



Wpływ warunków wytwarzania na strukturę i właściwości użytkowe poliuretanowych hydrofobowych błon mikroporowatych

Stefan Brzeziński*
Grażyna Malinowska*

Podstawową częścią włókienno-tworzywowych materiałów warstwowych typu „high-tech” są różnego rodzaju błony polimerowe. Decydują one o cechach barierowych takich materiałów, a jednocześnie powinny w możliwie niewielkim stopniu pogarszać ich właściwości higieniczne, zwykle określane oporem przepływu pary wodnej. Do najczęściej stosowanych należą hydrofobowe błony mikroporowate, charakteryzujące się wysoką wodo- i wiatroszczelnością, a jednocześnie dobrą przepuszczalnością pary, przy czym właściwości te są bezpośrednio zależne od ich struktury mikroporowatej.

W artykule przedstawiono wyniki badań zależności uzyskiwanej struktury mikroporowatej poliuretanowych błon hydrofobowych, wytwarzanych techniką separacji fazowej indukowanej odparowaniem rozpuszczalnika organicznego i nierozpuszczalnika – wody, od parametrów procesowych. Ustalono parametry mające podstawowe znaczenie dla kształtowania porowatości takich materiałów powłokowych – charakteru i rozmiarów porów oraz równomierności struktury mikroporowatej – oraz ich związek z właściwościami użytkowymi uzyskiwanych błon. W wyniku badań ustalono zoptymalizowane warunki procesowe, potwierdzone dobrą jakością tak wytwarzanych błon – wysoką wodo- i wiatroszczelnością, nieprzepuszczalnością bakterii i alergenów, a jednocześnie niskim oporem pary wodnej i dobrymi właściwościami mechanicznymi, określanymi odpornością na wielokrotne pranie, przy czym właściwości te pozostają stabilne w szerokim zakresie temperatury. Błony takie można dodatkowo sfunkcjonalizować poprzez wprowadzanie do nich – w trakcie ich wytwarzania – odpowiednich addytywów nanocząstkowych, np. bioaktywnych.

Słowa kluczowe: materiały powłokowe, membrany polimerowe, błony mikroporowate, wodoszczelność, opór przepływu pary wodnej

Effect of preparation conditions on the structure and performance properties of polyurethane hydrophobic microporous membranes

The basic part of high-tech textile-polymeric multi-layer materials consists of various polymeric membranes. They determine the barrier characteristics of such materials and at the same time they should not deteriorate their hygienic properties estimated in terms of the resistance of water vapor flow. The most often used membranes are hydrophobic and micro-porous showing high water- and wind-tightness as well as a good water vapor permeability at the same time. These properties are directly dependent on the micro-porous structure of the membranes.

The paper presents test results concerning the dependence of the micro-porous structure of hydrophobic polyurethane membranes, prepared by the technique of phase separation induced by organic solvent and non-solvent (water) evaporation, on process parameters. The established parameters are of paramount

* Instytut Włókiennictwa. Zakład Niekonwencjonalnych Technik i Wytrobów Włókienniczych, Łódź





importance for the development of porosity of such coat materials, including the character and size of pores as well as the uniformity of micro-porous structure and their relations with the performance properties of the obtained membranes. The performed tests resulted in optimized process conditions confirmed by a good quality of the resultant membranes: high water- and wind-tightness, bacteria and allergen impermeability, a low resistance of water vapor flow and good mechanical properties. These properties are stable within a wide range of temperature and resistant to repeated washing. Such membranes can be additionally functionalized by incorporating appropriate nanoadditives, e.g. bioactive nanoparticles, into their structures during their production.

Key words: textile-polymeric coat materials, polymeric membrane, micro-porous membrane, water-tightness, resistance of water vapour

1. Wprowadzenie

Stale rosnące wymagania odbiorców powodują szybki rozwój nowoczesnych wielofunkcyjnych wyrobów włókienniczych typu „high-tech”, wśród których bardzo duże znaczenie uzyskały wielowarstwowe włókienno-tworzywowe wyroby złożone. Wynika to ze szczególnie dużych możliwości modelowania właściwości użytkowych, a więc i obszarów zastosowań tego rodzaju wyrobów, przy czym należy tu przede wszystkim wymienić różne rodzaje specjalnej odzieży ochronnej i sportowej, a także wyroby medyczne i stosowane w profilaktyce zdrowotnej [1, 2].

Wyroby takie ogólnie charakteryzują się wybitnymi właściwościami barierowymi, a jednocześnie wysokim komfortem użytkowania, w tym dobrymi właściwościami fizjologicznymi, określanymi oporem przepływu pary wodnej, jak też określonymi funkcjami specjalnymi, np. bioaktywnością [2, 6].

Podstawowym składnikiem takich układów, w zasadniczy sposób wpływającym na ich właściwości barierowe, np. wodoszczelność, wiatrochronność czy przenikanie mikrocząstek stałych, bakterii lub alergenów, a z drugiej strony na ich właściwości higieniczne, określane przepuszczalnością względnie oporem przepływu pary wodnej, są różnego rodzaju błony polimerowe [2, 5].

W strukturach tego rodzaju materiałów złożonych ogólnie można wyróżnić co najmniej trzy, a często cztery lub nawet więcej warstw, to jest warstwę zewnętrzną, warstwę środkową, spełniającą głównie funkcje barierowe oraz warstwę wewnętrzną, z których każda spełnia określone funkcje i zadania. Warstwy te łączone są trwale ze sobą albo techniką sklejaną punktowego wyrobów metrażowych, albo w procesie konfekcjonowania, tworząc wielowarstwowy materiał złożony [5].

Warstwa zewnętrzna musi charakteryzować się dobrymi właściwościami fizycznymi i stanowić trwałą ochronę użytkownika przed wszelkimi oddziaływaniami zewnętrznymi, w tym mechanicznymi i pogodowymi, a nadto odznaczać się wysoką estetyką i jej możliwie jak największą niezmiennością w czasie całego okresu użytkowania, np. odzieży. Warstwa ta, w zależności od swojej struktury i zastosowanych surowców włókienniczych, może też spełniać funkcje barierowe,

w tym głównie odporność na zwilżanie i penetrację wody do wnętrza materiału złożonego, a także ochronę przed „przewiewaniem” – wiatrochronność.

Warstwa środkowa, zwana często pośrednią, o właściwościach barierowych, powinna charakteryzować się dobrą wiatro- i wodoszczelnością i małą przewiewnością, a jednocześnie wymaganą higienicznością, której miernikiem jest dobra przepuszczalność pary wodnej, względnie niski opór pary wodnej. Warstwę tę stanowi zazwyczaj mikroporowata hydrofobowa powłoka/membrana poliuretanowa, połączona z odpowiednim nośnikiem włókienniczym, np. lekką dzianiną z włókien poliestrowych. Materiały takie uzyskiwane są najczęściej techniką powlekania odwracalnego, przy czym ogólnie winny charakteryzować się wodoszczelnością na poziomie 200-250 cm i przepuszczalnością pary wodnej ok. 2000 g/m²·24 h oraz oporem przepływu pary wodnej w warunkach dynamicznych poniżej 10 m² Pa/W. Stosowane metody badań zostaną bliżej przedstawione w dalszej części artykułu.

