

PIOTR KRÓL, BOŻENA KRÓL

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

Jonomery poliuretanowe

Cz. I. OTRZYMYWANIE, STRUKTURA, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE ANIONOWYCH DYSPERSJI POLIURETANOWYCH I POLIURETANOWO-AKRYLOWYCH

POLYURETHANE IONOMERS. Part I. PREPARATION, STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATION OF ANIONIC POLYURETHANE OR POLYURETHANE-ACRYLIC DISPERSIONS

Summary — Several polyurethane anionomers have been synthesized (Table 1) in the reactions of toluilene (TDI) or isophorone diisocyanates, polyester or polyether polyols and dihydroxyacids. Urethane — isocyanate prepolymers have been extended with 1,6-hexamethyldiamine or terminated with 2-hydroxyethyl acrylate. They were eventually then copolymerized, in emulsion, with other acrylic monomers in the presence of free radical initiators (Table 2 and 3). ^1H NMR or IR spectra confirm the expected structures of PUR anionomers and introduction of polar ionic groups (Figs. 1—3). GPC investigations showed that besides oligourethane anionomers also the components showing much higher molecular weights were present (Figs. 4 and 5) what influenced the viscosity or surface tension of aqueous dispersions prepared. The following properties of the products obtained in a form of coatings were investigated: dry substance content, hardness after seasoning, abrasion, flexibility, impact strength and gloss (Figs. 6—10). The investigations done allowed to choose the dispersion based on TDI and oligo(oxylenecaprolactone)diol as the best one to produce the varnish coatings.

Key words: polyurethane ionomers, varnish coatings, polyurethanes, polyacrylates, contact angle, rheological properties.

Poszukując nowych wodorozcieńczalnych ekologicznych lakierów do drewna, metali i materiałów ceramicznych w ostatnich latach zwrócono uwagę na anionomery polimerowe [1—4]. Nazwą tą określa się grupę związków wielkocząsteczkowych, zawierających w łańcuchu nieznaczna ilość grup funkcyjnych ulegających jonizacji z utworzeniem anionów. Są to zazwyczaj grupy karboksylowe lub sulfonowe [2, 5—8]. Obecność grup jonowych nadaje tym polimerom charakter polarny, który zwiększa ich rozpuszczalność w polarnych rozpuszczalnikach organicznych lub, co jest bardziej istotne, zdolność do tworzenia dyspersji wodnych. Wskutek zwiększenia oddziaływań jonowych lub wzrostu ilości wiązań wodorowych następuje zwiększenie adhezji polimeru do drewna i metali oraz polepszenie wytrzymałości mechanicznej i odporności chemicznej na substancje niepolarne uzyskanych z nich powłok.

Znane są metody wytwarzania dyspersji poli(uretanowo-akrylowych) w procesach kopolimeryzacji kwasu akrylowego, akrylanów metylu i butylu [9] oraz styrenu, kwasu metakrylowego i etylenu [10, 11], a także innych polimerów winylowych w środowisku wodnym w obecności jonomerów poliuretanowych (PUR), pełniących rolę emulgatorów [12—17]. Inna droga syntezy takich układów polega na reakcji specjalnie w tym celu dobranych polioli akrylowych [18—21], winylowych [22] lub fosforowych [23] z diizocyjanianami albo na zakończeniu monohydroksylowymi poliakrylanami łańcuchów uprzednio wytworzonych prepolimerów uretanowo-izocyjanianowych [24—26].

W naszej wcześniejszej pracy [27] wskazaliśmy na potencjalne możliwości zastosowania anionomerów poliuretanowych jako spoiw proszkowych materiałów ceramicznych, np. Al_2O_3 , formowanych i obrabianych me-

chanicznie w tzw. stanie zielonym do kształtu możliwie bliskiego końcowemu, a więc przed ostatecznym wypaleniem [28, 29]. Obecnie natomiast zwrócimy uwagę na właściwości strukturalne i fizykochemiczne jonomerów PUR przydatnych do zastosowania jako trwałe dyspersje wodne niewymagające użycia emulgatorów. Jest to interesujące tym bardziej, że niezbędne do ich wytworzenia półprodukty — prepolimery uretanowo-izocyjanianowe — podczas kontaktu z wodą ulegają gwałtownej reakcji z wydzieleniem CO₂ i dlatego przed zemulgowaniem należy doprowadzić do ich całkowitego przereagowania ze związkami hydroksylowymi lub aminami. Jonomery uretanowo-izocyjanianowe wykazują natomiast zdolność do selektywnego reagowania w środowisku wodnym z diaminami, np. z 1,6-heksametylenodiaminą (HMDA), co prowadzi do wydłużenia łańcucha PUR, ale zarazem nie dochodzi do spienienia, jak to dzieje się w przypadku wytwarzania pianek PUR *in situ* [30, 31].

W przypadku klasycznych liniowych PUR, zawierających silnie hydrofilowe grupy uretanowe i hydroksylowe, także istnieje możliwość uzyskania emulsji, ale do osiągnięcia ich trwałości wymagane jest zastosowanie dodatkowych środków powierzchniowo czynnych, a proces dyspergowania zachodzi dopiero przy użyciu znacznych sił ścinających [32].

Kopolimery akrylowe jako składniki lakierów ekologicznych tworzą z wodą trwałe dyspersje lub rozpuszczają się w wodzie dzięki obecności grup hydrofilowych (-OH, -COOH, amidowych -CO-NH₂ i hydroksymetyloamidowych -CO-NH-CH₂OH). Rozpuszczalność ta zwiększa się wraz ze zmniejszeniem stopnia polimeryzacji, ale to z kolei jest niekorzystne ze względu na właściwości mechaniczne otrzymywanych z nich powłok polimerowych — głównie wytrzymałości i elastyczności. Ponadto, obecność resztkowych wiązań podwójnych ułatwia wprawdzie sieciowanie omawianych kopolimerów, ale zarazem pogarsza odporność tworzących się powłok malarskich na starzenie fotoooksydacyjne.

W przypadku powłok ochronnych narażonych na dodatkowe drgania mechaniczne bardzo ważna jest elastyczność, której brakuje powłokom poliakrylowym, a która w PUR może być regulowana rodzajem i zawartością segmentów giętkich o ujemnej temperaturze zeszklenia (T_g). Wytrzymałość natomiast powinny zapewnić uretanowe segmenty sztywne i fragmenty pochodzące od akrylanów. Pożądaną odporność na promieniowanie UV można zaś zwiększać stosując diizocyjaniany alifatyczne lub alicykliczne jako surowce do wytwarzania prepolimerów.

Kowalencyjne połączenie struktur uretanowych i akrylowych możliwe jest dzięki użyciu zdolnego do reakcji z prepolimerem izocyjanianowym akrylanu 2-hydroksyetylu (HEA), dostarczającego struktur akrylowych, zdolnych do dalszej kopolimeryzacji z monomerami winylowymi już w procesie polimeryzacji rodnikowej [9, 21].

Jeżeli jako środek dyspergujący w klasycznej polimeryzacji emulsyjnej monomerów akrylowo-winyloowych zostanie zastosowany osobno wytworzony jonomer PUR, możliwe jest otrzymanie częściowo przenikających się sieci polimerowych, tzw. *semi-IPN*, w których ma miejsce penetracja łańcuchów poliakrylanowych i sieci poliuretanowej [33].

Stwierdzono, że tzw. struktura *core-shell* (rdzeń-otoczka) cząstek polimerowych uzyskiwana w wyniku kopolimeryzacji prepolimerów uretanowo-izocyjanianowych i akrylanów ω -hydroksylowych lub polistyrenów ω -hydroksylowych umożliwia uzyskanie bardzo trwałych dyspersji, których zastosowania nie do końca zostały jeszcze określone [34]. Także stabilność termiczna, odporność chemiczna i przyczepność powłok otrzymanych z emulsji akrylowo-poliuretanowych są lepsze w porównaniu z odpowiednimi właściwościami materiałów uzyskiwanych z homopolimerowych emulsji akrylowych lub PUR [35].

