

PIOTR KRÓL, BOŻENA KRÓL

Politechnika Rzeszowska
 Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych
 ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

Jonomery poliuretanowe

Cz. II. OTRZYMYWANIE, STRUKTURA, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE KATIONOWYCH DYSPERSJI POLIURETANOWYCH^{*)}

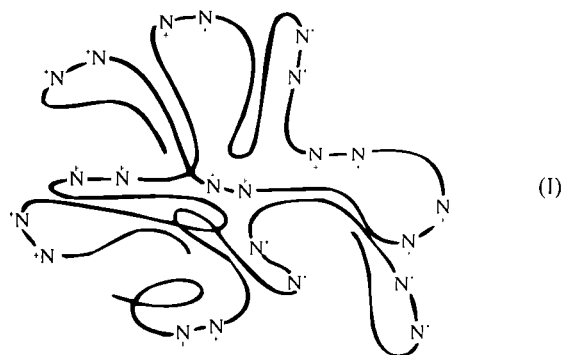
POLYURETHANE IONOMERS. Part II. PREPARATION, STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF POLYURETHANE CATIONIC DISPERSIONS

Summary — Urethane-isocyanate prepolymers have been synthesized in reactions of 1,4- or 2,6-tolylene diisocyanate (TDI) with various polyols. Then tertiary *N*-alkyl groups were introduced into prepolymers, in reaction with *N*-butyl- or *N*-methyldiethaneamine, and the products were protonated with HCOOH to obtain polyurethane cationomers with ammonia groups. Selected cationomer underwent reaction with 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) to appropriate macrocationomer (Table 1). ¹H NMR and IR spectra presented (Figs. 1—4, Table 2) confirm the expected structures of selected cationomer as well as of macrocationomer. Significant polydispersity of the products has been found using GPC measurements (Fig. 5, Table 3) what was interpreted as coming from the process of synthesis of several stages. Particle size distributions of aqueous dispersions obtained were determined (Fig. 6, Table 4). Contact angle values have been determined as well. Hardness (Fig. 7) and abrasion (Fig. 8) of the coatings, obtained from the dispersions prepared, were determined. On this basis the dispersion of macrocationomer prepared from TDI, oligo(oxyethylenecaprolactono)diol and HEA has been chosen as optimal system suitable for water-soluble varnishes' preparation.

Key words: polyurethane cationomers, urethane – acrylic macrocationomers, varnish dispersions, particle size distribution, contact angle, hardness, abrasion.

W artykule [1] przedstawiliśmy metody otrzymywania i zastosowanie anionomerów poliuretanowych. Bogactwo struktur chemicznych poliuretanów (PUR) obejmuje także kationomery, przed którymi rysują się nie mniej interesujące perspektywy zastosowań m.in. jako wodorozcieńczalne emulsje powłokowe [2, 3], warstwy hydrofobizujące włókna szklane [4], materiały do zastosowań w elektronice (powłoka PUR z wbudowanym chromoforem stilbenowym) [5] bądź powłoki antybakteryjne zawierające grupy pirydyniowe [6]. Tym niemniej, obserwowane w literaturze zainteresowanie kationomerami PUR jest znacznie mniejsze niż ich analogami anionowymi.

Wzór (I) przedstawia ogólną strukturę kationomeru poliuretanowego [7]:



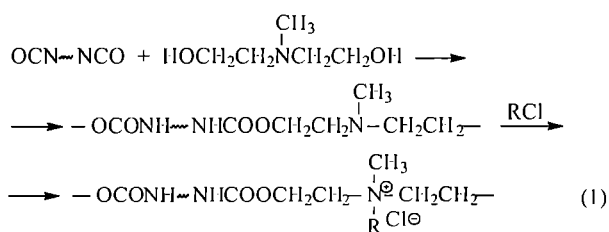
Silnie polarne grupy kationowe wprowadzone do segmentów sztywnych w liniowych PUR znacznie

^{*)} Cz. I — por. [1].

zwiększając polarność i siły oddziaływań międzycząsteczkowych w obrębie tych segmentów, co przyczynia się do pogłębienia separacji fazowej, podwyższenia temperatury topnienia segmentów sztywnych i poprawy wytrzymałości mechanicznej materiału polimerowego. Podobnie jak w anionomerach, ze wzrostem zawartości grup jonowych w łańcuchu PUR zwiększa się hydrofilowość, wytrzymałość mechaniczna oraz elastyczność (wydłużenie względne wzrasta nawet do kilkuset procent), rozszerza się także widmo relaksacji mechanicznej polimeru, co powoduje korzystne zwiększenie odporności zmęczeniowej [8]. Stosunkowo duże stężenie grup jonowych, łatwo ulegających solwatacji, zmienia hydrofobowe zwykle PUR w produkty wysoce hydrofilowe i rozpuszczalne w typowych rozpuszczalnikach organicznych (np. w metanolu lub acetonie), a z wodą tworzące jednorodne roztwory, emulsje lub dyspersje [3, 9].

