

# Odporność poliuretanowych powłok typu *high solid* na działanie biotycznych i abiotycznych czynników degradacyjnych<sup>\*)</sup>

Joanna Wojturska<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.10.7](https://doi.org/10.14314/polimery.2018.10.7)

**Streszczenie:** Powłoki poliuretanowe (PUR) typu *high solid*, o wysokim połysku i niewielkiej chropowatości powierzchni, otrzymano z wykorzystaniem biopolioli zsyntetyzowanych z oleju sojowego (BPS), lnianego (BPL) i rzepakowego (BPR) oraz poliizocyjanianów będących pochodnymi diizocyjanianu izoforonu (IPDI), diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametylenu (TMDI) lub diizocyjanianu 4,4'-dicykloheksylometanu (HMDI) i ksylenu jako rozpuszczalnika. Wszystkie wytworzone powłoki zawierały ok. 40 % składników pochodzenia naturalnego. Powłoki PUR charakteryzowano na podstawie oznaczonych wartości: chropowatości, swobodnej energii powierzchniowej (*SEP*) oraz właściwości mechanicznych, takich jak: twardość względna, tłoczność, przyczepność, odporność na zarysowanie i uderzenie. Analizowano degradację biotyczną w środowisku wodnym i w symulowanych warunkach kompostowania oraz odporność na działanie czynników abiotycznych (wody, wody morskiej, solanki, zmiennej temperatury). Stwierdzono, że otrzymane powłoki poliuretanowe wykazują dobre właściwości mechaniczne, doskonałą odporność korozyjną, nie są podatne na hydrolizę katalizowaną przez enzymy i mogą być z powodzeniem stosowane jako skuteczne zabezpieczenie powierzchni stalowych.

**Słowa kluczowe:** biopoliol, poliuretany, powłoki *high solid*, biodegradacja, korozja.

## Resistance of *high solid* polyurethane coatings to biotic and abiotic factors

**Abstract:** *High solid* polyurethane coatings (PUR) with high gloss and low surface roughness were obtained using bio-polyols synthesized from soybean oil (BPS), linseed oil (BPL) and rapeseed oil (BPR), polyisocyanates derived from isophorone diisocyanate (IPDI), trimethyl-1,6-hexamethylene diisocyanate (TMDI) or dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate (HMDI) and xylene as a solvent. All the obtained PUR coatings contained about 40 % bio-based components and showed good mechanical properties. The characterization of PUR coatings was carried out on the basis of the determination of roughness, surface free energy (*SEP*) and mechanical properties such as relative hardness, cupping ability, adhesion, scratch, and impact resistance. The biotic degradation behavior in liquid or inert solid media and abiotic degradation behavior (in water, sea water, brine, thermal shock) were analyzed. It has been found that the obtained PUR coatings exhibit excellent resistance to corrosion. Also, they are not susceptible to enzyme-catalyzed hydrolysis. Studies showed that the obtained coatings hold promise for use as effective protection of steel surfaces.

**Keywords:** bio-polyol, polyurethanes, *high solid* coatings, biodegradation, corrosion.

Powłoki poliuretanowe (PUR) otrzymywane z zastosowaniem biokomponentów są wykorzystywane od kilku dekad i stanowią alternatywę dla typowych powłok wytwarzanych z surowców petrochemicznych ze względu na mniej szkodliwy wpływ na środowisko, łatwą dostępność, niski koszt produkcji i korzystne właściwości użytkowe [1–3]. Otrzymywanie powłok tego typu świet-

nie wpisuje się w koncepcję zrównoważonego rozwoju w przemyśle lakierniczym, która z jednej strony zakłada ograniczanie udziału lotnych związków organicznych, np. w wyniku produkcji farb proszkowych, wyrobów typu *high solid* lub wodorozcieńczalnych, a z drugiej strony zaleca stosowanie monomerów pochodzenia naturalnego jako substratów łatwo dostępnych, tanich, nietoksycznych i biodegradowalnych. Wymagania te spełniają poliuretanowe powłoki ochronne wytwarzane z polioli zsyntetyzowanych z olejów roślinnych [4, 5]. Oleje roślinne w łańcuchu głównym zawierają grupy funkcyjne podatne na szereg reakcji chemicznych. Dzięki temu mogą być modyfikowane, tak aby stanowiły surowiec do wytwarzania różnorodnych powłok [6–8]. Poliole są

<sup>1)</sup> Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza, Wydział Chemiczny, Zakład Polimerów i Biopolimerów, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, e-mail: [nogaj@prz.edu.pl](mailto:nogaj@prz.edu.pl)

<sup>\*)</sup> Materiały prezentowane podczas konferencji „Poliuretany 2017 – materiały przyjazne dla człowieka i środowiska”, Ustroń, 8–11 października 2017.

otrzymywane z olejów roślinnych m.in. na drodze hydroformylowania z następczą redukcją grup aldehydowych, ozonolizę i uwodornienie, transestryfikację oraz, najczęściej, epoksydowanie połączone z otwarciem pierścieni oksiranowych za pomocą wody, alkoholi lub kwasów [9–11]. W wyniku tych procesów uzyskuje się monomery o znacznej funkcyjności i małej lepkości, które z powodzeniem mogą być stosowane jako surowce do wytwarzania powłok poliuretanowych o dużej zawartości części stałych, tzw. *high solid*. Powłoki tego typu wykazują mniejszą emisję rozpuszczalników, dobre krycie, możliwość aplikacji grubych powłok przy zmniejszonej liczbie nakładanych warstw, stwarzają mniejsze zagrożenie pożarowe i mogą być nakładane z zastosowaniem typowego sprzętu [12]. Powłoki wytworzone przy użyciu biopolioli charakteryzują się doskonałą przyczepnością, odpornością na zarysowanie, twardością, elastycznością i odpornością na uderzenia, a jednocześnie spełniają założenia zrównoważonego rozwoju [13–16]. Z punktu widzenia użytkownika aspekty zrównoważonego rozwoju są istotne pod warunkiem, że wyroby wykazują korzystne właściwości, a jednocześnie spełniają wysokie wymagania, w szczególności dotyczące odpowiednich właściwości ochronnych [17]. Zagadnienia trwałości materiałów w środowisku – naturalnym i sztucznym – są niezwykle istotne w projektowaniu i stosowaniu konstrukcji i urządzeń, gdyż zniszczenia powstałe wskutek korozji są jedną z głównych przyczyn strat materiałowych [18].

