

**Anita BIAŁKOWSKA**

Politechnika Radomska

## **JONOMERYCZNE ELASTOMERY Z BEZIZOCYJANIANOWYCH POLIURETANÓW KONDENSACYJNYCH**

### **Słowa kluczowe**

Poliuretany kondensacyjne, elastomery, jonomeryczne polimery, elastomery.

### **Streszczenie**

Z mocznika, kwasu fenolosulfonowego, kwasu p-hydroksybenzoesowego i formaldehydu otrzymano nowe segmenty sztywne o zróżnicowanej zawartości jonowych grup karboksylowych i sulfonowych. Z glikolu oligooksyalkilenowego w reakcji transestryfikacji uretanem etylenowym otrzymano trikarbaminian oligooksyalkilenowy stanowiący segment giętki w jonomerycznych segmentowych poliuretanach kondensacyjnych. W wyniku współkondensacji segmentu sztywnego z segmentem giętkim otrzymano nowy polimer (SPURK) w postaci jonomerycznych elastomerów i określono optymalne warunki ich otrzymywania. Zbadano wpływ rodzaju i ilości nowo otrzymanego segmentu sztywnego na właściwości polimeru (wodoodporność, sorpcję i desorpcję pary wodnej oraz wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu). Otrzymano bezizocyjanianowy poliuretanomocznik – segmentowy poliuretan kondensacyjny, charakteryzujący się sorpcją (desorpcją) pary wodnej w granicach sorpcji (desorpcji) pary wodnej skóry naturalnej oraz wytrzymałością na rozciąganie i wydłużeniem przy zerwaniu analogicznymi jak w typowych izocyjanianowych jonomerycznych elastomerach poliuretanowych.

## Wprowadzenie

Jedne z najpowszechniej stosowanych polimerów – poliuretany otrzymywane są w wyniku znanej reakcji addycji izocyjanianów ze związkami zawierającymi ruchliwe atomy wodoru [1–3]. Poliuretany izocyjanianowe charakteryzuje szereg bardzo dobrych właściwości. Jednakże konieczność stosowania toksycznych izocyjanianów, amin, rozpuszczalników stwarza problemy natury ekologicznej. Ponadto trudności w przechowywaniu toksycznych izocyjanianów będących integralnym składnikiem typowych poliuretanów addycyjnych, ich wysoka cena rzutuująca na koszt wytwarzania PUR zainicjowały nowy kierunek badań dotyczących opracowania bezizocyjanianowej, bezrozpuszczalnikowej technologii otrzymywania segmentowych poliuretanów kondensacyjnych.

Poliuretany kondensacyjne [4–7], analogicznie do poliuretanów addycyjnych [8], jako polimery segmentowe składają się zarówno z segmentów sztywnych (SS), jak i giętkich (SG) [4–7]. W poliuretanach bezizocyjanianowych segmenty sztywne stanowią ugrupowania mocznikowe i uretanowe oraz pierścienie fenolowe, natomiast segmenty giętkie stanowią łańcuchy oligoeterowe z oligomeroli. Segmenty sztywne i giętkie połączone są mostkami metylenowymi pochodzącymi z formaldehydu i tworzą poliuretanomoczniki – segmentowe poliuretany kondensacyjne. Otrzymano dotychczas [4–7] tę nową grupę polimerów w postaci elastomerycznych, jonomerycznych błon. Opracowano bezrozpuszczalnikową technologię otrzymywania poliuretanów z mocznika, kwasu fenolosulfonowego, oligomerolu i formaldehydu.

Obecność jonowych grup w PUR umożliwia formowanie polimerycznych powłok z bezrozpuszczalnikowych dyspersji wodnych [4–11]. Zarówno w typowych poliuretanach addycyjnych [11, 12] jak i w poliuretanach kondensacyjnych [4–7] grupy jonowe dodatkowo nadają otrzymanym powłokom higieniczność (sorpcję – desorpcję pary wodnej, przepuszczalność pary wodnej) oraz zwiększa wytrzymałość poliuretanów. Zadowalające właściwości tych elastomerów predestynowały ich zastosowanie jako matrycę polimerową w tworzywach skóropodobnych. Nie został jednak rozwiązany problem małej wodoodporności polimerów.

