

JANUSZ DATTA ^{*)}, KRZYSZTOF LESZKOWSKI

Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Polimerów

ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

^{*)} e-mail: datta@urethan.chem.pg.gda.pl

Badanie stabilności chemicznej prepolimerów eterouretanowych

Streszczenie — Prepolimery eterouretanowe otrzymywano na podstawie oligoeterolu („Rokopolu D 2002” lub „PTMG 1000”) i użytego w nadmiarze 4,4-diizocyjanianodifenylometanu. Określono wpływ szybkości obrotów trzpienia viskozymetru, temperatury, procentowej zawartości grup NCO oraz rodzaju użytego oligoeterolu na wartość lepkości tych produktów. Oceniono stabilność omawianych prepolimerów w toku przechowywania w ciągu 4 tygodni (zmiana zawartości grup NCO). Stwierdzono, że zastosowanie w ich syntezie „PTMG 1000” w istotny sposób zwiększa tę stabilność. Budowę chemiczną uzyskanych prepolimerów potwierdzono metodą FTIR.

Słowa kluczowe: prepolimery uretanowe, stabilność chemiczna, zawartość grup NCO, lepkość dynamiczna.

INVESTIGATION OF CHEMICAL STABILITY OF ETHER-URETHANE PREPOLYMERS

Summary — The ether-urethane prepolymers based on oligoetherol („Rokopol D 2002” or „PTMG 1000”) and excess of diphenylmethane diisocyanate (Table 1) were prepared. The effects of viscometer pin rotation speed, temperature, NCO groups percentage and the type of oligoetherol used on the viscosity of the products were determined (Fig. 1–3). The stability of prepolymers discussed during four-week storage (change of free NCO groups’ content, Fig. 4 and 5) has been evaluated. It was found that the use of „PTMG 1000” in the synthesis significantly increased the product stability. The chemical structures of prepolymers obtained were confirmed by FT-IR method (Fig. 6).

Key words: urethane prepolymers, chemical stability, NCO groups’ content, absolute viscosity.

Poliuretany (PUR) o złożonych właściwościach można otrzymywać metodą dwuetapową (prepolimero-
wą) [1–8]. Mianowicie, na pierwszym etapie syntetyzuje się prepolimery uretanowe z izocyjanianów (np. MDI, TDI) oraz dwufunkcyjnych oligomeroli o średnim ciężarze cząsteczkowym wynoszącym najkorzystniej 1000–2000 i o różnej budowie chemicznej (mogą zawierać grupy eterowe, estrowe bądź obydwa te typy grup). Następnie, na drugim etapie, za pomocą małowcząsteczkowych glikoli lub diamin przedłuża się łańcuch prepolimeru.

Programowanie właściwości PUR jest możliwe wówczas, gdy zagwarantuje się odpowiednią jakość prepolimerów, zależną od ich stabilności [9–13] — prepolimery uretanowe są bowiem reaktywne i kosztem grup -NCO mogą wchodzić w reakcję z wilgocią obecną w powietrzu.

Aby ograniczyć zmiany stężenia grup izocyjanianowych zawartych w prepolimerze, często już na etapie syntezy do prepolimeru wprowadza się związki stabilizujące, np. kwas ortofosforowy. Wahania stężenia grup izocyjanianowych w prepolimerze są niekorzystne gdyż powoduje to zmianę stosunku stechiometrycznego we wspomnianej reakcji z przedłużaczami łańcucha. Często

jako glikol stosuje się 1,4-butanodiol (BDO), a jako aminę — 4,4'-metylenobis(2-chloroanilinę) (MBOCA).

Inny ważny czynnik wpływający na stabilność prepolimerów uretanowych stanowi temperatura: prepolimery w warunkach wysokiej temperatury ulegają degradacji. Pierwsze rozerwaniu ulegają przy tym — jako najsłabsze — wiązania uretanowe; degradacji towarzyszy ciemnienie prepolimeru.

Trwałość niektórych prepolimerów otrzymanych z MDI i oligoesteroli lub oligoeteroli w temp. 80–95 °C może wynosić zaledwie kilka godzin, a w temp. 0 °C — ok. jednego tygodnia [10].

Im dłużej prepolimer jest narażony na działanie podwyższonej temperatury, tym gorsze właściwości użytkowe ma otrzymany z niego PUR. Stabilność prepolimeru można zwiększyć w wyniku wprowadzenia chlorku kwasowego takiego jak chlorek *p*-nitrobenzoilu lub chlorek orto-ftaloilu. Niektóre katalizatory reakcji, np. dioctan dibutylocyny(II), także zwiększają tę stabilność [13–15].

