

## Synthesis and characterization of green polymer blends based on bio-based thermoplastic polyurethane and cellulose acetate butyrate

# Synteza i charakterystyka „zielonych” mieszanin polimerowych na bazie biopochodnego termoplastycznego poliuretanu i octanomaślanu celulozy

DOI: 10.15199/62.2024.3.4

Polymer blends were prepared from bio-based thermoplastic polyurethane (TPU) and com. available cellulose acetobutyrate (CAB) added at 0–20% by mass. TPU was synthesized by a prepolymer method using biopolyol, 1,3-propylene glycol, and hexamethylene diisocyanate. The materials were analyzed for chem. structure (FTIR), thermal properties (TGA, DSC) and thermomech. properties (DMTA).

**Keywords:** polymer blends, bio-based thermoplastic polyurethanes, cellulose derivatives

Otrzymano mieszaniny polimerowe z biopochodnego termoplastycznego poliuretanu (TPU) i dostępnego handlowo octanomaślanu celulozy (CAB), stosowanego w ilości 0–20%. TPU syntezowano metodą prepolimerową z wykorzystaniem biopoliolu, glikolu 1,3-propylenowego i diizocyjanianu heksametylenu. Materiały poddano analizie pod kątem struktury chemicznej (FTIR), właściwości termicznych (TGA, DSC) i właściwości termomechanicznych (DMTA).

**Słowa kluczowe:** mieszaniny polimerowe, termoplastyczne biopoliuretany, pochodne celulozy

Obecnie zarówno w Polsce, jak i na świecie jesteśmy świadkami przemian, które ukierunkowane są na zmniejszenie negatywnego wpływu przemysłu na środowisko naturalne. Stale wzrasta zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne, które z powodu swojej wszechstronności zdobyły popularność jako materiały konstrukcyjne i opakowaniowe. W ostatnich latach obserwuje się również zwiększoną świadomość ekologiczną wśród konsumentów oraz producentów. Zmianie uległ sposób postrzegania tworzyw sztucznych przez społeczeństwo, głównie przez rosnący strumień odpadów z tych materiałów oraz ich długi proces rozkładu<sup>1)</sup>. Trend ten ma wpływ na poszukiwanie alternatywnych, zrównoważonych rozwiązań w produkcji tworzyw sztucznych. Europejska Agencja Środowiska (EEA) opublikowała w 2021 r. raport, w którym zostały przedstawione filary przyszłościowej gospodarki tworzyw sztucznych. Wśród

nich wyróżniono przemyślane wykorzystywanie materiałów polimerowych, domknięcie ich obiegu, a także stosowanie odnawialnych surowców<sup>2)</sup>.

Termoplastyczne poliuretany (TPU) to powszechnie znane materiały polimerowe, które od dawna są ważną częścią przemysłu. Na tle innych tworzyw wyróżnia je segmentowa budowa, bowiem składają się one z naprzemiennie ułożonych segmentów elastycznych (SS) i sztywnych (HS). Materiały te cechują się dużą twardością, przy zachowanym dużym wydłużeniu. Są wytrzymałe na rozciąganie i rozdzielanie, jak również wykazują odporność na chemikalia<sup>3, 4)</sup>. W wyniku ogrzewania TPU do temperatury powyżej temperatury mięknięcia/topnienia możliwe jest ich uplastycznienie, a następnie poddanie procesom formowania wyrobów. Poliuretany te mogą być przetwarzane metodami charakterystycznymi dla tworzyw termoplastycznych, taki-



Dr inż. EWA GŁOWIŃSKA (ORCID:0000-0002-4997-7897) w roku 2005 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. W 2015 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych na tym samym wydziale. Obecnie jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym w Katedrze Technologii Polimerów na macierzystym wydziale. Specjalność – synteza, modyfikacja i recykling biopochodnych termoplastycznych elastomerów poliuretanowych.



Mgr inż. JOANNA SMORAWSKA (ORCID:0009-0008-3716-0506) w roku 2023 ukończyła studia na kierunku inżynieria materiałowa na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Obecnie jest doktorantką w Katedrze Technologii Polimerów na tym samym wydziale. Specjalność – synteza i recykling biopochodnych termoplastycznych elastomerów poliuretanowych.

\* Adres do korespondencji:

Katedra Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, e-mail: ewa.glowinska@pg.edu.pl

mi jak wtrysk, wytłaczanie, prasowanie, tłoczenie i druk 3D<sup>5)</sup>. Niewątpliwie materiały poliuretanowe są więc bardzo cenne w kontekście ich przydatnych właściwości i szerokiego zakresu aplikacyjnego, jednak na skalę przemysłową są syntezowane z substratów pochodzących ze źródeł petrochemicznych. W związku z obecnie występującymi zagrożeniami, jakimi są niestabilny rynek ropy naftowej i niebezpieczeństwo skażenia środowiska ropą naftową, pojawia się konieczność opracowania nowych technologii wytwarzania poliuretanów, ale również innych tworzyw sztucznych. Odpowiedzią na nurtujące kwestie ochrony środowiska mogą być biopoliuretany, do syntezy których stosuje się substraty pochodzące ze źródeł odnawialnych<sup>6, 7)</sup>.

