

ZYGMUNT WIRPSZA, ANITA BIAŁKOWSKA

Politechnika Radomska

Wydział Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia

Katedra Technologii Ogólnej i Syntetycznych Materiałów Obuwniczych

ul. Bolesława Chrobrego 27, 26-600 Radom

Segmentowe polieterouretany kondensacyjne jako składniki tworzyw skóropodobnych

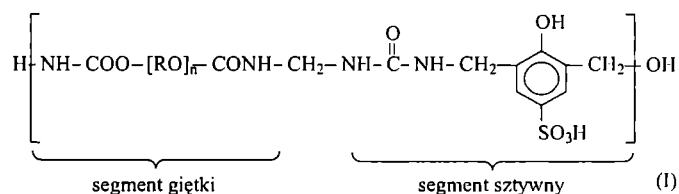
SEGMENTED CONDENSATION POLYETHER URETHANES AS COMPONENTS OF LEATHERLIKE POLYMERS

Summary — Results of investigation into the production of segmented condensation polyether urethanes (SPURK) without application of isocyanates for their synthesis [formula (I)] were presented. SPURK was obtained from oligoether dicarbamates, urea, phenylsulphonic acid and formaldehyde as water suspensions, formulated into poromeric films. Oligoether carbamates, being the flexible segment, were obtained in result of ethyl urethane amidation of appropriate oligoxypropylenediols or oligoxybutylenediols (Table 1). Urea, phenylsulphonic acid and formaldehyde were used to obtain the rigid segments [MKF, see formula (2) and (3)], blending homogeneously with the dicarbamates. Polycondensation of dicarbamates with MKF is presented in formula (4). Optimum conditions for performing each SPURK synthesis process were determined (Scheme A). Effect of SPURK composition and thermal processing conditions on their useful properties [water vapor sorption and desorption, breaking stress, relative elongation on break and resistance to water action (Tables 2—7)] was investigated. SPURK received from oligoxybutylene dicarbamate (molecular weight of the initial diol = 1000), MKF 112 and formaldehyde at molar ratios of 1:1:1 had optimal useful properties. Such polymer could be used for manufacturing air permeable leatherlike materials. **Key words:** segmented condensation polyether urethane, non-isocyanate polyurethanes, useful properties, air permeable leatherlike materials.

W ciągu ostatnich lat wyprodukowano na świecie kilkadziesiąt rodzajów tzw. oddychających materiałów skóropodobnych, które znalazły tylko ograniczone zastosowanie w przemyśle obuwniczym, ze względu na niedostateczną sorpcję i desorpcję pary wodnej, zbyt duży moduł sprężystości podłużnej w warunkach małych odkształceń [1] oraz zbyt wysoką cenę (wynikającą m.in. z wysokiej ceny izocyjanianów stanowiących materiał wyjściowy w wytwarzaniu najlepszych tworzyw skóropodobnych).

W Politechnice Radomskiej opracowano nowe, nieoparte na izocyjanianach, segmentowe polieterouretany kondensacyjne (SPURK) na podstawie dikarbaminianów oligoeterowych, formaldehydu, mocznika i kwasu fenylosulfonowego, służące do otrzymywania oddychających tworzyw skóropodobnych [2—10]. W SPURK wiązania uretanowe pochodzą z grup karbaminianowych. Ugrupowania uretanowe, mocznikowe i kwasu fenylosulfonowego połączone mostkami metylenowymi

formaldehydu tworzą segmenty sztywne, łańcuchy oligoalkylenowe stanowią natomiast segmenty giętkie [wzór (I)]. Koszt takich polieterouretanów byłby o ok. 1/3 niższy niż odpowiednich PUR izocyjanianowych; odpowiednio tańsze byłyby również tworzywa skóropodobne otrzymywane przy użyciu tych nowych produktów.



Wprowadzenie kwasu fenylosulfonowego w skład SPURK zwiększa do 10—20% sorpcję i desorpcję pary wodnej. Dzięki temu osiąga się podobne wartości jak w przypadku skóry naturalnej, podczas gdy sorpcja typowego PUR izocyjanianowego wynosi zaledwie

1—4%. SPURK sorbujące parę wodną powinny więc być doskonałymi materiałami do wyrobu higienicznych (odychających) tworzyw skóropodobnych.

Skoncentrowaliśmy się na otrzymywaniu SPURK z dikarbaminianów oligooksybutylenowych o regularnej budowie łańcucha giętkiego, zapewniającego polieterouretanowi wytrzymałość mechaniczną podobną do wytrzymałości poliestrouretanów, ponieważ stwierdziliśmy [3, 4], że SPURK z wielokarbaminianów oligooksypropylenowych mają, analogicznie do odpowiednich PUR izocyjanianowych [11], zbyt małą wytrzymałość mechaniczną, a brak jest jeszcze technologii otrzymywania wielokarbaminianów oligoestrowych. Dążyliśmy przy tym do otrzymania SPURK w postaci błon o strukturze poromerycznej, otwartokanalikowej, przepuszczających powietrze i parę wodną, lecz nieprzepuszczających wody.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W pracy wykorzystywano następujące materiały:

— oligooksypropylenodiol ($M = 2000$) o nazwie „Rokopol D 2002” — Zakłady Chemiczne Rokita w Brzegu Dolnym;

— oligooksypropylenodiol ($M = 700$) o nazwie „Rokopol P-7” — producent jw.;

— oligooksybutylenodiol ($M = 1000$) PTMG-1000 — DuPont;

— oligooksybutylenodiol ($M = 2000$) PTMG-2000 — DuPont;

— uretan etylowy (cz.) — Xenon Łódź;

— tetrabutoksytytan (cz.) — Schuchardt, Monachium (Niemcy);

— toluen (cz.d.a.) — OBR Przemysłu Rafineryjnego w Płocku;

— kwas fenylosulfonowy otrzymywany we własnym zakresie z fenolu i kwasu siarkowego [8];

— mocznik (cz.d.a.) — POCh Gliwice;

— formalinę techniczną o stężeniu 34—37% — Zakłady Azotowe w Tarnowie;

— wodorotlenek potasu lub sodu (cz.d.a.) — POCh Gliwice.

Otrzymywanie dikarbaminianów oligooksyalkilenowych [por. równanie (1)]

Dikarbaminiany oligooksyalkilenowe (oligoeterowe) otrzymywano wg [13]. W kolbie trójzszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, kolumnę do wypełnienia (pierścienie Raschiga) oraz głowicę do destylacji azeotropowej umieszczano oligooksyalkilenodiol („Rokopol P-7”, „Rokopol D-2002”, PTMG-1000, lub PTMG-2000), uretan etylowy (stosunek molowy 1:2,8) i toluen. Mieszaninę reakcyjną odwadniano na drodze destylacji azeotropowej, następnie dodawano tetrabutoksytytan jako

katalizator reakcji. Reakcję amidowania prowadzono w temperaturze wrzenia azeotropu, oddestylowując wydzielający się etanol i zwracając rozpuszczalnik (toluen). Za kryterium zakończenia reakcji przyjmowano temperaturę par destylatu (ok. 403 K) i liczbę hydroksylową produktu równą zero. Z tak otrzymanego dikarbaminianu oddestylowywano pod zmniejszonym ciśnieniem resztkowy toluen i nadmiar uretanu etylowego. Wydajność reakcji obliczano na podstawie ilości oddestylowanego etanolu oraz masy produktu reakcji w kolbie.