Biorąc pod uwagę zarówno powyższe fakty, jak i znane, szeroko opisywane w literaturze zastosowania polimerów akrylowych, a zwłaszcza ich wodnych emulsji, do wytwarzania farb i klejów oraz lakierów wodorozcieńczalnych [9, 36, 37] podjęliśmy badania nad opracowaniem metod wytwarzania nowych rodzajów jonomerów PUR i wykorzystania ich jako składników w procesach kopolimeryzacji z polimerami akrylowymi lub, szerzej, winylowymi w wyniku utworzenia struktury usieciowanej lub hybryd typu IPN. Takie struktury można zastosować jako nowe rodzaje wodorozcieńczalnych lakierów i spoiw do materiałów ceramicznych albo klejów.

W prezentowanym artykule przedstawiamy dotychczasowe wyniki naszych badań nad syntezą anionomerów poliuretanowych i poli(uretanowo-akrylowych) oraz wstępne wyniki badań aplikacyjnych dotyczące możliwości ich zastosowania na powłoki malarskie, uzyskiwane po naniesieniu wodnych dyspersji i ich utwardzeniu na zabezpieczonej powierzchni.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Substraty izocyjanianowe:

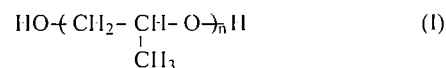
— 2,4- i 2,6-diizocyjanian toluilenu (2,4- i 2,6-TDI) (Aldrich),

— diizocyjanian izoforonu (IPDI — 98 %) (Aldrich).

Związki te stosowano do syntezy bezpośrednio w postaci zakupionej.

Surowce polirolowe:

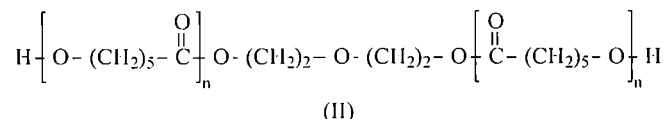
— oligo(oksypropyleno)diol [(I), „Rokopol D2002”, liczba hydroksylowa 53—59 mg KOH/g, $\bar{M} \approx 2000$ g/mol, gęstość (25 °C) 1,02 g/cm³, lepkość (25 °C)



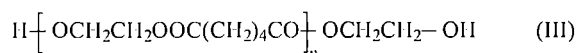
25—35 mPa · s] (Zakłady Chemiczne Rokita SA w Brzegu Dolnym),

— oligo(oksypropyleno)diol [(I), „Rokopol 7P”, liczba hydroksylowa 240—260 mg KOH/g, $\bar{M} \approx 450$ g/mol, gęstość (25 °C) 1,01 g/cm³, lepkość (25 °C) 60—70 mPa · s] (Zakłady Chemiczne Rokita SA w Brzegu Dolnym),

— oligo(oksyetylenokaprolaktono)diol [(II), PKD, $\bar{M} \approx 530$ g/mol, gęstość 1,073 g/cm³] (Aldrich),



— oligo(adypinianooksyetyleno)diol [(III), PEA, $\bar{M} \approx 1000$ g/mol, gęstość 1,175 g/cm³] (Aldrich),

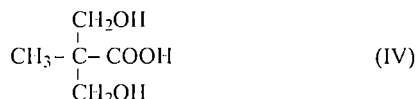


Polirole przed użyciem poddano odwodnieniu w wyparce próżniowej ($p = 650$ Pa) w temp. 110 °C w ciągu 2 h.

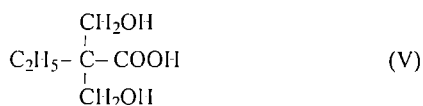
Pozostałe surowce:

— trietyloamina (TEA) (Aldrich),

— kwas 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowy [(IV), DMPA, temperatura topnienia (T_f) 189—191 °C] (Aldrich),

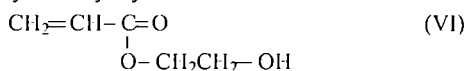


— kwas 2,2-bis-(hydroksymetylo)butanokarboksylowy [(V), DMBA, T_f 109—112 °C] (Aldrich),



— 1,6-heksametylenodiamina (HMDA, T_f 42—45 °C) (Aldrich),

— akrylan 2-hydroksyetylu [(VI), HEA] (Aldrich),



— akrylan metylu (AM, Aldrich),

— akrylan butylu (AB, Aldrich),

— *N,N*-dimetyloformamid (DMF), tetrahydrofuran (THF), nadtlenek wodoru (wszystkie te związki POCH SA Gliwice).

Otrzymywanie anionomerów poliuretanowych

Wszystkie syntezy prowadzono w atmosferze azotu w kolbie szklanej zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne, wkraplacz, termometr i chłodnicę zwrotną.

Na pierwszym etapie syntetyzowano prepolimery uretanowo-izocyjanianowe w reakcji wybranych diizocyjanianów (B) i polioli (A):



Do diizocyjanianu podgrzanego do temp. 75 °C dozowano w ciągu ok. 3 min odpowiedni polioli, po czym mieszaninę reakcyjną utrzymywano w tej temperaturze przez ok. 20 min. Po upływie tego czasu oznaczano zawartość wolnych grup -NCO w mieszaninie, korzystając z ogólnie znanej metody [38], a otrzymany wynik porównywano z wartością oczekiwaną obliczoną na podstawie przyjętej zależności stechiometrycznej (tabela 1). Oznaczone wartości były zazwyczaj nieco mniejsze, co może świadczyć o zbyt głębokim przereagowaniu niewielkich ilości wytworzonych początkowo trimerów AB₂ np. z obecnymi przejściowo tetramerami A₂B₂ do prepolimerów A₃B₄ o większym ciężarze cząsteczkowym.

Tabela 1. Substraty i teoretyczna zawartość grup -NCO w syntetyzowanych anionomerach uretanowo-izocyjanianowych (etapy 1. i 2. syntezy)

Tabela 1. Substrates and theoretical content of -NCO groups in the synthesized urethane-isocyanate anionomers (steps 1 and 2 of a synthesis)

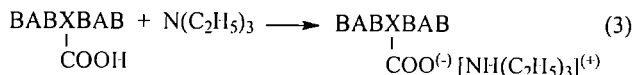
Nr próbki	Prepolimer izocyjanianowy (AB ₂)		Teoretyczna zawartość grup -NCO % mas.	Kwas hydroksykarboksylowy (X)	Teoretyczna zawartość grup -NCO % mas.
	Substraty do syntezy anionomeru				
	diizocyjanian (B)	polioli (A)			
1		„Rokopol D2002”	3,52		1,71
2	2,4-, 2,6-TDI	„Rokopol 7P”	10,18	DMPA	2,72
3					4,44
4		PKD	9,56	DMBA	4,41
5		PEA	6,23	DMPA	2,97
6	IPDI	PKD	8,62	DMPA	—
7				DMBA	4,01

Na etapie drugim otrzymany prepolimer AB₂ przedłużano dihydroksykwasem (X), otrzymując prepolimer uretanowo-izocyjanianowy, zawierający grupy -COOH, pochodzące z kwasów — DMPA lub DMBA.



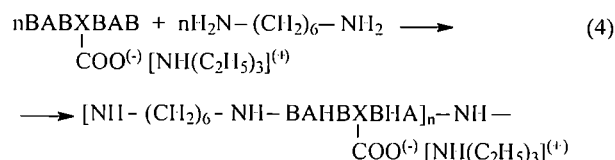
Kwasy te wprowadzono do reaktora w postaci 50-proc. (masowo) roztworów w DMF. Reakcję przedłużania prowadzono w temp. 50 °C w ciągu 30 min, po czym ponownie oznaczano stężenie grup -NCO, porównując otrzymany wynik z wartością teoretyczną (tabela 1).

