

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Zakład Chemii Analitycznej

ROZPRAWA DOKTORSKA

Nowe antyelektrostatyczne kompozyty powłokowe na bazie elastomerów polimocznikowych

Szymon Kosiński

Praca doktorska wykonana w ramach Doktoratu Wdrożeniowego i przedłożona Radzie Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w celu uzyskania stopnia doktora.

Promotor: prof. UAM dr hab. Iwona Rykowska



Ministerstwo

Edukacji i Nauki

UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU Wydział Chemii



UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU



Niniejsza praca doktorska została zrealizowana w ramach programu Ministerstwa Edukacji i Nauki - "Doktorat wdrożeniowy", którego przedmiotem jest tworzenie warunków do rozwoju współpracy podmiotów systemu szkolnictwa wyższego i nauki z otoczeniem społeczno-gospodarczym, prowadzonej w ramach szkół doktorskich i polegającej na kształceniu doktorantów we współpracy z zatrudniającymi ich przedsiębiorcami.



Promotorowi niniejszej pracy,

Prof. Iwonie Rykowskiej,

składam serdeczne podziękowania za umożliwienie realizacji planów naukowych, cenne rady i wskazówki oraz wszelką pomoc merytoryczną, a także za życzliwość i przyjazną atmosferę sprzyjającą pracy naukowej.

Firmie Specjalistyczne Techniki Izolacyjne, a w szczególności:

dr inż. Piotrowi Krzyżanowskiemu dr inż. Marcinowi Gonsiorowi

dziękuję za możliwość poznania przemysłu chemicznego i owocną współpracę, podczas której mogłem rozwinąć swoje umiejętności prowadząc badania naukowe. Dziękuję również za pomoc merytoryczną, na którą zawsze mogłem liczyć.



Rodzinie, a w szczególności rodzicom Justynie i Januszowi Kosińskim oraz narzeczonej Milenie Charchucie serdecznie dziękuję za bezgraniczne wsparcie i pomoc



Spis treści

STOSOWANE NAZWY ZWYCZAJOWE I SKRÓTY	6
1. WPROWADZENIE	7
2. Część literaturowa	9
2.1. Historia i zastosowanie poliuretanów i polimoczników	9
2.2. Chemia poliuretanów i polimoczników	11
2.2.1. Izocyjaniany	
2.2.2. Poliole	
2.2.3. Poliaminy	
2.2.4. Przedłużacze łańcucha	
2.2.5. Dodatki i środki pomocnicze	
2.3. Dodatki antyelektrostatyczne	27
2.3.1. Dodatki węglowe	
2.3.2. Ciecze jonowe	
2.4. Elektryczność statyczna	36
2.4.1. Ochrona przed elektrycznością statyczną	38
3. CEL I ZAKRES PRACY	41
4. Część doświadczalna	42
4.1. Opis surowców	42
4.1.1. Izocyjaniany	42
4.1.2. Poliole	
4.1.3. Aminy	
4.1.4. Środki pomocnicze	
4.1.5. Dodatki antystatyczne	47
4.2. Przygotowanie próbek	50
4.2.1. Próbki do testów laboratoryjnych (poglądowych)	50
4.2.2. Próbki do testów półtechnicznych (docelowych)	55
4.3. Metody badawcze	59
4.3.1. Rezystancja elektryczna	
4.3.2. Wytrzymałość na rozciąganie	61
4.3.3. Twardość Shore'a	63
4.3.4. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera	64
4.3.5. Lepkość dynamiczna	64
4.3.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa	64
4.4. Omówienie wyników badań próbek laboratoryjnych	65
4.4.1. Rezystancja elektryczna	65
4.4.2 Wytrzymałość na rozciąganie	
4.4.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera	
4.4.4. Lepkość dynamiczna	101
4.4.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa	106
4.4.6. Badania dodatkowe	
4.5. Omówienie wyników badań próbek docelowych	125
4.5.1. Rezystancja elektryczna	125
4.5.2. Wytrzymałość na rozciąganie	
4.5.3. 1 wardosc Shore'a	
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	150
LITERATURA	154
SPIS RYSUNKOW	
SPIS TABEL	167
DOROBEK NAUKOWY	169



Stosowane nazwy zwyczajowe i skróty

AIL	aprotonowa ciecz jonowa, ang. aprotic ionic liquid
CB	sadza przewodząca, ang. carbon black
CNT	nanorurka węglowa, ang. carbon nanotube
cOAN	liczba olejowa w stanie sprężonym, ang. compressed oil absorption numer
DETDA	dietylotoluenodiamina
DIOP	ftalan dioktylu
$E_{\rm w}$	gramorównoważnik
FT-IR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
HDI	diizocyjanian heksametylenu, ang. hexamethylene diisocyanate
IFC	Międzynarodowa Komisja Elektrotechniczna, ang International Electrotechnical
IEC	Commision
IL	ciecz jonowa, ang. <i>ionic liquid</i>
Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej, ang. International Un	
IUIAC	Pure and Applied Chemistry
MCDEA	metyleno bis(2,6-dietylo-3-chloroanilina)
MDI	diizocyjanian metylenodifenylu, ang. methylene diphenyl diisocyanate
NCO	grupa izocyjanianowa
OAN	liczba olejowa, ang. oil absorption number
pc	przejście perkolacyjne
PDA	Stowarzyszenie Rozwoju Polimocznika, ang. Polyurea Development Association
PEG	glikol polietylenowy ang. polyethylene glycol
PIL	protonowa ciecz jonowa, ang. protic ionic liquid
PP	polipropylen
PPG	glikol polipropylenowy, ang. polypropylene glycol
PTMEG	glikol eterowy politetrametylenowy, ang. polytetramethylene ether glycol
PU	poliuretan
PVC	poli(chlorek winylu) ang. polyvinyl chloride
RIM	reaktywne formowanie wtryskowe, ang. reactive injection moulding
R_s	rezystancja powierzchniowa
RTIL	niskotemperaturowa ciecz jonowa, ang. room temperaturę ionic liquid
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa, ang. scanning electron microscopy
ТСР	fosforan trikrezylu, ang. tricresyl phosphate
TDI	diizocyjanianotoluen, ang. toluene diisocyanate
TPU	termoplastyczny poliuretan



1. Wprowadzenie

Technologia polimerów jest bardzo szeroką gałęzią nauk chemicznych. Jej rozwój i powszechność są widoczne niemalże wszędzie w codziennym życiu, a istniejące już materiały są nieustannie modyfikowane i ulepszane. W samym budownictwie zastosowanie znajduje aż 19,8% tworzyw sztucznych produkowanych w Europie [1]. Materiały te stosuje się w tej branży m.in. do wyrobu okien z PVC (poli(chlorek winylu) ang. polyvinyl chloride), elementów kanalizacji, klejów i posadzek epoksydowych, izolacji termicznych z polistyrenu oraz poliuretanu, czy też hydroizolacji z polietylenu, PVC oraz polimocznika.

Ostatni z tych materiałów przez długi czas pozostawał w cieniu, ponieważ od pierwszej wzmianki literaturowej z 1947 roku musiał czekać do lat 80. na swoje komercyjne użycie, kiedy to dopiero zaczął zyskiwać popularność. W 1990 roku w skali światowej sprzedaż polimocznika wyniosła zaledwie 5 ton, w 2006 liczba ta wzrosła do 35 000 ton, natomiast w 2013 było to już 164 000 ton [2]. Tak dynamiczny wzrost sprzedaży tego materiału wzbudził zainteresowanie producentów i naukowców w celu dostosowywania go do potrzeb klienta, sprostania wymagającym normom w budownictwie, oraz opracowania materiałów konkurencyjnych w stosunku do tych już istniejących na rynku.

Polimocznik doczekał się swojego stowarzyszenia o nazwie PDA (Stowarzyszenie Rozwoju Polimocznika, ang. Polyurea Development Association), które opublikowało jego definicję: polimocznik jest to elastomer otrzymywany w wyniku reakcji komponentu izocyjanianowego z syntetyczną żywicą polimerową, zawierającą aminowe grupy funkcyjne lub przedłużacze łańcucha z aminową grupą funkcyjną [3]. Polimocznik znajduje zastosowanie szczególnie jako powłoka zabezpieczająca przed korozją, izolacja przeciwwilgociowa, a także materiał chroniący przed uszkodzeniami mechanicznymi. Wymienione zastosowania sprawdzają się znakomicie m.in. w przypadku wykonywania posadzek, ochrony rur, izolacji zbiorników, dachów i basenów, a także w przemyśle motoryzacyjnym [4].

Jedno z obostrzeń pojawiających się regularnie w przemyśle jest związane z elektrycznością statyczną, która może być przyczyną pożarów oraz wybuchów. Właściwości antystatyczne są wymagane przede wszystkim w przemyśle elektronicznym i telekomunikacyjnym, salach komputerowych, szpitalach, przemyśle motoryzacyjnym, farmaceutycznym, lotniczym [5], rafineryjnym, petrochemicznym [6–8], magazynach



rozpuszczalników [9] czy górnictwie [10–12]. W przypadku pomieszczeń wymagających odprowadzenia ładunków elektrostatycznych, opór elektryczny upływowy powinien wynosić maksymalnie $1 \times 10^9 \Omega$, natomiast w przestrzeniach zagrożonych pożarem oraz wybuchem opór upływu posadzki powinien być mniejszy niż $1 \times 10^6 \Omega$ [13].

W elektrostatyce materiały podzielić można na trzy grupy. Kryterium podziału jest rezystancja powierzchniowa R_s:

- izolatory: > $10^9 \Omega$,
- materiały rozpraszające: $10^5 < 10^9 \Omega$,
- · materiały przewodzące: $<10^5 \Omega$ [14].

Zdecydowana większość polimerów stanowią dielektryki, czyli materiały będące izolatorami elektrycznymi - wśród nich jest również polimocznik [15], którego wysoka rezystancja (>10¹⁰ Ω) może stanowić duże ograniczenie z uwagi na to, że w strefach zagrożenia wybuchem podstawa ochrony jest posadzka. Ładunki elektryczne, które łatwo gromadzą się na powierzchni izolatorów mogą w określonych warunkach dokonać gwałtownego przeskoku, czyli wyładowania elektrostatycznego doprowadzając do zapłonu, a nawet wybuchu. Wśród bardzo dobrych parametrów wytrzymałościowych polimocznika, wysoka wartość rezystancji stanowi problem, na który warto jest zwrócić uwagę i poprawić jej wartość w taki sposób, aby móc poszerzyć możliwości aplikacyjne materiału. Obecnie stosowane systemy antyelektrostatyczne wymagają siatek odprowadzających ładunki, natomiast powłoki malarskie mają zbyt niską wytrzymałość mechaniczną. Wprowadzenie produktu możliwego do nakładania przez natrysk hydrodynamiczny usprawni ten proces oraz pozwoli polimocznikowi stać się doskonałym rozwiązaniem w wielu nowych obszarach budownictwa, gdzie obok świetnych właściwości wytrzymałościowych, potrzebna jest też antyelektrostatyczność.



2. Część literaturowa

2.1. Historia i zastosowanie poliuretanów i polimoczników

Podstawy chemii i technologii poliuretanów opracował i opisał Otto Bayer już w 1937 roku [16], natomiast pierwsze spienione tworzywa poliuretanowe udało mu się otrzymać 10 lat później. Bodźcem do badań nad nowymi polimerami, była chęć wykonania czegoś, co mogłoby konkurować z poliamidami, które opracował Carothers dla firmy DuPont [17]. Poliuretan lity był używany już podczas II wojny światowej jako alternatywa dla gumy. Jego wszechstronność dała możliwość zastąpienia innych rzadkich materiałów, co doprowadziło do wykorzystania w nowych obszarach np. do impregnacji papieru, ochrony przed korozją, produkcji odzieży odpornej na gaz musztardowy, czy też jako element wykończenia powierzchni na wysoki połysk w przemyśle lotniczym [18]. Od 1950 roku poliuretany stały się produktami handlowymi, a ich rozwój nabierał dynamiki. W 1955 pojawiły się poliestrouretanowe tworzywa piankowe, natomiast dwa lata później polieterouretanowe [19]. Produkcja na dużą skalę rozpoczęła się w latach siedemdziesiątych, kiedy to Otto Bayer wykupił udziały Monsanto, tworząc Mobay Corporation [20].

Współcześnie z poliuretanami można się już spotkać w życiu codziennym. Znajdują one swoje zastosowanie m.in. jako miękkie pianki amortyzujące, izolacje termiczne, podeszwy butów, czy też materace [21]. W Tabeli 1 przedstawiono najistotniejsze rodzaje poliuretanów oraz ich możliwe zastosowania [18,20,22].

Tabela 1. Przykładowe zastosowania poliuretanów

	obudowy zewnętrzne przenośnych urządzeń
	kółka samonastawne
	osłony klawiatury
Taumonlastusena DU	sprzęt sportowy
Termopluslyczne FU	sprzęt medyczny
	paski napędowe
	powlekanie tkanin pontonów
	obuwie
	podkłady dywanowe
Elastyczne PU	meblarstwo
	opakowania piankowe

UAM	UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU Wydział Chemii	
	zastosowania biomedyczne (np. implanty)	
Sztywne PU	termoizolacje	
	izolacje akustyczne	
Jonomery PU	węże do dializy	
	polimery niereagujące z krwią	
Wodorozcieńczalne i rozpuszczalnikowe PU	powłoki ochronne	
	kleje	
	uszczelniacze	

Otto Bayer w swojej pracy umieścił też pierwsze wzmianki dotyczące polimocznika [17]. Rok później w czasopiśmie Journal of Polymer Science wraz z innymi polimerami mierzono już temperaturę topnienia tego tworzywa [23]. W 1976 roku opublikowano pracę, w której uzyskano polimocznik za pomocą natrysku, jednak nie zostało to wtedy wdrożone do produkcji przemysłowej. Autorzy tej pracy zasugerowali, że nowe tworzywa mogą znaleźć zastosowanie w szybkoutwardzalnych układach, np. stosowanych w technologii reaktywnego formowania wtryskowego RIM (ang. Reactive Injection Moulding) [24]. Od pierwszych wzmianek literaturowych do komercyjnego użycia polimocznika minęło prawie 40 lat. W 1986 roku dokładnie opisano technologie nakładania powłoki polimocznikowej wcześniej wspomnianą metodą RIM [25], a do przemysłu wprowadzono ją w celu produkcji zewnętrznych części nadwozia, takich jak np. osłony zderzaków [26]. Pierwsze komercyjne użycie polimocznika miało miejsce w 1989 roku. Zastosowano go jako dachową powłokę hydroizolacyjną [27]. Współcześnie polimocznik jest materiałem wykorzystywanym w wielu gałęziach gospodarki, takich jak budownictwo, energetyka, przemysł okrętowy, przemysł odpadowy, czy też przemysł balistyczny [4]. W Tabeli 2 przedstawiono niektóre możliwości jego aplikacji z uwzględnieniem konkretnych właściwości.



Tabela 2. Przykładowe zastosowania polimocznika z wyszczególnieniem konkretnych jego właściwości

	odporność. na promieniowanie UV
	wieloletnia trwałość
Dachy	brak konieczności używania ognia przy aplikacji
	możliwość nakładania na założoną już papę
	łatwość instalacji na skomplikowane kształty
	zwiększona wytrzymałość powierzchni, odporność na zużycie
	wysoka odporność chemiczna
Posadzki betonowe	duża wytrzymałość na obciążenia punktowe
	znakomita zdolność mostkowania rys
	zapobieganie wchłanianiu brudu i olejów
	odporność na ścieranie
	mniej przerw w ruchu podczas remontu
Mosty	znakomita przyczepność do różnego rodzaju podłoży
	bardzo duże wydłużenie i wytrzymałość na zerwanie
	odporność na różne warunki atmosferyczne
	odporność na stojącą wodę
Zbiorniki	ochrona antykorozyjna

2.2. Chemia poliuretanów i polimoczników

Poliuretan powstaje w reakcji, która zachodzi pomiędzy izocyjanianem, a związkiem zakończonym grupami hydroksylowymi. Natomiast do utworzenia polimocznika, zamiast grup wodorotlenowych, są potrzebne związki z aminowymi grupami terminalnymi [3]. Ta wcześniej wspomniana definicja jest jednak bardzo uproszczona i nie wyczerpuje tematu budowy tych związków.



Poliuretany są estrowo-amidowymi pochodnymi kwasu węglowego, a struktury z nimi związane przedstawiono na Rysunku 1 [28].



grupa uretanowa grupa mocznikowa grupa amidowa grupa estrowa Rysunek 1. Struktury grup chemicznych związanych z chemią poliuretanów i polimoczników [opracowanie własne]

Od czasu pierwszej syntezy polimocznika opracowano kilka metod łaczących poliaminy oraz ich różne formy (alifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne) ze strukturami opartymi na karbonylach, takimi jak ditlenek wegla, estry wegla, moczniki, siarczek węgla, fosgen, uretany lub izocyjaniany, aby uzyskać różne rodzaje polimoczników (liniowe, hiper-rozgałęzione, dendrytyczne, zarówno alifatyczne, jak i aromatyczne) [29]. Należy też wyjaśnić, że w przemyśle polimocznikami są wszystkie produkty natryskiwane - również hybrydy polimocznikowo - poliuretanowe. Mówi się wtedy o czystych polimocznikach i modyfikowanych, czyli hybrydach. W badaniach naukowych i z perspektywy chemii liczą się grupy mocznikowe, czyli struktura polimeru, a w tym przypadku nawet czysty polimocznik będzie miał grupy uretanowe pochodzące od prepolimeru. Główną zaletą powłok polimocznikowych jest bardzo duża szybkość utwardzania, która wynika z reaktywności grup izocyjanian (NCO) - amina oraz dynamicznego przyrostu lepkości powodującego, że materiał nie spływa z powierzchni pionowych. Może to być przydatne, jeśli potrzebna jest powłoka, która należy nałożyć na ścianach lub sufitach. W literaturze europejskiej przy wytwarzaniu poliuretanowego systemu powłokowego używa się poliolu jako strony "A", natomiast jako strony "B" izocyjanianu. W przypadku polimoczników strona "A" jest mieszaniną amin i środków pomocniczych, z kolei stronę "B" stanowi prepolimer izocyjanianowy [30]. Oba komponenty są oznaczane przez różne kolory opakowań. Najczęściej kolory czerwony i czarny są przyjmowane do oznaczania izocyjanianiu, a niebieski jest używany dla wskazania składnika poliolowego [31].

Do otrzymania poliuretanów oraz polimoczników prowadzi głównie reakcja poliaddycji [17,21,29,31–34]. Oprócz tego pojawiają się też źródła, w których polimery te uzyskano na drodze polikondensacji [35–39]. Na taki stan rzeczy wpływ mają różne



warunki reakcji i substraty użyte do syntezy. Polimeryzacja addycyjna jest to reakcja łańcuchowa, w której następuje proces łączenia się cząsteczek substratu, zwanego monomerem, w makrocząsteczki produktu zwanego polimerem, bez tworzenia produktów ubocznych. Monomery posiadają centra aktywne, które regenerują się na końcu każdego etapu wzrostu. Podczas polimeryzacji łańcuchowej cząsteczki monomeru przyłączają się pojedynczo do aktywnego miejsca rosnącego łańcucha. Polikondensacja w odróżnieniu od poliaddycji wymaga doprowadzenia energii z zewnątrz, a wzrost łańcucha przebiega w sposób stopniowy. Reakcja ta zachodzi na skutek reakcji grup funkcyjnych występujących w monomerach. W jej wyniku powstają małocząsteczkowe produkty uboczne, takie jak np. woda, kwas solny, czy też amoniak [39–41]. Poliaddycja jest jednak rodzajem reakcji najczęściej prowadzącym do otrzymania poliuretanów i polimoczników.

Atom węgla grupy izocyjanianowej znajduje się na czwartym stopniu utlenienia, a zatem jest stabilny oksydacyjnie. Reaktywność tej grupy jest regulowana efektami odciągania elektronów przez atomy tlenu i azotu, pozostawiając węgiel karbonylowy ze zwiększonym częściowym ładunkiem dodatnim, a zatem podatnym na atak nukleofilowy (Rys. 2) [42].



Rysunek 2. Struktury rezonansowe grupy izocyjanianowej [opracowanie własne]

Podczas tworzenia poliuretanów, węgiel grupy izocyjanianowej o niskiej gęstości elektronowej jest atakowany przez nukleofilowy tlen grupy alkoholowej, podczas gdy jego aktywny wodór jest przyłączany do ujemnie naładowanego azotu z utworzeniem wiązania charakterystycznego dla uretanów, czyli estrów N-alkilokarbaminowych (Rys. 3) [40,43].



Rysunek 3. Mechanizm powstawania wiązania uretanowego [opracowanie własne]

W przypadku polimoczników reakcja jest egzotermiczna, samokatalityczna i zazwyczaj szybka. Na drugim etapie dochodzi do tautomeryzacji między dwoma atomami



azotu, a reakcja jest wtedy katalizowana przez inną cząsteczkę samej aminy, działającą jako zasada (Rys. 4) [42].



Rysunek 4. Mechanizm powstawania wiązania mocznikowego [opracowanie własne]

Jedną z ważniejszych różnic pomiędzy poliuretanami, a polimocznikami jest brak konieczności używania katalizatorów w przypadku polimocznika oraz szybkość reakcji amina – izocyjanian (NCO), która jest dużo większa niż reakcja woda – NCO. Katalizatory stosowane do produkcji poliuretanów selektywnie promują reakcję poliol – NCO względem reakcji woda – NCO

Poliuretany i polimoczniki składają się z naprzemiennie ułożonych miękkich i twardych segmentów (Rys. 5), których długość i skład można dobierać w taki sposób, aby uzyskany polimer posiadał unikalne właściwości, wymagane do danego zastosowania. Twarde segmenty charakteryzują się dużą gęstością grup uretanowych/mocznikowych o dużej polarności i z tego powodu są sztywne w temperaturze pokojowej. Miękkie segmenty cechują się niską polarnością, ponieważ mają bardzo małą gęstość grup uretanowych/mocznikowych, przez co są elastyczne w temperaturze pokojowej [44].



Rysunek 5. Podział na twarde i miękkie segmenty w polimoczniku [45]



Twarde segmenty składają się głównie z izocyjanianów i przedłużaczy łańcucha, które dalej mogą agregować w twarde domeny w wyniku ich interakcji. Szczególnym przykładem jest powstawanie dwukleszczowych wiązań wodorowych między wiązaniami mocznikowymi, które dają polarne, twarde segmenty o wysokiej temperaturze zeszklenia (Rys. 6). Ze składnika poliolowego/aminowego powstają głównie miękkie segmenty o niskiej temperaturze zeszklenia i stanowią one fazę zdyspergowaną w osnowie [46,47]. Polimoczniki składające się z polieteroamin zamiast polieteropolioli wykazują ulepszoną mikrostrukturę oraz lepsze właściwości mechaniczne, przewyższające poliuretany. Do takiego stanu rzeczy przyczyniają się wspomniane wcześniej dwukleszczowe wiązania wodorowe między grupami mocznikowymi, które są znacznie mocniejsze (58,5 kJ/mol) w porównaniu z jednokleszczowymi wiązaniami między grupami uretanowymi (46,5 kJ/mol) [48,49].



Rysunek 6. Wiązania wodorowe w cząsteczce polimocznika [opracowanie własne]

2.2.1. Izocyjaniany

Najważniejszymi izocyjanianami do produkcji opisywanych elastomerów są 4,4' diizocyjanian difenylometylenu (MDI) oraz 2,4-diizocyjanianotoluen zmieszany z jego izomerem 2,6-diizocyjanianotoluenem (TDI) (Rys. 7) [50]. Zwykle są one używane w formie monomerów lub prepolimerów, które są wytwarzane w reakcji nadmiaru izocyjanianu z poliolem w temperaturze 60-90°C i w obecności katalizatora uretanowego. Grupa izocyjanianowa (NCO) posiada wzór -N=C=O, natomiast poliizocyjaniany są izomerami cyjanianów zawierających anion [-O-C \equiv N]⁻, oraz piorunianów zawierających anion [-C \equiv N-O]⁻. Zmieniając stosunek molowy poliizocyjanian/poliol, można otrzymać prepolimery o konkretnej docelowej zawartości NCO, która zwykle waha się od 5 do 25% wag., podczas gdy mniej lepkie quasi-prepolimery zazwyczaj mają zawartość NCO



przekraczającą 25% [51]. Przy tworzeniu formuły standardowych polimoczników używa się najczęściej MDI, na bazie prepolimerów o zawartości grup izocyjanianowych w przedziale 15-16% [31]. Jak wcześniej wspomniano - reaktywność izocyjanianu jest regulowana elektrofilowym charakterem atomu węgla, który jest podatny na atak nukleofilowy, natomiast tlen i azot są podatne na atak elektrofilowy. Izocyjaniany aromatyczne są bardziej reaktywne niż alifatyczne lub cykloalifatyczne. W związkach aromatycznych, ładunek ujemny zostaje zdelokalizowany do pierścienia. Oprócz tego jest też istotny charakter podstawnika – podstawniki przyciągające elektrony w pozycji orto lub para zwiększają reaktywność, a elektronodonorowe ją obniżają. W diizocyjanianach obecność drugiej grupy NCO zwiększa także reaktywność tej pierwszej – grupy funkcyjne w pozycji para są bardziej reaktywne niż ich orto-analogi co jest tłumaczone zawadą przestrzenną, powodowaną przez drugą grupę NCO [52].



Rysunek 7. Struktury popularnych diizocyjanianów do produkcji prepolimerów [opracowanie własne].

Różna reaktywność grup izocyjanianowych w cząsteczce może być przedstawiona na przykładzie TDI. Osiemnastokrotnie bardziej reaktywna pozycja para reaguje głównie z grupami hydroksylowymi poliolu. Powoduje to węższy rozkład masy cząsteczkowej, co oznacza, że lepkość prepolimerów jest niższa niż porównywalnego prepolimeru MDI. Ze względu na położenie z wspomnianą zawadą przestrzenną, pozostałe grupy izocyjanianowe w pozycji orto reagują znacznie wolniej z przedłużaczem łańcucha [50]. Prepolimery na



bazie TDI nie są jednak stosowane do produkcji polimoczników aromatycznych ze względu na ich toksyczność, a zamiast nich wykorzystywane są prepolimery oparte na MDI. Do produkcji polimoczników alifatycznych używa się diizocyjanianu heksametylenu (HDI), lub diizocyjanianu izoforonu (IPDI).

W chemii poliuretanów i polimoczników wykorzystuje się do obliczeń gramorównoważnik, który pomaga określić ilość reagujących ze sobą grup dla każdej ze stron. Do obliczania gramorównoważnika izocyjanianów służy procentowa zawartość grup NCO, a jego wartość można wyznaczyć według poniższego równania [53,54]:

$$E_w = \frac{4200}{\% NCO}$$

Prepolimery o mniejszej zawartości grup NCO nadają systemowi większą elastyczność, większą lepkość oraz mniejszą reaktywność. Zwiększenie ilości grup izocyjanianowych powoduje wzrost twardości powłoki, co jest skutkiem większej liczby sztywnych segmentów łańcucha [31].

Dość istotnym parametrem, często branym pod uwagę przy doborze surowców, jest ich funkcyjność. Zgodnie z definicją IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej, ang. International Union of Pure and Applied Chemistry), jest to liczba wiązań kowalencyjnych, które cząsteczka monomeru lub jednostka monomeryczna w makrocząsteczce lub oligomerze może utworzyć z innymi reagentami [55]. Zwiększenie funkcyjności skutkuje większym usieciowaniem, przez co uzyskuje się sztywniejsze, twardsze produkty o zwiększonej odporności chemicznej i termicznej. W Tabeli 3 przedstawiono przykłady użycia różnych surowców na bazie MDI [56].



Tabela 3. Przykłady zastosowań MDI o różnej funkcyjności

Funkcyjność	Produkt	Zastosowanie
		Prepolimery
		Elastyczne kleje
2.0	Czysty MDI	Włókna elastomerowe
2,0		Termoplastyczne poliuretany (TPU)
		Podeszwy butów
		Uszczelniacze itp.
	Modufikowany czysty MDI	Elastomery lane
20 21	Prepolimery czystego MDI	Elastomery RIM
2,0-2,1	Preponinery czystego MDI	Elastyczne powłoki i kleje
		Pianki mikrokomórkowe
		Pianki elastyczne
21 25	Poliizocyjaniany o niskiej	Pianki półsztywne (energochłonne)
2,1-2,5	funkcyjności	Wykładziny sportowe
		Elastomery lane
		Pianki elastyczne
2,7 – 2,8	Polimeryczny MDI o niskiej	Pianki półsztywne (energochłonne)
	lepkości	Wykładziny sportowe
		Elastomery lane
	Dolimoury oray MDL o	Sztywne pianki poliuretanowe i
>2,9		izocyjanurowe
	wysokiej ieprosei	Ognioodporne pianki budowlane

2.2.2. Poliole

Termin poliol odnosi się do szkieletów polimerowych zawierających dwie lub więcej grup hydroksylowych. Z prawie dwóch megaton poliuretanów zużytych w 1994 roku w Stanach Zjednoczonych prawie 90% opierało się na poliolach polieterowych, 9% na poliestrowych, a około 1% na innych specjalistycznych poliolach [28,57].

Poliole polieterowe (Rys. 8) stanowią znaczną podgrupę polioli używanych w chemii poliuretanów oraz polimoczników. Ich stosunkowo niska lepkość w temperaturze pokojowej pozwala na wprowadzanie w znacznych ilościach napełniaczy mineralnych, co oprócz względów ekonomicznych, może mieć również na celu uzyskanie specjalnych właściwości (zmniejszenie skurczu, zwiększenie sztywności). Związki te są wytwarzane w



reakcji otwarcia pierścienia tlenku propylenu zapoczątkowanej przez wielofunkcyjne alkohole lub aminy. Glikol eteru polipropylenowego (PPG) zapewnia uzyskanie poliuretanu o wysokiej miękkości, rzadko jest jednak stosowany do użytku medycznego, ponieważ wymaga katalizatora do reakcji z izocyjanianami. Inne typowe poliglikole używane w chemii poliuretanów to glikol polietylenowy (PEG) i glikol eterowy politetrametylenowy (PTMEG). W celu zwiększenia reaktywności polieterów na zakończeniach łańcucha PPG można zastosować tlenek etylenu. Etery C4 powstają w wyniku polimeryzacji tetrahydrofuranu (glikole eterowe politetrametylenowe). Systemy oparte na eterze C₄ są również systemami utwardzanymi na gorąco ze względu na wysoką lepkość poliolu. Mimo tego, że tlenek etylenu jest ważnym budulcem do syntezy miękkich segmentów poliuretanowo-polieterowych, istnieje tylko kilka wyjątków, w których PEG jest używany jako jedyny miękki segment. Wynika to z krystaliczności PEG i jego powinowactwa do wody, które może ograniczać zastosowanie tlenku etylenu, ponieważ właściwości poliuretanu mogą wtedy silnie zależeć od wilgotności środowiska. Zamiast tego, w przypadku poliuretanów, tlenek etylenu jest zwykle stosowany jako współodczynnik z innymi tlenkami, zwykle propylenu do tworzenia kopolimerów [50,57].



Rysunek 8. Struktura poliolu polieterowego [opracowanie własne]

Poliole poliestrowe (Rys. 9) powstają w reakcji polikondensacji wielofunkcyjnych kwasów karboksylowych (np. kwas adypinowy) i związków wielowodorotlenowych, takich jak glikol etylenowy, butanodiol, heksanodiol oraz glikol neopentylowy. Mieszanie różnych poliestrów zmniejsza tendencję miękkiego segmentu do krystalizacji, a także służy wpływaniu na określone właściwości, jak np. elastyczność w niskich temperaturach. Ponieważ w temperaturze pokojowej poliestropoliole są dość lepkimi cieczami, albo nawet ciałami stałymi, większość tych związków jest używana w systemach utwardzanych na gorąco [50,58].



UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU Wydział Chemii



Rysunek 9. Struktura poliolu poliestrowego [opracowanie własne]

Poliole można dalej kategoryzować według ich końcowego zastosowania (Tabela 4) - te o wyższej masie cząsteczkowej są używane do wytwarzania bardziej elastycznych produktów, podczas gdy poliole o niższej masie cząsteczkowej są wykorzystywane do wytwarzania sztywniejszych materiałów. Oprócz tego, poliole stosowane w produktach elastycznych zawierają mniejszą liczbę grup funkcyjnych, podczas gdy te używane do sztywnych zastosowań wykorzystują surowce zawierające większą liczbę grup hydroksylowych [58]. Inna ważna cecha to liczba hydroksylowa, która jest miarą zawartości wolnych grup hydroksylowych w substancji. Zwykle wyraża się ją w miligramach wodorotlenku potasu w jednym gramie substancji.

Casha	Elastomery, powłoki i	Materiały elastoplastyczne,
Cecnu	pianki elastyczne	powłoki i sztywne pianki
Masa cząsteczkowa	1000-6500	150-1000
Funkcyjność	2.0-3.0	3.0-8.0
Liczba hydroksylowa	28-160	250-1000

Tabela 4. Zastosowanie polioli ze względu na ich cechy

Liczba hydroksylowa jest jedną z najważniejszych właściwości polioli. Wykorzystuje się ją również do określenia ich gramorównoważnika, za pomocą poniższego równania [54,59,60]:

$$E_w = \frac{m_{w \, KOH} \, \times \, 1000}{liczba \, hydroksylowa}$$

Struktura polioli może być bardzo złożona, a występujące komercyjnie produkty pozwalają na precyzyjny dobór surowca z uwzględnieniem konkretnych właściwości spośród całego ich wachlarza. Poniżej przedstawiono ogólny wzór strukturalny kopolimeru blokowego na bazie gliceryny, tlenku etylenu i tlenku propylenu (Rys. 10). Znana firma



PCC posiada w swojej ofercie 22 surowce o takiej formule, co po wyborze pożądanych cech pozwala na optymalizacje finalnych właściwości tworzonego produktu [61].



