

Anita BIAŁKOWSKA, Jowita SZYMAŃSKA, Marcin KOSTRZEWA, Mohamed BAKAR
Uniwersytet Technologiczno – Humanistyczny w Radomiu,
Wydział Materiałoznawstwa, Technologii i Wzornictwa, 26-600 Radom, ul. Chrobrego 27
e-mail: a.bialkowska@uthrad.pl

Otrzymywanie poliuretanów bezizocyjanianowych i kierunki ich zastosowań

Streszczenie: W opracowaniu przedstawiono sposób otrzymywania poliuretanów kondensacyjnych bez użycia izocyjanianów z uwzględnieniem przykładowych kierunków zastosowań omawianych polimerów. Poprzez amidowanie uretanem etylowym grup hydroksylowych oligooksyalkilenoli otrzymywano karbaminiany oligooksyalkilenowe. W reakcji mocznika i formaldehydu oraz samego kwasu fenolosulfonowego, bądź mieszaniny tego kwasu z kwasem hydroksybenzoesowym lub naftalenosulfonowym lub hydroksyantracenosulfonowym . otrzymywano oligomeryczne związki zawierające segmenty sztywne. Określono warunki otrzymywania w skali laboratoryjnej nowych poliuretanów oraz wpływ składu surowcowego PU i doboru metody ich otrzymywania na wybrane właściwości błon polimerowych (sorpcję i desorpcję pary wodnej, wodoodporność, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu).

Słowa kluczowe: poliuretany kondensacyjne, elastomery, jonomeryczne polimery.

THE PREPARATION OF NON-ISOCYANATE POLYURETHANES AND THEIR APPLICATIONS

Abstract: The work presents a method for preparing polyurethanes condensation without the use of isocyanates, including examples of the directions the use of these polymers. By amidation of the hydroxyl groups of urethane ethyl was obtained oligooksyalkylena carbamates. In the reaction of urea and formaldehyde and phenolsulfonic acid alone or a mixture of this acid with a hydroxybenzoic acid or naphthalenesulfonic acid or hydroxyanthracenesulfonic acid it was obtained oligomeric compounds containing hard segments. Was determined conditions for receiving the new polyurethanes in a laboratory scale, and influence fiber composition of PU and choice methods of their preparation on selected properties of polymer films (sorption and desorption of water vapor, water resistance, tensile strength, elongation at break).

Keywords: condensation polyurethanes, elastomers, ionomeric polymers.

WSTĘP

Poliuretany (PU) stanowią jedną z najważniejszych grup polimerów, z których można wytwarzać materiały polimerowe ważne z punktu widzenia technologii ze względu na zespół korzystnych cech użytkowych [1÷4].

Komercjalizacja rozwiązań dotyczących PU nastąpiła już w latach 40. XX wieku [1÷5]. PU stanowią jedną z najprężniej rozwijających się grup materiałów wielkocząsteczkowych otrzymywanych w reakcji poliaddycji izocyjanianów i oligomeroli. Na tle produkcji innych polimerów (wg firmy analitycznej GBI Research [6]) obserwuje się rosnący, w tempie ok. 5–6 % rocznie, popyt na te związki wielkocząsteczkowe. PU były (dane

z 2012 roku) na piątym miejscu pod względem ich zastosowania i wytwarzania [1,6]. Z rosnącego popytu na te polimery wynika rozwój badań PU oraz udoskonalanie technologii już znanych.

Bezsporne są zalety PU. Łatwe jest wytwarzanie PU o pożądanych właściwościach. Zmiana składu surowcowego PU oraz dobór metod ich otrzymywania umożliwia wytwarzanie z nich produktów stosowanych w różnych gałęziach przemysłu. Za ich rosnącym zastosowaniem przemawiają właściwości użytkowe PU takie jak: kombinacja dużego modułu sprężystości, dużej twardości połączonej z elastycznością, chemoodporności, odporności na ścieranie, wytrzymałości na rozdzielanie oraz łatwego i energooszczędnego przetwórstwa. [1÷6]. Stąd w coraz większej liczbie

gałęzi przemysłu pojawiają się PU, z powodzeniem obecnie zastępujące tradycyjne materiały.

Pomimo zalet PU i szerokiego wachlarza ich zastosowań, istnieją problemy na poziomie ich wytwarzania. Izocyjaniany, podstawowy substrat do otrzymywania PU, nie są związkami stabilnymi, a ponadto są one stosunkowo drogie, gdyż ich cena stanowi 2/3 ceny wytwarzanego z nich poliuretanu [1,2]. Ostatnio, tj. począwszy od 2009 roku, notowano wzrost cen izocyjanianów, rzutujący na zwiększenie ceny omawianych polimerów [6.]. Dodatkowo izocyjaniany są bardzo toksyczne a ich reaktywność (np. możliwość zajścia niepożądaných reakcji grup izocyjanianowych, takich jak reakcja –NCO z wilgocią lub reakcja di- i trimeryzacji) utrudniają ich przechowywanie. Istnieją również toksykologiczne problemy z innymi substratami i środkami pomocniczymi stosowanymi do wytwarzania PU (np.: z aminami, rozpuszczalnikami). Są one trujące, nierzadko rakotwórcze, i tym samym uciążliwe dla ludzi oraz dla środowiska. Należy wspomnieć o problemach z degradacją i recyklingiem odpadowych i pożytkowych wyrobów PU, które zalegają na wysypiskach śmieci przez wiele lat.