Na trzecim etapie grupy -COOH otrzymanych anionomerów uretanowo-izocyjanianowych w reakcji z TEA przekształcono w czwartorzędowe sole amoniowe:



Ilość moli dozowanej TEA dobierano tak, aby uzyskać równomolowy stosunek TEA do grup -COOH zawartych w znanej masie prepolimeru. Wkraplanie aminy prowadzono w temp. 30 °C do uzyskania mieszaniny reakcyjnej o pH = 7,5.

Na etapie czwartym wytworzone anionomery izocyjanianowe przedłużano za pomocą HDMA otrzymując anionomery poliuretanowe:



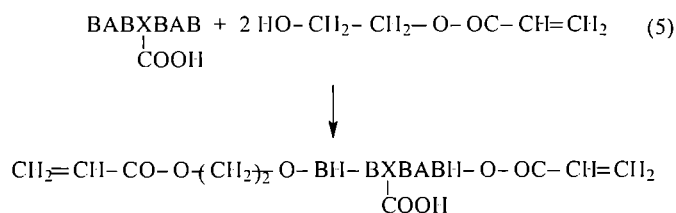
HMDA dozowano w temperaturze pokojowej w postaci roztworu w THF w ciągu ok. 90 min, kontrolując zanikanie do zera zawartości grup -NCO.

Następnie przez kolejne 30 min prowadzono dyspergowanie układu w wodzie w temperaturze pokojowej, wkrapając podczas intensywnego mieszania wodę redestylowaną.

W opisany sposób syntetyzowano kilka różniących się składem (znaczeniem A i B) anionomerów poliuretanowych w postaci dyspersji wodnych o zawartości 30 ± 2 % suchej masy.

Otrzymywanie makroanionomerów uretanowo-akrylowych

Wybrane anionomery uretanowo-izocyjanianowe poddano reakcji z HEA, otrzymując makroanionomery uretanowo-akrylowe zakończone grupami akrylowymi, praktycznie biorąc niezawierające już grup izocyjanianowych:



Reakcję prowadzono w temp. 50 °C w ciągu 90 min. Tak wytworzone makroanionomery z grupami karboksylowymi przekształcano w reakcji z TEA w zdolne do tworzenia dyspersji wodnych anionomery o charakterze soli amoniowych. Na etapie otrzymywania dyspersji, do wody dodawano niewielką ilość HMDA w celu dodatkowego przedłużenia nie do końca przereagowanych prepolimerów izocyjanianowych. Jak pokazano w tabeli 2, do wytworzenia tego typu makroanionomerów zawierających zdolne do polimeryzacji grupy akrylowe wykorzystano prepolimery określone w tabeli 1 jako 1, 2 i 3.

Tabela 2. Substraty w syntezie dyspersji wodnych makroanionomerów uretanowo-akrylowych

Table 2. Substrates of the synthesis of urethane-acrylic macroanionomers aqueous dispersions

Nr próbki	Substraty syntezy makroanionomerów uretanowo-akrylowych	
	rodzaj anionomeru uretanowo-izocyjanianowego wg tabeli 1	akrylan hydroksyalkilowy
8	1	HEA
9	2	
10	3	

Synteza kopolimerów uretanowo-akrylowych

Otrzymane dyspersje wodne makroanionomerów uretanowo-akrylowych wykorzystano do uzyskania nowej grupy kopolimerów uretanowo-akrylowych, w wyniku kopolimeryzacji z mieszaniną monomerów AM i AB.

W tym celu do emulsji wodnej, utworzonej z udziałem poli(alkoholu winylowego) (10 %), zakwaszonej HCOOH (do pH = 2—3), zawierającej układ inicjatora redoks (0,1 % mas. FeSO₄ · 7H₂O i 2 % mas. H₂O₂) wprowadzono monomery AM i AB oraz wcześniej otrzymaną emulsję wybranego makroanionomeru uretanowo-akrylowego (patrz tabela 3) w stosunku molowym AM:AB:makroanionomer równym 5:1:1. Proces polimeryzacji prowadzono w temp. 80 °C w ciągu 3 h, mieszając ze stałą szybkością w atmosferze azotu zabezpieczającej przed utlenieniem grup nienasyconych kopolimeru tlenem z powietrza. Regulując ilości wprowadzanej wody redestylowanej, ustalano zawartość polimeru w otrzymanej emulsji na poziomie ok. 30 % mas. [39].

Tabela 3. Substraty w syntezie dyspersji wodnych kopolimerów poliuretanowo-akrylowych

Table 3. Substrates of the synthesis of polyurethane-acrylic copolymers aqueous dispersions

Nr próbki	Substraty kopolimeryzacji	
	rodzaj makroanionomeru uretanowo-akrylowego wg tabeli 2	monomery akrylowe
11	8	AM + AB
12	9	
13	10	

Metody badawcze

Oznaczanie zawartości grup -NCO w prepolimerach izocyjanianowych

Podstawą oznaczania jest reakcja znanej ilości dibutyloaminy z izocyjanianem, prowadząca do utworzenia odpowiedniej pochodnej mocznika, a następnie odmiareczkowanie nieprzereagowanej aminy roztworem HCl wobec błękitu bromofenolowego jako wskaźnika [38].

Metody badań powłok

Badano powłoki otrzymane po odparowaniu wody z dyspersji zgodnie z warunkami oznaczania suchej masy wg normy [22].

Spektroskopia ^1H NMR

Widma ^1H NMR otrzymanych polimerów zarejestrowano w spektrometrze FT NMR 80 MHz (Tesla 587A). Przygotowano roztwory próbek w CDCl_3 o stężeniu ok. $0,2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Jako wzorzec stosowano heksametylenodisiloksan.

Spektroskopia w podczerwieni

Widma IR uzyskano za pomocą spektrofotometru „Paragon 1000 FT-IR” w zakresie $4000\text{—}650 \text{ cm}^{-1}$, stosując technikę ATR (umieszczając błonkę polimeru między ściankami przyzmatu).

Chromatografia żelowa (GPC)

Do badań użyto próbek powłok syntetyzowanych produktów. Analizie poddano wyłącznie frakcje polimeru, które uległy rozpuszczeniu w THF. Stanowiły one ok. 95 % masy próbek.

Analiza chromatograficzna oligomerów została wykonana w chromatografii firmy Knauer wyposażonym w układ 2 kolumn oligomerowych typu Plgel Mixed-E o wymiarach $300 \times 7,5 \text{ mm}$ poprzedzonym kolumną wstępną. Jako eluent zastosowano THF odwadniany nad metalicznym sodem. Stosowano następujące warunki analizy: przepływ eluentu — $0,8 \text{ ml/min}$, temperatura pomiaru — $30 \text{ }^\circ\text{C}$, detektor RI, górny zakres kolumn — ok. $10\,000 \text{ g/mol}$.

Ciężary cząsteczkowe oraz rozkłady ciężarów cząsteczkowych (RCC) wyznaczono korzystając z równania kalibracyjnego opracowanego na podstawie wzorców polistyrenowych o ciężarach cząsteczkowych: 410, 2550, 3550 i 9800 (współczynnik korelacji $R^2 = 0,9942$):

$$y = 0,0046x^2 - 0,405x + 8,4945 \quad (6)$$

Anionomer nr 5 (por. tabela 1) dodatkowo analizowano w takich samych warunkach, stosując układ pięciu kolumn polimerowych z wypełnieniem, średnicy $10 \mu\text{m}$ (górny zakres kolumn wynosił 10^6 Da). W tym przypadku do interpretacji wyników zastosowano równanie kalibracyjne, które zostało opracowane na podstawie wzorców polistyrenowych o ciężarach cząsteczkowych: 2550, 9800, 20 500, 111 000, 196 000, 451 000 i 830 000 (współczynnik korelacji $R^2 = 0,9976$):

$$y = 0,0032x^2 - 0,4137x + 14,3650 \quad (7)$$

Rozkład wymiarów cząstek dyspersji

Analizę rozkładu wymiarów cząstek dyspersji wykonano za pomocą granulometru „Mastersize typ S” firmy Malvern, rejestrującego kąty ugięcia promienia światła laserowego na cząstkach zawiesiny znajdujących się w kuwecie pomiarowej oraz intensywności światła roz-

proszonego, padającego na elementy diodowe detektora. Wykonanie pomiaru polegało na przygotowaniu zawiesiny oznaczanego produktu, zarejestrowaniu tła ośrodka dyspergującego oraz określania zaciemnienia spowodowanego dodaniem próbki. Pomiar przebiegał w sposób interaktywny pod kontrolą programu „Mastersizer” v.2.18.

