

SUZANA CAKIĆ¹, GORAN NIKOLIĆ¹,
 ČASLAV LAČNJEVAC², MILADIN GLIGORIĆ³

Originalni naučni rad
 UDC: 620.179.13:678.652=861

Termička degradacija vodenih poliuretana sa katalizatorima različite selektivnosti

Termička stabilnost vodenih poliuretana je praćena korišćenjem termogravimetrijske analize. Vodeni poliuretani (aqPUR) sa katalizatorima različite selektivnosti su analizirani korišćenjem dinamičke metode. U dinamičkoj metodi korišćene su brzine zagrevanja od 0,5; 1; 2; 5 i 10°C min⁻¹ u opsegu od 30–500°C, za postizanje degradacije od 0,025; 0,05 i 0,10. Korišćenjem selektivnijih katalizatora kod vodenih poliuretana, rezultujuće ukupno vreme dekompozicije je bilo u porastu kod svih stepena degradacije i određene početne temperature. Ovaj rad pokazuje da dinamička metoda bazirana na termogravimetrijskoj analizi može biti korišćena za procenu termičke stabilnosti vodenih poliuretana korišćenjem katalizatora različite selektivnosti.

Ključne reči: vodeni poliuretani, katalizatori, termička degradacija, termogravimetrijska analiza.

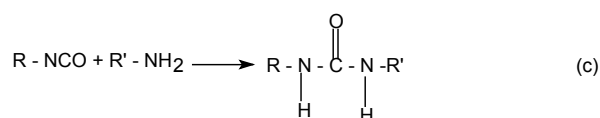
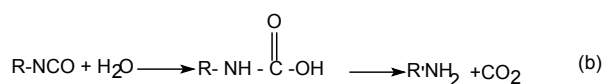
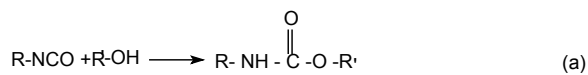
1.0. UVOD

Dvokomponentni sistemi se koriste u različitim segmentima industrijskih premaza. Performanse ovih sistema su generalno dobre. Sjaj, izgled, hemijska otpornost i mehaničke osobine su na nivou produkata na bazi rastvarača. Međutim, korišćenje ovih vodenih dvokomponentnih poliuretana je nešto smanjeno i sprečava prodor ove tehnologije na tržištu industrijskih premaza. Jedan od razloga za to, na primer, je u teškoći dobijanja veće debljine premaza bez površinskih defekata sa ovim dvokomponentnim sistemima [1].

Glavni cilj u razvoju vodenih poliuretana je naći metodu za sprečavanje neželjene sekundarne reakcije sa vodom i postizanja najboljeg umrežavanja. Ova reakcija je svedena na minimum korišćenjem nekalajnih katalizatora [2]. Jedan novi pristup kontroli sporedne reakcije je korišćenje katalizatora koji selektivno katalizuju izocijanat-poliolnu reakciju a ne izocijanat-vodenu reakciju što je pokazano u reakcijama na shemi 1.

Reakcije izocijanata, posebno alifatičnih izocijanata, sa hidroksilnom grupom ili vodom su relativno spore na spoljašnjoj temperaturi u odsustvu

katalizatora. Organo - metalna jedinjenja ili terciarni amini su normalno neophodni za katalizu umrežavanja izocijanata sa hidroksilnim grupama za spoljašnje uslove primene [2, 3].



Shema 1 - Reakcije izocijanata sa alkoholom (a) i sa vodom (b, c)

Reakcije izocijanata, posebno alifatičnih izocijanata, sa hidroksilnom grupom ili vodom su relativno spore na spoljašnjoj temperaturi u odsustvu katalizatora. Organo-metalna jedinjenja ili terciarni amini su normalno neophodni za katalizu umrežavanja izocijanata sa hidroksilnim grupama za spoljašnje uslove primene [2, 3].