Stąd w skład nowego segmentu sztywnego wprowadzono dodatkowo kwas p-hydroksylbenzoesowy (KHB) i podjęto próbę odpowiedzi na pytania: czy i w jaki sposób można otrzymać nowy segment sztywny, a jeśli tak to czy w wyniku jego współkondensacji z trikarbaminianem oligooksyalkilenowym otrzymamy poliuretan i czy jego właściwości będą zadowalające.

## 1. Metodyka badań i analiz

Liczbę hydroksylową oznaczono wg PN-71/C-0341.

Zawartość formaldehydu w formalinie oznaczono metodą siarczynową wg PN-69/C-0423.

Wodoodporność polimeru określono na podstawie pozostałości próbki po 24 h moczeniu w wodzie w temperaturze pokojowej.

Oznaczaniu sorpcji i desorpcji pary wodnej zostały poddane próbki w postaci błon. Oznaczenie przeprowadzono wg PN-79/C-8131.

Wytrzymałość mechaniczną oraz wydłużenie przy zerwaniu oznaczono zgodnie z normą ISO 37:1977 za pomocą zrywarki PM-30 i grubościomierza DM-100.

## 2. Wyniki i ich analiza

### 2.1. Syntezy

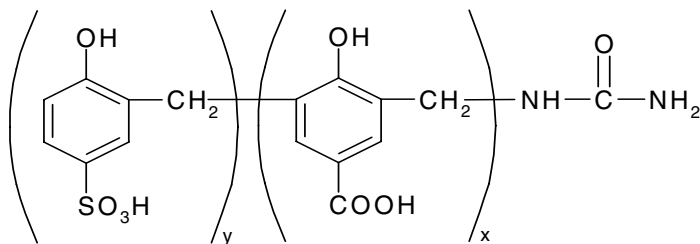
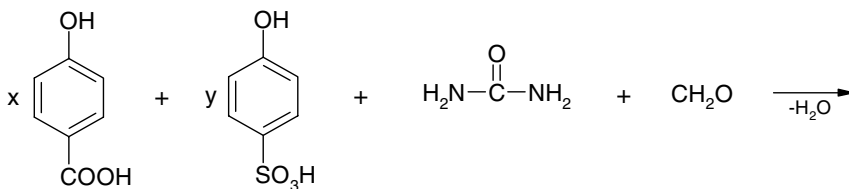
#### 2.1.1. Otrzymanie nowych segmentów sztywnych

Nowe segmenty sztywne otrzymywano w sposób analogiczny do opisanego w [4–7]. W skład tych segmentów wprowadzano obok dotychczas stosowanych: mocznika, kwasu fenolosulfonowego (KFS), dodatkowo zmienne ilości kwasu p-hydroksybenzoesowego (KHB).

Stosunek molowy substratów użytych do syntezy segmentów sztywnych wynosił odpowiednio – mocznik : (KFS+KHB) : formaldehyd –  
1:1:1 – w produkcie reakcji (r.1) nazwanym MBFF111,  
1:1:2 – w produkcie reakcji (r.2) nazwanym MBFF112.

Reakcja otrzymywania segmentów sztywnych:

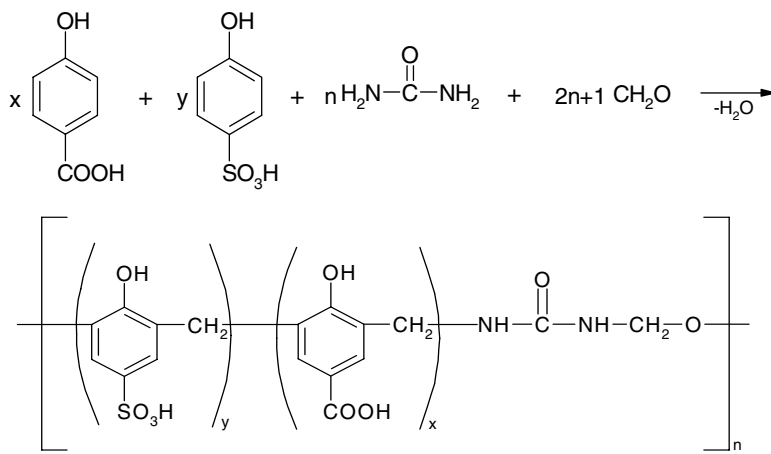
r. 1



MBFF111

$$x + y = 1$$

r. 2



MBFF112\*

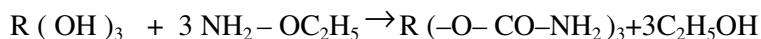
$$x + y = 1$$

## 2.2. Otrzymanie karbaminianu oligooksypropylenowego metodą transestryfikacji

Trikarbaminian oligooksypropylenowy otrzymano wg [13] w wyniku reakcji transestryfikacji oligooksypropylenotriolu uretanem etylenowym (r. 3) zgodnie z metodyką podaną w [4–7].

