

Paulina Kasprzyk*, Janusz Datta**

Nowe monomery pochodzenia roślinnego w syntezie termoplastycznych elastomerów poliuretanowych

Jak dotychczas w syntezie termoplastycznych elastomerów poliuretanowych (TPU) są powszechnie wykorzystywane surowce pochodzenia petrochemicznego. Sytuacja jednak zmienia się dynamicznie i w wielu gospodarkach świata widoczne są już trendy, polegające na coraz większym wykorzystaniu substancji pochodzenia roślinnego w produkcji surowców, np. glikoli, izocyjanianów czy polioli, jako zamienników analogów syntetycznych. Praca obejmuje przegląd aktualnej literatury w zakresie pozyskiwania i stosowania monomerów pochodzenia roślinnego w syntezie termoplastów poliuretanowych. Między innymi szczegółowo omówiono metody syntezy (biosyntezy) biosurowców z roślin. W ostatniej części artykułu scharakteryzowano istniejące już na rynku komercyjne poliuretany (systemy), które zawierają w swoim składzie reszty monomerów pochodzenia naturalnego zarówno w segmentach sztywnych, jak i giętkich.

Słowa kluczowe: termoplastyczne elastomery poliuretanowe, substraty pochodzenia naturalnego, glikole, poliole, diizocyjaniany.

New plant-derived monomers in the synthesis of thermoplastic polyurethane elastomers

The raw materials commonly used in the synthesis of thermoplastic polyurethane elastomers are substances obtained from sources of petrochemical origin. The situation, however, is changing dynamically and in many economies of the world there are already visible trends, involving the increasing use of plant-derived substances in the production of raw materials, eg. glycols, isocyanates or polyols, as substitutes for synthetic analogues. The work includes an overview of the current literature on the acquisition and use of plant-derived monomers in the synthesis of polyurethane thermoplastics. Among other things, the methods of synthesis (biosynthesis) of bio-materials prepared from plants were discussed in detail. In the last part of the article, commercial polyurethanes (systems) already existing on the market, which contain in their composition the residues of natural derived monomers in both hard and soft segments are characterized.

Keywords: thermoplastic polyurethane elastomers, bio based substrates, glycols, polyols, diisocyanates.

*Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

**Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumi, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów
e-mail: janusz.datta@pg.edu.pl

Mgr inż. Paulina Kasprzyk w 2014 roku ukończyła studia I stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Chemia. W 2015 roku ukończyła studia II stopnia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej – kierunek: Inżynieria Materiałowa, specjalność: Inżynieria Materiałów Polimerowych. Od 2015 roku jest słuchaczką Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Specjalność: chemia i technologia polimerów, zwłaszcza termoplastycznych elastomerów poliuretanowych otrzymywanych m.in. z wykorzystaniem substancji pochodzenia naturalnego.



Prof. dr hab. inż. Janusz Datta ukończył studia w 1988 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Na tej samej uczelni w 2000 roku uzyskał stopień doktora nauk technicznych z Technologii Chemicznej, a stopień doktora habilitowanego uzyskał w 2012 roku. 22 marca 2018 roku otrzymał nominację profesorską. Obecnie pracuje na stanowisku profesora nadzwyczajnego w Politechnice Gdańskiej (Katedra Technologii Polimerów) oraz w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników (Oddział Elastomerów i Technologii Gumi). Obszary zainteresowań naukowych: synteza reaktywnych (bio)polioli, elastomery (bio)poliuretanowe, recykling chemiczny, kompozyty gumowe.



1. Wprowadzenie

W ostatnich latach obserwuje się stale rosnące zainteresowanie badaczy, a także przemysłu wykorzystaniem substancji pochodzenia roślinnego do syntezy materiałów poliuretanowych. Prowadzone w tym celu działania wpisują się w zasady „zielonej chemii”, ochrony środowiska oraz polityki zrównoważonego rozwoju. Priorytetowe cele stawiane przez naukowców to synteza nowych materiałów polimerowych z wykorzystaniem monomerów otrzymywanych z surowców szybko odnawialnych, o właściwościach zbliżonych do ich analogów produkowanych w 100% z surowców pochodzenia petrochemicznego.

Termoplastyczne elastomery poliuretanowe (TPU) stanowią ważną grupę materiałów polimerowych wykorzystywanych głównie w takich dziedzinach, jak przemysł budowlany, energetyczny czy motoryzacyjny [1]. Wynika to z ich wielu korzystnych właściwości, takich jak: wysoki moduł elastyczności, sprężystości, dobre właściwości mechaniczne, wysoka odporność na pękanie i rozrywanie, przezroczystość, odporność na ściernie czy dobra odporność na oleje, tłuszcze i szereg rozpuszczalników organicznych [1, 2]. TPU w temperaturze pokojowej zachowują się jak usieciowane elastomery, jednakże w przeciwieństwie do konwencjonalnych elastomerów, po podgrzaniu powyżej temperatury mięknięcia mogą być ponownie przetwarzane technikami charakterystycznymi dla termoplastów, np. wtryskiem czy wytłaczaniem. Należy zauważyć, że materiały te nie są chemicznie usieciowane, w związku z czym wykazują niższą zdolność odzyskiwania pierwotnego kształtu po wydłużeniu w porównaniu do chemicznie usieciowanych elastomerów [3]. Termoplastyczne elastomery poliuretanowe to produkty poliaddycji trzech głównych monomerów (wykorzystywanych do syntezy TPU), do których zaliczamy: polioliol, diizocyjanian oraz małowcząsteczkowy przedłużacz łańcucha prepolimeru uretanowego. TPU mogą być otrzymywane metodą jedno- lub dwuetapową (prepolimerową) (Rysunek 1). Metoda jednoetapowa polega na mieszanii wszystkich substratów w ściśle określonym stosunku stechiometrycznym w zadanej temperaturze oraz przez określony czas. Uformowanie wyrobu zachodzi po wylaniu systemu do stalowej formy i wygrzaniu całości [4, 5]. W trakcie syntezy materiału metodą prepolimerową, na pierwszym etapie, w wyniku reakcji polioliolu z nadmiarem diizocyjanianu jest syntezowany prepolimer zakończony grupami izocyjanianowymi. Na drugim etapie następuje przedłużanie łańcucha prepolimeru uretanowego przy użyciu małowcząsteczkowego związku (glikolu lub diaminy), zwanego przedłużaczem łańcucha prepolimeru. Materiały te mogą być syntezowane w różnych stosunkach molowych grup izocyjanianowych do hydroksylowych [NCO]/[OH]. Zastosowane warunki przekładają się na właściwości otrzymywanych materiałów. Termoplastyczne elastomery poliuretanowe

1. Introduction

In recent years, there has been a growing interest from researchers and industry in the use of substances of plant origin for the synthesis of polyurethane materials. The activities carried out for this purpose are in line with the principles of “green chemistry”, environmental protection and sustainable development policy. The priority objectives set by the scientists are the synthesis of new polymeric materials with the use of monomers obtained from fast renewable raw materials with properties similar to those of their analogues, produced in 100% from petrochemical raw materials.

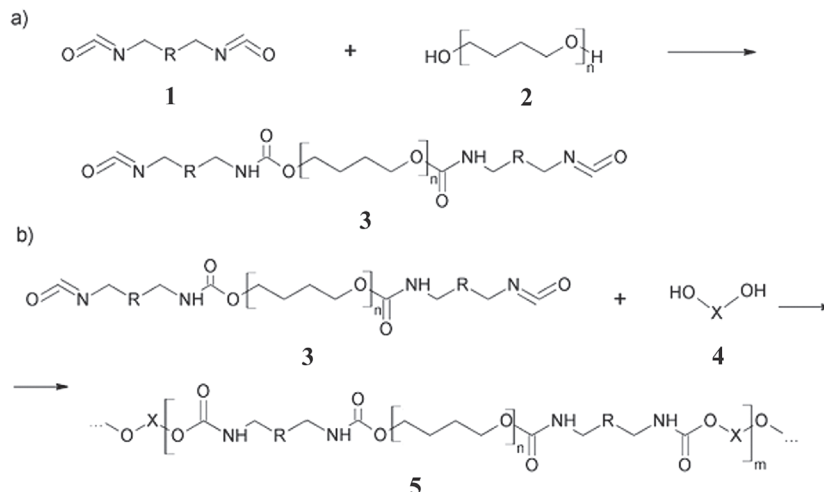
Thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) are an important group of polymeric materials used mainly in the construction, energy or automotive industries [1]. This is due to their many beneficial properties such as: high modulus of elasticity and flexibility, good mechanical properties, high resistance to cracking and tearing, transparency, resistance to abrasion, good resistance to oils, fats and a number of organic solvents [1, 2]. TPUs behave as crosslinked elastomers at room temperature, however, in contrast to conventional elastomers, after heating above the softening point, they can be reprocessed using techniques characteristic of thermoplastics, e.g. injection or extrusion. It should be noted that these materials are not chemically crosslinked, and therefore exhibit lower recovery ability after elongation compared to chemically cross-linked elastomers [3]. Thermoplastic polyurethane elastomers are polyaddition products of the three main monomers (used for TPU synthesis), which include: polyol, diisocyanate and low molecular weight urethane prepolymer chain extender. TPUs can be obtained using the one-step or two-step method (prepolymer) (Figure 1). The one-stage method involves mixing all substrates in a strictly defined stoichiometric ratio at a given temperature and for a specified time. Forming the product occurs after pouring the system into a steel mold and heating the whole [4, 5]. During the synthesis of the material by the prepolymer method, in the first stage, the isocyanate terminated prepolymer is synthesized by reacting the polyol with an excess of diisocyanate. In a second step, the urethane prepolymer chain is extended with a small molecule compound (glycol or diamine), called the prepolymer chain extender. These materials can be synthesized in various molar ratios of isocyanate to hydroxyl groups [NCO]/[OH]. The conditions applied are reflected in the properties of the materials obtained. Thermoplastic polyurethane elastomers with the best mechanical properties and the highest average molecular weight are obtained at a molar ratio of [NCO]/[OH] groups equal to 1.0 [6]. TPUs are also often called block polymers, whose chains are composed of alternating flexible segments (SS), containing the long chains of the polyol used, and rigid segments (HS) consisting of

