

JAKOV V. STAMENKOVIĆ
SUZANA M. CAKIĆ
GORAN S. NIKOLIĆ

Univerzitet u Nišu,
Tehnološki fakultet,
Leskovac

NAUČNI RAD

678.664.667.6:546.268.2 +
+ 546.212:543.42

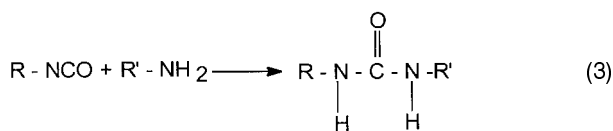
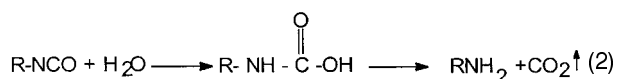
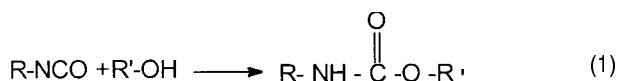
STUDIJA KATALITIČKE SELEKTIVNOSTI VODENIH DVOKOMPONENTNIH POLIURETANSKIH SISTEMA FTIR SPEKTROSKOPIJOM

Problem u definisanju vodenih dvokomponentnih poliuretanskih premaza je sporedna reakcija izocijanat-voda, koja može voditi izdvajanju gasovitog ugljendioksida, smanjenom sjaju i redukciji "potlifa". Kompenzacija sporedne reakcije ovakvih formulacija obično se sastoji u velikom višku izocijanata. Kalajna jedinjenja, posebno dibutylkalaj dilaurat, se dosta koriste kod premaza kao katalizatori za izocijanat/hidroksilnu reakciju. Nov pristup kontroli vodene sporedne reakcije je korišćenje katalizatora koji selektivno katalizuju izocijanat-poliolnu reakciju a ne izocijanat-vodenu reakciju. Kao pokazatelj selektivnosti raznovrsnih metalnih katalizatora (oktoati metala, acetilacetonati metala i manganovi helati sa mešovitim ligandima) prioritetnih reakcija, u radu je korišćena FTIR spektroskopija.

Iako su vodeni premazi u praksi uspešno zamenili premaze na bazi organskih rastvarača, njihovo korišćenje je ograničeno na primene s relativno umerenim zahtevima. Ovi premazi mogu da pruže visoke performanse dvokomponentnih vodenih izocijanatnih umrežavanja, slične onima koje imaju dvokomponentni uretani ali sa daleko manjim sadržajem isparljivih organskih jedinjenja [1].

Kalajna jedinjenja, posebno dibutylkalaj dilaurat (DBTDL), rasprostranjena su u korišćenju premaza kao katalizatori za izocijanat-hidroksilnu reakciju. Zbog visoke toksičnosti organo kalajnih katalizatora u svetu postoji veliko interesovanje za zamenom organo kalajnih jedinjenja u premazima. Kao opšte pravilo, organokalajni katalizatori nisu selektivni. Oni katalizuju reakciju izocijanata sa obe hidroksilne grupe iz poliola i vode, jednačina (1-3), kao i hidrolizu estarske grupe.

Problem kod takvih sistema je sporedna reakcija izocijanat-voda, jednačina (2,3), koja može voditi izdvajanju gasovitog ugljendioksida i stvaranju pene, gubitku funkcionalnosti izocijanata, smanjenom sjaju i redukciji "potlifa" (maksimalno vreme mogućnosti nanošenja smeše dvokomponentnog premaznog sredstva, računato od momenta mešanja komponenata). Stvaranje CO₂ smanjuje pH emulzije ili disperzije, a time i stabilnost vodenog sistema. Kompenzacija funkcionalnog gubitka zbog ove izocijanat-vodene reakcije najčešće se sastoji u velikom višku izocijanata.