Rysunek 10. Struktura kopolimeru blokowego na bazie gliceryny, tlenku etylenu i tlenku propylenu [61]

2.2.3. Poliaminy

Do produkcji polimocznika używa się składnika aminowego. Najpopularniejszymi z tych związków są polietery zakończone aminą, nazywane też polieteroaminami. Istnieje kilka kluczowych cech, które określają, jakie właściwości użytkowe konkretna amina nada danemu układowi polimocznikowemu. Cechy te obejmują: rodzaj wybranej poliaminy (pierwszorzędowa lub drugorzędowa), liczba aminowa (wartość NH), ekwiwalent stechiometryczny, masa cząsteczkowa i jej funkcjonalność. Używane aminy mogą być aromatyczne i alifatyczne, a ich mieszanki zapewniają określone właściwości fizyczne elastomeru. Pierwszorzędowa grupa aminowa tych cząsteczek szybko reaguje z izocyjanianem, co eliminuje konieczność stosowania katalizatora. Polieteroaminy alifatyczne są wykorzystywane tam, gdzie priorytetem jest stabilność koloru pod wpływem działania promieniowania UV, ponieważ ich aromatyczne odpowiedniki pod jego wpływem żółkną. Proces ten jednak nie ma wpływu na pogorszenie właściwości mechanicznych materiału, co więcej, poliaminy aromatyczne zapewniają nawet zwiększoną odporność chemiczną i termiczną w porównaniu z poliaminami alifatycznymi [31,62].

Wspomniana liczba aminowa jest miarą zawartości grup aminowych w gramie poliaminy i jest mierzona przez miareczkowanie jej znanej masy względem kwasu solnego. Wartość tej liczby wyraża się w taki sam sposób, jak w przypadku liczby hydroksylowej -



jako mg KOH/g substancji. Liczba aminowa pozwala na wyznaczenie gramorównoważnika aminy według poniższego równania [62]:

$$E_w = \frac{m_{w \, KOH} \, \times \, 1000}{liczba \, aminowa}$$

Polieteroaminami są polietery oparte na grupie aminowej, takie jak tlenek propylenu i tlenek etylenu. Ich masy cząsteczkowe mieszczą się w przedziale od 200 do 5000 g/mol [31]. Najbardziej typowa polioksypropylenodiamina ma masę cząsteczkową w okolicach 2000 g/mol, podczas gdy dla triaminy polioksypropylenowej wartość ta wynosi około 5000 g/mol. Żywice o dużym ciężarze cząsteczkowym zapewniają elastyczność powstałego układu, tworząc miękkie segmenty polimocznika [25]. Poniżej przedstawiono struktury popularnych komercyjnie amin (Rys. 11). Najpopularniejszy do produkcji polimocznika jest produkt firmy Huntsman o nazwie handlowej Jeffamine D-2000. Na rysunku 11 a) przedstawiono ogólny wzór poliaminy opartej na szkielecie PPG. Ilość merów w łańcuchu dla różnych produktów z tej klasy będzie się różnić, więc można przyjąć ich wartość jako "x". Dla Jeffamine D-2000 wartość "x" wynosi 33,1 [63].



Rysunek 11. Struktury komercyjnie dostępnych polieterodiamin opartych na a) szkielecie PPG oraz b) szkielecie PEG [opracowanie własne]

W latach dziewięćdziesiątych wprowadzono technologie polimocznika poliasparaginowego, który miał być przeznaczony głównie do zastosowań cienkowarstwowych, gdzie ważny jest wysoki połysk i doskonała stabilność koloru. Technologia ta jest wolniejsza od rozwiązania z polieteroaminami, ponieważ czas reakcji jest w tym wypadku dłuższy i może trwać nawet do kilku godzin. Przyczyną tego jest występowanie zawady sferycznej wokół azotu w estrze poliasparaginowym. Wolniejszy



przebieg reakcji skutkuje dłuższymi czasami żelowania, a tym samym dłuższym oknem aplikacji. Szybkość reakcji estru poliasparaginowego i poliizocyjanianu można zmienić przez zmianę struktury estru, np. przez zmniejszenie wspomnianej zawady. Zamiast nieco skomplikowanych wyborów tych żywic, jak w przypadku szybkoschnących systemów polimocznikowych, wybór estrów poliasparaginowych jest nieco prostszy, ponieważ mieszanka składa się zazwyczaj z żywic poliasparaginowych z aminami, a do reakcji z nimi stosuje się głównie składniki izocyjanianowe, oparte na dimerach lub trimerach HDI. Żywice na bazie amin tych estrów charakteryzują się stosunkowo niską lepkością i masą cząsteczkową, a ich struktura szkieletowa (oznaczona jako X na Rys. 12) może być cykloalifatyczna lub liniowa [25,64].



Rysunek 12. Struktura aminy poliasparaginowej [opracowanie własne]

2.2.4. Przedłużacze łańcucha

Przedłużacze łańcucha to niskocząsteczkowe diole lub diaminy, które mogą być alifatyczne lub aromatyczne i reagują z diizocyjanianami, zwiększając długość twardego segmentu. Rodzaj użytego w reakcji przedłużacza łańcucha pozwala także w przypadku hybrydy określić jej typ (Tab. 5).

Bazowy składnik żywicy	Przedłużacz łańcucha	Typ systemu
Polieteroamina	Amina	Polimocznik
Poliol polieterowy	Amina	Polimocznik/poliuretan
Polieteroamina	Glikol	Poliuretan/polimocznik
Poliol polieterowy	Glikol	Poliuretan

Tabela 5. Typ systemu w zależności od użytych surowców

Przykładowe diole będące przedłużaczami łańcucha to np. glikol etylenowy, butanodiol i glikol propylenowy [25,65]. Przykład z technologii reaktywnego formowania wtryskowego (RIM) może świadczyć o dużym znaczeniu użytego przedłużacza w



poliuretanach. Jeśli przedłużacz łańcucha reaguje zbyt szybko, mieszanina reakcyjna może zacząć żelować przed całkowitym wypełnieniem formy lub zanim pianka osiągnie maksymalną objętość. Z drugiej strony, jeśli przedłużacz łańcucha jest zbyt wolny, czas każdego cyklu zostanie wydłużony o czas niezbędny do tego, aby mieszanina reakcyjna przereagowała w sposób wystarczający do utworzenia odkształcalnego poliuretanu. Reaktywność przedłużacza musi być odpowiednia względem pozostałych składników, w celu uzyskania pożądanych czasów reakcji oraz konkretnego produktu [57].

Diaminowe przedłużacze łańcucha przyczyniają się do zwiększenia wytrzymałości na rozciąganie oraz zmniejszenia wydłużenia w porównaniu do ich diolowych odpowiedników. Popularnymi aminowymi związkami o takim działaniu są np. dietylotoluenodiamina (DETDA) i metyleno bis(2,6-dietylo-3-chloroanilina) (MCDEA). DETDA jest surowcem często stosowanym w dwuskładnikowych układach elastomerów polimocznikowych. Jako produkt handlowy występuje jako izomer 80:20 2,4-diaminy oraz 2,6-diaminy (Rys. 13).



Rysunek 13. Struktura izomerów DETDA a) 3,5-dietylotolueno-2,4-diamina b) 3,5-dietylotolueno-2,6-diamina [opracowanie własne]

a)

b)

Interesującym zadaniem przedłużacza łańcucha może być też celowe wydłużenie czasu wiązania składników. Do takich zabiegów wraz z DETDA można użyć drugorzędowej aminy z zawadą przestrzenną. Poniższy rysunek przedstawia strukturę często wykorzystywanego w tym celu związku (Rys. 14) [25].



Rysunek 14. N,N'-Bis(sec-butylamino)difenylometan [opracowanie własne]



Dla natryskowych polimoczników wydłużenie czasu reakcji poprawia rozlewność materiału na powierzchniach poziomych, dzięki czemu można uniknąć nieestetycznych nadlewów. Z drugiej strony, podczas aplikacji na powierzchniach pionowych zbyt długo wiążący materiał może tworzyć zacieki, a na sufitach nawet wiszące krople. Polimocznik o bardzo krótkim czasie żelowania (2-3 sekundy) powoduje częste zatykanie dyszy pistoletu, co może prowadzić do natrysku nierównomiernym strumieniem oraz jego zawężanie. Takie zjawisko wiąże się z koniecznością regularnego czyszczenia dyszy podczas pracy.

2.2.5. Dodatki i środki pomocnicze

Oprócz elementów reaktywnych w chemii poliuretanów i polimoczników stosuje się różne dodatki oraz środki pomocnicze, które są wprowadzane zazwyczaj w niewielkiej ilości do składnika żywicznego, czyli poliolu lub poliaminy.

Plastyfikatory mogą być reaktywne lub niereaktywne, te drugie są najczęściej ftalanami i estrami. Typowymi plastyfikatorami są ftalan dioktylu (DIOP), fosforan trikrezylu (TCP) czy też oparty na dibenzoesanie glikolu dipropylenowego - Benzoflex 9-88. Udział plastyfikatora musi być kontrolowany, ponieważ jego nadmiar pogarsza właściwości fizyczne gotowego polimeru [66].

Pochłaniacze wilgoci kontrolują wpływ wilgoci w reakcjach na nią wrażliwych. Dodatek tego typu musi szybko reagować z wodą, aby uniknąć uwolnienia pęcherzyków ditlenku węgla lub wszelkich niepożądanych produktów ubocznych [67]. Jako pochłaniacze wilgoci stosuje się syntetyczne krystaliczne glinokrzemiany, które mają bardzo drobne otwory w swojej strukturze, do których dostają się cząsteczki wody, a następnie zostają w nich uwięzione. Komercyjnie występują one w postaci pasty z oleju rycynowego oraz proszku [66].

Stabilizatory UV – absorbery promieniowania ultrafioletowego dodaje się po to, aby zmniejszyć żółknięcie materiału. Najskuteczniejsze są one w materiałach alifatycznych, ponieważ w powłokach zawierających diizocyjaniany aromatyczne efekt ten jest trudny do powstrzymania. Żółknięcie poliuretanów i polimoczników jest złożonym mechanizmem, obejmującym szereg reakcji powodujących wytwarzanie struktur chinoidowych i przegrupowanie foto-Friesa (Rys. 15a). Struktury aromatyczne z PU są podatne na szybką degradację podczas ekspozycji na promieniowanie UV i utleniają się w centralnej grupie metylenowej, co prowadzi do wysoce sprzężonych produktów chinonowych (Rys. 15b) [68].



Rysunek 15. a) Przegrupowanie foto-Friesa oraz b) utlenienie centralnej grupy metylenowej [opracowanie własne]

Katalizatory przyspieszają pewne reakcje w przedłużeniach łańcucha. Związki te obejmują szereg amin oraz soli metali, takich jak np. karboksylany cyny, bizmutu, cyrkonu oraz niklu. W reakcji chemicznej czystego polimocznika nie biorą udziału żadne katalizatory, natomiast te używane do systemów poliuretanowych lub hybryd można podzielić na dwie szerokie klasy: katalizatory żelujące i katalizatory rozdmuchowe. Katalizatory żelujące są bardziej selektywne do katalizowania reakcji izocyjanianu z grupami hydroksylowymi poliolu, podczas gdy katalizatory rozdmuchiwania są katalizatorami spieniającymi. Katalizatory rozdmuchu są bardziej selektywne do katalizowania reakcji izocyjanianu z wodą w celu spieniania produktu [66,69].

Środki odpieniające – grupę tych środków pomocniczych można podzielić na kolejne podgrupy: odpieniacze, środki przeciwpieniące i środki uwalniające powietrze. Stosowane są one w celu zminimalizowania lub wyeliminowania piany. Choć terminy są często używane zamiennie, to wykorzystują różne mechanizmy. Odpieniacze kontrolują pienienie i są dodawane do systemu w celu zmniejszenia lub wyeliminowania piany po jej utworzeniu. Środki przeciwpieniące to środki regulujące pienienie, które dodaje się do układu lub preparatu, aby zapobiec pojawianiu się lub powstawaniu piany. Środki uwalniające powietrze pomagają usunąć uwięzione w roztworze gazy i podnieść je na powierzchnię. Kategorie te nie wykluczają się wzajemnie, ponieważ dostępne na rynku środki mogą zarówno zapobiegać powstawaniu piany, jak i ją niszczyć. Dodatkowo



niektóre środki uwalniające powietrze inicjują proces destabilizacji pianki powierzchniowej [70].

Napełniacze zazwyczaj są stosowane w celu obniżenia kosztów produktu, ale mogą też poprawić niektóre jego właściwości takie jak np. połysk, ścieralność, odporność na ogień czy też rezystancja elektryczna. Drobna krzemionka pirogeniczna może być stosowana jako wypełniacz tiksotropowy, który umożliwia nakładanie materiałów szpachlą na pionowe powierzchnie. Takie działanie napełniaczy sprawia, że oprócz samego aspektu ekonomicznego stają się one środkami pomocniczymi które można zaklasyfikować do kolejnej konkretnej grupy.

Rodzajów środków pomocniczych jest o wiele więcej i wśród nich można odnaleźć produkty, które mogą wpływać na najróżniejsze właściwości gotowych wyrobów jak i składników przed ich wymieszaniem. Oprócz tych już wymienionych wyróżnia się również:

- środki antysedymentacyjne wpływają na właściwości reologiczne. Są dodawane po to, by zapobiec rozdzieleniu się składników mieszaniny (np. osadzanie pigmentu);
- pigmenty w zależności od budowy chemicznej, struktury krystalicznej i stopnia rozdrobnienia mogą powodować odbicie powierzchniowe światła lub jego absorpcję. Głównym efektem wizualnym absorpcji światła przez pigmenty jest barwa, przez co są one wykorzystywane w celu nadania powłokom konkretnego koloru. Mogą występować w formie pasty lub proszku [40];
- dyspergatory ich działanie polega na adsorpcji rozpraszanych cząsteczek oraz ich ochronie przed wzajemnym przyciąganiem i łączeniem w agregaty. Poprawiają one tym samym rozprowadzenie innych dodatków w mieszaninie;
- środki antyelektrostatyczne ułatwiają odprowadzanie gromadzących się ładunków elektrycznych, które mogą doprowadzić do porażenia prądem lub nawet pożaru [71];
- dodatki uniepalniające zwiększają odporność na ogień, umożliwiając ograniczenie jego rozprzestrzeniania i dając wystarczającą ilość czasu na ewakuację lub przyjazd odpowiednich służb ratowniczych [72].

2.3. Dodatki antyelektrostatyczne

Środki antystatyczne są stosowane w celu wyeliminowania lub zminimalizowania gromadzenia się elektryczności statycznej przez poprawę przewodności materiału, która pozwala na rozproszenie skumulowanego ładunku [73]. Istnieją dwie ogólne grupy materiałów antystatycznych: pierwsza, która jest nakładana na powierzchnię materiału



polimerowego i druga, która jest umieszczana w matrycy. Pierwsza grupa jest stosowana, gdy należy unikać naładowania powierzchniowego, jednakże jakiekolwiek działanie czynników zewnętrznych (np. ścieranie) może uszkodzić sieć powierzchniową. Dodatki należące do drugiej grupy tworzą ścieżki przewodzące w matrycy polimerowej, umożliwiając w ten sposób przepływ ładunku przez całą masę, czyniąc ją mniej podatną na utratę właściwości antystatycznych spowodowaną uszkodzeniami powierzchniowymi. Ponadto niektóre środki antystatyczne mogą migrować z masy na powierzchnię, gdzie tworzą warstwę antystatyczną lub przewodzącą. Do tej grupy należą nierozpuszczalne, migrujące dodatki, które po pewnym czasie pojawiają się na powierzchni tworzywa, gdzie zaczynają spełniać swoje zadanie. Cząsteczki te mają częściowo hydrofilową strukturę, która przyciąga wilgoć obecną w powietrzu i dodatkowo zwiększa przewodnictwo [74]. Czas potrzebny na przemieszczenie się takiego środka w matrycy może opóźnić osiągnięcie optymalnej skuteczności antystatycznej o dni lub tygodnie, zwłaszcza w przypadku polimeru krystalicznego, takiego jak polipropylen. Na szybkość migracji wpływają także inne czynniki, jak np. niewystarczająca ilość dodatku antystatycznego, temperatura oraz obecność innych środków pomocniczych, takich jak sadza lub ditlenek tytanu [40,75,76].

Innym kryterium podziału może być budowa chemiczna stosowanych dodatków. Antystatyki organiczne można podzielić na środki kationowe, anionowe, amfoteryczne oraz niejonowe. Środki kationowe takie jak czwartorzędowe sole amoniowe, fosfoniowe oraz sulfonowe lub anionowo czynne sulfoniany i pochodne kwasu fosforowego są typowymi migrującymi dodatkami antystatycznymi. Dodatki niejonowe, takie jak estry kwasów tłuszczowych, etoksylowane aminy tłuszczowe, monoetery poli(glikolu etylenowego) lub alkohole wielowodorotlenowe są typowymi wbudowanymi w matrycę środkami antystatycznymi. Dodatki nieorganiczne stanowią sole, metale, półprzewodniki, sadza, nanorurki węglowe i inne samoistnie przewodzące lub zmodyfikowane cząstki o różnych kształtach i rozmiarach. Są one często używane do modyfikacji masowych w celu zapewnienia właściwości antystatycznych lub przewodności materiału [77].

2.3.1. Dodatki węglowe

Aby dodatki przewodzące w osnowie spełniały swoje zadanie, muszą tworzyć ścieżki perkolacji. Oznacza to, że co najmniej jedna ścieżka (lub faza ciągła) utworzona przez aglomerację dodatku musi umożliwiać przeskakiwanie elektronów lub tunelowanie z jednego miejsca przewodzącego do następnego [74]. Przeskakiwanie odnosi się do procesu, w którym nośnik ładunku jest nagle przemieszczany z jednego zajętego stanu do



innego równoważnego pustego stanu o wyższej energii. Elektron otrzymuje wystarczającą energię, aby przejść przez barierę energetyczną i zmienić swoje miejsce w sieci. Tunelowanie odnosi się do zjawiska mechaniki kwantowej, w którym cząstka przechodzi przez barierę. Odległość tunelowania to średnia odległość między dwoma najbliższymi oddzielonymi punktami sąsiednich cząstek [78].

Przyjmując prawdopodobieństwo występowania cząsteczki przewodzącej w mieszaninie jako p, a nieprzewodzącej jako 1-p, można w uproszczony sposób przedstawić potrzebny do zrozumienia tego mechanizmu model perkolacji. Podstawową własnością modelu perkolacji jest występowanie przejścia perkolacyjnego p_c . Dla wartości $p > p_c$ w mieszaninie pojawia się połączenie rozciągnięte na cały układ [79]. Model perkolacji można przedstawić w dość prosty i przezroczysty sposób za pomocą doświadczenia Zallena. W szklanym naczyniu, pomiędzy dwoma elektrodami, rozmieszczono w losowy sposób szklane i aluminiowe kulki o tej samej średnicy. Oznaczając jako p stosunek liczby kulek aluminiowych do wszystkich w naczyniu można zauważyć, że przy $p = p_c$ prąd w układzie zaczyna płynąć i ze wzrostem p jego natężenie się zwiększa [80].

Ilość przewodzących materiałów nieorganicznych potrzebnych do przekroczenia progu perkolacji jest determinowana przez następujące czynniki:

- kształt przewodzącego materiału nieorganicznego,
- amorficzny lub półkrystaliczny charakter matrycy polimerowej,
- wielkość i rozkład wielkości przewodzącego materiału nieorganicznego,
- interakcje między wypełniaczem przewodzącym a matrycą polimerową,
- zachowanie aglomeracyjne (interakcje pomiędzy cząstkami dodatku) [74].

Bardzo popularnymi dodatkami antystatycznymi są sadze przewodzące (CB – ang. carbon black), które są rodzajem czarnej substancji koloidalnej składającej się całkowicie lub głównie z węgla amorficznego. Charakteryzują się one doskonałymi parametrami przewodnictwa elektronicznego i stabilnością termiczną [81]. Na przewodnictwo elektryczne sadzy duży wpływ ma wielkość jej cząstek (odwrotnie proporcjonalna do pola powierzchni), właściwości chemiczne powierzchni, oraz agregacja cząstek [82,83]. Sadze wykazują dużą objętość pustych przestrzeni, którą można wyznaczyć za pomocą liczby olejowej (OAN – ang. oil absorption number). Parametr ten oznacza ilość oleju konieczną do całkowitego zwilżenia badanej substancji w formie proszku. Dla typowej sadzy przewodzącej OAN przekracza 170 mL/100 g węgla. Innym parametrem jest liczba olejowa w stanie sprężonym (cOAN – ang. compressed oil absorption number), która



oznacza objętość oleju wchłoniętego przez 100 g sadzy po czterokrotnym sprężeniu w cylindrze kompresyjnym pod ciśnieniem 165 MPa [84]. Liczba olejowa w stanie sprężonym pośrednio wskazuje odporność struktury sadzy na naprężenia ścinające, jak również jej zdolność do tworzenia sieci przewodzącej i utrzymywania jej w związku polimerowym. Zwykle udział objętościowy sadzy, przy którym związek polimerowy staje się przewodzący, zmniejsza się wraz ze wzrostem cOAN. Na ilość sadzy wymaganą do nadania przewodności w gotowym produkcie, oprócz jej typu, ma wpływ rodzaj polimeru i jego właściwości, takie jak krystaliczność, lepkość i napięcie powierzchniowe. Występujące podczas dyspergowania lub aplikacji naprężenia ścinające mają również duży wpływ na trwałość sadzy, dlatego należy te parametry mieć na uwadze już na etapie planowania receptur oraz procesu [85]. Opisując dodatki antyelektrostatyczne oparte na węglu należy wymienić kilka innych przykładów o bardziej uporządkowanej od sadzy strukturze.

Grafit jest jedną z odmian alotropowych węgla i charakteryzuje się tym, że jest miękki, śliski, nieprzezroczysty i przewodzi prąd elektryczny. Ostatnią z tych właściwości grafit zawdzięcza temu, że atomy węgla są w nim zorganizowane w dwuwymiarowe arkusze, które układają się jeden na drugim (Rys. 16).



Rysunek 16. Struktura grafitu

W każdej takiej warstwie atomy są połączone wiązaniami kowalencyjnymi i tworzą szereg pierścieni o strukturze plastra miodu. Taka budowa sprawia, że arkusze węglowe są bardzo silnie związane, jednakże interakcje między nimi są znacznie słabsze. Powodem tego jest to, że pomiędzy arkuszami nie występują wiązania kowalencyjne, tylko siły dyspersyjne Londona, które są rodzajem sił międzycząsteczkowych (Van der Waalsa). Tłumaczy to, dlaczego warstwy w graficie mogą ślizgać się po sobie i jest on dobrym smarem. Węgiel w graficie tworzy cztery wiązania, ale nie są one równoważne. Czwarte wiązanie nie jest tworzone przez orbitale wiążące sp2, ale obejmuje niezhybrydyzowany



orbital atomowy 2p. Orbitale p wystają pod kątem prostym do arkusza i mogą zachodzić na orbitale p z sąsiednich węgli w tym samym arkuszu. Różnica energii między tymi orbitalami nie jest duża, a elektrony mogą przemieszczać się od jednego do drugiego, umożliwiając ruch po całej warstwie grafitu. Dzięki tym zdelokalizowanym (wolnym) elektronom w strukturze grafit przewodzi prąd elektryczny [86,87].

Wytworzony po raz pierwszy w 2004 roku grafen jest dwuwymiarowym alotropem węgla, który składa się tylko z pojedynczej warstwy atomów ułożonych w szeregu sześcioczłonowych pierścieni. Szereg ten jest jednostką bazową dla materiałów grafitowych (pojedynczy arkusz grafitu) (Rys. 17) [88,89].



Rysunek 17. Struktura grafenu

Elektrony w grafenie mają długie, swobodne i uporządkowane ścieżki, na których nie występują zakłócenia oddziaływań elektron-elektron. Taka struktura jest powodem właściwości grafenu, które różnią się od innych metali i półprzewodników związanych ze strukturami fizycznymi i właściwościami elektronicznymi. Podobnie jak w przypadku grafitu, przewodnictwo elektryczne grafenu wynika ze zdelokalizowanych elektronów znajdujących się powyżej i poniżej płaszczyzny arkusza. Jednak w przeciwieństwie do grafitu, na ruchliwość elektronów nie mają wpływu siły Van der Waalsa [90].

Innym przykładem dodatku antystatycznego opartego na węglu mogą być nanorurki węglowe (CNT – carbon nanotubes). Nanorurkę tworzy arkusz grafenu zwinięty w cylinder o średnicy zaledwie 1 nm i długości kilku mikrometrów. CNT wykonane z jednego arkusza grafenowego tworzą jednościenne nanorurki (SWNT – single-walled nanotubes), podczas gdy kilka zwiniętych arkuszy grafenowych daje wielościenne nanorurki węglowe (MWNT – multi-walled nanotubes) [91]. Nanorurki wykazują trzy różne orientacje strukturalne: chiralną, zygzakowatą i krzesełkową (Rys. 18). W orientacji krzesełkowej jednostki heksagonalne ustawione są równolegle do osi nanorurki i wykazują właściwości metaliczne



zapewniając wysoką przewodność elektryczną. W konfiguracji zygzakowatej jednostki ułożone są w linię, tworzącą okrąg wokół nanorurki. Jeśli jednostki heksagonalne nie podążają za żadną linią z powodu skręcenia ich struktury, orientacja ta nazywana jest chiralną. CNT wykazujące konfigurację zygzakowatą lub chiralną wykazują właściwości półprzewodnikowe i wymagają energii zewnętrznej, takiej jak światło lub pole elektryczne, aby móc wykazać przewodność [91–93].



Rysunek 18. Rodzaje struktur nanorurek [92]

2.3.2. Ciecze jonowe

W ostatnich latach jako środki antystatyczne są zauważalne ciecze jonowe. W literaturze patentowej i akademickiej termin ten odnosi się do związków składających się wyłacznie z jonów, które sa płynne w temperaturze około 100°C lub niższej, a wiele z nich to ciecze nawet w temperaturze pokojowej [94]. Przyczyną tego jest często występujący niski stopień symetrii kationów, który powoduje zmniejszenie energii ich sieci krystalicznej, obniżając tym samym temperaturę topnienia [95,96]. Uważa się, że istnieje około miliona możliwych czystych cieczy jonowych i 10¹⁸ ich trójskładnikowych mieszanin. Dzięki takiej różnorodności, projektując płynny materiał do danego zastosowania, uzyskuje się duże pole do manewru [97]. Ciecze jonowe są nielotne, niepalne, mają niskie temperatury topnienia, wysoką stabilność termiczną w szerokim zakresie temperatur (większość jest stabilna do około 300-400°C), stosunkowo niską lepkość i wysoką przewodność jonową [98,99]. Ostatnia z tych cech jest bardzo istotna, biorac pod uwagę potrzebę uzyskania antyelektrostatycznych powłok polimerowych. W literaturze znajduje się wiele prac związanych z wykorzystaniem cieczy jonowych jako środków obniżających rezystancje tworzyw sztucznych, co czyni je interesującymi materiałami, które można wykorzystać w celu uzyskania powłok polimocznikowych o właściwościach antyelektrostatycznych [100–104].



Przechodząc do szczegółowej budowy cieczy jonowych należy wiedzieć, że istnieje duża różnorodność strukturalna występujących w nich jonów: od nieorganicznych do organicznych, prostych do złożonych, chiralnych lub achiralnych, w tym całkowicie lub częściowo zjonizowanych kwasów lub zasad, oraz polimerycznych jonów metali. Ze względu na atom, przy którym zlokalizowany jest ładunek dodatni można wyróżnić m.in. kationy amoniowe, fosfoniowe, sulfoniowe oraz oksoniowe. Struktura kationu również jest dobrym kryterium podziału i pozwala wyróżnić m.in. kationy imidazoliowe, triazoliowe, pirolidyniowe, tetraalkilowe, a także wiele innych (Rys. 19) [105].



Rysunek 19. Przykłady kationów używanych w cieczach jonowych [opracowanie własne]

Do popularnych anionów nieorganicznych można zaliczyć np. halogenki (Cl⁻, Br⁻, I⁻), azotany (NO₃⁻, NO₂⁻), chlorany (ClO₄⁻, ClO₃⁻), siarczany (HSO₄⁻, SO₄²⁻), heksafluorofosforany (PF₆⁻), tetrafluoroborany (BF₄⁻), a także azydki. Aniony organiczne stanowić mogą np. triflaty, benzoesany, sulfonamidy, alkilosiarczany lub alkilowęglany (Rys. 20) [105].



heksafluorofosforanowy bis(trifluorometanosulfonylo)imidowy dicyjanamidowy Rysunek 20. Przykłady anionów stosowanych w cieczach jonowych [opracowanie własne]

Dość interesującą klasyfikacją cieczy jonowych jest ich podział na trzy generacje w zależności od typów właściwości, determinowanych obecnością jonów o konkretnej strukturze. Projektując ciecz jonową, można przewidzieć jej finalne parametry w oparciu na danych na temat właściwości jej składowych, tj. kationu i anionu (Tab. 6). Ciecze o unikalnych właściwościach fizycznych są zaliczane do pierwszej generacji. Druga generacja ukierunkowuje właściwości chemiczne i łączy je z parametrami fizycznymi.



Najmłodszą – trzecią generację stanowią ciecze odznaczające się określoną aktywnością biologiczną w połączeniu z właściwościami fizykochemicznymi [106,107].

C	Projektowalne		
Generacja	właściwości	Przykłady własciwosci	
. .	fizyczne	Stabilność termiczna	
		Gęstość	
		Lepkość	
i generacja		Przewodnictwo elektryczne	
		Temperatura topnienia	
		Hydrofobowość	
II generacja	chemiczne	Palność	
		Zdolności solwatacyjne	
		Stabilność elektrochemiczna	
		Reaktywność chemiczna	
		Chiralność	
		Blokowanie promieniowania UV	
III generacja	biologiczne	Działanie bakteriobójcze	
		Działanie grzybobójcze	
		Właściwości znieczulające	
		Aktywność herbicydowa	

Tabela 6. Generacje cieczy jonowych z uwzględnieniem parametrów, na które mają wpływ

Cechą charakterystyczną dla niskotemperaturowych cieczy jonowych (RTIL ang. Room Temperature Ionic Liquids) jest anizotropia kształtu i ładunku [108]. Skutkiem tego są występujące w nich oddziaływania elektrostatyczne i dyspersyjne, działające w różnych skalach długości pomiędzy atomami tworzącymi jony [109]. Ich wysoka przewodność wynika z dużej gęstości naładowanych jonów, z drugiej strony takie upakowanie może powodować, że jony dodatnie i ujemne są na tyle blisko siebie, że neutralizują się nawzajem, tworząc cząstki, które nie mogą przewodzić prądu elektrycznego. W świetle tych sprzecznych czynników wykorzystuje się modelowanie, które pozwala określić, w jaki sposób dochodzi do przewodnictwa w cieczach jonowych [110]. Wśród badaczy cieczy jonowych bardzo często jest przywoływana reguła Waldena, która opiera się na wynikach eksperymentalnych nieskończenie rozcieńczonego N(C₂H₅)₄I w około trzydziestu różnych



rozpuszczalnikach. Metoda ta jest sposobem oceny stopnia asocjacji lub "jonowości" konkretnej IL. W uproszczonym obrazie korelacja wskazuje na tworzenie się par jonowych lub większych agregatów, które nie przyczyniają się do przewodnictwa jonowego, a tym samym zmniejszają jonowość IL [111].

Najbardziej wiarygodnym dowodem na sposób działania antyelektrostatycznego cieczy jonowych jest ich adsorpcja na powierzchni. Ciecze jonowe wnikają w powierzchnię polimeru, ponieważ mają unikalne właściwości rozpuszczalnikowe i umieszczone w ten sposób rozpraszają ładunek elektryczny [112]. Należy tu zaznaczyć, że przy doborze cieczy jonowej do matrycy trzeba zestawić kompatybilne ze sobą materiały. Ciecze o bardzo wysokiej kompatybilności z matrycą polimerową nie zawsze są odpowiednie ze względu na występującą wtedy zbyt dużą dyspergowalność w polimerach, co prowadzi do konieczności użycia dużej ilości dodatku w celu utworzenia kolejnych ścieżek przewodzenia. Z drugiej strony połączenie materiałów o słabej kompatybilności nie daje trwałych produktów. W związku z tym przy wyborze cieczy jonowych jako dodatków przewodzących powinno się wybrać te wykazujące umiarkowaną kompatybilność z polimerami [113].

Na wykorzystanie tej grupy związków jako elektrolitów duży wpływ mają też właściwości transportowe ich składników jonowych. Odnoszą się one do szybkości ruchu jonów, oraz sposobu, w jaki to robią (jako pojedyncze jony, pary jonowe lub agregaty jonowe). Przewodnictwo zależy od liczby i mobilności nośników ładunku, jeżeli ciecz jonowa jest zdominowana przez wysoce ruchliwe, ale obojętne pary jonowe, będzie miała niewielką liczbę dostępnych nośników, a tym samym niską przewodność [114].

Dobrymi nośnikami protonów są protonowe ciecze jonowe (PILs – protic ionic liquids). Kluczowymi właściwościami odróżniającymi PILs od innych cieczy jonowych jest przeniesienie protonu z kwasu do zasady, co prowadzi do pojawienia się miejsc donorowych i akceptorowych protonów, które można wykorzystać do budowy sieci wiązań wodorowych. Proces przenoszenia protonów można usprawnić przez zastosowanie mocniejszych kwasów i/lub mocniejszych zasad, co prowadzi do większej siły napędowej przenoszenia protonów [115]. Protonowe ciecze jonowe różnią się od aprotonowych (AILs – aprotic ionic liquids) występowaniem przynajmniej jednego atomu wodoru połączonego z centralnym atomem azotu, fosforu, tlenu lub siarki [95].

Jeżeli do kationu jest podstawiony długi łańcuch alkilowy, wpływa to na wzrost lepkości. Jest to wynikiem wzrostu sił van der Waalsa i prowadzi do spadku ruchliwości jonów, co skutkuje niską przewodnością jonową. W związku z tym przewodność maleje



wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego [71,116]. Podstawienie wyłącznie krótkich łańcuchów nie pozwoli jednak na uzyskanie najlepszych parametrów antyelektrostatycznych, ponieważ czas połowicznego zaniku ładunku elektrostatycznego i rezystancja powierzchniowa dramatycznie wzrastają [112]. Czas zaniku ładunku to inaczej tempo jego rozpraszania. Można go przedstawić za pomocą wzoru $\tau = \rho \times \varepsilon$, gdzie ρ jest rezystywnością elektryczną, a ε przenikalnością dielektryczną. Pierwsza wielkość mówi o tym, jak silnie materiał przeciwstawia się przepływowi prądu elektrycznego, natomiast przenikalność dielektryczna charakteryzuje zdolność materiału do przechowywania ładunku [117].

