

# Porównanie fizykochemicznych właściwości wodorocieńczalnych emulsji anionomerów i kationomerów poliuretanowych\*\*

## *Comparison of the physicochemical properties of water-diluted anionomer and cationomer polyurethane dispersions*

Syntezowano jomery poliuretanowe w reakcji TDI, poli(kaprolaktonodiolu) i związków jonogennych: kwasu 2,2-bis-(hydroksymetylo)propionowego i trietylenodiaminy (anionomer) oraz N-metylodietanolaminy i kwasu mrówkowego (kationomer). Wykorzystując metody SEC, DSC i AFM wykonano oznaczenia RMC i analizy struktur nadcząsteczkowych, obecnych w samorzutnie zestalonych jonomerach poliuretanowych. Metodą rozpraszania światła oceniano stopień jednorodności cząstek dyspersji PUR otrzymanych w wyniku przedłużania jonomerów uretanowo-izocyjanianowych w środowisku wodnym za pomocą 1,6-heksametylenodiaminy. Otrzymane dyspersje wykorzystano do wytworzenia ekologicznych lakierów antykorozyjnych oraz czasowych spoiw polimerowych dla materiałów ceramicznych wytwarzanych z ziaren  $Al_2O_3$  i  $ZrO_2$ . W celu zbadania powinowactwa chemicznego wytworzonych jonomerów do powierzchni materiałów ceramicznych przy użyciu goniometru optycznego zmierzono odpowiednie kąty zwilżania. Wykonano także badania wytrzymałości mechanicznej kształtek ceramicznych spajanych za pomo-

cą syntezowanych dyspersji jonomerowych. Oceniono różnice strukturalne syntezowanych anionomerów i kationomerów oraz wynikające z nich właściwości fizykomechaniczne, wpływające na możliwość zastosowania tych jonomerów jako ekologicznych dyspersji, nie zawierających szkodliwie działających izocyjanianów.

*Oligo(caprolactone diol) was made to react with 2,4- and 2,6-toluenediisocyanates and (a) with 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid, neutralized with triethylamine, and chain-extended with 1,6-hexamethylenediamine (HMDA) to yield anionomers; (b) with N-methyldiethanolamine, neutralized with HCOOH, and chain-extended with HMDA, to yield cationomers, in each case an aq. 30% ionomer dispersion. The anionomer (cationomer) particles, 60 (40) and 25 wt.% (45 wt.%), were 1–10 and 10–100 nm in size, resp. The supramol. structure of the ionomers included an elastic  $T_{g1}$  –66°C phase contg. flexible polyol segments and a  $T_{g2}$  30°C phase contg. rigid urethane segments, fairly intercompatible (interphase in AFM micrograms). Coats prepd. from the dispersion-based anticorrosive varnishes had attractive appearance and superior abrasion resistance, gloss, flexibility and impact resistance. Temporary binders for  $Al_2O_3$  or  $ZrO_2$ , made of the anionomers and cationomers, provided breaking strengths of 0.73 and 0.89 MPa, resp. The single-axis compression strengths of the ionomer-bound greenware were only poorly correlated with contact angles.*



Dr hab. inż. Piotr KRÓL, prof. PR w roku 1978 ukończył studia na Wydziale Mat. Fiz. Chem. (kierunek chemia) Uniwersytetu Jagiellońskiego, a w roku 1979 na Wydziale Chemicznym Politechniki Krakowskiej. Doktorat obronił w 1987 r. na Politechnice Krakowskiej a habilitację w 1995 r. na Uniwersytecie Jagiellońskim. Obecnie pełni funkcję kierownika Zakładu Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki Rzeszowskiej. Specjalność – chemia i technologia polimerów.

\* Autor do korespondencji:

Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych, Politechnika Rzeszowska, Aleje Powstańców Warszawy 6, 35-955 Rzeszów, tel.: (0-17) 865-15-79, fax: (0-17) 854-36-55, e-mail: pkrol@prz.rzeszow.pl



Dr Bożena KRÓL w roku 1979 ukończyła studia na Wydziale Mat. Fiz. Chem. (kierunek chemia) Uniwersytetu Jagiellońskiego. Doktorat obroniła w 1997 r. na Uniwersytecie Opolskim. Obecnie jest zatrudniona jako adiunkt w Zakładzie Technologii Tworzyw Sztucznych Politechniki Rzeszowskiej. Specjalność – chemia polimerów.

\*\* Praca prezentowana na Konferencji Naukowej „Przyjazne środowisku technologie polimerowe” EKOPOLIMER 2004, Lesko 18-21 maja 2004 r.

Poliuretany (PUR) wytwarzane są w reakcjach alifatycznych, aromatycznych lub cykloalifatycznych diizocyjanianów z polioliami polieterowymi lub poliesterowymi. Otrzymywane w pierwszym etapie prepolimery izocyjanianowe przedłuża się następnie małowcząsteczkowymi diolami lub aminami i ewentualnie sieciuje monomerami wielofunkcyjnymi. Funkcyjność substratów, warunki procesu i obecność katalizatorów ukierunkowuje reakcje na powstawanie liniowych lub rozgałęzionych struktur uretanowych i mocznikowych. W odpowiednich warunkach mogą dodatkowo tworzyć się struktury alofaniane, biuretowe, karbodiimidowe lub izocyjanurowe<sup>1)</sup>.

W zależności od wprowadzonych dodatkowo substancji pomocniczych (rozpuszczalniki, porofory, antypireny, napelnicze) oraz zastosowanych technik przetwarzania produkowane są różnego rodzaju tworzywa poliuretanowe. Do najważniejszych należą pianki elastyczne stosowane w przemyśle samochodowym i meblowym, pianki sztywne wykorzystywane głównie w chłodnictwie i budownictwie jako izolacje termiczne oraz elastomery lane o strukturze litej lub mikrokomórkowej, przetwarzane najczęściej metodą reaktywnego wtrysku RIM (*reacting injection moulding*) na spody obuwnicze oraz materiały konstrukcyjne i powłokowe. Ważne znaczenie mają także poliuretanowe kleje, spoiwa, środki impregnacyjne i powłoki ochronne na beton, stal, drewno i materiały ceramiczne<sup>2)</sup>. Do najbardziej nowoczesnych zastosowań PUR należą mono- i multiwarstwowe powłoki, ciekłe kryształy oraz poliuretanowe endoprotezy naczyń krwionośnych, włókien nerwowych i zastawek serca<sup>3-5)</sup>.

