

SUZANA CAKIĆ¹, ČASLAV LAČNJEVAC²
JAKOV STAMENKOVIĆ¹, LJILJANA RAŠKOVIĆ¹

Originalni naučni rad
UDC:

Primena DSC metode u praćenju procesa umrežavanja vodenih poliuretanskih sistema

DSC metodom praćena je kinetika umrežavanja vodenih poliuretanskih sistema, bez katalizatora, sa komercijalnim katalizatorom cirkonijuma (KAT[®]XC-6212) i visokoselektivnim manganovim katalizatorom, kompleksom Mn(III) - diacetilacetonatomaleinatom (MAM).

U ovom radu za umrežavanje od poliolskih komponenti korišćene su akrilne emulzije a kao pogodni umreživači korišćeni su vodoemulgujući alifatični poliizocijanati na bazi heksametilendiizocijanata sa različitim sadržajem NCO-grupa. Na osnovu DSC-analize, metodama Kissinger-a, Freeman-Carrolla-a i Crane-Ellestein-a, određeni su prividni kinetički parametri reakcije umrežavanja vodenih sistema.

Temperaturni opseg ispitivanja korišćen je od 50 do 450°C sa brzinom grejanja od 0.5°C/min

Smanjenje energije aktivacije i povećanje standardne devijacije ukazuju na katalitičko dejstvo selektivnih katalizatora cirkonijuma i mangana. Učešće katalizatora u smanjenju energije aktivacije je najveće kod katalizatora mangana, korišćenjem sve tri metode izračunavanja kod ispitivanih uzoraka u odnosu na cirkonijumov katalizator. Najmanja odsupanja između pomenutih metoda u određivanju kinetičkih parametara dobijena su korišćenjem manganovog katalizatora.

Ključne reči:

1. UVOD

Kod dvokomponentnih poliuretanskih sistema kinetika umrežavanja može se pratiti preko stepena konverzije funkcionalnih grupa tokom vremena. Za kvantifikaciju kinetičkih parametara reakcije, kao i strukturnih promena u ispitivanom sistemu, koriste se fizičke i hemijske metode. Fizičke metode analize obično su pogodnije od hemijskih i zasnivaju se na merenju neke fizičke osobine reakcione smeše koja se menja u toku odigravanja reakcije.

Kalorimetrija daje kvantitativne podatke o odigravanju hemijske reakcije ali bez mogućnosti razlikovanja glavne od sporednih reakcija.

Termogravimetrijska metoda se zasniva na merenju gubitka mase u obliku isparljivih produkata, pri kontrolisanom režimu temperature ili izotermno. Ako se pri hemijskoj reakciji javljaju isparljivi produkti, TG se može upotrebiti za kinetičku analizu hemijske reakcije i određivanje kinetičkih parametara.

Diferencijalna skanirajuća kalorimetrija (DSC) je jedna od termoanalitičkih metoda kojom se meri razlika ulazne toplote u ispitivani uzorak i referentnu supstancu u funkciji od temperature, kada su uzorak i referentna supstanca izloženi kontrolisanom temperaturnom programu. Ova termoanalitička metoda razvila se kao bolja kvantitativna modifikacija diferencijalne termičke analize (DTA). U poslednjih dvadesetak godina DSC je istisnula iz upotrebe DTA, jer se kod DSC kalibracijski faktori ne menjaju sa temperaturom, pa je površina ispod maksimuma i minimuma termograma direktno proporcionalna promeni toplote.

Za proste hemijske reakcijepogodne su sledeće metode za određivanje kinetičkih parametara: metoda Freeman-Carroll-a [1,2], metoda Crane-Ellestein-a [3] i metoda Kissinger [4]. Slučaj se veoma komplikuje ako nije u pitanju prosta hemijska reakcija. Dok fizička transformacija napreduje, druge fizičke promene ne mogu početi. Uzorak materijala ostaje na konstantnoj temperaturi dok se fizička transformacija ne završi kompletno. Međutim, hemijske reakcije mogu teći istovremeno

Adresa autora: ¹Tehnološki fakultet, Leskovac,
²Poljoprivredni fakultet, Zemun, Nemanjina 6

sa različitim brzinama i sa različitim toplotama reakcije. Ovo će vrlo iskomplikovati DSC- krivu, i zahtevati znatno složeniju matematiku.