Otrzymywanie segmentu sztywnego MKF [por. równania (2) i (3)]

Do kolby trójzszyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr i chłodnicę zwrotną wprowadzano kwas fenylosulfonowy, po czym dodawano roztwór mocznika w formalinie z taką szybkością, by temperatura reakcji nie przekraczała 333 K, ponieważ w wyższej temperaturze następuje niekorzystny rozkład grup SO_3H do grup SO_2 . Stosunek molowy mocznik:kwas fenylosulfonowy:formaldehyd wynosił 1:1:1 lub 1:1:2 (produkty tej reakcji oznaczono odpowiednio MKF 111 i MKF 112). Reakcja przebiegała egzotermicznie. Za koniec reakcji uznawano samorzutne obniżenie temperatury mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej.

Otrzymywanie SPURK

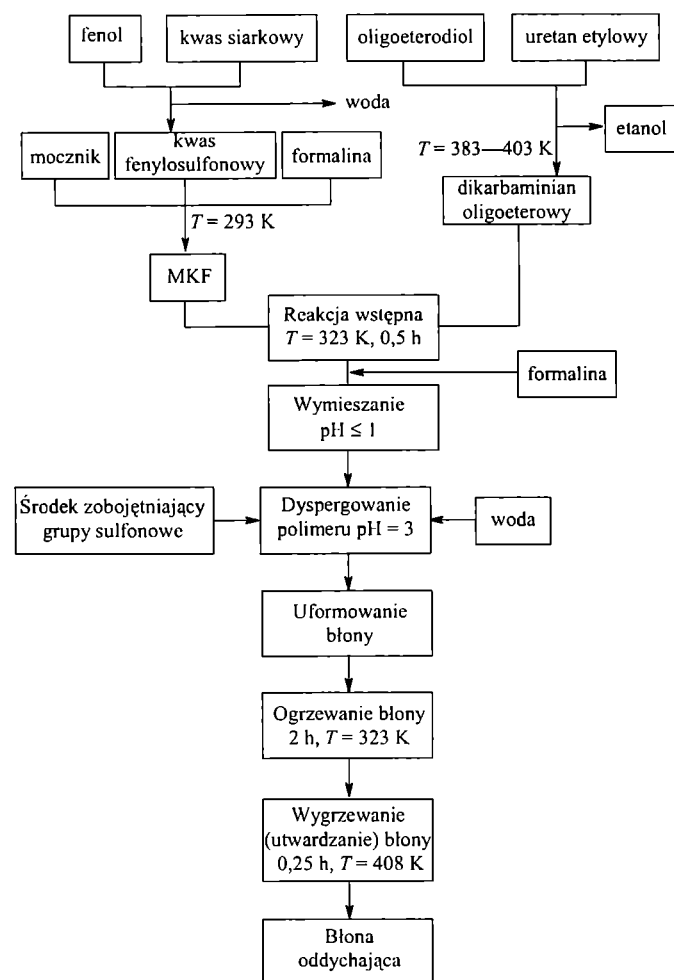
Dikarbaminian oligooksyalkilenowy mieszano z:

— MKF 111, dodając formaldehyd (w celu połączenia segmentu giętkiego i sztywnego mostkiem metylenowym) [por. równanie (4)], albo

— MKF 112 (segment sztywny zawierający ugrupowania $-\text{CH}_2\text{OH}$ reaguje z segmentem giętkim). Mieszanie to trwało bądź chwilę w temperaturze pokojowej, bądź też 0,5 h w temp. 323 K. Następnie do układu dodawano formaldehyd (w postaci formaliny) i dalej mieszano w temperaturze pokojowej w typowym reaktorze szklanym. Podczas reakcji pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej i oznaczano czas żelowania oraz graniczną liczbę lepkościową klarownego roztworu. Po ustaleniu się maksymalnej granicznej liczby lepkościowej (tzn. po osiągnięciu maksymalnego ciężaru cząsteczkowego) doprowadzano pH utworzonego SPURK do różnych wartości (w przedziale 1—7) za pomocą wodnych roztworów NaOH lub KOH i oceniano wzrokowo postać (emulsja, zawiesina, roztwór) oraz stabilność otrzymanych produktów. Następnie oznaczano czas żelowania polieterouretanu.

Zobojętniane do różnych wartości pH próbki SPURK wylewano na płytki szklane i rozprowadzano cienką warstwą za pomocą aplikatora. Tak przygotowane warstwy ogrzewano w suszarce w ciągu 0,5—4,0 h w temp. 323—408 K. Następnie określano wpływ warunków ogrzewania na wygląd SPURK oraz niektóre ich właści-

wości (higieniczne, wytrzymałościowe, odporność na wodę, gęstość pozorną).



Schemat A. Schemat technologiczny procesu otrzymywania SPURK

Scheme A. Process scheme of obtaining condensation polyurethane segmented films

Metody badań i analiz

— Liczbę hydroksylową (LH) oznaczano wg PN-71/C-0341,

— Rozkład ciężarów cząsteczkowych oznaczano metodą chromatografii żelowej za pomocą aparatu „Chromatopac R4A” firmy Perkin-Elmer,

— Graniczną liczbę lepkościową (GLL) oznaczano w temp. 293 K za pomocą wiskozymetru Höpplera, zgodnie z [12], stosując dimetyloformamid jako rozpuszczalnik. Wartość GLL oznaczano metodą ekstrapolowania lepkości zredukowanej w funkcji stężenia do stężenia zerowego (zakres stężeń badanych roztworów $3 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ g/cm³),

— Naprężenie zrywające i wydłużenie względne przy zerwaniu oznaczano zgodnie z normą ISO 37:1977, za pomocą zrywarki PM-30 i grubościomierza DM-100,

— Strukturę błon polimerowych określano skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) „JEOL-JSM-5400” oraz mikroskopem optycznym FSMA-3400,

— Sorpcję i desorpcję pary wodnej oznaczano wg normy PN-79/C-8131,

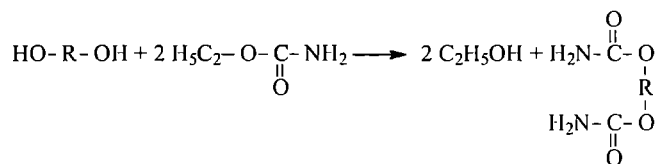
— Odporność na działanie wody oznaczano wg normy PN-83/C-3111,

— Pozostałość po moczeniu w wodzie oznaczano określając procentową zawartość (pozostałość) po 24 h moczenia w wodzie w temp. pokojowej lub po 0,5 h utrzymywania polimeru we wrzącej wodzie.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Otrzymywanie dikarbaminianów oligooksyalkilennych

