

ANITA BIAŁKOWSKA, ZYGMUNT WIRPSZA

Politechnika Radomska im. K. Pułaskiego
 Wydział Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia
 ul. Bolesława Chrobrego 27, 26-600 Radom

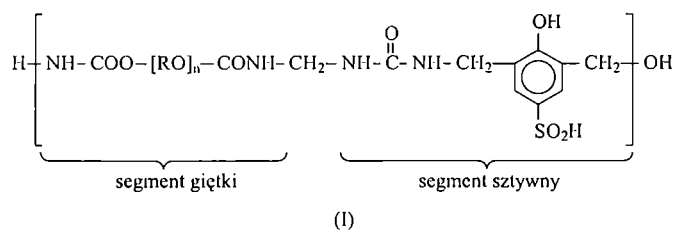
Segmenty sztywne polieterouretanów kondensacyjnych

RIGID SEGMENTS OF CONDENSATION POLYETHERURETHANES

Summary — On the basis of the changes of physical properties such as refractive index, dynamic viscosity, pH value (Table 1) and spectrum analysis (IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR — Figs. 1—5) a probable reaction course (scheme A) and chemical structures of the products formed in the system consisting from urea (here: M), phenylsulfonic acid (K) and formaldehyde (F), have been determined. The products were denoted as MKF111 and MKF112 dependently on the reacting substances molar ratios: 1:1:1 and 1:1:2, respectively. The reasons of very limited optimal time of MKF application, guaranting the obtaining of ionomeric polyoxybutyleneurethaneureas (JPURK) with good functional quality, have been explained. There was stated that to obtain JPURK with good set of properties the presence of free sulfonic groups in MKF is a necessary condition.

Key words: rigid segments of condensation polyetherurethanes, synthesis, physical properties, spectrum analysis, structure.

W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki badań stanowiących kontynuację naszej pracy [1], dotyczącej nowych poliuretanów syntetyzowanych bez udziału izocyjanianów. Takie polieterouretany kondensacyjne



[wzór (I)] otrzymywaliśmy z dikarbaminianów oligoeterowych, formaldehydu, mocznika i kwasu fenolosulfonowego (kwasu 4-hydroksybenzenosulfonowego). W poliuretanach tych wiązania uretanowe pochodzą z grup karbaminianowych. Ugrupowania mocznikowe i kwasu fenolosulfonowego połączone mostkami metylenowymi (pochodzącymi z formaldehydu) wraz z grupami uretanowymi oligoeterokarbaminianów tworzą segmenty sztywne, zaś łańcuchy oligoeterowe wchodzi w skład segmentów giętkich [1—13].

Sam mocznik nie mieszał się ze stosowanymi przez nas segmentami giętkimi (dikarbaminianami oligoeterowymi) [1]. Jednorodną mieszaninę reakcyjną mocznika i segmentu giętkiego uzyskaliśmy dopiero po wprowadzeniu kwasu fenolosulfonowego, który staje się integralnym składnikiem segmentu sztywnego i działa jednocześnie jako kwasowy katalizator polikondensacji. Ze

względem na obecność grupy sulfonowej, nadaje on syntetyzowanym przez nas polieterouretanom kondensacyjnym właściwości jonomeryczne, co umożliwia otrzymywanie polimerów w postaci dyspersji wodnych i następnie — poromerycznych błon [3, 6—8].

Opracowane przez nas polimery miały zadowalające właściwości wytrzymałościowe oraz charakterystykę higieniczną, co pozwoliło na zastosowanie ich w postaci higienicznych materiałów skóropodobnych [8].

Właściwości opracowanych przez nas jonomerycznych poliuretanów kondensacyjnych (JPURK) początkowo nie były jednak powtarzalne. Wyszliśmy więc hipotezę, że może to być spowodowane pewnymi zmianami w strukturze stosowanych przez nas segmentów sztywnych. W celu wyjaśnienia tego zjawiska przeprowadziliśmy fizykochemiczne badania mieszaniny reakcyjnej od chwili zmieszania substratów tworzących segmenty sztywne (mocznika, kwasu fenolosulfonowego i formaldehydu) do ustalenia się zarówno struktury chemicznej, jak i charakterystyki fizykochemicznej syntetyzowanych przez nas segmentów sztywnych. Wyniki tych właśnie badań przedstawiamy w niniejszej publikacji.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

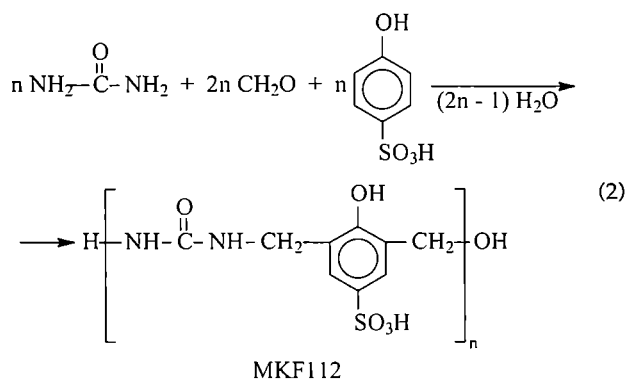
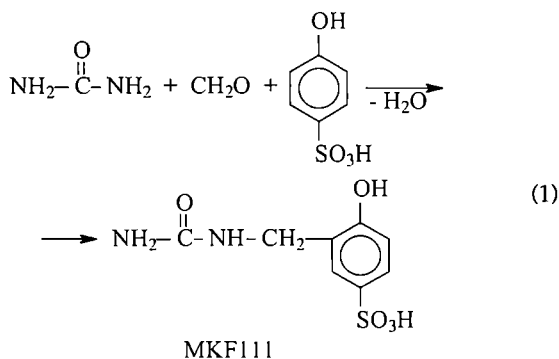
Materiały