W kationomerach PUR, obok wiązań wodorowych tworzonych w obrębie grup uretanowych, eterowych lub estrowych, istnieje także możliwość dodatkowych oddziaływań jonowych między kationami $-NHR_3^+$ (celowo wprowadzonymi do łańcucha), a bardziej ruchliwymi przeciwjonami ujemnymi reszt kwasowych. Energia wiązań jonowych tworzonych z udziałem IV-rzędowych soli amoniowych jest znaczna i w małym stopniu zależy od rodzaju anionu. Między innymi dlatego kationomery PUR wykazują niezwykle dużą adhezję do powierzchni polarnych [3, 4]. Niezależnie od powyższego, część protonów grup $-NH-$ może tworzyć dodatkowe wiązania wodorowe z anionami grup jonowych. Tego typu *quasi*-sieciujące IV-rzędowe wiązania amoniowe w PUR są trwałe do temp. ok. 150 °C, powyżej której polimer może płynąć — wiązania wtedy pękają, ale regenerują się ponownie po ochłodzeniu. Podobnie działają silne naprężenia, co wyjaśnia duże wydłużenie resztkowe takiego *quasi*-usieciowanego jonowo PUR [8]. Właściwości powłok otrzymywanych na podstawie kationomerów związane są także z wymiarami cząstek utworzonych dyspersji [3].

Kationomery PUR otrzymuje się głównie w reakcji prepolimerów zakończonych grupami izocyjanowymi z małowcząsteczkowymi aminami III-rzędowymi, zawierającymi grupy hydroksylowe. Odpowiedni jon tworzy się w wyniku zaobojętnienia aminy kwasem (najczęściej octowym lub mrówkowym) bądź wskutek powstawania soli amoniowej w reakcji z siarczanem dimetylowym, chlorkami alkilowymi, chlorkiem benzylu lub nawet innym polimerem zawierającym atomy chloru, co przedstawia równanie (1):



Używając różnych amin III-rzędowych i chlorków alkilowych lub arylowych można wpływać na strukturę kationomeru poliuretanowego. Niezależnie od tego, otwarta pozostaje typowa droga modyfikacji strukturalnych PUR za pomocą różnych polioli i diizocyjanianów. Gdy funkcyjność substratów przekracza dwa pojawia się dodatkowa możliwość tworzenia struktur rozgałęzionych i usieciowanych. Nadające się do praktycznych zastosowań kationomery zawierają 0,1–1,2 % grup NHR_3^+ [7].

Najważniejszą właściwością kationomerów poliuretanowych jest ich zdolność do tworzenia trwałych dyspersji wodnych o odczynie kwaśnym bez stosowania emulgatorów. Poszukując nowych rodzajów wodorozcieńczalnych układów polimerowych do zastosowań jako kleje do proszkowych materiałów ceramicznych i lakiery ekologiczne [1] zwróciliśmy więc uwagę także na kationomery poliuretanowe, znacznie mniej chyba znane niż dostępne już na rynku anionomery.

Tematem prezentowanego artykułu jest synteza kationomerowych dyspersji wodnych rozszerzona o zakończenie łańcuchów prepolimerów uretanowo-izocyjanianowych grupami akrylowymi zdolnymi do sieciowania pod wpływem tlenu z powietrza lub do kopolimeryzacji z dodatkowo wprowadzanymi związkami nienasyconymi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Substraty używane do syntez kationomerów PUR były w znacznej części takie same jak te zastosowane do syntez anionomerów PUR. Charakterystykę następujących materiałów przedstawiono już w pracy [1]:

- 2,4- i 2,6-diizocyjanian toluilenu (2,4- i 2,6-TDI),
- oligo(oksypropyleno)diol („Rokopol D2002”),
- oligo(oksyetylenokaprolaktono)diol (PKD),
- adypinian oligo(oksyetyleno)diolu (PEA),
- 1,6-heksametylenodiamina (HMDA),
- akrylan 2-hydroksyetylu (HEA),
- tetrahydrofuran (THF).

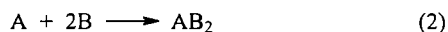
Poza już wymienionymi związkami stosowano także:

- *N*-butylodietanoloaminę (*N*-BDA, $d = 0,986 \text{ g/cm}^3$) (Aldrich),
- *N*-metylodietanoloaminę (*N*-MDA, $d = 1,04 \text{ g/cm}^3$) (Aldrich),
- kwas mrówkowy (99 %) (POCh SA, Gliwice).

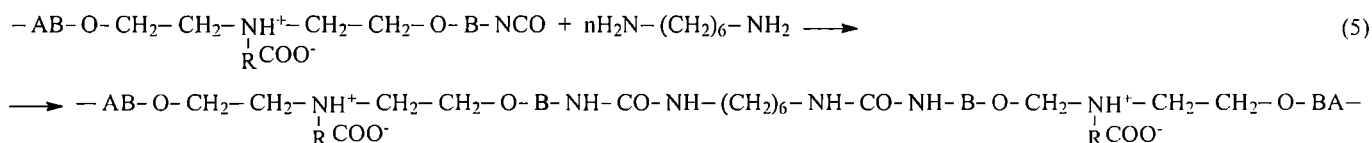
Otrzymywanie kationomerów poliuretanowych

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

Na pierwszym etapie syntetyzowano prepolimery uretanowo-izocyjanianowe w reakcji TDI (B) i polioliu (A):



Do izocyjanianu podgrzanego do temp. 75–80 °C dozowano w ciągu ok. 3 min odpowiedni polioli, po czym mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze jeszcze przez ok. 20 min. Po upływie tego czasu metodą opisaną w [10] oznaczano zawartość wolnych grup -NCO w mieszaninie, a otrzymany wynik porównywano z wartością teoretyczną wynikającą z przyjętych stosunków stechiometrycznych (tabela 1). Następnie mieszaninę reakcyjną schładzano do temp. 50 °C i otrzymany prepolimer rozpuszczano w THF, uzyskując roztwory o stężeniu ok. 50 % mas.

