

JERZY JĘCZALIK^{*)}, MAGDALENA BAUMANN

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Zakład Polimerów
Pl. Curie-Skłodowskiej 2, 60-965 Poznań

Synteza i fotoutwardzanie metakrylouretanów z polibutadienoli o różnych ciężarach cząsteczkowych

Streszczenie — Na podstawie polibutadienoli (HTPB) różniących się ciężarem cząsteczkowym oraz dwóch typów diizocyjanianów (TDI lub IPDI) zsyntetyzowano nowe oligobutadienometakrylouretany, które następnie sieciowano za pomocą promieniowania UV w obecności fotoinicjatora. Określono wpływ ciężaru cząsteczkowego użytego w syntezie polibutadienolu, a więc długości segmentu miękkiego w produktach, na właściwości wytworzonych polimerów. Wyznaczono charakterystykę płynięcia syntezowanych oligomerów, oceniono wytrzymałość mechaniczną, twardość oraz chłonność wody i rozpuszczalników organicznych (rys. 5) usieciowanych polibutadienometakrylouretanów, a metodą DSC określono ich temperaturę zeszklenia. Stwierdzono, że właściwości wytworzonych, fotosieciowanych polimerów zależą od ciężaru cząsteczkowego użytego do syntezy polibutadienolu.

Słowa kluczowe: polibutadienol, metakrylouretany, fotopolimeryzacja, właściwości mechaniczne.

SYNTHESES AND PHOTOCURING OF METHACRYLURETHANES FROM POLYBUTADIENOLS DIFFERING IN MOLECULAR WEIGHTS

Summary — The new oligobutadienemethacrylurethanes were synthesized from polybutadienols differing in molecular weights and two diisocyanates (TDI or IPDI). The products obtained were then cured with UV radiation in the presence of photoinitiator. The effect of polybutadienol used, *i.e.* the length of soft segment in the product, on the properties of polymer prepared has been determined. There were found the flow characteristics of oligomers' synthesized (Table 1). The mechanical strength (Fig. 1, 2, 4), hardness (Fig. 3), water absorption and absorption of organic solvents (Fig. 5) of cured polybutadienemethacrylurethanes were evaluated. DSC method was applied to find glass transition temperature of the products (Fig. 6). It was found that the properties of photocured polymers obtained depended on molecular weight of polybutadienol used in the syntheses.

Key words: polybutadienol, methacrylurethanes, photopolymerization, mechanical properties.

W ostatnich latach notuje się wzrost zainteresowania światłoutwardzalnymi oligomerami uretanowymi wykorzystywanymi zwłaszcza w charakterze powłok ochronno-dekoracyjnych, np. na światłowodach, wyrobach z drewna, metalu itp. Metoda fotoindukowanej polimeryzacji (fotopolimeryzacji) rozwija się bardzo szybko, gdyż jest procesem bezrozpuszczalnikowym, a ponadto energooszczędnym i krótkotrwałym; przemianę fazy ciekłej (kompozycji wyjściowej) w fazę stałą (produkt polimeryzacji) można uzyskać już nawet w ciągu ułamka sekund. Inną niezwykle ważną cechą fotopolimeryzacji jest fakt, że zachodzi ona jedynie w rejonach nasświetlanych. Dzięki swoim zaletom, technika ta znalazła szerokie zastosowanie m. in. w przemyśle powłok ochronnych i dekoracyjnych, technice drukarskiej (płyty drukarskie, tusze, lakiery), w dentystyce, mikroelektro-

nice, stereolitografii, do zapisu informacji oraz do wytwarzania hologramów [1—9].

Elastomery akrylouretanowe reprezentują nową klasę poliuretanów, w których segment elastyczny stanowi łańcuch polimerowy poliestru, polieteru lub polioliu, sztywny natomiast — fragment uretanowy oraz ugrupowania akrylowe. Kompozycje akrylouretanowe łączą właściwości uretanów i akrylanów, wykazują bowiem charakterystyczną dla poliuretanów dużą odporność na ścieranie i działanie niskich wartości temperatury, a także znaczną twardość, ponadto są odporne na działanie środowiska zewnętrznego podobnie jak poliakrylany. Dzięki tym cechom omawiane materiały wykorzystuje się w różnych gałęziach przemysłu [10—15].

