

Anita BIAŁKOWSKA, Marlena DZIUBEK, Joanna GISKA, Barbara PŁACHTA, Izabela PODGÓRSKA, Katarzyna SKRZYŃSKA, Leszek WIANOWSKI\*

Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego

Katedra Technologii Materiałów Organicznych

\* e-mail: leszek.wianowski@gmail.com

## Bezizocyjanianowe polioksybutylenouretany kondensacyjne jako potencjalne modyfikatory materiałów epoksydowych

**Streszczenie.** W niniejszej pracy przedstawiono otrzymanie bezizocyjanianowych polioksybutylenouretanów kondensacyjnych formowanych z bezwodnych układów. Polimery te otrzymano z dikarbaminianu oligooksybutylenowego PTMG-U i odwodnionego oligomeru MK112 powstałego w reakcji kwasu fenolosulfonowego, mocznika i formaldehydu. Metodą chromatografii żelowej potwierdzono właściwy przebieg reakcji amidowania PTMG. Określono czy warunki utwardzania żywicy epoksydowej mogą być warunkami utwardzania poliuretanowego modyfikatora żywic epoksydowych oraz zbadano wpływ składu surowcowego poliuretanu oraz zawartości wody w oligomerze uretanowym na wskaźniki wytrzymałościowe i strukturę (spektroskopia w podczerwieni – FTIR) polimeru.

NON-ISOCYANATE CONDENSATE POLY(OXYBUTYLENE)URETHANES AS MODIFIERS FOR EPOXIDE NANOCOMPOSITES

**Summary.** This paper concerns preparation of non-isocyanate condensation polyurethanes from anhydrous system. These polymers were prepared from oligooxybutylene dicarbamate PTMG-U and MK112 oligomer. MK112 was prepared from phenolsulphonic acid, urea, and formaldehyde. Reaction of amidation of PTMG-U was monitored by gel chromatography method. Curing conditions of epoxy resins and of polyurethane modifier for them were established and compared. Effect of urethane composition and water content in the product on morphology and strength indexes were determined.

### 1. WSTĘP

Żywice epoksydowe stanowią grupę chemoutwardzalnych polimerów szeroko stosowanych we współczesnych technologiach, zwłaszcza w procesach wytwarzania kompozytów [1]. Jednakże klasyczne żywice epoksydowe ze względu na dużą gęstość usieciowania wykazują małą udarność, małe wydłużenie przy zerwaniu, małą odporność na propagację pęknięcia i dużą kruchość [2]. W celu polepszenia tych właściwości modyfikuje się je żywicami akrylowymi, fenolowymi, zarówno nowolakowymi, jak i rezolowymi, maleinoimidowymi, siloksanowymi oraz uretanowymi [3]. Takie żywice epoksydowe modyfikowane dodatkowo nanonapełniaczem w wyniku międzyfazowych oddziaływań między nim a polimerową matrycą wykazują polepszone właściwości termiczne [4], mechaniczne [5] i odporność chemiczną [6]. Zastosowanie organofilizowanej nanoglinki jako modyfikatora do sieciowanych promieniowaniem UV bezrozpuszczalnikowych powłok epoksydowych znacznie polepszało odporność na działanie wilgoci i zmniejszało połysk [7]. Natomiast wprowadzenie sferycznych kolloidalnych cząstek krzemionki do układu akrylowo-uretanowego poważnie zwiększało jego wytrzymałość na pęknięcie i ścieranie [8]. Polepszenie właściwości kompozytu spowodowane jest eksfoliacją nanonapełniacza, czyli takiej zmiany struktury nanonapełniacza, podczas której poszczególne warstwy krzemianowe lub glinokrzemianowe modyfikatora zostają zdyspergowane w matrycy polimerowej i całkowicie rozseparowane, a jego struktura warstwowa zostaje całkowicie zniszczona [9].

Modyfikacja żywic epoksydowych oligomerami lub żywicami uretanowymi prowadzi do powstania materiału o wielu pożądanymi właściwościami. Dodatek nanonapełniacza do matrycy otrzymanej z oligomeru uretanowo-epoksydowego polepsza lepkosprężystość, odporność chemiczną, adhezję i właściwości optyczne. Znaczące właściwości modyfikujące wykazują też nanocząstki polisiloksanu [10] oraz modyfikator uretanowo-imidowo-siloksanowy. Ten ostatni, otrzymany z liniowego izocyjanianu, dibezwodnika piromelitowego i poliheksalnej oktaaminofenylowej pochodnej siloksanowej, znacznie polepsza do odporności mechanicznej i wytrzymałości mechanicznej oraz obniża temperaturę zeszczenia kompozytu, wykazując efekt synergiczny z matrycą epoksydową [11].