Celem badań była ocena możliwości zastosowania reagentów ze źródeł naturalnych jako substytutów konwencjonalnych monomerów do otrzymywania poliuretanowych powłok ochronnych, mających zabezpieczać powierzchnie stalowe przed działaniem różnorodnych czynników środowiska korozyjnego, zarówno abiotycznego, jak i biotycznego.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

- Oleje jadalne: sojowy (Olvita), lniany (Eurolen), rzepakowy (Zakłady Tłuszczowe „Kruszwica” S.A).
- Diizocyjanian izoforonu (IPDI), diizocyjanian trimetylo-1,6-heksametyleny (TMDI) i diizocyjanian 4,4'-dicykloheksylometanu (HMDI) (Evonik Degussa).
- Ksylen, toluen, kwas oleinowy, kwas mrówkowy (POCh S.A., Gliwice) wykorzystano w syntezie bez dodatkowego oczyszczania.
- Jako katalizator procesu chemoenzymatycznego utleniania zastosowano lipazę B otrzymaną z *Candida antarctica* (Novozyme 435).

### Przygotowanie powłok poliuretanowych

W celu uzyskania olejów epoksydowanych oleje jadalne (rzepakowy, lniany, sojowy) poddano chemoenzymatycznemu utlenianiu. Proces prowadzono w obec-

ności lipazy B w temp. 36 °C w środowisku toluenu przez 16 h. Do układu dodatkowo wprowadzono wolny kwas oleinowy, aby ograniczyć tworzenie mono- i diglicerydów. Otrzymane epoksydowane oleje poddano następnie reakcji hydroksylowania w temp. 96 °C i przy pH = 1 przez 2 h. Pierścień oksiranowy epoksydowanych olejów otwierano z zastosowaniem etano-1,2-diolu. Otrzymane biopoliole, w zależności od użytego oleju: rzepakowego, lnianego, sojowego oznaczono, odpowiednio, BPR, BPL, BPS. Poliizocyjanian alifatyczny otrzymano w reakcji biuretyzacji diizocyjanianu izoforonu (IPDI), diizocyjanianu trimetylo-1,6-heksametyleny (TMDI) i diizocyjanianu 4,4'-dicykloheksylometanu (HMDI) z kwasem mrówkowym w obecności fosforanu dibutyli oraz trietyloaminy (0,1 % w przeliczeniu na diizocyjanian). Proces realizowano dwuetapowo: w temp. 60 °C do chwili przereagowania 25 % grup izocyjanianowych (NCO), następnie w 140 °C do osiągnięcia 50 % początkowej ilości grup NCO.

Kompozycje poliuretanowe złożone z odpowiednich ilości poliizocyjanianu, biopoliolu (stosunek molowy NCO : OH równy 1,1 : 1,0) oraz ksylenu (20 % mas.) nanoszono na płytki stalowe i szklane, a następnie utwardzono przez 24 h w temp. 50 °C i 24 h w 100 °C. Każdej kompozycji przypisano oznaczenie składające się z symbolu odpowiadającego rodzajowi zastosowanego biopoliolu i użytego poliizocyjanianu.

### Degradacja w obecności czynników biotycznych

Proces degradacji w obecności czynników biotycznych realizowano w środowisku stałym (symulowane warunki kompostowania) oraz w środowisku ciekłym (wzorcowe podłoże badawcze imitujące naturalne środowisko wodne).

Biodegradację w symulowanych warunkach kompostowania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 14855-1:2009. Jako inertne medium zastosowano wermikulit ekspandowany (Mg,Fe,Al)<sub>3</sub>(Al,Si)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (rozmiar cząstek 3–6 mm, gęstość 80 kg/m<sup>3</sup>, Romince Polska Sp. z o.o.). Do aktywacji glinokrzemianu wykorzystano inokulum złożone z pożywki organicznej (Waltham), mocznika, celulozy mikrokrystalicznej, soli nieorganicznych [KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, KJ, FeCl<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, FeSO<sub>4</sub>] oraz ekstraktu kompostu otrzymanego z dojrzałego kompostu zielonego wytworzonego z odpadów ogrodniczych. Ten sam ekstrakt z kompostu zastosowano w biodegradacji tlenowej w symulowanym naturalnym środowisku wodnym. Proces realizowano zgodnie z normą PN-EN ISO 14851:2007.

W obu wypadkach biodegradację prowadzono przez 45 dni, przy ciągłym napowietrzaniu układu. W procesie w symulowanych warunkach kompostowania bioreaktor utrzymywano w temp. 58 °C, natomiast w procesie biodegradacji w naturalnym środowisku wodnym – w temp. 25 °C.

## Degradacja w obecności czynników abiotycznych

Badano odporność wytworzonych powłok poliuretanowych na działanie wody (wg PN-76 C-81521), wody morskiej (wg PN-89 C-81557) oraz na rozpyloną obojętną solankę (mgłą) (wg PN ISO 7253:2000), a także odporność na działanie zmiennej temperatury, zgodnie z normą PN-88 C-8155634.