Reakcja transestryfikacji:

r. 3



R – rodnik oligooksyalkilenowy (oligooksypropylenowy).

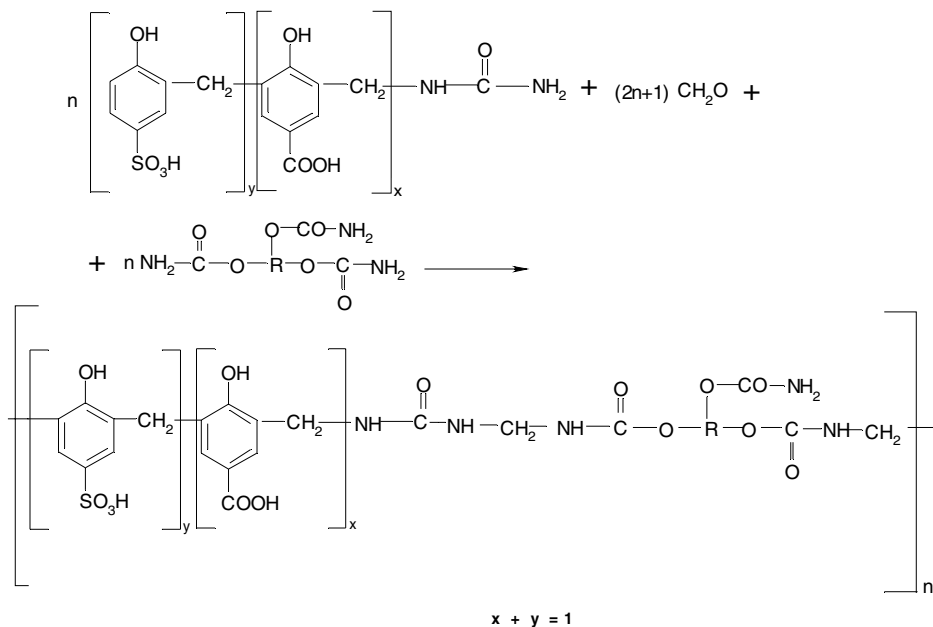
Wydajność reakcji obliczono na podstawie ilości oddestylowanego produktu ubocznego – etanolu oraz liczby hydroksylowej otrzymanego produktu.

## 2.3. Otrzymywanie błon poliuretanowych

Otrzymane segmenty sztywne mieszano w temperaturze pokojowej z trikarbaminianem oligooksypropylenowym i wylewano na płytki szklane. Warstwy ciekłego jeszcze oligomeru ogrzewano w suszarce aż do momentu zestalenia się próbek na skutek zachodzącej reakcji polikondensacji.

Reakcja polikondensacji segmentu sztywnego i giętkiego:

r. 4



Produkty reakcji (r. 4) poddawano ocenie organoleptycznej (barwa, jednorodność, chwyt). Następnie oznaczano właściwości higieniczne oraz wytrzymałość mechaniczną polimerów.

### 3. Omówienie wyników

#### 3.1. Otrzymanie trikarbaminianu oligooksyalkilenowego

Trikarbaminian oligooksyalkilenowy otrzymano w wyniku reakcji transestryfikacji, przez amidowanie uretanem etylowym oligooksyalkilenotriolu o c.cz. 1000 (Rokopol G-1000). Zamidowaniu uległo 97% grup hydroksylowych. Świadczyła o tym ilość oddestylowanego alkoholu etylowego oraz bliska zeru liczba hydroksylowa otrzymanego produktu.

#### 3.2. Otrzymywanie segmentu sztywnego

Z mocznika, kwasu fenolosulfonowego, hydroksybenzoesowego i formaldehydu otrzymano nowe segmenty sztywne. Bez względu na stosunek molowy użytych surowców reakcje zachodzące podczas ich otrzymywania miały charakter egzotermiczny (r. 1 i r. 2). Segmenty sztywne otrzymywane przy nadmiarze molowym formaldehydu w stosunku do mocznika i kwasów początkowo stanowiły homogenne, lepkie ciecze zestalające się po kilku

godzinach od momentu ich otrzymania. Na skutek zachodzącej reakcji sieciowania oligomeru tworzyły się przezroczyste, nietopliwe i nierozpuszczalne ciała stałe. Z uwagi na właściwości fizyczne tych segmentów sztywnych wyeliminowano je jako nieprzydatne do otrzymywania SPURK.

