

PIOTR ROJEK, HENRYK PAWLIK, ALEKSANDER PROCIAK\*

## WPŁYW BUDOWY CHEMICZNEJ BIO-POLIOLI Z OLEJU RZEPAKOWEGO NA WŁAŚCIWOŚCI WISKOELASTYCZNYCH PIANEK POLIURETANOWYCH

### INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF RAPESEED BIO-POLYOLS ON THE PROPERTIES OF VISCOELASTIC POLYURETHANE FOAMS

#### Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono metodykę i wyniki badań nad otrzymywaniem bio-polioli z oleju rzepakowego i modyfikacji viskoelastycznych pianek otrzymanymi polioli. Wyznaczając sprężystość przy odbiciu i czas powrotu po odkształcaniu, zbadano podstawowe właściwości viskoelastyczne pianek. Określono także naprężenie przy 40% ściskaniu i gęstość pozorną otrzymanych materiałów.

*Słowa kluczowe: olej rzepakowy, bio-poliole, pianki poliuretanowe, właściwości viskoelastyczne*

#### Abstract

In this paper methodology and results of investigations on preparation of rapeseed oil-based polyols and modification of viscoelastic foams with the aforementioned polyols is presented. Viscoelastic properties were investigated by ball rebound resilience and recovery time. Moreover, compression stress values  $CV_{40}$  and apparent density of the foams were determined.

*Keywords: rapeseed oil, bio-poyols, polyurethane foams, viscoelastic properties*

\* Mgr inż. Piotr Rojek, mgr Henryk Pawlik, dr hab. inż. Aleksander Prociak, Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Elastyczne pianki poliuretanowe (EPPUR) można podzielić ze względu na ich sprężystość na tworzywa wysokoelastyczne (HR), produkty o typowej sprężystości oraz wiskoelastyczne (VE). Pianki wiskoelastyczne wykazują szereg specyficznych właściwości, takich jak: mała sprężystość, powolny powrót do pierwotnego kształtu po odkształceniu, absorpcja energii wstrząsów czy tłumienie wibracji i dźwięku. Znalazły one zastosowanie głównie jako materace i poduszki w rehabilitacji oraz wierzchnie elementy mebli o wysokim standardzie poprawiające komfort ich użytkowania [1]. W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost zapotrzebowania na pianki VE, średnio 10 do 15% na rok. Analiza rynku przewiduje utrzymanie się tej tendencji i osiągnięcie światowej produkcji pianek VE na poziomie 180 tys. ton w 2013 roku [2].

Wzrost zapotrzebowania na pianki VE mógłby być jeszcze bardziej intensywny, jednak przemysłowa produkcja napotyka na liczne utrudnienia, w tym na typowe problemy produkcyjne charakterystyczne dla konwencjonalnych EPPUR. Materiałom poliuretanowym stawiane są również wysokie wymagania zmierzające do zmniejszania zużycia energii, zmniejszenia ich ceny, a także poprawienie właściwości przetwórczych układów poliuretanowych i poprawy właściwości użytkowych wyrobów gotowych. Nie bez znaczenia jest także problem zagospodarowania opadów oraz wyeliminowania substancji o przykrej woni i związków zagrażających środowisku [1–4].

Obecnie rozwój technologii wytwarzania pianek zmierza w kierunku wprowadzania surowców ze źródeł odnawialnych, takich jak oleje roślinne. Prace nad wykorzystaniem olejów roślinnych do otrzymywania poliuretanów zapoczątkowano badaniami nad wykorzystaniem do tego celu oleju rycynowego. Opracowano różne metody syntezy polioli z olejów roślinnych, a badania prowadzone są przede wszystkim nad modyfikacją olejów: sojowego, rzepakowego, palmowego oraz rycynowego [5–8].

Niniejsza praca jest kontynuacją badań prowadzonych w Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych nad modyfikacją spienionych materiałów poliuretanowych polioliami otrzymywanymi z olejów roślinnych [3]. W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących syntezy bio-polioli z oleju rzepakowego oraz ich aplikacji do wytwarzania wiskoelastycznych pianek poliuretanowych.