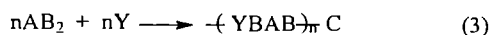


T a b e l a 1. Substraty i teoretyczna zawartość grup -NCO w syntetyzowanych próbkach

T a b l e 1. Substrates and theoretical content of -NCO groups in the samples synthesized

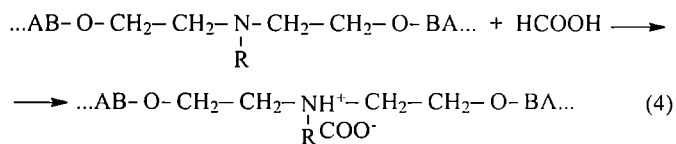
Nr próbki	Prepolimer izocyjanianowy (AB ₂)			Rodzaj etanolaminy (Y)	Monomer akrylowy
	substraty do syntezy prepolimeru		teoretyczna zawartość grup -NCO % mas.		
	diizocyjanian (B)	polioli (A)			
1	2,4-, 2,6-TDI	„Rokopol D2002”	18,0	N-MDA	—
2		PEA	7,4		—
3			10,2		—
4		PKD	9,2	N-BDA	—
5			10,2	N-MDA	HEA

Na etapie drugim prepolimer poddawano reakcji z aminą Y (N-MDA lub N-BDA) wbudowując w ten sposób do łańcucha poliuretanu III-rzędowe grupy N-alkilowe:



W tym celu kolbę z prepolimerem AB₂ ogrzewano utrzymując temp. 40–50 °C i dozowano odpowiednią aminę, po czym ogrzewanie kontynuowano jeszcze w ciągu 25 min. Po tym czasie oznaczana zawartość grup -NCO spadała niemal do 0 %.

Na trzecim etapie w wyniku protonowania grup -NR- (R = -CH₃ lub -C₄H₉) przy użyciu HCOOH wytwarzano kationomer poliuretanowy:

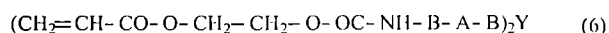
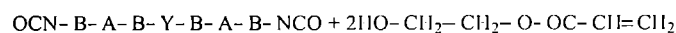


Ilość moli dozowanego kwasu mrówkowego odpowiadała ilości gramoatomów wbudowanych III-rzędowych atomów azotu, zawartych w znanej masie polimeru. Wkraplanie HCOOH prowadzono w temp. 50 °C w ciągu 1 h, po czym reakcję kontynuowano przez 24 h w temperaturze otoczenia. Następnie intensywnie mieszając dodawano wodę redestylowaną z dodatkiem niewielkiej ilości diaminy HMDA. Otrzymana jednorodna dyspersja charakteryzowała się kwasowością w zakresie pH = 2–3. Na tym etapie obok tworzenia dyspersji zachodził proces przedłużania niektórych łańcuchów kationomerów zawierających resztkowe grupy -NCO:

W powyższy sposób syntetyzowano kationomery PUR w postaci dyspersji wodnych o zawartości ok. 30 % suchej masy (próbki 1–4, tabela 1).

Otrzymywanie makrokationomeru uretanowo-akrylowego

Prepolimer uretanowo-izocyjanianowy po etapie drugim poddawano reakcji z HEA, otrzymując makrokationomer uretanowo-akrylowy, zakończony grupami akrylowymi, niezawierający już, praktycznie biorąc, grup izocyjanianowych:



Reakcję prowadzono w temp. 50 °C w ciągu 120 min. Wytworzony makrouretanoakrylan, zawierający w łańcuchach struktury Y pochodzące od III-rzędowych amin, przekształcano w reakcji z HCOOH w zdolny do tworzenia dyspersji wodnych makrokationomer amoniowy. Następnego dnia dyspergowano go w temp. 50 °C z wodą redestylowaną do uzyskania jednorodnej dyspersji o zawartości ok. 30 % suchej masy. W celu dodatkowego przedłużenia łańcucha kosztem reakcji z udziałem nie do końca przereagowanych grup -NCO do wody dodawano niewielką ilość HMDA. W powyższy sposób syntetyzowano makrokationomer uretanowo-akrylowy 5 (tabela 1).

Metody badawcze

Struktura i właściwości fizykochemiczne

Aparaturę i metodykę dotyczącą spektroskopii ^1H NMR, IR, chromatografii GPC (zastosowano wyłącznie kolumny oligomerowe), metodykę pomiaru rozkładu wymiarów cząstek dyspersji oraz sposób wykonania pomiarów reologicznych i pomiarów kątów zwilżania przedstawiono szczegółowo w pracy [1]. Badania te dotyczyły prepolimerów izocyjanianowych i dyspersji wodnych syntetyzowanych kationomerów.

Badania aplikacyjne

Wytworzone dyspersje badano pod kątem zastosowań jako wodorozcieńczalne lakiery PUR, służące do ochrony powierzchni metalowych przed korozją atmosferyczną. Powłoki otrzymano w wyniku naniesienia wodnych dyspersji anionomerów aplikatorem szczelnym na podłoża szklane lub metalowe o wymiarach

