



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY



Imię i nazwisko autora rozprawy: **mgr inż. Paulina Kasprzyk**

Dyscyplina naukowa: **Nauki Chemiczne**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: **Synteza, struktura chemiczna i właściwości termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) syntezowanych z surowców pochodzenia roślinnego.**

Tytuł rozprawy w języku angielskim: **Synthesis, chemical structure and properties of bio-based thermoplastic poly(ether-urethane)s obtained from bio-based monomers.**

Promotor
<i>Podpis</i>
Prof. dr hab. inż. Janusz Datta, prof. zw. PG

Gdańsk, rok 2020

Praca była częściowo realizowana w ramach projektu naukowego **Preludium 14** finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki pt. „*Ocena wpływu wybranych monomerów pochodzenia naturalnego na budowę chemiczną, morfologię i właściwości nowych termoplastycznych poliuretanów*” (2017/27/N/ST8/02575).



NARODOWE CENTRUM NAUKI



*Pragnę podziękować wszystkim,
bez których niniejsza praca nie mogłaby powstać.*

*Serdecznie dziękuję **prof. dr hab. inż. Januszowi Datta**
za merytoryczne ukierunkowanie niniejszej rozprawy doktorskiej,
za wszechstronną pomoc, poświęcony czas,
za wsparcie i wiarę we mnie.*

*Chciałabym również podziękować moim koleżankom oraz kolegom
za codzienną radość, wsparcie w trudnych chwilach
oraz wspólne szukanie rozwiązań na trudne pytania.*

*Szczególne podziękowanie kieruję do **Mojego Kochanego Męża Adriana**,
za nieocenione wsparcie, ogromną wyrozumiałość i cierpliwość
oraz wiarę we mnie.*

*Bardzo dziękuję również **Rodzinie**,
Szczególnie Rodzicom oraz siostrze Małgorzacie
za wsparcie i pomoc w wielu sytuacjach życiowych.*



Niniejszą rozprawę dedykuję:

*Mojemu Mężowi Adrianowi oraz Rodzicom,
w podziękowaniu za pomoc, troskę i wyrozumiałość
oraz wszelkie słowa otuchy w czasie jej pisania.*

Ku pamięci Dziadka.

SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych skrótów i symboli	4
Streszczenie	6
Abstract.....	8
Przegląd literatury	10
1. Wprowadzenie	11
2. Surowce pochodzenia roślinnego do poliuretanów.....	15
2.1. Poliiole otrzymywane z surowców roślinnych	15
2.2. Izocyjaniany otrzymywane z surowców roślinnych	23
2.3. Przedłużacze łańcucha prepolimeru otrzymywane z surowców roślinnych	29
3. Metody syntezy termoplastycznych poliuretanów	37
3.1. Podstawowe metody syntezy TPUs.....	37
3.2. Inne metody syntezy termoplastycznych poliuretanów	38
4. Metody badań i właściwości prepolimerów uretanowych oraz termoplastycznych elastomerów poliuretanowych	42
4.1. Właściwości reologiczne prepolimerów uretanowych	42
4.2. Struktura chemiczna termoplastycznych poliuretanów	46
4.3. Właściwości termiczne TPU.....	52
4.4. Właściwości mechaniczne	56
4.5. Przetwarzalność termoplastycznych poliuretanów.....	58
5. Komercyjne dostępne termoplastyczne poliuretany.....	60
6. Podsumowanie części literaturowej	63
Część eksperymentalna.....	65
7. Cel i zakres pracy	66
8. Charakterystyka wykorzystanych surowców	68
9. Synteza termoplastycznych poli(etero-uretanów).....	71
10. Techniki badawcze	73
10.1. Stężenie grup izocyjanianowych.....	73
10.2. Właściwości reologiczne.....	73
10.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (¹ H NMR)	73
10.4. Analiza spektroskopowa (FTIR).....	74
10.4.1. Stopień separacji fazowej	74
10.5. Chromatografia wykluczania (SEC)	75
10.6. Rentgenografia strukturalna (XRD).....	75
10.7. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).....	75
10.8. Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna (DMTA)	76
10.9. Analiza termogravimetryczna (TGA)	76
10.9.1. Energia aktywacji	76



SPIS TREŚCI

10.10. Wytrzymałość na rozciąganie w warunkach statycznych.....	77
10.11. Twardość.....	77
10.12. Gęstość.....	77
10.13. Przetwarzalność – MVR, MFR, E _a	77
10.14. Rozpuszczalność.....	78
11. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE.....	79
WYNIKI BADAŃ ETAPU 1.....	82
11.1 Charakterystyka prepolimerów etero-uretanowych.....	83
11.1.1 Struktura chemiczna.....	83
11.1.2 Właściwości reologiczne.....	86
11.2 Charakterystyka termoplastycznych poliuretanów.....	91
11.2.1 Struktura chemiczna.....	91
11.2.1.1 Stopień separacji fazowej materiałów.....	96
11.2.2 Średnia masa cząsteczkowa TPUs.....	102
11.2.3 Analiza termogravimetryczna.....	103
11.2.4 Analiza dynamiczno-mechaniczna.....	108
11.2.5 Wytrzymałość na rozciąganie.....	112
11.2.6 Twardość i gęstość.....	116
11.2.7 Wskaźnik szybkości płynięcia.....	118
WYNIKI BADAŃ ETAPU 2.....	120
11.3 Charakterystyka prepolimerów etero-uretanowych.....	121
11.3.1 Struktura chemiczna.....	121
11.3.2. Właściwości reologiczne półproduktów prepolimerowych.....	124
11.4. Charakterystyka termoplastycznych bio-poliuretanów.....	129
11.4.1 Struktura chemiczna.....	129
11.4.1.1 Stopień separacji fazowej.....	134
11.4.2 Średnia masa cząsteczkowa.....	138
11.4.3 Analiza termogravimetryczna.....	144
11.4.3.1 Energia aktywacji procesu dekompozycji termicznej.....	150
11.4.4 Analiza DMTA oraz DSC.....	155
11.4.5 Rentgenografia strukturalna.....	165
11.4.6 Właściwości mechaniczne.....	167
11.4.7 Twardość i gęstość.....	171
11.4.8 Pomiar wskaźnika szybkości płynięcia.....	173
WYNIKI BADAŃ ETAPU 3.....	176
11.5 Modyfikacja i właściwości bio-izocyjanianu (PDI trimer).....	177
11.6 Charakterystyka przygotowanych prepolimerów.....	182
11.6.1 Struktura chemiczna.....	182



11.6.2	Właściwości reologiczne	183
11.7	Charakterystyka poliuretanów	186
11.7.1	Struktura chemiczna	186
11.7.1.1.	Stopień separacji fazowej	190
11.7.2	Analiza termogravimetryczna	193
11.7.2.1	Energia aktywacji procesu dekompozycji termicznej	197
11.7.3.	Analiza DMTA oraz DSC	200
11.7.4	Rentgenografia strukturalna	204
11.7.5	Analiza właściwości mechanicznych	205
11.7.6	Twardość i gęstość	206
11.7.7	Przetwarzalność	208
12.	Podsumowanie	210
13.	Bibliografia.....	214
14.	Spis tabel	221
15.	Spis rysunków	223
16.	Wykaz dorobku naukowego	227



Wykaz ważniejszych skrótów i symboli

BDO	– 1,4-butanodiol
BIO-BDO	– 1,4-butanodiol pochodzenia roślinnego
BIO-PDO	– 1,3-propanodiol pochodzenia roślinnego
BIO-TPU	– termoplastyczny bio-poliuretan
d	- gęstość
DABCO	– 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan
DMTA	– dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna
DPS	– stopień separacji fazowej
DPM	– stopień rozproszenia fazowego
DTG	– termograwimetryczna krzywa różniczkowa
E'	– moduł zachowawczy
E''	– moduł stratności
ϵ	– wydłużenie przy zerwaniu
ϵ_t	– wydłużenie trwałe po zerwaniu
FTIR	– spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
H	- twardość
HS	– segmenty sztywne
MDI	– 4,4'-diizocyjanian difenylometanu
MFI	– wskaźnik szybkości płynięcia
MVR	– objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia
MFR	– masowy wskaźnik szybkości płynięcia
M₁₀₀	– naprężenie przy wydłużeniu próbki materiału o 100%
M₃₀₀	– naprężenie przy wydłużeniu próbki materiału o 300%
n	– wykładnik płynięcia (dla modelu Herschela Buckleya)
%NCO	– zawartość grup izocyjanianowych (%) w prepolimerze uretanowym
NMR	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
PDO	– 1,3-propanodiol
PTMG	– poli(tetrametyleno glikol)
PO3G	– poli(trimetyleno glikol) pochodzenia roślinnego
R²	– indeks determinacji
R	– indeks wiązań wodorowych
SS	– segmenty elastyczne
TGA	– analiza termograwimetryczna
T_{5%}	– temperatura, w której degradacji termicznej ulega 5% masy próbki
T_{10%}	– temperatura, w której degradacji termicznej ulega 10% masy próbki



WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

T_{50%}	– temperatura, w której degradacji termicznej ulega 50% masy próbki
T_{90%}	– temperatura, w której degradacji termicznej ulega 90% masy próbki
T_g	– temperatura zeszklenia
Tanδ	– tangens kąta przesunięcia fazowego
TPU	– termoplastyczny poliuretan
TS_b	– wytrzymałość na rozciąganie
τ_o	– granica plastyczności
τ	– naprężenie styczne
γ	– szybkość ścinania
μ_{om}	– współczynnik konsystencji (dla modelu Herschela-Buckley'a)
x	– szybkość ścinania (dla modelu Herschela-Buckley'a)
XRD	– dyfrakcja rentgenowska (X-Ray Diffraction)
y	– naprężenie styczne (dla modelu Herschela-Buckley'a)



Streszczenie

Rozwój przemysłu chemicznego uzależniony jest od dostępności ropy naftowej i jej cen na rynkach światowych. Ze względu na ciągłą zmienność tych czynników, prognozuje się, że w przyszłości mogą wystąpić trudności z jej pozyskaniem do produkcji monomerów wykorzystywanych do syntezy materiałów polimerowych. W konsekwencji tego, wiodącym trendem jest poszukiwanie nowych alternatywnych monomerów do syntezy polimerów, w tym poliuretanów. Prace takie są zgodne z nurtem tzw. „zielonej chemii” oraz polityką zrównoważonego rozwoju. Obecnie na rynku istnieje wiele rodzajów materiałów polimerowych, jednakże to poliuretany stanowią najprężniej rozwijającą się grupę materiałów. W latach 80 ubiegłego wieku zajmowały one siódme miejsce pod względem wielkości produkcji. Aktualnie znajdują się na piątym miejscu. Ich produkcja zwiększa się średnio o 4-6% mas. rocznie. Tak szybka dynamika rozwoju wynika z wszechstronnego zastosowania tych polimerów oraz możliwości produkcji ich w różnych odmianach (np. elastomery, pianki, termoplasty, kleje itd.). Termoplasty poliuretanowe (TPUs), w przeciwieństwie do innych poliuretanów mogą być wielokrotnie przetwarzane technikami charakterystycznymi dla typowych termoplastów, np. polietylenu czy polipropylenu. Ta istotna cecha przyczyniła się do gwałtownego wzrostu zainteresowania badaczy termoplastycznymi poliuretanami. W obecnych czasach, na skalę przemysłową, do produkcji tych materiałów wykorzystuje się głównie monomery pochodzenia petrochemicznego. Takie początkowe ustalenia spowodowały większe zainteresowanie się przede wszystkim tymi materiałami. Przeprowadzone studia literaturowe, zaprezentowane w części teoretycznej dysertacji, w której omówiono m.in. substancje pochodzenia roślinnego wykorzystywane do produkcji poliuretanów, metody otrzymywania, techniki badań struktury chemicznej oraz właściwości termoplastycznych poliuretanów, umożliwiły mi wskazanie głównego kierunku badawczego w ramach studiów doktoranckich. Zaplanowane badania miały na celu opracowanie syntezy oraz zbadanie struktury chemicznej i właściwości **nowych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów)**, otrzymywanych z zastosowaniem monomerów pochodzenia roślinnego. Na początku części eksperymentalnej dysertacji sprecyzowano cel badawczy prac oraz przedstawiono charakterystykę monomerów użytych w syntezie takich polimerów. Następnie opisano procedurę syntezy TPUs oraz wymieniono i streszczono użyte techniki badawcze. Zrealizowane badania zostały podzielone na trzy główne etapy. Pierwszy z nich polegał na syntezie termoplastycznych poli(etero-uretanów) z zastosowaniem jednego monomeru pochodzenia roślinnego, którym był bio-glikol. W kolejnym etapie do struktury TPUs wprowadzono bio-poliol. Po tym etapie zawartość reszt bio-monomerów wynosiła od 60 do 75%. Ostatni etap polegał na modyfikacji triizocyjanianu, w celu otrzymania monomeru dwufunkcyjnego, który lepiej nadawał się do syntezy termoplastycznych poliuretanów. W pracy wykonano także syntezę TPUs z monomerów petrochemicznych w celu otrzymania próbek referencyjnych. Wszystkie zsyntezowane materiały były otrzymywane metodą



dwu-etapową tzw. prepolimerową. W pierwszym etapie syntezowano prepolimer (charakteryzowany w badaniach reologicznych) o zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych wynoszącym odpowiednio 6, 7 lub 8% NCO, a następnie łańcuchy prepolimerowe przedłużano wybranym glikolem przy stosunku molowym grup [NCO]/[OH] równym 0.9, 0.95 oraz 1.0. Tak zaprojektowane syntezy umożliwiły zbadanie wpływu monomerów pochodzenia roślinnego, jak i proporcji poszczególnych substratów na strukturę chemiczną, a także na wybrane właściwości termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów). W badaniach otrzymanych materiałów wykorzystano spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR), magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), skaningową kalorymetrię różnicową (DSC), dyfrakcję rentgenowską (XRD), analizę termiczną dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA), analizę termogravimetryczną (TGA). Zbadano przetwarzalność TPUs poprzez pomiary wskaźnika szybkości płynięcia (MFI). Otrzymane materiały scharakteryzowano także w badaniach wytrzymałościowych w warunkach statycznych oraz zbadano ich rozpuszczalność.

W rezultacie przeprowadzonych badań wykazano, że możliwe jest zsyntezowanie termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) z wykorzystaniem monomerów pochodzenia roślinnego o właściwościach porównywalnych, a nawet lepszych do materiałów syntezowanych w 100% z pochodnych ropy naftowej. Ponadto, wykazano, że najlepszym stosunkiem molowym grup izocyjanianowych do hydroksylowych podczas przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego jest 0.95, przy którym otrzymuje się materiały o wysokiej stabilności termicznej, dobrych właściwościach mechanicznych oraz wysokiej wartości wskaźnika szybkości płynięcia.

Abstract

The development of the chemical industry is dependent on the accessibility of petroleum and its global market prices. Due to constant variability of these factors, it is estimated that there might be some difficulties in obtaining petroleum for the production of monomers used for the syntheses of polymer materials. As a consequence, the leading trend is to seek for new, alternative monomers for the syntheses of polymers, including polyurethanes. These works are compatible with the present 'green chemistry' trend and sustainable development policy. Currently there are many kinds of polymer materials on the market, however polyurethanes are the group of materials that are gaining the biggest popularity. In the 1980s they were in the seventh place in terms of production volume. Currently polyurethane materials are in the fifth place. Their production is increasing approximately by 4-6 % of the mass annually. Such a quick growth rate is mainly due to versatile application of these polymers and their different varieties (e.g. elastomers, foams, thermoplastic polymers, glues etc.). Thermoplastics polyurethanes (TPUs), unlike other polyurethanes, may be processed repeatedly with the use of techniques typical for common thermoplastics e.g. polyethylene or polypropylene. Such a significant advantage has contributed to a rapid increase of researchers' interests in thermoplastic polyurethanes. Nowadays, on a commercial basis, petrochemical monomers are mainly used to produce these materials. Such initial arrangements resulted in my greater interest in these materials. The literature studies have been presented in the theoretical part of the dissertation, which considered bio-based substances used for polyurethane materials production, methods of obtaining, techniques for testing the chemical structure and properties of thermoplastic polyurethanes. The overview of the literature allowed to target the research accurately during PhD studies. The planned research were aimed at elaboration the synthesis and examining the chemical structure and properties of **new thermoplastic bio-poly(ether-urethane)s** obtained with using bio-based monomers. The experimental part begins with the presentation of the research aims and the characteristics of the monomers used for the synthesis of these polymers. In the next step, the synthesis of TPUs is described as well as the methods used to characterize them. Completed studies has been divided into three main stages. The first stage was about the synthesis of thermoplastic bio-poly(ether-urethane)s with the use of one bio-based monomer, which was glycol. In the next step, bio-polyol was implemented to the structure of TPUs. After that, the level of the bio-monomers was from 60 to 75 % of the mass. The last step was about modifying available triisocyanate in order to obtain a dual-function monomer accessible for thermoplastic polyurethane synthesis. The work also performed the synthesis of TPUs from petrochemical monomers in order to obtain reference samples. All the materials were synthesized by two-step method, called prepolymer method. In the first step, prepolymer (characterized in rheological studies) was synthesized about 6, 7 and 8 % of unreacted isocyanate groups. In the next step, the resulting prepolymer chains were extended by using glycol with molar ratio $[NCO]/[OH]$ groups equaled to 0.9, 0.95 and 1.0. The designed



syntheses permitted determination of the effect of the bio-based monomers and the proportions of substrates on the chemical structure and selected properties of synthesized thermoplastic bio-poly(ether-urethane)s. The study of obtained materials was conducted with the use of: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (NMR), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), thermogravimetric analysis (TGA). TPUs processability was tested by measuring melt flow index (MFI). The mechanical properties in static condition and solubility of prepared materials was also examined.

