

PIOTR KRÓL<sup>\*)</sup>, BOŻENA KRÓL

Politechnika Rzeszowska

Katedra Technologii Tworzyw Sztucznych

Aleje Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

## Wodorocieńczalne kationomery poliuretanowe syntezowane z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu lub diizocyjanianu izoforonu, poliestrów i *N*-metylo- lub *N*-butylodietanoloaminy – analiza struktury i wybranych właściwości otrzymywanych powłok

**Streszczenie** – Poliuretanowe kationomery syntezowano w reakcji MDI, IPDI, poliestrów i trzeciorzędowych amin alifatycznych, które po wbudowaniu do prepolimeru w reakcji z kwasem mrówkowym lub bromkiem butylu tworzyły kationy alkiloamoniumowe. Otrzymane prepolimery izocyjanianowe przedłużano w środowisku wodnym przy użyciu 1,6-heksametylenodiaminy, uzyskując trwałe dyspersje wodne. Metodą spektroskopii <sup>1</sup>H NMR potwierdzono struktury chemiczne syntezowanych kationomerów i podjęto próby ilościowej oceny polarności otrzymanych z nich powłok, na podstawie specjalnie w tym celu obliczanego parametru  $\kappa_{dosw}$ . Wykorzystując modele van Ossa-Gooda i Owensa-Wendta oraz pomiary kątów zwilżania powierzchni kationomerów poliuretanowych za pomocą cieczy wzorcowych o różnej polarności, wyznaczono swobodną energię powierzchniową (SEP) wytwarzanych powłok. Dyskutowano wpływ struktury chemicznej oraz polarności kationomerów poliuretanowych na wartości SEP i jej składowe: polarną, dyspersyjną i kwasowo-zasadową. Stwierdzono, że istotną rolę odgrywa w tym przypadku zarówno rodzaj diizocyjanianu, poliestru, jak i jego ciężar cząsteczkowy oraz struktura segmentu jonowego. Powłoki o małej hydrofilowości (SEP ok. 38 mJ/m<sup>2</sup>) wytwarzano z kationomerów syntezowanych z MDI i poli(etylenoadypiniano)diolu 1000, zawierających ugrupowania jonowe otrzymane w wyniku wbudowania do łańcuchów poliuretanowych *N*-butylodietanoloaminy wraz z bromkiem butylu.

**Słowa kluczowe:** poliuretany wodorocieńczalne, powłoki ochronne, struktura chemiczna, widma NMR, polarność, swobodna energia powierzchniowa.

WATERBORNE POLYURETHANE CATIONOMERS SYNTHESIZED FROM 4,4'-METHYLENE-BIS(PHENYL ISOCYANATE) OR ISOPHORONE DIISOCYANATE, POLYESTERS AND *N*-METHYL OR *N*-BUTYLDIETHANOLAMINE – ANALYSIS OF THE STRUCTURE AND SELECTED PROPERTIES OF THE OBTAINED COATINGS

**Summary** – Polyurethane cationomers were synthesized in the reaction of MDI, IPDI, polyesters and tertiary aliphatic amines, which were incorporated into the prepolymer and converted to alkylammonium cations by reacting with formic acid or butyl bromide. The obtained isocyanate prepolymers were extended in aqueous medium using 1,6-hexamethylenediamine resulting in the formation of stable aqueous dispersions. Chemical structures of the synthesized cationomers were confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Attempts were made to quantitatively evaluate the polarity of coatings made from them using specially calculated for that purpose  $\kappa_{calc}$  parameter. The surface free energy (SFE) of the obtained coatings was determined using van Oss – Good and Owens – Wendt models as well as contact angle measurements of cationomer surfaces by means of standard liquids with various polarity. The effect of chemical structure and polarity of polyurethane cationomers on SFE as well as on its polar and acid-base components was discussed. It was concluded that these parameters are highly influenced by both diisocyanate and polyester type as well as molecular weight and ionic segment structure. Coatings with low hydrophobicity (SFE about 38 mJ/m<sup>2</sup>) were prepared from the cationomers made from MDI and poly(ethylene adipate) diol 1000, containing ionic groups obtained by incorporation of *N*-butyldiethanolamine together with butyl bromide into the polyurethane chains.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: pkrol@prz.rzeszow.pl

**Keywords:** waterborne polyurethanes, protective coatings, chemical structure, NMR spectra, polarity, surface free energy.

Wyroby oparte na wodorozcieńczalnych poliuretanach (ang. *waterborne polyurethanes*) zajmują dziś stałą pozycję w bogatej paletce materiałów poliuretanowych: lakierów, klejów i powłok ochronnych. Ich wytwarzanie nadal wprawdzie wymaga użycia toksycznych diizocyanianów i amin, ale już aplikacja jest bardziej bezpieczna, ponieważ stosuje się je w postaci dyspersji wodnych. Jest to jeden z kierunków poliuretanowych technologii, nie w pełni jeszcze wykorzystany, ale w znacznym stopniu odpowiadający wymaganiom stawianym przez, tzw. zasadę zrównoważonego rozwoju, przyjmującą że postęp technologiczny musi być zsynchronizowany z działaniami na rzecz ochrony środowiska, zdrowia i zasobów naturalnych przyrody.

Wodorozcieńczalne poliuretany są oparte na jonomerach poliuretanowych, zawierających zazwyczaj do 5 % mas. grup jonowych. Najczęściej są to grupy karboksylowe w anionomerach poliuretanowych uzyskiwanych w wyniku wbudowania do prepolimerów uretano-izocyanianowych kwasu dimetylopropionowego (DMPA) lub dimetylolomasłowego (DMBA), ewentualnie w wyniku emulsyjnej kopolimeryzacji prepolimerów uretanowych zakończonych akrylanem 2-hydroksyetylu (HEA) z akrylanami metylu lub butylu [1, 2]. Alternatywna metoda otrzymania dyspersji poliuretanowej w fazie wodnej polega na utworzeniu kationomeru na drodze wbudowania, np. *N*-alkilodietanoloaminy do prepolimeru i utworzenia kationu alkiloamoniowego w reakcji z kwasem organicznym lub halogenkiem alkilowym [3]. W ostatnich latach zwrócono także uwagę na możliwości wytworzenia wodorozcieńczalnych poliuretanów zawierających nanonapełniacze, takie jak: montmorylonit [4], funkcjonalizowany POSS [5] lub utleniona postać grafenu [6], które nadają otrzymywanym powłokom lepszą odporność na ścieranie i większe moduły mechaniczne, zdecydowanie też poprawiają ich stabilność termiczną.

Ważną kwestią przy wytwarzaniu wodorozcieńczalnych wyrobów poliuretanowych opartych na jonomerach jest zapewnienie wymaganego stężenia segmentów jonowych i wzajemnej równowagi jonowej, decydujących o trwałości dyspersji wodnej i jej elektrochemicznym zachowaniu się wobec zabezpieczonej powierzchni metalu [7]. Ważne są także hydrofobowe właściwości powłok otrzymywanych z takich dyspersji. Hydrofobowość można dodatkowo regulować wprowadzając do łańcucha poliuretanu segmenty sztywne zawierające fluor [7, 8]. Stwierdzono, że zapewnienie odpowiedniego stosunku segmentów polarnych do niepolarnych w łańcuchach poliuretanu umożliwia zachowanie równowagi między oddziaływaniami określającymi właściwości hydrofilowo-hydrofobowe, istotne np. w przypadku wytwarzania poliuretanowych ekologicznych pokryć tkani-

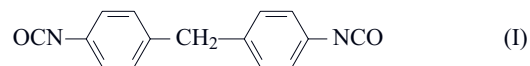
nowych [9]. Zagadnienia te poruszaliśmy w naszych wcześniejszych pracach, analizując parametry swobodnej energii powierzchniowej (SEP) otrzymywanych powłok kationomerowych, koncentrując się na syntezie poli(etero-uretanów) zawierających różne ugrupowania kationowe [10].

