

HIPERRAZGRANATI URETAN-AKRILATI

U ovom radu predstavljeni su rezultati sinteze, karakterizacije i UV umrežavanja hiperrazgranatih uretan-akrilata (HR-UA), kao i ispitivanje njihove primene u UV umrežavajućim premazima. HR-UA su sintetizovani modifikacijom alifatskog hiperrazgranatog poliestra druge generacije (HRPG2) izocijanatnim aduktom na bazi izofofondiizocijanata i različitih hidroksialkil-akrilata. Termička svojstva i viskoznost HR-UA zavise od stepena modifikacije OH grupa HRPG2 kao i od tipa hidroksialkil-akrilata. Uvođenjem fleksibilnih alkoksilovanih lanaca između hiperrazgranatog jezgra i krajnjih akrilnih grupa smanjuju se sterne smetnje i znatno povećava reaktivnost polimera u reakciji UV umrežavanja. Usled prisustva labilnih H-atoma u α -položaju u odnosu na etarski atom kiseonika, HR-UA na bazi poli(etilenoksid) monoakrilata su veoma reaktivni i ne pokazuju inhibiciju kiseonikom. Umreženi premazi imaju dobar balans mehaničkih svojstava (tvrdoća i fleksibilnost).

Dendritski polimeri, koji obuhvataju dendrimere i hiperrazgranate polimere, u poslednjih dvadeset godina zaokupljaju sve veću pažnju istraživača [1–3]. Osnovna svojstva ove klase makromolekula su veoma razgranata struktura, što uslovljava niže viskoznosti rastopa i rastvora u odnosu na linearne polimere sličnog hemijskog sastava i molarne mase, i veliki broj krajnjih funkcionalnih grupa koje omogućavaju dobru rastvorljivost i mogućnost prilagođavanja njihovih svojstava jednostavnim modifikacijom završnih grupa [4]. Dendrimeri su savršeno razgranati, monodisperzni polimeri potpuno definisane strukture, dok su hiperrazgranati polimeri nasumično razgranati i polidisperzni. Dendritski polimeri se sintetizuju polimerizacijom monomera tipa A_xB ($x \geq 2$), tj. monomera koji imaju jednu funkcionalnu grupu tipa B i dve ili više funkcionalnih grupa tipa A. Sinteza dendrimera je vrlo komplikovana i zbog toga su dosta skupi, pa se trenutno primenjuju samo u farmaceutskoj industriji. S druge strane, hiperrazgranati polimeri se sintetizuju klasičnim postupcima sinteze kao i konvencionalni polimeri, znatno su jeftiniji od dendrimera, a neka svojstva su im slična svojstvima dendrimerima [5,6]. Zbog toga se dosta radi na ispitivanju mogućnosti upotrebe hiperrazgranatih polimera u različitim oblastima primene materijala u kojima razgranata struktura i veliki broj krajnjih grupa predstavljaju prednost (premazi, nosači katalizatora i razne vrste aditiva) [7].

Tehnologija UV umrežavajućih polimernih premaza poslednjih godina doživljava nagli rast u mnogim oblastima primene premaza (grafička industrija, premazi za drvo, mikroprocesorska elektronika, automobilska industrija). Ovaj rast je uslovljen ne samo ekološkim razlozima (smanjenje emisije organskih rastvarača) već ima i svoju ekonomsku opravdanost zbog uštede energije, povećanja produktivnosti i poboljšanja kvaliteta premaza

[8,9]. Glavne komponente UV umrežavajućih premaza su reaktivni oligomeri, reaktivni monomeri i fotoinicijatori. Nakon nanošenja premaza na podlogu i izlaganja UV zračenju dolazi do raspada fotoinicijatora pri čemu nastaju slobodni radikali ili joni koji iniciraju reakciju polimerizacije i dovode do očvršćavanja polimernog premaza [10].

U literaturi je objavljen veliki broj radova koji se odnose na ispitivanje primene akrilovanih hiperrazgranatih polimera u UV umrežavajućim premazima [11–16]. U ovom radu predstavljeni su rezultati sinteze, karakterizacije i UV umrežavanja hiperrazgranatih uretan-akrilata (HR-UA), kao i ispitivanje njihove primene u UV umrežavajućim premazima. Termička svojstva sintetizovanih HR-UA ispitivana su diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom, a viskoznost fotoumrežavajućih kompozicija dinamičko mehaničkom spektroskopijom. Viskoelastična svojstva umreženih HR-UA su ispitivana dinamičko mehaničkom spektroskopijom i korelisana sa mehaničkim svojstvima umreženih premaza (tvrdoća, fleksibilnost).

EKSPERIMENTALNI DEO

Korišćene hemikalije

Za sintezu HR-UA korišćeni su sledeći reaktanti: izofofondiizocijanat (IPDI) firme Hüls, 2-hidroksietil akrilat (2-HEA) firme BASF, alkoksilovani hidroksi funkcionalni monomeri firme Laporte Chemicals: poli(etilenoksid) monoakrilat (PEA6) sa 6 etilenoksidnih jedinica po molekulu, poli(propilenoksid) monoakrilat (PPA6) sa 6 propilenoksidnih jedinica po molekulu i poli(propilenoksid) monometakrilat (PPM5S) sa 5 propilenoksidnih jedinica po molekulu. Hemijske formule i osnovna svojstva korišćenih hidroksialkil-akrilata prikazane su u Tabeli 1. Za sintezu hiperrazgranatog alifatskog poliestara korišćeni su: 2,2-bis(dimetilol) propionska kiselina (bis-MPA) i ditrimetilolpropan (DI-TMP) firme Perstorp AB. Kao reaktivni rastvarač je korišćen heksandioldiakrilat (HDDA) firme BASF, a kao fo-

Tabela 1. Hemijske strukture hidroksi alkil (met)akrilata
Table 1. Chemical structure of hydroxy-functional (meth)acrylate monomers

Monomer	Oznaka	Hemijska struktura	M _{TEOR} (g/mol)	M _{NMR} * (g/mol)
2-hidroksi etil akrilat	2-HEA		116	-
Polietilenoksid (6) monoakrilat	PEA6		336	336
Polipropilenoksid (6) monoakrilat	PPA6		420	490
Polipropilenoksid (5) monometakrilat	PPM5S		376	376

*Molarna masa hidroksi alkil-akrilata određena ¹H NMR spektroskopijom

toinicijator 1-hidroksi-cikloheksil-fenil-ke-ton (Irgacure 184) firme Ciba.

Sinteza hiperrazgranatih poliestara

Hiperrazgranati alifatski poliestar druge generacije (HRPG2) sintetizovan je polikondenzacijom ditrimetilolpropana (DITMP) i 2,2-bis(dimetilol)propionske kiseline (bis-MPA) u rastopu na 140°C. Kao katalizator je korišćena metansulfonska kiselina (MSA). Generacija HRP, tj. molarna masa i broj krajnjih grupa, kontrolisana je molaskim odnosom DITMP i bisMPA. HRP je sintetizovan prema proceduri objavljenoj u radu Hult-a sa saradnicima [5].

