

PIOTR KRÓL, BOŻENA KRÓL

Politechnika Rzeszowska  
Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych  
Aleje Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów  
e-mail: pkrol@prz.rzeszow.pl

## Kationomery poliuretanowe syntetyzowane z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, glikolu poli(oksypropylenowego) i *N*-alkilodietanoloamin — budowa chemiczna oraz swobodna energia powierzchniowa i jej składowe

**Streszczenie** — Kationomery poliuretanowe syntetyzowano w reakcji 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, oligo(oksypropyleno)diolu i trzeciorzędowych amin alifatycznych lub aromatycznych, które — po wbudowaniu do prepolimeru — w reakcji z kwasem mrówkowym przekształcano w kationy alkiloamoniowe. Łańcuch tak otrzymanych produktów przedłużano za pomocą 1,6-heksametylenodiaminy, uzyskując trwałe dyspersje wodne tworzące na powierzchni politetrafluoroetyleny cienkie powłoki polimerowe. Metodami spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR oraz IR potwierdzono budowę chemiczną syntetyzowanych kationomerów i podjęto próby ilościowej charakterystyki polarności fragmentów tej budowy. Wykorzystując model fizyczny van Ossa-Gooda oraz wyniki pomiarów kątów zwilżania powierzchni kationomerów PUR za pomocą cieczy wzorcowych o różnej polarności (wody, formamidu i diiodometanu) wyznaczono swobodną energię powierzchniową (SEP,  $\gamma_s$ ) otrzymanych jonomerów. Zinterpretowano wpływ budowy chemicznej (ze szczególnym uwzględnieniem rodzaju podstawnika węglowodorowego przy atomie azotu trzeciorzędowej aminy), a także polarności kationomerów PUR na wartości SEP oraz jej składowych dyspersyjnej i kwasowo-zasadowej. Zasadnicze znaczenie ma tu budowa segmentów polioliowych i uretanowych kationomeru oraz rodzaj segmentów jonotwórczych. Największą wartością SEP charakteryzował się kationomer syntetyzowany z udziałem *N*-metylofenyldietanoloaminy, a najmniejszą — kationomer otrzymany przy użyciu *N*-tercetylodietanoloaminy.

**Słowa kluczowe:** kationomery poliuretanowe, aminy trzeciorzędowe, budowa chemiczna, polarność, hydrofilowość, swobodna energia powierzchniowa.

POLYURETHANE CATIONOMERS SYNTHESIZED FROM 4,4'-METHYLENEBIS(PHENYL ISOCYANATE), POLYOXYPROPYLENE GLYCOL AND *N*-ALKYLDIETHANOLOAMINES — CHEMICAL STRUCTURES AND FREE SURFACE ENERGIES AND ITS COMPONENTS

**Summary** — Polyurethane cationomers were synthesized in the reaction of 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate), oligo(oxypropylene)diol and tertiary aliphatic or aromatic amines which, after the incorporation into the prepolymer in the reaction with formic acid, were converted into alkylammonium cations (Table 1). By chain extension of these products with 1,6-hexamethylenamine, the stable aqueous dispersions were obtained forming thin polymeric films on the surface of polytetrafluoroethylene. The chemical structures of cationomers synthesized were confirmed with  $^1\text{H}$  NMR (Fig. 2–6, Table 3) and IR spectroscopy (Fig. 7 and 8). Some trials were made to characterize quantitatively the polarity of these structures' fragments (Table 4 and 5). Free surface energy (SEP,  $\gamma_s$ ) of ionomers obtained has been determined using the physical van Oss—Good's model and contact angle measurements of PUR cationomers surfaces with model fluids showing different polarity (water, formamide or diiodomethane — Table 2). The effects of chemical structures (special attention has been paid to the hydrocarbon substituent at nitrogen atom of tertiary amine) and polarity of PUR cationomers on the values of SEP and its components: dispersive and acid-base ones were interpreted (Table 6). The structures of polyol and urethane segments of a cationomer and the kind of ionogenic segments were found as having the fundamental influences. The biggest SEP value was found for cationomer synthesized with *N*-methylphenyldiethanolamine while the smallest one for cationomer obtained with *N*-*t*-butyldiethanolamine.

**Key words:** polyurethane cationomers, tertiary amines, chemical structure, polarity, hydrophobicity, free surface energy.

### SWOBODNA ENERGIA POWIERZCHNIOWA JAKO KRYTERIUM OCENY UŻYTECZNOŚCI KATIONOMERÓW POLIURETANOWYCH

W publikacji [1] przedstawiliśmy metodę wytwarzania, budowę chemiczną oraz właściwości kationomerów poliuretanowych otrzymanych z 2,4- i 2,6-diizocyjanianu toluilenu (TDI), wybranych polioli polieterowych lub poliestrowych oraz trzeciorzędowych amin (*N*-metylo- i *N*-butylodietanoloaminy), które po wbudowaniu do łańcucha polimerowego utworzyły w reakcji z kwasem mrówkowym trwałe kationy alkiloamoniowe. Tak otrzymane kationomery wykorzystano (w postaci wodnych dyspersji) do wytwarzania poliuretanowych powłok lakierowych. Wodorozcieńczalne poliuretany (PUR), w tym dyspersje kationomerowe, od kilkunastu już lat są przedmiotem zainteresowania przemysłu produkującego ekologiczne wyroby lakierowe, a badania w tej dziedzinie koncentrują się obecnie przede wszystkim na modyfikacji chemicznej budowy PUR w wyniku stosowania nowych rodzajów diizocyjanianów — alifatycznych (np. diizocyjanianu heksametylenu, HDI) lub cykloalifatycznych [np. diizocyjanianu izoforonu (IPDI) lub diizocyjanianu dicykloheksylenometylu (HMDI)], powodujących zmniejszenie podatności powstających powłok na fotodegradację — a także polioli i przedłużaczy aminowych, nadających im odpowiednie właściwości chemiczne i mechaniczne oraz zapewniające m.in. znaczną przyczepność do stali, aluminium, szkła, kauczuku i PVC [2—4]. O powyższych właściwościach powłok decyduje powinowactwo PUR do powierzchni powlekanych materiałów, zależne od wzajemnej hydrofobowości lub hydrofilowości stykających się powierzchni. Wielkością fizyczną określającą w miarę precyzyjnie fizykochemiczny charakter powierzchni materiału (np. zwilżalności) jest jego swobodna energia powierzchniowa (SEP) [5—7].

SEP jest liczbowo równa pracy potrzebnej do utworzenia w odwracalnym procesie izotermicznym nowej jednostki powierzchni podczas rozdziału dwóch znajdujących się w równowadze faz. Zależność między swobodną energią powierzchniową ( $\gamma$ ) a napięciem powierzchniowym ( $\sigma$ ) przedstawia następujące równanie, wynikające bezpośrednio z równania Younga:

$$\sigma = \gamma + S \, d\gamma/dS \quad (1)$$

gdzie:  $S$  — jednostka powierzchni pola danego ciała.

Pojęcie swobodnej energii powierzchniowej odnosi się zarówno do cieczy, jak i do ciał stałych, z tym że w odniesieniu do cieczy obowiązuje zależność:

$$d\gamma/dS = 0 \Rightarrow \sigma = \gamma, \text{ dla } S \neq 0 \quad (2)$$

Według teorii Gibbsa, w ciele stałym napięcie powierzchniowe jest równe swobodnej energii powierzchniowej tylko wtedy, gdy adsorpcja cieczy na powierzchni jest równa zeru.