Celem prezentowanej pracy jest natomiast zbadanie możliwości regulowania i obniżania wartości SEP powłok wytwarzanych z kationomerów poli(estro-uretanowych), w wyniku użycia poliesterów o strukturach chemicznych umożliwiających uzyskiwanie powłok o zwiększonej hydrofobowości. Okazuje się, że stosunkowo niewielka ilość wprowadzanych do łańcucha polimerowego segmentów poliesterowych a także zmiana ich ciężarów cząsteczkowych może w znacznym stopniu wpływać na zmiany SEP otrzymywanych powłok.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

– 4,4'-Diizocyanian difenylometanu ( $M = 250,25$  g/mol) (MDI, Aldrich), użyty bez oczyszczenia [wzór (I)];



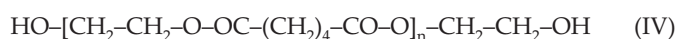
– Diizocyanian izoformonu [5-izocyaniano-1-(izocyanianometyleno)-1,3,3-trimetylocykloheksan] (IPDI, Aldrich) użyty bez oczyszczenia [wzór (II)];



– Poli(kaprolaktono)diol (PKD 530 i PKD 2000),  $M = 530$  lub  $2000$  g/mol [wzór (III)], pasta barwy białej o temperaturze topnienia  $36-48$  °C i gęstości ( $25$  °C)  $1,073$  g/cm<sup>3</sup>;



– Poli(etylenoadypiniano)diol (PEA 1000),  $M = 1000$  g/mol [wzór (IV)], bezbarwna pasta o temperaturze topnienia  $39$  °C i gęstości ( $25$  °C)  $1,183$  g/cm<sup>3</sup>;

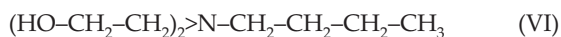


Poliestry zakupione w firmie Aldrich, przed użyciem odwadniano przez wygrzewanie w suszarce próżniowej, w atmosferze azotu w temp.  $120$  °C w ciągu 2 h.

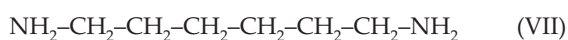
– *N*-metylodietanoloamina (NMDA, Aldrich), [wzór (V)];



– *N*-butylodietanoloamina (NBDA, Aldrich), [wzór (VI)];



– 1,6-Heksametylenodiamina (HMDA, Aldrich), [wzór (VII)];



– Dilaurynian dibutylocyny (DBTDL, Huntsman Performance Chemicals);

– Bromek butylu (POCh S.A. Gliwice);

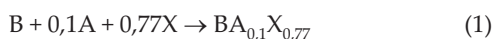
– Tetrahydrofuran (THF, POCh S.A. Gliwice) odwadniany w obecności metalicznego Na;

– Kwas mrówkowy 99 % ( $\text{HCOOH}$ , POCh S.A. Gliwice).

### Syntezy kationomerów PUR

Syntezy kationomerów prowadzono w aparaturze szklanej składającej się z kolby trój szyjnej zaopatrzonej w czasę grzejną, mieszadło mechaniczne, wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną wraz z doprowadzeniem azotu.

Na I etapie syntezowano prepolimer uretanowo-izocyjanianowy w reakcji znacznego nadmiaru diizocyjanianu (B), poliestru (A) i wybranej aminy NMDA lub NBDA (X) w THF jako rozpuszczalniku:



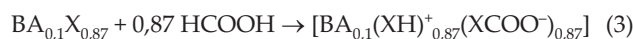
Do rozpuszczonego w bezwodnym THF i podgrzane do temp. 60 °C diizocyjanianu MDI lub IPDI, w ciągu ok. 3 min dozowano odpowiednią ilość poliestru, a następnie aminę NMDA lub NBDA, po czym mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przez ok. 30 min, oznaczając po upływie tego czasu zawartość grup -NCO, a otrzymany wynik porównywano z wartoś-

cią oczekiwaną, obliczoną na podstawie przyjętej stechiometrii (tabela 1). W przypadku wszystkich próbek było niezbędne dodanie, wraz z poliestrem, katalizatora DBTDL w ilości 0,1 % mas. w stosunku do masy poliestru i całkowitej, planowanej do wprowadzenia ilości trzeciorzędowej aminy.

Na etapie II, w temp. 80 °C wprowadzano kolejną porcję trzeciorzędowej aminy X:



Po upływie ok. 12 h, na etapie II, do tak otrzymanego poliuretanu, zawierającego szczątkowe ilości nieprzereagowanych grup -NCO, podczas intensywnego mieszania w temp. 20 °C wprowadzano odpowiednią ilość wody destylowanej, z rozpuszczoną w niej niewielką ilością HMDA. W taki sposób wytworzono trwałą, opalizującą dyspersję wodną o stężeniu ok. 40 % mas. Na tym etapie, po wprowadzeniu do układu kwasu mrówkowego otrzymano oczekiwany kationomer:



W przypadku próbek nr 5 i 7 zamiast  $\text{HCOOH}$  wprowadzano, niezbędny do wytworzenia kationów alkilamoniowych, bromek butylu, a po upływie 12 h. wymagana ilość wody wraz z HMDA:



Równocześnie z tworzeniem się dyspersji zachodził proces przedłużania tych łańcuchów kationomerów, które zawierały resztkowe grupy -NCO, co można zobrazować równaniem (5).

Składy chemiczne próbek syntezowanych kationomerów przedstawiono w tabeli 1.

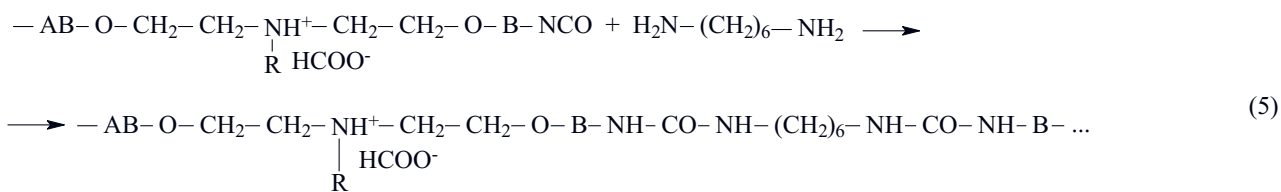


Tabela 1. Skład chemiczny syntezowanych kationomerów

Tabela 1. Chemical composition of the synthesised cationomers

Nr próbki	Prepolimer izocyjanianowy (AB <sub>2</sub> )			Rodzaj N-alkilaminy (Y)	Katalizator	Związek czwartorzędowy	Rodzaj przedłużacza łańcucha	Udział trzeciorzędowych at. N % mas.
	Substraty do syntezy prepolimeru		Obliczona ilość grup -NCO w prepolimerze % mas.					
	diizocyjanian (B)	poliester (A)						
1		PKD 530	2,76	NMDA	DBTDL	HCOOH	HMDA	0,218
2	MDI	PEA 1000	2,47					0,189
3		PKD 2000	2,01					0,171
4	IPDI		2,64					0,201
5		PEA 1000	2,64	NBDA	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br			0,177
6	MDI		2,30		HCOOH			0,141
7			2,30		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br			0,123

## Przygotowanie próbek do badań

Do badań wytworzono powłoki polimerowe, rozpraszając otrzymane dyspersje za pomocą specjalnego aplikatora szczelinowego na płytce z poli(tetrafluoroetylenem), odparowując wodę w warunkach zachowawczego suszenia w temperaturze otoczenia w ciągu ok. 48 h, a następnie dosuszając w próżniowej suszarce komorowej w temp. 60 °C przez ok. 12 h. Próbki uzyskanych powłok przenoszono następnie do eksykatora, w którym się schładzały do temperatury otoczenia. Właściwe sezonowanie kontynuowano na powietrzu w temp. ok. 20 °C w ciągu 10 dni.

## Metody badań

### Oznaczanie zawartości grup izocyjanianowych metodą acydymetryczną

Oznaczenie polega na przeprowadzeniu reakcji określonej ilości dibutyloaminy z grupami izocyjanianowymi, prowadzącej do utworzenia odpowiedniej pochodnej mocznika oraz odmiareczkowaniu nieprzereagowanej aminy roztworem HCl wobec błękitu bromofenolowego jako wskaźnika [11].