As a result of the conducted research, it has been shown that it is possible to synthesize thermoplastic bio-poly(ether-urethane)s with the use of bio-based monomers. The obtained materials possess comparable or even better properties than materials synthesized with the application of petrochemical-based monomers. Furthermore, it has been shown that the best molar ratio of isocyanate to hydroxyl groups during chain extending step of urethane prepolymers is 0.95. Materials about this molar ratio have high thermal stability, good mechanical properties and high melt flow index.

Przeegląd literatury

1. Wprowadzenie

Według europejskiego stowarzyszenia gospodarczego Plastic Europe, w obecnym świecie pełnym globalnych wyzwań, takich jak szybko rosnąca populacja, zmiany klimatyczne oraz wykorzystanie surowców, społeczeństwo musi wybierać racjonalne rozwiązania, które zagwarantują stały rozwój na odpowiednim poziomie.

Tworzywa sztuczne stały się kluczowymi materiałami wykorzystywanymi w strategicznych sektorach przemysłowych, do których zalicza się budownictwo, transport, medycynę, gospodarstwa domowe oraz sport. Ich światowa produkcja w 2017 roku wynosiła 348 mln ton i wzrosła o 13 milionów ton w stosunku do roku poprzedniego. Europa jest drugim regionem pod względem produkcji, ustępując jedynie Chinom. W 2016 r. zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne w Europie wynosiło 49,9 mln ton [1], a w 2017 wzrosło do 51,2 mln ton [2]. Z czego zapotrzebowanie na materiały poliuretanowe stanowi 7,7% całkowitego zużycia tworzyw polimerowych, i rośnie z roku na rok. Tworzywa sztuczne, w tym poliuretany, otrzymywane są głównie z wykorzystaniem monomerów pochodzenia petrochemicznego. Mogą być one także syntezowane z surowców roślinnych (zwanych szybko odnawialnymi lub naturalnymi). Należy zaznaczyć, że w Europie jedynie 4-6% zasobów ropy naftowej wykorzystywanych jest do produkcji materiałów polimerowych [1]. Ponadto, zgodnie z dostępnymi danymi literaturowymi, to przemysł poliuretanowy jest jednym z najbardziej intensywnie rozwijających się gałęzi przemysłu tworzyw sztucznych.

Poliuretany stanowią bardzo ważną grupę materiałów polimerowych, których dynamiczny rozwój rozpoczął się od historycznego zgłoszenia wynalazku w niemieckim urzędzie patentowym w 1937 roku przez Otto Bayera [3,4]. W okresie II wojny światowej PU był materiałem strategicznym, a następnie stał się ważnym produktem handlowym. W ciągu następnych dziesięcioleci nastąpił dynamiczny wzrost technologii jego otrzymywania [5,6]. Obecnie znajduje się na piątym miejscu wielkości produkcji pośród wszystkich otrzymywanych polimerów [2].

Poliuretany można syntezować z wykorzystaniem dwóch podstawowych metod (jedno lub dwuetapowej, w obecności lub bez rozpuszczalnika organicznego), które zostały dokładniej omówione w dalszej części niniejszej rozprawy doktorskiej. Polimery te mogą być otrzymywane w różnej postaci w zależności od potencjalnego zastosowania. Obecnie poliuretany wytwarza się w postaci: pianek [7], elastomerów [8], powłok [9], klejów [10], włókien [11,12], materiałów termoplastycznych [13] czy kompozytów [14]. Termoplastyczne poliuretany (TPUs) w przeciwieństwie do innych rodzajów poliuretanów, wykazują zdolność do ponownego przetwórstwa.

Badania dotyczące TPUs prowadzone są w wielu ośrodkach naukowych i przemysłowych na świecie. W ostatnich latach obserwuje się gwałtowny wzrost zainteresowania badaczy wykorzystaniem substancji pochodzenia szybko odnawialnego do syntezy materiałów polimerowych. Również w zakresie produkcji termoplastycznych poliuretanów obserwuje się trend



polegający na ciągłym poszukiwaniu nowych monomerów pochodzenia roślinnego, które można wykorzystać do syntezy TPUs o właściwościach zbliżonych, a nawet lepszych w porównaniu do materiałów syntezowanych z monomerów pochodzenia petrochemicznego [15,16]. Takie działania, wpisują się w zasady „zielonej chemii”, ochrony środowiska oraz zrównoważonego rozwoju, które stały się priorytetem XXI wieku [17,18].

Termoplastyczne poliuretany wykazują szeroki wachlarz właściwości użytkowych, do których zalicza się: wysoką elastyczność w całym zakresie twardości, dobrą odporność na ścieranie, wysoką wytrzymałość na rozciąganie, odporność na oleje, transparentność oraz dobre właściwości tłumiące uderzenia, drgania oraz wstrząsy. Właściwościami tymi można dowolnie sterować poprzez odpowiedni dobór komponentów, warunków syntezy oraz proporcji poszczególnych monomerów. TPUs zostały zakwalifikowane do grupy elastomerów termoplastycznych (TPE) [19,20] i znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu [6,21–23]. Istotną zaletą tej grupy poliuretanów, co zostało wcześniej wspomniane jest zdolność do ponownego przetwórstwa z wykorzystywaniem technik charakterystycznych dla typowych polimerów termoplastycznych, do których zaliczamy: wtryskiwanie, wyłaczanie, prasowanie czy walcowanie [23,24].

TPUs są otrzymywane w wyniku reakcji poliaddycji: polioliu, diizocyjanianu oraz małą cząsteczkowego przedłużacza łańcucha prepolimeru (glikolu lub diaminy). Aktualnie monomery te pozyskiwane są z ropy naftowej, a najczęściej stosowane, zostały przedstawione na **rys. 1**.

Poliole są jednym z głównych monomerów wykorzystywanych do otrzymywania materiałów poliuretanowych, których udział w zsyntezowanym polimerze wynosi kilkadziesiąt procent. Wchodzą one w skład segmentów giętkich i są odpowiedzialne za takie cechy materiałów jak: elastyczność, wydłużenie przy zerwaniu oraz odporność na niską temperaturę. Bardziej odpowiednią nazwą dla tej grupy związków jest określenie „oligomerole”, ale nomenklatura ta się nie przyjęła i szczególnie w przemyśle używa się określenia „poliole” [4,6]. Stosowane do syntezy PU poliole są związkami ciekłymi i reaktywnymi w warunkach ich syntezy, natomiast w temperaturze pokojowej często są ciałem stałym. Są to substancje o długich łańcuchach zakończonych grupami hydroksylowymi, o średniej funkcyjności od 2 do 8. W przypadku polioli przeznaczonych do syntezy TPUs wykorzystuje się te zawierające dwie reaktywne grupy OH [25–27]. Substancje te można pogrupować w oparciu o rodzaj powtarzającej się grupy chemicznej w łańcuchu głównym polioliu na polieteru [28,29], poliestry [30,31], polietero-estry [32] oraz poliwęglany [33,34]. Niemniej jednak, występujące na końcach makrocząsteczki polioli grupy hydroksylowe odpowiadają za reakcję z grupami izocyjanianowymi.

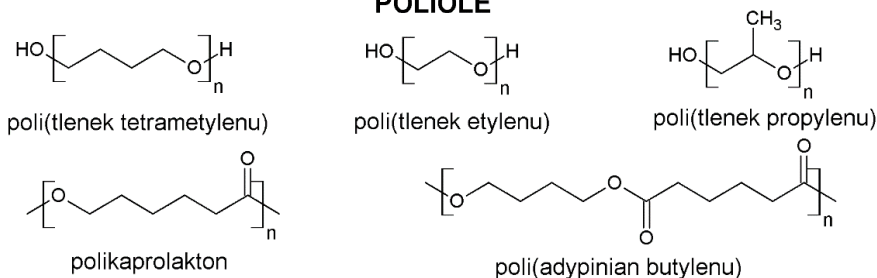
Drugim podstawowym monomerem wykorzystywanym do syntezy PU są izocyjaniany. Ich udział w zsyntezowanym materiale sięga od kilkunastu do kilkudziesięciu procent. Powszechnie stosowane diizocyjaniany to związki dwufunkcyjne zakończone reaktywnymi grupami izocyjanianowymi ($-N=C=O$). Na skale techniczną produkowane są z surowców



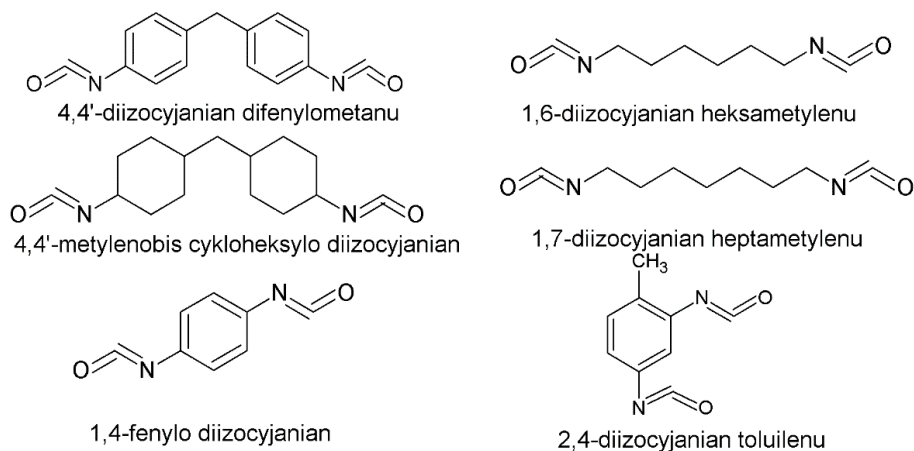
pochodzenia petrochemicznego, z wykorzystaniem wysoko toksycznego fosgenu oraz aminy [35,36]. Fosgen jest bezbarwnym, reaktywnym i silnie toksycznym gazem, co powoduje, że proces produkcji izocyjanianów jest niebezpieczny zarówno dla ludzi, jak i otaczającego ich środowiska. Ekspozycja na działanie tego gazu może przyczynić się do problemów oddechowych, podrażnień oczu, oparzeń, a nawet śmierci. Dodatkowo podczas produkcji diizocyjanianów, wydziela się produkt uboczny, którym jest chlorowódor [27,37]. Szkodliwe metody produkcji izocyjanianów z wykorzystaniem surowców petrochemicznych przyczyniły się do poszukiwania alternatywnych sposobów syntezy tego monomeru z surowców pochodzenia roślinnego.

Ostatnim podstawowym monomerem stosowanym do syntezy poliuretanów są przedłużacze łańcucha prepolimeru uretanowego: glikole i aminy. W praktyce wykorzystuje się: 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-etanodiol, oraz heksametylenodiaminę, N-metylo-bis(3-aminopropylaminę), dietanoloaminę, N-metylodietanoloaminę, N-fenyldietylenoaminę [4,6],

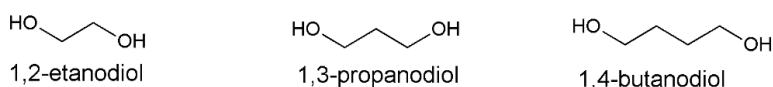
POLIOLE



DIIZOCYJANIANY



GLIKOLE

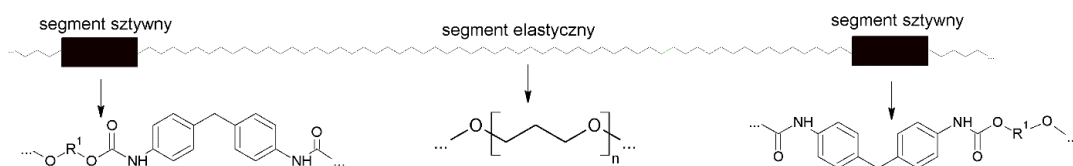


Rysunek 1. Przykładowe monomery pochodzenia petrochemicznego używane do syntezy TPUs.

PRZEGLĄD LITERATURY

Niemniej jednak, dostępna literatura naukowa, przedstawia możliwości syntezy poliuretanów, głównie elastomerów i pianek, w dużo mniejszym stopniu termoplastów z surowców pochodzenia roślinnego. Wykorzystywane są w głównej mierze bio-poliiole oraz bio-glikole. Zastosowanie bio-diizocyjanianów jest mocno ograniczone ze względu na słabo rozwinięte metody syntezy izocyjanianów ze źródeł roślinnych [38].

TPU charakteryzują się specyficzną budową, gdyż składają się z naprzemiennie ułożonych segmentów sztywnych (HS) i elastycznych (SS) [39] (**rys. 2**). Ilość poszczególnych segmentów, wielkość oraz właściwości reszt monomerów wchodzących w ich skład, w istotny sposób wpływają na końcową charakterystykę materiałów [40,41].



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie struktury poliuretanów.

W związku z szerokimi możliwościami zastosowania termoplastycznych poliuretanów, które stanowią, z punktu widzenia przemysłowego, ważną klasę materiałów poliuretanowych, w pracy doktorskiej podjęto się zbadania możliwości zastosowania surowców pochodzenia roślinnego do syntezy termoplastycznych poliuretanów, określenia ich struktury chemicznej, wybranych właściwości termicznych, mechanicznych i termomechanicznych oraz porównania ich z materiałami otrzymanymi z monomerów pochodzenia petrochemicznego.

2. Surowce pochodzenia roślinnego do poliuretanów

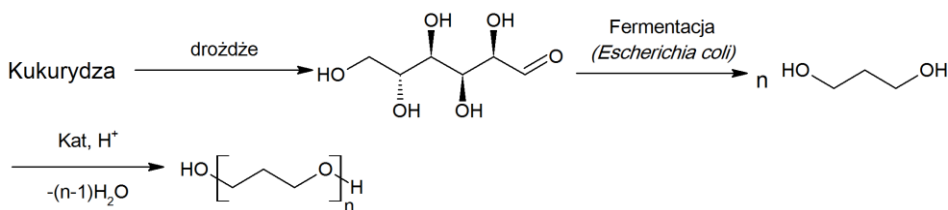
Rozważania na temat właściwości poliuretanów oraz ich możliwych zastosowań, należy rozpocząć od metod pozyskiwania monomerów do ich syntezy. Jak wspomniano wcześniej, do ich produkcji w głównej mierze wykorzystuje się związki pochodzenia petrochemicznego. Z punktu widzenia ochrony środowiska, a zwłaszcza uciążliwości w przetwórstwie ropy naftowej ważne jest, aby zastąpić je monomerami otrzymywanymi ze źródeł pochodzenia roślinnego. W tym celu wykorzystuje się: cukry roślinne (monosacharydy, oligosacharydy i polisacharydy), oleje roślinne i ich pochodne, ligninę, celulozę oraz aminokwasy.

2.1. Poliole otrzymywane z surowców roślinnych

Bio-poliole ze skrobi i cukrów roślinnych

Biomasa roślinna jest cennym surowcem stosowanym do syntezy nowych bio-poliolei. W pierwszym etapie wielostopniowej produkcji odbywa się proces wyodrębniania cukrów roślinnych, które następnie przekształcane są w bio-glikole, a te z kolei w bio-poliole [42–45].

Poli(trimetyleno glikol) (PO3G) o nazwie handlowej Velvetol® jest bio-poliolem otrzymywanym w 100% z surowców roślinnych, a proces przebiega według schematu przedstawionego na **rysunku 3** [46]. Zasadniczy etap produkcji polega na katalizowanej polikondensacji bio-1,3-propanodiolu za pomocą kwasu w temperaturze od 120 do 180°C (opis syntezy bio-1,3-propandiolu został przedstawiony w **rozdziale 2.3**). W celu pozyskania produktu o pożądanej masie cząsteczkowej w trakcie syntezy odbierana jest woda jako produkt uboczny. Zgodnie z literaturą w trakcie produkcji polioliu Velvetol® mogą występować problemy związane, ze stosunkowo powolną kinetyką reakcji, brązowym kolorem otrzymywanego oligomeru oraz często wysokim poziomem nienasycenia produktu, dlatego synteza jest kontrolowana na każdym etapie [42,47]. Niemniej jednak, jest to reakcja zachodząca z wysoką wydajnością, a z 1,3 kg BIO-PDO można otrzymać kilogram gotowego bio-poliolu.



Rysunek 3. Schemat otrzymywania bio-polieterodiolu Velvetol.