Sandu i Sing [5] su razmatrali ovaj problem izveli su jednačine pomoću kojih može da se dođe do prividnih kinetičkih parametara za složene reakcije, ali samo ako su redovi reakcija prostih hemijskih reakcija jedinice. Najvažnija pretpostavka koju pri tom koriste je da sistem sadrži dve homogene reakcije prvog reda a da je ukupni DSC-signal rezultat oba procesa. Druga mogućnost, koju predviđaju Sandu i Sing [5], je da se iz složene DSC-krive dođe do prividnih kinetičkih parametara na taj način što će se složena kriva razložiti na dve proste, koje će se zatim posebno obrađivati nekom od prethodnih metoda razvijene za proste hemijske reakcije.

Kod razvoja vodenih PUR glavno je, pre svega, pronaći metode za sprečavanje neželjenih sekundarnih reakcija sa vodom i za postizanje najbolje polimerizacije, formiranje strukture poliuretana. Najnoviji pristup da se kontroliše sporedna vodena reakcija je upotreba katalizatora koji selektivno katalizuju reakciju izocijanat-poliol a ne reakciju izocijanat-voda. Ova reakcija se redukuje na minimum upotrebom ne-kalajnog katalizatora [6].

Metodom Werner Blank-a [7] merena je relativna selektivnost (S) kao odnos površine uretan IR pika i površine urea IR pika, tj. $P_{\text{uretan}}/P_{\text{urea}}$.

Kompleks Mn(III)-diacetilacetonomaleat sa različitim ligandima baziranim na acetilacetonu i maleinskoj kiselini, koji je korišćen u eksperimentu u ovom radu, pokazao je visoku selektivnost za reakciju izocijanat-hidroksil [8,9].

DSC metodom praćena je kinetika umrežavanja dva reprezentativna uzorka aqPUR1 i aqPUR2, bez katalizatora, sa komercijalnim katalizatorom cirkonijuma (KAT[®]XC-6212) i visokoselektivnim manganovim katalizatorom, kompleksom Mn(III) - diacetilacetonomaleinatom (MAM).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Polioli i poliizocijanati korišćeni tokom ispitivanja su bili komercijalni materijali i upotrebljeni su bez daljeg prečišćavanja.

Dve poliolne komponente sa hidroksilnim brojem iznad 130 korišćene u ovom eksperimentu su: akrilna disperzija u mešavini voda/butil alkohol,

(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 42%.

Kao pogodni očvršćivač za ove disperzije korišćeni su alifatični polifunkcionalni izocijanati bazirani na heksametilendiizocijanatima, a oni su: 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), nabavljeni od Bayer AG Nemačka. Svi korišćeni umreživači su 100% bez organskih rastvarača osim Bayhydur VP LS 2150 koji je 70% u butilacetatu.

Cirkonijumov katalizator (ZrCAT) je bio cirkonijumtetradionato kompleks [10] u reaktivnom razređivaču sa metalnim sadržajem od 0.4 %.

Manganov katalizator (kompleks Mn(III)-diacetilacetonomaleate) je pokazao neuobičajeno visoku selektivnost za izocijanat-poliol reakciju u poređenju sa komercijalno raspoloživim cirkonijumovim katalizatorom. MnCAT je u reaktivnom razređivaču sa metalnim sadržajem od 0.4%.

Katalizator u koncentraciji od 2% u odnosu na tvrdoću prevlake je dodat komponenti B.