Możliwość otrzymania segmentów sztywnych w postaci stabilnych, jasnobrązowych, przezroczystych, lepkich cieczy uwarunkowana jest równomolowym stosunkiem mocznika, kwasu (hydroksybenzoesowego i fenolosulfonowego) i formaldehydu oraz ilością wprowadzanego w skład segmentu sztywnego kwasu p-hydroksybenzoesowego.

Wbudowanie w skład segmentów sztywnych zbyt dużej ilości kwasu p-hydroksybenzoesowego w stosunku do kwasu fenolosulfonowego ( $\geq 4$  mole kwasu hydroksybenzoesowego na 1 mol kwasu fenolosulfonowego) prowadzi do otrzymania usieciowanego produktu w postaci białego, twardego, nierozpuszczalnego ciała stałego.

Stąd produkty reakcji równomolowych ilości mocznika, formaldehydu oraz kwasu (w którym kwas hydroksybenzoesowy stanowi maksymalnie 30% molowych) wytypowano jako segmenty sztywne do dalszej współkondensacji z segmentem giętkim.

### **3.3. Otrzymywanie polimeru**

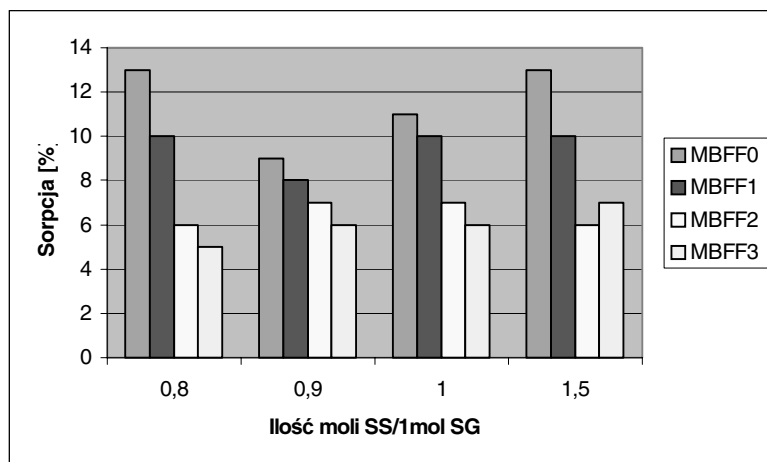
Segment giętki – trikarbaminian oligooksyalkilenowy oraz wytypowane segmenty sztywne poddano dalszej reakcji dodając formaldehyd w celu zapoczątkowania polikondensacji. W wyniku wymieszania obu segmentów, otrzymane w temperaturze pokojowej mieszaniny miały postać przezroczystej, jasnobrązowej, lepkiej cieczy. Bez względu na stosunek molowy segmentu sztywnego i segmentu giętkiego zaobserwowano (o ok. 4°) wzrost temperatury mieszaniny, świadczący o lekko egzotermicznym charakterze reakcji polikondensacji obu segmentów, prowadzącej do powstania w temperaturze pokojowej ciekłych jeszcze oligomerów. Oligomery te dokondensowywano termicznie w temp. 333 K (temperaturę polikondensacji wyznaczono w sposób analogiczny do [4–7]). Otrzymane polimery miały postać jednorodnych, przezroczystych, jasnopomarańczowych, elastomerycznych błon. Polimery te poddano dalszym badaniom i oznaczono ich wodoodporność, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz sorpcję i desorpcję pary wodnej.