— Formalina cz. (stężenie 34—37%), Zakłady Azotowe w Tarnowie, ZN-61/MPCh-146;

- kwas fenolosulfonowy otrzymany we własnym zakresie z fenolu (cz.) i stężonego kwasu siarkowego [1];
- mocznik cz., POCh Gliwice, BN 75/6193-72.

Otrzymywanie segmentu sztywnego (MKF)

Segmenty sztywne oznaczane jako MKF111 — równanie (1) i MKF112 — równanie (2) otrzymywano



mieszając mocznik, kwas fenolosulfonowy i formaldehyd (w postaci formaliny) w stosunku molowym odpowiednio 1:1:1 lub 1:1:2. Dokładny opis przebiegu syntezy został przedstawiony w [1]. Podczas reakcji rozpoczynanej w temp. 293 K zaobserwowaliśmy stopniowy wzrost temperatury do 331 K, a następnie — w ciągu 1 h od chwili wkroplenia całkowitej ilości roztworu mocznika w formalinie — jej obniżenie do wartości wyjściowej. Ten słabo egzotermiczny charakter przebiegu syntezy MKF nie zależał od składu substratów.

Metodyka badań

- Współczynnik załamania światła oznaczano za pomocą refraktometru typu RL-2, prod. PZO Warszawa;
- widma IR i NMR (^1H , ^{13}C) segmentów sztywnych rejestrowano z zastosowaniem, odpowiednio, spektrofotometru IR firmy Perkin-Elmer oraz spektrofotometru NMR firmy Bruker, typu WP-100;

- wartości pH oznaczano pH-metrem typu N-5122 z dokładnością 0,01;

- lepkość dynamiczną oznaczano w temp. 23°C za pomocą wiskozymetru Höpplera typu BH-2 (VEB MLW Prüfgeräte Werk Medingen, Niemcy).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyka zmian właściwości fizykochemicznych MKF podczas ich syntezy

W trakcie reakcji z mieszaniny reakcyjnej pobierano próbki, schładzano je do temperatury pokojowej, a następnie oznaczano zmiany współczynnika załamania światła (n_D^{20}), lepkości dynamicznej (η_d) i pH. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zmiany współczynnika załamania światła (n_D^{20}), lepkości dynamicznej (η_d) i pH

Tabela 1. Changes of refractive index (n_d^{20}), dynamic viscosity (η_d) and pH

Czas od chwili zmieszania substratów, h	n_D^{20}		η_d , cP		pH	
	MKF111	MKF112	MKF111	MKF112	MKF111	MKF112
1	1,4934	1,4747	168	218	3,20	2,00
1,3	1,4934	1,4745	172	247	3,40	3,00
1,5	1,4936	1,4740	181	251	3,00	2,85
1,6	1,4945	1,4695	187	256	2,57	2,05
2,0	1,4949	1,4690	189	260	2,00	1,28
2,3	1,4950	1,4790	199	259	1,07	1,19
3,0	1,4955	1,4710	200	257	1,09	1,09
4,0	1,4950	1,4710	201	260	1,08	1,08
6,0	1,4951	1,4710	208	259	1,00	1,06
6,6	1,4951	1,4714	210	259	1,06	1,05
8,3	1,4951	1,4710	222	261	1,07	1,00
10,0	1,4951	1,4714	222	262	1,04	0,98
12,0	1,4951	1,4713	222	264	1,03	0,93
2×24	1,4951	1,4712	222	273	1,10	0,94
3×24	1,4951	1,4743	222	293	1,31	2,92
5×24	1,4951	1,4742	222	299	1,62	2,99
7×24	1,4951	1,4747	222	384	1,82	3,00
10×24	1,4951	1,4748	222	392	1,82	3,00
180×24	1,4951	1,4748	222	450	1,82	3,20
365×24	1,4951	1,4748	222	730	1,82	3,21

Z przebiegu zmian lepkości można zauważyć, że równowaga reakcji otrzymywania MKF111 [równanie (1)] ustala się po upływie ok. 8 h. Powstały związek jest więc (zgodnie z oczekiwaniami) stosunkowo trwały.

Lepkość MKF112 (pomimo większego rozcieńczenia formaliną niż MKF111) jest od początku większa od lepkości MKF111 i po krótkim okresie ustalenia się (między 2 a 8 h) wzrasta stopniowo bez ograniczenia.