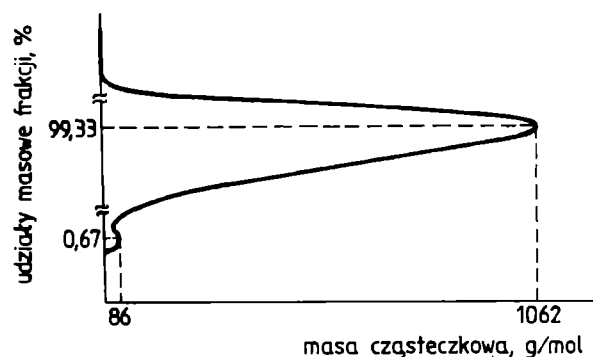
Dikarbaminiany oligooksyalkilennowe zawierają giętki łańcuch oligoeterowy i dwie reaktywne grupy karbaminianowe [9]. Jak już wspomnieliśmy otrzymywaliśmy je metodą amidowania (transestryfikacji) uretanem etylowym czterech różnych oligoeterodioli („Rokopolu P-7”, „Rokopolu D-2002”, PTMG-1000 i PTMG-2000) wg [12].



gdzie: R = $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $-(\text{CH}_2)_4-$ (1)

Skład mieszaniny reakcyjnej, warunki amidowania oligooksyalkilennodioli oraz bilans i wyniki tego procesu zestawiono w tabeli 1.

Stwierdziliśmy, że wydajność reakcji wynosi 95–100% wydajności teoretycznej, bez względu na rodzaj amidowanego oligooksyalkilennodiolu.



Rys. 1. Chromatogram żelowy PTMG-1000 (przed amidowaniem)

Fig. 1. Gel chromatogram of PTMG-1000 (before amidation)

Dikarbaminiany oligooksypropylenowe D-2002-U i P-7-U (otrzymane z odpowiednich „Rokopoli”) były lepкими, przezroczystymi jasnobrązowymi cieczami, zaś

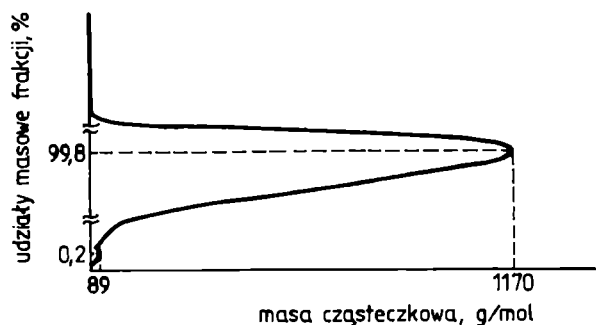
Tabela 1. Warunki otrzymywania dikarbaminianów oligooksyalkilenowych (DKOOA) w wyniku amidowania oligooksyalkilenodiolu (OOAD) uretanem etylowym (UE); stosunek molowy OOAD:UE = 1:2,8

Table 1. Conditions applied for the production of oligooksyalkilene dicarbamates (DKOOA) by oligooksyalkilenediol (OOAD) amidation with ethyl urethane (UE); molar ratio OOAD:UE = 1:2.8

Rodzaj OOAD	Skład surowcowy				Odwadnianie surowców				Warunki reakcji			Ilość destylatu			Wydajność DKOOA		Stopień zamidowania DKOOA		
	OOAD		UE		toluen, cm ³	Ti(OBu) ₄ , cm ³	T, K	t, h	ilość oddestylowanej wody, cm ³	T, K	t, h	T oparów destylatu, K	etanol, cm ³	UE g	toluen, cm ³	g	%	LH, mg KOH/g	%
	g	mol	g	mol															
PTMG 1000	750	0,75	150	1,7	1000	4	383-403	16	7	393-403	18	383-403	126	100	990	775	95	0,3	97
„Rokopol P-7”	700	1,0	203	2,28	1000	4	383-403	10	5	393-403	19	383-403	113	24	989	772	98	0,2	98
„Rokopol D-2002”	1000	0,5	101	1,14	1000	4	383-403	10	4	394-403	21	383-403	58	12,3	989	1043	100	0	100
PTMG-2000	1000	0,5	101	1,14	1000	4	383-403	11	4	393-403	20	383-403	58	12,31	988	1042	100	0	100

dikarbaminiany oligooksybutylenowe PTMG-U (otrzymane z odpowiednich PTMG) stanowiły maziste, jasnożółte, woskowate ciała stałe.

Bliska zeru wartość LH świadczy o całkowitym lub prawie całkowitym zamidowaniu grup hydroksylowych w OOAD. O prawidłowym doborze metody amidowania świadczy niezmienny rozkład ciężaru cząsteczkowego końcowego, oligomerycznego dikarbaminianu w stosunku do wyjściowego oligooksyalkilenodiolu [wartość ciężaru cząsteczkowego zwiększa się tylko o ciężar cząsteczkowy przyłączonych grup uretanowych (rys. 1 i 2)]. Otrzymane w ten sposób oligomeryczne dikarbaminiany stanowiły półprodukt do otrzymywania SPURK.



Rys. 2. Chromatogram żelowy DKOOA powstałego z PTMG-1000 (bezpośrednio po amidowaniu)

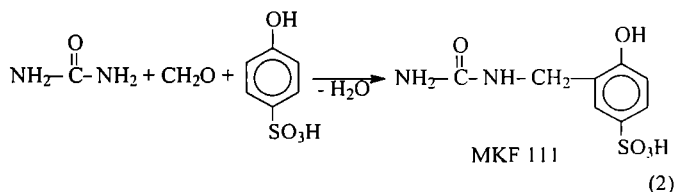
Fig. 2. Gel chromatogram of DKOOA obtained from PTMG-1000 (directly after amidation)

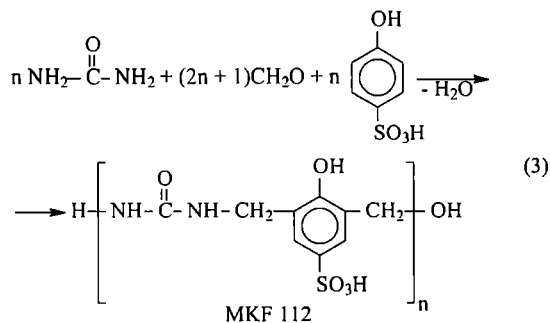
Otrzymywanie segmentu sztywnego

Dobierając monomery kondensacyjne jako składniki segmentów sztywnych rozważaliśmy m.in. mocznik, me-

laminę i fenol (lub ich pochodne). Wytypowaliśmy kwas fenylosulfonowy jako pochodną fenolu ze względu na jego nietość oraz obecność grupy sulfonowej zapewniającej otrzymywanemu polimerowi większą wytrzymałość i hydrofilowość; co prawda miesza się on z dikarbaminianami (sam lub w postaci roztworu w formalinie), lecz nie tworzy z nimi polimerów o właściwościach użytkowych. Wyliminowaliśmy natomiast melaminę z powodu jej nierozpuszczalności i trudnej mieszalności z dikarbaminianami oligooksybutylenowymi. Zastosowaliśmy za to tani i ogólnodostępny mocznik, który wprawdzie sam lub w postaci roztworu w formalinie nie miesza się z dikarbaminianami, ale już produkt jego reakcji z kwasem fenylosulfonowym i formaldehydem jest dobrze mieszalny z dikarbaminianami oligooksybutylenowymi i tworzy z nimi SPURK o korzystnych właściwościach użytkowych. Dlatego we wstępnej reakcji mocznika, kwasu fenylosulfonowego i formaldehydu w stosunku molowym odpowiednio 1:1:1 [MKF 111 — równanie (2)] lub 1:1:2 [MKF 112 — równanie (3)] otrzymaliśmy segment sztywny MKF, w którym mocznik i kwas fenylosulfonowy połączone są mostkiem metylenowym pochodzącym z formaldehydu.