2.4. Elektryczność statyczna

Istnieją różne mechanizmy powstawania ładunków statycznych. W wielu przypadkach, w tym samym momencie występuje więcej niż jeden z nich. Powszechne jest używanie szeregu tryboelektrycznego (Tab. 7), który opisuje tendencję materiałów do generowania ładunków i umożliwia określenie ich położenia względem siebie. Obecnie istniejące formy szeregów tryboelektrycznych są w większości mierzone metodą jakościową według polarności wytwarzania ładunku. Pozwala to ustalić ich wzajemne elektryzowanie się oraz przewidywanie znaku ładunku przenoszonego z jednej powierzchni na drugą podczas ich kontaktu. Materiał o ładunku dodatnim znajdować się będzie bliżej dodatniego końca szeregu, a materiał położony bliżej ujemnego końca będzie naładowany ujemnie [118,119].

Naładowane dodatnio (+)	1
Szkło	Mosiądz
Wełna	Srebro
Nylon	Złoto
Ołów	Platyna
Jedwab	Poliester (PET)
Aluminium	Polistyren
Papier	Akryl
Stal	Poli(chlorek winylu)
Drewno	Polietylen
Bursztyn	Polipropylen
Wosk uszczelniający	Teflon
Balon gumowy	Guma silikonowa
Miedź	Ebonit
\downarrow	Naładowane ujemnie (-)

Tabela 7. Szereg tryboelektryczny [120]


Przy zetknięciu się ze sobą dwóch ciał elektrony mogą być wymieniane w kontakcie między nimi, a gdy jeden z nich ma słabo wypełnione zewnętrzne powłoki, będzie mieć tendencję do gromadzenia nadmiaru elektronów, podczas gdy materiały ze słabo związanymi elektronami mają tendencję do ich utraty. Powoduje to powstanie dwóch warstw ładunków o przeciwnych znakach, gdzie jedna z nich jest naładowana ujemnie, a druga dodatnio. W trakcie rozdzielania ciał każda z powierzchni zachowuje swój pierwotny ładunek, a jednocześnie powstaje znaczna różnica potencjałów na skutek zmniejszania się pojemności elektrycznej układu, pomimo tego, że początkowa różnica potencjałów w miejscu styku była niewielka. Zakłada się też, że znaczny wpływ na powstanie ładunków elektrostatycznych ma tarcie, które sprowadza się głównie do zwiększenia powierzchni podwójnej warstwy elektrycznej, co wiąże się ze zwiększeniem liczby przenoszonych ładunków [121]. Źródłem elektryzacji kontaktowej ciał stałych jest przeniesienie elektronów między stanami powierzchniowymi, a samo zjawisko jest makroskopowym efektem przejścia w mechanice kwantowej. Siłą napędową jest to, że elektrony mają tendencję do wypełniania najniższych dostępnych stanów powierzchniowych [118].

Ciekawym zjawiskiem jest efekt tunelowy, gdy elektrony mogą przemieszczać się na odległość kilku/kilkunastu angstremów od ciał odziaływujących ze sobą przez tarcie. Podczas elektryzacji i zwiększenia temperatury kontaktujących się powierzchni wzrasta energia kinetyczna elektronów, więc wydłuża się droga, wpływając na wielkość podwójnej warstwy elektrycznej [121,122].

Elektryzacja przez indukcję, w przeciwieństwie do metod kontaktowych i tarciowych, jest metodą bezkontaktową. W ten sposób można naelektryzować tylko materiały przewodzące prąd elektryczny, czyli dobre przewodniki elektryczne i materiały rozpraszające. Naelektryzowany obiekt jest w stanie naelektryzować przez indukcję inny, tworząc na nim dipol. Ładunki gromadzą się wtedy na powierzchni materiału przewodzącego zgodnie z zasadą przyciągania i odpychania ładunków w zależności od ich znaku. Na materiale przewodzącym ładunek pojawi się tylko wtedy, gdy będzie on w polu elektrycznym. Dzięki uziemieniu i odprowadzeniu ładunku z materiału działającego jako dipol, przewodnik zostaje naelektryzowany prądem jednoznakowym [123].

W praktyce czynnikami odpowiedzialnymi za gromadzenie się ładunków elektrostatycznych jest ich rozdzielanie się na granicy faz, a procesami które do tego prowadzą mogą być m.in. spływanie, mieszanie, rozpylanie, tarcie, oraz kolizje spowodowane przez proszki. Ładowanie cieczy może odbywać się podczas dowolnych procesów związanych z jej przepływem, takich jak przepuszczanie przez rury/węże,



napełnianie i spuszczanie cieczy ze zbiornika lub pompy, pobieranie próbek z zaworu i mieszanie. Zastosowanie wysokiego natężenia przepływu, rozbryzgiwanie lub używanie cieczy dwufazowych przyspiesza gromadzenie się ładunków elektrostatycznych. Ładowanie materiałów pylistych może być spowodowane oddzieleniem ładunku przez tarcie i zderzenie jego cząstek z innym obiektem stałym podczas transportu, oraz napełniania/opróżniania. Innymi przyczynami ładowania przez tarcie może być też wycieranie i skrobanie podczas czyszczenia [124].

2.4.1. Ochrona przed elektrycznością statyczną

Ładunek statyczny, który łatwo gromadzi się na materiałach izolacyjnych, może być przyczyną pojawienia się niespodziewanej iskry. Zwykle kończy się to nieprzyjemnym lub bolesnym porażeniem prądem, czasem może wywołać zakłócenia w procesie produkcji lub w czasie użytkowania wyrobów, a nawet uszkodzić sprzęt elektroniczny. W najgorszym wypadku przeskok iskry może być przyczyną wybuchu lub pożaru na dużą skalę. Miejscami szczególnie narażonymi na takie wydarzenia są strefy zagrożenia wybuchem, czyli przestrzenie, w których występuje ryzyko wystąpienia atmosfery wybuchowej, tzn. mieszanki powietrza lub innego utleniacza z substancjami palnymi w stężeniu pomiędzy dolną a górną granicą wybuchowości. W sytuacji zapłonu (np. od iskry elektrycznej) dochodzi do gwałtownego spalania substancji rozpylonej w powietrzu i w konsekwencji do wybuchu [125]. Dokumenty IECEx i ATEX opisują ogólne wymagania dotyczące budowy, testowania i znakowania sprzętu elektrycznego, komponentów lub urządzeń przeznaczonych do użytku w atmosferach wybuchowych. Zarówno IECEx, jak i ATEX są zgodne z tymi samymi normami (np. IEC-EN 60079), więc zasadniczo nie ma między nimi różnicy pod względem zawartości technicznej.

IECEx to międzynarodowy system certyfikacji urządzeń do użytku w atmosferach wybuchowych. Jego specyfikacje oceny jakości opierają się na normach przygotowanych przez Międzynarodową Komisję Elektrotechniczną (IEC – International Electrotechnical Commission). Celem norm IECEx jest utrzymanie wymaganego poziomu bezpieczeństwa przy jednoczesnym ułatwieniu międzynarodowego handlu urządzeniami i usługami do użytku w atmosferach wybuchowych [126].

Dyrektywa ATEX obejmuje urządzenia i systemy ochronne przeznaczone do użytku w przestrzeniach zagrożonych wybuchem i określa podstawowe wymagania dotyczące zdrowia i bezpieczeństwa oraz procedury oceny zgodności, które należy zastosować przed wprowadzeniem takich produktów na rynek UE. Atex wyróżnia sześć rodzajów stref zagrożenia wybuchem (Tab. 8) [127].



Tabela 8. Strefy dla gazów, par i cieczy

Strefa	Definicja
	przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa zawierająca mieszaninę z
Strefa 0	powietrzem substancji palnych w postaci gazów, par, mgieł, występuje
	stale, często lub przez długie okresy
	przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa zawierająca mieszaninę z
Strefa 1	powietrzem substancji palnych w postaci gazów, par, mgieł, może czasami
	wystąpić w trakcie normalnego działania
	przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa zawierająca mieszaninę z
Strefa 2	powietrzem substancji palnych w postaci gazów, par, mgieł; nie występuje
	w trakcie normalnego działania, a w przypadku wystąpienia, utrzymuje się
	przez krótki okres

Tabela 9. Strefy dla pyłów, proszków i włókien

Strefa	Definicja
Strefa 20	przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa w postaci obłoku palnego pyłu
Stiela 20	w powietrzu występuje stale, często lub przez długie okresy
Strafa 21	przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa w postaci obłoku palnego pyłu
Strela 21	w powietrzu może czasami wystąpić w trakcie normalnego działania
	przestrzeń, w której atmosfera wybuchowa w postaci obłoku palnego pyłu
Strefa 22	w powietrzu nie występuje w trakcie normalnego działania, a w przypadku
	wystąpienia, utrzymuje się przez krótki okres

Temat elektryczności statycznej jest bardzo złożony, a poszczególne techniki pomiarowe i wymagania postawione w normach mogą różnić się od siebie mniej lub bardziej w zależności od zastosowania materiału oraz miejsca, gdzie będzie on używany. Poszczególne zakresy, w których materiał jest klasyfikowany jako przewodzący lub rozpraszający ładunek, mogą się od siebie z tego powodu różnić. Międzynarodowa Komisja Elektrotechniczna w specyfikacji technicznej IEC/TS 60079-32-1:2013 [128] określa kryteria oceny podłóg według następujących wymagań:

 podłoga przewodząca o rezystancji skrośnej i/lub upływowej mniejszej niż 10⁵ Ω; zapewnia pełną ochronę antyelektrostatyczną w każdych warunkach, ale nie zapewnia ochrony przed porażeniem elektrycznym;

- podłoga rozpraszająca ładunek elektrostatyczny o rezystancji skrośnej i/lub upływu większej niż 10⁵ Ω, ale mniejszej niż 10⁸ Ω; zapewnia ochronę antyelektrostatyczną we wszystkich przypadkach, z wyjątkiem procesów i operacji technologicznych o wysokiej dynamice lub z użyciem materiałów o wysokiej zdolności zapłonu. Taka podłoga gwarantuje również odpowiednią ochronę przed porażeniem elektrycznym;
- podłoga izolująca o rezystancji skrośnej i/lub upływu większej lub równej 10⁸ Ω; nie gwarantuje ochrony antyelektrostatycznej, ale zapewnia ochronę przed porażeniem elektrycznym [71].



3. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy było uzyskanie nowych antyelektrostatycznych powłok polimocznikowych, które mogą być aplikowane za pomocą natrysku hydrodynamicznego.

W pierwszym etapie przeprowadzone zostaną testy laboratoryjne (poglądowe) umożliwiające wytypowanie dodatków antystatycznych kompatybilnych z surowcami wykorzystywanymi do produkcji powłok hybrydowych oraz czystego polimocznika. W tym celu opracowana zostanie receptura pogladowa do przeprowadzania testów w skali laboratoryjnej, a następnie będzie modyfikowana z użyciem dostępnych na rynku środków antystatycznych. Na wykonanych w ten sposób powłokach przeprowadzone zostaną pomiary rezystancji elektrycznej w różnych warunkach wilgotności względnej powietrza, które pozwolą określić, czy modyfikacja okazała się skuteczna. Próbki dające dobrze rokujące rezultaty zostaną przetestowane na maszynie wytrzymałościowej w celu oceny wpływu dodatku na parametry mechaniczne. Za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera zweryfikowane zostaną także składy chemiczne powłok co da niezbędne informacje na temat stopnia przereagowania składników/komponentów. Dla wybranych próbek zaplanowano również wykonanie obrazów SEM pozwalających na ustalenie czy środki antystatyczne mają wpływ na zmiany powierzchni powłok. Z uwagi na docelowo wybraną metodę aplikacji (natrysk hydrodynamiczny) dla niektórych mieszanin żywicy przeprowadzone zostana pomiary lepkości, które pozwola określić, czy materiał będzie przetwarzalny przez agregat do aplikacji polimocznika.

W kolejnym etapie zostaną wytypowane dodatki antystatyczne, które będą użyte do opracowania receptury docelowej opartej na czystym polimoczniku. Powłoki zostaną wykonane za pomocą przemysłowego agregatu natryskowego. Na tym etapie zaplanowano pomiary rezystancji elektrycznej próbek w różnych warunkach wilgotności względnej powietrza oraz wykonanie testów wytrzymałościowych na rozciąganie i pomiary twardości Shore'a A i D. Przeprowadzone na tym etapie badania pozwolą wskazać dodatki antystatyczne, a także gotowe receptury do wdrożenia w przemyśle.



4. Część doświadczalna

4.1. Opis surowców

W przedstawionej pracy używano głównie ogólnodostępnych produktów handlowych, które są stosowane do receptur polimoczników aplikowanych natryskowo. Z uwagi na cel wdrożenia gotowego produktu do przemysłu, taki dobór materiałów był dość istotny ze względu na aspekty ekonomiczne oraz praktyczne. Istotnym parametrem podczas selekcji materiałów była też ich lepkość. Pompy używane w standardowych agregatach wysokociśnieniowych zaprojektowane są tak, aby przetwarzać materiały, których lepkość nie przekracza 2000 mPa × s [129]. Z uwagi na takie wymagania przetwórcze, zwrócono dużą uwagę na zależność lepkości od temperatury reaktywnych surowców, mających największy udział w projektowanych recepturach.

4.1.1. Izocyjaniany

Przy tworzeniu formuły standardowych czystych polimoczników stosuje się najczęściej prepolimer diizocyjanianu metylenodifenylu (MDI), o zawartości grup izocyjanianowych od 15% do 16%. Planując testy i badania opracowano recepturę poglądową do testów na małą skalę. Oparto ją na tym samym diizocyjanianie, co w stosowanych na dużą skalę agregatach wysokociśnieniowych. Na potrzeby niniejszej pracy wybrano produkt handlowy o nazwie Suprasec 2054, którego producentem jest firma Huntsman (Everberg, Belgia). Wybrany prepolimer charakteryzuje się funkcyjnością wynosząca 2,0, gramorównoważniku równym 280 oraz zawartością grup NCO na poziomie $15 \pm 0.5\%$. Wybrany izocyjanian jest w temperaturze pokojowej klarowna ciecza o żółtej barwie. Na Rys. 21 przedstawiono zależność lepkości od temperatury omawianego surowca. W wilgotnym powietrzu, MDI reaguje z zawartą w nim parą wodną [31,130], dlatego po każdym otwarciu opakowania należy zabezpieczyć materiał suchym gazem obojętnym (azotem, argonem), a następnie szczelnie zamknąć. Mimo wykonania takich czynności może się zdarzyć, że długo przetrzymywany prepolimer zaczyna mętnieć i tracić swoje właściwości, co przekłada się na gorsze parametry natryskiwanych powłok. Dlatego w przeprowadzanych testach starano się po otwarciu wykorzystywać każde opakowanie izocyjanianu w możliwie najkrótszym okresie czasu. W celu rekompensaty strat grup reaktywnych podczas przechowywania, w przeliczeniach receptur zastosowano niewielki nadmiar izocyjanianu (indeks), który dla układu polimocznikowego powinien wynosić 1,10 [31].





Rysunek 21. Zależność lepkości od temperatury surowca o nazwie Suprasec 2054 [opracowanie własne]

4.1.2. Poliole

Rokopol M5020 to reaktywny polioksyalkilenotriol na bazie gliceryny, tlenku etylenu i tlenku propylenu, którego producentem jest grupa PCC (Brzeg Dolny, Polska). W temperaturze pokojowej jest on przezroczystą bezbarwną cieczą. Posiada liczbę hydroksylową w zakresie 33÷38 mg KOH na gram, zatem jego gramorównoważnik może wynosić od 1697 do 1474. Masa cząsteczkowa tego surowca wynosi około 4850, natomiast jego gęstość to 1,02 g/mL. Na Rys. 22 przedstawiono zależność lepkości od temperatury omawianego produktu.



Rysunek 22. Zależność lepkości od temperatury surowca Rokopol M5020 [opracowanie własne]

MPDiol (2-metylo-1,3-propanodiol) jest alifatycznym diolem o małej masie cząsteczkowej z dwoma pierwszorzędowymi grupami hydroksylowymi (Rys. 23), a jego gramorównoważnik wynosi 45,5. Reakcja takiego krótkołańcuchowego diolu z



izocyjanianem tworzy twarde segmenty. Im większa jest ich ilość, tym twardszy będzie finalny produkt. MPDiol uzyskano od firmy LyondellBasell (Rotterdam, Holandia).



Rysunek 23. Struktura MPDiolu [opracowanie własne]

MPDiol w temperaturze pokojowej jest bezbarwną klarowną cieczą o niskiej lepkości. Na Rys. 24 przedstawiono zależność lepkości od temperatury omawianego surowca.



Rysunek 24. Zależność lepkości od temperatury MPDiolu [opracowanie własne]

4.1.3. Aminy

Jeffamine D2000 to pierwszorzędowa dwufunkcyjna polieteroamina, która charakteryzuje się powtarzającymi jednostkami oksypropylenowymi w szkielecie. Jej średnia masa cząsteczkowa wynosi około 2000. Grupy aminowe znajdują się na drugorzędowych atomach węgla na końcach alifatycznych łańcuchów polieterowych, a jej gramorównoważnik wynosi 1030. W temperaturze pokojowej jest ona bezbarwną cieczą (może być też jasnożółta), która może posiadać niewielkie zamglenie. Jeffamine D2000 została pozyskana of firmy Huntsman (Everberg, Belgia). Na Rys. 25 przedstawiono zależność lepkości od temperatury omawianego produktu.





Rysunek 25. Zależność lepkości od temperatury produktu Jeffamine D2000 [opracowanie własne]

DETDA 80 to aromatyczna diamina stosowana w formulacji polimoczników i hybryd poliuretanowo – polimocznikowych, w których pełni rolę przedłużacza łańcucha. Jest to mieszanina dwóch izomerów: 2,4-diaminy oraz 2,6-diaminy, w stosunku 80:20. W temperaturze pokojowej jest ona przezroczystą cieczą o słomkowym zabarwieniu, z czasem ciemniejącą. Gramorównoważnik tego surowca wynosi 89. DETDA 80 została otrzymana od firmy Lonza (Bazylea, Szwajcaria). Na Rys. 26 przedstawiono zależność lepkości od temperatury omawianego surowca.



Rysunek 26. Zależność lepkości od temperatury surowca DETDA 80 [opracowanie własne]

Ethacure 420 jest to aromatyczny przedłużacz łańcucha, który wydłuża czas żelowania powłoki, zwiększając przy tym rozlewność materiału i wydłużając czas reakcji. Ethacure 420 w temperaturze pokojowej jest przezroczystą cieczą o żółtym kolorze (z czasem może ciemnieć), a jego gramorównoważnik wynosi 155. Surowiec ten pozyskano



od firmy Albemarle (Frankfurt nad Menem, Niemcy). Na Rys. 27 przedstawiono zależność lepkości od temperatury omawianego produktu.



Rysunek 27. Zależność lepkości od temperatury surowca Ethacure 420 [opracowanie własne]

4.1.4. Środki pomocnicze

Coscat 83 to katalizator bizmutowy (16,5% bizmutu) przeznaczony do układów poliuretanowych. Charakteryzuje się wysoką selektywnością względem reakcji poliolizocyjanian, dzięki czemu unika się tworzenia pęcherzyków przy niskich poziomach wilgotności. Surowiec ten pozyskano od firmy Vertellus (Indianapolis, IN, USA). W temperaturze pokojowej jest przezroczystą lepką cieczą, o lekko żółtym zabarwieniu.

Sylosiv A3 to sita molekularne w postaci wysoce porowatego białego proszku, którego ziarna mają średnio 40 μm. Jest to krystaliczny glinokrzemian z otworami porów wynoszącymi około 3 Å. Surowiec ten jest dodawany do mieszaniny w celu usunięcia wilgoci. Surowiec ten pozyskano od firmy Grace (Worms, Niemcy)

Byk A530 to środek do uwalniania powietrza stosowany do powłok rozpuszczalnikowych i bezrozpuszczalnikowych. Chemicznie jest to roztwór polimerów i polisiloksanów niszczących pianę. W temperaturze pokojowej jest to przezroczysta, bezbarwna ciecz o małej gęstości.

Pat-Add DA815 to bezrozpuszczalnikowy dodatek zwilżający i dyspergujący umożliwia stabilizację pigmentów organicznych i nieorganicznych, w szczególności sadzy. W temperaturze pokojowej jest przezroczystą cieczą o lekko żółtym zabarwieniu. Dodatek ten pozyskano od firmy Patcham (Holten, Holandia)

Disolperm PU to pasta pigmentowa. W temperaturze pokojowej jest nieprzezroczystą cieczą o konkretnym nadanym kolorze. Surowiec ten pozyskano od firmy Permedia (Lublin, Polska).



4.1.5. Dodatki antystatyczne

Deuteron LE100LV to dodatek przewodzący na bazie etylosiarczanu tetraalkiloamoniowego (Rys. 28) zawierający 100% części aktywnej.



Rysunek 28. Ogólna struktura dodatków antystatycznych firmy Deuteron [131]

Dodatek ten pozyskano od firmy Deuteron (Achim, Niemcy). W temperaturze pokojowej jest on lepką, przezroczystą cieczą o żółtym kolorze. Na Rys. 29 przedstawiono wykres zależności lepkości od temperatury tego dodatku.



Rysunek 29. Zależność lepkości od temperatury dodatku Deuteron LE100LV [opracowanie własne]

Deuteron LE829 to produkt zawierający tę samą substancję aktywną co LE100LV (ten sam producent) rozpuszczoną w 1,4-butanodiolu (82%). W temperaturze pokojowej jest on przezroczystą cieczą o żółtym kolorze i lepkości równej 575 mPa × s.

Addid 230 to preparat na bazie czwartorzędowej soli amonowej, Zawiera on w swoim składzie dicyjanamid sodu w stężeniu pomiędzy 10 a 20%. W temperaturze pokojowej jest przezroczystą cieczą o żółtym kolorze i o lepkości równej 349,2 mPa × s. Dodatek ten pozyskano od firmy Biesterfeld (Warszawa, Polska), a jego producentem jest Evonik (Essen, Niemcy).

Addid 240 to czwartorzędowa sól amoniowa otrzymana w ten sam sposób co Addid 230. W temperaturze pokojowej jest ona przezroczystą, lepką cieczą o żółtym zabarwieniu. Na Rys. 30 przedstawiono wykres zależności lepkości od temperatury tego dodatku.





Rysunek 30. Zależność lepkości od temperatury dodatku Addid 240 [opracowanie własne]

Catafor MST to roztwór heksafluorofosforanu potasu w fosforanie trietylu. W składzie tego dodatku znajduje się 15% soli nieorganicznej. W temperaturze pokojowej jest on przezroczystą, bezbarwną cieczą o lepkości równej 6 mPa ×s. Catafor MST otrzymano od firmy Azelis (Poznań, Polska).

Catafor PU to oparty na rozpuszczonej soli składającej się z czwartorzędowego kationu amoniowego oraz anionu etylosiarczanowego. Dwadzieścia procent tego dodatku stanowi 1,4-butanodiol. W temperaturze pokojowej jest on przezroczystą cieczą o lekko żółtym zabarwieniu i lepkości równej 341,7 mPa × s. Catafor PU otrzymano od firmy Azelis (Poznań, Polska).

AvanION 13 zawiera w składzie od 85% fosforanu trietylu, a resztę stanowi dyspersja przewodników jonowych w poliglikolach. W temperaturze pokojowej jest on przezroczystą, bezbarwną cieczą o lepkości równej 2,04 mPa × s. AvanION 13 otrzymano od firmy Avanzare (Navarrete, La Rioja, Hiszpania).

AvanNATUR 133 to dodatek antystatyczny przeznaczony głównie do poliestrów, poliuretanów oraz epoksydów. W temperaturze pokojowej jest przezroczystą cieczą o lekko żółtym kolorze i lepkości równej 118,8 mPas. AvanNATUR 133 otrzymano od firmy Avanzare (Navarrete, La Rioja, Hiszpania), jednakże producent nie podaje żadnych informacji na temat jego składu.

Basionics VS03 to dodatek, który w swoim składzie zawiera ponad 97% soli 1etylo-3-metylo-1H-imidazolu z cyjanocyjanamidem. Ciecze jonowe z tym anionem charakteryzują się niższą lepkością niż ich odpowiedniki, zawierające tetrafluoroboran, heksafluorofosforan i bis(trifluorometylosulfonylo)imid, a niższa lepkość oznacza wyższą przewodność [132]. W temperaturze pokojowej dodatek ten jest przezroczystą, bezbarwną



(może brązowieć) cieczą o lepkości równej 19,8 mPa × s. Basionics VS03 otrzymano od firmy BASF (Warszawa, Polska).

Basionics LQ01 to siarczan etylowy 1-etylo-3-metyloimidazoliowy. W temperaturze pokojowej jest bezbarwną cieczą o jasnożółtym kolorze i lepkości równej 121,8 mPa × s. Dodatek ten otrzymano od firmy BASF (Warszawa, Polska).

EXOstat K jest kationowym środkiem antystatycznym z grupy oksyetylenowanych i kwaternizowanych amin tłuszczowych. Dzięki kationowej budowie produkt charakteryzuje się podwyższoną polarnością. W temperaturze pokojowej występuje on w postaci klarownej cieczy o żółtobrązowym kolorze, a jego lepkość jest równa 1000 mPa × s. Jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Temperatura krzepnięcia produktu wynosi około 0°C. Dodatek ten otrzymano od firmy PCC (Brzeg Dolny, Polska).

EXOstat 187 jest zaliczany do etoksylowanych kwasów tłuszczowych. W temperaturze pokojowej ma postać białego wosku, a jego temperatura krzepnięcia wynosi około 29°C. Po podgrzaniu do tej temperatury, przechodzi do fazy ciekłej, łatwo osiągając niskie wartości lepkości już przy niewielkich dalszych wzrostach temperatury (Rys. 31). EXOstat 187 dobrze rozpuszcza się w alkoholach oraz węglowodorach. Dodatek ten otrzymano od firmy PCC (Brzeg Dolny, Polska).



Rysunek 31. Zależność lepkości od temperatury dodatku EXOstat187 [opracowanie własne]

Printex L to sadza przewodząca o liczbie olejowej równej 120 mL/100 g, oraz powierzchni BET wynoszącej 150 m²/g. Dodatek ten otrzymano od firmy Grolman (Nadarzyn, Polska).

Kappa 20 to sadza przewodząca o liczbie olejowej równej 175 mL/100 g, oraz powierzchni BET wynoszącej 123 m²/g. Dodatek ten otrzymano od firmy Grolman (Nadarzyn, Polska)



Dodatek o nazwie avanCONDUCTIVE 334 to sadza przewodząca o powierzchni BET wynoszącej 282 m²/g. Producent nie podaje wartości liczby olejowej. Dodatek ten otrzymano od firmy Avanzare (Navarrete, La Rioja, Hiszpania).

Popiół lotny to odpad, który można uzyskać ze spalania węgla kamiennego, brunatnego lub jednoczesnego spalania węgla kamiennego i paliwa wtórnego. Gromadzi się on na filtrach lub elektrofiltrach w postaci lekkiego, pylistego materiału stałego, o bardzo drobnym uziarnieniu. Popiół lotny pochodzący ze spalania ciężkiego oleju składa się z substancji nieorganicznych, takich jak SiO₂, Fe₂O₃ i Al₂O₃, metali ziem rzadkich, oraz w 70~80% z niespalonego węgla. Użyty w pracy popiół stanowi odpad po odzysku zawartych w nim metali.

4.2. Przygotowanie próbek

Całość prac zaplanowano tak, aby przy niewielkim zużyciu materiałów ocenić skuteczność dodatków antystatycznych w matrycach polimocznikowych oraz polimocznikowo – poliuretanowych. Taki plan wymagał podziału na testy w skali laboratoryjnej oraz półtechnicznej.

4.2.1. Próbki do testów laboratoryjnych (poglądowych)

Z uwagi na bardzo szybka reakcję składników czystego polimocznika, konieczne było opracowanie receptury umożliwiającej wykonanie testów poglądowych na małą skalę. Hybrydy polimocznikowo – poliuretanowe są materiałami wolniej wiążącymi tzn. dłużej moga przebywać w komorze mieszania zanim ze soba przereagują i nie ma potrzeby stosowania wysokich ciśnień, aby to poprawnie przeprowadzić. Testy na nich można wykonać przy stosunkowo niewielkim zużyciu materiału, bez potrzeby używania dużego agregatu natryskowego, a uzyskane wyniki pozwalają w łatwy sposób wytypować interesujące rozwiązania. Na potrzeby testów laboratoryjnych przygotowano recepturę bazowa, która modyfikowano, dodając do niej środki antystatyczne w różnych stężeniach. Taka procedura pozwoliła na łatwą ocenę czy surowce są ze sobą kompatybilne, dany materiał przetwarzalny, a powłoka zyskuje właściwości antyelektrostatyczne. W projektowaniu receptury konieczne było uwzględnienie tego, aby składniki reagowały ze sobą w stosunku objętościowym 1:1, ponieważ na ogół agregaty do tego typu powłok przystosowane są do pracy z mieszaniem składników w tym stosunku [31]. Czas reakcji między aminą a izocyjanianem w standardowym polimoczniku dostępnym na rynku jest bardzo krótki rzędu kilku sekund i wymaga zastosowania mieszania za pomocą głowicy uderzeniowej (ang. impigment mixing). Wybrana metoda laboratoryjna wymaga



wydłużenia czasu reakcji, ponieważ wykorzystuje się w niej mikser statyczny (Rys. 32), przez który przepływając, oba składniki mieszają się ze sobą, a na samym jego końcu są rozpylane za pomocą doprowadzonego powietrza. Dla czystego polimocznika taki test jest praktycznie niemożliwy, ponieważ materiał zaczyna się utwardzać już w mieszalniku, blokując przepływ. Wybrane rozwiązanie umożliwia uzyskanie powłoki przy wykorzystaniu zaledwie 400 mililitrów materiałów.



Rysunek 32. Mikser statyczny MFQ 07-18C-06 [opracowanie własne]

Aby uzyskać hybrydę o parametrach najbardziej zbliżonych do czystego polimocznika, przygotowano recepturę na mieszaninę składnika żywicznego, opartą głównie na Rokopolu M5020 i dwóch aminowych przedłużaczach łańcucha, w tym jednym z zawadą sferyczną w celu spowolnienia zainicjowanej reakcji (Tab. 10).

Składnik	Udział objętościowy [%]	
Rokopol M5020	50 - 75	
DETDA	8-12	
Ethacure 420	11 - 16	
MPDiol	4 – 9	
Coscat 83	0, 1 - 0, 2	
Sylosiv A3	0,2 – 3,5	
Disolperm (pigment)	1,5-2	
BYK A530	$0,\!05-0,\!1$	
Środek antystatyczny	0-?	
Pat-Add DA 815	0-5	

Tabela 10. Przybliżone proporcje surowców w składniku poli

Próbkę referencyjną oraz próbki z dodatkami niezawierającymi sadz (Tab. 11) przygotowywano według tej samej procedury. Po przeliczeniu i ustaleniu proporcji surowców mieszaniny żywicznej wykonywano daną próbkę.



ing allar chemin

Nazwa	Numer próbki	Stężenie dodatku
Referencyjna	1	0%
	2	2%
L E100L V	3	4%
LEIOOLV	4	6%
	5	8%
	6	2%
1 5820	7	4%
LL027	8	6%
	9	8%
	10	2%
A ddid 220	11	4%
Addid 250	12	6%
	13	8%
	14	2%
0151 210	15	4%
Addid 240	16	6%
	17	8%
	18	2%
Cotofor MST	19	4%
Catalor WIST	20	6%
	21	8%
	22	2%
Catafar DL	23	4%
Catalor PU	24	6%
	25	8%
	26	2%
AvonION 12	27	4%
AvailON 15	28	6%
	29	8%
	30	2%
AvenNATUD 122	31	4%
AvaiinATUK 155	32	6%
	33	8%
Basionics VS03	34	2%

Tabela 11. Lista receptur niezawierających dodatków opartych na sadzy

UAM	UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEv Wydział Chemii	wicza w Poznaniu
	35	4%
	36	6%
	37	8%
	38	2%
Basionics I O01	39	4%
Dasionies EQ01	40	6%
	41	8%
EXOstat K	42	4%
LAOstat K	43	8%
EXOstat 187	44	4%
EAUSiat 107	45	8%
EAOstat 187	45	8%

Każdą z wyżej wymienionych mieszanin przygotowano w ilości 300 mL w zlewkach o pojemności 500 mL. Do zlewki, umieszczonej na wadze, wlano przeliczoną wcześniej na gramy ilość każdego ze składników, a następnie całość mieszano przez 3 minuty z prędkością około 350 obr./min. za pomocą mieszadła spiralnego. Dla próbek 1 – 45 nie używano środka dyspergującego. Przygotowaną część żywiczną przelano do jednego z cylindrów kartuszy marki Sulzer, model AF 400-01-10-01, o pojemności 400 mL (Rys. 33). Drugi cylinder został uzupełniony izocyjanianem do tego samego poziomu, co żywica. Napełniony kartusz pozostawiono do swobodnego odpowietrzenia na kilka minut, a następnie zamknięto tłoczkiem.



Rysunek 33. Kartusz o pojemności 400 mL, model AF 400-01-10-01 [opracowanie własne]

Dodatki oparte na sadzy były przygotowywane w podobny sposób, jednakże ze względu na bardziej zaawansowany sposób ich wprowadzenia, wymagały dodatkowych etapów. W części receptur uwzględniono także połączenie dodatku ciekłego z sadzą. W Tab. 12 przedstawiono listę przygotowanych próbek.