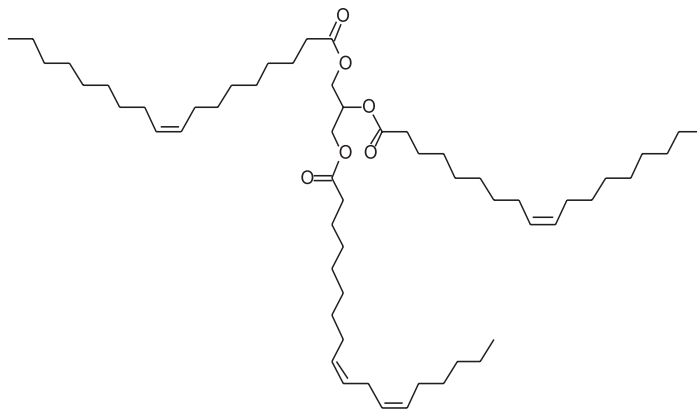
## 2. Omówienie wyników badań

### 2.1. Synteza i właściwości otrzymanych bio-polioli z oleju rzepakowego

Jako surowiec roślinny do syntezy polioli został użyty olej rzepakowy (RO) produkowany w Zakładach Tłuszczowych „Kruszwica” S.A. Zdecydował o tym fakt, iż RO jest podstawowym surowcem tłuszczowym produkowanym w Polsce. Poza tym publikacje ukazujące się na temat polioli pochodzenia roślinnego przedstawiają wyniki badań nad zastosowaniem głównie oleju sojowego. Niewiele jest informacji na temat zastosowania polioli z oleju rzepakowego do otrzymywania pianek elastycznych czy wiskoelastycznych.

Poliole z oleju rzepakowego otrzymywano metodą dwuetapową obejmującą utlenianie wiązań nienasyconych i otwarcie utworzonych pierścieni epoksydowych. Olej rzepakowy (rys. 1) zawiera głównie reszty kwasu oleinowego (ponad 60% mas.) z jednym wiązaniem

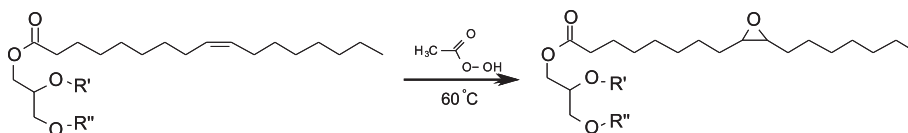
podwójnym. Pełne utlenianie wiązań nienasyconych oleju rzepakowego oraz równomolowe otwarcie pierścieni epoksydowych glikolem dietylenowym prowadzi do otrzymania polioli o liczbie hydroksylowej powyżej 250 mg KOH/g, które mogą być z powodzeniem używane do syntezy pianek sztywnych [3]. W przypadku viskoelastycznych pianek poliuretanowych korzystniejsze jest stosowanie polioli o mniejszych liczbach hydroksylowych [8].



Rys. 1. Schemat struktury chemicznej oleju rzepakowego

Fig. 1. Schematic representation of rapeseed oil structure

Na pierwszym etapie olej rzepakowy poddano reakcji niepełnego utleniania nadkwasem octowym w celu uzyskania epoksydowanego oleju rzepakowego – REP (rys. 2). Nadkwas octowy był generowany *in situ* w wyniku reakcji lodowatego kwasu octowego i nadtlenu wodoru.



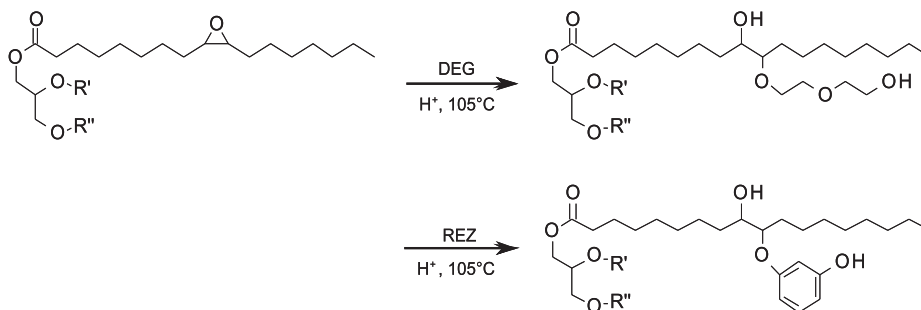
Rys. 2. Utlenianie oleju rzepakowego za pomocą nadkwasu octowego. R', R'' – reszty kwasów tłuszczowych