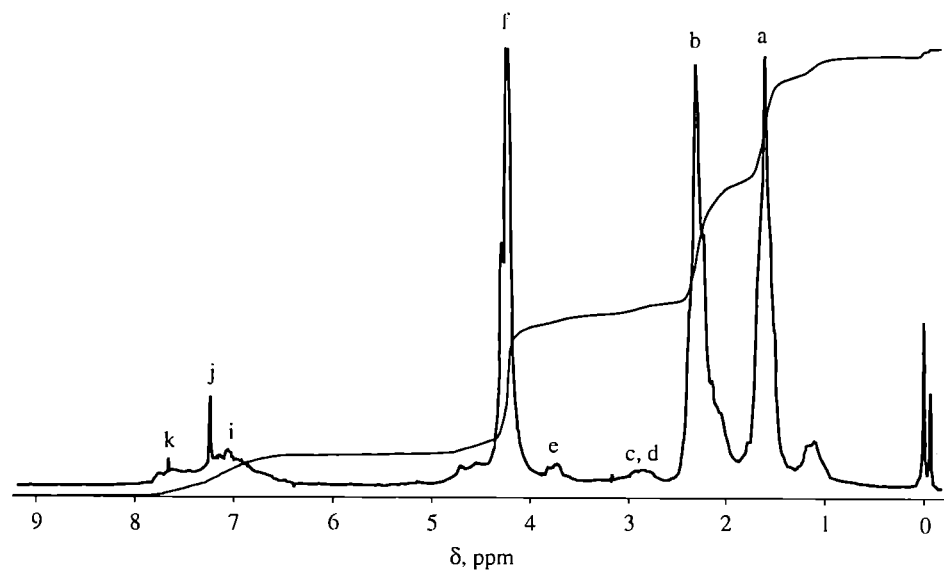
$100 \times 60 \times 0,3\text{--}0,5$ mm. Otrzymane powłoki grubości ok. $20 \mu\text{m}$ badano oceniając następujące ich właściwości:

- zawartość suchej masy w lakierze (wg PN-93/C-81515),
- twardość po czasie sezonowania kolejno 1, 3, 5 i 7 dób (wg PN-84/C-81512),
- ścieralność (wg PN-79/C-81530),
- elastyczność na sworzniach średnicy 2, 3 i 4 mm (wg PN-76/C-81516).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

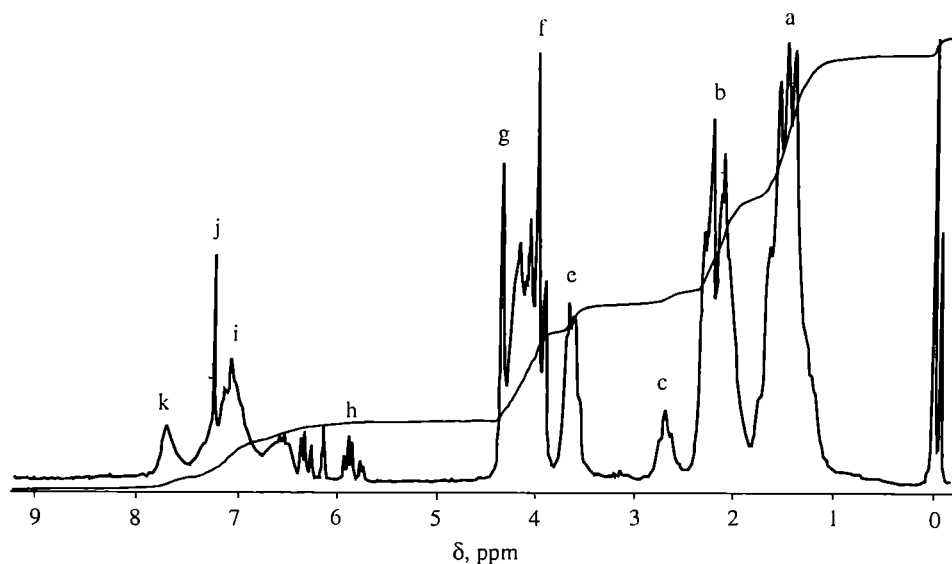
Struktura chemiczna syntetyzowanych produktów

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono widma ^1H NMR kationomeru poliuretanowego (próbka 3 z tabeli 1) i makrokationomeru uretanowo-akrylowego (próbka 5 z tabeli 1). Szczegółową interpretację otrzymanych widm przedstawiono w tabeli 2. Szereg sygnałów od-



Rys. 1. Widmo ^1H NMR kationomeru poliuretanowego (próbka 3, patrz tabela 1)

Fig. 1. ^1H NMR spectrum of polyurethane cationomer (sample No 3, see Table 1)

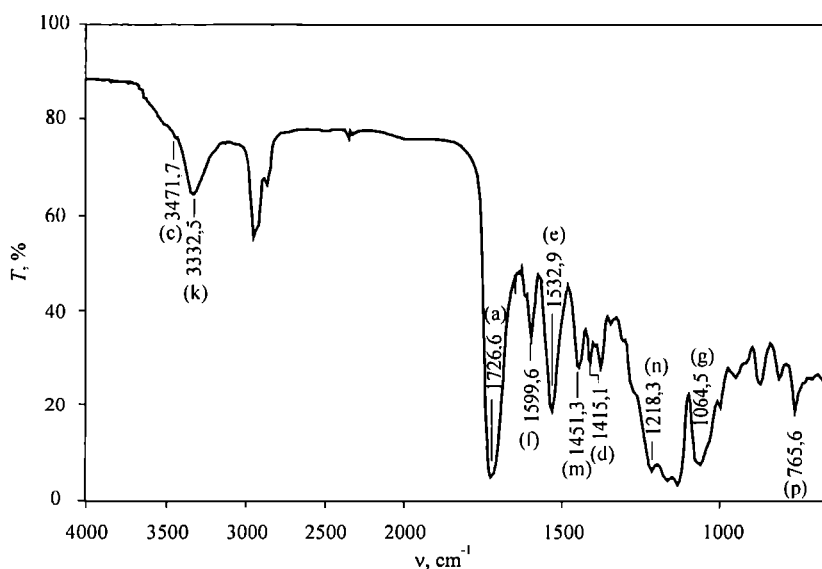


Rys. 2. Widmo ^1H NMR makrokationomeru uretanowo-akrylowego (próbka 5, patrz tabela 1)