Sinteza hiperrazgranatih uretan-akrilata

Hiperrazgranati uretan akrilati (HR-UA) su sintetisani reakcijom u dva stupnja. U prvoj fazi sintetisan je prekursor reakcijom izofofondiizocijanata (IPDI) i hidroksi funkcionalnog nezasićenog monomera (Tabela 1). Dobijeni izocijanatni prekursor u drugoj fazi sinteze reaguje sa hidroksi funkcionalnim polimerom (HRPG2) u određenom molaskom odnosu. Reakcija se izvodi u THF-u uz katalizator dibutil kalaj dilaurat (0,15 mas.%) na 75°C. Tok reakcije je praćen pomoću FT-IR spektroskopije, pri čemu je potpuno nestajanje pika na 2267 cm⁻¹ koji potiče od NCO grupa označilo kraj reakcije. Dobijeni polimeri su sušeni pod sniženim pritiskom na sobnoj temperaturi do konstantne mase. Detaljan opis postupka sinteze prikazan je u prethodnim radovima [17, 18].

NMR spektroskopija

Strukture korišćenih monomera i sintetizovanih polimera su utvrđene ¹H i ¹³C NMR spektroskopijom. NMR spektri hiperrazgranatog poliestara su urađeni u deuterisanom dimetilsulfoksidu (d₆ DMSO) uz tetrametilsilan kao referentni standard, dok su svi ostali spektri urađeni u deuterisanom hloroformu (CDCl₃). Spektri su dobijeni na instrumentu Varian-GEMINI-200 (200 MHz).

FT-IR spektroskopija

FT-IR spektri sintetizovanih polimera urađeni su na spektrofotometru BOMEM MB-102.

Dinamička mehanička spektroskopija (DMA)

Kompleksna dinamička viskoznost (η*) HR-UA razblaženih sa 20 mas.% heksandioldiakrilata (HDDA) određena je na instrumentu Rheometrics RMS-605. Ogledi smicanja između konusa i ploče rađeni su na konstantnoj temperaturi (30°C) u opsegu frekvencija od 0,1 do 100 rad/s, i pri konstantnoj deformaciji od 30%. Viskoelastična svojstva umreženih HR-UA su ispitivana na istom instrumentu ogledima dinamičkog uvijanja epruveta pri konstantnoj frekvenciji (1 Hz) i u temperaturnom opsegu od 20 do 150°C. Dimenzije epruveta su bile 60x12,5x1 mm. Određene su temperaturne zavisnosti modula sačuvane (G') i izgubljene (G'') energije i tangensa ugla mehaničkih gubitaka (tanδ).

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Temperature prelaza u staklasto stanje (T_g) HR-UA su određene diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Korišćen je instrument Perkin Elmer Pyris 6. Merenja su urađena u atmosferi azota pri brzini zagrevanja od 10°C/min u opsegu od -70 do 150°C. Vrednosti T_g su određene iz drugog zagrevanja kao prevojna tačka krive promene toplotnog kapaciteta u zavisnosti od temperature. Temperature ostaklivanja umreženih HR-UA su takođe određene diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Mase uzoraka za sva merenja iznosile su od 15 do 20 mg.

UV umrežavanje i karakterizacija umreženih HR-UA

UV umrežavajuće kompozicije su pripremljene razblaživanjem sintetisanih HR-UA reaktivnim monomerom (HDDA, 20 mas.%) i dodavanjem fotoinicijatora Irgacure 184 (4 mas.%).

Za ispitivanje termičkih svojstava pripremljeni su uzorci debljine 0,25 do 1 mm koji su umreženi u kalupima od providnih poliestarskih folija. Uzorci su umreženi metal halidnom UV lampom snage 80 W/cm (Portable 2'' UV Curing System, UV Process Supply) sa eliptičnim aluminijumskim reflektorom. Rastojanje kalupa sa uzorkom od žiže UV zraka je bilo 10 cm, a ukupno vreme ozračivanja 10 minuta. Kalup sa uzorkom je izlagan UV zračenju po 5 minuta sa obe strane zbog homogenog umrežavanja uzorka.

Isti sistem je korišćen za umrežavanje premaza na metalnim pločicama. Premazi debljine oko 50 μm su nakon nanošenja na metalne pločice umrežavani na pokretnoj traci ispod UV lampe. Variran je broj prolaza pločice sa premazom ispod UV lampe (2, 5, 10 i 15) pri konstantnoj brzini trake od 10 m/min. Za umrežavanje premaza je korišćen i mini konvejer sa živinom UV lampom (80, 120 i 160 W/cm) firme UV Process Supply. Sistem je

opremljen pokretnom trakom čija se brzina može menjati od 0,6 do 30 m/min.

Ravnotežni stepeni bubrenja umreženih uzoraka su određeni u acetonu i destilovanoj vodi na 25°C. Umreženi uzorci HR-UA dimenzija 10x15x0,5 mm su potopljeni u 15 ml rastvarača (aceton, destilovana voda) i držani u rastvaraču do konstantne mase nabubrelag uzorka, tj. 24 h u slučaju destilovane vode i 72 h u slučaju acetona. Nakon toga su uzorci obrisani filter papirom i mereni na analitičkoj vagi. Ravnotežni stepen bubrenja (q) je određen iz odnosa mase nabubrelag uzorka (m_s) i početne mase uzorka (m_o) kao:

$$q(\%) = \frac{m_s - m_o}{m_o} \times 100$$

Ravnotežni stepeni bubrenja su određeni kao srednja vrednost za 3 do 5 merenja.

Karakterizacija umreženih premaza

Tvrdoća umreženih premaza određena je metodom klatna po Persoz-u. Ova metoda se zasniva na merenju vremena potrebnog da se smanji amplituda oscilovanja klatna koje je preko sfernih nosača u kontaktu sa površinom premaza čija se tvrdoća meri. Klatno se izvodi iz ravnotežnog položaja za 12° i meri se vreme oscilovanja klatna do dostizanja krajnjeg otklona od 4°. Vrednosti tvrdoće se izražavaju u Persoz sekundama. Pri tome je tvrdoća premaza na određenoj podlozi (metalna ili staklena pločica) obrnuto proporcionalna njegovoj sposobnosti da priguši oscilovanje klatna, tako da tvrdi premazi sporije prigušuju oscilovanje klatna, odnosno potrebna su duža vremena i veći broj oscilacija do dostizanja minimalne amplitude oscilovanja koja odgovara otklonu od 4°. Fleksibilnost premaza umreženih na metalnim pločicama određena je metodom "Erichsen cupping" (DIN EN ISO 1250). Vrednosti fleksibilnosti po Erichsen-u su izražene u mm, i fleksibilniji premazi dostižu veće deformacije pre konačnog pucanja. Eksperimenti određivanja tvrdoće i fleksibilnosti premaza su rađeni na sobnoj temperaturi.