Reakcja powstawania segmentu sztywnego (MKF) jest egzotermiczna i autokatalizowana przez wolne grupy sulfonowe SO₃H z kwasu fenylosulfonowego. Towarzyszy jej stopniowy wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej od 293 K do ok. 330 K.

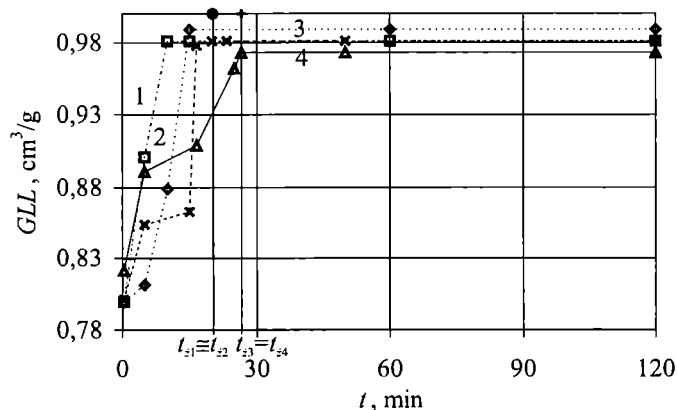




Temperatura mieszaniny reakcyjnej samorzutnie obniża się do pokojowej w ciągu 1 h od chwili zakończenia wkrapiania roztworu mocznika w formalinie. Roztwory segmentu MKF są brunatnymi, stabilnymi, przezroczystymi cieczami.

Otrzymywanie, właściwości i struktura SPURK

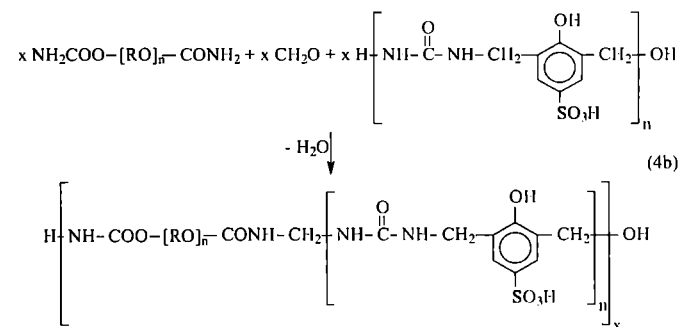
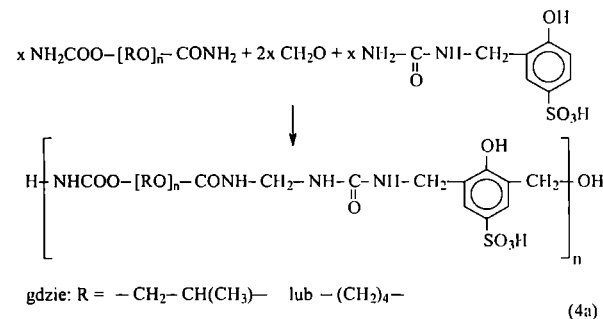
Reakcja polikondensacji dikarbaminianów oligooksybutylenowych (PTMG-1000-U, PTMG-2000-U) z MKF zawierającym wolne grupy SO_3H i z formaldehydem jest reakcją egzotermiczną [równania (4a) i (4b)]. Optymalnym czasem reakcji otrzymywania SPURK jest czas, w ciągu którego osiąga on maksymalny ciężar cząsteczkowy, ale jeszcze nie zestala się (daje się formować). Jako bezpieczny czas przyjęliśmy wynikającą z rys. 3 wartość 3/4 czasu żelowania polimeru w temperaturze pokojowej. Czasy te w odniesieniu do poszczególnych próbek



Rys. 3. Zmiany granicznej liczby lepkościowej (GLL) w temp. 293 K SPURK otrzymanych z równomolowych ilości PTMG-1000-U, formaldehydu, MKF (111 lub 112) o niezobojętnionych grupach $-\text{SO}_3\text{H}$ (wykresy 1, 2) i zobojętnionych grupach SO_3H (wykresy 3, 4) oraz czas żelowania polimerów (t_2): 1 — MKF 111, $\text{pH} \leq 1$; 2 — MKF 112, $\text{pH} \leq 1$; 3 — MKF 111, $\text{pH} = 3$; 4 — MKF 112, $\text{pH} = 3$

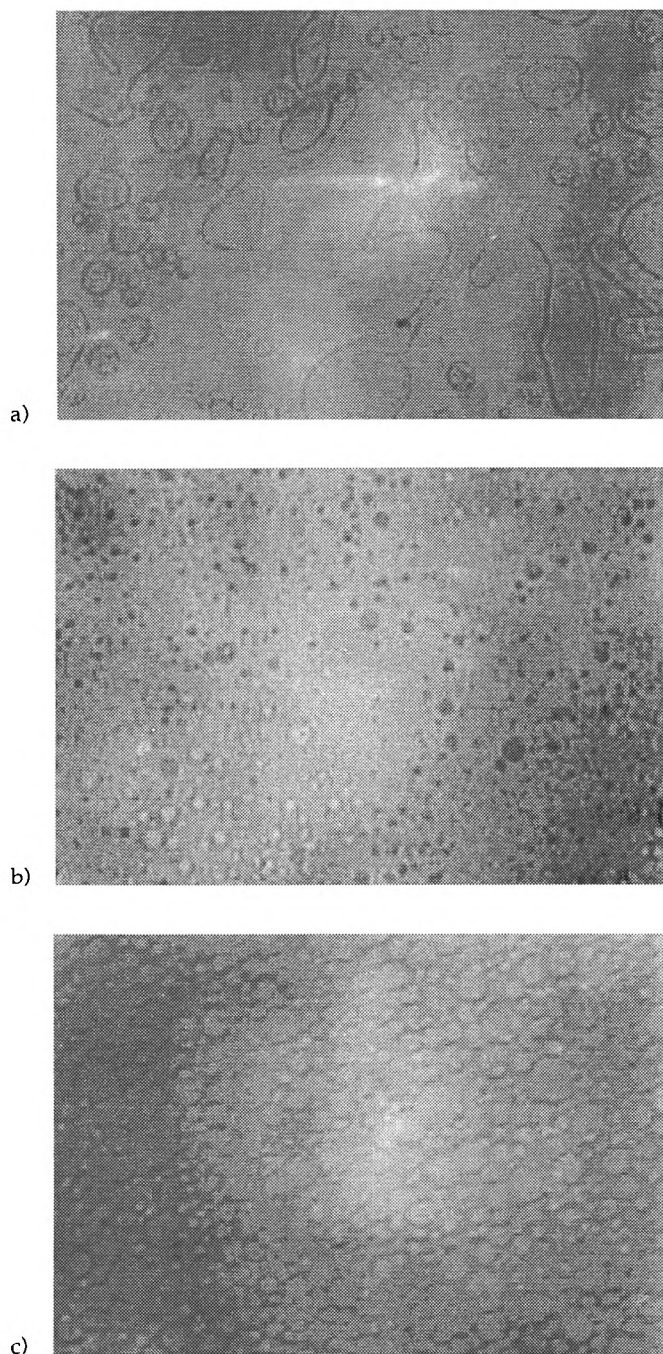
Fig. 3. Change of threshold viscosity of SPURK obtained from equimolar PTMG-1000-U, formaldehyde, MKF (111 or 112) at 293 K, with not neutralized $-\text{SO}_3\text{H}$ groups (samples 1, 2) and neutralized SO_3H groups (samples 3, 4) and polymer gelling time (t_2): 1 — MKF 111, $\text{pH} \leq 1$; 2 — MKF 112, $\text{pH} \leq 1$; 3 — MKF 111, $\text{pH} = 3$; 4 — MKF 112, $\text{pH} = 3$

