

HELENA JANIK, ADOLF BALAS

Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Polimerów

ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

e-mail: janik@urethan.chem.pg.gda.pl

## Budowa chemiczna i właściwości fizyczne usieciowanych poliuretanów segmentowych<sup>\*)</sup>

**Streszczenie** — Przedmiotem badań były poliuretany (PUR) segmentowe otrzymywane w dwuetapowej syntezie oligomerycznego  $\alpha,\omega$ -dihydroksy(adypinianu etylenowo-butylenowego) oraz dwóch różnych aromatycznych diizocyjanianów: 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) albo MDI modyfikowanego diizocyjanianem karbodiimidu. Na etapie przedłużania łańcucha, oprócz typowo używanego do tego celu 1,4-butanodiolu, stosowano sieciujący triol — 1,3-dihydroksy-2-(hydroksymetyleno)propan (TMP). Budowę chemiczną otrzymanych PUR scharakteryzowano metodą IR. Określono wpływ składu PUR (rodzaj diizocyjanianu a także stosunek diol/triol w układzie sieciującym i jego ilość) na ich pęcznienie równowagowe w dimetyloformamidzie oraz właściwości mechaniczne. Wyniki przedyskutowano z punktu widzenia specyfiki struktury powstającej sieci.

**Słowa kluczowe:** poliuretany, sieciowanie, budowa chemiczna, pęcznienie równowagowe, właściwości mechaniczne przy rozciąganiu.

### CHEMICAL STRUCTURES AND PHYSICAL PROPERTIES OF CURED SEGMENTAL POLYURETHANES

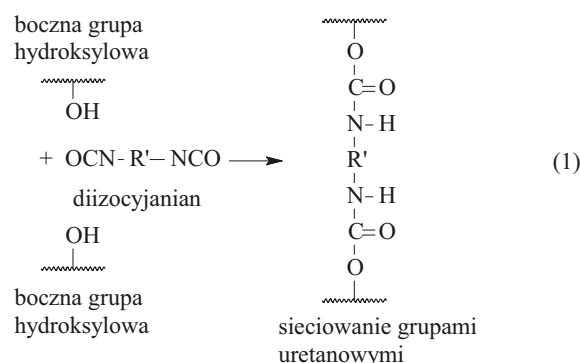
**Summary** — Segmental polyurethanes (PUR) obtained in two-stage syntheses from oligomeric  $\alpha,\omega$ -dihydroxy(ethylene-butylene adipate) and two different aromatic diisocyanates: diphenylmethane 4,4'-diisocyanate (MDI) or MDI modified with carbodiimide diisocyanate were the subjects of investigations. For chain extending the curing triol 1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethylene)propane (TMP) was used, besides typical 1,4-butanediol (Table 1). The chemical structures of PUR obtained were characterized by IR method (Table 4, Fig. 1). The effects of PUR compositions (type of diisocyanate, diol/triol ratio in the curing system and its amount) on the equilibrium swelling in dimethylformamide (Table 2 and 3) as well as mechanical properties (Table 5) were determined. The results were discussed from the point of view of peculiarity of structure of the network forming.

**Key words:** polyurethanes, crosslinking, chemical structure, equilibrium swelling, tensile properties.

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie usieciowanymi poliuretanami ze względu na ich specyficzne właściwości i możliwości wykorzystania w wielu nowych dziedzinach [1—7]. Tak więc, obok tradycyjnych zastosowań poliuretanów (PUR) jako różnorodnych artykułów technicznych, usieciowanych PUR używa się w charakterze nowoczesnych powłok i membran, polimerów z pamięcią kształtu, materiałów dla potrzeb medycznych bądź też materiałów o nieliniowych efektach optycznych w zastosowaniach elektronicznych.

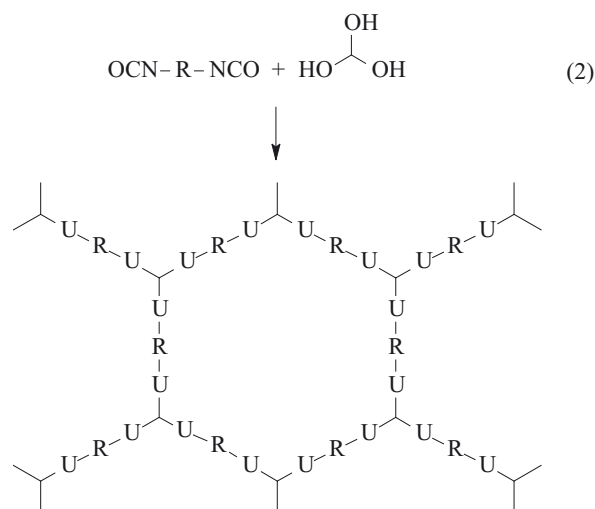
Sieciowanie poliuretanów segmentowych można realizować na wiele sposobów. W przypadku wprowadzenia do syntezy PUR substratu oligoolowego o funkcyj-

ności większej niż 2, część bocznych grup hydroksylowych (z wyłączeniem przereagowanych już końcowych grup OH) reaguje z pozostałą ilością diizocyjanianu tworząc uretanowe wiązanie poprzeczne w segmentach giętkich:



<sup>\*)</sup> Niniejsza publikacja zawiera treść wystąpienia przedstawionego w ramach 50. Jubileuszowego Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń, 9—12 września 2007 r.

Gdy składnik hydroksylowy o funkcyjności przekraczającej 2 stanowi małą cząsteczkowy przedłużacz łańcucha, obok rozgałęziania łańcucha zachodzi również sieciowanie w obrębie segmentów sztywnych:



gdzie: U — grupa uretanowa

Inną odmianą sieciowania PUR jest wprowadzenie węzłów sieciujących w postaci pierścieni uretidionowych lub izocyjanurowych. Możliwe jest też sieciowanie poliuretanów nadtlenkami alifatycznymi. W takim przypadku konieczne jest zastosowanie w syntezie PUR substratów z wiązaniami nienasyconymi, takich jak np. 2-buten-2-diol, diallilomelamina lub 2-diallilowy eter gliceryny.

Przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej publikacji są poliuretany segmentowe sieciowane w obrębie segmentów sztywnych za pomocą triolu, zsyntetyzowane z użyciem dwu różnych diizocyjanianów aromatycznych, mianowicie 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) lub MDI modyfikowanego diizocyjanianem karbodiimidu.

Wpływ rodzaju diizocyjanianu na właściwości fizyczne poliuretanów (w tym zwłaszcza mechaniczne) był badany już od początku prac nad tą grupą polimerów. Zagadnienie to dość dobrze rozpoznano w odniesieniu do PUR otrzymywanych z wykorzystaniem dwufunkcyjnych małą cząsteczkowych przedłużaczy łańcuchów [8–15], brak natomiast odpowiednich danych dotyczących poliuretanów otrzymywanych przy użyciu małą cząsteczkowych środków sieciujących. Niniejsza praca stanowi wypełnienie tej luki informacyjnej.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Jak już wspomniano, segmentowe PUR otrzymywano na podstawie dwóch typów diizocyjanianów aromatycznych: 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI — nazwa handlowa Desmodur 44 firmy Bayer) lub MDI

modyfikowanego diizocyjanianem karbodiimidu (nazwa handlowa Isonate 143L firmy Dow Chem. Company). W obu przypadkach zastosowano ten sam oligoestriol —  $\alpha,\omega$ -dihydroksyoligoadypinian etylenowobutylenowy (OAEB, nazwa handlowa Poles 55/20 firmy Zachem Bydgoszcz) jako komponent tworzący segmenty giętkie. Trójfunkcyjny środek sieciujący — 1,3-dihydroksy-2-(hydroksymetyleno)propan (TMP, firmy Aldrich Chemical Company) wprowadzono na drugim etapie syntezy poliuretanów w różnych proporcjach w stosunku do przedłużacza łańcuchów (1,4-butanodiolu, BDO firmy BASF). Dla porównania otrzymywano także poliuretany bez udziału środka sieciującego TMP.

### Synteza PUR i otrzymywanie próbek

Badane segmentowe usieciowane PUR otrzymywano bezrozpuszczalnikową metodą dwustopniową (prepolimerową). Na pierwszym, prowadzonym w temp. 70 °C, etapie syntezy w wyniku reakcji określonych ilości jednego z diizocyjanianów z OAEB uzyskiwano odpowiednie prepolimery liniowe zawierające każdorazowo 22,4 % wolnych grup NCO (oznaczanych typową metodą miareczkowania). Na drugim etapie do prepolimeru dodawano sam BDO lub układ BDO + TMP w takich proporcjach, aby na tym etapie syntezy stosunek grup NCO/OH w kolejnych próbkach danej serii mieścił się w przedziale 0,9–1,15 (por. ostatnia kolumna tabeli 1). Następnie z tak otrzymanego PUR formowano metodą odlewania (wirówka) w temperaturze pokojowej próbki, które wygrzewano w temp. 110 °C przez 24 h. Wymiary próbek są podane w dalszym tekście.