Fig. 2. ^1H NMR spectrum of urethane-acrylic macrocationomer (sample No 5, see Table 1)

T a b e l a 2. Interpretacja widm ^1H NMR próbek 3 i 5 wg tabeli 1T a b l e 2. Interpretation of ^1H NMR spectra of the samples No 3 and 5, according to Table 1

Nr próbki	Grupa sygnałów			
	δ , ppm	rodzaj protonów	oznaczenie sygnału na rys. 1 i 2	pochożenie fragmentu struktury
3, 5	1,20—1,78 1,01—1,81	-O-CH ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -CO- -OC-NH-CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ -NH-	(a)	PKD HMDA
3, 5	2,14—2,34	CH ₃ -Ar (s) CH ₃ (s) CH ₂ -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ (t) -CH ₂ -CH ₂ -CO-O-CH ₂ -CH ₂ - (t)	(b)	2,4- i 2,6-TDI N-MDA PKD
3, 5	2,72—2,81 multiplet	-HN-CH ₂ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ -NH- CH ₃ (s) O-CH ₂ -CH ₂ -N-CH ₂ -CH ₂ -O -NH-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CO	(c)	HMDA N-MDA TDI + HEA
3	2,9 s szeroki (b. słaby sygnał w widmie wykonanym w CDCl ₃ /D ₂ O)	CH ₃ (s) O-CH ₂ -CH ₂ -NH ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -O	(d)	grupa amoniowa
3, 5	3,64—3,70 m	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ - CH ₃ -NH ⁺ -(CH ₂ -CH ₂ -O) ₂ ⁻	(e)	PKD protonowana N-MDA
3, 5	3,90-4,25 (multiplet)	-CH ₂ -CH ₂ -CO-O-CH ₂ -CH ₂ - -Ar-NH-CO-O-CH ₂ -CH ₂ - -Ar-NH-CO-NH-CH ₂ -CH ₂ -Ar- NH-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CO-	(f)	PKD TDI + (PKD lub N-MDA) TDI + HMDA TDI + HEA
5	4,38 s	-O-OC-CH=CH ₂	(g)	HEA
5	5,75—6,41	-O-OC-CH=CH ₂	(h)	
3, 5	6,55—7,70	-CH-Ar	(i)	2,4 i 2,6-TDI
3, 5	7,25 (s, silny)	CHCl ₃	(j)	rozpuszczalnik
5	7,81 (sygnał nieobecny w widmie wykonanym w DMSO/D ₂ O)	-NH-CO-O-	(k)	grupa uretanowa

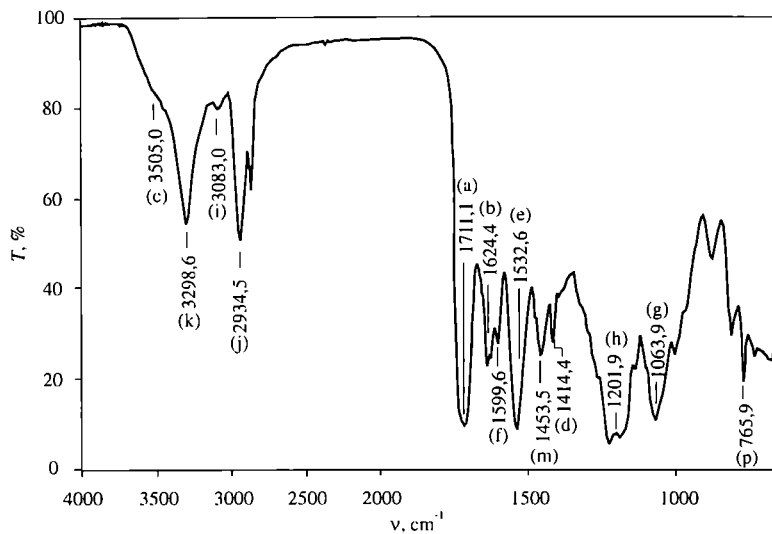


Rys. 3. Widmo IR kationomeru poliuretanowego — próbka 3

Fig. 3. IR spectrum of polyurethane cationomer — sample No 3

zwierciedla strukturę łańcucha analogiczną do struktury anionomerów wytworzonych z podobnych surow-

ców i opisanych w pracy [1]. Triplet przy $\delta = 2,79$ ppm (c, rys. 2) przypisano głównie protonom grup metyleno-



Rys. 4. Widmo IR makrokationomeru uretanowo-akrylowego — próbka 5
Fig. 4. IR spectrum of urethane-acrylic macrocationomer — sample No 5

wych $\text{-NH-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-}$ struktur powstałych w wyniku uretanizacji prepolimeru izocyjanianowego za pomocą HEA.