REZULTATI I DISKUSIJA

Sinteza i karakterizacija hiperrazgranatih uretan-akrilata

Hiperrazgranati uretan-akrilati (HR-UA) su sintetizovani reakcijom hidroksi funkcionalnog prepolimera (HRP,G2) i izocijanatnog adukta. Za sintezu izocijanatnog adukta korišćeni su izoforondiizocijanat (IPDI) i različiti hidroksialkil-akrilati (Tabela 1). Sintetizovane su dve serije hiperrazgranatih uretan-akrilata. U prvoj seriji je variran stepen modifikacije OH grupa HRP,G2 izocijanatnim aduktom na bazi PEA6. Sintetisani su HR-UA sa teorijski 4, 8 i 12 akrilnih grupa po molekulu. U drugoj seriji variran je tip hidroksialkil-akrilata za konstantan stepen modifikacije OH grupa (50 mol.%). Sintetizovani

Tabela 2. Teorijski sastav hiperrazgranatih uretan-akrilata
Table 2. Theoretical composition of hyperbranched urethane-acrylates

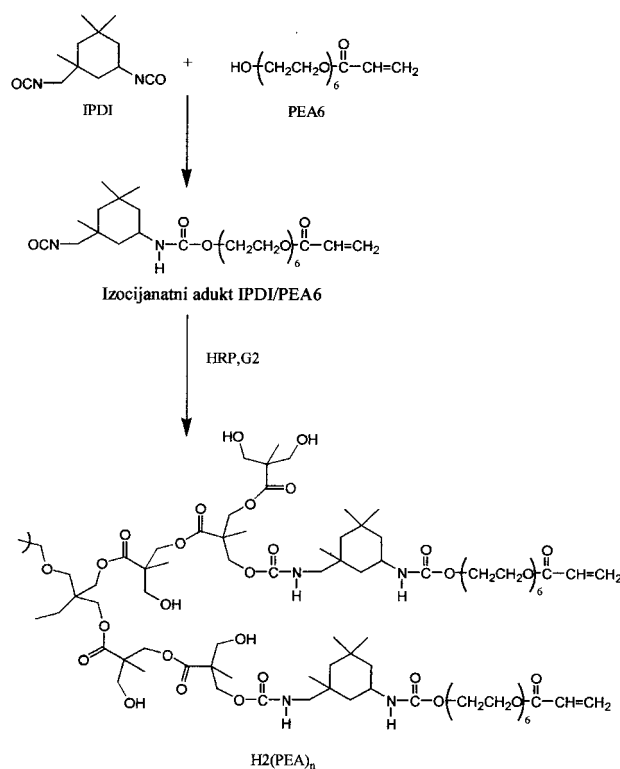
Oznaka HR-UA	Prepolimer	Tip hidroksialkil-akrilata	mol. % modifikovanih OH grupa	f ¹	[C=C] (mmol/g)	M _{TEOR.} (g/mol)
H2(PEA) ₄	HRP,G2	PEA6	25	4	1,03	3874
H2(PEA) ₈	HRP,G2	PEA6	50	8	1,31	6106
H2(PEA) ₁₂	HRP,G2	PEA6	75	12	1,44	8338
H2(PPA) ₈	HRP,G2	PPA6	50	8	0,98	8138
H2(PPM) ₈	HRP,G2	PPM5S	50	8	1,24	6426
H2(HEA) ₈	HRP,G2	2-HEA	50	8	1,84	4346

¹teorijska funkcionalnost (broj akrilnih grupa po molekulu)

su hiperrazgranati uretan-akrilati na bazi 2-HEA, PPA6 i PPM5S. Sastav sintetizovanih HR-UA dat je u Tabeli 2.

Šema sinteze hiperrazgranatog uretan-akrilata na bazi HRP,G2 modifikovanog aduktom dobijenim reakcijom IPDI sa PEA6 prikazana je na Slici 1.

Molarne mase srednje po brojnoj (M_n) i masenoj (M_w) zastupljenosti kao i stepen polidisperznosti (M_w/M_n) sintetizovanih HR-UA određene su metodom gel propusne hromatografije (GPC). Ovo je relativna metoda za određivanje molarnih masa i dobijeni rezultati zavise od polimernih standarda korišćenih za kalibraciju instrumenta. Pošto hiperrazgranati polimeri imaju manju



Slika 1. Sinteza hiperrazgranatog uretan-akrilata
Figure 1. Synthesis of a hyperbranched urethane-acrylate

Tabela 3. Svojstva hiperrazgranatih uretan-akrilata
Table 3. Properties of hyperbranched urethane-acrylates

Uzorak	$f_{C=C}$	M_{TEOR} (g/mol)	GPC			T_g (°C)	η^* (Pa·s) 80 % u HDDA, 30°C, 1 Hz
			M_n	M_w	M_w/M_n		
H2(PEA) ₄	4	3874	3080	5140	1,7	-11,9	19,7
H2(PEA) ₈	8	6106	2860	5420	1,9	-21	22,7
H2(PEA) ₁₂	12	8338	2900	6000	2,1	-24,3	25,1
H2(PPA) ₈	8	8138	4400	17600	4,0	-29,4	11,4
H2(PPM) ₈	8	6426	4100	9990	2,4	-3	49,5
H2(HEA) ₈	8	4346	3320	21740	6,6	8,0	284,5

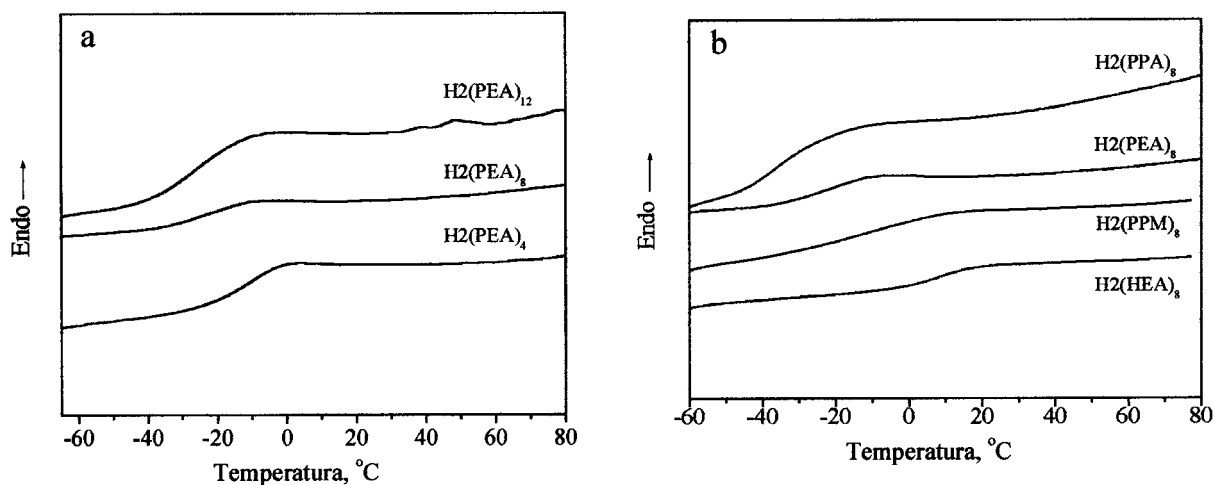
hidrodinamičku zapreminu od linearnog polistirena korišćenog za kalibraciju, dobijene vrednosti molarnih masa su mnogo manje od realnih vrednosti. Ipak, na osnovu GPC hromatograma mogu se izvesti korisni zaključci o stepenu polidisperznosti sintetizovanih HR-UA.