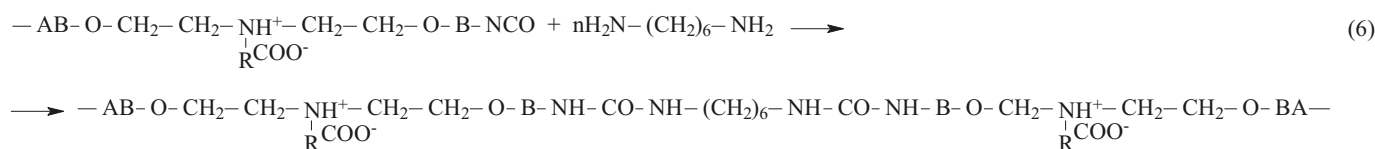
Okazuje się, że właśnie w przypadku jonomerów PUR poprzez zmiany budowy chemicznej można w znacznym stopniu modyfikować ich SEP, uzyskując materiały o polepszonych właściwościach mechanicznych; jako przykład mogą tu posłużyć kompozyty poliuretanowo-epoksydowe o wzajemnie przenikających się sieciach polimerowych (IPN) [8].

Odpowiednio ukierunkowane zmiany budowy chemicznej powodujące zwiększenie hydrofobowości (tj. zmniejszenie SEP) mogą przyczynić się do wzrostu powierzchniowej odporności chemicznej i biologicznej tworzyw polimerowych, co jest ważne np. w przypadku zastosowania PUR jako materiałów biomedycznych takich jak endoprotezy naczyń krwionośnych bądź czasowe błony regenerujące funkcjonowanie uszkodzonych podczas wypadków narządów wewnętrznych [9, 10]. Przeciwnie, zwiększając SEP można wpływać na wzrost podatności na biodegradację, co jest istotne np. z punktu widzenia bezpiecznej utylizacji wyrobów po zakończeniu ich eksploatacji [11]. Wartość SEP, zmieniając termodynamikę procesu homogenizacji, odgrywa także istotną rolę w wytwarzaniu mieszanin polimerowych z udziałem poliolefin i poliuretanów [12].

Bardzo spektakularny przykład zastosowania elastomerowych powłok wytworzonych z kationomerów jako specyficznych sensorów promieniowania podano w pracy [13], w której opisano syntezę kationomeru PUR w reakcji 4,4'-diizocyjanianu difenylenometanu (MDI), adypinianu polioksyetylenowego, butano-1,4-diolu i *N*-metylodietanoloaminy (*N*-MDA) z wbudowanym do łańcucha chromoforem *N*-stilbenowym. Tak syntetyzowane kationomery charakteryzowały się znaczną absorpcją światła UV ( $\lambda_A = 313\text{—}332$  nm), której w odpowiednich warunkach towarzyszy z kolei wtórna fluorescencja światła fioletowo-niebieskiego o długości fali 420—470 nm.

Interesującą modyfikację właściwości powierzchniowych kationomerów PUR przedstawiono w pracy [14]. Jonomery tego typu syntetyzowano w kilkuetapowym procesie. Na pierwszym etapie w reakcji 2,4- i 2,6-TDI z glikolem polioksytetrametylenowym (PTMG) wytworzono klasyczny prepolimer uretanowo-izocyjanianowy. Następnie, aby uzyskać potencjalne centrum kationowe, prepolimer ten przedłużano związkiem zawierającym trzeciorzędowy atom azotu, mianowicie pochodną dihydroksylową imidu kwasu nikotynowego (BHEIN), 2,3-dihydroksypyridyną (DHP), 3,5-dimetylołopirydyną (PDM) lub *N*-MDA. Prepolimer o przedłużonym łańcuchu na kolejnym etapie poddawano reakcji z wcześniej otrzymanym prepolimerem zakończonym grupami hydroksylowymi, wytworzonym z TDI, PTMG i 2-bromoetanolu. W ten sposób uzyskano usieciowane PUR zawierające dodatkowo kationy alkiloamoniowe zobojętnione anionami  $\text{Br}^-$ . Wykonując pomiary kątów zwilżania za pomocą cieczy o różnej energii powierzchniowej oceniono właściwości powierzchniowe syntetyzowanych kationomerów. Stwierdzono, że polarność ich





dyspersji, prowadzono proces przedłużania heksametylenodiaminą tych łańcuchów kationomerów, które zawierały resztkowe grupy -NCO (równanie 6).

Szczegółowe warunki prowadzenia poszczególnych etapów procesu zostały opisane w publikacji [1].

### Otrzymywanie próbek do badań

Badane powłoki polimerowe wytwarzano w wyniku rozproszania otrzymanych dyspersji na apolarnej powierzchni politetrafluoroetyleny (PTFE, „Tarfle”) i odparowania wody z tak naniesionej dyspersji kationomeru na drodze suszenia w powietrznej suszarce komorowej w temp. 110 °C w ciągu ok. 1 h. Następnie próbki przenoszono do eksykatora, w którym następowało ich schładzanie do temperatury otoczenia. Właściwe sezonowanie kontynuowano na powietrzu w temp. ok. 20 °C przez kolejne 10 dób.

### Metodyka badań

#### Oznaczanie zawartości grup izocyjanianowych

Zasada oznaczania polega na reakcji znanej ilości dibutyloaminy z izocyjanianem (co prowadzi do utworzenia odpowiedniej pochodnej mocznika) oraz odmiareczkowaniu nieprzereagowanej aminy roztworem HCl wobec błękitu bromofenolowego jako wskaźnika [17].

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

Widma <sup>1</sup>H NMR otrzymanych polimerów rejestrowano za pomocą spektrometru FT NMR 80 MHz („Tesla 587A”). Próbki powłok otrzymanych kationomerów rozpuszczano w DMSO-d<sub>6</sub>/h-DMSO uzyskując roztwory o stężeniu ok. 0,2 g/dm<sup>3</sup>. Jako wzorzec stosowano heksametylodisiloksan (HMDS).

#### Spektroskopia IR

Widma IR rejestrowano za pomocą spektrofotometru „Paragon 1000 FT-IR” w obszarze 4000–650 cm<sup>-1</sup>, stosując technikę ATR (tj. umieszczając błonkę polimerową między ściankami kryształu). Otrzymywane widma przedstawiano w postaci zależności transmitancji (%) w funkcji liczby falowej  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>).

#### Wyznaczanie składowych swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych

Podstawą wyznaczania składowych energii powierzchniowej ciała stałego ( $\gamma_S$ ) w opisywanej tu pracy był oparty na hipotezie Owensa—Wendta [18] model van Ossa—Gooda zakładający, że swobodna energia po-

wierzchniowa ( $\gamma_{S,L}$ ) może być przedstawiona jako suma dwóch różnych składowych [19, 20].

$$\gamma_{S,L} = \gamma_{S,L}^{LW} + \gamma_{S,L}^{AB} \quad (7)$$

gdzie:  $\gamma_{S,L}^{LW}$  — energia powierzchniowa związana z oddziaływaniami (dyspersyjnymi, polarnymi i indukcyjnymi) dalekiego zasięgu;  $\gamma_{S,L}^{AB}$  — energia powierzchniowa związana z oddziaływaniami kwasowo-zasadowymi, tak jak to wynika z teorii Lewisa, przy czym równanie (7) dotyczy zarówno ciała stałego oznaczonego symbolem S (odpowiednio  $\gamma_S$ ), jak i cieczy zwilżającej (wzorcowej i badanej), której przypisano symbol L (odpowiednio  $\gamma_L$ ).

Oznaczając symbolem  $\gamma_S^{+}$  składową  $\gamma_S^{AB}$ , która odpowiada swobodnej energii powierzchniowej kwasu Lewisa, a symbolem  $\gamma_S^{-}$  składową odpowiadającą zasadzie Lewisa można — na podstawie hipotezy Berthelota przyjmującej, że oddziaływania między cząsteczkami różnych ciał znajdującymi się na powierzchni są równe średniej geometrycznej oddziaływań między cząsteczkami każdego z tych ciał — sformułować następujące zależności [15, 19]:

— w odniesieniu do substancji (cieczy i powierzchni ciał stałych) bipolarnych, którym mogą odpowiadać syntetyzowane jonometry PUR:

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^{+}\gamma_i^{-})^{0,5} \quad (8)$$

— w odniesieniu do cieczy i powierzchni ciał stałych apolarnych (dijodometan, PTFE):

$$\gamma_i^{AB} = 0 \quad (9)$$

gdzie:  $i = S$  — ciało stałe lub  $L$  — ciecz.

