

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

Od Redakcji

W niniejszym podwójnym numerze naszego czasopisma 4 pierwsze artykuły dotyczą treści wystąpień przedstawionych w ramach Sekcji Polimerowej na 51. Zjeździe PTChem i SIT-PChem, który odbył się w Opolu, w dniach 7—11 września 2008 r.

PIOTR KRÓL

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: pkrol@prz.edu.pl

Poliuretany — Przegląd 60-letniego rozwoju ich syntezy i zastosowań^{*)}

Autor dedykuje publikację Pani Profesor Marii Nowakowskiej (Uniwersytet Opolski) z okazji Jubileuszu 80-lecia Jej urodzin i 50-lecia pracy naukowej.

Streszczenie — W artykule stanowiącym przegląd literatury dotyczący rozwoju technologii z dziedziny poliuretanów (PUR) w ciągu 60. ostatnich lat omówiono zagadnienia, już dziś historyczne, związane z otrzymywaniem surowców — diizocyjanianów i dioli — oraz klasycznych wielkocząsteczkowych związków poliuretanowych, takich jak elastomery i pianki. Przedstawiono syntezę PUR metodą stopniowej poliaddycji wraz z jej modelowaniem kinetycznym a także proces reaktywnego formowania elastomerów poliuretanowych. Zaprezentowano najnowsze technologie obejmujące wytwarzanie ekologicznych wodnych klejów i lakierów PUR opartych na dyspersjach wodnych typu jonomerów oraz sposoby otrzymywania kopolimerów uretanowo-akrylowych i uretanowo-siloksanowych typu *core-shell*. Podano także kilka przykładów najnowszych zastosowań PUR (wytrzymałe mechanicznie nanokompozyty, biogodne materiały medyczne lub ciekłokrystaliczne materiały dla elektroniki i optyki). Zasygnalizowano problem zagospodarowania odpadów poliuretanowych.

Słowa kluczowe: poliuretany, diizocyjaniany, poliiole, proces stopniowej poliaddycji, metoda RIM, modelowanie kinetyczne, jonomery, zastosowania, odpady poliuretanowe.

POLYURETHANES — A REVIEW OF 60 YEARS OF THEIR SYNTHESSES AND APPLICATIONS

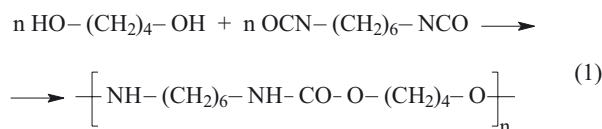
Summary — The article is a review of development of polyurethanes (PUR) technologies during past 60 years. The problems, now being historical, concerning the preparation of raw materials: diisocyanate-

^{*)} Artykuł zawiera treść wystąpienia przedstawionego w ramach Sekcji Polimerowej na 51. Zjeździe PTChem i SIT-PChem, który odbył się w Opolu, w dniach 7—11 września 2008 r.

tes and diols (Scheme A) and classical macromolecular polyurethane compounds such as elastomers or foams (Fig. 1, 6) were discussed. PUR synthesis *via* gradual polyaddition (Fig. 2, 3), its kinetic modeling (Fig. 4, Table 1) and the process of reactive molding of polyurethane elastomers (Fig. 5) were presented. The newest technologies concerning the preparation of ecological PUR adhesives and varnishes based on ionomer type aqueous dispersions and the methods of production of core-shell type urethane-acrylic or urethane-siloxane copolymers are described. Selected examples of new applications of PUR are given: mechanically stable nanocomposites, biocompatible materials for medicine, liquid crystalline materials for electronics and optics. The problem of PUR waste management was mentioned (Fig. 7).

Key words: polyurethanes, diisocyanates, polyols, gradual polyaddition process, RIM method, kinetic modeling, ionomers, applications, polyurethane waste.

Od opracowania przez Wurtza (1849 r.) syntezy izocyjanianu w reakcji siarczanu dietylowego z izocyjanianem potasu (uważanym wówczas za związek nieorganiczny) do zastosowania diizocyjanianu przez Bayera (1947 r.) w procesie wytwarzania poliuretanów (PUR) (w postaci włókien Perlon U i Igamid U) [1] w nowej wtedy reakcji stopniowej poliaddycji diizocyjanianów i polioli [równanie (1)]:



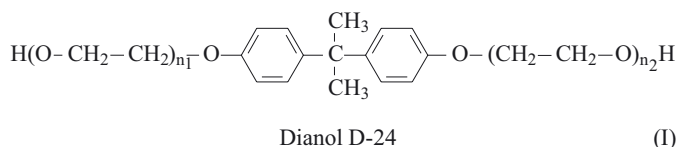
minęło 100 lat, a w ciągu kolejnych sześćdziesięciu lat nastąpił już dynamiczny rozwój technologii tego rodzaju polimerów.

W jednym — z konieczności ograniczonym objętościowo artykule — trudno przedstawić wyczerpujące dane dotyczące historii PUR. Ponadto, w ostatnim dwudziestolecu ukazało się na ten temat wiele monografii i artykułów przeglądowych [2—5]. W pierwszym okresie rozwoju wiedzy o poliuretanach wydano w języku polskim monografię Olczyka [6], inspirowaną w znacznym stopniu nowatorską jak na ówczesne lata pracą Saudersa i Frischa [7]. Spośród znacznie nowszych pozycji można wymienić kolejne monografie wspomnianej dwójki autorów [8] oraz podręcznik Wirpszy [9]. W prezentowanym artykule ograniczyłem się więc tylko do zagadnień, które ze względu na własne zainteresowania naukowe są mi najbliższe, a zarazem wyraźnie wpisują się w rozwój chemii i technologii poliuretanów. Niektóre z nich, zwłaszcza dotyczące liniowych PUR, opisałem w swoich ostatnich publikacjach [10, 11].

SUROWCE DO WYTWARZANIA POLIURETANÓW

Omawianie rozwoju technologii poliuretanów należy zacząć od metod uzyskiwania surowców do otrzymywania tych polimerów, tzn. di- i triizocyjanianów oraz polioli (poliestrodioli i, zwłaszcza, polieterodioli). Małocząsteczkowe diole (np. butano-1,4-diol) i diaminy (np. dietanoloamina) stosowane jako przedłużacze powstających na pierwszym etapie syntezy PUR prepolimerów izocyjanianowych, znano już od dawna, nowością było zaś użycie średnicząsteczkowych dianoli, wy-

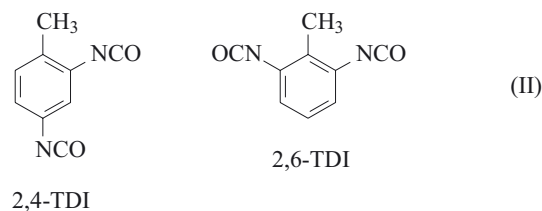
tworzonych w procesie oksyetylenowania bisfenolu A [wzór (I)]. Produkowano je w latach 90. w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie-Koźlu, a uzyskiwano z nich elastomerowe powłoki poliuretanowe [12—14].



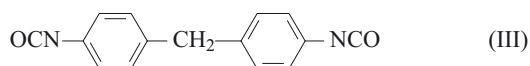
Inny małocząsteczkowy diol — 4,4'-bis(6-hydroksyheksoksy)bifenyl — z powodzeniem wykorzystano do otrzymywania ciekłokrystalicznych elastomerów poliuretanowych [15].

Najważniejsze prace dotyczyły jednak syntezy diizocyjanianów aromatycznych (diizocyjanianu toluilenu TDI i diizocyjanianu difenylometanu MDI), a później także cykloalifatycznych (diizocyjanianu heksametylenu HMDI i diizocyjanianu izoforonu IPDI) oraz surowców polioliowych — początkowo klasycznych nasyconych poliestrodioli syntetyzowanych z kwasów dikarboksylowych i dioli (produkowanych w Polsce, m.in. w ZCh Zachem w Bydgoszczy, pod nazwą Poles) a następnie polieterodioli uzyskiwanych w wyniku przyłączania oksiranów do związków hydroksylowych (np. Rokopoli produkowanych w ZCh Organika-Rokita w Brzegu Dolnym). Do znanych surowców polioliowych zalicza się także glikol poli(oksytetrametylenowy) (PTMG) — produkt kationowej polimeryzacji tetrahydrofuranu (THF). W ostatnich latach uwagę zwrócono również na ϵ -kapolaktonodiol oraz diole oligowęglanowe [16—18].