Zmiany pH badanych MKF świadczą o tym, że początkowo, do 2 h trwania reakcji, grupa sulfonowa zostaje (co najmniej po części) zablokowana na skutek reakcji z formaldehydem, a następnie odblokowywana, co wyraża się zmniejszeniem pH; wartość pH osiąga minimum po upływie 360—720 min, ustalając się wówczas na stałym poziomie zbliżonym do pH = 1. Poziom ten w przypadku MKF112 jest nieco niższy (0,93—0,94) niż

MKF111 (1,00), co jest spowodowane większym stosunkiem molowym formaldehyd:mocznik (formaldehyd reagując z mocznikiem zmniejsza jego zasadowość). Świadczy to o tym, że mocznik, jako słaba zasada, reaguje z grupą sulfonową kwasu tworząc sól i wpływając na pH mieszaniny reakcyjnej. Nagłe zwiększenie pH roztworu MKF112 po upływie 3 dób wiąże się z ponownym zablokowaniem grupy $-SO_3H$ przez formaldehyd (zaobserwowaliśmy podobny kierunek zmian n_D^{20} MKF112).

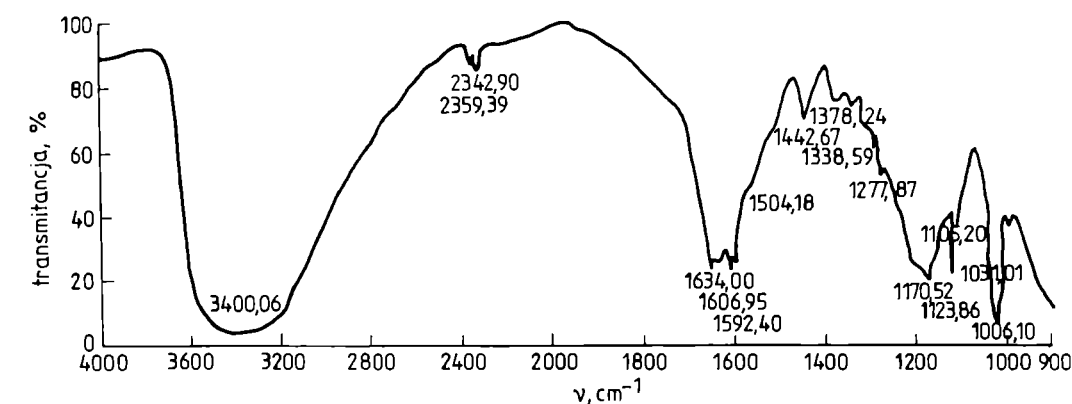
Wspomniana już większa lepkość MKF112 niż MKF111 świadczy o istnieniu w stanie równowagi niewielkiego udziału struktury polimerycznej, wzrastającego w miarę upływu czasu. Nagły wzrost lepkości dynamicznej MKF112 po 2 dobach to dowód na postępującą reakcję polikondensacji MKF112 [równanie (2)]. Udział struktury polimerycznej jest także przyczyną wzrostu pH roztworu MKF112, gdyż grupy sulfonowe są blokowane przestrzennie przez grupy metylenowe.

Na kolejnym etapie pracy uznaliśmy za celowe dokładniejsze scharakteryzowanie zmian struktury MKF na podstawie widm 1H NMR, ^{13}C NMR i IR.

Analiza widm IR

Po upływie 1, 2, 24 i 47 h syntezy MKF zarejestrowaliśmy widma IR badanych mieszanin reakcyjnych; przykład widma IR ilustruje rysunek 1.

We wszystkich analizowanych widmach zidentyfikowano pasma odpowiadające drganiom rozciągającym następujących wiązań:

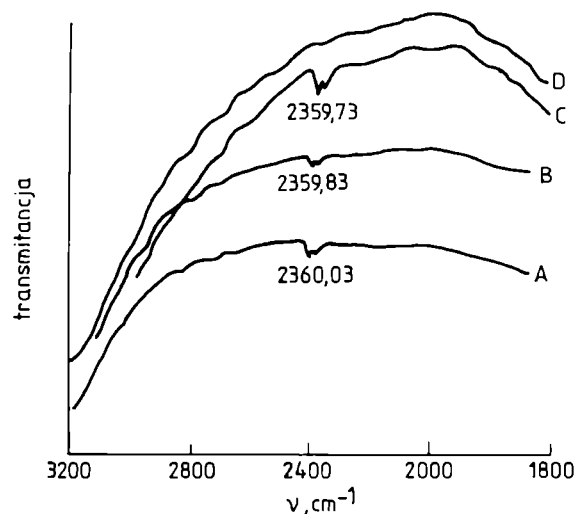


Rys. 1. Widmo IR MKF112 po upływie 24 h
Fig. 1. IR spectrum of MKF112 after 24 h

3400—3390 cm^{-1} — grupa fenolowa OH i grupa N-H,
1650—1330 cm^{-1} — grupa karbonylowa z formaldehydu,

- 1634 cm^{-1} — grupa karbonylowa z mocznika,
- 1330 cm^{-1} — pierścień aromatyczny,
- 1340 cm^{-1} — pierścień benzenowy,
- 1170 cm^{-1} — S-O w grupie sulfonowej,
- 1120 cm^{-1} — C-O-C alifatyczne (wiązanie eterowe),
- 1030 cm^{-1} — C-N pochodzące z mocznika,
- 1005 cm^{-1} — C-O w moczniku.