Celuloza to wyróżniający się biopolimer, który z powodzeniem poddawany jest procesom modyfikacji, dzięki czemu pochodne celulozy mogą być przetwarzane metodami konwencjonalnymi dla termoplastów. Poprawie ulegają właściwości modyfikowanej celulozy, co powoduje, że poszerza się zakres wykorzystania tego biopolimeru w przemyśle. Jedną z takich pochodnych jest octanomaślan celulozy (CAB), ester celulozy, który jest tworzywem amorficznym. Jego cechą charakterystyczną jest odporność na działanie zmiennych temperatur. Powstaje on w reakcji estryfikacji celulozy z bezwodnikiem kwasu octowego i kwasu masłowego<sup>8)</sup>. W zależności od stopnia podstawienia grup hydroksylowych grupami acetylowymi i butyrylowymi właściwości modyfikowanej celulozy mogą się różnić. Powszechnie CAB wykorzystywany jest w przemyśle farbiarskim<sup>9)</sup>, a obecnie zyskuje popularność w sektorze farmaceutycznym jako nośnik leków w tabletkach o przedłużonym uwalnianiu<sup>10)</sup>.

Potrzeba wytwarzania mieszanin polimerowych wynika z konieczności otrzymania materiału o pożądanych właściwościach, które są odmienne w odniesieniu do każdego składnika mieszaniny z osobna. Mieszanina dwóch lub więcej polimerów może wpłynąć na poprawę właściwości mechanicznych, termicznych, zwiększenie odporności chemicznej, ale także przyczynić się do obniżenia kosztów produkcji i poprawy procesów przetwarzania<sup>11)</sup>.

Celem badań opisanych w pracy było otrzymanie nowych „zielonych” mieszanin polimerowych na bazie biopochodnego termoplastycznego poliuretanu i octanomaślanu celulozy oraz zbadanie wpływu udziału poszczególnych komponentów na strukturę chemiczną, właściwości termiczne i termomechaniczne otrzymanych materiałów.

## Część doświadczalna

### Surowce

W badaniach wykorzystano polioli pochodzenia biologicznego Priplast™ 3238 o masie molowej 2000 g/mol (Croda, Wielka Brytania) oraz bio-1,3-propanodiol jako przedłużacz łańcucha (DuPont Tate and Lyle Bio Products, USA). Ponadto zastosowano petrochemiczny diizocyjanian heksametylenu (HDI) (Vencorex, Francja). Jako katalizator w syntezie biopochodnego TPU stosowano dilaurynian dibutylocyny (DBTDL) (Sigma Aldrich, Polska). Jako drugi komponent mieszaniny polimerowej zastosowano octanomaślan celulozy (CAB) (Eastman Chemical Company, USA), zawierający 2% grup octanowych, 2% grup hydroksylowych i 53% grup butyrylowych.

### Metodyka badań

W celu określenia struktury chemicznej otrzymanych materiałów przeprowadzono pomiary spektroskopowe w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) za pomocą spektrofotometru Nicolet 8700 (Thermo Electron Corporation) w zakresie spektralnym 400–4500 cm<sup>-1</sup>, 128 skan/s przy rozdzielczości 4 cm<sup>-1</sup>.

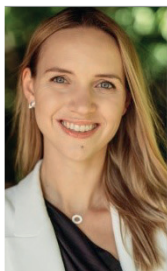
W celu określenia stabilności termicznej otrzymanych materiałów przeprowadzono analizę termogravimetryczną (TGA) za pomocą aparatu TG 209 F3 Tarsus (Netzsch). Badanie wykonano dla próbek o masie ok. 10 mg w atmosferze azotu, w zakresie temp. 35–800°C. Szybkość ogrzewania wynosiła 10°C/min.

Pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonano, używając kalorymetru DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch). Próbkę o masie ok. 10 mg ogrzewano dwukrotnie w zakresie temp. -80–240°C z szybkością grzania 10°C/min, przy jedнокrotnym cyklu chłodzenia w zakresie temp. od 240 do -80°C z szybkością 5°C/min.

Badanie dynamicznej analizy mechanicznej DMTA przeprowadzono za pomocą analizatora DMA Q800 (TA Instruments) zgodnie z normą<sup>12)</sup>. Pomiar przeprowadzono w zakresie temp. -100–150°C, przy częstotliwości 10 Hz i szybkości ogrzewania 3°C/min.