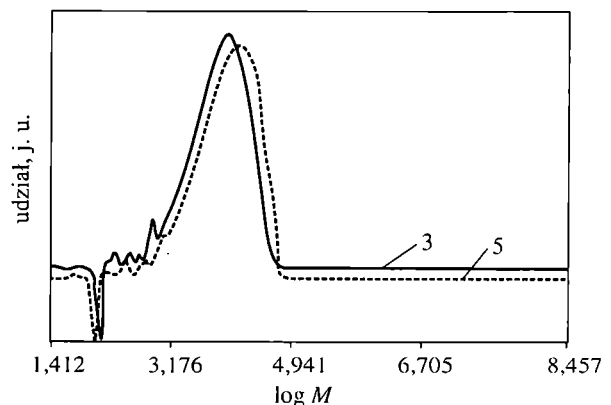
O obecności kationu amoniowego pośrednio świadczą sygnały grup -CH_3 i $\text{-CH}_2\text{-}$ przyłączonych do kationu N^+ (e), a bezpośrednio — zanikający po dodaniu D_2O — sygnał protonu NH^+ (d). Podobnie w obecności D_2O zanika słaby singlet $\delta = 7,81$ ppm, pochodzący od protonów grup uretanowych.

Uzupełniające informacje strukturalne uzyskano analizując widma IR syntetyzowanych próbek 3 i 5 (rys. 3 i 4). Widma te okazały się bardzo podobne do siebie, potwierdzając strukturę głównego łańcucha poliuretanowego. Charakterystyczne jest znane z literatury pasmo ok. 1730 cm^{-1} grupy karbonylowej amidów (tzw. I pasmo amidowe) i ok. 3300 cm^{-1} pasmo grupy iminowej -NH- , tworzącej ugrupowanie uretanowe -NHCOO- . Niewielkie przesunięcie pasma karbonylowego w kierunku mniejszych częstotliwości (1727 i 1711 cm^{-1}) (a) świadczy o występowaniu licznych wewnątrz- i zewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych z udziałem grupy karbonylowej. Obserwowane tylko w widmie makrokationomeru 5 pasmo 1634 cm^{-1} (b) przypisać należy drganiom walencyjnym wiązania podwójnego grupy -CH=CH_2 pochodzącej od HEA. Słabo zaznaczone pasmo ok. 3500 cm^{-1} (c) może pochodzić od drgań walencyjnych grup -OH , co potwierdza pasmo 1414 cm^{-1} (d) drgań deformacyjnych -OH . Może to świadczyć o obecności niewielkiej ilości nieprzereagowanych składników hydroksylowych. Przy ok. 1533 cm^{-1} (e) występuje pasmo zawsze obserwowane w PUR a pochodzące od grup N-H i C-N (tzw. II pasmo amidowe).

O oczekiwanej obecności ugrupowania jonowego świadczyć może pasmo ok. 1453 cm^{-1} (m), ugrupowania $\text{-CH}_2\text{-N}^+$. Obecne w widmie makrokationomeru 5 pasmo 3083 cm^{-1} (i) należy przypisać drganiom walencyjnym kationu NHR^+ . Ma ono zazwyczaj niewielkie natężenie i prawdopodobnie dlatego nie jest widoczne w widmie kationomeru 3.

Skład chemiczny i RCC syntetyzowanych produktów

Na rysunku 5 przedstawiono chromatogramy GPC frakcji próbek 3 i 5 rozpuszczonych w THF (wcześniej wydzielono ok. 5 % nierozpuszczalnego żelu). Przedstawione krzywe elucji oraz równanie kalibracyjne podane w pracy [1] wykorzystano do obliczenia krzywych rozkładu ciężarów cząsteczkowych (RCC) i wartości stopni polidispersyjności $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ oraz do zidentyfikowania pojedynczych oligomerów widocznych na krzywych elucji w postaci lokalnych maksimum lub załamań (tabela 3). Z uzyskanych danych wynika, że rozpuszczalne w THF próbki PUR nie są polimerami jednorodnymi. Zawierają one m.in. związki o ciężarach cząsteczkowych



Rys. 5. Chromatogramy GPC próbek 3 i 5
Fig. 5. GPC chromatograms of the samples No 3 and 5

Tabela 3. Wyniki analizy GPC
Table 3. Results of GPC analyses

Nr próbki	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Ciężary cząsteczkowe pojedynczych frakcji					
3	3245	6640	2,05	—	—	5660	1050	840	620
5	5090	10 910	2,14	36 000	10 700	—	1570	1000	570

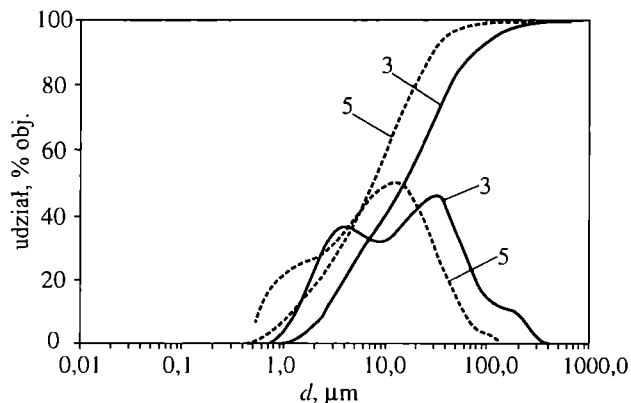
400—600 Da odpowiadające prawdopodobnie uretanom powstałym w reakcji małowcząsteczkowych frakcji PKD lub dihydroksyaminy (*N*-MDA) z nadmiarem TDI, a także wyższe oligomery o $M = 2000$ — $10\,000$ Da, które mogły powstać po przedłużeniu prepolimerów izocyjanianowych AB₂ za pomocą HMDA i zobojętnieniu przez HCOOH. Zarejestrowane na chromatogramie próbki 5 frakcje o $M > 10\,000$ Da utworzyły się prawdopodobnie w wyniku dalszej propagacji łańcuchów z udziałem prepolimerów uretanowo-izocyjanianowych i HEA, a te o $M > 30\,000$ Da — prawdopodobnie dodatkowo już po przedłużeniu za pomocą HMDA na etapie dyspergowania kationomeru w wodzie. Blisko dwukrotny wzrost \overline{M}_n makrokationomeru jest dowodem na to, że HEA został wbudowany do łańcucha kationomeru uretanowo-izocyjanianowego.