### Spektroskopia <sup>1</sup>H NMR

Widma <sup>1</sup>H NMR syntezowanych powłok kationomerowych rejestrowano za pomocą spektrometru FT NMR Bruker Avance 500<sup>II</sup>. Próbki rozpuszczano w DMSO-d<sub>6</sub>/h-DMSO sporządzając roztwory o stężeniu ok. 0,2 g/dm<sup>3</sup>. Położenie chemiczne sygnałów (δ) ustalono w stosunku do sygnału wzorca (TMS, δ = 0,000 ppm). Otrzymane widma wykorzystano do porównania polarności syntezowanych struktur kationomerów. W tym celu zarejestrowane sygnały protonów, w zależności od ich otoczenia chemicznego, formalnie przypisano do struktur polarnych lub niepolarnych i na podstawie krzywych całkowych obliczono ich względne ilości. Umożliwiło to obliczenie empirycznego parametru κ<sub>dośw.</sub> pozwalającego na porównanie polarności powłok poliuretanowych wyłącznie na podstawie ich struktury chemicznej:

$$\kappa_{\text{dośw.}} = \frac{I_P}{I_P + I_N} \cdot 100 \% \quad (6)$$

gdzie:

$$I_P = \sum I_{P_n} = 0,5(I_b + I_{b'}) + I_{c'} + I_e + I_m + I_t + I_x + I_q + I_y \quad (7)$$

$$I_N = \sum I_{N_n} = 0,5(I_b + I_{b'}) + I_w + I_c + I_d + I_a + I_g + I_i + I_j + I_k + I_l \quad (8)$$

$I_P$  – suma integracji sygnałów pochodzących od protonów w otoczeniu grup funkcyjnych i wiązań polarnych,  $I_N$  – suma integracji sygnałów pochodzących od protonów w otoczeniu grup funkcyjnych i wiązań niepolarnych (por. tabela 3).

## Chropowatość powierzchni powłoki

Do analizy chropowatości powierzchni otrzymanych powłok zastosowano optyczny system pomiarowy 3D NANOFOCUS o nanometrycznej rozdzielczości. W urządzeniu tym wykorzystano nowoczesną technologię konfokalną *Multi-Pinhole*, połączoną z modułem piezo i możliwością wykonania pomiarów przy użyciu obiektów o wymiarach od 1,6 × 1,6 mm do 260 × 260 μm. Modułem akwizycji obrazu była szybka kamera cyfrowa z technologią progresywnego skanowania, do 55 fps, 512 × 512 pikseli, 10 bit.

Wykonano zdjęcia pomiarowe obiektów o wymiarach 320 × 320 μm, stosując obiektów o 50-krotnym powiększeniu.

Do oceny chropowatości zastosowano 2 standardowe parametry statystyczne, mianowicie:

$R_a$  – średnią arytmetyczną wartości bezwzględnej odchylenia profilu  $y$  od średniej linii  $n$ , ponad podstawową długość  $l$ :

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (9)$$

$R_z$  – średnią arytmetyczną wartości bezwzględnej 5 najwyższych ( $y_{pi}$ ) i 5 najniższych ( $y_{vi}$ ) pików profilu chropowatości, ponad podstawową długość  $l$ :

$$R_z = \frac{1}{5} \left( \sum_{i=1}^5 |y_{pi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vi}| \right) \quad (10)$$

## Pomiary kątów zwilżania

Kąty zwilżania wyznaczano metodą Zismanna [12] za pomocą goniometru optycznego, w którym rolę kamery spełniał odpowiednio umiejscowiony aparat cyfrowy Olympus typ C-3020. Na badaną powłokę przy użyciu mikropipety nakładano po 10 kropeł (10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>) każdej cieczy wzorcowej: wody, formamidu i diiodometanu. Obrazy kropeł zarejestrowane aparatem fotograficznym przenoszono następnie do komputera. Wykorzystując specjalnie w tym celu opracowany, własny program „Kropla”, formułujący równanie obwiedni kropli i równanie stycznych do wyznaczonych krzywych, obliczano kąty zwilżania Θ wraz z odchyleniami standardowymi.

## Oznaczenia swobodnej energii powierzchniowej

Swobodną energię powierzchniową ( $\gamma_s$ ) wytwarzanych powłok określano na podstawie obliczonych kątów zwilżania (Θ), wykorzystując równania van Ossa-Gooda [13, 14]:

$$\sqrt{\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+} = \gamma_L \cdot \frac{1 + \cos \Theta}{2} \quad (11)$$

$$\gamma_{S,L} = \gamma_{S,L}^{LW} + \gamma_{S,L}^{AB} \quad (12)$$

$$\gamma_{S,L}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_{S,L}^+ \cdot \gamma_{S,L}^-} \quad (13)$$

gdzie:  $\gamma_{S,L}^{LW}$  – składowa oddziaływań dalekiego zasięgu, tj. dyspersyjnych, polarnych i indukcyjnych, odnosząca się do polimerowej powłoki (S) i cieczy wzorcowej (L),  $\gamma_{S,L}^{AB}$  – składowa oddziaływań kwasowych ( $\gamma_{S,L}^+$ ) i zasadowych ( $\gamma_{S,L}^-$ ), wynikających z teorii Lewisa.

W celu wyznaczenia 3 poszukiwanych parametrów:  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_S^+$ ,  $\gamma_S^-$ , charakterystycznych dla danej powłoki, rozwiązano układ 3 równań algebraicznych, wykorzystując wyznaczone kąty zwilżania trzema cieczami wzorcowymi: wodą, formamidem i diiodometanem, których parametry powierzchniowe:  $\gamma_L^{LW}$ ,  $\gamma_L^+$ ,  $\gamma_L^-$  są znane (tabela 2).

**T a b e l a 2.** Właściwości powierzchniowe stosowanych cieczy wzorcowych [14]

**T a b l e 2.** Surface properties of the used standard liquids [14]

Ciecz wzorcowa	Parametry swobodnej energii powierzchniowej, mJ/m <sup>2</sup>						
	$\gamma_L$	$\gamma_L^{LW}$	$\gamma_L^{AB}$	$\gamma_L^-$	$\gamma_L^+$	$\gamma_L^d$	$\gamma_L^p$
Woda	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5	21,8	51,0
Formamid	58,0	39,0	19,0	2,3	39,6	–	–
Dijodometan	50,8	50,8	0,0	0,0	0,0	48,5	2,3

Analogiczne obliczenia swobodnej energii powierzchniowej powłok ( $\gamma_S$ ) wykonano również stosując metodę Owensa-Wendta, wykorzystującą zależność [14, 15] i wyznaczono kąty zwilżania 2 zestawów cieczy wzorcowych (por. tabela 2):

$$\gamma_L \cdot \frac{1 + \cos \Theta}{2} = \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p} \quad (14)$$

gdzie:  $\gamma_S^d$  – składowa oddziaływań dyspersyjnych,  $\gamma_S^p$  – składowa oddziaływań polarnych, przy czym:

$$\gamma_{S,L} = \gamma_{S,L}^d + \gamma_{S,L}^p \quad (15)$$

Wartości  $\gamma_S$  dla danej powłoki metodą Owensa-Wendta wyznaczono rozwiązując 2 układy równań algebraicznych postaci (14) z uwzględnieniem kątów zwilżania wyznaczonych przy użyciu 2 zestawów cieczy wzorcowych (ciecz polarna – ciecz niepolarna): woda – diiodometan i formamid – diiodometan o znanych parametrach powierzchniowych:  $\gamma_L^d$  i  $\gamma_L^p$  (tabela 2) [14].

Do rozwiązania układów równań (11) i (14) wykorzystano oryginalny, własny program komputerowy „Energia”.

### Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne wytworzonych poliuretanów oznaczano wg PN-EN ISO 527-1 (1998), za pomocą maszyny wytrzymałościowej UTS 50 Zwick/Roell. Zmiany parametrów rejestrowano przy prędkości rozciągania 10 mm/min, sile początkowej 1 N i prędkości przesuwu modułu pomiarowego 1 mm/min. Do badań przygotowano próbki w kształcie wiosełek o określonych normą wymiarach.