U radovima Wernera Blanka [2,3], ispitivana je selektivnost različitih jedinjenja prema modelnim jedinjenjima. Butil-izocijanat i 2-etil-1-heksanol su odabrana kao modelna jedinjenja zbog njihove

Adresa autora: ¹Tehnološki fakultet, Leskovac, ²Poljoprivredni fakultet, Beograd-Zemun, ³Tehnološki fakultet, Zvornik, Republika Srpska

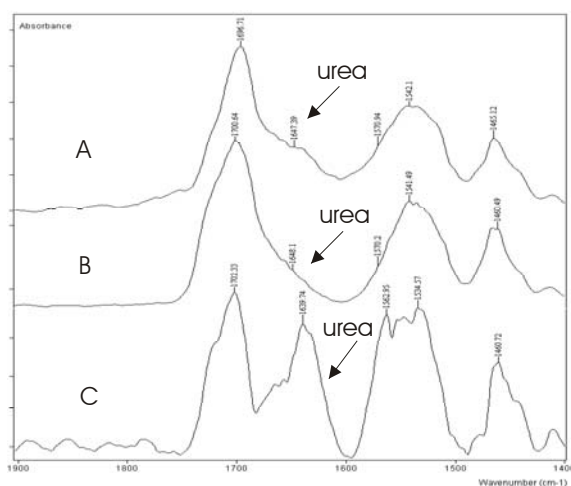
sličnosti sa alifatičnim poliizocijanatima i hidroksilnim smolama kao i zbog jednostavnosti njihovih FTIR spektara.

Relativna selektivnost, (S), se izračunava pomoću metode Wernera Blanka [3], iz jednačine (1), merenjem odnosa površina IR traka uretana (P_{uretan}) i površina IR traka uree (P_{urea})

$$S = P_{uretan}/P_{urea} \quad (1)$$

Integracijom karakterističnih apsorpcionih maksimuma uretana i uree izračunavana je relativna selektivnost.

Kompleks Mn(III)-diacetilacetonomaleate sa mešovitim ligandima baziran na acetilacetomatu i maleinskoj kiselini, koji je bio korišćen u nekim ispitivanjima [4,5], pokazao je visoku selektivnost za izocijanat-hidroksilnu reakciju (slika 1).



Slika 1 - Uporedni FTIR spektar katalizovanog modelnog sistema $NCO/OH/H_2O = 1.0/1.0/2.0$ sa: A) - katalizatorom cirkonijuma K-KAT[®]XC-6212 (King industries, Norwalk-USA); B) - kompleksom Mn(III)-diacetilacetonomaleate; C) - Co-octate

Različite termogravimetrijske metode mogu biti korišćene za analizu termičke stabilnosti polimernih materijala u oksidativnim i neoksidativnim uslovima. Izračunavanje kinetičkih parametara može biti dobijeno preko izotermnih i dinamičkih podataka, dobijenih pomoću različitih ispitivanja [6-13].

Termička stabilnost vodenih poliuretana korišćenjem dinamičke metode termogravimetrijske analize je proučena od strane Fambi i Pegoretti [14].

Cilj ovog rada je izračunavanje termičke stabilnosti vodenih poliuretana (aqPUR) pomoću dinamičke metode bazirane na TGA, korišćenjem katalizatora različite selektivnosti.

Termooksidacioni eksperimenti su generalno izraženi pomoću procenta težinskog gubitka, $W\%$, i stepena degradacije, α , definisani kao:

$$W\% = 100 \times (w_o - w)/w \quad (2a)$$

$$\alpha = (w_o - w)/w_o, \quad (2b)$$

gde su w_o i w početna i aktuelna težina uzorka, respektivno.

U dinamičkoj metodi [15] nekoliko brzina zagrevanja, β , su korišćene za postizanje temperature kod koje se javlja definisani maseni gubitak i to prema sledećoj jednačini

$$\log \beta = \log A_{DYN} - E_{act-DYN}/2.303RT_\alpha \quad (3)$$

gde je A_{DYN} pre-eksponencijalni faktor, $E_{act-DYN}$ je aktivaciona energija, i T_α je apsolutna temperatura kod koje je postignut stepen degradacije α .