### **3.4. Wpływ składu surowcowego na wybrane właściwości błon**

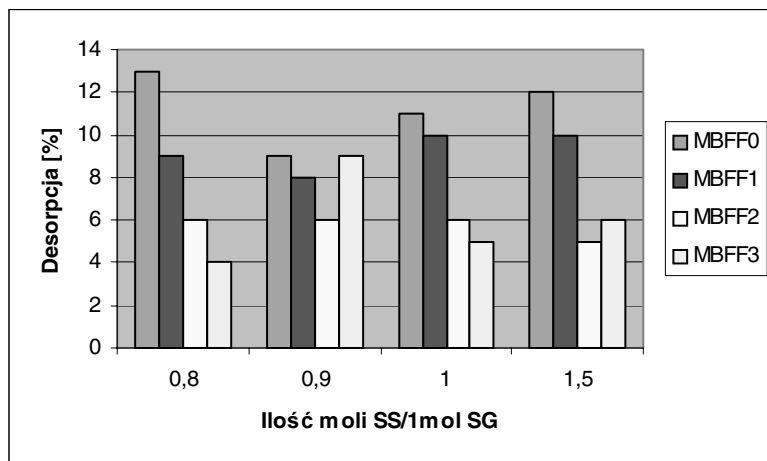
Właściwości higieniczne błon zestawiono na rys. 1 i 2, wskaźniki wytrzymałościowe na rys. 3 i 4, zaś wodoodporność – na rys. 5.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że próbki zawierające 0,8÷1,0 mola segmentu sztywnego przypadającego na 1 mol segmentu giętkiego, mają tym większą sorpcję oraz desorpcję pary wodnej oraz mniejszą wodoodporność, im mniejsza jest zawartość KHB stanowiącego integralny

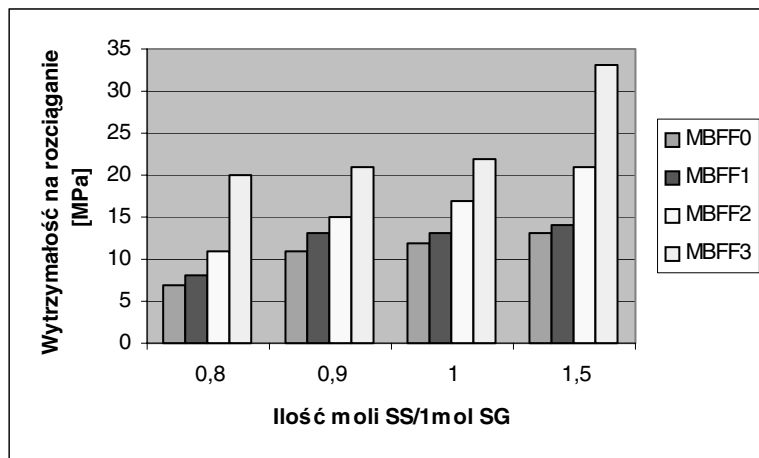
składnik segmentu sztywnego oraz im większa jest zawartość kwasu fenolosulfonowego. Wyżej wymienionej zależności nie stwierdzono natomiast dla próbek zawierających więcej niż 1 mol segmentu sztywnego na 1 mol segmentu giętkiego.



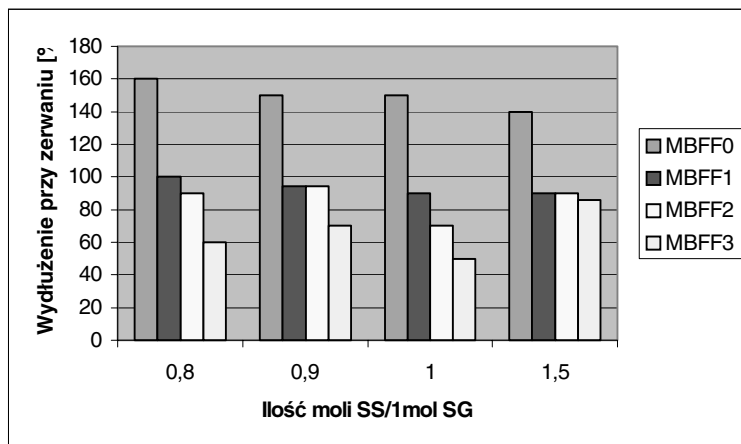
Rys. 1. Wpływ zawartości i rodzaju segmentu sztywnego na sorpcję pary wodnej błon poliuretanowych. Segment sztywny otrzymywany z równomolowych ilości mocznika, formaldehydu i kwasu, w którym udział kwasu p-hydroksybenzoesowego wynosi odpowiednio: MBFF0 – 0%mol.; MBFF1 – 10%mol.; MBFF2 – 20%mol.; MBFF3 – 30%mol., zaś pozostałą ilość kwasu stanowi kwas fenolosulfonowy



