

MARIUSZ OŹÓG, JACEK LUBCZAK*

ZASTOSOWANIE OLIGOETEROLU SYNTEZOWANEGO
Z MELEMU I WĘGLANU PROPYLENU
DO OTRZYMYWANIA PIANEK POLIURETANOWYCH

APPLICATION OF OLIGOETHEROL SYNTHESISED
WITH MELEM AND PROPYLENE CARBONATE
FOR OBTAINING OF POLYURETHANE FOAMS

Streszczenie

W artykule przedstawiono warunki syntezy, strukturę i podstawowe właściwości fizyczne oligoeteroli otrzymanych w reakcjach melemu z węglanem propylenu, katalizowanych za pomocą DABCO. Zidentyfikowano produkty uboczne. Otrzymano sztywne pianki poliuretanowe o większej odporności termicznej i większej wytrzymałości na ściskanie od klasycznych pianek poliuretanowych.

Słowa kluczowe: melem, węglan propylenu, oligoeterol, pianki poliuretanowe

Abstract

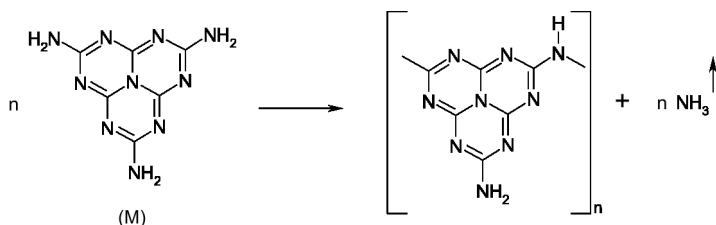
The conditions of synthesis, chemical structure and basic physical properties of the oligoetherols obtained from melem and propylene carbonate with DABCO as a catalyst were presented in the paper. The by-products were identified. Obtained rigid polyurethane foams have higher thermal stability and higher compression strength than classical polyurethane foams.

Keywords: melem, propylene carbonate, oligoetherol, polyurethane foams

* Mgr inż. Mariusz Oźóg, prof. dr hab. inż. Jacek Lubczak, Zakład Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska.

1. Wstęp

Melem (M) jest sześciofunkcyjną aminą heterocykliczną zawierającą w swej strukturze pierścień cyjamelurowy, charakteryzujący się bardzo dużą stabilnością termiczną. Analiza derywatograficzna melemu wskazuje, że jest to związek stabilny do temperatury 560°C [1], a powyżej tej temperatury przechodzi w melon, uwalniając jednocześnie gazowy amoniak [1, 2]:



Obecnie melem stosuje się do otrzymywania dodatków zmniejszających palność niektórych polimerów, takich jak poliestry, poliamidy, żywice epoksydowe i in. [3–5].

W pracy [6] przedstawiono metodę otrzymywania polieteroli z pierścieniem cyjamelurowym w reakcjach melemu z węglanem etylenu katalizowanych za pomocą DABCO (1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan), a w pracy [7] – zastosowanie jednego z takich polieteroli do wytwarzania sztywnych pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej.

W niniejszym artykule opisano metodę otrzymywania oligoeteroli z pierścieniem cyjamelurowym w reakcjach melemu z węglanem propylenu (WP) katalizowanych za pomocą DABCO oraz wskazano możliwość ich zastosowania do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej i wytrzymałości mechanicznej w porównaniu z piankami klasycznymi.

2. Część doświadczalna

2.1. Synteza oligoeteroli

Do kolby trój szyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę prostą z odbieralnikiem, mieszadło i termometr wprowadzono 32,73 g (0,15 mola) melemu, 183,7 g (1,80 mola) WP (uwaga) i 0,6 g DABCO jako katalizatora. Zawartość mieszano, ogrzewano do temperatury 170–180°C i utrzymywano w tym stanie do całkowitego przereagowania WP. Koniec reakcji określano na podstawie oznaczeń zawartości WP. Po zakończeniu reakcji oddzielano oligoeterol od nieprzereagowanego osadu, dodając do mieszaniny poreakcyjnej ok. 50 cm³ wody w celu rozpuszczenia oligoeterolu. Zawartość przenoszono ilościowo do probówek i osad odwirowywano w wirówce laboratoryjnej. Czynność tę powtarzano jeszcze dwukrotnie. Wodne roztwory oligoeterolu łączono, a następnie oddestylowywano wodę w wyparce próżniowej, uzyskując produkt końcowy.

