

Głowińska Ewa^{*1}, Datta Janusz², Włoch Marcin¹, Różańska Martyna¹

Wpływ budowy chemicznej na zmiany właściwości mechanicznych i termomechanicznych elastomerów biopoliuretanowych

Przedmiotem niniejszej pracy są elastomery biopoliuretanowe otrzymywane metodą dwuetapową, tzw. prepolimerową, z wykorzystaniem surowców bio-pochodnych. Zbadano wpływ różnych małowczątkowych przedłużaczy łańcucha prepolimerowego: 1,2-biopropanodiolu oraz 1,3-biopropanodiolu na strukturę chemiczną i właściwości mechaniczne (warunki statyczne i dynamiczne) elastomerów biopoliuretanowych. Ponadto, wykorzystano również inny surowiec pochodzenia naturalnego – hydroksylowany olej sojowy (użyty jako składnik mieszaniny polioliowej). Za pomocą techniki FTIR-ATR stwierdzono zmiany w strukturze chemicznej wynikające ze zróżnicowania struktury chemicznej bioglikoli. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie wskazują na korzyść z zastosowania bioglikoli zawierających w strukturze dwie równocenne pierwszorzędowe grupy hydroksylowe. Na podstawie badań analizy dynamiczno-mechanicznej (DMA) stwierdzono zmiany modułu zachowawczego (E') i stratności (E'') oraz współczynnika stratności ($\tan \delta$).

Słowa kluczowe: biopoliuretany, bioglikole, bio-1,3-propanodiol, bio-1,2-propanodiol.

The influence of chemical structure on mechanical and thermomechanical properties of cast biopolyurethane elastomers

The aim of the work was to obtain biopolyurethane elastomers from two bio-based components such as 1,2-biopropanediol or 1,3-biopropanediol (glycols) and hydroxylated soybean oil (as a mixture with commercial polyol). The influence of bio-based components on the chemical structure of elastomer and mechanical and thermo-mechanical elastomer properties (at static and dynamic conditions) were investigated. Based on FTIR-ATR results the changes in the chemical structure have been noticed, what is related to the diversified chemical structure of bioglycols and oil polyol, too. The results of static tensile tests show the benefits from using of bioglycol with two primary hydroxyl groups. Also the dynamic mechanical analysis (DMA) results indicated changes in the storage modulus (E'), loss modulus (E'') and damping factor ($\tan \delta$) values.

Keywords: biopolyurethanes, bioglycols, bio-based 1,3-propanediol, bio-based 1,2-propanediol.

¹Politechnika Gdańska,
Wydział Chemiczny, Katedra
Technologii Polimerów,
ul. G. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk, Polska.

²Inżynierii Materiałów
Polimerowych i Barwników,
ul. Harcerska 30,
05-820 Piastów, Polska.

*e-mail: ewa.glowinska@pg.edu.pl
tel: +48 58 347 15 87

Dr inż. Ewa Głowińska w 2010 roku ukończyła jednolite studia magisterskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Chemia, specjalność: Chemia Stosowana. W 2015 roku uzyskała stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Specjalność: chemia i technologia polimerów, przede wszystkim elastomerów gumowych, bio-poliuretanów i kompozytów bio-poliuretanowych otrzymywanych z wykorzystaniem substancji pochodzenia naturalnego (w szczególności zmodyfikowanych chemicznie olejów roślinnych).



Dr hab. inż. Janusz Datta ukończył studia w 1988 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. W 2000 roku na tej samej uczelni uzyskał stopień doktora nauk technicznych z Technologii Chemicznej, a w 2012 roku – stopień doktora habilitowanego. Obecnie pracuje na stanowisku profesora nadzwyczajnego w Politechnice Gdańskiej (Katedra Technologii Polimerów) oraz w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników (Oddział Elastomerów i Technologii Gumy). Obszary zainteresowań naukowych: synteza reaktywnych (bio)polioli, elastomery (bio) poliuretanowe, recykling chemiczny, kompozyty gumowe.



Dr inż. Marcin Włoch w 2011 roku ukończył studia I stopnia na Wydziale Mechanicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Inżynieria Materiałowa, specjalność: Inżynieria Materiałów Specjalnych i Biomateriałów. W 2012 roku ukończył studia II stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Inżynieria Materiałowa, specjalność: Inżynieria Materiałów Polimerowych. W 2017 roku uzyskał stopień doktora nauk technicznych w zakresie technologii chemicznej. Specjalność: chemia i technologia polimerów, zwłaszcza poliuretanów otrzymywanych m.in. z wykorzystaniem substancji pochodzenia naturalnego (w tym bezizocyjanianowych poliuretanów) oraz elastomerów gumowych.



inż. Martyna Różańska w 2017 roku ukończyła studia I stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Inżynieria Materiałowa, specjalność: Inżynieria Materiałów Polimerowych. Obecnie studentka II stopnia Inżynierii Materiałowej specjalność: Inżynieria Materiałów Polimerowych na Politechnice Gdańskiej. Obszary zainteresowań naukowych: poliuretany oraz kompozyty poliuretanowe, celuloza i jej pochodne.



1. Wprowadzenie

Poliuretany są związkami wielkocząsteczkowymi o budowie segmentowej, z wyodrębnionymi segmentami: elastycznym i sztywnym. Charakterystyczną cechą makrocząsteczki jest występowanie ugrupowań uretanowych, które tworzą się podczas reakcji addycji grupy izocyjanianowej z grupą hydroksylową [1]. W zależności od typu i budowy chemicznej substratów stosowanych do syntezy, poliuretany mogą zawierać oprócz grupy uretanowej, grupy eterowe, estrowe lub mocznikowe, czy izocyjanurowe, a tym samym znacznie różnić się właściwościami. Związki pochodzenia naturalnego, które mogą zostać użyte w syntezie poliuretanów to m.in. pochodne skrobi czy olejów roślinnych. Wykorzystywane są najczęściej jako polioli oraz przedłużacze łańcucha prepolimeru. Struktura chemiczna poliuretanów jest uwarunkowana użytymi substratami, ich wzajemnym

1. Introduction

Polyurethanes are macromolecules with segmented structure, which consists of soft and hard segments. The characteristic moieties presented in the structure of polyurethanes are urethane groups, which are formed in the addition reaction of isocyanate with hydroxyl groups [1]. Depending on the type and the chemical structure of monomers used apart from urethane groups, may occur urea, ether, ester or isocyanurates groups in the final polyurethanes chemical structure and therefore different of synthesized materials. The bio-based compounds, which can be used to the polyurethanes synthesis, are starch and vegetable oils derivatives. Such components are mostly used as polyols or prepolymer chains extenders at polyurethane formulations.