### Metodyka badań

#### Pęcznienie równowagowe i ubytek masy w środowisku dimetyloformamidu

Próbki o wymiarach 1 × 1 × 1,5 mm i masie  $m_0$  umieszczano w szczelnie zamkniętych naczynkach wagowych (pojemności 10 ml) zawierających 5 ml dimetyloformamidu (DMF) i pozostawiano w cieplarni w określonej temperaturze (294, 311, 319, 330 lub 339 K). Po ustalonym czasie (48, 144, 192, 254 bądź 336 h) pęcznienia próbki wyjmowano z rozpuszczalnika, odsączały na bibule filtracyjnej, przenoszono do suchego zamkniętego naczynia po czym ważono na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g. Zważone próbki w stanie spęcznionym ponownie umieszczano w naczynkach z rozpuszczalnikiem i powtarzano powyższą opisaną procedurę do chwili uzyskania stanu równowagowego pęcznienia (masa  $m_{sp}$ ). Po procesie pęcznienia próbki suszono do stałej masy  $m_s$ . Na podstawie tak uzyskanych danych obliczano stopień pęcznienia równowagowego  $q$  ( $q = m_{sp}/m_0$ ) oraz wyznaczano procentowy ubytek masy po pęcznieniu równowagowym [ $(m_0 - m_s)/m_0 \cdot 100$  %].



## Spektroskopia w podczerwieni

Widma IR próbek rejestrowano (w przedziale 4000—500  $\text{cm}^{-1}$ ) z wykorzystaniem spektrometru ATR FTIR 2000. Próbkę o wymiarze  $45 \times 8 \times 2$  mm układano przy tym na kryształach ZnSe, a ich widma były wynikiem 12-krotnego skanowania przy rozdzielczości 2  $\text{cm}^{-1}$ . Do analizy i porównania widm zastosowano program Perkin Elmer Spectrum 2,0.

## Ocena właściwości mechanicznych

Właściwości mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie  $R_r$ , wydłużenie względne przy zerwaniu  $\epsilon_r$ , wydłużenie trwałe  $\epsilon_t$ , procent histerezy  $H_t$ ) zbadano z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick Z020 wg normy PN-ISO 37:1998. Procent histerezy naprężeń wyznaczano w pierwszym cyklu obciążenie-odciążenie po rozciągnięciu próbki o 50 % z prędkością 10 mm/min.

**Tabela 1.** Symbole i składy badanych próbek poliuretanów

**T a b l e 1.** Symbols and compositions of the samples of poly(ester urethane)s investigated

Symbol próbki	Oligo-estrodioł	Diizocyanian	Diol/triol <sup>)</sup> (BDO/TMP)	NCO/OH
I	OAEB	MDI (Desmodur 44)	22/—	1,0
				1,05
				1,1
				1,15
D	OAEB	MDI (Desmodur 44)	14/8	0,9
				0,95
				1,0
				1,05
E	OAEB	MDI (Desmodur 44)	8/14	1,1
				1,15
				0,9
				0,95
N	OAEB	Modyfikowany MDI (Isonate 143L)	22/—	1,0
				1,05
				1,1
				0,9
M	OAEB	Modyfikowany MDI (Isonate 143L)	14/8	0,95
				1,0
				1,05
				1,1
L	OAEB	Modyfikowany MDI (Isonate 143M)	8/14	0,9
				0,95
				1,0
				1,05
				1,1
				1,1
				0,9
				0,9

<sup>)</sup> Wzajemne stosunki w częściach masowych na 100 g mieszaniny polioliowej.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Tabela 1 zawiera składy wyjściowe, wzajemne stosunki przedłużacz łańcucha (BDO)/środek sieciujący (TMP) oraz symbole zsyntetyzowanych 6 serii próbek.

## Rozpuszczalność

Próbki otrzymane bez udziału środka sieciującego (serie I oraz N) rozpuszczały się w DMF całkowicie, próbki zaś zawierające TMP rozpuszczały się w nim jedynie częściowo i to jedynie w przypadku, gdy użyty do syntezy diizocyanian stanowił niemodyfikowany MDI a stosunek grup NCO/OH na drugim etapie syntezy mieścił się w przedziale 0,9—1 (część próbek serii E). Natomiast próbki nierozpuszczalne otrzymywano z zastosowaniem modyfikowanego MDI (próbki serii M i L) lub MDI w warunkach stosunku NCO/OH w zakresie od 1,05—1,15 (niektóre próbki serii D i E). Procent frakcji rozpuszczalnej w opartych na MDI seriach D i E malał ze wzrostem stosunku NCO/OH.

## Proces pęcznienia równowagowego

Stopień pęcznienia równowagowego (tabela 2) był wyraźnie wyższy w przypadku próbek otrzymanych z zastosowaniem diizocyanianu typu MDI niż w odniesieniu do próbek na podstawie modyfikowanego MDI, zwłaszcza wówczas, gdy stosunek grup NCO/OH wynosił 0,9.