Rys. 2. Wpływ zawartości i rodzaju segmentu sztywnego na desorpcję pary wodnej błon poliuretanowych. Segment sztywny otrzymywany z równomolowych ilości mocznika, formaldehydu i kwasu, w którym udział kwasu p-hydroksybenzoesowego wynosi odpowiednio: MBFF0 – 0%mol.; MBFF1 – 10%mol.; MBFF2 – 20%mol.; MBFF3 – 30%mol., zaś pozostałą ilość kwasu stanowi kwas fenolosulfonowy



Rys. 3. Wpływ zawartości i rodzaju segmentu sztywnego na wytrzymałość na rozciąganie błon poliuretanowych. Segment sztywny otrzymywany z równomolowych ilości mocznika, formaldehydu i kwasu, w którym udział kwasu p-hydroksybenzoesowego wynosi odpowiednio: MBFF0 – 0%mol.; MBFF1 – 10%mol.; MBFF2 – 20%mol.; MBFF3 – 30%mol., zaś pozostałą ilość kwasu stanowi kwas fenolosulfonowy



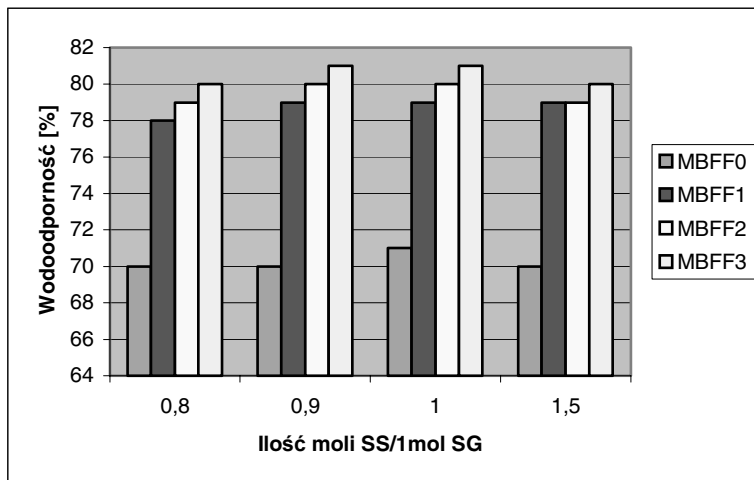
Rys. 4. Wpływ zawartości i rodzaju segmentu sztywnego na wydłużenie przy zerwaniu błon poliuretanowych. Segment sztywny otrzymywany z równomolowych ilości mocznika, formaldehydu i kwasu, w którym udział kwasu p-hydroksybenzoesowego wynosi odpowiednio: MBFF0 – 0%mol.; MBFF1 – 10%mol.; MBFF2 – 20%mol.; MBFF3 – 30%mol., zaś pozostałą ilość kwasu stanowi kwas fenolosulfonowy

Na tej podstawie stwierdzono, że za właściwości sorpcyjne (higieniczne) jonomerów PUR odpowiadają jedynie grupy sulfonowe.

Stwierdzono, że im większa jest zawartość segmentu sztywnego oraz ilość wprowadzonego w jego skład kwasu hydroksybenzoesowego, tym większa jest



wytrzymałość na rozciąganie (rys. 3) oraz tym mniejsze wydłużenie przy zerwaniu (rys. 4) elastomeru.



Rys. 5. Wpływ zawartości i rodzaju segmentu sztywnego na wodoodporność błon poliuretanowych. Segment sztywny otrzymywany z równomolowych ilości mocznika, formaldehydu i kwasu, w którym udział kwasu p-hydroksybenzoesowego wynosi odpowiednio: MBFF0 – 0%mol.; MBFF1 – 10%mol.; MBFF2 – 20%mol.; MBFF3 – 30%mol., zaś pozostałą ilość kwasu stanowi kwas fenolosulfonowy

Wbrew panującej teorii [1÷3,14] nie stwierdzono jednak maksymalnej wytrzymałości na rozciąganie dla PUR otrzymanych z równomolowych ilości segmentu sztywnego i segmentu giętkiego.

## Podsumowanie

Na podstawie oznaczonych właściwości higienicznych i wskaźników wytrzymałościowych błon polimerowych wytypowano segmenty sztywne do otrzymywania segmentowych poliuretanów kondensacyjnych.