Chemical structure of polyurethanes depends on the monomers, their molar ratios, average molecular

stosunkiem molowym, średnią masą molową czy też metodą polimeryzacji. Wpływają one znacząco również na budowę segmentową poliuretanów, wzajemne oddziaływania na granicy faz, a tym samym na morfologię poliuretanów. W wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych w obrębie segmentów elastycznych i sztywnych może dojść do rozproszenia fazowego, gdzie domeny segmentów sztywnych są rozproszone w fazie elastycznej. Zjawisko to jest niekorzystne i wpływa negatywnie na właściwości poliuretanu. Natomiast, gdy dochodzi do separacji fazowej segmentów i zwiększonego udziału wiązań wodorowych w obrębie domen segmentów sztywnych, materiały poliuretanowe charakteryzują się dobrymi własnościami mechanicznymi [2, 3].

W ostatniej dekadzie nastąpił błyskawiczny rozwój w dziedzinie poliuretanów związany z wykorzystaniem surowców pochodzących z tzw. źródeł szybko odnawialnych. Komponenty te pozyskiwane są głównie z upraw roślin dedykowanych do celów niespożywczych (np. produkcja biodiesla) lub roślinnych odpadów poprodukcyjnych. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się rośliny takie, jak: soja, rzepak czy kukurydza, z roślin tych pozyskuje się głównie tłuszcze i cukry, które poddane obróbce chemicznej i biochemicznej zasilają rynek przemysłu chemicznego w komponenty takie, jak: bioglikole, estry kwasów tłuszczowych czy alifatyczne diizocyjaniany oparte na kwasach tłuszczowych [4]. Powszechnie stosowanymi komponentami pochodzenia szybko odnawialnego do produkcji bio-monomerów są oleje roślinne, m.in. olej sojowy, słonecznikowy, palmowy, rzepakowy, rydocynowy, lniany i wiele innych. W literaturze opisanych jest wiele metod pozwalających na ich pozyskiwanie z roślin oleistych oraz chemiczne metody ich modyfikacji w celu otrzymania polioli [5–9], dedykowanych przede wszystkim do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych, rzadziej lanych poliuretanów [10, 11].

Bioglikole to komponenty o właściwościach typowych dla glikoli petrochemicznych, jednakże są wytwarzane w odmienny sposób. Handlowo dostępne bioglikole to m.in.: 1,4-butanediol, 1,3-propanediol czy 1,2-propanediol [12]. Są one produkowane głównie metodami biochemicznymi. Bioglikol propylenowy wytwarza się z gliceryny odpadowej, powstającej podczas produkcji biodiesla. Ta innowacyjna technologia ma pozytywny wpływ na ochronę środowiska oraz częściowe rozwiązanie problemu niedoboru propylenu na świecie. Technologia wytwarzania bioglikolu propylenowego (1,2-biopropanediolu) jest procesem trzyetapowym. Na pierwszym etapie odpad glicerynowy jest oczyszczany poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie jest przeprowadzany proces uwodornienia do glikolu propylenowego na katalizatorze heterogenicznym, w reaktorze przepływowym. Ostatni etap to oczyszczanie produktu metodą destylacji. Wspomniany glikol jest wykorzystywany w syntezie materiałów poliuretanowych jako przedłużacz łańcucha prepolimeru uretanowego [4].

weight, synthesis method and reaction conditions. These parameters influence significantly on the polyurethanes segmented structure, interaction at interface and polyurethanes morphology as well. The intermolecular interactions in the soft and hard segments can caused the dispersion of one phase in another one, i.e. hard segment domains are dispersed in the soft segments. This phenomena is unfavourable and has negative effect on the properties of obtained polyurethane. However when the phase separation occurs with higher amount of hydrogen bonds in hard segments domains, the obtained polyurethane elastomers have good mechanical properties [2, 3].

The significant progress in the field of research focused on the polyurethane synthesis using bio-based substances (derived from the fast-renewable resources) took place in the last decade. Mentioned compounds are derived mostly from plants cultivated for the technical applications (e.g. biodiesel production) or post processing plants waste. The particular interest is focused on the plants like soya, rape or corn crops. Such plants are origin of oils and sugars, which are further chemically and biochemically processed to obtain diols, fatty acid ester or diisocyanates [4]. Vegetable oils, like soybean, sunflower, palm, rapeseed, castor or linseed oil, are commonly used fast-renewable components. From literature a lot of methods of oil production and chemical modification (to obtain polyols) are known [5–9]. Vegetable oil-based polyols are mostly used to the rigid polyurethanes foam production, more rarely to the synthesis of cast polyurethane elastomers [10, 11].

Biobased glycols are compounds characterized by similar properties to petroleum-based glycols, however the methods of their production are different. Commercially available are such bioglycols like 1,4-butanediol, 1,3-propanediol or 1,2-propanediol [12]. They are mostly obtained by biochemical methods. In the case of bio-based propylene glycol the method is quite different and it is connected with using of glycerol which is by-product from biodiesel production (waste). This innovative technology has a positive effect in terms of environmental protection and part of the solution to the problem of propylene deficiency in the market. The technology of bio-based propylene glycol (1,2-biopropanediol) production involves three steps. In the first step glycerol is purified by low-pressure distillation, and in the next step pure glycerol is hydrogenated to obtain propylene glycol using heterogeneous catalyst, which is realized in the flow reactor. The last step is connected with purification of obtained product by its distillation. The described above propylene glycol is used in the synthesis of polyurethane materials as a urethane prepolymer chains extender [4].

DuPont Tate & Lyle Bio Products Company developed and patented technology of 1,3-biopropanediol production based on the corn sugar fermentation, which is fast-renewable feedstock. This product is

Firma DuPont Tate & Lyle Bio Products opracowała i opatentowała technologię otrzymywania 1,3-biopropanodiolu opartą na fermentacji cukru kukurydzianego, który jest surowcem łatwo odnawialnym. Produkt jest dostępny na rynku pod nazwą handlową Susterra® propanodiol. Jest to substancja w pełni alternatywna do glikolu, który jest otrzymywany ze składników pochodzenia petrochemicznego [4]. Jest wiele korzyści wynikających z zastosowania w praktyce przemysłowej naturalnego bioglikolu w porównaniu do jego petrochemicznego analogu. Do głównych zalet zalicza się jego pochodzenie (ze źródeł naturalnych), co ma zapewniać łatwiejszą i pełniejszą biodegradację materiałów wytworzonych z jego udziałem. Bioglikol Susterra® wpływa np. na temperaturę zeszklenia, przebieg przejść fazowych i szybkość krystalizacji wyrobów poliuretanowych uzyskanych z jego udziałem. Materiały takie charakteryzują się także zwiększoną elastycznością i udarnością. Bioglikol ten jest wykorzystywany w syntezie polimerów uretanowych, głównie jako zamiennik 1,4-butanodiolu (BDO) w powłokach poliuretanowych, klejach, szczeliwach i elastomerach, jak również termoplastycznych poliuretanach i wodnych dyspersjach poliuretanowych. Obecnie z bioglikoli korzysta się w wielu gałęziach przemysłu, np. w motoryzacji, i wytwarza się z ich udziałem polimerowe artykuły techniczne, włókna i powłoki [6, 13, 14].