## Metodyka badań

– Grubość oraz połysk zwierciadlany otrzymanych powłok lakierowych oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 2813:2001 za pomocą połyskomierza micro-TRI-gloss- $\mu$  (BYK-Gardner).

– Parametry chropowatości powierzchni, tj. średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości ( $R_a$ ) oraz wysokość chropowatości według dziesięciu punktów profilu ( $R_z$ ), określano zgodnie z normą PN-EN ISO 12085 za pomocą profilometru MarSurf PS1 (Mahr).

– Badania spektroskopowe powierzchni próbek wykonano techniką ATR za pomocą spektrofotometru FT-IR typu Nicolet 6700 (Thermo Scientific) w zakresie liczby falowej 4000–550  $\text{cm}^{-1}$ .

– Ubytek masy  $\Delta m$  (%) określano wg równania:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:  $m_0$ ,  $m_1$  – masy próbek, odpowiednio, przed i po biodegradacji.

– Swobodną energię powierzchniową (*SEP*) wyznaczano na podstawie zmierzonego kąta zwilżania kroplą wybranych cieczy immersyjnych (dijodometan i woda) z wykorzystaniem goniometru optycznego OCA 15Pro (DataPhysics). Na powierzchni próbek osadzano krople o obj. 10  $\mu\text{l}$ . Pomiary wykonywano w temp.  $22 \pm 1$  °C. Parametry *SEP* obliczano z zastosowaniem teorii Owensa-Wendta.

– Odporność powłok lakierowych na uderzenie badano za pomocą aparatu Du Ponta zgodnie z normą PN-EN ISO 6272-2:2011.

– Przyczepność oznaczano metodą siatki wieloostrowym przyrządem nacinającym (BYK-Gardner) zgodnie z PN-EN ISO 2409:2008.

– Odporność powłoki na zarysowania określano z wykorzystaniem testera Clemena (Elcometer 3000) według normy PN-EN ISO 1518:2000.

– Twardość względną powłok wyznaczano z zastosowaniem testera twardości metodą wahadła Persoza (BYK-Gardner) zgodnie z normą PN-EN ISO 1522:2008.

– Tłoczność powłok badano za pomocą manualnego testera tłoczności (Elcometer 1620) zgodnie z normą PN-EN ISO 1520:2007.

– Zniszczenie powłok spowodowane działaniem czynników abiotycznych, tj. ilość i rozmiar uszkodzeń oraz intensywność jednolitych zmian w wyglądzie, określano na podstawie stopnia spękania (wg PN-EN ISO

4628-2), stopnia zardzewienia (wg PN-EN ISO 4628-3), stopnia spękania (wg PN-EN ISO 4628-4), stopnia złuszczenia (wg PN-EN ISO 4628-5), stopnia skredowania (wg PN-EN ISO 4628-6), stopnia odwarstwienia i skorodowania wokół rysy (wg PN EN ISO 4628-7), stopnia korozji nitkowej (wg PN-EN ISO 4628-8) oraz wskaźnika korozji podpowłokowej (wg PN-88 C-81523).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

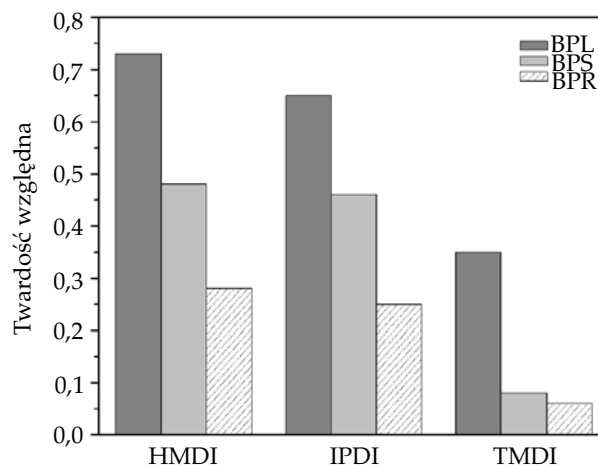
W wyniku chemoenzymatycznego utleniania oleju lnianego (L), sojowego (S) i rzepakowego (R) otrzymano epoksydowane oleje o liczbie epoksydowej (*LE*) wynoszącej, odpowiednio, 0,49, 0,40, 0,29 mol/100 g, a po ich hydroksylowaniu – biopoliolu o liczbie hydroksylowej ( $L_{OH}$ ) wynoszącej, odpowiednio, BPL – 227, BPS – 199 i BPR – 176 mg KOH/g. Drugi substrat kompozycji poliuretanowej stanowiły syntetyzowane poliizocyjaniany z udziałem wolnych grup izocyjanianowych: 16 % mas. w wypadku użycia HMDI, 19 % mas. – IPDI oraz 20 % mas. – TMDI. Otrzymane poliizocyjaniany w temperaturze pokojowej są twardymi i kruchymi ciałami stałymi o bursztynowej barwie, a w temperaturze podwyższonej – lepkiemi cieczami, dobrze mieszającymi się z rozpuszczalnikami organicznymi. Z kompozycji poliuretanowych złożonych z odpowiednich ilości biopoliolu, poliizocyjanianu i rozpuszczalnika wytworzono lakiery o dużej zawartości części stałych (80 %), tzw. *high solid*. Ze względu na niski indeks szkodliwości (*I*), wyrażony jako stosunek zawartości składników lotnych do wartości największego dopuszczalnego stężenia tych składników, zastosowane kompozycje można uznać za ekologiczne, mimo że zawierają 20 % mas. ksylenu – rozpuszczalnika klasyfikowanego jako substancja szkodliwa (Xn), łatwopalna (R10), działająca szkodliwie na organizmy żywe przez drogi oddechowe i skórę (R20/21) [19]. Indeks *I* syntetyzowanych lakierów poliuretanowych wynosi 0,2 i jest dwukrotnie mniejszy niż indeks szkodliwości typowej farby wodorozcieńczalnej, zawierającej 10 % mas. alkoholu etoksyetylowego [najmniejsze dopuszczalne stężenie (NDS) – 20  $\text{mg}/\text{m}^3$ ], z założenia, jako układ wodorozcieńczalny, traktowanej jako ekologiczna. Średnia zawartość składników pochodzenia naturalnego w wytworzonych powłokach wynosi 40 %.