Tak duże zainteresowanie poliuretanami, mimo ich względnie wysokiej ceny, wynika z dwóch głównych powodów: z możliwości szerokiego zmieniania ich właściwości użytkowych w wyniku zmian surowcowych lub modyfikacji fizycznej już otrzymanych kompozycji, a także z możliwości formowania i przetwarzania ich na gotowe wyroby nie tylko u wytwórców (w wytwórniach blokowej pianki), ale także bezpośrednio na miejscu ich aplikacji. W budownictwie lub drogownictwie. Wraz z rozpowszechnieniem w ostatnich latach technologii poliuretanowych poza zakłady o profilu ściśle chemicznym, zwraca się większą uwagę na niedoceniane dotychczas kwestie ekologiczne technologii wytwarzania i aplikacji PUR, odgrywające coraz większą rolę w rozwoju ich produkcji i zastosowaniu. Do głównych problemów ekologicznych zaliczyć tu należy nie tylko, w znacznej mierze opanowane już, dzięki nowoczesnym rozwiązaniom inżynierskim, uciążliwość procesowe metody fosgenowej, stosowanej nadal do wytwarzania diizocyjanianów, ale także dużą toksyczność stosowanych powszechnie monomerów i prepolimerów izocyjanianowych oraz kancerogenność aromatycznych amin, stosowanych do niedawna jako związki sieciujące. Stąd wynika konieczność minimalizowania szkodliwego oddziaływania składników na organizmy żywe, tak na etapach wytwarzania prepolimerów, jak potem formowania z nich gotowych wyrobów PUR<sup>6)</sup>.

Jedną ze znanych od dawna metod ograniczania szkodliwości diizocyjanianów, jest zastępowanie bardzo toksycznych monomerów diizocyjanianowych trudnolotnymi prepolimerami izocyjanianowymi, będącymi adduktami wielofunkcyjnych alkoholi (np. trimetylopropanu lub pentaerytrytu) z 2,4- lub 2,6-tolilendiizocyjanianem (TDI) lub pochodnymi diizocyjanianów, w których grupy –NCO zostały czasowo zablokowane poprzez dimeryzację, trimeryzację albo reakcję np. z kaprolaktamem lub pochodnymi fenolu, które dopiero w wyższej temperaturze mogą być odblokowane i poddawane reakcji z polioliami lub aminami<sup>7-9)</sup>. Tak otrzymuje się m.in. nowoczesne systemy poliuretanowe, stosowane do wytwarzania lakierów proszkowych<sup>10-12)</sup>. Inny sposób wytwarzania przyjaznych środowisku wyrobów poliuretanowych polega na wprowadzeniu do prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego na etapie poliaddycji jonowych grup funkcyjnych, ułatwiających dyspergowanie tak wytworzonych poliuretanów w wodzie. Realizuje się to głównie poprzez wzbudowanie do łańcuchów poliuretanowych monomerów jonogennych: kwasów lub amin. Okazuje się, że obecność grup jonowych umożliwia przedłużanie prepolimerów izocyjanianowych przy użyciu 1,6-heksametylenodiaminy w środowisku wodnym bez zniszczenia reaktywnych grup –NCO<sup>13)</sup>. Umożliwia to otrzymanie wodnych dyspersji, stosowanych jako ekologiczne lakiery, oraz środki

impregnujące i hydrofobizujące, takie jak np. monowarstwy nakładane na włókno szklane, gumę lub metale<sup>14-16)</sup>.

W naszych pracach koncentrowaliśmy się do tej pory na wykorzystaniu PUR otrzymywanych tymi metodami oraz kopolimerów poliuretanowo-akrylowych jako ekologicznych, wodorozcieńczalnych lakierów i czasowych spoiw do proszków nieorganicznych (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>), formowanych np. metodą ściskania jednoosiowego<sup>17, 18)</sup>. Tak wytworzone wyroby ceramiczne w tzw. stanie zielonym, (a więc jeszcze przed ich końcowym wypaleniem, podczas którego spoiwo polimerowe ulega całkowitemu zniszczeniu) stają się już na tyle wytrzymałe, że mogą być wstępnie obrabiane mechanicznie<sup>19)</sup>.

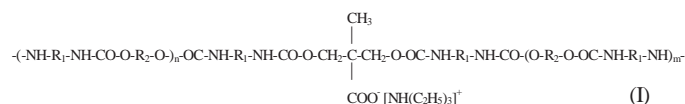
Kontynuując nasze badania skoncentrowaliśmy się zarówno w aspekcie ekologicznym jak i aplikacyjnym na porównaniu struktur chemicznych i nadcząsteczkowych anionomerów i kationomerów poliuretanowych, syntezowanych w podobny sposób i zbadaniu wpływu ich składu chemicznego i struktury na właściwości termiczne i fizykochemiczne otrzymywanych z nich czasowych spoiw, głównie do ziaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Drugim kierunkiem zastosowania wytworzonych jonowych wodorozcieńczalnych dyspersji PUR są elastyczne powłoki ochronne na metale nakładane technikami stosowanymi w pracach malarskich.

Z wcześniejszych naszych badań, dotyczących syntezy, badań strukturalnych i aplikacji anionomerów i kationomerów poliuretanowych wynika, że opanowanie samej metody kilkustopniowej poliaddycji, mimo precyzyjnego sterowania stechiometrią reakcji w kolejnych etapach procesu, nie rozwiązuje jednak do końca problemu uzyskania odpowiedniej jakości tego typu powłok i spoiw PUR<sup>17)</sup>. Znaczne bogactwo struktur chemicznych syntezowanego jonomeru PUR wpływa tu bowiem na ich wzajemną mieszalność, która z kolei decyduje o trwałości układów wodnych oraz o powinowactwie powłoki polimeru do współpracujących z nią powierzchni materiałów ceramicznych, np. proszkowego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ważne znaczenie odgrywa tu ponadto budowa nadcząsteczkowa wytwarzanych PUR, o której w dużym stopniu, decydują warunki formowania i sieciowania jonomerów na etapie formowania powłok lub łączenia ich z innymi materiałami. Budowa jonomeru, podobnie jak blokowego PUR, jest w swojej mikrostrukturze heterofazowa i oparta na domenach utworzonych przez sztywne segmenty uretanowe i mocznikowe, powstające z udziałem diizocyjanianów i małowcząsteczkowych dioli, amin lub wody oraz na domenach miękkich, zbudowanych z segmentów elastycznych, pochodzących od składników polioliowych<sup>20, 21)</sup>. Ważne jest więc, aby obecność polarnych grup jonowych modyfikowała strukturę nadcząsteczkową jonomerów w kierunku poprawy wzajemnego powinowactwa łączonych materiałów<sup>22)</sup>.