U toku sinteze HR-UA verovatno se odigravaju i sporedne reakcije kao što je dobijanje linearnih uretan-diakrilata reakcijom jednog mola IPDI sa dva mola hidroksi alkil-akrilata. Ove reakcije narušavaju stehiometriju reaktanata u drugoj fazi sinteze pošto zaostaje neproreagovali diizocijanat. Zaostali IPDI reaguje sa polifunkcionalnim molekulima HRP dajući molekule većih molarnih masa i izaziva povećanje stepena polidisperznosti (Tabela 3).

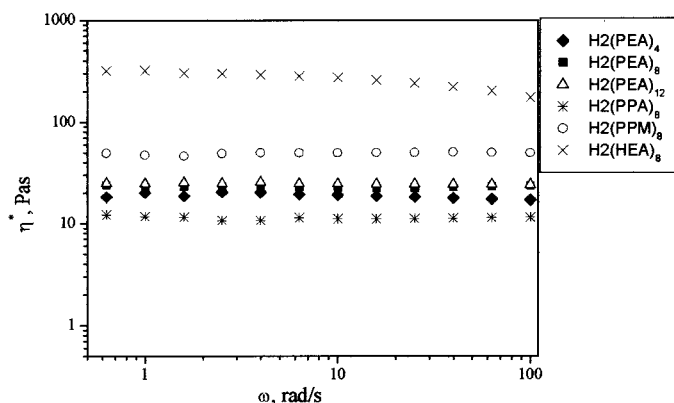
Diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) određene su temperature prelaza u staklasto stanje (T_g) HR-UA. Vrednosti T_g , određene pri drugom zagrevanju brzinom od 10°C/min, date su u Tabeli 3. T_g hiperrazgranatih polimera zavisi kako od hemijskog sastava, tako i od prirode završnih funkcionalnih grupa [19]. Temperatura ostakljivanja polaznog HRP_{G2} je 19°C. Modifikovanjem HRP_{G2} aduktom IPDI/PEA6 dolazi do znatnog smanjenja vrednosti T_g pošto fleksibilni polietilenoksidni (PEO) lanci povećavaju pokretljivost segmenata i smanjuju mogućnost uspostavljanja vodoničnih veza, koje kod nemodifikovanih HRP određuju

fizičko stanje polimera. Uticaj stepena modifikacije OH grupa aduktom IPDI/PEA6 na T_g HR-UA prikazan je na Slici 2a. Povećanjem stepena modifikacije sa 25 mol.% (H2(PEA)₄) na 75 mol.% OH grupa (H2(PEA)₁₂) dolazi do smanjenja T_g sa -11,9 na -24,3°C zbog povećanog udela fleksibilnih PEO lanaca (Tabela 3).

Uticaj tipa hidroksi alkil-akrilata na temperature ostakljivanja HR-UA prikazan je na Slici 2b. Iako navedeni HR-UA imaju isti stepen modifikacije OH grupa postoje znatne razlike u njihovom sastavu i temperaturama ostakljivanja. Sa povećanjem dužine alkil lanaca u hidroksi alkil-akrilatu dolazi do znatnog smanjenja T_g usled povećane pokretljivosti segmenata. Tako H2(HEA)₈ ima za oko 30°C višu vrednost T_g od H2(PEA)₈ zbog toga što ima samo jednu CH₂CH₂O jedinicu između krajnje akrilne grupe i uretanske grupe adukta. H2(PEA)₈ ima teorijski šest CH₂CH₂O jedinica po molekulu adukta i zbog toga znatno manju koncentraciju polarnih uretanskih grupa. H2(PPA)₈ ima još manju temperaturu ostakljivanja u odnosu na H2(PEA)₈. NMR analizom je utvrđeno da PPA6 ima nešto veću molarnu masu od teorijske vrednosti date u specifikaciji proizvođača (Tabela 1). Tako polazni hidroksi alkil-akrilat (PPA6) ima oko devet poli-propilenoksidnih (PPO) jedinica po molekulu umesto teorijskih šest, pa H2(PPA)₈ ima još manju koncentraciju uretanskih grupa. H2(PPM)₈, jedini uzorak sa završnim metakrilnim grupama, ima dosta veći T_g u odnosu na



Slika 2. DSC krive hiperrazgranatih uretan-akrilata
Figure 2. DSC curves of hyperbranched urethane-acrylates

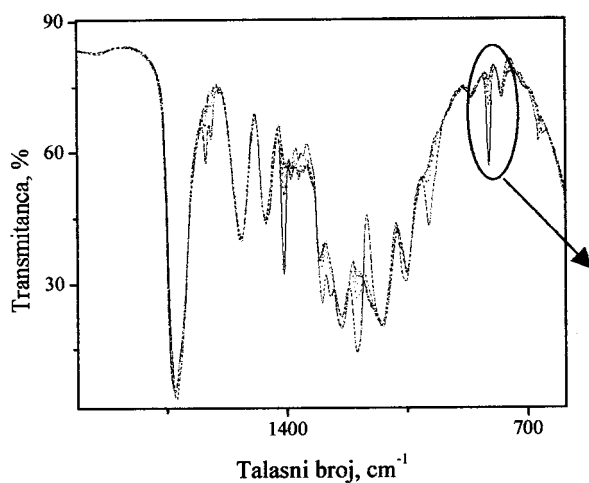


Slika 3. Kompleksni dinamički viskoziteti hiperrazgranatih uretan-akrilata na 30°C

Figure 3. Complex dynamic viscosity of hyperbranched urethane-acrylates at 30°C

ostale HR-UA na bazi alkoksilovanih hidroksi-akrilata sa sličnom koncentracijom nezasićenja. Ovo se može objasniti kraćim PPO lancima PPM5S (oko 5 propilenoksidnih jedinica po molekulu) u odnosu na PPA6 i PEA6.

Hemijski sastav hiperrazgranatih uretan-akrilata kao i koncentracija polarnih funkcionalnih grupa utiču i na viskoznost HR-UA. Zavisnost kompleksne dinamičke viskoznosti (η^*) HR-UA od frekvencije prikazana je na Slici 3. Vrednosti η^* ispitivanih fotoumrežavajućih kompozicija na frekvenciji od 1 Hz su date u Tabeli 3. Sa ove slike se vidi da se 80 % rastvori HR-UA u reaktivnom rastvaraču ponašaju kao Newton-ovske tečnosti, tj. η^* je konstantan u ispitivanom opsegu frekvencija. Blago odstupanje od ovakvog ponašanja primećuje se samo kod uzoraka H2(HEA)₈ i H2(PEA)₄. Uzorak na bazi 2-HEA (H2(HEA)₈) ima najveću koncentraciju polarnih uretanskih grupa od svih sintetisanih HR-UA ali i vrlo veliki stepen polidisperznosti, tako da ima najveću viskoznost (285 Pa·s na 1 Hz) i odstupa od Newton-ovskog ponašanja. S druge strane, uzorak H2(PEA)₄ ima veliki udeo polarnih OH grupa (teorijski 12 OH grupa po molekulu) sklonih građenju vodoničnih veza. Stepenn modifikacije



OH grupa aduktom IPDI/PEA6 utiče na viskoznost HR-UA na dva načina. S jedne strane, povećanje stepena modifikacije OH grupa smanjuje viskoznost zbog smanjenja polarnih interakcija i povećanog sadržaja fleksibilnih PEO segmenata, ali u isto vreme dolazi do povećanja koncentracije polarnih uretanskih grupa koje povećavaju viskoznost polimera. Zato sa povećanjem stepena modifikacije dolazi do povećanja viskoznosti HR-UA.