Fig. 2. Oxidation of rapeseed oil using peracetic acid. R', R'' – the chain of fatty acids

Następnie w wyniku reakcji pełnego otwarcia pierścieni oksiranowych za pomocą glikolu dietylenowego i rezorcyny (odpowiednio DEG lub REZ) otrzymano polioli o symbolach RDEG i RREZ (rys. 3). Reakcje otwierania pierścieni epoksydowych były prowadzone w polu promieniowania mikrofalowego, co ułatwia kontrolę temperatury i skraca czas reakcji w porównaniu do konwencjonalnej metody ogrzewania [9].

Rezorcynę wybrano jako czynnik otwierający pierścienie epoksydowe w celu zbadania wpływu polioli o charakterze częściowo aromatycznym na budowę segmentów sztywnych w piankach viskoelastycznych i właściwości mechaniczne tych pianek. Dodatkowo brano pod uwagę: funkcyjność i masę cząsteczkową. W literaturze nie znaleziono żadnych infor-

macji na temat otwierania fenolami pierścieni oksiranowych w epoksydowanych olejach roślinnych. Wytworzone w wyniku reakcji pochodnej rycynowej z grupą NCO wiązanie uretanowe jest nietrwałe powyżej 120°C [10], jednak otrzymywane materiały w założeniu mają być użytkowane w znacznie niższych temperaturach, więc nie powinno stanowić to problemu przy aplikacji.



Rys. 3. Otwieranie pierścieni oksiranowych glikolem dietylenowym (DEG) i rezorcyną (REZ) w epoksydowanym oleju rzepakowym. R', R'' – reszty kwasów tłuszczowych

Fig. 3. Opening the oxirane rings using diethylene glycol (DEG) and resorcinol (REZ) in epoxidized rapeseed oil. R', R'' – the chains of fatty acids

Zawartość grup funkcyjnych w otrzymanych polioliach z oleju rzepakowego oznaczono analitycznie i zestawiono w tabeli 1. Wartości liczb: epoksydowej i hydroksylowej wyznaczono zgodnie z normami: PN-87/C-89085/13 (LEP); PN-93/C-89052/03 (LOH). Funkcyjność polioli obliczono na podstawie liczby hydroksylowej oraz liczbowo średniego ciężaru cząsteczkowego, który wyznaczono metodą chromatografii żelowej.

Tabela 1

#### Charakterystyka otrzymanych bio-polioli z oleju rzepakowego

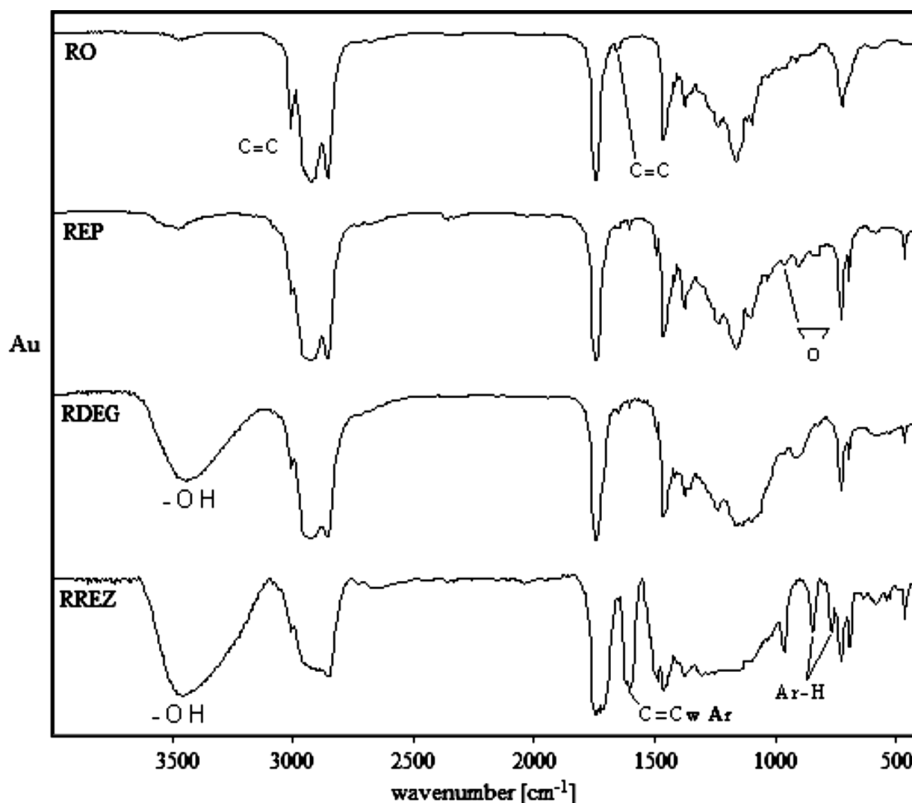
Produkt	Liczba hydroksylowa [mg KOH/g]	Liczba epoksydowa [mol/100 g]	Zawartość wody [% mas.]	Funkcyjność	Barwa
RDEG	162	0,004	0,1470	4,1	ciemnożółta
RREZ	159	0,000	0,2473	4,4	brązowa