**Tabela 2.** Wartości stopnia pęcznienia równowagowego ( $q$ ) i ubytku masy pod wpływem DMF w temperaturze pokojowej próbek usieciowanego PUR

**T a b l e 2.** Values of equilibrium swelling degree ( $q$ ) and weight loss under DMF influence at room temperature for cured PUR samples

Próbki oparte na niemodyfikowanym MDI			NCO/OH	Próbki oparte na modyfikowanym MDI		
symbol serii	$q$	ubytek masy, %		symbol serii	$q$	ubytek masy, %
D	6,78	29,0	0,9	M	2,68	—
	3,71	9,0	0,95		2,36	—
	3,07	4,7	1,0		2,20	—
	2,92	1,8	1,05		2,15	—
	2,87	2,0	1,1		2,12	—
E	4,77	27,0	0,9	L	2,18	—
	3,39	8,0	0,95		2,08	—
	3,09	1,5	1,0		2,01	—
	3,07	—	1,05		1,98	—
	3,03	—	1,1		1,95	—
	2,94	—	1,15	1,96	—	

Tabela 3 zawiera wyniki badania wpływu temperatury na wartości  $q$  charakteryzujące próbki usieciowanego PUR otrzymane z MDI bądź modyfikowanego MDI

typu Isonate 143L z zastosowaniem takiej samej ilości środka sieciującego (próbki serii E i L); większe zmiany pęcznienia równowagowego w funkcji temperatury zaobserwowano w przypadku próbek otrzymanych z MDI.

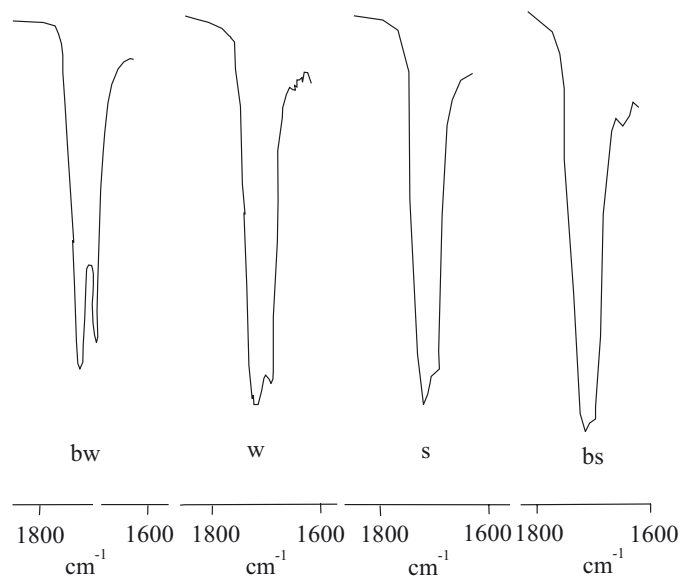
**T a b e l a 3.** Wpływ temperatury na stopień pęcznienia równowagowego ( $q$ ) próbek serii E i L (stosunek BDO/TMP = 8/14)

**T a b l e 3.** Effect of temperature on equilibrium swelling degree ( $q$ ) of the samples E and L series (BDO/TMP ratio = 8/14)

Próbki	NCO/OH	Wartość $q$ w temperaturze (K)				
		294	311	319	330	339
E (seria z MDI)	0,9	4,77	6,98	7,19	8,54	8,68
	0,95	3,39	4,07	3,77	4,07	4,18
	1,0	3,09	3,30	3,40	3,62	3,63
	1,05	3,07	3,07	3,09	3,10	3,26
	1,1	3,03	3,04	3,03	3,09	3,27
	1,15	2,94	2,95	3,05	3,02	3,20
L (seria z modyfikowanym MDI)	0,9	2,18	2,29	3,20	3,39	3,39
	0,95	2,08	2,17	2,87	3,08	3,13
	1,0	2,01	2,08	2,83	3,06	3,03
	1,05	1,98	2,04	2,69	2,94	3,00
	1,1	1,95	2,03	2,56	2,99	3,03
	1,15	1,96	2,02	2,53	2,97	2,97

### Budowa chemiczna

Dane uzyskane z pomiarów pęcznienia równowagowego i ubytku masy wskazują, że w przypadku próbek na podstawie Isonate 143L stosunek grup NCO/OH na drugim etapie syntezy wywiera jedynie nieznaczny wpływ na tworzenie sieci przestrzennej otrzymywa-



**Rys. 1.** Przykład postaci pasm występujących w widmie IR scharakteryzowanym w tabeli 4 (symbole literowe — por. tabela 4)