Celem prezentowanej tu pracy było otrzymanie zawierających nadmiarowe grupy diizocyjanianowe prepolimerów eterouretanowych o różnej budowie chemicznej (pięć serii próbek) i zbadanie zmian tej budowy

oraz stabilności w toku przechowywania w ciągu czterech tygodni.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— 4,4-Diizocyjanianodifenylometan (MDI), producent Borsdochem Węgry, $T_t = 40,4$ °C, zawartość grup NCO 33,6 %; przed użyciem MDI umieszczano na 24 h w cieplarni w temp. ok. 50 °C, po czym stopiony diizocyjanian filtrowano w celu usunięcia nierozpuszczalnych trimerów.

— Oligo(oksypropyleno)diol „Rokopol D 2002”, producent Rokita-Brzeg Dolny SA, średni ciężar cząsteczkowy 2000, $L_{OH} = 50-60$ mg KOH/g, $L_K = 0,5-1$ mg KOH/g.

— Oligo(oksytetrametyleno)diol „PTMG 1000”, producent Du Pont, ciężar cząsteczkowy 950–1050, $L_{OH} = 118-107$ mg KOH/g, $T_t = 25-33$ °C, lepkość w temp. 40 °C = 260–320 mPa · s.

— Kwas ortofosforowy cz., producent POCH Gliwice, roztwór 75-proc.

Synteza prepolimerów

Ilości surowców obliczono korzystając z opracowanej przez pracowników naszej Katedry zależności (1), przyjmując przy tym teoretyczne zawartości grup NCO w prepolimerze podane w tabeli 1.

T a b e l a 1. Skład mieszaniny reakcyjnej w syntezie prepolimerów uretanowych

T a b l e 1. Compositions of reaction mixtures in urethane prepolymers' syntheses

Symbol prepolimeru	„Rokopol D 2002”, g	„PTMG 1000”, g	MDI g	H ₃ PO ₄ g	[NCO] ^{a)}	[NCO] ^{b)}
A	903	—	297	0,36	5,15	5,08
B	897	—	303	0,36	5,34	5,68
C	838	—	362	0,36	7,20	6,8
D	—	753	447	0,36	7,24	6,17
E	—	720	480	0,36	8,40	7,96

^{a)} Teoretyczna zawartość grup NCO w prepolimerze, % mas.

^{b)} Rzeczywista zawartość grup NCO w prepolimerze, % mas.

$$\% NCO = \frac{(2n-2) \cdot 42}{250n + M} \cdot 100 \% \quad (1)$$

gdzie: % NCO — teoretyczna procentowa zawartość grup NCO w prepolimerze, n — liczba moli MDI przypadająca na 1 mol oligoeterolu, 42 — masa molowa grupy NCO, 250 — masa molowa MDI, M — średni ciężar cząsteczkowy oligoeterolu.

Obliczoną z równania (1) ilość oligoeterolu („Rokopolu D 2002” lub „PTMG 1000”) umieszczano w reaktorze szklanym pojemności 1 dm³ wyposażonym w po-

krywę z uszczelnieniem, mieszadło mechaniczne, termometr i króciec do podłączenia instalacji obniżonego ciśnienia. Odgazowanie i odwodnienie oligoeterolu prowadzono w temp. ok. 90 °C pod ciśnieniem ok. 500 Pa w ciągu 3 h. Następnie obniżano temperaturę do 60 °C po czym pod ciśnieniem atmosferycznym całość przelewano do reaktora zawierającego stopiony i oczyszczony na drodze odfiltrowania nierozpuszczalnych trimerów MDI. Reakcję realizowano w ciągu 1 h pod ciśnieniem ok. 500 Pa. Uzyskany prepolimer stabilizowano, dodając — po zakończeniu syntezy — kwas ortofosforowy.

Przygotowanie próbek do analiz

Otrzymane z każdej serii prepolimery rozlewano (po 150 g) do ośmiu szklanych naczyń zabezpieczonych przed działaniem światła i wilgoci. W kolejnych badaniach każdorazowo wykorzystywano prepolimer pochodzący z naczynia zamkniętego w dniu jego syntezy.