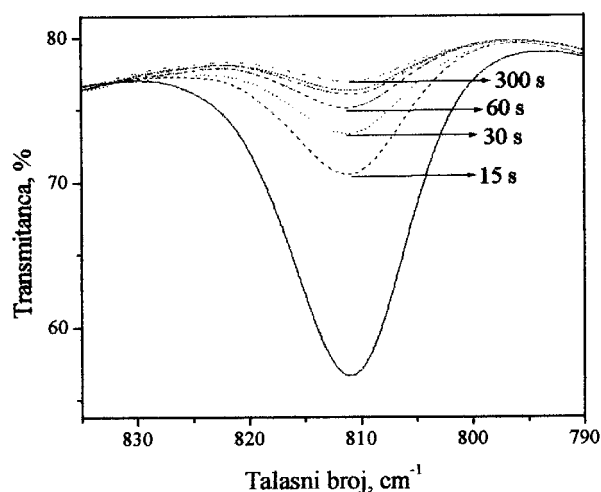
Kinetika UV umrežavanja hiperrazgranatih uretan-akrilata

Kinetika UV umrežavanja sintetisanih HR-UA je izučavana pomoću FT-IR spektroskopije. Smeše uretan-akrilata sa 20 mas.% HDDA (reaktivni rastvarač) i 4 mas.% fotoinicijatora (Irgacure 184) nanošene su na NaCl pločicu i izlagane UV zračenju tačno određeno vreme. Rastojanje između površine fotoumrežavajuće kompozicije na pločici i žiže UV zraka je iznosilo 10 cm. FT-IR spektri neumreženih uzoraka i spektri snimljeni nakon 15, 30, 60, 120, 180 i 300 s umrežavanja su korišćeni za izračunavanje stepena konverzije dvostrukih veza.

Za određivanje stepena konverzije dvostrukih veza korišćena je traka na 810 cm⁻¹ koja potiče od C-H deformacione vibracije iz akrilne grupe. Promena u debljini uzorka usled skupljanja filma tokom fotopolimerizacije kompenzovana je normalizovanjem akrilne trake (810 cm⁻¹) trakom od CH₃ grupa (2951 cm⁻¹) koja se ne menja tokom umrežavanja. Stepenn konverzije (X) je izračunat kao:

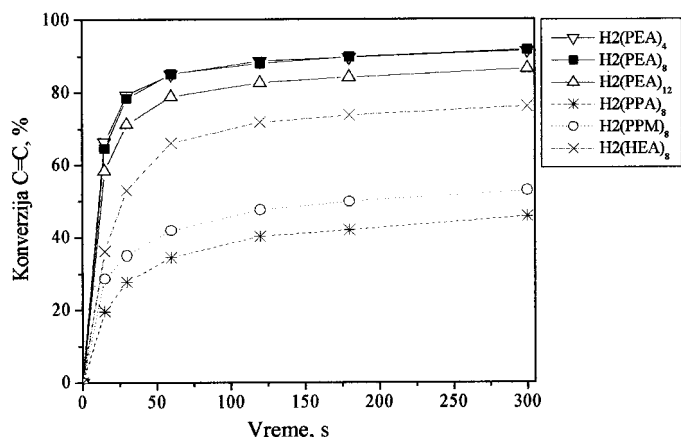
$$X(\%) = \frac{\left(\frac{T_{810}}{T_{2951}}\right)_0 - \left(\frac{T_{810}}{T_{2951}}\right)_t}{\left(\frac{T_{810}}{T_{2951}}\right)_0} \times 100$$

gde su $(T_{810}/T_{2951})_0$ i $(T_{810}/T_{2951})_t$ relativne transmittance C=C veza pre i nakon vremena umrežavanja t, respektivno. Na Slici 4 prikazana je promena FT-IR spektra uzorka H2(PEA)₈ tokom umrežavanja.



Slika 4. FT-IR spektri pre i nakon različitih vremena umrežavanja uzorka H2(PEA)₈

Figure 4. FT-IR monitoring of the course of UV curing (H2(PEA)₈)



Slika 5. Zavisnost konverzije od vremena UV-umrežavanja hiperazgranatih uretan-akrilata

Figure 5. UV-curing profiles of hyperbranched urethane-acrylates

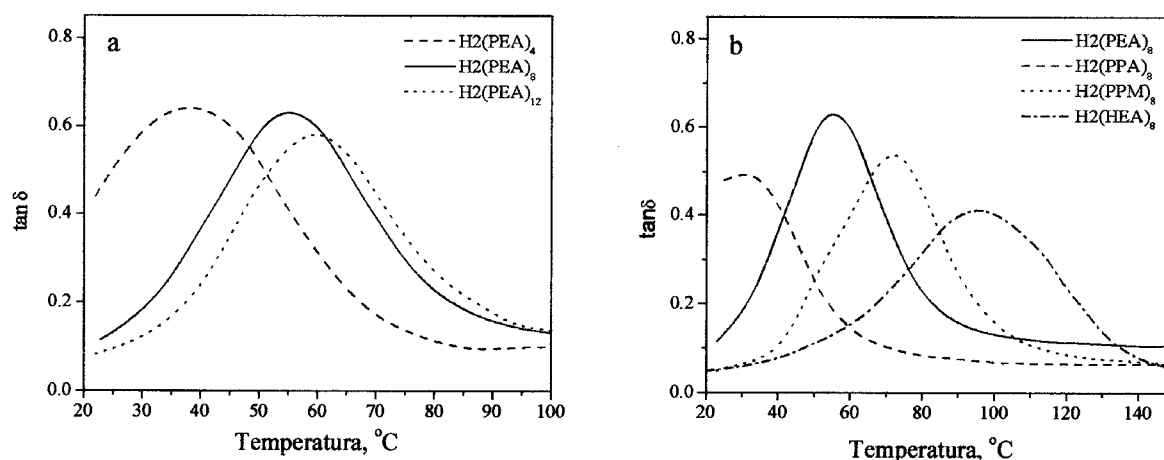
Na Slici 5 prikazana je zavisnost konverzije dvostrukih veza od vremena UV umrežavanja HR-UA. Zavisnosti konverzije dvostrukih veza od vremena umrežavanja uzoraka na bazi H2(PEA)₄ i H2(PEA)₈ se skoro poklapaju i konverzija posle 300 s umrežavanja je oko 92%. Uzorak na bazi H2(PEA)₁₂ koji ima najveću koncentraciju akrilnih grupa ima nešto nižu krajnju konverziju (86%). Veća količina neproreagovanih dvostrukih veza H2(PEA)₁₂ verovatno je posledica dostizanja staklastog stanja sistema već u početnom stadijumu umrežavanja i smanjene pokretljivosti radikala. Hiperrazgranati uretan-akrilati na bazi PEA6 su veoma reaktivni zbog prisustva labilnih H-atoma u α -položaju u odnosu na etarski atom kiseonika i ne pokazuju inhibiciju kiseonikom. Uzorak na bazi 2-HEA ima veliku koncentraciju akrilnih grupa (1,84 mmol/g) ali i vrlo veliku viskoznost (285 Pa-s, Tabela 3.) tako da je smanjena mogućnost difuzije kiseonika u film. Zbog toga ovaj uzorak takođe ne pokazuje inhibiciju kiseonikom, ali je krajnja konverzija dvostrukih veza mnogo manja u odnosu na H2(PEA)₈ i nakon 300 s umrežavanja iznosi 76%. Ovaj uzorak ima

