentylowym,  $L_H = 11–14$  mg KOH/g,  $L_{OH} = 35–45$  mg KOH/g,  $T_g = 59$  °C (Bayer A.G., Leverkusen, Niemcy).

– Imidazol (I) i benzoina (Aldrich, Buchs, Szwajcaria).

– Żywica akrylowa o nazwie handlowej WorleeAdd 902 i bis(2-etyloheksanian) cyny(II) o nazwie handlowej WorléeAdd ST-70 (Worlée-Chemie GmbH, Lauenburg, Niemcy).

– Kopolimer akrylowy o nazwie handlowej Byk 361N (BYK-Chemie GmbH, Wesel, Niemcy).

### Przygotowanie próbek do badań

Reakcje syntezy poliizocyjanianów prowadzono w kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę zwrotną i rurkę z doprowadzeniem azotu. W kolbie umieszczano diizocyjanian oraz dwa katalizatory: dilaurylian dibutylocyny oraz trietyloaminę (każdy w ilości 0,1 % mas. w przeliczeniu na masę diizocyjanianu), a następnie powoli, w temp. 60 °C, intensywnie mieszając wkraplano kwas mrówkowy (stosunek molowy diizocyjanianu do kwasu wynosił 4:1). Mieszanie kontynuowano do chwili przereagowania 25 % grup izocyjanianowych, po czym mieszaninę ogrzewano do temp. 140 °C. Po przereagowaniu 50 % grup izo-

cyjanianowych temperaturę obniżano do 60 °C i do kolby wkraplano fluorowany alkohol (w takiej ilości, aby po reakcji pozostało jeszcze 25 % nieprzereagowanych grup NCO). Pozostałe po przereagowaniu alkoholu grupy izocyjanianowe blokowano imidazolem oraz wprowadzano środek poprawiający rozlewność kompozycji – Byk 361N, w takiej ilości, aby jego udział masowy w kompozycji lakierniczej wyniósł 1,5 %. Poliizocyjaniany niezawierające fluoru, użyte jako próbki referencyjne, zsyntezowano z pominięciem etapu dodawania fluorowanego alkoholu. Otrzymane poliizocyjaniany oznaczono symbolami, np. IPDI/B/OFP/I, w których poszczególne człony pochodzą od skrótów nazw poszczególnych surowców, natomiast litera „B” oznacza wiązanie biuretowe (tabela 1).

T a b e l a 1. Skład otrzymywanych lakierów proszkowych

T a b l e 1. Composition of the prepared powder lacquers

Symbol poliizocyjanianu	Udział masowy, %			Oznaczenie kompozycji lakierniczej
	poliizocyjanian	żywica poliestrowa (Rucote 102)	fluor	
IPDI/B/I	13,8	86,25	0,0	IPDI/B/RU
IPDI/TFP/I	27,5	72,5	3,6	IPDI/TFP/RU
IPDI/OFP/I	27,5	72,5	5,6	IPDI/OFP/RU
TMDI/B/I	16,8	83,2	0,0	TMDI/B/RU
TMDI/HFIP/I	33,3	66,7	4,3	TMDI/HFIP/RU
TMDI/TFP/I	33,3	66,7	5,8	TMDI/TFP/RU
TMDI/OFP/I	33,3	66,7	7,3	TMDI/OFP/RU
H <sub>12</sub> MDI/B/I	21,1	78,9	0,0	H <sub>12</sub> MDI/B/RU
H <sub>12</sub> MDI/HFIP/I	42,2	57,8	2,9	H <sub>12</sub> MDI/HFIP/RU
H <sub>12</sub> MDI/TFP/I	42,2	57,8	4,3	H <sub>12</sub> MDI/TFP/RU
H <sub>12</sub> MDI/OFP/I	42,2	57,8	10,1	H <sub>12</sub> MDI/OFP/RU

Kompozycje lakiernicze wykonano mieszając sproszkowany poliizocyjanian z żywicą poliestrową Rucote 102 (RU) (stosunek molowy grup -NCO do -OH wynosił 1:1), katalizatorem [WorléeAdd ST-70 (0,5 %)] i środkami ułatwiającymi odgazowanie [WorléeAdd 902 (1,5 %) i benzoiną (1 %)]. Zmieszane składniki wstępnie mielono, a następnie wytłaczano na miniwytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej typu EHP 2x12 Sline, firmy Zamak. Temperatura podczas wytłaczania wynosiła, odpowiednio, I strefa: 95 °C, II strefa 105 °C, III strefa 110 °C, łącznik: 110 °C, natomiast szybkość obrotów ślimaków: 25 obr/min. Otrzymałą w wyniku wytłaczania, jednorodną, plastyczną nić o średnicy 2 mm poddawano mieleniu, a uzyskany proszek przesiewano przez sito o średnicy oczek 60 µm. Sporządzone próbki oznaczono symbolami, np. IPDI/B/OFP/RU, w których początek (IPDI/B/OFP) pochodzi od nazwy poliizocyjanianu, natomiast ostatni człon od nazwy handlowej żywicy (tabela 1).

Powłoki wykonano metodą nanoszenia za pomocą sita o średnicy oczek 60 µm, warstwy proszku grubości ok. 0,2 mm, na ogrzane do temp. 110 °C płytki stalowe, po

uprzednim dokładnym ich oczyszczeniu techniką piaskowania. Próbki utwardzono w temp. 160 °C w ciągu 30 min.

### Metody badań

– Postęp reakcji syntezy poliizocyjanianów kontrolowano oznaczając w mieszaninie reakcyjnej zawartość nieprzereagowanych grup izocyjanianowych, wykorzystując reakcję grup -NCO z *N,N*-dibutyloaminą do odpowiednich pochodnych mocznikowych [14].