**Fig. 1.** Examples of bands occurring in IR spectrum, characterized in Table 4 (for letter symbols — see Table 4)

nych produktów. Wg danych producenta, modyfikowany MDI może w warunkach syntezy PUR ulegać dysocjacji, co przyczynia się do powstawania dodatkowych grup izocyjanianowych zdolnych do reakcji zarówno tworzenia łańcucha głównego, jak i sieciowania poprzez wiązania alofanianowe na etapie wygrzewania próbek (w warunkach odpowiednich proporcji reagentów). Fakt ten tłumaczy różnice w obserwowanych wartoś-

**T a b e l a 4.** Zestawienie wybranych wyników analizy widm IR badanych PUR (położenia pasm grup NH i C=O podane w  $\text{cm}^{-1}$ )

**T a b l e 4.** Selected results of analyses of IR spectra of PUR investigated (positions of bands of NH and C=O groups given in  $\text{cm}^{-1}$ )

Próbki oparte na MDI				NCO/OH	Próbki oparte na modyfikowanym MDI			
seria	$\nu$ (NH)	$\nu$ (C=O) <sub>w</sub>	$\nu$ (C=O) <sub>z</sub>		seria	$\nu$ (NH)	$\nu$ (C=O) <sub>w</sub>	$\nu$ (C=O) <sub>z</sub>
I	3318 3325 3326 3326	1728 1728 1729 1728	1700 bw <sup>*)</sup> 1700 bw 1700 bw 1700 bw	0,9	N	3332 3331 3330 3332 3330	1726 1726 1726 1726 1726	1700 w 1700 w 1700 w 1700 w 1700 w
				0,95				
				1,0				
				1,05				
				1,1				
				1,15				
D	3324 3328 3328 3329 3328 3329	1728 1729 1727 1728 1730 1728	1700 w <sup>*)</sup> 1700 w 1700 w 1701 s <sup>*)</sup> 1701 s 1701 s	0,9	M	3340 3340 3337 3336 3335	1725 1725 1725 1718 1718	1701 bs 1701 bs 1701 bs — —
				0,95				
				1,0				
				1,05				
				1,1				
				1,15				
E	3330 3329 3330 3328 3327	1724 1724 1724 1724 1724	1701 bs <sup>*)</sup> 1701 bs 1701 bs 1701 bs 1701 bs	0,9	L	3332 3335 3335 3335 3337 3337	1716 1718 1718 1718 1718 1718	— — — — — —
				0,95				
				1,0				
				1,05				
				1,1				
				1,15				

<sup>\*)</sup> bw — bardzo wyraźne, w — wyraźne, s — słabe, bs — bardzo słabe (dotyczy również rys. 1).



ciach stopni pęcznienia równowagowego próbek otrzymanych z dwu różnych diizocyjanianów przy użyciu takich samych proporcji reagentów.

W tabeli 4 i na rys. 1 zestawiono występujące w widmach IR charakterystyczne pasma, które są zwykle szczegółowo analizowane w przypadku poliuretanów segmentowych, mianowicie położenia grup NH oraz grup C=O. Według danych literaturowych [16–18] charakter i położenie tych pasm informuje o stopniu oddziaływań międzycząsteczkowych (porównanie jakościowe) prowadzących do tworzenia silnych wiązań wodorowych. Próbki otrzymane z udziałem MDI wykazują wyraźne rozdzielenie grup karbonylowych na wolne  $[(C=O)_w]$  i związane  $[(C=O)_z]$ , w szczególności w przypadku próbek nieusieciowanych (seria I) lub usieciowanych mniejszą ilością środka sieciującego (seria D). Fakt występowania takich pasm świadczy (wg danych literaturowych) o silniejszych oddziaływaniach międzycząsteczkowych w PUR. Również położenie pasm charakterystycznych grupy NH jest zróżnicowane i w odniesieniu do próbek syntetyzowanych z MDI mieści się w przedziale  $3318\text{--}3330\text{ cm}^{-1}$ , a w przypadku próbek otrzymanych z modyfikowanego MDI — w przedziale  $3330\text{--}3340\text{ cm}^{-1}$ .

