

JANUSZ DATTA^{*)}, JÓZEF T. HAPONIUK

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

Badanie stabilności prepolimerów estrouretanowych

Streszczenie — Otrzymano prepolimery estrouretanowe na podstawie oligoestrolu (Poles 55/20) i użytego w nadmiarze 4,4-diizocyjanianodifenylometanu (MDI). Określono wpływ szybkości obrotów trzpienia viskozymetru, oraz procentowej zawartości grup NCO na wartości lepkości tych produktów. Oceniono stabilność prepolimerów w toku przechowywania w ciągu 4 tygodni (zmiana zawartości grup NCO). Budowę chemiczną uzyskanych prepolimerów ustalono na podstawie widm FT-IR.

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

INVESTIGATION OF STABILITY OF ESTER-URETHANE PREPOLYMERS

Summary — Ester-urethane prepolymers have been prepared from the oligoestrol (Poles 55/20) and an excess of 4,4-diphenylmethane diisocyanate (Table 1) The influence of both the rotational speed of the viscometer pin and the percentage content of NCO groups on the viscosity of the products was determined. The stability of the prepolymers, expressed as a change in them of the NCO group content, was evaluated during a four-week storage period (Fig. 3). The chemical structure of the obtained prepolymers was determined on the basis of FT-IR spectra (Figs. 4, 5).

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

Oligoestrole — surowce do produkcji poliuretanów otrzymuje się w reakcjach polikondensacji, w których następuje stopniowy wzrost makrocząsteczki [1]. W procesie wymiany tworzą się nowe wiązania między dwiema resztami i wydziela się nowy związek. Cząsteczka produktu nie zawiera więc wielokrotności cząsteczek surowców. Szczególny przypadek polikondensacji stanowi polistryfikacja przebiegająca z udziałem grup wodorotlenowych i karboksylowych z wydzieleniem wody lub transestryfikacja wiążąca grupy wodorotlenowe z estrowymi z wydzieleniem alkoholu. W polikondensacji hydroksykwasów lub alkoholi wielowodorotlenowych z kwasami wielokarboksylowymi bądź też z ich estrami tworzą się właśnie oligoestrole [1–4]. W syntezie oligoestrolu o liniowej strukturze makrocząsteczek najpowszechniej wykorzystywaną reakcją jest polikondensacja dwufunkcyjnych kwasów dikarboksylowych i ich pochodnych z diolami [3, 5]. W przypadku użycia monomerów o funkcyjności większej niż dwa, otrzymuje się oligoestrole o budowie rozgałęzionej. Oligoestrole liniowe mogą mieć łańcuch o budowie dwojakiego rodzaju, zależnie od tego, czy powstały w wyniku homopolikondensacji ω -hydroksykwasów, czy też w wyniku heteropolikondensacji kwasów dikarboksylowych z diolami.

Poliuretany (PUR) otrzymuje się w reakcji izocyjanianów z oligoestrolami dwu lub trójfunkcyjnymi, o różnym ciężarze cząsteczkowym i budowie chemicznej oraz z krótko łańcuchowymi przedłużaczami z grupy amin lub glikoli [5, 6]. Polimery poliuretanowe mają zróżnicowany skład chemiczny i złożoną strukturę chemiczną oraz charakteryzują się specyficznymi właściwościami wynikającymi z udziału struktur uretanowych. Zastosowane w syntezie oligoestrole powodują większą sztywność łańcucha makrocząsteczki PUR niż oligoeterole, które charakteryzują się słabszym oddziaływaniem międzycząsteczkowym. Oligoestrole w porównaniu z oligoeterolami nadają poliuretanom zwiększoną elastyczność, mniejszy moduł sprężystości i większe wydłużenie przy zerwaniu, jak również większą wrażliwość na hydrolizę. Czynnikiem gwarantującym uzyskanie poliuretanów o oczekiwanych właściwościach jest stabilność prepolimerów uretanowych w określonym czasie. W celu ograniczenia zmian stężenia grup izocyjanianowych prepolimeru, często na etapie syntezy wprowadza się inhibitory lub stabilizatory, np. kwas ortofosforowy. Ważnym czynnikiem wpływającym na zmianę stabilności prepolimerów uretanowych jest także temperatura.