W pracy zbadano wpływ budowy chemicznej małych cząsteczkowych przedłużaczy łańcucha prepolimerowego – bioglikoli – takich jak 1,2- i 1,3-biopropanodiol na zmiany właściwości mechanicznych (warunki statyczne) i termomechanicznych (warunki dynamiczne) elastomerów biopoliuretanowych.

2. Materiały i metody badawcze

Bio-poliuretany otrzymywano dwuetapową metodą prepolimerową. Na pierwszym etapie prepolimer uretanowy syntezowano przy użyciu mieszaniny polioliowej, na którą składały się: komercyjny polioliol α,ω -dihydroksyoligo(adypinian etylenowo-butylenowy) w ilości 75% mas. (pod nazwą handlową Polios 55/20) o średniej masie molowej 2000 g/mol (Purinova, Polska) i hydroksylowany olej sojowy H3 o liczbowo średniej masie molowej 735 g/mol w ilości 25% mas. (produkt własny, Politechnika Gdańska, Polska). Mieszaninę tę, po uprzednim odgazowaniu i odwodnieniu, poddano reakcji prepolimeryzacji z 4,4'-dizocyjanianem difenylo-metylenu, MDI (BorsodChem, Węgry). Reakcję prowadzono przez 2 h, w temperaturze 80°C, pod obniżonym ciśnieniem. W efekcie otrzymano prepolimer uretanowy (pre-PUH3) o zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych równej 7,77% mas. Na drugim etapie przeprowadzono reakcje przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego. Materiały elastomerowe otrzymywano przy stosunku molowym [NCO]:[OH] reagentów

commercially available as Susterra® propanediol. This glycol is an alternative to the petroleum-based glycol [4]. There are many advantages resulting from the using this bioglycols in comparison to the synthetic analogues. Main advantages of bio-based glycols is the easier biodegradation of materials obtained from them. Bioglycol Susterra® influences on e.g. glass transition temperature, phase transition course, crystallization velocity of obtained polyurethane materials. These materials are also characterized by higher elasticity and impact resistance. The described bioglycol is mainly used as an alternative reactant for petro 1,4-butanediol (BDO) in the synthesis of polyurethane coatings, adhesives, sealants, elastomers, thermoplastics and water dispersions. Nowadays bioglycols are mostly applied in the many areas of industry like motorization, and also for the production of polymer fibres, coatings and other technical products are used [6, 13–14].

In this work the influence of chemical structure of bio-based, low-molecular weight prepolymer chains extenders, i.e. 1,2-propanediol and 1,3-propanediol on the mechanical (static conditions) and thermo-mechanical (dynamic conditions) properties of cast biopolyurethane elastomers has been investigated.

2. Materials and testing methods

Biopolyurethanes were obtained by two-step method, i.e. prepolymer method. In the first step urethane prepolymer was synthesized using a polyol mixture (75 wt.% Polios 55/20, Purinova, Poland), α,ω -oligo(ethylene-butylene adipate)diol with an number average molecular weight of 2000 and 25 wt.% hydroxylated soybean oil H3 (our own product, Gdańsk University of Technology, Poland) characterized by number average molecular weight equal 735). Prior the reaction of the polyol mixture with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, MDI (BorsodChem, Hungary) polyols were degassed and dried. The reaction was carried out at 80°C for 2h under the vacuum. The unreacted isocyanate groups amount in the obtained urethane prepolymer (pre-PUH3) was equaled 7.77 wt.%. In the second step prepolymer chains were extended using different biobased glycols, i.e.: 1,2-biopropanediol (1,2bioPDO) or 1,3-biopropanediol (1,3bioPDO). 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octane (DABCO, Sigma Aldrich) was used as a catalyst in the prepolymer chains extending step. The cast biopolyurethane elastomers were obtained in the molar ratio of [NCO]:[OH] equal 1.05, what is specific for these materials. In order to compare the properties of biopolyurethane materials, additionally the biopolyurethanes in the lower molar ratio of [NCO]:[OH] i.e. 0.95 and 1.0 were also synthesized. The obtained materials are coded as PUH3(1.2) and PUH3(1.3). Schematic reactions of their syntheses are presented in the Schemes (1) and (2).