Równoległe z syntezą oddestylowywano małowcząsteczkowe produkty uboczne do odbieralnika, natomiast po zakończeniu syntezy tak zebrane produkty uboczne zważono, poddano rozdestylowaniu na 2 frakcje, które zidentyfikowano za pomocą spektroskopii protonowego rezonansu jądrowego.

Uwaga:

Wyjściowy stosunek molowy reagentów wynosił 1:12, czas reakcji 15 godzin. Przeprowadzono również reakcje przy wyjściowym stosunku molowym M:WP = 1:6 (czas reakcji 8 godz.) oraz 1: 24 (czas reakcji 37 godz.).

2.2. Otrzymywanie pianek poliuretanowych

Oligoeterol otrzymany w reakcji melemu z węglanem propylenu przy wyjściowym stosunku molowym reagentów 1:12, zastosowano do otrzymywania pianek poliuretanowych. Próby spieniania prowadzono w kubkach o pojemności 250 cm³ w temperaturze pokojowej. Do odważonej masy oligoeterolu dodawano środek powierzchniowo czynny (Silicon 5340, Houdry Hüls, USA) oraz katalizator, którym była trietyloamina (TEA, cz.d.a., Fluka, Szwajcaria) i wodę w ilości 2% w stosunku do masy oligoeterolu. Po dokładnym wymieszaniu oligoeterolu z wymienionymi składnikami do mieszaniny wprowadzano odważoną ilość 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (cz., Merck, Niemcy) i energicznie mieszano do chwili rozpoczęcia kremowania. Mierzono czasy: kremowania, wzrostu i schnięcia oraz wizualnie oceniano jakość pianek. W tabeli 3 zestawiono skład mieszanek służących do otrzymania pianek oraz parametry spieniania i jakość uzyskanych pianek.

2.3. Metody analityczne

Przebieg reakcji określano, oznaczając nieprzereagowany WP metodą z wykorzystaniem wodorotlenku baru [8]. Analizę elementarną oligoeteroli wykonywano w analizatorze elementarnym firmy Vario, oznaczając zawartość węgla, wodoru i azotu. Widma ¹H-NMR produktów wykonano w spektrometrze ¹H-NMR firmy BRUKER o częstotliwości roboczej 500 MHz. Jako rozpuszczalnik stosowano d₆-DMSO, a jako wzorzec wewnętrzny heksametylo-disiloksan. Widma IR wykonywano w postaci filmu kapilarnego (spektrometr ALPHA FT IR, prod. BRUKER).

2.4. Badanie właściwości fizycznych otrzymanych oligoeteroli

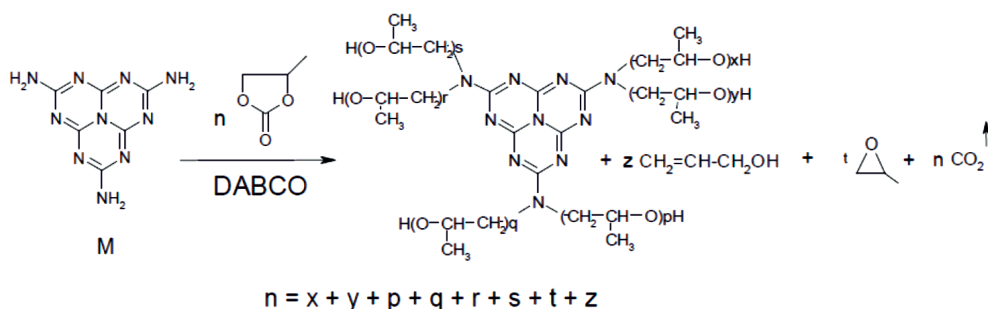
W oligoeterolach oznaczano współczynnik załamania światła (refraktometr Abbego), gęstość metodą piknometryczną, lepkość w viskozymetrze Höpplera (typ BHZ, prod. Prüfgeratewerk, Niemcy) i napięcie powierzchniowe metodą odrywania pierścienia [9, 10].

2.5. Badanie właściwości fizycznych pianek poliuretanowych

Zgodnie z normami [11–14] oznaczono gęstość pozorną, chłonność wody, stabilność wymiarów i odporność termiczną pianek w temperaturze 150, 175 i 200°C oraz ich wytrzymałość na ściskanie otrzymanych przed i po ekspozycji temperaturowej.