Celem prezentowanej pracy było otrzymanie prepolimerów estrouretanowych zawierających nadmiarowe grupy diizocyjanianowe, o różnej budowie chemicznej

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

(cztery serie próbek) a następnie na podstawie zmian tej budowy ocena stabilności podczas ich przechowywania w ciągu czterech tygodni.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– 4,4-Diizocyjanianodifenylometan (MDI, prod. Borsdochem Węgry, $T_f = 40,4\text{ }^\circ\text{C}$, zawartość grup NCO 33,6 %) przed użyciem umieszczano na 24 h w cieplarni w temp. ok. $50\text{ }^\circ\text{C}$, po czym stopiony diizocyjanian filtrowano w celu usunięcia nierozpuszczalnych dimerów i trimerów.

– Oligo(adypinian etylenowo-butylenowy)diol (Poles 55/20, prod. Zachem SA, średni ciężar cząsteczkowy 2000, $L_{OH} = 58\text{ mg KOH/g}$, $L_K < 0,5\text{ mg KOH/g}$), przed użyciem odwadniano i odgazowywano w reaktorze szklanym pod obniżonym ciśnieniem ok. 500 Pa w temp. $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ i w ciągu 3 h.

– Kwas ortofosforowy cz. (prod. POCH Gliwice, roztwór 75-proc.).

Synteza prepolimerów

Ilości surowców do syntez prepolimerów obliczono korzystając z zależności podanej w [5], przyjmując przy tym teoretyczne zawartości grup NCO w prepolimerze podane w tabeli 1.

Tabela 1. Skład mieszaniny reakcyjnej w syntezie prepolimerów estrourethanowych

Table 1. Composition of the reaction mixtures of esterurethane prepolymers

Symbol prepolimeru	Poles 55/20, g	MDI, g	H ₃ PO ₄ , g	[NCO]*)	[NCO]**)
A	527	173	0,21	5	3,30
B	508	192	0,21	6	4,90
C	489	211	0,21	7	6,73
D	470	230	0,21	8	7,78

*) Teoretyczna zawartość grup NCO w prepolimerze, % mas.

***) Rzeczywista zawartość grup NCO w prepolimerze, % mas.

Obliczoną ilość Polesu 55/20 umieszczano w reaktorze szklanym pojemności 1 dm³, wyposażonym w pokrywę z uszczelnieniem, mieszadło mechaniczne, termometr i króciec do podłączenia instalacji obniżonego ciśnienia. Następnie oligoestrol ogrzewano do temp. ok. $60\text{ }^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem atmosferycznym do reaktora dodawano stopiony i oczyszczony diizocyjanian MDI. Reakcję izocyjanianu z oligomerolem prowadzono w ciągu 1 h pod ciśnieniem ok. 500 Pa. Otrzymany prepolimer stabilizowano, dodając po zakończeniu syntezy kwas ortofosforowy.

Przygotowanie próbek do analizy

Uzyskane w każdej serii prepolimery umieszczano (po 90 g) w ośmiu szklanych naczyniach zabezpieczonych przed działaniem światła i wilgoci. W kolejnych badaniach, każdorazowo, wykorzystywano prepolimer pochodzący z naczynia zamkniętego w dniu jego syntezy.

Metody badań

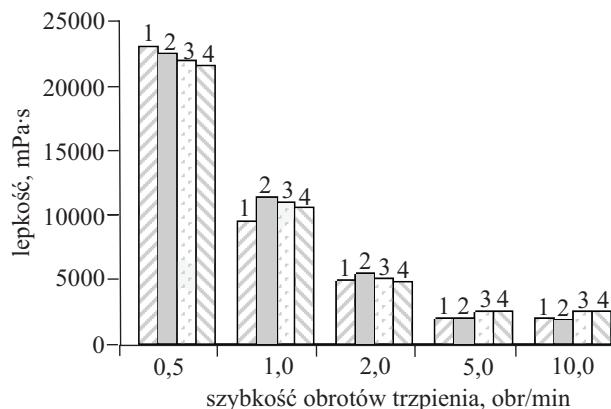
– Lepkość dynamiczną (η) mierzono za pomocą wiskozymetru Brookfielda, model DV-II+, SP 31, w temp. $75\text{ }^\circ\text{C}$, w warunkach różnych szybkości obrotów trzpienia: 0,5, 1, 2, 5, 10 lub 20 obr./min. Badano próbki o masie ok. 10 g.