### Synteza

TPU otrzymano metodą dwuetapową (prepolimerową). Odgazowany i odwodniony polioli mieszano z diizocyjanianem, reakcję prepolimeryzacji prowadzono przez 1,5 h



Mgr inż. Joanna NIESIOŁBĘDZKA (ORCID: 0000-0003-4350-4527) w roku 2020 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Obecnie jest doktorantką w Katedrze Technologii Polimerów na tym samym wydziale. Specjalność – poliuretany otrzymywane z substratów pochodzenia naturalnego.



Mgr inż. Julia GROCHOLSKA w roku 2023 ukończyła studia na kierunku inżynieria materiałowa na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Specjalność – inżynieria materiałów polimerowych.



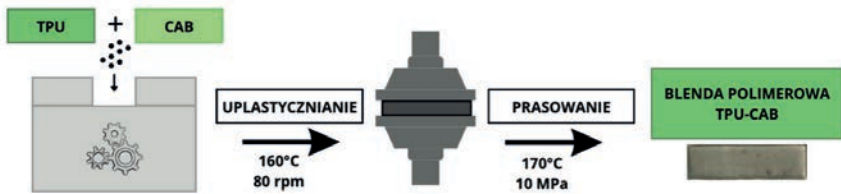


Fig. 1. Scheme of manufacturing TPU-CAB polymer blends

Rys. 1. Schemat wytwarzania blend polimerowych TPU-CAB

w temp. 80–85°C pod obniżonym ciśnieniem. Prędkość mieszania utrzymywano na poziomie 100 rpm. Otrzymany w ten sposób prepolimer uretanowy o zawartości niezwiązanych grup izocyjanianowych w ilości ok. 8% przedłużano za pomocą 1,3-propanodiolu. Drugi etap syntezy był katalizowany dilaurynianem dibutylocyny (DBTDL). Mieszaninę reakcyjną wylewano do gniazda formy ogrzanej do 80°C. Po zżelowaniu próbki poliuretanowe wygrzewano w suszarce laboratoryjnej w temp. 100°C przez 24 h, celem pełnego przereagowania reagentów. Uformowany w postaci płytek o grubości ok. 2 mm TPU poddawano analizie wybranych właściwości, a następnie wykorzystano do sporządzenia biopochodnych mieszanin polimerowych. W kolejnym kroku przygotowano mieszaninę TPU-CAB metodą okresową w mieszalniku zamkniętym typu Brabender. Proces otrzymywania mieszaniny TPU-CAB obejmował uplastycznienie TPU w mieszalniku (160°C). Następnie dozowano odpowiednią ilość CAB (160°C) i poddawano dalszemu mieszanii (100 rpm). Otrzymany materiał sprasowano w prasie hydraulicznej (170°C, ok. 10 MPa) celem uformowania próbek do badań. Na rys. 1 przedstawiono schemat otrzymywania mieszanin polimerowych TPU-CAB.

Otrzymane materiały oznaczano następująco: XTPU, XCAB, gdzie X oznacza udział procentowy danego składnika w mieszaninie polimerowej. Ilość biopochodnego TPU w mieszaninie wynosiła 100–80%, a CAB 0–20%. Materiałem referencyjnym był biopochodny termoplastyczny poliuretan oznaczony jako 100TPU.

## Wyniki badań i ich omówienie

Za pomocą FTIR określono strukturę chemiczną otrzymanych materiałów. Na rys. 2 przedstawiono widmo FTIR próbki TPU bez CAB oraz mieszaninę polimerową TPU-CAB, w której zawartość CAB wynosiła 10%. Na widmie przedstawionym na rys. 2 nie zaobserwowano pasm pocho-

dzących od grup izocyjanianowych w zakresie 2250–2270  $\text{cm}^{-1}$  oraz od grup –OH przy położeniu 3600  $\text{cm}^{-1}$ , co potwierdza pełne przereagowanie monomerów. Na widmach widoczne są pasma absorpcyjne charakterystyczne dla wiązań występujących w grupie uretanowej. Przy liczbie falowej 3300  $\text{cm}^{-1}$  zarejestrowano pasmo pochodzące od drgań rozciągających N–H. Multipletowe pasmo w zakresie liczby falowej 1680–1730  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym grupy karbonylowej C=O. Przy czym warto nadmienić, że na to pasmo składa się grupa karbonylowa ugrupowania uretanowego, znajdującego się w zakresie oddziaływań wodorowych (1680  $\text{cm}^{-1}$ ), a także tzw. wolny karbonyl (1730  $\text{cm}^{-1}$ ), niezwiązany wiązaniem wodorowym. Pasmo przy liczbie falowej 1530  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym grupy –CN. Charakterystyczny multipletowy pik zarejestrowano w zakresie liczby falowej 2847–2926  $\text{cm}^{-1}$ , odpowiadający drganiom asymetrycznym i symetrycznym grupy metylenowej. Pasma w zakresie liczby