Warstwa wewnętrzna układu, spełniająca funkcję podszewki, może być wykonywana z różnych surowców i mieć bardzo zróżnicowaną strukturę. W zależności od wymagań użytkowych stawianych przed odpowiednimi materiałami złożonymi może to być np. cienka tkanina/dzianina poliamidowa, ale również materiał o właściwościach termoizolacyjnych, np. dzianina typu Polar czy runowa futerkowa.

2. Struktura i właściwości błon polimerowych

Niezależnie od liczby i rodzaju pozostałych warstw, we wszystkich tego rodzaju układach złożonych zawsze występuje warstwa środkowa, którą jest błona polimerowa trwale złączona z nośnikiem włókienniczym. Wszystkie warstwy składowe układu również są trwale łączone ze sobą, tworząc zamierzony wielowarstwowy materiał złożony.

Stosowane błony, przede wszystkim poliuretanowe, poliakrylanowe, poliestrowe lub z politetrafluoroetylenem, charakteryzują się określoną strukturą i właściwościami, np. wodo- i wiatroszczelnością oraz małym oporem przepływu pary wodnej.





Wodoszczelność takich błon jest wysoka, rzędu najczęściej 150-250 cm, a w przypadku szczególnych wymagań nawet 1000 cm słupa wody, mierzona metodą hydrostatyczną wg normy PN-EN 20811:1997. Błony takie charakteryzują się również praktycznie nieprzewiewnością, mierzona wg normy PN-EN ISO 9237:1998, przy normalnie stosowanej różnicy ciśnień 100 kPa, co nadaje zawierającym je materiałom złożonym pożądaną właściwość wiatroszczelności.

Błony takie, ze względu na ich małą grubość, rzędu 20-50 μm , a tym samym wiotkość i dużą odkształcalność, są nieprzydatne do konfekcjonowania. Stąd też stosowane są z reguły w formie trwale połączonej z odpowiednim nośnikiem włókienniczym.

Do najczęściej stosowanych w wyrobach włókienniczych rodzajów błon należy zaliczyć [1, 3]:

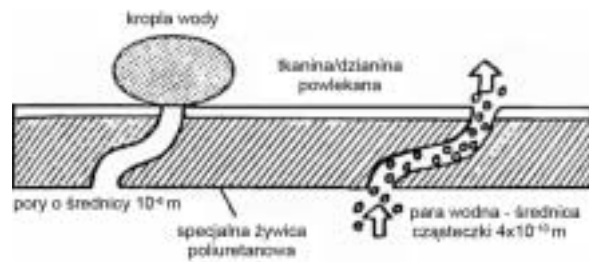
- hydrofobowe błony mikroporowate z politetrafluoroetylenem, uzyskiwane techniką rozciągania w warunkach krytycznych błon szczelnych, co powoduje powstawanie ogromnej liczby mikropęknięć – mikroporowatości; tą metodą wytwarzane są membrany z politetrafluoroetylenem, znane pod handlową nazwą Goretex, produkowane przez amerykańską firmę W.L.Gore & Ass. Inc.,
- hydrofobowe błony mikroporowate, najczęściej poliuretanowe, wytwarzane techniką separacji fazowej w wyniku selektywnego odparowywania rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika, przy czym wyróżnia się tu dwa podstawowe rodzaje tej separacji, a to: koagulacji mokrej oraz koagulacji indukowanej odparowaniem rozpuszczalnika, inaczej nazywanej metodą koagulacji termicznej,
- hydrofilowe błony szczelne, również najczęściej poliuretanowe.

Błony takie charakteryzują się doskonałą wodo- i wiatroszczelnością, natomiast różnią poziomem właściwości higienicznych i mechanizmem przenikania pary wodnej. W przypadku hydrofobowych błon mikroporowatych mechanizm ten jest uzależniony od struktury porowatej materiału. Pory mogą być [5, 7]:

- otwarte – przelotowe i wówczas przenikanie pary wodnej następuje w wyniku transportu przez te kapilary cząsteczek wody – pary wodnej, natomiast mechanizm dyfuzyjny ma pomijalnie małe znaczenie,
- „półotwarte” lub „półzamknięte”, przy czym cząsteczki pary wodnej muszą przenikać przez błonki przegradzające poszczególne mikropory. W tym przypadku, mechanizm dyfuzyjny odgrywa bardzo istotną, a nawet podstawową rolę.

Mechanizm przepuszczalności pary wodnej przez wodoszczelne błony mikroporowate w najprostszym przypadku porów przelotowych przedstawia poglądowo rys.1.

Warunkiem uzyskania takiej właściwości są wymiary mikroporów w błonie polimerowej na tyle duże, aby zapewnić swobodne przenikanie pary – wody w postaci cząsteczkowej, a jednocześnie znacznie mniejsze od nawet najdrobniejszych kropelek wody. Cząsteczki wody mają rozmiar około 0,3 nm, przy

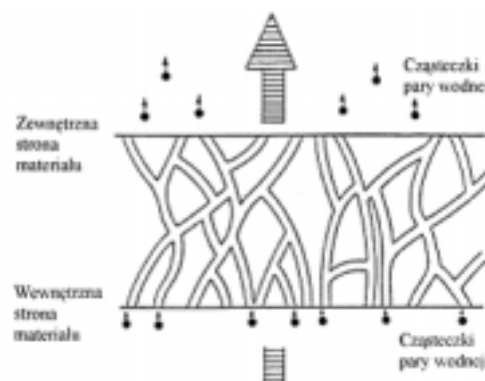


Rys. 1. Zasada przenikania pary wodnej przez wyrób włókienniczy z hydrofobową błoną (membraną lub powłoką mikroporowatą o porach otwartych – przelotowych) [1, 2]

Fig. 1. The principle of water vapor permeability through a textile product with a hydrophobic, microporous film, membrane or coat with open pores [1,2]

czym w parze wodnej występują najczęściej w formie agregacji – klasterów – o rozmiarach rzędu 1-5 nm, natomiast najmniejsze kropelki wody w stanie ciekłym mają rozmiary około 100 000 nm, a więc o cztery rzędy wielkości wyżej [1].

Schemat ideowy systemu mikroporów w przekroju błony przedstawia rys. 2 [1].



Rys. 2. Schemat ideowy przekroju hydrofobowej błony mikroporowatej – mechanizm przenikania cząsteczek pary wodnej [1]

Fig. 2. Schematic diagram of the cross-section of hydrophobic microporous film – the mechanism of water vapor permeability [1].

W przemyśle włókienniczym najszersze zastosowanie znajdują membrany z politetrafluoroetylenem o strukturze mikroporowatej uzyskiwane metodą rozciągania oraz – najczęściej poliuretanowe (rzadziej poliestrowe) – błony wytwarzane techniką separacji fazowej, zarówno metodą koagulacji mokrej, jak też separacji fazowej indukowanej odparowaniem rozpuszczalnika, zwanej też koagulacją termiczną.