PRZEGLĄD LITERATURY

Obecnie Velvetol® produkowany jest przez firmę Allessa w kilku wariantach różniących się średnią masą molową od 250 do 2700 g/mol oraz liczbą hydroksylową od 35 do 230 mgKOH/g [46]. Producent podaje, że materiały syntezowane z wykorzystaniem tego bio-poliolu powinny charakteryzować się właściwościami zbliżonymi do poliuretanów otrzymywanych z petrochemicznych polioli: poli(glikolu tetrametylenowego) (PTMG) oraz poli(glikolu propylenowego) (PPG) [48]. Warto zaznaczyć, że po raz pierwszy na rynek surowców do syntezy poliuretanów poli(trimetyleno glikol) został wprowadzony przez firmę DuPont [47–49].

Należy również wspomnieć o innych możliwościach syntezy bio-polioli z monomerów pozyskanych z cukrów roślinnych. Jednym z przykładowych bio-surowców, który dalej może zostać wykorzystany do syntezy bio-oligomeroli jest kwas bursztynowy. W celu otrzymania z niego bio-polioli przeprowadza się reakcję polikondensacji bio-kwasu z glikolami (zarówno pochodzenia petrochemicznego, jak i roślinnego) w temperaturze od 170 do 200°C. Zsyntezowane w ten sposób bio-poliole charakteryzują się nieco wyższą liczbą kwasową i hydroksylową w porównaniu do konwencjonalnych petrochemicznych polioli poliesterowych. Nie przeszkadza to jednak w wykorzystaniu takich bio-monomerów w syntezie elastomerów, termoplastów [30,50] czy pianek poliuretanowych [51]. Bio-kwas bursztynowy stosowany jest jako zamiennik kwasu adypinowego otrzymywanego ze złóż ropy naftowej.

Następnym interesującym przykładem jest proces produkcji bio-polioli z sorbitolu wytwarzanego w wyniku katalitycznego uwodornienia D-glukozy pochodzącej ze skrobi kukurydzianej lub pszennej. W następnym etapie z sorbitolu syntezuje się bio-poliole polieterowe, które w swojej strukturze posiadają wiele drugorzędowych grup hydroksylowych. W rezultacie stosowane są głównie do produkcji sztywnych pianek poliuretanowych, charakteryzujących się dużą gęstością usieciowania [42,52].

Bio-poliole z cukrów roślinnych oraz skrobi produkują następujące firmy:

- GC Innovation America (bio-poliol z kwasu bursztynowego Myrinol™) [53];
- Allessa (bio-polietero polioli z 1,3-propanodiolu) [46];
- Roquette (POLYSORB z izosorbidu);
- NEOSORB (bio-oligomerole z sorbitolu) [54].



Bio-poliole z ligniny

W literaturze naukowej można również znaleźć doniesienia na temat procesu syntezy bio-polioli z ligniny, która jest wysoko rozgałęzionym polimerem znajdującym się w ścianach komórek roślinnych. Ze względu na niskie ceny oraz szeroką dostępność, jest chętnie wykorzystywana do produkcji bio-polioli w procesie upłynniania lub oksypropylowania [55–57]. Biorąc pod uwagę, że zawiera ona w swojej strukturze wiele grup hydroksylowych, otrzymane bio-poliole charakteryzują się funkcyjnością powyżej dwóch, co uniemożliwia zastosowanie ich do syntezy termoplastycznych poliuretanów.

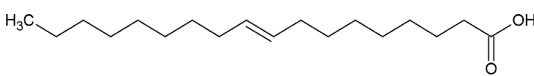
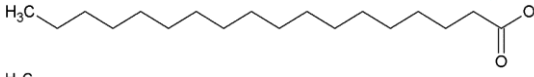
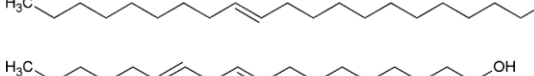
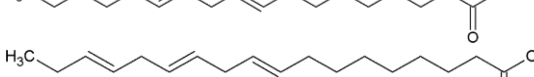

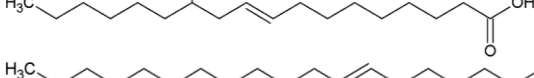

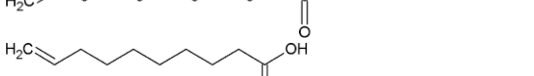
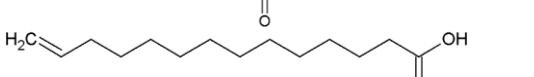
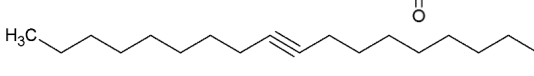
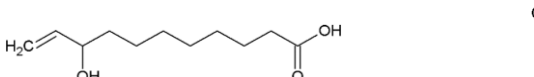
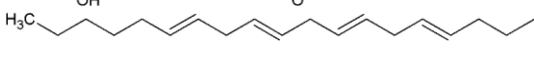
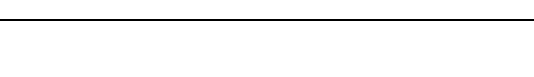
Bio-poliole z olei roślinnych

Doniesienia naukowe z ostatnich kilkunastu lat przedstawiają możliwości wykorzystania olei roślinnych oraz ich pochodnych do syntezy bio-polioli [58,59]. Szeroka gama tych surowców, które są naturalnie dostępne oraz ogromny wachlarz możliwości jaki otwiera przemysł chemiczny, paliwowy i materiałowy, powodują, że zajmują one znaczące miejsce wśród surowców odnawialnych. Ponadto oleje posiadają szereg zalet, do których zaliczamy: powszechną dostępność, odnawialność, nietoksyczność, biodegradację oraz możliwości chemicznej modyfikacji [60]. W wyniku prostych reakcji przemysłowych z olei roślinnych można pozyskać kwasy tłuszczowe, które mogą być zastosowane do syntezy nowych związków chemicznych, np. polioli i diizocyjanatów [61]. W przemyśle surowców chemicznych wykorzystuje się głównie: olej sojowy [18], rycynowy [62], słonecznikowy [63], palmowy [64], rzepakowy [65], bawełniany [66] oraz lniany [63]. Produkowane z nich bio-poliole charakteryzują się liczbą hydroksylową w zakresie od kilkudziesięciu do powyżej 400 mgKOH/g. Natomiast syntezowane dalej polimery wykazują silne właściwości hydrofobowe [67].

Oleje roślinne są estrami glicerolu i nienasyconych kwasów tłuszczowych, głównie: oleinowego, linolowego i linolenowego o różnym stopniu nienasycenia, które zostały przedstawione w **tabeli 1**. Kwasy te mogą zostać wykorzystane do produkcji nowych związków chemicznych [61]. Skład oleju roślinnego oraz jego właściwości zarówno fizyczne jak i chemiczne zależą od gatunku rośliny, z którego jest izolowany [61,63]. Liczba wiązań podwójnych oraz ich położenie wewnątrz łańcucha alifatycznego może wynosić od 0 do 5, a występujące nienasycenia często znajdują się przy 9, 12 i 15 atomie węgla. Mają one istotny wpływ na funkcjonalność bio-polioli z nich otrzymywanych, ponieważ są odpowiedzialne za fizyczne usieciowanie, chemicznie utwardzonych polimerów syntezowanych z ich wykorzystaniem [63,68,69]. Również długość łańcucha kwasów tłuszczowych jest zmienna i wynosi od 14 do 22 atomów węgla [69,70].

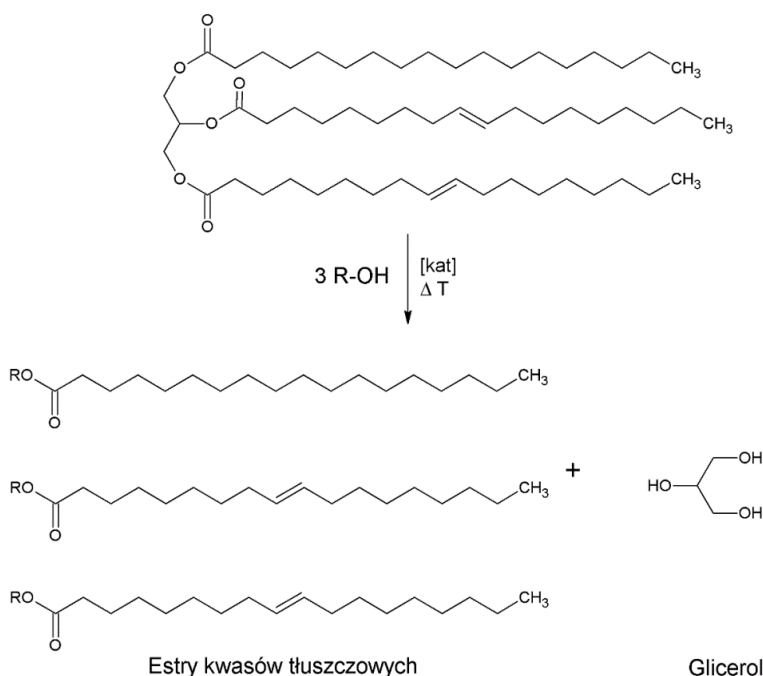


Tabela 1. Przykładowe kwasy tłuszczowe wchodzące w skład olei roślinnych [61].

NAZWA	WZÓR STRUKTURALNY
Kwas oleinowy	
Kwas stearynowy	
Kwas erukowy	
Kwas linolowy	
Kwas linolenowy	
Kwas rycynolowy	
Kwas petroselinowy	
Kwas 10-undecylenowy	
Kwas 9-decenoilowy	
Kwas 13-teradecenowy	
Kwas eleosterynowy	
Kwas 9-hydroksy-10-undecenowy	
Kwas arachidonowy	

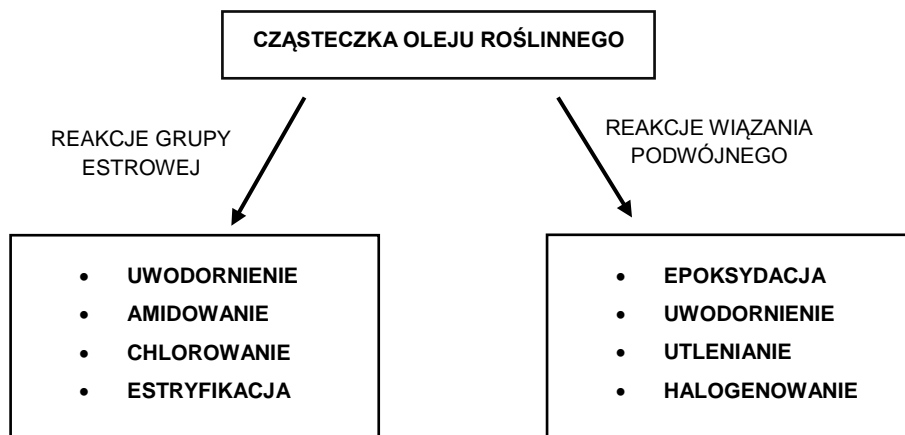
Oleje roślinne przed zastosowaniem do syntezy materiałów poliuretanowych jako bio-polirole muszą zostać zmodyfikowane, ponieważ większość z nich nie posiada w swej strukturze grup funkcyjnych, które byłyby zdolne do reakcji z grupami izocyjanianowymi w celu utworzenia ugrupowań uretanowych. Jedną z możliwości jest przeprowadzenie procesu transestryfikacji alkoholem, głównie metanolem lub etanolem w celu rozszczepienia struktury oleju i otrzymania odpowiednich estrów kwasów tłuszczowych (rys. 4), które dalej można wykorzystać do syntezy bio-monomerów.





Rysunek 4. Schemat procesu transestryfikacji.

Na **rysunku 5** zostały przedstawione reakcje prowadzące do funkcjonalizacji olei roślinnych z wykorzystaniem występujących wiązań nienasyconych oraz reaktywnych grup estrowych, znajdujących się zarówno w cząsteczce trójglicerydu oraz wyodrębnionych estrów kwasów tłuszczowych [63,71]. Należy zaznaczyć, że procesy modyfikacji całej cząsteczki oleju roślinnego z pominięciem etapu transestryfikacji są zdecydowanie częściej przeprowadzane ze względów ekonomicznych.

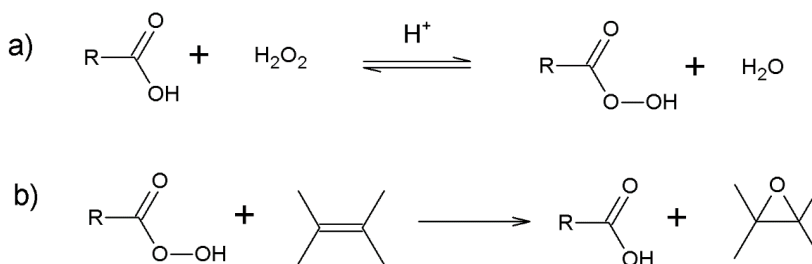


Rysunek 5. Reakcje funkcjonalizacji olei roślinnych.



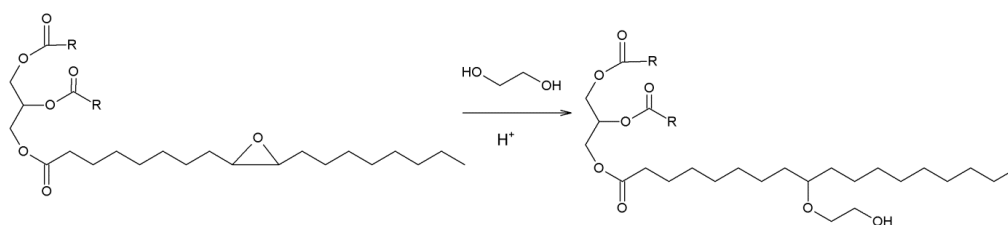
PRZEGLĄD LITERATURY

Reakcja epoksydacji wiązań nienasyconych występujących w cząsteczce trójglicerydów oraz estrów kwasów tłuszczowych jest najczęściej wykorzystywaną metodą wprowadzenia grup funkcyjnych do struktury oleju roślinnego. Przebiega ona dwuetapowo i została przedstawiona na **rysunku 6**. W pierwszym kroku w wyniku reakcji nadtlenu wodoru i alifatycznych kwasów karboksylowych powstaje czynnik epoksydujący. Etap ten prowadzony jest w obecności kwaśnego katalizatora (np. kwasu fosforowego (V), kwasu siarkowego (VI), kwasu solnego, szczawowego czy maleinowego). W drugim etapie powstały czynnik epoksydujący reaguje z występującymi wiązaniami podwójnymi, tworząc grupy epoksydowe. Proces ten jest silnie egzotermiczny i często przeprowadzany z wykorzystaniem aparatury podatnej na korozję. Sam proces epoksydacji jest ściśle związany z wyborem kwasu karboksylowego, stężeniem katalizatora w układzie reakcyjnym, temperaturą reakcji oraz rodzajem wykorzystywanego rozpuszczalnika [4,63,72–74].



Rysunek 6. Dwuetapowa reakcja epoksydacji wiązań nienasyconych a) utworzenie czynnika epoksydującego b) epoksydacja wiązania podwójnego.

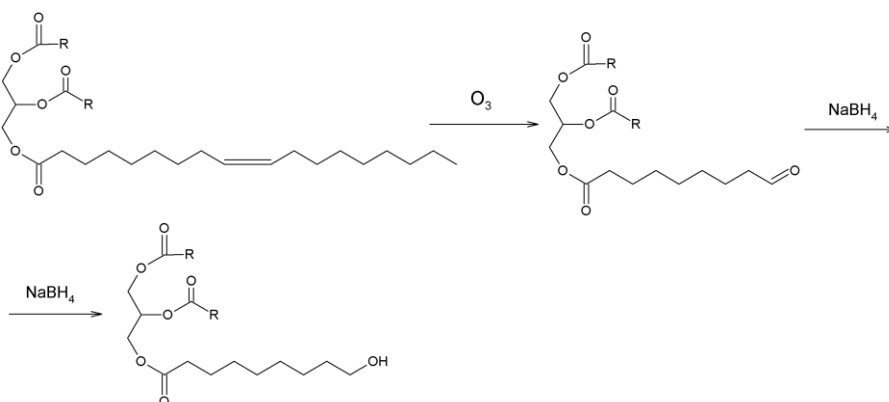
W kolejnym etapie następuje otwarcie powstałych grup epoksydowych w wyniku reakcji z odczynnikami nukleofilowym, najczęściej wodą, jedno- lub wielo- funkcyjnymi alkoholami, aminami i kwasami, które są donorami atomu wodoru (**rys. 7**). Mimo że, pierścień oksiranowy jest bardzo reaktywny z powodu występujących naprężeń pomiędzy wiązaniami, to dobór czynnika go otwierającego ma ogromne znaczenie, gdyż decyduje o szybkości reakcji oraz liczbie uzyskanych podstawników funkcyjnych. Grupy epoksydowe, które są położone centralnie w łańcuchach kwasów tłuszczowych, wykazują niską reaktywność ze względu na ograniczenia sferyczne. Z tego względu reakcja wymaga zastosowania reaktywnych katalizatorów, wyższej temperatury, a niejednokrotnie także podwyższonego ciśnienia. W zależności od rodzaju oleju roślinnego i czynnika nukleofilowego proces prowadzi się w temperaturze od 50 do 250°C w czasie od 1 do 6 godzin [73–75]. Za pomocą tej metody, otrzymuje się bio-poliiole o funkcyjności od, 2 do 8, które mogą być wykorzystywane do syntezy elastomerów, termoplastów i pianek poliuretanowych.