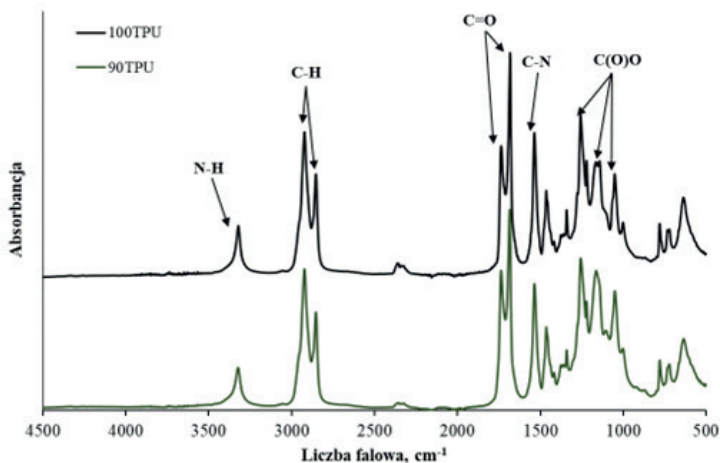


Fig. 2. FTIR spectrum of samples 100TPU and 90TPU

Rys. 2. Widmo FTIR próbek 100TPU i 90TPU

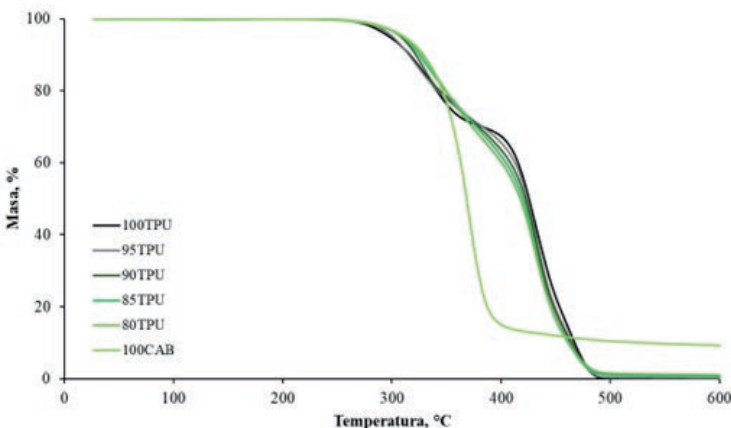


Fig. 3. TG curves of polymer mixtures: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU and 80TPU

Rys. 3. Krzywe TG mieszanin polimerowych: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU i 80TPU



Prof. dr hab. inż. Janusz DATTA (ORCID: 0000-0002-4509-2696) w roku 1988 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. W 2018 r. otrzymał tytuł profesora nauk technicznych. Obecnie jest kierownikiem Katedry Technologii Polimerów na macierzystym wydziale. Specjalność – chemia i technologia polimerów.



Table 1. Thermal properties of TPU-CAB determined using TGA

Tabela 1. Właściwości termiczne TPU-CAB wyznaczone za pomocą TGA

Symbol próbki	Temperatura, °C				
	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{DTG1}$	$T_{DTG2}$
100CAB	311	326	369	369	-
100TPU	298	316	425	337	432
95TPU	300	315	424	321	431
90TPU	308	322	422	328	432
85TPU	310	325	420	341	432
80TPU	310	328	418	343	431

Table 2. Glass transition temperature of flexible segments  $T_{gSS}$ ,  $T_{gHS}$  and melting temperature  $T_m$  of TPU-CAB determined by DSC from the second heating run

Tabela 2. Temperatura zeszklenia segmentów elastycznych  $T_{gSS}$ ,  $T_{gHS}$  i temperatura topnienia  $T_m$  TPU-CAB wyznaczone za pomocą DSC z drugiego przebiegu grzania

Próbka	$T_{gSS}$ , °C	$T_{gHS}$ , °C	$T_{mHS}$ , °C	$T_{chs}$ , °C
100TPU	-45,9	62,5	150	92,6
95TPU	-44,2	52,1	140,8	67,1
90TPU	-44,4	63,2	142,6	-
85TPU	-43,6	56,9	114,6	-
80TPU	-47,7	62,5	-	-

Table 3. Characteristic parameters determined using the DMTA technique

Tabela 3. Charakterystyczne parametry wyznaczone techniką DMTA

Próbka	$E'_{max}$ , MPa	$E'$ w 25°C, MPa	$E''$ , MPa	Tan $\delta$	$T_{gSS}$ , °C
100TPU	2380	64	241	0,36	-22,7
95TPU	3982	110	354	0,32	-22,8
90TPU	3540	85	307	0,32	-17,6
85TPU	3369	150	308	0,28	-20,6
80TPU	3431	100	276	0,29	-16,4

fałowych 1258–1263  $cm^{-1}$  i 1051–1057  $cm^{-1}$  odpowiadają za drgania rozciągające grupy estrowej C(O)O, pochodzącej ze struktury polioliu<sup>13, 14</sup>. Rozważając różnice widniejące w widmie TPU i mieszaninie polimerowej TPU-CAB, zauważalne jest pasmo absorpcyjne przy liczbie falowej 1339–1344  $cm^{-1}$ , pochodzące od drgań grupy C–H i charakterystyczne dla zamkniętej budowy polisacharydów<sup>15</sup>.