2.0. EKSPERIMENTALNI DEO

Polioli i poliizocijanati su korišćeni u analizi bez prečišćavanja i komercijalnog su porekla. U ovom eksperimentu korišćene su dve poliolfne komponente sa hidroksilnim brojem iznad 130 i to: akrilna disperzija u smeši voda/butanol, (Macrynal VSM 2521 w/42 WAB, Solutia Austria GmbH) i akrilna smola kao vodena disperzija (Macrynal VSM 6299 w/42 WA, Solutia Austria GmbH). Sadržaj suve materije kod ovih disperzija je bio 42%.

Kao pogodni učvršćivači za ove disperzije korišćeni su alifatični polifunkcionalni izocijanati na bazi heksametilendiizocijanata: Bayhydur VP LS 2319 (18.2% NCO), Bayhydur VP LS 2336 (16.2% NCO), Bayhydur VP LS 2150 (13.4% NCO) kao i Desmodur 3600 (23% NCO), proizvođača Bayer AG Germany. Svi primenjeni učvršćivači su bili bez organskih rastvarača (100%), osim Bayhydur VP LS 2150 (70%).

Cirkonijum katalizator (ZrCAT) je cirkonijum tetra-dionato kompleks [16] u reaktivnom rastvaraču sa metalnim sadržajem od 0.4%.

Manganov katalizator je kompleks Mn(III)-diacetilacetonomaleate, koji je pokazao visoku selektivnost za izocijanat-poliolnu reakciju u poređenju sa komercijalno dostupnim cirkonijumovim katalizatorom [4, 5]. Manganov katalizator (MnCAT) je korišćen u reaktivnom rastvaraču sa metalnim sadržajem od 0.4%.

Katalizator, koncentracija 2% i 4% u odnosu na čvrsti deo premaza, je dodat u komponentu B. tabele 1 i 2 pokazuju sastav korišćenih komponenti.

Tabela 1 - Recepturni sastav dvokomponentnog vodenog poliuretanskog uzorka (aqPURI) na bazi poliolske komponente Macrynal VSM 6299 w/42 WA (čvrstoća premaza 32,5 %)

Komponenta A, težinski %	Kontrolna proba	ZrCAT	MnCAT
Poliol VSM 6299	44.1	44.1	44.1
Voda	41.2	41.2	41.2
Komponenta B, težinski %			
Bayhydur VP LS 2319	5.88	5.88	5.88
Dezmodur N 3600	5.88	5.88	5.88
Metoksiopropil acetat	2.94	2.94	2.94
Zr katalizator, 2 % (4%) u odnosu na čvrstoću smole	bez katalizatora	0.65 (1.30)	-
Mn katalizator, 2 % (4%) u odnosu na čvrstoću smole	bez katalizatora	-	0.65 (1.30)
Ukupna masa komponenti	100.00	100.6	100.6

Tabela 2 - Recepturni sastav dvokomponentnog vodenog poliuretanskog uzorka (aqPUR2) na bazi poliolske komponente Macrynal VSM 2521 w/42 WAB (čvrstoća premaza 40,2 %)

Komponenta A, težinski %	Kontrola proba	ZrCAT	MnCAT
Poliol VSM 2521	56.2	56.2	56.2
Voda	22.6	22.6	22.6
Komponenta B, težinski %			
Bayhydur VP LS 2336	9.8	9.8	9.8
Bayhydur VP LS 2150 BA	9.8	9.8	9.8
Metoksiopropil acetat	1.1	1.1	1.1
Zr katalizator, 2 % (4%) u odnosu na čvrstoću smole	bez katalizatora	0.8 (1.60)	-
Mn katalizator, 2 % (4%) u odnosu na čvrstoću smole	bez katalizatora	-	0.8 (1.60)
Ukupna masa komponenti	99.5	100.3	100.3

Termogrami su snimani na uređaju DSC 4 Perkin-Elmer. Uzorci su bili sa organskim rastvaračima i vodom, tako da su korišćene zapertlovane aluminijumske ampule sa otvorom na poklopcu za izlazak gasova. Referentna posuda je bila od aluminijuma sa vazduhom. Masa uzorka je bila 360 mg.