wynoszą: próbka 1 — 20,3 min, próbka 2 — 20,2 min, próbka 3 — 26,7 min, próbka 4 — 26,7 min. Po osiągnięciu przez każdą z próbek maksymalnej wartości GLL przerywaliśmy reakcję kondensacji (zobojętniając grupy sulfonowe roztworem KOH lub NaOH do osiągnięcia podanego uprzednio przedziału pH 1—7).



Segmentowy polieterouretan kondensacyjny otrzymywaliśmy w postaci zawiesiny wodnej. Stwierdziliśmy, że zawiesiny tworzące jednorodne błony otrzymuje się z polikondensatów zobojętnionych do pH 2,5—3,0, bez względu na skład mieszaniny reakcyjnej. Wartość $\text{pH} = 3$ odpowiada całkowitemu zobojętnieniu grup SO_3H , a pozostawieniu wolnych grup fenolowych (co potwierdzono, miareczkując sam kwas fenylosulfonowy). Zobojętniane do tego optymalnego pH SPURK tworzą trwale zawiesiny typu woda w oleju lub olej w wodzie, w zależności od ilości wody wprowadzanej podczas zobojętniania. Zobojętnienie polimeru od $\text{pH} \leq 1$ do optymalnego $\text{pH} = 3$ przedłuża czas życia (żelowania) poliuretanu (por. krzywe 1, 2 z krzywymi 3, 4 na rys. 3).

Na stopień zdyspergowania, a także na właściwości SPURK wywiera wpływ stężenie środka zobojętniającego (rys. 4). Najwyższy stopień zdyspergowania SPURK uzyskaliśmy w przypadku użycia 1—2 N roztworów KOH. Utwardzone błony (por. dalszy tekst) otrzymywane z takich dyspersji charakteryzują się największą i równomierną porowatością (rys. 5). Gęstość pozorna otrzymywanych błon mieści się w przedziale od 800 kg/m^3 (błony poromeryczne) do 1300 kg/m^3 (błony lite), odpowiada to porowatości 38%—0%.

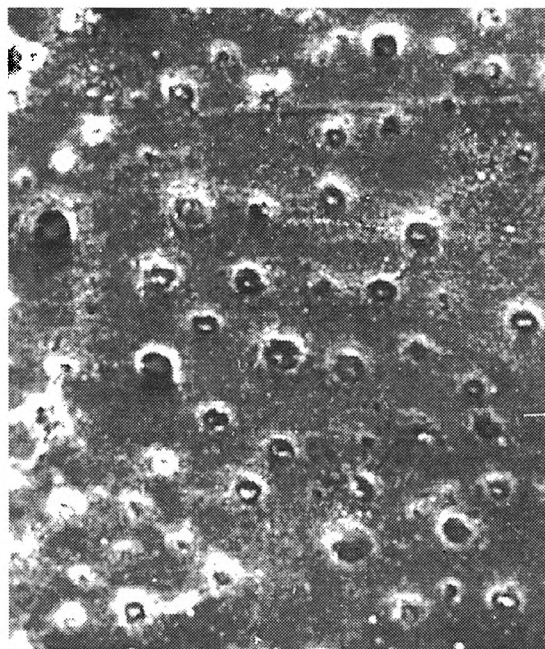


Rys. 4. Wpływ stężenia wodnych roztworów KOH na stopień zdyspergowania zawiesin SPURK; stężenie roztworu KOH: a) 0,5 N (38% zawartości polimeru w wodzie), b) 1,0 N (56% zawartości polimeru w wodzie), c) 2,0 N (76% zawartości polimeru w wodzie) (powiększenie 400×)

Fig. 4. Effect of KOH water solution concentration on dispersion of SPURK suspensions; concentration of KOH solution: a) 0,5 N (38% polymer content in water), b) 1,0 N (56% polymer content in water), c) 2,0 N (76% polymer content in water) (400×)

Wpływ warunków kondensacji na właściwości błon

Dalsza polikondensacja w błonach przebiega dwuetapowo. Najpierw w ciągu 2 h w temp. 323 K błony



Rys. 5. Uzyskane metodą SEM zdjęcie warstwy licowej SPURK (powiększenie 300×). Skład SPURK: równomolowe ilości PTMG-1000-U, MKF 112 i formaldehydu; obróbka termiczna: I etap — 2 h w temp. 323 K, II etap — 15 min w temp. 408 K

Fig. 5. SEM photo of SPURK surface (300×). SPURK content: equimolar PTMG-1000-U, MKF 112, formaldehyde; thermal treatment: Stage I — 2 h at 323 K, Stage II — 15 min at 408 K

zestalają się wskutek odparowania wody, pozostając jeszcze rozpuszczalne, następnie utwardzają się w ciągu 15 minut w temp. 408 K. Jak wynika z tabeli 2, w razie zbyt krótkiego czasu ogrzewania na I etapie (< 2 h) uzyskuje się błony końcowe o gorszych właściwościach wytrzymałościowych i higienicznych. Natomiast ogrzewanie w temp. 323 K dłużej niż 2 h jest bezcelowe, gdyż nie powoduje polepszenia właściwości błon.

Konieczne okazało się stosowanie dwuetapowej obróbki termicznej (tabela 3), ponieważ jeżeli zawiesiny ogrzewa się od razu w temp. > 323 K, to następuje destrukcja błony (tabela 2). Otrzymywane w optymalnych warunkach I etapu błony były jednorodne, pyłosuche i niekleiste.