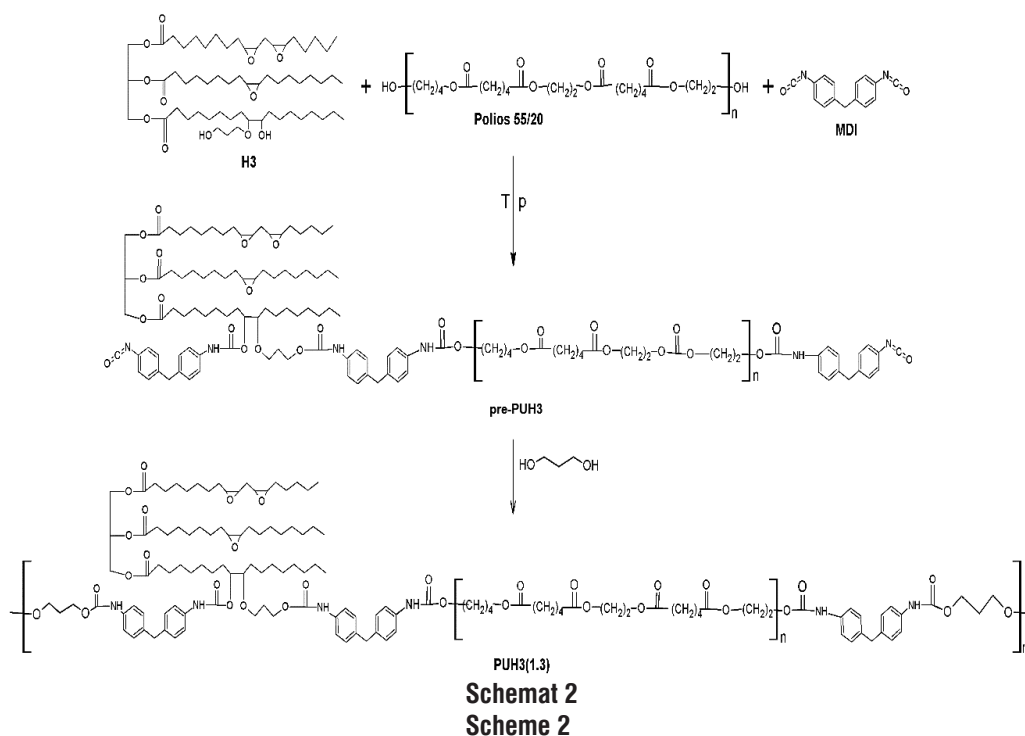
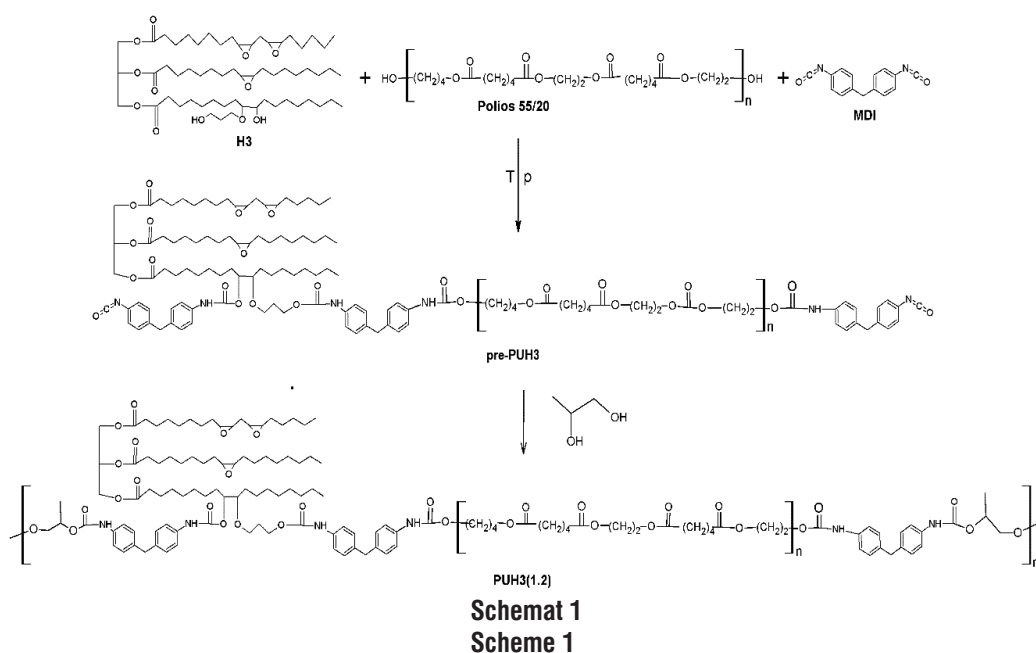
równym 1,05, co jest charakterystyczne dla takich materiałów. Dodatkowo, dla porównania właściwości, otrzymano także próbki biopoliuretanowe zsyntezowane przy mniejszych stosunkach molowych tj. 0,95 i 1,0. Jako przedłużacze łańcucha zastosowano małowcząsteczkowe bioglikole: 1,2- oraz 1,3-biopropanodiol, które w dalszej części pracy oznaczano jako 1,2bioPDO i 1,3bioPDO. Reakcje przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego katalizowano za pomocą 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu (DABCO, Sigma-Aldrich, Niemcy). Otrzymane grupy elastomerów są opisane symbolami PUH3(1.2) i PUH3(1.3), a równania reakcji ich otrzymywania przedstawiono na schemacie (1) i (2).

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The chemical structure of obtained materials was verified by FTIR method with ATR technique. Investigations were performed using Nicolet 8700 in the range of wavenumbers from 500 to 4500 cm^{-1} at the resolution 4 cm^{-1} with 64 independent scans.

Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)

Investigation was carried out using a DMA Q800 Analyzer in a temperature range from -100 to $+150^\circ\text{C}$ at an operating frequency of 10 Hz and heating rate of $4^\circ\text{C}/\text{min}$ under air atmosphere. Dimensions of the samples were 40 mm \times 10 mm \times 3 mm.



Spektroskopia w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR)

Struktura chemiczna otrzymanych materiałów została zweryfikowana i potwierdzona przy użyciu metody spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera techniką ATR. Badanie przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru Nicolet 8700 w zakresie pomiarowym od 500 do 4500 cm^{-1} , 64 skany na pomiar. Rozdzielczość aparatu wynosiła 4 cm^{-1} .

Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna

Pomiary przeprowadzono przy użyciu analizatora termomechanicznego DMA Q 800 w zakresie temperatury od -100°C do 150°C przy częstotliwości 10 Hz. Szybkość ogrzewania wynosiła $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Zastosowano tryb jednoosiowego zginania próbek. Stosowano prostopadłościenną próbkę o wymiarach ok. 40 mm \times 10 mm \times 3 mm.

Statyczna próba rozciągania

Badanie wykonano przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 zgodnie z ISO 527-1 oraz 527-2. Próbki miały kształt wiosełek, a długość odcinka pomiarowego wynosiła 25 mm. Próbę przeprowadzono w temperaturze pokojowej z szybkością 50 mm/min.

Twierdzość

Twierdzość zbadano zgodnie z ISO 868 za pomocą cyfrowego twierdociomierza Shore'a model 3130, firmy Zwick/Roell. Pomiar polegał na wciskaniu w próbkę wgłębnika przez 3 sekundy i odczytaniu wartości w umownych stopniach Shore'a A. Dla każdej próbki wykonano po 10 pomiarów twierdzości, które następnie uśredniano.

3. Wyniki i dyskusja

Wpływ małowymiarowych bioglikoli użytych w syntezie biopoliuretanów ujawnia się w zmianie ich struktury chemicznej. Na rysunku 1 przedstawiono widma spektroskopowe FTIR materiałów elastomerycznych zsyntezowanych przy stosunku molowym grup funkcyjnych [NCO]:[OH] równym 1,05. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono pełne przebieganie niezwiązanych grup izocyjanianowych w prepolimerze, co przejawia się brakiem pasma absorpcyjnego w zakresie liczby falowej 2270 cm^{-1} pochodzącym od grupy NCO.

Analiza FTIR potwierdziła, że otrzymane materiały nieznacznie różnią się pod względem występowania charakterystycznych grup funkcyjnych w strukturze chemicznej poliuretanów, a występujące różnice są związane głównie ze zmianą intensywności sygnałów pochodzących od składowych grupy uretanowej.

Static tensile test

Tensile properties (i.e. tensile strength, elongation at break) were measured using a universal testing machine Zwick/Roell Z020 with cross-head speed 50 mm/min, at the room temperature according to ISO 527-1 and ISO 527-2. The test samples were prepared in a standard dumbbell shape. Additionally the permanent elongation after break was measured after the test.

Shore Hardness

Hardness was determined according to ISO 868 standard using an electronic Shore type A Model 3130 (Zwick, Germany) and presented results are average from random ten points in each samples.