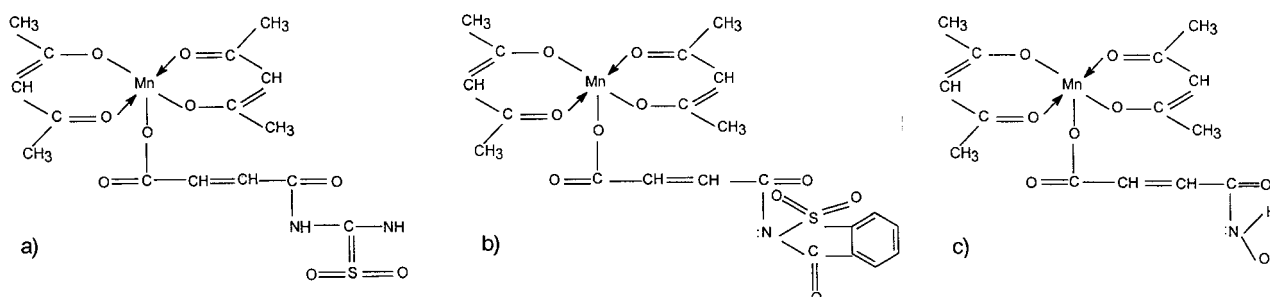
Reakcija izocijanata, posebno alifatičnih izocijanata sa poliolum ili vodom, relativno je spora u odsustvu katalizatora. Umreženi sistemi sa alifatičnim izocijanatima su praktično zavisni od katalizatora [2]. Aromatični izocijanati su reaktivniji od alifatičnih i zahtevaju korišćenje katalizatora pod određenim uslovima. U literaturi postoje podaci o ispitivanju uticaja katalizatora na selektivnost izocijanatnih reakcija [3,4,5]. Dibutylkalajdilaurat bio je osnova za dobijanje selektivnosti. Odnos konstanti brzina, izocijanat-hidroksilna reakcija nasuprot izocijanat-vodene reakcije kreće se od 1,8 do 3,8 zavisno od rastvarača. U poređenju sa DBTDL kao katalizatorom, kompleksi mangana i cirkonijuma sa acetilacetonatom (ACAC) pokazali su znatno bolju selektivnost za izocijanat-poliolnu reakciju [6].

Imajući u vidu nevedene činjenice, kao i to da je manganov kompleks pokazao relativno dobru selektivnost, mnogi autori su ga odbacili zbog njegove tamno-smeđe boje koja vodi bojenju filma. Imajući u vidu to da manganovi kompleksi sa mešovitim ligandima imaju žuto-maslinastu boju i to da derivati maleinske kiseline sa primarnim i sekundarnim aminima pokazuju katalitičku aktivnost za izocijanat-poliolne reakcije, osnovno opredeljenje u ovom radu bila je primena manganovih kompleksa sa mešovitim ligandima na bazi amino derivata maleinske kiseline. Očekuje se da će se zamenom jedne ACAC grupe, drugim ligandom postići bolje karakteristike katalizatora za izocijanat-hidroksilnu reakciju, a što bi omogućilo njegovu primenu u dvokomponentnim vodenim poliuretanskim formulacijama. Cilj ovog rada je dobijanje i primena novih kompleksa optimalnijih performansi, kao i razvoj metode FTIR spektroskopije u izboru katalizatora visoke selektivnosti.

EKSPERIMENTALNI DEO

U svojstvu katalizatora ispitivanjima su podvrgnuta jedinjenja oktoata Zn, Co i Mn, acetilacetonata Co, Zn,

Adresa autora: S. Cakić, Tehnološki fakultet, Bulevar oslobođenja 124, 16000 Leskovac, E-mail: suza967@yahoo.com
Rad primljen: Mart 31, 2003
Rad prihvaćen: Oktobar 8, 2003



Slika 1. Strukturne formule kompleksa sa mešovitim ligandima: a) KML-1, b) KML-2, c) KML-3
Figure 1. The structural formula of the a complex with mixed ligands: a) KLM-1, b) KLM-2; c) KLM-3

Ni, Al i Mn (Merck-Schuchardt), katalizator cirkonijuma pod nazivom K-KAT[®]XC-6212 (King industries, Norwalk-USA). Butil izocijanat i 2-etil-1-heksanol su odabrana kao modelna jedinjenja, prema njihovim sličnostima sa alifatičnim poliizocijanatima i hidroksilnim smolama, kao i jednostavnostima njihovih FTIR spektara. Kompleksi acetilacetonata Mn sa mešovitim ligandima sintetizovani su po originalnom postupku [7].