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań syntezy akrylouretanów z polibutadienoli (HTPB) o różnych ciężarach cząsteczkowych oraz z dwóch typów diizocyjanianów. Zastosowane polibutadienole były produktami otrzymywanymi na drodze polimeryzacji anio-

^{*)} Autor do korespondencji: jerzy.jeczalik@put.poznan.pl

nowej; charakteryzowały się dużym (do 75 %) udziałem bocznych grup winylowych. Podobne oligomery badał Taha i współpracownicy [16], ale do syntezy używał pochodzące z polimerizacji rodnikowej HTPB o zupełnie innej budowie łańcucha. Celem pracy była ocena wpływu długości segmentu polibutadienowego na właściwości uzyskiwanych zarówno oligomerów akrylouretanowych zawierających różnie zbudowany segment twardej, jak i produktów ich fotosieciowania.

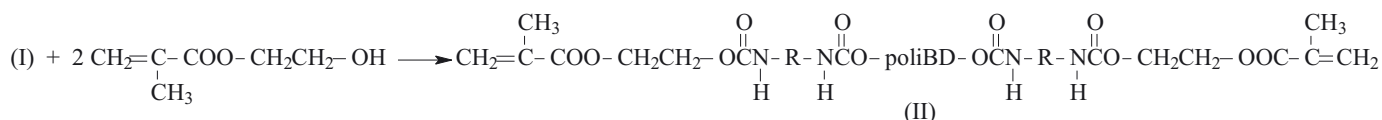
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Polibutadienole Krasol LBH (K2000, K3000, K5000; $M = 1920, 3100$ lub 4640 , Sartomer, Kralupy, Rep. Czeska);

— polioksypropylenodiol Rokopol D2002 (RD 2002, $M = 2000$, PCC Rokita, Polska);

— diizocyjanian toluilenu Izocyn T80 (TDI, Zachem, Polska);



Schemat B: Addycja metakrylanu hydroksypropylenowego do prepolimeru uretanowego

Scheme B: Addition of hydroxypropylene methacrylate and urethane prepolymer

— diizocyjanian izoforonu (IPDI, Rhodia, Francja);

— metakrylan hydroksyetylenowy (HEMA, Aldrich);

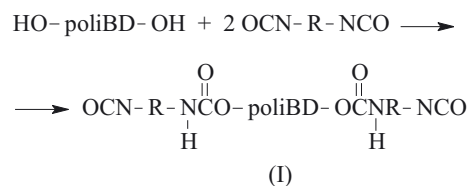
— laurynian dibutylocyny (Kosmos 29, Evonik-Golschmidt) — katalizator;

— hydrochinon — inhibitor polimerizacji termicznej;

— 2,2'-dimetoksy-2-fenylacetofenon (DMPA, Irgacure 651, CIBA) — fotoinicjator polimerizacji.

Synteza polibutadienoakrylouretanów

Do suchej kolby trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną oraz dopływ suchego azotu wprowadzano 0,2 mola diizocyjanianu (TDI lub IPDI). Zawartość kolby ogrzewano do temp. 65°C i wkraplało, w ciągu 1 h, 0,1 mola diolu (K2000, K3000, K5000 lub RD 2002). Reakcję prowadzono bez rozpuszczalnika stopniowo podnosząc temperaturę do 70°C . Po upływie 2 h dodawano 0,2 % mas. laurynianu dibutylocyny. Reakcję kontynuowano przez 3 h (TDI) lub 4 h (IPDI), po czym pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 1 mm Hg) usuwano resztki diizocyjanianu. W otrzymanych w ten sposób oligomerach (schemat A) oznaczano zawartość grup izocyjanianowych (metodą miareczkowania nadmiaru dibutyloaminy przy użyciu automatycznego tytratora).



Schemat A: Synteza prepolimeru z polibutadienu i diizocyjanianu

Scheme A: Synthesis of prepolymer from polybutanediol and diisocyanate

Do wytworzonego oligomeru zakończonego grupami izocyjanianowymi wkraplało następnie HEMA w ilości 110 % w stosunku do oznaczonej zawartości grup izocyjanianowych. Do układu wprowadzano również 0,1 % mas. hydrochinonu w celu zapobieżenia ewentualnej polimerizacji termicznej grup metakrylanowych.