Przygotowane kompozycje poliuretanowe pozwoliły na uzyskanie cienkich powłok (do 100  $\mu\text{m}$ ), charakteryzujących się połyskiem (67–81,5 GU), niewykazujących defektów w postaci tzw. nakłuc igły czy rybich oczu. Wartości swobodnej energii powierzchniowej (*SEP*) w zakresie 34,9–38,57  $\text{mJ}/\text{m}^2$  pozwalają zakwalifikować je do powłok o charakterze hydrofilowym. Wszystkie wytworzone powłoki PUR charakteryzowały się bardzo dobrą przyczepnością do stalowego podłoża (parametr siatki nacięć przybierał wartość 0) oraz odpornością na uderzenie (spadający ciężarek o masie 1 kg z wysokości 50 cm nie powodował uszkodzenia powłok). Twardość, tłoczność i odporność na zarysowanie powłok były za-

leżne od liczby hydroksylowej zastosowanych biopolioli. Im większą liczbę grup hydroksylowych zawierał biopoliol, tym większą twardością i odpornością na zarysowanie odznaczała się wytworzona powłoka, co najprawdopodobniej wynikało z większej gęstości usieciowania kompozycji z jego udziałem (rys. 1, 2). Im powłoka była twardsza, tym sztywniejsza i mniej wytrzymała na tłoczenie. Mniej usieciowane powłoki otrzymane z biopoliolu o mniejszej liczbie hydroksylowej (BPR) wykazywały większą tłoczność, natomiast przygotowane z zastosowaniem biopoliolu o większej liczbie hydroksylowej (BPL) po przyłożeniu naprężenia pękały szybciej (rys. 3).

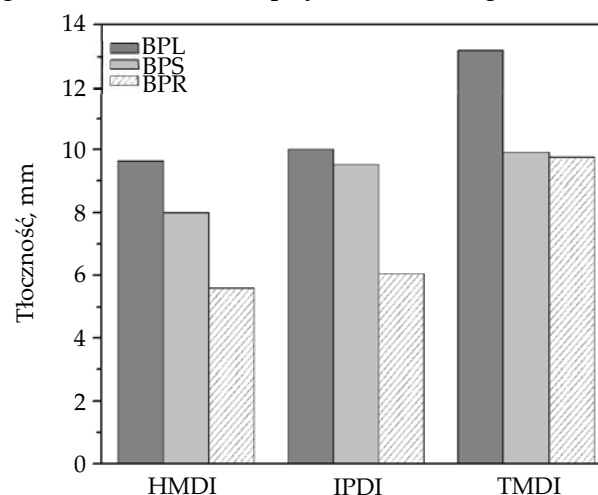
Ponieważ w trakcie eksploatacji powłoki są narażone na działanie czynników biotycznych i abiotycznych ważna jest ocena ich trwałości w środowisku korozyjnym zarówno naturalnym, jak i sztucznym. Wiadomo, że na szybkość procesu biodegradacji wpływają właściwości substratów, m.in. ciężar cząsteczkowy i stopień krystaliczności, jak również warunki, w jakich proces przebiega, np. wartość pH, temperatura [20]. Obecne w łańcuchu głównym poliuretanów fragmenty strukturalne pochodzenia naturalnego mogą stanowić źródło węgla i azotu dla bytujących w środowisku mikroorganizmów. Ich aktywność życiowa może prowadzić do stopniowego rozkładu składników powłoki i utraty jej właściwości ochronnych.

Wszystkie wytworzone powłoki poddane działaniu czynników biotycznych zarówno w stałym, jak i ciekłym środowisku biodegradacyjnym okazały się odporne na rozkład biologiczny – ich właściwości zmieniły się tylko w nieznacznym stopniu. Ubytek masy próbek w wyniku testów przeprowadzanych w naturalnym środowisku wodnym nie przekraczał 0,05 %. W wyniku badań w symulowanych warunkach kompostowania ubytek masy próbek był nieco większy. Maksymalny ubytek masy, wynoszący 0,4 %, wykazywała powłoka otrzymana z BPR i TMDI, co najprawdopodobniej było skutkiem najmniejszej gęstości usieciowania tej kompozycji wynikającej z mniejszej funkcyjności użytego biopoliolu i alifatycznej struktury zastosowanego poliizocyjanianu (rys. 4). Powłoki te po wyciągnięciu z bioreaktorów wykazały również największe zmiany parametrów chropowatości powierzchni  $R_a$  i  $R_z$  (rys. 5). Najmniejsze zmiany chropowatości obserwowano w wypadku powłok syntetyzowanych z cykloalifatycznego poliizocyjanianu (IPDI) i biopoliolu o największej liczbie hydroksylowej (BPL) (rys. 6). Pomiar chropowatości powierzchni może być wykorzystywany jako jeden ze sposobów oceny postępu procesu biodegradacji, na tej podstawie można więc wnioskować, że powłoki otrzymane z alifatycznego poliizocyjanianu były nieco mniej odporne na działanie czynników biotycznych [21]. Wzrostowi parametrów chropowatości  $R_a$  i  $R_z$  towarzyszyło zmniejszenie połysku powłok, zależne od rodzaju zastosowanego zarówno poliizocyjanianu, jak i biopoliolu. Najwyraźniejsze zmiany obserwowano w wypadku powłok otrzymanych z poliizocyjanianu alifatycznego (TMDI) (40–58 % w zależności od zastosowa-