o najlepszych właściwościach mechanicznych oraz największej średniej masie cząsteczkowej są otrzymywane przy stosunku molowym grup $[NCO]/[OH]$ równym 1,0 [6]. TPU są często nazywane polimerami blokowymi, których łańcuchy są zbudowane z naprzemiennie ułożonych segmentów giętkich (SS), zawierających reszty długich łańcuchów użytego polioliu, oraz segmentów sztywnych (HS), składających się z reszt cząsteczek zastosowanego diizocyjanianu, oraz reszt przedłużacza łańcucha prepolimeru [7–9]. Występujące segmenty są połączone kowalencyjnymi wiązaniami uretanowymi. Jednakże, w wyniku termodynamicznej niezgodności segmentów, tworzywa te wykazują budowę segmentową oraz separację mikrofazową [10]. Za proces separacji mikrofazowej odpowiada również zdolność segmentów elastycznych lub sztywnych do krystalizacji. Niemniej jednak, zazwyczaj obserwuje się krystalizację segmentów elastycznych, gdyż mają one wystarczająco długi łańcuch. Natomiast segmenty sztywne zazwyczaj nie wykazują zdolności do krystalizacji ze względu na zbyt krótki łańcuch węglowy [11, 12].

Termoplastyczne elastomery poliuretanowe są powszechnie otrzymywane z monomerów pochodzenia petrochemicznego. Jednakże, zgodnie z panującym trendem, nastąpił wzrost zainteresowania wykorzystaniem komponentów pochodzenia roślinnego do produkcji monomerów takich, jak glikole, izocyjaniany oraz polioli, które są już stosowane do produkcji niektórych tworzyw poliuretanowych [13].

2. Polioli otrzymywane z surowców szybkooodnawialnych

Poliestrodiole lub polietrediole są wykorzystywane w syntezie TPU nawet w ilości 70% składu systemu poliuretanowego. Cząsteczki są zbudowane z łańcuchów węglowodorowych, zakończonych grupami hydroksylowymi. Średnia masa molowa polioli wynosi od ok. 1000 do 4000 g/mol, a średnia funkcyjność to 2,0. W ostatnich latach pojawiła się znaczna liczba doniesień naukowych dotyczących wykorzystania olejów roślinnych oraz ich pochodnych do produkcji tzw. biopolioli [14, 15]. Oleje roślinne stają się coraz ważniejsze wśród surowców odnawialnych, ze względu na łatwą dostępność i niską cenę. W syntezie materiałów polimerowych wykorzystywane są głównie takie oleje, jak: sojowy [16], rycynowy [17], słonecznikowy [18], palmowy, rzepakowy, bawełniany [19] oraz lniany.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie otrzymywania TPU metodą prepolimerową: a) synteza prepolimeru, b) przedłużanie łańcucha prepolimeru uretanowego; 1 – diizocyjanian, 2 – polioli (polieter lub poliester), 3 – prepolimer, 4 – przedłużacz łańcucha prepolimeru, 5 – poliuretan

the molecule residues of the diisocyanate used, and the residues of the prepolymer chain extender [7–9]. The existing segments are connected by covalent urethane bonds. However, as a result of the thermodynamic incompatibility of segments, these plastics shows segmented structure and micro-phase separation [10]. The ability of the flexible or rigid segments to crystallize is also responsible for the microphase separation process. Nevertheless, crystallization of the flexible segments is usually observed, since they have a sufficiently long chain. Rigid segments, on the other hand, usually do not show the ability to crystallize due to the too short carbon chain [11, 12].

Thermoplastic polyurethane elastomers are commonly obtained from petrochemical monomers. However, in line with the current trend, there has been an increased interest in using components of plant origin for the production of monomers, such as glycols, isocyanates and polyols, which are already used for the production of certain polyurethane plastics [13].

2. Polyols derived from fast renewable raw materials

Polyesterodiolos or polyurethane diols are used in TPU synthesis in amount up to 70% of polyurethane system composition. The molecules are made up of hydrocarbon chains terminated with hydroxyl groups. The average molar mass of polyols ranges from ca. 1000 to 4000 g/mol, and the average functionality is 2.0. In recent years, there have been a significant number of scientific reports concerning the use of vegetable oils and

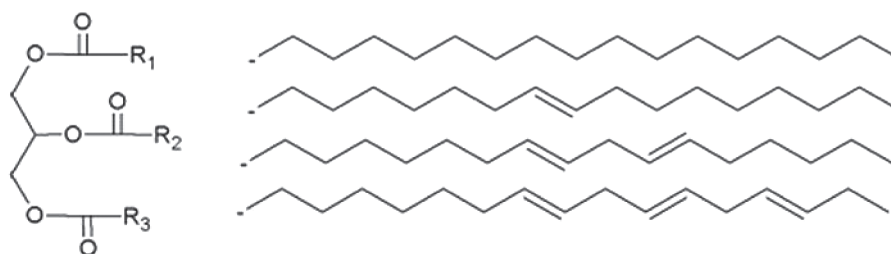
Wykazują one wiele zalet, np.: nietoksyczność, podatność na biodegradację oraz zdolność do chemicznej modyfikacji [20].

Oleje roślinne składają się z trójglicerydów, mających długie łańcuchy kwasów tłuszczowych o różnym stopniu nienasycenia (rys. 2). Łańcuchy węglowe tych kwasów zawierają 0–5 wiązań podwójnych, ponadto wiązania te wpływają na funkcyjność oleju. W łańcuchu węglowym kwasów tłuszczowych wiązania nienasycone znajdują się zazwyczaj przy 9, 12 lub 15 atomie węgla [21–24]. TPU otrzymywane z biopolioli opartych na olejach roślinnych mają właściwości hydrofobowe [24–26].

Większość olejów roślinnych przed wykorzystaniem do syntezy TPU należy wcześniej zmodyfikować chemicznie w celu odblokowania lub wprowadzenia grup hydroksylowych. Wynika to z braku występowania w strukturze chemicznej olejów roślinnych grup funkcyjnych, które byłyby zdolne do reakcji z grupami

their derivatives in the production of the so-called biopolyols [14, 15]. Vegetable oils are becoming increasingly important among renewable raw materials due to their easy availability and low price. In the synthesis of polymeric materials, the following oils are mainly used: soybean [16], castor oil [17], sunflower oil [18], palm oil, rapeseed oil, cotton oil [19] and linseed oil. They show many advantages, e.g. non-toxicity, biodegradability and chemical modification ability [20].

Vegetable oils consist of triglycerides with long chains of fatty acids of various degrees of unsaturation (Figure 2). The carbon chains of these acids contain 0–5 double bonds, in addition, these bonds affect the functionality of the oil. In the fatty acid carbon chain, unsaturated bonds are usually found at 9, 12 or 15 carbon atom [21–24]. TPU obtained from bio-polyols based on vegetable oils have hydrophobic properties [24–26].



Rys. 2. Schematyczna struktura olejów roślinnych, R_1 , R_2 , R_3 – alifatyczne łańcuchy węglowodorowe kwasów tłuszczowych
Fig. 2. Schematic structure of vegetable oils, R_1 , R_2 , R_3 – aliphatic hydrocarbon chains of fatty acids

izocyjanianowymi z wytworzeniem wiązań uretanowych. Jedynie olej rycynowy ma w swojej strukturze aż trzy grupy hydroksylowe, które mogą przereagować z grupami izocyjanianowymi. Większość stosowanych metod funkcjonalizacji olejów roślinnych, odbywa się przez reakcję wiązania podwójnego lub modyfikację wiązań estrowych w trójglicerydach wyższych kwasów tłuszczowych. Do metod chemicznej modyfikacji wiązań podwójnych zalicza się procesy: epoksydowania, uwodornienia, utleniania oraz halogenowania. Modyfikacje grupy karboksylowej to: uwodornienie, amidowanie, chlorowanie oraz estryfikacja [27].