Drugi etap syntezy (schemat B) prowadzono w temp. 60°C . Czas tej reakcji wynosił od 7,5 do 12 h. Po zakończeniu syntezy produkty poddawano ekstrakcji wodą

usuwając nadmiar metakrylanu hydroksyetylenowego.

Opisaną metodą wytworzono 7 różnych oligometakrylouretanów.

Fotopolimerizacja

Otrzymane oligobutadienoakrylouretanometakrylany mieszano z 1 % mas. DMPA w mieszarce ultradźwiękowej przez 3 h, a następnie po odgazowaniu pod zmniejszonym ciśnieniem (ok. 5 mm Hg) przelewano do metalowej formy [z przezroczystym dnem wykonanym z folii z poli(tereftalanu etylenu)] z gniazdami w kształcie znormalizowanych wiosełek lub prostopadłościanów o wymiarach $15 \times 10 \times 3$ mm. Próbkę nakrywano folią PET w celu zapobieżenia inhibicji tlenowej i naświetlano przez 10 min z każdej strony.

Naświetlanie prowadzono przy użyciu lampy rtęciowej domieszkowanej halogenkami, o mocy 400 W, umieszczonej na wysokości 24 cm od próbki; natężenie światła w warunkach pełnego nagrzania lampy wynosiło $4700 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Metody badań

— Przebieg syntezy kontrolowano metodą spektroskopii IR (za pomocą aparatu Specorol 75 IR, Carl Zeiss Jena) obserwując zmniejszenie (I etap) a następnie zanik

(II etap) piku charakterystycznego dla drgań rozciągających NCO przy 2260 cm^{-1} , wzrost intensywności pasma drgań rozciągających CO grupy uretanowej przy 1730 cm^{-1} oraz pasma drgań NH 1515 cm^{-1} ;

— Lepkość uzyskanych oligobutadienoakrylouretanów wyznaczano w warunkach różnych szybkości ścinania stosując reometr Brookfield RV DV-II+Pro;

— Wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu wg PN-ISO 37:1998, na próbkach w kształcie wióselek z szybkością rozciągania 50 mm/min określono z zastosowaniem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej FPG 7/18-1000, Koegel, Niemcy;

— Twardość Shore'a zgodnie z PN-93/C-04206-1 badano przy użyciu twardościomierza Shore A, Zorn, Stendal, Niemcy;

— Wytrzymałość na zginanie wyznaczono wykorzystując aparat Dynstat, typ S B421, Koegel, Niemcy, na usieciowanych próbkach w kształcie prostokątów zgodnie z PN-72/C-04243. W przypadku wszystkich pomiarów strzałka ugięcia była równa 30° . Oznaczenia wykonano tylko w odniesieniu do próbek o sztywności dającej się zmierzyć stosowanym przyrządem.

— Chłonność wody i rozpuszczalników organicznych próbek prostokątnych oceniano na podstawie zachowania się polibutadienouretanometakrylanów przechowywanych w wodzie, benzenie lub chloroformie do chwili osiągnięcia stanu równowagi. Badania przeprowadzano wzorując się na normie PN-EN ISO 175:2002.

— Temperaturę zeszklenia usieciowanych produktów określano metodą DSC przy użyciu różnicowego mikrokalorymetru skaningowego Pyris 6, Perkin Elmer, w warunkach szybkości zmian temperatury 10 K/min , w zakresie od $-70\text{ }^\circ\text{C}$ do $+130\text{ }^\circ\text{C}$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Lepkość

Zsyntezowane nowe polibutadienouretanometakrylany były bezbarwnymi cieczami o bardzo dużej lepkości w temperaturze pokojowej. Lepkość otrzymanych związków w temp. $60\text{ }^\circ\text{C}$ zestawiono w tabeli 1.

