

# Innowacyjna metoda otrzymywania polioli poliestrowych przeznaczonych do produkcji spódów obuwniczych

Paulina Binniecka<sup>1), \*)</sup>, Marta Pieńkowska<sup>1)</sup>, Anna Opalska<sup>2)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.3.5](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.3.5)

**Streszczenie:** Opracowano nową technologię otrzymywania polioli poliestrowych z zastosowaniem surowca stanowiącego nowo wyodrębniony strumień uboczny procesu utleniania cykloheksanu. Innowacja polegała na wprowadzeniu etapu rozdziału strumienia produktów odpadowych, pozwalającego na uzyskanie frakcji o składzie gwarantującym optymalne właściwości zsyntetyzowanego polioliu przeznaczonego do systemów poliuretanowych używanych do produkcji spódów obuwniczych. Otrzymana frakcja prepoliesterowa charakteryzowała się dużą zawartością związków alifatycznych dwufunkcyjnych i niewielkim udziałem małowcząsteczkowych monokwasów, przyczyniających się do pogorszenia jakości wyrobu końcowego. Powstająca w wyniku rozdziału frakcja stanowi surowiec alternatywny dla powszechnie stosowanego kwasu adypinowego. Oceniono właściwości spódów obuwniczych wytworzonych z mikroporowatych poliuretanów na bazie uzyskanych poliesterów. Stwierdzono, że otrzymane poliestry wykazują właściwości zbliżone (lub lepsze) do cech poliesterów wytwarzanych dotychczas przez Spółkę Purinova.

**Słowa kluczowe:** poliestry, innowacja, spody obuwnicze, recykling, poliiole.

## Innovative method to prepare polyester polyols intended for the production of footwear soles

**Abstract:** A new technology for the production of polyester polyols using a newly separated side stream from the cyclohexane oxidation process as a raw material was developed. The innovation consisted in the introduction of the stage of separation of the waste product stream, which allowed to obtain a fraction with composition suitable to ensure optimal properties of the synthesized polyol intended for polyurethane systems used in the production of footwear soles. The obtained prepolyester fraction was characterized by a high content of bifunctional aliphatic compounds, with a minor share of low molecular weight monoacids, contributing to the deterioration of final product quality. The fraction resulting from the separation is an alternative raw material to the commonly used adipic acid. The parameters of footwear soles manufactured from microporous polyurethanes based on the obtained polyesters were evaluated. It was found that polyesters produced from new raw material are characterized by similar or higher physical and mechanical properties in comparison to the existing products of Purinova Company.

**Keywords:** polyesters, innovation, footwear soles, recycling, polyols.

Dobrze dobrana para butów gwarantuje komfort, wygodę oraz bezpieczeństwo ich użytkowania. Zadaniem obuwia ochronnego jest zabezpieczenie przed urazami, które mogą powstać w wyniku wypadku. Z tego względu bardzo ważne są: konstrukcja obuwia oraz zastosowane materiały i technologie. Producenci obuwia bezpiecznego, ochronnego i zawodowego muszą ponadto przestrzegać odpowiednich zasad i wymogów, ściśle regulowanych odpowiednimi normami.

Niezależnie od klasyfikacji określone w normach wymagania stawiane obuwiu o cechach ochronnych odnoszą się zarówno do całej konstrukcji obuwia, jak i do jej poszczególnych elementów: wierzchu, podszewki przyszwy, podszewki obłożyny, podpodeszwy, języka i podeszwy [1]. Obuwie zawodowe, nazywane roboczym, można stosować wszędzie tam, gdzie nie ma konieczności ochrony palców stóp przed urazem. W zależności od zakresu, w którym spełnia ono zarówno podstawowe, jak i dodatkowe wymagania, obuwiu zawodowe występuje w sześciu kategoriach [2, 3] różnicujących je ze względu na: brak ochrony palców stóp, zabudowaną piętę, właściwości antyelektrostatyczne, absorpcję energii w obszarze pięty, przepuszczalność i absorpcję wody, odporność na przebicie od podłoża, olejoodporność.

<sup>1)</sup> Purinova Sp. z o.o., ul. Wojska Polskiego 65, 65-001 Bydgoszcz.

<sup>2)</sup> Instytut Przemysłu Skórzanego w Łodzi, ul. Zgierska 73, 91-462 Łódź.

\*) Autor do korespondencji; e-mail: [p.binniecka@purinova.com](mailto:p.binniecka@purinova.com)