Zmiany w światopoglądzie ludzi na temat środowiska naturalnego wpłynęły na ukierunkowanie przemysłu chemicznego, w tym poliuretanowego, na nowe tory. Obecnie mamy zapotrzebowanie na proekologiczne, zielone technologie, w których zastosowano by przyjazne dla środowiska i ludzi, stabilne surowce. Już na etapie projektowania procesu technologicznego kładzie się nacisk na stosowanie substancji przyjaznych dla środowiska. Pozytywnym byłaby eliminacja wspomnianych toksycznych izocyjanianów, rozpuszczalników, amin i środków spieniających. Istotnym byłoby opracowanie technologii bezodpadowej, ze szczególnym uwzględnieniem zasad zrównoważonego rozwoju, w której zastosowano by tańsze, ogólnodostępne surowce, a PU otrzymywane byłyby z surowców z odnawialnych źródeł oraz zagospodarowywano by odpady pożytkowe i poprodukcyjne. Ważnym wydaje się również otrzymanie poliuretanu, który łączyłby w sobie doskonałe właściwości dotychczas znanych PU z biodegradowalnością.

Prace nad wytwarzaniem poliuretanów kondensacyjnych trwają już 15 lat. Dotychczasowe publikacje [11–19] dotyczyły wybranych zagadnień związanych z realizowanymi etapami badań tych nowych polimerów. Stosując do wytwarzania PU różne surowce, w odrębnych opracowaniach przedstawiano sposób otrzymywania poliuretanu w odniesieniu do użytego w danym etapie składu surowcowego, omawiano optymalizację procesu ich wytwarzania oraz wpływ ilości użytych surowców na wybrane właściwości PU oraz ich strukturę. Celem niniejszej pracy było przedstawienie metodyki otrzymywania poliuretanów kondensacyjnych w odniesieniu do przebadanego dotychczas składu surowcowego, parametrów i doboru metody ich wytwarzania, która warunkowałaby ich zastosowanie w przykładowych dziedzinach. Ponadto w pracy załączono dotychczas nie publikowane, wstępne wyniki badań poliuretanów wytwarzanych z trójpięścieniowego kwasu hydroksyantracenosulfonowego.

SUROWCE I ODCZYNNIKI

W badaniu stosowano następujące substancje: oligooksybutylenodiol (cz.) o nazwach handlowych: PTMG 1000 (o masie cząsteczkowej $M=1000$), PTMG 2000 ($M=2000$), PTMG 2500 ($M=2500$), Du Pont; oligooksypropylenole o nazwie Rokopol: P-7 ($M=700$), D1002 ($M=1000$), G-1000 ($M=1000$) firmy Rokita w Brzegu Dolnym; oligomerol wytworzony w wyniku polikondensacji odcieku glicerynowego powstającego przy produkcji biodiesla [19] (produkt odpadowy przy produkcji biopaliw z Czechowic); formalinę techn. o stężeniu 34–47 %, Zakłady Azotowe w Tarnowie; mocznik (cz.) oraz uretan etylowy (cz.), POCh w Gliwicach; tetrabutoksytytan (cz.d.a.), Schuchard, Monachium (Niemcy); kwas fenolosulfonowy w postaci 65 % wodnego roztworu otrzymywany we własnym zakresie z fenolu i kwasu siarkowego [7] lub (cz.) firmy Sigma Aldrich Chemie GmbH Riedest Steinheim (Niemcy); kwas p-hydroksybenzoesowy (cz.), firmy Sigma Aldrich Chemie GmbH Riedest Ste-

inheim (Niemcy); kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy otrzymywany we własnym zakresie z 2-naftolu i kwasu siarkowego [7].

METODYKA BADAŃ I ANALIZ

Zawartość formaldehydu w formalinie oznaczano metodą siarczynową wg [8], wodoodporność PU określano na podstawie zmian masy oraz zmian wytrzymałości na rozciąganie próbek bezpośrednio po ich otrzymaniu oraz po 24-godzinnym moczeniu ich w wodzie (w temperaturze pokojowej); sorpcję i desorpcję pary wodnej próbek w postaci błon oznaczono wg EN ISO 20344; wytrzymałość mechaniczną oraz wydłużenie przy zerwaniu oznaczono wg normy-EN ISO 13522, za pomocą aparatu *Instron 5566*.

WYNIKI I ICH ANALIZA

1. SYNTEZY

1.1. OTRZYMYWANIE SEGMENTÓW SZTYWNYCH

Jako substraty stosowane do wytwarzania oligomerycznych segmentów sztywnych (HS – ang. hard segment) w poliuretanach kondensacyjnych stosowano różnorodne monomery. Wszystkie oli-

gomeryczne związki stosowane do dalszej syntezy poliuretanów wytwarzane były z taniego, ogólnie dostępnego mocznika (Mo) [8] oraz samego kwasu fenolosulfonowego (KFS), bądź mieszaniny tego kwasu z kwasem hydroksybenzoesowym (KHB) lub naftalenosulfonowym lub hydroksyantracenosulfonowym (KAS). Grupy jonowe używanych kwasów, nadają otrzymywanym polimerom charakter jonomeryczny [9,10]. Bez względu na rodzaj i ilość stosowanych surowców metodyka otrzymywania oligomerycznych HS była analogiczna [11÷19]. Stwierdzono, że uzyskanie segmentów sztywnych w postaci jednorodnych cieczy uwarunkowane jest stosowaniem równomolowych ilości kwasu (sumaryczna ilość moli stosowanych kwasów) i mocznika. [11÷16]. W trój szyjnej kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszało i termometr umieszczano kwas fenolosulfonowy (w postaci 65 % roztworu wodnego) i, opcjonalnie, używane do syntezy pozostałe kwasy: hydroksybenzoesowy, 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy lub hydroksyantracenosulfonowy. Mocznik rozpuszczano w formalinie, a następnie otrzymany roztwór dozowano do znajdującej się w kolbie mieszaniny kwasów. Roztwór mocznika w formalinie dozowano z taką szybkością, aby temperatura reakcji nie przekroczyła 332 K. Powyżej tej temperatury następuje rozkład grupy sulfonowej [11÷16]. Przykładowy skład mieszanin reakcyjnych oraz warunki otrzymywania HS przedstawia tabela 1.