Metalni katalizator, prethodno rastvoren u tetrahidrofuranu (THF), i butilizocijanat dodaju se istovremeno u homogenom rastvoru vode i 2-etil-1-heksanola u THF. Molarni odnos butilizocijanat/alkohol/voda = 1,0/1,0/2,0 bio je isti za sve probe. Potrebna količina katalizatora regulisana je prema potpunom reagovanju izocijanata, u toku 5 sati pri sobnoj temperaturi (22°C), i kreće se u opsegu 0,005 do 0,05% metala. Za nekatalizovanu reakciju potrebno je preko 20 sati.

Nestanak izocijanata u reakcionom sistemu kontrolisan je pomoću FTIR spektroskopije (Bomem MB-100, Canada), metodom snimanja tečnog filma [8]. Reakcioni rastvor nanošen je u obliku tankog filma na CaF₂ pločicama i formiran film sušenjem 30 minuta pri sobnoj temperaturi (22°C). Svi uzorci su podvrgnuti identičnoj pripremi pre snimanja FTIR spektara. Karakteristični pikovi uretana i uree sa dobijenih IR spektara, integrišu se odgovarajućim programskim paketom pomoću trapezoidnog pravila integracije [9] a iz njihovog odnosa izračunava relativna selektivnost.

REZULTATI I DISKUSIJA

Poznato je da se variranjem liganada na bazi metalnih helata stvaraju mogućnosti za izmenom hemijskih i fizičkih svojstava helata i dobijanje kompleksa drugačijih performansi u zavisnosti od prirode novog liganda [10]. Time se otvara mogućnost za sintezu i ispitivanje novih katalizatora. Imajući u vidu ovu činjenicu, u radu je vršeno ispitivanje kombinovanih kompleksa sa mešovitim ligandima, gde se umesto jedne ACAC grupe uvode ligandi novog tipa na bazi derivata maleinske kiseline sa sadržajem primarne amino- i sulfo- grupe (kompleks KML-1), tercijarne amino- i sulfo- grupe (kompleks KML-2) i hidroksilamin gupe (kompleks KLM-3). Strukture ovih jedinjenja prikazane su na slici 1.

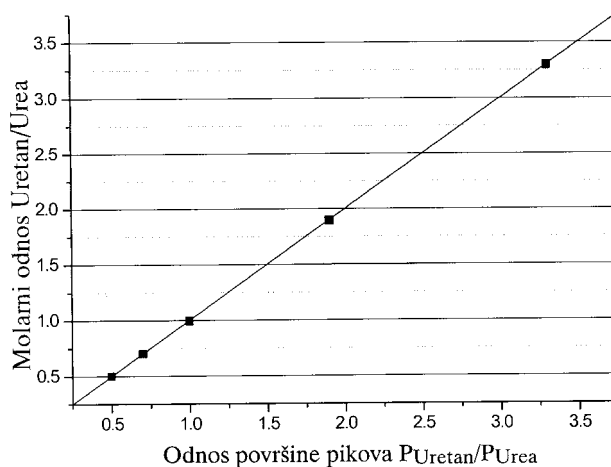
S obzirom da se kao proizvodi reakcije poliola i izocijanata pojavljuju uretan i urea, a da je neophodna eliminacija sporedne reakcije sa vodom koja vodi stvaranju nepoželjne uree i CO₂, potrebno je identifikovati IR spektroskopijom čista polazna jedinjenja i dobijene proizvode. Iz tog razloga je vršeno snimanje FTIR spektara uretana, uree i smeše uretan/urea pri molarnom odnosu 1/1.

Kao mera relativne selektivnosti (S) u ovom radu, jednačina (4), korišćen je odnos površine IR traka uretana (P_{uretan}) prema urei (P_{urea}).