Rysunek 7. Przykładowa reakcja otwarcia pierścieni oksiranowych za pomocą alkoholu.

Kolejną metodą otrzymywania bio-polioli z olei roślinnych jest jednoetapowy proces sprzężenia tiolenowego np. 2-merkaptoetanołem, 1-tioglicerolem oraz 1,4-butanoditiolem (*ang. thiol-ene coupling*). Synteza zachodzi wg. mechanizmu rodnikowego lub nukleofilowego, który jest indukowany fotochemicznie lub termicznie. Otrzymywane w ten sposób bio-poliole ze względu na funkcyjność powyżej 2, nie są stosowane do syntezy termoplastycznych poliuretanów. Sam proces tiolenowania jest także wykorzystywany do wprowadzenia innych grup funkcyjnych np. aminowych, epoksydowych, izocyjanianowych i karboksylowych [76,77].

Należy także wspomnieć o często wykorzystywanym procesie ozonolizy do modyfikacji olejów roślinnych (**rys. 8**). Zachodzi on dwuetapowo. W pierwszym etapie następuje addycja cząsteczki ozonu do wiązania podwójnego trójglicerydu. Z otrzymanych ozonków, pod wpływem działania czynnika redukującego, powstają związki karbonylowe np. aldehydy. W dalszym etapie, grupy te są redukowane do grup hydroksylowych, które są zdolne do reakcji z grupami izocyjanianowymi na skutek czego tworzą się ugrupowania uretanowe. Każde występujące nienasycenie pozwala na wprowadzenie jednej grupy hydroksylowej do struktury trójglicerydu. W wyniku procesu otrzymuje się bio-poliole średniej funkcyjności mniejszej od 3, co pozwala na zastosowanie przygotowanych bio-polioli do syntezy termoplastycznych poliuretanów. Proces ten jest drogi ze względu na wysoki koszt wytwarzania ozonu oraz odseparowywania gotowego bio-monomeru od powstających produktów ubocznych [4,78,79].



Rysunek 8. Schemat reakcji ozonowania.

Wyróżnia się także inne metody modyfikacji olei roślinnych takie jak, hydroformylowanie [80–82], halogenowanie oraz hydroliza enzymatyczna [63,83], które pozwalają na otrzymanie bio-polioli o wysokiej funkcyjności nawet do 4,5. Otrzymane w ten sposób bio-monomery, nie są odpowiednie, do syntezy termoplastycznych poliuretanów, jednakże są szeroko wykorzystywane do produkcji pianek poliuretanowych.

Na światowym rynku surowców do produkcji poliuretanów, znajdują się już firmy oferujące w swojej sprzedaży bio-poliole na bazie olei roślinnych oraz ich pochodnych, jedną z nich jest Croda. W ofercie handlowej przedsiębiorstwa znajduje się m.in. bio-poliestrodiole pod nazwą handlową Priplast™ 3238, o średniej masie cząsteczkowej 2000 g/mol i funkcyjności 2. Jest to ciekły amorficzny poliester przeznaczony do zastosowania w produkcji elastomerów, klejów oraz uszczelnaczy poliuretanowych. Ze względu na rozgałęzioną strukturę bio-poliolu, występują problemy podczas syntezy termoplastycznych poliuretanów z jego wykorzystaniem. Producent podaje, że materiały przygotowane na bazie Priplastu™ 3238 wykazują dobre właściwości zwilżające oraz dobrą przyczepność do różnych podłoży [84]. Firma posiada w sprzedaży także inne bio-poliole: Pripol™ 2020 oraz Pripol™ 2033, które otrzymywane są z dimerów kwasów tłuszczowych i mogą być wykorzystane do produkcji poliuretanów oraz innych polimerów poliestrowych [85].

Bio-poliole z olejów roślinnych produkują również: Cargill (poliol BiOH™)[86], Dow (poliol Renuva) [87], BASF (np. poliol Sovermol®) [88], Urethane Soy System [89], BioBased Technologies® (AGROL®) [90].

Poliole otrzymywane zarówno z cukrów roślinnych, biomasy oraz olei roślinnych powinny charakteryzować się zbliżonymi właściwościami do polioli petrochemicznych, aby mogłyby być wykorzystywane jako ich zamienniki. Obecnie istnieje jeszcze wiele barier do pokonania przy produkcji bio-komponentów. Należą do nich problemy związane z obniżeniem całkowitych kosztów produkcji oraz optymalizacją wydajności reakcji. Mimo to, ze względu na ciągły rozwój biotechnologicznych metod syntezy bio-polioli przewiduje się, że w przyszłości będą one mogły prawie całkowicie zastąpić monomery produkowane z pochodnych ropy naftowej.



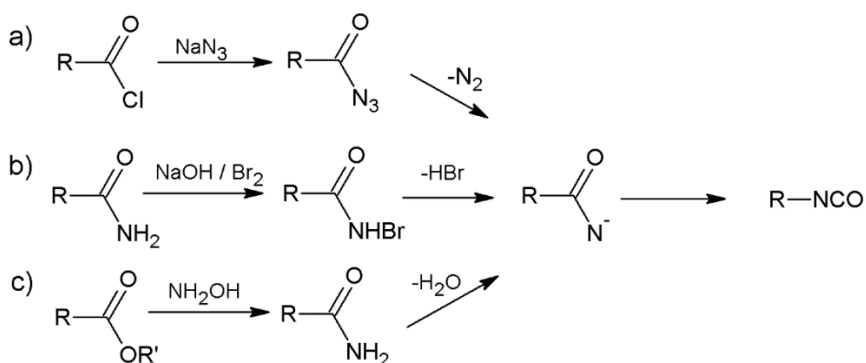
2.2. Izocyjaniany otrzymywane z surowców roślinnych

Izocyjaniany są drugim podstawowym składnikiem, obok polioli, wykorzystywanym do syntezy poliuretanów. Ich udział w zsyntezowanym materiale sięga od kilkunastu do kilkudziesięciu procent.

Obecnie oferowane przez rynek tworzyw sztucznych bio-poliuretany nie są w pełni otrzymywane z surowców roślinnych. Do ich syntezy wykorzystuje się bio-poliole i bio-glikole oraz petrochemiczne izocyjaniany. Jednakże, ze względu na duży udział izocyjanianów w strukturze TPUów poszukuje się nowych metod produkcji tych monomerów z wykorzystaniem surowców pochodzenia szybko odnawialnego.

Bio-izocyjaniany mogą być otrzymywane w wyniku trzech powszechnie znanych przegrupowań chemicznych: Curtiusa, Hoffmana i Lossena, które zostały schematycznie przedstawione na **rys. 9**. Nie mniej jednak, metody te, posiadają szereg wad, a do kluczowych zaliczamy [91,92]:

- stosowanie silnie trujących i wybuchowych azydków w procesie Curtiusa;
- otrzymywanie jedynie izocyjanianów alifatycznych w wyniku przegrupowania Hoffmana i Lossena.



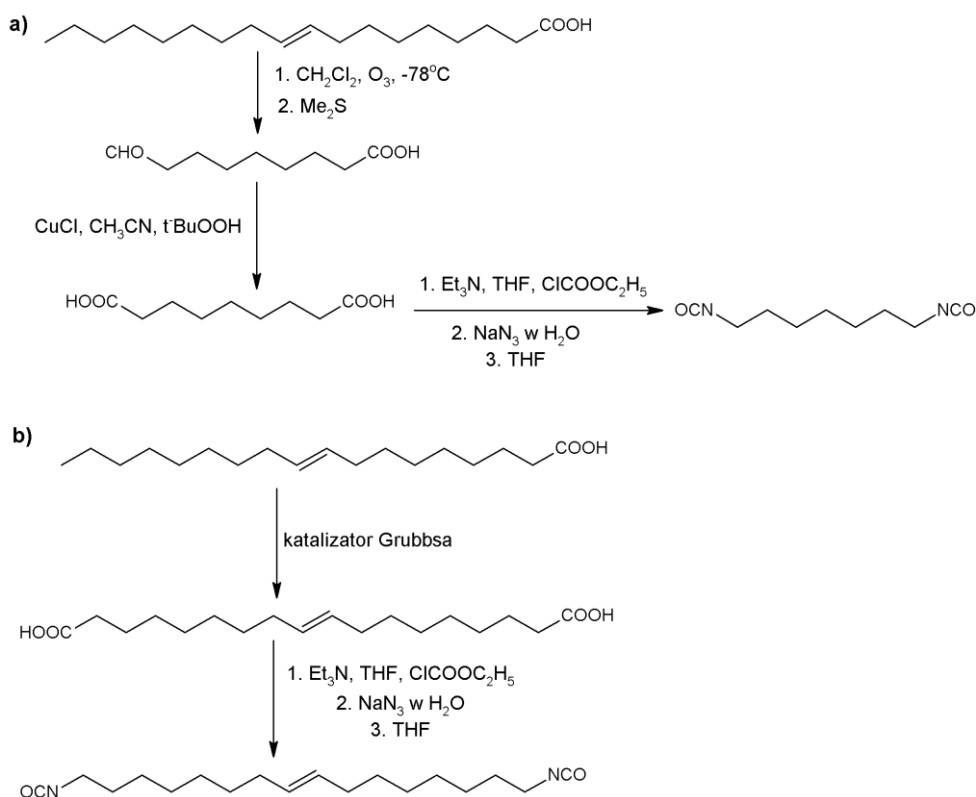
Rysunek 9. Przegrupowanie a) Curtiusa, b) Hoffmana, c) Lossena wykorzystane do syntezy bio-izocyjanianów.

Oleje roślinne, których podstawowe właściwości zostały opisane w **rozdziale 2.1** są kluczowym surowcem wykorzystywanym do syntezy nowych „zielonych” izocyjanianów. W dostępnej literaturze można odnaleźć informację przedstawiające metody produkcji alifatycznych bio-diizocyjanianów z kwasów tłuszczowych. Proces syntezy obejmuje kilka etapów, do których zalicza się: pozyskanie kwasów dikarboksylowych, następnie przekształcenie ich do azydków acylowych, a tych z kolei dalej w nowe bio-diizocyjaniany.

Hojabri i in. [91] są jedną z grup naukowców zajmującą się syntezą bio-monomerów. Otrzymali oni liniowy nasycony bio-diizocyjanian 1,7-heptametylenu (HPMDI) z kwasu oleinowego wykorzystując przegrupowanie Curtiusa. Następnie przygotowali szereg termoplastycznych poliuretanów w wyniku reakcji zsyntezowanego bio-monomeru z bio-poliiolem (otrzymanym wcześniej z oleju rzepakowego), których właściwości porównali z poliuretanami wytworzonymi z użyciem diizocyjanianu 1,6-heksametylenu (HDI). Materiały zsyntezowane z HPMDI wykazywały niższą wytrzymałość na rozciąganie, mniejsze wydłużenie przy zerwaniu oraz niższą temperaturę topnienia, ponadto charakteryzowały się mniej uporządkowaną strukturą oraz mniejszą siłą wiązania wodorowego w porównaniu do TPU na bazie HDI. Różnica ta wynika z nieparzystej liczby grup metylenowych w strukturze wykorzystywanego bio-diizocyjanianu [91,93–95].

W dalszych pracach ta sama grupa otrzymała nienasycony diizocyjanian 1,16-heksadek-8-enu (HDEDI) także z kwasu oleinowego poprzez przegrupowanie Curtiusa [96]. Oba bio-diizocyjaniany zostały zsyntezowane zarówno z tego samego kwasu tłuszczowego, jak i również z wykorzystaniem tego samego przegrupowania chemicznego. W celu otrzymania dwóch różnych bio-monomerów zaprojektowane przez naukowców metody, różniły się pierwszym etapem syntezy, co zostało przedstawione na **rysunku 10**. Następnie otrzymali oni serię termoplastycznych poliuretanów w wyniku reakcji HDEDI z tym samym bio-poliiolem, który wykorzystali we wcześniejszych pracach. Pozwoliło to na porównanie materiałów przygotowanych z użyciem dwóch różnych bio-diizocyjanianów (HPMDI oraz HDEDI). Wykazali, że TPUs zsyntezowane z nienasyconego bio-diizocyjanianu charakteryzowały się wyższą wytrzymałością na rozciąganie w porównaniu do bio-poliuretanów otrzymanych z HPMDI. Wynika to z większej zdolności do tworzenia wiązań wodorowych między segmentami sztywnymi TPUs zsyntezowanych z HDEDI. Ponadto, materiały otrzymane z jego użyciem charakteryzowały się również wysokim wydłużeniem przy zerwaniu ze względu na długi łańcuch alifatyczny wykorzystanego bio-monomeru [96].





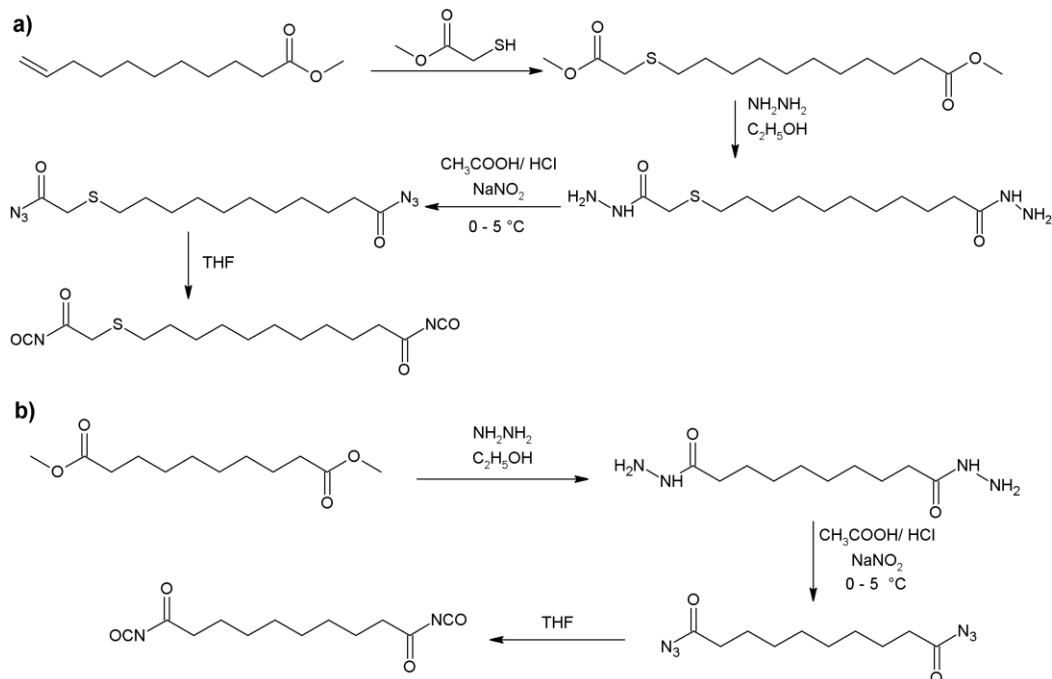
Rysunek 10. Schemat syntezy bio-diizocyjanianów a) HPMDI b) HDEDI [94, 96].

Natomiast, Cayli i Kusefogul w swojej pracy zsyntezowali bio-izocyjanian z trójglicerydów roślinnych. Zaproponowany przez nich proces polegał na reakcji bromowania na drodze substytucji elektrofilowej z N-bromosukcynoimidem. W rezultacie zostały wprowadzone atomy bromu w pozycji allilowej, które w dalszym etapie podstawiono grupami izocyjanianowymi pochodzącymi z AgNCO . Reakcję prowadzono w rozpuszczalniku organicznym tetrahydrofuranie w temperaturze pokojowej [91].