Wytrzymałość na rozciąganie ( $R_r$ ) obliczono wg następującego wzoru:

$$R_r = \frac{F_r}{A_0} \quad (16)$$

gdzie:  $F_r$  – siła niszcząca próbkę (N),  $A_0$  – przekrój poprzeczny próbki, prostopadły do kierunku działania siły (mm<sup>2</sup>),

$$A_0 = g \cdot b \quad (17)$$

gdzie:  $g$  – grubość odcinka pomiarowego (mm),  $b$  – szerokość odcinka pomiarowego (mm).

Wydłużenie względne ( $\varepsilon$ ) określano jako przyrost długości na jednostkę długości początkowej odcinka pomiarowego:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \cdot 100 \% \quad (18)$$

gdzie:  $L_0$  – długość odcinka pomiarowego kształtki (mm),  $\Delta L_0$  – przyrost długości kształtki pomiarowej (mm).

Moduł sprężystości przy rozciąganiu ( $E$ ) oznaczano jako stosunek odpowiedniej różnicy naprężeń do różnicy wartości odkształceń:

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (19)$$

gdzie:  $\sigma_1$  – naprężenie (MPa) mierzone przy wartości wydłużenia względnego  $\varepsilon_1 = 0,05 \%$ ,  $\sigma_2$  – naprężenie (MPa) mierzone przy wartości wydłużenia względnego  $\varepsilon_2 = 0,25 \%$ .

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Struktury chemiczne syntezowanych kationomerów

Struktury chemiczne syntezowanych poliuretanów wynikają zarówno z rodzaju użytych reagentów, jak i warunków prowadzenia procesu poliaddycji, tj. rodzaju katalizatora i wartości temperatury oraz stosunku molowego reagentów, przyjętego na kolejnych etapach procesu poliaddycji. Oczekiwaną strukturę łańcuchów syntezowanych kationomerów przedstawia schemat A.

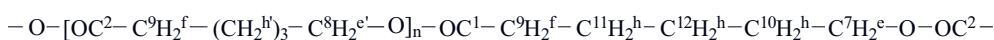
Wzór ogólny kationomeru pokazany na początku schematu A nie uwzględnia struktur allofanianowych i biuretowych, które formalnie mogły powstać w reakcji nadmiaru diizocyjanianu z grupami uretanowymi lub mocznikowymi. Z analizy widm NMR (tabela 3) i obliczeń stechiometrycznych wynika, że struktury allofanianowe faktycznie wystąpiły, głównie w kationomerach syntezowanych z udziałem aromatycznego diizocyjanianu MDI, mimo że proces syntezy prepolimeru, choć w znacznym na początku nadmiarze tego diizocyjanianu, przebiegał w stosunkowo niskiej temperaturze 80 °C.

W przypadku syntezy kationomerów istotne znaczenie ma wbudowanie do łańcuchów poliuretanowych stosunkowo dużej ilości kationów alkiloamoniowych, których sumaryczny ładunek dodatni musi być zneutralizowany ładunkami ujemnymi pochodzącymi od odpowiednich przeciwjonów (por. tabela 3). Udziały masowe kationów w łańcuchach otrzymanych kationomerów, w przeliczeniu na atom azotu pochodzący wyłącznie od



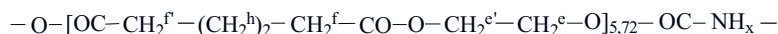
gdzie: i, j, k = 1, 2 ...

A<sup>1</sup> — struktura pochodząca od PKD:

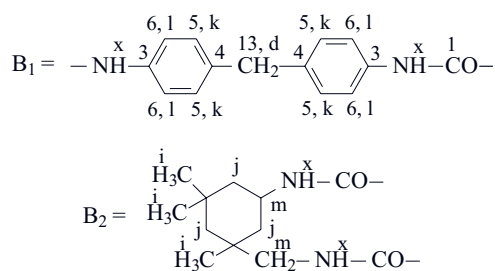


n = 17,54 dla PKD 2000 lub n = 4,65 dla PKD 530

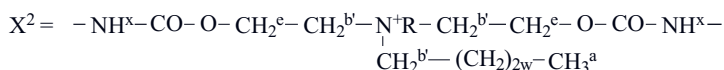
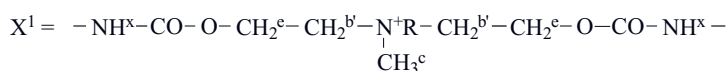
A<sup>2</sup> — fragment strukturalny pochodzący od PEA 1000:



B<sup>a</sup> — fragment strukturalny pochodzący od MDI lub IPDI:



X<sup>j</sup> — fragment strukturalny pochodzący od NMDA lub NBDA



R = H lub CH<sub>3</sub><sup>a'</sup> - (CH<sub>2</sub>)<sub>2w</sub> - CH<sub>2</sub><sup>b</sup> -

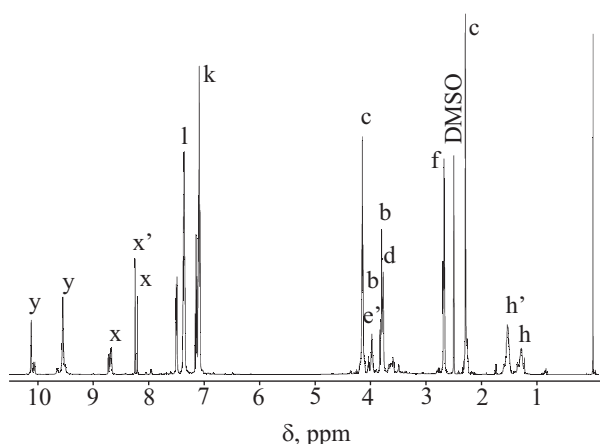
Q<sup>1</sup> (przeciwjon) = H<sup>x</sup>COO<sup>-</sup> lub Br<sup>-</sup>

Y — fragment strukturalny pochodzący od HMDA:



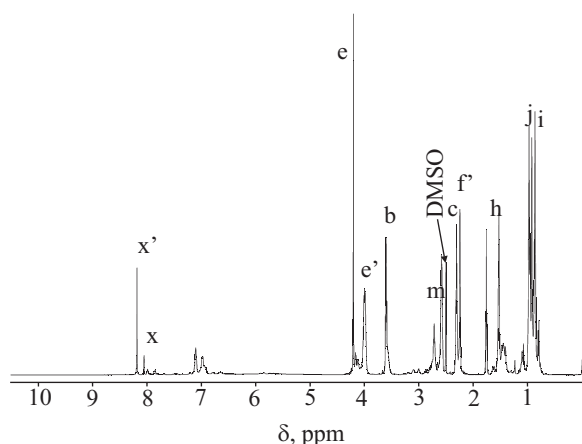
Schemat A. Struktury chemiczne syntezowanych kationomerów

Scheme A. Chemical structures of the synthesized cationomers



Rys. 1. Widmo <sup>1</sup>H NMR kationomeru nr 1

Fig. 1. <sup>1</sup>H NMR spectrum of the cationomer No. 1



Rys. 2. Widmo <sup>1</sup>H NMR kationomeru nr 4

Fig. 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of the cationomer No. 4

wbudowanej aminy trzeciorzędowej podano w tabeli 1. Metodą spektroskopii NMR potwierdzono obecność oczekiwanych protonów w łańcuchach kationomerów. Na rys. 1–3 przedstawiono przykładowe widma synte-

zowanych kationomerów, na których protony oznaczono zgodnie ze schematem A. W tabeli 3 podano natomiast przesunięcia chemiczne protonów zarejestrowanych w widmach wszystkich syntezowanych kationomerów.