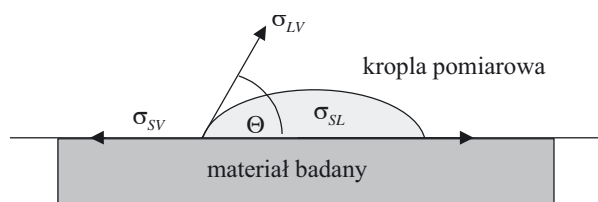
Składowe swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych i oddziaływujących z nimi cieczy powinny spełniać równanie van Ossa—Gooda:

$$(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{0,5} + (\gamma_S^{+} \gamma_L^{-})^{0,5} + (\gamma_S^{-} \gamma_L^{+})^{0,5} = \gamma_L (1 + \cos\Theta) / 2 \quad (10)$$

gdzie:  $\Theta$  — wyznaczony doświadczalnie kąt zwilżania jaki tworzy kropla cieczy (L) naniesiona na badaną powierzchnię ciała stałego (S).

Mierząc wartości kątów zwilżania powierzchni otrzymanych przez nas powłok kationomerowych za pomocą 3 cieczy wzorcowych (wody, diodometanu i formamidu) o znanych parametrach ( $\gamma_L$ ,  $\gamma_L^{LW}$ ,  $\gamma_L^{+}$ ,  $\gamma_L^{-}$ , tabela 2) obliczano na podstawie równania (10) wartości  $\gamma_S^{LW}$  oraz  $\gamma_S^{+}$  i  $\gamma_S^{-}$  badanych kationomerów. Wartości  $\gamma_S^{AB}$  wyznaczano z równania (8), a  $\gamma_S$  — z równania (7).

Pomiary kątów  $\Theta$  dokonywano w temp. 21 ± 1 °C wg metody zaproponowanej przez Zisman [16], czyli za pomocą goniometru optycznego („Cobrabid Optica”,



Rys. 1. Graficzna interpretacja równania Younga:  $\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \Theta$ , gdzie:  $\sigma_{SV}$  — napięcie powierzchniowe ciała stałego w równowadze z parą nasyconą cieczy,  $\sigma_{SL}$  — międzyfazowe napięcie powierzchniowe ciała stałego i cieczy,  $\sigma_{LV}$  — napięcie powierzchniowe cieczy w równowadze z jej parą nasyconą,  $\Theta$  — równowagowy kąt zwilżania

Fig. 1. Graphical interpretation of Young's equation:  $\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \Theta$ , where:  $\sigma_{SV}$  — surface tension of solid being in equilibrium with saturated vapor of liquid,  $\sigma_{SL}$  — interfacial tension of solid and liquid,  $\sigma_{LV}$  — surface tension of liquid being in equilibrium with its saturated vapor,  $\Theta$  — equilibrium contact angle

Warszawa) z zamontowanym aparatem cyfrowym w osi obiektywu. Krople pomiarowe stałej objętości (ok. 10  $\mu\text{l}$ ) osadzano za pomocą specjalnej mikropipety na powierzchniach badanych próbek, zamocowanych na stoliku pomiarowym goniometru. Wartości kątów zwilżania wyznaczano na podstawie analizy geometrycznej zdjęcia kropli, wykorzystując w tym celu oryginalny program komputerowy opracowany w firmie Kontrast (Pasek) do interpretacji równania Younga (rys. 1). Za wartość kąta  $\Theta$  w odniesieniu do układu podłoże poliuretanowe/dana ciecz pomiarowa przyjmowano średnią arytmetyczną z pomiarów kąta  $\Theta_i$  dla 10 kropli tej cieczy. W przypadku każdego zarejestrowanego w komputerze zdjęcia kropli analizę geometryczną jej kształtu powtarzano 10-krotnie i obliczano średnią arytmetyczną po odrzuceniu wyników skrajnych. Wyniki pomiarów kątów zwilżania oraz uzyskane na ich podstawie składowe swobodnej energii powierzchniowej wytworzonych powłok kationomerowych są podane w tabeli 6.

T a b e l a 2. Właściwości powierzchniowe wzorcowych cieczy pomiarowych [17]

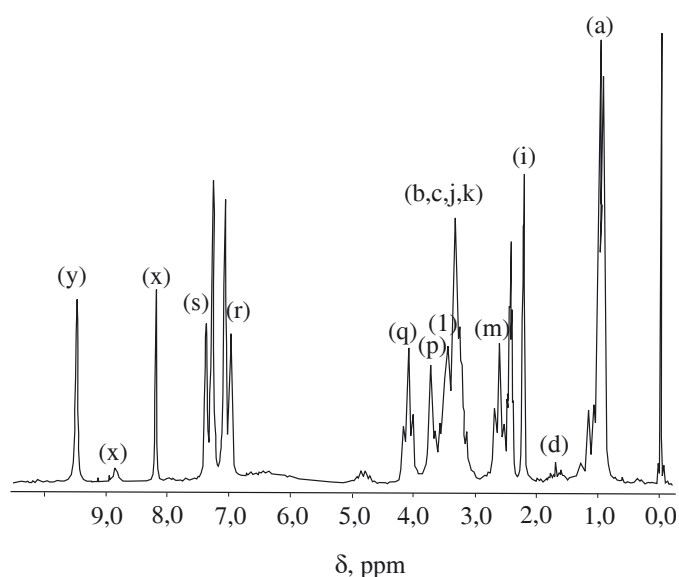
T a b l e 2. Surface properties of the model measurement fluids

Wzorcowa ciecz pomiarowa	Składowe energii powierzchniowej, $\text{mJ}/\text{m}^2$				
	$\gamma_L$	$\gamma_L^{LW}$	$\gamma_L^{AB}$	$\gamma_L^-$	$\gamma_L^+$
Woda	72,8	21,8	51,0	25,5	1,6
Formamid	58,0	39,0	19,0	39,6	0,9
Dijodometan	50,8	50,8	0	0	0

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

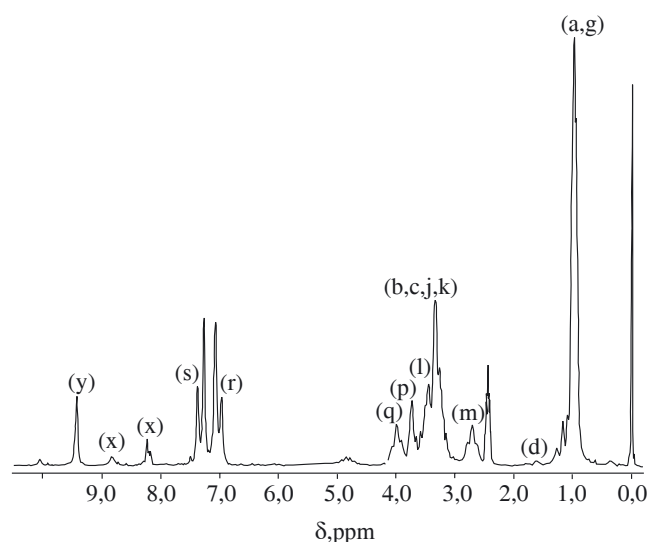
### Budowa chemiczna i polarność kationomerów PUR

Rysunki 2—6 przedstawiają widma  $^1\text{H}$  NMR syntetyzowanych przez nas kationomerów, a tabela 3 zawiera