3. Analiza i omówienie wyników

W reakcjach melemu z nadmiarem WP otrzymuje się oligoeterole z pierścieniem cyjamelurowym zgodnie ze schematem:



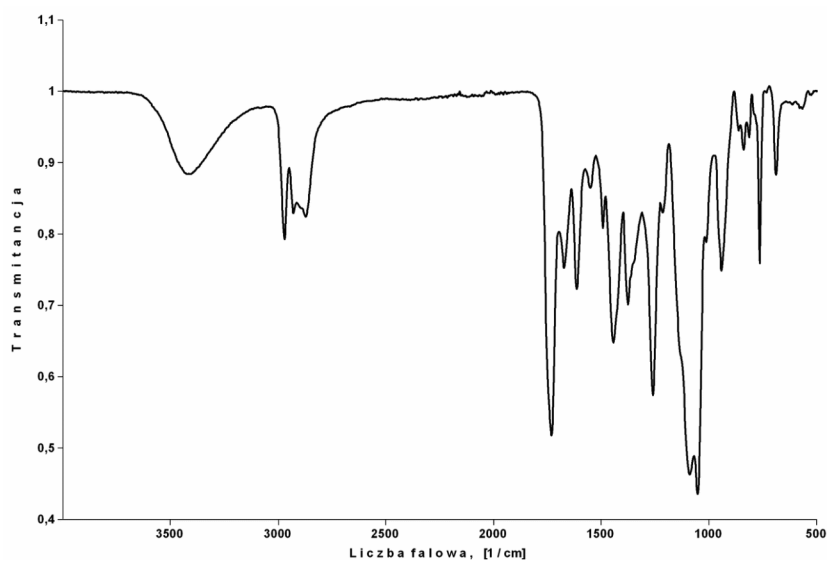
Otrzymane produkty są ciekłymi, brązowymi żywicami, dobrze rozpuszczalnymi w wodzie i w metanolu. Ponieważ po zakończeniu reakcji w mieszaninie poreakcyjnej pozostaje nieprzereagowany melem, stąd można sądzić, że powstające niższe hydroksyalkilowe pochodne melemu są lepiej rozpuszczalne w środowisku reakcji i łatwiej reagują z WP niż sam melem i dlatego w produktach otrzymuje się większą zawartość grup oksypropylenowych (obliczoną na podstawie procentowej zawartości azotu, tabela 1) niż to wynika z wyjściowego stosunku molowego reagentów.

Analiza elementarna (tabela 2) wskazuje, że otrzymane oligoeterole zawierają atomy azotu, a więc w ich strukturze obecny jest pierścień cyjamelurowy, co potwierdzają także ich widma IR, w których obserwuje się pasma przy 1614 i 763 cm^{-1} charakterystyczne dla tego pierścienia [1]. Ponadto we wspomnianych widmach (rys. 1) występuje silne, szerokie pasmo drgań walencyjnych zasocjowanej grupy hydroksylowej w zakresie 3650–3100 cm^{-1} oraz pasma pochodzące od walencyjnych asymetrycznych i symetrycznych drgań grup metylenowych i metylowych odpowiednio przy 2929 i 2870 cm^{-1} oraz 2970 i 2872 cm^{-1} . Obecność grupy hydroksylowej potwierdza ponadto pasmo drgań deformacyjnych przy częstotliwości 1376 cm^{-1} oraz pasmo przy 1010 cm^{-1} od drgań walencyjnych symetrycznych grupy O-H alkoholi I-rzędowych. Przy 1731 cm^{-1} występuje pasmo od drgań walencyjnych grupy karbonylowej C=O wskazujące na możliwość wbudowywania się do struktury ugrupowań estrowych -COO-. Przy 1674 cm^{-1} można zauważyć pasmo od drgań walencyjnych grupy >C=N w układach heteroaromatycznych. Na istnienie wiązań eterowych wskazuje silne pasmo przy 1088 cm^{-1} od walencyjnych drgań asymetrycznych grupy C-O-C.