Spośród znanych diizocyjanianów, początkowo największe znaczenie przemysłowe miał — stosowany do dzisiaj — krajowy Izocyn T-80 wytwarzany w postaci bądź mieszaniny izomerów: 80 % 2,4-TDI + 20 % 2,6-TDI, bądź rzadziej, jako 100 % 2,4-TDI tzw. Izocyn T-100 [wzór (II)]:

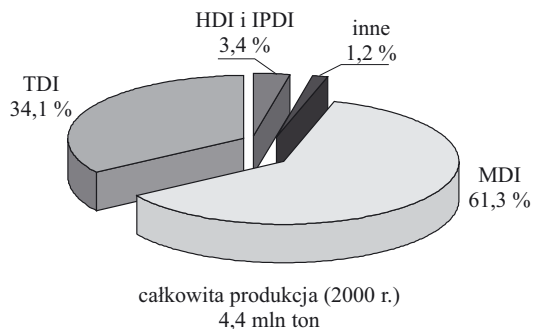


Problem technologiczny w przypadku użycia 2,4-TDI stanowi nierównocześnieść chemiczna grup izocyjanianowych, grupa -NCO w pozycji 4 jest bowiem — w zależności od warunków reakcji poliaddycji — od 2 do 6 razy bardziej reaktywna niż grupa w pozycji 2. Wymusza to konieczność stosowania w procesie katalizatorów aminowych (diazabicyklooktanu DABCO) lub cyanoorganicznych (dilaurynianu dibutylocyny DBTDL), wyrównujących w pewnym stopniu tę różnicę aktywności.



Istotnym czynnikiem w rozwoju technologii PUR było niewątpliwie wprowadzenie do ich syntezy (w latach 60. XX w.) wspomnianego już MDI [wzór (III)] znacznie bardziej reaktywnego niż TDI.

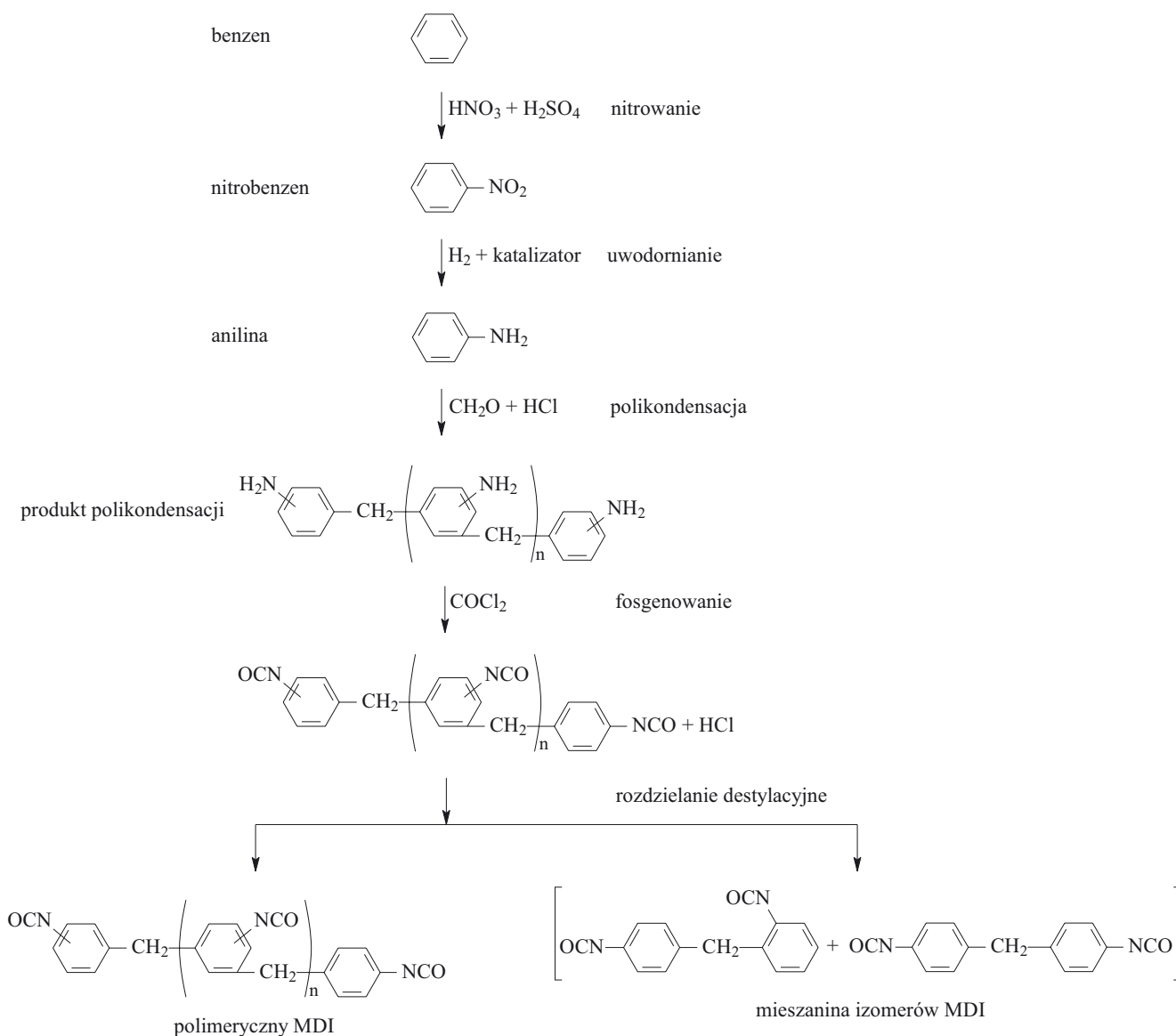
Pozwoliło to na wytworzenie nowych gatunków pianek sztywnych i elastomerów oraz na zdecydowane



Rys. 1. Udział poszczególnych typów izocyjanianów w całkowitej ich produkcji światowej

Fig. 1. Parts of particular isocyanates types in their global production

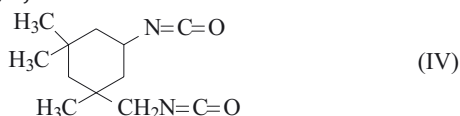
zwiększenie ogólnej podaży wyrobów poliuretanowych. Produkcja MDI stanowi obecnie ponad 60 % produkcji wszystkich diizocyjanianów (rys. 1).



Schemat A. Schemat wieloetapowego procesu otrzymywania MDI z benzenu [5]

Scheme A. Scheme of multi-stage process of MDI preparation from benzene [5]

W kolejnych latach poszukiwanie zastosowania odpornych na żółknięcie i degradację fotochemiczną powłok poliuretanowych zaowocowało pojawieniem się na rynku diizocyjanianów cykloalifatycznych, mianowicie wspomnianego już IPDI [wzór (IV)]:

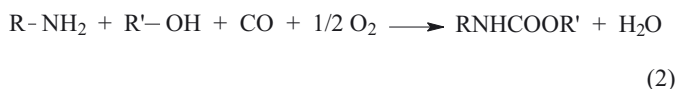


oraz uwodornionej postaci MDI czyli diizocyjanianu 4,4'-dicykloheksylometanu (H_{12} MDI).

Czynnikiem ograniczającym postęp technologii PUR jest bez wątpienia wieloetapowość metody wytwarzania diizocyjanianów — od benzenu do MDI (schemat A). Końcowy etap — reakcja Hentschela polegająca na fosgenowaniu aminy — jest technologicznie trudny, m.in. ze względu na towarzyszący mu szereg reakcji ubocznych oraz na uciążliwości spowodowane koniecznością stosowania toksycznego $COCl_2$ [19].