Metody badań

— Lepkość mierzono za pomocą wiskozymetru Brookfielda, model DV-II+, SP 31 w temp. 25, 45, 65 i 75 °C w warunkach różnych szybkości obrotów trzpienia — 1, 2, 5, 10 lub 20 obr./min. Badano próbki o masie ok. 10 g.

— Rzeczywistą zawartość procentową grup NCO w prepolimerze oznaczano w sposób opisany w [9], odmiareczkowując 0,1 N roztworem HCl nadmiar dibutyloaminy (DBA) w chlorobenzenu wobec błękitu bromotymolowego; obliczano ją z równania (2):

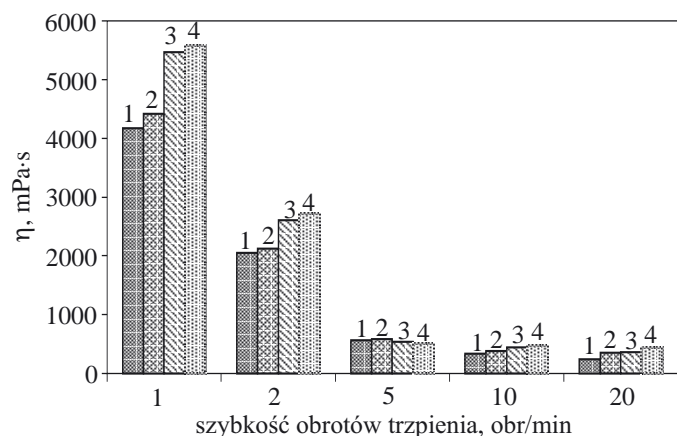
$$\% NCO = 42 \cdot \frac{V_1 - V_2}{m} \cdot M \quad (2)$$

gdzie: V_1 — objętość (cm³) roztworu HCl zużytego do odmiareczkowania ślepej próby 25 cm³ roztworu DBA, V_2 — objętość (cm³) roztworu zużytego do odmiareczkowania analizowanej próbki, m — masa próbki (g), M — molarność kwasu solnego.

— Widma FTIR zarejestrowano spektrometrem IFS66 firmy Broker w obszarze 4000–700 cm⁻¹. Próbkę nanoszono na płytki szklane w postaci błony. Badaniom poddano prepolimery A i C wg tabeli 1, zawierające odpowiednio 5,08 lub 6,8 % mas. grup NCO. Pomiary wykonywano w dniu syntezy prepolimeru, a następnie po upływie czterech tygodni jego przechowywania.

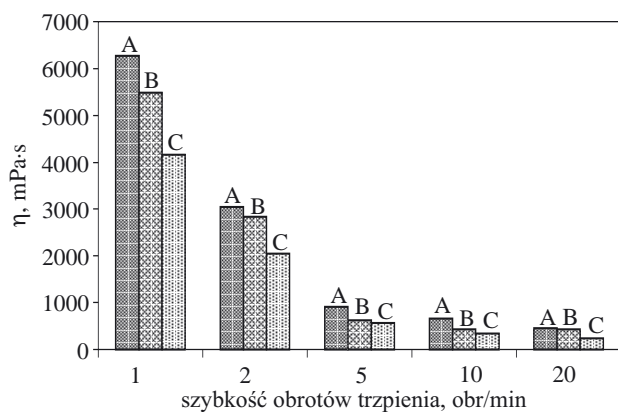
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Rysunki 1 i 2 przedstawiają zależność lepkości dynamicznej (η) w temp. 75 °C prepolimeru otrzymanego z MDI i „Rokopolu D 2002” (próbki A–C w tabeli 1) od szybkości obrotów trzpienia wiskozymetru. Zaobserwowano zwiększanie się wartości η takich prepolimerów uretanowych wraz z wpływem czasu od chwili ich otrzymania, niezależnie od początkowej procentowej zawartości grup izocyjanianowych. Najwyraźniej wzrosła lep-



Rys. 1. Wpływ szybkości obrotów trzpienia viskozymetru na lepkość dynamiczną (η) w temp. 75 °C prepolimeru C wg tabeli 1; numery słupków oznaczają czas przechowywania w tygodniach

Fig. 1. Effect of pin rotation speed on absolute viscosity (η), at temp. 75 °C, of prepolymer C from Table 1; numbers of columns mean storage time in weeks