– Rzeczywistą zawartość procentową grup NCO w prepolimerze oznaczano wg [7], odmiareczkowując 0,1 N roztworem HCl nadmiar dibutyloaminy (DBA) w chlorobenzenu wobec błękitu bromotymolowego, wg DIN EN ISO 11909.

– Widma FT-IR zarejestrowano spektrometrem NICOLET 8700 w obszarze $400\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$. Próbkę w postaci błony nanoszono na płytkę szklaną. Zastosowano rozdzielczość $4,0\text{ cm}^{-1}$, źródło: EVERGLO, szczelina 12 mm, detektor: DTGS KBr i dzielnik wiązki: KBr. Pomiarów wykonywano w temperaturze pokojowej. Badanie próbek przeprowadzono w dniu syntezy prepolimeru, a następnie po upływie czterech tygodni.

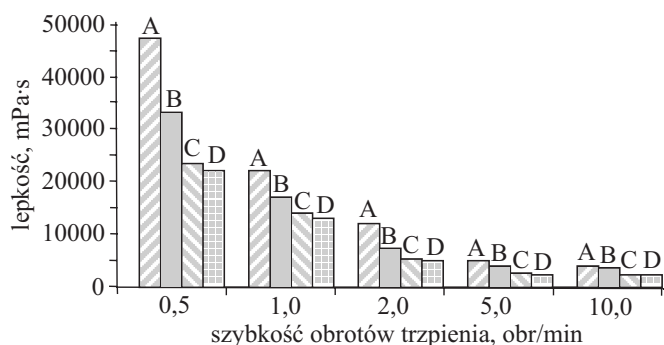
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Zmiany zachodzące podczas przechowywania próbek prepolimeru w wartościach lepkości dynamicznej (η), mierzonej w temp. $75\text{ }^\circ\text{C}$, w zależności od szybkości obrotów trzpienia wiskozymetru, przedstawiają rys. 1



Rys. 1. Wpływ szybkości obrotów trzpienia wiskozymetru na lepkość dynamiczną (η) w temp. $75\text{ }^\circ\text{C}$ prepolimeru C (por. tabela 1); numery słupków oznaczają czas przechowywania w tygodniach

Fig. 1. Influence of rotation speed of viscometer pin on absolute viscosity (η) of prepolymer C (Table 1) at $75\text{ }^\circ\text{C}$. Numbers above columns indicate mean storage period in weeks

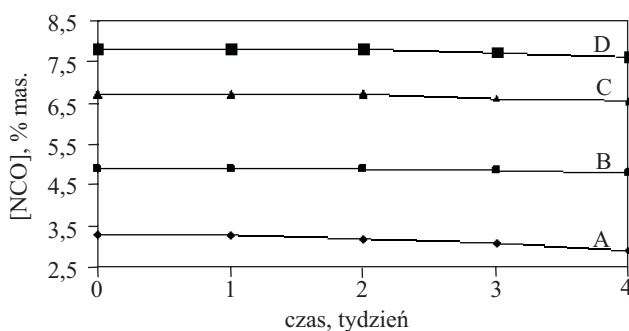


Rys. 2. Wpływ szybkości obrotów trzpienia viskozymetru na lepkość dynamiczną (η) w temp. 75 °C prepolimerów A, B, C i D (por. tabela 1); pomiary po 1 tygodniu przechowywania
Fig. 2. Effect of rotation speed of viscometer pin on absolute viscosity (η) of prepolymers A, B, C and D (Table 1) at 75°C after a one-week storage period

i 2. Zaobserwowano, że lepkość dynamiczna prepolimerów uretanowych z upływem czasu ich przechowywania zmienia się w niewielkim stopniu, niezależnie od początkowej procentowej zawartości grup izocyjanianowych. Wzrost sił ścinających viskozymetru w wyniku zwiększenia szybkości obrotów trzpienia powoduje wyraźne zmniejszenie lepkości prepolimerów.