Polimer zawierający najmniejszą spośród badanych ilość kwasu hydroksybenzoesowego charakteryzował się najlepszymi właściwościami: zadowalającą ok. 10% sorpcją i desorpcją pary wodnej, 79% wodoodpornością, wytrzymałością na rozciąganie w granicach 10÷22 MPa i ok. 80% wydłużeniem przy zerwaniu. Nie w pełni został jednak rozwiązany problem wodoodporności błon. Celowym jednak okazało się wprowadzenie w skład polimeru kwasu hydroksybenzoesowego nieznacznie poprawiającego wodoodporność i właściwości mechaniczne nowych poliuretanomoczników.

Zainicjowano nowy kierunek otrzymywania selektywnych membran oraz higienicznego materiału skóropodobnego.

Przewiduje się przeprowadzenie dalszych badań nad nowymi poliuretanami kondensacyjnymi, w ramach których interesującą wydaje się analiza składu fazowego (np. metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej).

### Bibliografia

1. Chemia polimerów, tom 3, praca zbiorowa pod redakcją Z. Florjańczyka i S. Penczka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
2. Porejko St., Fejgin J., Zakrzewski L.: Chemia związków wielkocząsteczkowych, Warszawa, WNT 1974.
3. Kupryszewski G.: Wstęp do chemii organicznej, Warszawa, Wydawnictwo Gdańskie 1994.
4. Białkowska A.: Bezizocyjanianowa technologia specjalistycznych materiałów poliuretanowych, Problemy Eksploatacji, 2005 (1), 146–152.
5. Wirpsza Z., Białkowska A.: Segmentowe poliuretany kondensacyjne jako składniki tworzyw skóropodobnych, Polimery, 2002, 5, 347–355.
6. Białkowska A., Wirpsza Z.: Segmenty sztywne polieterouretanów kondensacyjnych, Polimery, 2002, 47, 10, 28–31.
7. Białkowska A.: Polioksyalkilenouretany kondensacyjne do higienicznych materiałów skóropodobnych (praca doktorska), Gdańsk–Radom 2002.
8. Zhi Fen Wang, Bo Wang, Yu Run Yang, Correlations between gas permeation and free – volume hole properties of polyurethane membranes, European Polymer Journal, Volume 39, Issue 12, December 2003.
9. Mamunya Ye.P., Shtompel V.I.: Struktura and water sorption of polyurethane nanocomposites based on organic and inorganic components, European Polymer Journal, Volume 40, Issue 10, October 2004.
10. Harjunalanen T., Lathinen M.: The effects of altered reaction conditions on the properties of anionic poly(urethane-urea) dispersions and films cast from the dispersions, European Polymer Journal, Volume 39, Issue 4, April 2003.
11. Silver J.H., Karayianni E.: Effect of Polyol Hydrophilicity on the Structure and Anticoagulant Activity of Water – Soluble Sulfonated Polyurethanes, European Polymer Journal, Volume 19, Issue 1, May 2006.
12. Meguanint K., Sanerson R.: Hydrolytic stability of nano-particle polyurethane dispersions: Implications to their long term use, European Polymer Journal, Volume 42, Issue 10, December 2005.
13. Pat. RFN 852 450.
14. Wirpsza Z.: Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie. Warszawa, WNT 1991.

Recenzent:

**Krzysztof PIELICHOWSKI**

## **Ionomeric elastomers from non-isocyanate condensation polyuretanes**

### **Key-words**

Condensation polyuretanes, elastomers, ionomeric polymers, elastomers.

### **Summary**

New stiff segments having different carboxylic and sulfonic groups were obtained from urea, phenylosulfonic acid, p-hydroxybenzoic acid and formaldehyde.

Oligooxypropylene tricarbamate representing the flexible segments in ionomeric segmented condensation polyurethane was obtained from Oligooxypropylene triol in the transesterification react with ethylene urethane.

A new polymer was synthesised as ionomeric elastomers and their optimal condition of their preparation defined, based on the joint condensation of between results between the stiff segment with the flexible one.

The properties of the polymer (i.e. sorption, water vapor desorption as well as tensile strength and elongation at break) were estimated as function of the type and content of newly formed stiff segments.

Segmented polyurethane based on urea and polyurethane without isocyanate was obtained by condensation characterised by sorption (and desorption) of water vapor of natural leather. It exhibits a similar tensile strength and elongation at break as typical isocyanate based ionomeric polyurethane elastomers.