Nazwa	Numer próbki	Stężenie dodatku
Duintar I	46	2,5%
Printex L	47	12%
Printex L	18	2,5%
AvanNATUR 133	40	4%
Kanna 20	49	2%
Карра 20	50	3%
Kappa 20	51	2%
VS03	51	4%
AvanCONDUCTIVE 334	52	2,5%
Popiół lotny	53	8%
Popiół lotny	54	8%
Basionics VS03	54	2%

Tabela 12. Lista receptur zawierających dodatki oparte na sadzy

Próbki z dodatkami opartymi na sadzy (46 – 53) przygotowywano w ilości 500 mL w plastikowych wiaderkach o pojemności 1500 mL. Do wiaderka umieszczonego na wadze wlano przeliczoną wcześniej na gramy ilość każdego ze składników wraz ze środkiem dyspergującym, ale oprócz sadzy. Całość mieszano przez 3 minuty z prędkością około 350 obr./min. za pomocą mieszadła spiralnego. W kolejnym etapie wsypywano do mieszaniny 1/3 sadzy z planowanej receptury i mieszano za pomocą mieszadła dyspergującego o średnicy 9,5 cm z prędkością 350 obr./min. do momentu uzyskania jednolitej pasty. Następnie dodawano resztę sadzy i kontynuowano mieszanie przez 15 minut z prędkością około 800 obr./min. Przygotowaną część żywiczną przelano do jednego z cylindrów kartuszy marki Sulzer, model AF 400-01-10-01, o pojemności 400 mL. Drugi cylinder został uzupełniony izocyjanianem do tego samego poziomu. Napełniony kartusz

Próbka numer 54 była wykonana z niewielką różnicą. Na początku wykonano premix składający się z ciekłego dodatku antystatycznego oraz 1/3 planowanej ilości sadzy. Następnie do wiaderka umieszczonego na wadze wlano przeliczoną wcześniej na gramy ilość każdego ze składników wraz ze środkiem dyspergującym, ale oprócz przygotowanego premixu. Całość mieszano przez 3 minuty z prędkością około 350 obr./min. za pomocą mieszadła spiralnego. W kolejnym etapie wlano do mieszaniny premix i mieszano za pomocą mieszadła dyspergującego z prędkością 350 obr./min. przez kolejne 3 minuty.



Następnie dodano resztę sadzy i kontynuowano mieszanie przez 15 minut z prędkością około 800 obr./min. Kolejne etapy pozostały niezmienione.

Do przeprowadzenia testów natryskowych użyto pistoletu pneumatycznego Sulzer Mixpac 1500-01. Źródłem sprężonego powietrza byl kompresora dwucylindrowego marki Meec Tools o pojemności 50 litrów wyposażony w separator oleju i wody. Kartusze przechowywano przynajmniej dwie godziny przed natryskiem w temperaturze 23°C, po czym montowano na nich mikser statyczny, umieszczano w pistolecie (Rys. 34) i wykonywano natrysk na gładkie płyty polipropylenowe (PP) o powierzchni 0,25 m². Wykonywane materiały nie wykazują dobrej przyczepności do polipropylenu, co daje możliwość ich łatwego oderwania od takiej płyty i uzyskanie gładkiego, równego arkusza. Na usunięcie próbki z płyty PP czekano 30 minut od momentu natrysku, pozostawiano je na dobę w temperaturze otoczenia, po czym kondycjonowano w komorze klimatycznej przez 48 godzin w temperaturze 70°C w celu pełnego utwardzenia. Każda z powłok miała średnią grubość mieszczącą się w przedziale 1,4 – 1,8 mm.



Rysunek 34. Pistolet pneumatyczny przygotowany do natrysku [opracowanie własne]

4.2.2. Próbki do testów półtechnicznych (docelowych)

Przeprowadzone testy laboratoryjne i badania na wykonanych w nich próbkach pozwoliły wyłonić dodatki, mogące znaleźć zastosowanie w przemysłowych powłokach polimocznikowych. W Tabeli 13 zamieszczono skład receptury testowej.



Tabela 13. W	Vzór ogólny	receptur	opartych	na czystym	polimoczniku
--------------	-------------	----------	----------	------------	--------------

Składnik	Udział objętościowy [%]
Jeffamine D2000	50 - 70
DETDA	23 - 27
Disolperm (pigment)	1 – 3
Środek antystatyczny	0-?

Wszystkie receptury do testów docelowych (Tab. 14) przygotowano według tej samej procedury. Po przeliczeniu i ustaleniu proporcji surowców mieszaniny żywicznej wykonywano daną próbkę.

Tabela 14. Lista	wykonanych	receptur	docelow	ych
------------------	------------	----------	---------	-----

Nazwa	Numer próbki	Stężenie dodatku
Referencyjna	55	0
	56	6%
LEIUULV	57	8%
	58	4%
Addid 230	59	6%
	60	10%
Cotofor MST	61	6%
Catalor MIST	62	8%
AvenNATID 122	63	4%
Avanna TUK 155	64	6%
	65	3%
Basionics VS03	66	6%
	67	9%
Addid 230	69	5%
Basionics VS03	00	3%

Każdą z wymienionych mieszanin przygotowano w ilości 25 kg w metalowych beczkach o pojemności 30 litrów. Do beczki umieszczonej na wadze wlano przeliczoną wcześniej na kilogramy ilość każdego ze składników, a następnie całość mieszano przez 10 minut z prędkością około 500 obr./min. za pomocą mieszadła spiralnego. Przygotowaną



mieszaninę pozostawiano do swobodnego odpowietrzenia na kilka minut, a następnie zamykano.

Powłoki wykonano metodą hydrodynamiczną za pomocą agregatu dozującego Gama Evolution G-35 H (Rys. 35a), który służy do natrysku polimoczników, systemów chemicznych do spieniania poliuretanu i niektórych dwuskładnikowych systemów epoksydowych. Maszyna została wyposażona w dwie pompy transferowe (beczkowe) 2,25:1 tej samej marki oraz pistolet natryskowy firmy Graco - model Probler P2 (Rys. 35b) z komorą mieszania GC2501 i dyszą GC2512. Do dostarczania powietrza wykorzystano kompresor tłokowy GG 900 Kupczyk o pojemności 270 litrów.



Rysunek 35. a) Agregat natryskowy Gama G-35 H [133] oraz b) pistolet Probler P2 [134]

Od agregatu do pistoletu składniki były doprowadzane za pomocą ogrzewanego węża o długości około 70 metrów, w którym mieści się system ogrzewania, a także żyły izocyjanianowa, żywiczna i powietrzna. Do natrysku polimocznika konieczne jest dostarczenie powietrza niezawierającego wilgoci, a więc pomiędzy kompresorem i agregatem umieszczono osuszacz ziębniczy OMI ED 18. Na Rys. 36 przedstawiono poglądowe zdjęcie aplikacji polimocznika w basenie za pomocą opisanego urządzenia.



Rysunek 36. Aplikacja polimocznika metodą hydrodynamiczną [opracowanie własne]

Każda próba natryskowa wymaga przepłukania maszyny oraz węży materiałem testowym. Ze względu na modyfikowanie tylko strony poliolowej , składnik izocyjanianowy (Suprasec 2054) nie był przepłukiwany z taka sama częstotliwością jak składnik poliolowy. Procedura pracy rozpoczynała się od umieszczenia pomp w beczkach z żywicą i prepolimerem, uruchomienia agregatu i ustawienia temperatury na wężu oraz maszynie na 70°C. Następnym krokiem było przetłoczenie przez cały układ natryskowy około 13 litrów testowanego poliolu. Dla ułatwienia tej czynności materiały testowe różniły się kolorami, co pomagało określić, czy na wylocie węża pojawia się już docelowa mieszanina poliolowa. Testy zaplanowane były tak, aby receptury z tym samym dodatkiem antystatycznym następowały po sobie ze wzrostem jego stężenia. W przypadku testowania różnych dodatków antystatycznych cały układ natryskowy natomiast płukany był za pomocą mieszaniny poliolowej bez żadnego dodatku antystatycznego tak aby wyeliminować ewentualne zanieczyszczenia w powłoce.

Po przygotowaniu agregatu oraz dogrzaniu składników i węża do 70°C, przystępowano do natrysku. W maszynie ustawiano ciśnienie tak, aby podczas pracy dla każdego ze składników wynosiło około 150÷170 barów (wartości optymalne), ale też nie różniło się między kolejnymi ustawieniami o więcej niż 25 barów. Im większa jest różnica ciśnień między składnikami, tym większe ryzyko nieprawidłowego ich wymieszania, co może spowodować niewłaściwe utwardzenie powłoki. Natrysków dokonywano na zewnątrz w dni bez opadów, gdy temperatura powietrza była w przedziale od 15°C do 23°C. Każda z próbek została wykonana w dwóch poprzecznie nałożonych warstwach na gładkiej prostokątnej płycie polipropylenowej o powierzchni 1 m². Odstęp czasowy między



nakładanymi warstwami wynosił około minuty. Na usunięcie próbki z płyty PP czekano 30 minut od momentu natrysku, pozostawiano ją na dobę w temperaturze otoczenia, po czym przecinano na dwie części i jedną połówkę umieszczano w komorze klimatycznej na 48 godzin w temperaturze 70°C, natomiast drugą pozostawiano w warunkach otoczenia. Wszystkie powłoki miały średnią grubość mieszczącą się w przedziale 1,8 – 2,5 mm. Dla każdego materiału wykonano dwa arkusze według tej samej procedury.

4.3. Metody badawcze

4.3.1. Rezystancja elektryczna

Testy rezystancji elektrycznej wykonywano według normy PN-EN 1081 [135] "*Elastyczne pokrycia podłogowe. Wyznaczanie rezystancji elektrycznej*". Dokument ten definiuje pojęcia, których przedstawienie jest konieczne do zrozumienia wybranych metod badawczych:

- rezystancja skrośna rezystancja elektryczna mierzona między elektrodą trójnożną umieszczoną na powierzchni badanej próbki, a elektrodą znajdującą się pod próbką (Rys. 37),
- rezystancja powierzchniowa rezystancja elektryczna mierzona między dwiema elektrodami trójnożnymi, rozstawionymi w stałej odległości 100 mm na ułożonym pokryciu podłogowym (Rys. 38).



Rysunek 37. Pomiar rezystancji skrośnej [opracowanie własne]





Rysunek 38. Pomiar rezystancji powierzchniowej [opracowanie własne]

Badania wykonano za pomocą urządzenia Sonel MIC-10, które w zakresie od 10^3 Ω do $10^{10} \Omega$ dokonuje pomiarów z dokładnością ± 5% oraz ma możliwość regulacji stałego napięcia pomiarowego. Mimo zakresu umożliwiającego dokładne ustalenie rezystancji do wartości 10 G Ω , urządzenie posiada skalę, na której jest wyświetlany przybliżony zakres rezystancji do wartości 100 G Ω . Jednakże wyniki powyżej 10 G Ω są obarczone dużym błędem. Jako sondy pomiarowe wykorzystano dwie elektrody trójnożne Sonel PRS-1 wykonane z trójkątnej aluminiowej płytki z warstwą izolacyjną na górnej powierzchni, oraz posiadające na dolnej stronie trzy stopy w kształcie walców z gumy przewodzącej, rozmieszczone w odległości 180 mm od siebie.

Próbki do badań przetarto płynem czyszczącym (etanolem), po czym na ich spodnią stronę naniesiono stabilizowaną zawiesinę grafitową, a następnie suszono w temperaturze 40°C przez 96 godzin. Kolejnym krokiem była trwająca 48 godzin aklimatyzacja powłok w temperaturze 23°C i wilgotności względnej powietrza ustalonej do danego testu (30% / 50% / 70%). Po takim przygotowaniu mierzono rezystancję elektryczną próbek. Odczytu z urządzenia dokonywano po dziesięciu sekundach od włączenia napięcia, a następnie zmieniano położenie elektrod trójnożnych i powtarzano pomiar. Dla każdej z prób dokonywano pięciu pomiarów, wynik uśredniano oraz obliczano odchylenie standardowe. Dla rezystancji mniejszych lub równych 10⁶ Ω stosowano napięcie 100 V, większych niż 10⁶ Ω – napięcie 500 V, natomiast dla rezystancji przekraczających 5 GΩ – 1 kV. Wszystkie pomiary były wykonywane w ciągu miesiąca od natrysku, a dla próbek zawierających dodatki LE100LV, Catafor MST oraz Basionics VS03 wykonano dodatkowe badania rezystancji po upływie około dwóch lat od momentu natrysku.



4.3.2. Wytrzymałość na rozciąganie

Na otrzymanych próbkach przeprowadzono próby rozciągania (zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 527 o tytule "*Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu*" [136]). Próba polega na osiowym rozciąganiu próbki aż do rozerwania i wyznaczenia właściwości mechanicznych tworzywa, z którego została wykonana. Testy przeprowadzano na wiosełkach typu 1BA (Rys. 39), które wycinano za pomocą frezarki CNC według wcześniej przygotowanego programu.



Rysunek 39. Wiosełko typu 1BA [opracowanie własne]

Próbki do testów laboratoryjnych były rozciągane nie wcześniej niż tydzień po zakończeniu kondycjonowania w komorze klimatycznej. Jeżeli wyniki rezystancji elektrycznej dla któregoś z dodatków nie były dobrze rokujące, lub natryśnięta powłoka nie wyglądała poprawnie, to testów wytrzymałościowych nie wykonywano.

Próbki docelowe testowane były nie wcześniej niż dwa tygodnie po natrysku (dla próbek przechowywanych w magazynie), lub tydzień po zakończeniu kondycjonowania w komorze klimatycznej. Powłoki polimocznikowe uzyskują pełne właściwości po 7 dniach w temperaturze pokojowej, ale nie ma informacji, czy modyfikacja środkiem antystatycznym może ten okres wydłużyć stąd konieczność wykonania testów na próbkach magazynowych (bez przyspieszania procesu pełnego utwardzenia przez kondycjonowanie).

Testy przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Instron 34TM-30 (Rys. 40) z napędem elektromechanicznym o maksymalnej obciążalności 30 kN. Maszyna została wyposażona w głowice pomiarowe siły o obciążalności 10 kN, oraz uchwyty pneumatyczne o obciążalności 5 kN.





Rysunek 40. Maszyna wytrzymałościowa Instron 34TM-30 [opracowanie własne]

Po umieszczeniu próbki w uchwytach pneumatycznych (Rys. 41) maszyny rozpoczęto rejestrację wartości siły mierzonej przez głowice tensometryczną, a natychmiast po tym uruchomiono ruch trawersy maszyny. W każdym teście zastosowano dwie prędkości badawcze – pierwsza wynosiła 2 mm/min. i trwała do momentu osiągnięcia przez próbkę dwuprocentowego wydłużenia. Następnie prędkość zmieniała się na 100 mm/min i pozostawała niezmienna aż do zerwania próbki. Każda seria składała się z badania pięciu próbek. Do obsługi maszyny oraz przeliczania mierzonych wartości użyto oprogramowania Bluehill Universal. Najważniejszymi parametrami mierzonymi podczas tego testu było naprężenie zrywające oraz wydłużenie przy zerwaniu. Z uzyskanych wyników obliczono wartości średnie i odchylenie standardowe. Testy wytrzymałościowe przeprowadzano w temperaturze wynoszącej 23°C i wilgotności względnej 50%.



Rysunek 41. Próbka umieszczona w szczękach pneumatycznych [opracowanie własne]



4.3.3. Twardość Shore'a

Twardość pozwala określić odporność materiału na odkształcenia jego powierzchni. Pomiarów tego parametru dokonywano w skali Shore'a zgodnie z normą PN-EN ISO 868 o tytule "*Tworzywa sztuczne i ebonit -- Oznaczanie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza*" [137]. Dokument ten opisuje badanie, które jest możliwe do wykonania z zastosowaniem dwóch typów twardościomierzy: typu A stosowanego w przypadku materiałów miękkich i typu D stosowanego do materiałów twardych. Metoda Shore'a polega na wgniataniu metalowej iglicy w próbkę. Na potrzeby niniejszej pracy wykonano pomiary dla powłok docelowych z wykorzystaniem obu typów twardościomierzy, przy użyciu urządzenia marki Hildebrand (Rys. 42).



Rysunek 42. a) pozycja wgłębnika przed pomiarem b) pomiar twardości Shore'a D z obciążeniem 4 kg [opracowanie własne]

Do badań wykorzystano próbki wycięte na kształt kwadratu o długości boku równej 6 cm, ułożone na sobie tak, aby posiadały sumarycznie grubość minimum 4 mm. Końcówkę wgłębnika w pozycji startowej umieszczano w odległości około 5 – 8 mm nad próbką, a następnie opuszczano i po 10 sekundach dokonywano odczytu. Dla pomiarów Shore'a typu D stosowano dodatkowy obciążnik o masie 4 kg. Każda seria składała się z pięciu pomiarów dokonywanych w różnych miejscach próbki oddalonych od siebie o co najmniej 6 mm. Otrzymane wyniki uśredniano.



4.3.4. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Badaniom tym poddano większość próbek z testów laboratoryjnych. Pomiary metodą FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) zostały wykonane w trybie automatycznym za pomocą spektrofotometru Bruker IFS 113 V z przystawką Quest ATR z kryształem diamentowym. Przeanalizowano widmo o liczbie falowej z zakresu od 4000 do 500 cm⁻¹ przy rozdzielczości 2 cm⁻¹. Dla każdej analizy wykonano pięć skanów. Analiza widm FT-IR pozwoliła zweryfikować prawidłowe wymieszanie składników, przebieg reakcji oraz występowanie dodatków w powłoce.

4.3.5. Lepkość dynamiczna

Dla wybranych surowców oraz mieszanin wyznaczono kontrolnie lepkość dynamiczną w różnych temperaturach. Do pomiarów wykorzystano wiskozymetr Brookfield DV2T RV z przystawką do małych próbek, wrzecionem S21 i naczyniem 13RPY (Rys. 43). Temperaturę kontrolowano za pomocą ultratermostatu z chłodzeniem marki PolyScience model MX7LR – 20. Ilość wymaganej do testu cieczy wynosiła 7,1 mL. Każde z badań rozpoczynano po osiągnięciu planowanej temperatury uruchamiając wrzeciono na 4 minuty i wykonując pomiary w ostatniej minucie. Prędkość obrotowa wrzeciona mieściła się w przedziale od 0,5 do 200 obrotów na minutę.



Rysunek 43. Aparatura używana do pomiarów lepkości [opracowanie własne]

4.3.6. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Powierzchnię niektórych próbek zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi SU3500. Interpretacja obrazów umożliwiła uzyskanie ważnych



informacji o strukturze natryskiwanych powłok. Zdjęcia mikroskopowe pozwoliły określić, czy występują wady materiałowe, takie jak puste przestrzenie, pory, mikropęknięcia, czy wydzielanie się fazy na powierzchni. Fotografie zostały wykonane w powiększeniach: x100, x500, x1000, x3000, x4000, x5000.

4.4. Omówienie wyników badań próbek laboratoryjnych

4.4.1. Rezystancja elektryczna

Pomiary rezystancji elektrycznej były najważniejszymi ze wszystkich wybranych metod badawczych i w dużej mierze uzyskany w nich wynik decydował o tym czy dana próbka będzie brana pod uwagę w kolejnych testach. Przy pomiarze rezystancji powierzchniowej dla próbki referencyjnej kondycjonowanej w 30% wilgotności, na mierniku zarejestrowano maksymalny możliwy odczyt. Jeśli próbka miała wyższą wartość rezystancji, niż jest to możliwe do wskazania na urządzeniu, pomiar ten odrzucono. Na każdym z wykresów dla modyfikowanych próbek jako punkt odniesienia zamieszczono linie, wskazujące wyniki uzyskane dla próbki referencyjnej. Linię wskazującą wartość rezystancji skrośnej w 30% wilgotności pominięto dla lepszej przejrzystości wykresów. Uzyskane próbki z dodatkami ciekłymi, po wstępnej ocenie wizualnej, nie odbiegały wyglądem od niemodyfikowanych powłok. Dla większości próbek zmierzono ich rezystancję elektryczną, w pełnym planowym zakresie wilgotności (30%, 50% oraz 70%).

• Próbka nr 1 – referencyjna (Tab. 15)

Wilgotność względna	Rezystancja powierzchniowa [$arOmega$]	Rezystancja skrośna [Ω]
30%	poza zakresem	3×10^{10}
50%	$9 imes 10^{10}$	9,42 × 10 ⁹
70%	$5,5 imes 10^{10}$	$4,\!47 imes 10^{9}$

Tabela 15. Wartości rezystancji elektrycznej próbki referencyjnej



• LE100LV, receptury poglądowe, próbki nr 2, 3, 4, 5

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 16) oraz skrośnej (Tab. 17), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem LE100LV.

Tabela 16. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone w Ohmach [Ω]

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$4,1 \times 10^{10}$	$2,98 \times 10^{10}$	$2,69 \times 10^{10}$	$2,56 \times 10^{10}$
50%	$2,62 \times 10^{10}$	$1,\!28 \times 10^{10}$	$7,23 \times 10^{9}$	$5,87 \times 10^{9}$
70%	$2,9 \times 10^{9}$	$2,14 \times 10^{9}$	$1,99 \times 10^{9}$	9,93 × 10 ⁸

Tabela 17. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone w Ohmach [Ω]

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$7,27 \times 10^{8}$	$3,89 \times 10^{8}$	$1,77 \times 10^{8}$	$7,33 \times 10^{7}$
50%	$1,85 \times 10^{8}$	$1,\!44 \times 10^{8}$	$4,85 \times 10^{7}$	$1,93 \times 10^{7}$
70%	$4,07 \times 10^{7}$	$3,23 \times 10^{7}$	$1,19 \times 10^{7}$	$5,48 \times 10^{6}$

Na Rys. 44 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



LE100LV

Rysunek 44. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 2, 3, 4, 5



• LE829, receptury poglądowe, próbki nr 6, 7, 8, 9

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 18) oraz skrośnej (Tab. 19), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem LE829.

Tabela 18. Wartości rezystancji powierzchniowej	dla próbek 6, 7, 8, 9 wyrażone w Ohmach [Ω]
---	--

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$2,25 \times 10^{9}$	$2,42 \times 10^{9}$	$4,02 \times 10^{9}$	$2,86 \times 10^{9}$
50%	$1,16 \times 10^{9}$	$9,35 \times 10^{8}$	$1,33 \times 10^{9}$	$1,04 \times 10^{9}$
70%	$7,58 \times 10^{8}$	$5,47 \times 10^{8}$	$5,19 \times 10^{8}$	$3,15 \times 10^{8}$

Tabela 19. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 6, 7, 8, 9 wyrażone w Ohmach [Ω]

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$1,96 \times 10^{8}$	$8,66 \times 10^{7}$	$2,88 \times 10^{7}$	$2,21 \times 10^{7}$
50%	$5,81 \times 10^{7}$	$3,3 \times 10^{7}$	$1,01 \times 10^{7}$	$6,7 \times 10^{6}$
70%	$1,99 \times 10^{7}$	$8,35 \times 10^{6}$	$3,6 \times 10^{6}$	$1,79 \times 10^{6}$

Na Rys. 45 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



LE829

Rysunek 45. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 6, 7, 8, 9



• Addid 230, receptury poglądowe, próbki nr 10, 11, 12, 13

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 20) oraz skrośnej (Tab. 21), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Addid 230.

Tabela 20. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 10, 11, 12, 13 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$5,08 \times 10^{9}$	$2,41 \times 10^{9}$	$1,02 \times 10^{9}$	$1,03 \times 10^{9}$
50%	$1,46 \times 10^{9}$	$5,57 \times 10^{8}$	$2,1 \times 10^{8}$	$3,99 \times 10^{7}$
70%	$5,12 \times 10^{8}$	$5,34 \times 10^{8}$	$1,19 \times 10^{7}$	$3,28 \times 10^{6}$

Tabela 21. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 10, 11, 12, 13 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$1,75 \times 10^{7}$	$7,32 \times 10^{6}$	$2,71 \times 10^{6}$	$1,22 \times 10^{6}$
50%	$4,97 \times 10^{6}$	$1,55 \times 10^{6}$	$6,41 \times 10^{5}$	$2,55 \times 10^{5}$
70%	$1,78 \times 10^{6}$	$4,59 \times 10^{5}$	$2,81 \times 10^{5}$	2,19 × 10 ⁵

Na Rys. 46 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



Addid 230

Rysunek 46. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 10, 11, 12, 13



• Addid 240, receptury poglądowe, próbki nr 14, 15, 16, 17

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 22) oraz skrośnej (Tab. 23), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Addid 240.

Tabela 22. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 14, 15, 16, 17 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$7,12 \times 10^{9}$	$4,63 \times 10^{9}$	$2,42 \times 10^{9}$	$1,17 \times 10^{9}$
50%	$2,42 \times 10^{9}$	$1,33 \times 10^{9}$	$9,23 \times 10^{8}$	$3,83 \times 10^{8}$
70%	$1,12 \times 10^{9}$	$7,41 \times 10^{8}$	$2,91 \times 10^{8}$	$1,11 \times 10^{8}$

Tabela 23. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 14, 15, 16, 17 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$4,3 \times 10^{8}$	$2,3 \times 10^{8}$	$1,62 \times 10^{8}$	$1,87 \times 10^{8}$
50%	$1,\!47 \times 10^{8}$	$6,5 \times 10^{7}$	$4,16 \times 10^{7}$	$6,06 \times 10^{7}$
70%	$7,03 \times 10^{7}$	$3,1 \times 10^{7}$	$1,12 \times 10^{7}$	$1,19 \times 10^{7}$

Na Rys. 47 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



Addid 240

Rysunek 47. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 14, 15, 16, 17



• Catafor MST, receptury poglądowe, próbki nr 18, 19, 20, 21

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 24) oraz skrośnej (Tab. 25), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Catafor MST.

Tabela 24. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 18, 19, 20, 21 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$2,12 \times 10^{9}$	$1,91 \times 10^{9}$	$1,88 \times 10^{9}$	$8,26 \times 10^{8}$
50%	$7,7 \times 10^{8}$	$4,95 \times 10^{8}$	$4,91 \times 10^{8}$	$3,01 \times 10^{8}$
70%	$4,13 \times 10^{9}$	$3,26 \times 10^{8}$	$3,34 \times 10^{8}$	$2,06 \times 10^{8}$

Tabela 25. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 18, 19, 20, 21 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$1,66 \times 10^{7}$	$8,04 \times 10^{6}$	$7,23 \times 10^{6}$	$2,56 \times 10^{6}$
50%	$5,82 \times 10^{6}$	$3,55 \times 10^{6}$	$3,44 \times 10^{6}$	$1,12 \times 10^{6}$
70%	$2,92 \times 10^{6}$	$2,04 \times 10^{6}$	$2,02 \times 10^{6}$	$5,62 \times 10^{5}$

Na Rys. 48 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



Catafor MST

Rysunek 48. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 18, 19, 20, 21



• Catafor PU, receptury poglądowe, próbki nr 22, 23, 24, 25

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 26) oraz skrośnej (Tab. 27), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Catafor PU.

Tabela 26. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 22, 23, 24, 25 wyrażone w Ohmach [Ω]

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$3,4 \times 10^{10}$	$2,8 \times 10^{10}$	$9,79 \times 10^{9}$	$6,48 \times 10^{9}$
50%	$2,4 \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^{10}$	$3,79 \times 10^{9}$	$2,72 \times 10^{9}$
70%	$3,21 \times 10^{9}$	$1,64 \times 10^{9}$	$4,3 \times 10^{8}$	$3,86 \times 10^{8}$

Tabela 27. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 22, 23, 24, 25 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$3,79 \times 10^{8}$	$1,92 \times 10^{8}$	$3,86 \times 10^{7}$	$2,46 \times 10^{7}$
50%	$1,23 \times 10^{8}$	$6,58 \times 10^{7}$	$1,07 \times 10^{7}$	$7,54 \times 10^{6}$
70%	$2,51 \times 10^{7}$	$9,95 \times 10^{6}$	$1,44 \times 10^{6}$	$1,1 \times 10^{6}$

Na Rys. 49 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



Catafor PU

Rysunek 49. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 22, 23, 24, 25



• AvanION 13, receptury poglądowe, próbki nr 26, 27, 28, 29

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 28) oraz skrośnej (Tab. 29), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem AvanION 13.

Tabela 28. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 26, 27, 28, 29 wyrażone w Ohmach [Ω]

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$1,25 \times 10^{10}$	$1,04 \times 10^{10}$	1×10^{10}	$1,02 \times 10^{10}$
50%	$8,11 \times 10^{9}$	$6,02 \times 10^{9}$	$5,22 \times 10^{9}$	$5,99 \times 10^{9}$
70%	$1,14 \times 10^{9}$	8,09 × 10 ⁸	$7,76 \times 10^{8}$	$8,92 \times 10^{8}$

Tabela 29. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 26, 27, 28, 29 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$1,45 \times 10^{8}$	$1,24 \times 10^{8}$	$7,64 \times 10^{7}$	$5,98 \times 10^{7}$
50%	$6,14 \times 10^{7}$	$6,05 \times 10^{7}$	$2,78 \times 10^{7}$	$2,02 \times 10^{7}$
70%	$1,23 \times 10^{7}$	$1,06 \times 10^{7}$	$5,71 \times 10^{6}$	$4,61 \times 10^{6}$

Na Rys. 50 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



AvanION 13

Rysunek 50. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 26, 27, 28, 29


• AvanNATUR 133, receptury poglądowe, próbki nr 30, 31, 32, 33

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 30) oraz skrośnej (Tab. 31), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem AvanNATUR 133.

Tabela 30. V	Wartości rezystancj	i powierzchniowej	dla próbek 30,	, 31, 32, 33	wyrażone w	Ohmach [Ω]
--------------	---------------------	-------------------	----------------	--------------	------------	---------------------

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$1,22 \times 10^{10}$	$3,62 \times 10^{9}$	$5,46 \times 10^{9}$	$2,25 \times 10^{9}$
50%	$7,6 \times 10^{9}$	$1,98 \times 10^{9}$	$2,98 \times 10^{9}$	$3,08 \times 10^{8}$
70%	$2,7 \times 10^{8}$	$8,23 \times 10^{7}$	$1,15 \times 10^{7}$	$2,41 \times 10^{7}$

Tabela 31. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 30, 31, 32, 33 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$4,43 \times 10^{7}$	$2,82 \times 10^{7}$	$1,38 \times 10^{7}$	$3,91 \times 10^{6}$
50%	$1,98 \times 10^{7}$	$1,29 \times 10^{7}$	$4,92 \times 10^{6}$	$1,24 \times 10^{6}$
70%	$3,64 \times 10^{6}$	$3,07 \times 10^{6}$	$1,57 \times 10^{6}$	7,11 × 10 ⁵

Na Rys. 51 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



AvanNATUR 133

Rysunek 51. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 30, 31, 32, 33



• Basionics VS03, receptury poglądowe, próbki nr 34, 35, 36, 37

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 32) oraz skrośnej (Tab. 33), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Basionics VS03.

Tabela 32. Wartoś	ci rezystancji powierzch	niowej dla próbek 34,	35, 36, 37 wyrażone	w Ohmach $[\Omega]$
-------------------	--------------------------	-----------------------	---------------------	---------------------

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$1,04 \times 10^{9}$	$1,72 \times 10^{8}$	1,19 × 10 ⁸	$5,92 \times 10^{7}$
50%	$3,61 \times 10^{8}$	$5,34 \times 10^{7}$	$3,62 \times 10^{7}$	$1,45 \times 10^{7}$
70%	$9,89 \times 10^{7}$	$1,44 \times 10^{7}$	$9,3 \times 10^{6}$	$2,92 \times 10^{6}$

Tabela 33. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 34, 35, 36, 37 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$3,74 \times 10^{6}$	$8,93 \times 10^{5}$	$2,25 \times 10^{5}$	$1,03 \times 10^{5}$
50%	$1,2 \times 10^{6}$	$2,92 \times 10^{5}$	$7,\!48 \times 10^4$	$3,\!63 \times 10^4$
70%	4×10^5	$8,32 \times 10^{4}$	$1,87 \times 10^{4}$	$6,12 \times 10^{3}$

Na Rys. 52 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



VS03

Rysunek 52. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 34, 35, 36, 37



• Basionics LQ01, receptury poglądowe, próbki nr 38, 39, 40, 41

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 34) oraz skrośnej (Tab. 35), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Basionics LQ01.

Tabela 34.	Wartości	rezystancji	powierzchniowej	dla próbek	38, 3	39, 40,	41 wyrażone v	v Ohmach	[Ω]
------------	----------	-------------	-----------------	------------	-------	---------	---------------	----------	-----

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	8,21 × 10 ⁹	$3,21 \times 10^{9}$	$2,45 \times 10^{9}$	$1,26 \times 10^{9}$
50%	$4,07 \times 10^{9}$	$1,31 \times 10^{9}$	$1,15 \times 10^{9}$	$4,77 \times 10^{8}$
70%	$3,53 \times 10^{8}$	$2,42 \times 10^{7}$	$1,23 \times 10^{7}$	$3,21 \times 10^{7}$

Tabela 35. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 38, 39, 40, 41 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
30%	$3,41 \times 10^{7}$	$1,55 \times 10^{7}$	$6,77 \times 10^{6}$	$4,67 \times 10^{6}$
50%	$1,58 \times 10^{7}$	$5,74 \times 10^{6}$	$2,63 \times 10^{6}$	$1,68 \times 10^6$
70%	$2,83 \times 10^{6}$	$1,94 \times 10^{6}$	9,29 × 10 ⁵	$8,66 \times 10^{5}$

Na Rys. 53 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



LQ01

Rysunek 53. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 38, 39, 40, 41



• EXOstat K, receptury poglądowe, próbki nr 42, 43

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 36) oraz skrośnej (Tab. 37), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem EXOstat K.

Tabela 36. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 42, 43 wyrażone w Ohmach [Ω]

Zawartość dodatku Wilg. względna	4%	8%	
30%	$2,9 \times 10^{10}$	$1,8 imes 10^{10}$	
50%	$1,2 \times 10^{10}$	$6,87 \times 10^{9}$	
70%	$3,6 \times 10^{9}$	$1,69 \times 10^{9}$	

Tabela 37. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 42, 43 wyrażone w Ohmach [Ω]

Zawartość dodatku Wilg. względna	4%	8%
30%	$9,42 \times 10^{8}$	$2,45 \times 10^{8}$
50%	$1,82 \times 10^{8}$	$4,78 imes 10^7$
70%	$3,53 \times 10^{7}$	$9,5 imes 10^6$

Na Rys. 54 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



EXOstat K

Rysunek 54. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 42, 43



• EXOstat 187, receptury poglądowe, próbki nr 44, 45

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 38) oraz skrośnej (Tab. 39), zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem EXOstat 187.