Na podstawie widm FT-IR, zmiany ciężaru cząsteczkowego oraz wyników oznaczeń analitycznych uzyskano potwierdzenie zachodzących reakcji utleniania wiązań podwójnych i otwierania pierścieni epoksydowych w REP.

Na rys. 4 przedstawiono widma w podczerwieni niemodyfikowanego oleju rzepakowego, produktu niepełnego utlenienia oleju rzepakowego – REP oraz polioli powstałych przez otwarcie pierścieni oksiranowych glikolem dietylenowym – RDEG i rezorcyną – RREZ.

Na widmie oleju rzepakowego widoczne są m.in. charakterystyczne pasma odpowiadające drganiom rozciągającym w zakresie 3010–3040 cm<sup>-1</sup> (RHC=CHR'; H-C=) oraz przy 1656 cm<sup>-1</sup> (cis C=C). W wyniku epoksydacji zmniejsza się intensywność drgań wiązań podwójnych. W REP przy częstotliwości 902 cm<sup>-1</sup> pojawia się pik o małej intensywności od-

powiedzialny za asymetryczne drgania rozciągające pierścienia epoksydowego. Na widmach polioli RDEG i RREZ widać całkowity zanik pików grupy epoksydowej, natomiast pojawiają się szerokie pasma charakterystyczne dla grup  $-OH$ .



Rys. 4. Widma w podczerwieni oleju rzepakowego (RO), epoksydowanego oleju rzepakowego (REP), polioli RDEG i RREZ

Fig. 4. Infrared spectra of rapeseed oil (RO), epoxidized rapeseed oil (REP), polyols RDEG and RREZ

O wbudowaniu się pierścienia aromatycznego w strukturę RREZ świadczy ostry i intensywny pik przy częstotliwości  $1604\text{ cm}^{-1}$  pochodzący od drgań szkieletowych powodujących rozciąganie  $C=C$  wewnątrz pierścienia aromatycznego. Dublet intensywnych pików przy  $846\text{ cm}^{-1}$  i  $767\text{ cm}^{-1}$ , pochodzących od drgań deformacyjnych  $Ar-H$  poza płaszczyzną, zawiera informację, że wbudowanym aromatem jest 1,3-dwupodstawiony benzen.

## 2.2. Otrzymywanie i właściwości wiskoelastycznych pianek poliuretanowych

Opracowano receptury wiskoelastycznych pianek poliuretanowych zawierające polioli z oleju rzepakowego RDEG i RREZ. Zastosowano jednoetapową metodę otrzymywania materiałów piankowych z układów dwukomponentowych. Komponent A zawierał petrochemiczny polioli Alfapol M-12, otrzymany polioli rzepakowy RDEG lub RREZ, katalizatory

zelowania i spieniania, wodę, środek powierzchniowo czynny L-627 oraz stearynian wapnia. Do tak przygotowanej przedmieszki polioliowej wprowadzano izocyjanian PMDI – Suprasec 2412 i mieszano mieszadłem z prędkością 2500 obr/min przez 10–12 s. Następnie jeszcze ciekłą mieszaninę wlewało do formy, gdzie jednocześnie zachodziły procesy swobodnego spieniania w kierunku pionowym i wzrostu lepkości materiału piankowego.