W celu zdefiniowania stabilności termicznej mieszanin polimerowych TPU-CAB przeprowadzono analizę termogravimetryczną (TGA). Wyniki badań w postaci termogramów (rys. 3 i 4) dostarczyły informacji o początku degradacji materiałów i temperaturze ubytku 5% masy ( $T_{5\%}$ ). Wyznaczono także temperatury ubytku 10 i 50% masy ( $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$ ), a także temperatury maksymalnej szybkości degradacji segmentów sztywnych i elastycznych ( $T_{DTG1}$ ,  $T_{DTG2}$ ). Odpowiednie wartości zestawiono w tabeli 1.

Na podstawie przebiegu krzywych TG i DTG widoczne jest, że otrzymane materiały ulegały degradacji w dwóch głównych etapach i to niezależnie od udziału CAB w mie-

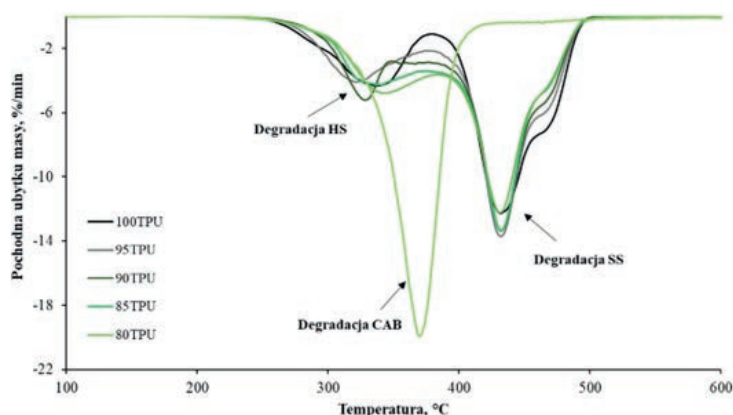


Fig. 4. DTG curves of polymer mixtures: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU and 80TPU

Rys. 4. Krzywe DTG mieszanin polimerowych: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU i 80TPU

szaninie polimerowej. Zawartość CAB wpływała natomiast na stabilność otrzymanych materiałów. Rozważając parametr  $T_{5\%}$ , który może posłużyć jako umowny początek dekompozycji termicznej materiału, można wskazać, że wszystkie mieszaniny TPU-CAB były stabilne termicznie do 310°C, przy największym udziale CAB w mieszaninie TPU-CAB. Zauważalna jest tendencja wzrostu  $T_{5\%}$  wraz z rosnącą zawartością octanomaślanu celulozy w mieszaninie. W przypadku CAB temperatura ubytku 5% masy wynosiła 311°C, a sam rozkład nastąpił w jednym głównym etapie. Na podstawie przeprowadzonej analizy można więc wysnuć wniosek, że dodatek CAB był korzystny, bo zwiększyła się stabilność termiczna mieszanin polimerowych TPU-CAB.

Zawartość CAB w mieszaninie polimerowej wpływała na zmiany szybkości degradacji zarówno segmentów sztywnych, jak i elastycznych. Poddając analizie wartości temperatur maksymalnej prędkości rozkładu termicznego fazy sztywnej (segmentów sztywnych, HS)  $T_{DTG1}$ , widoczny jest wzrost wartości tego parametru wraz z rosnącym udziałem CAB w mieszaninie. Degradacja w pierwszym etapie zachodziła w szerszym zakresie temperatur, co było związane zarówno z degradacją HS, jak i samego CAB. W przypadku  $T_{DTG2}$  odpowiadającej degradacji segmentów elastycznych wartości były zbliżone, natomiast zwiększała się szybkość, z jaką dochodziło do degradacji w tym etapie. Na podstawie przedstawionych danych i analiz stwierdzono, że dodatek octanomaślanu celulozy wpływał pozytywnie na stabilność termiczną mieszaniny TPU-CAB.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) umożliwiła zbadanie przemian fazowych otrzymanych mieszanin polimerowych. Na podstawie badań DSC wyznaczono temperaturę zeszklenia segmentów elastycznych i sztywnych w TPU ( $T_{gSS}$  i  $T_{gHS}$ ), a także temperaturę zeszklenia CAB ( $T_{gCAB}$ ). Określono także temperatury topnienia i krystalizacji segmentów sztywnych ( $T_{mHS}$  i  $T_{chs}$ ). Wyniki badań przedstawiono na rys. 5 i 6 oraz w tabeli 2.