Jak już wspomniano, czas ogrzewania błon na drugim etapie w temp. 323 K nie wpływał w sposób istotny na badane właściwości polimeru (tabela 4). Z przedłużaniem czasu wygrzewania błon (15–360 min) w temp. 408 K pogarszają się wskaźniki wytrzymałościowe, natomiast, podobnie jak w temp. 323 K, czas ten nie wpływa na sorpcję i desorpcję pary wodnej. Największą wodoodporność mają SPURK wygrzewane w ciągu 15 min w temp. 408 K. Bardzo małe lub wręcz zerowe wartości sorpcji i desorpcji pary wodnej oraz wodoodporności i właściwości wytrzymałościowych błon wygrzewanych w temp. 433 K wskazują na procesy destrukcyjne poli-

T a b e l a 2. Wpływ czasu i temperatury ogrzewania na I etapie na wybrane właściwości błon SPURK; skład SPURK: równomolowe ilości PTMG-1000-U, MKF 112 i formaldehydu; pH = 3

T a b l e 2. Effect of Stage I heating time and temperature on selected properties of SPURK membranes; SPURK composition — equimolar quantities of PTMG-1000-U, MKF 112, formaldehyde; pH = 3

Warunki ogrzewania		Wygląd zewnętrzny	Właściwości błon				
temperatura K	czas, h		naprężenie zrywające MPa	wydłużenie względne przy zerwaniu, %	sorpcja pary wodnej, %	desorpcja pary wodnej, %	pozostałość po moczeniu w wodzie przez 0,5 h w temp. 373 K, %
323	0,50	kleista błona	0,2	1	0,12	0,11	0
	1,50	mało kleista błona	0,6	12	2,50	1,85	0
	1,75	niekleista błona	10,1	180	8,90	8,4	6
	2,00		11,0	400	13,0	13,0	20
	2,25		11,1	400	13,1	13,0	20
	3,00		10,9	410	13,0	12,9	21
	4,00		11,0	400	13,0	12,8	20
333	0,5	kleista błona	—	—	—	—	—
	0,75		—	—	—	—	—
	1,00	błona z nielicznymi czerwonymi plamami	8,0	280	10,1	9,0	13
	2,00		6,0	200	5,2	5,0	7
	3,00		2,0	70	4,1	4,0	3
	4,00		0	0	0	0	0
353—403	0,5—4,0	układ dwufazowy: czerwona ciecz z zawieszonym w niej ciałem stałym	0	0	0	0	0

T a b e l a 3. Właściwości błon otrzymanych: A) jednoetapowo — 2h w temp. 323 K i B) dwuetapowo — 2h w temp. 323 K i 15 min w temp. 408 K; skład SPURK: stosunek molowy PTMG-1000-U:MKF 111 = 1,1:1,1; bez reakcji wstępnej

T a b l e 3. Properties of received membranes: A) Single stage — 2 h at 323 K and B) Two stages — 2 h at 323 K and 15 min at 48 K; SPURK composition — molar ratio PTMG-1000-U:MKF 111 = 1.1:1.1; without preliminary reaction

Próbka	Sorpcja pary wodnej, %	Desorpcja pary wodnej, %	Naprężenie zrywające, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Odporność na działanie wody ^{*)} , %
A	17,3	17,1	21,2	407,1	81
B	17,1	17,1	38,0	400,1	95

*) Odporność na działanie wody + stosunek naprężenia zrywającego próbki poddawanej w ciągu 24 h działaniu wody w temperaturze pokojowej do naprężenia zrywającego wyjściowej próbki.

meru w tej temperaturze. Stąd za optymalne warunki wygrzewania uformowanych i zestalonych już uprzednio na I etapie (2 h w temp. 323 K) błon przyjęliśmy 15 min w temp. 408 K.

Wpływ składu SPURK na właściwości

Wzrost zawartości segmentu sztywnego w polietero-uretanach kondensacyjnych o wyjściowym stosunku molowym MKF:dikarbaminian oligooksybutylenowy <1:1 powoduje zwiększenie sorpcji i desorpcji pary wodnej, naprężenia zrywającego, zmniejszenie wydłużenia względnego przy zerwaniu i wzrost wodoodporności (tabela 5). Po przekroczeniu stosunku molowego MKF:DKOOA 1:1 właściwości wytrzymałościowe i wodoodporność wyraźnie pogarszają się, a nie zmieniają się sorpcja i desorpcja pary wodnej. Za optymalny stosu-

nek molowy MKF:DKOOA przyjęliśmy więc 1:1. Warto podkreślić, że w przypadku stosunku molowego <0,8:1 reakcja polikondensacji w zasadzie nie zachodzi.

Jak wynika z tabeli 6, rodzaj użytego dikarbaminianu (P-7-U, D-2002-U, PTMG-1000-U, PTMG-2000-U) wpływa istotnie na właściwości polimeru.

Na właściwości błon wywiera także wpływ rodzaj segmentu sztywnego w SPURK. Jak wynika z tabeli 5, SPURK na podstawie MKF 112 były usieciowane i wykazywały tylko 1—4% ubytku masy po 0,5 h ogrzewania we wrzącej wodzie, podczas gdy ubytek masy SPURK z MKF 111 wynosił aż 50—60%; te ostatnie produkty mają natomiast lepsze właściwości mechaniczne. Ze względu jednak na większą odporność na działanie wody (większa pozostałość po moczeniu) i wciąż jeszcze zadowalające wskaźniki wytrzymałościowe (porówny-

Tabela 4. Wpływ czasu i temperatury II etapu kondensacji na właściwości SPURK o składzie jak w tabeli 2, o zobojętnionych za pomocą 1 N KOH grupach SO₃H, ogrzewanego na I etapie przez 2 h w temp. 323 K

Table 4. Effect of Stage II condensation time and temperature on properties of SPURK with compositions as in Table 2, with SO₃H groups neutralized with 1N KOH, heated at Stage I for 2 h at 323 K

Temperatura wygrzewania, K	Czas wygrzewania, min	Sorpcja pary wodnej, %	Desorpcja pary wodnej, %	Napężenie zrywające, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Pozostałość po moczeniu przez 24 h w wodzie w temp. pokojowej, %
323	15	13,2	13,1	16,9	400	65
	30	13,4	13,2	17,4	470	65
	60	13,5	13,4	18,6	420	65
	120	13,5	13,5	18,6	450	65
	240	13,4	13,2	18,2	470	65
	360	13,5	13,4	18,4	440	65
408	15	13,1	13,0	21,0	400	93
	30	13,0	13,0	20,9	350	85
	60	13,4	13,4	20,9	300	84
	120	13,5	13,5	20,8	340	80
	240	13,2	13,2	20,0	350	50
	360	13,1	13,0	20,0	320	40
433	15	2,4	2,1	9,0	100	10
	30	2,2	2,0	8,9	110	0
	60	0	0	0	0	0
	120	0	0	0	0	0
	240	0	0	0	0	0
	360	0	0	0	0	0

Tabela 5. Wpływ składu na właściwości SPURK; polikondensacja jednoetapowa (2 h w temp. 323 K); bez reakcji wstępnej