Najczęściej wykorzystywaną metodą funkcjonalizacji olejów roślinnych jest dwuetapowy proces epoksydacji nienasyconych wiązań w łańcuchach węglowych kwasów tłuszczowych (rys. 3). Na pierwszym etapie, w wyniku reakcji nadtlenu wodoru i alifatycznych kwasów karboksylowych w obecności katalizatora kwasowego (kwas fosforowy(V) lub kwas siarkowy(VI)) [19], zostaje utworzony czynnik epoksydujący, który na drugim etapie reaguje z wiązaniami podwójnymi występującymi w cząsteczce oleju roślinnego z wytworzeniem grupy epoksydowej. Grupy te kolejno reagują z wodą lub glikolami z otwarciem pierścieni oksirano-

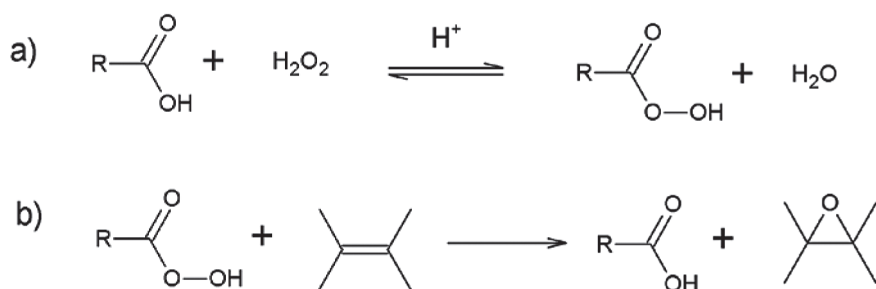
Most vegetable oils should be chemically modified to unblock or introduce hydroxyl groups before being used for TPU synthesis. This is due to the absence of functional groups in the chemical structure of vegetable oils, which would be able to react with isocyanate groups with the formation of urethane bonds. Only castor oil has three hydroxyl groups in its structure, which can react with isocyanate groups. Most of the applied methods of functioning of vegetable oils are performed by double bond reaction or modification of ester bonds in triglycerides of higher fatty acids. The methods of chemical modification of double bonds include the following processes: epoxidation, hydrogenation, oxidation and halogenation. Carboxylic group modifications include: hydrogenation, amidation, chlorination and esterification [27].

The most commonly used method of functionalization of vegetable oils is a two-step process of epoxidation of unsaturated bonds in carbon fatty acid chains (Fig. 3). In the first stage, as a result of the reaction of hydrogen peroxide and aliphatic carboxylic acids in the presence of acidic catalyst (phosphoric(V) acid or sulfuric(VI) acid), an epoxidizing agent is formed which in the second stage reacts with the double bonds present in

wych i wbudowaniem grupy hydroksylowej w łańcuch główny kwasu tłuszczowego. Epoksydowanie olejów roślinnych można przeprowadzić także w procesie chemiczno-enzymatycznym. Proces ten, katalizowany przez enzym lipazy B [28, 29], zachodzi w łagodnych warunkach z wysoką wydajnością.

Espinosa i inni [30] przedstawili proces fotochemicznego utleniania oleju roślinnego metodą *in situ*

the molecule of vegetable oil to form an epoxide group. These groups subsequently react with water or glycols with the opening of oxirane rings and incorporation of the hydroxyl group into the fatty acid main chain. Epoxidation of vegetable oils can also be carried out in the chemical-enzymatic process. This process, catalyzed by the lipase B enzyme [28, 29], takes place under mild conditions with high efficiency.



Rys. 3. Schematyczne reakcja epoksydacji

Fig. 3. Schematic diagram of epoxide reaction

w środowisku nasyconym tlenem. Proces został przeprowadzony w reaktorze fotochemicznym, w którym umieszczono olej słonecznikowy oraz dichlorometan. Reakcję przeprowadzono z wykorzystaniem tlenu atomowego, generowanego przy zastosowaniu wysokopięrnej lampy sodowej. W wyniku procesu zaobserwowano zanik izolowanych wiązań nienasyconych oraz powstanie pośrednich wodoronadtlenków allilowych. Na dalszym etapie zredukowano grupy wodoronadtlenkowe do grup hydroksylowych za pomocą NaBH_4 w środowisku metanolu w temperaturze 0°C . Otrzymany w ten sposób nienasycony biopoliole w wyniku reakcji addycji wodoru w obecności katalizatora platynowego, można przekształcić w nasycony biopoliole lub bezpośrednio wykorzystać do syntezy materiałów poliuretanowych.

W literaturze przedstawiono metodę otrzymywania biopoliole z olejów roślinnych w wyniku reakcji sprzężenia z tiolem. Proces przebiega z dużą szybkością według mechanizmu rodnikowego indukowanego termicznie lub fotochemicznie [31].

Modyfikację olejów roślinnych przeprowadza się także w wyniku dwuetapowego procesu ozonolizy. Na pierwszym etapie do wiązania nienasyconego kwasu tłuszczowego przyłącza się cząsteczka ozonu. Powstające ozonki, pod wpływem odpowiedniego reduktora, przekształca się do grup aldehydowych. Na ostatnim etapie następuje redukcja grup aldehydowych do hydroksylowych, które są zdolne do reagowania z diizocyanianami [32, 33].

Obecnie na rynku są dostępne głównie biopoliole oparte na trójglicerydach oleju rycynowego lub jako hydroksylowany olej sojowy [34]. W sprzedaży są do-

L.M. Espinosa and others [30] presented the process of photochemical oxidation of vegetable oil by *in situ* method in an oxygenated environment. The process was carried out in a photochemical reactor containing sunflower oil and dichloromethane. The reaction was carried out with the use of atomic oxygen, generated with the use of a high-pressure sodium lamp. As a result of the process, insulated unsaturated bonds disappeared and allyl hydroxides were formed. The hydroxide groups were further reduced to hydroxyl groups using NaBH_4 in the methanol environment at 0°C . The unsaturated bio-polyol obtained by hydrogen addition in the presence of a platinum catalyst can be converted to saturated bio-polyol or directly used for the synthesis of polyurethane materials.

The literature presents a method for obtaining biopoliole from vegetable oils as a result of thiol coupling reactions. The process runs at high speed according to a thermally induced or photochemically induced radical mechanism [31].

Modification of vegetable oils is also carried out as a result of a two-stage ozonolysis process. In the first step, an ozone molecule is attached to the binding of the unsaturated fatty acid. The resulting ozonides, under the influence of a suitable reducer, are transformed into aldehyde groups. At the last stage, aldehyde groups are reduced to hydroxyl groups, which are capable of reacting with diisocyanates [32, 33].

Currently, mainly bio-polyols based on triglycerides of castor oil or as hydroxylated soybean oil are available on the market [34]. There are commercially available polyether bio-polyols with the trade name PO3G VELVETOL (producer Allessa, Germany), produced by condensation

stępne biopoliiole polieterowe o nazwie handlowej PO3G VELVETOL (producent Allessa, Niemcy), wytwarzane poprzez polimeryzację kondensacyjną bio-1,3-propanodiolu. Biopoliiole mają masę cząsteczkową od 250 do 2700 g/mol [35].

P. Alagi i inni [31] zsyntezowali TPU z wykorzystaniem biopolioliu otrzymanego z oleju sojowego w wyniku chemicznej modyfikacji z 2-merkaptanoem w temperaturze -20°C . Termoplastyczny poliuretan otrzymano metodą dwuetapową z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych. Naukowcy zsyntezowali próbki składające się z biopolioliu i polioliu petrochemicznego (poli(tetrahydrofuranu)) oraz materiały oparte tylko na polioliu petrochemicznym, które posłużyły jako próbka referencyjna. TPU otrzymane z wykorzystaniem biopolioliu cechowały się wyższą niż próbka referencyjna wytrzymałością na zerwanie, rzędu 12 MPa oraz mniejszym wydłużeniem przy zerwaniu, ok. 680% (próbka referencyjna, odpowiednio, 8 MPa oraz 800%). Ta sama grupa badaczy z powodzeniem otrzymała TPU, wykorzystując do syntezy biopoliiole z oleju sojowego oraz rycynowego, które zostały otrzymane w wyniku fotoindukowanej reakcji z 2-merkaptanoem w temperaturze -20°C prowadzonej przez 24 godzin [20].

TPU otrzymali także M.F. Sonneschein i in. [36], wykorzystując do syntezy biopoliostrodiol wytworzony z mieszaniny trzech olejów roślinnych, tj. oleju sojowego, rzepakowego i słonecznikowego, z zastosowaniem trzypiętowej procedury. Na pierwszym etapie przeprowadzono proces transestryfikacji trójglicerydów w reakcji z metanolem w celu otrzymania estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Następnie w reakcji hydroformylowania, otrzymano związki zawierające grupy aldehydowe. Na ostatnim etapie w obecności katalizatora niklowego zredukowano grupy aldehydowe do grup hydroksylowych. Otrzymane w ten sposób biopoliiole poliesterowe o średniej funkcyjności równej 2,0, użyto do syntezy materiałów o średniej wytrzymałości na rozciąganie 14 MPa, wydłużeniu przy zerwaniu do 700% oraz temperaturze zeszklenia segmentów elastycznych równej -14°C .