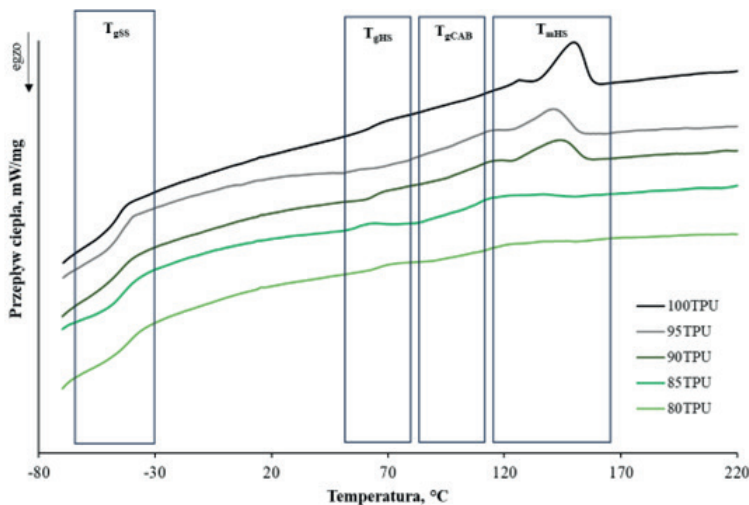


Fig. 5. DSC curves (second heating) of polymer mixtures: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU and 80TPU

Rys. 5. Krzywe DSC (drugie grzanie) mieszanin polimerowych: 100 PU, 95TPU, 90TPU, 85TPU i 80TPU

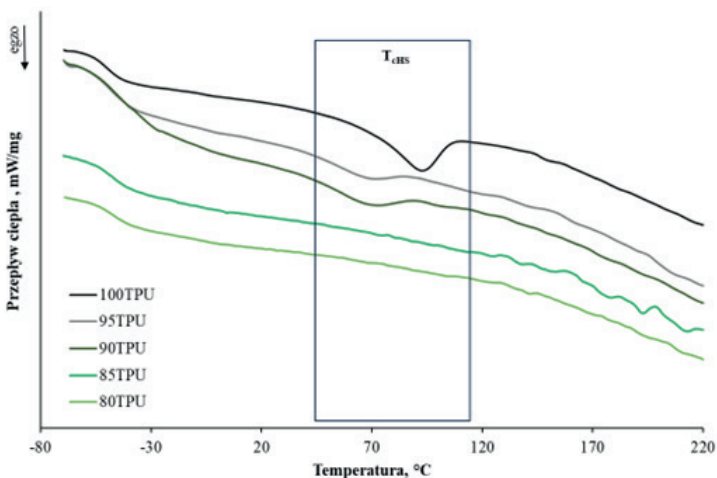


Fig. 6. DSC curves (cooling) of polymer mixtures: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU and 80TPU

Rys. 6. Krzywe DSC (chłodzenie) mieszanin polimerowych: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU i 80TPU

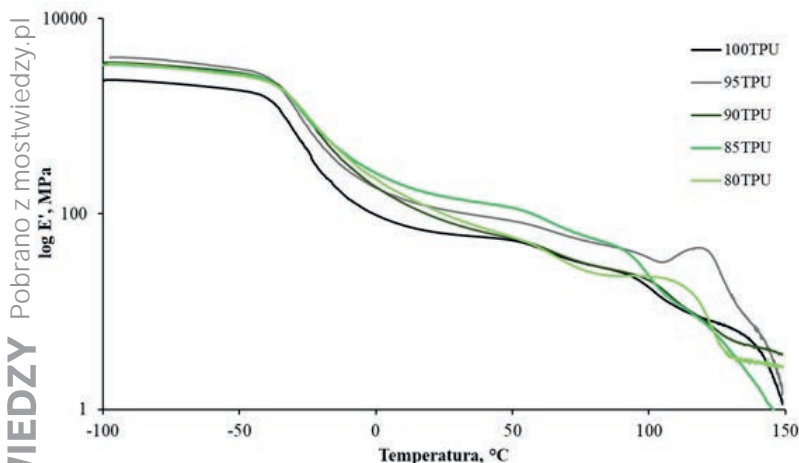


Fig. 7. Storage modulus ( $E'$ ) as a function of temperature for polymer mixtures: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU and 80TPU

Rys. 7. Moduł zachowawczy ( $E'$ ) w funkcji temperatury dla mieszanin polimerowych: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU i 80TPU

Na krzywych endotermicznych (rys. 5) zaobserwowano przejścia szkliste zarówno segmentów elastycznych, jak i sztywnych ( $T_{gSS}$  i  $T_{gHS}$ ) w zakresie  $-51$ – $62^\circ\text{C}$  oraz przemiany związane z topnieniem fazy sztywnej ( $T_{mHS}$ ) w zakresie  $107$ – $136^\circ\text{C}$ . W tabeli 2 przedstawiono temperatury przejść fazowych oraz temperatury topnienia poszczególnych materiałów. Topnienie segmentów sztywnych, w zależności od udziału CAB w mieszaninie polimerowej, rozpoczynało się w temperaturze ok.  $90^\circ\text{C}$ , co przejawia się na krzywych DMTA. W zakresie tej temperatury odnotowano także zeszklenie CAB. Stąd też zaobserwowano znaczący wpływ octanomaślanu celulozy na temperaturę topnienia segmentów sztywnych biopochodnego TPU. Wraz ze wzrostem zawartości CAB zaobserwowano spadek  $T_{mHS}$ . Spowodowane to było zmianą uporządkowania struktury, które malało wraz ze wzrostem udziału fazy amorficznej.