Separacja fazowa jest procesem, w którym homogeniczny roztwór nieusieciowanego polimeru w określonych rozpuszczalnikach przechodzi w żel, tworząc makrocząsteczkową sieć polimeru z rozproszoną w jej strukturze fazą ciekłą. Roztwór taki jest nietrwały i pod wpływem różnych czynników może przechodzić w





układ dwufazowy, przy czym jedna z tak powstałych faz charakteryzuje się wysokim, a druga – niskim stężeniem polimeru. Faza bogatsza w polimer została się po separacji fazowej, formując błonę mikroporowatą. Właściwości takiej błony zależne są od warunków separacji fazowej i zestalania. Separacja fazowa roztworów polimerowych może być indukowana przez wiele czynników, przy czym najczęściej wykorzystywanym czynnikiem powodującym inwersję faz jest zmiana składu roztworu błonotwórczego. Ze względu na czynnik powodujący separację faz można wyróżnić szereg metod wytwarzania polimerowych błon mikroporowatych, przy czym największe znaczenie w wytwarzaniu błon stosowanych w włókiennotworzywowych układach warstwowych ma separacja indukowana ekstrakcją rozpuszczalnika bądź odparowaniem rozpuszczalnika. Metody te określane są również odpowiednio jako koagulacja mokra i termiczna. W obu tych metodach koagulacji mikrokanaliki wytwarzane są na skutek selektywnego usuwania organicznego rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika – wody z nieusieciowanych polimerów [1, 2, 4, 5].

Zasada procesu koagulacji mokrej [1] sprowadza się do stosowania DMF (dimetyloformamidu), jako rozpuszczalnika do sporządzania roztworów odpowiednio wybranych nieusieciowanych polimerów uretanowych. Rozpuszczalnik ten jednocześnie doskonale rozpuszcza się w wodzie, w której są natomiast nierozpuszczalne polimery PUR. W rezultacie, w warunkach stopniowego zmniejszenia stężenia DMF w roztworze polimeru i zastępowania go wodą, z roztworu tego będzie wytrącać się PUR. Na powierzchnię poddawanego obróbce wyrobu włókienniczego nanosi się – techniką powlekania – powłokę odpowiednio przygotowanej pasty, stanowiącej zagęszczony roztwór PUR w DMF, a następnie wprowadza do wodnej kąpeli koagulującej. W kąpeli tej zachodzi postępująca ekstrakcja DMF z powłoki pasty i zastępowanie tego rozpuszczalnika wodą, czego wynikiem jest osadzanie PUR na nośniku włókienniczym w formie gąbczastego mikroporowatego koagulatu. Charakterystyka porowatości i jej równomierność, a więc i właściwości użytkowe/higieniczne tak uzyskiwanych powłok – membran mikroporowatych zależne są zarówno od charakterystyk stosowanych produktów polimerowych, jak i od warunków procesowych koagulacji, a przede wszystkim od składu i temperatury kąpeli koagulującej. Nie przedstawiając całego wieloetapowego procesu technologicznego należy stwierdzić, że metoda koagulacji mokrej umożliwia uzyskiwanie wyrobów o dobrych właściwościach użytkowych, natomiast wymaga dysponowania odpowiednimi rozbudowanymi instalacjami produkcyjnymi, w tym do rekuperacji rozpuszczalnika.

W procesie wytwórczym metodą koagulacji termicznej [1] wykorzystuje się zjawisko rozdziału mieszaniny trzech składników: nieusieciowanego polimeru – nierozpuszczalnika (wody) – rozpuszczalnika (mieszaniny rozpuszczalników), na dwie fazy. Zespół „rozpuszczalnik i nierozpuszczalnik polimeru” powinien być tak dobrany, aby w stosowanych proporcjach cie-

rze te częściowo się mieszały i jednocześnie umożliwiały rozpuszczenie nieusieciowanego polimeru.

Podstawą tego rodzaju powleczeń może być jednoskładnikowy nieusieciowany polimer uretanowy w postaci roztworu we właściwym dla tego produktu rozpuszczalniku organicznym, np. metyloetyloketonie (MEK), toluenie lub różnych mieszaninach rozpuszczalników. Takie nieusieciowane polimery po zalkalizowaniu uzyskują szczególną właściwość wchłaniania znacznych ilości wody. Tworzy się przy tym stabilna emulsja typu „olej w wodzie”, którą wykorzystuje się jako pastę powlekającą do powlekania bezpośredniego lub odwracalnego. Po naniesieniu powłoki z tego rodzaju pasty na odpowiedni nośnik prowadzi się suszenie w warunkach wieloetapowej stopniowanej obróbki cieplnej, w czasie której zachodzi tworzenie struktury mikroporowatej. Wchodzący w skład pasty powlekającej roztwór produktów polimerowych jest metastabilny i rozdział faz nie następuje samoczynnie, ale pod wpływem zmian stężenia rozpuszczalnika. Zmiany te są wynikiem selektywnego odparowywania rozpuszczalnika/rozpuszczalników organicznych, powodowanego niższą temperaturą parowania w stosunku do nierozpuszczalnika – wody. Zachodzący proces odparowania rozpuszczalnika organicznego (lub ich mieszaniny) prowadzi do zwiększenia udziału wody w powłoce aż do osiągnięcia punktu wytrącenia polimeru i jego koagulacji. Dalsze odparowywanie pozostałości rozpuszczalnika oraz wody powoduje żłobienie – w jeszcze tylko częściowo uformowanej strukturze powłoki – mikrokanalików, powodujących jej mikroporowatość. Tak uzyskana mikroporowata struktura powłoki utrwalana jest następnie przez usieciowanie polimeru, następujące w warunkach odpowiedniej obróbki termicznej [1, 2].

3. Wyniki badań

W Instytucie Inżynierii Materiałów Włókienniczych (IIMW) przed kilkoma laty podjęto badania dotyczące optymalizacji techniki wytwarzania poliuretanowych hydrofobowych błon mikroporowatych metodą koagulacji termicznej. Badania te kontynuowano w ramach PBZ KBN-95/T08/2003 „Materiały polimerowe modyfikowane nanocząstkami. Badania – Właściwości – Zastosowanie”, przy czym ich podstawowym celem było uzyskanie stabilnej struktury błony, wykazującej zdolność do napełniania nano- lub submikrocząstkami funkcjonalnymi, np. antybakteryjnymi [8].

Dokonany wybór metody koagulacji termicznej jako przedmiotu badań optymalizacyjnych uzasadniony był z jednej strony potencjalnymi możliwościami uzyskiwania tą techniką błon o wymaganych dobrych właściwościach użytkowych, a z drugiej – możliwością wykorzystywania instalacji znajdujących się w polskich przedsiębiorstwach włókienniczych. Istotne znaczenie miała też dostępność w handlu niezbędnych produktów polimerowych i innych addytywów oraz względy patentowe [8].