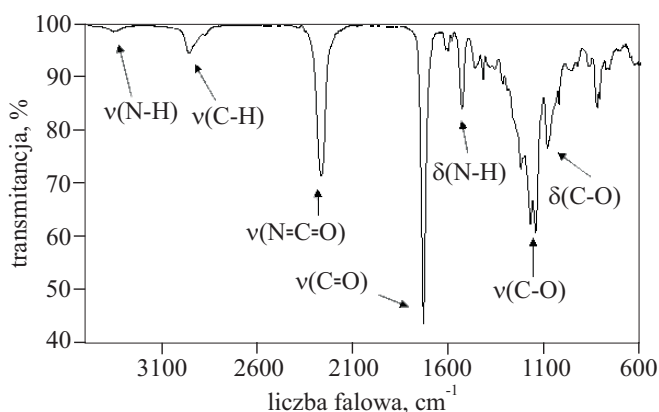
Wraz ze wzrostem szybkości obrotów trzpienia (od 0,5 do 10 obr./min) lepkość prepolimeru zmniejsza się od ok. 47 000 mPa·s do ok. 4000 mPa·s (prepolimer A) przy czym im mniejsze jest stężenie NCO w prepolimerze tym różnica wartości lepkości jest wyraźniejsza.

Można zauważyć, że w całym okresie przechowywania próbek zawartość grup NCO zmniejsza się nieznacznie, co świadczy o dużej stabilności chemicznej uzyskanych prepolimerów estrouretanowych (rys. 3).



Rys. 3. Zmiana zawartości grup NCO w prepolimerach A–D w toku ich przechowywania
Fig. 3. Changes in the amount of NCO groups in prepolymers A – D vs. storage period

Widma FT-IR, na przykładzie prepolimerów A, rejestrowane po 1 dniu i po 4 tygodniach przechowywania, przedstawiają rys. 4 i 5. Wszystkie otrzymane prepolimery estrouretanowe wykazywały absorpcję promieniowania podczerwonego w zakresie częstotliwości 600–

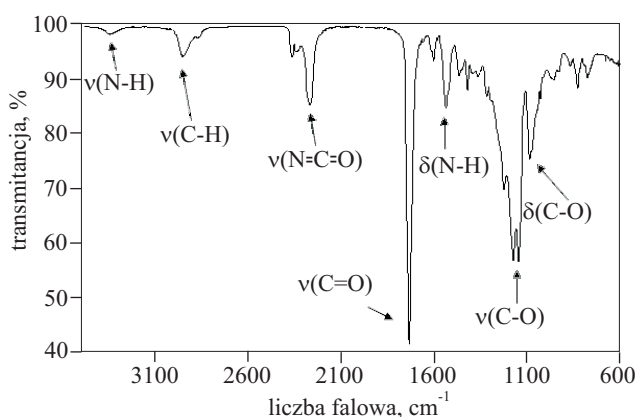


Rys. 4. Widmo FT-IR prepolimeru A (wg tabeli 1) pierwszy dzień po syntezie

Fig. 4. FT-IR spectrum of prepolymer A (24 h after preparation)

4000 cm⁻¹. Ich widma charakteryzują się zbliżoną intensywnością pasm w takich samych przedziałach częstotliwości.