W celu wyeliminowania z procesu niebezpiecznego dla środowiska fosgenu, od kilkunastu lat prowadzi się intensywne badania nad alternatywną metodą wytwarzania uretanów bez użycia $COCl_2$, mianowicie w wyniku katalizycznego karbonylowania amin

— utleniającego [równanie (2)]:



lub redukującego [równanie (3)]:

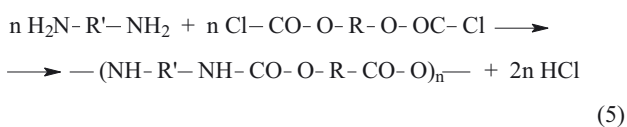


Możliwa jest również synteza izocyjanianu na drodze termicznej degradacji karbaminianów [równanie (4)] [20]:



Metody te jednak nie zostały dotychczas wdrożone w skali przemysłowej.

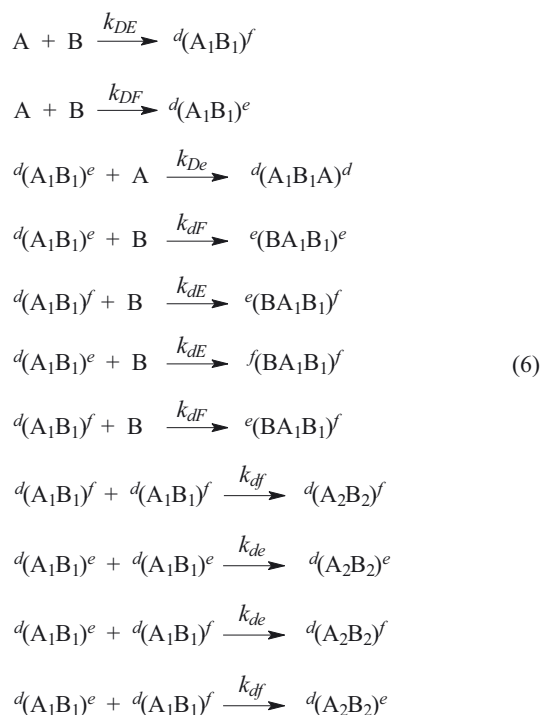
Wytwarzanie poliuretanu w procesie polikondensacji na granicy faz odpowiednich bischloromrówczanów i diamin, opracowane jeszcze w latach 60. XX w. przez Morgana, zostało zrealizowane także jedynie w skali laboratoryjnej. Warto zauważyć, że w ten ostatni sposób można otrzymać N-podstawione poliuretany [równanie (5)], co nie jest możliwe w wyniku reakcji diizocyjanianów z diolami [21]:



MODEL KINETYCZNY PROCESU POLIADDYCCJI DIIZOCYJANIANÓW Z POLIOLAMI

Pozornie prosta reakcja diizocyjanianu z diolem, przedstawiona równaniem (1) i stanowiąca podstawę

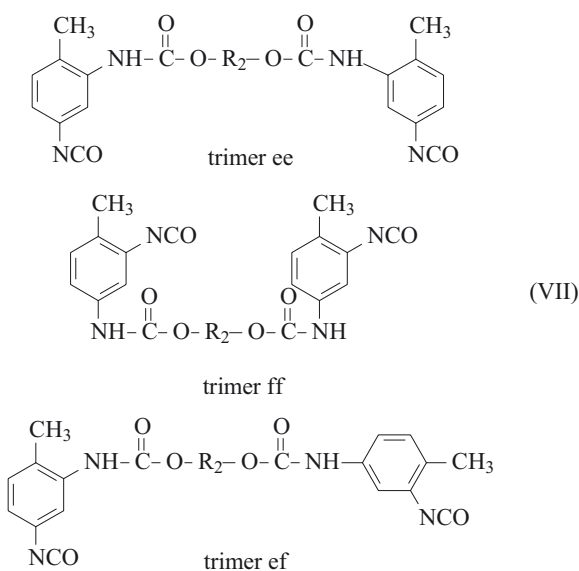
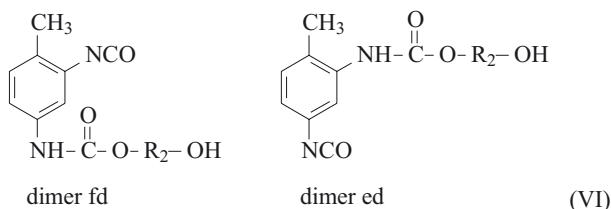
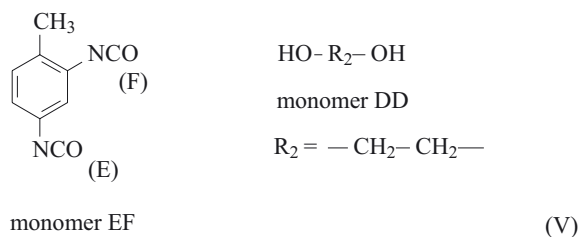
wzrostu makrocząsteczki w nierównowagowej poliaddycji, zastosowana do seryjnego wytwarzania wyrobów PUR stwarzała szereg problemów natury zarówno chemicznej, jak i technicznej. Trudności wynikały głównie z powodu zróżnicowanej reaktywności grup izocyjanianowych — nie tylko w niektórych diizocyjanianach (np. 2,4-TDI lub IPDI), ale także w oligomerach uretanowych powstających i reagujących na kolejnych etapach poliaddycji przebiegającej zgodnie ze schematem kinetycznym przedstawionym układem równań (6) [22]:



A oznacza tu polioliową jednostkę strukturalną, B jednostkę uretanową pochodzącą od diizocyjanianu, A_nB_m — oligourethan zakończony z obu stron grupami izocyjanianowymi, np. A_1B_2 (ogólnie A_nB_{n+1}) lub hydroksyloowymi, np. A_2B_1 (ogólnie $A_{n+1}B_n$) bądź też oligomery zakończone z jednej strony łańcucha grupą -NCO, a z drugiej — grupą -OH, np. A_2B_2 (ogólnie A_nB_n). Zgodnie z odnoszącym się do procesów polimeryzacji stopniowej postulatem Flory'ego, szybkość kolejnych etapów poliaddycji zależy wyłącznie od rodzaju reagujących grup funkcyjnych. Grupy -NCO w 2,4-TDI oznaczono literami E (w położeniu 4) i F (w położeniu 2), a ich analogi w oligourethanach, odpowiednio, e i f. Grupy -OH w monomerze diolowym, np. w 1,4-butanodiolu oznaczono literą D, a w oligourethanach — d.

Taka notyfikacja pozwala na dokładny opis budowy chemicznej poszczególnych reagentów. Poniżej przedstawiono przykłady budowy monomerów [wzory (V)] dwóch możliwych dimerów A_1B_1 [wzory (VI)] i trzech możliwych trimerów A_1B_2 [wzory (VII)] [22].

W celu poprawnego sformułowania, na podstawie powyższego układu równań kinetycznych (6) modelu kinetycznego opisującego proces poliaddycji należało zdefiniować parametr p_1 , tzw. efekt podstawienia, różni-



cujący głównie reaktywności grup -NCO typu E w monomerach oraz e w oligouretanach a także, odpowiednio, typu F i f (w zależności od rodzaju związku, w którym występują) [równanie (7)]:

$$\frac{k_{ED}}{k_{eD}} = \frac{k_{FD}}{k_{fD}} = p_1 \quad (7)$$

a także, niezależnie różnicujący reaktywności spowodowane nierównocенnością chemiczną, odpowiednio, grup E i F oraz e i f (w zależności od położenia tych grup w danym związku) [równanie (8)]:

$$\frac{k_{ED}}{k_{FD}} = \frac{k_{Ed}}{k_{Fd}} = \frac{k_{eD}}{k_{fD}} = p_2 \quad (8)$$

W przypadku diizocyjanianu z równocennymi grupami izocyjanianowymi, np. MDI, $p_2 = 1$, natomiast efekt podstawienia, nawet w oligouretanach wywodzących się z tego diizocyjanianu, jest zawsze zauważalny, tzn. że $p_1 > 1$ [23].