Na krzywych zamieszczonych na rys. 6 maksimum piku egzotermicznego maleje wraz ze wzrostem udziału CAB w mieszaninie polimerowej, co jest potwierdzeniem wcześniej postawionej hipotezy. Zawartość CAB w mieszaninie polimerowej wpływała na stopień separacji fazowej bio-TPU. Najniższą  $T_{mHS}$  charakteryzował się materiał zawierający 10% CAB.

DMTA jest techniką umożliwiającą charakterystykę właściwości lepkosprężystych. W badaniach otrzymanych mieszanin TPU-CAB techniką DMTA wyznaczono temperaturę zeszklenia segmentów elastycznych TPU ( $T_{gSS}$ ), temperaturę zeszklenia CAB ( $T_{gCAB}$ ), moduł zachowawczy ( $E'$ ), moduł stratności ( $E''$ ), a także współczynnik tłumienia ( $\tan \delta$ ). Wyniki badań zestawiono w tabeli 3 oraz na rys. 7–9.

Analizując dane z tabeli 3, widoczny jest wpływ zawartości CAB w mieszaninie polimerowej na właściwości lepkosprężyste. Wartość modułu zachowawczego  $E'$  wzrastała wraz ze wzrostem zawartości CAB, z  $2380$  MPa (100TPU) do  $3982$  MPa (TPU-CAB). Najwyższy moduł  $E'$  i  $E''$  zarejestrowano dla materiału zawierającego 5% CAB. Oznacza to, że materiał ten charakteryzował się największą sztywnością oraz największą efektywnością w rozpraszaniu energii pod wpływem odkształcenia. Poddając analizie współczynnik tłumienia, odnotowano spadek wartości  $\tan \delta$  wraz ze wzrostem CAB w mieszaninie polimerowej. Na tej podstawie można stwierdzić, że wraz z rosnącym udziałem octanomaślanu celulozy zmniejszała się zdolność materiału do tłumienia drgań. Zakres temperatury zeszklenia segmentów elastycznych mieścił się w przedziale od  $-22,8$  do  $-16,4^\circ\text{C}$  i różnił się on od temperatur wyznaczonych techniką DSC. CAB powodował wzrost temperatury zeszklenia segmentów elastycznych w badanych mieszaninach polimerowych, co może wpływać na zmianę stopnia separacji fazowej.

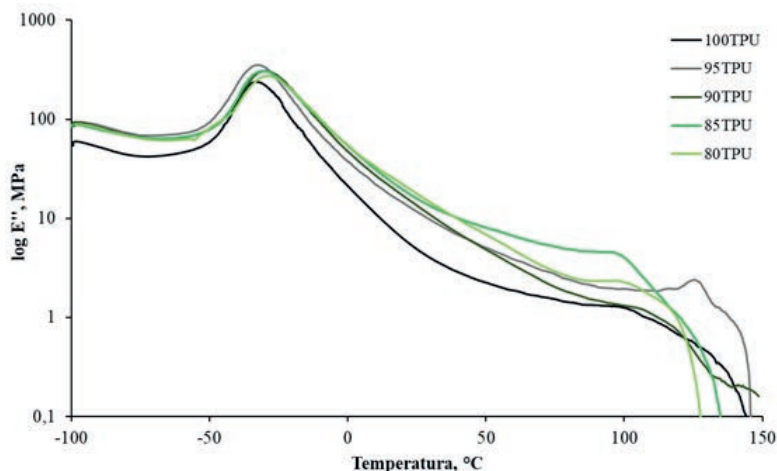


Fig. 8. Loss modulus ( $E''$ ) as a function of temperature for polymer mixtures: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU and 80TPU

Rys. 8. Moduł stratności ( $E''$ ) w funkcji temperatury dla mieszanin polimerowych: 100 TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU i 80TPU

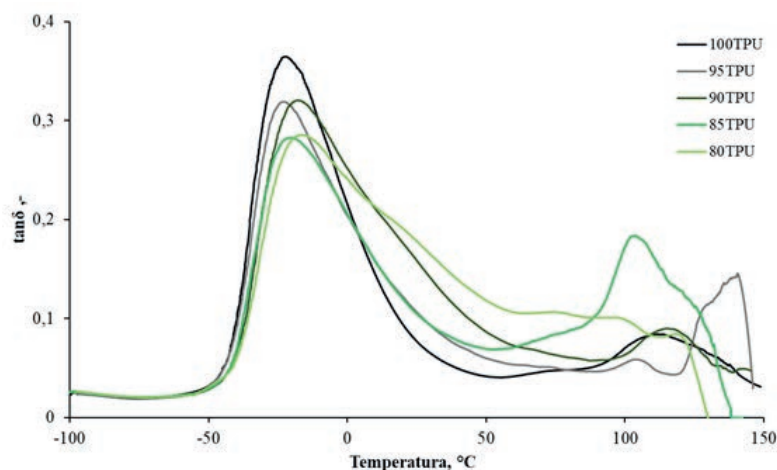


Fig. 9. Damping coefficient ( $\tan \delta$ ) as a function of temperature for polymer mixtures: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU and 80TPU