Tabela 38. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 44, 45 wyrażone w Ohmach [Ω]

Zawartość dodatku Wilg. względna	4%	8%
30%	$3,1 \times 10^{10}$	$2,8 imes 10^{10}$
50%	$2,8 \times 10^{10}$	$2,5 \times 10^{10}$
70%	$7,88 \times 10^{9}$	$7,71 \times 10^{9}$

Tabela 39. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 44, 45 wyrażone w Ohmach [Ω]

Zawartość dodatku Wilg. względna	4%	8%
30%	$3,2 \times 10^{9}$	$1,24 \times 10^{9}$
50%	$1,02 \times 10^{9}$	$4,46 \times 10^{8}$
70%	$2,64 \times 10^{8}$	$1,27 \times 10^{8}$

Na Rys. 55 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



EXOstat 187

Rysunek 55. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 44, 45



Wszystkie ciekłe dodatki antystatyczne wykazały bardzo silną zależność w działaniu od wilgotności powietrza. Każdy z nich w mniejszym lub większym stopniu obniżał rezystancję powłok. W większości przypadków wraz ze wzrostem stężenia dodatku była zauważalna poprawa tego parametru. Za każdym razem dla tych samych warunków wilgotnościowych wynik rezystancji powierzchniowej był większy od wyniku rezystancji skrośnej.

Dla dodatków LE829, Addid 240, AvanNATUR 133, LQ01 odnotowano wyniki, w których rezystancja elektryczna wyraźnie okazywała się wyższa, mimo zwiększenia stężenia dodatku antystatycznego. Próbki nr 8 i 9 przy wilgotności 30% i 50% wykazały wzrost rezystancji powierzchniowej mimo tego, że zawierają więcej dodatku LE829 niż próbka nr 7 (Rys. 45). Środek antystatyczny Addid 240 w przypadku rezystancji skrośnej dał gorsze wyniki przy zwiększeniu stężenia z 6% do 8%, a zależność ta była bardziej zauważalna przy obniżaniu wilgotności powietrza (Rys. 47). Próbki z dodatkiem AvanNATUR 133 wykazały wzrost rezystancji powierzchniowej przy wilgotności wynoszącej 30% i 50% po zwiększeniu stężenia dodatku z 4% do 6%, natomiast przy 70% wilgotności rezystancja powierzchniowa wzrosła przy zwiększeniu stężenia z 6% do 8% (Rys. 51). Dla próbek nr 40 i 41 z dodatkiem Basionics LQ01 rezystancja powierzchniowa przy 70% wilgotności wzrosła po podwyższeniu stężenia dodatku z 6% do 8% (Rys. 53)

Dodatek AvanION 13 powoduje zmniejszenie rezystancji elektrycznej, ale zwiększanie jego stężenia w powłoce nie przyczynia się do dalszych znacznych zmian wartości tego parametru (Rys. 50). Podobnie zachowuje się Catafor MST, jednakże ten dodatek już przy małych stężeniach daje lepsze wyniki od AvanION 13, natomiast przy zwiększeniu jego stężenia z 6% do 8% można zauważyć większy skok w poprawie rezystancji skrośnej (Rys. 48). Warto tu wspomnieć, że oba te surowce, według deklaracji producentów, zawierają w swym składzie znaczną ilość fosforanu trietylu, a więc są do siebie dość podobne, z tą różnicą, że Catafor MST jest roztworem KPF₆ w tym właśnie związku.

Najskuteczniejszym dodatkiem antystatycznym okazał się Basionics VS03. Już przy zaledwie 2% w powłoce przy 70% wilgotności daje on rezystancję skrośną równą 4 × 10^5 (Rys. 52). Dobrą skuteczność wykazał również Addid 230, który w tych samych warunkach i takim samym dawkowaniu dał wynik 1,78 × 10^6 (Rys. 46).

Sadze komercyjne, receptury poglądowe, próbki nr 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52
W Tab. 40 umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej oraz skrośnej zmierzone dla próbek zawierających komercyjnie dostępne sadze.



Większość z tych receptur była trudna do wykonania ze względu na skomplikowany sposób wprowadzania dodatków węglowych. Dla wykonanych próbek zmierzono wartości rezystancji elektrycznej tylko w wilgotności wynoszącej 50%, ponieważ zarówno skłonność tych dodatków do aglomeracji, jak i utrzymanie dyspersji mocno utrudniają wykonanie równomiernej i gładkiej powłoki. Sadze powodują silne zagęszczenie ośrodka i wzrost tiksotropii układu co z kolei prowadzi do zaburzeń podczas mieszania składników. Prowadziło to do niewłaściwego utwardzenia się powłoki.

Tabela 40. Rezystancje elektryczne powłok z komercyjnie dostępnymi dodatkami węglowymi mierzone w 50	0%
wilgotności	

Nr próbki Użyta dodatki		Rezystancja	Rezystancja
τνι ριουκι	Ozyre ubuurki	powierzchniowa [$oldsymbol{\Omega}$]	skrośna [Ω]
46	Printex L 2,5%	$1,86 \times 10^{9}$	$4,73 \times 10^{8}$
47	Printex L 12%	$5,52 \times 10^{8}$	$2,05 \times 10^{7}$
19	Printex L 2,5%	9.26×10^9	6.58×10^{6}
40	AvanNATUR 133 4%	8,20 ~ 10	0,38 ^ 10
49	Kappa 20 2%	$1,64 \times 10^{8}$	$6,52 \times 10^{8}$
50	Kappa 20 3%	$9,71 \times 10^{9}$	$3,29 \times 10^{8}$
51	Kappa 20 2%	2.61×10^{7}	9×10^3
51	Basionics VS03 4%	2,01 × 10	8 ^ 10
52	AvanCONDUCTIVE 334 2,5%	$9,74 \times 10^{9}$	$5,99 \times 10^{7}$

Użyte dodatki węglowe poprawiły właściwości antyelektrostatyczne, jednakże uzyskane wyniki nie są tak oczywiste, jak mogłyby się na początku wydawać.

Próbki 46 i 48 zawierają taką samą ilość sadzy, ale ta druga posiada w swym składzie również ciekły dodatek antystatyczny, a więc całościowo ilość modyfikatorów w powłoce jest większa. Rezystancja skrośna dla próbki nr 48 okazała się mniejsza, ale wynik rezystancji powierzchniowej był już jednak większy niż w przypadku próbki nr 46.

Próbka 47 została wykonana głównie w celu zweryfikowania, jak będzie się zachowywać żywica przy próbie wprowadzenia tak dużej ilości sadzy. W trakcie przygotowywania mieszaniny dochodziło do bardzo silnej aglomeracji dodatku i wzrostu lepkości, przez co próba stała się niemalże niemożliwa do natrysku. Uzyskana powłoka charakteryzowała się licznymi defektami powierzchni oraz widocznymi gołym okiem agregatami sadzy, tworzącymi chropowatą strukturę.



Próbki 49 i 50 wykazują dwie różne tendencje przy uzyskanych wynikach rezystancji powierzchniowej oraz skrośnej. W pierwszym przypadku wzrost stężenia dodatku powoduje pogorszenie wyniku, natomiast w drugim dzieje się przeciwnie. Przyczyną tego może być źle przygotowana dyspersja lub hydrofobowość sadzy i mechanizmy przewodzenia. Na powierzchni odprowadzanie ładunku polega głównie na wiązaniu wilgoci z powietrza, co może być pośrednio przyczyną takiej zależności. W próbce nr 51 dodatkowo wprowadzono ciecz jonowa, co znacząco poprawiło właściwości przewodzące uzyskanej powłoki oraz ułatwiło wprowadzenie sadzy.

Próbka nr 52 wykazała poprawę właściwości antyelektrostatycznych, ale wprowadzona do mieszaniny sadza posiadała dość duży rozmiar ziarna w porównaniu do pozostałych, co utrudniało przetłoczenie żywicy przez mikser statyczny.

• Popiół lotny, receptury poglądowe, próbki nr 53 i 54

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej oraz skrośnej zmierzone dla próbki z 8% popiołu lotnego (Tab. 41), oraz dla próbki z 8% popiołu lotnego oraz 2% ciekłego dodatku Basionics VS03 (Tab. 42).

Zawartość dodatku Rezystancja		Damatan sin akusén n [O]
Wilg. względna	powierzchniowa [Ω]	Kezysiancja skrosna [52]
30%	5×10^{10}	$7,5 \times 10^{9}$
50%	3×10^{10}	$2,05 \times 10^{9}$
70%	$9,26 \times 10^{9}$	$6,02 \times 10^{8}$

Tabela 41. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbki nr 53 wyrażone w Ohmach [Ω]

Zawartość dodatku	Rezystancja	Dorugtanoia skusóna [O]
Wilg. względna	powierzchniowa [Ω]	Kezysiancja skrosna [52]
30%	$3,87 \times 10^{8}$	$1,07 \times 10^{6}$
50%	$1,01 \times 10^{8}$	$5,74 \times 10^{5}$
70%	$3,75 \times 10^{7}$	$2,08 \times 10^{5}$

Tabela 42. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbki nr 54 wyrażone w Ohmach [Ω]

Na Rys. 56 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.





Rysunek 56. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 53 i 54

Popiół lotny udało się wprowadzić do żywicy zdecydowanie łatwiej niż sadze komercyjne. Zauważono też, że połączenie go z cieczą jonową (próbka nr 54) daje lepsze wyniki rezystancji, niż wykorzystanie samego dodatku Basionics VS03 w tym samym stężeniu.

4.4.2 Wytrzymałość na rozciąganie

Próbki o dobrze rokujących wynikach rezystancji elektrycznej zostały przetestowane na maszynie wytrzymałościowej, w celu oceny wpływu dodatków antystatycznych na właściwości mechaniczne powłoki. Dla każdej próbki uśredniano wyniki z pięciu poprawnie zerwanych wiosełek, a nieprawidłowe wartości odrzucano.

• Próbka nr 1 – referencyjna (Rys. 57)

Dla próbki referencyjnej średnia wartość naprężenia przy zerwaniu wyniosła 15,5 MPa, natomiast wydłużenie przy zerwaniu wyniosło 352%. Na uzyskanych wykresach wyraźnie widać granicę plastyczności charakterystyczną dla powłok poliuretanowo – polimocznikowych oraz polimocznikowych.



Rysunek 57. Wykres statycznej próby rozciągania próbki referencyjnej dla materiałów poglądowych

• LE100LV, receptury poglądowe, próbki nr 2, 3, 4, 5

Na poniższych wykresach przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek (Rys. 58). Dla próbek 2, 4 i 5 wykonano po dodatkowym teście ze względu na defekty w przekroju, lub wyślizgnięcie się próbki z uchwytów pneumatycznych. Nieprawidłowo uzyskany wynik odrzucano.



a) 2% dodatku LE100LV



UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU Wydział Chemii



b) 4% dodatku LE100LV





Próbka nr 5





Rysunek 58. Wykresy rozciągania próbek nr 2, 3, 4, 5



W Tab. 43 przedstawiono uśrednione wyniki otrzymanych naprężeń zrywających oraz wydłużeń dla próbek poglądowych zawierających dodatek LE100LV. Otrzymane wyniki przedstawiono też na zbiorczym wykresie (Rys. 59), dla każdego wyniku zaznaczając słupki błędów.

Numer próbki	Naprężenie [MPa]	Wydłużenie [%]
2	14,38	330,62
3	15,09	266,77
4	13,05	309,99
5	10,97	309,62

Tabela 43. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 2, 3, 4, 5



Rysunek 59. Porównanie wyników rozciągania próbek 2, 3, 4, 5

• Addid 230, receptury poglądowe, próbki nr 10, 11, 12, 13

Na poniższych wykresach przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek (Rys. 60). Dodatkowe testy wykonano dla próbek nr 11 i 12 ze względu na wtrącenia w przekroju wiosełek, a nieprawidłowo uzyskane wyniki odrzucono.



c) 6% dodatku Addid 230



Rysunek 60. Wykresy rozciągania próbek nr 10, 11, 12, 13

W Tab. 44 przedstawiono uśrednione wyniki otrzymanych naprężeń zrywających oraz wydłużeń dla próbek poglądowych zawierających dodatek Addid 230. Otrzymane wyniki przedstawiono też na zbiorczym wykresie (Rys. 61), dla każdego wyniku zaznaczając słupki błędów.

Numer próbki	Naprężenie [MPa]	Wydłużenie [%]
10	14,58	383,98
11	6,86	191,19
12	8,52	205,03
13	10,76	273,09

Tabela 44. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 10, 11, 12, 13



Rysunek 61. Porównanie wyników rozciągania próbek 10, 11, 12, 13



• Catafor MST, receptury poglądowe, próbki nr 18, 19, 20, 21

Na Rys. 62 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek.



c) 6% dodatku Catafor MST





W Tab. 45 przedstawiono uśrednione wyniki otrzymanych naprężeń zrywających oraz wydłużeń dla próbek poglądowych zawierających dodatek Catafor MST. Otrzymane wyniki przedstawiono też na zbiorczym wykresie (Rys. 63), dla każdego wyniku zaznaczając słupki błędów.

Numer próbki	Naprężenie [MPa]	Wydłużenie [%]
18	17,75	325,35
19	16,57	305,33
20	17,95	313,78
21	16,21	321,29

Tabela 45. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 18, 19, 20, 21







• AvanNATUR 133, receptury poglądowe, próbki nr 30, 31, 32, 33

Na poniższych wykresach przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek (Rys. 64). Dla próbki nr 31 powtórzono jeden pomiar, ponieważ wycięte wiosełko zawierało wtrącenie w strukturze.





c) 6% dodatku AvanNATUR 133



Rysunek 64. Wykresy rozciągania próbek nr 30, 31, 32, 33

W Tab. 46 przedstawiono uśrednione wyniki otrzymanych naprężeń zrywających oraz wydłużeń dla próbek poglądowych zawierających dodatek AvanNATUR 133. Otrzymane wyniki przedstawiono też na zbiorczym wykresie (Rys. 65), dla każdego wyniku zaznaczając słupki błędów.

Numer próbki	Naprężenie [MPa]	Wydłużenie [%]
30	13,77	371,52
31	12,61	192,39
32	8,03	192,61
33	8,44	180,31

Tabela 46. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 30, 31, 32, 33



Rysunek 65. Porównanie wyników rozciągania próbek 30, 31, 32, 33



• Basionics VS03, receptury poglądowe, próbki nr 34, 35, 36, 37

Na poniższych wykresach przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek (Rys. 66). Dla próbki nr 36 wykonano dodatkowe wiosełko, ponieważ w jednym badaniu zauważono defekt w strukturze materiału, a nieprawidłowo uzyskany wynik odrzucono.



Wydłużenie [%]

150

200

100

50



d) 8% dodatku Basionics VS03 Rysunek 66. Wykresy rozciągania próbek nr 34, 35, 36, 37

W poniższej tabeli przedstawiono uśrednione wyniki otrzymanych naprężeń zrywających oraz wydłużeń dla próbek poglądowych zawierających dodatek Basionics VS03 (Tab. 47). Otrzymane wyniki przedstawiono też na zbiorczym wykresie (Rys. 67) i dla każdego wyniku zaznaczono słupki błędów.

Numer próbki	Naprężenie [MPa]	Wydłużenie [%]
34	11,9	335,11
35	10,79	274,82
36	5,5	221,66
37	4,42	170,38

Tabela 47. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 34, 35, 36, 37



UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU Wydział Chemii



Rysunek 67. Porównanie wyników rozciągania próbek 34, 35, 36, 37

• Sadze, receptury poglądowe, próbki nr 51 i 54

Na poniższych wykresach przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek (Rys. 68).



a) 2% dodatku Kappa 20 i 4% dodatku Basionics VS03





b) 8% popiołu lotnego i 2% dodatku Basionics VS03
Rysunek 68. Wykresy rozciągania próbek nr 51 i 54

W Tab. 48 przedstawiono uśrednione wyniki otrzymanych naprężeń zrywających oraz wydłużeń dla próbek poglądowych zawierających sadze. Otrzymane wyniki przedstawiono też na zbiorczym wykresie (Rys. 69), dla każdego wyniku zaznaczając słupki błędów.

Numer próbki	Naprężenie [MPa]	Wydłużenie [%]
51	2,78	26,25
54	0,82	1,62

Tabela 48. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 51 i 54



Rysunek 69. Porównanie wyników rozciągania próbek 51 i 54

Dla większości próbek zauważono pogorszenie właściwości mechanicznych ze wzrostem stężenia dodatku antystatycznego. Duża rozbieżność wyników dla próbek zawierających Addid 230 może być spowodowana użyciem wcześniej otwartego



izocyjanianu, co przyczyniło się do znacznego pogorszenia parametrów próbek nr 11, 12 i 13 (Rys. 61).

Catafor MST, mimo wzrostu stężenia, nie zmniejsza znacząco właściwości mechanicznych uzyskanych powłok, a nawet można zauważyć wzrost maksymalnego naprężenia do 17,95 MPa dla próbki nr 20 (Rys. 63).

Basionics VS03 powoduje drastyczne pogorszenie parametrów wytrzymałościowych, ponieważ już przy 4% tego dodatku zmniejsza on maksymalne naprężenie powłoki do 10,79 MPa, a wydłużenie do 274,82% (Rys. 67). Przyczyną tego może być silna higroskopijność dodatku oraz fakt, że w szkielecie polimerowym znajdują się elementy tlenku etylenu, który może uzależniać właściwości mechaniczne od wilgotności powłoki.

Próbki zawierające sadze również znacznie pogarszają właściwości mechaniczne powłok, ponieważ uzyskane wartości naprężeń nie przekraczają nawet 3 MPa, a wydłużenia 30% (Rys. 69). Powodem takich wyników mogą być nieprawidłowo przygotowane dyspersje, błędy w przeliczeniach receptur lub zbyt duża zawartość dodatków stałych.

4.4.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Większość próbek poddano analizie widm FT–IR w celu analizy ich wpływu na przebieg reakcji chemicznej oraz ustalenie czy przebiegła ona prawidłowo. Badania te dodatkowo pozwoliły zaobserwować, czy użyte środki antyelektrostatyczne pojawiły się w widmie. Zmiany pasm charakterystycznych pozwalają na wykrycie zanieczyszczeń, degradacji i utleniania w materiale [138]. Analiza ta pomogła wykluczyć wady produktu, które mogą wystąpić w wyniku niewłaściwego mieszania, spowodowanego zapowietrzeniem lub zbyt dużymi różnicami lepkości. Wyniki FT–IR zidentyfikowano głównie na podstawie danych literaturowych (Williams i Fleming [139]; Silverstein, Webster i Kiemle [140]). W przypadku wszystkich dodatków nie było różnic w widmie w porównaniu z próbką referencyjną w zakresie powyżej 2500 cm⁻¹; w związku z tym pełen zakres widma przedstawiono tylko dla próbki referencyjnej. Dla pozostałych materiałów zaprezentowano określone zakresy fal, z każdym zastosowanym stężeniem dodatku antystatycznego. Pasma, które się pojawiły lub zanikły, zostały oznaczone na wykresach.

• Próbka nr 1 – referencyjna (Rys. 70)



Rysunek 70. Widmo FT-IR próbki referencyjnej (nr 1)

W każdej z próbek pojawiają się charakterystyczne pasma. Pik przy liczbie falowej 3290 cm⁻¹ jest związany z drganiem rozciągającym grup NH. Kolejne pasma pojawiają się przy 2970 cm⁻¹ i 2870 cm⁻¹. Odpowiadają za nie drgania rozciągające CH, pochodzące kolejno od alkanu oraz grupy aldehydowej [141]. Dalej pojawiają się pasma przy liczbie falowej 1728 cm⁻¹ pochodzące od grupy uretanowej, oraz przy 1641 cm⁻¹ od mocznika [142]. Na widmie można również zauważyć drgania zginające NH przy 1597 cm⁻¹. Przy 1085 cm⁻¹ pojawiają się drgania rozciągające CN z tetraedrycznym centralnym azotem. Kolejne pasma charakterystyczne można zauważyć dla liczb falowych 1305 cm⁻¹ i 1222 cm⁻¹, pochodzą one od drgań rozciągających CO – odpowiednio dla karboksylu i alkoholu. Widmo FT-IR wykazało dwa asymetryczne pasma NO₂ przy 1541 cm⁻¹ i 1510 cm⁻¹. Grupy te pojawiają się, ponieważ polimocznik wystawiony na działanie promieniowania UV podatny jest na fotodegradację i utlenianie na powierzchni czego przyczyną mogą być nieprzereagowane grupy aminowe.

• LE100LV, receptury poglądowe, próbki nr 2, 3, 4, 5 (Rys. 71)



Próbki z LE100LV



Rysunek 71. Widma FT-IR próbek nr 2, 3, 4, 5

• LE829, receptury poglądowe, próbki nr 6, 7, 8, 9 (Rys. 72)



Rysunek 72. Widma FT-IR próbek nr 6, 7, 8, 9



• Addid 230, receptury poglądowe, próbki nr 10, 11, 12, 13 (Rys. 73)



Rysunek 73. Widma FT-IR próbek nr 10, 11, 12, 13

• Addid 240, receptury poglądowe, próbki nr 14, 15, 16, 17 (Rys. 74)



Rysunek 74. Widma FT-IR próbek nr 14, 15, 16, 17

• Catafor MST, receptury poglądowe, próbki nr 18, 19, 20, 21 (Rys. 75)



Rysunek 75. Widma FT-IR próbek nr 18, 19, 20, 21



• Catafor PU, receptury poglądowe, próbki nr 22, 23, 24, 25 (Rys. 76)



Rysunek 76. Widma FT-IR próbek nr 22, 23, 24, 25

• AvanION 13, receptury poglądowe, próbki nr 26, 27, 28, 29 (Rys. 77)



Rysunek 77. Widma FT-IR próbek nr 26, 27, 28, 29

• AvanNATUR 133, receptury poglądowe, próbki nr 30, 31, 32, 33 (Rys. 78)



Rysunek 78. Widma FT-IR próbek nr 30, 31, 32, 33



• Basionics VS03, receptury poglądowe, próbki nr 34, 35, 36, 37 (Rys. 79)



Rysunek 79. Widma FT-IR próbek nr 34, 35, 36, 37

• Basionics LQ01, receptury poglądowe, próbki nr 38, 39, 40, 41 (Rys. 80)



Rysunek 80. Widma FT-IR próbek nr 38, 39, 40, 41

Na wykonanych wykresach można zauważyć, że większość dodatków nie powoduje zmian w widmach w porównaniu do próbki referencyjnej. Dodatkowe pasma zauważono dla próbek zawierających dodatki Addid 230, Catafor MST oraz Basionics VS03. Wraz ze wzrostem stężenia tych środków antystatycznych w powłokach, pasma stają się bardziej intensywne.



W widmach próbek z dodatkami Addid 230 (Rys. 73) oraz Basionics VS03 (Rys. 79) zauważono pik na długości 2135 cm⁻¹, charakterystyczny dla asymetrycznej grupy rozciągającej CN. Dodatki te zawierają anion dicyjanamidowy, który może za niego odpowiadać. Powłoki z dodatkiem Basionics VS03 zawierają kolejne dwa słabsze pasma na długościach 2195 cm⁻¹ i 2235 cm⁻¹. Pierwszy odpowiada symetrycznemu rozciągnięciu CN, natomiast drugi można przypisać kombinacyjnemu pasmu symetrycznego i asymetrycznego rozciągania CN [143,144].

Widma próbek zawierającej heksafluorofosforan potasu (Rys. 75) posiadają pik przy 840 cm⁻¹, który odpowiada za anion PF_6^- [145,146].

4.4.4. Lepkość dynamiczna

Dla niektórych mieszanin żywic z dodatkami antystatycznymi kontrolnie zweryfikowano lepkość, w celu sprawdzenia wpływu modyfikacji na reologię. Zbyt duża różnica w lepkościach między stroną izocyjanianową a żywiczną może zaburzyć prawidłowy stosunek mieszania. Na wykresach zaznaczono wartości lepkości dla początkowej i końcowej temperatury badań, oraz wyrażono je w mPa × s.

• Próbka nr 1 – referencyjna (Rys.81)

Mieszanina żywicy referencyjnej w temperaturze 20° C posiada lepkość równą 2042 mPa × s, natomiast używany z nią izocyjanian w tych samych warunkach ma lepkość 1239 mPa × s. Taka różnica między składnikami jest poprawna, aby uzyskać prawidłowo wymieszany materiał z użyciem wybranej metody do testów poglądowych.



Rysunek 81. Zależność lepkości od temperatury dla próbki nr 1



• LE100LV, receptury poglądowe, próbki nr 2, 3, 4, 5 (Rys. 82)



Rysunek 82. Zależność lepkości od temperatury dla próbek nr 2, 3, 4, 5

• Addid 230, receptury poglądowe, próbki nr 10, 11, 12, 13 (Rys. 83)





UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

Wydział Chemii



Rysunek 83. Zależność lepkości od temperatury dla próbek nr 10, 11, 12, 13

• Addid 240, receptury poglądowe, próbki nr 14, 15, 16, 17 (Rys. 84)



Rysunek 84. Zależność lepkości od temperatury dla próbek nr 14, 15, 16, 17



• Catafor MST, receptury poglądowe, próbki nr 18, 19, 20, 21 (Rys. 85)



Rysunek 85. Zależność lepkości od temperatury dla próbek nr 18, 19, 20, 21

• Basionics VS03, receptury poglądowe, próbki nr 34, 35, 36, 37 (Rys. 86)





UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU Wydział Chemii

Lepkość żywicy z 6% Catafor MST Lepkość żywicy z 8% Catafor MST 3500 3500 3000 3000 ŝ 2500 ∽ 2500 Lepkość [mPa× [mPa× 2000 2000 1943.1 1911 cpkość 1500 1500 1000 1000 500 500 77.6 73,7 0 0 10 20 30 40 50 60 70 80 10 20 30 40 50 60 70 80 Temperatura [°C] Temperatura [°C] d) c)

Rysunek 86. Zależność lepkości od temperatury dla próbek nr 34, 35, 36, 37

• Kappa 20 (2%) i Basionics VS03 (4%), receptury poglądowe, próbka nr 51 (Rys. 87)



Rysunek 87. Zależność lepkości od temperatury dla próbki nr 51

• Popiół lotny (8%) i Basionics VS03 (2%), receptury poglądowe, próbka nr 54 (Rys. 88)



Rysunek 88. Zależność lepkości od temperatury dla próbki nr 54

Dla próbek z dodatkami Catafor MST (Rys. 85) oraz Basionics VS03 (Rys. 86) zauważono zmniejszenie lepkości w porównaniu do próbki referencyjnej. Pozostałe ciekłe



dodatki, które były analizowane w mieszaninach żywicznych, powodują nieznaczny wzrost lepkości.

Dodatki oparte na węglu znacznie zwiększają lepkość żywicy, co może być jedną z przyczyn uzyskania złej jakości powłok zawierających sadze. Wspomniana duża różnica w lepkościach między składnikiem żywicy a izocyjanianem, może zaburzać stosunek mieszania i doprowadzić do uzyskania wadliwych powłok.

4.4.5. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Wybrana metoda do testów poglądowych może przyczyniać się do niewielkich defektów w strukturze powłok. Ustawienie zbyt niskiego przepływu składników przez mikser powoduje, że natryskiwany materiał jest już częściowo związany, a więc nie rozlewa się równo na powierzchni, tworząc lekko chropowatą strukturę. Wykonane zdjęcia SEM pozwoliły także na zweryfikowanie, czy na powierzchni powłok tworzą się mikrokratery. Dodatki antystatyczne mogą powodować zawadę sferyczną, co spowalnia pełne utwardzanie powłoki. Izocyjanian może wtedy reagować z wilgocią z powietrza, wytwarzając niestabilny kwas karbaminowy, który rozkłada się na gazowy ditlenek węgla i pierwszorzędową aminę. Ditlenek węgla wydostający się z jeszcze nie w pełni utwardzonej powłoki może w ten sposób ją uszkodzić, tworząc wspomniane wcześniej mikrokratery [71,147]. Takie defekty w strukturze przyczyniają się do osłabienia właściwości mechanicznych materiałów.

• Próbka nr 1 – referencyjna (Rys.89)

Dla próbki referencyjnej przedstawiono obrazy wykonane z powiększeniem x500 (Rys. 89a), x1000 (Rys. 89b), x3000 (Rys. 89c), oraz x5000 (Rys. 89d).



b)



Rysunek 89. Obrazy SEM próbki nr 1

• LE100LV, receptury poglądowe, próbki nr 2 i 4

Dla próbki nr 2 przedstawiono obrazy wykonane z powiększeniem x100 (Rys. 90a), x1000 (Rys. 90b), x4000 (Rys. 90c), oraz x5000 (Rys. 90d).



c) d)

Rysunek 90. Obrazy SEM próbki nr 2



Dla próbki nr 4 przedstawiono obrazy wykonane z powiększeniem x500 (Rys. 91a), x1000 (Rys. 91b), x4000 (Rys. 91c), oraz x5000 (Rys. 91d).





Rysunek 91. Obrazy SEM próbki nr 4

• Catafor MST, receptury poglądowe, próbki nr 18 i 20

Dla próbki nr 18 przedstawiono obrazy wykonane z powiększeniem x100 (Rys. 92a), x1000 (Rys. 92b), x4000 (Rys. 92c), oraz x5000 (Rys. 92d).






Rysunek 92. Obrazy SEM próbki nr 18

Dla próbki nr 20 przedstawiono obrazy wykonane z powiększeniem x3000 (Rys. 93a), x5000 (Rys. 93b).



Rysunek 93. Obrazy SEM próbki nr 20

• Basionics VS03, receptury poglądowe, próbki nr 34 i 36

Dla próbki nr 34 przedstawiono obrazy wykonane z powiększeniem x3000 (Rys. 94a), x5000 (Rys. 94b).



Rysunek 94. Obrazy SEM próbki nr 34

Dla próbki nr 36 przedstawiono zdjęcia wykonane z powiększeniem x3000 (Rys. 95a), x5000 (Rys. 95b).



Rysunek 95. Obrazy SEM próbki nr 36

Wykonane obrazy SEM pozwoliły na ocenę wpływu dodatków antystatycznych na strukturę powłoki w porównaniu do próbki referencyjnej. Wszystkie powłoki zawierają pewne niedoskonałości, jak chropowata powłoka czy mikrokratery, które mogą być spowodowane wybraną metodą aplikacji. Polimocznik, starzejąc się, może ulegać degradacji, tworząc mikropory, a następnie mikropęknięcia [148,149].

Na próbce nr 1 można zauważyć liczne spękania (Rys. 89c, Rys. 89d), które pojawiają się również w próbce nr 20 (Rys. 93b). W próbkach nr 4 i 18 zauważono mikrokratery, będące prawdopodobnie skutkiem zbyt dużej ilości doprowadzonego do miksera powietrza, lub zbyt małą ilością użytego środka odpowietrzającego.



Zauważono nawet gołym okiem, że wraz ze wzrostem stężenia dodatku Basionics VS03, na powierzchni próbek z nim zawartych zaczyna pojawiać się wilgotna warstwa. Każdy wzrost wilgotności powoduje również większe zwilżenie tych powłok. Analiza obrazów SEM potwierdziła, że ze wzrostem stężenia zwiększa się na ich powierzchni ilość wydzielanej fazy ciekłej.

4.4.6. Badania dodatkowe

Oprócz badań głównych wykonano kilka dodatkowych testów oraz analiz, które pomogły ocenić skuteczność działania środków antystatycznych po upływie około dwóch lat od natrysku, a także ustalić dokładny skład jednego z używanych dodatków.

Do pomiarów rezystancji wykorzystano wcześniej wykonane próbki i przed planowanymi pomiarami kondycjonowano je w taki sam sposób jak do pierwszych testów. Do badań użyto próbek zawierających dodatki LE100LV, Catafor MST oraz Basionics VS03.

• LE100LV, receptury poglądowe, próbki nr 2, 3, 4, 5

W tabelach poniżej porównano uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 49) oraz skrośnej (Tab. 50) zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem LE100LV przy wilgotności wynoszącej 30%.

Zawartość dodatku Czas badania	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$4,1 \times 10^{10}$	$2,98 \times 10^{10}$	$2,69 \times 10^{10}$	$2,56 \times 10^{10}$
Po 2 latach	$2,8 \times 10^{10}$	$2,6 \times 10^{10}$	$2,6 \times 10^{10}$	$1,55 \times 10^{10}$

Tabela 49. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 30% wilgotności dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone w Ohmach [Ω]

Tabela 50. Wartości rezystancji skrośnej przy 30% wilgotności dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Czas badania	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$7,27 \times 10^{8}$	$3,89 \times 10^{8}$	$1,77 \times 10^{8}$	$7,33 \times 10^{7}$
Po dwóch latach	$4,79 \times 10^{8}$	$4,49 \times 10^{8}$	$1,59 \times 10^{7}$	$6,82 \times 10^{7}$

Na Rys. 96 przedstawiono wartości rezystancji dla próbek kondycjonowanych w wilgotności względnej wynoszącej 30%.



Rysunek 96. Wartości rezystancji próbek nr 2, 3, 4, 5 po natrysku oraz upływie dwóch lat w wilgotności 30%

W tabelach poniżej porównano uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 51) oraz skrośnej (Tab. 52) zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem LE100LV przy wilgotności wynoszącej 50%.

Zawartość dodatku Czas badania	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$2,62 \times 10^{10}$	$1,28 \times 10^{10}$	$7,23 \times 10^{9}$	$5,87 \times 10^{9}$
Po dwóch latach	$1,6 \times 10^{9}$	$1,3 \times 10^{9}$	$8,89 \times 10^{9}$	$6,88 \times 10^{8}$

Tabela 51. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 50% wilgotności dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Tabela 52. Wartości rezystancji skrośnej prz	/ 50% wilgotności dla próbek 2, 3,	, 4, 5 wyrażone w Ohmach [Ω]
--	------------------------------------	---------------------------------------

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$1,85 \times 10^{8}$	$1,44 \times 10^{8}$	$4,85 \times 10^{7}$	$1,93 \times 10^{7}$
Po dwóch latach	$1,91 \times 10^{8}$	$1,71 \times 10^{8}$	$4,4 \times 10^{7}$	$2,17 \times 10^{7}$

Na Rys. 97 przedstawiono wartości rezystancji dla próbek kondycjonowanych w wilgotności względnej wynoszącej 50%.