Jak wykazały jednak badania wstępne, technika ta w praktyce okazuje się trudna w realizacji, a uzyskiwanie stabilnej wysokiej jakości powłok/membran, charakteryzujących się wymaganymi właściwościami, zależy jest od prawidłowego doboru i ustalenia na zoptymalizowanych poziomach bardzo wielu szczegółowych parametrów procesu. Dotyczy to zarówno sporządzania past powlekających, jak i warunków powlekania i suszenia oraz końcowej obróbki termicznej (sieciovania) powłok, a następnie rygorystycznego ich dotrzymywania. Takie zoptymalizowane warunki procesowe zostały ustalone w toku systematycznych badań w ramach PBZ, przy czym należy do nich przede wszystkim zaliczyć [5, 7, 8]:

- właściwą technikę powlekania; do najczęściej stosowanych technik należy powlekanie bezpośrednie oraz tzw. odwracalne. W pierwszym przypadku pasta powlekająca, o wymaganym składzie i właściwościach reologicznych, наносzona jest – najczęściej za pomocą specjalnych listew lub wałków metalowych – w formie cienkiej powłoki bezpośrednio na powierzchnię wyrobu włókienniczego. W wyniku następującej obróbki cieplnej – suszenia i polimeryzacji (sieciovania) – powłoka taka uzyskuje wymaganą odporność na oddziaływania zewnętrzne oraz zostaje silnie związana z powierzchnią nośnika włókienniczego. Technika powlekania odwracalnego polega na wstępnym tworzeniu powłoki na nośniku pośrednim, najczęściej specjalnym papierze o odpowiednio ukształtowanej i preparowanej antyadhezyjnie powierzchni. Na nośniku tym powłoka zostaje tylko naniesiona i wysuszona – uformowana, natomiast nie doprowadza się do jej pełnego usieciovania. Następnie nośnik papierowy z tak uformowaną i wykazującą silną zdolność adhezji powłoką łączy się z powierzchnią wyrobu włókienniczego. W wyniku obróbki cieplnej powłoka ta uzyskuje wymagane właściwości oraz zostaje trwale związana z nośnikiem włókienniczym. Po oddzieleniu powłoki od nośnika papierowego uzyskuje się wymagany wyrób włókienniczy z trwale z nim związaną powłoką polimerową. Celem tego skomplikowanego procesu jest uzyskiwanie powłok na powierzchniach nośników włókienniczych o małej stabilności kształtu oraz wytwarzanie powłok, najczęściej wielowarstwowych o specjalnej strukturze i właściwościach. Technikę tę stosuje się również do wytwarzania tzw. membran, tj. oddzielnych błon polimerowych o określonych właściwościach, które następnie można łączyć różnymi technikami klejenia z wyrobami włókienniczymi w odpowiednie układy wielowarstwowe,
- rodzaj i właściwości produktów polimerowych i różnych addytywów stosowanych do sporządzania past powlekających oraz odpowiedni dobór ich charakterystyk i stosunków ilościowych składników,
- skład pasty powlekającej, relacje ilościowe błonotwórczych produktów polimerowych, dodatku roz-

puszczalnika/rozpuszczalników organicznych oraz nierozpuszczalnika – wody,

- zoptymalizowany sposób sporządzania pasty, właściwa kolejność dodawania składników,
- dobór składu pasty oraz zawartości suchej masy i właściwości reologicznych past do stosowanej techniki powlekania (powlekanie bezpośrednie lub odwracalne) i sposobu nanoszenia powłok,
- dobór sposobu powlekania: powlekanie jedno- lub wielowarstwowe, nanoszenie nożowe, wałkowe lub szablone, wielkość nanoszenia poszczególnych warstw, ogólna wielkość naniesienia,
- dobór przebiegu wieloetapowego procesu suszenia konwekcyjnego, w czasie którego następuje formowanie struktury mikroporowatej tworzonych błon,
- warunki przenoszenia powłoki/membrany z nośnika pośredniego na właściwy nośnik włókienniczy, w przypadku dwuetapowego powlekania odwracalnego,
- warunki cieplnej obróbki końcowej, w czasie której następuje sieciovanie polimeru i utwalenie struktury porowatej błon.

Od prawidłowego ustalenia tych warunków procesowych, ich dostosowania do charakterystyki używanych produktów polimerowych oraz posiadanych maszyn i urządzeń zależy jakość błon. Do podstawowych wyznaczników tej jakości należy charakter i równomierność struktury mikroporowatej i właściwości termiczne błon, od których to cech bezpośrednio zależne są właściwości barierowe, higieniczne oraz odporność mechaniczna w warunkach użytkowania i konserwacji odzieży – prania.

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że przy zastosowanym – niezmiennym – doborze składników pasty powlekającej, podstawowe znaczenie dla charakteru i równomierności struktury mikroporowatej wytwarzanych błon mają dwa czynniki [7, 8]:

- wielkość dodatku nierozpuszczalnika – wody – do pasty powlekającej,
- temperatura suszenia naniesionej na nośnik powłoki pasty polimerowej, a zwłaszcza temperatura powietrza w I etapie wielostopniowego procesu suszenia konwekcyjnego, przy czym oba te czynniki oddziałują łącznie na strukturę i właściwości wytwarzanych błon.

Stwierdzono również wpływ warunków: temperatury i czasu procesu sieciovania polimeru, przede wszystkim na odporność błon na oddziaływania mechaniczne.

W toku badań ustalono możliwe ze względów technologicznych zakresy zmienności tych czynników:

- dodatek nierozpuszczalnika – wody: 27–34 % (500–700 g),
- temperatura powietrza w I etapie procesu suszenia: 40–100°C,
- warunki sieciovania: temp. 140–200°C, czas 20–300 sekund.

Na tej podstawie wykonywano – w odpowiednio zmienianych warunkach – serie prób wytwarzania poliuretanowych hydrofobowych błon mikroporowatych (tech-

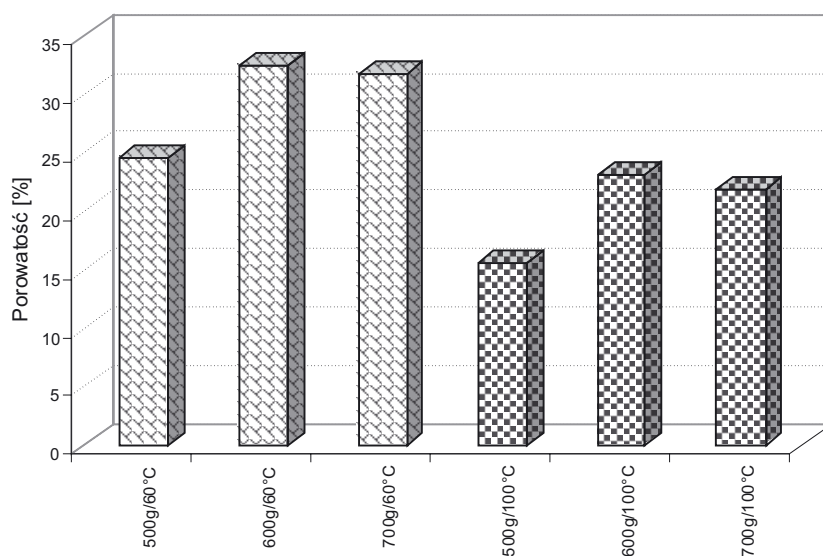




niką powlekania odwracalnego), po czym oceniano wygląd powierzchni tak otrzymywanych błon polimerowych stosując skaningowy mikroskop elektronowy JSM 550 LV firmy JOEL (Japonia). Błony badano w warunkach wysokiej próżni, wykorzystując detektor elektronowy wtórnych. Na podstawie mikrozdjęć powierzchni błon, używając programu do analizy obrazu WSxM (Freeware, Nanotec, Hiszpania), dokonano oceny porowatości całkowitej (% udziału powierzchni zajmowanej przez pory w stosunku do powierzchni badanego obszaru), średniej odległości pomiędzy punktami środkowymi sąsiadujących ze sobą porów i wymiaru fraktalnego, który dostarcza informacji o kształcie porów. Wykorzystując analizę obrazu powierzchni opracowano histogramy pola powierzchni i obwodu porów [7,8].