3. Results and discussion

The influence of low molecular weight bioglycols used in the biopolyurethanes synthesis revealed in the chemical structure changes. The FTIR spectra of biopolyurethanes synthesized at [NCO]:[OH] molar ratio equaled 1.05 are presented in the Figure 1. On the basis of obtained results it can be stated that all isocyanate groups (presented in the urethane prepolymer) were reacted with hydroxyl groups (presented in used bio-based diols), which is connected with the lack of NCO absorbance band at wavenumber about 2270 cm^{-1} .

The FTIR analysis confirmed the presence of characteristic functional groups in the chemical structure of polyurethanes. Occurring differences are connected with the changes of the bands intensity derived from the urethane groups. These seemingly insignificant differences in the structure of investigated elastomer (Figure 1), resulted from the hydrogen bonds contribution changes, manifest itself in the tensile test results.

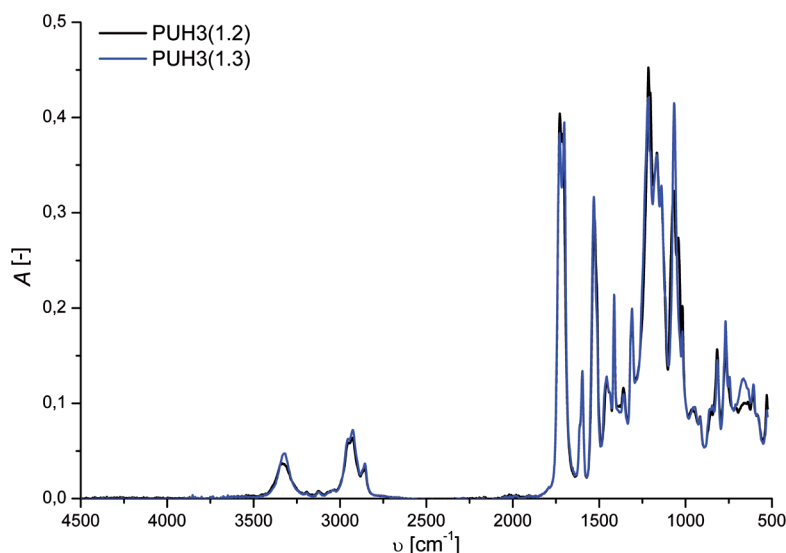
The characteristic bands related to the stretching vibrations of NH groups are registered at 3321 cm^{-1} . In the range of the stretching vibrations occurrence of CN bands are visible also the NH bending vibrations (II amide) at the wavenumber 1525 cm^{-1} for PUH3(1.2) and 1531 cm^{-1} for PUH3(1.3) [1]. The band corresponded to the stretching vibrations of carbonyl groups (C=O) presented in the urethane bond (I amide) of biopolyurethanes elastomer was observed as a multiple vibration. Depend on the applied chain extender these bands are each other shifted. In the case of PUH3(1.2) the absorption bands of carbonyl groups, free and hydrogen bonded respectively, are presented at 1726 cm^{-1} ($A = 0.34$) and 1711 cm^{-1} ($A = 0.31$), while the same bands for PUH3(1.3) are observed at 1730 cm^{-1} ($A = 0.34$) and 1701 cm^{-1} ($A = 0.33$). Biopolyurethane elastomers synthesized using bio-based 1,3-propanediol (coded as 1.3bioPDO) is characterized by slightly higher content of hydrogen-bonded carbonyl groups (Figure 2), which is related to higher phase separation in obtained materials [13]. The stretching vibrations of the ester

Nieznaczne różnice w strukturze badanych elastomerów (Rysunek 1), wynikające ze zmian w udziale wiązań wodorowych w obrębie grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego, swój wpływ ujawniają w wynikach badań wytrzymałości na rozciąganie.

Charakterystyczne drgania rozciągające grupy $-NH$ w ugrupowaniach uretanowych zarejestrowano przy liczbie falowej 3321 cm^{-1} . W zakresie drgań rozciągających wiązania $C-N$ zaobserwowano również pasmo związane z drganiami zginających wiązania $N-H$ w ugrupowaniu uretanowym (pasmo amidowe II) przy liczbie falowej 1525 cm^{-1} (PUH3(1.2)) i 1531 cm^{-1} (PUH3(1.3)) [1]. Drgania rozciągające pochodzące od grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego $C=O$ (pasmo amidowe I) elastomerów biopoliuretanowych rejestrowano jako pasmo multipletowe. W zależności od użytego przedłużacza łańcucha pasma te są wzajemnie przesunięte. Dla materiału PUH3(1.2) pasma absorpcyjne grupy karbonylowej, odpowiednio wolnej i związanej wiązaniem wodorowym, zarejestrowano przy liczbie falowej 1726 cm^{-1} ($A = 0,34$) i 1711 cm^{-1} ($A = 0,31$), natomiast dla biopoliuretanu PUH3(1.3), przy liczbie falowej 1730 cm^{-1} ($A = 0,34$) i 1701 cm^{-1} ($A = 0,33$). Elastomer zeszyntezowany z wykorzystaniem bioglikolu 1.3bioPDO (oznaczony jako PUH3(1.3)) charakteryzuje się nieznan-

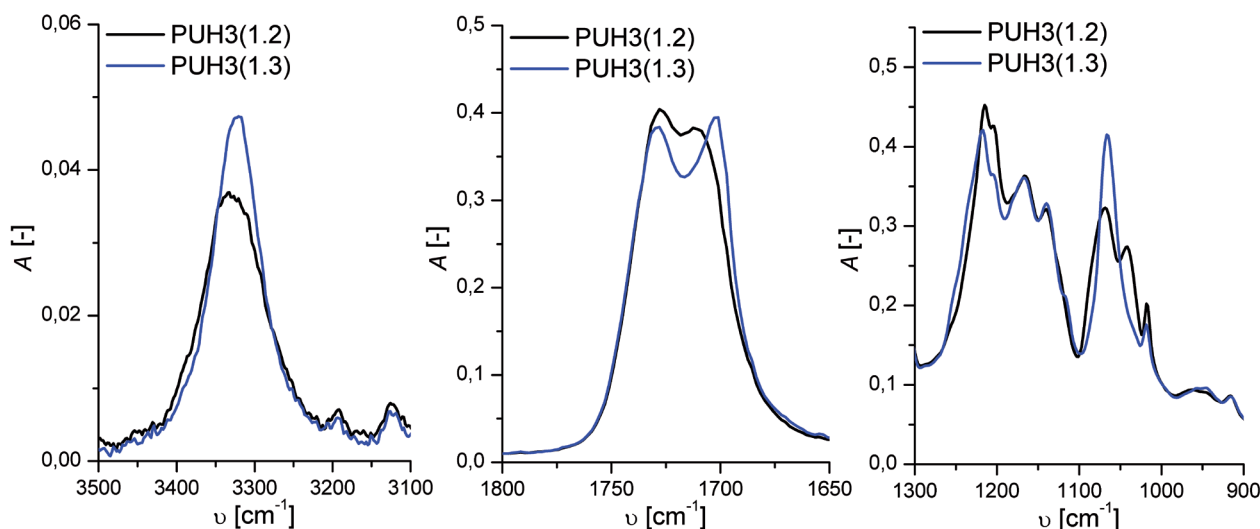
ymi grupami $C(O)O$ są połączone z pasmem przy 1215 cm^{-1} dla próbek PUH3(1.2), a w przypadku PUH3(1.3) przy 1217 cm^{-1} . Wibracje pochodzące od grup $C-O-C$ są obserwowane w zakresie $1068-1163\text{ cm}^{-1}$, 1215 cm^{-1} dla PUH3(1.2) oraz przy 1066 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} dla PUH3(1.3) [14, 15].