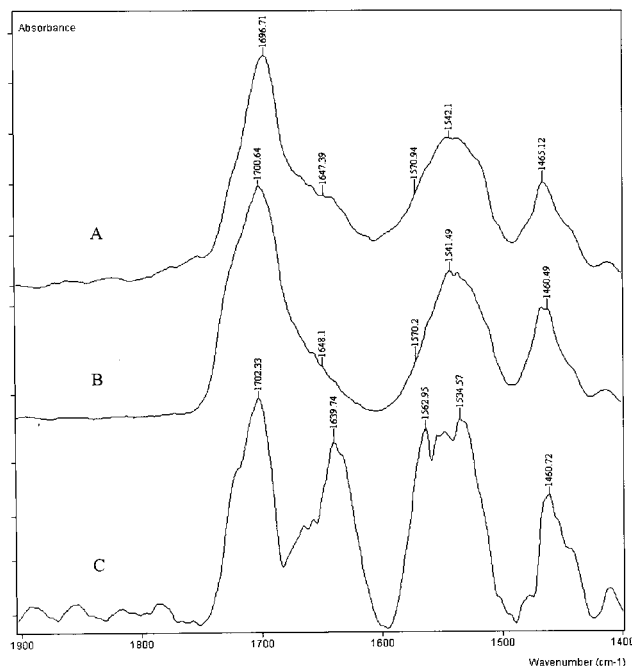
$$S = P_{\text{uretan}}/P_{\text{urea}} \quad (4)$$

Karakteristični pikovi [11] uretana (1700 i 1460 cm⁻¹) i uree (1650 i 1570 cm⁻¹) se integrišu pri različitim molarnim odnosima i izračunava relativna selektivnost. Iz dobijenih podataka relativne selektivnosti i molarnih odnosa uretana i uree konstruisana je kalibraciona kriva (slika 2), koja je dala dobru korelaciju molarnog odnosa [uretan] / [urea] nasuprot odnosu površina P_{uretan}/P_{urea}, i kreće se u opsegu od 0,5 do 3,5.

Sa ciljem izbora najselektivnijeg katalizatora, IR analizi su podvrgnuti modelni sistemi NCO/OH/H₂O = 1,0/1,0/2,0 sa jedinjenjima oktoata Zn, Co i Mn, acetilacetonata Co, Zn, Ni, Al i Mn, katalizatorom cirkonijuma



Slika 2. Kalibraciona kriva molarnog odnosa [uretan]/[urea] nasuprot odnosu površina IR traka P_{uretan}/P_{urea}
Figure 2. Calibration curve of the urethane/urea molar ratio versus the IR peak area ratio



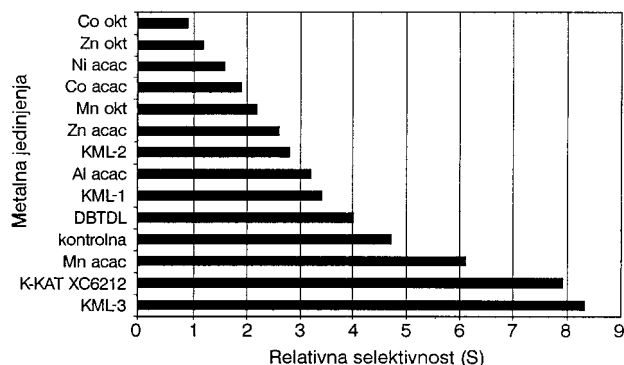
Slika 3. Uporedni FTIR spektri katalizovanog sistema $\text{NCO/OH/H}_2\text{O} = 1,0/1,0/2,0$ sa: A) – katalizator cirkonijuma K-KAT[®]XC-6212 (King industries, Norwalk-USA); B) – kompleks acetilacetonata Mn sa mešovitim ligandom KLM-3; C) – Co oktoat.
Figure 3. Comparative FTIR spectra of the catalyzed systems $\text{NCO/OH/H}_2\text{O} = 1,0/1,0/2,0$ with: A) – K-KAT[®]XC-6212 zirconium catalyst (King industries, Norwalk-USA); B) – complex of Mn with acetylacetonate with the mixed ligand KLM-3; C) – Co octoat.

K-KAT[®]XC-6212 kao i kompleksima acetilacetonata Mn sa mešovitim ligandima (KML-1, KML-2, KML-3). Iz serije dobijenih IR spektara na Slici 3 izdvojeni su najkarakterističniji spektri ispitivanih jedinjenja, koji ukazuju na različit odnos stvaranja uretana i uree u pomenutim sistemima.