Jako nieorganiczny składnik uretanowo-epoksydowego nanokompozytu stosowany jest montmorylonit. Jego 1% dodatek wraz z bezizocyjanianowym oligomerem uretanowym, otrzymanym z oksypropylenotrikarbaminianu, kwasu fenolosulfonowego i mocznika, polepszył udarność, wytrzymałość na zginanie i współczynnik intensywności naprężeń nanokompozytu [12]. Montmorylonit stosowany był również jako nanonapełniacz w epoksydowo-uretanowych szczerzonych IPN na bazie izocyjanianów. Napełniacz został zdyspergowany w żywicy epoksydowej metodą ultradźwiękową i całość prze-reagowano z prepolimerem uretanowym (stos. mol. odp. 75:25). Dla zawartości nanonapełniacza 1-3% zasugerowano eksfoliacyjną budowę nanokompozytu, natomiast budowę interkalacyjną przy zawartości 5%. Najlepsze właściwości mechaniczne i optymalną temperaturę ze-

szklenia stwierdzono przy zawartości 3% nanonapełniacza [13]. Dodatek organofilizowanego montmorylonitu kompatybilizuje fazę uretanową i epoksydową w procesie tworzenia IPN, jednocześnie podwyższając temperaturę zeszklenia ze wzrostem jego zawartości. Polepszenie właściwości mechanicznych i termicznych nanokompozytu tłumaczy się istnieniem synergizmu między jego składnikami [14]. Potwierdzono istnienie synergistycznego efektu między matrycą uretanowo-epoksydową i nanonapełniaczem oraz jego kompatybilizujący wpływ na tworzenie kompozytu. Nie stwierdzono natomiast wpływu modyfikatora na strukturę chemiczną powstałego IPN, wskazując jednak na duże polepszenie właściwości mechanicznych i wodoodporności kompozytu [15].

W celu otrzymania uretanowo-epoksydowego nanokompozytu stosowano również jednościenne nanorurki [16] oraz  $\text{TiO}_2$  [17]. Obecność nanorurek sfunkcjonalizowanych pochodnymi pirenowymi poprawiła około dwudziestokrotnie stałą dielektryczną kompozytu bez zmiany dużej wartości stratności dielektrycznej. Natomiast nanocząstki ditlenku tytanu zastosowano do nanokompozytu z dodatkową zawartością oraz bez fragmentu akrylowego. Dodatek zmieniał właściwości elastyczne kompozytu, stabilizując jednocześnie przeciw skutkom promieniowania UV. Są także doniesienia o sieciowanych promieniowaniem UV nanokompozytach epoksydowo-uretanowo-akrylowych zawierających nanocząstki srebra [18].

## 2. SUROWCE i PROCEDURA

Celem pracy było otrzymanie polioksybutylenouretanu kondensacyjnego uformowanego z bezwodnego oligomeru i określenie wpływu warunków jego otrzymania na właściwości i strukturę polimeru. Otrzymany poliuretan stanowić ma potencjalny modyfikator żywicy epoksydowej w nanokompozytach epoksydowo-poliuretanowych.

W ramach wcześniej prowadzonych prac [19, 20] wykazano już modyfikujący wpływ nowej generacji bezizocyjanianowego poliuretanu kondensacyjnego. Stosowany modyfikator oparty był na poliglicerynie oraz dostępnych oligomerolach (np.: ROKOPOLU G1000) oraz na produkcie współkondensacji kwasu fenolosulfonowego, mocznika i formaldehydu (stos. mol. 1:1:2). Modyfikator ten w postaci ciekłego oligomeru uretanowego wprowadzano do ciekłej żywicy epoksydowej po etapie zmieszania jej z organofilowym glinokrzemianem Nanobentem. Oligomer uretanowy otrzymywany był w wyniku współkondensacji karbaminianu oligooksyalkilenowego/poli-