Tab.1. Skład mieszanin reakcyjnych stosowanych do otrzymywania segmentów sztywnych i warunki otrzymywania HS

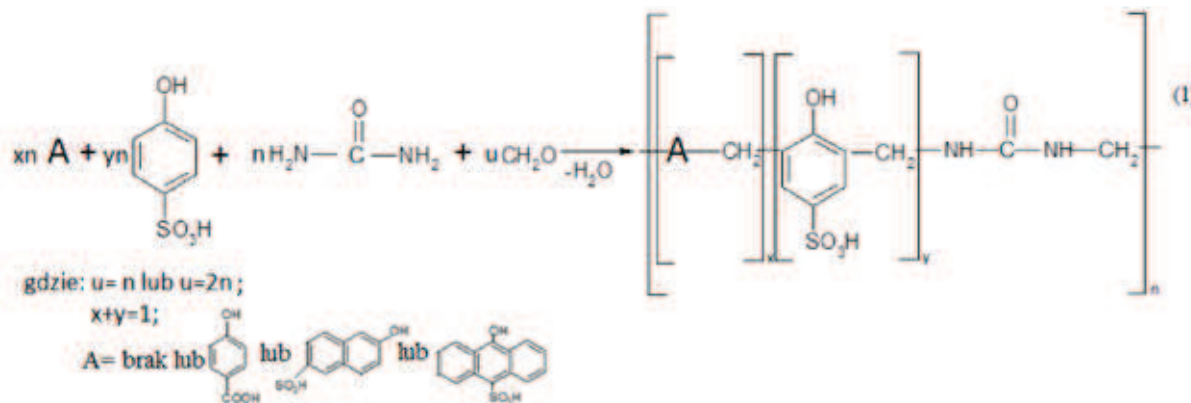
Tab. 1. The composition of the reaction mixtures used to prepare hard segments, and conditions for receiving HS

Symbol HS	SUROWCE [mol]						Warunki reakcji			
	KFS	Fo	Mo	KNS	KHB	KAS	W temperaturze pokojowej		Dogrzewanie	
							Temp.max. [K]	Czas [min]	Temp. [K]	Czas [min]
MKF	0,10	0,20	0,1	-	-	-	-	-	-	-
MNF 10*	0,09	0,20	0,1	0,01	-	-	-	-	-	-
MNF 30*	0,07	0,20	0,1	0,03	-	-	323,00	15	323,00	15
MKHB 10*	0,09	0,10	0,1	-	0,01	-	297,65	10	297,65	10
MKHB 20*	0,08	0,10	0,1	-	0,02	-	323,00	30	323,00	30
MKA 20*	0,08	0,20	0,1	-	-	0,02	323,00	60	323,00	60

* – liczba x przy symbolu HS oznacza udział dodatkowo (oprócz kwasu fenolosulfonowego) użytego do syntezy kwasu wyrażona w % molowych

Kryterium zakończenia egzotermicznej reakcji stanowiło samoistne obniżenie temperatury mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej oraz homogenizacja produktu reakcji. W przypadku braku zhomogenizowania składników w tempe-

raturze pokojowej, mieszaninę dodatkowo ogrzewano do temperatury nie przekraczającej 332 K, do momentu ujednorodnienia mieszaniny. Schemat reakcji otrzymywania (rys.1) segmentu sztywnego przedstawiono poniżej:



Rys.1. Schemat reakcji otrzymywania segmentu sztywnego

Fig.1. The reaction scheme for preparing a rigid segment

1.2. OTRZYMYWANIE SEGMENTÓW GIĘTKICH [5–9]

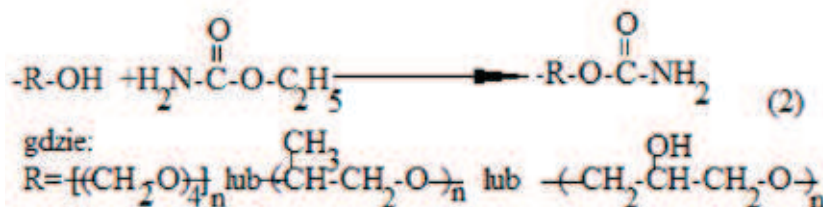
Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na właściwości bezizocyjanianowego poliuretanu jest dobór odpowiedniego oligoeterolu. Stosowanie oligoeteroli o różnej liczbie rozgałęzień oraz długości łańcucha pozwala na sterowanie elastycznością otrzymywanych poliuretanów.

Handlowe, rozgałęzione lub liniowe, oligoeterole, zawierające zróżnicowaną liczbę grup hydroksylowych, amidowano uretanem etylowym, otrzymując odpowiednie oligokarbaminiany.

W kolbie czteroszylowej zaopatrzonej w mie-

szadło, termometr i głowicę do destylacji azeotropowej, umieszczano oligoeterole, nadmiar uretanu etylenowego oraz toluen jako rozpuszczalnik. Po odwodnieniu mieszaniny dodawano do niej tetrabutoksytan jako katalizator reakcji. Reakcję transestryfikacji (rys.2) prowadzono w temperaturze wrzenia azeotropu, oddestylowując wydzielający się etanol i zwracając rozpuszczalnik. Następnie, pod zmniejszonym ciśnieniem, z mieszaniny reakcyjnej oddestylowywano toluen oraz nadmiar uretanu etylenowego i oznaczano liczbę hydroksylową otrzymanego produktu.