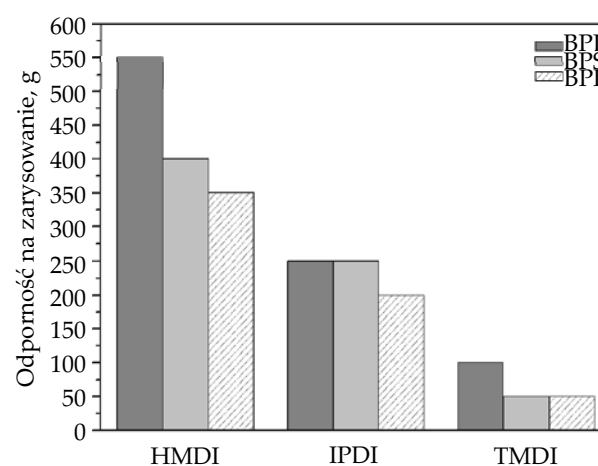
Rys. 1. Twardość względna powłok poliuretanowych

Fig. 1. Relative hardness of polyurethane coatings



Rys. 2. Tłoczność powłok poliuretanowych

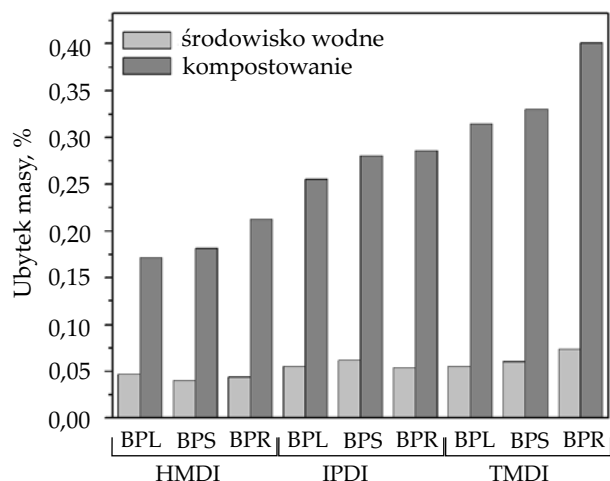
Fig. 2. Results of cupping test for polyurethane coatings



Rys. 3. Odporność na zarysowanie powłok poliuretanowych

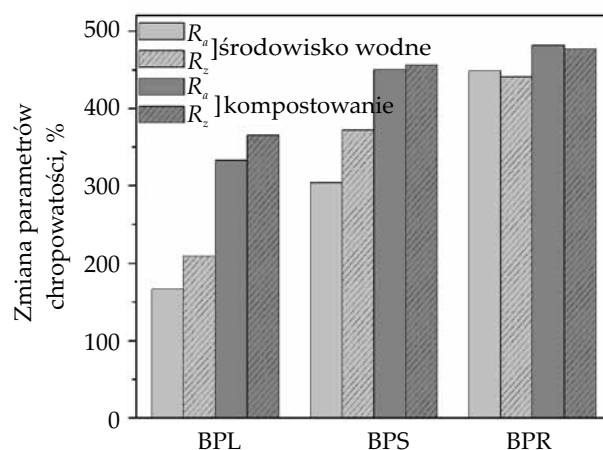
Fig. 3. Resistance to scratching of polyurethane coatings

nego biopoliolu). W wypadku IPDI połysk zmniejszył się o 12–48 %, a HMDI o 9–54 %. Na podstawie analizy wpływu rodzaju biopoliolu stwierdzono, że największe zmiany połysku wykazywały powłoki wytworzone z BPR, niezależnie od środowiska biodegradacyjnego (rys. 7).



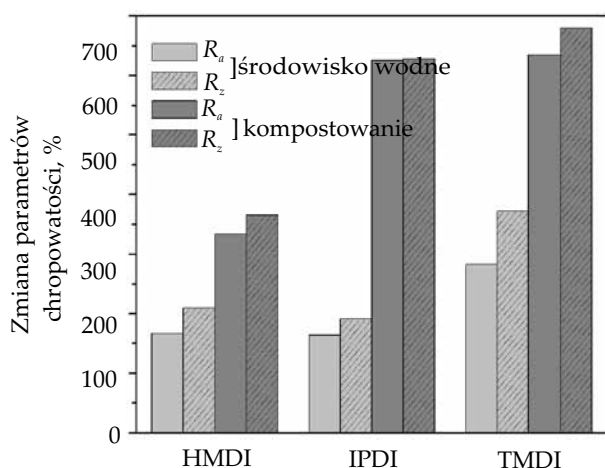
Rys. 4. Ubytek masy próbek powłok poddanych biodegradacji w środowisku wodnym lub kompostowaniu w symulowanych warunkach

Fig. 4. Mass loss of coating samples after biodegradation in aqueous medium or simulated composting conditions



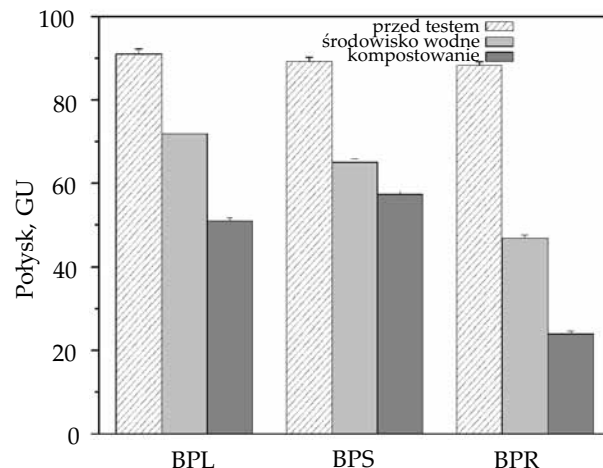
Rys. 5. Zmiana parametrów chropowatości powierzchni powłok otrzymanych z poliizocyjanianu HMDI i różnych biopoliole