Wskazywane są również inne charakterystyczne wibracje spowodowane obecnością pozostałości użytych składników. Symetryczne i asymetryczne wibracje rozciągające grup CH są obserwowane przy 2960 cm^{-1} i



Rys. 1. Widmo FTIR elastomerów bio-poliuretanowych syntezowanych przy stosunku molowym $[NCO]:[OH] = 1,05$

Fig. 1. FTIR spectra of cast biopolyurethane elastomers synthesized in the molar ratio $[NCO]:[OH] = 1.05$



Rys. 2. Widmo FTIR elastomerów bio-poliuretanowych syntezowanych przy stosunku molowym $[NCO]:[OH] = 1,05$

Fig. 2. FTIR spectra of cast biopolyurethane elastomers synthesized in the molar ratio $[NCO]:[OH] = 1.05$

nie przeważającym udziałem grupy karbonylowej związanej wiązaniem wodorowym (Rysunek 2), a tym samym tendencji do wzrostu separacji fazowej w materiale [13]. Drgania rozciągające ugrupowania estrowego C(O)O elastomeru PUH3(1.2) występują przy liczbie falowej 1215 cm^{-1} , a w przypadku PUH3(1.3) przy 1217 cm^{-1} . Drgania pochodzące od wiązania C–O–C elastomeru PUH3(1.2) zarejestrowano w zakresach $1068\text{--}1163\text{ cm}^{-1}$ i 1215 cm^{-1} a dla PUH3(1.3) przy 1066 cm^{-1} i 1140 cm^{-1} [14,15]. Ponadto, zarejestrowano inne charakterystyczne drgania wynikające z użytych komponentów. Drgania rozciągające symetryczne i asymetryczne wiązań C–H grupy metylenowej zostały zarejestrowane przy liczbie falowej 2960 cm^{-1} i 2790 cm^{-1} , a drgania deformacyjne (symetryczne i asymetryczne) przy 1480 cm^{-1} i 1300 cm^{-1} . Drgania rozciągające wiązań pierścienia aromatycznego reszt diizocyjanianu ujawniają się w zakresie liczby falowej $1580\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$, podczas gdy drgania deformacyjne wiązań C–H poza płaszczyznę pierścienia aromatycznego w zakresie $500\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ [4].

Na podstawie analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) wyznaczono moduł zachowawczy i stratności, a także temperaturę zeszklenia (odczytana z krzywej $\tan \delta$) otrzymanych elastomerów biopoliuretanowych. Na Rysunkach 3–5 przedstawiono krzywe modułu zachowawczego, stratności i kąta przesunięcia fazowego w funkcji temperatury.

Zmiany struktury chemicznej spowodowane użyciem bioglikoli, różniących się rządowością grup hydroksylowych, są szczególnie zauważalne na krzywej logarytmicznej modułu zachowawczego w funkcji temperatury (Rysunek 3), co wynika z różnic w budowie molekularnej syntezowanych elastomerów bio-poliuretanowych. Charakterystyczne przejście szkliste związane z przemianą α głównego łańcucha przypisywane segmentom elastycznym ujawnia się w temperaturze ok -40°C w przypadku próbek otrzymywanych z udziałem 1,3-bio-propanediolu, a w temperaturze ok 7°C biopoliuretanów z udziałem glikolu propylenowego. W zakresie temperatury poniżej zarówno temperatury zeszklenia segmentów elastycznych, jak i temperatury pokojowej otrzymane materiały z udziałem 1,2bioPDO charakteryzują się wyższą sztywnością [4].

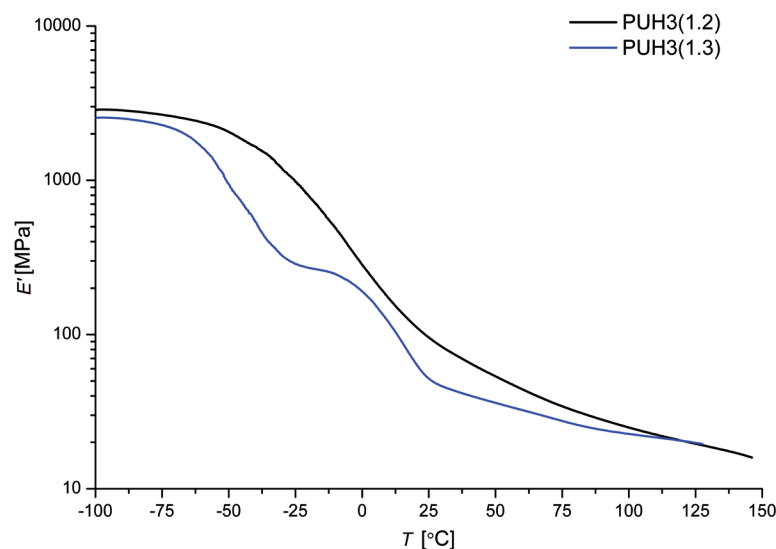
Analizując zależność modułu stratności (E'') w funkcji temperatury (Rys. 4), która opisuje ilość energii traconej, stwierdzono że elastomery biopoliuretanowe otrzymane z użyciem 1,3-bio-propanediolu wykazują większe straty energii wskutek jej rozproszenia. Wartości $\tan \delta$ są zbliżone w przypadku obu

2790 cm^{-1} , while the deformation vibrations of CH groups (symmetric and asymmetric) at 1480 cm^{-1} and 1300 cm^{-1} , respectively. The stretching vibrations of aromatic rings presented in the moieties related to the aromatic diisocyanate MDI are observed in the region $1580\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$, while out-of-plane CH bending vibrations are observed in the region $500\text{--}900\text{ cm}^{-1}$.

The Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) allowed to determine the dependence of storage modulus, loss modulus and damping factor from temperature for obtained partially biobased polyurethane elastomers (Figures 3–5). The glass transition temperature of materials was determined from the $\tan \delta$ curve.