Table 5. Effect of composition on SPURK membrane properties; single stage polycondensation for 2 h at 323 K; without preliminary reaction

Stosunek molowy surowców ^{*)}	Rodzaj segmentu sztywnego MKF	Sorpcja pary wodnej, %	Desorpcja pary wodnej, %	Napężenie zrywające, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Pozostałość po moczeniu w ciągu 0,5 h w temp. 373 K, %
0,8:0,8:1:2,6 (0,8:1)	MKF 111	12,9	12,8	19,0	490	47,0
	MKF 112	13,0	12,9	13,0	420	97,2
0,9:0,9:1:2,8 (0,9:1)	MKF 111	13,0	13,0	20,0	480	51,0
	MKF 112	13,4	13,2	15,0	410	98,1
1:1:1:3 (1:1)	MKF 111	17,1	17,0	21,0	480	51,3
	MKF 112	17,0	16,9	15,0	405	98,7
2:2:1:5 (2:1)	MKF 111	13,3	13,1	10,2	110	43,9
	MKF 112	13,7	13,7	5,7	180	97,0
3:3:1:7 (3:1)	MKF 111	14,0	13,9	7,6	100	40,3
	MKF 112	14,1	13,7	6,8	150	89,9

^{*)} Surowce: kwas fenylosulfonowy:mocznik:dikarbaminian oligooksybutylenowy:formaldehid; w nawiasie podano stosunek molowy MKF:dikarbaminian oligooksybutylenowy.

walne z wytrzymałością PUR izocyjanianowych [11]), wytypowaliśmy MKF 112 jako składnik segmentu sztywnego.

Ogólnie biorąc, najlepsze właściwości użytkowe wykazuje SPURK otrzymany z PTMG-1000-U, MKF 112 i formaldehydu, użytych w stosunku molowym 1:1:1 (tabela 4). Polymer taki charakteryzuje się sorpcją i desorpcją pary wodnej zbliżoną do sorpcji i desorpcji skóry naturalnej, ma dużą odporność na działanie wody (ok.

99%), niezłe właściwości mechaniczne oraz dobrą adhezję do materiałów polarnych.

Wpływ wody na właściwości błon SPURK

Jak już wspomnieliśmy w części doświadczalnej, właściwą polikondensację błon SPURK poprzedza proces 30-minutowego mieszania w temp. 323 K dikarbaminianu oligooksyalkilenowego z MKF (111 lub 112). Wprowadziliśmy tę reakcję wstępną w celu zwiększenia

T a b e l a 6. Charakterystyka SPURK na podstawie różnych dikarbaminianów i MKF 112 z reakcją wstępną (0,5 h, 323 K); polikondensacja jednoetapowa (2 h w temp. 323 K); stosunek molowy DKOOA:MKF 112 = 1,2:1,2

T a b l e 6. Characteristics of SPURK received from different dicarbamates and MKF 112 with preliminary reaction (0.5 h, 323 K); single stage condensation (2 h at 323 K); molar ratio — DKOOA:MKF 112 = 1.2:1.2

Rodzaj dikarbaminianu	Naprężenie zrywające, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	Sorpcja pary wodnej, %	Desorpcja pary wodnej, %
D-2002-U (<i>M</i> = 786)	1,6	440	14,0	12,0
P-7-U (<i>M</i> = 2086)	8,0	290	18,8	18,7
PTMG-1000-U (<i>M</i> = 1086)	21,0	400	13,5	13,4
PTMG-2000-U (<i>M</i> = 2086)	4,7	175	8,4	4,8

T a b e l a 7. Porównanie niektórych typowych właściwości SPURK (o składzie jak w tabeli 2) otrzymywanych: 1 — bez reakcji wstępnej, 2 — z reakcją wstępną; polikondensacja jednoetapowa (0,5 h w temp. 323 K)

T a b l e 7. Comparison of certain properties of SPURK (composition as in Table 2) received: 1 — without preliminary reaction; 2 — with preliminary reaction (the preliminary reaction — 0.5 h at 323 K)

Sposób otrzymywania SPURK	Sorpcja pary wodnej, %	Desorpcja pary wodnej, %	Przepuszczalność pary wodnej $g/(m^2 \cdot h)$	Naprężenie zrywające, MPa		Wydłużenie względne przy zerwaniu, %		Pozostałość po moczeniu w temp. 373 K, w ciągu 0,5 h, %
				na sucho ^{*)}	na mokro ^{**)}	na sucho ^{*)}	na mokro ^{**)}	
1	17,0	16,9	12,3	15,0	3,0	405	20	98,0
2	16,8	16,7	12,0	21,0	14,2	400	320	99,0

^{*)} na sucho — bezpośrednio po otrzymaniu SPURK,

^{**)} na mokro — po 24 h moczenia SPURK w wodzie o temp. 293 K.

odporności polimeru na działanie wody, stwierdziliśmy bowiem, że SPURK otrzymywane bez takiego etapu charakteryzują się wprawdzie doskonałymi właściwościami mechanicznymi na sucho, tracą jednak niemal całkowicie wytrzymałość po 24 h moczenia w wodzie (tabela 7). Właściwości wytrzymałościowe SPURK otrzymywanych z reakcją wstępną i oznaczane po 24 h moczenia w wodzie stanowią 65—80% wartości odpowiednich oznaczeń na sucho. Ten etap reakcji, niezbędny do uzyskania wodoodporności, nie wpływa na pozostałe właściwości polimeru.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

— Opracowano metodę syntezy segmentowych polieterouretanów kondensacyjnych o segmentach giętkich na podstawie dikarbaminianów oligooksyalkileno- wych (otrzymywanych metodą amidowania uretanem etylowym oligooksypropylenodioli lub oligooksybutylenodioli) oraz o segmentach sztywnych (MKF) otrzymywanych z mocznika, kwasu fenylosulfonowego i formaldehydu. Półprodukty stanowiące oba rodzaje segmentów mieszają się jednorodnie ze sobą. W wyniku polikondensacji DKOOA z MKF otrzymywano stabilne zawiesiny wodne SPURK, a z nich, na drodze obróbki cieplnej — poromeryczne błony polimerowe. Opracowano optymalne warunki prowadzenia każdego z etapów omawianego procesu.

— Zbadano wpływ składu SPURK (rodzaj i zawartość segmentu giętkiego, wzajemny stosunek molowy reagentów w syntezie MKF, wzajemny stosunek seg-

mentów sztywnych i giętkich) na sorpcję i desorpcję pary wodnej, naprężenie zrywające, wydłużenie względne przy zerwaniu oraz odporność na działanie wody utwardzonych błon. Optymalnymi właściwościami użytkowymi charakteryzował się SPURK otrzymany z dikarbaminianu oligooksybutylenowego PTMG-1000-U, MKF 112 i formaldehydu użytych w stosunku molowym 1:1:1.

— Wyniki badań wskazują, że opracowany przez nas segmentowy polieterouretan kondensacyjny można zastosować do wytwarzania skóropodobnych materiałów oddychających.