Rys. 2. Widmo  $^1\text{H}$  NMR kationomeru nr 1 wg tabeli 1

Fig. 2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of cationomer No 1, according to Table 1

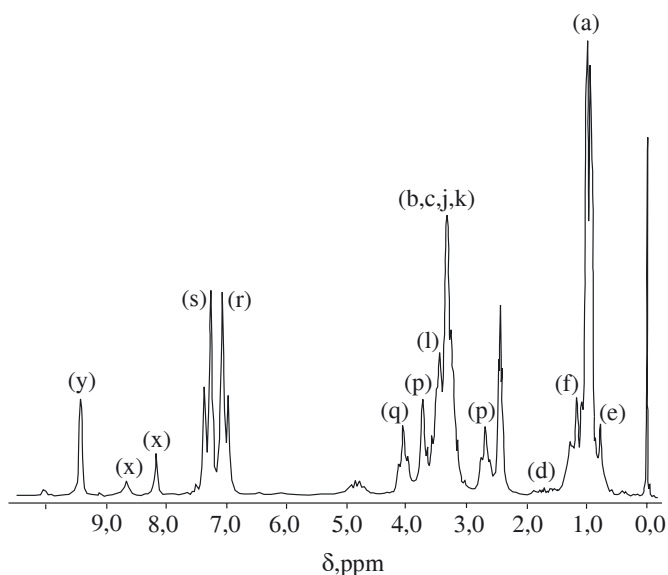


Rys. 3. Widmo  $^1\text{H}$  NMR kationomeru nr 2

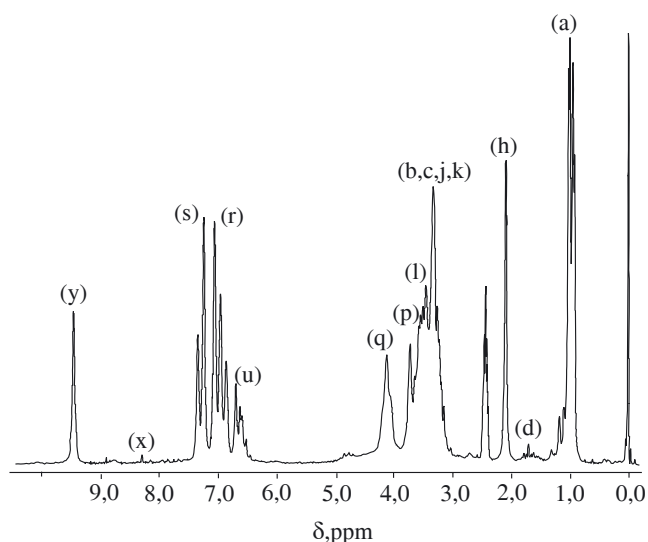
Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of cationomer No 2

szczegółową interpretację widm z przypisaniem poszczególnych sygnałów (a—y) odpowiednim protonom. Dane te potwierdzają oczekiwaną budowę chemiczną poszczególnych kationomerów PUR i pozwalają na rozróżnienie segmentów sztywnych, pochodzących z zastosowanych aminowych związków jonotwórczych. Najistotniejsze różnice wynikają z obecności sygnałów grup  $-\text{CH}_3$  (i, h) w przedziale  $\delta = 0,9\text{—}2,3$  ppm w kationomerach nr 1 i 5 oraz multipletu protonów aromatycznych (w) w kationomerach nr 4 i 5 otrzymanych z udziałem, odpowiednio, N-FDA i N-MFDA.

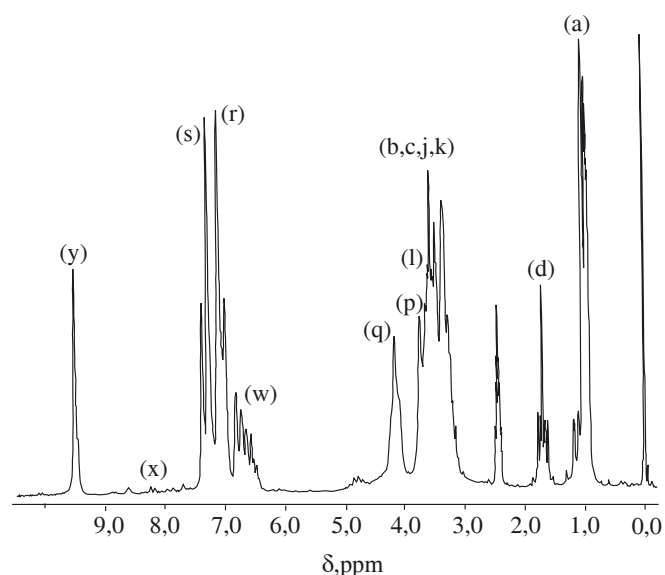
Na podstawie integracji względnej sygnałów w zarejestrowanych widmach dokonaliśmy oceny polarności budowy chemicznej badanych kationomerów. W tym celu obliczono stosunek integracji:



Rys. 4. Widmo  $^1\text{H}$  NMR kationomeru nr 3  
Fig. 4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of cationomer No 3



Rys. 6. Widmo  $^1\text{H}$  NMR kationomeru nr 5  
Fig. 6.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of cationomer No 5



Rys. 5. Widmo  $^1\text{H}$  NMR kationomeru nr 4  
Fig. 5.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of cationomer No 4

$$\kappa = \frac{I_P}{I_P + I_N} \quad (11)$$

gdzie:  $I_P = \sum [(I_j + I_k + I_l + I_b + I_c + I_m + I_q) + (I_x + I_y)]$  (12)

— suma integracji sygnałów protonów grup  $\text{CH}_2$  oraz  $\text{CH}$  połączonych z polarnymi grupami eterowymi, aminowymi, uretanowymi i mocznikowymi położonymi w szerokim przedziale  $\delta = 2,5\text{—}4,3$  ppm (oznaczonych jako j, k, l, b, c, m, q z wyłączeniem integracji występującego także w tym przedziale sygnału p) i integracji sygnałów polarnych grup  $\text{NH}$  (x, y);

$$I_N = \sum_{i=27}^{37} [(I_a + I_d + I_f + I_g + I_h + I_i + I_p) + (I_r + I_s + I_w)] \quad (13)$$

— suma integracji sygnałów protonów grup  $\text{CH}_2$  oraz  $\text{CH}$  niepolarnych grup alkilowych występujących w przedziale  $\delta =$

0,9—2,2 ppm i sygnału p mostkowej grupy  $\text{CH}_2$  w uretanach pochodzących z MDI przy  $\delta = 3,74$  ppm, a także protonów aromatycznych MDI i N-FDA (r, s, w).

Przy takim założeniu równanie (12) w pewien sposób ocenia wkład oddziaływań polarnych, a równanie (13) — oddziaływań niepolarnych w przedstawionym równaniu (4) fragmencie budowy chemicznej syntetyzowanych kationomerów. Można wówczas przyjąć, że wartość wskaźnika  $\kappa$  obliczona wg równania (11) charakteryzuje stopień polarności danego kationomeru. Powyższe założenie można uznać za prawdziwe jeżeli pominiemy lub założymy — jak w przypadku omawianych tu kationomerów — zbliżony udział fragmentów jonowych wnoszących dodatkowo niezależny wkład do ogólnej polarności tych produktów. Łańcuchy kationomerów zawierają ok. 13 % mas. kationów alkiloamoniowych w przeliczeniu na kation  $\text{NH}^+$  (ok. 11 % w przeliczeniu na kation N-metyloetanolamoniowy) zobojętnionych anionami  $\text{COO}^-$  pochodzącymi z  $\text{HCOOH}$ .