Uogólniony schemat kinetyczny procesu stopniowej poliaddycji, np. 2,4-TDI i 1,4-butanodiolu składa się z 32

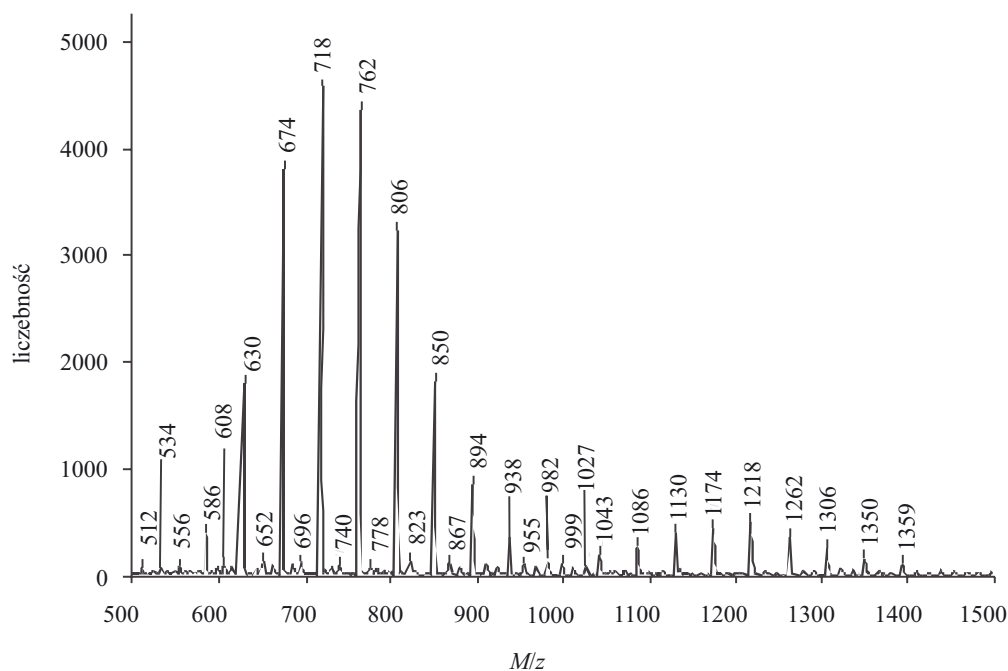
reakcji scharakteryzowanych w tabeli 1. Pozwalają one na sformułowanie modelu matematycznego w postaci układu równań różniczkowych I rzędu, rozwiązywalnych algebraicznie lub numerycznie z możliwością wyestymowania parametrów p_1 i p_2 na podstawie doświadczalnych wartości stężeń reagentów zmieniających się w toku procesu [22, 24].

T a b e l a 1. Kinetyczna charakterystyka reakcji elementarnych w procesie stopniowej poliaddycji 2,4-TDI i 1,4-butanodiolu [22]
T a b l e 1. Kinetic characteristics of reactions in the process of gradual polyaddition of 2,4-TDI and butane-1,4-diol [22]

Lp. reakcji	Rodzaj substratu izocyjanianowego	Rodzaj substratu hydroksylowego	Oznaczenie stałej szybkości (i krotności) reakcji	Rodzaj otrzymanego produktu
1	EF	DD	$k_{ED} (x2)$	fd
2	EF	DD	$k_{FD} (x2)$	ed
3	EF	Ed	k_{Ed}	ef
4	EF	ed	k_{Fd}	ee
5	EF	fd	k_{Ed}	ff
6	EF	fd	k_{Fd}	ef
7	EF	dd	$k_{Ed} (x2)$	fd
8	EF	dd	$k_{Fd} (x2)$	ed
9	Ed	DD	$k_{eD} (x2)$	dd
10	Fd	DD	$k_{fD} (x2)$	dd
11	Ee	DD	$k_{eD} (x4)$	ed
12	Ef	DD	$k_{eD} (x2)$	fd
13	Ef	DD	$k_{fD} (x2)$	ed
14	Ff	DD	$k_{fD} (x4)$	fd
15	Ed	Ed	$k_{ed} (x2)$	ed
16	Ed	Fd	k_{ed}	fd
17	Fd	ed	k_{fd}	ed
18	Ee	ed	$k_{ed} (x2)$	ee
19	Ef	ed	k_{ed}	ef
20	Ef	ed	k_{fd}	ee
21	Ff	ed	$k_{fd} (x2)$	ef
22	Ed	dd	$k_{ed} (x2)$	dd
23	Fd	fd	$k_{fd} (x2)$	fd
24	Ee	fd	$k_{ed} (x2)$	ef
25	Ef	fd	k_{ed}	ff
26	Ef	fd	k_{fd}	ef
27	Ff	fd	$k_{fd} (x2)$	ff
28	Fd	dd	$k_{fd} (x2)$	dd
29	Ee	dd	$k_{ed} (x4)$	ed
30	Ef	dd	$k_{ed} (x2)$	fd
31	Ef	dd	$k_{fd} (x2)$	ed
32	Ff	dd	$k_{fd} (x4)$	fd

Identyfikacja reagentów jest możliwa nawet w przypadku stosunkowo złożonego układu TDI/glikol poli(oksyetylenowy) o $M_n = 300$, z zastosowaniem metody spektrometrii MALDI TOF (rys. 2). Oznaczenie ilościowe głównych składników mieszaniny reakcyjnej powstającej w trakcie poliaddycji TDI z 1,4-butanodiolem wykonane metodą chromatografii żelowej (GPC) ilustruje rys. 3 [25, 26].

Okazało się, że taki zweryfikowany model kinetyczny pozwala na przewidywanie interesujących z techno-

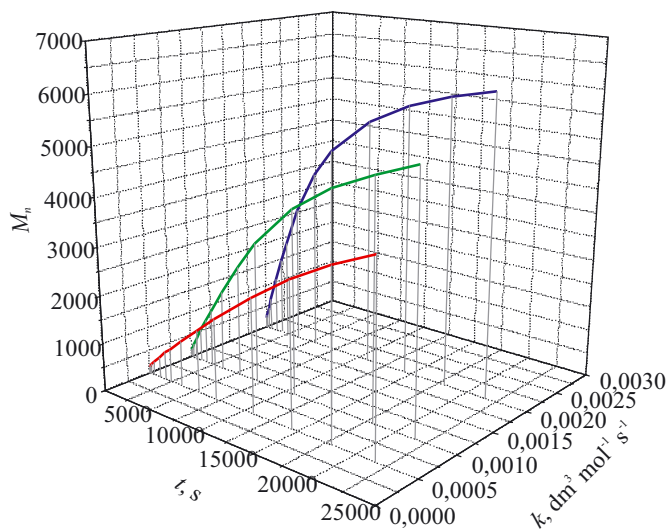
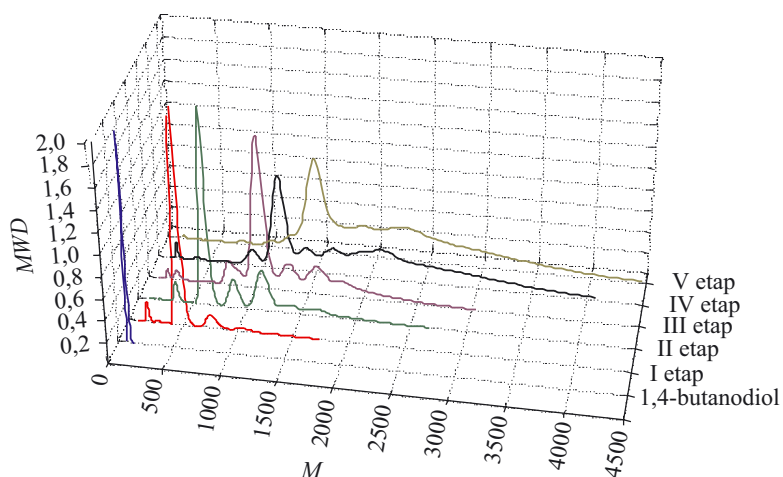


Rys. 2. Widmo MALDI-TOF mieszaniny reakcyjnej oligo-uretanów tworzących się na początkowym etapie poliaddycji TDI i diolu poli(oksyetylenowego) o $M_n = 300$ [21]

Fig. 2. MALDI-TOF spectrum of reaction mixture of oligourethanes formed at initial stage of polyaddition of TDI and polyoxyethylene glycol of $M_n = 300$ [21]

Rys. 3. Krzywe MWD zarejestrowane metodą GPC na kolejnych etapach procesu poliaddycji TDI i 1,4-butanodiolu [21]

Fig. 3. MWD curves registered by GPC method during successive steps of polyaddition of TDI and butane-1,4-diol [21]



Rys. 4. Graficzna prezentacja modelowych zależności zmian średniego ciężaru cząsteczkowego M_n poliuretanów w funkcji czasu oraz stałej szybkości $k_{ED} \equiv k_1$ w równomolowym procesie poliaddycji TDI z 1,4-butanodiolem o wartościach $p_1 = 1,5$, $p_2 = 2$ [23]

Fig. 4. Graphical presentation of model dependence of changes of number average molecular weight M_n on time and rate constant $k_{ED} \equiv k_1$ for equimolar process of polyaddition of TDI and butane-1,4-diol; $p_1 = 1.5$ and $p_2 = 2$ [23]

logicznego punktu widzenia właściwości mieszanin poliuretanowych, np. stopnia konwersji monomeru, średniego ciężaru cząsteczkowego poliuretanu oraz stężenia

frakcji dimerów, trimerów itd., w zależności od czasu trwania procesu, stałej szybkości reakcji wyjściowej k_{ED} bądź też wartości parametrów p_1 lub p_2 (rys. 4) [27].