Schemat reakcji amidowania grup hydroksylowych oligoeterolu przedstawiono poniżej:



Rys.2. Schemat reakcji amidowania grup hydroksylowych oligoeterolu

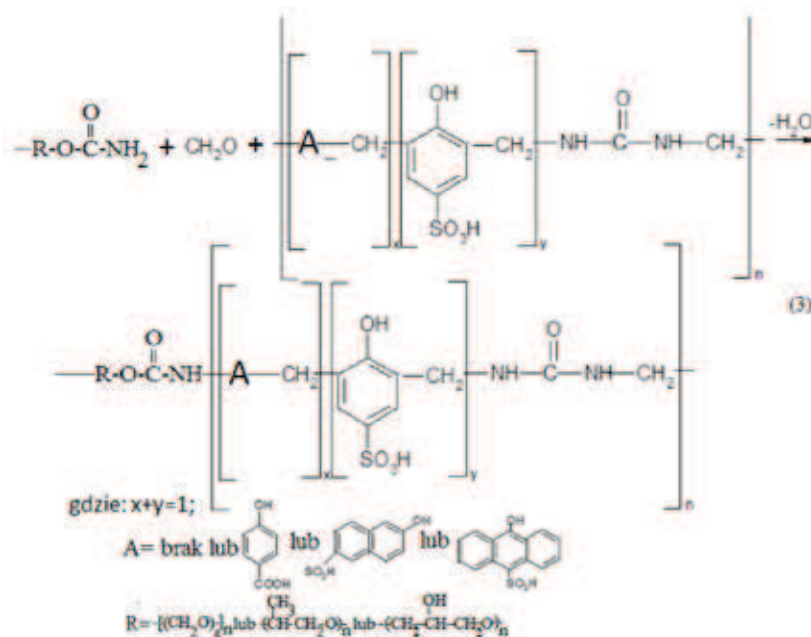
Fig.2. The reaction scheme of the amidation of the hydroxyl groups of oligoetherols

1.3. OTRZYMYWANIE POLIURETANÓW KONDENSACYJNYCH

W zlewkach mieszano różne ilości oligomeru zawierającego segmenty sztywne (p.1.2.) i oligokarbaminianu zawierającego segmenty giętkkie (p.1.3.) w ilości 0,6 ÷ 4,0 M HS/1M SG, po czym dodawano formalinę i składniki mieszano w temperaturze pokojowej. Za kryterium zakończenia zachodzącej polikondensacji uznawano samoistne obniżenie się temperatury mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej oraz uzyskanie jednorodnego produktu. Następnie, w zależności od przeznaczenia polimeru, z powstałych, ciekłych oligomerów formowano cienkie warstwy lub układ odwadniano w tempe-

raturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem lub zubożniano grupy sulfonowe za pomocą 1–2N roztworu wodnego KOH. Z powstałej ciekłej jeszcze mieszaniny formowano warstwy i poddawano je dwuetapowej obróbce termicznej: w I etapie 2h w zakresie temp. 323–333K (w zależności od składu stosowanego do wytwarzania PU temperatura obróbki termicznej była wartością mieszczącą się w wymienionym zakresie temperatur), a następnie 15 min w temp. 408K do momentu całkowitego usieciowania polimeru. Otrzymane produkty reakcji poddawano ocenie organoleptycznej oraz określano ich strukturę (metodami SEM, FTIR i DSC).

Reakcję otrzymywania polimeru (rys.3) przedstawiono schematycznie poniżej:



Rys.3. Schemat reakcji otrzymywania poliuretanu/

Fig.3. The reaction scheme for preparing a polyurethane

2. OMÓWIENIE WYNIKÓW

2.1. OLIGOMERY ZAWIERAJĄCE SEGMENTY SZTYWNE

Niezależnie od składu mieszanin reakcyjnych (patrz tab. 2), reakcje otrzymywania HS

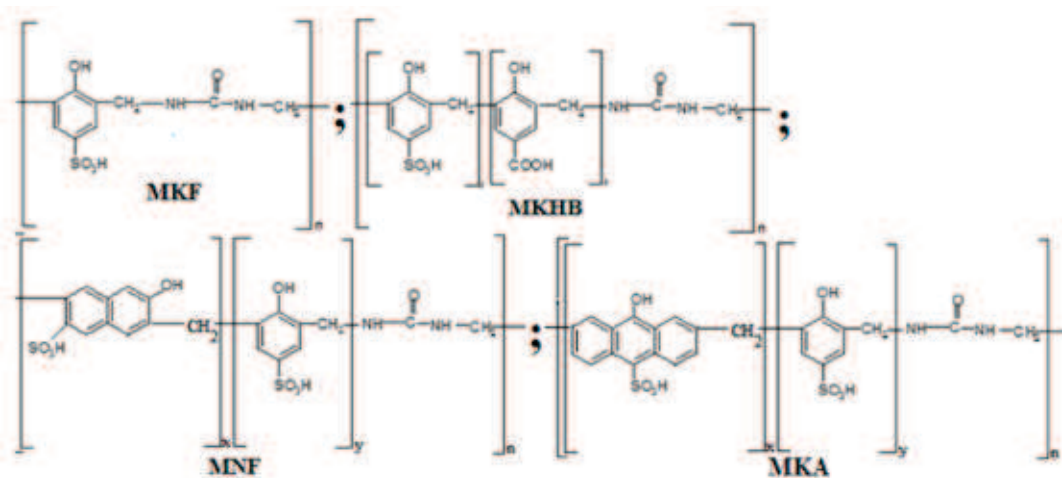
(rys.1) mają charakter egzotermiczny. Od momentu zmieszania surowców odnotowywano utrzymujący się przez około 1 godzinę wzrost temperatury mieszanin reakcyjnych z temperatury pokojowej do 323K (T_{max} w tab.1). Proces otrzymywania HS jest tym bardziej egzotermiczny, im większa jest ilość użytego kwasu fenolo-