Table 1 - Dvokomponentni vodeni poliuretanski sastav (aqPUR1) baziran na poliolu Macrynal VSM 6299 w/42 WA (tvrdoća prevlake 32.5%)

Komponenta A, tež. %	Rep. vredn.	ZrCAT	MnCAT
Polyol VSM 6299	44.1	44.1	44.1
Voda	41.2	41.2	41.2
Komponenta B, tež. %			
Bayhydur VP LS 2319	5.88	5.88	5.88
Dezmodur N 3600	5.88	5.88	5.88
Methoxypropyl acetate	2.94	2.94	2.94
Zr katalizator 2 % od ostatka smole	bez kataliz.	0.65	-
Mn katalizator 2 % od ostatka smole	bez kataliz.	-	0.65
Ukupno	100.00	100.6	100.6

Tabela 2 - Dvokomponentni vodeni poliuretanski sastav (aqPUR2) baziran na polioliu Macrynal VSM 2521 w/42 WAB (tvrdoća prevlake 40.2 %)

Komponenta A, tež. %	Rep. vredn.	ZrCAT	MnCAT
Polyol VSM 2521	56.2	56.2	56.2
Voda	22.6	22.6	22.6
Komponenta B, tež. %			
Bayhydur VP LS 2336	9.8	9.8	9.8
Bayhydur VP LS 2150 BA	9.8	9.8	9.8
Methoxypropyl acetate	1.1	1.1	1.1
Zr katalizator 2 % od ostatka smole	bez kataliz.	0.8	-
Mn katalizator 2 % od ostatka smole	bez kataliz.	-	0.8
Ukupno	99.5	100.3	100.3

Uzorci su bili sa organskim rastvaračima i vodom, tako da su korišćene zapertlovane aluminijske ampule sa otvorom na poklopcu za izlazak gasova. Referentna posuda je bila od aluminijuma sa vazduhom.

Temperaturni opseg ispitivanja bio je od 50-450°C. Da bi adekvatno snimile promene na uzorcima u ispitivanom temperaturnom opsegu merenja, korišćena je brzina grejanja od 0.5°C.

Težina uzorka je bila 360 mg.

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

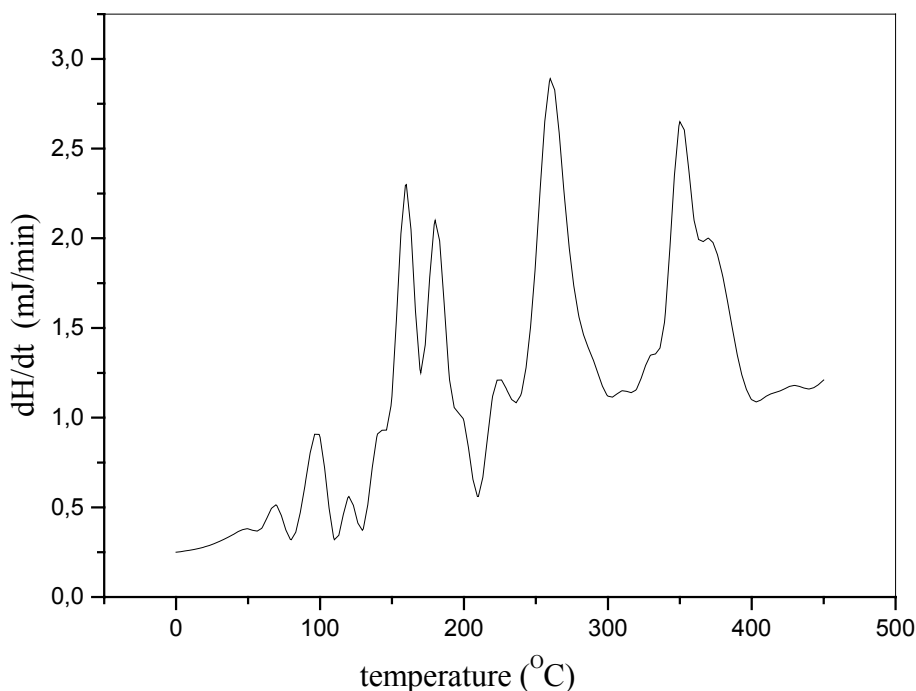
4. REZULTATI I DISKUSIJA

Analizom DSC krive vodenih dvokomponentnih poliuretanskih sistema (slika 1), može se konstatovati da sistemi (aqPUR1) imaju karakteristične reakcije transformacije na oko 100 °C, što odgovara isparavanju rastvarača iz sistema [11].