PROCES REAKTYWNEGO FORMOWANIA ELASTOMERÓW POLIURETANOWYCH

Opracowanie techniki reakcyjnego formowania (RIM, *reaction injection moulding*), wymagającej znacznej automatyzacji procesu, nie byłoby możliwe bez znajomości zagadnień dotyczących kinetyki syntezy poliuretanów. RIM łączy, w jednym aparacie proces otrzymywania liniowego PUR, jego sieciowania — najczęściej przy użyciu wielofunkcyjnego diizocyjanianu z zastosowaniem specjalnie dobranego układu katalitycznego — z wytwarzaniem wyrobu końcowego (np. powszechnie stosowanych spodów obuwniczych) metodą wytłaczania lub wtryskiwania z elastomeru lanego. Warto przy tym wspomnieć, że przemysł obuwniczy wykorzystujący na szeroką skalę elastomery, materiały skóropodobne i różnego typu kleje poliuretanowe jest swoistą „pompa ssącą” licznych technologii poliuretanowych.

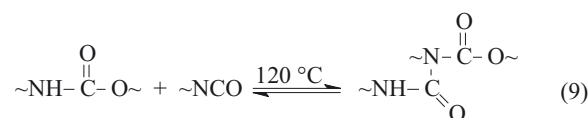
Początki RIM sięgają wczesnych lat 70. XX w., ale bardziej szczegółowe opisy pojawiły się nieco później [28, 29]. Obecne rozwiązania RIM kompleksowo obejmują zagadnienia wytwarzania poliuretanów przy użyciu oferowanych systemów izocyjanianowych i polioliowych wraz z dostępnymi wydajnymi katalizatorami poliaddycji oraz odpowiednimi do określonych zastosowań środkami pomocniczymi a także interesującymi rozwiązaniami aparaturowymi (takimi jak precyzyjne pompy zębate dozujące lepkie półprodukty lub zautomatyzowane linie produkcyjne) [29, 30]. Ważne w tej technologii jest zapewnienie odpowiedniej stabilności chemicznej stosowanych prepolimerów izocyjanianowych zależnej w dużym stopniu od budowy chemicznej oligomerów uretanowych powstających na kolejnych etapach poliaddycji [równania (6)] [31]. Rysunek 5



Rys. 5. Agregat dozująco-mieszający RIM
Fig. 5. RIM feeding-mixing set

przedstawia przykład nowoczesnego agregatu dozująco-mieszającego RIM.

Obok elastomerów lanych istotne znaczenie technologiczne mają poliuretanowe elastomery termoplastyczne (TPUR). W technologii ich wytwarzania wykorzystuje się m.in. fakt, że obecność grup uretanowych w mieszaninie reakcyjnej w środowisku zasadowym sprzyja powstawaniu struktur allofanianowych [równanie (9)]:



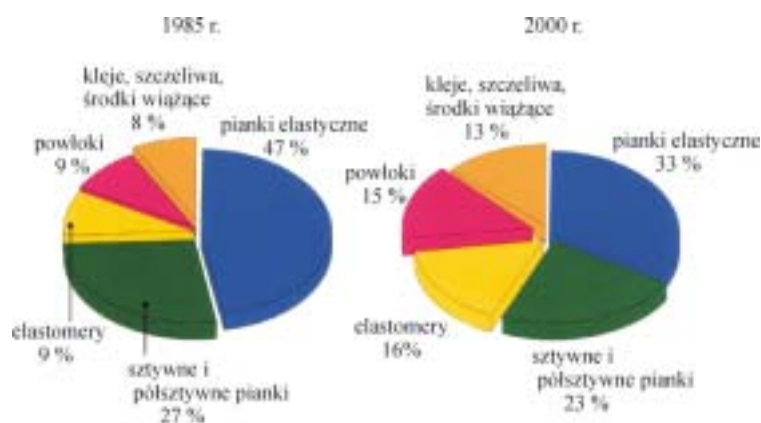
Reakcja ta — o charakterze odwracalnym — jest niepożądana w przypadku np. magazynowania prepolimeru zawierającego wolne grupy -NCO, gdyż powoduje niekontrolowany wzrost jego lepkości. Sieciowanie za pomocą wiązań allofanianowych można jednak z powodzeniem wykorzystać w procesie wytwarzania TPUR i pianek, co jeszcze bardziej rozszerza możliwości wielkoseryjnej produkcji wyrobów poliuretanowych, zwłaszcza dla przemysłu motoryzacyjnego [32]. Możliwe jest także tradycyjne przetwarzanie z zastosowaniem wtryskarek TPUR wstępnie uformowanych w postaci granulatu. Stężony roztwór takiego poliuretanu w polarnym rozpuszczalniku, np. DMF, może być także użyty do powlekania tkanin i uzyskiwania w ten sposób wodoodpornych materiałów tekstylnych.

PIANKI POLIURETANOWE

Warto podkreślić, że ponad 50 % wszystkich wyrobów poliuretanowych w 2000 roku stanowiły różnego rodzaju pianki: sztywne, giętkie, mikrokomórkowe, o komórkach otwartych i częściowo zamkniętych, często integralnie związane z materiałem elastomerowym (rys. 6). Receptury wytwarzania pianek, stosowane reagenty wyjściowe, porofory oraz substancje modyfikujące napięcie powierzchniowe, a decydujące o wymiarach i kształtach komórek, to często nadal zastrzeżona wiedza technologiczna. Tym niemniej, mechanizm wytwarzania pianek poliuretanowych znany jest od dawna (pierwsze sztywne pianki PUR zostały otrzymane przez Bayera [1], a pianki elastyczne w roku 1952 przez Hochtlena [33]). Polega on na spienieniu lepkiej polimeryzującej mieszaniny izocyjanianowo-poliolowej za pomocą CO₂ powstającego w reakcji diizocyjanianu z wodą [równanie (10)]:



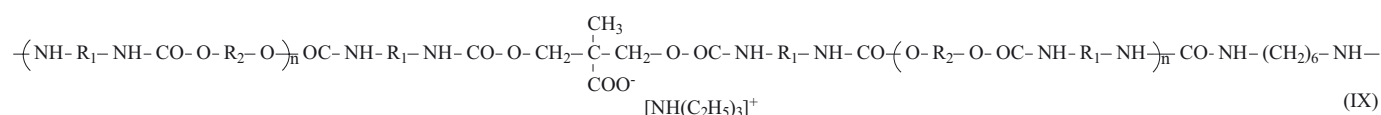
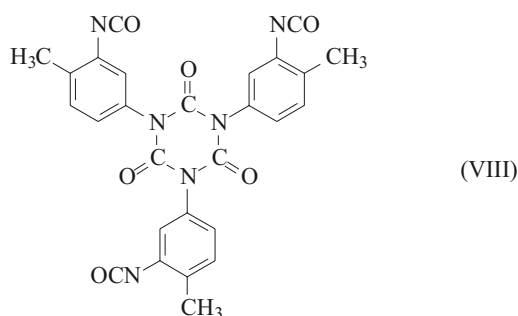
lub specjalnie wprowadzonego do przedmieszki polioliowej poroforu fizycznego. Użycie środka spieniającego w procesie wytwarzania pianek elastycznych ma na celu głównie zmniejszenie ich gęstości i twardości a także lepkości surowców. Natomiast w przypadku pianek sztywnych porofor powinien zapewnić piance