sulfonowego. Prawdopodobnie ma to związek z autokatalitycznym działaniem wolnych grup sulfonowych z kwasu fenolosulfonowego oraz z budową przestrzenną tego związku sulfonowego. Z uwagi na niepełne przereagowanie stosowanych surowców niektóre z mieszanin poddawano dodatkowej kondensacji w podwyższonej temperaturze w celu doprowadzenia do pełnego przereagowania reagentów.

Wszystkie HS miały postać lepkich, przezroczystych, brunatnych cieczy, jed-

norodnie mieszających się z karbaminianami oligoeterowymi i stanowiły półprodukt do otrzymywania nowych poliuretanów kondensacyjnych.

Metodą magnetycznego rezonansu jądrowego ($^1\text{H-NMR}$ i $^{13}\text{C-NMR}$) oraz spektroskopii w podczerwieni potwierdzono już [11÷17] budowę HS i wygenerowano ich strukturę. Na rysunku 4 podano struktury HS stosowanych do otrzymywania bezizocyjanianowych poliuretanów kondensacyjnych.



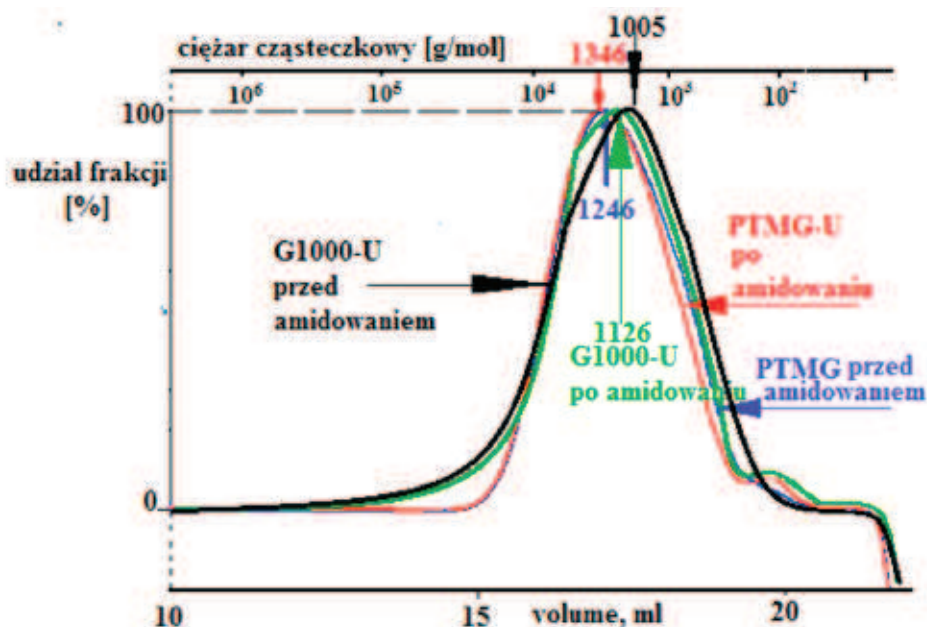
Rys. 4. Struktury otrzymywanych oligomeroli zawierających segmenty sztywne

Fig.4. The structures obtained oligomers containing hard segments

2.2. KARBAMINIANY OLIGOETEROWE

Karbaminiany oligoeterowe otrzymywano w wyniku reakcji (rys.2) amidowania grup hydroksylowych oligooksyalkilenoli uretanem etylowym. Zamidowane oligooksypropylenole (G1000-U, D1002-U, P700-U, D2000-U, D2500-U) i poligliceryna miały postać jasnobrązowych, oleistych cieczy, zaś dikarbaminiany oligooksybutylenowe otrzymywane z PTMG1000, PTMG 2000, PTMG 2500 były woskowatymi, białymi, topliwymi ciałami stałymi o tym wyższej temperaturze topnienia im większa była masa cząsteczkowa użytych

oligomeroli. Bliska zeru liczba hydroksylowa karbaminianów świadczyła o niemal całkowitym zamidowaniu grup hydroksylowych oligoeteroli. Metodą chromatografii żelowej dodatkowo potwierdzano prawidłowość przeprowadzenia reakcji (przykłady chromatogramów oligomeroli przed i po amidowaniu przedstawiono na rysunku 5). Masa cząsteczkowa zamidowanych oligoeteroli zwiększała się o wartość odpowiadającą masie przyłączonych grup uretanowych. Na wszystkich chromatogramach karbaminianów oligoeterowych również widoczny był niewielki pik świadczący o znikomych ilościach ($\leq 0,5\%$) pozostałego w produkcji uretanu etylowego.