Jak widać rząd wartości lepkości metakrylouretanów wytworzonych bądź z cykloalifatycznego izocyjanianu IPDI bądź z izocyjanianu TDI jest zbliżony. Na uwagę zasługuje znacznie mniejsza lepkość produktu otrzymanego dla porównania z polieterolu R2002. Decydujący wpływ na oddziaływania międzycząsteczkowe, których miarą jest lepkość, wywiera zatem długość oraz rodzaj łańcucha oligomeru budującego segment miękkiej, a nie polarne grupy uretanowe. Największą lepkość wykazuje oligomer uzyskany z polibutadienolu K5000 i izocyjanianu TDI. Otrzymane oligomery są cieczami rozrzedzanymi ścinaniem, co wiąże się z uporządkowywa-

niem się długich łańcuchów oligomerów podczas ich przepływu w układzie stożek- płytki reometru.

T a b e l a 1. Lepkość w temp. $60\text{ }^\circ\text{C}$ uzyskanych polibutadienouretanometakrylanów

T a b l e 1. Viscosity (at temp. $60\text{ }^\circ\text{C}$) of polybutadienemethacrylates obtained

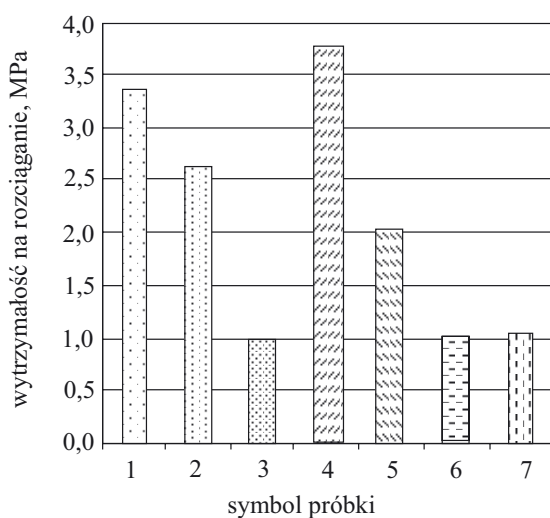
Oznaczenie próbki i jej skład jakościowy	Szybkość ścinania $\dot{\gamma}$ 1/min	Lepkość η_{sr} mPa · s	Lepkość ekstrapolowana układu (dla $\dot{\gamma} = 0$) η , mPa · s
1 — K2000/TDI/HEMA	0,5	28873	30 000
	1,0	27385	
	1,5	26095	
	2,0	25475	
2 — K3000/TDI/HEMA	0,5	25004	27 000
	0,6	24805	
	0,8	23999	
	1,0	23218	
3 — K5000/TDI/HEMA	0,5	82353	87 000
	0,6	81174	
	0,8	80174	
	1,0	77590	
4 — K2000/IPDI/HEMA	0,5	33090	33 000
	1,0	32677	
	1,5	32511	
	2,0	31974	
5 — K3000/IPDI/HEMA	0,5	27293	27 500
	1,0	26690	
	1,5	26542	
	2,0	26393	
6 — K5000/IPDI/HEMA	0,5	62112	62 250
	1,0	61864	
	1,5	61748	
7 — RD2002/TDI/HEMA	5,0	2371	2350

Wytrzymałość mechaniczna

Właściwości mechaniczne usieciowanych polimetakrylouretanów ściśle wiążą się z ich budową chemiczną. W strukturze usieciowanych produktów fotopolimeryzacji można wyróżnić segmenty sztywne, tworzone przez łańcuchy poli(metakrylanu etylenu) z dołączonymi do nich bezpośrednio ugrupowaniami pochodzącymi od diizocyjanianu i zawierającymi polarne wiązania uretanowe. Segmenty miękkie natomiast powstają z łańcuchów polibutadienowych różnej długości, zależnej od ciężaru cząsteczkowego zastosowanego do syntezy polibutadienodiolu. Wpływ na wytrzymałość mechaniczną omawianych materiałów ma stosunek ilościowy udziałów segmentów sztywnych oraz miękkich, a także stopień ich segregacji fazowej. Rysunki 1 i 2 przedstawiają wartości wytrzymałości na rozciąganie przy zerwaniu i wydłużenia względnego przy zerwaniu próbek usieciowanych polimetakrylouretanów różniących się budo-