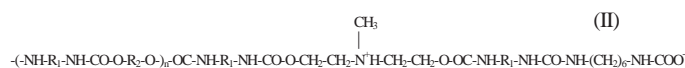
## Część doświadczalna

### Materiały

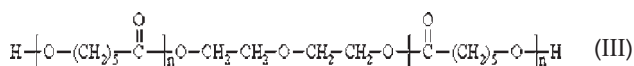
Anionomer PUR (I) w postaci dyspersji wodnej o stężeniu ok. 30% wag. otrzymany został w reakcji 2,4- i 2,6-TDI, oligo(kaprolaktono)diolu (PKD) ( $M_n = 530$ ) i kwasu 2,2-bis-(hydroksymetylo)propionowego (DMPA), zubożony trietyloaminą (TEA) i przedłużony za pomocą 1,6-heksametylenodiaminy (HMDA)<sup>17)</sup>:



Kationomer PUR (II) w postaci analogicznej dyspersji, zsyntezowany został z tych samych izocyjanianów, PKD i N-metylodietanolaminy (NMDA), a następnie zubożony kwasem mrówkowym i przedłużony HMDA<sup>17)</sup>:



We wzorach (I) i (II)  $R_1$  oznacza rodnik 2,4- lub 2,6-toluilenu  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3$ , a  $R_2$  fragment strukturalny pochodzący od kaprolaktonodiolu (PKD):



Różnice strukturalne między anionomerem i kationomerem wynikają wyłącznie ze struktury wbudowanego do prepolimeru izocyjanianowego związku jonogennego, kwasu dihydroksymetylopropionowego w przypadku anionomeru oraz N-metylo-dihydroksyetyloaminy w przypadku kationomeru. Jonomery przedłużane były HMDA na etapie dyspergowania wodą. W przypadku anionomeru reakcję tą prowadzono przy  $\text{pH} > 7$ , regulując zasadowość ilością dodanej TEA, a w przypadku kationomeru przy  $\text{pH} < 7$ , korygując z kolei kwasowość ilością dodanego  $\text{HCOOH}$ .

Łańcuchy tak wytworzonych jonomerów zbudowane są naprzemiennie ze sztywnych i giętkich segmentów  $-(\square-\wedge\wedge\wedge\wedge\wedge)_n-$ , połączonych ugrupowaniem uretanowym;  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ , gdzie  $\square$  oznacza sztywny segment uretanowy powstały w reakcji TDI i DMPA lub TDI i HMDA (anionomer) lub TDI i NMDA lub TDI i HMDA (kationomer), a  $\wedge\wedge\wedge\wedge$  oznacza giętki segment anionomeru i kationomeru pochodzący od PKD.

### Aparatura i stosowane metody badawcze

#### Chromatografia elucyjna (SEC)

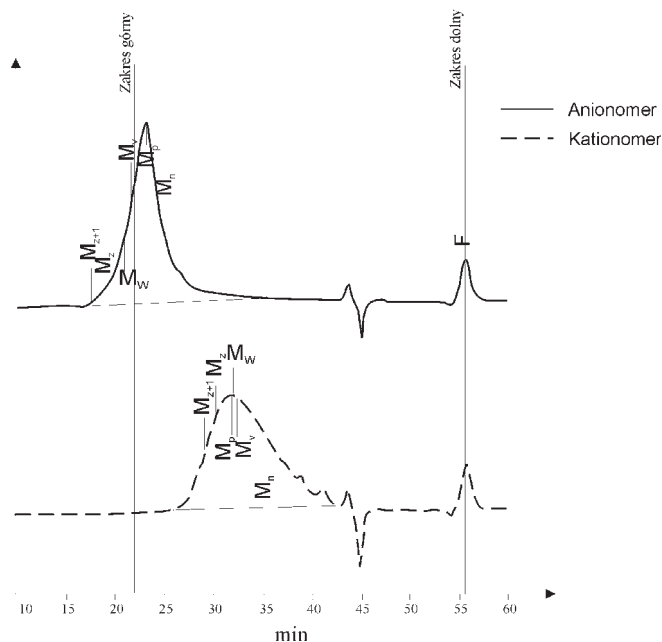
Chromatogramy SEC syntezowanych jonomerów PUR wykonano przy użyciu chromatografu ASCO HPLC, wyposażonego w pompę 880-PU TOSOHAA5, 3 kolumny TSK gel Hhr (2000, 3000 i 4000 Å) wypełnione żel PS, sieciowanym diwinylobenzenem oraz w refraktometr Varian (seria RI-3). Jako fazę ruchomą zastosowano DMF (szybkość przepływu 0,7  $\text{cm}^3/\text{min}$ ). Pomiarzy wykonano w temp. 20°C. Do interpretacji wykorzystano krzywe kalibracyjne wykonane na wzorcowych PS. Chromatografowano roztwory anionomeru i kationomeru PUR w DMF (ok. 1% wag). Otrzymane chromatogramy przedstawiono na rys. 1, a ich interpretacji dokonano w tabeli 1.

#### Rozkład wielkości cząstek dyspersji

Analizę rozkładu wielkości cząstek dyspersji syntezowanych jonomerów PUR wykonano granulometrem Mastersize typ S firmy Malvern, rejestrującym kąty ugięcia promienia światła laserowego na cząsteczkach zawiesiny, wprowadzonej do kuwety pomiarowej. Przygotowano zawiesinę oznaczanego produktu, zarejestrowano tło ośrodka dyspergującego oraz dokonano pomiaru zaciemnienia, spowodowanego dodaniem próbki. Cały pomiar przebiegał w sposób interaktywny pod kontrolą programu Mastersizer v.2.18. Otrzymane krzywe rozkładów różniczkowego i całkowego przedstawiono na rys. 3 i 4.

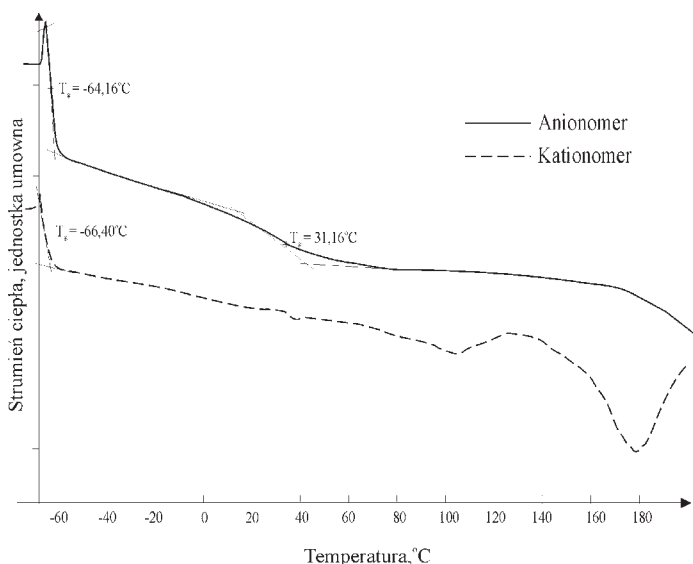
#### Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Badanie właściwości termicznych wykonano na próbkach stałych, otrzymanych po odparowaniu wody z dyspersji jonomerów PUR w suszarce w temp. 105°C w czasie 1 h i sezonowaniu otrzymanej powłoki w temperaturze otoczenia w czasie kilku dni. Pomiarzy wykonano przy użyciu kalorymetru różnicowego DSC firmy Mettler Toledo typu 822<sup>e</sup> z oprogramowaniem Star<sup>e</sup> System. Kalibrację skali temperatury przeprowadzono za pomocą wzorców Zn i In. Próbkę umieszczano w tyglach aluminiowych i po ważeniu z dokładnością do  $\pm 0.0001\text{g}$  umieszczano w komorze pomiarowej. Na początku, w celu eliminacji ewentualnych naprężeń powstałych podczas formowania, próbki były ogrzane do temp. 60°C, po czym zostały schłodzone do -80°C. Po 10 min rozpoczęto ich stopniowe ogrzewanie z szybkością 10°C/min. Pomiarzy wykonano w zakresie od -80°C do 250°C, w aluminiowych naczynkach otwartych, przy szybkości przepływu azotu 30  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Termogramy DSC badanych jonomerów pokazano na rys. 2.