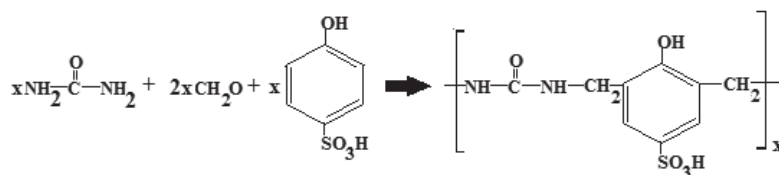
gliceryny oraz produktu reakcji kondensacji mocznika, 65% roztworu wodnego kwasu fenolosulfonowego i 37% formaliny. Stąd wprowadzany do matrycy epoksydowej oligomer poliuretanowy zawierał wodę. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi niewielka jej ilość może wprowdzać wpływać uelastyczniająco na kruchą żywicę epoksydową, natomiast jej zbyt duża ilość może rzutować negatywnie na właściwości nanokompozytów. Stąd interesującym stało się określenie wpływu odwodnienia oligomeru poliuretanowego na właściwości (głównie wskaźniki wytrzymałościowe) otrzymanych polimerów. Ponadto, zgodnie z zaleceniami producenta żywicy epoksydowej, właściwymi warunkami dotwardzania Epidianu5 jest temperatura  $80^\circ\text{C}$ . Niestety warunków tych nie można było dotychczas stosować przy standardowej procedurze otrzymywania poliuretanów kondensacyjnych z uwagi na zachodzący w tej temperaturze proces destrukcji polimeru na skutek rozkładu autokatalizujących reakcję polikondensacji grup sulfonowych. Z uwagi na chęć przyspieszenia opracowanego przez Białkowską i in. [21-24] procesu technologicznego, ciekłe oligomery wygrzewano bezpośrednio po ich uformowaniu w temperaturze nie wyższej niż  $50^\circ\text{C}$  (2h), co zapewniało zadowalające właściwości otrzymywanym w ten sposób polimerom. Ogrzewanie, tuż po ich uformowaniu, ciekłych oligomerów uretanowych w wyższych od wskazanej temperaturze, skutkowało destrukcją powstających związków.

Celowym wydawała się odpowiedź na postawione kilka pytań: czy formowanie błon poliuretanowych z bezwodnych mieszanin rzutuje na właściwości i strukturę PU oraz czy można dostosować warunki sieciowania poliuretanu kondensacyjnego do warunków sieciowania żywic epoksydowych (pierwszy etap 24h w temp. pokojowej, a następnie 1-3 h w temp.  $80^\circ\text{C}$ ) i jak one wpływają na właściwości tak otrzymywanego poliuretanu.

W ramach pracy otrzymano różniące się składem i warunkami dokondensowywania polioksybutylenouretany kondensacyjne. Otrzymano je z mocznika (cz. POCh Gliwice), kwasu fenolosulfonowego – KFS (cz., 65% roztwór wodny, Sigma Aldrich Chemie GmbH Riedest Steineheim Niemcy), formaldehydu (cz., 37% r-r wodny, Zakłady Azotowe w Tarnowie) i politetrametylenoglikolu (PTMG 1000, c.cz. 1000, Du Pont).

### 2.1. Otrzymywanie oligomeru zawierającego segmenty sztywne

Zawierający segmenty sztywne (ugrupowania mocznikowe, pierścienie fenolowe z kwasu fenolosulfonowe-



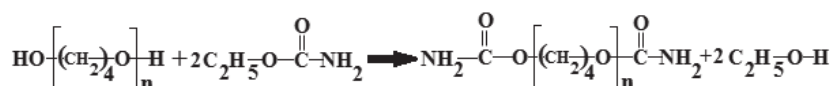
Schemat 1. Reakcja otrzymywania oligomeru MKF112

go) oligomer (MKF112) otrzymano w sposób już opisywany [3-6] w wyniku reakcji kwasu fenolosulfonowego, mocznika i formaldehydu (stos. mol. 1:1:2) – patrz schemat 1.

Zarówno mechanizm reakcji jak i strukturę powstałego związku podano w [3,4]. W celu otrzymania bezwodnych układów produkt reakcji odwodniono pod zmniejszonym ciśnieniem.