Analiza składu oligoeteroli

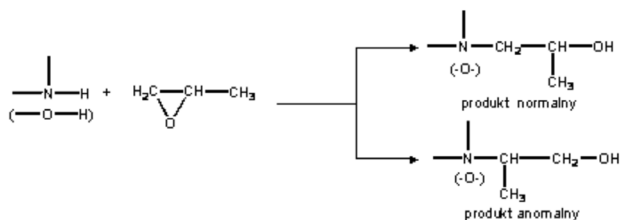
Wyjściowy stosunek molowy M:WP	Zawartość w mieszaninie poreakcyjnej [% mas.]			Zawartość alkoholu allilowego w oligoeterolu [% mas.]	Analiza elementarna oligoeterolu			w
	osad	oligoeterol	oddestylowany produkt uboczny		C	H	N	
1:6	42,7	45,6	11,7	–	55,47	9,321	9,014	22
1:12	23,3	63,7	13,0	3,04	55,23	9,255	7,994	25
1:24	7,5	73,5	19,0	–	55,90	9,447	7,543	26,7

w – liczba jednostek oksypropylenowych przypadających na cząsteczkę melemu wynikająca z analizy elementarnej



Rys. 1. Widmo IR oligoeterolu otrzymanego przy wyjściowym stosunku molowym M:WP = 1:12

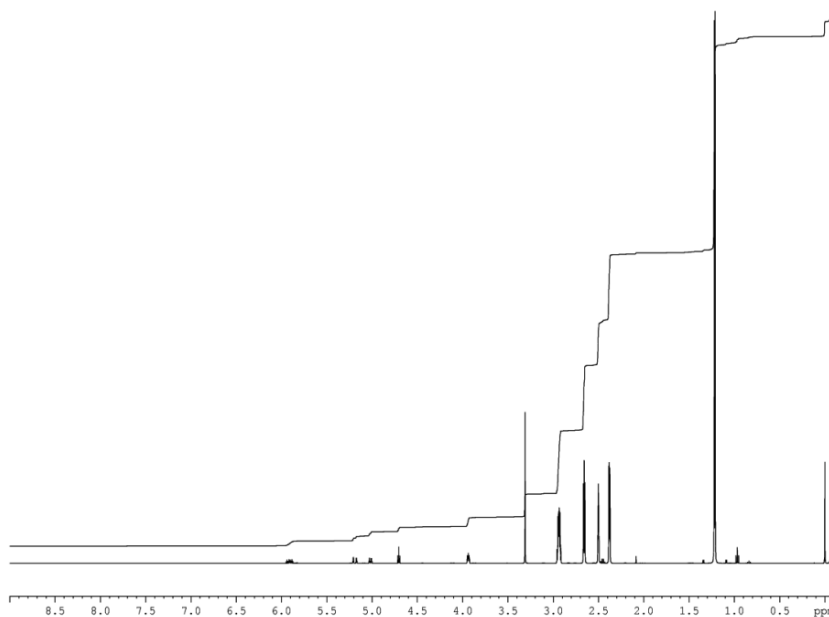
Fig. 1. IR spectrum of the oligoetherol obtained at initial molar ratio M: WP = 1:12



Brak sygnałów od protonów grup aminowych wskazuje, że wszystkie atomy wodoru w tych grupach zostały podstawione.

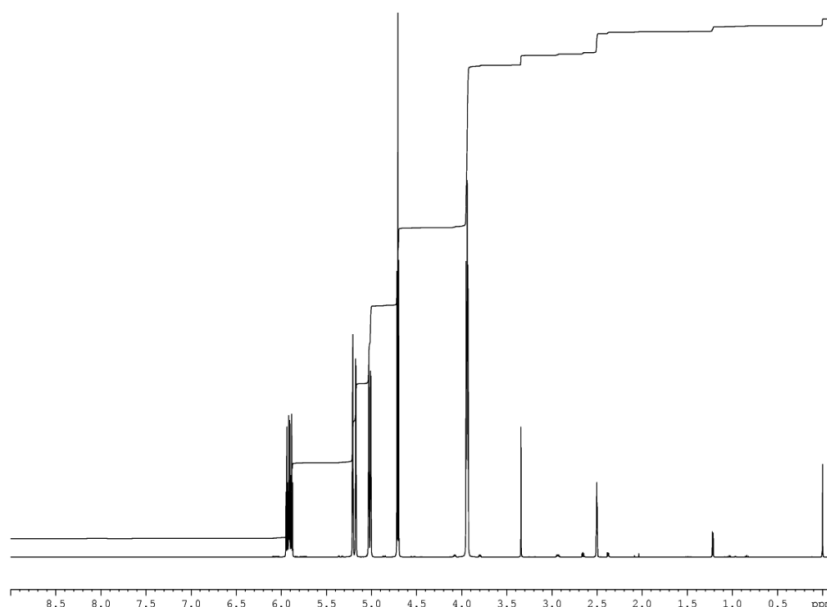
Oddestylowany produkt uboczny rozdestylowano na 2 frakcje, które zidentyfikowano jako tlenek propylenu oraz alkohol allilowy, stanowiący główny składnik produktu ubocznego (rys. 3–5).