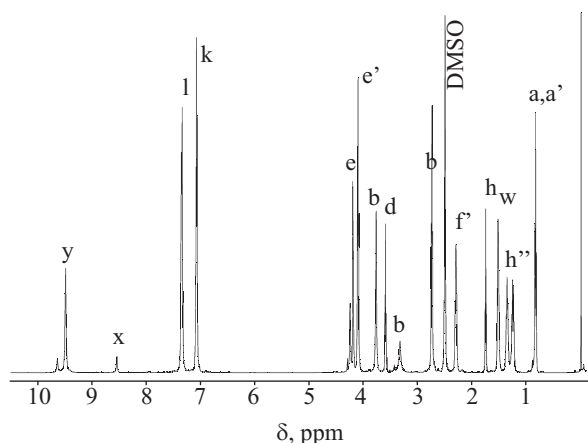
T a b e l a 3. Interpretacja widm  $^1\text{H}$  NMR kationomerów poliuretanowych  
 T a b l e 3. Interpretation of  $^1\text{H}$  NMR spectra of polyurethane cationomers

Nr kationomeru	Położenie grupy sygnałów $\delta$ , ppm	Charakter grup funkcyjnych	Rodzaj protonów	Oznaczenie protonów	Pochodzenie fragmentu struktury	
4	0,78–1,24	grupy niepolarne	$\text{CH}_3-$	i	IPDI	
4			$-\text{CH}_2-$	j	pierścień alicykliczny IPDI	
6, 7	0,82–0,85		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^{\leftarrow}$	a	NBDA	
5	0,84–0,93		$\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{Br})(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	a'	NMDA+C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	
5	1,23–1,36		$\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{Br})(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	w	NMDA+C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	
7	0,82–0,85		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{Br})(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	a'	NBDA+C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	
7	1,23–1,53		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{Br})(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	w	NBDA+C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> B	
6, 7	1,25–1,27		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^{\leftarrow}$	h''	NBDA	
1–7	1,53–1,77		$-\text{OC}-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$	h	HMDA	
1, 3	1,23–1,71		$-\text{O}-[-\text{OC}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{OC}-$	h'	PKD	
1, 3	2,67–2,69		$\text{O}-[-\text{OC}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{OC}-$	f	PKD	
2, 4–7	1,53–1,77		$[-\text{OC}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-$	h	PEA	
2, 4–7	2,30–2,48		$[-\text{OC}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-$	f'	PEA	
1–3, 5–7	3,57		$-\text{OC}-\text{NH}-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-$	d	MDI	
1–3, 5–7	7,07–7,16		protony aromatyczne w położeniu 2 i 2'	k	pierścień aromatyczny MDI	
1–3, 5–7	7,34–7,51		protony aromatyczne w położeniu 3 i 3'	l	pierścień aromatyczny MDI	
1–7	3,49–3,84		grupy polarne	$-\text{OC}-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$	b	HMDA
1–5				$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-$	b	NMDA
6, 7	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{HCOO}^-)(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-$			b	NBDA+HCOOH	
1, 3	3,78–3,89			$\text{O}-[-\text{OC}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{OC}-$	e'	PKD
2, 4–7		$[-\text{OC}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-$		e'	PEA	
1–5	2,20–2,33	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-$ $\text{HCOO}^-$		c	NMDA+HCOOH	
4	3,3–3,8	$\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}-$		m	IPDI	
5		$\text{CH}_3-\text{N}^+(\text{Br})(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		b	NMDA+C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	
7		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{Br})(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		b	NBDA+C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	
4		$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$		m	IPDI	
1–7	3,97–4,05	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$		e'	PEA, PKD	
1–7	4,14–4,20	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$		e	(PKD, PEA, NMDA, NBDA)+ (MDI, IPDI)	
1–7	8,20–8,24	$-\text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$		x	protony NH grup mocznikowych pochodzące od HMDA i MDI lub IPDI	
1–7	8,66–8,80	$-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{HCOO}^-$		x'		
1–7	9,50–10,11	$-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$		y	protony NH grup uretanowych i allofanianowych	
1–7	3,49	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{Br}, \text{HCOO}^-)$		b	NBDA i HCOOH lub C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	

T a b e l a 4. Analiza integracji sygnałów w widmach  $^1\text{H}$  NMR syntezowanych kationomerówT a b l e 4. Analysis of signal integration in the  $^1\text{H}$  NMR spectra of the synthesized cationomers

Nr próbki kationomeru	1	2	3	4	5	6	7
Rodzaj protonów	integracja sygnałów (skala umowna)						
$I_i$	—	—	—	11,1476	—	—	—
$I_j$	—	—	—	—	—	—	—
$I_a$	—	—	—	—	—	1,2984	1,2367
$I_{a'}$	—	—	—	—	0,1420	—	0,0683
$I_w$	—	—	—	—	0,2726	—	—
$I_{h''}$	—	—	—	—	—	1,9034	2,9912
$I_{h'}$	1,5472	—	2,7279	—	—	—	—
$I_h$	1,0669	0,7903	0,0857	4,9954	2,0336	1,9343	0,4919
$I_f$	2,1404	—	2,0614	—	2,5367	—	—
$I_{f'}$	—	1,2118	—	1,8991	—	1,1670	1,0993
$I_d$	0,6093	0,2167	0,8879	—	0,7626	0,7363	0,5151
$0,5 I_b$	1,3269	0,5392	0,7437	—	0,8458	0,5509	1,4537
$0,5 (I_b + I_m)$	—	—	—	3,1298	—	—	—
$I_k$	4,9509	1,0529	1,0000	—	2,0000	2,0561	2,0382
$I_l$	4,4560	1,0303	1,0064	—	1,9868	2,0000	2,0000
$I_N$	<b>16,0976</b>	<b>4,8412</b>	<b>8,513</b>	<b>21,1719</b>	<b>10,5801</b>	<b>10,348</b>	<b>10,9558</b>
$0,5 I_b$	1,3269	0,5392	0,7437	—	0,8458	0,5509	1,4537
$I_c$	2,4146	0,4397	1,5750	1,9172	1,5755	—	—
$0,5 (I_b + I_m)$	—	—	—	3,1298	—	—	—
$I_e$	2,7444	1,5505	1,0573	2,3003	2,9613	3,0092	2,9245
$I_{e'}$	0,7702	—	0,7695	2,5276	—	—	—
$x, x'$	1,1930	0,1833	0,2090	0,9318	0,1090	0,3763	0,1047
$y$	0,8715	0,4756	0,5222	0,0000	0,9034	0,9262	0,8901
$I_P$	<b>9,3206</b>	<b>3,1883</b>	4,8767	10,8067	6,3950	<b>4,8626</b>	5,3730
$\kappa_{do\acute{s}w.}$	<b>36,67</b>	<b>39,71</b>	36,50	33,79	37,67	<b>31,97</b>	32,91

Widma  $^1\text{H}$  NMR wykorzystano także do oceny stopnia polarności rozpatrywanych struktur, obliczając w tym celu parametr  $\kappa_{do\acute{s}w.}$  [równ (6)] na podstawie integracji odpowiednich sygnałów. W obliczeniach tych uwzględniono wartości integracji wszystkich zarejestrowanych sygnałów protonów w widmie NMR danej próbki.

Rys. 3. Widmo  $^1\text{H}$  NMR kationomeru nr 7Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the cationomer No. 7

Przyjęto, że grupy  $\text{CH}_2^b\text{-N}$ , występujące we wszystkich analizowanych strukturach (por. schemat A) wnoszą jednakowy wkład do oddziaływań polarnych i niepolarnych. Wykorzystane do obliczeń wartości integracji zebrano w tabeli 4. Oczywiście, przytoczone, bezwzględne wartości integracji  $I_N$  nie mają uniwersalnego znaczenia, ponieważ zależą od sposobu wykonania danego widma, stężenia próbki oraz przyjętej skali integracji, uwiarygodniają one jednak, uzyskane w naszej pracy wyniki badań i mogą być pomocne dla innych podobnych analiz. Wartości  $\kappa_{do\acute{s}w.}$  posłużyły do oceny polarności otrzymanych powłok wyłącznie w aspekcie strukturalnym.