Pomiary reologiczne

Lepkość dynamiczną dyspersji i emulsji wodnych otrzymanych produktów zmierzono za pomocą wiskozymetru Brookfielda CAP 2000 typu stożek-płytką, zgodnie z normą przedmiotową stosowaną w przemyśle farb i lakierów [40].

Oznaczania kąta zwilżania

Kąt zwilżania powierzchni przez wodne dyspersje wyznaczano metodą komputerowej analizy kształtu kropli, obserwowanej za pomocą goniometru optycznego i zarejestrowanej cyfrowym aparatem fotograficznym, zamontowanym pod okularzem w osi obiektywu. Krople dyspersji anionomerów układano mikropipetą na idealnie gładką powierzchnię politetrafluoroetyleny (PTFE) [41].

Badania aplikacyjne

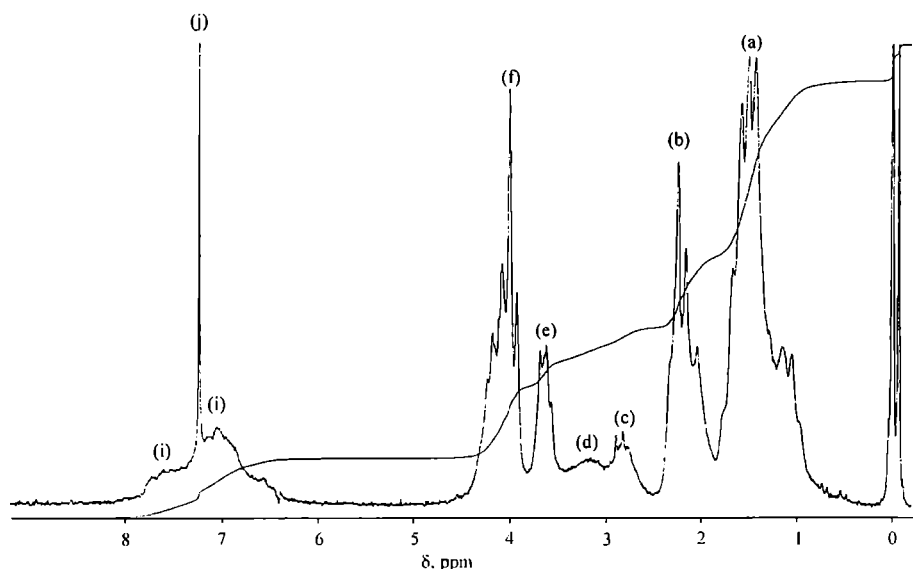
Syntetyzowane produkty badano pod kątem zastosowań jako wodorozcieńczalne lakiery PUR do ochrony powierzchni metalowych przed korozją atmosferyczną. Powłoki otrzymywano w wyniku naniesienia aplikatorem szczelinowym ich wodnych dyspersji na podłoża szklane lub metalowe o wymiarach $100 \times 60 \times 0,3\text{—}0,5 \text{ mm}$ [21]. Otrzymane powłoki grubości ok. $20 \mu\text{m}$ badano metodami stosowanymi w przemyśle farb i lakierów, oceniając następujące ich właściwości:

- zawartość suchej masy w lakierze [39],
- twardość po sezonowaniu w ciągu kolejno 1, 3, 5 i 7 dób [42],
- ścieralność [43],
- elastyczność na sworzniach średnicy 2,3 oraz 4 mm [44],
- odporność na wielokrotne uderzenia (20, 30, 40 i 50 uderzeń) [45],
- połysk [46].

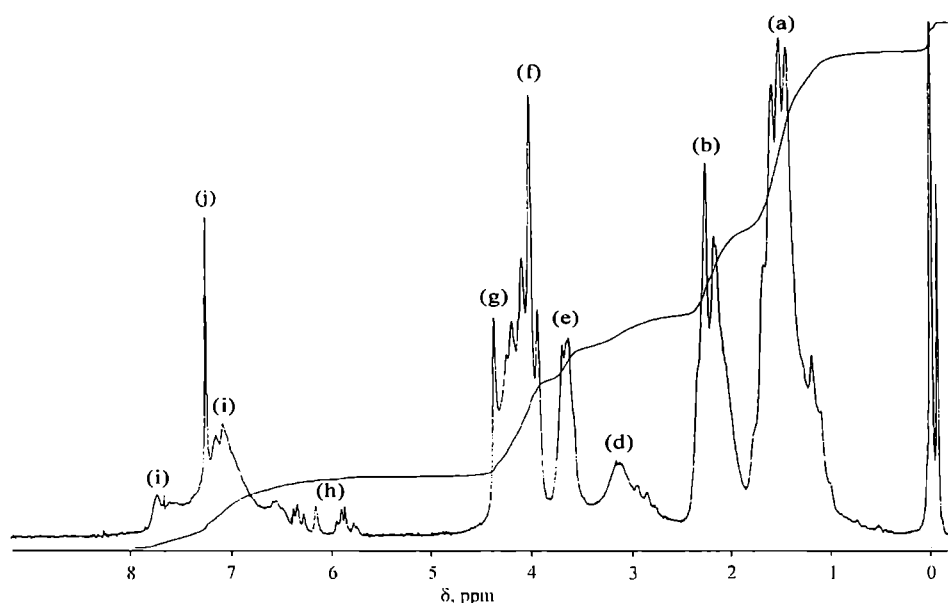
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Struktura chemiczna

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono widma ^1H NMR odpowiednio anionomeru PUR (próbka 3) i makroanionomeru uretanowo-akrylowego (próbka 10). Szczegółowa analiza tych widm (tabela 4) pozwala na wyróżnienie w omawianych związkach analogicznych pasm charakterystycznych dla kilku rodzajów protonów obecnych w obu makrocząsteczkach, np. charakterystycz-



Rys. 1. Widmo ^1H NMR anionomeru uretanowo-akrylowego — próbka 3 (patrz tabela 1)
 Fig. 1. ^1H NMR spectrum of urethane-acrylic anionomer — sample No 3 (see Table 1)



Rys. 2. Widmo ^1H NMR makroanionomeru uretanowo-akrylowego — próbka 10 (patrz tabela 2)
 Fig. 2. ^1H NMR spectrum of urethane-acrylic anionomer — sample No 10 (see Table 1)

nych dla grup $-\text{CH}-$ pierścieni benzenowych, pochodzących od TDI i szeregu grup $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$. Widmo próbki 10 jest bogatsze niż próbki 3 w zakresie $\delta = 3,94\text{—}4,38$ ppm, charakterystycznym dla sygnałów protonów grup $-\text{CH}_2-$, pochodzących od estru PKD i różnych typów uretanów oraz od protonów grupy winylowej $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Grupa ta daje również szeroki sygnał ($\delta = 5,87\text{—}6,39$ ppm) pochodzący od protonu metinowego $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Szerokość sygnału wynika z możliwości wystąpienia izomerii geometrycznej.