Fig. 5. Changes in roughness parameters of the coatings obtained from polyisocyanate HMDI and different bio-polyols



Rys. 6. Zmiana parametrów chropowatości powierzchni powłok otrzymanych z biopoliole BPL i różnych poliizocyjanianów

Fig. 6. Changes in roughness parameters of the coatings obtained from bio-polyol BPL and different polyisocyanates



Rys. 7. Połysk powierzchni powłok otrzymanych z poliizocyjanianu TMDI i różnych biopoliole, poddanych biodegradacji w środowisku wodnym lub kompostowaniu w symulowanych warunkach

Fig. 7. Surface gloss of the coatings obtained from polyisocyanate TMDI and different bio-polyols after biodegradation in aqueous medium or simulated composting conditions

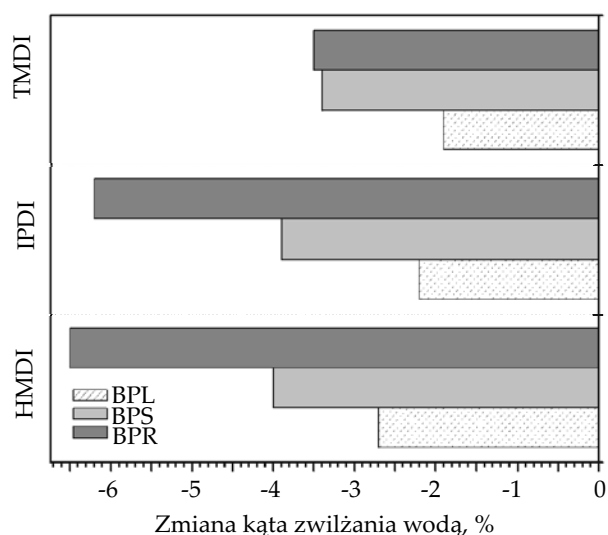
T a b e l a 1. Swobodna energia powierzchniowa powłok poliuretanowych poddanych biodegradacji w środowisku wodnym lub w symulowanych warunkach kompostowania

T a b l e 1. Surface free energy of polyurethane coatings after biodegradation in aqueous medium or simulated composting conditions

	BPL		BPS		BPR	
	SEP	s	SEP	s	SEP	s
Przed testem						
HMDI	39,2	0,403	37,1	0,381	36,5	0,371
IPDI	35,6	0,366	35,2	0,369	35,7	0,377
TMDI	35,6	0,371	35,5	0,378	35,0	0,349
Środowisko wodne						
HMDI	39,7	0,387	38,4	0,370	37,2	0,381
IPDI	38,0	0,389	37,3	0,366	36,3	0,392
TMDI	37,4	0,380	36,6	0,335	35,5	0,367
Symulowane kompostowanie						
HMDI	39,6	0,409	39,6	0,425	37,9	0,393
IPDI	39,0	0,399	38,4	0,391	37,8	0,391
TMDI	39,0	0,395	37,9	0,409	36,3	0,397

s – odchylenie standardowe.

s – standard deviation.

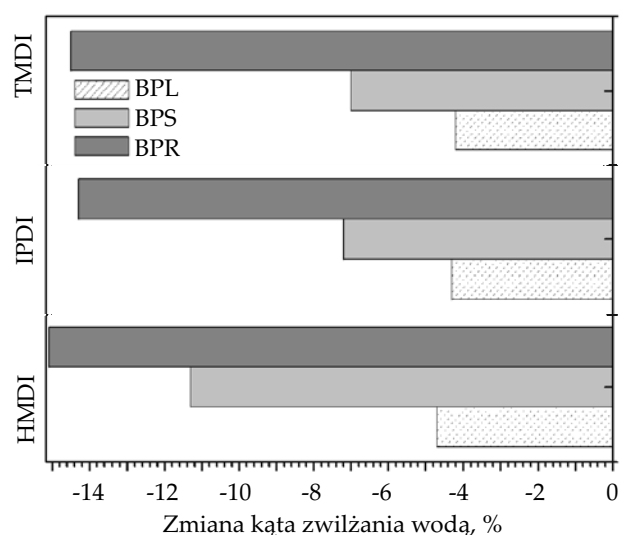


Rys. 8. Zmiana kąta zwilżania wodą wytworzonych powłok poliuretanowych poddanych biodegradacji w środowisku wodnym

Fig. 8. Changes in water contact angles of the obtained polyurethane coatings after biodegradation in aqueous medium

Powłoki poddane działaniu czynników biotycznych wykazywały również zmiany fizykochemicznych cech powierzchni wyrażone zwiększeniem wartości swobodnej energii powierzchniowej (tabela 1). Zmiany kąta zwilżania kroplą wody posadowioną na powierzchni powłok poddanych biodegradacji w naturalnym środowisku wodnym przedstawia rys. 8, a w symulowanych warunkach kompostowania – rys. 9. Niezależnie od środowiska obserwuje się zmniejszenie kątów zwilżania wodą powierzchni otrzymanych powłok, co oznacza zwiększenie ich hydrofilowości.