– Strukturę poliizocyjanianów potwierdzono za pomocą spektroskopii IR i NMR. Widma IR przy użyciu pastylek KBr rejestrowano spektrofotometrem FT-IR typu Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific. Widma magnetycznego rezonansu jądrowego: <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR i

<sup>19</sup>F NMR otrzymywano stosując spektrometr NMR Bruker Avance 500 i DMSO-d<sub>6</sub>.

– Rozkład ciężarów cząsteczkowych poliizocyjanianów wyznaczono przy użyciu chromatografu żelowego firmy Viscotec T60A, wyposażonego w układ trzech detektorów: załamania światła (RI), rozpraszania światła (LS) i lepkościowego (DV). Rozdziału dokonano w temp. 25 °C, za pomocą dwóch kolumn typu SDV firmy Polymer Standards Service. Kalibrację kolumn prowadzono stosując wzorce polistyrenowe.

– Lepkość dynamiczną poliizocyjanianów oceniano reometrem typu CR Haake Mars, firmy Thermo Electron Corporation. Pomiary w temp. 110 °C, w układzie pomiarowym stożek-płytki, w zakresie szybkości ścinania 1–600 s<sup>-1</sup> wykonano w laboratorium biofizycznym Katedry Fizyki Politechniki Rzeszowskiej, wyposażonym ze środków unijnych uzyskanych w ramach Zintegrowanego Programu Operacyjnego Rozwoju Regionalnego (ZPORR).

– Temperaturę mięknięcia oznaczono metodą Vicata, wg PN-EN ISO 306:2006.

– Odblokowanie i sieciowanie kompozycji lakierniczych badano za pomocą kalorymetru różnicowego DSC typu 822e, firmy Mettler Toledo oraz termowagi firmy Mettler Toledo TGA/DSC1 z oprogramowaniem Star<sup>e</sup> System. Pomiary DSC wykonano w cyklu ogrzewanie-chłodzenie-ogrzewanie, w zakresie 25–200 °C, w atmosferze azotu, z szybkością przepływu gazu 30 cm<sup>3</sup>/min. Szybkość ogrzewania i chłodzenia wynosiła 20 °C/min. Analizę termogravimetryczną prowadzono w zakresie 25–500 °C, w atmosferze azotu w warunkach przepływu gazu z szybkością 50 cm<sup>3</sup>/min.

– Topografię 3D powierzchni wytworzonych powłok obserwowano za pomocą mikroskopu konfokalnego *µsurf Explorer* firmy NanoFocus AG (Oberhausen, Niemcy). Na podstawie zarejestrowanych obrazów wyznaczono profile i parametry chropowatości.

– Strukturę powierzchni powłok analizowano na podstawie widm FT-IR, techniką ATR na spektrofotometrze FT-IR typu Nicolet 6700 firmy Thermo Scientific.

– Do wyznaczenia kątów zwilżania wykorzystano trzy cieczy wzorcowe: wodę, formamid i diiodometan. Kąty zwilżania mierzone przy użyciu goniometru optycznego, prototypu 2002 firmy Cobrabid-Optic, wyznaczano wykorzystując program *Kropla*. Na tej podstawie, metodą Owensa-Wendta z zastosowaniem programu *Energia*, obliczono parametry swobodnej energii powierzchniowej.

– Połysk powłok lakierniczych określano wg BN-66/6110-18, połyskomierzem firmy Dozafil-Wrocław.

– Twardość ołówkową powłok określono zgodnie z normą PN-ISO 15184.

– Ocenę przyczepności do podłoża wykonano metodą siatki nacięć, wg PN-EN ISO 2409.

– Grubość powłok oceniano wg EN ISO 2808:1997, stosując metodę magnetyczną.

– Odporność na ścieranie powłok lakierowych wyznaczano wg PN-76/C-81516, wykorzystując elektrokro- rund jako swobodnie spadający materiał ścierny.

– Udarność powłok badano metodą spadającego ciężarka, wg normy PN-EN ISO 6272.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W czteroetapowym procesie zsyntezowano blokowane poliizocyjaniany zawierające atomy fluoru. Do syntezy użyto diizocyjanianów alifatycznych (TMDI) oraz cykloalifatycznych (IPDI oraz H<sub>12</sub>MDI), ponieważ powłoki wytworzone z ich udziałem wykazują bardzo dużą odporność na czynniki atmosferyczne. Na pierwszym etapie tworzył się aminoizocyjanian, w reakcji diizocyjanianu z kwasem mrówkowym [równanie (1)]. Powstały aminoizocyjanian reagował z kolejną cząsteczką diizocyjanianu tworząc ugrupowanie biuretowe [równanie (2)]. Proces biuretyzacji kwasem mrówkowym był stosunkowo prosty. Mieszanina była jednorodna, a podczas reakcji wydzielaly się tylko produkty gazowe: CO i CO<sub>2</sub>, które można było łatwo usunąć ze środowiska reakcji. Kolejny etap (trzeci) polegał na addycji fluorowanego alkoholu do grup izocyjanianowych poliizocyjanianu [równanie (3)]. Na ostatnim czwartym etapie następowało zablokowanie wolnych grup izocyjanianowych imidazolem [równanie (4)]. Postęp reakcji na kolejnych etapach kontrolowano oznaczając metodą miareczkową zawartość w mieszaninie reakcyjnej nieprzereagowanych grup izocyjanianowych. Otrzymane produkty miały konsystencję stałą, dawały się łatwo sproszkować, dlatego z powodzeniem można je było zastosować jako środki sieciujące do lakierów proszkowych. Z przeprowadzonych badań reologicznych wynika, że w temp. 110 °C są one pseudoplastycznymi cieczami, których lepkość zmniejsza się wraz ze wzrostem szybkości ścinania, aż do ustabilizowania się na stałym poziomie przy szybkości ścinania powyżej 400 s<sup>-1</sup>. Poliizocyjaniany z fluorowanymi podstawnikami charakteryzują się niższą temperaturą zeszklenia i mięknienia oraz mniejszą lepkością niż poliizocyjaniany bez atomów fluoru (tabela 2), co ułatwiało