Pri dinamičkoj metodi korišćene su brzine zagrevanja od 0,5; 1; 2; 5 i 10°C min⁻¹ u opsegu od 30–500°C za ispitivanje degradacije od 0,025; 0,05 i 0,10.

Instrument poseduje autokalibraciju i linearni programski kontroler za realizaciju programiranog temperaturnog gradijenta.

3.0. REZULTATI I DISKUSIJA

U tabelama 3 i 4 sumirani su eksperimentalni podaci termičke analize različitih vodenih poliuretana bez i sa katalizatorima različite selektivnosti mereni pomoću dinamičke metode.

Tabela 3 - Dobijene temperature uzorka aqPUR1, sa različitim koncentracijama katalizatora kod degradacija od 0,025; 0,05 i 0,10 u funkciji različitih brzina

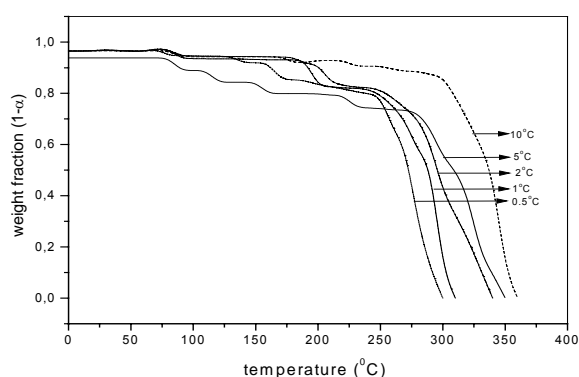
β brzina zagrevanja ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	α Degradacija	aqPUR1-kontr. proba ($^{\circ}\text{C}$)	aqPUR1-ZrCAT 2% ($^{\circ}\text{C}$)	aqPUR1-MnCAT 2% ($^{\circ}\text{C}$)	aqPUR1-ZrCAT 4% ($^{\circ}\text{C}$)	aqPUR1-MnCAT 4% ($^{\circ}\text{C}$)
0.5	0.025	127	139	153	150	164
	0.05	163	173	188	185	200
	0.10	181	190	205	202	217
1	0.025	131	144	157	155	168
	0.05	175	186	199	198	211
	0.10	181	192	205	204	217
2	0.025	143	154	169	166	180
	0.05	178	188	203	199	214
	0.10	192	201	216	213	228
5	0.025	174	184	199	195	210
	0.05	221	228	245	240	257
	0.10	248	254	271	266	283
10	0.025	181	191	205	202	217
	0.05	265	271	287	283	300
	0.10	277	282	299	294	312

Tabela 4 - Dobijene temperature uzorka aqPUR2, sa različitim koncentracijama katalizatora kod degradacija od 0,025; 0,05 i 0,10 u funkciji različitih brzina

β brzina zagrevanja, ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	α Degradacija	aqPUR2-kontr.proba ($^{\circ}\text{C}$)	aqPUR2-ZrCAT 2% ($^{\circ}\text{C}$)	aqPUR2-MnCAT 2% ($^{\circ}\text{C}$)	aqPUR2-ZrCAT 4% ($^{\circ}\text{C}$)	aqPUR2-MnCAT 4% ($^{\circ}\text{C}$)
0.5	0.025	141	153	176	164	178
	0.05	178	188	203	199	214
	0.10	190	199	214	211	226
1	0.025	150	161	179	173	190
	0.05	181	190	210	202	222
	0.10	203	211	232	223	244
2	0.025	165	176	190	187	201
	0.05	215	223	239	235	251
	0.10	220	228	244	240	256
5	0.025	169	180	193	191	204
	0.05	224	232	246	244	258
	0.10	251	258	272	270	285
10	0.025	192	199	215	211	227
	0.05	273	276	294	288	307
	0.10	290	292	311	304	323