Badania przeprowadzone przy różnym wyjściowym stosunku molowym melemu do WP (1:6, 1:12 i 1:24) wskazują, że dwukrotne zwiększenie ilości WP w kolejnych syntezach wpływa w niewielkim stopniu na zwiększenie zawartości grup oksyalkilenowych w produkcie (tabela 1). Z badań wynika również, że prowadzenie syntez przy mniejszym nadmiarze WP niż 6 moli/mol melemu jest kłopotliwe ze względu na trudności zwilżenia stałego melemu tak małą ilością WP i równomiernego wymieszania reagentów.



Rys. 4. Widmo ^1H NMR destylatu (frakcja I) uzyskanego z produktu ubocznego w temperaturze wrzenia ok. 34°C

Fig. 4. ^1H -NMR spectrum of distillate (fraction I) from by-product obtained around boiling temperature 34°C



Rys. 5. Widmo ^1H NMR destylatu (frakcja II) uzyskanego z produktu ubocznego w temperaturze wrzenia 55–75°C

Fig. 5. ^1H -NMR spectrum of distillate (fraction II) obtained from by-product around boiling temperature in range of 55–75°C

Zbadano niektóre właściwości fizyczne otrzymanych oligoeteroli, takie jak współczynnik załamania światła, gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe (tabela 2). Na podstawie wartości lepkości i napięcia powierzchniowego stwierdzono, że uzyskane oligoeterole mogą stanowić komponenty polioliowe do otrzymywania pianek poliuretanowych.

Tabela 2

Właściwości fizyczne oligoeteroli z pierścieniem cyjamelurowym w temperaturze 20°C

M:WP	Współczynnik załamania światła	Gęstość [g/cm ³]	Lepkość $\nu \cdot 10^3$ [Ns/m ²]	Napięcie powierzchniowe $\gamma \cdot 10^3$ [N/m]
1:6	1,4812	1,1151	2199,3	40,74
1:12	1,4778	1,1024	1214,6	38,50
1:24	1,4760	1,0946	859,36	37,66

Wstępne próby spieniania z użyciem wielofunkcyjnych izocyjanianów i wody potwierdziły te przypuszczenia. Badania przebiegu spieniania wykazały, że czas kremowania najlepszych kompozycji spienianych mieści się w zakresie 14–22 s, czas wzrostu 41–44 s, a czas schnięcia 67 s kompozycji nr 1 i 330 s kompozycji nr 5 (tabela 3). Te kompozycje zostały wzięte do dalszych badań. Badania wykazały dużą deformację kształtu pianki nr 1 podczas

ekspozycji temperaturowej, uniemożliwiająca dokonanie pomiarów wytrzymałościowych. Poszukiwanie składu kompozycji pozbawionej deformacji podczas ekspozycji temperaturowej wykazało, że należy dążyć do zwiększenia ilości izocyjanianu (kompozycje nr 4 i 5).

Tabela 3

Wpływ składu kompozycji na przebieg spieniania

Kompozycja nr	Masy składników na 100 g oligoeterolu [g]			Przebieg spieniania			Charakterystyka pianki i spieniania
	Izocyjanian	TEA	olej silikonowy	t_k [s]	t_w [s]	t_s [s]	
1	160,0	1,03	1,64	14	44	67	dobra, jedn. pory, za duża def. p. w.
2	200,0	1,55	1,64	15	35	59	j.w.
3	240,0	1,55	1,64	19	32	180	j.w.
4	280,0	2,07	1,64	22	38	200	dobra, jedn. pory, mała def. p. w.
5	320,0	2,32	1,64	18	41	330	dobra, jedn. pory, brak def. p. w.