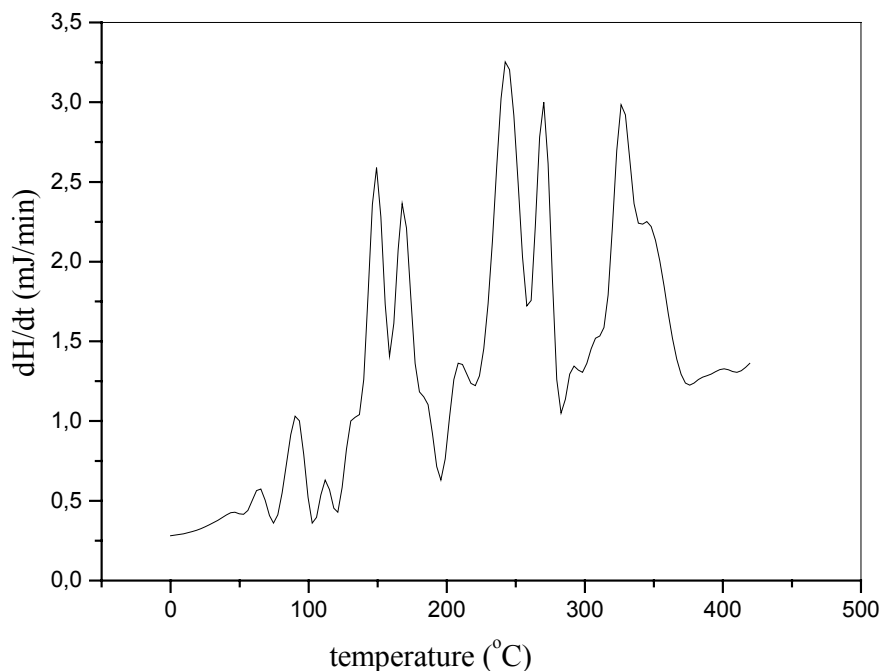
Drugi ključni događaj u sistemu je potpuna reakcija poliizocijanata, početak stvaranja bočnih veza ili konačnog formiranja strukture filмова. Transformacija koja se dešava na temperaturi od 120 - 300°C, odgovara reakciji umrežavanja i stvaranja poliuretanskih filмова, odnosno nestajanja NCO-grupa.

Treći ključni događaj u sistemu je degradacija polimernog filma sa pikovima iznad 300°C.

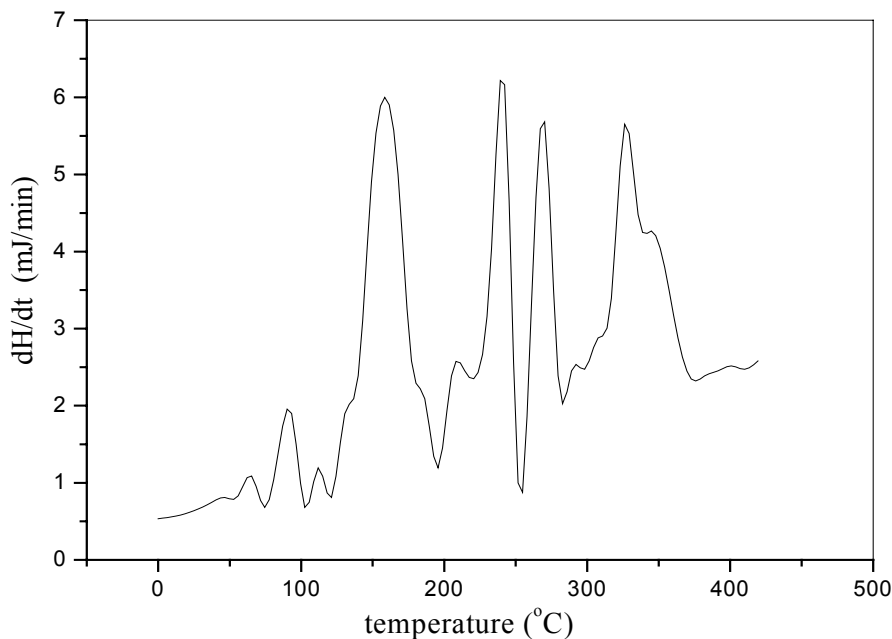
Dejstvo katalizatora kod uzorka aqPUR1, ogleda se u pomeranju DSC pikova ka nižim temperaturnim vrednostima (slike 2 i 3).