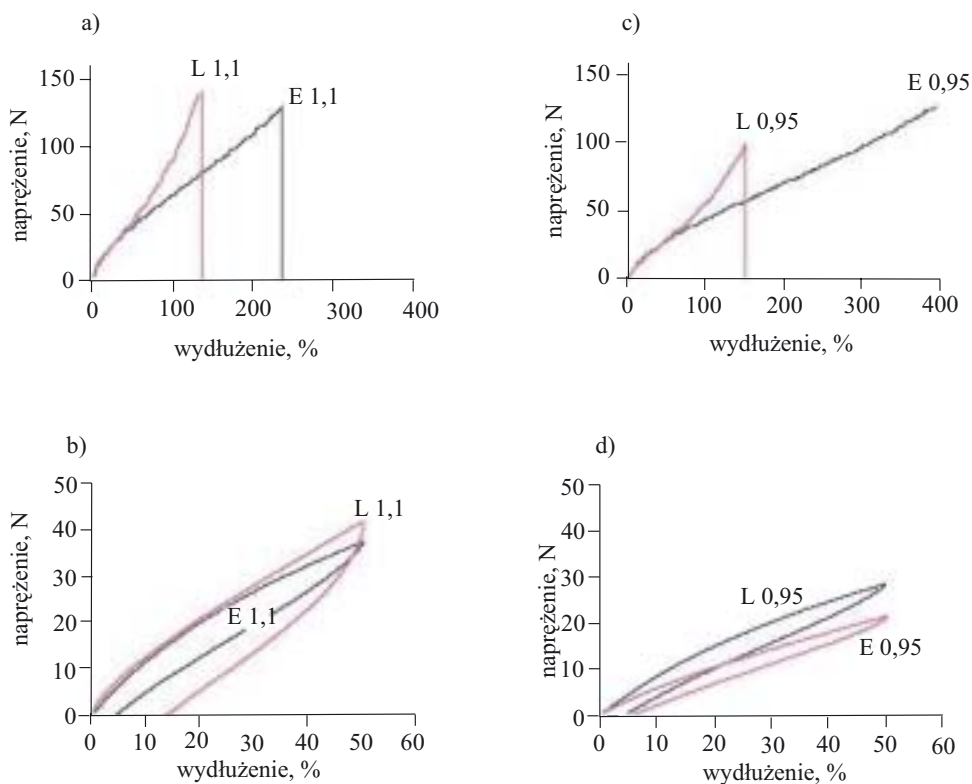
Reasumując, sieciowanie triolem w przypadku obu typów diizocyjanianów ogranicza oddziaływania międzycząsteczkowe, o czym świadczy osłabienie pasm

charakterystycznych dla związanych grup C=O (próbki zsintetyzowane z udziałem niemodyfikowanego MDI, seria E) lub wręcz brak występowania pasm  $(C=O)_z$  (próbki otrzymane z Isonatu, seria L).

Powyższe wyniki analizy IR potwierdzają spostrzeżenia oparte na rezultatach pomiarów pęcznienia równowagowego, wskazujące na tworzenie odmiennych sieci, spowodowane powstawaniem dodatkowych (niż by to wynikało z proporcji zastosowanych reagentów) grup izocyjanianowych wówczas, gdy w syntezie usieciowanych poliuretanów zastosuje się modyfikowany MDI zamiast MDI. Nadmiar grup izocyjanianowych w stosunku do zawartości założonej na podstawie wzajemnego wyjściowego stosunku reagentów przyczynia się do powstawania dodatkowych wiązań alofanianowych — rozgałęziających lub sieciujących. Ogranicza to ruchliwość łańcuchów i tym samym osłabia oddziaływania międzycząsteczkowe.

### Właściwości mechaniczne

Analiza właściwości mechanicznych omawianych PUR wskazuje również na duże ich zróżnicowanie w zależności od rodzaju diizocyjanianu użytego w syntezie. Jest to oczywiste jeżeli uwzględnia się dysocjację modyfikowanego MDI i powstawanie dodatkowych reaktywnych grup izocyjanianowych. Odnoszące się do badań



Rys. 2. Przykład wyników badania procesów wydłużenia próbek usieciowanych segmentowych PUR serii L i E; stosunek NCO/OH = 1,1 (a, b) lub 0,95 (c, d)

Fig. 2. Example of the results of investigation of elongation of cured segmental PUR —series L and E; NCO/OH ratio equal to 1.1 (a, b) or 0.95 (c, d)

wydłużenia przykłady zależności — które posłużyły do obliczania (wg programu komputerowego) odpowiednich parametrów charakteryzujących właściwości mechaniczne — przedstawiono na rys. 2, natomiast zbiorcze wyniki badań wszystkich próbek zestawiono w tabeli 5.