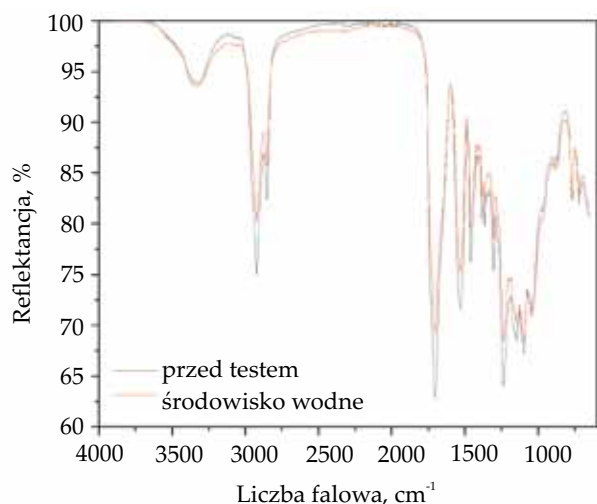
Analiza energetycznego stanu warstwy wierzchniej wytworzonych powłok doprowadziła do wniosku, że



Rys. 9. Zmiana kąta zwilżania wodą wytworzonych powłok poliuretanowych poddanych biodegradacji w symulowanych warunkach kompostowania

Fig. 9. Changes in water contact angles of the obtained polyurethane coatings after biodegradation in simulated composting conditions

zwiększyła się wartość swobodnej energii powierzchniowej powłok poddanych biodegradacji w warunkach biotycznych, zarówno w środowisku wodnym, jak i w symulowanych warunkach kompostowania. Najbardziej jest to widoczne w wypadku powłok otrzymanych z zastosowaniem cykloalifatycznego poliizocyjanianu (IPDI) i biopoliolu o największej liczbie hydroksylowej (BPL) i wynosi 6,7 % po biodegradacji w naturalnym środowisku wodnym oraz 9,6 % po biodegradacji w symulowanych warunkach kompostowania. Struktura warstwy wierzchniej powłok poliuretanowych jest podatna na hydrolizę enzymatyczną, w wyniku której zmia-



Rys. 10. Widmo FT-IR powłoki otrzymanej z BPL i IPDI, poddanej biodegradacji w środowisku wodnym

Fig. 10. FT-IR spectrum of the coating obtained from BPL and IPDI, after biodegradation in aqueous medium



Rys. 11. Wygląd powłoki otrzymanej z BPS i IPDI po teście korozyjnym z wykorzystaniem solanki

Fig. 11. Appearance of the coating obtained from BPS and IPDI after salt spray corrosion test

**Tabela 2.** Parametry chropowatości i połysk powłok otrzymanych z BPS i IPDI po poddaniu ich działaniu czynników abiotycznych

**T a b l e 2.** Roughness parameters and gloss of polyurethane coatings obtained from BPS and IPDI after treatment with abiotic factors

Parametr	Przed testem	Środowisko		
		Wody	Wody morskiej	Solanki
Połysk, GU	92,63	89,54	88,76	71,60
Odchylenie standardowe s	0,881	0,892	0,896	0,953
$R_a$ , $\mu\text{m}$	0,062	0,136	0,382	0,410
Odchylenie standardowe s	0,002	0,004	0,009	0,011
$R_z$ , $\mu\text{m}$	0,418	0,604	0,796	2,290
Odchylenie standardowe s	0,008	0,015	0,022	0,047

nom podlegają oddziaływaniom międzyfazowym i tym samym wartości *SEP*. Zwiększenie swobodnej energii powierzchniowej wiąże się ze wzrostem hydrofilowości powierzchni na skutek tworzenia nowych grup polarnych w wyniku reakcji hydrolizy. Na wielkość zmiany *SEP* może wpływać zarówno niejednorodność chemiczna powierzchni, jak i jej chropowatość, powodująca zmiany na granicy styknięcia cieczy pomiarowej/powierzchnia badana/powietrze.

Analiza widm spektralnych warstwy wierzchniej powłoki wskazuje na nieznaczne zmiany intensywności pasm przy liczbach falowych odpowiadających drganiom wiązań NH (rozciągającym i deformacyjnym) oraz C=O i C-O wchodzących w skład wiązania uretanowego i estrowego. Zaobserwowano zwiększenie intensywności oraz nieznaczne poszerzenie pasma przy ok. 3300  $\text{cm}^{-1}$ , a równocześnie zwiększenie intensywności pików przy 1527  $\text{cm}^{-1}$ , pochodzącego od drgań grupy NH (II pasmo amidowe). Może to wskazywać na biodegradację wiązania uretanowego i powstawanie ugrupowania  $\text{NH}_2$ , zdolnego do tworzenia wiązań wodorowych z grupami karbonyłowymi (rys. 10).

W czasie eksploatacji powłoki organiczne często pozostają w kontakcie z wodą o różnym stopniu zasolenia. Większość procesów korozji z udziałem wody i roztworów wodnych, nazywanej korozją elektrochemiczną, można wyjaśnić tworzeniem mikroogniwo korozyjnych. Na powierzchniach badanych powłok nie zaobserwowano powstawania pęcherzy, pęknięcia, łuszczenia, krowienia oraz obecności rdzy nitkowatej. Niezależnie od zastosowanego środowiska korozyjnego stwierdzono pierwszy stopień zardzewienia powłoki, a powierzchnia zardzewienia nie przekraczała 0,05 % (rys. 11). Otrzymane powłoki PUR wykazują dobrą odporność na korozję, działanie wody, wody morskiej i solanki spowodowało jedynie nieznaczne zwiększenie chropowatości powierzchni powłoki i zmniejszenie jej połysku (tabela 2).

#### PODSUMOWANIE

Wszystkie wytworzone powłoki PUR były transparentne, bez widocznych defektów, wykazywały dobrą odporność na działanie środowiska abiotycznego (woda, woda morska, solanka, zmienna temperatu-

ra). Powłoki poddane biodegradacji w symulowanych warunkach kompostowania i w środowisku wodnym okazały się odporne również na działanie czynników biotycznych. Wyniki badań potwierdziły, że polioliowe składniki otrzymane z naturalnych surowców roślinnych są cennymi reagentami i z powodzeniem mogą być stosowane w technologii wytwarzania lakierów o dobrych właściwościach ochronnych, zbliżonych do właściwości powłok uzyskanych z surowców ropopochodnych.