Ta sama grupa badaczy zaproponowała syntezę biopolioliu otrzymywanego metodą polimeryzacji kondensacyjnej z kwasu bursztynowego oraz 1,4-butanodiolu. Otrzymany biopoliol użyto do syntezy TPU, które charakteryzowały się wyższymi wartościami temperatury zeszklenia i większym oddziaływaniem segmentów sztywnych i elastycznych w porównaniu do materiałów otrzymanych z polioliu petrochemicznego poli(adypinianu butylenowego). Ponadto biopoliol spowodował zwiększenie odporności na ścieranie otrzymanych materiałów [37].

Y. Xu i inni [38] otrzymali TPU, wykorzystując do syntezy biopoliol syntezowany z oleju rycynowego. Materiały charakteryzowały się dobrymi właściwościami termoplastycznymi, dzięki czemu z powodzeniem zostały ponownie przetworzone na wtryskarce oraz wylączarce.

polymerization of bio-1,3-propanediol. Bio-polyols have a molecular weight from 250 to 2700 g/mol [35].

P. Alagi et al. [31] synthesized TPU using a bio-polyol prepared from soybean oil as a result of chemical modification with 2-mercaptoethanol at -20°C . Thermoplastic polyurethane was obtained by a two-step method with the use of organic solvents. Researchers synthesized samples consisting of bio-polyol and petrochemical polyol (poly(tetrahydrofuran)) and petrochemical polyol based materials that served as a reference sample. TPU obtained with the use of bio-polyol had a higher tensile strength than the reference sample, 12 MPa and lower elongation at break, about 680% (reference sample, respectively, 8 MPa and 800%). The same group of researchers successfully received TPU, using bio-polyols from soybean and castor oil for synthesis, which were obtained by photo-induced reaction with 2-mercaptoethanol at -20°C for 24 hours [20].

The TPU was also received by Sonneschein et al. [36], using bio-polyester diol produced from a mixture of three vegetable oils, i.e. soybean, rapeseed and sunflower oil, for the synthesis in a three-stage procedure. In the first stage the triglyceride transesterification process was carried out in reaction with methanol in order to obtain methyl esters of fatty acids. Then, in the hydroforming reaction, compounds containing aldehyde groups were obtained. In the last stage, in the presence of nickel catalyst, aldehyde groups were reduced to hydroxyl groups. The obtained polyester bio-polyols with a mean function of 2.0 were used for the synthesis of materials with a mean tensile strength of 14 MPa, elongation at break up to 700% and glass transition temperature of elastic segments -14°C .

The same group of researchers proposed a synthesis of bio-polyol obtained by condensation polymerization from succinic acid and 1,4-butanediol. The obtained bio-polyol was used for TPU synthesis, which was characterized by higher glass transition temperature and higher interaction of rigid and flexible segments as compared to the materials obtained from petrochemical poly(butylene adipate) polyol. Moreover, bio-polyol increased the abrasion resistance of the obtained materials [37].

Y. Xu et al. [38] obtained TPU, using bio-polyol made from castor oil for their synthesis. The materials were characterized by good thermoplastic properties, thanks to which they were successfully reprocessed on the injection moulding machine and extruder.

Another example widely described in the literature is TPU synthesized from modified oleic acid and 4,4'-diisocyanate diphenylmethane and 1,4-butanediol by Z.S. Petrovic and others. [39]. The materials containing 50% elastic segments showed tensile strength of 20 MPa and elongation at break of 200%, whereas the increase in the number of elastic segments by 20%, resulted in an increase in elongation to 550% and a decrease in tensile strength to 18 MPa.

Kolejnym przykładem szeroko opisywanym w literaturze jest TPU syntezowany ze zmodyfikowanego kwasu oleinowego oraz 4,4'-diizocyjanianodifenylometanu i 1,4-butanodiolu przez Z.S. Petrovic i in. [39]. Materiały o zawartości 50% SS wykazywały wytrzymałość na rozciąganie rzędu 20 MPa i wydłużenie przy zerwaniu 200%, natomiast zwiększenie ilości segmentów elastycznych o 20%, spowodowało zwiększenie wydłużenia do 550% i zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie do 18 MPa.

Jako biopoliol do syntezy TPU wykorzystano także hydroksylowany olej z nasion konopi. Najpierw olej roślinny został wyciśnięty i poddany chemicznej epoksydacji, dopiero na drugim etapie przeprowadzono proces hydroksylacji w celu wprowadzenia grup -OH do łańcuchów węglowych kwasów tłuszczowych. Tak otrzymany biopoliol został użyty w mieszaninie z liniowym poliesterem opartym na kaprolaktonie. Otrzymane materiały wykazywały nieznacznie niższą stabilność termiczną niż próbka referencyjna otrzymana tylko z liniowego poliesteru petrochemicznego [40].

Aby zwiększyć udział składników pochodzenia szybkoobrotowego, badacze syntezują także materiały z mieszanin biopoliolu z poliiolem pochodzenia petrochemicznego, np. mieszaninę poli(tetrahydrofuranu) (75%) z hydroksylowanym olejem sojowym (25%) [16].

S.S. Narine i in. [41] zaproponowali proces syntezy biopolioli z oleju rzepakowego i sojowego, w wyniku dwuetapowej reakcji. Na pierwszym etapie w procesie ozonolizy zostały otrzymane ozonki, które następnie poddano uwodornieniu w tetrahydrofuranie z wykorzystaniem katalizatora Rayne'a. Poliiole z oleju rzepakowego charakteryzowały się ponad dwukrotnie większą liczbą hydroksylową (LOH) równą 152 mg KOH/g, natomiast te z oleju sojowego miały LOH równą 62 mg KOH/g. Otrzymane materiały cechowały się niezadowolającymi właściwościami mechanicznymi. Autorzy pracy tłumaczą to niewystarczającą czystością polioliu (zanieczyszczonego alkoholem z transestryfikacji), co powodowało powstanie polimeru o zbyt małej masie molowej, a w konsekwencji materiału, o niewielkich wartościach parametrów wytrzymałościowych.

Obecnie dostępna literatura przedstawia wiele możliwości syntezy oraz wykorzystania biopolioli do otrzymywania termoplastycznych elastomerów poliuretanowych. Otrzymywane biopoliiole wykazują szeroki zakres wartości takich parametrów jak: lepkość, średnia masa molowa, funkcyjność czy liczba hydroksylowa przyczynia się to do możliwości otrzymania materiałów o różnorodnych właściwościach. Ponadto biopoliiole mogą zastępować komercyjnie dostępne poliiole pochodzenia petrochemicznego do syntezy termoplastycznych elastomerów poliuretanowych. Jednakże ich użycie wymaga każdorazowo doboru odpowiednich warunków syntezy w celu otrzymania TPU o założonych wstępnie właściwościach.

Hydroksylated hemp seed oil was also used as biopolyol for the synthesis of TPU. At first, vegetable oil was pressed and chemically epoxidized, and only in the second stage was the hydroxylation process carried out in order to introduce the -OH groups into the carbon chains of fatty acids. The resulting bio-polyol was used in a mixture with linear polyester based on caprolactone. The obtained materials showed slightly lower thermal stability than the reference sample obtained only from linear petrochemical polyester [40].

In order to increase the share of components of fast renewable origin, researchers also synthesize materials from mixtures of bio-polyol and polyol of petrochemical origin, e.g. a mixture of poly(tetrahydrofuran) (75%) and hydroxylated soybean oil (25%) [16].

S.S. Narine and others [41] proposed a process of synthesis of bio-polyols from rapeseed oil and soybean oil, as a result of two-stage reaction. In the first stage ozonolysis process ozonides were obtained and then hydrogenated in tetrahydrofuran with the use of Rayne catalyst. Polyols from rapeseed oil were characterized by more than twice the hydroxyl number (LOH) equal to 152 mg KOH/g, whereas those from soybean oil had LOH equal to 62 mg KOH/g. The materials obtained showed unsatisfactory mechanical properties. The authors of this paper explain the insufficient purity of polyol (polluted with alcohol from transesterification), which resulted in the formation of a polymer of too low molar mass, and consequently of a material of low strength parameters.

Currently available literature presents many possibilities of synthesis and use of bio-polyols to obtain thermoplastic polyurethane elastomers. The obtained biopolyols show a wide range of values of such parameters as: viscosity, molar average mass, functionality or hydroxyl number, which contributes to the possibility of obtaining materials with various properties. In addition, bio-polyols can replace commercially available petrochemical polyols for the synthesis of thermoplastic polyurethane elastomers. However, their use requires each time the selection of appropriate synthesis conditions in order to obtain TPU with the assumed properties.