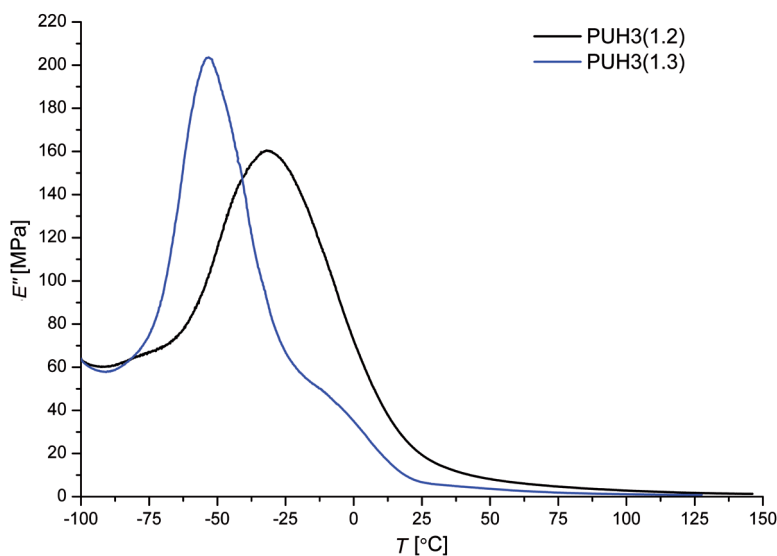
The changes in the chemical structure of biopolyurethanes caused by using two different type of bioglycols (types of hydroxyl groups, i.e. primary or secondary) are visible on the storage modulus vs. temperature curve (Figure 3). It is resulted from the molecular structure differences between synthesised biopolyurethanes elastomers. The characteristic glass transition (α transition) of the soft segments occurred at -40°C for the polyurethanes synthesized using 1,3-bio-propanediol and at 7°C in the case of materials obtained with 1,2-propanediol. Below the glass transition temperature of the soft segments and at the room temperature materials obtained with using 1,2bioPDO have slightly higher stiffness [4].

The analysis of loss modulus vs. temperature curve (Figure 4) indicated that higher loss of energy (which is dissipated) is observed for the biopolyurethanes elastomers synthesized using 1,3-propanediol as a chain extender. The maximum values of damping factor ($\tan \delta$) are similar for both type of materials,

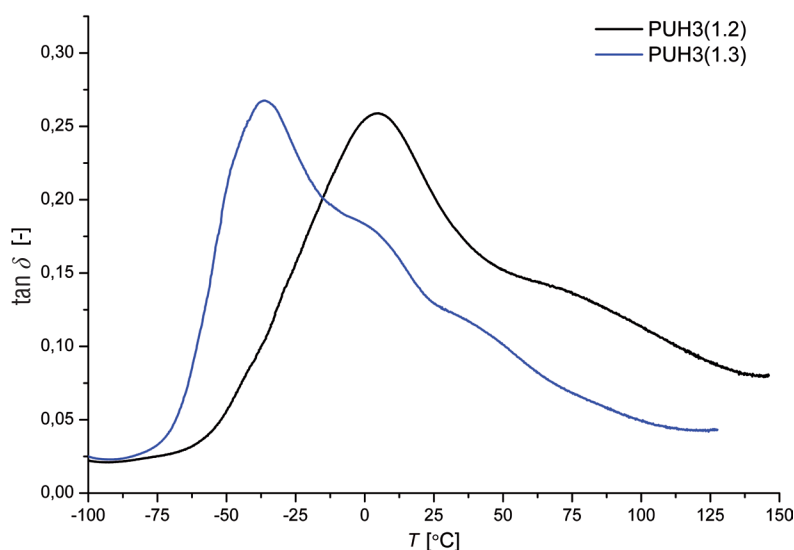


Rys. 3. Zależność modułu zachowawczego (E') w funkcji temperatury elastomerów biopoliuretanowych zsyntezowanych przy stosunku molowym [NCO]:[OH] = 1,05

Fig. 3. Storage modulus versus temperature for cast biopolyurethane elastomers synthesized at the molar ratio [NCO]:[OH] = 1.05



Rys. 4. Zależność modułu stratności (E'') w funkcji temperatury elastomerów biopoliuretanowych zsyntezowanych przy stosunku molowym $[NCO]:[OH] = 1,05$
Fig. 4. Loss modulus versus temperature for cast biopolyurethane elastomers synthesized in the molar ratio $[NCO]:[OH] = 1.05$



Rys. 5. Zależność współczynnika stratności ($\tan \delta$) w funkcji temperatury elastomerów bio-poliuretanowych zsyntezowanych przy stosunku molowym $[NCO]:[OH] = 1,05$
Fig. 5. Damping factor versus temperature for cast biopolyurethane elastomers synthesized in the molar ratio $[NCO]:[OH] = 1.05$

badanych materiałów, nie zauważono korelacji między zawartością różnorodnych grup hydroksylowych w bioglikolach a wspomnianym parametrem (Rysunek 5).

W tabeli 1 zestawiono wybrane właściwości mechaniczne (tj. wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, wydłużenie trwałe po zerwaniu oraz twardość) otrzymanych materiałów. Biopoliuretany, do syntezy których użyto glikolu propylenowego i syntezowano przy niższych stosunkach molowych $[NCO]:[OH]$, charakteryzują się nieco gorszymi

so damping properties are not affected by the type of glycol used in the synthesis of PU (Figure 5).

The selected mechanical properties of obtained biopolyurethanes (i.e. tensile strength, elongation at break, permanent elongation after break and hardness) are presented in Table 1. Biopolyurethanes synthesized using 1,2-propanediol and at the lower molar ratio $[NCO]:[OH]$ are generally characterized by lower mechanical properties in comparison to materials obtained with using 1,3-propanediol. Regardless on the

właściami mechanicznymi w porównaniu do biopoliuretanów otrzymywanych przy udziale 1,3-biopropanodiolu. Bez względu na typ zastosowanego przedłużacza łańcucha prepolimerowego zauważono wzrost TS_b oraz twardości materiałów wraz ze wzrostem stosunku molowego [NCO]:[OH], co jest charakterystyczne dla tej grupy materiałów. W przypadku próbek elastomerowych, najwyższą wartość TS_b i E_b odnotowano dla PUH3(1.2). Wzrost ten wynika ze wzrostu udziału wiązań wodorowych w obrębie grupy uretanowej (badania widm FTIR), a także z możliwości tworzenia się wiązań allofanianowych w poliuretanach.