Slika 1 - DSC kriva uzorka aqPUR 1, bez katalizatora



Slika 2 - DSC kriva uzorka aqPUR 1, sa katalizatorom ZrCAT (2 % u odnosu na tvrdoću prevlake)



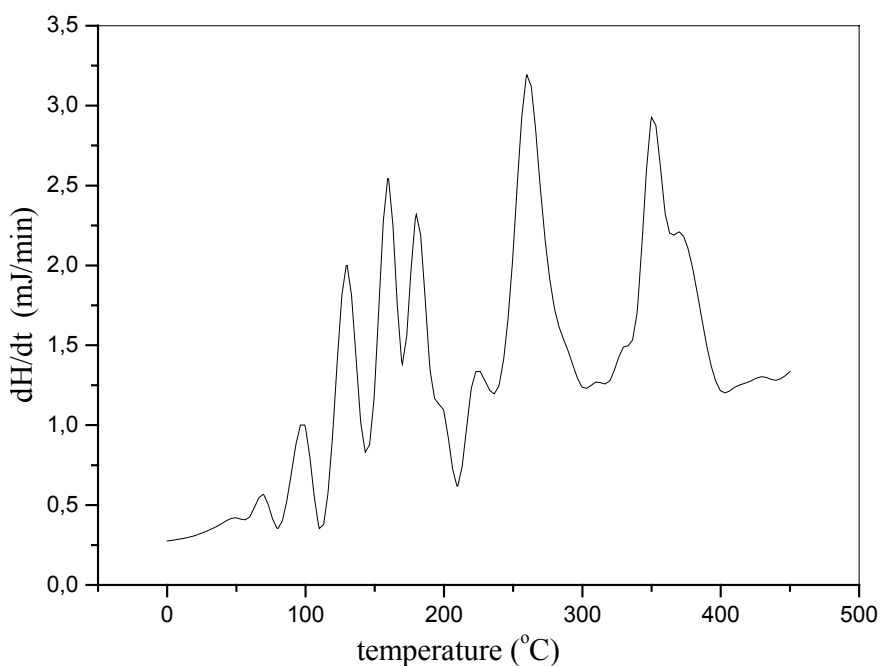
Slika 3 - DSC kriva uzorka aqPUR1, sa katalizatorom MnCAT, (2 % u odnosu na tvrdoću prevlake)

Dodatni pik na oko 260 °C, ukazuje na reakciju katalizatora sa poliolsnom komponentom. Katalitičko dejstvo mangana dešava se u istom temperaturnom opsegu, na šta ukazuju iste vrednosti pikovima kod katalizatora KAT[®]XC-6212 i katalizatora Mn(III) - diacetilacetomaleinata.