## 2.2. Otrzymywanie dikarbaminianu oligooksybutylenowego

Oligooksybutylenodiol (PTMG 1000) poddano reakcji amidowania w sposób analogiczny jak typowe oligomery [3-6] uretanem etylowym (cz., POCh Gliwice) przy stosunku molowym stosowanych surowców odpowiednio PTMG: uretan etylowy odpowiednio 1:2,8. Reakcję



Schemat 2. Reakcja amidowania oligooksybutylenodiolu

transestryfikacji (schemat 2) prowadzono w rozpuszczalniku (toluenie) stosując tetrabutoksytan (cz.d.a., Schuchardt, Monachium) jako katalizator reakcji amidowania.

W celu określenia wydajności przeprowadzonej reakcji transestryfikacji oznaczono liczbę hydroksylową (wg PN 71C/0341) wyjściowego PTMG i powstałego produktu – dikarbaminianu oligooksybutylenowego (PTMG-U) oraz obydwa związki poddano analizie chromatografii żelowej w celu oznaczenia ciężaru cząsteczkowego (Chromatopac R4A Perkin Elmer) wyjściowego PTMG oraz produktu reakcji amidowania.

## 2.3. Otrzymywanie polioksybutylenouretanów kondensacyjnych

Różne ilości zarówno odwodnionego jak i nie odwodnianego oligomeru (MKF112), dikarbaminianu oligo-

Tabela 1. Skład mieszanin reakcyjnych stosowanych do otrzymywania PUR

Symbol próbki	Stos. mol. MKF112:PTMG-U:Fo
a	0,9:1,0:0,9
b	1,0:1,0:1,0
c	1,5:1,0:1,5

oksybutylenowego oraz formaliny (skład tab. 1) zmieszano w temperaturze pokojowej, uformowano z powstałych mieszanin warstwy i pozostawiono na 24h w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzewano przez 2h w różnych temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C), po czym poddano obserwacji.

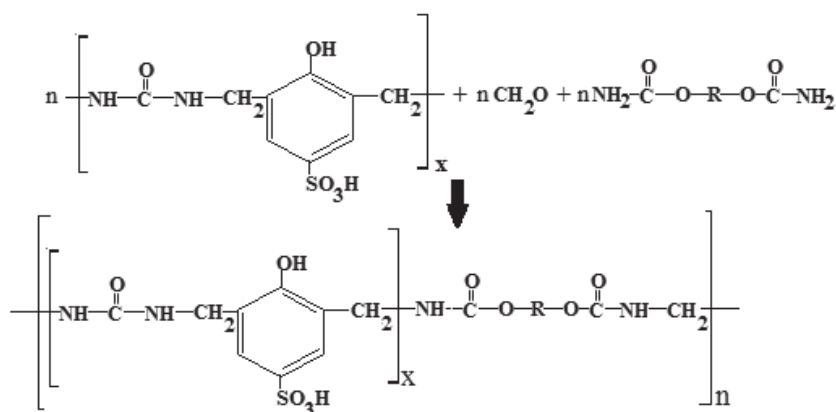
Przewidywany przebieg reakcji polikondensacji przedstawiono na schemacie 3.

Następnie oznaczono wskaźniki wytrzymałościowe (wydłużenie przy zerwaniu i wytrzymałość na rozciąganie – wg PN-88/P-22131. Skóry wyprawione. Wyznaczenie wskaźników fizycznych przy rozciąganiu) ewentualnie powstałych błon. Wytypowane poliuretany kondensacyjne poddano analizie w podczerwieni za pomocą spektrofotometru Nicolet iS10 firmy Thermo Scientific.

## 3. REZULTATY I DYSKUSJA WYNIKÓW

### 3.1. Oligomer MKF112 zawierający segmenty sztywne

Reakcja otrzymywania segmentu sztywnego była reakcją lekko egzotermiczną. (wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej do 50°C utrzymywał się przez około 2 godziny od momentu wkroplenia do KFS całkowitej ilości roztworu mocznika w formalinie). MKF112 miał postać