LE100LV 50% wilgotności



Rysunek 97. Wartości rezystancji próbek nr 2, 3, 4, 5 po natrysku oraz upływie dwóch lat w wilgotności 50%

W tabelach poniżej porównano uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 53) oraz skrośnej (Tab. 54) zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem LE100LV przy wilgotności wynoszącej 70%.

Fabela 53. Wartości rezystancji powierzchniowej prz	y 70% wilgotności dla próbek 2, 3, 4	, 5 wyrażone w Ohmach [Ω]
---	--------------------------------------	------------------------------------

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$2,9 \times 10^{9}$	$2,14 \times 10^{9}$	$1,99 \times 10^{9}$	$9,93 \times 10^{8}$
Po dwóch latach	$3,76 \times 10^{9}$	$2,59 \times 10^{9}$	$1,97 \times 10^{9}$	$1,64 \times 10^{9}$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$4,07 \times 10^{7}$	$3,23 \times 10^{7}$	$1,19 \times 10^{7}$	$5,48 \times 10^{6}$
Po dwóch latach	$3,5 \times 10^{7}$	$3,2 \times 10^{7}$	$9,9 \times 10^{6}$	$5,26 \times 10^{6}$

Tabela 54. Wartości rezystancji skrośnej przy 70% wilgotności dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Na Rys. 98 przedstawiono wartości rezystancji dla próbek kondycjonowanych w wilgotności względnej wynoszącej 70%.



Rysunek 98. Wartości rezystancji próbek nr 2, 3, 4, 5 po natrysku oraz upływie dwóch lat w wilgotności 70%

• Catafor MST, receptury poglądowe, próbki nr 18, 19, 20, 21

W tabelach poniżej porównano uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 55) oraz skrośnej (Tab. 56) zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Catafor MST przy wilgotności wynoszącej 30%.

Tabela 55. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 30% wilgotności dla próbek 18, 19, 20, 21 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Czas badania	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$2,12 \times 10^{9}$	1,91 × 10 ⁹	$1,88 \times 10^{9}$	$8,26 \times 10^{8}$
Po 2 latach	$2,66 \times 10^{9}$	$1,42 \times 10^{9}$	$1,77 \times 10^{9}$	$9,46 \times 10^{8}$

Tabela 56. Wartości rezystancji skrośnej przy	30% wilgotności dla próbek 18,	19, 20, 21 wyrażone w	[,] Ohmach [Ω]
---	--------------------------------	-----------------------	-------------------------

Zawartość dodatku Czas badania	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$1,66 \times 10^{7}$	$8,04 \times 10^{6}$	$7,23 \times 10^{6}$	$2,56 \times 10^{6}$
Po dwóch latach	$1,18 \times 10^{7}$	$8,34 \times 10^{6}$	$8,73 \times 10^{6}$	$3,55 \times 10^{6}$

Na Rys. 99 przedstawiono wartości rezystancji dla próbek kondycjonowanych w wilgotności względnej wynoszącej 30%.







Rysunek 99. Wartości rezystancji próbek nr 18, 19, 20, 21 po natrysku oraz upływie dwóch lat w wilgotności 30%

W tabelach poniżej porównano uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 57) oraz skrośnej (Tab. 58) zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Catafor MST przy wilgotności wynoszącej 50%.

Zawartość dodatku Czas badania	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$7,7 \times 10^{8}$	$4,95 \times 10^{8}$	$4,91 \times 10^{8}$	$3,01 \times 10^{8}$
Po dwóch latach	$1,93 \times 10^{9}$	$7,94 \times 10^{8}$	$1,1 \times 10^{9}$	$5,91 \times 10^{8}$

Tabela 57. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 50% wilgotności dla próbek 18, 19, 20, 21 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Tabela 58. Wartośc	i rezystancji skrośnej	przy 50% wilgotności	dla próbek 18, 1	9, 20, 21 wyrażone v	w Ohmach [Ω]
--------------------	------------------------	----------------------	------------------	----------------------	--------------

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$5,82 \times 10^{6}$	$3,55 \times 10^{6}$	$3,44 \times 10^{6}$	$1,12 \times 10^{6}$
Po dwóch latach	$9,8 \times 10^{6}$	$5,6 \times 10^{6}$	$6,02 \times 10^{6}$	$2,22 \times 10^{6}$

Na Rys. 100 przedstawiono wartości rezystancji dla próbek kondycjonowanych w wilgotności względnej wynoszącej 50%.





Rysunek 100. Wartości rezystancji próbek nr 18, 19, 20, 21 po natrysku oraz upływie dwóch lat w wilgotności 50%

W tabelach poniżej porównano uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 59) oraz skrośnej (Tab. 60) zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Catafor MST przy wilgotności wynoszącej 70%.

Tabela 59. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 70% wilgotności dla próbek 18, 19, 20, 21 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$4,13 \times 10^{9}$	$3,26 \times 10^{8}$	$3,34 \times 10^{8}$	$2,06 \times 10^{8}$
Po dwóch latach	$7,98 \times 10^{8}$	3,96 × 10 ⁸	$4,19 \times 10^{8}$	$2,19 \times 10^{8}$

Tabela 60. Wartości rezystancji skrośnej przy 70	'0% wilgotności dla próbek 18, 19, 20, 21 wyrażone w Ohmach [$arOmega]$
--	--

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$2,92 \times 10^{6}$	$2,04 \times 10^{6}$	$2,02 \times 10^{6}$	$5,62 \times 10^{5}$
Po dwóch latach	$3,64 \times 10^{6}$	$2,77 \times 10^{6}$	$1,88 \times 10^{6}$	$1,03 \times 10^{6}$

Na Rys. 101 przedstawiono wartości rezystancji dla próbek kondycjonowanych w wilgotności względnej wynoszącej 70%.





Rysunek 101. Wartości rezystancji próbek nr 18, 19, 20, 21 po natrysku oraz upływie dwóch lat w wilgotności 70%

• Basionics VS03, receptury poglądowe, próbki nr 34, 35, 36, 37

W tabelach poniżej porównano uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 61) oraz skrośnej (Tab. 62) zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Basionics VS03 przy wilgotności wynoszącej 30%.

Tabela 61. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 30% wilgotności dla próbek 34, 35, 36, 37 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Czas badania	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$1,04 \times 10^{9}$	$1,72 \times 10^{8}$	$1,19 \times 10^{8}$	$5,92 \times 10^{7}$
Po 2 latach	$7,53 \times 10^{8}$	$2,2 \times 10^{7}$	9,48 × 10 ⁷	$3,75 \times 10^{7}$

Tabela 62. Wartości rezystancji skrośnej przy 30% wilgotności dla próbek 34, 35, 36, 37 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Czas badania	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$3,74 \times 10^{6}$	$8,93 \times 10^{5}$	$2,25 \times 10^{5}$	$1,03 \times 10^{5}$
Po dwóch latach	$3,83 \times 10^{6}$	$8,99 \times 10^{5}$	$2,52 \times 10^{4}$	$1,29 \times 10^{5}$

Na Rys. 102 przedstawiono wartości rezystancji dla próbek kondycjonowanych w wilgotności względnej wynoszącej 30%.





Rysunek 102. Wartości rezystancji próbek nr 34, 35, 36, 37 po natrysku oraz upływie dwóch lat w wilgotności 30%

W tabelach poniżej porównano uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 63) oraz skrośnej (Tab. 64) zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Basionics VS03 przy wilgotności wynoszącej 50%.

Zawartość dodatku Czas badania	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	3,61 × 10 ⁸	$5,34 \times 10^{7}$	$3,62 \times 10^{7}$	$1,45 \times 10^{7}$
Po dwóch latach	$3,43 \times 10^{8}$	$7,01 \times 10^{7}$	$3,63 \times 10^{9}$	$1,25 \times 10^{7}$

Tabela 63. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 50% wilgotności dla próbek 34, 35, 36, 37 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Tabela 64. Wartości rezystancji skrośnej przy 50% wilgotności dla próbek 34, 35, 36, 37 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	$1,2 \times 10^{6}$	$2,92 \times 10^{5}$	$7,\!48 \times 10^4$	$3,63 \times 10^{4}$
Po dwóch latach	$1,42 \times 10^{6}$	3,91 × 10 ⁵	$9,89 \times 10^{4}$	$4,06 \times 10^{4}$

Na Rys. 103 przedstawiono wartości rezystancji dla próbek kondycjonowanych w wilgotności względnej wynoszącej 50%.





Rysunek 103. Wartości rezystancji próbek nr 34, 35, 36, 37 po natrysku oraz upływie dwóch lat w wilgotności 50%

W tabelach poniżej porównano uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 65) oraz skrośnej (Tab. 66) zmierzone dla próbek poglądowych z dodatkiem Basionics VS03 przy wilgotności wynoszącej 70%.

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	9,89 × 10 ⁷	$1,44 \times 10^{7}$	9,3 × 10 ⁶	$2,92 \times 10^{6}$
Po dwóch latach	$1,00 \times 10^{8}$	$1,96 \times 10^{7}$	$7,15 \times 10^{6}$	$2,57 \times 10^{6}$

Tabela 65. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 70% wilgotności dla próbek 34, 35, 36, 37 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Tabela 66. Wartości rezystancji skrośnej przy	/ 70% wilgotności dla próbek 34, 35, 36, 37 wyrażone w Ohmach [$arOmega_{I}$
---	---

Zawartość dodatku Wilg. względna	2%	4%	6%	8%
Po natrysku	4×10^{5}	$8,32 \times 10^{4}$	$1,87 \times 10^{4}$	$6,12 \times 10^{3}$
Po dwóch latach	4,6 × 10 ⁵	$1,33 \times 10^{5}$	$1,99 \times 10^{4}$	8,07 × 10 ³

Na Rys. 104 przedstawiono wartości rezystancji dla próbek kondycjonowanych w wilgotności względnej wynoszącej 70%.



Rysunek 104. Wartości rezystancji próbek nr 34, 35, 36, 37 po natrysku oraz upływie dwóch lat w wilgotności 70%

Wykonane badania rezystancji po upływie dwóch lat pokazały, że używane środki antystatyczne nie tracą swoich właściwości zachowując wartości rezystancji elektrycznej w granicach błędu.

Z uwagi na to, że komercyjnie dostępne środki antystatyczne mogą zawierać związki, które nie muszą być wymienione w kartach charakterystyki zlecono dokładną analizę jednego z lepiej rokujących dodatków – Catafor MST. Analiza ta została wykonana za pomocą następujących technik: ekstrakcja, chromatografia jonowa, spektroskopia mas oraz jądrowy rezonans magnetyczny.

Technika ekstrakcyjna została przeprowadzona, aby ustalić optymalny czynnik wytrącający składniki nieorganiczne. Wykorzystano rozpuszczalniki takie, jak octan etylu, dichlorometan, chloroform, eter dietylowy, alkohole oraz toluen. Ostatni z nich okazał się najlepszy, co świadczy o braku obecności czwartorzędowych soli amoniowych w próbce. Octan etylu oraz alkohole wykazały pełną kompatybilność. W przypadku eteru dietylowego nastąpiło zmętnienie. Dichlorometan i chloroform spowodowały zmętnienie z częściowym wytrąceniem osadu. Po przeprowadzonej ekstrakcji faza organiczna została odparowana i badana chromatograficznie oraz spektroskopowo. Osuszony osad poddano analizie chromatograficznej i masowej.

Analizę chromatograficzną przeprowadzono z użyciem chromatografu Metrohm Ion Chromatograph. Wykorzystano kolumnę kationową Metrosep C 4 50/4.0, anionową Metrosep A Supp 5 150/4.0, pętla iniekcyjna: 10 mL. Próbkę dozowano za pomocą



autosamplera. Do elucji anionowej zastosowano eluent węglanowy modyfikowany acetonitrylem, a kationowej – eluent kwasowy, azotanowo-pikoliniowy, modyfikowany acetonitrylem. Użyto następujące wzorce kationowe: jon potasowy, etyloamoniowy, dietyloamoniowy, trietyloamoniowy, tetraetyloamoniowy, oraz anionowe: jon etylosiarczanowy i heksafluorofosforanowy. Po wykonaniu badań otrzymano następujące chromatogramy dla analiz kationowych (Rys. 105) oraz anionowych (Rys. 106)



Rysunek 105. Wyniki analiz kationowych - a) analiza bezpośrednia próbki dostarczonej, b) analiza frakcji toluenowej po ekstrakcji, c) analiza wytrąconego osadu



UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

Wydział Chemii



Rysunek 106. Wyniki analiz anionowych - a) analiza bezpośrednia próbki dostarczonej, b) analiza frakcji toluenowej po ekstrakcji, c) analiza wytrąconego osadu

Analiza z wykorzystaniem jądrowego rezonansu magnetycznego została wykonana za pomocą spektrometru Bruker Ascend 400 MHz. Użyto rozpuszczalnika deuterowego CDCl₃. Poniżej zamieszczono nałożone na siebie widma [¹H NMR] frakcji chloroformowej po ekstrakcji oraz fosforanu trietylu (Sigma Aldrich) (Rys. 107).



Rysunek 107. nałożone na siebie widma [1H NMR] frakcji chloroformowej po ekstrakcji oraz fosforanu trietylu (Sigma Aldrich)

Analizę za pomocą spektroskopii masowej wykonano chromatografem Waters HPLC/MS, jako rozpuszczalnik zastosowano wodę. Na rysunku 108 przedstawiono chromatogramy ESI-MS.





Rysunek 108. Chromatogramy ESI-MS w strumieniu jonów a) dodatnich b) ujemnych

Po przeprowadzonej analizie można zaobserwować następujące jony fragmentacyjne: a) $39 - jon [K]^+$,

- b) $127 jon typu [PF_5]^+ lub [KPF_3]^+$
- c) $183 jon [KPF_6]^+$
- d) 223 jon typu [K(KPF₆)]⁺
- e) $291 jon typu [(PF_6)_2]^+$
- f) $407 jon typu [K(KPF_6)_2]^+$
- g) $591 jon typu [K(KPF_6)_3]^+$



- h) $775 jon typu [K(KPF_6)_4]^+$
- i) $959 jon typu [K(KPF_6)_5]^+$
- j) 1143 jon typu [K(KPF₆)₆]⁺
- k) $1326 jon typu [K(KPF_6)_7]^+$
- l) $1512 jon typu [K(KPF_6)_8]^+$
- m) $1696 jon typu [K(KPF_6)_9]^+$
- n) $1880 jon typu [K(KPF_6)_{10}]^+$
- o) $145 jon [PF_6]^-$
- p) 329 jon typu [(PF₆)(KPF₆)]⁻
- q) $513 jon typu [(PF_6)(KPF_6)_2]^{-1}$
- r) 697 jon typu [(PF₆)(KPF₆)₃]⁻
- s) $881 jon typu [(PF_6)(KPF_6)_4]^{-1}$

Analiza jakościowa wykazała, że próbka zawiera dwie substancje – fosforan trietylu oraz heksafluorofosforan potasu. Nie stwierdzono obecności innych substancji niż zadeklarowane przez producenta.

4.5. Omówienie wyników badań próbek docelowych

Badania wykonane na próbkach poglądowych pozwoliły wyłonić dodatki, mogące znaleźć zastosowanie w recepturach docelowych (LE100LV, Addid 230, Catafor MST, AvanNATUR 133, Basionics VS03). Po natryśnięciu powłok przeprowadzono na nich niżej opisane badania.

4.5.1. Rezystancja elektryczna

• Próbka nr 55 - referencyjna

Uzyskane dla próbki referencyjnej wartości rezystancji przekraczały znacznie zakres pomiarowy urządzenia. Udało się uzyskać jedynie wyniki dla rezystancji skrośnej w wilgotności 50% oraz 70%, które wynosiły kolejno $3 \times 10^{10} \Omega$ oraz $2 \times 10^{10} \Omega$.

• LE100LV, receptury docelowe, próbki nr 56 i 57

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 67) oraz skrośnej (Tab. 68) zmierzone dla próbek docelowych z dodatkiem LE100LV.



Zawartość dodatku Wilg. względna	6%	8%
30%	3×10^{10}	$9,81 \times 10^{9}$
50%	$1,1 \times 10^{10}$	$6,01 \times 10^{9}$
70%	$6,95 \times 10^{9}$	$2,46 \times 10^{9}$

Tabela 67. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek nr 56 i 57 podane w Ohmach [Ω]

Tabela 68. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek nr 56 i 57 wyrażone w Ohmach [Ω]

Zawartość dodatku Wilg. względna	6%	8%
30%	$9,59 \times 10^{8}$	$3,66 \times 10^{8}$
50%	$3,73 \times 10^{8}$	$1,61 \times 10^{8}$
70%	$9,12 \times 10^{7}$	$5,02 \times 10^{7}$

Na poniższym wykresie (Rys. 109) przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



Rysunek 109. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 56 i 57

• Addid 230, receptury docelowe, próbki nr 58, 59 i 60

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 69) oraz skrośnej (Tab. 70) zmierzone dla próbek docelowych z dodatkiem Addid 230.

Zawartość dodatku Wilg. względna	6%	8%	10%
30%	$1,81 \times 10^{9}$	$1,24 \times 10^{9}$	$3,28 \times 10^{8}$
50%	$5,78 \times 10^{8}$	$5,4 \times 10^{8}$	$1,43 \times 10^{8}$
70%	$3,31 \times 10^{8}$	$2,76 \times 10^{8}$	$9,67 \times 10^{7}$

Tabela 70. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek nr 58, 59 i 60 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	6%	8%	10%
30%	$1,15 \times 10^{7}$	$7,7 \times 10^{6}$	$1,68 \times 10^{6}$
50%	$5,28 \times 10^{6}$	$4,47 \times 10^{6}$	$7,76 \times 10^{5}$
70%	$1,96 \times 10^{6}$	$1,\!48 imes 10^{6}$	$4,75 \times 10^{5}$

Na poniższym wykresie (Rys. 110) przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



Rysunek 110. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 58, 59 i 60



• Catafor MST, receptury docelowe, próbki nr 61 i 62

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 71) oraz skrośnej (Tab. 72) zmierzone dla próbek docelowych z dodatkiem Catafor MST.

Zawartość dodatku Wilg. względna	6%	8%
30%	$4,97 \times 10^{8}$	$1,96 \times 10^{8}$
50%	$2,24 \times 10^{8}$	$8,89 \times 10^{7}$
70%	$1,42 \times 10^{8}$	$6,78 \times 10^{7}$

Tabela 71. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek nr 61 i 62 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Tabela 72. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek nr 61 i 62 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	6%	8%
30%	$6,07 imes 10^{6}$	$3,18 \times 10^{6}$
50%	$2,58 imes 10^6$	$1,23 \times 10^{6}$
70%	$1,24 \times 10^{6}$	$9,88 \times 10^{5}$

Na Rys. 111 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



Catafor MST

Rysunek 111. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 61 i 62



• AvanNATUR 133, receptury docelowe, próbki nr 63 i 64

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 73) oraz skrośnej (Tab. 74) zmierzone dla próbek docelowych z dodatkiem AvanNATUR 133.

4%	6%
$3,49 \times 10^{8}$	$3,14 \times 10^{9}$
$3,21 \times 10^{8}$	$1,75 \times 10^{9}$
$1,56 \times 10^{8}$	$5,32 \times 10^{8}$
	4% 3,49 × 10 ⁸ 3,21 × 10 ⁸ 1,56 × 10 ⁸

Tabela 73. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek nr 63 i 64 wyrażone w Ohmach [Ω]

Tabela 74. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek nr 63 i 64 wyrażone w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	4%	6%
30%	$7,89 \times 10^{6}$	$1,93 \times 10^{7}$
50%	$5,79 \times 10^{6}$	$6,77 \times 10^{6}$
70%	$3,24 \times 10^{6}$	$7,29 \times 10^{6}$

Na Rys. 112 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



AvanNATUR 133

Rysunek 112. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 63 i 64



• Basionics VS03, receptury docelowe, próbki nr 65, 66 i 67

W tabelach poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej (Tab. 75) oraz skrośnej (Tab. 76) zmierzone dla próbek docelowych z dodatkiem Basionics VS03.

Zawartość dodatku Wilg. względna	3%	6%	9%
30%	$7,66 \times 10^{8}$	$1,96 \times 10^{8}$	$4,11 \times 10^{7}$
50%	$2,52 \times 10^{8}$	$6,85 \times 10^{7}$	$1,3 \times 10^{7}$
70%	$1,64 \times 10^{8}$	$2,83 \times 10^{7}$	$8,22 \times 10^{6}$

Tabela 75. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek nr 65, 66 i 67 podane w Ohmach $[\Omega]$

Tabela 76. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek nr 65, 66 i 67 podane w Ohmach $[\Omega]$

Zawartość dodatku Wilg. względna	3%	6%	9%
30%	$4,31 \times 10^{6}$	$1,05 \times 10^{6}$	$2,87 \times 10^{5}$
50%	$1,64 \times 10^{6}$	$2,86 \times 10^{5}$	$9,22 \times 10^4$
70%	$6,56 \times 10^{5}$	$1,65 \times 10^{5}$	$5,52 \times 10^{4}$

Na Rys. 113 przedstawiono zmiany rezystancji elektrycznej w zależności od ilości wprowadzonego dodatku oraz wilgotności względnej powietrza.



Basionics VS03

Rysunek 113. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 65, 66 i 67



• Addid 230 + Basionics VS03, receptura docelowa, próbka nr 68

W tabeli poniżej umieszczono uśrednione wartości rezystancji elektrycznej powierzchniowej oraz skrośnej (Tab. 77) zmierzone dla próbek docelowych z dodatkiem 5% Addid 230 oraz 3% Basionics VS03.

Tabela 77. Wartości rezystancji powierzchniowej oraz skrośnej dla próbki nr 68 podane w Ohmach $[\Omega]$

Wilgotność względna	Rezystancja powierzchniowa	Rezystancja skrośna
30%	$2,14 \times 10^{8}$	$1,13 \times 10^{6}$
50%	$7,84 \times 10^{7}$	$4,66 \times 10^{5}$
70%	$5,04 \times 10^{7}$	$2,85 \times 10^{5}$

Przeprowadzone testy rezystancji elektrycznej na próbkach poglądowych znalazły swoje przełożenie w recepturach docelowych. Prawie dla wszystkich powłok zaobserwowano ten sam trend związany z obniżeniem rezystancji wraz ze wzrostem wilgotności względnej powietrza.

Najskuteczniejszym z dodatków okazał się Basionics VS03 dając przy 3% stężeniu w powłoce, wynik rezystancji skrośnej równy $6,56 \times 10^5$ przy wilgotności względnej powietrza wynoszącej 70% (Rys. 113). AvanNATUR 133 pomimo zwiększenia stężenia w powłoce pogorszył uzyskane wartości rezystancji elektrycznej (Rys. 112). Duża niestabilność wyników otrzymywanych z tym dodatkiem wyklucza go z użycia w recepturach mogących znaleźć zastosowanie w przemyśle. Catafor MST (Rys. 111) oraz LE100LV (Rys. 109) pomimo wzrostu zawartości w powłoce nie przyczyniły się w znaczny sposób do poprawy rezystancji.

4.5.2. Wytrzymałość na rozciąganie

• Próbka nr 55 – referencyjna (Rys.114)

Dla próbki referencyjnej średnia wartość naprężenia przy zerwaniu wyniosła 22,79 MPa, natomiast wydłużenie w tym samym punkcie dało wynik 313,84 %.



Rysunek 114. Wykres statycznej próby rozciągania próbki referencyjnej dla materiałów docelowych

• LE100LV, receptury docelowe, próbki nr 56 i 57

Na (Rys. 115 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek dla powłok niekondycjonowanych.



Próbka nr 56 niekondycjonowana

a) 6% dodatku LE100LV



Rysunek 115. Wykresy rozciągania próbek niekondycjonowanych nr 56 i 57

Na Rys. 116 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek dla powłok kondycjonowanych.



a) 6% dodatku LE100LV



b) 8% dodatku LE100LV

Rysunek 116. Wykresy rozciągania próbek kondycjonowanych nr 56 i 57

W Tab. 78 przedstawiono uśrednione wyniki otrzymanych naprężeń zrywających oraz wydłużeń dla próbek docelowych zawierających dodatek LE100LV. Otrzymane wyniki przedstawiono też na zbiorczych wykresach (Rys. 117), dla każdego wyniku zaznaczając słupki błędów.

Tabela 78. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek nr 56 i 57

Numer	Naprężenie [MPa]		Wydłużenie [%]	
próbki	niekondycjonowane	kondycjonowane	niekondycjonowane	kondycjonowane
56	21,75	24,55	326,16	311,88
57	21,43	21,96	303,27	278,07



Rysunek 117. Porównanie wyników rozciągania próbek nr 56 i 57 a) niekondycjonowanych oraz b) kondycjonowanych



• Addid 230, receptury docelowe, próbki nr 58, 59 i 60

Na Rys. 118 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek dla powłok niekondycjonowanych. Dla próbki nr 58 powtórzono dwa testy ze względu na wtrącenia w rozciąganych wiosełkach.

b) 6% dodatku Addid 230



Rysunek 118. Wykresy rozciągania próbek niekondycjonowanych nr 58, 59 i 60

Na Rys. 119 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek dla powłok kondycjonowanych.



a) 4% dodatku Addid 230



Rysunek 119. Wykresy rozciągania próbek kondycjonowanych nr 58, 59 i 60

W Tab. 79 przedstawiono uśrednione wyniki otrzymanych naprężeń zrywających oraz wydłużeń dla próbek docelowych zawierających dodatek Addid 230. Otrzymane wyniki przedstawiono też na zbiorczych wykresach (Rys. 120), dla każdego wyniku zaznaczając słupki błędów.

Numer	Naprężenie [MPa]		Wydłużenie [%]	
próbki	niekondycjonowane	kondycjonowane	niekondycjonowane	kondycjonowane
58	23,75	27,29	330,76	340,73
59	23,67	25,79	311,08	339,45
60	16,34	25,03	308,96	324,58

Tabela 79. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek nr 58, 59 i 60





Rysunek 120. Porównanie wyników rozciągania próbek nr 58, 59 i 60 a) niekondycjonowanych oraz b) kondycjonowanych

• Catafor MST, receptury docelowe, próbki nr 61 i 62

Na Rys. 121 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek dla powłok niekondycjonowanych.



a) 6% dodatku Catafor MST



Rysunek 121. Wykresy rozciągania próbek niekondycjonowanych nr 61 i 62

Na Rys. 122 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek dla powłok kondycjonowanych.



c) 6% dodatku Catafor MST



d) 8% dodatku Catafor MST

Rysunek 122. Wykresy rozciągania próbek kondycjonowanych nr 61 i 62

W Tab. 80 przedstawiono uśrednione wyniki otrzymanych naprężeń zrywających oraz wydłużeń dla próbek docelowych zawierających dodatek Catafor MST. Otrzymane wyniki przedstawiono też na zbiorczych wykresach (Rys. 123), dla każdego wyniku zaznaczając słupki błędów.

Tabela 80. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek nr 61 i 62

Numer	Naprężenie [MPa]		Wydłużenie [%]	
próbki	niekondycjonowane	kondycjonowane	niekondycjonowane	kondycjonowane
61	18,95	24,55	283,01	307,25
62	15,71	16,77	258,05	258,02



Rysunek 123. Porównanie wyników rozciągania próbek nr 61 i 62 a) niekondycjonowanych oraz b) kondycjonowanych



• AvanNATUR 133, receptury docelowe, próbki nr 63 i 64

Na Rys. 124 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek dla powłok niekondycjonowanych.







Próbka nr 64 niekondycjonowana

Rysunek 124. Wykresy rozciągania próbek niekondycjonowanych nr 63 i 64

b) 6% dodatku AvanNATUR 133

Na Rys. 125 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek dla powłok kondycjonowanych.





Rysunek 125. Wykresy rozciągania próbek kondycjonowanych nr 63 i 64

W Tab. 81 przedstawiono uśrednione wyniki otrzymanych naprężeń zrywających oraz wydłużeń dla próbek docelowych zawierających dodatek AvanNATUR 133. Otrzymane wyniki przedstawiono też na zbiorczych wykresach (Rys. 126), dla każdego wyniku zaznaczono słupki błędów.

Tabela 81. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek nr 63 i 64

Numer	Naprężenie [MPa]		Wydłużenie [%]	
próbki	niekondycjonowane	kondycjonowane	niekondycjonowane	kondycjonowane
63	18,08	12,32	293,42	222,83
64	23,84	22,83	349,15	307,53





Rysunek 126. Porównanie wyników rozciągania próbek nr 63 i 64 a) niekondycjonowanych oraz b) kondycjonowanych

Basionics VS03, receptury docelowe, próbki nr 65, 66 i 67
Na Rys. 127 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek dla powłok

niekondycjonowanych.



a) 3% dodatku Basionics VS03



Rysunek 127. Wykresy rozciągania próbek niekondycjonowanych nr 65, 66 i 67

Na Rys. 128 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek dla powłok kondycjonowanych.






Rysunek 128. Wykresy rozciągania próbek kondycjonowanych nr 65, 66 i 67



W Tab. 82 przedstawiono uśrednione wyniki otrzymanych naprężeń zrywających oraz wydłużeń dla próbek docelowych zawierających dodatek Basionics VS03. Otrzymane wyniki przedstawiono też na zbiorczych wykresach (Rys. 129), dla każdego wyniku zaznaczono słupki błędów.

Numer	Naprężenie [MPa]		Wydłużenie [%]	
próbki	niekondycjonowane	kondycjonowane	niekondycjonowane	kondycjonowane
65	26,49	25,33	368,59	317,51
66	23,44	28,28	340,83	332,87
67	15,55	20,66	329,78	315,26

Tabela 82. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek nr 65, 66 i 67



Rysunek 129. Porównanie wyników rozciągania próbek nr 65, 66 i 67 a) niekondycjonowanych oraz b) kondycjonowanych

Addid 230 5% + Basionics VS03 3%, receptury docelowe, próbka nr 68
 Na Rys. 130 przedstawiono przebieg rozciągania każdego z wiosełek dla powłok niekondycjonowanych i kondycjonowanych.



UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU Wydział Chemii







Rysunek 130. Wykresy rozciągania próbki nr 68 a) niekondycjonowanej oraz b) kondycjonowanej

W Tab. 83 przedstawiono uśrednione wyniki testów na rozciąganie dla próbki nr 68, niekondycjonowanej i kondycjonowanej.

Tabela 83. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbki nr 68

Numer	Naprężenie [MPa]		Wydłużenie [%]	
próbki	niekondycjonowane	kondycjonowane	niekondycjonowane	kondycjonowane
68	16,35	25,17	304,43	309



Na Rys. 131 przedstawiono uśrednione wyniki testów na rozciąganie dla próbki nr 68, niekondycjonowanej i kondycjonowanej, oraz zaznaczono słupki błędów.



Rysunek 131. Porównanie wyników rozciągania próbki nr 68 niekondycjonowanej oraz kondycjonowanej

Próbki zawierające 6% dodatku LE100LV (Rys. 117) dały dobre wyniki wytrzymałości mechanicznej nawet bez kondycjonowania, ponieważ uzyskane naprężenie wyniosło 21,75 MPa, a wydłużenie 326,16%. Po kondycjonowaniu wartość naprężenia wzrosła do 24,55 MPa, a wydłużenie nieznacznie zmalało do 311,88%. Próbki zawierające 4% i 6% Addid 230 (Rys. 120) pozwalają na osiągnięcie dobrych wyników wytrzymałościowych nawet bez kondycjonowania, ponieważ zrywają się w wtedy okolicach 23 MPa przy wydłużeniach przekraczających 300%. Kondycjonowanie poprawia właściwości mechaniczne pozwalając próbce zawierającej 4% Addid 230 na osiągnięcie naprężenia 27,29 MPa i wydłużenia 340,73%. Próbka z 6% Addid 230 zerwała się przy naprężeniu 25,79 MPa i wydłużeniu 339,45%. Catafor MST w stężeniu 6% w recepturze docelowej wymaga kondycjonowania do uzyskania dobrych właściwości mechanicznych. Próbka niekondycjonowana zerwała się przy naprężeniu 18,95 MPa i wydłużeniu 283,01%, natomiast po kondycjonowaniu wartości te wzrosły dając naprężenie 24,55 MPa i wydłużenie 307,25%. Dla stężenia 8% Catafor MST nawet kondycjonowanie nie pomaga osiągnąć wyników porównywalnych z próbką referencyjną, ponieważ powłoka ta zrywa się przy naprężeniu 16,77 MPa i wydłużeniu 258,05% (Rys. 123). Próbki zawierające 4% AvanNATUR 133 wykazują gorsze właściwości mechaniczne po kondycjonowaniu niż przed. Dodatek ten zwiększa też czas wiązania powłoki, ponieważ prawdopodobnie ma budowe powodującą zawade sferyczna. Z drugiej strony, gdy próbka zawiera 8% tego dodatku, nie ma dużej różnicy w uzyskanym wyniku w porównaniu



między powłoką niekondycjonowaną a kondycjonowaną (Rys. 126). Basionics VS03 dodany w ilości 3% i 6% daje lepsze wartości maksymalnych naprężeń od próbki referencyjnej. Przy zaledwie 3% tego dodatku i bez kondycjonowania osiągnięto wartość maksymalnego naprężenia równą 26,49 MPa i wydłużenie 368,59%. Jednak zbyt duże jego stężenie (9%) powoduje dla próbki niekondycjonowanej wyraźnie słabsze wyniki – 15,55 Mpa naprężenia oraz 329,78% wydłużenia (Rys. 128). Powłoka wykonana z mieszaniną Addid 230 oraz Basionics VS03 wymaga kondycjonowania i może wtedy osiągnąć wartość naprężenia sięgającą do 25,17 MPa oraz wydłużenie 309% (Rys. 131).