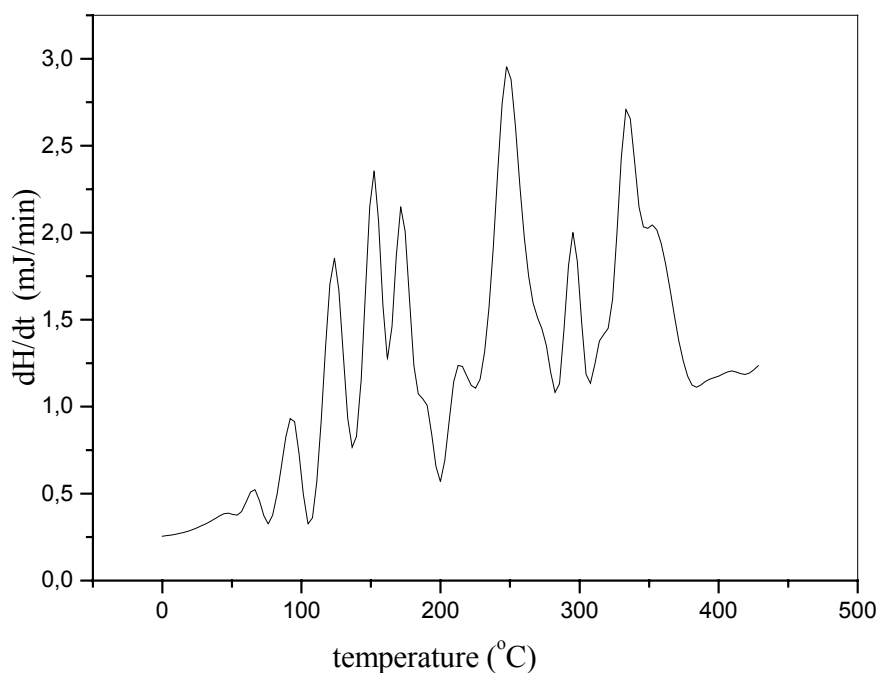
Sjedinjavanje dva pika na oko 150 °C, kod manganovog katalizatora (slika 3 i 4) ukazuje na drugačiji mehanizam dejstva katalizatora.

Reakcija umrežavanja kod uzorka aqPUR2, ima nešto izraženiji maksimum na 120 °C, koji ukazuje na drugačiji mehanizam umrežavanja, što se pripisuje strukturi poliolsne komponente, koja predstavlja akrilni kopolimer modifikovan masnim kiselinama (slika 4).

Korišćenjem katalizatora i kod ovog uzorka dolazi do pomeranja DSC pikova ka nižim temperaturama (slike 5 i 6).



Slika 4 - DSC kriva uzorka aqPUR 2, bez katalizatora



Slika 5 - DSC kriva uzorka aqPUR 2, sa katalizatorom ZrCAT (2 % u odnosu na tvrdoću prevlake)

Na osnovu DSC merenja, a prema modelima Kissinger-a [4], Freeman-Carrolla-a [1,2] i Crane-Ellestein-a [3], izračunate su vrednosti energije aktivacije reakcije umrežavanja i standardne devijacije uzorka aqPUR 1 i aqPUR 2 (tabela 3 i 4).

Najveće smanjenje energije aktivacije postignuto je korišćenjem manganovog katalizatora, što

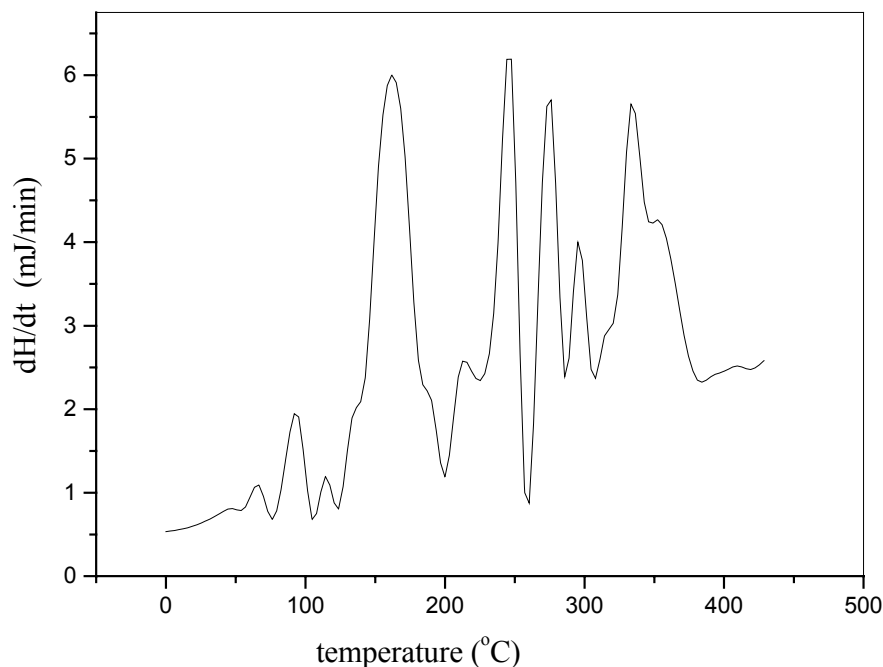
je pokazano i u svim slučajevima izračunavanja primenom različitih metoda.