Nad możliwościami produkcji nowych bio-izocyjanianów pracowali także, More i in. [97], którzy przedstawili metodę syntezy nowych alifatycznych bio-diizocyjanianów z kwasów tłuszczowych. Badacze otrzymali dwa bio-monomery z wykorzystaniem 10-undecenu metylu oraz sebacynianu dimetylu, które są pochodnymi oleju rycynowego (rys. 11). Przygotowane bio-diizocyjaniany poddali reakcji z różnymi diolami, takimi jak: 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-heksanodiol, 1,12-dodekanediol, izosorbid oraz Pripol2033 (rozgałęziony, komercyjnie dostępny diol, który jest pochodną olejową) w celu otrzymania bio-poliuretanów. Materiały zsyntezowane z użyciem izosorbidu oraz Pripolu2033 były polimerami amorficznymi, ze względu na cykliczną strukturę zastosowanych glikoli oraz „zwisające” swobodne łańcuchy boczne,

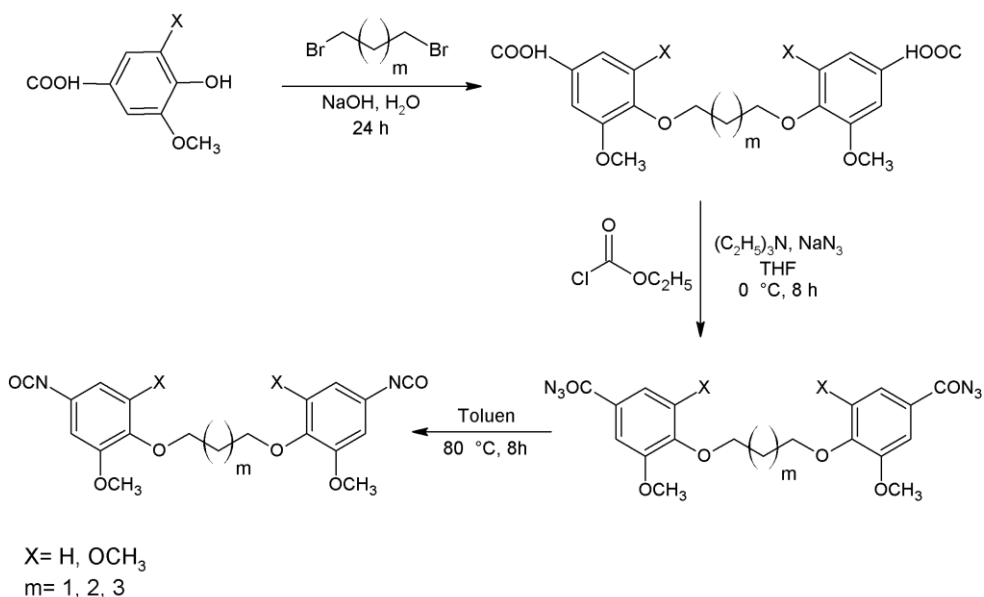
PRZEGLĄD LITERATURY

podczas gdy, poliuretany zsyntezowane z liniowych dioli charakteryzowały się strukturą częściowo krystaliczną. Ponadto, wzrost długości łańcuchów węglowych glikoli, spowodował spadek temperatury topnienia gotowego materiału, ze względu na zmniejszenie gęstości wiązań wodorowych.



Rysunek 11. Synteza bio-diizocyjanianu z wykorzystaniem a) 10-undecenianu metylu b) sebacynianu dimetylu [97].

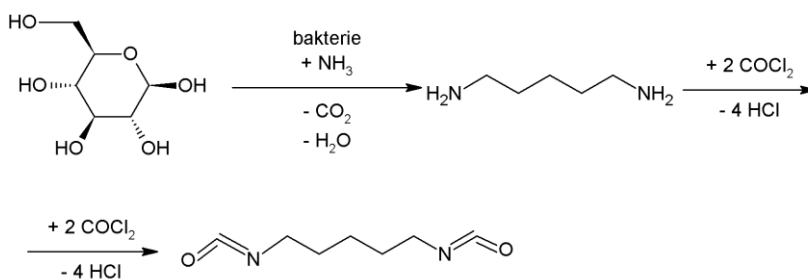
Kuhire i in. [98] otrzymali dwa aromatyczne bio-diizocyjaniany z pochodnych ligniny z wykorzystaniem przegrupowania Curtiusa. Do syntezy bio-izocyjanianów: bis(4-izocyjaniano-2-metoksyfenoksy)alkanu oraz bis(4-izocyjaniano-2,6-dimetoksyfenoksy)alkanu użyli kwasu wanilinowego oraz kwasu syringowego, a proces przeprowadzili zgodnie ze schematem przedstawionym na **rysunku 12**. W dalszej części swojej pracy z powstałych bio-diizocyjanianów w reakcji z bio-diolami: 1,10-dekanodiolem i 1,12-dodekanodiolem, zsyntezowali poli(etero-uretany) i tym samym udowodnili możliwość zastosowania nowych bio-monomerów do wytwarzania materiałów poliuretanowych.



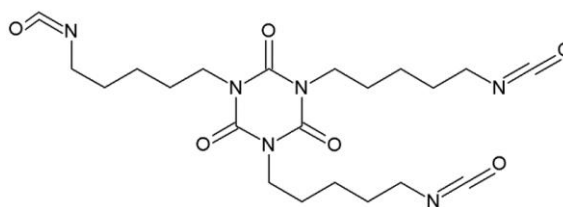
Rysunek 12. Schemat syntezy aromatycznych bio-diizocyjanianów [100].

Komercyjnie dostępne bio-izocyjaniany

Firma Covestro jest jednym z producentów bio-diizocyjanianu syntezowanego z wykorzystaniem cukrów roślinnych. Przedsiębiorstwo z dostępnej biomasy otrzymało liniowy diizocyjanian 1,5-pentametyleny, zgodnie ze schematem widocznym na **rysunku 13**. Zaproponowana przez nich metoda syntezy pozwoliła na znaczne ograniczenie zużycia energii podczas produkcji oraz otrzymanie bio-izocyjanianu o zawartości węgla odnawialnego powyżej 71%. Niestety, ten bio-monomer nie jest dostępny w komercyjnej sprzedaży. Niemniej jednak, wykorzystywany jest on dalej do syntezy alifatycznego trimeru PDI, którego strukturę chemiczną przedstawiono na **rysunku 14**. Trimer ten, na rynku surowców do produkcji poliuretanów, jest dostępny pod nazwą handlową DESMODUR® eco N 7300. Zgodnie z informacjami producenta, nowy bio-monomer jest dedykowany do syntezy poliuretanowych systemów powłokowych odpornych na światło, warunki atmosferyczne oraz zarysowania [99,100].



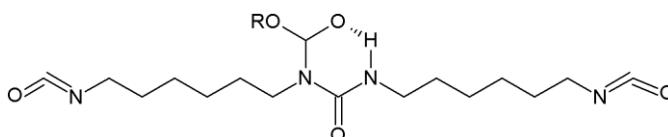
Rysunek 13. Synteza bio-diizocyjanianu 1,5-pentametyleny z biomasy roślinnej.



Rysunek 14. Wzór strukturalny trimeru PDI.

Bio-diizocyjanian PDI pod nazwą handlową STABIO™ PDI produkuje także Mitsui Chemicals. Oferowany monomer występuje w dwóch wariantach o niskiej i wysokiej lepkości. Firma zaleca stosowanie substratu do syntezy poliuretań-moczników [101].

Kolejną firmą produkującą bio-diizocyjanian jest Vencorex Chemicals, która w swojej ofercie posiada alifatyczny bio-monomer o nazwie handlowej Tolonate™ X FLO 100. Otrzymywany jest on z pochodnych olejów roślinnych (rys. 15) o zawartość węgla odnawialnego do 32%, a więc dużo mniejszej w porównaniu do trimeru PDI. Monomer ten jest dedykowany do syntezy elastomerów i powłok poliuretanowych [102]. Ponadto grupa boczna oznaczona jako RO- występuje w postaci różnych związków chemicznych, które są pochodnymi olejów roślinnych, a długość łańcucha alifatycznego sięga nawet 18 atomów. Powoduje to, że proces syntezy TPUs z wykorzystaniem Tolonate™ X FLO 100 jest skomplikowany z powodu obecności dodatkowych grup funkcyjnych oraz wiązań podwójnych znajdujących się we fragmencie bio-diizocyjanianu oznaczonym symbolem RO-. W rezultacie powoduje to dodatkowe usieciowanie materiału oraz splątanie struktury syntezowanego polimeru.



Rysunek 15. Wzór strukturalny Tolonate™ X FLO 100, gdzie R – liniowy łańcuch węglowy.

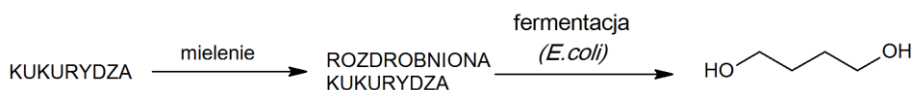
Na rynku surowców do syntezy materiałów poliuretanowych znajduje się także bio-diizocyjanian estru etylowego L-lizyny [103]. Produkowany jest on z aminokwasu L-lizyny pozyskiwanego z biomasy roślinnej. Z doniesień literaturowych wynika, że poliuretany bazujące na LDI charakteryzują się niską toksycznością, wysoką biodegradowalnością oraz amorficzną strukturą, która jest rezultatem zastosowania bio-diizocyjanianu o asymetrycznej budowie [104–107].

Ze względu na duże znaczenie termoplastycznych materiałów poliuretanowych oraz podążanie za trendami zielonej chemii i polityki zrównoważonego rozwoju, przewiduje się, że w najbliższej przyszłości, nastąpi gwałtowny wzrost możliwości produkcji bio-izocyjanianów z monomerów roślinnych. Dodatkowo, proponowane nowe metody pozwolą na syntezę zarówno związków o charakterze aromatycznym, jak i alifatycznym. Z dostępnych komercyjnie bio-izocyjanianów syntezuje się przede wszystkim elastomery, pianki oraz powłoki poliuretanowe, co spowodowane jest zarówno rozgałęzioną strukturą, jak i obecnością dodatkowych grup funkcyjnych i wiązań podwójnych w cząsteczce bio-monomeru, które powodują dodatkowe usieciowanie polimeru. Jak wiadomo do syntezy materiałów termoplastycznych potrzebne są monomery dwufunkcyjne, dlatego w celu wykorzystania komercyjnie dostępnych bio-triizocyjanianów, niezbędna jest ich wcześniejsza modyfikacja.

2.3. *Przedłużacze łańcucha prepolimeru otrzymywane z surowców roślinnych*

Bio-1,4-butanodiol

Głównym producentem bio-glikolu jest firma BASF, która produkuje BIO-BDO wykorzystując innowacyjną metodę opracowaną przez Genomatica, polegającą na beztlenowej fermentacji cukrów roślinnych za pomocą genetycznie zmodyfikowanych bakterii *Escherichia coli*. Cały proces składa się z kilku etapów i został schematycznie przedstawiony na **rysunku 16**. Zaproponowana metoda produkcji pozwala na otrzymanie bio-1,4-butanodiolu o 100% zawartości węgla odnawialnego pochodzącego z surowców roślinnych [108–114].

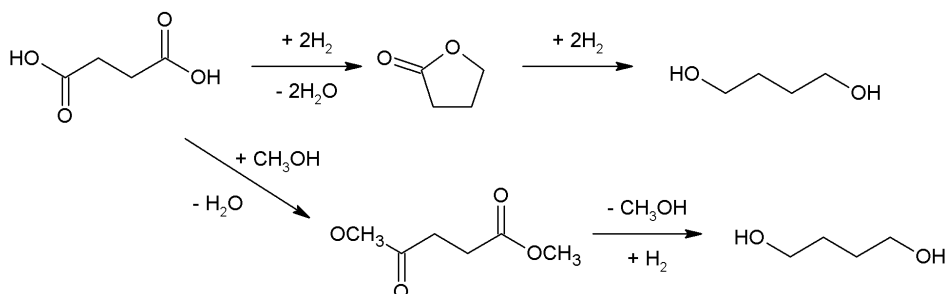


Rysunek 16. Proces syntezy bio-1,4-butanodiolu.



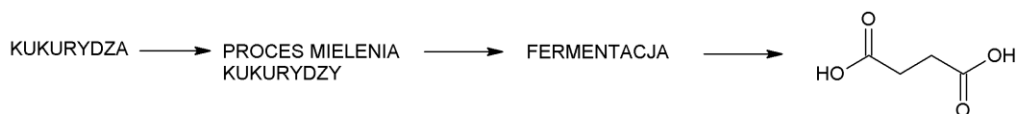
PRZEGLĄD LITERATURY

Drugą metodą pozwalającą na otrzymanie bio-1,4-butanodiolu jest uwodornienie kwasu bursztynowego (**rys. 17**) [115]. Proces ten wykorzystują następujące firmy: BioAmber [116] oraz dwie połączone firmy: GC Innovation America i Johanson Matthey Davy Technologies, które wprowadziły na rynek konkurencyjny cenowo BIO-BDO, w porównywalnej cenie do BDO produkowanego z zasobów kopalnianych [117]. Istnieją dwie możliwości syntezy bio-1,4-butanodiolu z kwasu bursztynowego. Metody te różnią się produktem pośrednim, którym jest γ -butyrolakton (GBL) oraz bursztynian dimetylu (DMS) (**rys. 17**) [115,118,119]. Synteza odbywa się z wykorzystaniem katalizatorów bimetalicznych na bazie metali szlachetnych takich jak Pd-Re, Pt-Re [119,120], Re-Ru [115] Re-Cu [118].

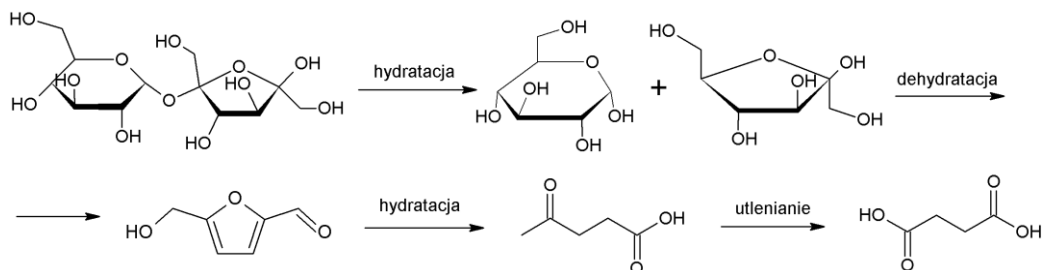


Rysunek 17. Dwie możliwości syntezy BIO-BDO z kwasu bursztynowego [115,119].

Wykorzystywany do procesu kwas bursztynowy pozyskiwany jest z cukrów roślinnych, ponadto jest tańszy niż petrochemiczny kwas syntezowany w wyniku hydrolizy bezwodnika maleinowego. W literaturze przedstawia się dwie metody produkcji bio-kwasu bursztynowego, pierwsza z nich polega na fermentacji glukozy (**rys. 18**), a druga na wieloetapowym procesie przekształcenia sacharozy (**rys. 19**) [121].

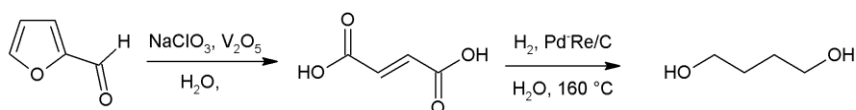


Rysunek 18. Synteza bio-kwasu bursztynowego w wyniku procesu fermentacji glukozy.



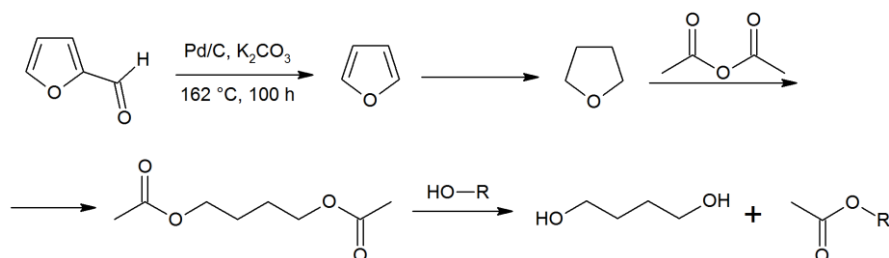
Rysunek 19. Wieloetapowa metoda syntezy bio-kwasu bursztynowego z sacharozy [121].

Tachibana i in. [122] zsyntezowali BIO-BDO z furfuralu. Wykorzystany do syntezy surowiec pochodził z produktów ubocznych i odpadów pochodzenia roślinnego, w tym kolb kukurydzy, owsa, otrębów pszennych i trocin. Proces otrzymywania BIO-BDO z furfuralu został przedstawiony na **rysunku 20**.



Rysunek 20. Synteza BIO-BDO z furfuralu.

BIO-BDO z biomasy roślinnej otrzymali także Kunioka i in. [123] w wyniku wieloetapowego procesu. Główny etap syntezy pozwalający na pozyskaniu bio-glikolu polega na reakcji diocjanu glikolu 1,4-butylenowego (DAB) z alkoholem, według schematu przedstawionego na **rysunku 21**. Wykorzystywany DAB jest związkiem chemicznym otrzymywanym z furfuralu pochodzącego z odpadów roślinnych. Podczas produkcji jako katalizator stosowany jest KHSO_4 .



Rysunek 21. Synteza BIO-BDO z biomasy roślinnej.