Rys.5. Przykładowe chromatogramy oligomeroli i otrzymanych z nich karbaminianów
 Fig.5. Examples of chromatograms oligomeroles and received from them carbamates

2.3. DOBÓR WARUNKÓW SIECIOWANIA PU

Doboru warunków dosięciowywania uformowanych warstw dokonywano stosując oligomery powstałe w wyniku zmieszania karbaminianów oligoeterowych i HS oraz formaliny. Bezpośrednio po ich zmieszanym otrzymano ciekłe, przezroczyste, pomarańczowo-brązowe, lepkie cieczy, z których formowano warstwy i poddawano obróbce termicznej w różnym czasie w zakresie temp. 273–373K. Ocena organoleptyczna produktów polikondensacji pozwalała wstępnie ocenić warunki, w których można otrzymać poliuretan w postaci elastomeru. Elastomeryczny charakter polimeru potwierdzano na podstawie wartości modułu, zdolności do krystalizacji, histerezy zależności naprężenie – odkształcenie oraz właściwości wytrzymałościowych. Warunki obróbki termicznej (czas i temperatura) nazwane optymalnymi, określano indywidualnie dla danego składu ilościowego i jakościowego poliuretanów. Ogrzewanie ciekłych oligomerów ureta-

nowych w temperaturze powyżej optymalnej skutkuje powstawaniem kleistych ciał stałych, z charakterystycznymi pomarańczowymi plamami, których ilość zwiększa się ze wzrostem temperatury. Jej wzrost powoduje, że lepkie ciała stałe przekształcają się w dwufazowe układy. Obróbka termiczna w zbyt wysokiej temperaturze ($\geq T_{opt.}$) prowadzi więc do degradacji PU. Zbyt krótki czas ogrzewania oligomeru w temp. $< T_{opt.}$ prowadzi do otrzymania częściowo usięciowanego PU. Ma on wówczas postać lekko lepkościwych błon. Lepię się one tym bardziej im niższa stosowana jest temp. $< T_{opt.}$ obróbki termicznej. W wyniku sieciowania oligomeru uretanowego w I etapie w optymalnych warunkach otrzymuje się ciemnopomarańczowe, elastyczne błony o dobrych wskaźnikach wytrzymałościowych, lecz niewystarczającej wodoodporności. Stąd uformowane i wstępnie usięciowane w I etapie błony poliuretanowe, poddaje się w II etapie procesowi dodatkowego sieciowania w ciągu 15min w temp. 408K, co pozwala otrzymać PU o większej wodoodporności.

Stwierdzono, że możliwość otrzymywania błon polimerowych uwarunkowana jest ilością stosowanych do syntezy surowców. Zbyt mała ilość użytego do syntezy HS (np. poniżej 0,9M MKF/1M SG; poniżej 0,6M MNF/1M SG) determinuje możliwość wytworzenia polimeru o właściwościach użytkowych. Ma to prawdopodobnie związek ze zbyt małym stężeniem grup sulfonowych w mieszaninie reakcyjnej stosowanej do otrzymywania polimeru. Zbyt mała ilość $-SO_3H$ skutkuje częściowym usieciowaniem polimeru, przekładającym się na pogorszone jego właściwości (np.: wytrzymałości na rozciąganie, sorpcji i desorpcji pary wodnej, wodoodporności).

2.4. WŁAŚCIWOŚCI PU

W tabeli 2 zestawiono przykładowe właściwości błon poliuretanowych otrzymywanych z równomolowych ilości HS i oligokarbaminianów. Przedstawiono właściwości higieniczne otrzymanych polimerów (sorpcję i desorpcję pary wodnej), ich wodoodporność oraz wskaźniki wytrzymałościowe.

Na podstawie przedstawionych wyników widoczny jest wpływ składu bezizocyjanianowych poliuretanów kondensacyjnych na ich właściwości. Jonomeryczny charakter polimeru potwierdzają właściwości higieniczne PU. Sorpcja i desorpcja pary wodnej (dla wielu próbek porównywalna jak dla skóry naturalnej) zależą w sposób widoczny od zawartości w polimerze grup sulfonowych [11÷16]. Im jest ich więcej w PU, a więc im więcej wprowadzonego HS, tym więcej pary wodnej sorbuje polimer i w zadowalającym stopniu desorbują ją do otoczenia. Grupy sulfonowe autokatalizujące reakcję otrzymywania PU, odpowiadają za właściwości higieniczne polimeru. Stwierdzono, że bez względu na rodzaj HS stosowanego do wytwarzania PU, najlepszymi wskaźnikami wytrzymałościowymi charakteryzują się błony otrzymywane z polioksybutylenoli (nazwy handlowe PTMG). Regularna i liniowa

budowa tych oligoeteroli powoduje, że w wytwarzanym PU potencjalnie może występować efekt samowzmacniania polimeru (analogicznie do poliuretanów addycyjnych [1,2]) oraz rozdział fazy sztywnej od giętkiej pozytywnie wpływający na wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu PU. Nieco gorszymi wskaźnikami wytrzymałościowymi charakteryzują się poliuretany wytwarzane przy zastosowaniu do ich syntezy rozgałęzionego oligooksypropylenotriolu (G1000). Rozgałęziona struktura tego oligoeterolu umożliwia otrzymanie z niego rozgałęzionego PU, co przekłada się na jego wskaźniki wytrzymałościowe. Niejednokrotnie wbudowanie w skład łańcucha polimerowego merów pochodzących z dwóch skumulowanych pierścieni aromatycznych (z KNS) pozwala otrzymać PU o polepszonych wytrzymałości na rozciąganie, aczkolwiek kosztem utraty elastyczności polimeru. Na podstawie rozpoczętych badań przewiduje się natomiast, że zastosowanie do syntezy trójpierścieniowego związku (KAS) wpłynie niekorzystnie na wytrzymałość PU. Może mieć to związek z zakłóceniem regularności łańcucha polimeru, w skład którego wprowadzono dużą przestrzennie cząsteczkę pochodnej antracenu. Wskaźniki wytrzymałościowe PU kondensacyjnych są analogiczne jak dla znanych od ponad 150 lat [1÷6] PU addycyjnych i tę nową generację związków wielkocząsteczkowych można zaliczyć do grupy elastomerów. Jonowy charakter polimeru ma widoczny związek z wodoodpornością nowych poliuretanów. Wodoodporność omawianych związków wielkocząsteczkowych, określana na podstawie ubytku masy próbek oraz zmian wytrzymałości na rozciąganie próbek PU bezpośrednio po ich otrzymaniu oraz po upływie 24 godzin moczenia ich w wodzie (w temperaturze pokojowej), mieści się w granicach 78%-98%. Stwierdzono, że wodoodporność polimeru jest tym większa im większa jest w poliuretanie zawartość grup sulfonowych.