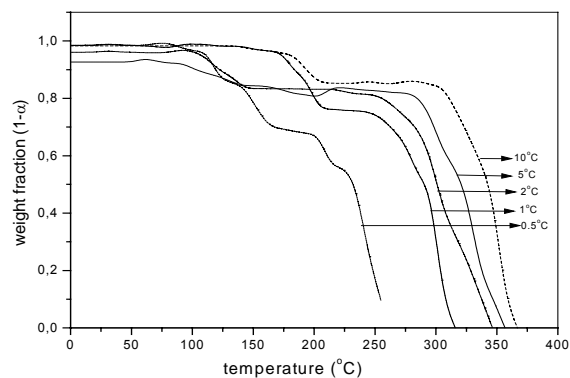
Iz dobijenih podataka dinamičke degradacije je evidentna niža termička stabilnost kod vodenih poliuretana bez katalizatora, što zahteva nižu temperaturu za postizanje određenog stepena degradacije.

Za vreme dinamičke termooksidacije, moguće je detektovati prisustvo različitih degradacionih procesa što je pokazano u slučaju aqPUR1 i aqPUR2 na slikama 2 i 3, respektivno.



Slika 2 - Težinska frakcija ($1 - \alpha$) uzorka aqPUR1 sa MnCAT (2%) u zavisnosti od temperature za vreme dinamičke termooksidacije kod različitih brzina zagrevanja

Promena nagiba u intervalu 100–300°C je nastala zbog promena u mehanizmu i doprinosi različitoj aktivacionoj energiji merenoj pri degradacijama od 0,025; 0,05 i 0,10. Težinski gubitak od oko 1%, koji je zapažen na temperaturama ispod 100°C, rezultat je isparavanja ravnotežne vlage i/ili drugih isparljivih produkata [17].



Slika 3 - Težinska frakcija ($1 - \alpha$) uzorka aqPUR2 sa MnCAT (2%) u zavisnosti od temperature za vreme dinamičke termooksidacije kod različitih brzina zagrevanja

Ukupno eksperimentalno vreme koje je potrebno za sakupljanje TGA podataka tokom kinetičkih analiza je upoređivano pomoću dinamičke metode za vodene poliuretane bez katalizatora i sa katalizatorima različite selektivnosti [14]. Tabele 5 i 6 pokazuju vreme dekompozicije dinamičkih eksperimenata kod kojih se javlja degradacija od 0,025; 0,05 i 0,10.

Tabela 5 - Ukupno vreme dekompozicije potrebno za izračunavanje termičke stabilnosti uzorka aqPUR1 kod različitih stepena degradacije

Metoda	α Degradacija	aqPUR1-kontr.proba (min)	aqPUR1-ZrCAT 2% (min)	aqPUR1-MnCAT 2% (min)	aqPUR1-ZrCAT 4% (min)	aqPUR1-MnCAT 4% (min)
Dinamička metoda poč. temper. 30°C	0.025	395.4	440.9	493.8	483.2	535.7
	0.05	546.7	584.7	640.2	629.8	685.4
	0.10	602.3	637.5	693.1	683.1	738.8
Dinamička metoda poč. temper. 100°C	0.025	129.4	174.9	227.8	217.2	269.7
	0.05	280.7	318.7	374.2	363.8	419.4
	0.10	336.3	371.5	427.1	417.1	472.8

Tabela 6 - Ukupno vreme dekompozicije potrebno za izračunavanje termičke stabilnosti uzorka aqPUR2 kod različitih stepena degradacije