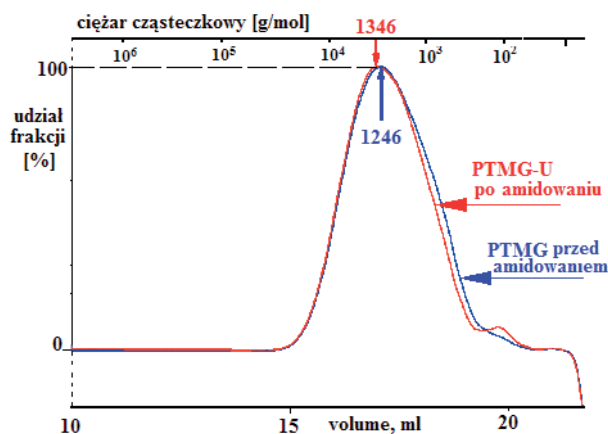


Schemat 3. Reakcja otrzymywania polioksybutylenouretanów kondensacyjnych

lepiej, jasnobrazowej cieczy. W wyniku odwodnienia oligomeru zawierającego segmenty sztywne oddestylowano około 95% teoretycznej ilości zawartej w nim wody. Zateżony oligomer nadal był cieczą o nie zmienionej barwie i charakteryzował się większą lepkością niż wyjściowy MKF112.

### 3.2. Dikarbaminian oligooksybutylenowy

Zawierający segmenty giętkie dikarbaminian oligooksybutylenowy otrzymano jako produkt reakcji amidowania oligooksybutylenodiolu – PTMG (o LOH = 132 mg KOH/g) uretanem etylowym (schemat 2). Miał on postać kremowej barwy ciała stałego i charakteryzował się LOH = 0,7 mg KOH/g.



Rys. 1. Chromatogramy oligooksybutylenodiolu przed i po reakcji jego amidowania

Na podstawie LOH produktu stwierdzono, że reakcji amidowania uległo blisko 100% (99,5%) grup hydroksylowych. Chromatogram wyjściowego oligomeru i produktu amidowania przedstawiono na rysunku 1.

Dodatkowym argumentem potwierdzającym właściwą metodę amidowania świadczy nie zmieniony rozrzut ciężaru cząsteczkowego PTMG. Ciężar cząsteczkowy powstałego dikarbaminianu zwiększył się o ciężar przyłączonych grup karbaminianowych (Rys. 1).

### 3.3. Poliuretany otrzymywane z układów bezwodnych i odwadnianych

Podczas zmieszania różnych ilości karbaminianu PTMG-U i MKF112 (bez zateżenia i odwodnionego) oraz formaliny stwierdzono egzotermiczny charakter reakcji. Zanotowano wzrost temperatury reakcji z temperatury pokojowej do 37°C dla PUR otrzymywanych z MKF112 bez zateżenia i do 45°C dla PUR otrzymywanych z MKF112 odwadnianego. Im większa była stosowana do syntezy ilość MKF112 tym większa była egzotermiczność reakcji powstawania oligomeru uretanowego. Ciepłe, w postaci cienkich warstw pomarańczowe oligomery (skład Tab.1) po upływie 24h w temp. pokojowej przekształcały się w przezroczyste, jasnopomarańczowe, elastomeryczne błony poliuretanowe. Błony te nie różniły się chwytem, jednakże stwierdzono, że im większa była ilość użytego do syntezy MKF112 tym mniej były elastyczne.

Po zestaleniu się błon w temperaturze pokojowej poddano je obróbce termicznej przez 2h w różnych temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C). Polimery otrzymywane z układów nie zateżanych ulegały degradacji na skutek ogrzewania w temp. > 60°C, co objawiało się występowaniem czerwonych, lepkich plam na całej powierzchni

Tabela 2. Wskaźniki wytrzymałościowe błon poliuretanowych

Symbol próbki	Stos. mol. MKF112:PTMG-U	Temp. wygrzewania [°C]	PUR <sub>I</sub> z MKF112 odwodnionych		PUR <sub>II</sub> z MKF112 nie odwodnionych	
			Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
a	0,9:1,0	-	1,59	140	6,99	88
b	1,0:1,0		2,37	110	7,08	90
c	1,5:1,0		4,44	110	8,01	83
a	0,9:1,0	50	6,64	134	7,08	73
b	1,0:1,0		7,85	101	8,23	63
c	1,5:1,0		7,90	121	8,97	68
a	0,9:1,0	60	6,64	136	6,09	76
b	1,0:1,0		7,53	61	5,87	46
c	1,5:1,0		7,64	137	7,77	46
a	0,9:1,0	70	1,48	153	<b>Bliskie 0</b> <b>z uwagi na destrukcję polimeru</b> (błony pomarańczowe, kleiste z czerwonymi plamami)	
b	1,0:1,0		3,05	101		
c	1,5:1,0		3,95	163		
a	0,9:1,0	80	1,44	214		
b	1,0:1,0		2,41	91		
c	1,5:1,0		3,76	134		

próbki w ilości tym większej im wyższa była temperatura obróbki. Wbrew przewidywaniom nie stwierdzono takich zmian dla PUR otrzymywanych z układów zatężanych.