Rys. 1. Chromatogramy SEC anionomeru i kationomeru poliuretanowego

Fig. 1. SEC chromatograms of the PUR anionomer and cationomer



Rys. 2. Termogramy DSC anionomeru i kationomeru poliuretanowego

Fig. 2. DSC thermograms of the PUR anionomer and cationomer

Tabela 1. Charakterystyka RMC syntezowanych jonomerów PUR

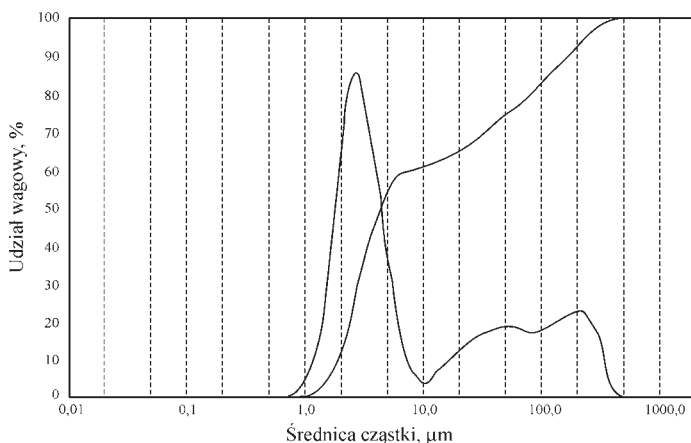
Table 1. Molecular weight distribution (RMC) characteristics of the PUR ionomers synthesized

Rodzaj jonomeru	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$
Anionomer	820434	147482	80,3
Kationomer	9763	4297	2,20

Tabela 2. Kąty zwilżania badanych powierzchni

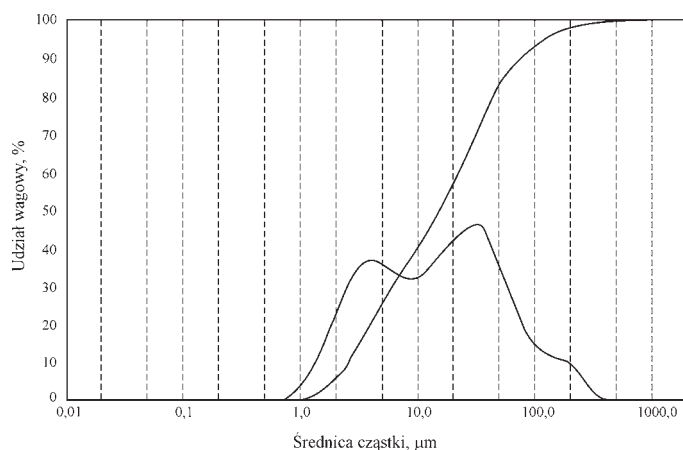
Table 2. Contact angles on several surfaces examined

Rodzaj cieczy	Kąt zwilżania, deg		
	Rodzaj podłoża		
	PTFE	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$
Woda	85	65,1	63,6
Dijodometan	33	48,5	47,4
Dyspersja wodna anionomeru PUR	38	36,1	45,2
Dyspersja wodna kationomeru PUR	35,6	39,5	39,9



Rys. 3. Rozkłady wielkości cząstek dyspersji anionomeru poliuretanowego

Fig. 3. Particle size distribution of the PUR anionomer



Rys. 4. Rozkłady wielkości cząstek dyspersji kationomeru poliuretanowego

Fig. 4. Particle size distribution of the PUR cationomer

### Analiza termogravimetryczna (TG)

W podobny sposób przygotowano próbki do badań TG. Pomiar wykonano przy użyciu derywatografu F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (Węgry). Do badań użyto próbek o masie ok. 200 mg. Oznaczenie wykonywano w czasie 100 min. zwiększając stopniowo temperaturę w zakresie 20–800°C. Na podstawie uzyskanych termogramów obliczono temperaturę, w której względny ubytek masy próbek wyniósł 5, 10, 25, 50, 80 i 100% (tabela 2).

### Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Badania struktury powierzchni jonomerów PUR wykonano przy pomocy mikroskopu sił atomowych (Nanoskop III, Digital Instrument, USA) w temperaturze otoczenia w powietrzu. Powierzchnie polimerowe do badań techniką AFM zostały otrzymane z kroplek dyspersji wodnych kationomeru i anionomeru naniesionych na krążek metalowy (tzw. *sample puck*) i poddanych zachowawczo odparowaniu w temperaturze otoczenia, w czasie 24 h. Skanowanie próbek anionomeru wykonano w warunkach *contact mode* (CM) (bezpośredni kontakt powierzchni próbki z sondą pomiarową). Technika ta okazała się nieodpowiednia dla próbki kationomeru, ponieważ igła podczas skanowania przyczepiała się do jej powierzchni. W tym przypadku zastosowano technikę *tapping mode* (TP) (ostrze, oscylując wokół osi dotyka powierzchni próbki co pewien krok). Ostrze kształtu piramidowego Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stosowane w systemie CM miało stałą siłową 0,06 N/m. Gdy dźwignia Si stosowana była w systemie TP stała ta wynosiła 20-100 N/m. Częstotliwość rezonansowa wynosiła 200-400 kHz (Nanoprobe™). Skany przedstawiono w różnych formatach: jako obraz topograficzny (*height*, h) dwu- (2d) lub trójwymiarowy (3d) lub jako obraz fazowy (*phase*, p), ilustrujący zmianę fazy drgań sondy na granicy dwóch ośrodków.

Tabela 3. Wytrzymałość mechaniczna na rozrywanie kształtek ceramicznych wykonanych z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Table 3. The breaking strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic specimens

Rodzaj spoiwa polimerowego	σ <sub>r</sub> , MPa
Dyspersja anionomerowa	0,73
Dyspersja kationomerowa	0,89
Poli(oksyetylenoglikol) <sup>23)</sup>	0,40
Poli(alkohol winylowy) <sup>23)</sup>	0,70
Żywica poliuretanowo-wynylowa R-986 <sup>19)</sup>	6,88

Tabela 4. Charakterystyka odporności termicznej syntezowanych jonomerów PUR

Table 4. Thermal resistance of the PUR ionomers synthesized

Ubytek masy próbki, %	Temperatura, °C	
	Anionomer	Kationomer
5	230	180
10	260	205
25	295	270
50	330	330
80	475	420
100	650	650

Wyniki wizualizacji struktur fazowych w syntezowanych jonomerach przedstawiono na rys. 5–10. Obrazy typu h przedstawiają topografię (rzeźbę powierzchni) danego fragmentu próbki. Miejsca ciemne odwzorowują „doliny”, a jasne „góry” i „wzniesienia”. Z tego obrazu komputer generuje obraz 3D. Otrzymane obrazy typu h odpowiadają w znacznym stopniu zdjęciom z mikroskopu elektronowego. Obrazy typu p przedstawiają natomiast zmiany fazy na granicy dwóch ośrodków. Gdy drgająca igła natrafia na obszar o wyróżniającej się wysokości, miękkości (elastyczności) lub lepkości, faza drgań odbitych od igły ulega zmianie. Było to przedstawiane w postaci ciemniejszych i jaśniejszych fragmentów na ekranie komputera.