Brak na obu widmach sygnału protonu grupy $-\text{COOH}$, pochodzącej od DMPA, świadczy o utworzeniu soli amoniowej z TEA, co potwierdzają też sygnały protonów grupy $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3\text{-N}^+$ w zakresie 3,7 ppm widoczne na widmach próbek 3 i 10 wykonanych w CDCl_3 oraz szeroki singlet 3,2 ppm od protonu $\text{NH}^+(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_3$ zanikający po dodaniu D_2O .

Dodatkowe informacje strukturalne uzyskano analizując widma IR tych samych dwóch produktów. Rysunek IR ilustruje dla przykładu widmo IR próbki 3. Oba

widma okazały się bardzo podobne i pozwoliły na potwierdzenie struktury łańcucha PUR. Pasma przy ok. 1700 (a) i 3300 cm^{-1} (k) odpowiadają drganiom rozciągającym grupy karbonylowej $\text{C}=\text{O}$ (tzw. I pasmo amidowe) i grupy iminowej $-\text{NH}-$ tworzących ugrupowanie uretanowe $-\text{NHCOO}-$. Przy 1532 cm^{-1} (b) występuje pasmo pochodzące od kombinacyjnych drgań deformacyjnych nożycowych $-\text{N-H}$ i rozciągających C-N . Jest to obszar charakterystyczny dla tzw. II pasma amidowego, zawsze obecnego w PUR. Pasma przy 1599 cm^{-1} (c) i 1618 cm^{-1} (d) należy przypisać drganiom pierścienia aromatycznego pochodzącym od 2,4- i 2,6-TDI.

Pasma grupy winylowej makroanionomeru 10 oczekiwane w zakresie $1000\text{—}800\text{ cm}^{-1}$ nie są widoczne, ponieważ nakładają się na pasma drgań deformacyjnych C-H poza płaszczyznę pierścienia uretanów aromatycznych (wywodzących się od izomeru 2,4-TDI) — 813 i 875 cm^{-1} . Tzw. V pasmo amidowe grupy N-H występuje przy 767 cm^{-1} (g). W powyższym zakresie występują także pasma grup winylowych, które jednak w przypad-

Tabela 4. Interpretacja widm ^1H NMR syntetyzowanych oligomerówTable 4. Interpretation of ^1H NMR spectra of oligomers synthesized

Nr próbeki	Grupa sygnałów			
	δ , ppm	rodzaj protonów	oznaczenie grupy na rys. 1 i 2	pocho-dzenie fragmentu struktury
3	1,00—1,77	$\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$		TEA
10	1,01—1,81	$\text{CH}_3-\text{C}-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\dots)_2$ COOH	(a)	PKD
		$-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{CO}-$		PKD
		$-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CO}-$		HMDA
3	2,05—2,33	CH_3-Ar (t)	(b)	2,4- i 2,6-TDI
		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		PKD
10	2,17—2,34	CH_3-Ar (d)	(b)	2,4- i 2,6-TDI
		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		PKD
3	2,9 multiplet	$\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$	(c)	TEA
		$-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}-$		HMDA
3	3,2 s szeroki	$(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3\text{NH}+\text{COO}-$	(d)	nieobecny w widmie wykonanym w DMSO/ D_2O
10				
3	3,66—3,80	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	(e)	PKD
10		$\text{NH}^+(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$		protonowana TEA
3	3,94—4,29 (multiplet)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	(f)	PKD
		$-\text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		TDI + PKD
		$-\text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$		TDI + DMPA
		$-\text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$		TDI + HMDA
10	3,94—4,3 (b. szeroki multiplet)	j.w. + $-\text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$	(g)	TDI + HEA
		$-\text{O}-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}_2$		HEA
10	5,87—6,39	$-\text{O}-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}_2$	(h)	
3	6,41—7,7	$-\text{CH}-\text{Ar}$	(i)	2,4 i 2,6-TDI
10	7,25	CHCl_3	(j)	

ku widma makroanionomeru 10 nie są charakterystyczne. W zakresie $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ występuje bardzo szerokie i intensywne pasmo odpowiadające asymetrycznym drganiom rozciągającym ugrupowania eterowego C-O-C eterouretanów (1060 cm^{-1}).

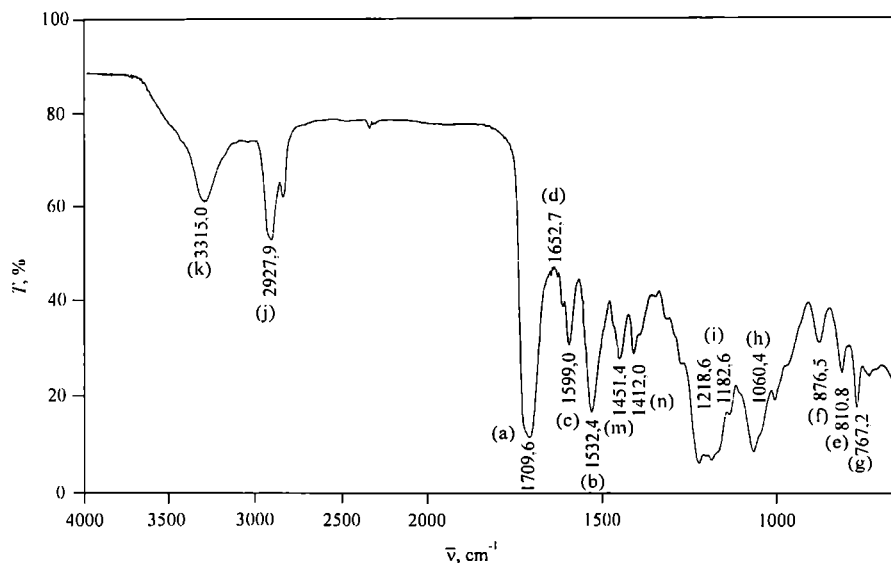
Kaprolaktonouretany mają charakterystyczne pasma przy ok. 1220 cm^{-1} , nie są one jednak jednoznaczne, gdyż w tym zakresie obok pasm drgań rozciągających C-O i O-CO uretanów i kaprolaktonów, występują pasma C-H pochodzące od pochodnych mocznikowych amin alifatycznych TEA i HMDA [por. (i) na rys. 3], pasma drgań deformacyjnych wachlarzowych i skręcających C-H grup metylenowych, pasma drgań deformacyjnych C-H w płaszczyźnie pierścienia TDI oraz drgań rozciągających C-N (tzw. III pasmo amidowe).

Pasmo ok. 2272 cm^{-1} , pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grupy -NCO, jest najbardziej charakterystycznym pasmem izocyjanianów i obserwowaliśmy je tylko w prepolimerach uretanowo-izocyjanianowych.

O oczekiwanej obecności ugrupowania jonowego anionomeru PUR świadczyć może pasmo ugrupowania $-\text{CH}_2-\text{N}^-$ przy ok. 1452 cm^{-1} [por. (m) na rys. 3], natomiast pasmo N^+-H soli aminy trzeciorzędowej (TEA) ma zazwyczaj małe natężenie i prawdopodobnie dlatego nie jest na widmie widoczne.