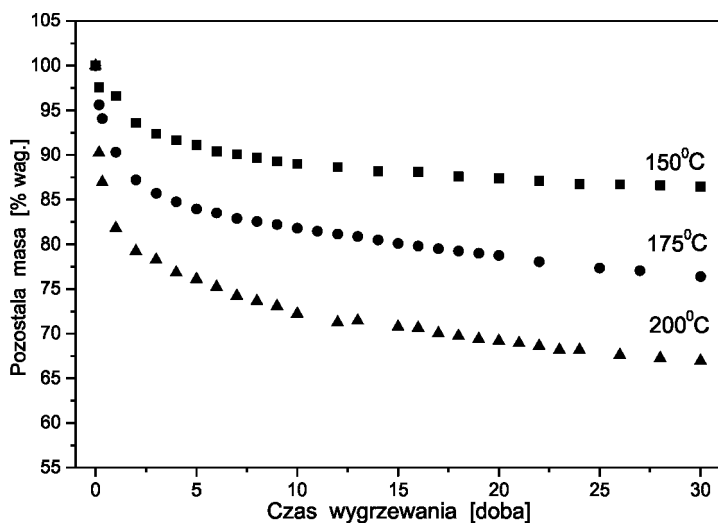
skrót: t_k – czas kremowania; t_w – czas wzrostu; t_s – czas schnięcia; jedn. – jednorodne, def. p. w. – deformacja podczas wygrzewania.

Tabela 4

Właściwości fizyczne otrzymanych pianek poliuretanowych

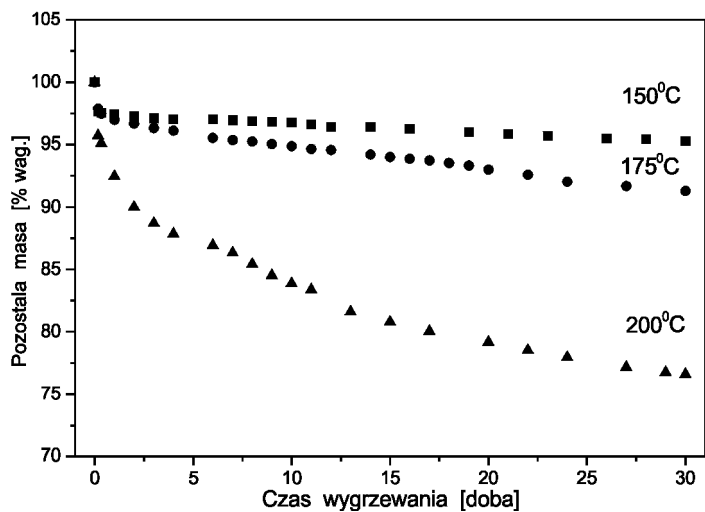
Nr	Gęstość [kg/m ³]	Chłonność wody [% objęt.]			Zmiana wymiarów liniowych w temp. 150°C [%]					
		po 5 min.	po 3 godz.	po 24 godz.	długość		wysokość		szerokość	
					po 20 godz.	po 40 godz.	po 20 godz.	po 40 godz.	po 20 godz.	po 40 godz.
1	53,33	1,3	1,7	3,1	–	–	–	–	–	–
5	88,11	5,2	5,9	7,1	0,29	0,15	0,09	–0,16	0,14	–0,14

Otrzymane pianki w temperaturze pokojowej są sztywne, mają gęstość pozorną mieszczącą się w zakresie 53–88 kg/m³. Ich chłonność wody dochodzi maksymalnie do 7% po ekspozycji w wodzie w czasie jednej doby (tabela 4). Pianka nr 5 wykazuje niewielką zmianę wymiarów liniowych (–0,16–0,15%) podczas jej ekspozycji w temperaturze 150°C w czasie 40 godzin.



Rys. 6. Zmiany masy pianki poliuretanowej nr 1 podczas izotermicznego ogrzewania w funkcji czasu

Fig. 6. Changes of the mass as function of time for the polyurethane foam nr 1 during isothermal heating



Rys. 7. Zmiany masy pianki poliuretanowej nr 5 podczas izotermicznego ogrzewania w funkcji czasu

Fig. 7. Changes of the mass as function of time for the polyurethane foam nr 5 during isothermal heating

Badania odporności termicznej (rys. 6 i 7, tabela 5) wskazują, że pianka nr 1 w czasie 30 dni wygrzewania w temperaturze 150, 175 i 200°C traci odpowiednio ok. 14, 27 i 33% masy, natomiast pianka nr 5 traci mniej, tj. odpowiednio ok. 5, 9 i 23,5% masy. Wprowadzenie zatem do kompozycji większej ilości izocyjanianu powoduje lepsze dosięciowanie pianki w podwyższonej temperaturze i zwiększenie jej odporności termicznej. Otrzymane pianki przewyższają pod względem odporności termicznej klasyczne pianki poliuretanowe, które już w ciągu pierwszej doby w temperaturze 150°C zmniejszają masę o ok. 25%.