W widmie IR grupy sulfonowej (z kwasu fenolosulfonowego) występują charakterystyczne pasma o liczbie falowej 2350 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} , 600—700 cm^{-1} . Pasma $\nu = 1270$ cm^{-1} identyfikuje się z drganiami rozciągającymi, zaś pasmo $\nu = 2350$ cm^{-1} z drganiami deformacyjnymi S-O niepodstawionej grupy $-SO_3H$. Pasma te występują jedynie w niektórych widmach MKF (rys. 2 i 3).

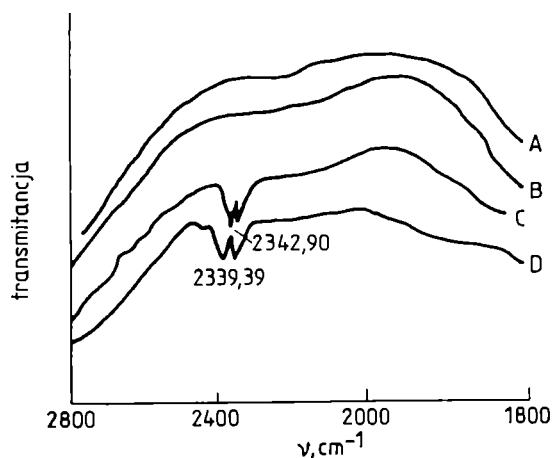


Rys. 2. Fragment widma IR MKF111 po upływie: A — 1 h, B — 2 h, C — 24 h, D — 47 h

Fig. 2. A fragment of IR spectrum of MKF111 after: A — 1 h, B — 2 h, C — 24 h, D — 47 h

W MKF111 pasma adsorpcyjne wolnej grupy sulfonowej (liczba falowa 2359 cm^{-1} i 1278 cm^{-1}) do 2 h reakcji są słabo widoczne. Intensywniejsze i bardziej wyraźne stają się te pasma w 24 h reakcji, natomiast brak ich już w 47 h reakcji. Świadczy to o tym, że MKF111 zawiera niezablokowaną grupę $-SO_3H$ w ilości zapewniającej odpowiednie właściwości JPURK jedynie w bardzo ograniczonym okresie trwania reakcji: od 24 do krócej niż 47 h.

W MKF112 grupa sulfonowa daje wyraźny sygnał w postaci pasma przy 2360 cm^{-1} w 24 h i w 47 h reakcji,



Rys. 3. Fragment widma IR MKF112 po upływie: A — 1 h, B — 2 h, C — 24 h, D — 47 h

Fig. 3. A fragment of IR spectrum of MKF112 after: A — 1 h, B — 2 h, C — 24 h, D — 47 h

natomiast w 1 h i 2 h reakcji brak tego sygnału. Zatem MKF112 zawiera niezablokowaną grupę sulfonową od 24 h do co najmniej 47 h reakcji i, jak stwierdziliśmy doświadczalnie [1], tylko wówczas jest przydatny do otrzymywania JPURK o dobrych właściwościach wytrzymałościowych.

Analiza widm NMR

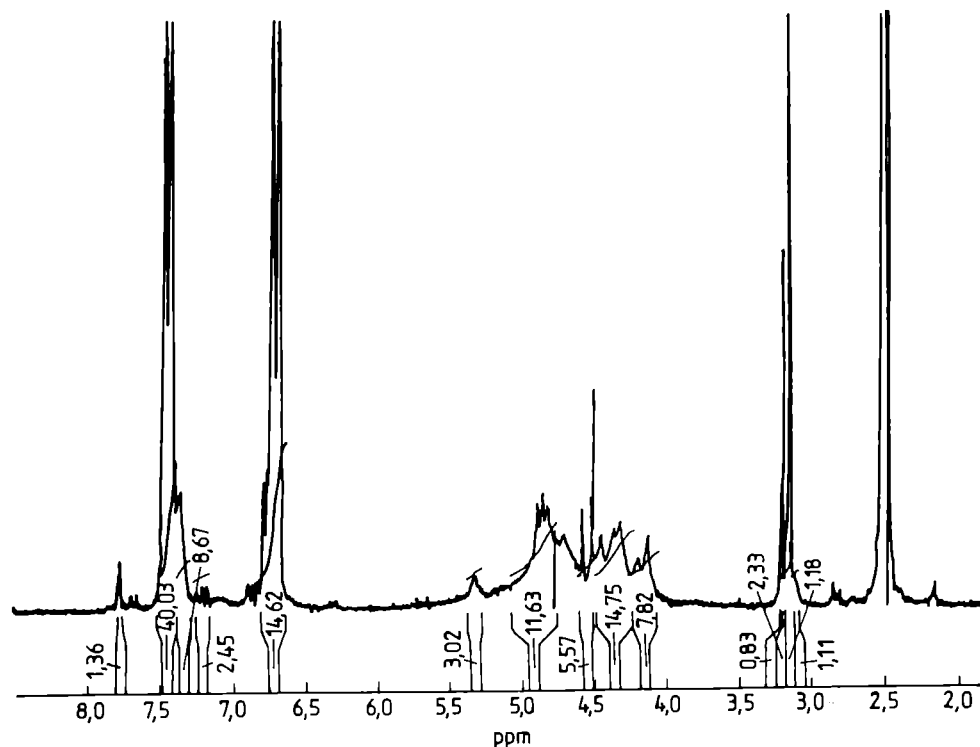
Widmo ^{13}C NMR kondensatu MKF111 po 3 h 22 min reakcji odpowiada składowi związku zawierającego 8