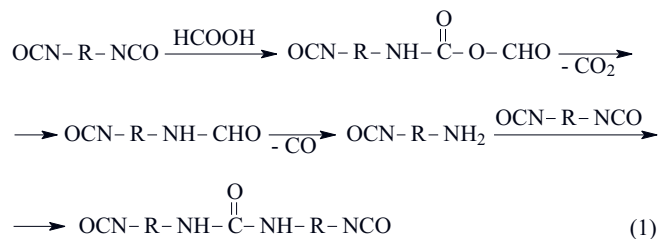
**T a b e l a 2.** Właściwości zsyntezowanych poliizocyjanianów

**T a b l e 2.** Properties of the synthesized polyisocyanates

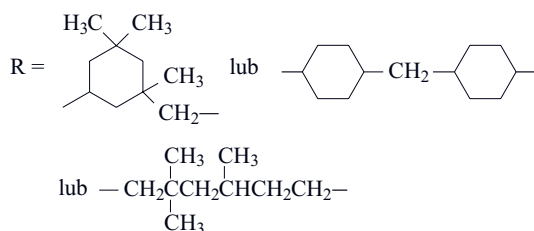
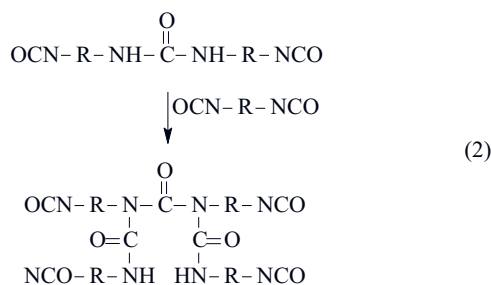
Symbol poliizocyjanianu	Temperatura zeszklenia (DSC), °C	Temperatura mięknienia, °C	Lepkość w 110 °C, przy szybkości ścinania 500 s <sup>-1</sup> , Pa · s	Barwa
IPDI/B/I	61	80	30,3	jasnożółty
IPDI/TFP/I	34	64	22,0	jasnożółty
IPDI/OFPI	24	59	20,1	jasnożółty
TMDI/B/I	1	35	7,1	bezbardwy
TMDI/HFIP/I	-2	30	7,0	słomkowy
TMDI/TFP/I	-5	29	1,5	jasnożółty
TMDI/OFPI	-8	28	5,5	jasnożółty
H <sub>12</sub> MDI/B/I	68	85	40,4	jasnożółty
H <sub>12</sub> MDI/HFIP/I	39	65	28,0	jasnożółty
H <sub>12</sub> MDI/TFP/I	46	66	33,3	żółty
H <sub>12</sub> MDI/OFPI	39	63	22,9	żółty



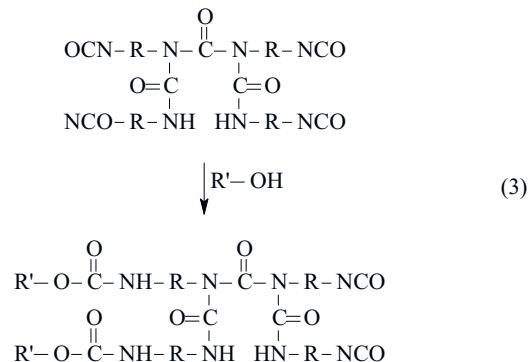
Etap 1: synteza mocznikopoliizocyjanianu



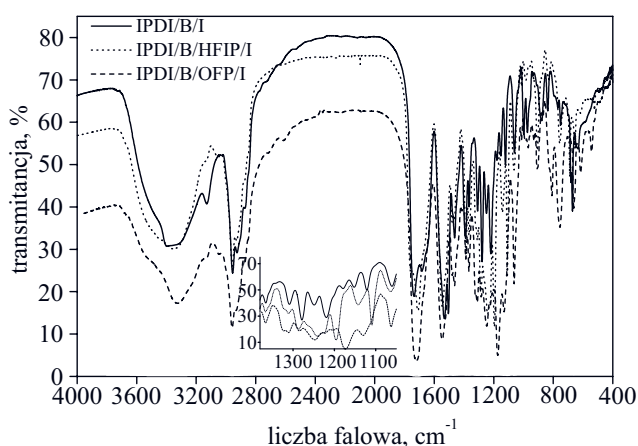
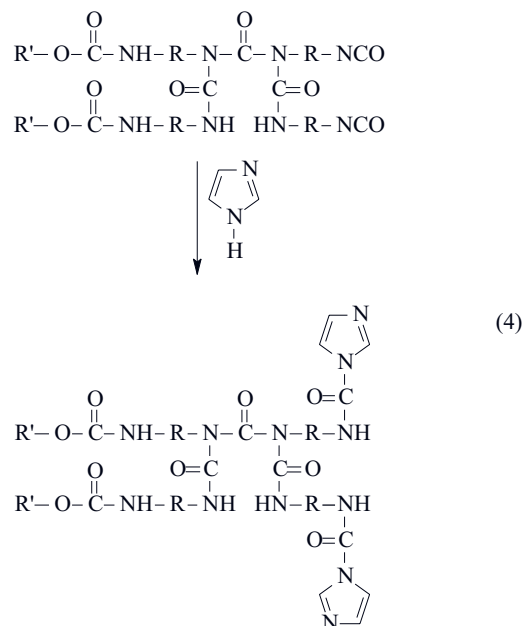
Etap 2: tworzenie wiązań biuretowych