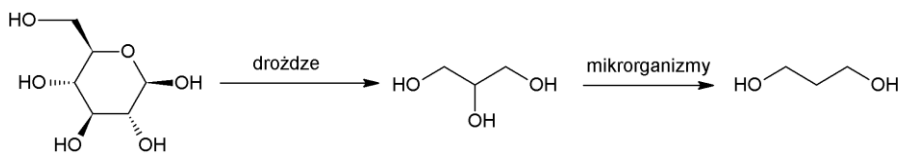
Bio-1,3-propanediol

Głównym producentem BIO-PDO na skalę komercyjną jest DuPont Tate & Lyle. Firma produkuje bio-glikol pod dwiema nazwami handlowymi: Susterra® - glikol przeznaczony dla przemysłu chemicznego oraz Zamea® - który jest dedykowany do celów kosmetycznych. Technologia syntezy oparta jest na fermentacji cukru kukurydzianego, a otrzymywany glikol jest produktem w 100% z surowców roślinnych. Susterra® jest glikolem alternatywnym do PDO produkowanego z surowców petrochemicznych, a materiały otrzymywane z użyciem obu glikoli wykazują bardzo zbliżone właściwości termiczne i mechaniczne [18,124,125]. Firma metodę produkcji bio-glikolu opracowała już w 1990 roku, która polega na fermentacji glukozy pochodzącej z biomasy roślinnej w obecności opatentowanego biokatalizatora. Schemat reakcji przedstawiono na **rysunku 22**. Pierwszy etap to konwersja glukozy do glicerolu z wykorzystaniem odpowiednio wybranych drożdży (*Saccharomyces cerevisiae*). Uzyskany w ten sposób glicerol poddawany jest



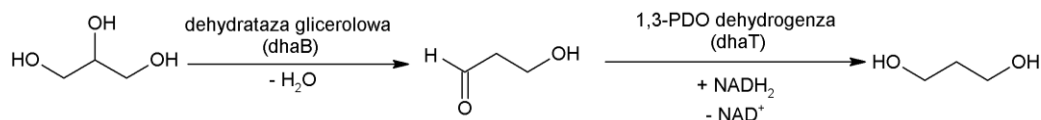
PRZEGLĄD LITERATURY

fermentacji w obecności następujących mikroorganizmów: *Klebsiella (pneumonia and oxytoca)* [126–128], *Clostridium (butyricum and pasteurianum)*, *Citrobacter freundii* [126], oraz *Lactobacillus (brevis or buchneri)* [126,127]. Metoda ta pozwala na otrzymanie bio-glikolu o czystości 99,97% [129].



Rysunek 22. Proces syntezy BIO-PDO w wyniku fermentacji glukozy.

Drugą alternatywną metodą pozwalającą na pozyskanie BIO-PDO jest przekształcenie glicerolu powstałego podczas produkcji biopaliw [126,130]. Stosowany glicerol jest metabolizowany przez mikroorganizmy w dwóch szlakach: redukującym oraz utleniającym. Niemniej jednak, pożądany bio-glikol powstaje tylko na drodze redukcji, która została przedstawiona na **rysunku 23**. Synteza BIO-PDO rozpoczyna się od hydrogenolizy glicerolu, co prowadzi do utworzenia produktu pośredniego – aldehydu 3-hydroksypropionowego (3-HPA). Etap ten odbywa się za pomocą dehydratazy glicerolowej z udziałem koenzymu B₁₂. W następnym etapie dehydrogenaza 1,3-propanodiolowa jako nośnik protonów (NAD⁺), redukuje aldehyd 3-hydroksypropionowy do 1,3-propanodiolu. Proces ten odbywa się w obecności genetycznie zmodyfikowanych bakterii *Escherichia coli* lub bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae* i rodzaju *Clostridium* [130–133]. Natomiast, w trakcie etapu utleniającego następuje proces konwersji glicerolu do pirogronianu. Dodatkowo wśród produktów ubocznych wyróżniamy: 2,3-butanodiol, kwas octowy, alkohol etylowy, kwas masłowy, wodór i inne [128,134]. Powstające produkty zależne są nie tylko od rodzaju wykorzystanych mikroorganizmów, ale także od warunków ich hodowli i składu pożywki hodowlanej [132,133]. Proces przekształcenia glicerolu z wykorzystaniem mikroorganizmów beztlenowych jest alternatywą dla przemysłowej produkcji PDO oraz sposobem na zagospodarowanie odpadu powstającego podczas otrzymywania biopaliw. Zaletą procesu jest niski koszt, ze względu na wykorzystanie bakterii beztlenowych, których hodowla nie wymaga natleniania i intensywnego mieszania, co znacznie ogranicza całkowite koszty produkcji bio-glikolu [134].

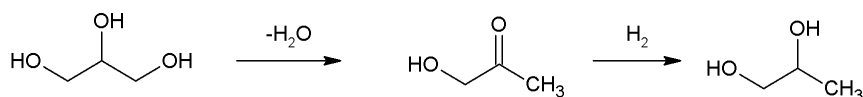


Rysunek 23. Schemat biochemicznej przemiany glicerolu w BIO-PDO [133,134].

Inne glikole otrzymywane z surowców odnawialnych

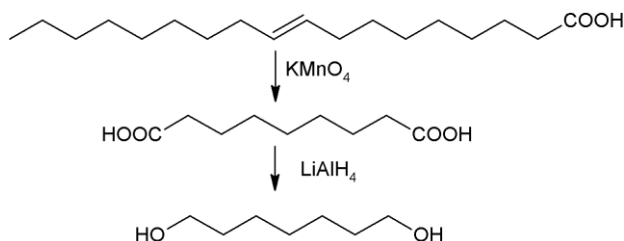
Z surowców pochodzenia odnawialnego można otrzymać także: 1,2-propanodiol [18], 1,9-nonanodiol [93], 1,6-heksanodiol [135], izosorbid [136,137].

Bio-1,2-propanodiol jest pozyskiwany z odpadowej gliceryny powstałej podczas produkcji biodiesla (**rysunku 24**). Instytut ciężkiej syntezy organicznej „Blachownia” podaje, że bio-1,2-propanodiol otrzymywany jest w trójetapowym procesie w skład, którego wchodzi: 1) oczyszczenie odpadu glicerynowego poprzez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem; 2) uwodornienie gliceryny z zastosowaniem katalizatora heterogenicznego, w celu otrzymania glikolu propylenowego; 3) oczyszczenie gotowego bio-glikolu [138]. Cały proces prowadzony jest w podwyższonym ciśnieniu, w wysokiej temperaturze oraz w obecności katalizatora Cu-Cr [139]. Otrzymany bio-glikol z powodzeniem może zostać wykorzystany do syntezy materiałów poliuretanowych jako przedłużacz łańcucha prepolimeru uretanowego, co zostało przedstawione w literaturze [18].



Rysunek 24. Schemat konwersji gliceryny do glikolu propylenowego.

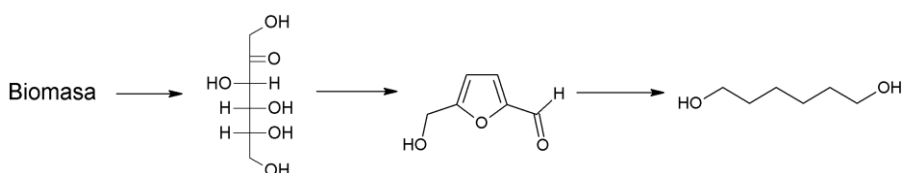
Kolejnym bio-glikolem produkowanym z surowców roślinnych jest bio-1,9-nonanodiol. Glikol ten otrzymywany jest z kwasu oleinowego w wyniku dwuetapowej procedury przedstawionej na **rys. 25** [140]. Pierwszy etap polega na utlenieniu wiązania podwójnego z wykorzystaniem KMnO_4 . W rezultacie powstaje kwas azelainowy, który następnie jest redukowany za pomocą LiAlH_4 do bio-1,9-nonanodiolu. Zsyntezowany bio-glikol może zostać wykorzystany zarówno do syntezy poliuretanów, jak i poli(estro-amidów) [93,140].



Rysunek 25. Schemat otrzymywania bio-1,9-nonanodiolu z kwasu oleinowego.

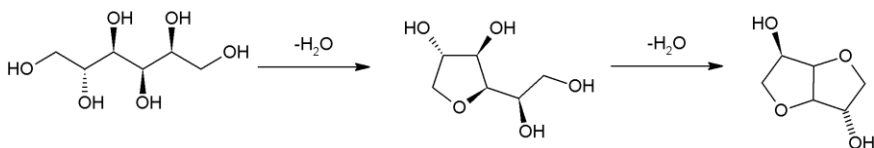
PRZEGLĄD LITERATURY

Syntezę bio-1,6-heksanodiolu z biomasy roślinnej w swojej pracy przedstawili Buntara i in. [135], według schematu widocznego na **rysunku 26**. W tym celu, naukowcy wykorzystali ligninę, która jest bardzo obiecującym surowcem do produkcji bio-chemikaliów, ze względu na wysoką zawartość cukrów. Pierwszy etap syntezy polega na wyodrębnieniu D-fruktozy z pozyskanej biomasy. Otrzymany cukier dalej jest przekształcany w 5-hydroksymetylofurfural (HMF), który w ostatnim etapie poddawany jest uwodornieniu, w celu otrzymanie nowego bio-glikolu. Według danych literaturowych wykorzystywany HMF można także pozyskać z D-glukozy, a nawet bezpośrednio z celulozy [141,142].



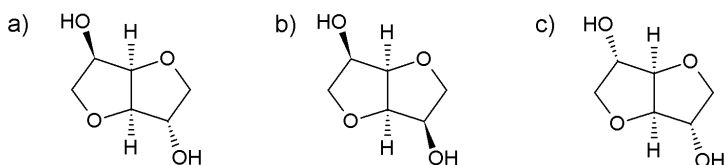
Rysunek 26. Schemat syntezy bio-1,6-heksanodiolu.

Kolejna grupa badaczy przedstawiła możliwość przekształcenia sorbitolu w izosorbid, zgodnie ze schematem przedstawionym na **rysunku 27** [149]. Otrzymany bio-glikol może zostać wykorzystany do syntezy różnorodnych materiałów poliuretanowych, co zostało przedstawione w literaturze naukowej [149].



Rysunek 27. Schemat przekształcenia sorbitolu w izosorbid.

Zainteresowanie naukowców skupia się także na syntezie bio-PU z wykorzystaniem monomerów cukrowych, które występują w postaci trzech stereoizomerów: izosorbidu, izommanidu i izoidydu (**rys. 28**). Monomery te otrzymywane są w dwuetapowym procesie odwodnienia, D-sorbitolu, O-mannozy i L-fruktozy i wszystkie mogą zostać wykorzystane do syntezy materiałów poliuretanowych [136,137,143,144].

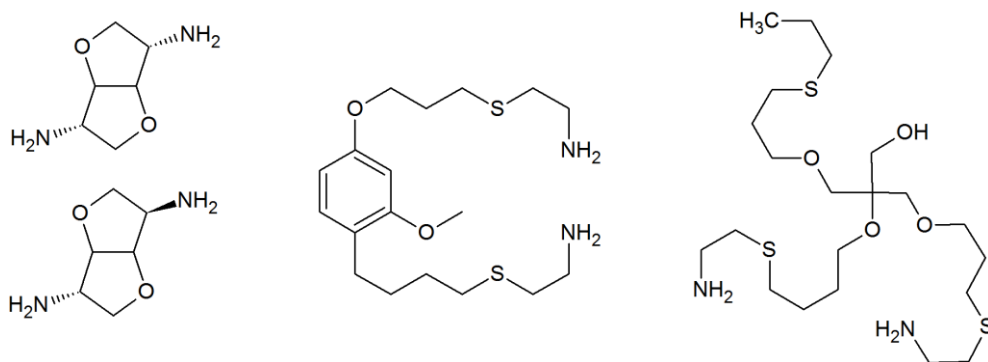


Rysunek 28. Struktury chemiczne trzech stereoizomerów a) izosorbidu b) izommanidu oraz c) izoidydu.

Aminy otrzymywane z surowców roślinnych

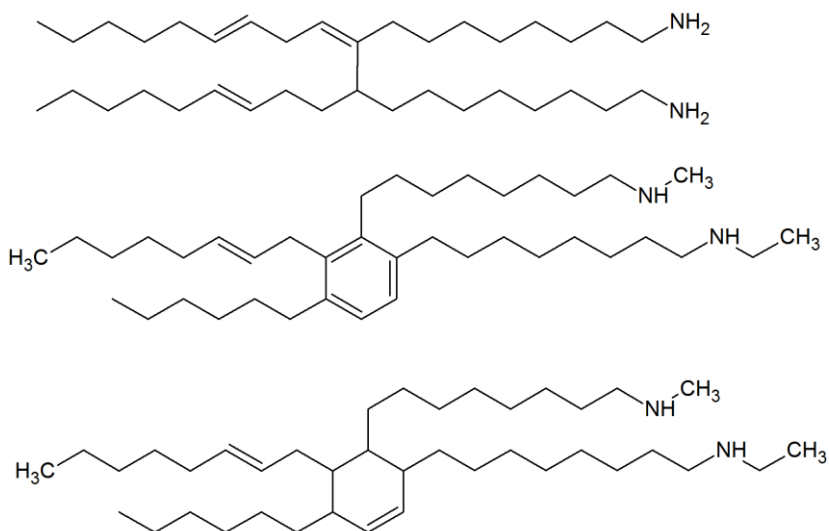
Wiadomo, że jako przedłużacze łańcucha prepolimeru uretanowego stosuje się także aminy. Dlatego należy wspomnieć o możliwościach ich produkcji z wykorzystaniem surowców pochodzenia roślinnego.

Bio-aminy przez naukowców są dzielone na dwie grupy [145,146]. Pierwsza z nich to aminy syntezowane z bio-surowców zawierających atom azotu w swojej strukturze np. aminokwasów, polilizyny oraz chitozanu. Druga grupa to monomery otrzymywane w wyniku modyfikacji cukrów, olei roślinnych oraz kwasów tłuszczowych. Należy zaznaczyć, że najczęściej stosowaną metodą wytwarzania bio-amin jest reakcja nienasyconych bio-monomerów z aminiolami [147,148]. Na **rys. 29** zostały przedstawione przykładowe bio-aminy zsyntezowane z surowców roślinnych.



Rysunek 29. Przykładowe bio-aminy produkowane z surowców roślinnych [148].

Firma Croda [149] jest jednym z producentów bio-amin, które produkuje z wykorzystaniem olei roślinnych. Priamine 1071 jest pochodną aminową dimeryzowanych kwasów tłuszczowych pozyskiwanych z oleju sojowego. Występuje ona w postaci mieszaniny różnych związków, a możliwe jej struktury chemiczne zostały przedstawione na **rys. 30** [148,150].



Rysunek 30. Możliwe struktury bio-aminy o nazwie handlowej Priamine 1071.

Podsumowując, należy zaznaczyć, że istnieje wiele metod pozwalających na syntezę bio-glikoli i bio-amin z surowców pochodzenia roślinnego, głównie: olei, cukrów oraz biomasy roślinnej. Proponowane metody produkcji bio-monomerów są konkurencyjne pod względem ekonomicznym, a sam proces syntezy jest mniej skomplikowany w porównaniu do metod otrzymywania monomerów z surowców pochodzenia petrochemicznego. W związku z tym przewiduje się, że w niedalekiej przyszłości bio-glikole i bio-amin prawie całkowicie zastąpią te produkowane z użyciem ropy naftowej.



3. Metody syntezy termoplastycznych poliuretanów

Materiały poliuretanowe otrzymuje się głównie za pomocą dwóch powszechnie znanych metod: jedno i dwuetapowej. Rodzaj zastosowanej procedury decyduje o strukturze chemicznej i właściwościach wytworzonego materiału poliuretanowego.

3.1. Podstawowe metody syntezy TPUs

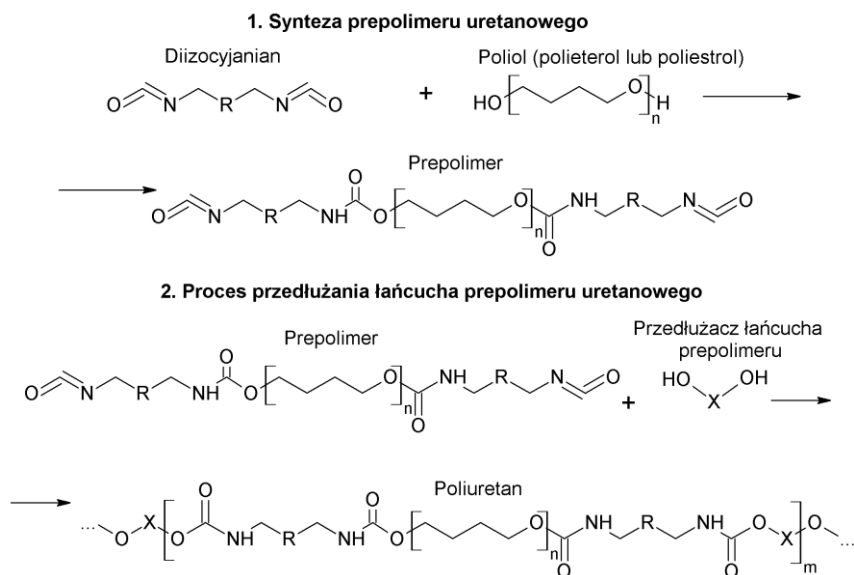
Metoda jednostopniowa

Polega na dokładnym i jednoczesnym wymieszaniu wszystkich stosowanym substratów tj. polioliu, glikolu, diizocyjanianu oraz innych substancji pomocniczych [17,23,151,152]. Zmieszanie wszystkich komponentów następuje w ściśle określonym stosunku stechiometrycznym i w ustalonych warunkach (m.in. temperatura, czas). Podczas szybkiego mieszania monomery gwałtownie ze sobą reagują, co jest przyczyną wydzielania się bardzo dużej ilości ciepła, przez co może dochodzić do przegrzewania mieszaniny reakcyjnej i występowania niepożądanych reakcji ubocznych. W kolejnym kroku przygotowany układ zostaje wylany do stalowej formy albo wtrysnięty techniką RIM (formowanie poprzez wtryskiwanie reaktywne, ang. *Reaction Injection Moulding*), gdzie następuje zakończenie wszystkich reakcji polimeryzacji. Warunkiem koniecznym jest stosowanie substratów płynnych o niskiej lepkości, które wykazują zdolność mieszania się ze sobą w początkowej fazie reakcji. Jeśli substraty wykorzystywane do tworzenia mieszaniny (głównie poliole oraz diole) są niekompatybilne, mieszalność monomerów należy zwiększyć poprzez podniesienie temperatury reakcji lub dodanie emulgatorów. Otrzymane materiały poliuretanowe z zastosowaniem metody jednostopniowej charakteryzują się wysokim rozrzutem średnich mas cząsteczkowych. Ponadto nie ma możliwości ścisłego kontrolowania struktury chemicznej oraz właściwości syntezowanych materiałów [151–153].