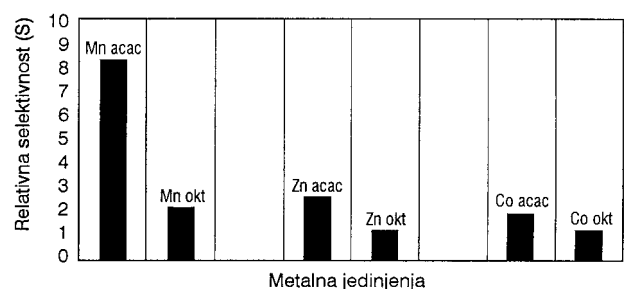
Analizom IR spektara (slika 3), može se uočiti na osnovu prisustva traka u oblasti $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, da kod sistema sa Co-oktoatom kao katalizatorom pretežno dominira urea formacija (slika 3c). Kod sistema sa KML-3 (slika 3b), na osnovu odsustva navedenih traka i prisustva traka sa centroidima na oko 1700 cm^{-1} i 1540 cm^{-1} , može se zaključiti da prevladava uretanska formacija. Slične karakteristike pokazuje i sistem sa katalizatorom cirkonijuma (slika 3a).

Integriranjem površina karakterističnih traka sa IR spektara svih ispitivanih sistema i upoređivanjem njihovih odnosa (površine IR traka uretana (P_{uretan}) prema urei (P_{urea})), izračunavana je relativna selektivnost. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4.

Na osnovu prikazanih rezultata relativne selektivnosti (slika 4) može se zaključiti da sistem sa KML-3 pokazuje najbolju selektivnost za izocijanat-hidroksilnu reakciju kod ispitivanih modelnih sistema ($S=8,3$). Upoređujući katalizatore iz iste grupe, pokazalo se da su ligandi u sastavu tih kompleksa presudni za katalitičko dejstvo ispitivanih sistema. Činjenica je da KML-2 pose-



Slika 4. Komparacija selektivnosti (S) različitih metalnih katalizatora
Figure 4. Comparison of the selectivity of different metal catalysts



Slika 5. Komparacija selektivnosti metalnih oktoata i metalnih acetilacetonata
Figure 5. Comparison of the selectivity of metal octoates and metal acetylacetonates

duje znatno manju selektivnost u odnosu na KML-1, pa i sisteme bez katalize (kontrolni uzorak, slika 4). Međutim, imaju znatno bolje karakteristike od ostalih jedinjenja oktoata i acetata korišćenih u ispitivanjima.

Ovo ukazuje da su sterne smetnje u blizini katalitičkog centra sulfonijum grupe i amino grupe očigledno veće kod jedinjenja KML-2 u odnosu na KML-1, što je verovatno uslovalo i bolju selektivnost [12]. Mehanizam dejstva amina je povezan sa katalizom Luisove baze i to kompleksiranjem amina alkoholom. Kod jedinjenja KML-3 postoji i mogućnost sinergističkog efekta Mn i hidrosilamin derivata maleinske kiseline u sastavu liganda. Pretpostavlja se da je to veoma složen mehanizam dejstva, za čije je objašnjenje neophodno uključiti dodatne metode.

Ispitivanjem selektivnosti pojedinih metalnih oktoata i acetilacetonata (slika 5), može se doći do zaključka da manganovi acetilacetonati pokazuju bolju katalitičku aktivnost ne samo u odnosu na oktoate, već i prema drugim ispitivanim acetilacetonatima metala (Zn i Co). Međutim, kako je u radu ispitivan manji broj jedinjenja, ne može se sa sigurnošću tvrditi da će ovo pravilo važiti i kod drugih metalnih jedinjenja oktoata i acetilacetonata. Tako npr., ispitivanja drugih autora su pokazala da Bi-oktoat poseduje relativno dobre osobine katalizatora i da je već zastupljen u primeni [13].

ZAKLJUČAK

Selektivnost izocijanat–hidroksilne reakcije u odnosu na izocijanat–vodenu reakciju za izvestan broj metalnih oktoata i acetilacetona istraživana je putem FTIR spektroskopije. Metoda integracije IR traka karakterističnih za formiranje uretanskih grupa u reakcionom sistemu, može se uspešno koristiti kao mera relativne selektivnosti katalizatora za dvokomponentne vodene poliuretanske premaze. Kod ispitivanih modelnih sistema u radu, najbolju selektivnost za izocijanat–hidroksilnu reakciju (S=8,3) pokazao je kompleks Mn sa mešovitim ligandom na bazi hidrokilaminskog derivata maleinske kiseline (KML–3). Ispitivanjem selektivnosti pojedinih metalnih oktoata i acetilacetona, pokazalo se da manganovi acetilacetoni pokazuju bolju katalitičku aktivnost ne samo u odnosu na oktoate, već i prema drugim ispitivanim acetilacetona metala (Zn i Co).