Smanjenje energije aktivacije i povećanje standardne devijacije ukazuju na katalitičko dejstvo cirkonijuma i mangana. Veće vrednosti standardne devijacije u odnosu na nekatalizovan sistem uzorka wbPUR1 i wbPUR2, korišćenjem selektivnijih

katalizatora, ukazuju na pojavu sekundarnih reakcija, u sistemu a samim tim i na veća odstupanja od srednje vrednosti izračunate energije aktivacije.

Učešće katalizatora u smanjenju energije aktivacije kod uzorka aqPUR1 je najveće primenom

manganovog katalizatora (tabela 5), po svim primenjenim metodama (7%, 6.4%, 6.7%), dok je primenom cirkonijumovog katalizatora zapaženo veće smanjenje samo korišćenjem metode Crane-Ellestein (8.5%).



Slika 6 - DSC kriva uzorka aqPUR 2, sa katalizatorom MnCAT, (2 % u odnosu na tvrdoću prevlake)

Tabela 3 - Pravidni kinetički parametri za DSC krive uzorka aqPUR1 dobijene metodama koje koriste samo jednu krivu

Metoda Uzorak	Kissinger		Freeman-Carrolla		Crane-Ellestein	
	Srednja vrednost E_a (kJ/mol)	Standardna devijacija (kJ/mol)	Srednja vrednost E_a (kJ/mol)	Standardna devijacija (kJ/mol)	Srednja vrednost E_a (kJ/mol)	Standardna devijacija (kJ/mol)
aqPUR1 control	158.22	8.25	138.36	6.21	140.36	5.32
aqPUR1 ZrCAT, 2%	156.72	21.56	148.79	22.15	128.15	38.21
aqPUR1 MnCAT, 2%	147.14	12.44	129.46	17.32	130.82	18.56

Tabela 4 - Pravidni kinetički parametri za DSC krive uzorka aqPUR2, dobijene metodama koje koriste samo jednu krivu

Metoda Uzorak	Kissinger		Freeman-Carrolla		Crane-Ellestein	
	Srednja vrednost E_a (kJ/mol)	Standardna devijacija (kJ/mol)	Srednja vrednost E_a (kJ/mol)	Standardna devijacija (kJ/mol)	Srednja vrednost E_a (kJ/mol)	Standardna devijacija (kJ/mol)
aqPUR2 control	166.32	2.36	158.12	4.25	136.52	7.14
aqPUR2 ZrCAT, 2%	158.17	31.25	150.32	28.56	129.43	24.36
aqPUR2 MnCAT, 2%	153.79	32.25	142.56	21.24	129.35	25.36

I kod uzorka aqPUR2 učešće katalizatora u smanjenju energije aktivacije je najveće primenom manganovog katalizatora (tabela 5), po svim primenjenim metodama (8.2%, 9.8%, 5.0%). Primenom cirkonijumovog katalizatora, najveće smanjenje energije aktivacije reakcije umrežavanja kod sve tri metode ne prelazi više od 5.5%.