#### LITERATURA

- [1] Samarth N.B., Mahanwar P.A.: *Open Journal of Organic Polymer Materials* **2015**, 5, 1.  
<http://dx.doi.org/10.4236/ojopm.2015.51001>
- [2] Sharmina E., Zafara F., Akrama D. i in.: *Industrial Crops and Products* **2015**, 76, 215.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.022>
- [3] Liu G., Wu G., Chen J., Kong Z.: *Progress in Organic Coatings* **2016**, 101, 461.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.019>
- [4] Mannari V.M., Massingill J.L. Jr: *JCT Research* **2006**, 3 (2), 151.  
<https://doi.org/10.1007/s11998-006-0018-1>
- [5] Fridrihsone-Gironea A., Stirnaa U., Misanea M. i in.: *Progress in Organic Coatings* **2016**, 94, 90.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.022>
- [6] Gaikwada M.S., Gitea V.V., Mahulikara P.P. i in.: *Progress in Organic Coatings* **2015**, 86, 164.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.014>
- [7] Das S., Pandey P., Mohanty S., Nayak S.K.: *Progress in Organic Coatings* **2016**, 97, 233.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.012>
- [8] Allauddina S., Somisetia V., Ravinderb T. i in.: *Industrial Crops and Products* **2016**, 85, 361.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.087>
- [9] Manawwer A., Deewan A., Eram S. i in.: *Arabian Journal of Chemistry* **2014**, 7, 469.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.023>
- [10] Lligadas G., Ronda J.C., Galia M., Cadiz V.: *Biomacromolecules* **2010**, 11, 2825.  
<https://doi.org/10.1021/bm100839x>

- [11] Omrani I., Farhadian A., Babanejad N. i in.: *European Polymer Journal* **2016**, 52, 220.  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.07.021>
- [12] Kong X., Liu G., Qi H., Curtis J.M.: *Progress in Organic Coatings* **2013**, 76, 1151.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.019>
- [13] Noreen A., Zia K.M., Zuber M. i in.: *Progress in Organic Coatings* **2016**, 91, 25.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.018>
- [14] Ismail Eid A., Motawie A.M., Sadek E.M.: *Egyptian Journal of Petroleum* **2011**, 20, 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2011.06.009>
- [15] Hemjyoti K., Rashmirekha K., Smita M., Sanjay K.N.: *Advances in Polymer Technology* **2017**, 1.  
<https://doi.org/10.1002/adv.21853>
- [16] Bakhshi H., Yeganeh H., Mehdipour-Ataei S. i in.: *Materials Science and Engineering* **2013**, C 33, 153.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.023>
- [17] Pegoretti A.: *eXPRESS Polymer Letters* **2017**, 11 (11), 852.  
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.81>
- [18] Das S., Pandey P., Mohanty S., Nayak S.K.: *International Biodeterioration and Biodegradation* **2017**, 117, 278.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.01.015>
- [19] Benczek K.M.: *Bezpieczeństwo pracy* **2006**, 3, 8.
- [20] Wojturska J.: *Polimery* **2011**, 56, 175.
- [21] Rosa D.S., Lotto N.T., Lopes D.R., Guedes C.G.F.: *Polymer Testing* **2004**, 23, 3.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00042-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00042-4)

Otrzymano 5 I 2018 r.



INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH i BARWNIKÓW

ODDZIAŁ FARB i TWORZYW w GLIWICACH

zaprasza do udziału w XIII Międzynarodowej Konferencji

ADVANCES IN COATINGS TECHNOLOGY

(POSTĘPY W TECHNOLOGII FARB I LAKIERÓW)

ACT'18

która odbędzie się w Sosnowcu, w dniach 13–15 listopada 2018 r.

Tematyka Konferencji:

- Nowości w zakresie bazy surowcowej dla wyrobów lakierowych
- Nowoczesne, przyjazne środowisku technologie wytwarzania wyrobów lakierowych
- Stosowanie wyrobów lakierowych
- Maszyny i urządzenia
- Zagadnienia ekologiczne (uwarunkowania legislacyjne)
- Zagadnienia badawcze i pomiarowe

Językiem konferencji będzie język angielski/polski z symultanicznym tłumaczeniem.

W czasie konferencji prezentowanych będzie 58 referatów i 5 plakatów przez specjalistów z wiodących firm branży farb i lakierów oraz przedstawicieli ośrodków akademickich i badawczo-rozwojowych z 19 krajów.

**Oplata konferencyjna:** 1150 zł + 23 % VAT = 1414,50 zł**Dla osoby prezentującej referat lub plakat:** 1000 zł + 23 % VAT = 1230,00 zł**Oplata ta obejmuje:** materiały konferencyjne, Biuletyn ACT'18, Listę Delegatów oraz instytucji uczestniczących w Konferencji, obiady, przerwy na kawę oraz uroczystą kolację w dniu 14 listopada 2018 r.**Przewiduje się możliwość promocji firmy w formie wkładki reklamowej do materiałów konferencyjnych, plakatu oraz stanowiska promocyjnego w czasie trwania konferencji.****Miejsce konferencji:** Centrum Wystawiennicze EXPO SILESIA, Sosnowiec, ul. Braci Mieroszewskich 124**Informacje:** mgr inż. Anna Pająk – Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego

tel. 32 231 9043; fax: 32 2312674; e-mail: a.pajak@impib.pl

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

Oddział Farb i Tworzyw, 44-100 Gliwice, ul. Chorzowska 50A

[www.impib.pl](http://www.impib.pl)