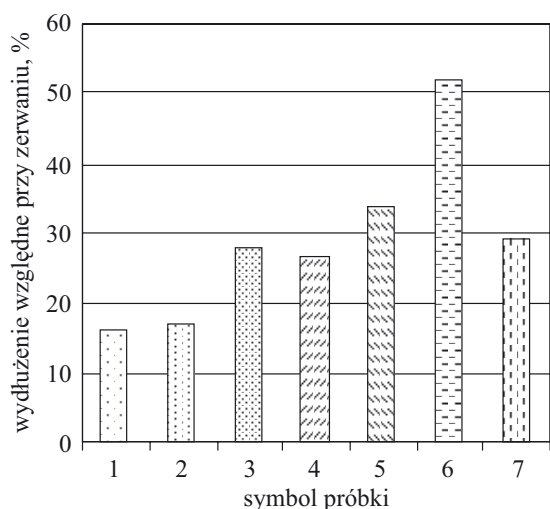
wą segmentu miękkiego. Jak można zauważyć, ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego polibutadienu (niezależnie od rodzaju użytego diizocyjanianu) maleje wartość naprężenia przy zerwaniu, wzrasta natomiast wydłużenie przy zerwaniu. Obserwowany efekt jest wynikiem rosnącego udziału polibutadienowych segmentów elastycznych w strukturze usieciowanego produktu, a także malejącą gęstością usieciowania badanych próbek, rozumianą jako ilość węzłów sieci w jednostce objętości [17].

Rodzaj użytego diizocyjanianu ma natomiast znaczenie w przypadku wydłużenia przy zerwaniu, udział alicyklicznego diizocyjanianu powoduje bowiem wzrost elastyczności usieciowanego metakrylouretanu. Praw-



Rys. 1. Naprężenie przy zerwaniu uzyskanych polimetakrylouretanów; oznaczenia próbek por. tabela 1

Fig. 1. Strength at break of polymethacrylurethanes obtained; samples symbols — see Table 1



Rys. 2. Wydłużenie względne przy zerwaniu zsyntezowanych polimetakrylouretanów

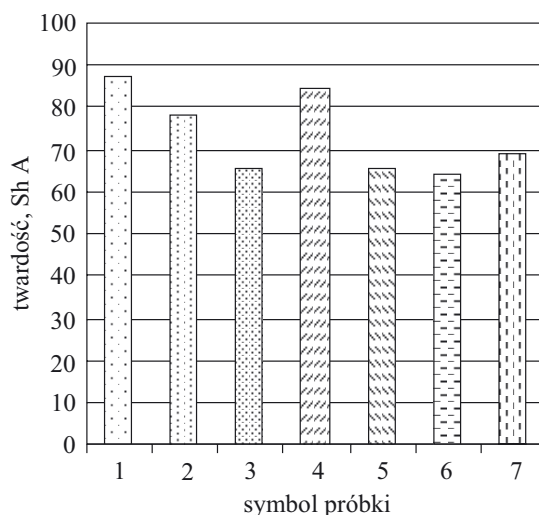
Fig. 2. Relative elongation at break of polymethacrylurethanes obtained

dopodobnie aromatyczna struktura TDI usztywnia łańcuch w większym stopniu niż alicykliczna struktura IPDI.

Wzrost długości łańcucha użytego do syntezy polibutadienu (wzrost ciężaru cząsteczkowego) wpływa na spadek twardości wytworzonego polimetakrylouretanu (rys. 3). Polimetakrylouretany otrzymane z usztywniającego łańcuch aromatycznego TDI wykazują nieznacznie większą twardość niż uzyskane z alicyklicznego IPDI.

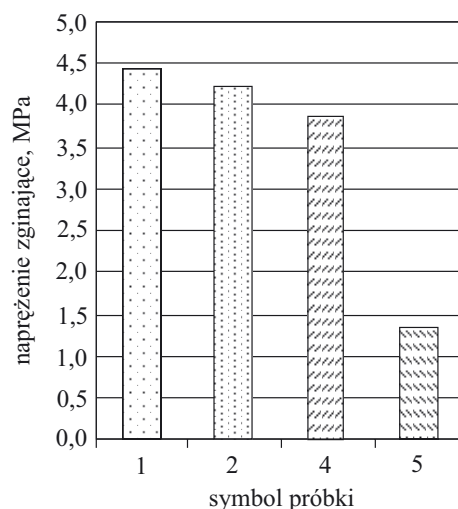
Twardość polimeru zsyntezowanego dla porównania z polioksypropylenodiolu jest zbliżona do twardości polimetakrylouretanów wytwarzanych z polibutadienu o większym ciężarze cząsteczkowym.