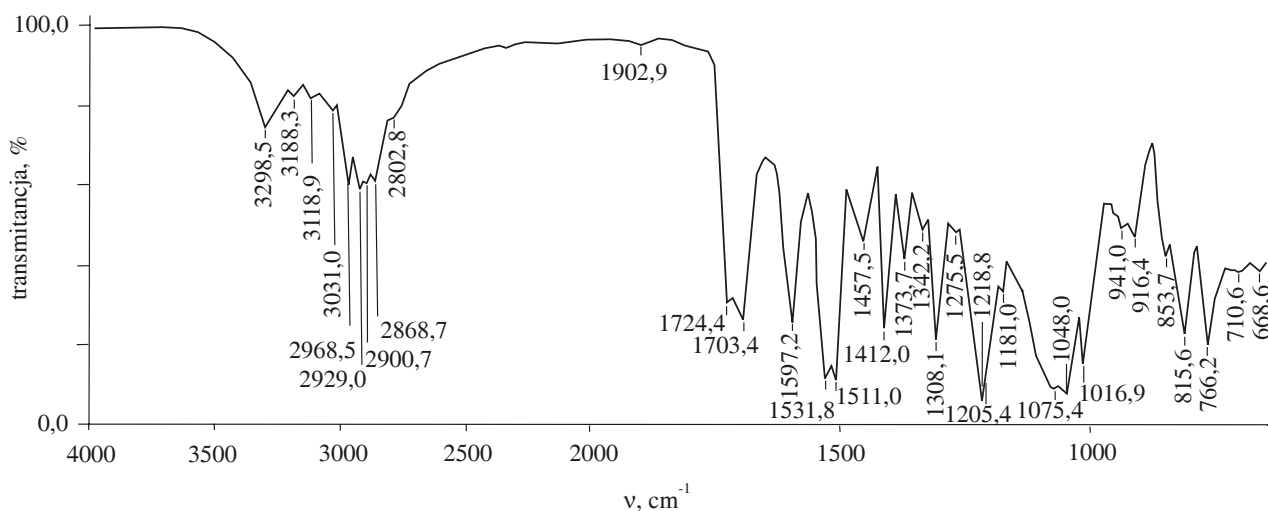
W tabeli 4 podano (w jednostkach umownych) obliczone na podstawie zarejestrowanych widm NMR wartości integracji  $I_P$  i  $I_N$  wyszczególnionych sygnałów odnoszących się do badanych kationomerów oraz wartości wskaźnika  $\kappa$ .

Zatem, na podstawie przyjętego kryterium, za najbardziej polarny polimer (największa wartość  $\kappa$ ) należy uznać kationomer nr 1 syntetyzowany przy użyciu N-MDA, nieco mniejsza jest polarność kationomerów nr 2 i 3 otrzymanych z N-BDA i N-tBDA, a najmniej polarne są kationomery nr 4 i 5 uzyskane, odpowiednio, z aromatycznych amin N-FDA i N-MFDA.

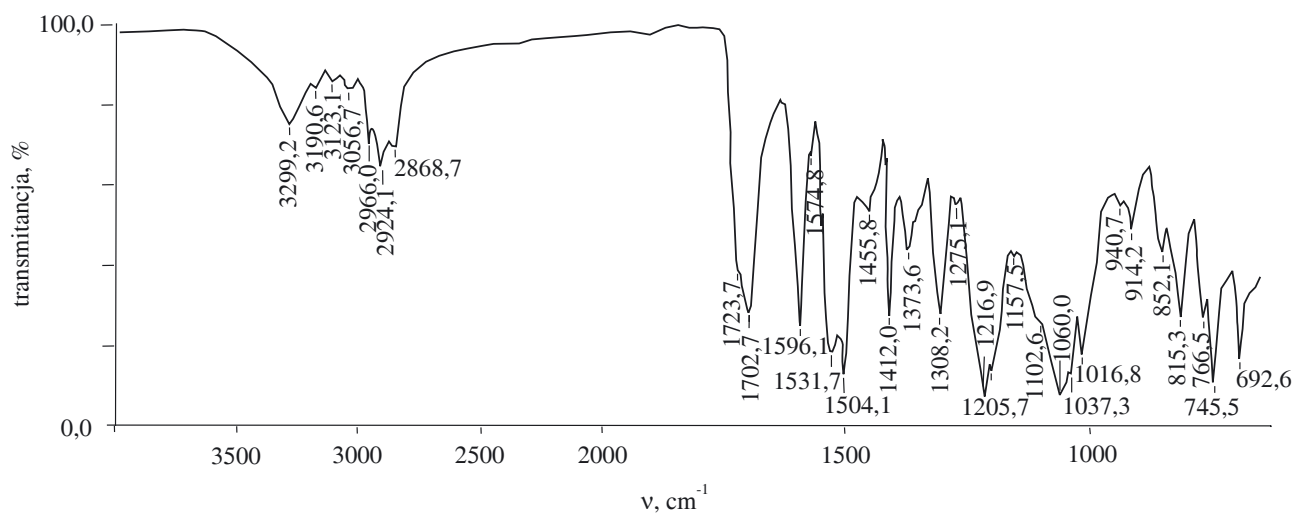
Uzupełniających informacji dotyczących budowy chemicznej badanych kationomerów dostarczyła analiza ich widm IR jednoznacznie potwierdzających obecność fragmentów typowych dla poliuretanu. Rysunek 7 przedstawia jako przykład widmo IR kationomeru nr 1 otrzymanego z udziałem alifatycznej aminy N-MDA,

**Tabela 3. Interpretacja widma  $^1\text{H}$  NMR kationomerów PUR**  
**Table 3. Interpretation of  $^1\text{H}$  NMR spectra of PUR cationomers**

Nr próbki wg tabeli 1	Nr rys.	Grupa sygnałów $\delta$ ppm	Rodzaj protonów	Oznaczenie sygnałów	Pochodzenie fragmentu struktury
1—5	2—6	1,1—1,2 <i>d</i>	$-(\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$	(a)	oligo(oksypropyleno)diol („Rokopol 7P”)
1—5	2—6	1,6—1,7 <i>q</i>	$-\text{OC}-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$	(d)	HMDA
3	4	0,9—1,0 <i>t</i>	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}<$	(e)	<i>N</i> -butylodietanoloamina
3	4	1,2—1,3 <i>m</i>	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}<$	(f)	
2	4	0,9—1,0 <i>s</i>	$(\text{CH}_3)_3-\text{C}-\text{N}<$	(g)	<i>N</i> - <i>t</i> -butylodietanoloamina
5	6	2,10 <i>s</i>	$\text{CH}_3-\text{Ph}-\text{N}<$ (s)	(h)	<i>N</i> -metylofenylo dietanoloamina
1	2	2,24 <i>s</i>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	(i)	<i>N</i> -metylo dietanoloamina
1—5	2—6		$-\text{HN}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}-$	(j)	HMDA
1—5	2—6	3,2—3,3 <i>t</i>	$-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}_2}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	(k)	<i>N</i> -alkilodietanoloamina
3	4		$-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	(k)	<i>N</i> -butylodietanoloamina
1	2		$\text{CH}_3-\text{NH}<$		kation <i>N</i> -metylo dietanoloamoniowy
3					
1—4	4 2—6	3,3—3,6	$-\text{CH}_2-\text{NH}<$ $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{NH}^+-\text{R}-$	(l)	kation <i>N</i> -butylodietanoloamoniowy kation dietanoloamoniowy
1—5	2—6	3,4—3,7 <i>m</i>	$-(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_{n-1}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$	(b, c)	oligo(oksypropyleno)diol („Rokopol 7P”)
1—3	2—4	2,9 <i>t</i> szeroki	$\text{O}-\underset{\text{R}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{NH}^+$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	(m)	grupa alkiloamoniowa
1—5	2—6	3,7—3,8 <i>s</i>	$-\text{OC}-\text{NH}-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-$	(p)	pochodna uretanowa MDI
1—5	2—6	3,90—4,25 <i>m</i>	$-(\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph}-$ $-\text{Ph}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$ $-\text{Ph}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}-$	(q)	grupy CH i CH <sub>2</sub> „Rokopolu 7P” lub HMDA połączone z grupą uretanową
1—5	2—6	7,0—7,1 <i>d</i>	protony aromatyczne w położeniu 2 i 2'	(r)	pierścień aromatyczny MDI
1—5	2—6	7,3—7,4 <i>d</i>	protony aromatyczne w położeniu 3 i 3'	(s)	
4, 5	5, 6	6,5—6,8 <i>m</i>	protony pierścienia benzenowego	(w)	<i>N</i> -fenyloetanoloamina, <i>N</i> -metylofenyloetanoloamina
1—5	2—6	8,1—8,2 <i>s</i> 8,8 <i>s</i>	$-\text{Ph}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph}-$ $-\text{Ph}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph}$	(x)	protony NH grup mocznikowych
1—5	2—6	9,5 <i>s</i>	$-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$	(y)	protony NH grup uretanowych