Rys. 6. Główny asortyment wyrobów poliuretanowych produkowanych w latach 1985 i 2000 [5]
Fig. 6. Main range of polyurethane goods produced in 1985 and 2000 [5]

jak najlepsze właściwości termoizolacyjne. Początkowo wykorzystywano do tego trichlorofluorometan (CFC-11), ale kiedy odkryto, że związek ten może przyczyniać się do niszczenia warstwy ozonowej atmosfery ziemskiej zakazano jego stosowania. Spienianie za pomocą CO₂ też nie jest ze względów ekologicznych wskazane, ponieważ w ten sposób zwiększa się efekt cieplarniany. Ponadto jest to metoda stosunkowo kosztowna, czynnik spieniający pochodzi bowiem z drogiego surowca izocyjanianowego, którego trzeba użyć w znacznym nadmiarze. W latach 80. XX w. zwrócono zatem uwagę na możliwości zastosowania poroformów chloro-fluorowęglowodorowych o mniejszym współczynniku niszczenia ozonosfery (ODP). Ponieważ jednak i te związki mają być wycofane z użycia do roku 2030, zainteresowano się niskowrzącymi, ale niestety palnymi pentanami: *n*-pentanem, izopentanem i cyklopentanem [34]. Stwarza to konieczność dodatkowego uniepalniania pianek dodatkiem antypirenow [35].

Innym istotnym problemem związanym ze stosowaniem pianek poliuretanowych jest ich ograniczona do temp. 120 °C odporność termiczna. Tutaj nie ma dobrych rozwiązań. Jedną z dróg prowadzących do podwyższenia odporności termicznej sztywnych pianek stanowi wbudowanie w łańcuchy PUR izocyjanurowych struktur sieciujących, tworzących się *in situ* z diizocyjanianów w mieszaninie reakcyjnej [wzór (VIII)]:



Pozwala to na uzyskanie pianek sztywnych odpornych do temp. 150 °C, wykorzystywanych jako izolacje rurociągów pary technologicznej o ciśnieniu do 5 atm. Badane są także inne rozwiązania polegające na użyciu oligoeteroli z pierścieniem karbazolu w łańcuchu bocznym, dających nowe możliwości uzyskania bardziej odpornych termicznie poliuretanów. Odrębnym zagadnieniem jest zabezpieczenie tych materiałów przed działaniem wilgoci i mikroorganizmów, łatwo rozwijających się w warunkach eksploatacji w kanałach ciepłowniczych [36, 37].

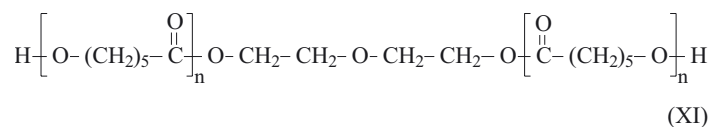
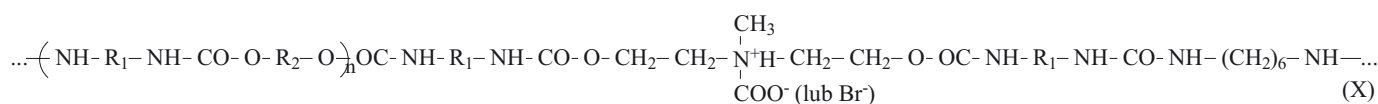
JONOMERY POLIURETANOWE

Ostatnie lata to okres rozwoju technologii wytwarzania nowych wyrobów poliuretanowych, typu jonome-
rów występujących jako dyspersje wodne [38].

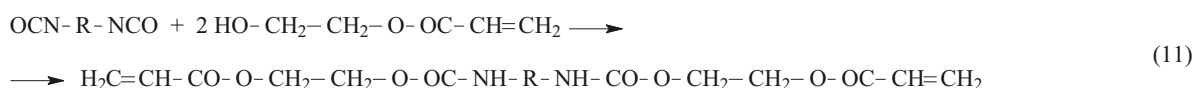
Dyspersję wodorozcieńczalnego anionomeru PUR można otrzymać w wyniku reakcji z udziałem 2,4- i 2,6-TDI, polioliu [np. oligo(kaprolaktono)diolu, PKD] oraz kwasu 2,2-bis-(hydroksymetylo)propionowego (DMPA), przeprowadzenia produktu w postaci jonową po zobojętnieniu go trietyloaminą (TEA) i następnie, już w środowisku wodnym, przedłużenia łańcucha za pomocą np. 1,6-heksametylenodiaminy (HMDA). Budowę tego produktu ilustruje wzór (IX) [39, 40].

Kationomer PUR, również w postaci dyspersji wodnej, można otrzymać z takich samych izocyjanianów, PKD oraz *N*-metylodietanoloaminy, lecz na drodze następnego zobojętnienia produktu syntezy kwasem mrówkowym lub czwartorzędowania przy użyciu bromku alkilowego i przedłużania łańcucha za pomocą HMDA [41—43] (wzór X).

We wzorach (IX) i (X) R₁ oznacza rodnik 2,4- lub 2,6-toluilenowy (CH₃-C₆H₃), a R₂ — fragment struktury pochodzący od kaprolaktonodiolu (PKD) i łączącego glikolu etylenowego [wzór (XI)].



Różnice w budowie anionomeru (IX) i kationomeru (X) wynikają wyłącznie z odmiennej struktury wbudowanego do izocyjanianowego prepolimeru związku jonogennego, tj. kwasu dihydroksymetylopropionowego w przypadku anionomeru oraz np. *N*-metylo- (ogólnie *N*-alkilo) dihydroksyetylenoaminy w przypadku kationomeru. Jonomery przedłuża się za pomocą HMDA na etapie dyspergowania wodą. W przypadku anionomeru



reakcję tę prowadzi się w warunkach $\text{pH} > 7$, regulując zasadowość środowiska ilością dodanej TEA, a w przypadku kationomeru $\text{pH} < 7$ uzyskuje się dodając odpowiednią ilość HCOOH .

Łańcuchy tak wytworzonych jonomerów są zbudowane z ułożonych przemiennie sztywnych i giętkich segmentów $-(\square-\wedge\vee\wedge\vee)_n-$, połączonych ugrupowaniem uretanowym ($-\text{NH-CO-O-}$), gdzie \square — sztywny segment uretanowy powstały w reakcji TDI i DMPA lub TDI i HMDA (anionomer) albo TDI i NMDA bądź TDI i HMDA (kationomer), a $\wedge\vee\wedge\vee$ — giętki segment anionomeru i kationomeru pochodzący tu od PKD.

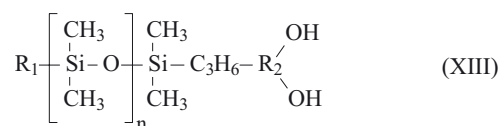
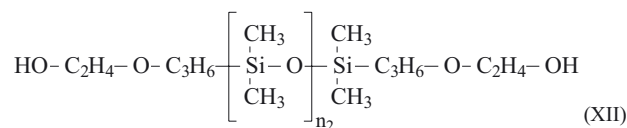
Doborem rodzaju surowców polioliowych [kaprolaktonodiol lub glikol poli(oksyetylenowy)] można dodatkowo regulować hydrofilowość anionomeru, w przypadku kationomeru zaś używając wyższych *N*-alkilodihydroksyetylenoamin lub bromków alkilowych można zwiększać jego hydrofobowość [43]. Efekt ten wykorzystuje się w procesie wytwarzania z ekologicznych wodnych dyspersji polimerowych powłok ochronnych. Właściwości reologiczne poliuretanowych dyspersji wodnych można w szerokim stopniu modyfikować wprowadzając odpowiednie dodatki, które zmieniają charakter oddziaływań chemicznych i fizycznych w fazie rozproszonej i na granicy faz: polimerowa faza rozproszona/woda.

