

Sinteza in karakterizacija bromiranih poliuretanov

Synthesis and Characterization of Brominated Polyurethanes

Mirčeva A.¹, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Študirali smo vpliv broma na potek uretanske reakcije in lastnosti produktov na modelnih spojinah NCO terminiranega predpolimera iz izoforondiizocianata in polioksitetrametilenglikola z 1,4-butandiolom, neopentilglikolom in dibromoneopentilglikolom. Produkta smo opredelili s FTIR, SEC, DSC in TGA metodami. Ugotovili smo, da imajo bromirani PU nižjo molsko maso, višjo temperaturo steklastega prehoda ter večjo termično stabilnost v primerjavi z nebromiranimi.

Ključne besede: bromirani poliuretani, karakterizacija

The influence of bromine on the course of the urethane reaction and on the properties of the reaction products was studied. As model compound the reaction products of the NCO terminated prepolymer from isophorone diisocyanate and polyoxytetramethylene with 1,4-butanediol, neopentyle glycol and dibromoneopentyle glycol were prepared. The products were characterized by using FTIR, SEC, DSC and TGA methods. It was found that the brominated compounds have lower molar masses, higher glass transition temperatures and are thermally more stable than the nonbrominated ones.

Key words: brominated polyurethanes, characterization

1. Uvod

Poliuretani, posebej pa PU ionomeri in PU vodne disperzije, so predmet naših večletnih raziskav, v okviru katerih smo sintetizirali produkte, ki se lahko uporabljajo kot veziva za premaze¹⁻³. Za praktično uporabo so posebno zanimiva veziva z zmanjšano gorljivostjo. Eden od načinov, da to dosežemo, je uvajanje halogeniranih glikolov, ki zaradi vsebnosti klora ali broma zavirajo gorenje⁴.

Za naše raziskave je bil DBNPG zanimiv iz dveh razlogov: ker je znan kot zelo učinkovit zaviralec gorenja pri formulacijah na bazi poliestrov in ker je zaradi specifičnega položaja bromovega atoma v molekuli hidrolitsko zelo stabilen⁵. Slednje je posebej pomembno za pripravo manj gorljivih PU vodnih disperzij, kar je bil naš končni cilj.

2. Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Izoforondiizocianat (IPDI, Fluka), polioksitetrametilen glikol (PTMO 2000, BASF), 1,4-butandiol (BD, Aldrich), neopentilglikol (NPG, Fluka), dibromoneopentilglikol (DBNPG, D.S.Bromine Company LTD) ter topila tetrahidrofur (THF, Merck) in dimetilformamid (DMF, Merck). PTMO 2000 smo sušili z vakumiranjem tri ure pri 70°C; BD, THF in DMF smo hranili na 4 Å / molekularnih sitih.

2.2 Sinteza

Modelne spojine različnih sestav (Tabela 1) smo pripravili tako, da smo predpolimeru iz PTMO 2000 in IPDI dodali različne

količine verižnega podaljševala (BD, NPG, DBNPG). Reakcije so potekale v 40% raztopini v tetrahidrofuranu pri 60°C v prisotnosti 0,2 ut.% katalizatorja (dibutitilfosforovega dilaurata).

Tabela 1: Sestave modelnih PU spojin
Table 1: The composition of the model PU compounds

Oznaka vzorca	Razmerje reaktantov (mol)					Mol. delež trdih segm. (%)	Ut. delež Br (%)
	PTMO 2000	IPDI	DBNPG	BD	NPG		
PUDBNPG1	1	2	1	-	-	75,00	5,92
PUDBNPG3	1	4	3	-	-	87,50	13,06
PUDBNPG5	1	6	5	-	-	91,60	17,12
PUNPG5	1	6	-	-	5	91,60	-
PUBD1	1	2	-	1	-	75,00	-
PUBD5	1	6	-	5	-	91,60	-

2.3 Metode

IR spektre smo posneli s Perkin Elmer spektrometrom FTIR 1725X. Tališča in temperature steklastega prehoda smo merili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer DSC-7. Termogravimetrijske meritve (TGA) smo naredil s TA 2000 inštrumentom (TA Inst. Inc. USA). Molske mase smo določili z gelsko izključitveno kromatografijo (SEC) relativno na polistirenske standarde. Merili smo z inštrumentom Perkin Elmer LC-250 z LC-30 RID detektorjem. Uporabili smo mešane kolone ter kot mobilno THF fazo s pretokom 1ml/min.