Rys. 7. Widmo IR kationomeru nr 1  
Fig. 7. IR spectrum of cationomer No 1



Rys. 8. Widmo IR kationomeru nr 4  
Fig. 8. IR spectrum of cationomer No 4

a rys. 8 — kationomeru nr 4 utworzonego w reakcji z aromatyczną aminą N-FDA.

T a b e l a 4. Analiza integracji sygnałów w widmach  $^1\text{H}$  NMR kationomerów PUR  
T a b l e 4. Analyses of the signals' integrations at  $^1\text{H}$  NMR spectra of PUR cationomers

Rodzaj protonów	Nr próbki wg tabeli 1				
	1	2	3	4	5
	Integracja sygnałów (skala umowna)				
$I_j$					
$I^k$					
$I_b$	17804,25	22326,98	21221,05	22299,61	20983,52
$I_c$					
$I_l$					
$I_m$	2355,92	3319,01	3651,97	—	—
$I_q$	2139,98	3396,05	2366,9	8420,63	6817,51
$I_y$	2512,36	2621,29	3797,61	4723,63	3367,71

$I_x$	1332,58	853,23	877,65	0	0
$I_p$	28894,15	32516,56	31915,18	35443,87	31168,74
$I_a$					
$I_e$	18360,31	37882,33	37120,17	38739,64	32392,08
$I_f$					
$I_g$					
$I_d$	236,74	15,06	208,55	4439,98	517,90
$I_h$	—	—	—	—	5615,68
$I_i$	32001,21	—	—	—	—
$I_p$	2749,06	3945,8	4122,77	6104,64	3981,40
$I_r$	7844,05	8974,36	8938,65	15090,75	9446,79
$I_s$	7013,92	8790,41	9734,98	12953,38	8206,81
$I_w$	—	—	—	7913,78	6663,67
$I_N$	46608,24	59607,96	60125,12	85242,17	66824,33
$\kappa$	0,368	0,353	0,347	0,294	0,318

Zarejestrowane na wszystkich widmach pasma ok. 1724 i 3300  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadają, odpowiednio, drganiom rozciągającym C=O grupy karbonylowej (tzw. I pasmo amidowe) i grupy iminowej -NH- tworzących ugrupo-



**Tabela 5.** Analiza absorbancji wybranych pasm widm IR syntetyzowanych kationomerów  
**Table 5.** Analyses of absorbancy values for selected bands of IR spectra of cationomers synthesized

Położenie pasm $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Nr próbki wg tabeli 1				
	1	2	3	4	5
	Absorbancja				
3100—3400 (drżania walencyjne N-H uretanów i moczników)	0,2987	0,2248	0,4041	0,2643	1,021
1700—1730 (drżania walencyjne C=O uretanów i moczników, I pasmo amidowe)	1,0608	0,9595	1,6763	0,5444	1,7228
1520—1540 (drżania deformacyjne N-H, II pasmo amidowe uretanów i moczników)	0,8974	0,8919	0,9084	0,7362	0,9435
1280—1180 (drżania walencyjne C-O-C grup eterowych)	2,8793	2,6758	2,0478	1,7598	1,6833
$A_P$	<b>5,1362</b>	<b>4,7520</b>	<b>5,0366</b>	<b>3,3047</b>	<b>5,3706</b>
2800—3000 (drżania walencyjne C-H grup alkilowych)	0,9833	0,9030	0,8326	0,5760	2,2968
1597, 1458, 1504, 1451 (drżania C-C pierścieni benzenowych)	2,1053	1,6871	1,8890	1,9247	2,2205
$A_N$	<b>3,0886</b>	<b>2,5901</b>	<b>2,7216</b>	<b>2,5007</b>	<b>4,5173</b>
$\alpha$	<b>0,624</b>	<b>0,647</b>	<b>0,649</b>	<b>0,569</b>	<b>0,543</b>

wanie uretanowe -NHCOO-. Dodatkowa obecność pasma 1703  $\text{cm}^{-1}$  we wszystkich badanych kationomerach świadczy o występowaniu licznych wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych z udziałem grupy C=O. W przedziale 1520—1540  $\text{cm}^{-1}$  występuje przewidywane pasmo pochodzące od kombinacyjnych drgań deformacyjnych nożycowych N-H i rozciągających C-N. Jest to obszar charakterystyczny dla tzw. II pasma amidowego, zawsze obecnego w PUR. Natomiast tzw. V pasmo grupy N-H obserwuje się w każdym zarejestrowanym przez nas widmie przy 766  $\text{cm}^{-1}$ . W zakresie 1000—1300  $\text{cm}^{-1}$  jest widoczna grupa bardzo szerokich i intensywnych pasm odpowiadających rozciągającym drganiom asymetrycznym ugrupowania eterowego C-O-C w powstałych eterouretanach (1060  $\text{cm}^{-1}$ ).

Pasma występujące w pobliżu 1220  $\text{cm}^{-1}$  nie są tutaj charakterystyczne, bo ich źródłem — obok drgań rozciągających C-O i O-CO uretanów — mogą także być drżania C-H w pochodnych mocznikowych wytworzonych z udziałem alifatycznej aminy HMDA, deformacyjne drżania wachlarzowe i skręcające C-H grup metylenowych, drżania deformacyjne C-H w płaszczyźnie pierścienia MDI oraz drżania rozciągające C-N (tzw. III pasmo amidowe).

Najbardziej charakterystycznym dla izocyjanianów pasmem jest pasmo 2270  $\text{cm}^{-1}$ , pochodzące od rozciągających drgań asymetrycznych grupy -NCO; zaobserwowaliśmy je tylko w produktach pośrednich — prepolimerach uretanowo-izocyjanianowych (por. tabela 1). W obszarze 2850—2950  $\text{cm}^{-1}$  występują pasma rozciągających drgań symetrycznych i asymetrycznych C-H grup alkilowych, obecnych w łańcuchach oligo(oksypropyleno)diolu oraz pochodnych uretanowych lub mocznikowych etanoloamin, HMDA i MDI. Intensywność tego pasma może być podstawą oceny udziału niepolarnych grup alkilowych w syntetyzowanych kationomerach.

O przewidywanej w kationomerze PUR obecności ugrupowania jonowego może świadczyć pasmo ok.

1451  $\text{cm}^{-1}$  z ugrupowania -CH<sub>2</sub>-N<, natomiast pasmo N<sup>+</sup>-H z soli amoniowej amin trzeciorzędowych ma zazwyczaj niewielkie natężenie i prawdopodobnie dlatego nie jest widoczne.

Tabela 5 zawiera zestawienie absorbancji wybranych pasm widm IR omawianych kationomerów.