Tab. 2. Skład oraz właściwości błon poliuretanowych otrzymywanych w optymalnych warunkach
 Tab. 2. The composition and properties of the polyurethane films obtained in optimal conditions

Stos.mol. HS : SG	Rodzaj HS	Rodzaj SG	Sorpcja pary wodnej [%]	Desorpcja pary wodnej [%]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Wodood- porność [%]
1:1	MKF	PTMG1000-U	17,0	16,9	19,00	405	88,7
		D1002-U	3,80	3,71-	2,91	86	80,0
		G1000-U	11,8	11,4	18,30	210	89,9
		P700-U	14,8	14,7	8,00	290	85,0
	MNF10	PTMG1000-U	5,70	5,65	24,00	323	80
		D1002-U	5,80	5,70	7,72	58,80	80
		G1000-U	5,88	5,53	19,78	55	78
	MNF30	D1002-U	4,05	4,00	1,05	78	86
		G1000-U	4,9	4,5	14,20	66	79
	MKHB10	PTMG1000-U	11,9	11,3	17,00	215	93
		D1002-U	4,9	4,7	5,00	100	73
		G1000-U	7,6	7,3	15,00	183	84
	MKHB30	PTMG1000-U	9,1	9,0	17,50	214	94
		D1002-U	5,2	5,0	10,90	135	83
		G1000-U	6,9	6,3	17,30	234	89
	MKA10	PTMG1000-U	6,1	5,7	5,10	78	96
		G1000-U	4,1	3,9	5,70	89	98

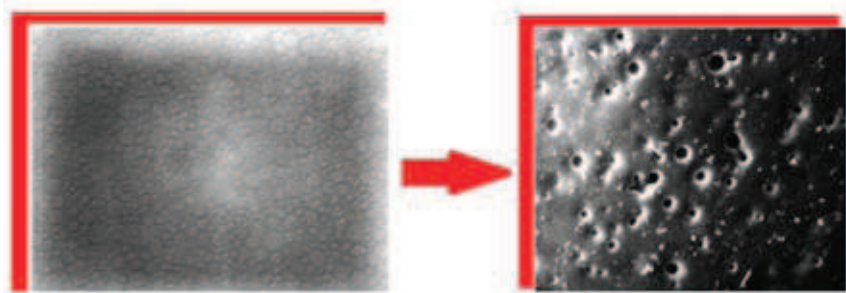
Zmieniając zarówno skład, jak i metodę otrzymywania oligomeru uretanowego jeszcze przed etapem sieciowania, można otrzymać polimer o pożądanych właściwościach.

W tworzywach skóropodobnych nowy PU może stanowić matrycę polimerową, od której oczekujemy m.in. przepuszczalności pary wodnej. W przypadku jonometrycznych PU kondensacyjnych istnieje możliwość nakładania na włókniste podłoże tworzywa skóropodobnego (np. na włókninę) oligomeru uretanowego w postaci dyspersji wodnej [2]. Oligomer przekształca się bowiem w dyspersję typu woda w oleju na skutek wprowadzenia do mieszaniny oligomeru uretanowego wodnego roztworu środka zobojętniającego grupy sulfonowe (p.1.4). Sieciowanie zdyspergo-

wanego oligomeru uretanowego umożliwia wytworzenie PU w postaci mikroporowatych błon (rys. 6). Mikropory w PU matrycy tworzyw skóropodobnych z pewnością wpłynę na komfort użytkowania tych zamienników skór. Gęstość pozorną otrzymywanych porometrycznych błon mieści się w przedziale od 700kg/m³ do 1100kg/m³. Dodatkowo za właściwości higieniczne tworzywa odpowiadają ugrupowania sulfonowe. Z powodzeniem można zastosować mikroporowaty poliuretan, o doskonałej sorpcji i desorpcji pary wodnej, jako środek uszlachetniający odpady skórzane. [16]. Ponadto obecność mikroporów w wytrzymałych, jonometrycznych błonach poliuretanowych predysponuje do zastosowania tego polimeru jako membran selektywnych [17].

Istnieje także możliwość odwodnienia oligomeru uretanowego (p.1.4), co daje możliwość uzyskania polimeru w postaci litych błon. Ich gęstość pozorna mieści się w granicach od 1300 kg/m³ do 1450kg/m³. Elastome-

ryczny charakter PU kondensacyjnych stwarza także możliwość stosowania ich jako modyfikator w kompozytach i nanokompozytach, np. do uelastyczniania kruchych żywic epoksydowych [18].