RCC syntetyzowanych polimerów nie są szerokie jak na produkty polimeryzacji stopniowej: $\overline{M}_w/\overline{M}_n < 2,15$. Niekorzystna jest natomiast obecność małowcząsteczkowych składników świadczących o stosunkowo niewielkiej konwersji, mimo że stosowano metodę prepolimerową, zwykle bardziej skuteczną w otrzymywaniu jednorodnych poliuretanów liniowych.

Rozkład wymiarów cząstek dyspersji

Na rysunku 6 przedstawiono porównanie cząstek dyspersji próbek 3 i 5, a w tabeli 4 podano wyniki ilościowe tej analizy.

Rozkłady wymiarów cząstek badanych dyspersji różnią się głównie w zakresie najmniejszych $d = 0,5$ — $1,9$ μm oraz największych średnic. W przypadku dyspersji kationomeru 3 ok. 6 % cząstek charakteryzuje się $d > \text{ok. } 100$ μm . Są to już, praktycznie biorąc, cząstki żelu, które prawdopodobnie nie ulegały rozpuszczeniu w THF na etapie przygotowania próbek do analiz GPC. Różnice wymiarów cząstek dyspersji obu badanych produktów należy tłumaczyć różną ich hydrofobowością.



Rys. 6. Rozkłady wymiarów (d) cząstek dyspersji wodnych próbek 3 i 5 oraz odpowiednie krzywe całkowite
Fig. 6. Particle size distribution (d) of the aqueous dispersions of samples No 3 and 5, and related integral curves

T a b e l a 4. Rozkład wymiarów (d) cząstek dyspersji wodnych otrzymanych z próbek 3 i 5

T a b l e 4. Particle size distribution (d) of aqueous dispersions made of the samples No 3 and 5

d , μm	Udział cząstek, % obj.	
	kationomer 3	makrokationomer 5
0,474—0,851	0,08	4,39
0,938—1,860	4,80	11,81
2,00—2,70	6,37	6,61
2,75—4,94	13,98	13,21
5,45—9,80	15,17	19,83
10,81—21,42	18,39	24,95
23,62—102,30	34,61	19,01
112,80—124,40	1,63	0,19
137,2—364,6	4,97	0,00

Właściwości reologiczne dyspersji wodnych

Zmierzono lepkość dyspersji zawierających ok. 30 % suchej masy oznaczonej wg normy [11]. Badane dyspersje charakteryzują się z reguły małą lepkością 1—3 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ i małymi stosunkami wartości lepkości uzyskanych w warunkach małej i dużej prędkości ścinania — znacznie mniejszymi niż badane przez nas uprzednio dyspersje podobnych strukturalnie anionomerów PUR [1]. Powinno to pozwolić na uzyskanie dobrej rozlewności lakieru. Mała lepkość pogarsza jednak jego tiksotropowość, co utrudnia nakładanie lakieru przy użyciu pędzla lub wałka, ale nie przeszkadza w nakładaniu metodą natryskiwania pneumatycznego.

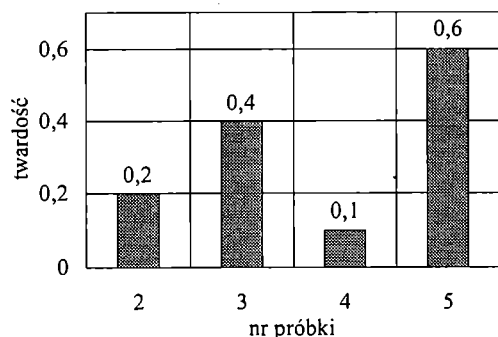
Kąty zwilżania

Kąt zwilżania, obok lepkości, decyduje o rozlewności lakieru na zabezpieczanym podłożu. Porównano zarejestrowane za pomocą goniometru optycznego kształty kropeł dyspersji 3 i 5 umieszczonych na podłożu poli(tetrafluoroetyleny). Kąt zwilżania w przypadku dyspersji 3 wynosi $35,6^\circ$, a dyspersji 5 zaledwie $15,5^\circ$, co świadczy o lepszej zwilżalności i tym samym większej hydrofobowości makrokationomeru poliuretanowo-akrylowego (5) w porównaniu z kationomerem PUR (3).

Właściwości mechaniczne powłok

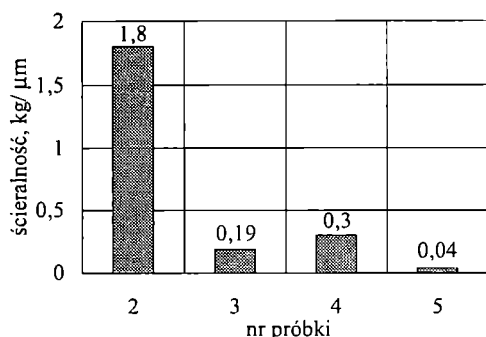
Z rysunku 7 wynika, że największą twardością względną charakteryzuje się powłoka otrzymana na podstawie dyspersji wodnej makrokationomeru 5, natomiast najmniejszą — powłoka uzyskana z kationomeru 4, który otrzymano po wbudowaniu do łańcucha prepolimeru bardziej hydrofobowej aminy *N*-BDA.