3. Diisocyanates from renewable raw materials

Diisocyanates are the second basic monomer used in the synthesis of thermoplastic polyurethane elastomers. Their percentage in the finished material ranges from a dozen or so to several dozen percent. Commonly used diisocyanates are dual-function compounds composed of hydrocarbon chains terminated with reactive isocyanate groups (-N=C=O). Most commercially available diisocyanates are synthesized from petrochemical raw materials using highly toxic phosgene. Their production process is dangerous both

3. Diizocyjaniany z surowców odnawialnych

Diizocyjaniany są drugim podstawowym monomerem stosowanym w syntezie termoplastycznych elastomerów poliuretanowych. Ich udział procentowy w gotowym materiale wynosi od kilkunastu do kilkudziesięciu procent. Powszechnie wykorzystywane diizocyjaniany to dwufunkcyjne związki zbudowane z łańcuchów węglowodorowych zakończonych reaktywnymi grupami izocyjanowymi ($-N=C=O$). Większość komercyjnie dostępnych diizocyjanianów jest syntezowanych z surowców pochodzenia petrochemicznego, z wykorzystaniem wysoko toksycznego fosgenu. Proces ich produkcji jest niebezpieczny zarówno dla ludzi, jak i otaczającego ich środowiska. W związku z tym, zaczęto poszukiwać nowych metod syntezy bio-diizocyjanianów z surowców szybko odnawialnych. Proponowane metody produkcji mają pozwolić na otrzymywanie tych związków, w wyniku nieszkodliwego dla ludzi i środowiska procesu, a przede wszystkim mają zachodzić bez użycia szkodliwego fosgenu. Mimo że pierwsza synteza diizocyjanianu opartego na kwasie tłuszczowym została odnotowana już w 1970 roku, to metoda ta nie została dopracowana przez wiele lat [42, 43]. Próby syntezy bio-diizocyjanianów z olejów roślinnych były ograniczone w porównaniu do syntez biopolioli.

Obecnie na światowym rynku istnieją dwie firmy sprzedające bioizocyjaniany, głównie do produkcji poliuretanów odpornych na działanie światła. Należą do nich Vencorex oraz Covestro, które oferują w sprzedaży alifatyczne bioizocyjaniany [44, 45].

Proces otrzymywania bioizocyjanianów może być prowadzony w wyniku przegrupowania Curtiusa, Hoffmana lub Lossena (rys. 4). Metody te jednak mają wady, ponieważ w procesie Curtiusa należy zastosować silnie trujące i wybuchowe azydki, a z kolei w przegrupowaniu Hoffmana i Lossena można otrzymać jedynie izocyjaniany alifatyczne [46, 47].

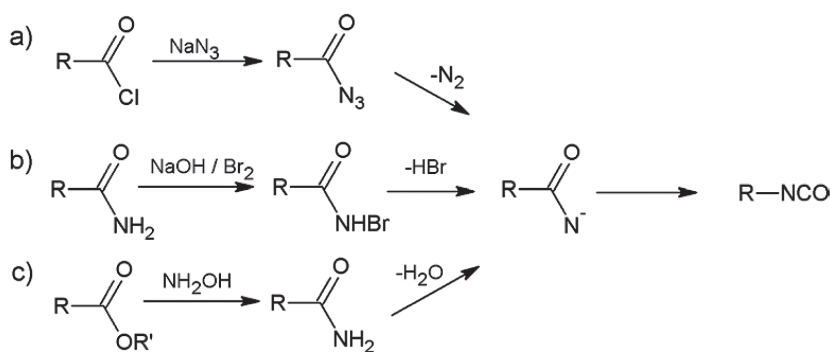
Jedna z grup badaczy otrzymała poliizocyjanian z nienasyconych trójglicerydów oleju roślinnego. Na pierwszym etapie produkcji bio-diizocyjanianu przeprowadzono reakcje bromowania trójglicerydów winylowych, w pozycji alilowej. Atomy bromu, w reakcji wymiany zostały podstawione przez grupy izocyjanianowe pochodzące z $AgNCO$ [46].

L. Hojabri i in. [48] zaproponowali metodę syntezy liniowego diizocyjanianu o nazwie: diizocyjanian 1,7-heptametylen (HPMDI) z kwasu oleinowego w wyniku przegrupowania Curtiusa. Z tego samego kwasu tłuszczowego został także otrzymany nienasycony liniowy diizocyjanian. Na pierwszym etapie wykorzystano kata-

for people and for the environment around them. Therefore, new methods of synthesis of bio-diisocyanates from fast renewable raw materials were started to be sought. The proposed production methods are intended to enable these compounds to be obtained by a process that is harmless to humans and the environment and, above all, to be obtained without the use of harmful phosgene. Although the first synthesis of fatty acid-based diisocyanate was recorded as early as 1970, this method has not been developed for many years [42, 43]. The attempts to synthesize bio-isocyanates from vegetable oils were limited in comparison to the syntheses of bio-polyols.

Currently, there are two companies on the world market that offer the sale of bio-isocyanates, mainly for the production of light-resistant polyurethanes. These include Vencorex and Covestro, which offer aliphatic bio-isocyanates for sale [44, 45].

The process of bio-isocyanate production may be carried out by Curtius, Hoffman or Lossen rearrangement (Fig. 4). However, these methods have disadvantages, because in the Curtius process highly toxic and explosive azides should be used, and in turn in Hoffman's and Lossen rearrangement only aliphatic isocyanates can be obtained [46, 47].



Rys. 4. Synteza izocyjanianów w wyniku przegrupowania: a) Curtiusa, b) Hoffmana, c) Lossena

Fig. 4. Synthesis of isocyanates by rearrangement: a) Curtius, b) Hoffman, c) Lossen

One group of researchers received polyisocyanate from unsaturated triglycerides of vegetable oil. In the first stage of bio-diisocyanate production, vinyl triglycerides were brominated in an allyl position. Bromine atoms were substituted by isocyanate groups from the $AgNCO$ in the exchange reaction [46].

L. Hojabri and others [48] proposed a method for the synthesis of linear diisocyanate named: 1,7-heptamethylene diisocyanate (HPMDI) from oleic acid as a result of Curtius rearrangement. An unsaturated linear diisocyanate was also obtained from the same fatty acid. In the first stage, a Grubbs catalyst was used to obtain unsaturated dicarboxylic acid. The next step was Curtius rearrangement. For this purpose, the

lizator Grubbsa w celu otrzymania nienasyconego kwasu dikarboksylogowego. Na kolejnym etapie przeprowadzono przegrupowanie Curtiusa. W tym celu w kolbie reakcyjnej umieszczono otrzymany wcześniej nienasycony kwas dikarboksylogowy, trietyloaminę, odwodniony tetrahydrofuran oraz chloromrówczan etylu. Proces prowadzono w temperaturze od 0°C do 5°C w atmosferze azotu, dodając kroplami azyd sodu. W ten sposób otrzymano nienasycony diizocyjanian w postaci jasnożółtego oleju [47]. Otrzymane termoplastyczne poliuretany z biodiizocyjanianu, miały niską masę molową ze względu na niewielką reaktywność chemiczną otrzymanego biomonomeru [48–51].

A.S. More i in. [52] otrzymali dwa alifatyczne diizocyjaniany z kwasów tłuszczowych z zastosowaniem metody bezfosgenowej. Izocyjanianami tymi były diizocyjaniany 1,8-oktanometylenowy oraz 1-izocyjaniano-10-[(izocyjanianometylo)tio]dekan zawierający w swojej cząsteczce atom siarki.

Podsumowując przedstawiony powyżej zarys dostępnych biodiizocyjanianów, które mogą zostać wykorzystane do syntezy termoplastycznych elastomerów poliuretanowych, zauważamy, że ilość ich jest ograniczona. Wynika to z trudności dopracowania sposobu otrzymywania tych związków. Metody ich syntezy często wykorzystują trujące azydki podczas wymienionych (rys. 4) przegrupowań. Ponadto z olejów roślinnych lub ich pochodnych są otrzymywane wyłącznie izocyjaniany alifatyczne. Nowe przyszłościowe technologie powinny obejmować syntezy związków bez stosowania trującego fosgenu, trujących azydów oraz wykorzystywać bardziej ekologiczne substancje chemiczne.

4. Glikole pochodzenia szybkooodnawialnego

Trzecim podstawowym monomerem stosowanym w syntezie termoplastycznych elastomerów poliuretanowych jest małowcząsteczkowy glikol lub diamina. Związki te pełnią funkcję przedłużaczy łańcucha prepolimeru uretanowego, a ich udział w gotowym wyrobie wynosi kilka procent. Obecnie na szeroką skalę wykorzystywane są glikole pochodzenia petrochemicznego, przede wszystkim 1,4-butanediol (BDO) oraz 1,3-propanediol (PDO). Jednakże, od kilku lat obserwuje się rosnące zainteresowanie syntezą przedłużaczy łańcucha prepolimeru uretanowego z surowców pochodzenia roślinnego [16, 42, 53]. Produkowane są głównie bio-1,4-butanediol (bio-BDO) firmy BASF oraz bio-1,3-propanediol (bio-PDO) firmy DuPont Tate & Lyle Bio Products. Firma DuPont jest producentem bioglikolu 1,3-propanediolu występującego pod dwoma nazwami handlowymi Susterra® oraz Zamea®. Oba glikole są otrzymywane w wyniku biotechnologicznego procesu z cukrów pochodzących z kukurydzy. Susterra® jest glikolem przeznaczonym dla przemysłu chemicznego, stosowanym do produkcji nienasyconych

previously obtained unsaturated dicarboxylic acid, triethylamine, dehydrated tetrahydrofuran and ethyl chloroformate were put into reaction flask. The process was carried out at temperatures from 0°C to 5°C in a nitrogen atmosphere, with drops of sodium azide added. In this way, unsaturated diisocyanate was obtained in the form of pale yellow oil [47]. The thermoplastic polyurethanes obtained from bio-diisocyanate showed low molar mass due to low chemical reactivity of the obtained bio-monomer [48–51].