4. Podsumowanie

Struktura chemiczna elastomerów biopoliuretanowych ma znaczny wpływ na ich właściwości mechaniczne i termomechaniczne. Analiza widm FTIR wykazała, że nieznaczne różnice w strukturze chemicznej spowodowane wykorzystaniem bioglikoli, zawierających nierównocenne grupy hydroksylowe, przejawiają się w przesunięciu i zmianach intensywności pasm absorpcyjnych ugrupowania uretanowego (szczególnie w zakresie drgań wiązania NH i C=O). Elastomery biopoliuretanowe syntezowane z wykorzystaniem glikolu propylenowego charakteryzują się większą wytrzymałością na rozciąganie i wydłużeniem przy zerwaniu. Analiza DMA wykazała znaczny wpływ bioglikoli na właściwości biopoliuretanów, a szczególnie na zmiany temperatury zeszczenia i modułu stratności.

bioglycol type the increase in the tensile strength and hardness with increasing of [NCO]:[OH] molar ratio was observed, and it is typical for this group of materials.

Analysing the results obtained in the case of elastomers biopolyurethanes, it was noticed that the sample coded PUH3(1.2) is characterized by the highest values of TS_b and E_b . The observed trend can be resulted from increasing amount of hydrogen bonded carbonyl groups presented in urethane bond (investigation of FTIR spectra) and possibility of allophanate bonds formation in obtained materials.

4. Conclusions

The effects of bioglycols type used as a low molecular chain extender on the chemical structure and mechanical properties (static and dynamic condition) of obtained biopolyurethanes elastomers have been successfully investigated. It was confirmed that the chemical structure of synthesized polyurethane elastomers influences on their mechanical and thermomechanical properties. Analysis of FTIR spectra indicated that the small changes in the chemical structure caused by using bioglycols with non-equivalent hydroxyl groups are connected with the changes of urethane group band intensity (especially for N-H and C=O bonds). Generally, biopolyurethane elastomers synthesized using 1,2-biopropanediol are characterized by higher tensile strength and elongation at break. The DMA analysis showed significant influence of bioglycols on the performance of biopolyurethanes – especially in the case of glass transition temperature and loss modulus.

Table 1. Tensile properties and hardness of the cast biopolyurethane elastomers

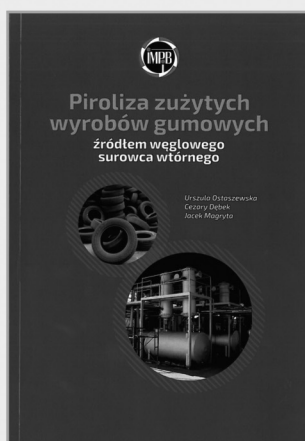
| [NCO]:[OH] | Bioglikol (Bioglycol) | TS_b , MPa | E_b , % | ϵ_x , % | H , °ShA |
|------------|-----------------------|--------------|-----------|------------------|------------|
| 1,05 | 1,2bioPDO | 15,6 ± 1,0 | 464 ± 7 | 4,1 ± 0,2 | 74,1 ± 0,7 |
| | 1,3bioPDO | 11,4 ± 1,2 | 232 ± 8 | 11,0 ± 4,3 | 91,2 ± 0,3 |
| 1,0 | 1,2bioPDO | 8,1 ± 0,8 | 499 ± 13 | 10,5 ± 0,6 | 73,8 ± 0,8 |
| | 1,3bioPDO | 12,3 ± 1,5 | 350 ± 42 | 13,7 ± 1,4 | 89,9 ± 0,5 |
| 0,95 | 1,2bioPDO | 2,2 ± 0,2 | 121 ± 37 | 2,4 ± 0,3 | 78,8 ± 0,8 |
| | 1,3bioPDO | 5,6 ± 0,2 | 102 ± 7 | 3,6 ± 1,2 | 89,0 ± 0,8 |

Bibliografia/Literature

- Wirpsza Z., *Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1991.
- Razmara M., Saidpour S.H., Arunchalam S., *International Conference on Fascinating Advancement in Mechanical Engineering (FAME 2008)*, Mepco Schlenk Engineering College, Sivakasi, India, 2008, 1–4.
- Pielichowski K., Jancia M., Hebda E., Pagacz J., Pielichowski J., Marciniak B., Franczyk A., *Polimery*, 2013, **58**, 783–793.
- Datta J., Głowińska E., *Industrial Crops and Products*, 2014, **61**, 84–91.
- Datta J., Głowińska E., *Journal of Elastomers and Plastics*, 2014, **46**, 33–42.
- Głowińska E., Datta J., *Industrial Crops and Products*, 2014, **60**, 123–129.
- Pawlik H., Prociak A., Pielichowski J., *Czasopismo Techniczne. Chemia*, 2009, **106**, 111–117.
- Feng Y., Liang H., Yang Z., Yuan T., Luo Y., Li P., Yang Z., Zhang C., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**, 7365–7373.
- Ionescu M., Petrovic Z.S., Wan H., *Journal of Polymers and the Environment*, 2007, **15**, 237–243.
- Malewska E., Bąk S., Kurańska M., Prociak A., *Polimery*, 2016, **61**, 799–806
- Ryszkowska J., Auguścik M., Kurańska M., Oliwa R., Czech-Polak J., Prociak A., *Polimery*, 2017, **62**, 136–143.
- Datta J., Kasprzyk P., Błażek K., Włoch M., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, **130**, 261–276.
- Mekewi M.A., Ramadan A.M., Eldarse F.M., Abdel M.H., Mosa N.A., Ibrahim M.A., *Egyptian Journal of Petroleum*, 2017, **26**, 9–15.
- Jena K.K., Raju K.V.S.N., *Industrial & Engineering Chemistry*, 2008, **2**, 9214–9224.
- Mizera K., Ryszkowska J., *Polymer Degradation and Stability*, 2016, **132**, 21–31.

Instytut IMPiB oferuje monografię autorstwa Urszuli Ostaszewskiej, Cezarego Dębka i Jacka Magryty opracowaną w Oddziale Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie pt.:

„Piroliza zużytych wyrobów gumowych źródłem węglowego surowca wtórnego”



Monografia jest skierowana do szerokiego grona odbiorców: specjalistów zajmujących się recyklingiem odpadów gumowych, przedstawicieli przemysłu gumowego, jednostek naukowo-badawczych, a także do osób mających zamiar inwestować w nowe projekty dotyczące recyklingu gumy. Może stanowić cenną pomoc dla studentów i nauczycieli akademickich kierunków technicznych.

Monografia jest poświęcona pirolizie odpadów gumowych i zużytych wyrobów gumowych, zwłaszcza opon. Skoncentrowano się w niej na praktycznym zastosowaniu produktu węglowego uzyskanego w wyniku pirolizy. Zawiera również wyniki ostatnich prac dotyczących zastosowania produktów pirolizy, głównie węgla popirolitycznego w technologii gumy oraz sorbentów węglowych.

Cena jednego egzemplarza: 50 zł + VAT 5% (do ceny zostaną doliczone koszty wysyłki).

Zamówienia prosimy kierować na adres:

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników
Oddział Elastomerów i Technologii Gumy; 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30
e-mail: u.pawlowska@impib.pl, fax: (22) 723 71 96, tel. (22) 723 60 25 do 29 wew. 289