Metoda dwustopniowa

Metoda dwustopniowa często nazywana metodą prepolimerową, jest procedurą powszechnie stosowaną do syntezy materiałów poliuretanowych, w tym tych o właściwościach termoplastycznych. W procesie tym występują dwa niezależne etapy (**rys. 31**). W pierwszym z nich dokonuje się syntezy ciekłego prepolimeru uretanowego, który otrzymuje się w reakcji poliaddycji polioliu z molowym nadmiarem diizocyjanianu. Otrzymany półprodukt prepolimerowy zawiera określoną ilość nieprzereagowanych grup izocyjanianowych, na podstawie których wyliczana jest ilość dodawanego przedłużacza łańcucha prepolimeru, w celu otrzymania poliuretanu o pożądanym stosunku grup $[NCO]/[OH]$. Drugi etap polega na reakcji

przygotowanego prepolimeru uretanowego z odpowiednią ilością przedłużacza. Ponadto reakcja często jest prowadzona w obecności katalizatora [23,151–153]. Komponenty wykorzystywane w drugim etapie mieszane są ze sobą mechanicznie przez określony czas w danej temperaturze, kolejno układ jest odgazowywany i wylewany do stalowych form, gdzie następuje utwardzenie polimeru.



Rysunek 31. Schematyczne przedstawienie dwuetapowej metody syntezy poliuretanów.

Metoda prepolimerowa umożliwia prowadzenie reakcji z większą kontrolą. W rezultacie można otrzymać materiały o określonej strukturze chemicznej oraz o pożądanym właściwościach. Przygotowane w ten sposób poliuretany charakteryzują się wysokim stopniem separacji mikrofazowej oraz niższym rozrzutem średnich mas cząsteczkowych w porównaniu do materiałów syntezowanych za pomocą jednostopniowej procedury [151–153].

3.2. Inne metody syntezy termoplastycznych poliuretanów

Oprócz podstawowych metod syntezy TPUs prezentowanych szeroko w literaturze naukowej wyróżnia się także ich modyfikacje, które są nowymi sposobami otrzymywania TPUs. Nowe rozwiązania w głównej mierze oparte są na dwu-etapowej procedurze syntezy, jednakże różnią się szczegółami. Podczas procesu otrzymywania mogą być wykorzystywane zarówno rozpuszczalniki organiczne, które nie są zalecane ze względów ekologicznych, jak i inne dodatki. Ponadto TPUs można syntezować z użyciem mieszanin różnych polioli, diizocyjanianów



oraz prepolimerów. Gotowy materiał może być formowany poprzez swobodne wylanie do rozgrzanej stalowej formy, gdzie następuje utwardzanie produktu [154], jak również w wyniku prasowania z zastosowaniem różnych warunków procesu tj. temperatury, czasu i obciążenia [155–157].

Mieszanie prepolimerów

Metoda polega na zmieszaniu ze sobą dwóch różnych prepolimerów uretanowych. Pozwala ona na zsyntezowanie termoplastycznych elastomerów poliuretanowych z wykorzystaniem surowców pochodzenia roślinnego, również tych o dużej lepkości [158]. Metoda ta została zastrzeżona w patencie:

Datta J., Kasprzyk P., Sposób otrzymywania bio-poliuretanów, Nr PAT.233447, Data udzielenia prawa wyłącznego 24.06.2019r.

W celu otrzymania termoplastycznych elastomerów poliuretanowych z zastosowaniem tej metody, w pierwszym kroku, należy zsyntezować dwa prepolimery uretanowe. Prepolimery te mogą różnić się stężeniem nieprzereagowanych grup izocyjanianowych lub mogą być otrzymane z użyciem dwóch różnych polioli lub diizocyjanianów. Następnie przygotowane półprodukty uretanowe mieszane są ze sobą w różnych proporcjach masowych. W rezultacie metoda pozwala na otrzymanie termoplastycznych elastomerów poliuretanów charakteryzujących się połączeniem wysokiej wytrzymałości na rozciąganie, dobrej stabilności termicznej z łatwą przetwarzalnością. Ponadto właściwościami zsyntezowanych materiałów można dogodnie sterować poprzez dobór odpowiednich proporcji prepolimerów [159].

Mieszanie polioli

Metoda wykorzystująca do syntezy mieszaninę polioli, jest powszechnie stosowana w przypadku otrzymywania poliuretanów z polioli na bazie olei roślinnych, które często są związkami o wysokim stopniu rozgałęzienia i dużej lepkości. Sposób ten jest modyfikacją metody dwu-etapowej. W pierwszym etapie przygotowuje się mieszaninę dwóch różnych polioli, a następnie w wyniku reakcji z molowym nadmiarem diizocyjanianu syntezuje się prepolimer. W kolejnym kroku łańcuch otrzymanego prepolimeru jest przedłużany z wykorzystaniem małowcząsteczkowego przedłużacza (glikolu lub diaminy). Głowińska i in. [16,18] w swojej pracy otrzymali bio-poliuretany w wyniku mieszania komercyjnie dostępnego PTMG z nowo otrzymanym poliiolem na bazie oleju sojowego w proporcjach masowych: 50/50 oraz 75/25. Należy zaznaczyć, że reakcje syntezy prowadzone były bez udziału rozpuszczalników organicznych. W rezultacie wykazano możliwość syntezy PU o dobrych właściwościach mechanicznych z wykorzystaniem mieszanin polioli o różnym pochodzeniu.



Kolejna grupa naukowców przygotowała serię termoplastycznych poliuretanów wykorzystując do syntezy mieszaninę petrochemicznego polioliu PTMG i otrzymanego bio-polioliu z oleju sojowego. Synteza prowadzona była dwuetapowo, gdzie w pierwszym etapie w wyniku reakcji mieszaniny polioliowej z nadmiarem diizocyjanianu zsyntezowano prepolimer, którego łańcuch w następnym etapie przedłużono z wykorzystaniem BDO, a reakcję katalizowano dilaurynianem dibutylocyny. Niestety cały proces syntezy był prowadzony z użyciem dużej ilości rozpuszczalników organicznych [76].

Natomiast Thakur i in. [62] w swojej pracy badawczej otrzymali TPUs z mieszaniny dwóch różnych bio-polioli otrzymanych z oleju rycynowego. Do syntezy wykorzystali również: diizocyjanian toluilenu oraz 1,4-butanodiol. Proces prowadzony był i w tym przypadku w mieszaninie rozpuszczalników organicznych.

Metody z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych

Literatura naukowa przedstawia także możliwości syntezy termoplastycznych elastomerów poliuretanowych z surowców o wysokiej lepkości z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych, jako dodatków zmniejszających lepkość układu [97].

Alagi i in. [76] w swojej pracy przygotowali serię TPUs z zastosowaniem dwuetapowej metody. W pierwszym etapie, autorzy pracy, zsyntezowali prepolimer w reakcji poliaddycji petrochemicznego polioliu PTMG, bio-polioliu otrzymanego z oleju roślinnego oraz diizocyjanianu HMDI w temperaturze 80°C przez 2h. Reakcja została przeprowadzona w rozpuszczalniku organicznym, którym był N,N-dimetyloformamid (DMF) oraz w atmosferze gazu obojętnego. W kolejnym kroku, do przygotowanego wcześniej prepolimeru dodano mieszaninę BDO z katalizatorem DBTDL. Reakcja była kontynuowana przez następne 4 godziny. W ostatnim etapie TPUs został otrzymany poprzez wytrącenie polimeru z użyciem metanolu w 10-krotnym nadmiarze masowym w stosunku do ilości otrzymywanego TPUs. Wytrącony polimer osuszono w 40°C przez 24 h pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymane w ten sposób TPUs wykazywały rozpuszczalność w następujących rozpuszczalnikach organicznych: THF, chloroformie i DMF. Przygotowane materiały charakteryzowały się rozgałęzioną strukturą oraz właściwościami typowymi dla materiałów elastomerowych. Ta sama grupa badaczy, w kolejnych swoich pracach naukowych, wykorzystwała opisaną procedurę do syntezy TPUs z użyciem mieszaniny dwóch różnych bio-polioli otrzymanych z olei roślinnych [60].

Choi i in. [160] w swojej pracy otrzymali serię termoplastycznych poliuretanów wykorzystując DMF jako środowisko reakcji. Pierwszy etap, polegający na syntezie prepolimeru uretanowego prowadzony był przez 2 h, podczas gdy drugi trwał od 1 do 16 h, w zależności od rodzaju użytego polioliu i diizocyjanianu. Ostatecznie TPU został wytrącony z roztworu z użyciem 10-krotnego nadmiaru metanolu oraz mieszaniny metanolu i wody (70/30 objętości).



Należy zaznaczyć, że do syntezy poliuretanów z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych wykorzystuje się także: N,N-dimetyloacetamid [161] oraz mieszaninę: ksylenu i N-N-dimetyloacetamidu [62].

Przedstawione powyżej informacje wykazują różnorodność metod syntezy termoplastycznych poliuretanów. Niemniej jednak, należy mieć na uwadze, że procesy wykorzystujące duże ilości rozpuszczalników organicznych, nie są metodami wpisującymi się w nurt zielonej chemii, ochrony środowiska oraz trend zrównoważonego rozwoju.

4. Metody badań i właściwości prepolimerów uretanowych oraz termoplastycznych elastomerów poliuretanowych

4.1. Właściwości reologiczne prepolimerów uretanowych

Reologia opisuje zachowanie danego ciała pod wpływem występującego naprężenia. Zachowanie to odbiega od opisu modeli ciał idealnie sprężystych (ciała Hooke'a), idealnie lepkich (płyny Newtonowskie) czy ciał idealnie plastycznych (ciała Saint-Venanta). Jest to nauka o materiałach rzeczywistych, które wykazują skomplikowane i złożone właściwości mechaniczne cieczy i ciał stałych [162].

Za pomocą prawa Newtona, które wyraża liniową zależność między naprężeniem stycznym, a szybkością ścinania, można opisać własności reologiczne wielu układów rzeczywistych. Prawo to obowiązuje dla wielu płynów, m.in. dla powietrza, wody, benzyny, ciekłych metali itp. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje płynów [163,164]: płyny newtonowskie oraz płyny nienewtonowskie.

W celu określenia rodzaju płynu sporządza się wykres zwany krzywą płynięcia (**równanie 1**):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad 1$$

gdzie:

η – lepkość [Pas];

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s^{-1}];

τ - naprężenie styczne [Pa].

W przypadku płynu newtonowskiego, krzywa płynięcia jest linią prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych. W przypadku cieczy nienewtonowskich krzywa ta nie jest linią prostą lub nie przechodzi przez początek układu współrzędnych. Do płynów niewykazujących liniowej zależności między naprężeniem stycznym, a szybkością ścinania zaliczamy: farby, lakiery, stopione polimery, materiały budowlane, żywność, krew itd. [163,164].

Ciecze nienewtonowskie, do których zalicza się prepolimery uretanowe, można podzielić na dwie grupy:

- Płyny, które nie posiadają granicy płynięcia np. stopione polimery. Krzywa płynięcia takich układów przechodzi przez początek układu współrzędnych, jednakże nie jest linią prostą i nie spełnia prawa Newtona.
- Płyny, które posiadają granice płynięcia, które nazywane są płynami plastycznolepkimi np. zawiesiny polimerów, farby, lakiery, glina, asfalt. Płyną one dopiero po przekroczeniu pewnego naprężenia granicznego τ_0 a przy mniejszych naprężeniach zachowują się jak ciała stałe.



Ponadto układy, które nie posiadają granicy płynięcia, dzieli się na płyny rozrzedzane ścinaniem oraz zagęszczane ścinaniem. Te pierwsze nazywane są również płynami pseudoplastycznymi. Stanowią one najliczniejszą grupę cieczy nienewtonowskich. Ich naprężenie styczne rośnie wolniej niż liniowo wraz ze zwiększaniem się szybkości ścinania. Druga grupa, to płyny zagęszczane ścinaniem nazywane dilatantnymi, które są rzadko spotykane, w tym przypadku naprężenie styczne rośnie szybciej niż liniowo wraz ze wzrostem szybkości ścinania.

Prepolimery uretanowe najczęściej wykazują cechy płynów pseudoplastycznych. Lepkość ich maleje wraz ze wzrostem temperatury oraz rośnie ze wzrostem ciśnienia. Zależy ona także od średniej masy cząsteczkowej polimeru i jej rozkładu [164]. W przypadku układów prepolimerowych lepkość, może zależeć również od czasu reakcji oraz ich przechowywania. Dlatego często, przygotowane prepolimery uretanowe nazywane są płynami reologicznie niestabilnymi, tiksotropowymi lub antytiksotropowymi.

W celu określenia dokładnej charakterystyki zachowania reologicznego płynu zaproponowano kilka modeli matematycznych. W przypadku układów nienewtonowskich wyróżnia się trzy główne modele, które zostały przedstawione poniżej [30,163–165].

Model potęgowy Ostwalda-de Waele.

Jest to najprostszy model reologiczny, opisujący krzywą płynięcia uogólnionych płynów newtonowskich w zakresie pośrednich szybkości ścinania. Model ten opisuje płyny, które nie mają granicy płynięcia. Przedstawiany jest on za pomocą **równania 2**:

$$\tau = K * \dot{\gamma}^{n-1} \quad 2$$

gdzie:

τ – naprężenie ścinające [Pa];

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s^{-1}];

K – współczynnik konsystencji [$Pa s^n$];

n – wykładnik płynięcia [-],

Wykładnik płynięcia dostarcza kluczowych informacji o zachowaniu danego płynu, w następujący sposób:

$n < 1$ – model opisuje płyny pseudoplastyczne;

$n = 1$ – model opisuje płyny zachowujące się jak ciecze Newtonowskie;

$n > 1$ – model opisuje płyny dilatantne.



Model Bringham

Model opisuje zachowanie płynów plastycznych, które mają granice płynięcia oraz dla których zachodzi liniowa zależność między naprężeniem stycznym, a szybkością ścinania. Drugą grupą płynów dobrze charakteryzowanych przez ten model są ciecze, dla których zależność między naprężeniem stycznym, a szybkością ścinania jest nieliniowa.

Przedstawiany jest on za pomocą **równania 3**:

$$\tau = \tau_0 + \eta * \gamma \quad 3$$

gdzie:

τ – naprężenie ścinające [Pa];

γ – szybkość ścinania [s^{-1}];

τ_0 – granica płynięcia [Pa];

η – współczynnik proporcjonalności, tzw. lepkość plastyczna [Pas],

$\tau_0 = 0$ – model opisuje płyny zachowujące się jak płyny Newtonowskie;

$\tau_0 > 0$ – model opisuje plastyczne zachowania Bringham.

Model Herschel-Bulkley'a

Opisuje on zarówno płyny z granicą płynięcia, jak i bez niej, które wykazują nieliniową zależność między naprężeniem stycznym, a szybkością ścinania. Uważa się go za jeden z dokładniejszych modeli matematycznych, ponieważ jego równanie zawiera aż trzy parametry dostarczające istotnych informacji. Przedstawiany jest on za pomocą **równania 4**:

$$\tau = \tau_0 + \mu_{om} * \gamma^n \quad 4$$

gdzie:

τ – naprężenie styczne [Pa];

τ_0 – granica płynięcia [Pa];

γ – szybkość ścinania [s^{-1}];

μ_{om} – współczynnik konsystencji [Pas^n];

n – wykładnik płynięcia [-].

Współczynnik konsystencji dostarcza informacji o lepkości płynu, wraz ze wzrostem jego wartości, lepkość układu również wzrasta. Jednakże, aby móc poprawnie porównać wartości współczynnika μ_{om} dla różnych płynów, powinny się one charakteryzować podobnymi wartościami wykładnika płynięcia. Model ten opisuje zachowanie płynów w następujący sposób:



$\tau_0 = 0, n = 1$ – model opisuje płyny Newtonowskie;

$\tau_0 = 0, n < 1$ – model opisuje płyny pseudoplastyczne (rozrzedzane ścinaniem);

$\tau_0 = 0, n > 1$ – model opisuje płyny dilatantne (zagęszczane ścinaniem);

$\tau_0 > 0, n = 1$ – model opisuje plastyczne zachowanie Bringhamy.

W przypadku określania charakterystyki reologicznej prepolimerów uretanowych stosuje się głównie dwa z proponowanych wyżej modeli tj. model Ostwalda-de Waele'a oraz model Herschela-Bulkley'a [165,166].