Etap 3: reakcja z fluorowanym alkoholem



Etap 4: blokowanie poliizocyjanianu



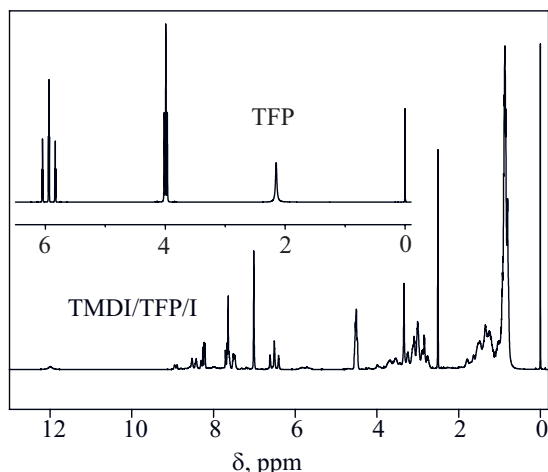
Rys. 1. Widma IR zsyntezowanych poliizocyjanianów IPDI/B/I, IPDI/B/HFIP/I i IPDI/B/OFP/I

Fig. 1. IR spectra of the synthesized polyisocyanates IPDI/B/I, IPDI/B/HFIP/I and IPDI/B/OFP/I

wytłaczanie kompozycji w procesie przygotowywania lakierów. Wbudowanie fluoru w łańcuchach polimeru w nie-

znaczny stopniu wpłynęło na zmianę zabarwienia poliizocyjanianów z bezbarwnego (TMDI/B/I) na słomkowy (TMDI/HFFP/I) i jasnożółty (TMDI/TFP/I i TMDI/TFP/I) lub z jasnożółtego (H<sub>12</sub>MDI/B/I) na żółty (H<sub>12</sub>MDI/TFP/I i H<sub>12</sub>MDI/OFP/I).

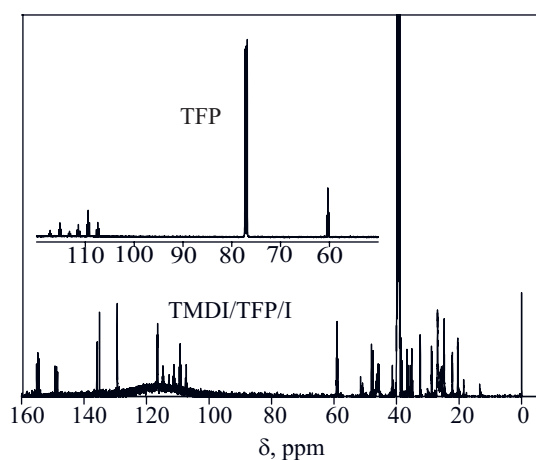
W widmach IR badanych poliizocyjanianów (rys. 1) pojawiły się szerokie pasma w zakresie ok. 1700 cm<sup>-1</sup> i 3300 cm<sup>-1</sup>. Pierwsze z nich odpowiada drganiom rozciągającym grup karbonylowych C=O, drugie grup iminowych wchodzących w skład ugrupowania mocznikowego, uretanowego i biuretowego. Pasma w zakresie ok. 1550 cm<sup>-1</sup>, zwane drugim pasmem amidowym, pochodzą od drgań deformacyjnych grupy iminowej N-H. W przedziale 1360–1090 cm<sup>-1</sup> jest widoczna seria intensywnych pasm, odpowiadająca sprzężeniu drgań rozciągających wiązań C-F i C-C, obecnych we fluorowanych alkoholach [15, 16]. Nie obserwuje się natomiast pasm w zakresie ok. 2260 cm<sup>-1</sup>, pochodzących od grup izocyjanianowych, co świadczy o całkowitym przereagowaniu diizocyjanianów, a także pasm w zakresie ok. 2130 cm<sup>-1</sup>, pochodzących od drgań ugrupowań karbodiimidowych i przy ok. 1415 cm<sup>-1</sup> – od pierścieni izocyjanurowych, powsta-



Rys. 2. Widma  $^1\text{H}$  NMR poliizocyjanianu TMDI/B/TFP/I i TFP

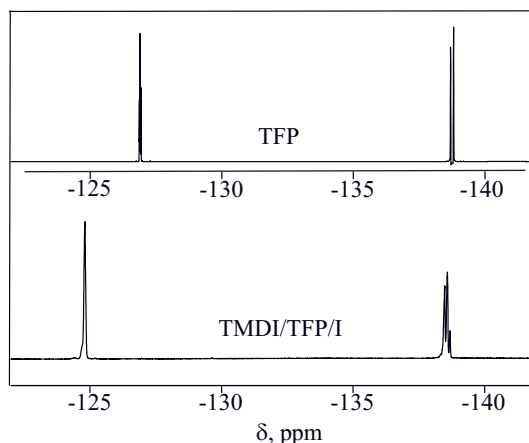
Fig. 2.  $^1\text{H}$  NMR spectra of polyisocyanates TMDI/B/TFP/I and TFP

jących jako produkty uboczne. W widmach  $^1\text{H}$  NMR (rys. 2) są widoczne nowe sygnały przy ok. 12 ppm, świadczące o powstaniu ugrupowań biuretowych oraz w zakresie 5–6 ppm, pochodzące od utworzonych wiązań mocznikowych. Przesunięcie sygnałów od atomów wodoru alkoholi grupy  $-\text{CH}-\text{OH}$ , z ok. 4,1 ppm do ok. 4,5–5,2 ppm oraz od protonów ugrupowania  $-\text{CF}_2\text{H}$  z 6 do 6,5 ppm świadczy o tym, że cząsteczki alkoholi wbudowały się w strukturę poliizocyjanianów. W widmach  $^{13}\text{C}$  NMR (rys. 3) poliizocyjanianów obserwuje się nowe pasma w zakresie 149–179 ppm, pochodzące od atomów węgla grup karbonylowych tworzących wiązania mocznikowe, uretanowe i biuretowe. Pojawia się także nowe pasmo w zakresie 66,9 ppm, pochodzące od atomu węgla grupy  $-\text{CHOCONH}$ -. Sygnał ten jest przesunięty w kierunku mniejszych wartości pola magnetycznego w porównaniu do  $\delta$  widm odpowiednich alkoholi (HFIP