Jako dodatkowe, niezależne od analizy dokonanej na podstawie widm NMR kryterium oceny polarności struktur chemicznych syntetyzowanych kationomerów przyjęliśmy obliczony na podstawie zarejestrowanych widm IR stosunek  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{A_P}{A_P + A_N} \quad (14)$$

$$\text{gdzie: } A_P = A_{3100-3400} + A_{1700-1730} + A_{1520-1540} + A_{1180-1280} \quad (15)$$

— suma absorbancji mierzonych w maksimum pasm odnoszących się do grup polarnych z zakresów: 3100—3400  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadającego drganiom walencyjnym N-H uretanów i moczników ( $A_{3100-3400}$ ), 1700—1730  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadającego drganiom walencyjnym C=O uretanów i moczników ( $A_{1700-1730}$ ), 1520—1540  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadającego drganiom deformacyjnym N-H grupy uretanowej ( $A_{1520-1540}$ ) oraz 1180—1280  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadającego drganiom walencyjnym ugrupowania C-O eterów ( $A_{1180-1280}$ ),

$$\text{natomiast } A_N = A_{2800-3000} + A_{1440, 1500, 1600} \quad (16)$$

— suma absorbancji mierzonych w maksimum pasm odnoszących się do grup niepolarnych, tj. dotyczących drgań walencyjnych C-H grup alkilowych 3000—2800  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{2800-3000}$ ) oraz głównych pasm 1451, 1458, 1504 i 1597  $\text{cm}^{-1}$  drgań wiązań C-C pierścieni benzenowych ( $A_{1440, 1500, 1600}$ ).

Wszystkie uwzględnione przez nas pasma analityczne widm IR (rys. 7 i 8) charakteryzują się na ogół znacznym natężeniem; pozwala to przyjąć, że ich molowe współczynniki ekstynkcji  $\epsilon$  mają zbliżone wartości i można je pominąć w równaniu (14), charakteryzującym jedynie względny udział grup funkcyjnych.

Im większa jest wartość parametru  $\alpha$ , tym większą rolę można przypisywać oddziaływaniom polarnym w makrocząsteczkach syntetyzowanych kationomerów.

Na podstawie obliczonych niezależnie wskaźników  $\kappa$  i  $\alpha$  (tabele 4 i 5) można wnioskować, że polarność kationomerów nr 1, 2 i 3 otrzymanych z zastosowaniem amin alifatycznych (N-MDA, N-BDA, N-tBDA) jest bardzo zbliżona ( $\kappa \approx 0,35\text{--}0,37$  oraz  $\alpha \approx 0,62\text{--}0,65$ ) i wyraźnie przy tym większa niż polarność kationomerów nr 4 i 5 syntetyzowanych z amin aromatycznych N-FDA i N-MFDA ( $\kappa \approx 0,29\text{--}0,32$  oraz  $\alpha \approx 0,54\text{--}0,57$ ).

### Składowe swobodnej energii powierzchniowej kationomerów PUR

W tabeli 6 przedstawiono wartości obliczonych składowych SEP powłok syntetyzowanych przez nas kationomerów poliuretanowych. Polimery te charakteryzują się energią powierzchniową  $\gamma_S > 39,0 \text{ mJ/m}^2$ . Pozwala to na zaliczenie ich do materiałów średnio polarnych, wartości  $\gamma_S$  polimerów niepolarnych są bowiem znacznie mniejsze. Tak więc, na przykład, wartość  $\gamma_S$  PTFE zastosowanego w naszej pracy jako podłoże w otrzymywaniu powłok wynosi  $21,8 \text{ mJ/m}^2$  [21], podczas gdy omawiane kationomery PUR w zależności od rodzaju wbudowanej grupy amoniowej mają  $\gamma_S$  z przedziału  $39,6\text{--}45,9 \text{ mJ/m}^2$ . W świetle uzyskanych danych różnice te należy uznać za istotne.

**T a b e l a 6.** Zestawienie wyników oznaczeń kątów zwilżania i obliczonych wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej syntetyzowanych kationomerów PUR

**T a b l e 6.** Results of contact angle measurements and calculated values of free surface energy components of PUR cationomers synthesized

Nr próbki wg tabeli 1	Ciecz pomiarowa i kąt zwilżania $\Theta$ , deg			Rodzaj składowej SEP, $\text{mJ/m}^2$				
	woda	formamid	dijodometan	$\gamma_S^{LW}$	$\gamma_S^+$	$\gamma_S^-$	$\gamma_S^{AB}$	$\gamma_S$
1	59	45	14,5	43,00	0,07	21,19	2,35	45,34
2	70,5	45,5	20,5	41,63	0,54	8,48	4,29	45,92
3	70	50,5	29,5	38,83	0,30	11,31	3,69	42,52
4	73	48	29,5	38,83	0,74	7,24	4,64	43,47
5	62	51	44	32,91	0,59	19,01	6,70	39,61

Tak więc, rodzaj użytej trzeciorzędowej aminy wyraźnie wpływa na wartość swobodnej energii powierzchniowej kationomeru. Amina taka po protonowaniu przez HCOOH tworzy jon alkilo- lub alkiloaryloamoniowy o zasadowości i polarności zależnej od jego budowy chemicznej. Największymi wartościami  $\gamma_S \approx 45\text{--}46 \text{ mJ/m}^2$  charakteryzują się powierzchnie kationomerów nr 1 i 2, podczas gdy swobodna energia powierzchniowa  $\gamma_S$  kationomerów nr 3—5 jest wyraźnie mniejsza ( $39,6\text{--}42,5 \text{ mJ/m}^2$ ). W przypadku kationomeru nr 3 na-

leży to tłumaczyć większą hydrofobowością łańcucha PUR z wbudowanymi segmentami *tert*-butylowymi, a kationomerów nr 4 i 5 — mniejszą polarnością, co potwierdzają mniejsze wartości współczynników  $\kappa$ .

Zastąpienie grupy butylowej z kationomeru nr 2 bardziej rozbudowaną grupą *tert*-butylową w kationomerze nr 3 powoduje wyraźne zmniejszenie wartości  $\gamma_S$  (z  $45,92 \text{ mJ/m}^2$  do  $42,52 \text{ mJ/m}^2$ ), podczas gdy wartość wskaźnika  $\alpha$  pozostaje niemal bez zmian (ok. 0,65). Świadczy to o fakcie, że wskaźnik ten, wyznaczany na podstawie widm IR, jest mniej reprezentatywny w ocenie polarności od określanego z widm NMR wskaźnika  $\kappa$ .

Z przedstawionych danych wynika, że decydujący udział w całkowitej wartości  $\gamma_S$  kationomerów ma składowa  $\gamma_S^{LW}$  zależna od oddziaływań dyspersyjnych, o których decyduje budowa makrocząsteczek PUR, tj. zarówno giętkich segmentów polioliowych, pochodzących z „Rokopolu 7P” oraz wbudowanych amin, jak i sztywnych, bardziej polarnych segmentów uretanowych, powstających z udziałem pochodnych MDI, „Rokopolu 7P”, amin trzeciorzędowych i przedłużacza aminowego HMDA. Najmniejszą wartością  $\gamma_S^{LW}$  (ok.  $33 \text{ mJ/m}^2$ ) charakteryzuje się aromatyczny kationomer nr 5 z fragmentami N-MFDA.

Na podstawie analizy wartości  $\gamma_S^{LW}$  można też stwierdzić, że wzrost długości łańcucha węglowodorowego trzeciorzędowej aminy, a także jego rozgałęzienie wpływają na wzrost hydrofobowości kationomeru. Jest to także widoczne w kationomerach aromatycznych nr 4 i 5.