Metoda	α Degradacija	aqPUR2-kontr.proba (min)	aqPUR2-ZrCAT 2% (min)	aqPUR2-MnCAT 2% (min)	aqPUR2-ZrCAT 4% (min)	aqPUR2-MnCAT 4% (min)
Dinamička metoda poč. temper. 30°C	0.025	453.5	496.9	572.1	539.8	596.0
	0.05	602.6	637.5	700.1	681.1	743.8
	0.10	658.2	689.8	753.5	735.4	799.3
Dinamička metoda poč. temper. 100°C	0.025	187.5	230.9	306.1	273.8	330.0
	0.05	336.6	371.5	434.1	415.1	477.8
	0.10	392.2	423.8	487.5	469.4	533.3

Ukupno vreme dekompozicije dinamičkih eksperimenta, t_{dyn} , za svaki stepen degradacije može biti izračunato iz podataka koji su predstavljeni u tabelama 3 i 4, uzimajući u obzir temperaturu kod koje se javlja izvesna degradacija, T_r , brzinu zagrevanja, r ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$), i početnu temperaturu, T_s (30 ili 100°C), prema sledećoj jednačini:

$$t_{dyn} = \sum_{r=0.5}^{10} \frac{(T_r - T_s)}{r} \quad (4)$$

Na primer, u slučaju uzorka aqPUR1 kontrolna proba (bez katalizatora) degradacije od 0,025 kod brzine zagrevanja od $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ je bila postignuta na temperaturi od 127°C , uzimajući u obzir različite brzine zagrevanja, pri čemu je rezultujuće ukupno vreme bilo 395,4 min.

Korišćenjem katalizatora MnCAT (2% and 4%), koji je selektivniji u odnosu na ZrCAT, rezultujuće ukupno vreme dekompozicije je bilo u porastu, kod svih stepena degradacije što je i pokazano u tabelama 5 i 6.

Takođe, i kod uzorka aqPUR2 postignuto je slično povećanje rezultujućeg ukupnog vremena dekompozicije korišćenjem selektivnijeg manganolovog katalizatora. Relativno kraće rezultujuće ukupno vreme dekompozicije kod uzorka aqPUR1 u odnosu na uzorak aqPUR2 pokazuje da uzorak aqPUR1 ima manju termičku stabilnost.

4.0. ZAKLJUČAK

Termogravimetrijska dinamička metoda je bila korišćena za analizu termičke stabilnosti vodenih poliuretanskih materijala.

Relativno kraće rezultujuće ukupno vreme dekompozicije kod uzorka aqPUR1 u odnosu na uzorak aqPUR2 pokazuje da uzorak aqPUR1 ima manju termičku stabilnost.

Vodeni poliuretani (aqPUR2) bazirani na polioloj komponenti Macrynal 2521, sa selektivnijim katalizatorom (MnCAT), pokazuju veću termičku stabilnost od vodenih poliuretana (aqPUR1) koji su bazirani na polioloj komponenti Macrynal 6299 sa takođe selektivnijim katalizatorom (MnCAT).

Acknowledgements

Autori se zahvaljuju na finansijskoj podršci projektima od strane Ministarstva nauke i zaštite životne sredine, Republike Srbije na osnovu kojih je nastao ovaj rad (BTN 351004.B i BTN 351002.B).