Z powyższymi wynikami korelują po części dane dotyczące ścieralności (rys. 8). Najmniejszą ścieralność wykazuje najtwardsza powłoka uzyskana z makrokationomeru 5, a największą — powłoka otrzymana z kationomeru 2 syntetyzowanego z udziałem PEA.



Rys. 7. Twardość względna powłok malarskich otrzymanych z dyspersji wodnych próbek 2, 3, 4 i 5

Fig. 7. Relative hardness of paint coatings made of aqueous dispersions of the samples No 2, 3, 4 and 5



Rys. 8. Ścieralność powłok malarskich otrzymanych z dyspersji wodnych próbek 2, 3, 4 i 5

Fig. 8. Abrasion of paint coatings made of aqueous dispersions of the samples No 2, 3, 4 and 5

Znacznie korzystniejsze cechy mechaniczne powłoki lakierniczej otrzymanej z dyspersji wodnej makrokationomeru 5 można częściowo tłumaczyć dodatkowym mechanizmem jej utwardzania na powietrzu, polegającym na reakcji utleniania wiązań nienasyconych.

Badania elastyczności na sworzniu wykazały, że wszystkie otrzymane powłoki lakiernicze nie pękały podczas pomiaru elastyczności na sworzniach średnicy 2, 3 lub 4 mm oraz były odporne na uderzenia znormalizowanego ciężaru spadającego z wysokości 20–50 cm. Dyspersja PUR otrzymana z kationomeru 1 syntetyzowanego z „Rokopolu D2002” nie ulegała w warunkach tych badań całkowitemu wysychaniu, najprawdopodobniej z powodu niepełnego przereagowania składników i dlatego nie było możliwe przeprowadzenie oceny właściwości mechanicznych.

Powyższe badania właściwości użytkowych pozwoliły na wytypowanie dyspersji makrokationomeru 5 wytworzonego na podstawie TDI, PKD i HEA jako najlepszej do otrzymywania powłok lakierniczych.

PODSUMOWANIE

— Zsyntetyzowano kationomery poliuretanowe na podstawie 2,4- i 2,6-TDI oraz PKD, „Rokopolu D2002”

albo PEA. Jako substancje wbudowujące się do łańcuchów poliuretanów zastosowano etanoloaminy o różnej hydrofobowości — *N*-MDA albo *N*-BDA — które na końcowym etapie protonowano za pomocą HCOOH. Opracowano sposób efektywnego dyspergowania (dodatek HMDA) wytworzonych kationomerów w wodzie. Poddając prepolimer uretanowo-izocyjanianowy syntetyzowany przy użyciu PKD reakcji z HEA otrzymano kopolimer uretanowo-akrylowy, który w podobny sposób (za pomocą HCOOH) przekształcono w makrokationomer. Związek ten może być dalej kopolimeryzowany z monomerami winylowymi. Strukturę chemiczną syntetyzowanych kationomerów potwierdzono metodami spektroskopowymi $^1\text{H NMR}$ i IR.

— Wykorzystując metodę GPC określono rozkład ciężarów cząsteczkowych otrzymanych kationomerów rozpuszczalnych w THF. Stwierdzono znaczną polidispersyjność tych produktów nakładającą się prawdopodobnie na znaczny rozrzut składu chemicznego wytworzonych polimerów, co wynika z wieloetapowej metody poliaddycji. Największym ciężarem cząsteczkowym spośród omawianych produktów charakteryzował się makrokationomer. Zróżnicowane zarówno ciężary cząsteczkowe, jak i budowa łańcuchów otrzymanych kationomerów, a także ich charakter hydrofobowo-hydrofilowy znalazły odzwierciedlenie w odmiennych rozkładach wymiarów cząstek dyspersji wodnych.

— Porównano najistotniejsze właściwości mechaniczne (twardość, ścieralność i elastyczność) powłok malarskich uzyskanych z syntetyzowanych dyspersji wodnych po ich naniesieniu na podłoże szklane lub stalowe. Najkorzystniejszymi cechami aplikacyjnymi, umożliwiającymi ewentualne zastosowanie w charakterze lakierów wodorozcieńczalnych, wykazała się powłoka otrzymana z makrokationomeru.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego KBN nr 7 T09B 127 22.

LITERATURA

1. Król P., Król B.: *Polimery* 2004, 49, nr 7/8.
2. Santerre J. P., Brash J. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 1352.
3. Lee Sam J., Kim Kyu B.: *J. Korean Fiber Soc.* 1993, 30, 766.
4. *Pat. jap.* 72 859 (2001); *C.A.* 134, 238 813c.
5. Buruiana E. C., Buruiana T., Strat G., Strat M.: *J. Polym. Sci., Part. A Polym. Chem.* 2002, 40, 1918.
6. Buruiana T., Buruiana E. C.: *J. Polym. Mater.* 2002, 19, 29.
7. Wirpsza Z.: „Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991.
8. Shtommpel' V. I., Veselov A. V., Kercha Yu. Yu.: *Vysokomol. Soed. A i B* 2002, 44, 1964.
9. Oertel G.: „Polyurethane Handbook”, 2. wyd., Hanser Publisher, Nowy Jork 1994, str. 27.
10. Stagg F. E.: *Analyst* 1966, 71, 557.
11. Norma PN-93/81515.

Otrzymano 9 X 2003 r.