### Pomiary kątów zwilżania

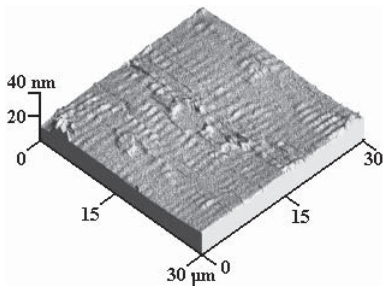
Pomiary kątów zwilżania syntezowanych dyspersji jonomerów dokonano przy pomocy goniometru optycznego (prototyp 2002 firmy COBRABID-OPTICA, Warszawa), metodą polegającą na komputerowej analizie geometrycznego kształtu kroplek posadowionych na specjalnie szlifowanych podłożach wykonanych z politerafluoretylen (PTFE) oraz materiałów ceramicznych (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub>) w temp. 23°C. Jako cieczy porównawczych użyto wody i apolarnego diiodometanu. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 2.

### Badanie właściwości powłok malarskich otrzymanych z syntezowanych jonomerów

Wytworzone dyspersje zastosowano jako wodorozcieńczalne lakiery PUR, do ochrony powierzchni metalowych przed korozją atmosferyczną. Powłoki otrzymano poprzez naniesienie dyspersji aplikatorem szczelinowym na podłoża szklane lub metalowe o wymiarach 100 x 60 x 0,3-0,5 mm. Otrzymane powłoki o grubości ok. 20 μm badano metodami stosowanymi w przemyśle farb i lakierów, oceniając w oparciu o odpowiednie normy ich ogólny wygląd, połysk, twardość, ścieralność i elastyczność (tabela 5).

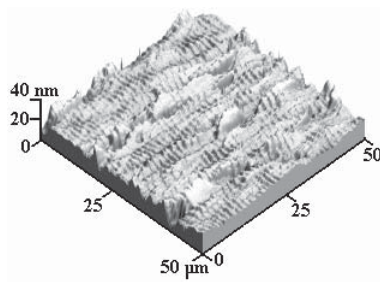
### Oznaczenia wytrzymałości mechanicznej kształtek ceramicznych spojonych dyspersjami PUR

Oceniono otrzymane dyspersje jako czasowe spoiwa ziaren tlenku glinu, wykorzystywanego do ciśnieniowego formowania wyrobów ceramicznych w tzw. stanie zielonym. W tym celu z proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymano upłynnioną zawiesinę wodną o zawartości fazy stałej ok. 70%. Jako upłynniacz zastosowano DARVAN 821A w ilości 0,5% wag. Spoiwo w postaci dyspersji wodnej w ilości ok. 1% suchej masy polimeru w stosunku do proszku z tlenku glinu wprowadzono podczas homogenizacji zawiesiny, którą potem poddawano suszeniu w komorowej suszarce laboratoryjnej do koń-



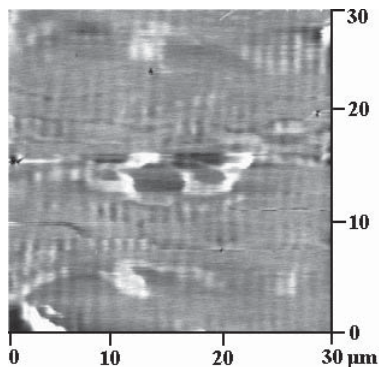
Rys. 5. Obraz AFM typu h (3D) powierzchni próbki kationomeru

Fig. 5. An AFM three-dimensional image, type h(3D), of the cationomer surface



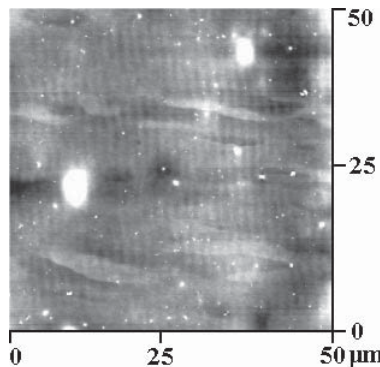
Rys. 8. Obraz AFM typu h (3D) powierzchni próbki anionomeru

Fig. 8. An AFM three-dimensional image, type h(3D), of the anionomer surface



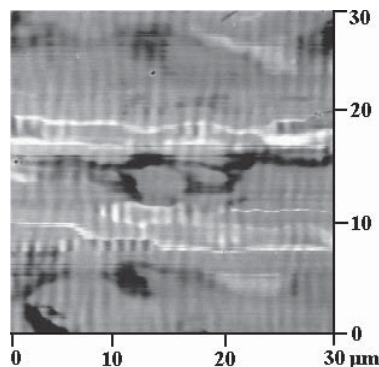
Rys. 6. Obraz AFM typu h (2D) powierzchni próbki kationomeru

Fig. 6. An AFM two-dimensional image, type h(2D), of the cationomer surface



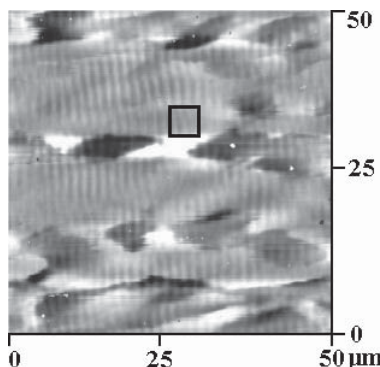
Rys. 9. Obraz AFM typu h (2D) powierzchni próbki anionomeru

Fig. 9. An AFM two-dimensional image, type h(2D), of the anionomer surface



Rys. 7. Obraz AFM typu p powierzchni próbki kationomeru

Fig. 7. The AFM phase image of the cationomer surface



Rys. 10. Obraz AFM typu p powierzchni próbki anionomeru

Fig. 10. The AFM phase image of the ionomer surface

cowej zawartości wilgoci ok. 3%. Otrzymane ziarna w dalszym etapie formowano podczas jednoosiowego ściskania na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem 150 MPa, po czym otrzymane kształtki powtórnie suszono w temp. 80°C przez 4 h do uzyskania końcowej zawartości wody poniżej 0,2% i poddano badaniom mechanicznym na maszynie wytrzymałościowej Fp-100 firmy Heckert (Niemcy)<sup>18, 19</sup>. Wytrzymałość mechaniczną obliczano z zależności:

$$\sigma_r = 2F_{\max} / \pi \cdot D \cdot h,$$

gdzie:  $F_{\max}$  oznacza siłę zarejestrowaną w momencie zerwania badanej kształtki ceramicznej, a  $D$  i  $h$  oznaczają średnicę i grubość kształtki ceramicznej.