LITERATURA

- Wirpsza Z.: *Przegląd Skórzany* 1993, 18, nr 6, 205.
- Wirpsza Z. i in.: „Tworzywa piankowe z dikarbaminianów”, praca naukowo-badawcza WSI w Radomiu, 1987, nr 1173.
- Wirpsza Z., Koperkiewicz A., Malinowska E.: X Konferencja Naukowa „Modyfikacja polimerów”, Duszynki Zdrój 1992, 3, Materiały, str. 167—169.
- Wirpsza Z., Koperkiewicz A.: International Symposium „POLYCONDENSATION 96”, Paryż 1996, Materiały, str. 462—466.
- Wirpsza Z., Koperkiewicz A.: Konferencja Naukowa „Modyfikacja polimerów”, Kudowa Zdrój 1995, Materiały S-10, K-12.
- Białkowska A., Wirpsza Z.: Warsztaty Poliuretanowe, Bydgoszcz 1996, Materiały, str. 15.

7. Wirpsza Z., Koperkiewicz A.: Zjazd PTChem i SITP-Chem, Białystok 1992, S-10, P-17, Materiały, str. 278.
8. Białkowska A., Wirpsza Z.: XII Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Kudowa Zdrój, Materiały, str. 248—9; Zjazd PTChem i SITPChem, Lublin 1995, Materiały S-10, K-13.
9. Wirpsza Z., Białkowska A.: *Elastomery* 2000, 4, nr 4, 13.
10. Wirpsza Z.: PTChem, Białystok 1992, Materiały, str. 79.
11. Wirpsza Z.: „Poliuretany — chemia, technologia i zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991.
12. Witek M., Witek E.: „Podstawy chemii i przetwórstwa polimerów”, skrypt Politechniki Łódzkiej, Łódź 1981, str. 470.
13. *Pat. niem.* 2 655 741 (1978).

Otrzymano 2 IV 2001 r.

KALENDARZ IMPREZ

6—8 października 2002 r. Poraj k. Częstochowy, Polska. **Konferencja naukowo-techniczna: „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych”.**

Organizatorzy: Politechnika Częstochowska, Katedra Przetwórstwa Tworzyw sztucznych i Zarządzania Produkcją + Towarzystwo Przetwórców Wielkocząsteczkowych SIMP.

Tematyka: Osiągnięcia z zakresu przetwórstwa i jego jakości. Wyniki badań właściwości materiałów polimerowych. Osiągnięcia i przykłady w zakresie stosowania materiałów polimerowych. Postęp w zakresie maszyn, narzędzi i urządzeń przetwórczych. Osiągnięcia w zakresie eksploatacji wytworów z materiałów polimerowych. Wykorzystanie komputerów do projektowania nowych wytworów, procesów przetwórczych, sterowania tymi procesami oraz oprzyrządowania technologicznego.

Informacje: Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki, Katedra Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych i Zarządzania Produkcją, A. Armii Krajowej 19c, 42-200 Częstochowa.

9—12 października 2002 r. Szanghaj, Chiny. **Międzynarodowe Targi Shanghai MF Sinoexpo International Exposition Co., Ltd. „PPP China ‘2002”,** stanowiące część **Międzynarodowych Targów Przemysłowych CIF ‘2002 “Plastics, Printing & Packaging”.**

Tematyka: tworzywa przemysłowe: maszyny i urządzenia dla przemysłu tworzyw sztucznych i gumowego (wtryskarki, prasy oraz inne maszyny i urządzenia, spawarki, formy odlewnicze i matryce, wyposażenie pomocnicze — komputery); tworzywa inżynierskie (surowce, dodatki): PPO, PA6, PA66, PBT, ABS, PC, maszyny i urządzenia do tworzyw specjalnych; targi opakowań — maszyny, materiały, technologie.

Informacje: Expoline sp. z o.o., ul. Baśniowa 3/1, 02-349 Warszawa. Tel./fax: (0-22) 822-50-88, 823-87-50, 823-87-51, e-mail: expoline@pol.pl, internet: <http://expoline.pol.pl>

4—8 listopada 2002 r. Taipei, Tajwan. **„Polymer Processing Society — Asia/Australia Meeting PPS-2002”.**

Organizatorzy: Chang Gung University + The Polymer Processing Society, Taipei.

Tematyka ogólna: formowanie wtryskowe, wytłaczanie, reologia mieszaniny i stopy polimerowe, prace związane z rozwojem zagadnień morfologii i struktury polimerów, kształtowanie termiczne, formowanie z rozdmuchiwaniem, formowanie obrotowe, modelowanie matematyczne, przetwarzanie re-

aktywne, kompozyty polimerowe, włókna i folie, sporządzanie mieszanek gumowych i mieszanin polimerowych, właściwości mechaniczne, optyczne i elektryczne.

Tematyka specjalistyczna: przetwarzanie żywności, uwiadczenie przepływu, czujniki w procesie przetwarzania, formowanie wtryskowe wspomagane gazem, biopolimery, zastosowania w optyce i elektronice/elektrotechnice, nowe procesy przetwórcze.

Informacje: Dr Shih-Jung Liu, PPS Meeting 2002, Polymer Rheology and Processing Lab, Mechanical Eng., tel.: 886-3-3288 566, fax: 886-3-3972 558, e-mail: shihjung@mail.cgu.edu.tw lub pps2002@mail.cgu.edu.tw; <http://pps.cgu.edu.tw>.

9—13 listopada 2002 r. Makuhari, Japonia. **Największe w Azji targi „Plastic and Rubber Trade Show”.**

Organizator: International Plastic Fair (IPF).

Informacje: IPF, Show Management Office, Kasumigaseki Bldg. 12F, 3-2-5 Kasumigaseki, Chiyoda-Ku, Tokio 100-6012, Japan. Tel.: +81-3-3503-7320, fax: +81-3-3503-7620, internet: <http://www.a-tex.co.jp/plastics>.

2—5 grudnia 2002 r. Kyoto, Japonia. **IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology (IUPAC-PC 2002).**

Organizatorzy: IUPAC Macromolecular Division + Science Council of Japan (SCJ) + The Society of Polymer Science, Japan (SPSJ).

Informacje: IUPAC-PC 2002 Secretariat, The Society of Polymer Science, Shintomicho-Tokyu Building, 3-10-9 Irifune, Chuo-ku, Tokyo.

10—14 marca 2003 r. São Paulo, Brazylia. **International Plastic Industry Trade Fair — „BRASILPLAST 2003” Europe — Africa Meeting of the Polymer Processing Society.**

Informacje: Alcantara Machado Trade Fairs Company. Tel.: (+55) 11 3826 9111, e-mail: technica@alcantara.com.br, internet: <http://www.alcantara.com.br>

14—17 września 2003 r. Ateny, Grecja. **Europe—Africa Meeting of the Polymer Processing Society — PPS-2003.**

Informacje: Ms. Vicki Pantazi. International & Public Relations. National Technical University of Athens. Zografon 15780 Athens, Greece. Tel.: (+30) 1 772 2006, fax.: (+30) 1 772 2028, e-mail: pps2003@chemeng.ntua.gr