Aby sprostać wymaganiom, zapewnić odpowiedni komfort użytkowania, ponadto wyróżnić się na rynku producenci obuwia stosują coraz lepsze rozwiązania. Na etapie projektowania podeszwy obuwia ochronnego zwraca się więc dodatkowo uwagę na jej kształt, rozkład ciśnienia, zdolność do pochłaniania wstrząsów, cyrkulację powietrza [4], w związku z tym do produkcji spodów obuwniczych wykorzystuje się nowocześniejsze materiały. Podstawowymi tworzywami, z których wytwarza się podeszwy obuwia ochronnego i zawodowego są materiały syntetyczne: różnego rodzaju gumy, poli(chlorek winylu) (PVC), bardzo powszechne poliuretany (PUR). Natomiast do nowych materiałów należy zaliczyć, mające liczne zalety, poliuretany termoplastyczne (TPU). Są gumopodobne, elastyczne, miękkie, a przy tym bardzo odporne na ścieranie, zginanie, rozrywanie i rozciąganie [5]. Ich wadami są wysoka cena i mała odporność na działanie rozpuszczalników organicznych. Materiałem używanym do produkcji obuwia ochronnego jest także kauczuk termoplastyczny odporny na bardzo niską temperaturę, a także na poślizg w warunkach zimowych [6]. Materiałem bardzo ciekawym technologicznie jest kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA), odporny na naprężenia, rozerwanie, kompatybilny z innymi tworzywami polimerowymi, a dodatkowo termoizolacyjny i amortyzujący [6, 7]. Ponadto tworzywo EVA jest odporne na działanie promieni UV i dopuszczone do kontaktu z żywnością, jednak mało odporne na działanie czynników chemicznych. W branży obuwniczej stosuje się także kompozyty silikonowe wzmocnione np. włóknami akrylonitrylowymi z solami miedzi lub włóknami węglowymi [8]. Dobór odpowiedniego materiału na podeszwy jest w istotnym stopniu zależny od jego odporności na poślizg, który jest jedną z głównych przyczyn urazów ciała pieszego [9]. Na etapie opracowywania materiału o odpowiedniej wartości współczynnika tarcia dynamicznego, zależnego m.in. od twardości materiału, struktury i chropowatości, często wykonuje się symulację poślizgu występującego w rzeczywistych warunkach eksploatacji obuwia [9]. W celu uzyskania produktów o lepszej jakości lub o szczególnie wyspecjalizowanych właściwościach łączy się różne technologie. Przykładem mogą być podeszwy z poliuretanu, których bieżnik wylano z poliuretanu termoplastycznego. Dzięki takiemu połączeniu otrzymano spód obuwniczy jest lekki, odporny na ścieranie i oleje, antypoślizgowy, a także komfortowy w użytkowaniu [10]. Do produkcji podeszew wykorzystuje się również poliuretany o różnej gęstości, na przykład na zewnątrz – poliuretan lity, odporny na ścieranie, a wewnątrz – spieniony, dzięki czemu but jest lekki [10]. Lekkie, bardzo odporne na ścieranie poliuretany idealnie nadają się do produkcji wytrzymałych podeszew o doskonałych długoterminowych właściwościach mechanicznych. Podeszwy poliuretanowe są praktyczne i nie przepuszczają wody, w żaden sposób nie ograniczają też możliwości projektowych.

Poliuretany, jako surowiec do produkcji spodów obuwniczych, wykazują szereg korzystnych cech: dobre właściwości mechaniczne w szerokim zakresie tempera-

tury, odporność na ścieranie i działanie czynników atmosferycznych oraz chemicznych (kwasów, zasad, olejów i smarów), doskonałą wytrzymałość i odporność na hydrolizę. Tworzywa PUR powstające w wyniku połączenia izocyjanianu i polioliu są związkami wielocząsteczkowymi o budowie segmentowej, z naprzemiennie ułożonymi segmentami sztywnymi i elastycznymi [11].

Segmenty sztywne stanowią produkty reakcji diizocyjanianów i małowartościowych dioli (przedłużaczy łańcuchów) [12]. Zawierają ugrupowania polarne i silnie oddziałują na siebie poprzez wytwarzane wiązania wodorowe. Fragmenty giętkie są zbudowane z ugrupowań pochodzących od polioli, czyli z grup metylowych, estrowych lub eterowych [13, 14]. Nadają poliuretanom elastyczność i odporność na niską temperaturę [15]. Właściwości fizyczne poliuretanów zależą od udziału segmentów giętkich i sztywnych. Zawartość segmentów sztywnych powyżej 40 % wpływa na zwiększenie twardości i zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie materiału. Poliuretany elastyczne charakteryzują się zawartością fazy ciąglej na poziomie 60–80 % [16].

Przedmiotem niniejszej pracy jest ocena możliwości zastosowania do produkcji podeszew systemów poliuretanowych na bazie polioli poliesterowych wytwarzanych z udziałem nowo wyodrębnionego strumienia ubocznego z procesu utleniania cykloheksanu.

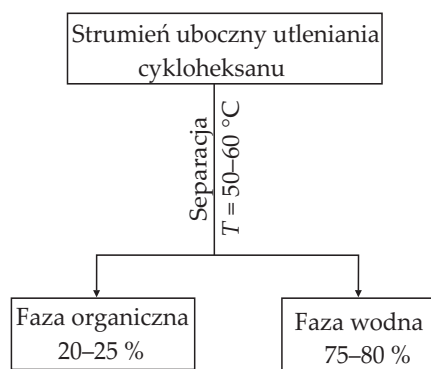
Spółka Purinova ma doświadczenie w zakresie otrzymywania polioli poliesterowych przeznaczonych do produkcji elastomerów mikroporowatych stanowiących materiał spodów obuwniczych obuwia zawodowego. Dotychczas w produkcji wykorzystywano powszechnie znane surowce, takie jak: kwas adypinowy (prod. BASF), pentaerytrytol (prod. Perstorp), glikol monoetylenowy (prod. Brenntag) i glikol dietylenowy (prod. Orlen), butanodiol (dost. SK Global Chemical). Stosowano również strumienie uboczne procesu utleniania cykloheksanu (stanowiące odpad produkcyjny utylizowany na drodze spalania), ale nie poddawano ich żadnym procesom oczyszczania. Jako surowiec izocyjanianowy używano prepolimer o zawartości 19 % wolnych grup izocyjanianowych (NCO). Obecność w surowym strumieniu ubocznym małowartościowych monokwasów pogarszała właściwości otrzymywanych poliesterów, istotne w zastosowaniu w spodach obuwniczych.