Rys. 3. Widma  $^{13}\text{C}$  NMR poliizocyjanianu TMDI/B/TFP/I i TFP

Fig. 3.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of polyisocyanates TMDI/B/TFP/I and TFP

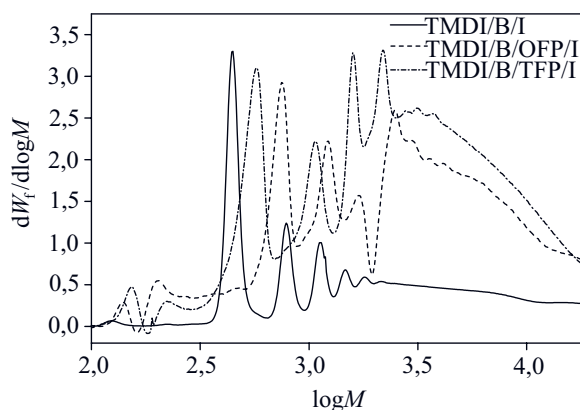


Rys. 4. Widma  $^{19}\text{F}$  NMR poliizocyjanianu TMDI/B/TFP/I i TFP

Fig. 4.  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of polyisocyanates TMDI/B/TFP/I and TFP

daje sygnał przy  $\delta = 69,7$  ppm, TFP przy  $\delta = 60,3$  ppm, OFP przy  $\delta = 60,5$  ppm). Brak pików w zakresie 124 ppm, charakterystycznym dla sygnału atomu węgla tworzącego grupę izocyjanianową, świadczy o całkowitym prze-reagowaniu diizocyjanianu, co zostało także potwierdzone za pomocą analizy IR. W widmach nie obserwuje się także sygnałów przy 148,0 ppm charakterystycznych dla pierścieni izocyjanurowych oraz przy 157,5 ppm i 140,0 ppm, pochodzących od ugrupowań uretidionowych i karbodiimidowych. W widmach  $^{19}\text{F}$  NMR (rys. 4) obserwuje się przesunięcie sygnałów pochodzących od atomów fluoru w alkoholach: w przypadku HFIP z -75,7 na -72,8 ppm ( $\text{CF}_3$ ); w TFP z -137,5 i -137,6 na -138,7 i -138,8 ppm ( $\text{CF}_2\text{H}$ ) oraz ze -126,9 na -124,9 ppm ( $\text{CF}_2$ ); w OFP z -137,5 i -137,7 ppm na -138,5 i -138,7 ppm ( $\text{CF}_2\text{H}$ ) oraz z -130,5, -125,9 i -122,8 na -129,8, -124,8 i -199,6 ppm ( $\text{CF}_2$ ), co jest kolejnym dowodem na to, że cząsteczka alkoholu wbudowała się w strukturę poliizocyjanianu. Na podstawie analizy chromatogramów otrzymanych techniką GPC (rys. 5), można stwierdzić, że oczekiwane produkty są mieszaniną składników o stopniowo wzrastających ciężarach cząsteczkowych. Na początku chromatogramów obecne są niewielkie piki pochodzące od nieprzereagowanych surowców (imidazolu oraz alkoholi). Kolejne piki należy przypisać pochodnym mocznikowym (powstałym w wyniku reakcji dwu cząsteczek diizocyjanianu z kwasem mrówkowym) zawierającym na końcu łańcucha cząsteczkę imidazolu lub odpowiedniego alkoholu (piki widoczne na rys. 5 przy:  $M_n = 450$  w przypadku TMDI/B/I,  $M_n = 575$  – TMDI/B/TFP/I i  $M_n = 740$  – TMDI/B/OFP/I). W dalszej kolejności pojawiają się piki pochodzące od jednopodstawionych i dwupodstawionych moczników o coraz bardziej rozbudowanej strukturze. Chromatogram kończy, tzw. „ogon”, który pochodzi od związków oligomerycznych o ciężarze do kilku tysięcy.

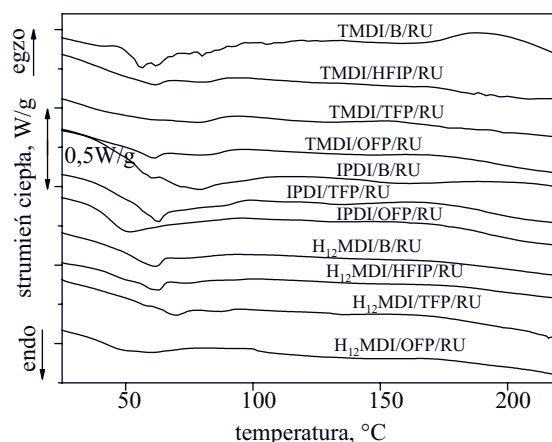
Zsyntezowane poliizocyjaniany użyto jako środki sieciujące do sporządzenia lakierów proszkowych, z któ-