malu konverziju zbog toga što umreženi film ima Tg dosta iznad sobne temperature (na kojoj se izvodi umrežavanje) i vitrifikacija se postiže u ranim stupnjevima umrežavanja pa radikali ostaju zarobljeni u masi očvrsllog filma. Uzorci na bazi PPA6 i PPM5S imaju vrlo niske krajnje stepene konverzije (Tabela 4.11) i površina filma ostaje lepljiva nakon umrežavanja što je posledica inhibicije kiseonikom. U slučaju uzorka H2(PPA)₈ manja reaktivnost se objašnjava uticajem inhibicije kiseonikom (zbog male viskoznosti sistema) i smanjene reaktivnosti zbog prisustva polipropilenoksidnih lanaca. Iz literature je poznato da su propoksilovani diakrilati manje reaktivni od etoksilovanih diakrilata zbog manje koncentracije labilnih H-atoma [20]. Uzorak na bazi H2(PPM)₈ ima završne metakrilne grupe koje su manje reaktivne od akrilnih, tako da se niži stepen konverzije ovog uzorka objašnjava manjom reaktivnošću.

Dinamičko mehanička analiza umreženih uretan-akrilata

Viskoelastična svojstva umreženih HR-UA određena su dinamičko mehaničkom analizom (DMA). Smeše HR-UA sa 20 mas.% HDDA i 4 mas.% fotoinicijatora Ir-gacure 184 su umrežene UV zračenjem postupkom opisanim u Eksperimentalnom delu. Određene su temperaturne zavisnosti modula sačuvane (G') i izgubljene energije (G''), kao i tangensa ugla mehaničkih gubitaka ($\tan \delta$).

Oblik $\tan \delta$ krivih daje informacije o temperaturi oslaktijavanja (maksimum $\tan \delta$ krive) i homogenosti mreže (visina i širina $\tan \delta$ pika). Temperaturne zavisnosti $\tan \delta$ prikazane su na Slici 6. Sa ove slike se vidi da povećanjem broja akrilnih grupa po molekulu dolazi do porasta maksimuma $\tan \delta$ krivih, odnosno vrednosti Tg umreženih uzoraka (Slika 6.a). Uzorak H2(PEA)₄ ima najširi $\tan \delta$ pik, što je verovatno posledica uticaja molekula koji imaju funkcionalnost manju od 2, i koji imaju ulogu visećih lanaca u strukturi polimerne mreže. Ovakvi molekuli se ponašaju kao plastifikatori, smanjuju gustinu umreže-



Slika 6. $\tan \delta$ u funkciji temperature umreženih HR-UA

Figure 6. $\tan \delta$ as a function of temperature for UV cured HB-UAs

Tabela 4. Rezultati dinamičko mehaničke analize UV umreženih HR-UA
Table 4. Results of the dynamic mechanical analysis of UV cured HB-UAs

Oznaka HR-UA	M _{TEOR.} (g/mol)	[C=C] ¹⁾ (mmol/g)	(tanδ) _{max} (°C)	(G'') _{max} (°C)	(G') _{min} (MPa)	T _g ²⁾ (°C)
H2(PEA) ₄	3874	2,64	37	–	8,1	20
H2(PEA) ₈	6106	2,87	55	34	14,5	28
H2(PEA) ₁₂	8338	2,97	60	40	15,2	34
H2(PPA) ₈	8138	2,55	30	–	12,9	14
H2(PPM) ₈	6426	2,76	73	–	19,8	50
H2(HEA) ₈	4346	3,24	95	69	21,6	57

¹⁾Koncentracija akrilnih grupa smeše koja sadrži 80 mas.% uretan-akrilata i 20 mas.% HDDA

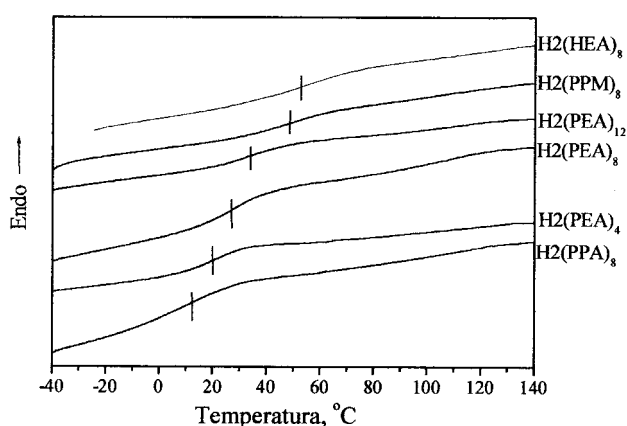
²⁾DSC, drugo zagrevanje, 10°C/min

nosti i povećavaju nehomogenost mreže. Uticaj tipa hidroksi alkil-akrilata upotrebljenog za sintezu HR-UA na viskoelastična svojstva umreženih uzoraka prikazana je na Slici 6.b. Sa ove slike se može zaključiti da se umreženi uzorci HR-UA dosta razlikuju kako u pogledu temperature ostakljivanja (maksimum tanδ pika) tako i u pogledu gustine umreženosti i homogenosti mreže. Vrednosti temperatura ostakljivanja određenih iz maksimuma tanδ pika date su u Tabeli 4. Najveći T_g ima uzorak na bazi H2(HEA)₈ (95°C), ali u isto vreme ima i vrlo široki tanδ pik što ukazuje da je mreža vrlo nehomogena. Umreženi uretan-akrilati na bazi PPA6 i PEA6 imaju znatno manje temperature ostakljivanja zbog fleksibilnosti polaznih oligomera. Povećana pokretljivost segmenata mreže u prelaznoj oblasti utiče na povećanje visine maksimum tanδ pika. Tip završnih nezasićenih grupa (akrilne ili metakrilne) ima veliki uticaj na svojstva umreženih polimera. Uzorak na bazi HB-UA sa završnim metakrilnim grupama (H2(PPM)₈) ima znatno veću T_g (73°C) u odnosu na umrežene HR-UA sa završnim akrilnim grupama koji imaju sličnu koncentraciju nezasićenih grupa.

DSC analiza umreženih uretan-akrilata

Temperature ostakljivanja umreženih uretan-akrilata određene su diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Rezultati DSC analize dati su Tabeli 5.