W ramach projektu badawczego „Opracowanie innowacyjnych technologii wytwarzania polioli poliesterowych i estrów syntetycznych” opracowano i zoptymalizowano proces rozdziału strumienia oraz technologię polikondensacji z wykorzystaniem nowo pozyskanego surowca odpadowego [17].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Przedmiotem badań był strumień uboczny procesu utleniania cykloheksanu. W procesie utleniania cyklo-



Rys. 1. Schemat ideowy pierwszego etapu przygotowania nowego strumienia ubocznego procesu utleniania cykloheksanu

Fig. 1. Graphic scheme of the first stage of preparation of new side stream of cyclohexane oxidation process

heksanu w wyniku szeregu reakcji ubocznych powstają różne kwasy mono- i dikarboksylowe, od C1 do C6, w tym również hydroksykwas. Kwasy te są wyodrębniane w postaci wodnych roztworów na etapie przemiany surowego produktu utleniania, a w wypadku polskiej technologii Cyclopol [18] – również na etapie rozdzielania właściwego produktu od wysokowrzących zanieczyszczeń, po uprzedniej hydrolizie estrów cykloheksylowych. Jak już wspomniano, zawarte w tych roztworach monokwasy mają negatywny wpływ na właściwości uzyskiwanych polioli, których jakość, ze względu na wahania składu surowca kwasowego, nie zawsze spełnia rosnące wymagania producentów pianek poliuretanowych, a to znacznie ogranicza obszar ich stosowania.

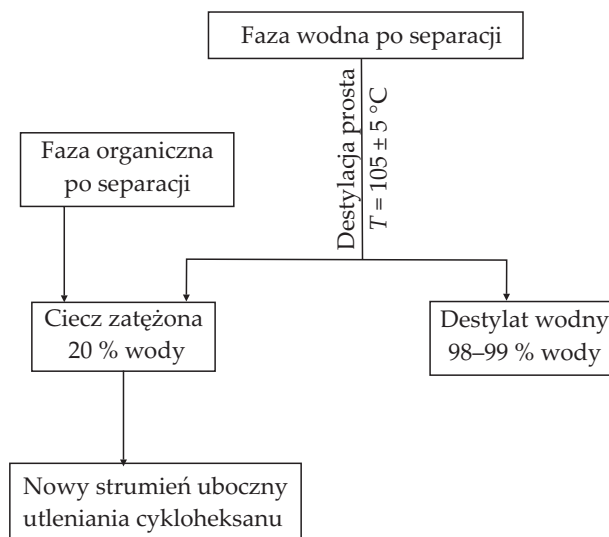
Wyodrębnienie nowego strumienia obejmowało dwuetapowe procesy fizyczne, polegające na transporcie masy i energii.

### Oczyszczanie strumienia

Pierwszym etapem była wstępna separacja surowca polegająca na oddzieleniu fazy wodnej zawierającej kwasy monokarboksylowe i część rozpuszczonych kwasów dikarboksylowych od frakcji organicznej zawierającej mieszaninę kwasów di- oraz monokarboksylowych (rys. 1).

Fazę wodną po separacji kierowano do drugiego etapu (rys. 2), polegającego na jej zatężeniu w procesie destylacji i usuwaniu zarówno wody, jak i lotnych związków organicznych. Związki te tworzą z wodą azeotropy wrzące w temperaturze zbliżonej do temperatury wrzenia wody. Po zakończeniu destylacji do cieczy wyczerpanej była dodawana faza organiczna pochodząca z pierwszego etapu separacji. Po wymieszaniu uzyskiwano nowy strumień uboczny utleniania cykloheksanu, wykorzystywany do dalszego frakcjonowania.

Przeprowadzone prace badawcze objęły identyfikację składu otrzymanego strumienia.

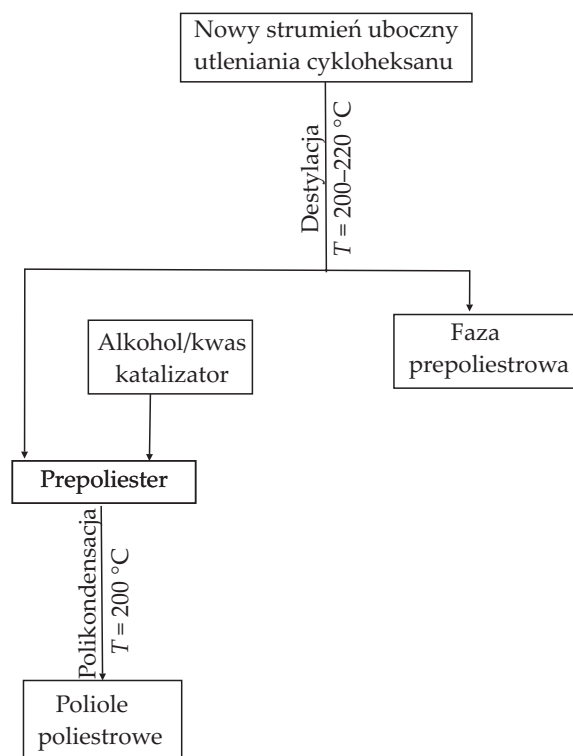


Rys. 2. Schemat ideowy drugiego etapu przygotowania nowego strumienia ubocznego procesu utleniania cykloheksanu

Fig. 2. Graphic scheme of the second stage of preparation of new side stream of cyclohexane oxidation process