Rys. 5. Chromatogramy poliizocyjanianów TMDI/B/I, TMDI/B/TFP/I i TMDI/B/OFPI

Fig. 5. GPC chromatograms of polyisocyanates TMDI/B/I, TMDI/B/TFP/I and TMDI/B/OFPI

rych następnie otrzymywano powłoki. Przebieg procesu sieciowania lakierów badano stosując różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) (rys. 6), różnicową analizę termiczną (DTA) i termogravimetrię (TG) (rys. 7). Na krzywych DSC (rys. 6) w zakresie  $-18$ – $95$  °C jest widoczny proces przejścia składników lakieru w stan elastyczny, połączony z entalpią relaksacji, proces odblokowania poliizocyjanianu (słaby endotermiczny pik rozpoczynający się w zakresie  $118$ – $133$  °C) oraz proces sieciowania lakieru (pik egzotermiczny w rozpoczynający się zakresie  $133$ – $160$  °C) (tabela 3). Usieciowane powłoki zawierające fluor mają niższą temperaturę zeszczenia niż powłoki niemodyfikowane. Jest to związane z większą elastycznością fluorowanych alifatycznych podstawników w porównaniu z elastycznością bardziej sztywnego łańcucha poliuretanu oraz żywicy poliestrowej. Na podstawie analizy DSC dobrano temperaturę homogenizacji lakierów podczas wytłaczania tak, aby była wyższa od temperatury, w której kończy się obszar przejścia w stan szklisty poszczególnych składników, a niższa od temperatury,



Rys. 6. Termogramy DSC otrzymanych kompozycji lakierniczych

Fig. 6. DSC thermograms of the obtained lacquer composition

w której rozpoczyna się odblokowanie poliizocyjanianu. Temperaturę utwardzania lakierów ustalono jako najwyższą temperaturę ( $160$  °C), w której rozpoczyna się widoczny na termogramach DSC proces sieciowania.

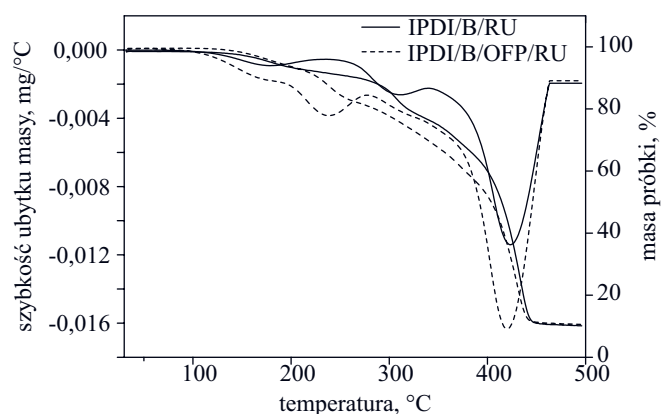
Na krzywych DTA i TG można zaobserwować ubytek masy związany kolejno z: odblokowaniem poliizocyjanianu, rozpadem wiązań biuretowych, uretanowych i mocznikowych oraz wiązań estrowych w żywicy. Z termogramów DTA wynika, że zarówno reakcja odblokowania, jak i procesy degradacji wiązań są przemianami endotermicznymi, proces sieciowania natomiast jest egzotermiczny. Obecność atomów fluoru nie wpływa na wzrost stabilności termicznej powłoki, najpierw bowiem rozpadowi ulegają mniej odporne termicznie ugrupowania biuretowe, uretanowe, mocznikowe i estrowe.

Porównując, uzyskane za pomocą mikroskopu konfokalnego (rys. 8) obrazy powierzchni wytworzonych powłok można stwierdzić, że powłoki zawierające fluor charakteryzują się większą chropowatością. Miarami chropowatości powierzchni są, wyznaczone na podstawie

T a b e l a 3. Interpretacja termogramów DSC wytworzonych kompozycji lakierniczych

T a b l e 3. Interpretation of DSC thermograms of the prepared lacquer compositions

Oznaczenie kompozycji lakierniczej	Obszar przejścia w stan elastyczny składników lakieru, °C	Początek procesu odblokowania poliizocyjanianu, °C	Początek procesu sieciowania lakieru, °C	$T_g$ lakieru po utwardzeniu, °C
IPDI/B/RU	31–95	126	160	72
IPDI/TFP/RU	30–93	121	142	68
IPDI/OFPI/RU	20–81	126	133	60
TMDI/B/RU	-5–87	133	160	57
TMDI/HFIP/RU	-10–86	120	156	40
TMDI/TFP/RU	-12–88	118	135	49
TMDI/OFPI/RU	-18–90	120	138	53
H <sub>12</sub> MDI/B/RU	31–78	120	150	74
H <sub>12</sub> MDI/HFIP/RU	33–69	120	148	66
H <sub>12</sub> MDI/TFP/RU	32–77	125	137	59
H <sub>12</sub> MDI/OFPI/RU	32–75	125	138	56