KOPOLIMERY POLI(URETANOWO-AKRYLOWE) I POLI(URETANOWO-SILOKSANOWE)

Kopolimery poli(uretanowo-akrylowe lub metakrylowe) można wytwarzać bezpośrednio z monomerów, np.: metakrylanów glikoli i diizocyjanianów na drodze fotopolimeryzacji bądź też w wyniku szczepienia akrylanów na łańcuchach poliuretanów zawierających wią-

zania nienasycone. W obu przypadkach uzyskuje się interesujące materiały powłokowe. Metodą szczepienia można otrzymać interesującą grupę kopolimerów poli(uretanowo-akrylowych) zdolnych do tworzenia trwałych dyspersji wodnych. Połączenia takie syntetyzuje się podobnie jak jonomery, z tym że otrzymany wstępnie prepolimer izocyjanianowy zakańcza się akrylanem 2-hydroksyetylu [44] [równanie (11)].

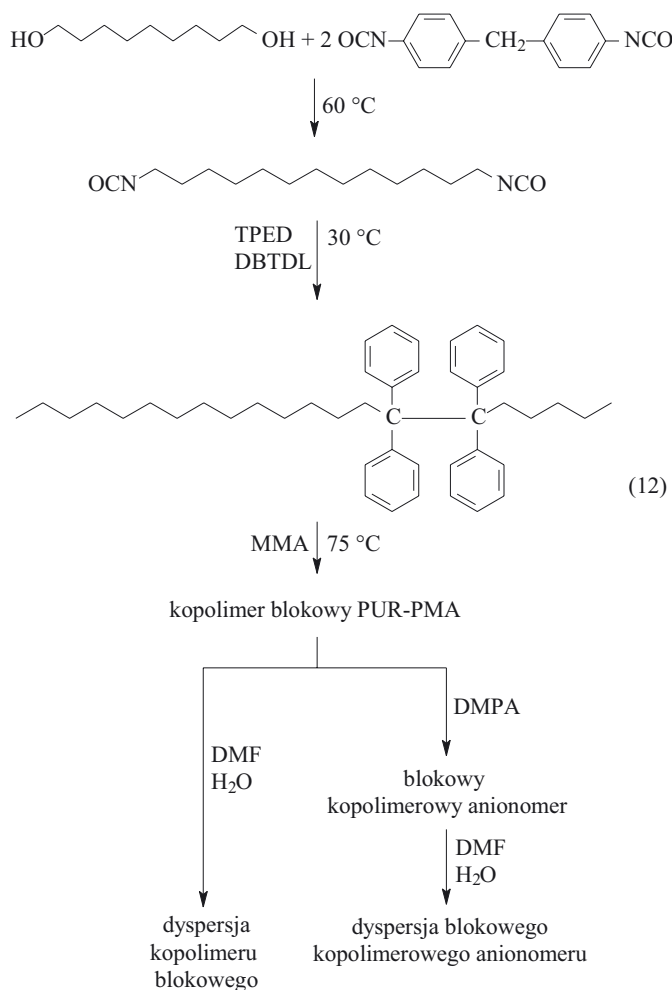
Uzyskana dyspersja wodna poli(uretanowo-akrylowego) makroanionomeru może być z kolei wykorzystana jako aktywne środowisko (komonomer) rodnikowej emulsyjnej kopolimeryzacji akrylanu butylu i metakrylanu 2,2,2-trifluoroetylowego prowadzącej do uzyskania mikroemulsji typu *core-shell*, w których jądro pochodzące z poliuretanu ma charakter hydrofilowy a poliakrylanowa otoczka zewnętrzna — charakter hydrofobowy. Podobne mikroemulsje można otrzymać z poliuretanosiloksanów [45—47]. Produkty tego typu znajdują zastosowanie w wytwarzaniu ekologicznych farb emulsyjnych, powłok i klejów [38]. W naszych pracach do otrzymywania anionomerów uretanowych jako związki hydroksyloze wykorzystaliśmy poli(dimetylosiloksan)diolu różniące się hydrofobowością wynikającą z położenia grup $-\text{OH}$ w łańcuchu [wzory (XII), (XIII)] [48, 49]:



Jedną z najnowszych dróg syntezy takich kopolimerów stanowi kontrolowana polimeryzacja rodnikowa (CRP) monomerów winylowych z makroinicjatorem typu np. oligomeru uretanowo-metakrylowego. Tą metodą jest możliwe otrzymanie dyspersji uretanowo-metakrylanowej o regulowanych właściwościach hydrofobowych, przy czym rdzeń poliuretanowy cząstek two-

rzających taką dyspersję może mieć charakter hydrofilowy, a otoczka powstająca z przyłączonych do niego segmentów metakrylowych (MMA) jest — w stopniu zależnym od długości i ilości przyłączonych łańcuchów — hydrofobowa.

Interesujący pod tym względem makroinicjator uretanowy syntetyzowano w katalizowanej przez DBTDL reakcji prepolimeru izocyjanianowego wytworzonego z MDI, z udziałem politetrametylenodiolu i specjalnie w tym celu użytego aromatycznego przedłużacza łańcucha — 1,2-tetrafenyleno-etano-2 diolu (TPED). Aromatyczna struktura TPED zapewnia stabilizację rezonansową uzyskanych makrorodników uretanowych [równanie (12)]:



W powyższy sposób syntetyzowano multiblokowe kopolimery z poliuretanowych makroinicjatorów tetrafenylenowych i otrzymano wodne dyspersje zarówno kopolimerów, jak i odpowiadających im anionomerów, przy czym dyspersje anionomerowe miały mniejsze wymiary cząstek i większą lepkość [50].

ODPADY POLIURETANOWE

Analizując całkowitą wielkość produkcji wyrobów poliuretanowych można dojść do wniosku, że czynni-



Rys. 7. Odpady poliuretanowe [5]

Fig. 7. Polyurethane wastes [5]

kiem hamującym rozwój w tej technologii stają się niestety odpady, zwłaszcza zużytych pianek pochodzących z wyeksploatowanych chłodziarek lub samochodów (rys. 7), a nie ograniczona dostępność surowców izocyjanianowych bądź polioliowych. Dlatego też — równoległe z opracowywaniem technologii nowych materiałów poliuretanowych — jest konieczne zaproponowanie wystarczająco efektywnych metod utylizacji odpadów. W porównaniu ze skalą produkcji poliolefin lub nawet PVC, tutaj skala jest znacznie mniejsza, jednak utylizacja zużytych wyrobów z PUR w wyniku spalania jest już obecnie niedopuszczalna ze względu na wydzielające się gazy zawierające nie tylko CO₂, ale także wiele związków toksycznych, takich jak aminy, węglowodory a nawet cyjanowodor [51, 52]. Recykling surowcowy też jest ograniczony ze względu na trudne powtórne formowanie nawet nie całkiem usieciowanych pianek. Rozdrobnione i mechanicznie częściowo zdegradowane usieciowane pianki można natomiast wykorzystać jako napełniacze termoplastów [53].

Najbardziej obiecujący wydaje się jednak recykling materiałowy, w toku którego poliuretan poddaje się pro-

cesowi degradacji chemicznej w obecności specjalnie dobranych reagentów — glikoli lub amin. W wyniku tego procesu dochodzi do glikolizy lub aminolizy najmniej odpornych wiązań uretanowych, co pozwala na odzyskanie cennych półproduktów przydatnych do wytwarzania „świeżych” polioli bądź na zastosowanie ich do otrzymywania nowych materiałów poliuretanowych [54—58]. Pozostaje jednak do rozwiązania problem opłacalności takiej technologii.

PODSUMOWANIE

Jak już wspomniano, po pokonaniu początkowych trudności związanych z uzyskiwaniem surowców izocyjanianowych i polioliowych oraz rozwiązaniu problemów technologicznych z zakresu procesu syntezy i przetwórstwa udało się wytworzyć różnorodne wyroby poliuretanowe, które znalazły powszechne zastosowanie nie tylko w technice, ale i w życiu codziennym. Fakt ten wymusza na producentach i użytkownikach poszukiwanie efektywnych technologii utylizacji gromadzonych w coraz większych ilościach odpadów, głównie zużytych pianek PUR.