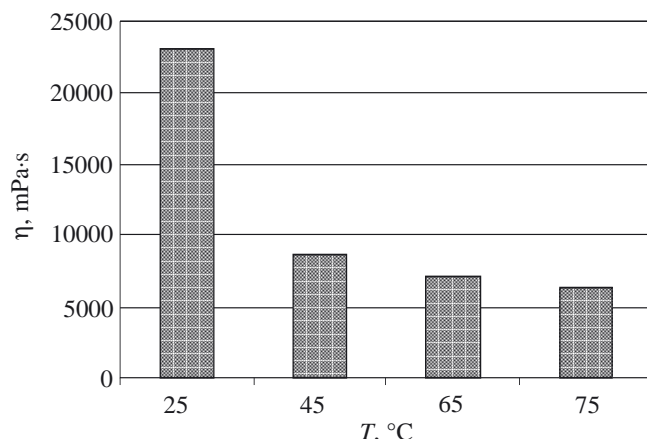


Rys. 2. Wpływ szybkości obrotów trzpienia viskozymetru na lepkość dynamiczną (η) w temp. 75 °C prepolimerów A, B i C wg tabeli 1; pomiary po 1 tygodniu przechowywania

Fig. 2. Effect of pin rotation speed on absolute viscosity (η), at temp. 75 °C, of prepolymers A, B and C from Table 1; measurements after one week storage

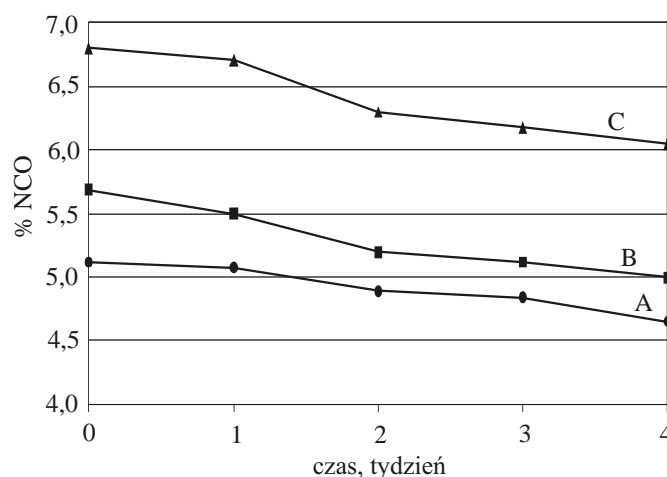
kość prepolimerów z najmniejszym udziałem procentowym grup NCO (ok. 5,08 %). Natomiast najmniej zauważalnym wzrostem lepkości charakteryzuje się prepolimer uretanowy o procentowej zawartości grup NCO wynoszącej ok. 6,8 %.

Prepolimery uzyskane z „PTMG 1000” (próbki D i E z tabeli 1) wykazywały większą lepkość niż prepolimery A—C. Pomiary lepkości prepolimerów zawierających 6,17 % mas. grup NCO (próbka D) były możliwe dopiero w temp. 80 °C. Wraz ze wzrostem procentowej zawartości grup NCO również w tym przypadku wartości η prepolimeru malały. Zauważono tu mniejszy — w porównaniu z przyrostem lepkości układów uzyskanych w reakcji MDI z „Rokopolem D 2002” — przyrost lepkości z upływem czasu od chwili wytworzenia prepoli-



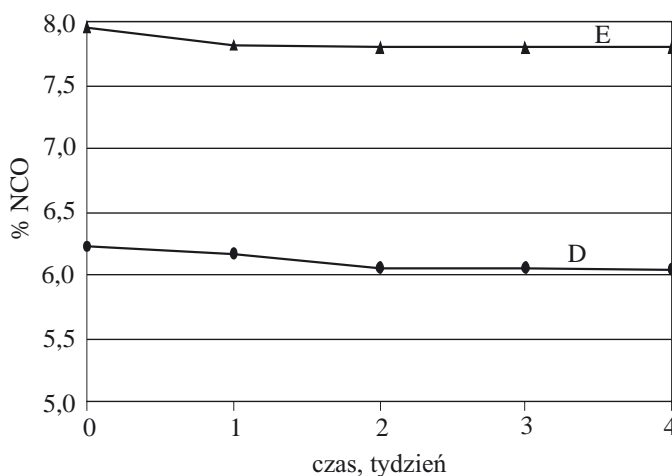
Rys. 3. Wpływ temperatury (T) na lepkość dynamiczną (η) prepolimeru A wg tabeli 1