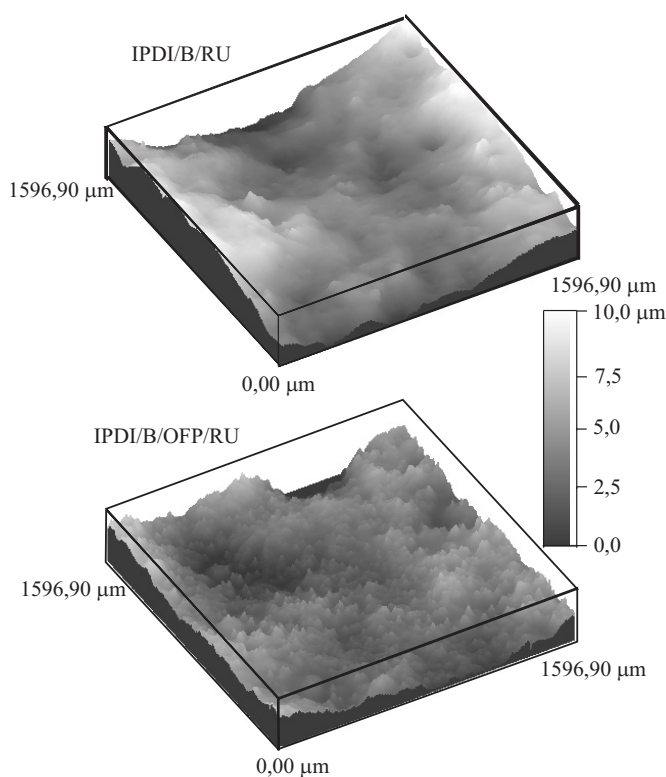


Rys. 7. Termogramy TG i DTG kompozycji lakierniczej IPDI/B/RU

Fig. 7. TG and DTG thermograms of the lacquer composition IPDI/B/RU

uzyskanych obrazów mikroskopowych, parametry chropowatości  $R_a$  i  $R_z$ . W przypadku powłoki z TMDI/B/RU (rys. 8a) są one mniejsze ( $R_a = 0,28 \mu\text{m}$ ,  $R_z = 1,14 \mu\text{m}$ ) niż w przypadku powłoki z TMDI/B/OFP/RU (rys. 8b) ( $R_a = 0,44 \mu\text{m}$ ,  $R_z = 1,86 \mu\text{m}$ ).

Wartości parametrów  $R_a$  wszystkich badanych powłok są mniejsze niż  $0,5 \mu\text{m}$ , chropowatość powierzchni

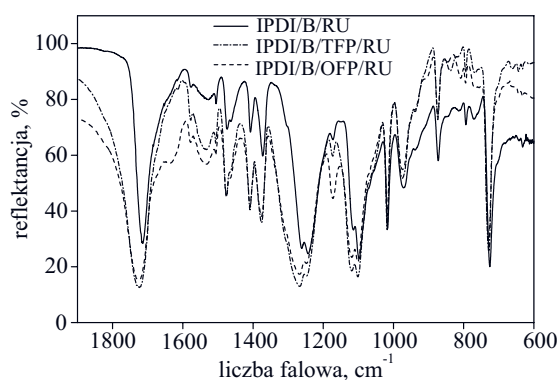


Rys. 8. Obrazy powierzchni powłok TMDI/B/RU i TMDI/B/OFP/RU, uzyskane za pomocą mikroskopu konfokalnego

Fig. 8. Microscopic images of the surface of the coatings TMDI/B/RU and TMDI/B/OFP/RU obtained using confocal microscope

nie ma zatem w tym przypadku wpływu na wartości kąta zwilżania, oznaczone w dalszej części badań.

W wykonanych techniką ATR widmach IR powłok lakierniczych są widoczne pasma pochodzące od drgań symetrycznych i asymetrycznych wiązań C-F (przy ok.  $1170 \text{ cm}^{-1}$  i  $1280 \text{ cm}^{-1}$ , pozostałe są przesłaniane przez pasma pochodzące od rozciągających drgań C-O-C przy ok.  $1070 \text{ cm}^{-1}$ , asymetrycznych C=O i rozciągających O-CH<sub>2</sub> przy ok.  $1230 \text{ cm}^{-1}$  oraz rozciągających C-N przy  $1245 \text{ cm}^{-1}$  (III pasmo amidowe) ugrupowań obecnych w strukturze powstałego poliuretanu, co potwierdza obecność atomów fluoru na powierzchni powłoki (rys. 9).



Rys. 9. Widma IR powierzchni powłok IPDI/B/I, IPDI/B/TFP/I i IPDI/B/OFP/I

Fig. 9. IR spectra of the coating surfaces for IPDI/B/I, IPDI/B/TFP/I and IPDI/B/OFP/I

Kąt zwilżania badanych powłok za pomocą cieczy wzorcowych: dijdometanu, formamidu i wody, rośnie wraz ze wzrostem zawartości fluoru w lakierze. Największe wartości kąta zwilżania wodą uzyskano w przypadku lakieru H<sub>12</sub>MDI/B/TFP/RU ( $\Theta = 110^\circ$ ), pozostałe uzyskane wartości kąta zwilżania powłok wodą mieszczą się w przedziale  $\Theta = 87\text{--}104^\circ$ , podczas gdy lakiery niezawierające fluoru mają kąt zwilżania wodą w zakresie  $\Theta = 83\text{--}86^\circ$ . Można to wytłumaczyć tendencją atomów fluoru do migracji w kierunku powierzchni, co skutkuje wzrostem jej hydrofobowości. Wartości swobodnej energii powierzchniowej ( $SEP$ ), obliczone metodą Owensa-Wendta [17] na podstawie wartości kątów zwilżania pary cieczy wzorcowych — wody i dijdometanu — są mniejsze w przypadku lakierów zawierających fluor ( $SEP = 41\text{--}45 \text{ mJ/m}^2$ ) niż lakierów niemodyfikowanych ( $SEP = 46\text{--}47 \text{ mJ/m}^2$ ) (tabela 4).

Zastosowaną metodą udało się uzyskać powłoki grubości  $30\text{--}70 \mu\text{m}$ , co mieści się w zakresie zalecanym przez odpowiednie normy. Wytworzone lakiery, w większości przypadków charakteryzują się półpołyskiem (stopień połysku 4 w skali 1–10) z wyjątkiem próbek z TMDI/B/HFIP/RU oraz H<sub>12</sub>MDI/B/HFIP/RU, które są matowe. Większość wytworzonych powłok wykazuje dobrą odporność na ścieranie w zakresie  $0,28\text{--}1,83$