Wskaźniki wytrzymałościowe otrzymanych poliuretanów zestawiono w tabeli 2.

Bez względu na sposób otrzymywania PUR (temp. wygrzewania, odwadnianie układu) stwierdzono, że im większa jest w nich zawartość segmentu sztywnego tym większa jest ich wytrzymałość na rozciąganie. Nie zauważono jednak zależności wydłużenia przy zerwaniu od składu omawianych PUR.

Poliuretany ( $PUR_{II}$ ) otrzymywane z nieodwadnianych układów ulegają destrukcji w temp.  $>60^{\circ}C$  w tym większym stopniu im wyższa była temperatura obróbki termicznej (wniosek analogiczny do [1-6]). Polimery te charakteryzowały się bliskimi 0 wskaźnikami wytrzymałościowymi i miały postać pomarańczowych, kleistych z czerwonymi plamami błon. Nie zauważono tak drastycznego procesu destrukcji dla polimerów formowanych z bezwodnych układów, a co za tym idzie zmiany w wyglądzie próbek. Wskaźniki wytrzymałościowe  $PUR_I$  były w zakresie pomiarowym. Wskaźniki wytrzymałościowe wszystkich nie wygrzewanych  $PUR_I$  są dużo gorsze niż błon wygrzewanych w temp.  $50^{\circ}C$  i  $60^{\circ}C$  i porównywalne do omawianych wskaźników dla PUR wygrzewanych w temp.  $>60^{\circ}C$ . Jednakże stwierdzono, że im wyższa była ( $>60^{\circ}C$ ) temperatura wygrzewania tych próbek tym gorszymi wskaźnikami charakteryzowały się  $PUR_I$ .

Na podstawie oznaczeń stwierdzono, że możliwe jest otrzymanie PUR z układów bezwodnych. Bez względu na zawartość w nich wody optymalną – warunkującą najlepsze wskaźniki wytrzymałościowe – temperaturą wygrzewania PUR jest zakres temperatur  $50\pm 60^{\circ}C$ . Poliuretany formowane z bezwodnych układów po wstępnej polikondensacji w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzewane w temp.  $50^{\circ}C$  i  $60^{\circ}C$  charakteryzują się podobną wytrzymałością jak PUR otrzymywane z układów zawierających wodę i posiadają bardziej elastomeryczny charakter (większe wydłużenie przy zerwaniu).

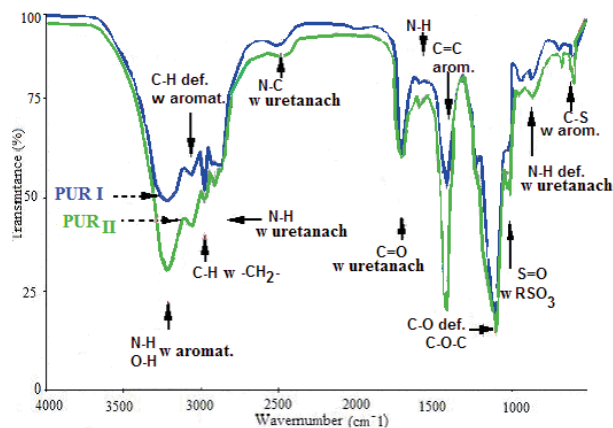
W oparciu o odrębny cykl badań, dotyczących modyfikacji żywicy epoksydowej dodatkiem 5-20% przedmiotowego bezizocyjanianowego oligoureтанu, których wyniki [25] wskazują, że już niewielki dodatek modyfikatora wyraźnie polepsza właściwości modyfikowanej żywicy epoksydowej, sieciowanej w temperaturze  $60^{\circ}C$ , będącej górną granicą odporności termicznej modyfikatora. Pomimo zmian w reżimach technologicznych dotyczących warunków utwardzania materiału epoksydowego z  $80^{\circ}C$  w ciągu 1-3 h na  $60^{\circ}C$  w ciągu 5 h, właściwości utwardzonej, nadal kruchej, żywicy epoksydowej pozostają na niezmiennym poziomie. Stąd możliwym stało się uelastycznienie żywicy epoksydowej przedmiotowym modyfikatorem poliuretanowym w nowych warunkach technologicznych. Wstępnie utwardzane w temperaturze pokojowej kompozycje epoksydowo-poliuretanowe były dotwardzane przez 5 h w temperaturze nie przekraczającej  $60^{\circ}C$ . W dotwardzanych w takich warunkach