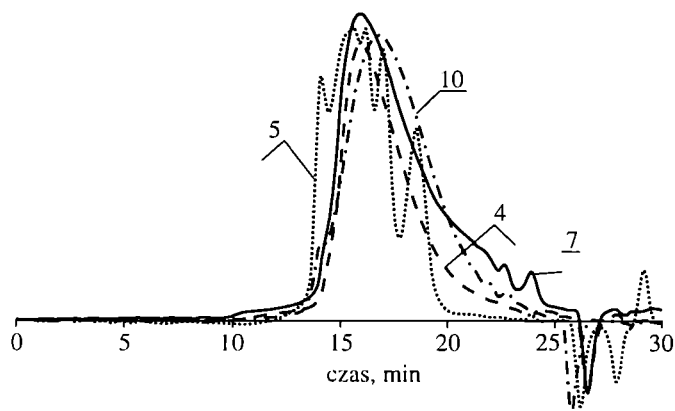
Skład chemiczny i RCC

Na rysunku 4 przedstawiono chromatogramy GPC rozpuszczonych w THF frakcji próbek 4, 5, 7 i 10. Rozdziału dokonano za pomocą kolumn oligomerowych; dodatkowo, dla porównania, na rys. 5 pokazano chromatogram próbki 5 uzyskany przy użyciu kolumn polimerowych. Przedstawione krzywe elucji oraz równania kalibracyjne (6) i (7) wykorzystano do obliczenia krzywych RCC i wartości stopni polidispersyjności M_{w0}/M_{n0} oraz wyszczególnienia pojedynczych oligomerów widocznych na krzywych elucji w postaci lokalnych maksimów lub załamania (tabela 5). Z przedstawionych danych wynika, że otrzymane dyspersje nie są utworzone przez jednorodny polimer uretanowo-akrylowy. Obok siebie występują związki o względnych ciężarach cząsteczkowych $M = 400\text{--}600\text{ Da}$ (odpowiadające prawdopodobnie uretanom powstałym w reakcji małowadkowatych frakcji PKD i PEA lub kwasu DMPA z nadmiarem TDI lub IPDI) oraz wyższe oligomery o $M = 2000\text{--}10\,000\text{ Da}$ powstałe po przedłużeniu prepolimerów izocyjanianowych AB_2 za pomocą DMPA lub DMBA i zobojętnieniu przez TEA. Stwierdzono także obecność polimerów o ciężarach cząsteczkowych $M > 20\,000\text{ Da}$, które wytworzyły się prawdopodobnie już w wyniku dalszej propagacji łańcuchów z udziałem HMDA. Z analiz wykonanych na kolumnie polimerowej wynika, że w syntetyzowanych dyspersjach występują także duże cząsteczki — M ok. 10^5 Da (tabela 5). Mimo, że stosowaliśmy metodę prepolimerową, bardziej dogodną do otrzymania jednorodnych poliuretanów liniowych, to stopnie polidispersyjności uzyskiwanych anionomerów są stosunkowo wysokie, co oczywiście wpływa na właściwości reologiczne dyspersji i właściwości mechaniczne powstających z nich powłok.



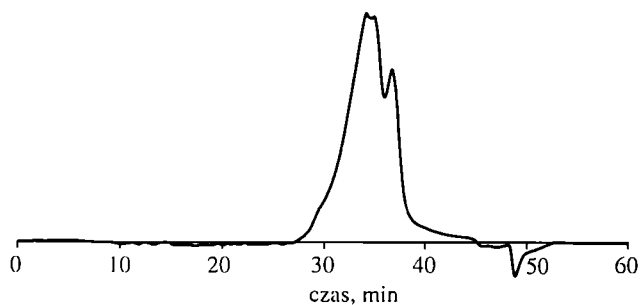
Rys. 3. Widmo IR makroanionomeru uretanowo-akrylowego — próbka 10

Fig. 3. IR spectrum of urethane-acrylic anionomer — sample No 10



Rys. 4. Chromatogramy GPC próbek 4, 5, 7 i 10 otrzymane przy użyciu kolumn oligomerowych

Fig. 4. GPC chromatograms of anionomers No 4, 5, 7 or 10, obtained on the oligomer columns



Rys. 5. Chromatogram GPC próbki 5 otrzymany z zastosowaniem kolumn polimerowych

Fig. 5. GPC chromatogram of anionomer No 5, obtained on the polymer column

Pomiary kątów zwilżania

O skuteczności ochrony korozyjnej powierzchni metalu przez powłokę polimerową utworzoną po naniesie-

Tabela 5. Wyniki analizy chromatograficznej GPC

Table 5. Results of GPC analyses

Nr próbki	Rodzaj kolumn	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Ciężary cząsteczkowe pojedynczych składników				
4	oligomero-we	3005	10 960	3,65	—	10 430	—	—	400
5		7725	14 630	1,89	32 400	11750 14130	6610	3020	—
7		2130	10 520	4,94	26 000	10 250	2100	600	400
10		3580	8340	2,33	29 500	6780	—	570	400
5	poli-mero-we	5520	17 060	3,09	86 000	8900	6600	3200	—

niu lakieru otrzymanego z anionomeru PUR decyduje szczelność powłoki, na którą wpływ wywiera adhezja PUR do samego metalu lub do obecnych na powierzchni produktów korozji. Wstępnym kryterium oceny takiej adhezji jest polarność syntetyzowanych PUR, która powinna być zgodna z wynikami pomiarów napięcia powierzchniowego na granicy faz: ciało stałe-wodna dyspersja lakieru poliuretanowego.

Polarność wodnych dyspersji syntetyzowanych produktów oceniano porównując ich kąty zwilżania modelowego podłoża, którym była idealnie gładka płytka PTFE. Polymer ten został wybrany ze względu na bardzo małą energię powierzchniową, co pozwoliło na wyeliminowanie wpływu polarności podłoża, dzięki czemu ocenę można odnieść wyłącznie do otrzymanych dyspersji. W tabeli 6 przedstawiono wyniki pomiarów kątów zwilżania badanych dyspersji i wody. Porównując wartości tych kątów zwilżania należy uwzględnić fakt, że — jak wynika z dokonanych pomiarów — roz-

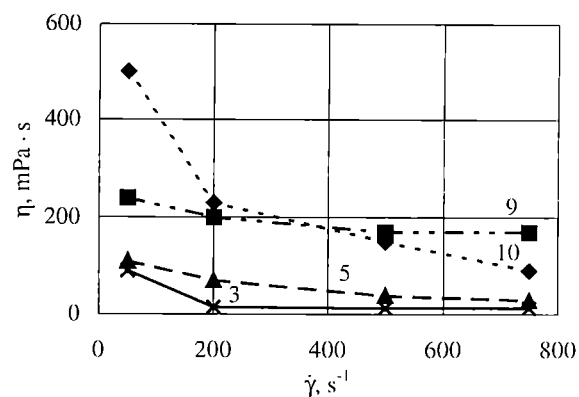
Tabela 6. Wartości kątów zwilżania (θ) cieczy na powierzchni PTFE i rozkład wymiarów cząstek dyspersji produktów otrzymanych na podstawie TDI jako diizocyjaninu i PKD jako polioliu
Table 6. Values of contact angle (θ) on PTFE surface and particle size distribution of anionomers dispersions (anionomers on the basis of TDI and PKD)

Sucha masa % mas.	Rodzaj cieczy	θ deg	Wymiary cząstek	
			średnica (D), μm	udział cząstek o danej wartości D, % mas.
—	woda	85		
30,0	dyspersja anionomeru poliuretanowego	38	1—10	60
			10—100	25
			100—655	15
28,6	dyspersja makroanionomeru poliuretanowo-akrylowego	64	1—10	37
			10—100	53
			100—655	10
23,1	emulsja kopolimeru poliuretanowo-akrylowego	45	1—10	1
			10—100	32
			100—655	67

rzut wymiarów cząstek w syntetyzowanych dyspersjach PUR jest różny, choć charakteryzują się one zbliżoną zawartością suchej masy, oznaczonej wg normy [22] w wyniku odparowania wody w temp. 125 °C w ciągu 1 h. Z omawianej tabeli wynika, że dyspersje wodne rozpatrywanego anionomeru PUR (próbka 3) lepiej zwilżają powierzchnię PTFE niż woda destylowana, ale zakończenie PUR grupami akrylowymi, pochodzącymi od HEA pogarsza tę zwilżalność (próbka 10). Natomiast dodatkowe wprowadzenie mniej polarnych struktur akrylanów metylu i butylu oraz częściowe usieciowanie — co łączy się także z dodatkowym usztywnieniem struktury kopolimeru — poprawia zwilżalność (próbka 13).