Interesujący jest fakt, że mimo podobnej zawartości jonów  $\text{NH}^+$  (1,3—1,4 % mas.) badane kationomery charakteryzują się znacznymi różnicami wartości składowej Lewisa  $\gamma_S^{AB}$  ( $2,4\text{--}6,7 \text{ mJ/m}^2$ ), co ostatecznie wpływa na wartość  $\gamma_S$ . Tłumaczyć to należy różnicami kwasowości wbudowanych kationów, tym niemniej w warunkach powyższych ilości jonów  $\text{NH}^+$  oddziaływania kwasowo-zasadowe nie mogą być dominujące i dużo większy wpływ na SEP wywierają efekty dyspersyjne niż efekty jonowe. Oddziaływania jonowe, których miarą jest składowa  $\gamma_S^{AB}$  są jednak ważne z punktu widzenia tworzenia trwałych wodnych dyspersji kationomerów. Największą wartość tej składowej ( $6,70 \text{ mJ/m}^2$ ) zaobserwaliśmy w przypadku kationomeru nr 5, mimo to całkowita swobodna energia powierzchniowa tego jonomeru jest i tak najmniejsza w naszej serii pomiarów.

Wykorzystywana przez nas procedura obliczeniowa oparta na metodzie van Ossa—Gooda nie pozwala na porównywanie ze sobą składowych swobodnej energii powierzchniowej wynikających z oddziaływań kwasowych i zasadowych tego samego polimeru, albowiem wartości te wynikają z arbitralnego przyjęcia dla wody jako cieczy pomiarowej stosunku  $\gamma_S^+/\gamma_S^- = 1$  (tabela 2) [22]. Jest natomiast możliwe wzajemne porównywanie wartości  $\gamma_S^+$  i  $\gamma_S^-$  odnoszących się do różnych kationomerów.

Spośród badanych przez nas kationomerów największą wartością składowej wynikającej z oddziaływań kwasowych  $\gamma^+_S = 0,74 \text{ mJ/m}^2$  charakteryzuje się kationomer nr 4 otrzymany przy użyciu N-FDA, a najmniejszą ( $0,07 \text{ mJ/m}^2$ ) kationomer nr 1 otrzymany z zastosowaniem N-MDEA; wartości  $\gamma^+_S$  pozostałych kationomerów są dość zbliżone i wszystkie mieszczą się w przedziale  $0,3\text{--}0,6 \text{ mJ/m}^2$ . Znacznie zróżnicowane są natomiast wartości składowej  $\gamma^-_S$  zawierające się w granicach  $7,2\text{--}21,2$ , przy czym największe ( $21,2$  i  $19,0 \text{ mJ/m}^2$ ) charakteryzują kationomery nr 1 i 5, a najmniejsze ( $7,2$  i  $8,5 \text{ mJ/m}^2$ ) — kationomery nr 4 i 2. Tę dużą różnicę np. między kationomerami nr 1 i 4 można w pewnym stopniu wyjaśnić większą zasadowością alifatycznej aminy N-MDA w porównaniu z aminą aromatyczną N-FDA.

Należy zauważyć, że o wartościach SEP i jej składowych decydować mogą nie tylko polarność i charakter jonowy, wynikające z budowy chemicznej makrocząsteczek (której wpływ ocenialiśmy na podstawie wskaźników  $\alpha$  i  $\kappa$ ), ale prawdopodobnie także wymiary utworzonych makrocząsteczek kationomerów, rozrzuty ich ciężarów cząsteczkowych, a nawet charakter organizacji struktur nadcząsteczkowych, jak to zaobserwowaliśmy w odniesieniu do anionomerów poliuretanowych [23, 24].

#### PODSUMOWANIE

Wyniki przedstawionych powyżej badań uzasadniają stwierdzenie, że dzięki zastosowaniu na etapie przedłużania prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego odpowiedniej trzeciorzędowej dihydroksyaminy można regulować hydrofobowość powierzchni końcowych produktów, jakimi są otrzymywane na tej drodze kationomery poliuretanowe. Wbudowanie do łańcuchów poliuretanów amin o wzrastającej hydrofobowości i przekształcanie ich na etapie zakańczania procesu poliaddycji w kation alkiloamoniowy powoduje zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej  $\gamma_S$  kationomeru PUR, przy czym na  $\gamma_S$  i na jej składowe: polarną  $\gamma_S^{LW}$  oraz oddziaływań Lewisa  $\gamma_S^{AB}$  wpływają zarówno hydrofobowy charakter wbudowanej aminy jak i jej zasadowość, a także polarność, zależna od czynników strukturalnych (np. od ciężaru cząsteczkowego polimeru i jego rozkładu). Za pomocą podanych w niniejszej pracy wskaźników  $\alpha$  i  $\kappa$  wyznaczonych, odpowiednio, na podstawie widm IR i NMR można ocenić wpływ fragmentów polarnych obecnych w łańcuchach poliuretanów. Celowe jest więc przeprowadzenie szerszych badań, które pozwoliłyby na ustalenie bardziej precyzyjnej korelacji między polarnością a swobodną energią powierzchniową materiałów poliuretanowych.

Poruszone tu zagadnienia są istotne nie tylko z poznawczego, ale także aplikacyjnego punktu widzenia, ponieważ — jak wykazano na podstawie cytowanej literatury — wartość SEP kationomerów PUR decyduje o ich

odporności chemicznej i biologicznej, zdolności do modyfikacji powierzchni (np. podczas barwienia i wykonywania nadruku powierzchniowego) oraz wpływa na przyczepność powłok lakierniczych do zabezpieczanych powierzchni metalicznych. Właściwości te są ważne w zastosowaniu tych materiałów jako selektywnych membran polimerowych, powłok antykorozyjnych uzyskiwanych z wodnych dyspersji, spoiw do ceramiki proszkowej i klejów, a także ich wykorzystywaniu jako nowoczesnych implantów medycznych.

*Pracę wykonano w ramach badań finansowanych z działalności statutowej (U-6569/DS) Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej.*

#### LITERATURA

1. Król P., Król B.: *Polimery* 2004, **49**, 615.
2. Lee J. S., Kim B. K.: *Prog. Org. Coat.* 1995, **25**, 311.
3. Fiori D. E.: *Prog. Org. Coat.* 1997, **32**, 65.
4. Sudipta M., Krishnamurti N.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **62**, 1993.
5. Przygocki W., Włochowicz A.: „Fizyka polimerów”, PWN, Warszawa 2001, str. 213.
6. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 365.
7. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 429.
8. Soo-Jin Park, Joong-Seong Jin: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 775.
9. Poussard L., Burel F., Couvercelle J.-P., Merhi Y., Tabrizian M., Bunel C.: *Biomaterials* 2004, **25**, 3473.
10. Gorna K., Gogolewski S.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **79**, 465.
11. van Minnen B., Stegenga B., van Leeuwen B. M.: *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, Publ. Online: 2005.03.11.
12. Pötschke P., Walheinke K., Fritsche H., Stutz H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **64**, 749.
13. Buruiana E. C., Buruiana T., Strat G., Strat M.: *J. Photochem & Photobiol.: Chemistry* 2004, **162**, 23.
14. Sriram V., Sundar S., Dattathereyan A., Radhakrishnan G.: *React. & Funct. Polym.* 2005, **64**, 25.
15. van Oss C. J.: *Chem. Rev.* 1988, **88**, 927.
16. Zisman W. A.: *Adv. Chem. (Am. Chem. Soc.)* 1964, **43**, 1.
17. Stagg H. E.: *The Analyst* 1966, **71**, 557.
18. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, **51**, 584.
19. Good J. R.: „Fundamentals of Adhesion” (red. Lee L. H.), Dekker, New York 1991.
20. Żenkiewicz M.: „Modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
21. Król P., Król B.: *J. Eur. Ceramic Soc.* 2006, **26**, 2241.
22. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, **51**, 169.
23. Król P., Król B., Telitsyna N., Holler P.: *Coll. Polym. Sci.* 2006, **284**, 1107.
24. Król P., Król B., Pikus S., Kozak M.: *Coll. Polym. Sci.* 2006, **285**, 167.

Otrzymano 18 V 2006 r.