T a b e l a 4. Właściwości aplikacyjne wytwarzanych powłok lakierniczych

T a b e l e 4. Performance properties of the produced lacquer coatings

Oznaczenie kompozycji lakierniczej	Składowa polarna SEP, mJ/m <sup>2</sup>	Składowa dyspersyjna SEP, mJ/m <sup>2</sup>	Swobodna energia powierzchniowa (SEP), mJ/m <sup>2</sup>	Przyczepność do podłoża	Twardość ołówkowa	Odporność na ścieranie, kg/μm	Odporność na uderzenie, cm
IPDI/B/RU	0,9	45,3	46,2	0	HB	0,28	25
IPDI/TFP/RU	1,2	42,3	43,5	3	HB	0,44	20
IPDI/OFP/RU	1,1	38,7	39,8	2	HB	0,94	20
TMDI/B/RU	1,1	45,5	46,6	0	2H	0,38	30
TMDI/HFIP/RU	1,4	41,3	42,7	2	B	0,35	25
TMDI/TFP/RU	1,4	40,2	41,6	1	HB	0,40	20
TMDI/OFP/RU	1,5	38,7	40,2	0	H	0,42	25
H <sub>12</sub> MDI/B/RU	0,1	47,6	47,7	0	2H	0,90	50
H <sub>12</sub> MDI/HFIP/RU	1,1	43,1	44,2	1	F	1,83	35
H <sub>12</sub> MDI/TFP/RU	1,2	37,5	38,7	2	HB	1,03	20
H <sub>12</sub> MDI/OFP/RU	1,2	37,3	38,5	2	H	1,10	25

kg/μm, twardość ołówkową B-2H i odporność na uderzenie równą 50–20 cm (tabela 4). Otrzymane powłoki zawierające fluor charakteryzują się bardzo dobrą lub dobrą przyczepnością do podłoża stalowego (0–3), oznaczoną metodą siatki nacięć w skali 0–5. Wprowadzenie atomów fluoru powoduje zmniejszenie odporności na uderzenie (nawet o 60 % w przypadku próbki H<sub>12</sub>MDI/TFP/RU), twardości ołówkowej (nawet od 2H do B – TMDI/HFIP/RU), przyczepności do podłoża (o 3 stopnie – IPDI/TFP/RU) oraz zwiększeniem odporności na ścieranie (nawet o 336 % – IPDI/OFP/RU).

#### PODSUMOWANIE

W wyniku biuretyzacji za pomocą kwasu mrówkowego, diizocyjanianów alifatycznych (TMDI) lub cykloalifatycznych (IPDI, H<sub>12</sub>MDI) i następnej ich reakcji z fluorowanymi alkoholami i imidazolem, otrzymano blokowane poliizocyjaniany zawierające w swojej strukturze atomy fluoru. Na podstawie analizy widm IR i NMR potwierdzono oczekiwaną strukturę produktów oraz stwierdzono, że w zastosowanych warunkach nie powstają niepożądane produkty uboczne: pierścienie izocyjanurowe (trimery), uretidionowe (dimery) oraz wiązania karbodiimidowe. Badania rozkładu ciężarów cząsteczkowych metodą chromatografii żelowej wykazały wzrost ciężaru cząsteczkowego poszczególnych składników poliizocyjanianów z udziałem fluorowanych podstawników w porównaniu z ciężarem cząsteczkowym próbki referencyjnej niezawierającej fluoru. W wyniku usieciowania proszkowych kompozycji lakierniczych zsyntezowanymi poliizocyjanianami otrzymano powłoki lakiernicze o dobrych właściwościach mechanicznych. Obecność atomów fluoru wpłynęła na wzrost kąta zwilżania, odporności na ścieranie i chropowatości oraz spadek wartości parametrów swobodnej energii powierzchniowej, odporności na uderzenie, twardości ołówkowej i przyczepności do podłoża wytworzonych powłok.

Składam podziękowanie Panu mgr. inż. Ireneuszowi Niemcowi z firmy NanoFocus, za wykonanie badań za pomocą mikroskopu konfokalnego oraz firmom Bayer A.G., Evonik Degussa GmbH, Worlée-Chemie GmbH oraz BYK-Chemie GmbH za udostępnienie bezpłatnych próbek surowców.

Badania wykonano w ramach projektu badawczego nr N N507 503338 realizowanego w latach 2010–2013.

#### LITERATURA

- Subramanian R.: *Metal Finish*. 2003, **101** (12), 21.
- Gillis de Lange P.: „Powder Coatings Chemistry and Technology”, William Andrew Publishing, Nowy Jork 2004.
- Pilch-Pitera B.: *Przem. Chem.* 2009, **8**, 892.
- Sullivan C., Weinberg J.: *Focus Powder Coat*. 2002, **3**, 3.
- Irfab Chem. Consultants: *Focus Powder Coat*. 2002, **8**, 6.
- Ge Z., Zhang X., Dai J., Li W., Luo Y.: *Eur. Polym. J.* 2009, **45**, 530.
- Horgies M. H., Darque-Ceretti E.: *Prog. Org. Coat.* 2006, **55**, 27.
- Pilch-Pitera B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, **123** (2), 807.
- Castillo N., Boyd R. J.: *Chem. Phys. Lett.* 2005, **403**, 47.
- Wang L.-F.: *Polymer* 2007, **48**, 894.
- Tang Y. W., Santerre J. P., Labow R. S., Taylor D. G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **62**, 1133.
- Wu W., Zhu Q., Qing F., Han C. C.: *Langmuir* 2009, **25**, 17.
- Ming W., Melis F., Grampel R. D., Ravenstein L., Tian M., Linde R.: *Prog. Org. Coat.* 2003, **48**, 316.
- Stagg F. E.: *Analyst* 1966, **71**, 557.
- Chen L., Shi H., Wu H., Xiang J.: *J. Fluor. Chem.* 2010, **131**, 731.
- Socrates G.: „Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts”, John Wiley and Sons, Nowy Jork 2004.
- Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikacja warstwy wierzchniej tworzyw wielocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.

Otrzymano 24 I 2012 r.