5.0. LITERATURA

- [1] Brinkman, E.; Vandevorde, P. Waterborne two-pack isocyanate-free systems for industrial coatings. *Progr. Org. Coatings*. 1997, 34, 21-25.
- [2] Blank, W. J.; He, Z. A.; Hessel, E. T. Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non-tin catalysts. *Progr. Org. Coatings*. 1999, 35, 19-29.
- [3] He, Z. A.; Blank, W. J.; Picci, M. E. A selective catalyst for two-component waterborne polyurethane coatings. *J. Coatings Tech*. 2002, 74, 31-36.
- [4] Stamenković, J.; Cakić, S.; Nikolić, G. Study of the catalytic selectivity of an aqueous two-component polyurethane system by FTIR spectroscopy. *Chem. Industry*. 2003, 57, 559-569.
- [5] Stamenković, J.; Cakić, S.; Konstantinović, S.; Stoilković, S. Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non-tin catalysts in waterborne two-component polyurethane coatings. *Facta Univesitatis*. 2004, 2, 243-250.
- [6] Petrović, Z. S.; Zavargo, Z. Reliability of methods for determination of kinetic parameters from thermogravimetry and DSC measurements. *J. Appl. Polym Sci*. 1986, 32,, 4353-436.
- [7] Jimenez, A.; Berenguer, V.; Lopez, J.; Sanchez, A. Thermal degradation study of poly(vinyl chloride) : Kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Appl. Polym. Sci*. 1993, 50, 1565-1573.
- [8] Petrović, Z. S.; Zavargo, Z.; Flynn, J. H.; Macknight, W. Thermal degradation of segmented polyurethanes. *J Appl Polym Sci*. 1994, 51, 1087-1095.
- [9] Denq, B. L.; Chiu, W. Y.; Lin, K.F. Kinetic model of thermal degradation of polymers for nonisothermal process. *J. Appl. Polym. Sci*. 1997, 66, 1855-1868.
- [10] Pegoretti, A.; Penati, A.; Kolarik, J. Effect of hydrolysis on molar mass and thermal properties of poly(ester urethanes). *J. Therm. Anal*. 1994, 41, 1441-1452.
- [11] Fambri, L.; Pegoretti, A.; Kolarik, J.; Gavazza, C.; Penati, A. Thermal stabilities of different polyurethanes after hydrolytic treatment. *J. Therm. Anal*. 1998, 52, 789-797.

- [12] Park, J.W.; Oh, S.C.; Lee, H.P.; Hee, T.K.; Yoo, K.O. A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method. *Polym. Degrad. Stab.* 2000, 67, 535-540.
- [13] Cakić S.; Lačnjevac Č.; Rajković M.; Rašković Lj.; Stamenković J. Reticulation of Aqueous Polyurethane Systems Controlled by DSC Method, *Sensors*, 2006, 6, 536-545.
- [14] Fambri, L.; Pegoretti, A.; Gavazza, C.; Penati, A. Thermooxidative Stability of Different Polyurethanes Evaluated by Isothermal and Dynamic Methods. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81, 1216-1225.
- [15] Flynn, J. H.; General differential technique for the determination of parameters for $d(\alpha)/dt = f(\alpha)A \exp(-E/RT)$. Energy of activation, preexponential factor and order of reaction (when applicable). *J. Therm. Anal.* 1991, 37, 293-305.
- [16] K-KAT[®] XC-6212 a product of King Industries Inc. Norwalk, CT 06852, USA, US pat. 5.846.897
- [17] Barendregt, R. B.; Berg, P. The degradation of polyurethane. *J. Thermochim. Acta.* 1980, 38, 181-195.

SUMMARY

THE THERMAL DEGRADATION OF AQUEOUS POLYURETHANES WITH CATALYSTS OF DIFFERENT SELECTIVITY

The thermal stabilities of aqueous polyurethanes were measured using the thermogravimetric analysis. Aqueous polyurethanes (aqPUR) with catalysts of different selectivity were characterized using dynamic heating. In the dynamic method, heating rates of 0,5; 1; 2; 5 and 10°C min⁻¹ were used in the range of 30–500°C, and degradations of 0,025; 0,05 and 0,10 were considered. By using the more selective catalyst, the resulting total time of decomposition was outlast, in all cases of degradation degrees at certain the starting temperature of aqueous polyurethanes. This paper shows how the dynamic method based on thermogravimetric analysis can be used to calculate the thermal stabilities of aqueous polyurethanes, using catalysts of different selectivity.

Key words: *aqueous polyurethanes, catalysts, thermal degradation, thermogravimetric analysis*