W celu potwierdzenia wyznaczonych wartości  $\kappa_{do\acute{s}w.}$  i tym samym, oczekiwanej struktury kationomeru, przyjmując założoną strukturę łańcucha (schemat A) zdefiniowano dodatkowy parametr  $\kappa_{obl.}$ :

$$\kappa_{obl.} = \frac{\sum n_i^p}{\sum (n_i^p + n_i^n)} \quad (20)$$

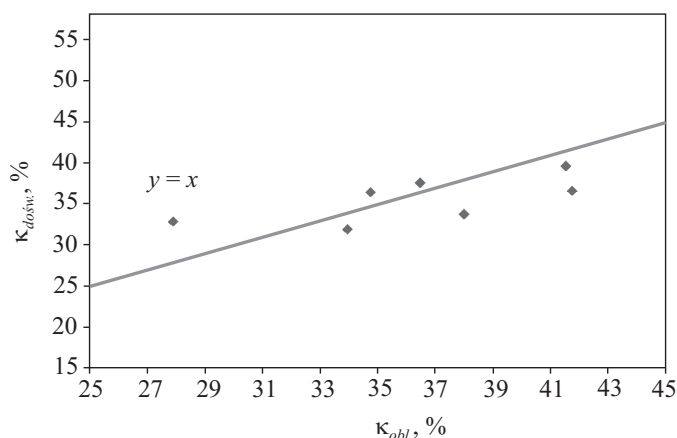
gdzie:  $n_i^p$  — ilość protonów występujących w strukturach analizowanego łańcucha poliuretanu, formalnie przyjętych jako struktury polarne,  $n_i^n$  — ilość protonów w strukturach formalnie przyjętych jako niepolarne.





niepolarny	$C_3H_7-CH_2^b-N^+-(CH_2-CH_2-O)_2$ (przyjęto 1/2 udziału)	NBDA	–	–	–	–	–	0,87	0,87
	$C_3H_7-CH_2-N^+-(CH_2^b-CH_2-O)_2$ (przyjęto 1/2 udziału)		–	–	–	–	–	1,74	1,74
	$CH_3-(CH_2)_2-CH_2^b-N^+$ (przyjęto 1/2 udziału)		–	–	–	–	0,87	–	0,87
	$NH-CH_2^b-(CH_2)_2-CH_2^b-NH-CO-$ (przyjęto 1/2 udziału)	HMDA	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Suma protonów w grupach niepolarnych			15,820	17,879	26,132	23,176	23,636	21,348	30,596
$\kappa_{obl.}$			41,75	41,53	34,75	37,99	36,470	33,92	27,88

Zastosowana procedura obliczeń parametru  $\kappa_{obl.}$  pozwoliła uwzględnić liczbę struktur wynikającą z różnych ciężarów cząsteczkowych, użytych do syntezy poliesterów PKD i PEA. W tym celu makrocząsteczkom tych poliesterów przypisano średnią liczbę powtarzalnych jednostek strukturalnych (merów), wynikającą z wartości ich liczbowo średnich ciężarów cząsteczkowych. Parametr  $\kappa_{obl.}$  podobnie jak  $\kappa_{dośw.}$  określa udział oddziaływań polarnych w syntezowanych kationometrach, wyłącznie pod względem strukturalnym. Wartości parametru  $\kappa_{obl.}$  oraz przyjęte do jego obliczeń udziały molowe struktur tworzących łańcuchy analizowanych kationomerów podano w tabeli 5.



Rys. 4. Ilustracja zależności między parametrami  $\kappa_{obl.}$  i  $\kappa_{dośw.}$   
Fig. 4. Illustration of the relation between  $\kappa_{calc.}$  ( $\kappa_{obl.}$ ) and  $\kappa_{exp.}$  ( $\kappa_{dośw.}$ ) parameters

Jeżeli struktury chemiczne otrzymanych kationomerów byłyby idealnie zgodne z założonym wzorem, to wszystkie punkty o współrzędnych ( $\kappa_{obl.}$ ,  $\kappa_{dośw.}$ ) powinny leżeć na prostej o równaniu  $y = x$  (rys. 4). Na wykresie naniesiono punkty odpowiadające rzeczywistym, wyznaczonym wartościom parametrów ( $\kappa_{obl.}$ ,  $\kappa_{dośw.}$ ) otrzymanych próbek. Stwierdzono, że w granicach błędów wynikających z obliczeń wykonanych zarówno na podstawie widm NMR, jak i obliczeń stechiometrycznych na podstawie wzoru (schemat A) uzyskano potwierdzenie

zgodności struktury syntezowanych kationomerów ze strukturami oczekiwanymi na podstawie stechiometrii reakcji przebiegających na kolejnych etapach procesu poliaddycji.

### Struktura fazowa i właściwości mechaniczne otrzymanych powłok

Jak wynika z naszych wcześniejszych badań, poprawna interpretacja wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) powłok polimerowych, oprócz struktury chemicznej musi uwzględniać także strukturę fazową, która w poliuretanowych tworzywach może być bardzo zróżnicowana i może zawierać pewne ilości fazy krystalicznej [16]. Istotną rolę odgrywają w tym przypadku porządkujące strukturę nadcząsteczkową oddziaływania polarne i dyspersyjne pomiędzy giętkimi i sztywnymi segmentami, duże znaczenie ma także obecność wiązań wodorowych tworzonych z udziałem donorów  $-NH-$ , obecnych w grupach uretanowych i mocznikowych oraz akceptorów, którymi są polarne grupy karbonylowe obecne w segmentach uretanowych i poliesterowych oraz atomy tlenu grup uretanowych i estrowych. W przypadku kationomerów oddziaływania te mogą być dodatkowo wzmacniane przez interakcje typu jonowego i kwasowo-zasadowego, wynikające z obecności kationów alkiłamoniumowych i towarzyszących im przeciwjonów oraz wbudowanej aminy HMDA. Oddziaływania te mogą przyczynić się do tworzenia sztywnych, uporządkowanych faz zbudowanych z segmentów uretanowo-mocznikowych, w otoczeniu bardziej giętkich segmentów tworzących fazę miękką o mniejszym stopniu uporządkowania. Badania metodą dyfrakcji WAXD, w przypadku syntezowanych kationomerów nie wykazały wyraźnej obecności struktur krystalicznych, w przeciwieństwie np. do syntezowanych z podobnych reagentów, powłok elastomerowych [8]. Wynika to prawdopodobnie z bardziej zróżnicowanego składu chemicznego kationomerów, relatywnie niewielkiej ilości wbudowanych poliesterów, utrudniających przypuszczalnie krystalizację w przyjętych warunkach formowania powłok.

Wyniki badań mechanicznych otrzymanych powłok (tabela 6) wskazują, że syntezowane materiały mają charakter elastomerów, a ich wytrzymałość, wynosząca

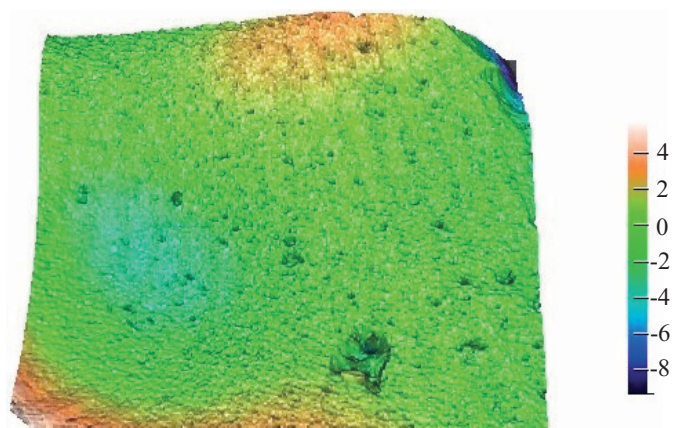
3–12 MPa i moduł mechaniczny w granicach 30– 60 MPa, są wystarczające do ich ewentualnego zastosowania w charakterze ekologicznych powłok ochronnych, np. na drewno. Podane parametry mechaniczne pozwalają także na wykonanie na tych powłokach pomiarów kątów zwilżania [14].