Wartości naprężenia zginającego przy strzałce ugięcia 30° uzyskanych produktów ilustruje rys 4. Wzrost



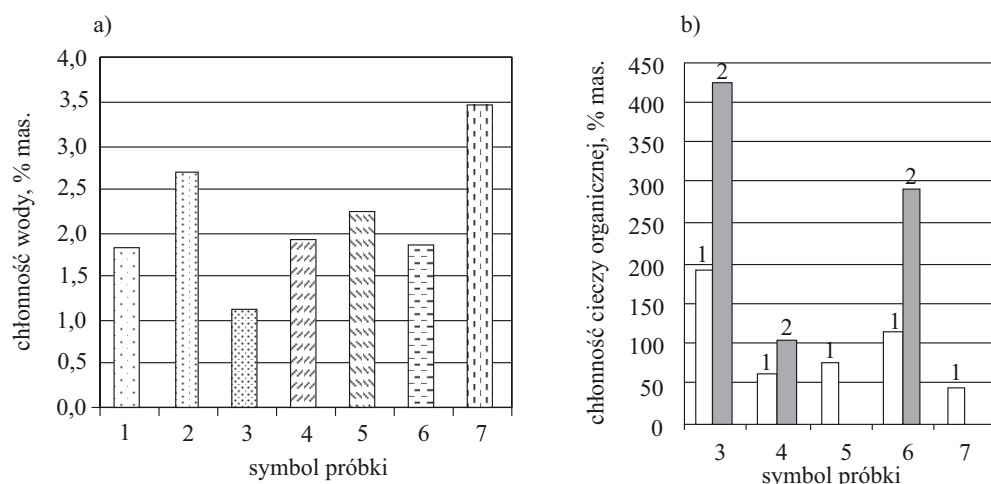
Rys. 3. Twardość uzyskanych polimetakrylouretanów

Fig. 3. Hardness of polymethacrylurethanes obtained



Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie otrzymanych polimetakrylouretanów (strzałka ugięcia 30°)

Fig. 4. Bending strength of polymethacrylurethanes obtained (deflection 30°)



Rys. 5. Chłonność (a) wody lub (b) cieczy organicznych: 1 — benzen, 2 — chloroform, przez zsyntezowane polimetakryloureiany

Fig. 5. Absorption of water (a) or organic liquids (b) of polymethacrylurethanes: 1 — benzene, 2 — chloroform

ciężaru cząsteczkowego polibutadienu powoduje spadek wartości momentu zginającego oraz maksymalnego naprężenia normalnego w przekroju poprzecznym. Jest to zwłaszcza wyraźne w przypadku polimeru syntezowanego z udziałem alicyklicznego diizocyjanianu IPDI (próbki 4 i 5). Zdolność do przenoszenia obciążeń zginających maleje wraz ze wzrostem długości segmentu elastycznego, gdyż maleje wówczas gęstość usieciowania.

Chłonność wody i rozpuszczalników organicznych

W badaniach pęcznienia zsyntezowanych fotousieciowanych polimetakryloureianów wykorzystano niepolarny benzen ($\mu = 0$ D), średnio polarny chloroform ($\mu = 1,01$ D) oraz silnie polarną wodę ($\mu = 1,85$ D) (rys. 5).

Stwierdzono, że niezależnie od budowy polimerów, powinowactwo zastosowanych rozpuszczalników względem badanych polimetakryloureianów maleje w kolejności: chloroform > benzen > woda. Wzrost długości łańcucha polibutadienu wpływa na zwiększenie sorpcji benzenu i chloroformu, a próbki zsyntezowane z polibutadienu o krótszych łańcuchach (K2000, K3000) ulegały zniszczeniu podczas zanurzenia w chloroformie.