Charakterystyczną cechą otrzymanych pianek jest to, że mimo zmniejszającej się masy podczas wygrzewania w temperaturze 150 i 175°C następuje zwiększenie ich wytrzymałości na ściskanie dochodzące nawet do 24% w stosunku do wytrzymałości pianki niepoddawanej ekspozycji (tabela 5). Po ekspozycji w temperaturze 200°C następuje spadek wytrzymałości na ściskanie o ok. 20%. Pianki mają kilka razy większą wytrzymałość na ściskanie niż pianki klasyczne, ale po ekspozycji temperaturowej podczas ściskania pianki pękają zanim osiągną wartość odkształcenia równą 10%.

Tabela 5

Wytrzymałość na ściskanie otrzymanych pianek poliuretanowych

Nr	Ubytek masy [% mas.] po miesiącu ekspozycji w temperaturze			Wytrzymałość na ściskanie [MPa] dla odkształcenia δ			Zmiana wytrzymałości na ściskanie [%] po ekspozycji w tempe- raturze			
				przed ekspo- zycją tempera- turową	po ekspozycji w temperaturze					
	150°C	175°C	200°C		150°C	175°C	200°C	150°C	175°C	200°C
1	13,5	23,6	33,1	0,360 $\delta = 10\%$	–	–	–	–	–	–
5	4,7	8,7	23,4	0,720 $\delta = 10\%$	0,837 $\delta = 8,0\%$	0,895 $\delta = 5,9\%$	0,578 $\delta = 4,7\%$	+16,3	+24,3	-19,7

Brak danych w tabeli dla pianek nr 1 wynika ze zbyt dużej deformacji kształtu.

Pianka nr 5 po ekspozycji temperaturowej pęka podczas badań wytrzymałościowych przed osiągnięciem odkształcenia o wartości 10%

4. Podsumowanie

1. W reakcjach melemu z węglanem propylenu otrzymano nieopisane dotychczas w literaturze sześciofunkcyjne oligoeterole zawierające w swej strukturze termostabilny pierścień cyjamelurowy.
2. Reakcje należy prowadzić w obecności DABCO jako katalizatora, w temperaturze 170–180°C od ok. 10 do ok. 40 godzin w zależności od wyjściowego stosunku molowego reagentów. Produktami ubocznymi reakcji są alkohol allilowy i tlenek propylenu tworzące się w ilościach nie przekraczających na ogół 20%.
3. Uzyskane oligoeterole nadają się do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych o zwiększonej odporności termicznej i wytrzymałości na ściskanie w porównaniu z piankami tradycyjnymi.

Literatura

- [1] Jürgens B., Irran E., Senker J., Kroll P., Müller H., Schnick W., J. Am. Chem. Soc., 125, 10288, 2003.
- [2] Lotsch B., Schnick W., Chem. Eur. J., 13, 4956, 2007.
- [3] Patent USA 2005/0101707, 2005.
- [4] Patent USA 2002/0010237, 2005.
- [5] Patent USA 7332534 B2, 2008.
- [6] Ożóg M., Lubczak J., Materiały IV Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej ‘Nauka i Przemysł’ w Krakowie, 153, 2009.
- [7] Ożóg M., Lubczak J., Materiały VI Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej ‘Nauka i Przemysł’ w Krakowie, 122, 2011.
- [8] Kijowska D., Wołowicz S., Lubczak J., J. Appl. Polym. Sci., 93, 294, 2004.
- [9] Broniewski T., Iwasiewicz A., Kapko J., Płaczek W., *Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych*, Warszawa, WNT 1970.
- [10] Dryński T. *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki*, PWN, Warszawa 1967.
- [11] EN ISO 845 (1995)
- [12] PN-93/C-89084
- [13] PN-93/C-89083
- [14] PN-93/C-89071