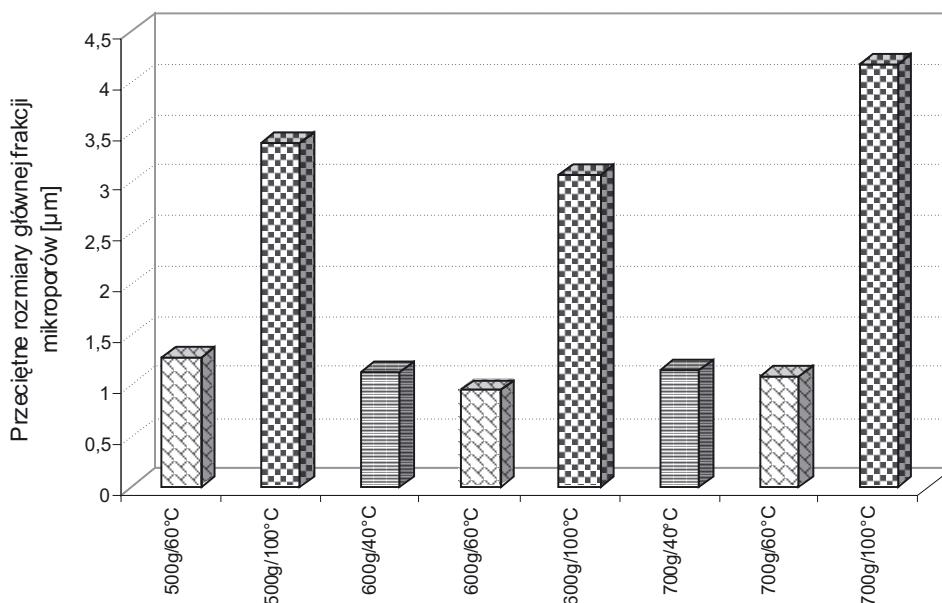
Pomiary rozkładu frakcyjnego porów w wytworzonych błonach (pory przelotowe) wykonywano stosując porometr kapilarny firmy PM – USA. Badanie polegało na stopniowym wypieraniu cieczy (ciecz o wartości energii swobodnej powierzchni $\sigma = 16 \text{ mJ/m}^2$) z porów badanego materiału. Na podstawie uzyskanych wyników wykonano również odpowiednie obliczenia porowatości błon. W rezultacie uzyskano informacje o:

- porowatości ogólnej błon,
 - przeciętnych rozmiarach głównej frakcji mikroporów,
 - średnich i maksymalnych średnic porów i przeciętnych średnic głównej frakcji mikroporów.
- Zależność tych podstawowych parametrów charakteryzujących mikroporowatość wytwarzanych błon od do-



Rys. 3. Zależność porowatości błon (o mikroporach przelotowych) od zawartości wody w pastach powlekających (27 – 34%; 500 g, 600 g lub 700 g) i warunków temperaturowych procesu wieloetapowego suszenia – temperatury w I etapie procesu suszenia

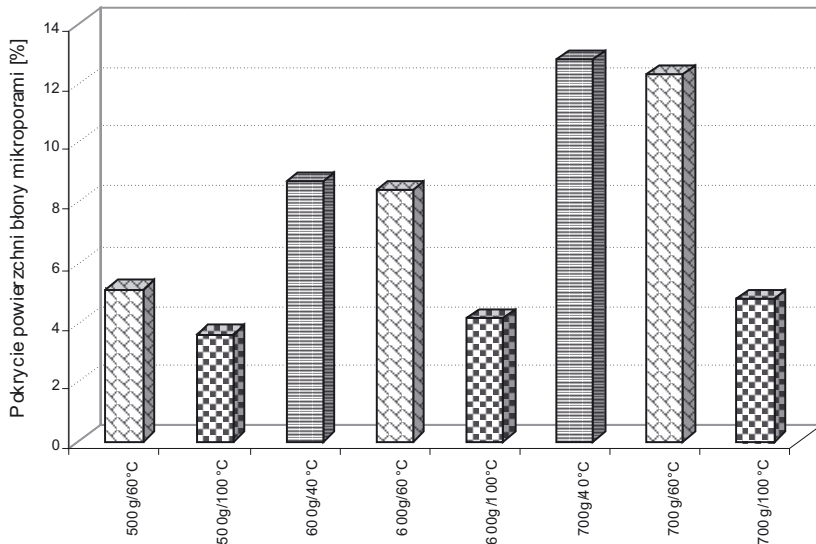
Fig. 3. Dependence of the porosity of films (open micropores) made from pastes with various amounts of added water from 27 to 34% (500 g, 600 g or 700 g) under various multi-stage drying conditions, on temperature in the first stage of drying



Rys. 4. Zależność przeciętnej wartości rozmiarów głównej frakcji mikroporów [μm] od zawartości nierozpuszczalnika (wody) w pastce powlekającej oraz warunków procesu suszenia powłoki pasty powlekającej naniesionej na papierowy nośnik pośredni

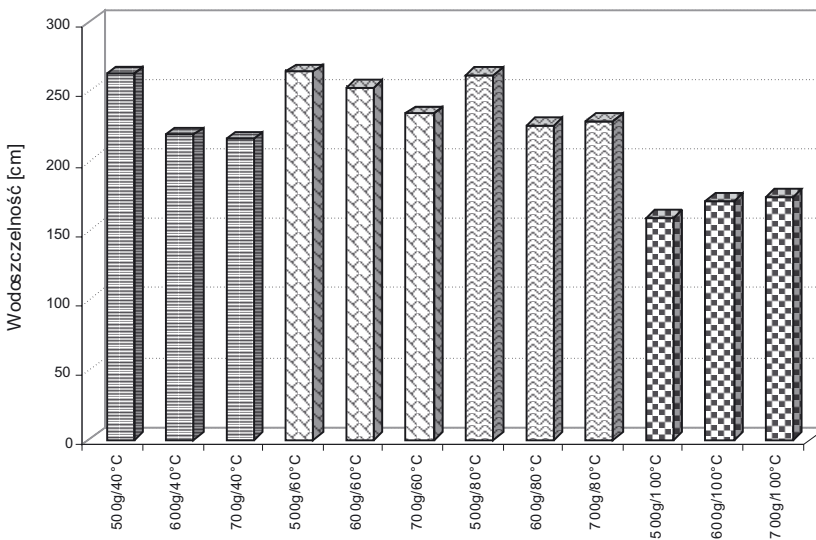
Fig. 4. Dependence of the average size of the main micropore fraction on the non-solvent (water) content in the coating paste and drying conditions of the coating paste deposited on an intermediate paper carrier