**T a b e l a 6.** Wybrane właściwości mechaniczne powłok otrzymanych z kationomerów poli(estro-uretanowych)

**T a b l e 6.** Selected mechanical properties of the coatings prepared from poly(ester urethane) cationomers

Nr próbki	Parametr chropowatości		Właściwości mechaniczne		
	$R_a$ $\mu\text{m}$	$R_z$ $\mu\text{m}$	wytrzymałość na rozciąganie $R_T$ , MPa	moduł sprężystości $E$ , MPa	wydłużenie względne przy zerwaniu $\epsilon$ , %
2	—	—	3,74	28,4	194,6
3	0,261	1,644	11,65	59,1	290,5
4	—	—	3,24	33,1	89,5
6	—	—	3,90	39,3	15,6

Prawidłowość pomiarów i interpretacji wyników oznaczeń kątów zwilżania zależy w dużym stopniu od kształtu badanej powierzchni powłoki, a zwłaszcza jej chropowatości. W celu jej oceny wykonano analizy przy użyciu mikroskopu konfokalnego. Na rys. 5 przedstawiono przykładowe zdjęcie powierzchni powłoki nr 3, a wyznaczone parametry chropowatości  $R_a$  i  $R_z$  podano w tabeli 6. Stwierdzono, że otrzymana powłoka jest ogólnie



*Rys. 5. Zdjęcie z mikroskopu konfokalnego powłoki nr 3 otrzymanej z MDI i PKD1000*

*Fig. 5. Confocal microscope image of the coating No. 3 obtained from MDI and PKD 1000*

nie jednorodna o niewielkiej chropowatości, wynikającej, m.in. ze starannego rozproszania dyspersji wodnej po płycie teflonowej oraz powolnego, zachowawczego odparowywania z niej wody i substancji lotnych.

#### Kąty zwilżania i swobodna energia powierzchniowa

Kąty zwilżania oraz uzyskane na ich podstawie, metodami van Ossa-Gooda (vO-G) i Owensa Wendta (O-W) wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej (SEP) przedstawia tabela 7.

Różnice obliczonych metodami vO-G i O-W wartości parametru  $\gamma_s$  oraz jego składowych, w świetle możliwej

**T a b e l a 7.** Kąty zwilżania i wyznaczone metodami van Ossa-Gooda i Owensa-Wendta parametry swobodnej energii powierzchniowej kationomerowych poli(estro-uretanowych) powłok

**T a b l e 7.** Contact angle values and surface free energy parameters for poly(ester-urethane) cationomer coatings determined by van Oss-Good and Owens-Wendt methods

Numer próbki	Średni kąt zwilżania $\Theta$ , ° (odchylenie standardowe)			Parametry swobodnej energii powierzchniowej, mJ/m <sup>2</sup>										
				metoda Owensa-Wendta						metoda van Ossa-Gooda				
	ciecze pomiarowe													
	woda	forma- mid	dijodo- metan	H <sub>2</sub> O-dijodometan			formamid-dijodometan			H <sub>2</sub> O-formamid-dijodometan				
			$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^{AB}$	$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^+$	$\gamma_s^-$	
1	68,53 (5,54)	50,89 (3,95)	33,79 (4,85)	46,06	35,76	10,30	46,11	39,35	6,76	46,02	3,44	42,59	0,25	11,98
2	65,21 (2,15)	35,52 (1,66)	33,45 (1,59)	48,02	35,81	12,21	48,75	35,39	13,36	49,73	6,30	43,43	0,82	12,07
3	81,11 (1,85)	56,51 (1,98)	42,21 (5,01)	39,76	36,65	3,11	39,80	36,23	3,57	39,88	1,15	38,73	0,05	6,63
4	69,32 (1,30)	51,26 (1,15)	35,74 (2,16)	43,28	34,63	8,64	41,55	36,34	5,21	42,49	1,84	40,65	0,07	11,81
5	67,90 (3,01)	50,23 (0,95)	33,71 (3,00)	43,62	35,33	8,29	42,13	36,86	5,26	43,28	2,05	41,22	0,09	11,91
6	71,05 (2,00)	52,17 (3,96)	35,99 (3,13)	41,25	33,39	7,86	40,51	36,29	4,22	40,56	1,59	38,98	0,06	10,86
7	85,26 (2,06)	59,62 (2,37)	42,12 (0,94)	38,50	36,36	2,14	38,15	35,83	2,32	38,71	0,67	38,04	0,02	4,87

do osiągnięcia precyzji oznaczeń kątów zwilżania, można uznać za niewielkie. Dane uzyskane metodą vO-G wskazują, że decydujące znaczenie dla wartości SEP mają oddziaływania dalekiego zasięgu  $\gamma^{LW}$ , ale nie można pominąć także oddziaływań Lewisa, ponieważ udział składowej  $\gamma^{AB}$  zmienia się od ok. 2 % w odniesieniu do próbki nr 7 aż do 13 % w odniesieniu do próbki nr 2. Warto zaznaczyć, że w przypadku wcześniej analizowanych przez nas powłok elastomerowych, otrzymywanych metodą poliaddycji w rozpuszczalniku organicznym (1,4-dioksanie), udział składowej  $\gamma^{AB}$  wynosił maksymalnie 2,2 % [8]. Obliczenia wykonane metodą O-W pozwalają na stwierdzenie, że w oddziaływaniach dalekiego zasięgu dominują siły dyspersyjne  $\gamma^d$ , przy czym udział składowej polarnej  $\gamma^p$  jest znaczny.

Z powyższych uwag można wnioskować, że obliczenia na podstawie widm NMR parametr  $\kappa_{do\acute{s}w.}$  uwzględnia bardziej ogólne oddziaływania dalekiego zasięgu.

Syntezy powłoki charakteryzują się wartościami  $\gamma_S > 38$  mJ/m<sup>2</sup>, są więc materiałami polarnymi. Analizując tabelę 7 można zauważyć, że kolejność powłok w szeregu zmniejszającej się wartości SEP jest nieco inna niż kolejność w szeregu rosnących kątów zwilżania, dla oceny hydrofobowości powierzchni poliuretanowych powłok bardziej wiarygodne są zatem wartości swobodnej energii powierzchniowej wynikające z uwzględnienia 2 lub 3 kątów zwilżania. Wartości tylko kątów zwilżania, często podawane w publikacjach, mogą mieć jedynie orientacyjne znaczenie dla oceny chemicznego charakteru powłoki.

Powłoka wytworzona z kationomeru nr 5, otrzymanego z cykloalifatycznego diizocyjanianu IPDI miała bardziej hydrofobowy charakter ( $\gamma_S = 23$  mJ/m<sup>2</sup>) niż jego uzyskana z kationomeru nr 2, syntezowanego z aromatycznego diizocyjanianu MDI ( $\gamma_S = 46$  mJ/m<sup>2</sup>). Wniosek ten potwierdza porównanie parametrów  $\kappa_{do\acute{s}w.}$  i  $\kappa_{obl.}$  oznaczonych dla próbek nr 2 i nr 4. Wartości  $\kappa_{do\acute{s}w.}$  wskazują, że udział w poliuretanowaniu poliesteru PKD umożliwia otrzymanie powłoki bardziej hydrofobowej (próbka nr 3), co wyraźnie potwierdzają wartości parametru  $\gamma_S$ . Stosunkowo duża różnica polarności powłok nr 2 i nr 3 dodatkowo jest wynikiem większego ciężaru cząsteczkowego poliesteru PKD. Wzrost ciężaru cząsteczkowego poliesteru powoduje bowiem wzbogacenie kationomeru w struktury bardziej hydrofobowe, o czym świadczą wartości  $\kappa_{do\acute{s}w.}$  i  $\kappa_{obl.}$  próbek nr 1 i nr 3. Potwierdza to zdecydowanie mniejsza wartość  $\gamma_S$  kationomeru nr 3, syntezowanego z udziałem PKD o  $M = 2000$ . Jest to wniosek tym bardziej cenny, że jak wynika ze wzoru udział molowy struktur poliesterowych w łańcuchach syntezowanych kationomerów był relatywnie mały.

Najbardziej hydrofobowe okazały się powłoki nr 6 i nr 7, wytworzone z kationomerów syntezowanych z udziałem NBDA, przy czym obecność struktur jonowych tworzonych z udziałem C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br (próbka nr 7) wpływa na dodatkowy wzrost hydrofobowości. Potwierdzają to także wartości parametrów  $\kappa_{do\acute{s}w.}$  i  $\kappa_{obl.}$  (tabela 5). Bromek butylu przyczynia się więc do otrzymania kationomerów

dających powłoki bardziej hydrofobowe niż uzyskane przy użyciu kwasu mrówkowego. Na przykład, porównując powłoki poliuretanowe otrzymane z takiego samego diizocyjanianu MDI i poliesteru PEA 1000 oraz aminy NMDA (próbki nr 2 i 5) stwierdzono, że udział w kationomerze nr 5 struktur wywodzących się z bromku butylu wpłynął na zmniejszenie SEP z 50 do 43 mJ/m<sup>2</sup>.