Obecnie poliuretany stanowią obiekt zainteresowania nowoczesnej inżynierii materiałowej jako produkty do potencjalnego wykorzystania w dziedzinach nanokompozytów elastomerowych o korzystnych właściwościach mechanicznych i termicznych [59—63], nowych materiałów dla optyki [64, 65], sensorów drgań mechanicznych [66] bądź też polimerów ciekłokrystalicznych [67]. Odrębną grupą poliuretanów są — biogodne z tkankami żywymi — elastomery poliuretanowe stosowane w charakterze implantów kości, błon regenerujących uszkodzone podczas wypadków narządy wewnętrzne, implantów naczyń krwionośnych, zastawek serca itd. [68—73].

Te aktualne, bardzo ważne zagadnienia będą stanowiły tematykę kolejnego opracowania.

LITERATURA

[1] Bayer O.: *Angew. Chem.* 1947, **A59**, 257. [2] Woods G.: „The ICI Polyurethanes Book”, J. Wiley, Chichester, New York, Brisbane 1987. [3] Wirpsza Z.: „Polyurethanes, Chemistry, Technology and Applications”, Ellis Horwood, New York 1993. [4] Oertel G.: „Polyurethane Handbook”, Hanser Publishers, Munich 1994. [5] Praca zbiorowa: „The Polyurethanes Book” (red. Randall D., Lee S.), J. Wiley & Sons, Ltd. 2002. [6] Olczyk W.: „Poliuretany”, WNT, Warszawa 1968. [7] Saunders J. H., Frisch K. C.: „Polyurethanes”, tłum. ros. Izd. Chimia, 1968. [8] Saunders J. H., Frisch K. C.: „Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part I. Chemistry”, Kriger Publ. Co., Malabar FL 1983. [9] Wirpsza Z.: „Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991. [10] Król P.: *Prog. Mater. Sci.* 2007, **52**, 915.

[11] Król P.: „Linear Polyurethanes”, Kroninklijke Brill NV Leiden, The Netherlands 2008. [12] *Pat. PRL* 100 366 (1975). [13] Szewczyk H., Dziwiński E., Król P.: *J. Chrom.* 1988, **446**, 109. [14] Pielichowski J., Król P.: *Polimery* 1988, **33**, 182. [15] Łazarewicz T., Haponiuk J. T., Balas A.: *e-polymers* 2006, 1. [16] Pawłowski P., Szymański A., Kozakiewicz J., Przybylski J., Rokicki G.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 953. [17] Rokicki G., Piotrowska A.: *Polymer* 2002, **43**, 2927. [18] Rokicki G., Piotrowska A., Kowalczyk T., Kozakiewicz J.: *Polimery* 1998, **43**, 483. [19] *Pat. USA* 5 849 947 (1998). [20] Che B., Chuang S. S. C.: w monografii: „Catalyst of Organic Reaction” (red. Sowa J. R.), Taylor & Francis Group Boca Raton London, New York, Singapore 2005, str. 471—477.

[21] Morgan P. W.: *J. Polym. Sci. C* 1964, **19**, 1075. [22] Król P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 169. [23] Huang X. Y., Weiching Y., Sung P. S.: *Makromolekules* 1990, **23**, 390. [24] Król P., Galina H., Kaczmarek K.: *Macromol. Theory Simul.* 1999, **8**, 129. [25] Król P., Pilch-Pitera B.: *Polymer* 2003, **44**, 5075. [26] Król P., Chrzyszcz R.: *Polimery* 1994, **39**, 683. [27] Król P., Pilch-Pitera B.: *Polimery* 2002, **47**, 77. [28] Suarez L. F.: *Int. Prog. Urethanes* 1977, **1**, 122. [29] Vaccari J. A.: *Prog. Eng. (New York)* 1978, **49**, 33. [30] Anonim: *Reinf. Plast.* 2005, **49**, 6 oraz 2007, **51**, 5.

[31] Datta J., Leszkowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 115. [32] Soyert W., Hespe H.: *Kunststoffe* 1978, **68**, 819. [33] Hochtlen A.: *Kunststoffe* 1952, **42**, 303. [34] Sherman L. M.: *J. Cell. Plast.* 2006, **42**, 17. [35] Zatorski W., Brzozowski Z. K., Lebek K.: *Polimery* 2005, **50**, 689. [36] Modesti M., Larenzetti A., Simioni F., Checcin M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2001, **74**, 475. [37] Czupryński B., Liszkowska J., Paciorek-Sadowska J.: *Polimery* 2008, **53**, 133. [38] Radhakrishnan B., Cloutet E., Cramail H.: *Colloid. Polym. Sci.* 2002, **280**, 1122. [39] Król P., Król B.: *Polimery* 2004, **49**, 530. [40] Król P., Król B., Pikus S., Kozak M.: *Colloid. Polym. Sci.* 2006, **285**, 169.

[41] Król P., Król B.: *Polimery* 2004, **49**, 615. [42] Król P., Król B.: *Colloid. Polym. Sci.* 2008, **286**, 1111 i 1243. [43] Król P., Król B.: *Colloid. Polym. Sci.* 2008, w druku. [44] Król P., Król B., Pikus S., Skrzypiec K.: *Colloid Surf. A* 2005, **259**, 35. [45] Dai J. B., Zhang X. Y., Cha J., Bai C. Y.: *J. Coat. Technol. Res.* 2007, **4**, 283. [46] Kozakiewicz J., Koncka-Foland A., Skarzyński J., Sobczak J. W., Zielecka M.: *Surf. Coat. Int. B. Coat. Trans.* 2006, **89**, 31. [47] Kozakiewicz J., Zielecka M., Koncka-Foland A., Bujnowska E., Szulc A.: *Polimery* 2006, **51**, 124. [48] Król P., Byczyński Ł.: *Przem. Chem.* 2007, **86**, 643. [49] Król P., Byczyński Ł.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **110**, 3488. [50] Kim B. K., Tharanikkasu K., Lee J. S.: *Colloid Polym. Sci.* 1999, **277**, 285.

[51] Paabo M., Levin B. C.: *Fire Mater.* 1987, **11**, 1. [52] Levchik S. V., Well E. D.: *Polym. Int.* 2004, **53**, 1585. [53] Heneczkowski M., Galina H.: *Polimery* 2002, **47**, 523. [54] Prociak A., Pielichowski J.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 951. [55] Nikje M. M. A., Nikrah M.: *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* 2007, **44**, 613. [56] Datta J., Rohn M.: *Polimery* 2007, **52**, 579. [57] Datta J., Janicka M.: *Przem.*

- Chem.* 2007, **86**, 624. [58] Datta J., Pniewska K.: *Polimery* 2008, **53**, 27. [59] Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J.: *Adv. Polym. Sci.* 2006, **201**, 225. [60] Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 87.
- [61] Turri S., Alborghetti L., Levi M.: *J. Polym. Res.* 2008, **15**, 365. [62] Kozłowski R., Hassan M. A., Obidziński B., Shehata A. B., Amer M.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2008, **47**, nr 9, 902. [63] Njuguna J., Pielichowski K., Desai S.: *Polym. Adv. Technol.* 2008, **19**, 947. [64] Reisfeld R.: *Polimery* 2006, **51**, 95. [65] Vohra V., Suresh S., Ponrathnam S., Rajan C. R., Rau I., Kajzar F.: *Nonlinear Optics Quantum Optics* 2005, **33**, 285. [66] Takahata K., Gianchandani Y. B.: *Sensors* 2008, **8**, 2317. [67] Bagheri M., Pourmo-
- azzen Z.: *React. Funct. Polym.* 2008, **68**, 507. [68] Barnes K., Liang J., Worley S. D., Lee J., Broughton R. M., Huang T. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **105**, 2306. [69] Hasirci N., Ayse Aksoy E.: *High Perform. Polym.* 2007, **19**, 621. [70] Craciunescu O., Lunu M., Zarnescu O., Gaspar A., Moldovan L.: *Materiale Plastice* 2008, **45**, 163.
- [71] Adhikari R., Gunatillake P. A., Griffiths I., Tatai L., Wickramaratha M., Houshyar S., Moore T., Carbone T.: *Biomaterials* 2008, **29**, 3762. [72] Hsu C.-H.: *Biomed. Eng. Appl. Basic Commun.* 2006, **18**, 13. [73] Dabagh M., Abdekhodale M. J., Khorasani M. T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **98**, 758.