Fig. 3. Effect of temperature on absolute viscosity (η) of prepolymer A



Rys. 4. Zmiana zawartości grup NCO w prepolimerach A—C wg tabeli 1 w toku ich przechowywania

Fig. 4. Change of NCO groups' content in A—C prepolymers during their storage



Rys. 5. Zmiana zawartości grup NCO w prepolimerach D i E wg tabeli 1 w toku ich przechowywania

Fig. 5. Change of NCO groups' content in D and E prepolymers during their storage

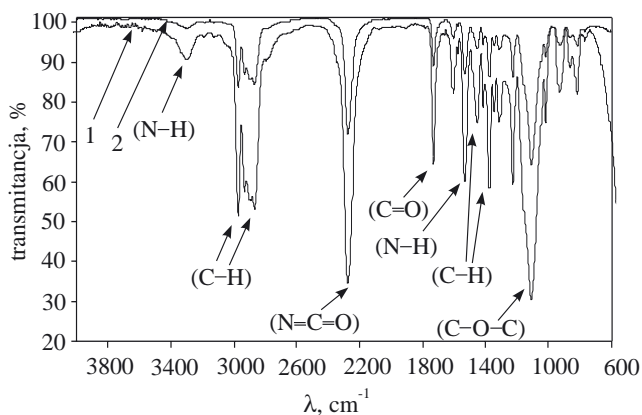
meru. Oznacza to większą odporność na zmiany lepkości podczas przechowywania w temp. ok. 23 °C.

Wpływ temperatury na lepkość dynamiczną prepolimeru z MDI i „Rokopolu D 2002” o zawartości grup NCO 5,08 % (próbka A) przedstawiono na rys. 3.

Rysunki 4 i 5 obrazują zmiany udziału grup NCO w funkcji czasu we wszystkich omawianych tu prepolimerach. W przypadku prepolimerów A—C (rys. 4) następuje więc wyraźne zmniejszenie zawartości grup NCO, zwłaszcza w drugim tygodniu przechowywania. Największe zmiany obserwuje się w odniesieniu do prepolimeru C o największym początkowym udziale tych grup.

Prepolimery D i E z „PTMG 1000” (rys. 5) charakteryzowały się natomiast znacznie lepszą stabilnością. Nie wielki ubytek grup NCO (o ok. 0,15 % mas.) zaobserwowano jedynie w pierwszym tygodniu badań, a w kolejnych tygodniach nie następowała już, praktycznie biorąc zmiana tej zawartości.

Wyniki analizy widm FTIR prepolimerów przedstawia rys. 6 na przykładzie próbki A. Prepolimery uretanowe wykazywały absorpcję promieniowania podczerwonego w zakresie częstotliwości 600—4000 cm^{-1} . Ich widma są podobne do siebie i charakteryzują się zbliżoną intensywnością pasm w tych samych zakresach częstotliwości.



Rys. 6. Widmo FTIR prepolimeru A wg tabeli 1 (1 — pierwszy dzień po syntezie, 2 — cztery tygodnie po syntezie)

Fig. 6. FT-IR spectrum of A prepolymer (1 — first day after the synthesis, 2 — four weeks afterwards)

Wraz z upływem czasu przechowywania prepolimerów, intensywność pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ($2272\text{--}2273\text{ cm}^{-1}$) maleje. Wynika to ze zmian zachodzących na skutek ubytku procentowej zawartości grup NCO. Potwierdzeniem zaś obecności wymienionych ugrupowań w prepolimerze są pasma absorpcji w zakresie $3297\text{--}3303\text{ cm}^{-1}$ interpretowane jako pochodzące od drgań rozciągających wiązania N-H. Występowania grup uretanowych dowodzi pasmo absorpcji drgań rozciągających $\text{C}=\text{O}$ (1728--

1729 cm^{-1}). Sygnał ten jest interpretowany jako I pasmo amidowe, II pasmo amidowe, odpowiadające drganiom reformacyjnym N-H, pojawia się w zakresie $1528\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$. Pasma te wyraźnie zmniejszają swoją intensywność po upływie miesiąca od chwili rozpoczęcia badań. Pasma absorpcyjne w zakresie $2860\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$, a także $1370\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ są podobne; przypisujemy je ugrupowaniom $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$ obecnym w segmentach polieterolowych badanych prepolimerów. Charakterystyczne, intensywne pasmo zidentyfikowane w widmach FTIR w zakresie $1106\text{--}1109\text{ cm}^{-1}$ pochodzi od drgań rozciągających grupy C-O-C.