**T a b e l a 5.** Właściwości mechaniczne segmentowych PUR usieciowanych (serie E, D, L, M) lub nieusieciowanych (serie I i N)  
**T a b l e 5.** Mechanical properties of segmented PUR samples, cured (series E, D, L, M) or uncured (series I and N)

Niemodyfikowany MDI				NCO/ OH	Modyfikowany MDI			
seria I					seria N			
$R_r$ MPa	$E_r$ , %	$E_t$ , %	$H_t$ , %		$R_r$ MPa	$E_r$ , %	$E_t$ , %	$H_t$ , %
				0,9	16	560	6	39,5
				0,95	23	550	5,8	37,5
8,5	520	6,5	41	1,0	32	630	5,8	37,5
16	780	6,2	40	1,05	33	560	6,1	39
24	1000	5,6	38	1,1	31	560	6,25	40
27	1050	5,2	38	1,15				
seria D (BDO/TMP = 14/8)					seria M (BDO/TMP = 14/8)			
19	800	5	35	0,9	12	237	3,2	14
13	380	4,7	28,5	0,95	15	253	3,3	15
10	250	4,4	27	1,0	15	224	4,7	20
11	225	5	30	1,05	16	206	5,7	25
12	225	5,6	35	1,1	19	199	8	35
14	220	6	37	1,15				
seria E (BDO/TMP = 8/14)					seria L (BDO/TMP = 8/14)			
17	760	5	33	0,9	10	187	4	16
14	400	4	22	0,95	11	148	5,15	22
11	250	3,75	21	1,0	17	155	7,6	32
10	212	3,55	21	1,05	15	133	12	46
13	230	4,2	25	1,1	17	136	13,5	50
				1,15	20	135	17	60

Z danych zamieszczonych w tabeli 5 wynika, że większy wpływ stosunku grup NCO/OH na drugim etapie syntezy obserwujemy w przypadku próbek otrzymanych bez użycia triolu. Ma to miejsce w przypadku próbek otrzymanych zarówno z MDI (seria I), jak i z modyfikowanego MDI (seria N). Na przykład, wartość  $R_r$  próbek nieusieciowanych w serii I wzrasta o 317 % wraz ze wzrostem stosunku grup NCO/OH z 1 do 1,15, natomiast odpowiednia wartość odnosząca się do próbek usieciowanych (seria D) zwiększa się wówczas tylko o 140 %. Szczegółowa analiza poszczególnych parametrów, charakteryzujących określone właściwości mechaniczne wskazuje, że w przypadku próbek usieciowanych opartych zarówno na MDI (serie D i E), jak i na modyfikowanym MDI (serie M i L) wpływ stosunku grup NCO/OH na  $R_r$  jest nieznaczny w obszarze NCO/OH > 1. Tak więc  $R_r$  próbek sieciowanych (np. w serii L) wzrasta jedynie o ok. 33 % wraz ze zmianą stosunku NCO/OH z 1,05 do 1,15. Zjawisko to można

wytłumaczyć faktem, że sieciowanie triolem ogranicza po części tworzenie wiązań alofaniowych w trakcie wygrzewania próbek po syntezie. Po dodaniu większej ilości triolu (serie E i L), stopień pęcznienia równowagowego po przekroczeniu wartości 1 stosunku NCO/OH maleje już tylko nieznacznie (por. tabela 2). W tym przypadku można to interpretować faktem, że w takich warunkach w utworzonej sieci PUR wolne grupy izocyjanianowe obecne w trakcie drugiego etapu syntezy zostają oddalone od siebie i na etapie wygrzewania poliuretanu nie są w stanie reagować z utworzeniem wiązań alofaniowych w takim stopniu w jakim ma to miejsce w przypadku produktów nieusieciowanych.

## PODSUMOWANIE

Przedmiot badań opisanych w niniejszej pracy stanowią niektóre zagadnienia związane z przebiegiem sieciowania poliuretanów uzyskiwanych w dwuetapowym procesie z prepolimerów syntetyzowanych z zastosowaniem dwu różnych aromatycznych diizocyjanianów — niemodyfikowanego lub modyfikowanego MDI. Interesująca była mianowicie zależność przebiegu drugiego etapu syntezy od obecności — oprócz diolu — również małowcząsteczkowego triolu, a także określenie wpływu zmiany stosunku grup NCO/OH na tym etapie na właściwości mechaniczne produktu otrzymywanego z modyfikowanego MDI.