### Optymalizacja procesu rozdziału strumienia

Określenie dokładnego składu nowego strumienia umożliwiło opracowanie efektywnej metody jego rozdziału w celu otrzymania jak najczystszych frakcji o znanym składzie i właściwościach chemicznych. Najlepszą metodą rozdziału mieszaniny okazała się destylacja



Rys. 3. Schemat ideowy rozdziału frakcji mieszaniny produktów pochodzących z utleniania cykloheksanu

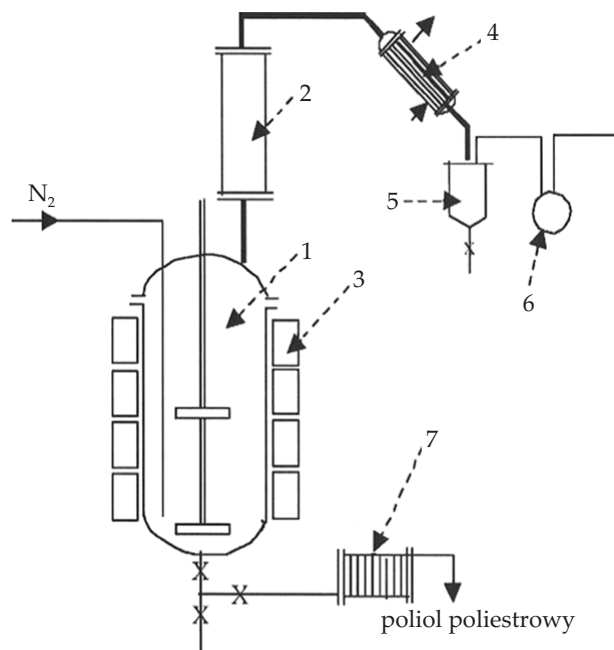
Fig. 3. Graphic scheme of the separation of fractions from mixture of products derived from cyclohexane oxidation

prosta – stosunkowo szybka, bardzo wydajna i bezproblemowa, o wysokiej powtarzalności. Istotną zaletą procesu rozdziału destylacyjnego jest czystość uzyskanego kondensatu wodnego, który zawiera tylko śladowe ilości związków organicznych, co eliminuje problem utylizacji. Nowo wyodrębniony strumień uboczny utleniania cykloheksanu stopniowo podgrzewano do maksymalnej temperatury 220 °C. Utrzymywano tę temperaturę mieszaniny aż do chwili zaprzestania wydzielania się destylatu, o czym świadczył wyraźny spadek temperatury oparów. Temperaturę kontrolowano średnio co 60 min. Rysunek 3 przedstawia schemat rozdziału frakcji ubocznego strumienia produktów utleniania cykloheksanu.

Skład wyodrębnionej frakcji prepoliesterowej poddano analizie.

### Wstępne syntezy poliesterów

Uzyskaną frakcję prepoliesterową poddano reakcji polikondensacji z alkoholami wielowodorotlenowymi (głównie glikolem dietylenowym, glikolem monoetylenowym, prod. Orlen). Docelowymi produktami reakcji były poli-



- 1 – reaktor
- 2 – kolumna separacyjna
- 3 – grzałki elektryczne lub węzownica z parą grzewczą
- 4 – wymiennik ciepła płaszczowo-rurowy
- 5 – odbieralnik kondensatu
- 6 – pompa próżniowa
- 7 – filtr

Rys. 4. Schemat instalacji do produkcji poliesterów na bazie frakcji prepoliesterowej wytworzonej w procesie rozdziału nowo wyodrębnionego strumienia ubocznego procesu utleniania cykloheksanu

Fig. 4. Schematic diagram of set-up for production of polyesters based on prepolyester fraction obtained in the process of separation of newly isolated by-product stream from cyclohexane oxidation

ole poliestrowe o właściwościach fizykochemicznych zbliżonych do cech produktów handlowych, oferowanych aktualnie przez Spółkę Purinova.

Przeprowadzono dwie serie syntez z wykorzystaniem surowego i oczyszczonego strumienia ubocznego utleniania cykloheksanu. W danej serii (Seria I, Seria II), przeprowadzono równoległe dwie syntezy. Strumień I stanowił obecny produkt handlowy Spółki, a strumień II – produkt zawierający oczyszczony surowiec. Syntezy prowadzono w jednakowych warunkach szybkości grzania, intensywności przepływu azotu, objętości mieszaniny reakcyjnej.

Strumień surowców pochodzenia petrochemicznego podgrzewano wstępnie do temp. 60 °C, dodawano składnik alkoholowy (glikol dietylenowy, glikol monoetylenowy, prod. Orlen) i podgrzewano stopniowo do temp. 200 °C w celu usunięcia wody oraz substancji niskowrzących. Reakcja przebiegała w temperaturze z zakresu 195–205 °C. Przebieg reakcji kontrolowano na drodze okresowej analizy wartości liczby hydroksylowej i kwasowej. Reakcję zakończono w chwili, gdy liczba hydroksylowa, liczba kwasowa oraz lepkość osiągnęły wartości wymagane do dalszych zastosowań poliesteru. Po ustaleniu odpowiednich receptur oraz sposobu prowadzenia syntez, w celu zwiększenia wydajności reakcji, stopnia konwersji oraz czystości utworzonego poliesteru syntezy wykonano w większej skali w stalowych reaktorach, pod obniżonym ciśnieniem (rys. 4).

### Modyfikacja składu surowcowego do otrzymywania poliesterów

Znaczny udział w nowym strumieniu surowców stanowi kwas adypinowy oraz jego pochodne. W celu określenia wpływu czystego kwasu adypinowego na właściwości otrzymywanego poliesteru, zmieniono skład surowców do syntezy poliesteru, zastępując 20 % mas. wsadu kwasowego czystym kwasem adypinowym. Syntezy prowadzono w sposób analogiczny do syntez wstępnych.