Uzyskane wyniki porównano z wynikami innych badań spoiw polimerowych (tabela 3)<sup>23</sup>.

## Dyskusja wyników

Otrzymane jonometry PUR, charakteryzują się dużymi wartościami mas cząsteczkowych (jak na polimery otrzymywane metodą stopniowej poliaddycji) przy jednocześnie znacznej polidispersyjności (rys. 1, tabela 1). W porównaniu z analizą GPC wykonaną przy wykorzystaniu THF jako eluentu, wykonane obecnie chromatogramy dają pełniejszy obraz składu chemicznego, zwłaszcza w zakresie większych wartości  $\bar{M}_n$  i  $\bar{M}_w$ , co należy tłumaczyć lepszą rozpuszczalnością jonomerów PUR w polarnym DMF w porównaniu z THF<sup>17</sup>. Wyznaczone formalnie bardzo duże wartości współczynników polidispersji syntezowanych jonomerów tłumaczyć

należy zarejestrowaniem tylko pewnej ilości małowielkościowych oligomerów oraz frakcji o dużej masie cząsteczkowej powyżej 50 000 g/mol. W przypadku anionomeru wyznaczone z krzywej RMC wartości  $\bar{M}_w$  i  $\bar{M}_z$  wychodzą poza górny zakres krzywej kalibracji, tak więc za znacznie bardziej wiarygodne należy uznać wyniki dotyczące kationomeru, mieszczące się w obszarze wyznaczonym przez kalibrację wzorcami PS. Znaczny rozrzut wynika także ze zróżnicowanej struktury łańcuchów otrzymanych jonomerów, co powoduje, że na polidispersyjność mas cząsteczkowych nakłada się zróżnicowanie składu chemicznego oraz prawdopodobnie tendencja do asocjacji form jonowych, wskutek oddziaływań elektrostatycznych i wiązań wodorowych.

Powyzsze czynniki wpływają na wielkość powstających cząstek dyspersji wodnych. Cząstki te tworzą się w ostatnim etapie poliaddycji, w którym jonometry izocyjanianowo-uretanowe (prepolimery) są przedłużane przez HMDA podczas procesu dyspergowania w środowisku wodnym o odpowiedniej kwasowości. Na obserwowany różny rozkład cząstek dyspersji anionomeru i kationomeru (rys. 3 i 4) mają wpływ oddziaływania elektrostatyczne i wiązania wodorowe. Bardziej zwarty charakter mają cząstki anionomeru, z których ok. 60% ma wymiar w zakresie 1–10 nm, a dalsze 25% w zakresie 10–100 nm. Analogiczny rozkład dla kationomeru ma charakter wyraźnie bimodalny: 40% w zakresie 1–10 nm i dalsze 45% w zakresie 10–100 nm. W kationomerze można bowiem wyróżnić bogatszą strukturę wiązań wodorowych, tworzonych z udziałem jonowych segmentów aminowych o charakterze donorowym, wywodzących się od NMDA.

Podstawowe informacje o budowie faz skondensowanych syntezowanych jonomerów PUR uzyskano dzięki zastosowaniu metody DSC.

Tabela 5. Wyniki badań właściwości fizykochemicznych powłok malarskich otrzymanych z syntezowanych jonomerów PU

Table 5. Results of the physico-chemical properties of the painting coatings obtained out of synthesised PU ionomers

Właściwości powłoki	Rodzaj powłoki		Metoda badań
	Anionomerowa	Kationomerowa	
Wygląd	gładka, klarowna, bez wytrąceń	gładka, klarowna, bez wytrąceń	PN-79/C- 81519
Twardość po następujących okresach sezonowania; 1 dzień 2 dni 5 dni 7 dni	0,3361 0,4329 0,4742 0,5660	0,15 0,24 0,40 0,40	PN-EN ISO 1522
Ścieralność, kg/μm	1,4	0,55	PN-76/C- 81516
Połysk	Kąt, deg		PN-EN ISO 2813
	20	158,9	111
	60	149,0	128
	85	115,3	90
Elastyczność na sworzniu: φ 2 mm φ 3 mm φ 4 mm	nie pęka nie pęka nie pęka	nie pęka nie pęka nie pęka	PN-76/C- 81528
Odporność powłoki na uderzenie; h=20 cm 30 40 50	nie pęka nie pęka nie pęka nie pęka	nie pęka nie pęka nie pęka nie pęka	PN-76/C- 81526

Z termogramów przedstawionych na rys. 2 wynika, że ich struktura nadcząsteczkowa składa się z fazy elastycznej o temperaturze zeszklenia  $T_{g1} \approx -66^\circ\text{C}$ . Taki niskotemperaturowy obszar zeszklenia występuje w elastomerach PUR i jest wynikiem obecności giętkich segmentów polioliowych, w tym przypadku segmentów PKD<sup>22)</sup>. Druga dodatnia temperatura zeszklenia  $T_{g2} \approx 30^\circ\text{C}$ , wyraźniej obserwowana w przypadku anionomeru, świadczy o obecności sztywnych segmentów uretanowych. Charakter zarejestrowanych krzywych DSC świadczy o znacznej mieszalności segmentów giętkich i sztywnych, co jest wyraźnie już uwiidocznione na mikrogramach AFM w postaci tzw. interfazy.

Badania wykonane techniką AFM są dlatego też istotne, gdyż pozwalają na dokonanie wizualizacji samorzutnie powstałych struktur powierzchniowych podczas powolnego odparowywania wody z naniesionych kropli dyspersji jonomerów PUR. Struktura tych powierzchni musi więc odzwierciedlać oddziaływanie między giętkimi i sztywnymi segmentami jonomerów, ich separację lub wzajemne przenikanie się.

Na rys. 5 przedstawiono obraz h (3D) topografii fragmentu powierzchni (30 x 30 μm<sup>2</sup>) próbki zestalonego kationomeru PUR. Na tle w miarę jednorodnej powierzchni (interfazy) widoczne są „wzniesienia” o wysokości ok. 20 nm. Na obrazie h (2D) (rys. 6) tej samej próbki widać wyraźnie strukturę prążkową z widocznymi „wzniesieniami” i „dolinami”. Im odcień skanu jest jaśniejszy, tym odwzorowywane są wyższe wzniesienia. Przyjęta (nie zaznaczona na rys. 6), skala jasności pozwala szacować wysokość tych wzniesień na ok. 30 nm. Liniowe wymiary domen o największych wzniesieniach wynoszą 1–4 μm. Są to domeny twarde, zbudowane z segmentów sztywnych. Niejednorodność strukturalna analizowanej powierzchni widoczna jest na obrazie typu p (rys. 7). Jasne i ciemne obszary, miejscami skupione, odnoszą się odpowiednio do domen twardych i miękkich. Silne oddziaływanie decydujące o zwartości struktur segmentów sztywnych wynikać mogą z większych możliwości tworzenia wiązań wodorowych w ich obrębie. Z rys. 7 wynika, że ilości dobrze wykształconej fazy twardej (miejsca jasne) i miękkiej (czarne) są w przybliżeniu podobne i pokrywają łącznie 10–20% powierzchni, a pozostały obszar zaznaczony poprzez różne odcienie szarości przedstawia wspomnianą interfazę.