WNIOSKI

Zastąpienie w prepolimerach poliuretanowych na podstawie diizocyjaniano-difenylometanu „Rokopolu D 2002” jako składnika oligo(oksyalikileno)diolowego przez PTMG powoduje zwiększenie stabilności chemicznej produktów w okresie czterotygodniowego przechowywania (mniejszy spadek zawartości grup NCO). Prepolimery z PTMG charakteryzowały się jednak większą lepkością, co wskazuje na konieczność zastosowania wyższej temperatury podczas syntezy poliuretanów z ich udziałem. Ponadto mniejsza lepkość systemów z „Rokopolem D 2002” powoduje ich łatwiejszą przetwarzalność już w temperaturze pokojowej.

Prepolimery z „Rokopolem D 2002” ulegały natomiast w ciągu czterech tygodni magazynowania większym zmianom lepkości (do aż ok. 10 %), niezależnie od początkowej procentowej zawartości grup NCO. Najwyraźniej wzrastała przy tym lepkość prepolimerów z najmniejszym udziałem grup NCO, co świadczy o ich zwiększonej reaktywności.

Zmiany budowy chemicznej prepolimerów, towarzyszące opisanym zjawiskom zachodzącym w ciągu czterech tygodni ich przechowywania, scharakteryzowano na podstawie analizy FTIR

LITERATURA

1. De Groot J. H., de Vrijer R., Wildeboer B. S., Spaans C. S., Pennings A. J.: *J. Biomat. Sci., Polym. Ed.* 1997, **8**, 211.
2. Simonovsky F. I., Porter St. C., Ratner B. D.: *J. Biomat. Sci., Polym. Ed.* 2005, **16**, 267.
3. Jasińska L., Masiulanis B.: *Polimery* 2006, **51**, 12.
4. Czech Z., Koćmierowska M.: *Polimery* 2006, **51**, 456.
5. Špírková M., Budinski-Simendic J., Ilavský M., Špaček P., Dušek K.: *Polym. Bull.* 1993, **31**, nr 1, 83.
6. Lee Y. Wangi, Jung-Sheng Wu, Sheng-Mao Tseng, Chang-Shu Kuo, Kuo-Huang Hsieh, Wen-Bin Liao, Long Y. Chiang: *J. Polym. Res.* 1996, **3**, 1.
7. Doczekalska B.: *Polimery* 2005, **50**, 670.
8. Lubczak J.: *Polimery* 2007, **52**, 595.
9. Vilar W., Akcelrud L.: *Polym. Bull.* 1995, **35**, nr 5, 635.

10. Sriram V., Radhakrishnan G.: *Polym. Bull.* 2005, **55**, nr 3, 165.
11. Janik H., Vansco J.: *Polimery* 2005, **50**, 139.
12. Datta J., Pasternak S.: *Polimery* 2005, **50**, 352.
13. Wirpsza Z.: „Poliuretany i chemia, technologia, zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991.
14. Dearlove T. S., Campbell G.: „Research Publication General Motors Research Laboratories”, Michigan, Warren, 1976.
15. Frisch K. C.: *Rubber Chem. Techn.* 1980, **53**, 126.

Otrzymano 3 I 2007 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- Hybrydowe układy typu polimer hydrofilowy/montmorylonit
- Otrzymywanie i modyfikacja biodegradowalnych poliestrów multifunkcyjnych
- Kompozycje epoksydowe z wykorzystaniem modyfikowanych olejów roślinnych
- Badanie wpływu struktury uretano-dimetakrylanów na morfologię i właściwości otrzymanych z nich polimerów
- Właściwości termoizolacyjne sztywnych pianek poliuretanowych syntetyzowanych z udziałem polioli z olejów roślinnych
- Wpływ poli(tereftalanu butylenu) funkcjonalizowanego 2,2'-(1,3-fenyleno)-bis(2-oksazoliną) na strukturę i właściwości mieszanin poliamidu 6 z odpadami włókienniczymi zawierającymi poli(tereftalan etylenu)
- Wpływ wymiarów cząstek oraz obróbki powierzchniowej napelniaczy na wybrane właściwości modelowych kompozytów ceramiczno-polimerowych stosowanych na wypełnienia stomatologiczne (*j. ang.*)
- Badanie właściwości nowych utwardzalnych in situ biomateriałów sieciowanych z udziałem bezwodnika metakrylowego
- Modyfikowane bentonity jako adsorbenty par węglowodorów