W przypadku tradycyjnych, lanych elastomerów uretanowych otrzymywanych przy użyciu na drugim etapie syntezy jedynie małowcząsteczkowego diolu stosunek grup NCO/OH (zmieniany na ogół w przedziale 0,95—1,15) jest istotnym parametrem kształtującym sieć PUR podczas jego wygrzewania, kiedy to w warunkach niewielkiego nadmiaru grup izocyjanianowych (syntezy prowadzone z wykorzystaniem MDI) w odpowiedniej temperaturze wygrzewania (90—140 °C) powstają rozgałęziające i sieciujące wiązania alofaniowe [19, 20]. Z dotychczasowych danych literaturowych wynika także, że optymalny stosunek grup NCO/OH wynosi 1,1 [21—23], wówczas uzyskuje się bowiem najkorzystniejszy układ właściwości mechanicznych — wysoki poziom wydłużenia przy zerwaniu w połączeniu z dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi. W toku realizacji opisanej tu pracy zaobserwowano, że właściwości poliuretanów opartych na modyfikowanym MDI (tradycyjna synteza z udziałem małowcząsteczkowego diolu) charakteryzują się znacznie gorszymi właściwościami mechanicznymi niż próbki syntetyzowane w warunkach porównywalnych stosunków NCO/OH, lecz z udziałem niemodyfikowanego MDI. Tak więc, na przykład, w przypadku stosunku NCO/OH = 1/1 odpowiednie wartości wynoszą:  $E_r$  = 1000 % oraz  $R_r$  = 38—40 MPa (niemodyfikowany MDI) bądź  $E_r$  = 560 % i  $R_r$  = 31 MPa (modyfikowany MDI).

W przypadku syntezy z zastosowaniem modyfikowanego MDI ulega on dysocjacji, co jak już wspomniano

no, powoduje wprowadzenie do układu dodatkowych funkcyjnych grup izocyjanianowych. Prowadzi to do powstawania bardziej usieciowanego produktu reakcji, co nie sprzyja otrzymywaniu poliuretanów o wysokim stopniu wydłużenia.

W wyniku dodatkowej obecności triolu na drugim etapie syntezy PUR z niemodyfikowanego MDI uzyskuje się poliuretan o korzystnym zespole właściwości mechanicznych, zwłaszcza w warunkach stosunku NCO/OH = 0,9 (tabela 5). Natomiast wprowadzenie triolu w przypadku modyfikowanego MDI powoduje silne usieciowanie PUR (niski stopień spęcznienia, por. tabela 2), który charakteryzuje się wówczas niekorzystnymi właściwościami mechanicznymi (bardzo małym wydłużeniem i znacznym spadkiem wytrzymałości na rozciąganie); ogranicza to możliwość zastosowania takiego materiału w charakterze elastomeru.

#### LITERATURA

1. Privalko V. P., Privalko E. G., Shtompel V. I.: *Polym. Eng. Sci.* 1999, **39**, 1534.
2. Savelyev Yu. V., Abranovich E. R., Grekov A. P.: *Polymer* 1998, **39**, 3425.
3. Koberstein J. T., Galambos A. F.: *Macromolecules* 1992, **25**, 5618.
4. Shirasaka H., Shin-ichi Inoune, Asai K., Okamoto H.: *Macromolecules* 2000, **33**, 2776.
5. Petrov Z., Javni I., Divjakovic V.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1998, **36**, 221.
6. Chang W. L.: „Effect of crosslinking variation on physical properties of polyurethanes” w „60 years of polyurethanes” (red. Kresta J., Eldered E.), Detroit 1998.
7. Janik H., Vancso J. G.: *Polimery* 2005, **50**, 53.
8. Bayer O.: *Angew. Chemie* 1950, **62**, 57.
9. Piggot K.: *Industr. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1962, **1**, 28.
10. Rausch K., Sayough A.: *Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1965, **4**, 92.
11. Kothandaraman H., Venkatarano K., Thanoo B. C.: *Polymer J.* 1989, **21**, 829.
12. Cooper W., Pearson R., Darke W.: *Ind. Chemist.* 1969, **36**, 121.
13. Bunn C. W.: *J. Polym. Sci.* 1955, **16**, 323.
14. Lakshminarayana Y., Jaisankar S. N., Panduaranga K., Radhakrishnan J.: *Polym. Mat.* 1996, **13**, 133.
15. Lee D. K., Tsai H. B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **75**, 167.
16. Bonart R.: *Polymer* 1979, **20**, 1389.
17. Ishihara H., Kimura I., Saito K., Ono H.: *Macromol. Sci.-Phys.* 1974, **B10**, 591.
18. Seymour R., Estes G., Cooper S.: *Macromolecules* 1970, **3**, 579.
19. Paik-Sung C. S., Smith T., Sung N. H.: *Macromolecules* 1980, **13**, 117.
20. Bonart R., Morbitzer L., Hentze G.: *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1969, **B3**, 337.
21. Potocki A., Balas A., Heise K.: *Polimery* 1968, **13**, 463.
22. Balas A., Winiecki S., Boryń E., Latarski T., Pałka G.: *Polimery* 1983, **28**, 242.
23. Balas A., Lisowska R., Opuchowski J.: *Polimery* 1983, **28**, 280.