Właściwości reologiczne dyspersji

W ocenie dyspersji wodnych stosowanych jako lakiery wodorozcieńczalne duże znaczenie mają właściwości reologiczne. Z wykresów przedstawionych na rysunku 6 wynika, że w początkowym zakresie wzrostu szybkości ścinania (do $\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$) lepkość dyspersji produktów syntetyzowanych przy użyciu różnych polioli zmniejsza się, natomiast dalszy wzrost $\dot{\gamma}$ powoduje już tylko bardzo małe zmiany η , co należy tłumaczyć stosunkowo szybkim i niemal całkowitym zniszczeniem wiązań jonowych oraz wodorowych wytwarzanych z udziałem grup polarnych. Stosunkowo małe wartości η badanych dyspersji wynikają z dużej zawartości (ok. 70 % mas.) wody jako fazy rozpraszającej. Tym niemniej, jak widać w przypadku próbek 9 i 10, wzrost ciężaru cząsteczkowego PUR obserwowany w wyniku przedłużenia prepolimerów izocyjanianowych za pomocą HEA, wpływa w sposób istotny na zwiększenie lepkości. Mały spadek η ze zwiększaniem $\dot{\gamma}$ jest w przypadku próbek 9 i 10 spowodowany tym, że ilość polarnych grup zdolnych



Rys. 6. Zależność lepkości (η) od szybkości ścinania ($\dot{\gamma}$) dyspersji wodnych próbek 3, 5, 9 i 10

Fig. 6. Dependence of viscosity on shear rate of aqueous dispersions of anionomers No 3, 5, 9 or 10

do tworzenia wiązań jonowych nie ulega po reakcji z HEA zmianom.

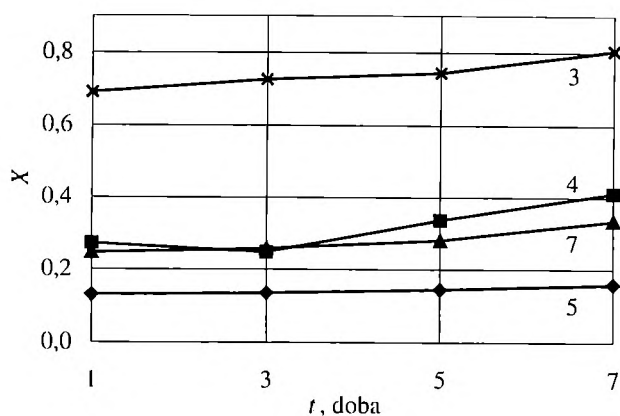
Lepkość dyspersji jest istotnym kryterium aplikacyjnym. W przypadku dostępnej na rynku dyspersji anionomeru poliuretanowego „NeoRez R-986” firmy ZENEC-A [47] o porównywalnej zawartości suchej masy (ok. 35 % mas.), η w temp. 25 °C wynosi ok. 100 mPa · s, co nie odbiega zbytnio od lepkości syntetyzowanych przez nas dyspersji.

Właściwości syntetyzowanych polimerów jako powłok ochronnych

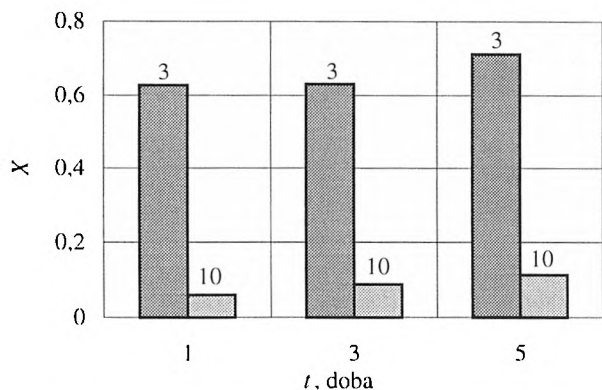
Jako wodorozcieńczalne lakiery mogą być użyte jedynie jednorodnie dyspersje otrzymane z próbek 2—10. Dyspersje kopolimerów uretanowo-akrylowych (próbki 11—13) ze względu na niejednorodność i tendencję do sedymentacji nie nadawały się wprawdzie na składniki lakierów, ale planujemy zbadanie ich pod kątem zastosowania jako kleje i spoiwa materiałów ceramicznych.

W powłokach utworzonych z prepolimerów uretanowo-izocyjanianowych i HEA należy oczekiwać złożonego mechanizmu utwardzania, który wpływa na właściwości powłok. Powinien on polegać na schnięciu zarówno w wyniku fizycznego odparowywania wody, jak i utwardzania na drodze sieciowania grup akrylowych w obecności tlenu z powietrza.

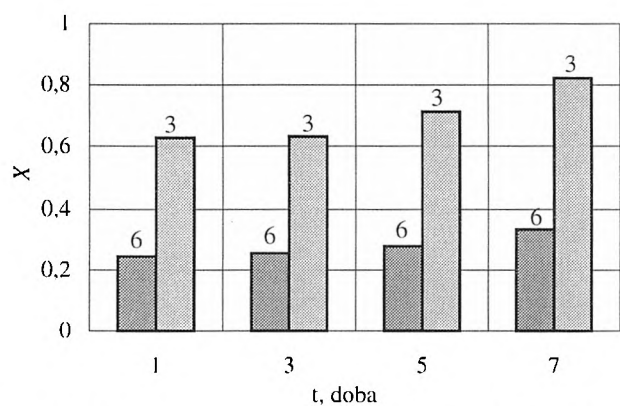
Ocenę właściwości fizykochemicznych syntetyzowanych dyspersji przeprowadziliśmy pod kątem porównania wpływu struktury diizocyjanianu oraz rodzaju polioliu na twardość i ścieralność otrzymanych z nich powłok. Powłoki otrzymane z polioli PKD i PEA były gładkie, bez widocznych gołym okiem wtrąceń i wykazywały połysk w zakresie 90—160 jednostek (znormalizowane kąty pomiaru 20°, 60° i 85° [39]). Największym połyskiem charakteryzowała się powłoka wykonana z próbki 3.



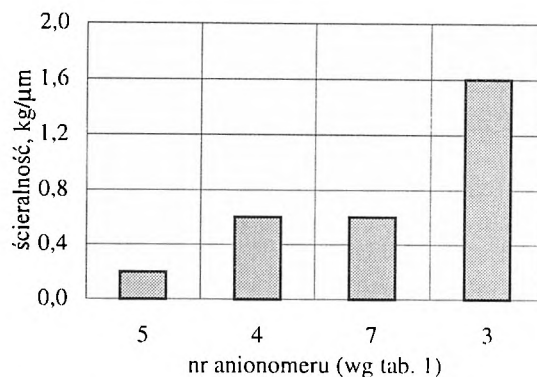
Rys. 7. Wpływ czasu sezonowania (t) na twardość względną (X) powłok poliuretanowych otrzymanych z próbek 3, 4, 5 i 7
Fig. 7. Effect of seasoning time (t) on relative hardness (X) of polyurethane coatings prepared from the samples No 3, 4, 5 or 7



Rys. 8. Wpływ czasu sezonowania (t) na twardość względną (X) powłok poliuretanowo-akrylowych wykonanych z próbek 3 i 10
Fig. 8. Effect of seasoning time (t) on relative hardness (X) of polyurethane-acrylic coatings prepared from the samples No 3 or 10



Rys. 9. Wpływ czasu sezonowania (t) na twardość względną (X) powłok wykonanych z próbek 3 i 6
Fig. 9. Effect of seasoning time (t) on relative hardness (X) of the coatings prepared from the samples No 3 or 6



Rys. 10. Wpływ rodzaju anionomeru na ścieralność powłok po 7 dobach sezonowania

Fig. 10. Effect of anionomer type on coatings' abrasion after 7 days of seasoning

Na rysunkach 7–9 przedstawiono zależności twardości powłok otrzymanych z syntetyzowanych anionomerów w zależności od czasu sezonowania powłoki. Największą twardość osiąga powłoka wykonana z próbki 3 (dyspersja produktu wytworzonego z TDI, PKD i DMPA — rys. 7). Wprowadzenie HEA powoduje zmniejszenie twardości (rys. 8, próbka 10), podobnie jak zamiana TDI na IPDI (rys. 9, próbka 6).