4.5.3. Twardość Shore'a

Celem wykonywania pomiarów twardości Shore'a było pokazanie za pomocą mierzalnej skali wpływu dodatków antyelektrostatycznych na twardość wykonanych powłok. W Tab. 84 przedstawiono uzyskane wartości twardości Shore'a A i D dla natryśniętych próbek docelowych.

Nu nuábbi	Nazwa i stężenie dodatku	Twardość Shore'a	Twardość Shore'a
τη ριουκί		A	D
55	Ref.	92	44
56	LE100LV 6%	95	51
57	LE100LV 8%	92	50
58	Addid 230 4%	94	47
59	Addid 230 6%	95	50
60	Addid 230 10%	94	49
61	Catafor MST 6%	94	49
62	Catafor MST 8%	94	49
63	AvanNATUR 4%	95	47
64	AvanNATUR 6%	93	49
65	Basionics VS03 3%	93	45
66	Basionics VS03 6%	92	43
67	Basionics VS03 9%	92	41
68	5% Addid 230 i 3% Basionics VS03	93	44

Tabela 84. Twardości Shore'a A i D zmierzone dla próbek docelowych

Wszystkie zmodyfikowane powłoki dały bardzo podobne wyniki twardości Shore'a A i D w porównaniu do próbki referencyjnej.



5. Podsumowanie i wnioski

Celem przedłożonej pracy doktorskiej było wykonanie antyelektrostatycznych powłok polimocznikowych oraz opracowanie receptury możliwej do wdrożenia w przemyśle. Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków.

- 1. Opisywane w literaturze środki antystatyczne znajdują zastosowanie zarówno w powłokach hybrydowych, jak i czystym polimoczniku. Ich skuteczność w obniżaniu rezystancji elektrycznej jest różna w zależności od użytego stężenia, wilgotności względnej powietrza, a także zastosowanego szkieletu polimerowego matrycy, w której się znajdują. Dlatego też wymienione czynniki powinny być brane pod uwagę podczas wyboru gotowego produktu do danego zastosowania. Materiał, który może być sklasyfikowany jako rozpraszający ładunek elektrostatyczny w warunkach podwyższonej wilgotności, może tych wymogów nie spełniać w środowisku suchym.
- 2. Wykorzystane w pracy ciekłe dodatki antystatyczne można wprowadzić do mieszaniny żywicy w łatwy sposób, gdyż są one kompatybilne z używanymi składnikami. Procedura przygotowania modyfikowanych próbek nie odbiega od schematu wykonania receptur referencyjnych, co jest dużą zaletą z uwagi na brak potrzeby większych zmian podczas produkcji. Dodatki zawierające sadze komercyjne wymagają bardziej złożonego i dłuższego przygotowania, co zwiększa ryzyko wykonania różniących się od siebie partii materiału. Wyniki rezystancji elektrycznej uzyskane dla próbek z dodatkami węglowymi są niewystarczające w porównaniu do tego, na co pozwalają dodatki ciekłe przy o wiele prostszym wprowadzeniu. Próba zwiększenia ilości sadzy w celu poprawy rezystancji znacząco wpływa na zwiększenie lepkości mieszaniny i powstawanie aglomeratów. Oprócz limitu stężenia dodatków weglowych i problemów przetwórczych, w niektórych przypadkach ograniczeniem może być też brak możliwości uzyskania powłoki o innym kolorze niż czarny. Zdecydowanie lepiej, w porównaniu z komercyjnie dostępnymi sadzami, udało się wprowadzić popiół lotny, który ze względu na zawarte w nim związki krzemowe wykazuje hydrofilowy charakter, w przeciwieństwie do hydrofobowych sadz komercyjnych.
- 3. Klasyfikując uzyskane powłoki według dokumentu IEC/TS 60079-32-1:2013 w testach poglądowych, uzyskano materiały mogące służyć jako podłogi



rozpraszające ładunek elektrostatyczny ($R_s < 10^8 \Omega$), już przy zaledwie 2% stężeniu dodatku oraz wilgotności względnej powietrza równej 30%. Dodatki antystatyczne, które to umożliwiły, to Addid 230, Catafor MST, AvanNATUR 133, Basionics LQ01 oraz Basionics VS03. Ostatni z nich nadaje powłoce właściwości przewodzące ($R_s < 10^5 \Omega$) od stężenia 6% przy wilgotności 50%. W przypadku próbek wykonywanych w skali półtechnicznej jako podłogi rozpraszające już przy 30% wilgotności mogłyby służyć materiały zawierające:

- a. 6% Addid 230,
- b. 6% Catafor MST,
- c. 3% Basionics VS03,
- d. 5% Addid 230 + 3% Basionics VS03.

Jedynym z dodatków, który zapewnił powłoce właściwości przewodzące, był Basionics VS03 użyty w stężeniu 9% przy wilgotności równej 50%. Mimo tego, że próbka zawierająca 4% AvanNATUR 133 posiada rezystancję elektryczną w zakresie charakterystyki podłóg rozpraszających, to powłoki zawierające ten dodatek wykazywały pogorszenie rezystancji ze wzrostem jego stężenia, co powoduje niepewność w kwestii powtarzalności wyników.

- 4. Powtórzone po dwóch latach od natrysku testy rezystancji na próbkach poglądowych, zawierających LE100LV (czwartorzędowa sól amoniowa z anionem etylosiarczanowym), Catafor MST (15% roztwór heksafluorofosforanu potasu w fosforanie trietylu) oraz Basionics VS03 (dicyjanoamid 1-etylo-3-metyloimidazoliowy) udowodniły, że nie tracą one swoich właściwości w czasie oraz na długo zapewniają skuteczną ochronę antystatyczną. Osiągnięte rezultaty badań świadczą o braku konieczności częstych wymian powłoki ochronnej.
- 5. Wykonane obrazy SEM próbek zawierających dodatek Basionics VS03 wyraźnie pokazują, że na powierzchni tych powłok dochodzi do pojawiania się nowej fazy, a zwiększanie wilgotności powietrza intensyfikuje to zjawisko. Przyczyną tego jest najprawdopodobniej hydrofilowy charakter dodatku Basionics VS03 oraz jego zdolność do migracji wewnątrz matrycy polimerowej. Dla większych stężeń potwierdza to pojawianie się na powierzchni powłoki widocznego gołym okiem zawilgocenia, które dodatkowo zwiększa przewodnictwo. Podobne zjawisko zaobserwowano dla dodatku Addid 230, ale w mniejszej skali.
- 6. Porównując próbki modyfikowane z próbką referencyjną, na wykonanych widmach FT-IR nie stwierdzono zaniku pasm charakterystycznych co potwierdza, że



modyfikacja powłok za pomocą środków antystatycznych nie zakłóca przebiegu reakcji. Dodatkowe pasma zaobserwowano dla powłok zawierających najskuteczniejsze dodatki (Addid 230, Catafor MST, Basionics VS03).

- 7. Próbki uzyskane do testów docelowych wykazały, że dodatki antystatyczne mogą wydłużyć czas potrzebny polimocznikowi na uzyskanie pełnych właściwości mechanicznych. W przypadkach, gdy taki materiał byłby narażony na działanie dużych naprężeń po krótkim czasie od natrysku, może on się wtedy okazać bardziej podatny na uszkodzenia. Zaobserwowano też, że niektóre dodatki, jak Addid 230, Catafor MST oraz Basionics VS03, mogą poprawić właściwości mechaniczne w porównaniu z próbką referencyjną, ale w niektórych przypadkach potrzebne jest do tego więcej czasu i czas ten może się wydłużać ze wzrostem stężenia środka antystatycznego w powłoce. Niemodyfikowany polimocznik zerwał się przy naprezeniu rozciagajacym 22,79 MPa i przy wydłużeniu 318,84%, natomiast powłoki o właściwościach rozpraszających ładunek elektrostatyczny uzyskały po kondycjonowaniu wartości 25,79 MPa i 339,45% wydłużenia (próbka nr 59, 6% Addid 230), 24,55 MPa i 307,25% wydłużenia (próbka nr 61, 6% Catafor MST) oraz 25,33 MPa i 317,51% wydłużenia (próbka nr 65, 3% Basionics VS03). Uzyskane rezultaty jasno pokazują, że środki antystatyczne, oprócz poprawy rezystancji elektrycznej, mogą też wpłynąć pozytywnie na ulepszenie właściwości mechanicznych polimocznika.
- 8. Wykonane na potrzeby pracy badania udowodniły, że jest możliwe opracowanie receptur opierających się na czystym polimoczniku, które czynią ten materiał antyelektrostatycznym. Uzyskane próbki, w zależności od planowanego zastosowania, nadają się do wdrożenia jako funkcjonujący na rynku produkt, ponieważ możne je aplikować za pomocą założonego na początku natrysku hydrodynamicznego, posiadają odpowiednie właściwości mechaniczne, a wartości uzyskanych rezystancji elektrycznych mieszczą się w optymalnym zakresie. Dodatkową zaletą proponowanych rozwiązań jest dostępność na rynku kilku środków antystatycznych umożliwiających wykonanie powłok spełniających wymagania postawione wobec finalnego produktu. Uzyskanie wyników dających alternatywy podczas opracowywania receptur daje możliwość skorzystania z kilku źródeł dostaw dodatków antystatycznych co jest konieczne przy planowaniu produkcji wobec chwilowego braku dostępności surowca.



- 9. Cele rozprawy zostały w pełni osiągnięte i uzyskano produkty o założonych właściwościach antyelektrostatycznych. Rekomendowanymi recepturami do wdrożenia w przemyśle jako powłoki antystatyczne i mającymi duży potencjał rynkowy są próbka nr 59 (6% Addid 230) oraz nr 65 (3% Basionics VS03). Materiały te wykazały w przeprowadzanych badaniach, że można uzyskać bardzo dobrą skuteczność w odprowadzaniu ładunków elektrostatycznych przy zachowaniu doskonałej wytrzymałości mechanicznej.
- 10. Produkt o podanych właściwościach może być użyty w innowacyjnym systemie antyelektrostatycznym wraz z podkładem epoksydowym z domieszką popiołu lotnego, którego wytwarzanie opisano w zgłoszeniu patentowym P.442238 (badanie układów epoksydowych z mineralnymi domieszkami przewodzącymi nie były tematem niniejszej pracy, stąd wyników uzyskanych w tych badaniach nie przedstawiono).
- 11. Obecnie na rynku nie ma skomercjalizowanego antyelektrostatycznego systemu polimocznikowego o właściwościach spełniających wymogi dokumentu IEC/TS 60079-32-1:2013. Po uzyskaniu pozytywnej aprobaty technicznej system ten może z powodzeniem konkurować z dostępnymi produktami poliuretanowymi i epoksydowymi posiadając znaczącą przewagę konkurencyjną w postaci szybkości aplikacji oraz możliwości nieograniczonego stosowania na powierzchnie pionowe.



Literatura

- 1. *An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*; Plastics Europe Deutschland e. V., Messe Düsseldorf, 2019;
- 2. Knop, K. Nowoczesne Powłoki Polimocznikowe Do Ochrony Konstrukcji Żelbetowych. *Izolacje 9/2019*.
- 3. Bertleff, W.; Broekaert, M.; Bruchertseifer, Ch.; Dietz, M.; Hiller, M.; Hohberg, I.; Karl, W.; Pusel, T.; Schroter, N.; Wuhrer, H. *Polyurea in the Construction Industry and the Environment*; Polyurea Development Association PDA, 2009;
- 4. Szafran, J.; Matusiak, A. Polyurea Coating Systems: Definition, Research, Applications.; Olsztyn, December 2 2016.
- 5. Dashore Anti-Static Epoxy Flooring Methods and Applications: https://theconstructor.org/building/anti-static-epoxy-flooring-methodapplications/14087/ (dostep online 20/06/2021).
- Weng, C.-J.; Chen, Y.-L.; Jhuo, Y.-S.; Yi-Li, L.; Yeh, J.-M. Advanced Antistatic/Anticorrosion Coatings Prepared from Polystyrene Composites Incorporating Dodecylbenzenesulfonic Acid-Doped SiO 2 @polyaniline Core-Shell Microspheres: Advanced Antistatic/Anticorrosion Coatings. *Polym. Int.* 2013, 62, 774–782, doi:10.1002/pi.4362.
- 7. He, H.; Yan, Y.; Qiu, Z.; Tan, X. A Novel Antistatic Polyurethane Hybrid Based on Nanoscale Ionic Material. *Progress in Organic Coatings* **2017**, *113*, 110–116, doi:10.1016/j.porgcoat.2017.09.004.
- 8. Ceramic Polymer GmbH. Antistatic Internal Coating of Diesel Storage Tank as Well as Long-Term Corrosion Protection for Roof Construction; Ceramic Polymer GmbH: Rödinghausen, Germany, 2014.
- 9. European Solvents Industry Group. Flammability: A Safety Guide for Users. 2013: https://www.esig.org/wpcontent/uploads/2018/03/170914_BPG_Flammability_Final-002.pdf (dostęp online 6/08/2021).
- 10. Wang, J.; Zhang, C.; Du, Z.; Li, H.; Zou, W. Functionalization of MWCNTs with Silver Nanoparticles Decorated Polypyrrole and Their Application in Antistatic and Thermal Conductive Epoxy Matrix Nanocomposite. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 31782–31789, doi:10.1039/C6RA01248E.
- 11. He, P. Application and Prospects of High-Strength Lightweight Materials Used in Coal Mine. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2017**, *230*, 012003, doi:10.1088/1757-899X/230/1/012003.
- Song, H.; Liu, C.; Xue, F.; Wen, X.; Cheng, F. Experimental Study on Coal Fly Ash-Based Gas-Sealing Coating Used for Coal Mine Roadway Walls. *Coatings* 2020, 10, 863, doi:10.3390/coatings10090863.
- 13. Hajduk, P. Posadzki Specjalnego Przeznaczenia. *Inżynier budownictwa 1/2018*.
- 14. Kędzierski, P. Protection of Electronic Components against Static Electricity. *PAR* **2017**, *21*, 57–64, doi:10.14313/PAR_224/57.
- 15. Wu, S.; Burlingame, Q.; Cheng, Z.-X.; Lin, M.; Zhang, Q.M. Strongly Dipolar Polythiourea and Polyurea Dielectrics with High Electrical Breakdown, Low Loss, and High Electrical Energy Density. *Journal of Elec Materi* **2014**, *43*, 4548–4551, doi:10.1007/s11664-014-3374-0.
- 16. Bayer, O.; Siefken, W.; Rinke, H.; Orthner, L.; Schild, H. A Process for the Production of Polyurethanes and Polyureas, DRP 728981 1937.
- 17. Bayer, O. Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angew. Chem.* **1947**, *59*, 257–272, doi:10.1002/ange.19470590901.



- Akindoyo, J.O.; Beg, M.D.H.; Ghazali, S.; Islam, M.R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A.R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications – a Review. *RSC Adv.* 2016, 6, 114453–114482, doi:10.1039/C6RA14525F.
- Wirpsza, Z. Wstęp. In *Poliuretany: chemia, technologia, zastosowanie*;
 Wydawnictwa Naukowo-Techniczne: Warszawa, 1991 ISBN 978-83-204-1109-6.
- 20. Seymour, R.B.; Kauffman, G.B. Polyurethanes: A Class of Modern Versatile Materials. J. Chem. Educ. **1992**, 69, 909, doi:10.1021/ed069p909.
- 21. Eling, B.; Tomović, Ž.; Schädler, V. Current and Future Trends in Polyurethanes: An Industrial Perspective. *Macromol. Chem. Phys.* **2020**, *221*, 2000114, doi:10.1002/macp.202000114.
- 22. Jaudouin, O.; Robin, J.-J.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Perrin, D.; Imbert, C. Ionomer-Based Polyurethanes: A Comparative Study of Properties and Applications. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 495–510, doi:10.1002/pi.4156.
- 23. Hill, R.; Walker, E.E. Polymer Constitution and Fiber Properties. *J. Polym. Sci.* **1948**, *3*, 609–630, doi:10.1002/pol.1948.120030501.
- 24. Rowton, R.L. Cyanoethylated Polyoxypropylenepolyamines: Polymer Formers Of Unique Reactivity. *Journal of Elastomers & Plastics* **1977**, *9*, 365–375, doi:10.1177/009524437700900402.
- 25. Primeaux II, D.J. Polyurea vs Polyurethane & Polyurethane/Polyurea: What's the Difference?; Tampa, Florida, March 2 2004.
- 26. Primeaux II, D.J.; Grigsby, R.A.; Rice, M. Polyurea RIM in Exterior Body Panel Applications.; Detroit, Michigan, March 29 1988.
- 27. Primeaux, D.J. Spray Polyurea Versatile High Performance Elastomer for the Polyurethane Industry.; San Francisco, California, October 1989.
- 28. Sonnenschein, M.F. In *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends*; Wiley series on polymer engineering and technology; Wiley: Hoboken, New Jersey, 2015; pp. 3–4 ISBN 978-1-118-90127-4.
- 29. Pires, R.F.; Bonifácio, V.D.B. Polyureas. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons Inc, Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2017; pp. 1–12 ISBN 978-0-471-23896-6.
- 30. Howarth, G. Polyurethanes, Polyurethane Dispersions and Polyureas: Past, Present and Future. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* **2003**, *86*, 111–118, doi:10.1007/BF02699621.
- 31. Banera, J.; Maj, M.; Ubysz, A. Polimocznik. In *Powłoki polimocznikowe w budownictwie: kompendium wiedzy projektanta, wykonawcy, inwestora i użytkownika*; DTP: D-Cocept, Grupa MD: Poznań, 2017; pp. 18–20 ISBN 978-83-941001-1-7.
- 32. Rapone, I.; Taresco, V.; Lisio, V.D.; Piozzi, A.; Francolini, I. Silver- and Zinc-Decorated Polyurethane Ionomers with Tunable Hard/Soft Phase Segregation. *IJMS* **2021**, *22*, 6134, doi:10.3390/ijms22116134.
- Santana, J.S.; Cardoso, E.S.; Triboni, E.R.; Politi, M.J. Polyureas Versatile Polymers for New Academic and Technological Applications. *Polymers* 2021, 13, 4393, doi:10.3390/polym13244393.
- 34. Youssef, G.; Whitten, I. Dynamic Properties of Ultraviolet-Exposed Polyurea. *Mech Time-Depend Mater* **2017**, *21*, 351–363, doi:10.1007/s11043-016-9333-9.
- 35. Otálora, A.; Lerma, T.A.; Palencia, M.; Mindtech s.a.s.; Universidad del Valle Synthesis and Characterization of Polurea-Based Hydrogels by Multicomponent Polycondensation of 1,6-Hexamethylenediisocyanate, Sorbitol and Cysteine. *J. Sci. Technol. Appl.* **2019**, *7*, 5–16, doi:10.34294/j.jsta.19.7.47.
- 36. Lai, W.; Li, X.; Liu, H.; Han, L.; Zhao, Y.; Li, X. Interfacial Polycondensation



Synthesis of Optically Sensitive Polyurea Microcapsule. *Journal of Chemistry* **2014**, *2014*, 1–6, doi:10.1155/2014/597578.

- Samson, N.; Mechin, F.; Pascault, J.-P. Relationships between Synthesis and Mechanical Properties of New Polyurea Materials. J. Appl. Polym. Sci. 1997, 65, 2265–2280, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970919)65:12<2265::AID-APP2>3.0.CO;2-7.
- Bouchemal, K.; Briançon, S.; Perrier, E.; Fessi, H.; Bonnet, I.; Zydowicz, N. Synthesis and Characterization of Polyurethane and Poly(Ether Urethane) Nanocapsules Using a New Technique of Interfacial Polycondensation Combined to Spontaneous Emulsification. *International Journal of Pharmaceutics* 2004, 269, 89–100, doi:10.1016/j.ijpharm.2003.09.025.
- Proniewicz, E.; Krawiec, H.; Starowicz, M.; Lelek-Borkowska, U.; Święch, D. Mechanizmy Polimeryzacji. In *Podstawy chemii polimerów*; Kraków, 2022 ISBN 978-83-952566-7-7.
- 40. Pielichowski, J.; Puszynski, A. *Technologia tworzyw sztucznych*; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne: Warszawa, 2003; ISBN 978-83-204-2831-5.
- 41. Rabek, J.F.; Wydawnictwo Naukowe PWN Polimeryzacja rodnikowa. In *Współczesna wiedza o polimerach: wybrane zagadnienia*; Wydawnictwo Naukowe PWN: Warszawa, 2013; pp. 194–195 ISBN 978-83-01-15569-8.
- 42. Leventis, N. Polyurea Aerogels: Synthesis, Material Properties, and Applications. *Polymers* **2022**, *14*, 969, doi:10.3390/polym14050969.
- 43. Frisch, K.C.; Rumao, L.P. Catalysis in Isocyanate Reactions. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **1970**, *5*, 103–149, doi:10.1080/15583727008085365.
- 44. Mohamad Sadeghi, G.M.; Sayaf, M. From PET Waste to Novel Polyurethanes. In *Material Recycling Trends and Perspectives*; Achilias, D., Ed.; InTech, 2012 ISBN 978-953-51-0327-1.
- 45. Iqbal, N.; Tripathi, M.; Parthasarathy, S.; Kumar, D.; Roy, P.K. Polyurea Coatings for Enhanced Blast-Mitigation: A Review. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 109706–109717, doi:10.1039/C6RA23866A.
- 46. Jin, H.; Machnicki, C.; Hegarty, J.; Clifton, R.J.; Kim, K.-S. Understanding the Nanoscale Deformation Mechanisms of Polyurea from In Situ AFM Tensile Experiments. In *Challenges in Mechanics of Time Dependent Materials, Mechanics of Biological Systems and Materials & Micro-and Nanomechanics, Volume 2*; Amirkhizi, A., Notbohm, J., Karanjgaokar, N., DelRio, F.W., Eds.; Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series; Springer International Publishing: Cham, 2022; pp. 45–51 ISBN 978-3-030-86736-2.
- 47. Li, T.; Zhang, C.; Xie, Z.; Xu, J.; Guo, B.-H. A Multi-Scale Investigation on Effects of Hydrogen Bonding on Micro-Structure and Macro-Properties in a Polyurea. *Polymer* **2018**, *145*, 261–271, doi:10.1016/j.polymer.2018.05.003.
- Sami, S.; Yildirim, E.; Yurtsever, M.; Yurtsever, E.; Yilgor, E.; Yilgor, I.; Wilkes, G.L. Understanding the Influence of Hydrogen Bonding and Diisocyanate Symmetry on the Morphology and Properties of Segmented Polyurethanes and Polyureas: Computational and Experimental Study. *Polymer* 2014, 55, 4563– 4576, doi:10.1016/j.polymer.2014.07.028.
- 49. Das, S.; Cox, D.F.; Wilkes, G.L.; Klinedinst, D.B.; Yilgor, I.; Yilgor, E.; Beyer, F.L. Effect of Symmetry and H-bond Strength of Hard Segments on the Structure-Property Relationships of Segmented, Nonchain Extended Polyurethanes and Polyureas. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2007**, *46*, 853–875,



doi:10.1080/00222340701388805.

- Recker, K. Cast Polyurethane Elastomers. In *Handbook of elastomers*; Bhowmick, A.K., Stephens, H.L., Eds.; Plastics engineering; M. Dekker: New York, 2001; pp. 765–768 ISBN 978-0-8247-0383-7.
- 51. Fernando, S.; McEnery, M.; Guelcher, S.A. Polyurethanes for Bone Tissue Engineering. In *Advances in Polyurethane Biomaterials*; Elsevier, 2016; pp. 481– 501 ISBN 978-0-08-100614-6.
- 52. Sharmin, E.; Zafar, F. Polyurethane: An Introduction. In *Polyurethane*; Zafar, F., Ed.; InTech, 2012 ISBN 978-953-51-0726-2.
- 53. Rudin, A. Practical Aspects of Molecular Weight Measurments. In *The elements* of polymer science and engineering: an introductory text and reference for engineers and chemists; Academic Press: San Diego, CA, 1999; pp. 117–118 ISBN 978-0-12-601685-7.
- 54. Guide to Urethane Calculations: https://urethanesolutions.co.za/PU_Calc.htm (dostęp online 13/07/2022).
- Alemán, J.V.; Chadwick, A.V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R.G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; et al. Definitions of Terms Relating to the Structure and Processing of Sols, Gels, Networks, and Inorganic-Organic Hybrid Materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure and Applied Chemistry* 2007, 79, 1801–1829, doi:10.1351/pac200779101801.
- 56. Dias Wilar, W. Fundamentals & Raw Materials I-Reagents. In *Chemistry and Technology of Polyurethanes*; Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2002.
- 57. Szycher, M. Szycher's Handbook of Polyurethanes; CRC Press: Boca Raton, FL, 2013; ISBN 978-1-4398-6313-8.
- 58. Dutta, A.S. Polyurethane Foam Chemistry. In *Recycling of Polyurethane Foams*; Elsevier, 2018; pp. 17–27 ISBN 978-0-323-51133-9.
- 59. Kiatsimkul, P.; Suppes, G.J.; Hsieh, F.; Lozada, Z.; Tu, Y.-C. Preparation of High Hydroxyl Equivalent Weight Polyols from Vegetable Oils. *Industrial Crops and Products* **2008**, *27*, 257–264, doi:10.1016/j.indcrop.2007.09.006.
- 60. Narine, S.S.; Kong, X.; Bouzidi, L.; Sporns, P. Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: I. Elastomers. *J Amer Oil Chem Soc* **2007**, *84*, 55–63, doi:10.1007/s11746-006-1006-4.
- 61. Kopolimery Blokowe o Numerze CAS 9082-00-2, [Online], PCC Group, Brzeg Dolny, Polska: https://www.products.pcc.eu/pl/numer-cas/9082-00-2/ (dostęp online 16/07/2022).
- 62. Tri-Iso Aromatic Diamines: https://www.tri-iso.com/polyurea-aromatic-diamines.html (dostęp online 16/07/2022).
- 63. Jeffamine D-2000 TDS: https://monsonco.com/wpcontent/uploads/2019/08/Jeffamine-D-2000.-TDS..pdf (dostęp online 16/07/2022), Huntsman, Everberg, Belgium.
- 64. Angeloff, C.; Squiller, E.; Best, K. Two-Component Aliphatic Polyurea Coatings for High Productivity Applications. *Journal of Protective Coatings and Linings* **2002**, 42–47.
- 65. Touchet, T.J.; Cosgriff-Hernandez, E.M. Hierarchal Structure–Property Relationships of Segmented Polyurethanes. In *Advances in Polyurethane Biomaterials*; Elsevier, 2016; pp. 3–22 ISBN 978-0-08-100614-6.
- 66. Clemitson, I. Chemistry. In *Castable polyurethane elastomers*; 2015; pp. 23–24 ISBN 9781498726399.
- 67. El-Bindary, A.A.; Shoair, A.F.; Kiwaan, H.A.; Eessa, A.M. Application of Vinyltrimethoxy Silane as Moisture Scavenger for the High Reactive 2k



Polyurethane Coatings: Physicochemical and Kinetic Studies. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *244*, 226–232, doi:10.1016/j.molliq.2017.09.013.

- 68. Rosu, D.; Rosu, L.; Cascaval, C.N. IR-Change and Yellowing of Polyurethane as a Result of UV Irradiation. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 591–596, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.013.
- 69. Tri-Iso Polyurethane Catalysts: https://www.tri-iso.com/polyurethane-catalysts.html (dostęp online 25/07/2022).
- 70. Crucible Chemical Company What Is A Defoamer ?: https://cruciblechemical.com/what-is-a-defoamer/ (dostęp online 25/07/2022).
- 71. Kosiński, S.; Gonsior, M.; Krzyżanowski, P.; Rykowska, I. New Hybrid Polyurea-Polyurethane Elastomers with Antistatic Properties and an Influence of Various Additives on Their Physicochemical Properties. *Molecules* **2021**, *26*, 5778, doi:10.3390/molecules26195778.
- 72. Dukarski, W.; Krzyżanowski, P.; Gonsior, M.; Rykowska, I. Flame Retardancy Properties and Physicochemical Characteristics of Polyurea-Based Coatings Containing Flame Retardants Based on Aluminum Hydroxide, Resorcinol Bis(Diphenyl Phosphate), and Tris Chloropropyl Phosphate. *Materials* **2021**, *14*, 5168, doi:10.3390/ma14185168.
- 73. Bishnoi, A.; Kumar, S.; Rai, S.; Mishra, A. Applications of Ionic Liquids in Polymeric Composites. In *Advanced Polymeric Materials for Sustainability and Innovations*; Thottathil, S., Thomas, S., Kalarikkal, N., Rouxel, D., Eds.; Apple Academic Press, 2018; pp. 29–48 ISBN 978-1-315-10243-6.
- 74. Mechanisms of Action of Antistatic Agents. In *Handbook of antistatics*; Pionteck, J., Wypych, G., Eds.; ChemTec Publishing: Toronto, 2016; pp. 83–101 ISBN 978-1-927885-14-7.
- 75. Tolinski, M. Additives for Modifying Electrical Properties. In *Additives for Polyolefins*; Elsevier, 2015; pp. 57–67 ISBN 978-0-323-35884-2.
- Kosiński, S.; Rykowska, I.; Gonsior, M.; Krzyżanowski, P. Ionic Liquids as Antistatic Additives for Polymer Composites – A Review. *Polymer Testing* 2022, *112*, 107649, doi:10.1016/j.polymertesting.2022.107649.
- 77. Pionteck, J. INTRODUCTION. In *Handbook of Antistatics*; Elsevier, 2016; pp. 1– 15 ISBN 978-1-895198-95-9.
- 78. Mishra, R.K.; Abraham, J.; Joseph, K.; Jayanarayanan, K.; Kalarikkal, N.; Thomas, S. Conducting Polyurethane Composites. In *Polyurethane Polymers*; Elsevier, 2017; pp. 365–399 ISBN 978-0-12-804065-2.
- 79. Przygocki, W.; Wlochowicz, A. *Fizyka polimerów: wybrane zagadnienia*; Wydaw. Naukowe PWN: Warszawa, 2001; ISBN 978-83-01-13303-0.
- The Percolation Model. In *The Physics of Amorphous Solids*; Zallen, R., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 1998; pp. 135–204 ISBN 978-3-527-61796-8.
- Zhang, Q.; Xu, Y.; Yang, Y.; Li, L.; Song, C.; Su, X. Conductive Mechanism of Carbon Black/Polyimide Composite Films. *Journal of Polymer Engineering* 2018, 38, 147–156, doi:10.1515/polyeng-2016-0273.
- Pantea, D.; Darmstadt, H.; Kaliaguine, S.; Roy, C. Electrical Conductivity of Conductive Carbon Blacks: Influence of Surface Chemistry and Topology. *Applied Surface Science* 2003, 217, 181–193, doi:10.1016/S0169-4332(03)00550-6.
- 83. Pantea, D.; Darmstadt, H.; Kaliaguine, S.; Roy, C. Heat-Treatment of Carbon Blacks Obtained by Pyrolysis of Used Tires. Effect on the Surface Chemistry, Porosity and Electrical Conductivity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*



2003, *67*, 55–76, doi:10.1016/S0165-2370(02)00017-7.

- 84. ISO 4656:2012 Rubber Compounding Ingredients Carbon Black Determination of Oil Absorption Number (OAN) and Oil Absorption Number of Compressed Sample (COAN) 2012.
- Spahr, M.E.; Gilardi, R.; Bonacchi, D. Carbon Black for Electrically Conductive Polymer Applications. In *Fillers for Polymer Applications*; Rothon, R., Ed.; Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series; Springer International Publishing: Cham, 2017; pp. 375–400 ISBN 978-3-319-28116-2.
- 86. Charlier, J.-C.; Gonze, X.; Michenaud, J.-P. Graphite Interplanar Bonding: Electronic Delocalization and van Der Waals Interaction. *Europhys. Lett.* **1994**, *28*, 403–408, doi:10.1209/0295-5075/28/6/005.
- 87. University of Colorado Carbon an Amazingly Allotropic Element: https://virtuallaboratory.colorado.edu/CLUE-Chemistry/chapter3/chapter3txt-3.html. (dostęp online 13/08/2022)
- 88. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666–669, doi:10.1126/science.1102896.
- 89. Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X.; Ogbazghi, A.Y.; Feng, R.; Dai, Z.; Marchenkov, A.N.; Conrad, E.H.; First, P.N.; et al. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-Based Nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B* 2004, *108*, 19912–19916, doi:10.1021/jp040650f.
- 90. Sang, M.; Shin, J.; Kim, K.; Yu, K. Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 374, doi:10.3390/nano9030374.
- 91. Elhissi, A.M.A.; Ahmed, W.; Hassan, I.U.; Dhanak, Vinod.R.; D'Emanuele, A. Carbon Nanotubes in Cancer Therapy and Drug Delivery. *Journal of Drug Delivery* **2012**, *2012*, 1–10, doi:10.1155/2012/837327.
- 92. Boumia, L.; Zidour, M.; Benzair, A.; Tounsi, A. A Timoshenko Beam Model for Vibration Analysis of Chiral Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physica E: Lowdimensional Systems and Nanostructures* **2014**, *59*, 186–191, doi:10.1016/j.physe.2014.01.020.
- 93. Tîlmaciu, C.-M.; Morris, M.C. Carbon Nanotube Biosensors. *Front. Chem.* **2015**, *3*, doi:10.3389/fchem.2015.00059.
- 94. Rogers, R.D.; Seddon, K.R. Ionic Liquids--Solvents of the Future? *Science* 2003, *302*, 792–793, doi:10.1126/science.1090313.
- 95. Niemczak, M. Synteza i Właściwości Dwufunkcyjnych Herbicydowych Cieczy Jonowych, Politechnika Poznańska: Poznań, 2015.
- 96. López-Martin, I.; Burello, E.; Davey, P.N.; Seddon, K.R.; Rothenberg, G. Anion and Cation Effects on Imidazolium Salt Melting Points: A Descriptor Modelling Study. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 690–695, doi:10.1002/cphc.200600637.
- 97. Rogers, R.D. Reflections on Ionic Liquids. *Nature* **2007**, *447*, 917–918, doi:10.1038/447917a.
- 98. Pernak, J.; Sobaszkiewicz, K.; Mirska, I. Anti-Microbial Activities of Ionic Liquids. *Green Chem.* **2003**, *5*, 52–56, doi:10.1039/b207543c.
- 99. Shah, F.U.; Glavatskih, S.; Antzutkin, O.N. Boron in Tribology: From Borates to Ionic Liquids. *Tribol Lett* **2013**, *51*, 281–301, doi:10.1007/s11249-013-0181-3.
- Iwata, T.; Tsurumaki, A.; Tajima, S.; Ohno, H.
 Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide-Type Ionic Liquids as Excellent Antistatic Agents for Polyurethanes: Ionic Liquids as Excellent Antistatic Agents.
 Macromol. Mater. Eng. 2014, 299, 794–798, doi:10.1002/mame.201300333.