### Otrzymywanie poliuretanów przeznaczonych do spodów obuwniczych

Poliestry wytworzone na bazie nowego strumienia ubocznego procesu utleniania cykloheksanu wykorzystano do wytworzenia poliuretanowych elastomerów mikroporowatych, stosowanych do produkcji spodów obuwniczych. Poliester mieszano z przedmieszką zawierającą m.in. katalizatory, silikony i wodę. Tak otrzymaną kompozycję mieszano z izocyjanianem, a następnie przelewano do podgrzanej uprzednio zamykanej formy. Po upływie odpowiedniego czasu elastomer wyciągano z formy.

### Metody badań

– Próbkę strumienia po II etapie rozdziału analizowano w układzie chromatograf gazowy-spektrometr mas (GC-MS, firmy Shimadzu).



**Tabela 1.** Wyniki analizy chromatograficznej nowo wyodrębnionego strumienia produktów ubocznych utleniania cykloheksanu  
**T a b l e 1.** Results of chromatographic analysis of newly isolated by-product stream of cyclohexane oxidation

| Związek                                | Zawartość, % |
|--|--------------|
| Dikarboksyłowe kwasy i estry pochodne  | 39,86        |
| Kwasy monokarboksyłowe i pochodne      | 12,83        |
| Cykloheksanon/cykloheksanol i pochodne | 8,12         |
| Inne                                   | 12,99        |
| Woda                                   | 26,20        |
| Σ związków organicznych                | 73,80        |

– Skład wyodrębnionej frakcji poliestrowej analizowano w układzie chromatograf gazowy-spektrometr mas (firmy Shimadzu GCMS-QP2010 SE) z jonizacją elektronową, pracującym w trybie SCAN (31–500 Amu). Na podstawie analizy chromatogramu określono skład frakcji prepoliestrowej.

– Odporność na ścieranie i wielokrotne zginanie otrzymanych poliuretanów oceniano zgodnie z normą PN-EN ISO 20344:2012 w Instytucie Przemysłu Skórzanego w Łodzi, badano dwie próby danego Systemu (A i B).

– Rezystancję elektryczną w klimacie mokrym i suchym oraz odporność na olej wytworzonych poliuretanów mikroporowatych wyznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 20344:2012 w Instytucie Przemysłu Skórzanego w Łodzi.

– Odporność spódów wykonanych z otrzymanych materiałów PUR na poślizg badano zgodnie z normą PN-EN ISO 20347:2012 w Instytucie Przemysłu Skórzanego w Łodzi.

– Odporność spódów wykonanych z otrzymanych poliuretanów na hydrolizę oceniano zgodnie z normą PN-EN ISO 20347:2012 w Instytucie Przemysłu Skórzanego w Łodzi.

**Tabela 3.** Parametry poliesterów Serii I wytworzonych na bazie obecnie używanego strumienia oraz nowo wyodrębnionego strumienia produktów utleniania cykloheksanu  
**T a b l e 3.** Parameters of polyesters produced based on the currently used stream and newly isolated stream of cyclohexane oxidation products for Series I

| Seria I                        | Wartości pożądane | Strumień I | Strumień II |
|--------------------------------|-------------------|------------|-------------|
| $L_{OH}$ , mg KOH/g            | 55–60             | 58,0       | 55,0        |
| LKW, mg KOH/g                  | < 1,0             | 1,0        | 1,0         |
| H <sub>2</sub> O, %            | < 0,1             | 0,22       | 0,02        |
| Lepkość w temp. 25 °C, mPa · s | 8000–12 000       | 5060       | 3900        |

$L_{OH}$  – liczba hydroksylowa, LKW – liczba kwasowa.

$L_{OH}$  – hydroxyl number, LKW – acid number.

**Tabela 2.** Wyniki analizy chromatograficznej frakcji prepoliestrowej z rozdziału nowo wyodrębnionego strumienia produktów ubocznych utleniania cykloheksanu  
**T a b l e 2.** Results of chromatographic analysis of prepolyester fraction obtained from separation of newly isolated by-product stream of cyclohexane oxidation

| Związek                                | Zawartość, % |
|--|--------------|
| Dikarboksyłowe kwasy i estry pochodne  | 85,57        |
| Kwasy monokarboksyłowe i pochodne      | 11,38        |
| Cykloheksanon/cykloheksanol i pochodne | 0,80         |
| Inne                                   | 1,88         |
| Woda                                   | 0,37         |
| Σ związków organicznych                | 99,63        |

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Z zastosowaniem nowej technologii rozdziału dotychczas stosowanego surowca, stanowiącego strumień uboczny utleniania cykloheksanu, i opracowanej metody syntezy uzyskano poliole poliestrowe wykorzystywane do otrzymywania materiałów poliuretanowych do produkcji spódów obuwniczych. W tabeli 1 i 2 przedstawiono wyniki analiz chromatograficznych produktów rozdziału strumienia ubocznego utleniania cykloheksanu. Otrzymane nowe materiały charakteryzowały się zbliżonymi lub lepszymi właściwościami niż produkty dotychczas wytwarzane w Spółce.

W tabelach 3 i 4 zestawiono wartości liczb hydroksylowej i kwasowej oraz lepkości zsyntetyzowanych poliesterów. Uzyskano produkty o odpowiedniej, założonej wartości liczby hydroksylowej (w zależności od rodzaju dalszych zastosowań otrzymanego poliestru), liczby kwasowej, zawartości wody oraz lepkości, zgodnie z wymaganiami określonymi dla obecnych na rynku produktów gotowych.