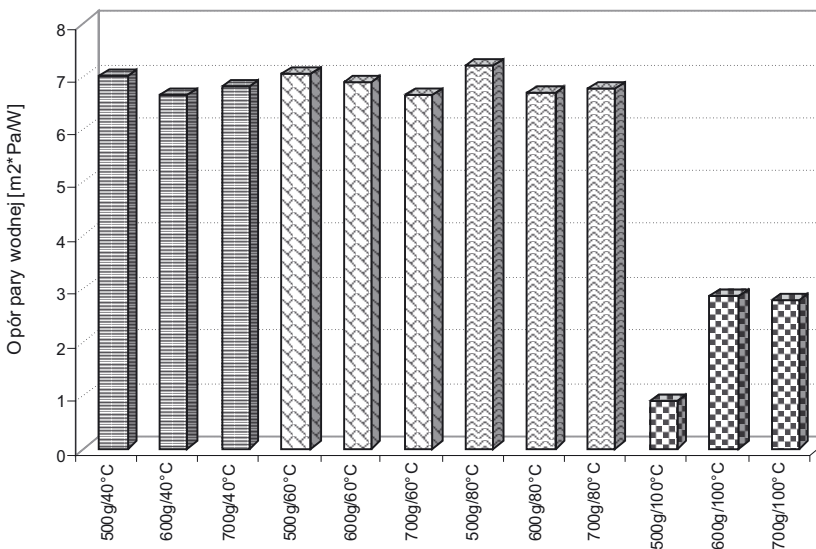
Rys. 5. Zależność wielkości pokrycia powierzchni błony mikroporami (w %) od zawartości nierozpuszczalnika (wody) w paście powlekającej oraz warunków procesu suszenia powłoki (pasty powlekającej) naniesionej na papierowy nośnik pośredni

Fig. 5. Dependence of the film surface coverage with micropores [%] on the non-solvent content in the coating paste and the drying conditions of the paste deposited on an intermediate paper carrier



Rys. 6. Zależność wodoszczelności (cm) błon mikroporowatych od zawartości nierozpuszczalnika (wody) w paście powlekającej oraz temperatury początkowej stosowanego procesu wieloetapowego suszenia

Fig. 6. Dependence of the watertightness of micro-porous films [cm] on the nonsolvent content in the coating paste and the initial temperature of the multi-stage drying process



Rys. 7. Zależność oporu pary wodnej ($m^2 \cdot Pa/W$) błon mikroporowatych od zawartości nierozpuszczalnika (wody) w paście powlekającej oraz temperatury początkowej wieloetapowego procesu suszenia. Prawidłowość – im wyższa temperatura suszenia, tym niższy opór pary wodnej – większe wymiary porów

Fig. 7. Dependence of water vapor resistance [$m^2 \cdot Pa/W$] of micro-porous film on the nonsolvent content in the coating paste and the initial temperature of multi-stage drying process

datku wody do pasty powlekającej oraz temperatury powietrza w I etapie procesu suszenia konwekcyjnego, przedstawiają następujące wykresy (rys. 3, 4, 5) [7, 8].

Jak wynika z tego wykresu (rys. 3), przy stałej temperaturze powietrza w I etapie suszenia (60°C lub

100°C) porowatość błon zwiększa się wraz ze zwiększaniem ilości wody w paście powlekającej.

Jak widać z obu ostatnich wykresów (rys. 4 i 5), rozmiary średniej średnicy głównej frakcji mikroporów wskazują na ogromny wpływ temperatury po-





wietrza w początkowej fazie procesu suszenia (I etapu suszenia).

Stosując wysoką temperaturę (100°C) uzyskuje się znaczne zwiększenie średnicy porów – do około 4 mikrometrów, przy jednoczesnym zmniejszeniu ich liczby i stopnia pokrycia powierzchni błony mikroporami.

Odwrotna sytuacja następuje w przypadku zastosowania niskiej (40°C) początkowej temperatury suszenia.

Najkorzystniejszy układ porowatości – średnią średnicę porów rzędu 1 mikrometra i duże procentowe pokrycie powierzchni błony mikroporami – uzyskuje się stosując początkową temperaturę suszenia 60°C.

Równolegle prowadzono badania mające na celu określenie wpływu wielkości dodatku nierozpuszczalnika i temperatury powietrza w I etapie procesu suszenia na podstawowe właściwości użytkowe błon: barierowe – wodoszczelność, wiatroszczelność, nieprzepuszczalność bakterii oraz higieniczne – opór pary wodnej (w warunkach dynamicznych).

- Wodoszczelność określano przez ciśnienie (wysokość) słupa wody, przy którym przenika ona przez badany wyrób, wg normy PN-EN 20811:1997, z zastosowaniem aparatu Penetrometer FX 3000 firmy TEXTEST A.G. (Szwajcaria).
- Przepuszczalność powietrza wyznaczano wg normy PN-EN ISO 9237:1998, stosując aparat TEXTEST FX 3300 firmy TEXTEST A.G. (Szwajcaria).
- Opór przepływu pary wodnej w warunkach dynamicznych badano stosując urządzenie pomiarowe Sweating Guarded Hotplate M259B angielskiej firmy SDL Int. Ltd, którego podstawowy element stanowi specjalna płyta mikroporowata symulująca skórę ludzką [2]. Pomiary prowadzono zgodnie z normą PN-EN 31092:1998/Ap1:2004 [4], przy czym opór pary wodnej definiowany jest wg tej normy jako iloraz różnicy ciśnień pary wodnej między dwiema stronami materiału i wynikającej z tej różnicy wielkości przepływu strumienia ciepła parowania przez jednostkową powierzchnię w kierunku zgodnym z gradientem ciśnienia [9].

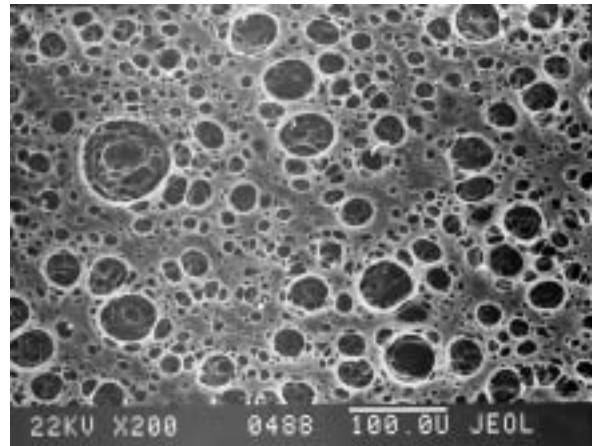
Wyniki przedstawiają następujące wykresy (rys. 6 i 7) [7, 8].

Wodoszczelność zmienia się w zakresie od 150 do 260 cm, przy czym im wyższa temperatura suszenia, tym mniejsza wodoszczelność – większe wymiary porów.

Wykresy te (rys. 6 i 7) świadczą, że zarówno wodoszczelność, jak i opór pary wodnej są stosunkowo mało zależne od zmian wielkości dodatku nierozpuszczalnika do pasty powlekającej, natomiast w sposób istotny zależne od zmian początkowej temperatury powietrza w procesie suszenia.