Wraz z upływem czasu przechowywania prepolimerów, intensywność i wielkość pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy -N=C=O (2271 cm⁻¹) maleje na skutek ubytku procentowej zawartości grup NCO. Potwierdzeniem obecności wymienionych ugrupowań w prepolimerze są pasma absorpcji w zakresie 329–3302 cm⁻¹, pochodzące od drgań rozciągających wiązań



Rys. 5. Widmo FT-IR prepolimeru A (wg tabeli 1) cztery tygodnie po syntezie

Fig. 5. FT-IR spectrum of prepolymer A (4 weeks after preparation)

N-H. Występowania natomiast grup estrowych dowodzi pasmo absorpcji drgań rozciągających ugrupowania C=O w zakresie liczb falowych 1750–1735 cm⁻¹, pasma absorpcji w przedziale 1201–1160 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających ugrupowania C-O oraz w zakresie 1450–1400 cm⁻¹ przypisane drganiom deformacyjnym wiązania C-H. Pasma absorpcyjne przy 2962 cm⁻¹ wskazuje na obecność ugrupowań -CH₂- w segmentach oligoestrowych.

WNIOSKI

Prepolimery uretanowe otrzymane z MDI i Polesu 55/20 wykazują większe wartości lepkości niż prepolimery eterouretanowe scharakteryzowane we wcześniejszej naszej pracy [5]. Stwierdzono, że prepolimery estrouretanowe w ciągu miesiąca ich przechowywania nie wykazywały istotnych zmian lepkości, były stabilne i nadawały się do dalszego przetworstwa. Widma FT-IR wskazały na niewielką jedynie zmianę ich budowy w ciągu czterech tygodni.

LITERATURA

1. Wirpsza Z.: „Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991.
2. 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.
3. Zieliński W., Rajca A.: „Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych”, WNT, Warszawa 1995.
4. Vilar W., Akcelrud L.: *Polym. Bull.* 1995, **35**, 635.
5. Datta J., Leszkowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 115.
6. Kęcki Z.: „Podstawy spektroskopii molekularnej”, PWN, Warszawa 1998.
7. Datta J., Pasternak S.: *Polimery* 2005, **50**, 352.

Otrzymano 3 VII 2009 r.

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

- M. Cypryk, B. Delczyk-Olejniczak — Kopolimeryzacja funkcyjnych cyklotrisiloksanów — porównanie reaktywności (*j. ang.*)
- P. Adamczyk, A. Sikorski — Wpływ architektury łańcucha na adsorpcję cząsteczek polimeru na powierzchni ciała stałego (*j. ang.*)
- M. Podgórski, J. Książkowski — Wpływ wewnątrzcząsteczkowych cyklizacji oraz międzycząsteczkowego sieciowania na właściwości sieci polimerowych otrzymanych w polimeryzacji rodnikowej wielofunkcyjnych metakrylanów
- Ł. Pietrzak, J. K. Jeszka — Nanokompozyty polilaktyd/wielościennie nanorurki węglowe — otrzymywanie i właściwości elektryczne
- A. Bukowska, W. Bukowski, D. Machowski — Chemisorpcja aldehydów na żelach metakrylanowo-styrenowych z pierwszorzędowymi funkcjami aminowymi
- K. Sawicz, J. Ortyl, R. Popielarz — Ocena przydatności 7-hydroksy-4-metylokumaryny do monitorowania procesów utwardzania oraz znakowania żywic epoksydowych
- G. Sionkowski, H. Kaczmarek — Polimery z nanocząstkami srebra — wybrane układy — otrzymywanie, właściwości, zastosowania
- F. Mustafá, I. Bicu — Synteza i charakterystyka termoutwardzalnych żywic na podstawie estru 4-(N-maleimidofenyloвого) metakrylanu hydroksypropylowego (*j. ang.*)
- N. Tudorachi, R. Lipsa — Synteza i charakterystyka kopolimerów poli[(alkohol winylowy)-ko-(kwas asparaginowy)] (*j. ang.*)
- B. Gutarowska, B. Brycki, K. Majchrzycka, A. Brochocka — Nowy bioaktywny polimerowy materiał filtracyjny obejmujący włókninę polipropylenową zawierającą alkiloamoniowe mikrobiocydy na nośniku perlitowym (*j. ang.*)
- A. Kłodziński — Ocena liczby Reynoldsa w pomiarach reometrycznych polietylenu
- M. Sikora, M. Krystijan, P. Tomasiak, J. Krawontka — Mieszane kleiki skrobiowe z gumą guarową (*j. ang.*)