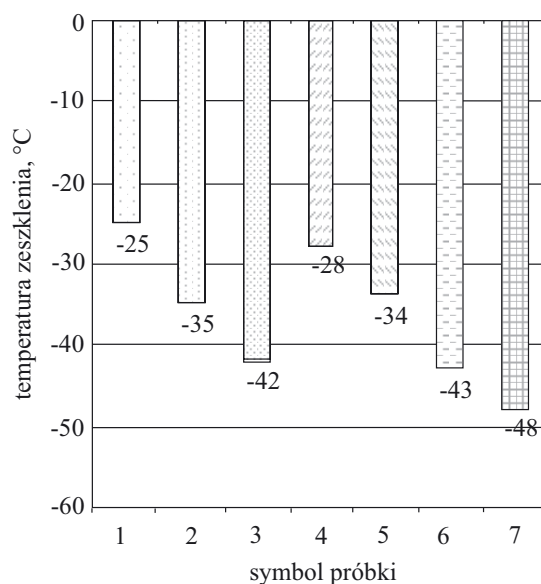
Badane usieciowane polimetakryloureiany wykazują małą chłonność wody (< 3,5 % mas.). W przypadku produktów otrzymanych z polibutadienu nie zaobserwowano istotnej zależności sorpcji wody od ich ciężaru cząsteczkowego.

Największą sorpcją wody charakteryzuje się polimetakryloureian otrzymany z polioksypropylenodiolu, co wynika z budowy polieterolu, zawierającego wiązania eterowe o większym niż węglowodorowe łańcuchy polibutadienowe powinowactwie do wody.

Temperatura zeszklenia

Wzrost ciężaru cząsteczkowego zastosowanego do syntezy polibutadienu powoduje spadek wartości temperatury zeszklenia (rys. 6). Prawdopodobnie wiąże się to ze zmianą gęstości usieciowania, będącej

miarą ruchliwości łańcuchów polimeru. Rodzaj użytego izocyjanianu nie wywiera natomiast istotnego wpływu na temperaturę zeszklenia, co potwierdza teorię, że zależy ona przede wszystkim od budowy segmentu miękkiego.



Rys. 6. Temperatura zeszklenia wytworzonych polimetakryloureianów

Fig. 6. Glass transition temperature of polymethacrylurethanes obtained

Polimer otrzymany z polieterolodiolu charakteryzuje się najniższą temperaturą zeszklenia, co jest konsekwencją obecności wiązania eterowego zapewniającego dużą giętkość łańcuchów pomiędzy węzłami sieci. W przypadku polimetakryloureianów uzyskanych z polibutadienu większe wartości temperatury zeszklenia wynikają prawdopodobnie z dużego udziału struktury 1,2 (ok. 70 %) w budowie łańcucha segmentu miękkiego.

Pracę wykonano w ramach tematu BW-32/005.

LITERATURA

1. Goldschmidt A., Streitberger H. J.: „BASF Handbook on Basics of Coating Technology”, Vincentz Network, Hannover 2003.
2. Linden J. A.: „Dental Polymers, Polymeric Materials Encyclopedia”, CRC Press, Boca Raton 1996.
3. 3D Systems (USA), materiały informacyjne.
4. Madou M. J.: „Fundamentals of Microfabrication”, CRC Press, Boca Raton 2002.
5. McGarry D.: *Print Sol. Mag.* 2003, **3**, 78.
6. Praca zbiorowa: „Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowania” (red. Pączkowski J.), Wydawnictwo UMK, Toruń 2003.
7. Davidson S.: „Exploring the Science, Technology and Applications of U. V. and E. B. Curing”, SITA Technology Limited, London 1999.
8. Praca zbiorowa „Radiation Curing in Polymer Science and Technology” (red. Fouassier J. P., Rabek J. F.), Elsevier Applied Science, London 1993.
9. Decker C.: *Pigm. Res. Technol.* 2001, **39**, 278.
10. Ghosh S., Krishnamurti N.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2001, **40**, 539.
11. Decker C.: *Prog. Polym. Sci.* 1996, **21**, 593.
12. Podkościelny W., Tarasiuk B., Rayss J., Podkościelny W. M.: *Angew. Makromol. Chem.* 1996, **242**, 123.
13. Podkościelny W., Tarasiuk B.: *Polimery* 1996, **41**, 448.
14. Tarasiuk B., Podkościelny W.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* 2000, **354**, 49.
15. Andrzejewska E., Sądej M.: *Polimery* 2008, **53**, 321.
16. Henry I, Pascault J.-P., Taha M., Vigier G., Flat J.-J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **83**, 225.

Otrzymano 6 II 2009 r.