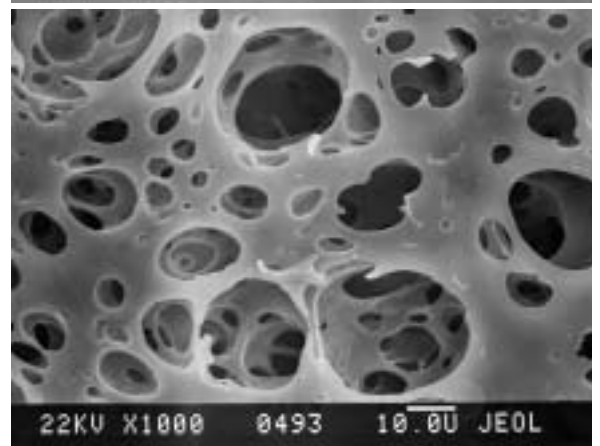
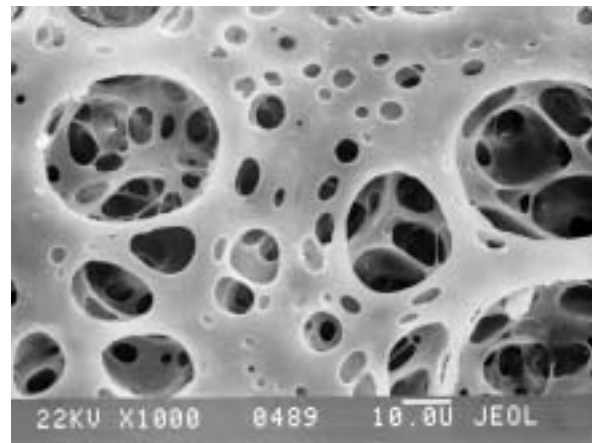
Występuje tu kierunkowa zgodność zmian wskaźników barierowości i higieniczności wytwarzanych błon w zależności od początkowej temperatury suszenia

Na podstawie analizy wyników badań właściwości użytkowych – barierowych i higienicznych oraz poro-



Rys. 8. Powierzchnia poliuretanowej hydrofobowej błony mikroporowatej. Zdjęcie SEM. Powiększenie $\times 200$ [8]

Fig. 8. The surface of hydrophobic, microporous polyurethane film. SEM photo. Enlargement $\times 200$ [8]



Rys. 9. Odporność błon na oddziaływania mechaniczne. Zdjęcia SEM. Powierzchnia błony mikroporowatej PUR, powiększenie $\times 1000$. Zdjęcie górne – błona nowa, zdjęcie dolne – błona po 10-krotnym znormalizowanym praniu użytkowym wg PN-EN ISO 6330:2002. Procedura 5A (40°C) [8]

Fig. 9. The resistance of microporous PUR films to mechanical effects. SEM photos. Enlargement $\times 1000$. upper photo – a new film, lower photo – a film after 10 standardized washings according to PN-EN ISO 6330:2002. Procedure 5A (40°C) [8].



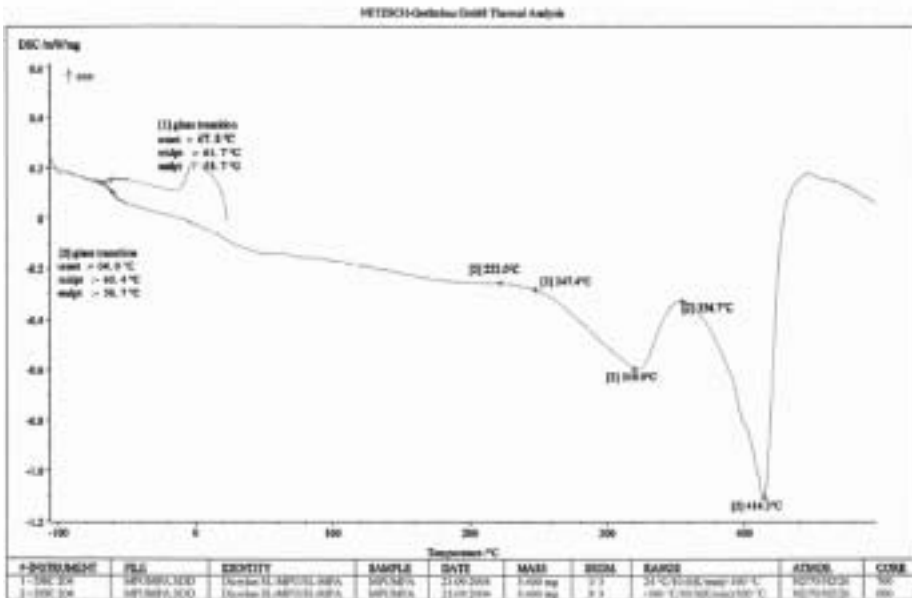


watości wytwarzanych błon, można wyciągnąć wniosek, że dla określonego rodzaju polimeru i składu pasty powlekającej oraz techniki i warunków procesowych powlekania, najkorzystniejszą strukturę mikroporowatą i właściwości użytkowe błony uzyskuje się w przypadku dodatku wody na poziomie 30% (600 g) i temperatury powietrza suszącego I etapie procesu 60°C (w procesie wieloetapowym: 60°C – 80°C – 110°C – 130°C) oraz warunków procesu sieciowania: 170°C w ciągu 60 sekund.

Równomierność porowatości błony wytwarzanej w takich warunkach można ocenić jako wysoką, co przedstawia zdjęcie SEM – rys. 8 [8]. Ocenę tę potwierdza również stabilny – praktycznie jednakowy w różnych miejscach na powierzchni błony – poziom wyników pomiarów oporu pary wodnej oraz wodoszczelności [8].

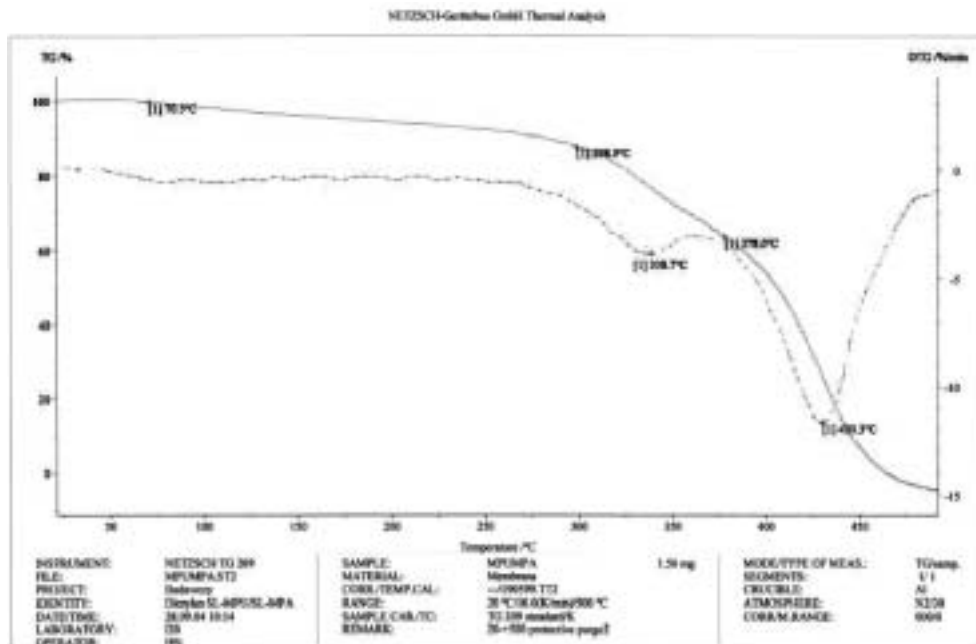
Analizując wyniki przepuszczalności pary wodnej i zestawiając je z rezultatami badań porowatości, a także zdjęciami SEM powierzchni błon/membran mikroporowatych oraz ich przekrojów, można dojść do wniosku, że nie wszystkie widoczne na zdjęciach SEM otwory (kratery) odpowiadają mikroporom otwartym – przelotowym i że przynajmniej ich część ma budowę zamkniętą, przy czym poszczególne pory oddzielone są od siebie cienkimi przegrodami, przez które dyfundują cząsteczki wody. Stąd też i mechanizm przenikania cząsteczek wody – pary wodnej – przez wytworzone hydrofobowe membrany mikroporowate PUR ma charakter złożony – obok prostego transportu cząsteczek wody przez mikrokapilary występuje również dyfuzja [4, 7, 8].