atomów węgla, w tym 2 z wiązania C=O (1 z grupy amidowej i 1 pochodzący z częściowo nieprzereagowanego formaldehydu) oraz ok. 6 w pierścieniu aromatycznym. Na tym etapie stopień przereagowania nie osiągał więc jeszcze 100% i w mieszaninie reakcyjnej nadal znajdują się nieprzereagowane substraty. Po upływie 27 h 22 min stwierdziliśmy w widmie obecność związku zawierającego 6 atomów węgla z pierścienia aromatycznego (absorpcja przy 117–136 ppm), jednego atomu węgla z wiązania C=O z grupy amidowej (160 ppm) oraz jednego atomu C alifatycznego (39 ppm).

Widmo ^{13}C NMR kondensatu MKF112 po 1 h 20 min reakcji odpowiada składowi związku zawierającego 9 atomów węgla, w tym jeden z wiązania C=O grupy amidowej, 6 z pierścienia aromatycznego oraz 2 alifatyczne atomy węgla. Po upływie doby część atomów węgla wiązania karbonylowego i część atomów węgla alifatycznego (wraz z atomami azotu) ulega częściowej aromatyzacji, co uwidacznia się w widmie ^{13}C NMR zwiększeniem intensywności pasma przy 135–137 ppm.

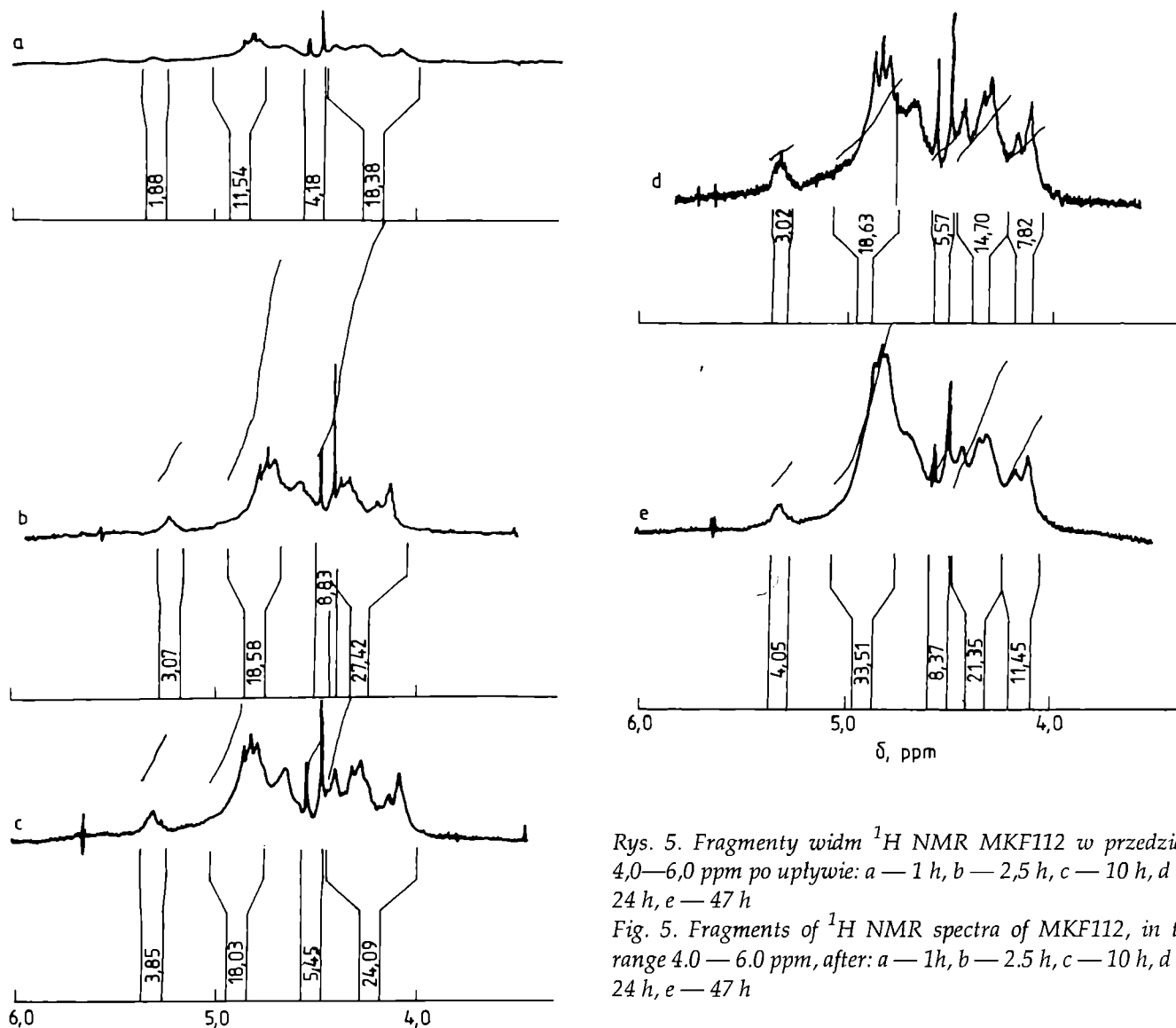
Rysunek 4 przedstawia przykład widma ^1H NMR MKF112 w pełnym badanym zakresie przesunięć chemicznych, zarejestrowanego po upływie 24 h od chwili zmieszania substratów. Widma porównywaliśmy jedynie w przedziale zmiennej w czasie absorpcji grupy $-\text{SO}_3\text{H}$, czyli 4,0–5,0 ppm (rys. 5), ponieważ w pozostałym zakresie widma te nie zmieniały się podczas reakcji.