## PODSUMOWANIE

Z wodnych dyspersji kationomerów poliuretanowych syntezowanych w reakcji odpowiednio dobranych diizocyjanianów, poliesterów i *N*-alkilodietanoloamin uzyskano powłoki elastomerowe o zróżnicowanej polarności. Wykazano, że istnieją zależności pomiędzy strukturą chemiczną tych polimerów i swobodną energią powierzchniową ( $\gamma_S$ ) wytworzonych z nich powłok. Wyznaczone metodą spektroskopii <sup>1</sup>H NMR parametry  $\kappa_{do\acute{s}w.}$  pozwoliły na porównanie wpływu struktury na polarność syntezowanych kationomerów. Wykonano też obliczenia analogicznych wielkości  $\kappa_{obl.}$  na podstawie składu chemicznego kationomerów, wynikającego ze stechiometrii reakcji przeprowadzonych na kolejnych etapach poliaddycji.

Stwierdzono, że w zakresie 38–50 mJ/m<sup>2</sup> można wpływać na wartości SEP, prowadząc syntezę poliuretanów przy użyciu MDI lub IPDI oraz poliesterów o ciężarach cząsteczkowych z przedziału 530–2000. Największy spadek wartości SEP uzyskuje się po wprowadzeniu w miejsce *N*-metylodietanoloaminy bardziej hydrofobowej *N*-butylodietanoloaminy, a dodatkowo korzystne jest użycie, jako reagenta wytwarzającego kationy amoniowe, zamiast kwasu mrówkowego — bromku butylu. Wykazano, że obliczenia parametrów SEP metodami van Ossa-Gooda i Owens-Wendta, wykorzystujących kąty zwilżania oznaczone za pomocą odpowiednich zestawów cieczy wzorcowych, dają wartości zbliżone, ale rzadziej stosowana w badaniach powłok polimerowych metoda vO-G pozwala ponadto ocenić szczególnie ważny w kationomerach wpływ oddziaływań kwasowo-zasadowych. Zaobserwowana tendencja zmian SEP badanych powłok kationomerowych jest zgodna ze zmianami parametrów strukturalnych  $\kappa_{do\acute{s}w.}$  i  $\kappa_{obl.}$

Uzyskane wyniki stwarzają możliwość określenia ilościowych korelacji pozwalających na przewidywanie wartości SEP otrzymanych powłok, na podstawie analizy strukturalnej, pod warunkiem jednak, że zostanie zgromadzona dostatecznie duża ilość odpowiednich danych.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009–2012 jako projekt badawczy Nr N N507 329636.*

*Autorzy wyrażają podziękowanie Panu Rovenowi Lenz — Dyrektorowi ds. Marketingu i Sprzedaży firmy NANO-FOCUS AG oraz Panom Ireneuszowi Niemcowi i Michałowi Niemcowi — przedstawicielom firmy NANOFOCUS w Polsce, za udostępnienie mikroskopu konfokalnego i umożliwienie wykonania badań na Politechnice Rzeszowskiej.*

## LITERATURA

1. Angeles Perez-Limiñana M., Aran-Ais F., Torró-Plau A. M., Cesar Orgiles-Barceló A., Martin-Marinez J. J. M.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 2005, **25**, 507.
2. Zhang J. L., Wu D. M., Yang D. Y., Qiu F. X.: *J. Polym. Environ.* 2010, **18**, 128.
3. Król P., Król B.: *Polimery* 2007, **52**, 427.
4. Yen J.-M., Yao C.-T., Hsieh C.-F., Lin L.-H., Chen P.-L., Wu J.-C., Yang H.-C., Wu C.-P.: *Eur. Polym. J.* 2008, **44**, 3046.
5. Król B., Król P.: *Polimery* 2010, **55**, 440 (Cz. I) i 855 (Cz. II).
6. Yoon S. H., Park J. H., Kin E. Y., Kim B. K.: *Colloid Polym. Sci.* 2011, **289**, 1809.
7. Delucchi M., Trombetta T., Ricotti R., Cerisola G., Turri S.: *J. Appl. Electrochem.* 2009, **39**, 2107.
8. Król P., Król B., Pielichowska K., Pikus S.: *Colloid Polym. Sci.* 2011, **289**, 1757.
9. Meng Q. B., Lee S.-I., Nah C., Lee Y.-S.: *Prog. Org. Coat.* 2009, **66**, 382.
10. Król P., Król B.: *Colloid Polym. Sci.* 2009, **287**, 189.
11. Stagg F. E.: *Analyst* 1966, **71**, 557.
12. Zisman W. A.: *Ad. in Chem. Am. Chem. Soc.* 1964, **43**, 1.
13. Oss C. J.: *J. Chem. Res.* 1988, **88**, 927.
14. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
15. Owens D. K., Wendt R. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 1741.
16. Król B., Król P., Pikus S., Chmielarz P., Skrzypiec K.: *Colloid Polym. Sci.* 2010, **288**, 1255.

Otrzymano 15 XII 2011 r.

## Materiały Polimerowe Pomerania – Plast 2013

Międzyzdroje, 4 – 7 czerwca 2013 r.



**Konferencja** jest kontynuacją konferencji Pomerania–Plast 2001, 2004, 2007 i 2010, a także wcześniejszych cykli konferencyjnych organizowanych przez zespoły polimerowe Politechniki Szczecińskiej (obecnie Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie).

**Organizator:** Zachodniopomorski Uniwersytet Techniczny w Szczecinie, Instytut Polimerów

**Przewodniczący Konferencji:** prof. dr hab. inż. Tadeusz Spychaj

**Tematyka konferencji** będzie obejmować następujące zagadnienia:

— Kompozyty i kompozycje polimerowe (kompozyty i nanokompozyty; nowe materiały termoplastyczne, elastomerowe, chemo- i termoutwardzalne, materiały powłokowe i klejowe, modyfikatory i środki pomocnicze).

— Polimery a środowisko (polimery biodegradowalne, biomateriały polimerowe, polimery i żywice w układach wodnych, recykling materiałów polimerowych).

**Program naukowy konferencji** obejmuje: wykłady na zaproszenie Komitetu Naukowego (30 min), komunikaty sekcyjne (15 min), komunikaty młodych pracowników i doktorantów/studentów (10 min), sesje plakatowe.

**Publikacje i materiały konferencyjne** — Dwustronicowe skróty wystąpień zostaną wydane w formie materiałów konferencyjnych. Prezentowane prace (po recenzji) będą publikowane w czasopiśmie: *Polimery, Polish Journal of Chemical Technology, Przemysł Chemiczny*.

**Terminy** — Udział w konferencji należy zgłosić do **15 stycznia 2013 r.**, a skrót wystąpienia nadesłać do **31 stycznia 2013 r.**

### Koszty

Opłata normalna: do 31 marca 2013 r. — 1100 zł, a po tym terminie — 1200 zł.

Opłata ulgowa: doktorant/student — 850 zł, osoba towarzysząca — 700 zł (do 31 marca 2013 r., a po tym terminie odpowiednio 950 zł i 700 zł).

Opłata obejmuje: koszty konferencyjne, wyżywienie (obiady i kolacje) oraz program towarzyszący.

**Wpłaty** na konto: ZUT, Szczecin, Al. Piastów 17, 70-310 Szczecin, Bank Zachodni WBK III Oddział w Szczecinie, Nr rachunku: 02 1090 1492 0000 0000 4903 0242, z dopiskiem: Pomerania-Plast 2013.

**Biuro konferencji:** dr inż. Katarzyna Wilpiszewska — Sekretarz konferencji

**Adres do korespondencji:** Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, tel. (91) 449 41 78, tel./fax (91) 449 42 47, e-mail: pomeraniplast@zut.edu.pl, kwilpi@zut.edu.pl

[www.ip.zut.edu.pl](http://www.ip.zut.edu.pl)