3. Rezultati in diskusija

Pogoje za sintezo modelnih spojin (temperaturo, čas reakcije, koncentracijo raztopine, količino katalizatorja) smo izbrali na podlagi reakcijske hitrosti med diizocianatom in glikoli. V predposkusih smo namreč ugotovili, da je reakcija med diizocianatom in DBNPG počasnejša od reakcije z BD in NPG. Ra/og

¹ dr. Aneta MIRČEVA
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

temu so sterične ovire zaradi strukture DBNPG ter interakcije zaradi dipolnih momentov⁶.

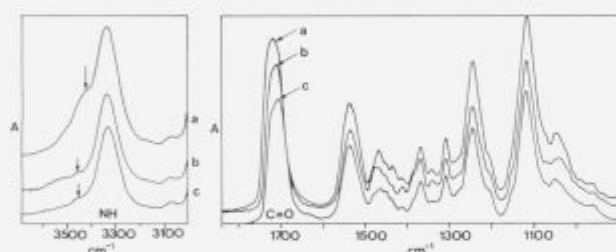
3.1 Opredelitev z izključitveno kromatografijo (SEC)

Meritve molskih mas modelnih spojin s SEC so potrdile, da je bromirani glikol manj reaktiven. Molska masa bromirane spojine PUDBNPG5 je precej nižja ($M_w = 17200$) kot masa ne-bromirane spojine PUNPG5 ($M_w = 52000$).

3.2 Opredelitev s Fourier transform infrardečo spektroskopijo (FTIR)

Lastnosti poliuretanov so odvisne od segmentne strukture, od stopnje mešanja faz mehkih in trdih segmentov in od sekundarnih vezi, kot npr. vodikove vezi. Z IR spektroskopijo smo določili vodikove vezi med N-H in C=O skupinami v sintetiziranih spojinah.

Vpliv različnih podaljševal na nastanek vodikovih vezi je razviden iz **slike 1**. C=O trak bromirane spojine DBNPG5 je pri najvišji frekvenci (1718 cm^{-1}), trak spojine PUNPG5 je pri 1709 cm^{-1} in trak spojine PUBD5 pri 1700 cm^{-1} . Iz mesta traku lahko sklepamo, da so v primeru PUDBNPG5 vodikove vezi najšibkeje. Enako kažejo spremembe v območju N-H vibracij, kjer je trak šibkeje vezanih skupin pri 3426 cm^{-1} primerjalno na trak močnejše vezanih skupin pri 3327 cm^{-1} najvišji pri spojini PUDBNPG5.



Slika 1: FTIR spektri modelnih spojin:
a) PUDBNPG5, b) PUNPG5, c) PUBD5
Figure 1: FTIR spectra of model compounds:
a) PUDBNPG5, b) PUNPG5, c) PUBD5

Zaključujemo, da razvejana struktura in prisotnost broma v polimerni verigi slabita vodikove vezi⁷. Posledica šibkejših vodikovih vezi je boljše mešanje faz. Vendar pa so razlike v intenziteti vodikovih vezi pri merjenih vzorcih tako majhne, da ne moremo pričakovati opaznega učinka na mehanske lastnosti PU filmov.

3.3 Opredelitev z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC)

Podatke o segmentni zgradbi modelnih spojin smo dobili z DSC meritvami. V temperaturnem območju od -100 do 150°C smo določili temperaturo steklastega prehoda (T_g) in tališča (T_m) (**Tabela 2**).

Tabela 2: Temperature steklastega prehoda in tališča
Table 2: The glass transition and melt temperatures

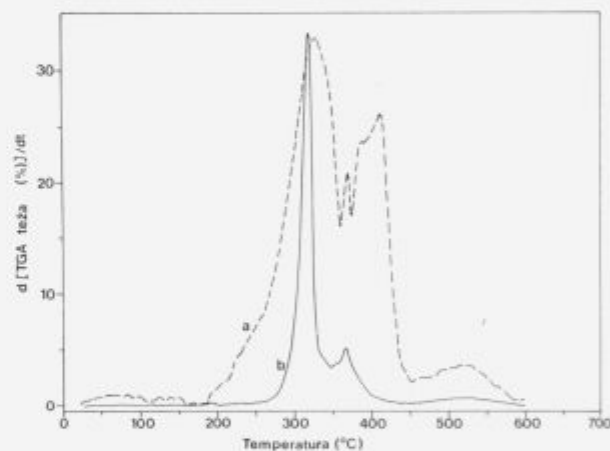
Vzorec	T_m ($^\circ\text{C}$)		T_g ($^\circ\text{C}$)	
	mehkih segm.	mehkih segm.	mešane faze	trdih segm.
PUDBNPG1	24,8	-69,9	-	-
PUDBNPG3	26,3	-37,7	-	-
PUDBNPG5	-	-	-10,8	-
PUNPG5	-	-67,4	-	40
PUBD1	29,0	-72,3	-	-
PUBD5	-	-79,2	-	30