**Tabela 4.** Parametry poliesterów Serii II wytworzonych na bazie obecnie używanego strumienia oraz nowo wyodrębnionego strumienia produktów utleniania cykloheksanu  
**T a b l e 4.** Parameters of polyesters produced based on the currently used stream and newly isolated stream of cyclohexane oxidation products for Series II

| Seria II                       | Wartości pożądane | Strumień I | Strumień II |
|--------------------------------|-------------------|------------|-------------|
| $L_{OH}$ , mg KOH/g            | 62–68             | 65         | 64          |
| LKW, mg KOH/g                  | < 1,0             | 0,9        | 1,1         |
| H <sub>2</sub> O, %            | < 0,1             | 0,04       | 0,08        |
| Lepkość w temp. 25 °C, mPa · s | 8000–12 000       | 9628       | 10 820      |

**T a b e l a 5.** Parametry poliesterów wytworzonych na bazie nowego strumienia z dodatkiem 20 % mas. czystego kwasu adypinowego

**T a b l e 5.** Parameters of polyesters produced based on new stream and with the addition of 20 % by mass of pure adipic acid

| Parametr                       | Poliester II | Poliester II + 20 % KA |
|--------------------------------|--------------|------------------------|
| $L_{OH}$ , mg KOH/g            | 63           | 61                     |
| LKW, mg KOH/g                  | 0,7          | 0,5                    |
| H <sub>2</sub> O, %            | 0,02         | 0,02                   |
| Lepkość w temp. 35 °C, mPa · s | 7515         | 5888                   |
| Parametr                       | Poliester I  | Poliester I + 20 % KA  |
| $L_{OH}$ , mg KOH/g            | 55           | 53                     |
| LKW, mg KOH/g                  | 1,6          | 1,6                    |
| H <sub>2</sub> O, %            | 0,02         | 0,02                   |
| Lepkość w temp. 35 °C, mPa · s | 6226         | 8925                   |

KA – kwas adypinowy.

KA – adipic acid.

Wpływ udziału kwasu adypinowego w składzie surowcowym do syntezy polioli estrowych na ich właściwości ilustrują dane zawarte w tabeli 5.

Z udziałem zsyntetyzowanych poliesterów wytworzono mikroporowate materiały poliuretanowe używane do produkcji podeszew.

Skład systemów poliuretanowych wykorzystanych w badaniach przedstawiono w tabeli 6.

Wszystkie spody wykonane z podanych systemów PUR wykazywały znakomitą odporność na ścieranie oraz wielokrotne zginanie. Dodatek do systemu 0,8 % mas. Ortegolu AB (reduktora ścierania) (System 09) wpłynął na ponad dwukrotne zwiększenie odporności na ścieranie spodów obuwniczych (tabela 7).

Na podstawie wyników badań (tabela 8) stwierdzono, że spody poliuretanowe wytworzone bez udziału do-

**T a b e l a 6.** Wykorzystane w badaniach systemy poliuretanowe

**T a b l e 6.** Polyurethane systems used in the study

| System    | Poliester  |
|-----------|--|
| System 01 | Poliester 55/20N   |
| System 02 | Poliester 60 N/AT  |
| System 06 | Poliester 55/20N + Poliester I                           |
| System 07 | Poliester I + 20 % KA                                    |
| System 08 | Poliester 55/20N + Poliester I + 0,8 % O.AB + 2,7 % C.F. |
| System 09 | Poliester 55/20N + Poliester I + 0,8 % O.AB              |
| System 10 | Poliester 55/20N + Poliester I + 1 % C.F.                |
| System 11 | Poliester 55/20N + Poliester I + 2 % C.F.                |
| System 12 | Poliester 55/20N + Poliester I + 2,7 % C.F.              |

C.F. – Catafor F, dodatek antystatyczny, O.AB – Ortegol AB, reduktor ścierania.

C.F. – Catafor F, antistatic additive, O.AB – Ortegol AB, abrasion reducer.

datków (System 01, System 02) nie wykazują właściwości elektrostatycznych. Zgodnie z normami elektrostatyczne właściwości obuwia zapewnia rezystancja skośna podeszwy nieprzekraczająca 1000 MΩ. Elektrostatyczne właściwości podeszew zwiększają się w znacznym stopniu po dodaniu do poliuretanowego systemu obuwniczego surfaktantu antystatycznego Catafor F w ilości 1–2,7 % mas. Wyznacznikiem odporności podeszwy na olej, zgodnie z normą, są zmiany masy oraz objętości materiału spodu obuwniczego w obecności izooktanu nie większe niż 12 %. Wszystkie wytworzone spody obuwnicze spełniają wymagania norm w tym zakresie. Stwierdzono więc, że są olejoodporne. Przy tak małych wartościach zmiany masy oraz objętości nie zauważono jednoznacznych zależności między badanymi wartościami a składem poliesterowym systemu z dodatkami.