Na Slici 7 prikazane su DSC krive umreženih hiperazgranatih uretan-akrilata na bazi različitih hidroksi alkil-akrilata. Povećanje koncentracije dvostrukih veza povećava T_g umreženih polimera. Jedini izuzetak je uzorak na bazi PPM5S sa završnim metakrilnim grupama



Slika 7. DSC krive umreženih HR-UA, drugo zagrevanje, 10°C/min
Figure 7. DSC curves of cured HB-UA's, second run, 10°C/min

(H2(PPM)₈) koji ima znatno veću vrednost T_g od uzorka na bazi PEA6 (H2(PEA)₈). Iz literature je poznato da metakrilati imaju veće temperature ostakljivanja od odgovarajućih akrilata. H2(HEA)₈ ima najveću koncentraciju akrilnih grupa ali i veliki stepen polidisperznosti, tako da se njegovim umrežavanjem dobija jako umrežena i nehomogena mreža. Zbog toga uzorak na bazi H2(HEA)₈ ima najveću temperaturu ostakljivanja (57°C). Uzorak na bazi H2(PPA)₈ ima T_g ispod sobne temperature (14°C) zbog fleksibilnih PPO lanaca koji povezuju akrilne grupe sa hiperrazgranatim jezgrom. Pored toga veliki stepen polidisperznosti H2(PPA)₈ (M_w/M_n = 4) daje vrlo nehomogenu mrežu kao što se može videti iz širine prelazne oblasti. Vrednosti T_g određene DSC analizom su znatno

Tabela 5. Bubrenje UV umreženih HR-UA u različitim rastvara- čima
Table 5. Swelling of UV cured HB-UAs in different solvents

Oznaka HR-UA	Sastav HB-UA (mas. %)				Ravnotežni stepen bubrenja, q (mas.%)	
	HRP	(-CH ₂ CH ₂ O-)	(-CH(CH ₃)CH ₂ O-)	OH	Voda (24 h)	Aceton (72 h)
H2(PEA) ₄	42,4	27,2	–	5,2	8,7 ± 0,1	29,0 ± 0,2
H2(PEA) ₈	26,9	34,6	–	2,2	8,1 ± 0,1	23,5 ± 0,4
H2(PEA) ₁₂	19,7	38,0	–	0,8	7,3 ± 0,2	21,6 ± 0,5
H2(PPA) ₈	20,2	–	42,5	1,7	2,9 ± 0,2	35,9 ± 0,8
H2(PPM) ₈	25,5	–	29,9	2,1	3,1 ± 0,1	21,1 ± 0,3
H2(HEA) ₈	37,8	8,1	–	3,1	1,2 ± 0,5	1,8 ± 1,2

manje od odgovarajućih vrednosti dobijenih iz maksimuma tanđ pika.

Bubrenje umreženih uretan–akrilata

Svojstva umreženih uretan–akrilata zavise od njihovog hemijskog sastava i gustine umreženosti. Za primenu uretan–akrilata u UV umrežavajućim premazima pored reaktivnosti i dobrih mehaničkih svojstava važna je i hemijska stabilnost umreženih filmova i otpornost na spoljašnje uticaje.

Poznato je da su hiperrazgranati poliestri vrlo hidrofili i da mogu da apsorbuju i do 10 mas.% vlage iz vazduha zbog velikog broja polarnih hidroksilnih i estarskih grupa. Modifikacijom hidroksilnih grupa nepolarnim alkil grupama znatno se smanjuje mogućnost apsorbovanja vode. HR–UA na bazi PEA6 u zavisnosti od sastava imaju od 16 do 38 mas.% polarnih PEO lanaca (Tabela 7). Zbog toga vrlo lako apsorbuju vlagu iz vazduha koja smanjuje hemijsku stabilnost umreženih filmova. Da bi se ispitao uticaj hemijskog sastava i gustine umreženosti filmova na sposobnost apsorbovanja vode, urađeni su eksperimenti bubrenja u vodi na sobnoj temperaturi (25°C). Ravnotežni stepeni bubrenja (q , %), određeni kao srednja vrednost tri do pet merenja, prikazani su u Tabeli 5.

Iz tabele se vidi da povećanjem stepena modifikacije, tj. broja akrilnih grupa po molekulu HR–UA, dolazi do smanjenja stepena bubrenja u vodi sa $8,7 \pm 0,1$ mas.% za H2(PEA)₄ na $7,3 \pm 0,2$ mas.% za H2(PEA)₁₂. Iako povećanjem stepena modifikovanja raste udeo polarnih PEO lanaca, stepen bubrenja blago opada zbog povećanja gustine umreženosti i smanjene mogućnosti prolaza molekula vode u unutrašnje slojeve uzorka. Uzorci na bazi HR–UA koji u svom sastavu imaju PPO lance (H2(PPA)₈ i H2(PPM)₈) imaju znatno manje ravnotežne stepene bubrenja u vodi zbog povećane hidrofobnosti (Tabela 5). Uzorak na bazi H2(HEA)₈ koji ima najveću gustinu umreženosti ima vrlo mali stepen bubrenja ($1,2 \pm 0,5$ mas.%).

Bubrenje u vodi zavisi kako od gustine umreženosti tako i od hidrofilitnosti uzorka. S druge strane, na osnovu vrednosti iz Tabele 5, može se zaključiti da ravnotežni

stepen bubrenja u acetonu najviše zavisi od gustine umreženosti uzoraka. Tako vrlo umreženi uzorak na bazi H2(HEA)₈ ima vrlo malu vrednost ravnotežnog stepena bubrenja u acetonu ($1,8 \pm 1,2$ mas.%). Ostali uzorci koji imaju znatno manje gustine umreženosti znatno više bubre u acetonu.

Karakterizacija mehaničkih svojstava UV umreženih filmova

Filmovi debljine 30 do 60 μ m su nanošeni na metalne pločice (dimenzija 10x16 cm) i umrežavani na pokretnoj traci ispod UV lampe. Variran je broj prolaza ispod UV lampe pri konstantnoj brzini pokretne trake (10 m/min). Za umrežavanje su korišćene metal halidna UV lampa (80 W/cm) i živine lampe (80, 120 i 160 W/cm). Kod metal halidnih lampi je glavni deo emisionog spektra pomeren iz UV–B regiona u UV–A deo spektra (315 – 380 nm), tj. u deo spektra gde su apsorpcioni spektri većine fotoinicijatora vrlo slabi. To omogućava prolaz UV zraka u dublje slojeve filma i ravnomerno umrežavanje. S druge strane, živine UV lampe imaju najjače emisione trake u UV–B regionu (260 – 315 nm) i pogodne su za površinsko umrežavanje i sprečavanje inhibicije površinskih slojeva filma kiseonikom iz vazduha.

U Tabeli 6 prikazani su rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava umreženih filmova hiperrazgranatih uretan–akrilata. Tvrdća umreženih filmova je proporcionalna gustini umreženosti ali zavisi i od hemijskog sastava polimera. Pošto ovi parametri utiču i na temperature ostakljivanja umreženih polimera, jasno je da postoji dobra korelacija između vrednosti Tg i tvrdoće filma.