A.S. More and others [52], they obtained two aliphatic diisocyanates from fatty acids using the phosgene-free method. These isocyanates were 1,8-octane methylene diisocyanate and 1-isocyanate-10-[(isocyanatemethyl)-thio]decane containing sulphur atom in its molecule.

To summarise the outline of available biodiisocyanates that can be used to synthesise PU thermoplastics given above, access to them is limited, at least for the time being, and the manufacturing process is not yet fully developed. Methods of their synthesis often use toxic azides during the mentioned rearrangements (Fig. 4). In addition, only aliphatic isocyanates are obtained from vegetable oils or their derivatives. New technologies for the future should include the synthesis of compounds without the use of poisonous phosgene or azides and with the use of greener chemicals.

4. Glycols of fast-renewable origin

The third primary monomer used in the synthesis of thermoplastic polyurethane elastomers is low molecular weight glycol or diamine. These compounds act as extenders of the urethane prepolymer chain, and their share in the finished product is several percent. Petrochemical glycols, mainly 1,4-butanediol (BDO) and 1,3-propanediol (PDO) are used on a large scale. However, for several years there has been a growing interest in the synthesis of urethane prepolymer chain extenders from plant-derived raw materials [16, 42, 53]. Produced are mainly bio-1,4-butanediol (bio-BDO) from BASF and bio-1,3-propanediol (bio-PDO) from DuPont Tate & Lyle Bio Products. DuPont is a producer of 1,3-propanediol bio-glycol under the two trade names Susterra® and Zamea®. Both glycols are obtained as a result of a biotechnological process from sugars derived from corn. Susterra® is a glycol intended for the chemical industry, used for the production of unsaturated polyester resins and polyurethanes. The products obtained with the use of bio-diol have a longer service life and higher abrasion resistance compared to materials obtained with petrochemical 1,4-butanediol. On the other hand, Zamea® glycol is primarily intended for cosmetic purposes [16].

B.J. Rashmi et al. [54, 55] showed that it is possible to replace 1,3-propanediol of petrochemical origin with its

żywic poliestrowych oraz poliuretanów. Produkty otrzymane z wykorzystaniem biodiolu mają dłuższą żywotność, większą odporność na ścieranie w porównaniu z materiałami otrzymanymi przy użyciu petrochemicznego 1,4-butanodiolu. Natomiast glikol Zamea® jest przede wszystkim przeznaczony do celów kosmetycznych [16].

B.J. Rashmi i in. [54, 55] wykazali, że możliwe jest zastąpienie 1,3-propanodiolu pochodzenia petrochemicznego jego analogiem pochodzenia szybkoodnawialnego firmy DuPont Company, a otrzymane materiały cechowały się takimi samymi właściwościami termicznymi, mechanicznymi oraz rozpuszczalnością jak poliuretany otrzymane z surowców petrochemicznych.

Firma DuPont Company podaje, że produkowany przez nich bioglikol może być wykorzystany do syntezy poliuretanów jako składnik segmentów sztywnych, a także do produkcji biopoliestrodioli [56].

A. Drożdżyńska i in. [57] zaproponowali w swoich badaniach metodę syntezy 1,3-propanodiolu z surowej gliceryny, która jest produktem ubocznym w procesie produkcji biodiesla. Proces syntezy bio-PDO jest oparty na wykorzystaniu mikroorganizmów takich jak: *Citrobacter*, *Klebsiella*, *Lactobacillus* i inne.

Kolejnym bioglikolem wykorzystywanym na dużą skalę do syntezy termoplastycznych elastomerów poliuretanowych jest bio-1,4-butanodiol produkowany przez firmę BASF na licencji Genomatica w jednoetapowym procesie fermentacji dekstrozy lub sacharozy z odnawialnych komponentów. Podczas produkcji fermentacja jest prowadzona przez specjalnie zmodyfikowane genetycznie szczepy bakterii *Escherichia coli* w warunkach beztlenowych [58, 59].

Johnson Matthey Company i Myriant Corporation prezentują metodę produkcji bio-BDO z wykorzystaniem surowców szybkoodnawialnych. Opracowana przez firmę synteza procesie przebiega dwuetapowo. Na pierwszym etapie następuje synteza biokwasu bursztynowego w wyniku fermentacji glukozy za pomocą bakterii. Surowcami stosowanymi do produkcji biokwasu bursztynowego są: pszenica, kukurydza, skrobia, ziarno sorgo oraz cukier uzyskany z lignocelulozy. Biokwas bursztynowy w wyniku dalszej transformacji zostaje uwodorniony i przekształcony w bio-BDO [60].

W literaturze są także opisywane inne przedłużacze łańcucha prepolimeru uretanowego z surowców naturalnych, do których zalicza się 1,9-nonanediol oraz sorbitol [1]. Hojabri i inni [50] wykorzystali 1,9-nonanediol otrzymany z kwasu oleinowego do syntezy termoplastycznego elastomeru poliuretanowego. Glikol ten został otrzymany z kwasu oleinowego w wyniku dwuetapowej reakcji. Na pierwszym etapie przy użyciu KMnO_4 utleniono wiązania nienasycone i otrzymano kwas azelainowy. Kwas ten w wyniku reakcji redukcji przekształcono do pożądanego glikolu [50, 61].

W związku z panującymi trendami zakłada się, że produkcja bioglikoli będzie rosła z każdym rokiem. Naukowcy pracują także nad wynalezieniem kolejnych przedłużaczy łańcucha prepolimeru uretanowego z surowców roślinnych.

analogue of the fast-renewable origin of DuPont Company, and the obtained materials were characterized by the same thermal, mechanical and solubility properties as polyurethanes obtained from petrochemical raw materials.

The DuPont Company states that the bio-glycol produced by them can be used for the synthesis of polyurethanes as an ingredient of rigid segments, as well as for the production of bio-polyesterodiols [56].

A. Drożdżyńska et al. in their studies, [57] proposed the method of synthesis of 1.3-propanediol from crude glycerine, which is a by-product of biodiesel production. The process of bio-PDO synthesis is based on the use of microorganisms such as: *Citrobacter*, *Klebsiella*, *Lactobacillus* and others.

Another bio-glycol used on a large scale for the synthesis of thermoplastic polyurethane elastomers is bio-1,4-butanediol produced by BASF under the Genomatica license in a one-step dextrose or sucrose fermentation process from renewable components. During production, fermentation is carried out by specially modified strains of *Escherichia coli* bacteria under anaerobic conditions [58, 59].

Johnson Matthey Company and Myriant Corporation present the method of bio-BDO production using fast renewable raw materials. The process developed by the company takes place in two stages. The first stage is the synthesis of amber bio-acid as a result of the fermentation of glucose by bacteria. The raw materials used for the production of amber oil are: wheat, maize, starch, sorghum and sugar obtained from lignocellulose. The amber bio-acid is further hydrogenated and transformed into bio-BDO [60].

The literature also describes other urethane prepolymer chain extenders from natural raw materials, which include 1,9-nonanediol and sorbitol [1]. Hojabri et al. [50] used 1,9-nonanediol obtained from oleic acid for the synthesis of a thermoplastic polyurethane elastomer. This glycol was obtained from oleic acid as a result of a two-step reaction. In the first step, unsaturated bonds were oxidized using KMnO_4 to afford azelaic acid. The acid was transformed into the desired glycol as a result of the reduction reaction [50, 61].

Due to the prevailing trends, it is assumed that the production of bio-glycols will grow every year. Researchers are also working on the invention of further urethane prepolymer chain extenders from vegetable raw materials.

5. Commercially available thermoplastic polyurethane bio-elastomers

Nowadays, large-scale produced thermoplastic polyurethane elastomers are mainly obtained from

5. Komercyjnie dostępne termoplastyczne bioelastomery poliuretanowe

Obecnie produkowane na dużą skalę termoplastyczne elastomery poliuretanowe są głównie otrzymywane ze składników pochodzenia petrochemicznego. Jednakże w ostatnich latach sytuacja zmienia się dynamicznie, w związku z czym na rynku zaczęły się pojawiać granulaty termoplastycznych elastomerów poliuretanowych zawierających w swoim składzie komponenty pochodzenia roślinnego. Głównymi producentami biogranulatów TPU są Lubrizol, Covestro oraz Reverdia, jednakże liczba ich jest ograniczona. W Tabeli 1 przedstawiono granulaty TPU zawierające w swoim składzie 20–70% mas. surowców pochodzenia szybkooodnawialnego oraz granulaty TPU wytworzone tylko z surowców pochodzenia petrochemicznego. Zgodnie z informacjami podanymi przez producentów, głównymi surowcami pochodzenia naturalnego są: polioliol oraz glikol.

components of petrochemical origin. However, in recent years the situation has changed dynamically, and therefore on the market began to appear granules of thermoplastic polyurethane elastomers containing components of plant origin in their composition. The main producers of TPU bio-granulates are Lubrizol, Covestro and Reverdia, however their number is limited. Table 1 shows TPU granulates containing in their composition 20–70% by mass. raw materials of fast-renewable origin and TPU granulates made only from raw materials of petrochemical origin. According to the information provided by the producers, the main raw materials of natural origin are: polyol and glycol.