Tabela 5 - Učešće katalizatora ZrCAT i MnCAT u smanjenju energije aktivacije reakcije umrežavanja uzorka aqPUR 1 i aqPUR2

Metoda	Učešće katalizatora $E_{a\text{-bez kat.}} - E_{a\text{-sa kat.}} / E_{a\text{-bez kat.}} (\%)$	
	aqPUR 1 ZrCAT, 2%	aqPUR 2 MnCAT, 2%
Kissinger	1.0	5.0
Freeman-Carrolla	0.0	5.1
Crane-Ellerstein	8.5	5.4
Kissinger	7.0	8.2
Freeman-Carrolla	6.4	9.8
Crane-Ellerstein	6.7	5.0

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu DSC-analize, metodama Kissinger-a [4], Freeman-Carrolla-a [1,2] i Crane-Ellerstein-a [3], određeni su prividni kinetički parametri reakcije umrežavanja ispitivanih vodenih dvokomponentnih poliuretanskih sistema, bez katalizatora, i sa visoko selektivnim katalizatorima cirkonijuma i mangana.

Smanjenje energije aktivacije i povećanje standardne devijacije ukazuju na katalitičko dejstvo selektivnih katalizatora cirkonijuma i mangana.

Učešće katalizatora u smanjenju energije aktivacije je najveće kod katalizatora mangana korišćenjem sve tri metode izračunavanja kod ispitivanih uzoraka u odnosu na cirkonijumov katalizator. Najmanja odsupanja između pomenutih metoda u određivanju kinetičkih parametara dobijena su kod manganovog katalizatora.

6. LITERATURA

- [1] P. D. Sheetz. J. Appl. Polymer Sci, 9 (1965) 3759.
- [2] V. Schlichenmaier, G. Widmann, Thermochim. Acta, 21 (1977) 39.
- [3] L. W. Crane, P.J. Dynes, D. H. Kaelble, Polymer Letters, 11 (1973) 533.
- [4] H. E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Standards, 57 (1956) 217.
- [5] C. Sandu, R. Sing, Thermochim. Acta, 159 (1990) 267.
- [6] V. L. Zvetkov. Polymer, 43 (2002) 1979.
- [7] W. J. Blank, Z.A. He, Ed T. Hessell, Progress in Organic Coatings, 35 (1999) 19.
- [8] J. Stamenković, S. Cakić, G. Nikolić, Hemijska industrija, 57 (2003) 559.
- [9] J. Stamenković, S. Cakić, S. Konstantinović, S. Stoilković, Facta Univerzitatatis, Series Working and Living Environmental Protection, 2 (2003) 235.
- [10] K-KAT[®] XC-6212 a product of King Industries Inc. Norwalk, CT 06852, USA, US pat. 5, 846, 897
- [11] J. Opfermann, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 60 (2000) 641.

ABSTRACT

The DSC method has been employed to monitor the kinetics of reticulation of aqueous polyurethane systems without catalysts, and with the commercial catalyst of zirconium (CAT[®]XC-6212) and the highly selective manganese catalyst, the complex Mn (III)-diacetylacetonemaleinate (MAM).

Among the polyol components, the acrylic emulsions were used for reticulation in this research, and as suitable reticulation agents the water emulsible aliphatic polyisocyanates based on hexamethylenediisocyanate with the different contents of NCO-groups were employed. On the basis of DSC analysis, applying the methods of Kissinger, Freeman-Carroll and Crane-Elterstein the pseudo kinetic parameters of the reticulation reaction of aqueous systems were determined.

The temperature range of the examination was from 50⁰ C to 450⁰ C with the heat rate of 0.5⁰ C/min.

The reduction of the activation energy and the increase of the standard deviation indicate the catalytic action of the selective catalysts of zirconium and manganese. The impact of the catalysts on the reduction of the activation energy is the strongest when using the catalysts of manganese and applying all the three afore-said methods. The least aberrations among the stated methods in defining the kinetic parameters were obtained by using the manganese catalyst.

Key words: *aqueous polyurethanes, selective catalyst, differential scanning calorimetry, and pseudo activation energy.*