Z analizy widm ^1H NMR po upływie 1 h i 2,5 h wynika obecność atomów wodoru alifatycznej grupy $-\text{CH}_2-$



Rys. 4. Widmo ^1H NMR MKF112 po upływie 24 h

Fig. 4. ^1H NMR spectrum of MKF112 after 24 h



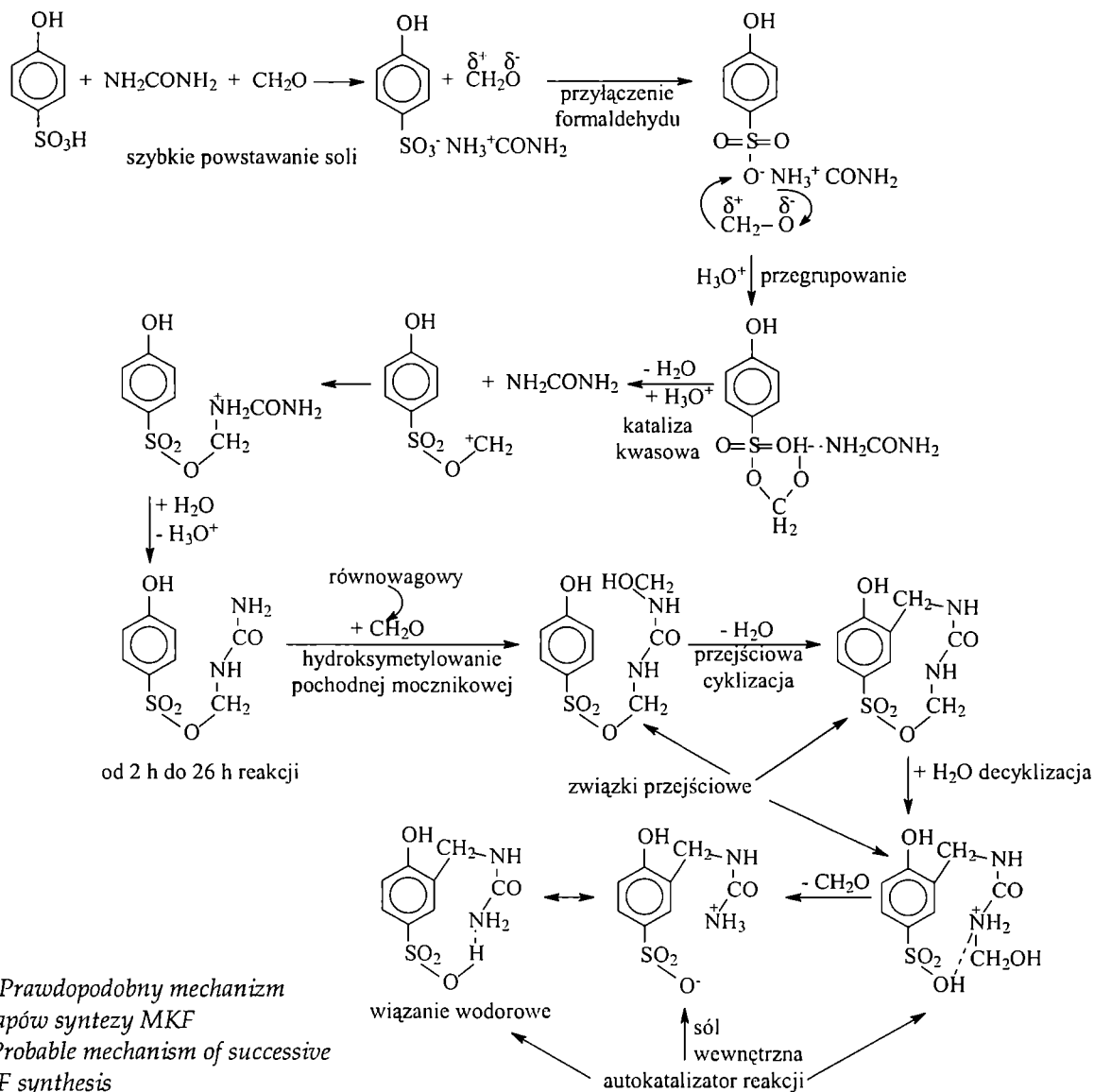
Rys. 5. Fragmenty widm ^1H NMR MKF112 w przedziale 4,0–6,0 ppm po upływie: a — 1 h, b — 2,5 h, c — 10 h, d — 24 h, e — 47 h

Fig. 5. Fragments of ^1H NMR spectra of MKF112, in the range 4.0 — 6.0 ppm, after: a — 1 h, b — 2.5 h, c — 10 h, d — 24 h, e — 47 h