W celu oceny właściwości termicznych błon mikroporowatych, uzyskanych w przedstawionych zoptymalizowanych warunkach, poddano je analizie ter-



Rys. 10. Krzywa DSC mikroporowatej błony poliuretanowej
Fig. 10. DSC curve of microporous polyurethane film [8]

Rys. 11. Krzywe termogravimetryczne mikroporowatej błony poliuretanowej
Fig. 11. Thermogravimetric curves of microporous polyurethane film.





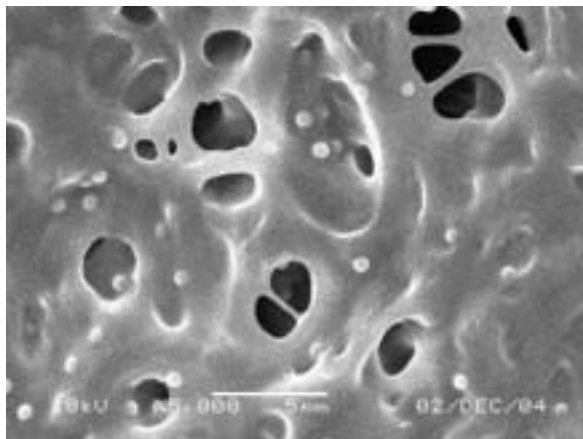
micznej z zastosowaniem kalorymetru dynamicznego DSC – 204 (firmy Netzsch – Niemcy).

Uzyskane wyniki przedstawiają wykresy (rys. 10 i 11) [7, 8].

Z wykresów tych (rys.10 i 11) wynika, że stabilność termiczna mikro- porowatych błon poliuretanowych, wytwarzanych w przedstawionych zoptymalizowanych warunkach (dodatek nierozpuszczalnika 30%, temperatura początkowa suszenia 60°), mieści się w bardzo szerokim zakresie temperatury: od -60° do +200°, co potwierdza ich przydatność do stosowania w wielowarstwowych układach przeznaczonych do konfekcjonowania specjalnych rodzajów odzieży ochronnej, jak też zewnętrznej odzieży sportowej, użytkowanej w ekstremalnych warunkach klimatycznych.

4. Podsumowanie

W wyniku badań prowadzonych w IIMW opracowano zoptymalizowane warunki procesowe wytwarzania poliuretanowych mikroporowatych błon – powłok i membran – charakteryzujących się dobrymi i stabilnymi właściwościami barierowymi – wodoszczelnością na poziomie około 250 cm, mierzoną metodą hydrostatyczną, praktyczną nieprzewiernością – wiatroszczelnością oraz wysoką przepuszczalnością pary wodnej (mierzoną metodą grawimetryczną w warunkach statycznych) na poziomie > 2000 g/m²·24 h), względnie niskim oporem przepływu pary wodnej w warunkach dynamicznych (mierzoną metodą „pocącej się płyty”) na poziomie 5 m²·Pa/W [8]. Warunki te stanowią część zgłoszenia patentowego w UP RP [10].



Rys. 12. Zdjęcia SEM przedstawiające monocząstkowe rozproszenie nanoproszków w tworzywie błony mikroporowatej (×5000)

Fig. 12. SEM photo showing mono-particle dispersion of nanopowder in the microporous film. Enlargement ×5000

W ramach PBZ KBN – 95/T08/2003 opracowano również technologię napełniania tak wytworzonych błon submikrocząstkami funkcjonalnymi, przy czym podstawowym zadaniem badawczym było uzyskanie równomiernego monocząstkowego rozproszenia wpro-

wadzanych submikrocząstek w tworzywie błony mikroporowatej, co przedstawia zdjęcie SEM tak napełnionej błony (rys. 12). Zapewnienie takiego rozproszenia warunkuje uzyskiwanie błon o dobrych właściwościach funkcjonalnych, w tym przypadku bakteriostatycznych, co w istotny sposób zwiększa ich przydatność użytkową [8, 10].

Autorzy składają podziękowania Pani dr inż. Joannie Grzybowskiej-Pietras z Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej za wykonanie badań porowatości wytworzonych w IIMW poliuretanowych błon mikroporowatych, a Pani mgr inż. Danucie Marcinkowskiej za udział w wytwarzaniu i badaniach takich błon.

Autorzy dziękują Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za sfinansowanie przedstawionych badań realizowanych w ramach Projektu Badawczego Zamawianego PBZ-KBN-095/T08/2003 – zadania nr 33-35 wg planu zadaniowego PBZ.

Literatura

1. Brzeziński S.: „Wybrane zagadnienia z chemicznej obróbki włókna”, t. III, rozdz. III, s.120-135, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Filia w Bielsku-Białej. Bielsko-Biała 1999.
2. Brzeziński S., Malinowska G., Nowak T.: *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol. 13, 2005, 4(52), 90
3. Shishoo R.: *The latest and coming innovations in technical fibres and fabrics. Sympozjum Techtexil 2001. Frankfurt a/M*
4. Brzeziński S., Malinowska G., Nowak T., Marcinkowska D., Kaleta A.: *Fibres&Textiles in Eastern Europe Vol.13, 2005, 6(54), 53*
5. Brzeziński S.: *Mikroporowate błony poliuretanowe jako podstawowy składnik wielowarstwowych układów złożonych „high-tech”. Prace Instytutu Włókiennictwa w Łodzi, Vol.LV, (2005). s.15-26, ISBN 0370-016x*
6. Brzeziński S., Malinowska G., Nowak T.: *Badanie komfortu użytkowania wybranych rodzajów odzieży sportowej i rekreacyjnej, odpornej na czynniki pogodowe. Referat na VI Międz. Konferencji Naukowo-Technicznej EKOTEXTIL 2004, Ustroń, 14-15.09.2004. Opubl. w materiałach konferencji s. 76-81*
7. *Niepublikowane prace badawcze IIMW z lat 2002-2004, realizowane w ramach Projektu Badawczego Własnego nr 4 T08E 021 22*
8. *Niepublikowane prace badawcze IIMW z lat 2003-2007, realizowane w ramach PBZ KBN-095/T08/2003*
9. Norma PN-EN 31092:1998/Ap1:2004 „Tekstyliia. Wyznaczanie właściwości fizjologicznych. Pomiar oporu cieplnego i oporu pary wodnej w warunkach stanu ustalonego
10. Zgłoszenie patentowe P. 380928 Urząd Pat. R.P. 2006