LITERATURA

- [1] C.A. Hawkins, A.C. Sheppard, T.G. Wood, "Recent advances in aqueous two–component systems for heavy–duty metal protection", *Progress in Organic Coatings*, **32** (1997) 253
- [2] Z.W. Wieks, F.N. Jones, S.P. Pappas, "Organic Coatings", Science and Technology, John Wiley and Sons, NY, 1, 1992, p. 194.
- [3] L. Thiel, R. Becker "Catalytic mechanism of polyurethane formation", *Adv. In Urethane Science and Technology*, **12**, 1993, p. 59.
- [4] B.P. Spiller, J.W. Rosthauser, "Catalysis in aliphatic isocyanate–alcohol reactions", *Water–Borne, Higher Solids Coatings, Symposium, New Orleans, Feb. 1987, Book of papers*, p. 460.
- [5] J. Florio "Non–tin metal catalysis for urethane coatings", *Paint and Coating Industry*, **8(10)** (1997) 110.
- [6] Z.Alex He, Werner J.Blank, Marie E.Picci "International Waterborne, High–Solids, and Powder Coatings", *Symposium, New Orleans, Feb. 1999.*
- [7] N. Jošeska, "Studija polimerizacije akrilonitrila vodenim rastvorima natrijum rodanida inicirane Mn(III) kompleksom sa mešovitim ligandima", *Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Leskovac*, 1992.
- [8] S. Milosavljević, "Strukturne instrumentalne metode", *Hemijski fakultet, Beograd*, 1994, s. 70.
- [9] Bomem Hartmann & Braun, THE MICHELSON SERIES. WIN–BOMEM EASY, SOFTWARE, Version 1.0, Bomem Inc., Canada, 1994.
- [10] Ju.N. Nizelski, T.E. Lipatova, "Kataliz i mehanizam reakcii obrazovanija polimerov", *Sb. naučnih trudov*, 5, Naukova dumka, Kiev, 1980.
- [11] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, "Spectrometric identification of organic compounds", John Wiley & Sons, New York–London–Sydney–Toronto, 1974.
- [12] W.J. Blank, Z.A. He, Ed T. Hessel, "Catalysis of the isocyanate–hydroxyl reaction by non–tin catalysts", *Progress in Organic Coatings*, **35** (1999) 19.
- [13] J.J. Florio, King Ind., "Troubleshooting Metal Catalyzed Urethane Systems", *PCI Magazine*, Sept. 2000., Norwalk, CT. USA.

SUMMARY

STUDY OF THE CATALYTIC SELECTIVITY OF AN AQUEOUS TWO–COMPONENT POLYURETHANE SYSTEM BY FTIR SPECTROSCOPY

(Scientific paper)

Jakov V. Stamenković, Suzana M. Cakić, Goran S. Nikolić
University of Niš, Faculty of Technology, Leskovac, Serbia

The difficulty in formulating a two component waterborne polyurethane, is the isocyanate–water side reaction, which can lead to gassing/foaming, loss of isocyanate functionality, low gloss and a reduced pot life. To compensate for this side reaction, these formulations usually contain a large excess of isocyanate. Tin compounds, especially dibutyltin dilaurate, are widely used in coatings as catalysts for the isocyanate/hydroxyl reaction. Because of the high aquatic toxicity of some organotin compounds, there has been an attempt to ban organotin compounds from all coating applications. As a general rule, organotin catalysts are not selective, they catalyze the reaction of isocyanates with both hydroxyl groups and water and also catalyze the hydrolysis of ester groups. One novel approach to control the water side reaction is the use of catalysts which selectively catalyze the isocyanate–polyol reaction and not the isocyanate–water reaction. The selectivity of a variety of metal catalysts (metal octoates, metal acetylacetonates and mangan chelates with mixed ligands) to catalyze the preferred reaction was measured using the FTIR method.

Key words: Coatings • Waterborne polyurethane • Metal catalyst • IR spectroscopy •

Ključne reči: Premazi • Vodeni poliuretani • Metalni katalizator • IR spektroskopija •