Available commercial bio-TPU exhibit a wide range of Shore A and D hardness and good strength properties. Pearlthane™ is one of the available materials produced by Lubrizol, which has excellent mechanical, physical and chemical properties comparable to TPU obtained from substrates of petrochemical origin. Pearlbond™ and Pearlthane™ are used for the production of: hoses, textile covers, reactive polyurethane adhesives, footwear, safety

Tabela 1. Termoplastyczne elastomery poliuretanowe otrzymywane ze składników pochodzenia szybkooodnawialnego i petrochemicznego
Table 1. Thermoplastic polyurethane elastomers obtained with using bio-based and petrochemical substrates

TPU	Producent Producer	Zawartość części odnawialnych The content of renewable components, %*	Właściwość Parameter			
			H [°Sh]**	TS _b [MPa]	ε _b [%]	T _m [°C]
Pearlbond™ ECO D590	Lubrizol [62]	67	52 D	–	–	80–84
Pearlthane™ ECO 12T95	Lubrizol [63]	32	95 A	36	415	107
Pearlthane™ ECO D12T55D		29	55 D	43	360	133
Pearlthane™ ECO D12T80		42	82 A	33	604	84
Pearlthane™ ECO D12T80E		42	82 A	33	604	–
Pearlthane™ ECO D12T85		46	85 A	35	400	–
Pearlthane™ ECO D12T90		38	91 A	39	470	108
Pearlthane™ ECO D12T90E		38	91 A	39	470	–
Bio-based Desmopan		Covestro i Reverdia [64]	65	85 A	–	–
Bio-based Desmopan	52		95 A	–	–	–
Bio-based Desmopan	42		60 D	–	–	–
Texin® 5290	Covestro [65]	0	90 A	34	450	200
Pellethane® 2363–80A	Lubrizol [65]	0	81 A	36	550	193–210
Pellethane® 2363–80AE	Lubrizol [65]	0	81–89 A	29	550	190–250
Estane® 2103–84AEN	Lubrizol [65]	0	82 A	31	630	171–182
Irogran A 85 P 4350	Huntsman [65]	0	86 A / 36 D	40	660	170–195

*Zawartość części odnawialnych określona zgodnie z normą ASTM D-6866 / The content of renewable components determined in accordance with ASTM D-6866 standard

**H – twardość w stopniach Shore'a A lub D / hardness in Shore A or D degrees

ε_b – wydłużenie przy zerwaniu, % / elongation at break, %

TS_b – wytrzymałość na zerwanie, MPa / tensile strength, MPa

T_m – temperatura mięknięcia, °C / softening point, °C

Dostępne komercyjne bio-TPU wykazują szeroki zakres twardości Shore'a A i D oraz dobre właściwości wytrzymałościowe. Pearlthane™ jest jednym z dostępnymi materiałami produkowanymi przez Lubrizol, który ma znakomite właściwości mechaniczne, fizyczne i chemiczne porównywalne do TPU otrzymywanych z substratów pochodzenia petrochemicznego. Pearlbond™ i Pearlthane™ są wykorzystywane do produkcji: węży, pokryw tekstylnych, reaktywnych klejów poliuretanowych, obuwia, okularów ochronnych, słuchawek, elementów zegarków, wewnętrznych części samochodowych. Producent Pearlbond™ i Pearlthane™ podaje, że oba granulaty wykazują wysoką elastyczność w niskiej temperaturze, odporność na hydrolizę oraz UV, przezroczystość, bardzo dobrą odporność chemiczną oraz doskonałą odporność na ścieranie [62, 63].

Drugi komercyjnie dostępny granulat bio-TPU (Desmopan) produkowany jest w wyniku współpracy niemieckiej firmy Covestro z firmą Reverdia. Zawiera on 42–65% surowców pochodzenia naturalnego oraz występuje w trzech różnych klasach twardości (Tabela 1). Producenci podają, że materiał charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami fizycznymi. Do produkcji Desmopanu jest wykorzystywany biokwas bursztynowy (Biosuccinium™) produkowany na komercyjną skalę od 2012 roku z wykorzystaniem opatentowanej technologii firmy Reverdia [64].

Analizując dane przedstawione w Tabeli 1 można zauważyć, że materiały otrzymane z biosurowców wykazują niższe wartości temperatury mięknięcia niż TPU otrzymane z surowców pochodzenia petrochemicznego. Jednocześnie wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu dla obu typów materiałów są porównywalne.

6. Podsumowanie

W prezentowanym artykule zostały przedstawione i scharakteryzowane możliwości wykorzystania substancji roślinnych do produkcji biomonomerów w postaci glikoli, diizocyanianów oraz polioli wykorzystywanych do syntezy termoplastycznych elastomerów poliuretanowych.

Biopolirole produkowane głównie z olejów roślinnych są najbardziej reprezentatywną grupą biomonomerów otrzymywanych ze źródeł szybko odnawialnych. Do ich wywarzania wykorzystuje się głównie takie oleje, jak: sojowy, rycynowy czy słonecznikowy. Zastosowanie biopolioli do syntezy bio-TPU pozwala na wprowadzenie aż 70 % mas. monomerów pochodzenia roślinnego, zamiast stosowanych dotychczas polioli petrochemicznych. Literatura prezentuje wiele metod i możliwości chemicznej modyfikacji olejów roślinnych, jednakże najczęściej są wykorzystywane reakcje epoksydacji oraz ozonolizy.

Drugą grupą biomonomerów produkowaną na dużą skalę są bioglikole otrzymywane z cukrów pochodzących z kukurydzy. Do produkcji TPU wykorzystywane są głównie bio-1,3-propanediol oraz bio-1,4-butanediol.

Ostatnią grupą surowców pochodzenia szybko odna-

goggles, headphones, watch components, and internal car parts. Producer Pearlbond™ and Pearlthane™ reports that both granulates show high flexibility at low temperature, resistance to hydrolysis and UV, transparency, very good chemical resistance and excellent abrasion resistance [62, 63].

The second commercial bio-TPU granulate (Desmopan) is produced as a result of the cooperation of the German company Covestro with the Reverdia company. It contains 42–65% of raw materials of natural origin and is available in three different hardness classes (Table 1). Producers report that the material has very good physical properties. A succinic bio-acid (Biosuccinium™) produced on a commercial scale since 2012 using the patented Reverdia technology is used for the production of Desmopane [64].

Analyzing the data presented in Table 1, it can be noticed that materials obtained from bio-based substrates show lower softening point values than TPU obtained from raw materials of petrochemical origin. At the same time, the values of tensile strength and elongation at break for both types of materials are comparable.

6. Summary

The paper presents and characterizes the possibilities of using plant substances for the production of bio-monomers in the form of glycols, diisocyanates and polyols used for the synthesis of thermoplastic polyurethane elastomers.

Bio-polyols produced mainly from vegetable oils are the most representative group of bio-monomers obtained from fast renewable sources. The oils used to produce them are mainly soya, ricinic and sunflower oils. The use of bio-polyols for the synthesis of bio-TPU allows to introduce up to 70 wt. % of monomers of plant origin instead of the petrochemical polyols used so far. The literature presents many methods and possibilities of chemical modification of vegetable oils, however, the most frequently used are reactions of epoxidation and ozonolysis.

The second group of large-scale bio-monomers are bio-glycols derived from sugars from maize. TPU is produced mainly from bio-1,3-propanediol and bio-1,4-butanediol.

The last group of fast-renewable raw materials useful in the synthesis of thermoplastic polyurethane elastomers are bio-diisocyanates. At present, it is the least developed group of biomaterials. This is due to the need for complex methods, including chemical rearrangement, and the use of poisonous azides. The obtained bio-diisocyanates are aliphatic compounds. Currently, no aromatic bio-diisocyanates are produced from plant-origin raw materials.

In the last part of the paper, commercially available bio-thermoplastic polyurethane elastomers containing

wialnego przydatnych w syntezie termoplastycznych elastomerów poliuretanowych są biodiizocyjaniiny. Obecnie jest to najslabiej rozwinięta grupa biosurowców. Wynika to z konieczności stosowania skomplikowanych metod, w tym przegrupowań chemicznych, oraz użycia trujących azydków. Otrzymywane biodiizocyjaniiny są związkami alifatycznymi. Obecnie nie produkuje się aromatycznych biodiizocyjaniinów z surowców roślinnych.

W ostatniej części artykułu wyszczególniono komercyjnie dostępne bio-termoplastyczne elastomery poliuretanowe zawierające 20–70% monomerów pochodzenia szybko odnawialnego (głównie poliolu oraz glikolu) i porównano je z klasycznymi TPU otrzymywanymi z surowców petrochemicznych.

Zgodnie z panującymi trendami przewiduje się szybki rozwój nauki oraz gałęzi przemysłu chemicznego dążących do otrzymania większej grupy monomerów z surowców roślinnych, które to coraz łatwiej będą mogły być wykorzystane w syntezie termoplastycznych elastomerów poliuretanowych.