(4,0–5,0 ppm) oraz grupy C-H w pierścieniu aromaticznym w położeniu *meta* (6,7–6,8 ppm) i *orto* (7,4–7,5 ppm) w stosunku do grupy fenolowej -OH. Absorpcja atomów H w położeniu *o*- i *m*- jest taka sama, co oznacza, że grupa metylenowa nie została związana z pierścieniem, ale z grupą -SO₃- z kwasu fenolosulfonowego. Po upływie 1,0–2,5 h następuje więc zablokowanie grupy -SO₃H z utworzeniem wiązania -SO₂CH₂-. Intensywność absorpcji w obszarze 40–50 ppm (rys. 5) wskazuje na obecność tylko jednego atomu wodoru alifatycznego z grupy -CH₂-. Przy aromaticznych atomach węgla występuje 7 atomów H (3,1–3,2 ppm). Wynika z tego, że 75% alifatycznych protonów ulega aromatyzacji (cyklizacji). Po 2,5 h następuje częściowe odblokowanie grupy sulfonowej i zwiększa się udział alifatycznych atomów wodoru. Odblokowywanie grupy -SO₃H i dearomatyzacja postępuje stopniowo w miarę upływu czasu. Od 24 h do co najmniej 47 h reakcji stwierdziliśmy całkowite odblokowanie grupy -SO₃H, czemu towarzy-

szy zmniejszenie intensywności pasma przy 7,4–7,5 ppm a zwiększenie przy 4,0–5,5 ppm (pojawienie się -OH z -SO₃H).

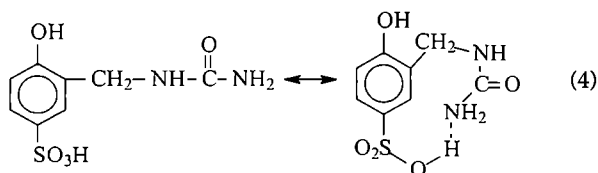
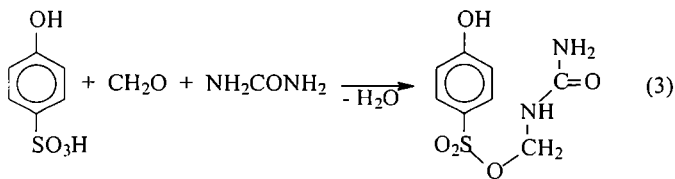
W przypadku MKF111 (^1H NMR) ustaliliśmy, że do 24 h w pierścieniu aromaticznym kwasu fenolosulfonowego podstawiony jest tylko co 3–5 atom wodoru. Oznacza to, że formaldehyd przereagował głównie z grupą sulfonową, a tylko w niewielkim stopniu (20–30%) — z pierścieniem. Ponieważ grupa metylenowa mogła podstawić pierścień wyłącznie w położeniu *orto*- w stosunku do grupy fenolowej (a w położeniu *meta* w stosunku do grupy sulfonowej), to słabsze pasmo absorpcji grup C-H pierścienia (7,3–7,5 ppm) należy przypisać położeniu *orto* w stosunku do grupy fenolowej, zaś pasmo przesunięć 6,7–6,8 ppm odpowiada grupom C-H w położeniu *meta*. Podstawienie pierścienia grupą metylenową następuje jedynie w niewielkim stopniu, co wynika z małej intensywności pasma odpowiadającego samej grupie metylenowej w widmie. Po upływie 24 h



Schemat A. Prawdopodobny mechanizm kolejnych etapów syntezy MKF
Scheme A. Probable mechanism of successive steps of MKF synthesis

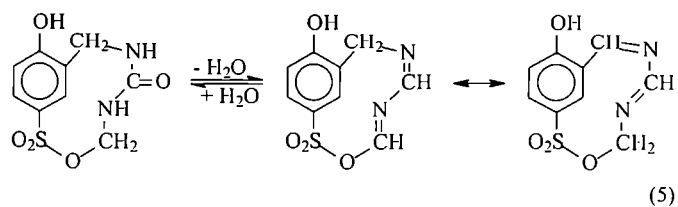
stopniowo zwiększa się intensywność pasma przy 4,0–5,5 ppm (OH z $-\text{SO}_3\text{H}$), co wiąże się z odblokowaniem grupy sulfonowej w MKF111.

Na podstawie przedstawionej powyżej analizy widm NMR segmentów sztywnych — MKF111 i MKF112 — proponujemy następujące zmiany ich struktury podczas reakcji syntezy:

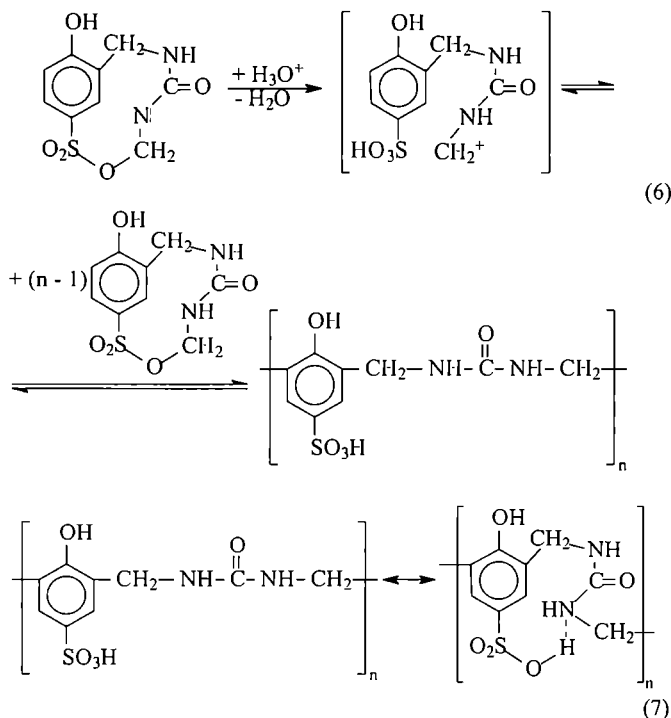


a) MKF111 — zablokowanie grupy $-\text{SO}_3\text{H}$ przez formaldehyd następuje do 24 h reakcji [równanie (3)], a po 24 h przebiega odblokowanie tej grupy [równanie (4)],

b) MKF112 — do 24 h układ ulega skomplikowanym przemianom, mianowicie zablokowaniu grup $-\text{SO}_3\text{H}$ przez formaldehyd, reakcji formaldehydu z mocznikiem, częściowemu odwodnieniu oraz częściowej aromatyzacji (cyklizacji) fragmentu alifatycznego [równanie (5)].



Po upływie 24 h (do co najmniej 47 h) przebiega kondensacja [równanie (7)] poprzez etap pośredni [równanie (6)].



Przewidywany przez nas szczegółowy mechanizm syntezy MKF przedstawia schemat A.

PODSUMOWANIE

Ustalono prawdopodobny mechanizm otrzymywania segmentów sztywnych (MKF111 i 112) występujących w JPURK, wyjaśniając dzięki temu przyczyny bardzo ograniczonego optymalnego czasu stosowania tych produktów, zapewniającego uzyskiwanie jonometrycznych polioksybutylenouretanomoczników o dobrych cechach użytkowych. Stwierdzono mianowicie, że niezbędnym warunkiem powstawania JPURK z odpowiednim zespołem właściwości jest obecność w MKF wolnych grup sulfonowych.

Na początku syntezy MKF111 i 112 (w ciągu jej pierwszych 1–2 h) grupy sulfonowe kwasu fenolosulfonowego zostają zablokowane formaldehydem, przy czym w przypadku MKF112 zablokowanie to wiąże się z odwracalną reakcją odwodnienia i częściową aromatyzacją układu blokującego.

W 24 h reakcji grupy sulfonowe są już wolne w obydwu typach MKF i zarówno MKF111, jak i 112 nadają się wówczas do wykorzystania na segmenty sztywne JPURK.

W 47 h reakcji grupa sulfonowa w MKF112 pozostaje nadal wolna, a w MKF112 — jest już ponownie zablokowana; możliwy czas wykorzystania MKF112 jest więc dłuższy niż MKF111.

Przegrupowania w segmentach sztywnych należy przypisać zachodzeniu w mieszaninie reakcyjnej na początkowym etapie otrzymywania MKF szybszej reakcji formaldehydu z grupą sulfonową, a następnie przesuwaniu się równowagi w kierunku wiązania się formaldehydu z pierścieniem fenolowym.

LITERATURA

- Wirpsza Z., Białkowska A.: *Polimery* 2002, 5, 347.
- Wirpsza Z., Białkowska A.: *Elastomery* 2000, 4, nr 4, 13.
- Białkowska A., Wirpsza Z.: *Polyurethanes World Congress 97, Amsterdam 1997, Materiały*, str. 714.
- Wirpsza Z., Białkowska A., Szafrńska A.: *II Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław 1997, Materiały*, str. 368.
- Białkowska A., Wirpsza Z.: *XIII Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Kudowa Zdrój 1997, Materiały, K-38*, str. 195–198.
- Wirpsza Z., Koperkiewicz A.: *International Symposium „Polycondensation 96”, Paryż 1996, Materiały, P II-19*, str. 462–466.
- Białkowska A., Wirpsza Z.: *Warsztaty Poliuretanowe, Bydgoszcz 1996, Materiały*, str. 12.
- Wirpsza Z., Koperkiewicz A.: *XII Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Kudowa Zdrój 1995, Materiały*, str. 247–248 oraz *Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Lublin 1995, Materiały, S-10 P-23*.
- Wirpsza Z., Koperkiewicz A.: *ibid.* [8], str. 248–249 oraz S-10 P-17.
- Wirpsza Z., Koperkiewicz A., Wianowski L.: *Zjazd Naukowy PTChem i SITPChem, Toruń 1993, Materiały, S-5a P-6*.
- Wirpsza Z., Koperkiewicz A., Malinowska E.: *XI Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Duszniki Zdrój 1993, Chem.-15, Materiały*, str. 167–169.
- Wirpsza Z., Koperkiewicz A.: *Zjazd PTChem i SITPChem, Białystok 1992, Materiały S-10 P-17*, str. 278.
- Lasek W.: *„Materiałoznawstwo obuwnicze”, Skrypt WSI w Radomiu, Radom 1986*.

Otrzymano 14 IX 2001 r.