- Berns, B.; Deligöz, H.; Tieke, B.; Kremer, F. Conductive Composites of Polyurethane Resins and Ionic Liquids. *Macromol. Mater. Eng.* 2008, 293, 409– 418, doi:10.1002/mame.200700405.
- Ye, X.; Guo, J.; Zeng, X. Antistatic Effects and Mechanism of Ionic Liquids for Methyl Vinyl Silicone Rubber. J. Appl. Polym. Sci. 2017, 134, 45180, doi:10.1002/app.45180.
- Seki, Y. Enhancement of Electrical Conductivity of Polyethylene Terephthalate (PET) Fabrics via Ionic Liquids. *Polymer-Plastics Technology and Materials* 2019, 58, 70–76, doi:10.1080/03602559.2018.1466163.
- 104. Döbbelin, M.; Marcilla, R.; Salsamendi, M.; Pozo-Gonzalo, C.; Carrasco, P.M.; Pomposo, J.A.; Mecerreyes, D. Influence of Ionic Liquids on the Electrical Conductivity and Morphology of PEDOT:PSS Films. *Chem. Mater.* 2007, 19, 2147–2149, doi:10.1021/cm070398z.
- 105. Shamshina, J.L.; Zavgorodnya, O.; Rogers, R.D. Ionic Liquids. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*; Elsevier, 2018; p. B9780124095472140000 ISBN 978-0-12-409547-2.
- Hough, W.L.; Smiglak, M.; Rodríguez, H.; Swatloski, R.P.; Spear, S.K.; Daly, D.T.; Pernak, J.; Grisel, J.E.; Carliss, R.D.; Soutullo, M.D.; et al. The Third Evolution of Ionic Liquids: Active Pharmaceutical Ingredients. *New J. Chem.* 2007, 31, 1429, doi:10.1039/b706677p.
- 107. Kasprzak, D. Amoniowe Ciecze Jonowe z Anionami Octanowym i Mleczanowym, Politechnika Poznańska: Poznań, 2019.
- 108. Schröder, C.; Rudas, T.; Neumayr, G.; Gansterer, W.; Steinhauser, O. Impact of Anisotropy on the Structure and Dynamics of Ionic Liquids: A Computational Study of 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Trifluoroacetate. *The Journal of Chemical Physics* 2007, *127*, 044505, doi:10.1063/1.2754690.
- 109. Tariq, M.; Freire, M.G.; Saramago, B.; Coutinho, J.A.P.; Lopes, J.N.C.; Rebelo, L.P.N. Surface Tension of Ionic Liquids and Ionic Liquid Solutions. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 829–868, doi:10.1039/C1CS15146K.
- 110. Feng, G.; Chen, M.; Bi, S.; Goodwin, Z.A.H.; Postnikov, E.B.; Brilliantov, N.; Urbakh, M.; Kornyshev, A.A. Free and Bound States of Ions in Ionic Liquids, Conductivity, and Underscreening Paradox. *Phys. Rev. X* 2019, *9*, 021024, doi:10.1103/PhysRevX.9.021024.
- Zhang, Y.; Maginn, E.J. Direct Correlation between Ionic Liquid Transport Properties and Ion Pair Lifetimes: A Molecular Dynamics Study. J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 700–705, doi:10.1021/acs.jpclett.5b00003.
- 112. Pernak, J.; Czepukowicz, A.; Poźniak, R. New Ionic Liquids and Their Antielectrostatic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 2379–2383, doi:10.1021/ie000689g.
- Tsurumaki, A.; Tajima, S.; Iwata, T.; Scrosati, B.; Ohno, H. Evaluation of Ionic Liquids as Novel Antistatic Agents for Polymethacrylates. *Electrochimica Acta* 2017, 248, 556–561, doi:10.1016/j.electacta.2017.07.181.
- Holbrey, J.D.; Rogers, R.D.; Mantz, R.A.; Trulove, P.C.; Cocalia, V.A.; Visser, A.E.; Anderson, J.L.; Anthony, J.L.; Brennecke, J.F.; Maginn, E.J.; et al. Physicochemical Properties. In *Ionic Liquids in Synthesis*; Wasserscheid, P., Welton, T., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2007; pp. 57–174 ISBN 978-3-527-62119-4.
- 115. Greaves, T.L.; Drummond, C.J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237, doi:10.1021/cr068040u.
- 116. Rahman, M.B.A.; Jumbri, K.; Basri, M.; Abdulmalek, E.; Sirat, K.; Salleh, A.B.



Synthesis and Physico-Chemical Properties of New Tetraethylammonium-Based Amino Acid Chiral Ionic Liquids. *Molecules* **2010**, *15*, 2388–2397, doi:10.3390/molecules15042388.

- 117. Carolina Sparavigna, A. Engineered Polymers in Packaging: Some Solutions to Prevent Electrostatic Discharge. *ijSciences* **2019**, *8*, 116–123, doi:10.18483/ijSci.1928.
- 118. Zou, H.; Guo, L.; Xue, H.; Zhang, Y.; Shen, X.; Liu, X.; Wang, P.; He, X.; Dai, G.; Jiang, P.; et al. Quantifying and Understanding the Triboelectric Series of Inorganic Non-Metallic Materials. *Nat Commun* **2020**, *11*, 2093, doi:10.1038/s41467-020-15926-1.
- 119. Cieśla, A. Elektryzacja Ziaren Węgla Metodą Tryboelektryczną. *ELECTROTECHNICAL REVIEW* **2017**, *1*, 131–134, doi:10.15199/48.2017.01.31.
- 120. Pan, S.; Zhang, Z. Fundamental Theories and Basic Principles of Triboelectric Effect: A Review. *Friction* **2019**, *7*, 2–17, doi:10.1007/s40544-018-0217-7.
- 121. Cendrowski, S.; Blinkow, W.; Mrówczyński, J.; Najdeker, E. *Metody Pomiaru Elektryzacji Statycznej Folii z Tworzyw Sztucznych*; Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA, 1980;
- 122. Willatzen, M.; Wang, Z.L. Contact Electrification by Quantum-Mechanical Tunneling. *Research* **2019**, *2019*, 1–11, doi:10.34133/2019/6528689.
- 123. Kędzierski, Przemysław; Szopa, Adam The Electrostatic Properties of Plastic Pipes in Relation to Ignition Risk – Testing, Assessment and Elimination. *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza* 2017, 14–15, doi:10.12845/bitp.45.1.2017.1.
- 124. Ohsawa, A. Statistical Analysis of Fires and Explosions Attributed to Static Electricity over the Last 50 Years in Japanese Industry. J. Phys.: Conf. Ser. 2011, 301, 012033, doi:10.1088/1742-6596/301/1/012033.
- 125. Filtrowent International Czym Są Strefy Zagrożenia Wybuchem?: https://www.filtrowent.com.pl/blog/czym-sa-strefy-zagrozenia-wybuchem-i-jakiemoga-wystepowac-w-systemach-odpylania-przemyslowego/ (dostęp online 29/08/2022).
- 126. Agius, C. IECEx System Objective: https://www.iecex.com/information/aboutiecex/ (dostęp online 29/08/2022).
- 127. Jespen, T. *ATEX—Explosive Atmospheres*; Springer Series in Reliability Engineering; Springer International Publishing: Cham, 2016; ISBN 978-3-319-31366-5.
- 128. IEC/TS 60079-32-1:2013 Explosive Atmospheres 2013.
- 129. HI-TECH SPRAY EQUIPMENT, S.A. Components and Service Manual: Transfer Pump 2:1.
- 130. 4,4'-Methylene diphenyl isocyanate (MDI) and polymeric MDI" (PMDI) [MAK Value Documentation, 1997]. In *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*; Deutsche Forschungsgemeinschaft, Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area, Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012; pp. 66–96 ISBN 978-3-527-60041-0.
- 131. DEUTERON GmbH Conductivity Agents Based on Quaternarny Ammonium Compounds.
- 132. Yuan, W.-L.; Yang, X.; He, L.; Xue, Y.; Qin, S.; Tao, G.-H. Viscosity, Conductivity, and Electrochemical Property of Dicyanamide Ionic Liquids. *Front. Chem.* 2018, 6, 59, doi:10.3389/fchem.2018.00059.
- 133. HI-TECH SPRAY EQUIPMENT, S.A. POLYUREA & ELASTOMERS



PROPORTIONING MACHINERY Evolution G-35H | Hydraulic Proportioning Unit: https://www.gamapur.com/index.php/proportioning-units/polyureasproportioning-units/evolution-g-35h (dostep online 30/08/2022).

- 134. Graco Inc. Zespół Pistoletu Probler P2: https://www.graco.com/pl/pl/contractor/product/gcp2r1-p2-standard.html (dostęp online 30/08/2022).
- 135. PN-EN 1081 Elastyczne Pokrycia Podłogowe -- Wyznaczanie Rezystancji Elektrycznej 2001.
- 136. PN-EN ISO 527-2 Tworzywa Sztuczne -- Oznaczanie Właściwości Mechanicznych Przy Statycznym Rozciąganiu -- Część 2: Warunki Badań Tworzyw Sztucznych Przeznaczonych Do Różnych Technik Formowania 2012.
- PN-EN ISO 868 "Tworzywa Sztuczne i Ebonit -- Oznaczanie Twardości Metodą Wciskania z Zastosowaniem Twardościomierza (Twardość Metodą Shore'a)" 2005.
- 138. Titus, D.; James Jebaseelan Samuel, E.; Roopan, S.M. Nanoparticle Characterization Techniques. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*; Elsevier, 2019; pp. 303–319 ISBN 978-0-08-102579-6.
- 139. Williams, D.H.; Fleming, I. Infrared Spectra. In *Spectroscopic methods in organic chemistry*; McGraw-Hill: London; New York, 1995; pp. 28–62 ISBN 978-0-07-709147-7.
- 140. Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. Infrared Spectrometry. In Spectrometric identification of organic compounds; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2005; pp. 72–126 ISBN 978-0-471-39362-7.
- 141. Arunkumar, T.; Ramachandran, S. Surface Coating and Characterisation of Polyurea for Liquid Storage. *International Journal of Ambient Energy* **2017**, *38*, 781–787, doi:10.1080/01430750.2016.1222966.
- 142. Wang, S.-K.; Sung, C.S.P. Fluorescence and IR Characterization of Cure in Polyurea, Polyurethane, and Polyurethane–Urea. *Macromolecules* **2002**, *35*, 883–888, doi:10.1021/ma0113172.
- 143. Davies, M.; Jones, W.J. The Infra-Red Spectrum and Structure of Cyanamide and Dimethylcyanamide. *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54*, 1454–1463, doi:10.1039/tf9585401454.
- 144. Peñalber, C.Y.; Grenoble, Z.; Baker, G.A.; Baldelli, S. Surface Characterization of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Cyano-Functionalized Anions at the Gas– Liquid Interface Using Sum Frequency Generation Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 5122, doi:10.1039/c2cp23920e.
- 145. Nyquist, R.A. Phosphorus Compounds. In *Interpreting infrared, Raman, and nuclear magnetic resonance spectra*; Academic Press: San Diego, 2001; pp. 233–236 ISBN 978-0-12-523475-7.
- 146. Logacheva, N.M.; Baulin, V.E.; Tsivadze, A.Yu.; Pyatova, E.N.; Ivanova, I.S.; Velikodny, Y.A.; Chernyshev, V.V. Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) and Na(I) Complexes of a Hybrid Ligand 4'-(4"'-Benzo-15-Crown-5)-Methyloxy-2,2':6',2"-Terpyridine; IR-Spectra, Additional Views of the Structures, Figures Ofpowder Patterns for 1–5. *Dalton Trans.* 2009, 2482, doi:10.1039/b819805e.
- 147. Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-Isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118, doi:10.1021/cr300195n.
- 148. Che, K.; Lyu, P.; Wan, F.; Ma, M. Investigations on Aging Behavior and Mechanism of Polyurea Coating in Marine Atmosphere. *Materials* **2019**, *12*, 3636,



doi:10.3390/ma12213636.

149. Zhang, H.; Dun, Y.; Tang, Y.; Zuo, Y.; Zhao, X. Correlation between Natural Exposure and Artificial Ageing Test for Typical Marine Coating Systems. J. Appl. Polym. Sci. 2016, 133, doi:10.1002/app.43893.



Spis rysunków

Rysunek 1. Struktury grup chemicznych związanych z chemią poliuretanów i polimoczników	
[opracowanie własne]	12
Rysunek 2. Struktury rezonansowe grupy izocyjanianowej [opracowanie własne]	13
Rysunek 3. Mechanizm powstawania wiązania uretanowego [opracowanie własne]	13
Rysunek 4. Mechanizm powstawania wiązania mocznikowego [opracowanie własne]	14
Rysunek 5. Podział na twarde i miękkie segmenty w polimoczniku [45]	14
Rysunek 6. Wiązania wodorowe w cząsteczce polimocznika [opracowanie własne]	15
Rysunek 7. Struktury popularnych diizocyjanianów do produkcji prepolimerów [opracowanie własi	ne].
	16
Rysunek 8. Struktura poliolu polieterowego [opracowanie własne]	19
Rysunek 9. Struktura poliolu poliestrowego [opracowanie własne]	20
Rysunek 10. Struktura kopolimeru blokowego na bazie gliceryny, tlenku etylenu i tlenku propylenu	i -
[61]	21
Rysunek 11. Struktury komercyjnie dostępnych polieterodiamin opartych na a) szkielecie PPG oraz	: b)
szkielecie PEG [opracowanie własne]	22
Rysunek 12. Struktura aminy poliasparaginowej [opracowanie własne]	23
Rysunek 13. Struktura izomerów DETDA a) 3,5-dietylotolueno-2,4-diamina b) 3,5-dietylotolueno-2	2,6-
diamina [opracowanie własne]	24
Rysunek 14. N,N'-Bis(sec-butylamino)difenylometan [opracowanie własne]	24
Rysunek 15. a) Przegrupowanie foto-Friesa oraz b) utlenienie centralnej grupy metylenowej	
[opracowanie własne]	26
Rysunek 16. Struktura grafitu	30
Rysunek 17. Struktura grafenu	31
Rysunek 18. Rodzaje struktur nanorurek [92]	32
Rysunek 19. Przykłady kationów używanych w cieczach jonowych [opracowanie własne]	33
Rysunek 20. Przykłady anionów stosowanych w cieczach ionowych [opracowanie własne]	33
Rysunek 21. Zależność lepkości od temperatury surowca o nazwie Suprasec 2054 [opracowanie	
własne]	43
Rysunek 22. Zależność lepkości od temperatury surowca Rokopol M5020 [opracowanie własne]	43
Rysunek 23. Struktura MPDiolu [opracowanie własne]	
Rysunek 24. Zależność lepkości od temperatury MPDiolu [opracowanie własne]	
Rysunek 25. Zależność lepkości od temperatury produktu Jeffamine D2000 [opracowanie własne].	
Rysunek 26. Zależność lepkości od temperatury surowca DETDA 80 [opracowanie własne]	
Rysunek 27. Zależność lepkości od temperatury surowca Ethacure 420 [opracowanie własne]	
Rysunek 28. Ogólna struktura dodatków antystatycznych firmy Deuteron [131]	47
Rysunek 29. Zależność lepkości od temperatury dodatku Deuteron LE100LV [opracowanie własne]	147
Rysunek 30. Zależność lepkości od temperatury dodatku Addid 240 [opracowanie własne]	48
Rysunek 31. Zależność lepkości od temperatury dodatku EXOstat 187 [opracowanie własne]	49
Rysunek 32 Mikser statyczny MFO 07-18C-06 [opracowanie własne]	51
Rysunek 33. Kartusz o pojemności 400 mJ, model AF 400-01-10-01 [opracowanie własne]	53
Rysunek 34. Pistolet nneumatyczny przygotowany do natrysku [opracowanie własne]	55
Rysunek 35. a) Agregat natryskowy Gama G-35 H [133] oraz h) nistolet Probler P2 [134]	57
Rysunek 36. Anlikacia nolimocznika metoda hydrodynamiczna [onracowanie własne]	58
Rysunek 30. Aprikacja pomnoznika metodą nyarodynamiczną [opracowanie własne]	59
Rysunek 38. Pomiar rezystancji powierzchniowej [opracowanie własne]	60
Rysunek 30. Viosełko typu 1BA [oprocowanie własne]	.00
Rysunek 39. włościko typu TDA [opracowalie własie] Rysunek 40. Maszyna wytrzymałościowa Instron 34TM-30 [opracowanie własne]	.01
Rysunek 40. Waszyna wyuzymaiosciowa msuon 541W-50 [opracowanie wiasne]	62
Rysunek 42 a) pozycją wąłebniką przed pomiarem b) pomiar twardości Shorela D z obciężoniem 4	
rysunek 72. aj pozycja wgryonika przed pomiarcin oj pomiar twardości Snore a D Z 0001ązemeni 4 Iopracowanie własnej	к <u>g</u> 62
Lopiacowanie wiasnej Rysunek 13. Aparatura używyana do pomiarów lankości [oprocowanie własne]	.05
Rysunek 11. Zmianu rezystancji elektrucznej dle próbak pr 2-2-1-5	0 4 66
Rysunek 15. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbak nr 6, 7, 8, 0.	.00
Rysunck 45. Zilliany rezystancji elektrycznej dle próbak nr 10, 11, 12, 12.	0/
Rysunck 40. Ziniany rezystancji cicku ycznej ula probek ili 10, 11, 12, 15	
rysuner 77. Zimany rezystaneji elerti yeznej ula prober in 14, 13, 10, 17	



UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU Wydział Chemii

Rysunek 48. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 18, 19, 20, 21	70
Rysunek 49. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 22, 23, 24, 25	71
Rysunek 50. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 26, 27, 28, 29	72
Rysunek 51. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 30, 31, 32, 33	73
Rysunek 52. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 34, 35, 36, 37	74
Rysunek 53. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 38, 39, 40, 41	75
Rysunek 54. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 42, 43	76
Rysunek 55. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 44, 45	77
Rysunek 56. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 53 i 54	81
Rysunek 57. Wykres statycznej próby rozciągania próbki referencyjnej dla materiałów poglądowy	ych
	82
Rysunek 58. Wykresy rozciągania próbek nr 2, 3, 4, 5	83
Rysunek 59. Porównanie wyników rozciągania próbek 2, 3, 4, 5	84
Rysunek 60. Wykresy rozciągania próbek nr 10, 11, 12, 13	86
Rysunek 61. Porównanie wyników rozciągania próbek 10, 11, 12, 13	86
Rysunek 62. Wykresy rozciągania próbek nr 18, 19, 20, 21	88
Rysunek 63. Porównanie wyników rozciągania próbek 18, 19, 20, 21	88
Rysunek 64. Wykresy rozciągania próbek nr 30, 31, 32, 33	90
Rysunek 65. Porównanie wyników rozciągania próbek 30, 31, 32, 33	90
Rysunek 66. Wykresy rozciągania próbek nr 34, 35, 36, 37	92
Rysunek 67. Porównanie wyników rozciągania próbek 34, 35, 36, 37	93
Rysunek 68. Wykresy rozciągania próbek nr 51 i 54	94
Rysunek 69. Porównanie wyników rozciągania próbek 51 i 54	94
Rysunek 70. Widmo FT-IR próbki referencyjnej (nr 1)	96
Rysunek 71. Widma FT-IR próbek nr 2, 3, 4, 5	97
Rysunek 72. Widma FT-IR próbek nr 6, 7, 8, 9	97
Rysunek 73. Widma FT-IR próbek nr 10, 11, 12, 13	98
Rysunek 74. Widma FT-IR próbek nr 14, 15, 16, 17	98
Rysunek 75. Widma FT-IR próbek nr 18, 19, 20, 21	98
Rysunek 76. Widma FT-IR próbek nr 22, 23, 24, 25	99
Rysunek 77. Widma FT-IR próbek nr 26, 27, 28, 29	99
Rysunek 78. Widma FT-IR próbek nr 30, 31, 32, 33	99
Rysunek 79. Widma FT-IR próbek nr 34, 35, 36, 37	100
Rysunek 80. Widma FT-IR próbek nr 38, 39, 40, 41	100
Rysunek 81. Zależność lepkości od temperatury dla próbki nr 1	101
Rysunek 82. Zależność lepkości od temperatury dla próbek nr 2, 3, 4, 5	102
Rysunek 83. Zależność lepkości od temperatury dla próbek nr 10, 11, 12, 13	103
Rysunek 84. Zależność lepkości od temperatury dla próbek nr 14, 15, 16, 17	103
Rysunek 85. Zależność lepkości od temperatury dla próbek nr 18, 19, 20, 21	104
Rysunek 86. Zależność lepkości od temperatury dla próbek nr 34, 35, 36, 37	105
Rysunek 87. Zależność lepkości od temperatury dla próbki nr 51	105
Rysunek 88. Zależność lepkości od temperatury dla próbki nr 54	105
Rysunek 89. Obrazy SEM próbki nr 1	107
Rysunek 90. Obrazy SEM próbki nr 2	107
Rysunek 91. Obrazy SEM próbki nr 4	108
Rysunek 92. Obrazy SEM próbki nr 18	109
Rysunek 93. Obrazy SEM próbki nr 20	109
Rysunek 94. Obrazy SEM próbki nr 34	110
Rysunek 95. Obrazy SEM próbki nr 36	110
Rysunek 96. Wartości rezystancji próbek nr 2, 3, 4, 5 po natrysku oraz upływie dwóch lat w	
wilgotności 30%	112
Rysunek 97. Wartości rezystancji próbek nr 2, 3, 4, 5 po natrysku oraz upływie dwóch lat w	
wilgotności 50%	113
Rysunek 98. Wartości rezystancji próbek nr 2, 3, 4, 5 po natrysku oraz upływie dwóch lat w	
wilgotności 70%	114
Rysunek 99. Wartości rezystancji próbek nr 18, 19, 20, 21 po natrysku oraz upływie dwóch lat w	
wilgotności 30%	115



Rysunek 100. Wartości rezystancji próbek nr 18, 19, 20, 21 po natrysku oraz upływie dwóch lat w Rysunek 101. Wartości rezystancji próbek nr 18, 19, 20, 21 po natrysku oraz upływie dwóch lat w Rysunek 102. Wartości rezystancji próbek nr 34, 35, 36, 37 po natrysku oraz upływie dwóch lat w Rysunek 103. Wartości rezystancji próbek nr 34, 35, 36, 37 po natrysku oraz upływie dwóch lat w Rysunek 104. Wartości rezystancji próbek nr 34, 35, 36, 37 po natrysku oraz upływie dwóch lat w Rysunek 105. Wyniki analiz kationowych - a) analiza bezpośrednia próbki dostarczonej, b) analiza frakcji toluenowej po ekstrakcji, c) analiza wytraconego osadu121 Rysunek 106. Wyniki analiz anionowych - a) analiza bezpośrednia próbki dostarczonej, b) analiza frakcji toluenowej po ekstrakcji, c) analiza wytrąconego osadu122 Rysunek 107. nałożone na siebie widma [1H NMR] frakcji chloroformowej po ekstrakcji oraz Rysunek 108. Chromatogramy ESI-MS w strumieniu jonów a) dodatnich b) ujemnych......124 Rysunek 109. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 56 i 57 126 Rysunek 110. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 58, 59 i 60 127 Rysunek 111. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 61 i 62 128 Rysunek 112. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 63 i 64129 Rysunek 113. Zmiany rezystancji elektrycznej dla próbek nr 65, 66 i 67130 Rysunek 114. Wykres statycznej próby rozciągania próbki referencyjnej dla materiałów docelowych Rysunek 115. Wykresy rozciągania próbek niekondycjonowanych nr 56 i 57......133 Rysunek 116. Wykresy rozciagania próbek kondycionowanych nr 56 i 57134 Rysunek 117. Porównanie wyników rozciagania próbek nr 56 i 57 a) niekondycjonowanych oraz b) kondycjonowanych......134 Rysunek 118. Wykresy rozciągania próbek niekondycjonowanych nr 58, 59 i 60......136 Rysunek 119. Wykresy rozciągania próbek kondycjonowanych nr 58, 59 i 60137 Rysunek 120. Porównanie wyników rozciągania próbek nr 58, 59 i 60 a) niekondycjonowanych oraz Rysunek 122. Wykresy rozciągania próbek kondycjonowanych nr 61 i 62140 Rysunek 123. Porównanie wyników rozciagania próbek nr 61 i 62 a) niekondycjonowanych oraz b) Rysunek 124. Wykresy rozciągania próbek niekondycjonowanych nr 63 i 64......141 Rysunek 125. Wykresy rozciągania próbek kondycjonowanych nr 63 i 64142 Rysunek 126. Porównanie wyników rozciągania próbek nr 63 i 64 a) niekondycjonowanych oraz b) Rysunek 127. Wykresy rozciągania próbek niekondycjonowanych nr 65, 66 i 67......144 Rysunek 128. Wykresy rozciągania próbek kondycjonowanych nr 65, 66 i 67145 Rysunek 129. Porównanie wyników rozciągania próbek nr 65, 66 i 67 a) niekondycjonowanych oraz b) kondycjonowanych.....146 Rysunek 130. Wykresy rozciągania próbki nr 68 a) niekondycjonowanej oraz b) kondycjonowanej 147 Rysunek 131. Porównanie wyników rozciagania próbki nr 68 niekondycjonowanej oraz



Spis tabel

Tabela 1. Przykładowe zastosowania poliuretanów	9
Tabela 2. Przykładowe zastosowania polimocznika z wyszczególnieniem konkretnych jego	
właściwości	11
Tabela 3. Przykłady zastosowań MDI o różnej funkcyjności	18
Fabela 4. Zastosowanie polioli ze względu na ich cechy	20
Tabela 5. Typ systemu w zależności od użytych surowców	23
Tabela 6. Generacje cieczy jonowych z uwzględnieniem parametrów, na które mają wpływ	34
Tabela 7. Szereg tryboelektryczny [120]	36
Tabela 8. Strefy dla gazów, par i cieczy	39
Tabela 9. Strefy dla pyłów, proszków i włókien	39
Tabela 10. Przybliżone proporcje surowców w składniku poli	51
Tabela 11. Lista receptur niezawierających dodatków opartych na sadzy	52
Tabela 12. Lista receptur zawierających dodatki oparte na sadzy	54
Tabela 13. Wzór ogólny receptur opartych na czystym polimoczniku	56
Tabela 14. Lista wykonanych receptur docelowych	56
Tabela 15. Wartości rezystancji elektrycznej próbki referencyjnej	65
Tabela 16. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone w Ohmach [$Ω$]	66
Tabela 17. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone w Ohmach [Ω]	66
Tabela 18. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 6, 7, 8, 9 wyrażone w Ohmach [$Ω$]	67
Fabela 19. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 6, 7, 8, 9 wyrażone w Ohmach [Ω]	67
Γabela 20. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 10, 11, 12, 13 wyrażone w Ohmach [$Ω$]
	68
Γ abela 21. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 10, 11, 12, 13 wyrażone w Ohmach [Ω]	68
Γabela 22. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 14, 15, 16, 17 wyrażone w Ohmach [$Ω$]
	69
Fabela 23. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 14, 15, 16, 17 wyrażone w Ohmach [Ω]	69
Tabela 24. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 18, 19, 20, 21 wyrażone w Ohmach [$Ω$]
	70
Fabela 25. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 18, 19, 20, 21 wyrażone w Ohmach [Ω]	70
Γabela 26. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 22, 23, 24, 25 wyrażone w Ohmach [$Ω$]
	71
Γabela 27. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 22, 23, 24, 25 wyrażone w Ohmach [Ω]	71
Γabela 28. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 26, 27, 28, 29 wyrażone w Ohmach [Ω]
	72
Γ abela 29. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 26, 27, 28, 29 wyrażone w Ohmach [Ω]	72
Γabela 30. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 30, 31, 32, 33 wyrażone w Ohmach [Ω]
	73
Γ abela 31. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 30, 31, 32, 33 wyrażone w Ohmach [Ω]	73
Γabela 32. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 34, 35, 36, 37 wyrażone w Ohmach [Ω]
	74
Γ abela 33. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 34, 35, 36, 37 wyrażone w Ohmach [Ω]	74
Γabela 34. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 38, 39, 40, 41 wyrażone w Ohmach [Ω]
	75
Γabela 35. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 38, 39, 40, 41 wyrażone w Ohmach [Ω]	75
Γabela 36. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 42, 43 wyrażone w Ohmach [Ω]	76
Γabela 37. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 42, 43 wyrażone w Ohmach [Ω]	76
Γabela 38. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek 44, 45 wyrażone w Ohmach [Ω]	77
Γabela 39. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek 44, 45 wyrażone w Ohmach [$Ω$]	77
Tabela 40. Rezystancje elektryczne powłok z komercyjnie dostępnymi dodatkami węglowymi	
mierzone w 50% wilgotności	79
Fabela 41. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbki nr 53 wyrażone w Ohmach [Ω]	80
Γabela 42. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbki nr 54 wyrażone w Ohmach [Ω]	80
Tabela 43. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 2, 3, 4, 5	84
Tabela 44. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 10, 11, 12, 13	86
Tabela 45. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 18, 19, 20, 21	88
Tabela 46. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 30, 31, 32, 33	90



Tabela 47. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 34, 35, 36, 3792
Tabela 48. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek 51 i 5494
Tabela 49. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 30% wilgotności dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone
w Ohmach [Ω]111
Tabela 50. Wartości rezystancji skrośnej przy 30% wilgotności dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone w
Ohmach [Ω]111
Tabela 51. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 50% wilgotności dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone
w Ohmach [Ω]112
Tabela 52. Wartości rezystancji skrośnej przy 50% wilgotności dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone w
Ohmach [Ω]112
Tabela 53. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 70% wilgotności dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone
w Ohmach [Ω]
Tabela 54. Wartości rezystancji skrośnej przy 70% wilgotności dla próbek 2, 3, 4, 5 wyrażone w
Ohmach [Ω]
Tabela 55. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 30% wilgotności dla próbek 18, 19, 20, 21
wyrażone w Ohmach $[\Omega]$
Tabela 56. Wartości rezystancji skrośnej przy 30% wilgotności dla próbek 18, 19, 20, 21 wyrażone w
Ohmach [Ω]
Tabela 57. Wartości rezystancji powierzchniowej przy 50% wilgotności dla próbek 18, 19, 20, 21
wyrażone w Ohmach $[\Omega]$
Tabela 58. Wartości rezystancji skrośnej przy 50% wilgotności dla próbek 18, 19, 20, 21 wyrażone w
Ohmach [O]
Tabela 59 Wartości rezystancji powierzchniowej przy 70% wilgotności dla próbek 18, 19, 20, 21
wyrażone w Ohmach [O]
Tabela 60. Wartości rezystancji skrośnej przy 70% wilgotności dla próbek 18–19–20–21 wyrażone w
Ohmach [O]
Tabela 61. Wartości rezustancji powierzchniowej przy 30% wilgotności dla próbek 34, 35, 36, 37
Tabela 01. watoset rezystancji powierzeninowej przy 50% wirgotności dla probek 54, 55, 50, 57
Wyrazone w Onnach [52]
Tabela 02. wartości rezystaneji skrosnej przy 50% wirgourości ula probek 54, 55, 50, 57 wyrazone w
$\frac{11}{1}$
Tabela 65. wartości rezystancji powierzenniowej przy 50% wilgotności dla probek 34, 35, 36, 37
wyrazone w Onmach [Ω_2]
Tabela 64. wartości rezystancji skrosnej przy 50% wilgotności dla probek 54, 55, 56, 57 wyrazone w
$\frac{110}{1}$
1 abela 65. wartości rezystancji powierzenniowej przy /0% wilgotności dla probek 34, 35, 36, 3/
wyrazone w Onmach [Ω]
labela 66. Wartosci rezystancji skrosnej przy /0% wilgotności dla probek 34, 35, 36, 3/ wyrazone w
Ohmach $[\Omega]$
Tabela 6/. Wartosci rezystancji powierzchniowej dla probek nr 56 i 5/ podane w Ohmach $[\Omega]$ 126
Tabela 68. Wartosci rezystancji skrosnej dla probek nr 56 i 57 wyrażone w Ohmach [Ω]
Tabela 69. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek nr 58, 59 i 60 podane w Ohmach $[\Omega]$.127
Tabela 70. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek nr 58, 59 i 60 wyrażone w Ohmach [Ω]127
Tabela 71. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek nr 61 i 62 wyrażone w Ohmach [Ω]128
Tabela 72. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek nr 61 i 62 wyrażone w Ohmach [Ω]128
Tabela 73. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek nr 63 i 64 wyrażone w Ohmach [Ω]129
Tabela 74. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek nr 63 i 64 wyrażone w Ohmach [Ω]129
Tabela 75. Wartości rezystancji powierzchniowej dla próbek nr 65, 66 i 67 podane w Ohmach [Ω].130
Tabela 76. Wartości rezystancji skrośnej dla próbek nr 65, 66 i 67 podane w Ohmach [Ω]130
Tabela 77. Wartości rezystancji powierzchniowej oraz skrośnej dla próbki nr 68 podane w Ohmach
[Ω]131
Tabela 78. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek nr 56 i 57134
Tabela 79. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek nr 58, 59 i 60137
Tabela 80. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek nr 61 i 62140
Tabela 81. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciąganie dla próbek nr 63 i 64142
Tabela 82. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciaganie dla próbek nr 65. 66 i 67146
Tabela 83. Uśrednione wyniki wytrzymałości na rozciaganie dla próbki nr 68
Tabela 84. Twardości Shore'a A i D zmierzone dla próbek docelowych
1