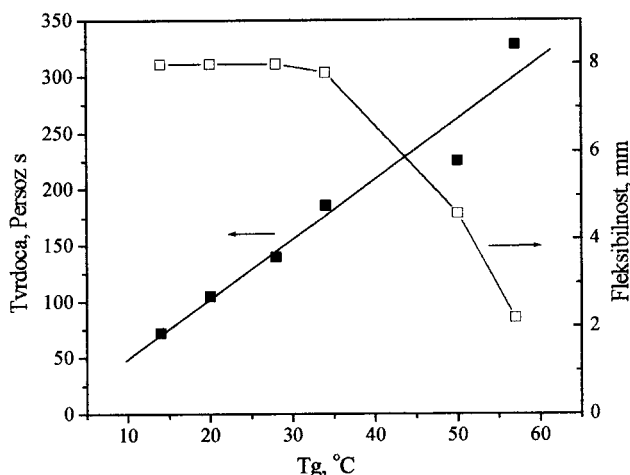
Na Slici 8 prikazane su zavisnosti tvrdoće i fleksibilnosti umreženih filmova od temperatura ostakljivanja određenih DSC metodom. Mehanička svojstva umreženih filmova odnose se na premaze umrežene metal halidnom UV lampom (15 prolaza brzinom od 10 m/min). Sa ove slike se vidi da filmovi koji imaju Tg oko sobne temperature imaju dobru fleksibilnost (oko 8 mm) i da se fleksibilnost filmova znatno smanjuje povećanjem temperature ostakljivanja umreženog filma (uzorci na bazi H2(PPM)₈ i H2(HEA)₈). Povećanjem Tg umreženih filmova raste i tvrdoća filmova. Hiperrazgranati uretan–akrilati na bazi PEA6 imaju dobar balans tvrdoće i fleksibilnosti, što ih u kombinaciji sa malom viskoznošću rastvora i ve-

Tabela 6. Termička i mehanička svojstva umreženih HR–UA
Table 6. Thermal and mechanical properties of UV–cured HB–UAs

Uzorak ¹	Metal halidna UV lamp ²		Živina UV lamp ²		DMA (tan δ) _{max} (°C)	DSC Tg (°C)
	15 prolaza, 10 m/min		10 prolaza, 10 m/min			
	Tvrdoća, Persoz s	Elastičnost, mm	Tvrdoća, Persoz s	Elastičnost, mm		
H2(PEA) ₄	105	8	136	8	37	20
H2(PEA) ₈	140	8	214	8	55	28
H2(PEA) ₁₂	186	7,8	219	8	60	34
H2(PPA) ₈	72	8	104	8	30	14
H2(PPM) ₈	225	4,6	275	4,3	73	50
H2(HEA) ₈	328	2,2	343	1,2	95	57

¹ Formulacije sadrže 20 mas.% HDDA i 4 mas.% Irgacure 184

²80 W/cm



Slika 8. Zavisnost tvrdoće i fleksibilnosti umreženih HR-UA od temperatura ostakljiivanja

Figure 8. Dependence of the pendulum hardness and flexibility of cured HB-UAs on their T_g 's

likom reaktivnošću preporučuje za upotrebu u UV umrežavajućim premazima.

ZAKLJUČAK

Hiperrazgranati uretan-akrilati (HR-UA) sintetisani su modifikacijom alifatskog hiperrazgranatog poliestra izocijanatnim aduktom na bazi izoformilizocijanata i različitih hidroksi alkil-akrilata. Korišćeni su sledeći hidroksi alkil-akrilati: 2-hidroksietil akrilat (2-HEA), poli(etilenoksid) monoakrilat (PEA6), poli(propilenoksid) monoakrilat (PPA6) i poli(propilenoksid) monometakrilat (PPM5S). Utvrđeno je da se uvođenjem fleksibilnih poli(etilenoksidnih) ili poli(propilenoksidnih) lanaca između hiperrazgranatog jezgra i krajnjih nezasićenih grupa znatno

smanjuje viskoznost polimera i povećava reaktivnost. Hiperrazgranati uretan-akrilati na bazi PEA6 su veoma reaktivni, ne pokazuju inhibiciju kiseonikom iz vazduha a umreženi filmovi imaju dobar balans tvrdoće i fleksibilnosti.

LITERATURA

- [1] D. Tomalia, A. Nazlor, W. Goddard, *Angew. Chem.*, **102** (1990) 119.
- [2] A. Hult, M. Johansson, E. Malmström, *Adv. Polym. Sci.*, **143** (1999) 1.
- [3] B. Voit, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38** (2000) 2505.
- [4] E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromol. Chem. Phys.*, **197** (1996) 3199.
- [5] E. Malmström, M. Johansson, A. Hult, *Macromolecules*, **28** (1995) 1698.
- [6] M. Jikei, M. Kakimoto, *Prog. Org. Sci.*, **26** (2001) 1233.
- [7] P.E. Froehling, *Dyes and Pigments*, **48** (2001) 187.
- [8] C. Decker, *Prog. Polym. Sci.*, **21** (1996) 593.
- [9] C. Decker, *Pol. International*, **45** (1998) 133.
- [10] R. Schwalm, *Pol. Paint Col. J.*, No. 10 (1999) 18.
- [11] M. Johansson, A. Hult, *J. Coat. Tech.*, **67**, No.849 (1995) 35.
- [12] H. Wei, H. Kou, W. Shi, H. Yuan, Y. Chen, *Polymer*, **42** (2001) 6741.
- [13] M. Johansson, T. Glauser, G. Rospo, A. Hult, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75** (2000) 612.
- [14] W. Huanyu, K. Huiguang, S. Wenfang, *J. Coat. Tech.*, **75**, No. 939 (2003) 37.
- [15] M. Johansson, T. Glauser, A. Jansson, A. Hult, E. Malmström, H. Claesson, *Prog. Org. Coat.*, **48** (2003) 194.
- [16] B. Petterson, *WO 02/22700 A3* (2002)
- [17] B. Dunjić, S. Tasić, B. Božić, *Eur. Coat. J.*, No. 6 (2004) 36.
- [18] S. Tasić, B. Božić, B. Dunjić, *Prog. Org. Coat.*, u štampi
- [19] K.L. Wooley, C.J. Hawker, J.M. Pochan, J.M.J. Frechet, *Macromolecules*, **26** (1993) 1514.
- [20] T.Y. Lee, C.A. Guymon, E. Sonny Jönsson, C.E. Hoyle, *Polymer*, **45** (2004) 6155.

SUMMARY

HYPERBRANCHED URETHANE-ACRYLATES

(Scientific paper)

Srba Tasić, Branislav Božić, Branko Dunjić
"Duganova", Beograd

The synthesis, characterization and UV-curing of hyperbranched urethane-acrylates (HB-UA) were investigated in this study. They were evaluated as oligomers in model UV curable coatings. HB-UAs were synthesized by reaction of an aliphatic hyperbranched polyester of the second generation (HBP2) and an isocyanate adduct, obtained by the reaction of isophoronediiisocyanate and different hydroxy alkyl acrylates. Their thermal properties and viscosities depend on the degree of modification of HBP2 and the type of hydroxy alkyl acrylate used. The introduction of a flexible alkoxyated spacer between the HBP core and acrylate end groups reduces steric hindrance by moving the crosslinkable acrylate groups away from the HBP core and increase its reactivity. Due to the presence of abstractable H-atoms in the α -position to the ether links, HB-UAs based on poly(ethylene oxide) monoacrylate are very reactive and do not show oxygen inhibition. The obtained coatings combine a high crosslinking density with flexible segments between the crosslinks, which results in a good compromise between hardness and flexibility and have the potential to be used in different UV-curing applications

Key words: Hyperbranched urethane-acrylates • Synthesis • Properties • UV-curing • Coatings •

Ključne reči: Hiperrazgranati uretan-akrilati • Sinteza • Svojstva • UV umrežavanje • Premazi •