20–70% fast-renewable monomers (mainly polyol and glycol) were listed and compared with classical TPU obtained from petrochemical raw materials.

According to the current trends, the rapid development of science and chemical industries is expected, aiming at obtaining a larger group of monomers from plant raw materials, which will be easier and easier to use in the synthesis of thermoplastic polyurethane elastomers.

Bibliografia/Literature

1. Crawford D.M., Bass R.G., Haas T.W., *Thermochim. Acta*, 1998, **323**, 53–63.
2. Charlon M., Heinrich B., Matter Y., Couzigné E., Donnio B., Avérous L., *Europ. Polym. J.*, 2014, **61**, 197–205.
3. Bartolomé L., Aurrekoetxea J., Urchegui M.A., Tato W., *Mater. Des.*, 2013, **49**, 974–980.
4. Kull K.L., Bass R.W., Craft G., Julien T., Marangon E., Marrouat C., Harmon J.P., *Europ. Polym. J.*, 2015, **71**, 510–522.
5. Buckley C.P., Prisacariu C., Martin C., *Polymer*, 2010, **51**, 3213–3224.
6. Drobny J.G., "Thermoplastic Polyurethane Elastomers" w: *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Elsevier, 2014, 233–253.
7. Yilgör I., Yilgör E., Wilkes G.L.C., *Polymer*, 2015, **58**, A1–A36.
8. Saralegi A., Rueda L., Fernández-D'Arlas B., Mondragon I., Eceiza A., Corcuera M.A., *Polym. Int.*, 2013, **62**, 106–115.
9. Eceiza A., Larranaga K. de la C., Kortaberria G., Marieta C., Corcuera M.A., Mondragon I., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **108**, 3092–3103.
10. Korley L.T.J., Pate B.D., Thomas E.L., Hammond P.T. *Polymer*, 2006, **47**, 3073–3082.
11. Datta J., Kasprzyk P., *Polym. Eng. Sci.*, 2017, **58**, E14–E35.
12. Silva J., Andrade R., Huang R., Liu J., Cox M., Maia J.M., *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 2015, **222**, 96–103.
13. Saralegi A., Gonzalez M.L., Valea A., Eceiza A., Corcuera M.A., *Compos. Sci. Technol.*, 2014, **92**, 27–33.
14. Ding H., Wang J., Wang C., Chu F., *Polym. Deg. Stab.*, 2016, **124**, 43–50.
15. van Haveren J., Oostveen E.A., Micciché F., Noordover B.A.J., Koning C.E., van Benthem R.A.T.M., Frissen A.E., Weijnen J.G.J., *J. Coatings Technol. Res.*, 2007, **4**, 177–186.
16. Datta J., Głowińska E., *Ind. Crop. Prod.*, 2014, **61**, 84–91.
17. Nguyen Dang L., Le Hoang S., Malin M., Weisser J., Walter T., Schnabelrauch M., Seppälä J., *Eur. Polym. J.*, 2016, **81**, 129–137.
18. Meier M. a R., Metzger J.O., Schubert U.S., *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1788–1802.
19. Datta J., Glowinska E., *J. Elastomers Plast.*, 2014, **46**, 33–42.
20. Alagi P., Choi Y. J., Seog J., Hong S.C., *Ind. Crop. Prod.*, 2016, **87**, 78–88.
21. Bueno-Ferrer C., Hablot E., Perrin-Sarazin F., Garrigós M.C., Jiménez A., Averous L., *Macromol. Mater. Eng.*, 2012, **297**, 777–784.
22. Tamami B., Sohn S., Wilkes G.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 883–891.

23. Reulier M., Avérous L., *Eur. Polym. J.*, 2015, **67**, 418–427.
24. Tersac G., *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*, Ionescu M. Rapra Technology, Shrewsbury, UK. *Polym. Int.*, 56: 820. doi:10.1002/pi.2159, 2007.
25. Çavuş S., Gürkaynak M.A., *Polym. Adv. Technol.*, 2006, **17**, 30–36.
26. Miao S., Wang P., Su Z., Zhang S., *Acta Biomater.*, 2014, **10**, 1692–1704.
27. Behr A., Gomes J.P., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2010, **112**, 31–50.
28. Miao S., Zhang S., Su Z., Wang P., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2010, **48**, 243–250.
29. Hilker I., Bothe D., Pruss J., Warnecke H., *J. Chem. Eng. Sci.*, 2001, **56**, 427–432.
30. Espinosa L.M.De, Ronda J.C., Galia M., Cadiz V., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2009, **47**, 1159–1167.
31. Alagi P., Choi Y.J., Hong S.C., *Eur. Polym. J.*, 2016, **78**, 46–60.
32. Petrović Z.S., Guo A., Javni I., Cvetkovic I., Hong P.D., *Polym. Int.*, 2008, **57**, 171–180.
33. Petrović Z.S., Zhang W., Javni I., *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 713–719.
34. Kiatsimkul P., Suppes G.J., Hsieh F., Lozada Z., *Ind. Crop. Prod.*, 2007, **7**, 257–264.
35. <http://www.weylchem.com/news-detail/weylchem-enters-bio-based-polymer-market.html> (data dostępu 15.02.2018r.)
36. Sonnenschein M.F., Ginzburg V.V., Schiller K.S., Wendt B.L., *Polymer*, 2013, **54**, 1350–1360.
37. Sonnenschein M.F., Guillaudeu S.J., Landes B.G., Wendt B.L., *Polymer*, 2010, **51**, 3685–3692.
38. Xu Y., Petrovic Z., Das S., Wilkes G.L. *Polymer*, 2008, **49**, 4248–4258.
39. Petrović Z.S., Hong D., Javni I., Erina N., Zhang F., Ilavský J., *Polymer*, 2013, **54**, 372–380.
40. Surender R., Mahendran A.R., Wuzella G., Vijayakumar C.T., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2016, **123**, 525–533.
41. Narine S.S., Kong X., Bouzidi L., Sporns P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, **84**, 55–63.
42. Li S., Jose J., Bouzidi L., Leao A.L., Narine S.S., *Polymer*, 2014, **55**, 6764–6775.
43. Harrell L.L., *Macromolecules*, 1969, **2**, 607–612.
44. *Tolonate™ - Aliphatic Isocyanates* <http://www.vencorex.com/product/tolonate-x-flo-100/> (data dostępu 15.02.2018r.)
45. <https://www.coatings.covestro.com/en/Products/Desmodur/ProductListDesmodur/201508271411/Desmodur-eco-N-7300> (data dostępu 14.02.2018 r.)
46. Hojabri L., Kong X., Narine S.S. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2010, **48**, 3302–3310.
47. Çaylı G., Küsefoğlu S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **109**, 2948–2955.
48. Hojabri L., Kong X., Narine S.S., *Biomacromolecules*, 2009, **10**, 884–891.
49. Hojabri L., Jose J., Lopes A., Bouzidi L., Narine S.S., *Polymer*, 2012, **53**, 3762–3771.
50. Hojabri L., Kong X., Narine S.S., *Biomacromolecules*, 2010, **11**, 911–918.
51. Li Y., Noordover B.A.J., van Benthem R.A.T.M., Koning C.E., *Eur. Polym. J.*, 2014, **52**, 12–22.
52. More A.S., Lebarbé T., Maisonneuve L., Gadenne B., Alfos C., Cramail H., *Eur. Polym. J.*, 2013, **49**, 823–833.
53. Datta J., Kasprzyk P., Błażek K., Włoch M., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2017, **130**, 261–276.
54. Rashmi B.J., Rusu D., Prashantha K., Lacrampe M., Krawczak P., *eXPRESS Polym. Lett.*, 2013, **7**, 852–862.
55. Rashmi B.J., Rusu D., Prashantha K., Lacrampe M.F., Krawczak P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **128**, 292–303.
56. Miller R., Durham R.F., *Personal Care Magazine*, 2012, **4**, 10–13.
57. Drożdżyńska A., Leja K., Czaczyk K., *J. Biotechnol. Comput. Biol. Bionanotechnol.*, 2011, **92**, 92–100.
58. Degnan T., *Focus on Catalysts*, 2013, **7**, 3.
59. Bibolet E.R., Fernando G.F., Shah S.M., *Senior Design Reports (CBE)*, 2011, **22**, 4-244.
60. <http://www.myriant.com/media/press-kit-files/Myriant-BioBDOBrochure-0613.pdf> (data dostępu 16.02.2018 r.)
61. Zuo J., Li S., Bouzidi L., Narine S.S., *Polymer*, 2011, **52**, 4503–4516.
62. <https://adhesives.specialchem.com/product/p-lubrizol-pearlbond-eco-d590> (data dostępu 16.02.2018 r.)
63. <https://www.lubrizol.com/Engineered-Polymers/Products/Pearlthane-ECO-TPU> (data dostępu 16.02.2018 r.)
64. <http://press.covestro.com/news.nsf/id/covestro-and-reverdia-develop-bio-based-tpu> (data dostępu 16.02.2018 r.)
65. <http://www.matweb.com/index.aspx> (data dostępu 20.06.2018 r.)