Rys. 6. Zdjęcie A – dyspersji typu woda w oleju otrzymanej w wyniku zobojętnienia grup sulfonowych oligomeru uretanowego ; B-powierzchni błony wytworzonej z dyspersji A (skaningowy mikroskop elektronowy) – powiększenie 2000 krotne

Fig. 6. Picture A – the dispersion – type: of the water-in-oil obtained in the neutralization of the sulfonic acid groups of the urethane oligomer; B-surface of the film formed from the dispersion A (scanning electron microscope) – enlarged 2000 times the larger

PODSUMOWANIE

Proces wytwarzania nowej generacji jonometrycznych elastomerów PU jest wieloetapowy. Pierwszym z nich jest otrzymanie oligomerycznego związku zawierającego ugrupowania mocznikowe i pierścienie aromatyczne, tworzące w PU (obok ugrupowań uretanowych) domeny sztywne. W drugim etapie grupy hydroksylowe handlowych oligomeroli (dioli, trioli) przekształca się w karbaminianowe, warunkujące mieszalność z wcześniej otrzymanym oligomerycznym związkiem. Oligoeterole oraz otrzymane z nich karbaminiany zawierają długie, giętkie łańcuchy oligoeterowe tworząc w nowych PU domeny giętkie. Trzecim etapem jest współkondensacja uprzednio otrzymanych związków, połączona z możliwością dostarczenia wody do układu lub jej usuwaniem – w zależności od kierunku założonego zastosowania polimeru, a więc zakładanej wcześniej jego struktury (litej, porowatej). Rozcieńczanie ciekłego oligomeru umożliwia także wydłużenie czasu żelowania oligomeru uretanowego, co pozwala bezpieczniej, wy-

konywać pozostałe czynności technologiczne (np. napełnianie oligomerem odpadów skórzanym, wprowadzanie oligomeru uretanowego do ciekłej matrycy polimerowej podczas otrzymywania kompozytów, laminowanie włókniny oligomerycznym uretanem). Kolejną czynnością jest uformowanie warstwy z jeszcze ciekłej mieszaniny związków powstałych w dwóch pierwszych etapach, a następnie usieciowanie polimeru. Otrzymywane w optymalnych warunkach bezizocyjanianowe poliuretany kondensacyjne charakteryzują się zadowalającymi właściwościami użytkowymi.

LITERATURA

1. Prociak, A., Rokicki, G., Ryszkowska, J., Materiały poliuretanowe, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2014, 111–13
2. Wirpsza, Z., Polyurethanes Chemistry, Technology and Applications, Ellis Horwood PTR Prentice Hall, New York, 1993, 1–482
3. Randall, D., Lee, S., The polyurethane book, Wiley & Sons, Ltd
4. Ionescu, M., Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra technology, Ltd., 2005

5. Das, S., *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112, 298–299
6. Plastics Europe, Raport dotyczący analizy rynku tworzyw sztucznych 27 krajów Unii Europejskiej, Norwegii i Szwajcarii, 2013, 1–37
7. Maciaszek, St.: *Mocznik*, WNT, Warszawa, 1986, 5–46
8. Prot, T., *Wstęp do chemii polimerów z ćwiczeniami laboratoryjnymi*, Politechnika Radomska, Radom 2004, 28
9. Król, P., Król, B., *Jonomery poliuretanowe*, Polimery, 2004, 49, 7, 530.
10. Nenitescu C.D., *Chemia organiczna*, tom I, PWN, Warszawa 1969, 35–79
11. Wirpsza, Z., Białkowska, A., *Segmentowe poliuretanowe elastomery kondensacyjne*, *Elastomery*, 2000, 4, 4, 13.
12. Wirpsza, Z., Białkowska, A., *Segmentowe poliuretany kondensacyjne jako składniki tworzyw skóropodobnych*, *Polimery*, 2002, 47, 5, 347.
13. Bakar, M., Białkowska, A., *Preparation and properties evaluation of non-isocyanate condensation polyurethanes based on phenol sulfonic acid and hydroxybenzoic acids*, *Journal of Plastic Films and Sheeting*, 2012, 28(3), 260 – 275.
14. Bakar, M., Białkowska, A., Szymańska, J., *Synthesis and evaluation of mechanical and thermal properties of segmented condensation polyurethanes*, *Plastics, Rubber and Composites*, 2013, 42(5), 203–209
15. Białkowska, A., Mendrycka, M., *Impregnacja chromowych odpadów skórzanych za pomocą wodnych bezizocyjanianowych dyspersji poliuretanowych.*, *Przemysł chemiczny*, 2012, 9, 1000 – 1003
16. Bakar, M., Białkowska, A. Kostrzewa, M., Lenartowicz-Klik, M.,
17. *Preparation and characterization of non-isocyanate polyurethanes based on 2-hydroxy-6-naphthalenesulfonic acid as a monomer of the rigid phase*, *Journal of Polymer Engineering*, 2015, Tom: 35 Zeszyt:7;
18. Białkowska, A., *Elastomeryczne jonomery poliuretanowe*, *Problemy Eksploatacji*, 3,2009,(74), 7 ÷ 17.
19. Białkowska, A., Bakar, M., Lenartowicz, M., *Nanokompozyty epoksydowe modyfikowane poliuretanem kondensacyjnym*, *Przemysł chemiczny*, 2014, 93/8, 1000–1005
20. Białkowska, A., Bakar, M., Lenartowicz, M., *Poliuretany kondensacyjne z odcieków glicerynowych powstałych przy produkcji biodiesla jako modyfikatory nanokompozytów epoksydowych*, 2013, *Przetwórstwo Tworzyw*,4(153), 355–359

Publikację przyjęto do druku: 24.06.16