Otrzymane materiały były sezonowane przez 48 h w temperaturze pokojowej. Następnie próbki poddawane były badaniom charakterystycznym dla wiskoelastycznych pianek poliuretanowych [4, 11]. Wyniki badań przeprowadzonych zgodnie z normami: gęstości pozornej – PN-92/C-89046 (ISO 845), naprężenia ściskającego – PN-EN ISO 3386-1:1997, czasu odkształcania po naprężeniu i sprężystości przy odbiciu – PN-EN ISO 8307:2007 przedstawiono w tabeli 2.

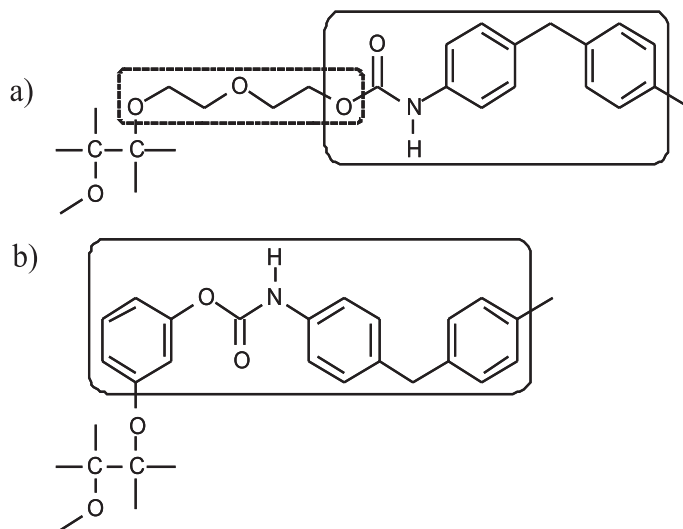
Tabela 2

## Wybrane właściwości wiskoelastycznych pianek poliuretanowych

Udział składnika zmiennego, [% mas.]	Rodzaj pianki PUR					
	RDEG-1	RDEG-2	RDEG-3	RREZ-1	RREZ-2	RREZ-3
Poliol Alfapol M-12, [g]	80	70	60	90	85	80
Poliol rzepakowy RDEG, [g]	20	30	40	–	–	–
Poliol rzepakowy RREZ, [g]	–	–	–	10	15	20
Właściwości pianki						
Gęstość pozorna, [kg/m <sup>3</sup> ]	93,6	96,6	99,2	97,1	98,9	100,4
Napr. ściskające CV <sub>40</sub> , [kPa]	1,4	1,7	1,8	2,4	4,0	5,7
Czas odkształcania, [s] w kierunku równoległym w kierunku prostopadłym	5,5 21	3,0 5,5	1,5 3,5	5,5 9,0	< 1 1,5	< 1 < 1
Sprężystość przy odbiciu, [%] w kierunku równoległym w kierunku prostopadłym	5 1	6 4	10 6	8 4	16 12	24 18

Przeprowadzone badania wykazały, że czas odkształcania i odbojność pianek w dużym stopniu zależą od procentowej zawartości polioli z oleju rzepakowego w układzie poliuretanowym. Zastąpienie petrochemicznego polioliu do 40% mas. przez RDEG pozwala uzyskać dobrej jakości pianki wiskoelastyczne. Modyfikacja receptury poliolem RREZ w ilości powyżej 15% mas. powoduje zbyt szybkie odkształcanie pianki po naprężeniu i zwiększenie sprężystości. Ponadto materiał charakteryzuje się zbyt dużą twardością. Dodatek 10% mas. RREZ nadaje piance większą wartość naprężenia ściskającego niż modyfikacja receptury 40% mas. RDEG. Wynika to z innej struktury polioliu otwieranego rezorcyną, a co za tym idzie – innej struktury polimeru w pobliżu wiązania uretanowego.