Na rysunku 10 przedstawiono porównanie odporności na ścieranie wybranych powłok, wśród których najlepsza jest również powłoka otrzymana z anionomeru 3.

Badania elastyczności na sworzniu wykazały, że powłoki wytworzone z anionomerów 3 i 5 nie pękały podczas pomiaru elastyczności na sworzniach średnicy 2, 3, i 4 mm [44] oraz były odporne na uderzenia znormalizowanego ciężaru spadającego z wysokości 20–50 cm [45]. Natomiast dyspersja próbki 1 otrzymana z „Rokopolu D2002” nie ulegała w znormalizowanych warunkach całkowitemu wysychaniu, dlatego nie było możliwe wykonanie stosownych badań fizykomechanicznych.

Z wszystkich przedstawionych w niniejszym punkcie rezultatów wynika, że dyspersją najlepszą do otrzymywania powłok lakierniczych jest dyspersja 3 wytworzona na podstawie TDI i PKD.

PODSUMOWANIE

Syntetyzowane w reakcjach diizocyjanianów TDI lub IPDI, polioli poliestrowych lub polieterowych oraz dihydroksykwasów DMPA lub DMBA prepolimery izocyjanianowe, po przedłużeniu ich łańcucha za pomocą HMDA i zdyspergowaniu w wodzie, tworzyły trwale jednorodne dyspersje wodne, w których zawartość suchej masy wynosiła ok. 30 % mas.

Istnieje także możliwość zakańczania anionomerów uretanowo-izocyjanianowych za pomocą HEA, co po zdyspergowaniu w wodzie z dodatkiem HMDA prowa-

dzi do otrzymania kolejnej grupy jednorodnych dyspersji. Układy te skopolimizowaliśmy z monomerami winylowymi w emulsji wobec inicjatorów polimeryzacji rodnikowej, uzyskując jeszcze jedną grupę szczepionych anionomerowych poli(uretano-akryłów), które mogą być też rozpatrywane jako sieci *semi*-IPN; niestety, nie tworzą one powłok o wymaganych właściwościach.

Analiza widm $^1\text{H NMR}$ i IR potwierdziła oczekiwaną strukturę anionomerów PUR i wbudowywanie polarnych grup jonowych, utworzonych podczas zobojętniania obecnych w nich grup karboksylowych za pomocą TEA. Badania metodą GPC pozwoliły na stwierdzenie, że skład chemiczny otrzymanych produktów jest bardziej złożony niż oczekiwaliśmy — obok anionomerów oligouretanowych obecne są bowiem składniki o znacznie większych ciężarach cząsteczkowych, co w rezultacie wpływa na istotne poszerzenie RCC wytworzonych polimerów. Powyższe uwarunkowania strukturalne znajdują odzwierciedlenie w lepkości i napięciu powierzchniowym (kącie zwilżania) utworzonych dyspersji wodnych.

Badania aplikacyjne wykonane metodami stosowanymi w przemyśle lakierniczym wykazały, że dyspersje makroanionomeru otrzymanego na podstawie TDI i PKD (próbki 3 i 4), a także TDI, PKD i HEA (próbka 8) spełniają odpowiednie wymagania i mogą być używane jako składniki podstawowe ekologicznych lakierów ochronnych (w postaci dyspersji wodnych) możliwych do stosowania na metale. Dyspersje kopolimerów poliuretano-akrylowych ze względu na niejednorodność i tendencję do sedymentacji nie nadają się, jak już wspomnieliśmy do tego celu, natomiast otwarta pozostaje kwestia ich zastosowania jako spoiw i klejów. Niekorzystny jest natomiast fakt uzyskiwania gorszej jakości powłok na podstawie anionomerów otrzymywanych z PEA i „Rokopolu 7P”.

LITERATURA

- Santere J. P., Brash J. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, **36**, 1352.
- Melchirs M., Sonntag M., Kobusch C., Jurgens E.: *Prog. Org. Coat.* 2000, **40**, 99.
- Ad E.: *Verkroniek* 2000, **73**, 31.
- Robilà G., Buruianà T., Buruianà E. C.: *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 1305.
- Pat. USA* 5 610 232 (1994).
- Pat. USA* 6 191 214 (2001).
- Sang Yup L., Jeong Sam L., Byung Kyu K.: *Polym. Int.* 1997, **42**, 67.
- Harjunalanem T., Lathinen M.: *Eur. Polym. Sci.* 2003, **39**, 817.
- Pat. WO* 0 259 158 (2001).
- Wu K. L., Mc Anany W. J.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1995, **74**, 61.
- Kumar D. B., Reddy M. R., Mulay V. N., Krishnamurti N.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 1503.
- Pat. jap.* 351 805 (2000).
- Pat. niem.* 1 020 195 (2001).
- Pat. jap.* 302 713 (2001).
- Pat. Eur.* 1 164 151 (2001).
- Pat. niem.* 19 949 971 (2001).
- Pat. bryt.* 2 369 122 (2000).
- Vendenoerde P., Van de Watwring P.: *Pint Acabados Ind.* 2000, **24**, 27.
- Pat. niem.* 10 112 365 (2001).
- Zinnermann J., Sunder A., Mulhaupt R.: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* 2002, **40**, 2085.
- Lee K. H., Kim B. K.: *Polymer* 1996, **37**, 2251.
- Pat. jap.* 2001 055 479; *C.A.* **134** 180 034f.
- Maquanint K., Sanderson R.: *Polymer* 2003, **44**, 2631.
- Pat. niem.* 19 924 415 (2000). 134, 30 438b.
- Hong Tao Z., Rong G., Zhao Hui Y., Liu Lan L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 941.
- Barbeau Ph., Gerard J. F., Magny B., Pascault J. P.: *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* 2000, **38**, 2750.
- Król P., Król B., Pielichowski J., Potoczek M.: *Mater. Ceram.* 2002, **4**, 129.
- Pol. zgłosz. pat.* C08F 212/00, *Biul. Urz. Pat.* 2001, 20(724), s. 26.
- Potoczek M., Heneczkowski M., Oleksy M.: *Ceram. Int.* 2003, **29**, 259.
- Young-Kuk J., In-Wood Ch., Jung-Hyun K.: *Colloid. Surface. Physicochem. Eng. Aspect.* 2001, **179**, 71.
- Manock H. L.: *Pigment Resin Technology* 2000, **29**, 3.
- Oertel G.: „Polyurethane Handbook”, 2 ed., Hanser Publisher, Nowy Jork 1994, str. 27.
- Hirose M., Zhou J., Nagai K.: *Prog. Org. Coat.* 2000, **38**, 27.
- Cloutet E., Radharkrishman B., Cramail H.: *Polym. Inter.* 2002, **51**, 978.
- Kukanja D., Krajnc M.: *Materiali in Technologije* 2002, **36**, 81.
- Spychaj T., Sychaj S.: „Farby i kleje wodorozcieńczalne”, WNT, Warszawa 1996.
- Pat. jap.* 265 525 (2002).
- Stagg F. E.: *Analyst* 1966, **71**, 557.
- PN-84/C-81512.
- PN-92/C-89402.
- Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2000.
- PN-79/C-81530.
- PN-76/C-81516.
- PN-76/C-81528.
- PN-54/C-81526.
- PN-81/C-81550.
- Katalog firmy ZENECA-Resins (Holandia) dotyczący żywic typu NeoRez (2002).