Rys. 9. Współczynnik tłumienia ( $\tan \delta$ ) w funkcji temperatury dla mieszanin polimerowych: 100TPU, 95TPU, 90TPU, 85TPU i 80TPU

## Podsumowanie

Przedstawiono nowe „zielone” mieszaniny polimerowe wytworzone z biopochodnego poli(estro-uretanu) i octanomaślanu celulozy (TPU-CAB) oraz sposób ich otrzymywania i charakterystykę wybranych właściwości termicznych i termomechanicznych. Badania potwierdziły możliwość otrzymania mieszanin polimerowych o znacznym udziale polimerów biopochodnych, czyli octanomaślanu celulozy (w ilości 0–20%) i biopochodnego termoplastycznego poliuretanu (80–100%) zgodnie z opracowaną procedurą.

Analiza FTIR potwierdziła założoną budowę chemiczną mieszanin polimerowych. Analiza TGA wykazała stabilność termiczną mieszanin TPU-CAB w zakresie temp. 300–310°C. Zauważono wpływ CAB na szybkość rozkładu materiału w poszczególnych etapach. Na podstawie badań analizy termicznej stwierdzono, że temperatura zeszklenia w mieszaninach polimerowych zależy od udziału CAB. Ponadto dla próbek o zawartości 0–15% CAB zaobserwowano topnienie fazy sztywnej, co potwierdziło częściowe uporządkowanie w budowie HS. Dla materiału z dodatkiem 20% CAB nie zaobserwowano temperatury topnienia, co wskazuje na amorficzną strukturę otrzymanych mieszanin.

Wyniki przeprowadzonych badań jasno wskazują, że mieszaniny polimerowe na bazie biopochodnego termoplastycznego poliuretanu oraz octanomaślanu celulozy mają potencjał aplikacyjny.

Otrzymano: 24-01-2024

## LITERATURA

- [1] J. Kijeński, A.K. Błędzki, R. Jeziórska, *Odzysk i recykling materiałów polimerowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.
- [2] <https://www.eea.europa.eu/pl/publications/strategia-eea-eionet-na-lata-202120132030>, dostęp 18.12.2023 r.
- [3] Z. Wirpsza, *Poliuretan. Chemia, technologia, zastosowanie*, WNT, Warszawa 1991.
- [4] A. Prociak, G. Rokicki, J. Ryszkowska, *Materiały poliuretanowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2016.
- [5] J. Smorawska, M. Włoch, E. Głowińska, *Materials* 2023, **16**, 6246, DOI: 10.3390/ma16186246.
- [6] P. Kasprzyk, E. Głowińska, P. Parcheta-Szwindowska, K. Rohde, J. Datta, *Int. J. Mol. Sci.* 2021, **22**, 7438, DOI: 10.3390/ijms22147438.
- [7] E. Głowińska, P. Kasprzyk, J. Datta, *Materials* 2021, **14**, 2335, DOI: 10/3390/ma14092334.
- [8] R. Ponnusamy, V. Kumaravel, S. Nachimuthu, *AIP Conf. Proc.* 2022, **2446**, 100037, DOI: 10.1063/5.0109788.
- [9] Y. Cao, H. Li, J. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, **50**, nr 13, 7808, DOI: 10.1021/ie2004362.
- [10] R. Ali, L. Toufik, A. Dashevskiy, *Pharm. Dev. Technol.* 2020, **25**, 6, DOI: 10/1080/10837450.2020.1738462.
- [11] A. Dorigato, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2021, **4**, nr 2, 53, DOI: 10.1016/j.aiepr.2021.02.005.
- [12] ASTM D4065:2021, *Standard practice for plastics. Dynamic mechanical properties. Determination and report of procedures.*
- [13] J. Datta, P. Kasprzyk, K. Błażek, M. Włoch, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017, **130**, 261, DOI: 10/1007/s10973-017-6558-z.
- [14] E. Głowińska, O. Gotkiewicz, P. Kosmela, *Molecules* 2023, **28**, nr 1, 436, DOI: 10.3390/molecules28010436.
- [15] M. Le Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J.P. Bonnet, A. Smith, R. Guinebretiere, V. Gloagunen, P. Krausz, *Composites Part A* 2008, **39**, 514, DOI: 10.1016/j.compositesa.2007.12.001.