Poliuretany są polimerami segmentowymi. Różnice w budowie segmentowej otrzymanych materiałów pokazano schematycznie na rys. 5. Polioli Alfapol M12 razem z łańcuchami węglowodorowymi, pochodzącymi od kwasów tłuszczowych w polioliu z oleju rzepakowego, nadają otrzymywanym piankom elastyczność.



Rys. 5. Schemat obrazujący strukturę poliuretanu w pobliżu wiązania uretanowego w otrzymanych piankach a) RDEG z MDI, b) RREZ z MDI

Fig. 5. Structure of polyurethane close to the urethane bond in obtained foams a) RDEG with MDI b) RREZ with MDI

W piankach RDEG-1, 2, 3 obok wiązania uretanowego występuje krótki, ruchliwy łańcuch eterowy, który nadaje materiałowi dodatkową elastyczność. W materiałach wytworzonych z RREZ segment sztywny, pochodzący od izocyjanianu i wiązań uretanowych, jest powiększony o płaski, sztywny pierścień aromatyczny rezorcyny.

Otrzymane materiały mają dobre właściwości viskoelastyczne i mechaniczne przy stosunkowo wysokich gęstościach pozornych w zakresie 90–100 kg/m<sup>3</sup>. Celem dalszych badań jest uzyskanie dobrej jakości materiałów przy znacznie mniejszych gęstościach, co wymaga opracowania nowych receptur i modyfikacji otrzymywania polioli roślinnych.

### 3. Wnioski

Poliole o różnej budowie chemicznej i określonej liczbie hydroksylowej można uzyskać metodą epoksydacji oleju rzepakowego i otwierania pierścieni oksiranowych w jego epoksydowanej pochodnej różnymi czynnikami nukleofilowymi.

Modyfikowany olej rzepakowy może być z powodzeniem stosowany do otrzymywania elastycznych materiałów poliuretanowych. Stwierdzono, że wprowadzając do receptury pianek polioli z oleju rzepakowego o różnej budowie i w różnych ilościach, można modyfikować właściwości viskoelastyczne i mechaniczne pianek, które zależą od ilości i rodzaju segmentów sztywnych.

## Literatura

- [1] Prociak A., Rojek P., *Poliuretanowe pianki wiskoelastyczne*, Uczelniana Sesja Studenckich Kół Naukowych 2008, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2008.
- [2] Butler D., Obi B., Elwell M., Sonney J-M., Wuilay H., Cosman J., *Recent advances in polyol technology help improve performance of T-80 viscoelastic (VE) foam*, API Polyurethanes Technical Conference 2006, 25-27.09.2006, Salt Lake City, Utah.
- [3] Prociak A., *Poliuretanowe materiały termoizolacyjne nowej generacji*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2008.
- [4] Obi B., Butler D., Babb D., Larre A., *Recent advances in TDI 80/20 with stannous octoate catalyst viscoelastic (VE) foams produced from both hydrocarbon based polyols, as well as natural oil derived polyol (NOP)*, Center for the Polyurethane Industry Conference, September 2007, Orlando.
- [5] Ionescu M., *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Ltd., 2005.
- [6] Hill K., *Fats and oils as oleochemical raw materials*, Pure Appl. Chem., 2000, 72(7), 1255.
- [7] Petrović Z., *Polyurethanes from Vegetable Oils*, Polymer Reviews, 2008, 48, 109.
- [8] Pawlik H., Prociak A., Pielichowski J., *Synteza polioli z oleju palmowego przeznaczonych do otrzymywania elastycznych pianek poliuretanowych*, Czasopismo Techniczne, z. 1-Ch/2009, 111-117.
- [9] Bogdał D., Prociak A., *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*, Blackwell Publishing Professional, 2007.
- [10] Wirpsza Z., *Poliuretany Chemia technologia zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1991.
- [11] Obi B., Schrock A., Asjad Shafi M., Gamboa R., *Highly Porous Super-Soft Viscoelastic Foam Development*, API Polyurethanes Technical Conference 2008, 29.09 – 01.10, San Antonio, Texas, 2008.