Wszystkie wytworzone spody obuwnicze uzyskały pozytywną ocenę punktową w zakresie odporności

**T a b e l a 7.** Odporność na ścieranie i wielokrotne zginanie wybranych systemów poliuretanowych

**T a b l e 7.** Abrasion and multiple bending resistance parameters of selected polyurethane systems

| System    | Odporność na ścieranie, mm <sup>3</sup> |   | Odporność na wielokrotne zginanie w temp. 20 ± 3 °C, mm |   |
|-----------|---|---|---|---|
|           | Wartość zmierzona                       | Wymagania wg PN-EN ISO 20347:2012                       | Wartość zmierzona                                       | Wymagania wg PN-EN ISO 20347:2012                     |
| System 01 | 104                                     | nie więcej niż 250 (metoda badań: PN-EN ISO 20344:2012) | Próba A – 0<br>Próba B – 0                              | nie więcej niż 4 (metoda badań: PN-EN ISO 20344:2012) |
| System 06 | 211                                     |   | Próba A – 0<br>Próba B – 0                              |   |
| System 09 | 95                                      |   | –   |   |

**T a b e l a 8. Rezystancja elektryczna i odporność na olej wybranych systemów poliuretanowych****T a b l e 8. Electrical resistance and oil resistance parameters of selected polyurethane systems**

| System    | Rezystancja elektryczna, MΩ          |  | Odporność na olej (izooktan), procentowa zmiana parametrów próbki w kształcie walca, % |   |
|-----------|--------------------------------------|--|--|---|
|           | Wartość zmierzona                    | Wymagania wg PN-EN ISO 20347:2012                            | Wartość zmierzona  | Wymagania wg PN-EN ISO 20347:2012                         |
| System 01 | na sucho: > 2990<br>na mokro: > 2990 | w zakresie: 0,1–1000<br>(metoda badań: PN-EN ISO 20344:2012) | zmiana masy: 1,0<br>zmiana objętości: 0,0  | nie więcej niż 12<br>(metoda badań: PN-EN ISO 20344:2012) |
| System 02 | na sucho: > 2990<br>na mokro: > 2250 |  | zmiana masy: 0,4<br>zmiana objętości: 0,0  |   |
| System 08 | na sucho: 508<br>na mokro: 287       |  | zmiana masy: 1,1<br>zmiana objętości: 0,0  |   |
| System 10 | na sucho: 814<br>na mokro: 478       |  | zmiana masy: 1,0<br>zmiana objętości: 0,0  |   |
| System 11 | na sucho: 372<br>na mokro: 275       |  | zmiana masy: 1,0<br>zmiana objętości: 1,2  |   |
| System 12 | na sucho: 436<br>na mokro: 264       |  | zmiana masy: 0,8<br>zmiana objętości: 0,0  |   |

**T a b e l a 9. Odporność materiału spodów obuwniczych na poślizg****T a b l e 9. Slip resistance of footwear soles**

| System    | Odporność spodów na poślizg                      |                              | Wymagania wg PN-EN ISO 20347:2012   |
|-----------|--|------------------------------|---|
|           | Współczynnik tarcia                              | Ocena punktowa <sup>*)</sup> |   |
| System 01 | na sucho: 0,1<br>na mokro: 0,1<br>na lodzie: 0,1 | 5,1                          | współczynnik tarcia,<br>nie mniej niż:<br>na sucho: 0,3<br>na mokro: 0,2<br>na lodzie: 0,1<br>metoda badań: PN-84 0-91133 |
| System 06 | na sucho: 0,2<br>na mokro: 0,1<br>na lodzie: 0,1 | 5,4                          |   |
| System 07 | na sucho: 0,2<br>na mokro: 0,2<br>na lodzie: 0,1 | 5,3                          |   |
| System 08 | na sucho: 0,3<br>na mokro: 0,2<br>na lodzie: 0,1 | 5,8                          |   |
| System 09 | na sucho: 0,2<br>na mokro: 0,1<br>na lodzie: 0,1 | 5,4                          |   |
| System 10 | na sucho: 0,1<br>na mokro: 0,1<br>na lodzie: 0,1 | 5,1                          |   |
| System 11 | na sucho: 0,2<br>na mokro: 0,2<br>na lodzie: 0,1 | 5,5                          |   |
| System 12 | na sucho: 0,2<br>na mokro: 0,1<br>na lodzie: 0,1 | 5,4                          |   |

<sup>\*)</sup> Klasyfikacja opisowa oceny poślizgu spodów wg procedury IPS(KR)-BI-017:

5–6 pkt. → klasa 1 → wysoka odporność na poślizg (dla obuwia użytkowego w każdych warunkach)

4–5 pkt. → klasa 2 → dobra odporność na poślizg (dla obuwia użytkowego w warunkach na sucho i mokro)

3–4 pkt. → klasa 3 → słaba odporność na poślizg (dla obuwia użytkowego w warunkach na sucho)

0–3 pkt. → klasa 4 → niezadowalająca odporność na poślizg (nie należy stosować podszew do produkcji obuwia).

<sup>\*)</sup> Descriptive classification for assessing slip resistance of footwear soles according to IPS(KR)-BI-017 procedure:

5–6 pt → class 1 → high slip resistance (for footwear used in all conditions)

4–5 pt → class 2 → good slip resistance (for footwear used in dry and wet conditions)

3–4 pt → class 3 → weak slip resistance (for footwear used in dry conditions)

0–3 pt → class 4 → unsatisfactory slip resistance (soles should not be used for footwear production).