kompozycjach zachodzi całkowite usieciowanie wszystkich integralnych składników wielkocząsteczkowych, zarówno matrycy epoksydowej, jak i poliuretanu, który zachowuje swoje skuteczne właściwości modyfikujące, nadając tak utwardzanej żywicy epoksydowej pożądaną elastyczność.

Interesującym stało się zbadanie wpływu zawartości wody w oligomerze poliuretanowym na strukturę powstałych błon otrzymanych po wstępnym dokondensowaniu 24 h w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzewaniu 2 h w temp.  $60^{\circ}C$ .

### 3.4. Struktura polimerów otrzymanych z układów bezwodnych i odwadnianych

Na rysunku 2 zestawiono spektrogramy błon poliuretanowych formowanych z układów odwodnionych ( $PUR_I$ ) oraz nie odwadnianych ( $PUR_{II}$ ) oraz identyfikację występujących pików.



Rys. 2. Przykładowe spektrogramy błon polimerowych otrzymanych z równomolowych ilości MKF112 i PTMG-U z układów odwodnionych ( $PUR_I$ ) oraz nie odwadnianych ( $PUR_{II}$ )

Spektrogramy próbek otrzymywanych z układów odwadnianych i nie odwadnianych wydają się niemal identyczne. Bez względu na postać oligomeru uretanowego (zawartość w nim wody) stosowanego do otrzymywania błon zidentyfikowano charakterystyczne, występujące w tym samym zakresie pasma odpowiadające drganiom poszczególnych grup funkcyjnych.

Na podstawie analizy widm FTIR stwierdzono obecność (pasma w zakresie  $1180\text{ cm}^{-1}$ ) drgań walencyjnych grupy N-H w moczniku, przez którą możliwe byłoby usieciowanie poprzeczne łańcuchów polimerowych. Można więc przypuszczać, że badane polimery posiadają budowę liniową. Występujące w przy około  $3200\text{ cm}^{-1}$  pasmo jest pasmem zdegenerowanym. Nakładają się tu pasma odpowiadające drganiom rozciągającym grup N-H z mocznika oraz O-H z pierścienia benzenowego kwasu fenolosulfonowego. Pasma w zakresie  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  również mogą świadczyć o istnieniu pierścienia aro-

matycznego. Bezsprzeczne jest istnienie połączonych tlenem mostków metylenowych z PTMG, ugrupowań uretanowych ( $2020\text{ cm}^{-1}$ ), grup jonowych połączonych z układem aromatycznym ( $1050\text{ cm}^{-1}$  i  $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ).

Analiza przedstawionych widm potwierdza wcześniej założoną (patrz schemat 3) budowę bezizocyjanianowych poliuretanów kondensacyjnych.

#### 4. PODSUMOWANIE

Z dikarbaminianu oligooksybutylenowego, odwodnionego oligomeru MK112 powstałego w reakcji kwasu fenolosulfonowego, mocznika i formaldehydu otrzymano bezizocyjanianowe polioksybutylenouretany kondensacyjne. Metodą chromatografii żelowej potwierdzono właściwy dobór metody amidowania PTMG. Stwierdzono, że właściwe dla żywicy epoksydowej warunki jej utwardzania (1-3 h w temp.  $80^{\circ}\text{C}$ ) nie mogą być warunkami utwardzania jej poliuretanowego modyfikatora, a tym samym nanokompozytów epoksydowo-poliuretanowych. Modyfikowane „bezwodnym” poliuretanem kondensacyjnym żywice epoksydowe mogą być dosięciowywane w zakresie temperatur  $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$  z uwagi na zachodzące w wyższych temperaturach procesy destrukcyjne PUR. Poliuretan formowany z bezwodnych układów po wstępnej 24 h polikondensacji w temperaturze pokojowej, wygrzewany w temp.  $50\pm 60^{\circ}\text{C}$  charakteryzuje się podobną wytrzymałością na rozciąganie i większym wydłużeniem przy zerwaniu w porównaniu do PUR otrzymanych z układów nie odwadnianych. Bez względu na sposób otrzymywania PUR (temp. wygrzewania, odwadnianie układu) stwierdzono, że im większa jest w nich zawartość segmentu sztywnego tym większa jest ich wytrzymałość na rozciąganie. Zawartość wody w wyjściowym oligomerze uretanowym (przed polikondensacją) nie wpływa na strukturę polimeru (analiza FT IR) otrzymywanego we wcześniej określonych optymalnej temperaturze ( $60^{\circ}\text{C}$ ).