Izrazito tališče mehkih segmentov imata spojini PUBD1 in PUDBNPG1, pri katerih je delež mehkih segmentov najvišji in je kristalizacija najbolj izrazita. Vzorci z malo ali brez bromirane komponente imajo T_g mehkih segmentov v območju od $-79,2$ do $-67,4^\circ\text{C}$. Pri vzorcih PUBD5 in PUNPG5 opazimo še prehode pri 30 in 40°C , ki ustrezajo T_g trdih segmentov. Ugotovili smo, da povzroča zvišanje količine broma (vzorci PUDBNPG1, PUDBNPG3, PUDBNPG5) zvišanje T_g , kar je posledica boljše ga mešanja trdih in mehkih segmentov.

3.4 Opredelitev s termogravimetrijo (TGA)

Termogravimetrično smo opredelili vzorce z različnim verižnim podaljševalom pri enakem razmerju trdih in mehkih segmentov. Tako smo poskušali ugotoviti vpliv broma in razvejenosti na začetek temperaturnega razpada polimera.

Razpad se pri spojini PUNPG5, ki je razvejana, začne pri najnižji temperaturi ($T_{onset} = 266^\circ\text{C}$), pri linearnem PUBD5 pri 280°C , pri PUDBNPG5, ki je razvejan in vsebuje brom, pa pri 297°C . V **sliki 2** sta prikazani DTG krivulji PUNPG5 (a) in PUDBNPG5 (b). Krivulja spojine PUBD5 je zelo podobna krivulji PUNPG5 in je le malo zamaknjena. Temperature razpada se mnogo ne razlikujejo, vendar pa lahko sklepamo, da brom termično stabilnost polimera rahlo zvišuje, razvejanost verige pa jo, nasprotno, znižuje.



Slika 2: Termični razpad polimerov na zraku:
a) PUNPG5, b) PUDBNPG5

Figure 2: Thermal degradation of the polymers in air:
a) PUNPG5, b) PUDBNPG5

4. Zaključki

S spremljanjem poteka reakcij med diizocianatom in verižnimi podaljševali smo ugotovili, da pada hitrost reakcije v smeri BD, NPG ter DBNPG. Najnižjo molsko maso imajo modelne spojine, ki vsebujejo bromirano komponento, kar je lahko posledica manjše reaktivnosti te komponente. Razvejana struktura in brom v polimeru povzročata rahlo zmanjšanje intenzitete vodikovih vezi, kar pa opazno ne vpliva na mehanske lastnosti polimera. Večja količina bromirane komponente v PU povzroča zvišanje T_g , kar je posledica večjih medmolekularnih dipol-dipol interakcij in zato boljšega mešanja faz. Spojina z bromiranim podaljševalom ima najvišjo začetno temperaturo razpada, kar pomeni, da brom termično stabilizira polimer. DBNPG bistveno ne spreminja kvalitete filmov, zato sklepamo, da je primeren za sintezo PU ionomerov z zmanjšano gorljivostjo⁸.

5. Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

6. Literatura

- ¹ A. Mirčeva, T. Malavašič, U. Osredkar: Synthesis and characterization of isophorone diisocyanate based polyurethanes, *J. Mol. Struct.*, 219, 1990, 371-376.
- ² A. Mirčeva, M. Janežič, M. Žigon, T. Malavašič: Characterization of blocked isocyanates, *J. Mol. Struct.*, 267, 1992, 129-134.
- ³ A. Mirčeva, M. Žigon, T. Malavašič: Study of deblocking and crosslinking reactions of a blocked isocyanurate cationomer, *Polym. Bull.*, 31, 1993, 75-82.
- ⁴ H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Manges: Encyclopedia of polymer science and engineering, Vol. 7, John Wiley and Sons, 1987.
- ⁵ D. P. Miller: Neopentyl bromide based flame retardants, *J. Cell. Plast.*, 15/4, 1979, 211-219.
- ⁶ T. Keller: Polyurethanes from a fluorinated tertiary diol, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 23, 1985, 2157-2163.
- ⁷ S. C. Yoon, Y. K. Sung, B. D. Ratner: Surface and bulk structure of segmented poly(ether urethanes) with perfluoro Chain Extenders. 4. Role of Hydrogen bonding on thermal transitions, *Macromolecules*, 23, 1990, 4351-4356.
- ⁸ A. Mirčeva, T. Malavašič: Bromine containing polyurethane ionomers, v pripravi za objavo.