**Tabela 10.** Wytrzymałość hydrolityczna poliuretanowych spodów obuwniczych określona na podstawie zmiany wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie względne przy zerwaniu

**T a b l e 10.** Hydrolysis strength of polyurethane footwear soles determined by changes in tensile strength and elongation at break

| System    | Wytrzymałość hydrolityczna (zmiana wartości wydłużenia względnego przy zerwaniu) |   |
|-----------|--|---|
|           | Zmiana parametru   | Wymagania wg PN-EN ISO 20347:2012                         |
| System 01 | 61 %   | nie więcej niż 20 %<br>metoda badań: PN-EN ISO 20344:2012 |
|           | 47 %   |   |
| System 06 | 63 %   |   |
|           | 64 %   |   |
| System 07 | 48 %   |   |
|           | 45 %   |   |
| System 08 | 37 %   |   |
|           | 30 %   |   |
| System 09 | 21 %   |   |
|           | 13 %   |   |
| System 10 | 39 %   |   |
|           | 35 %   |   |

na poślizg (tabela 9). Oceny mieściły się w stosunkowo wąskim zakresie 5,0–5,8 w 6-stopniowej skali. Pod względem wartości współczynnika tarcia kinetycznego wszystkie spody uzyskały wynik pozytywny badania na lodzie.

Natomiast wymagania określone w odniesieniu do każdego rodzaju powierzchni podłoża (na sucho, na mokro, na lodzie) spełnił System 08, który uzyskał największą liczbę punktów w całościowej ocenie punktowej.

Pod względem odporności na hydrolizę materiału poliuretanowych spodów obuwniczych wymagania norm spełniał jedynie System 09 (tabela 10).

Na podstawie analizy przeprowadzonych badań opracowano i wdrożono nowy, charakteryzujący się właściwościami zestawionymi w tabeli 11, polioli poliestrowy Polios 55/20 N/AT/03 do otrzymywania systemów poliuretanowych przeznaczonych do produkcji spodów obuwniczych.

**T a b e l a 11.** Właściwości nowego poliestru Polios 55/20 N/AT/03

**T a b l e 11.** Parameters of new polyester Polios 55/20 N/AT/03

| Właściwość                     | Wartość    |
|--------------------------------|------------|
| $L_{OH}$ , mg KOH/g            | 52–58      |
| LKW, mg KOH/g                  | 1,2–1,8    |
| H <sub>2</sub> O, %            | maks. 0,05 |
| Lepkość w temp. 35 °C, mPa · s | 5000–9000  |

## PODSUMOWANIE

Zastosowana przez Spółkę Purinova innowacja procesowa polegała na rozdzieleniu nowo wydrebnionego strumienia ubocznego utleniania cykloheksanu, wykorzystanego do otrzymywania poliestrów przeznaczonych do wytworzenia mikroporowatych materiałów poliuretanowych do produkcji spodów obuwniczych. Jest to

rozwiązanie korzystne ekonomicznie, a jednocześnie zmniejszające obciążenie środowiska naturalnego, dzięki ograniczeniu zużycia surowców ropopochodnych oraz zmniejszeniu emisji CO<sub>2</sub> powstającego w wyniku spalania odpadów posyntezyzowanych. Nowe polioli poliestrowe pozwalają na uzyskanie podszew o jakości lepszej niż wytworzonych z dotychczas otrzymywanych polioli.

*Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego „Opracowanie innowacyjnych technologii wytwarzania polioli poliestrowych i estrów syntetycznych” 1.4 Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, lata 2014–2015.*

## LITERATURA

- [1] <http://www.demar.com.pl/normy-bezpieczenstwa-obuwia-ochronnego> (data dostępu 10.03.2018 r.).
- [2] <https://www.glovex.com.pl/shop/pl/i/Normy-obuwia-roboczego/30> (data dostępu 10.03.2018 r.).
- [3] PN-EN ISO 20347:2012 – wersja polska „Środki ochrony indywidualnej – obuwie zawodowe”.
- [4] <https://www.uvex-safety.com/blog/2014-07-09/safety-footwear-and-ergonomics/> (data dostępu 10.03.2018 r.).
- [5] Hrynyk R., Irzmańska E.: “Protective footwear – requirements selection and ergonomics”, CIOP-PIB Poland.
- [6] <http://www.demar.com.pl/en/opisy-technologiczne-tworzyw> (data dostępu 10.03.2018 r.).
- [7] <https://www.tworzywa.pl/wiedzopedia/baza-tworzyw/23,etylen-octan-winyly-eva,polimer.html> (data dostępu 10.03.2018 r.).
- [8] Olszewski P.K., Tarnawska I., Falkiewicz-Dulik M.: *Technologia i Jakość Wyrobów* 2017, 62, 17.
- [9] Kamińska W.: *Bezpieczeństwo Pracy – Nauka i Praktyka* 2008, 9, 16.



- [10] <http://www.ppo.pl/?page=podeszwy> (data dostępu 10.03.2018 r.).
- [11] Lesiuk G., Myszka W., Snowacki K. i in.: *Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe* **2016**, 17 (12), 1106.
- [12] Janik H.: *Polimery* **2010**, 55, 421.
- [13] Dobrowolska E.P.: „Dobór rodzaju i proporcji środków przedłużających makrocząsteczki poliwęglanu-uretanów z izocyjanianu izoformonu”, Praca dyplomowa, Politechnika Warszawska, Warszawa, styczeń 2013 r.
- [14] Puszka A.: „Poliuretany – surowce, właściwości oraz modyfikacje”, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin.
- [15] Swinarew B.: *Przetwórstwo tworzyw* **2014**, maj-czerwiec, 252.
- [16] Clemitson I.R.: „Polyurethane Casting Primer”, CRC Press, Nowy Jork 2011.
- [17] *Pat. PL 69 645* (2017).
- [18] Gruszka M., Malinowski T., Rygiel S., Rygiel J.: *Chemik* **2012**, 66 (10), 1083.

Otrzymano 11 VII 2018 r.