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] M. H. Irfan M. H.: Chemistry and Technology of Thermosetting Polymers In Construction Applications, Kluwer Academic Publishers, London 1998.
- [2] Bakar M., Wojtania I., Legocka I., Gospodarczyk J.: Adv. Polym. Technol., 2007, nr 26, s. 223.
- [3] Hasegawa K.: Nippon Setchaku Gakkaishi, 2007, 43, nr (3), s. 112-119.
- [4] Camino G., Tartaglione G., Frache A., Manferti C., Costa G.: Polym. Degrad. Stab., 2005, nr 90, s. 354.
- [5] Chen K. H., Yang S. M.: J. Appl. Polym. Sci., 2002, nr 86, s. 414.
- [6] Becker O., Simon G. P., Dušek K., Adv. Polym. Sci., 2005, nr 179, s. 29.
- [7] Decker Ch., Keller L., Zahouily Kh., Benfarhi S: Polymer, 2005, 46, nr (17), s. 6640-6648.
- [8] Roscher C.: Pitture e Vernici. European Coatings, 2004, 80, nr (20), s. 7-10.
- [9] Xu W.-B., Bao S.-P., He P.-S.: J. Appl. Polym. Sci., 2002, nr 84, s. 842.
- [10] Yashchenko L. N., Todosiichuk T. T., Tereshchenko V. N., Gorbatenko A. N.: Klei, Germetiki, Tekhnologii, 2014, nr (4), s. 15-19.
- [11] Song J., Chen G., Wu G., Cai Ch., Liu P., Li Q.: Polym. Adv. Technol., 2011, 22, nr (12), s. 2069-2074.
- [12] Białkowska A., Bakar M., Lenartowicz M., Przem. Chem., 2014, 93, nr (8), s. 1422-1427.
- [13] Ghafghazi M., Esfandeh M., Morshedian J., Ghafghazi S.: Polym. Polym. Compos., 2012, 20, nr (5), s. 471-478.
- [14] Li J.: Polymer Bulletin (Heidelberg, Germany), 2006, 56, nr (4-5), s. 377-384.
- [15] Jia Q.M., Zheng M., Chen H.X., Shen R.J.: Polymer Bulletin (Heidelberg, Germany), 2005, 54, nr (1-2), s. 65-73.
- [16] Lee S.-S., Park H.-J., Kim J.: PMSE Preprints, 2006, 95, s. 691-692.
- [17] Forster A.M., Watson S.S., Forster A. L., Drzal P.L.: Proceedings of the Annual Meeting of the Adhesion Society, 2006, 29<sup>th</sup>, s. 109-111.
- [18] Ihn K. J., Kim J. Y., Shin D. H., KR 2003031089 A 20030418.
- [19] Białkowska A., Bakar M., Lenartowicz M.: Przem. Chem., 2014, 93, nr (8), s. 1000-1005.
- [20] Białkowska A., Bakar M., Lenartowicz M.: Przetw. Tworzyw 2013, nr 4(153), s. 355-359.
- [21] Wirpsza Z., Białkowska A.: Polimery 2002 nr 5, s. 347.
- [22] Białkowska A., Wirpsza Z.: Polimery, 2002, 47, nr 10, s. 706.
- [23] Bakar M., Białkowska A., Szymańska J.: Plast. Rubber Compos., 2013, 42, nr (5), s. 203.
- [24] Wirpsza Z., Białkowska A.: Elastomery, 2000, 4, nr (4), s. 13.
- [25] Białkowska A., Bakar M., Kostrzewa M., Lenartowicz-Klik M.: Przetw. Tworzyw 2015, nr 3(165)/21, s. 205.