Na rys. 8 przedstawiono obraz h (3D) dotyczący topografii fragmentu nieco większej powierzchni (50 x 50 μm<sup>2</sup>) zestalonej próbki anionomeru, a na rys. 9, odpowiadający mu obraz 2D. Szorst-

kość tej powierzchni, poza „wyspowymi” wtrąceniami nie przekracza 15 nm. Jest ona mniejsza niż powierzchnia próbki kationomeru (rys. 6). Jak wynika ze skanu typu p (rys. 10), budowa fazowa analizowanej powierzchni jest bardzo zróżnicowana. Występują w niej domeny twarde (jasne) i miękkie (czarne) o wielkości 1–2 μm, co świadczy o znacznej separacji faz. W przeciwieństwie do kationomeru domeny anionomeru są bardziej rozmyte i oddzielone od siebie fazą ciągłą (obszar szary zaznaczony kwadratem), co świadczy o przenikaniu się faz, zwłaszcza na granicach domen. Bardziej szczegółowa analiza wyników badań AFM otrzymanych jonomerów PUR przedstawiona została odrębnie w pracy<sup>24)</sup>.

Jak wynika z powyższych analiz, budowa fazowa jonomerów PUR jest wynikiem złożonych oddziaływań międzycząsteczkowych, a te z kolei zależą od struktury chemicznej i polarności kolejnych segmentów tworzących struktury łańcuchowe. Polarność jonomerów PUR decyduje o ich hydrofilowości i może być oceniana poprzez pomiary kątów zwilżania jakie tworzy dyspersja poliuretanowa na różnych powierzchniach. W badaniach naszych oceniliśmy zdolność do zwilżania wytworzonymi dyspersjami całkowicie apolarnej powierzchni PTFE oraz powierzchni materiałów ceramicznych o różnej energii i kwasowości, wykonanych z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub><sup>25)</sup>. Wybór tych materiałów wynikał z konieczności oceny wzajemnego powinowactwa jonomerów PUR i wskazanych materiałów ceramicznych, w stosunku do których zamierza się stosować te jonometry, jako czasowe spoiwa do proszków ceramicznych.

Im kąt zwilżania jest mniejszy, tym wzajemne oddziaływanie podłoża z cieczą są słabsze i jest ono lepiej zwilżalne przez ciecz. Woda jako ciecz polarna praktycznie nie zwilża powierzchni PTFE (θ=85°) i słabo zwilża powierzchnie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub> (θ≈65°) (tabela 2). Przeciwnie, apolarny diiodometan dobrze zwilża PTFE (θ≈33°), ale już znacznie słabiej bardziej polarne materiały tlenkowe (θ≈48°). W takim kontekście można już podjąć próbę oceny wyników pomiarów kątów zwilżania, gdy jako ciecze zastępuje się syntezowane dyspersje wodne jonomerów PUR. Charakteryzują się one znacznie mniejszym napięciem powierzchniowym niż woda, tak że kąty zwilżania powierzchni PTFE wynoszą ok. 36–37°. Dyspersja anionomeru lepiej zwilża bardziej zasadową powierzchnię Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (θ≈36°) niż powierzchnię ZrO<sub>2</sub> (θ≈45°), natomiast zwilżalność obu podłoży ceramicznych przez dyspersję kationomeru i anionomeru jest podobna (θ≈40°). Można wnioskować, że korzystniejszym spoiwem dla ziaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

powinien być anionomer PUR, natomiast dla  $ZrO_2$  zbliżonego efektu można oczekiwać tak w przypadku anionomeru jak i kationomeru. Wyniki te nie znajdują jednak jednoznacznego odzwierciedlenia w wytrzymałości mechanicznej  $s_r$  kształtek ceramicznych (tabela 3).

Można by oczekiwać, że polepszenie zwilżalności ziaren tlenku glinu przyczyni się do bardziej efektywnego wprowadzania pomiędzy nie spoiwa poliuretanowego, co odzwierciedli się potem w większej wytrzymałości mechanicznej kształtek otrzymanych w wyniku jednoosiowego ściskania ziaren. Zbliżona wytrzymałość mechaniczna dla kształtek spajanych dyspersją anionomeru i kationomeru  $\sigma_r=0,7-0,9$  MPa świadczy jednak o tym, że o wytrzymałości obok tendencji do zwilżania decydują także inne czynniki. Tym niemniej, wytrzymałości mechaniczne kształtek otrzymanych z udziałem spoiw jonomerowych są większe niż dotychczas stosowanych w ceramice spoiw czasowych opartych na wodorocieńczalnych polimerach poli(oksyetyleno)gli-kolu i poli(alkoholu winylowego). W pracy<sup>19)</sup> podano jednak, że odpowiednio syntezowana żywica poliuretanowo-winyłowa może być dużo bardziej skuteczna jako spoiwo dla ziaren  $Al_2O_3$ .

Dla spoiw czasowych ważne jest też zachowanie się ich podczas rozkładu termicznego, zachodzącego w trakcie wypalania. Z przytoczonych w tabeli 4 danych wynika, że powłoka anionomeru charakteryzuje się nieco większą trwałością termiczną. Początkowo 5-proc. ubytek masy zanotowano w przypadku anionomeru w temp. 230°C, podczas gdy dla kationomeru już w temp. 180°C. W temp. 650°C zaszło już całkowite zniszczenie próbek, a masa ich zmniejszyła się praktycznie do zera, co świadczy o nieobecności w tych warunkach jakiegokolwiek stałej postaci zwęglonej. Jest to korzystne dla spoiwa polimerowego, ponieważ końcowe produkty jego rozkładu przechodzą podczas wypalania materiału ceramicznego do stanu gazowego i tym samym łatwo oddzielają się od nieorganicznej ceramiki.

Niezależnie od powyższych zastosowań uważaliśmy za celowe sprawdzenie możliwości wykorzystania otrzymanych jonomerów jako wodorocieńczalnych ekologicznych lakierów antykorozyjnych do ochrony powierzchni blach metalowych. Zagadnienie to szerzej zostało przedstawione w pracy<sup>17)</sup>, a tutaj tylko sygnalizujemy otrzymane uzupełnione wyniki wykonanych w tym zakresie badań aplikacyjnych (tabela 5). Badania aplikacyjne wykonane wg metod stosowanych w przemyśle lakierniczym wykazały, że powłoki otrzymane z anionomerem PUR charakteryzują się większą twardością i większym połyskiem w porównaniu z powłokami kationomerowymi. Obie natomiast są wytrzymałe na uderzenia i spełniają wymagania w zakresie elastyczności. Istnieje więc możliwość zastosowania syntezowanych jonomerów także jako składników bazowych dla ekologicznych lakierów poliuretanowych.

## Podsumowanie i wnioski

Rozwój technologii wytwarzania tworzyw poliuretanowych i ich zastosowania w budownictwie i drogownictwie wymagają zabezpieczenia pracowników i środowiska naturalnego przed szkodliwym działaniem i emisją wolnych toksycznie działających izocyjanianów. Korzystne jest tu wytwarzanie ekologicznych układów wodorocieńczalnych. Wprowadzenie do łańcucha poliuretanu jonowych grup kwasowych lub zasadowych na etapie procesu stopniowej poliaddycji umożliwia uzyskanie jonomerów zdolnych do tworzenia trwałych dyspersji wodnych. Wieloetapowy proces syntezy powoduje, że ostatecznie syntezowane tą metodą polimery charakteryzują się znaczną niejednorodnością składu chemicznego, co wpływa także na dużą poldispersyjność ich mas cząsteczkowych. Różnice strukturalne i sposób przedłużania łańcuchów za pomocą NHMDA oraz metoda dyspergowania wpływają także na niejednorodność rozmiarów cząstek powstającej dyspersji, w których można wyróżnić kilka frakcji o średnicach w zakresie 1–100  $\mu m$ .

Syntezowane w ramach prezentowanej pracy jonomery PUR zbudowane są z identycznych segmentów giętkich opartych na PKD, natomiast różnią się segmentami sztywnymi, zawierającymi anionomerowe elementy pochodzące od 2,4- i 2,6-TDI i kwasu DMPA (anionomery) lub TDI i trzyczłonowej aminy NMDA (kationomery). Budowa chemiczna łańcuchów i sieci PUR wpływa na ob-

serwowane metodami DSC i AFM różnice strukturalne tworzących się samorzutnie zestalonych struktur nadcząsteczkowych, powstających po stopniowym odparowaniu wody z kropeł dyspersji. Struktury te udało się zaobserwować metodą mikroskopii AFM. Segmenty giętkie i sztywne ulegają aglomeracji i tworzą zdyspergowaną fazę twardą i miękką o różnym stopniu separacji. Bogatszą strukturę fazową zaobserwowano w kationomerach, co można wytłumaczyć większą złożonością oddziaływań jonowych i bogatszą strukturą wiązań wodorowych tworzonych z udziałem jonogennej aminy NMDA oraz HMDA jako przedłużacza łańcuchów prepolimerów uretanowo-izocyjanianowych.

Pomiary kątów zwilżania powierzchni  $Al_2O_3$  i  $ZrO_2$  syntezowanymi wodnymi dyspersjami PU pozwoliły ocenić wzajemne powinowactwo powierzchni ceramicznych do jonomerów i w ten sposób zbadać potencjalną przydatność jonomerów PUR do tworzenia efektywnych ekologicznych spoiw czasowych dla wskazanych tlenkowych materiałów ceramicznych. Stwierdzono, że oceniona poprzez pomiar kątów zwilżania adhezja polimeru do ziaren materiału ceramicznego w pewnym tylko stopniu koreluje z wytrzymałością mechaniczną formowanych w procesie jednoosiowego ściskania kształtek ceramicznych, spojonych syntezowanymi jonomerami w takim stopniu, aby uzyskać materiał wytrzymały i zdolny do obróbki mechanicznej w tzw. stanie zielonym, a więc przed wypaleniem. Efektywność działania dyspersji jonomerów PUR jako spoiw do ziaren  $Al_2O_3$  oceniono ogólnie korzystniej w porównaniu z dotychczas stosowanymi wodorocieńczalnymi spoiwami polimerowymi.

Wykonane badania aplikacyjne wykazały, że niezależnie od powyższego, otrzymane wodne dyspersje poliuretanowe mogą stanowić interesującą bazę surowcową do wytwarzania ekologicznych wodorocieńczalnych lakierów, nie zawierających niebezpiecznych i toksycznych składników izocyjanianowych, zdolnych do zabezpieczania antykorozyjnego blach metalowych. Ostateczne wnioski w tym zakresie będzie można określić po wykonaniu specjalistycznych badań korozyjnych.

Otrzymano: 29-07-2004

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego KBN nr 7 T09B 127 22 pt. "Badania nad zastosowaniem poliuretanów do procesu prasowania proszków ceramicznych oraz w obróbce kształtującej niewypalonych półfabrykatów".

## LITERATURA

1. G. Oertel, *Polyurethane handbook*, wyd. 2, Hanser Publ. New York 1994, 27.
2. D. Randall, S. Lee, *The polyurethanes book*, J.Wiley & Sons Ltd. 2002.
3. P. Penczek, K.C. Frisch, B. Szczepaniak, E. Rudnik, *J. Polym. Sci. Part A.*, Polymer Chem. 1993, **31**, 1211.
4. Y.S. Park, Y.S. Kang, D.Y. Chung, *e-Polymers* 2002, n.016. <http://www.e-polymers.org>
5. J.H. Crable, *ASAIO J.* 2003, **49**, 290.
6. W.M. Moe, *J. Environ. Eng.* 2000, **126**, 826.
7. W. Zhou, B. Zheng, *Chem. Abstr.* **140**, 255088.
8. *Pat. jap.* JP 2004107507 A2 (2004), CA **140**, 287800.
9. *Pat. jap.* JP 2004010879 A2 (2004), CA **140**, 95674.
10. *Zgł. pat. europ.* EP 1382649 A1 21 (2004), CA **140**, 95692.
11. D.A. Wicks, Z.W. Wicks, *Prog. Org. Coating* 2001, **48**, 14.
12. A. Krupicka, B. Johansson, H. Johansson, A. Hut, *Prog. Org. Coating* 2003, **41**, 1.
13. G. Robilã, T. Buruianã, E.C. Buruianã, *Eur. Polym J.* 1999, **35**, 1305.
14. B.K. Kim, *Colloid Polym. Sci.* 1996, **274**, 599.
15. Y.S. Kwak, S-W. Park, H-D. Kim, *Colloid and Polym. Sci.* 2003, **281**, 957.
16. *Zgł. pat. USA* 2002-262544, CA **140**, 322951.
17. P. Król, B. Król, *Polimery* 2004, **49**, 530 i 615.
18. P. Król, B. Król, J. Pielichowski, *Materiały Ceramiczne* 2004, **2**, 53.
19. M. Potoczek., M. Heneczowski, M. Oleksy, *Ceramics Intern.* 2003, **29**, 259.
20. E.G. Bajsic, V. Rek, A. Sendjarevic, V. Sendjarevi., K.C. Frisch, *J. Elastom. Plastic* 2002, **32**, 162.
21. A. Aneja, G.L. Wilkes, *Polymer* 2003, **44**, 7221.
22. H. Kim, J.S. Shin, I.W. Cheong, J.I. Kim, J.H. Kim, *Colloid and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Aspects* 2002, **207**, 169.
23. K.L. Wu, W.J. Mc Anany, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1995, **74**, 61.
24. P. Król, B. Król, K. Skrzypiec, *Polimery*, 2005, **50**, 37.
25. P. Król, M. Dołęga, niepubl. prace Politechniki Rzeszowskiej (2004).