4.2. *Struktura chemiczna termoplastycznych poliuretanów*

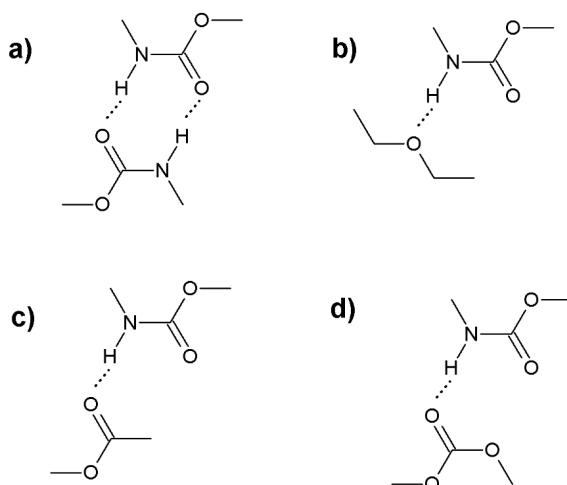
Interesujące właściwości jakie wykazują termoplastyczne poliuretany są silnie zależne od ich złożonej morfologii. Materiały te zbudowane są z naprzemiennie ułożonych segmentów sztywnych oraz elastycznych (schemat został przedstawiony na **rys. 2**). Segmenty elastyczne (SS) zbudowane są z reszt długich łańcuchów polioliu, które w temperaturze pokojowej znajdują się powyżej temperatury zeszklenia i są odpowiedzialne za zwiększoną elastyczność materiałów. Natomiast, segmenty sztywne (HS) składają się z reszt diizocyjanianów oraz przedłużaczy łańcucha prepolimeru. W temperaturze pokojowej znajdują się poniżej temperatury zeszklenia, odpowiadają za występujące odkształcenie trwałe, wysoki moduł oraz wysoką wytrzymałość na rozciąganie poliuretanów. Segmenty te odpowiadają także za dodatkowe wewnętrzne wzmocnienie materiału w rezultacie tworzących się wiązań wodorowych między grupami $-NH$ i $-C=O$ ugrupowań uretanowych.

Z powodu termodynamicznej niekompatybilności (różna polarność i charakter chemiczny monomerów) pomiędzy segmentami dochodzi do utworzenia się struktury domenowej (domeny segmentów sztywnych i domeny segmentów elastycznych) i rozdziału fazowego. Proces ten zależny jest od: rodzaju i wielkości HS i SS, charakteru diizocyjanianu, polioliu, przedłużacza łańcucha prepolimeru, średniej masy cząsteczkowej polioliu, warunków reakcji oraz historii termicznej materiału. Generalnie w TPU udział segmentów elastycznych jest zdecydowanie większy, niż segmentów sztywnych. W rezultacie tego materiały te wykazują złożoną morfologię, gdzie osnową ciągłą są segmenty elastyczne, wśród których rozproszone są segmenty sztywne [152,167–170].

Procesowi separacji fazowej sprzyja tworzenie się domen segmentów twardych w rezultacie powstających wiązań wodorowych pomiędzy ugrupowaniami $-C=O$ i $-NH$ grup uretanowych. Jednakże, nie wszystkie HS znajdują się w domenach twardych, część z nich jest rozproszonych w domenach segmentów elastycznych. Wynika to z możliwości tworzenia się wiązań wodorowych pomiędzy grupą $-NH$ ugrupowania uretanowego, a atomem tlenu znajdującym się w łańcuchu głównym segmentu elastycznego. Różne możliwości tworzenia się wiązań wodorowych (H-wiązań) w materiałach poliuretanowych zostały przedstawione na **rysunku 32**. Wiązania te powstają pomiędzy grupą $-NH$ ugrupowania uretanowego pełniącą rolę donora protonu, a atomem tlenu występującym w roli akceptora protonu. Może to być atom tlenu zarówno grupy uretanowej, eterowej, estrowej lub węglanowej użytego polioliu. W rezultacie tworzenia się wiązań wodorowych między grupami $-NH$ segmentów sztywnych, a grupami $-C=O$ segmentów elastycznych proces rozdziału fazowego w materiałach poliuretanowych jest niekompletny [171–173]. Obliczany stopień separacji fazowej, opisuje udział segmentów sztywnych połączonych między sobą wiązaniami wodorowymi [4,172–175]. A więc, w celu otrzymania materiałów



o wysokim stopniu separacji fazowej, pożądane jest, aby nastąpiło utworzenie jak największej liczby tych wiązań między dwoma grupami uretanowymi [176–181].



Rysunek 32. Możliwości tworzenia się wiązań wodorowych a) pomiędzy HSs b) między HS, a SS użytego oligoeterolu c) HS, a SS użytego oligoestrolu oraz d) HS, a SS użytego węglanodiolu.

Wartość stopnia separacji fazowej (DPS) oraz ilość wiązań wodorowych ma bardzo duży wpływ na ostateczne właściwości zsyntezowanych materiałów poliuretanowych. W rezultacie tego naukowcy podejmują próby wyznaczenia jego wartość z wykorzystaniem następujących metod [180]:

- obliczeń opartych na teorii mieszania (wyznaczenie wolnej entalpii mieszania);
- pomiarów kalorymetrycznych (badanie temperatury przejścia fazowego);
- technik spektroskopowych.

Ostatnia z technik jest szczególnie użyteczna do oceny oddziaływań wiązań wodorowych występujących w materiałach poliuretanowych. W rezultacie tworzenia się H-wiązań pomiędzy segmentami obserwuje się przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku niższych wartości liczby falowej [180,182,183]. W oparciu o analizę spektroskopową zaproponowano metodę oceny stopnia separacji fazowej materiałów, zgodnie ze **wzorami 5-7**: [4,176,184].

W tym celu przeprowadza się proces dekonwolucji pasma multipletowego odpowiadającego grupie karbonylowej ugrupowania uretanowego i mocznikowego na poszczególne składowe tj. pasma związane z grupami związanymi H-wiązaniem oraz na pasma odpowiadające grupom niezwiązanym. Następnie wyznacza się maksimum absorpcji każdego z pojedynczych pasm.



PRZEGLĄD LITERATURY

Pozwala to na wyliczenie indeksu grup karbonylowych związanych wiązaniem wodorowym, a następnie stopnia separacji fazowej oraz stopnia rozproszenia fazowego (DPM).

$$R = \frac{A_{zw}}{A_w} \quad 5$$

$$DPS = \frac{R}{R+1} \quad 6$$

$$DPM = 1 - DPS \quad 7$$

gdzie:

R- indeks wiązań wodorowych;

A_{zw} - suma wartości absorpcji grupy karbonylowej w rejonie występowania wiązań wodorowych;

A_w - suma wartości absorpcji grupy karbonylowej niezwiązanej wiązaniem wodorowym.

Wartość DPS można także wyliczyć biorąc pod uwagę pola pasm występujących w obszarze pasma multipletowego związanego z drganiami grup -C=O oraz -NH [176,185]. Pola te pozwalają na wyznaczenie indeksu grup karbonylowych ugrupowania uretanowego i mocznikowego związanych H-wiązaniem oraz indeksu grup -NH w tych ugrupowaniach, związanych wiązaniami wodorowymi (R). W tym celu do **wzoru 5**, zamiast maksimum absorpcji danego pasma, podstawia się pola powierzchni poszczególnych pasm.

Niemniej jednak należy zaznaczyć, że metoda wykorzystująca wartości absorpcji jest najczęściej stosowaną w literaturze do wyznaczenia wartości DPS oraz DPM [4,180].

Ocena wartości stopnia separacji fazowej oraz jego wpływu na właściwości materiałów poliuretanowych jest tematem coraz częściej podejmowanym przez wielu badaczy, co zostało już wspomniane wcześniej. Naukowcy skupiają się na analizie ilościowej nie tylko pasma multipletowego w zakresie liczby falowej 1800 – 1600 cm⁻¹ odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy karbonylowej, ale również na analizie pasma w zakresie: 3500 – 3200 cm⁻¹ związanego z drganiami grupy -NH. Oba pasma multipletowe z wykorzystaniem procesu dekonwolucji można rozdzielić na składowe pasma odpowiadające drganiom grup -NH oraz -C=O, zarówno tym związanym, jak i niezwiązanym H-wiązaniem, a wartości liczb falowych, przy których najczęściej obserwuje się występowanie danego pasma składowego, przedstawiono w **tabeli 2**.



Tabela 2. Wartości liczb falowych pasm grup karbonylowych i aminowych ugrupowania uretanowego i mocznikowego [4].

Liczba falowa [cm ⁻¹]	Opis	Ugrupowanie
3450 - 3420	Niezwiązana wodorowo grupa -NH	Uretanowe i mocznikowe
3390	Związana wodorowo grupa -NH w fazie nieuporządkowanej	
3330 - 3300	Związana wodorowo grupa -NH w fazie uporządkowanej	
1745 - 1735	Grupa C=O niezwiązana wiązaniem wodorowym	Uretanowe
1720 - 1716	Związana wodorowo grupa C=O w fazie nieuporządkowanej	
1709 - 1703	Związana wodorowo grupa C=O w fazie uporządkowanej	
1700 - 1695	Grupa karbonylowa niezwiązana wiązaniem wodorowym	Mocznikowe
1640 - 1630	Grupa karbonylowa związana wiązaniem dwukleszczowym w fazie uporządkowanej	
1665 - 1650	Grupa karbonylowa związana wiązaniem dwukleszczowym w fazie nieuporządkowanej	
1680 - 1650	Grupa karbonylowa związana wiązaniem jednokleszczowym	

Ponadto w celu potwierdzenia występowania separacji fazowej stosuje się również inne użyteczne techniki, do których zalicza się m.in.: analizę termogravimetryczną oraz analizę termiczną dynamicznych właściwości mechanicznych [4].

Warto wspomnieć, że zgodnie z danymi literaturowymi materiały syntezowane z wykorzystaniem polieterodioli charakteryzują się wyższymi wartościami DPS w porównaniu do poliuretanów otrzymanych z poliestrów [173,186]. Spowodowane jest to większą siłą oddziaływania grup uretanowych segmentów sztywnych z grupami estrowymi segmentów elastycznych. W rezultacie tworzących się wiązań wodorowych między HS i SS w poliestrouretanach ich stopień separacji fazowej jest mniejszy [6]. Różnica ta spowodowana jest większą polarnością grupy karbonylowej poliestrów. Jednocześnie materiały otrzymane z poliestrów charakteryzują się wyższą sztywnością oraz wytrzymałością na rozciąganie, w porównaniu do TPUs na bazie polieteroli, które natomiast charakteryzują się lepszą odpornością na wysoką temperaturę, hydrolizę oraz utlenianie [173,186,187].

Fernandes de'Arlan i in. [188] wykorzystując technikę DSC i analizę widm FTIR wykazali, że materiały przygotowane z użyciem diizocyjanianu MDI charakteryzowały się niższym stopniem separacji fazowej, niż te na bazie diizocyjanianu 1,6-heksametylenu. Dodatkowo TPUs otrzymane z wykorzystaniem alifatycznego diizocyjanianu, cechowały się zdecydowanie większą zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy grupami uretanowymi segmentów sztywnych [172,188].



PRZEGLĄD LITERATURY

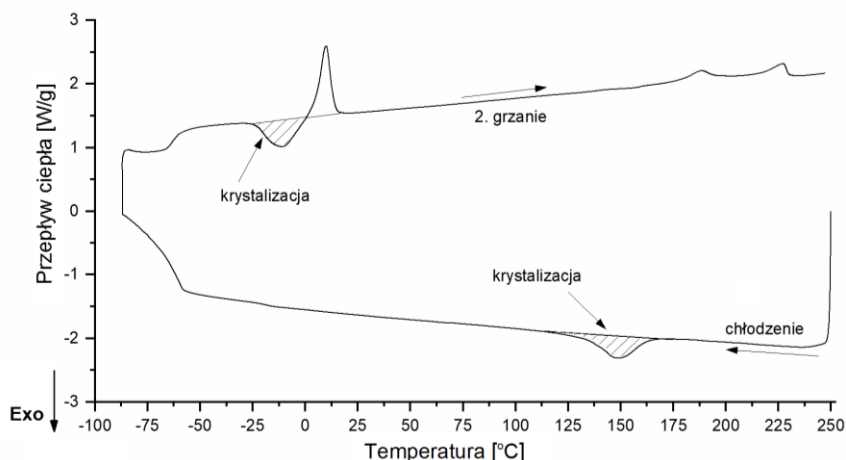
TPUs mogą wykazywać zarówno strukturę amorficzną, krystaliczną oraz mieszaną. Wraz ze wzrostem zdolności do krystalizacji jednego z wykorzystywanych monomerów, można się spodziewać wzrostu stopnia krystaliczności. Korzystanie ze związków o budowie symetrycznej oraz polioli o wysokiej masie cząsteczkowej zwiększa efektywność tworzenia struktur uporządkowanych [172–175,189].

W przypadku materiałów TPUs obserwuje się głównie proces krystalizacji segmentów elastycznych, ponieważ posiadają one wystarczająco długi łańcuch makrodiolu, w przeciwieństwie do HS, których możliwość krystalizacji jest ograniczona ze względu na brak symetrii większości stosowanych diizocyjanianów oraz niskiej masy cząsteczkowej przedłużaczy łańcucha. Należy, jednak zaznaczyć, że SS zbudowane z łańcuchów o niskiej masie cząsteczkowej, nie wykazują zdolności do procesów krystalizacji. Ponadto dopierając odpowiednie warunki przetwórstwa, sezonowania, wygrzewania itd. można spowodować zwiększenie możliwości wystąpienia procesów krystalizacji segmentów sztywnych i elastycznych [41,190–192]. Gdyż, zgodnie z danymi literaturowymi, podczas stałego ogrzewania materiałów, już w temperaturze powyżej 60 – 80°C dochodzi do pierwszego zniszczenia występujących krystalitów oraz rozpoczęcia procesu mieszania się faz segmentów sztywnych i elastycznych. Następnie ciągłe zwiększanie temperatury do momentu całkowitego zniszczenia struktury materiałów oraz usunięcia historii termicznej powoduje kompletne wymieszanie faz. Kolejno podczas powolnego chłodzenia występuje ponowny proces separacji fazowej oraz tworzenie się domen HS i SS. Ponadto często obserwuje się wzrost stopnia krystaliczności (HS i SS) oraz DPS, co zostało potwierdzone w literaturze [152].

Obserwacje procesów krystalizacji oraz oznaczenie wartości stopnia krystaliczności można dokonać z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).

Pomiar DSC pozwala na wyznaczenie właściwości termicznych oraz obserwację procesów krystalizacji i topnienia. W technice tej bada się różnice w przepływie strumieni cieplnych, między piecem, a substancją badaną oraz między piecem, a substancją odniesienia, które występują pod wpływem przyjętego programu temperaturowego. Z zarejestrowanej krzywej DSC można wyznaczyć temperaturę zeszklenia segmentów elastycznych i sztywnych, temperatury topnienia i krystalizacji oraz wyliczyć wartości energetyczne (entalpie) przemian fazowych. Przykładowa krzywa DSC, na której widoczny jest pik krystalizacji, została przedstawiona na **rys. 33**. Z otrzymanego termogramu można wyliczyć wartość stopnia krystaliczności danego materiału, pod warunkiem, że zna się wartości przemian dla substancji całkowicie krystalicznej [190,193].





Rysunek 33. Przykładowe krzywe DSC, na których widać proces krystalizacji materiału.

Posiadając podstawowe informacje o występujących przemianach krystalicznych, można zastosować kolejne techniki pozwalające na obserwację istniejącej fazy krystalicznej. Do metod tych zalicza się dyfrakcję rentgenowską. Wykorzystuje ona zjawisko uginania się fal elektromagnetycznych na kryształach. Proces odbicia zachodzi zgodnie z prawem Bragga. W wyniku pomiaru uzyskuje się obszar dyfrakcyjny, który jest nałożeniem tła pochodzącego od obszarów amorficznych i wąskich pików związanych z dyfrakcją na krystalitach. Większość polimerów wykazuje bardzo złożoną strukturę, skutkiem tego dokładna analiza zarówno struktury, jak i wyznaczenie stopnia krystaliczności jest procesem skomplikowanym - obarczonym błędem grubym [193,194].

Techniką wykorzystywaną do pomiaru struktury polimerów jest również mikroskopia w świetle spolaryzowanym. W trakcie badania obserwuje się próbkę umieszczoną w wiązce przechodzącego światła spolaryzowanego. Występujące krystality załamują światło w charakterystyczny sposób, co pozwala na ich łatwe odróżnienie od fazy amorficznej. Trudnością tej metody jest konieczność stosowania próbki o grubości poniżej 15 μm oraz konieczność stosowania specyficznej analizy obrazu celem poprawnego określenia rozmiarów i cech fazy krystalicznej. Podczas pomiaru obszar skanowania jest bardzo niewielki, zatem uzyskane wyniki są obciążone błędem grubym. Z tego względu, pomiar należy powtórzyć kilkakrotnie, aby uzyskać wiarygodne wyniki [193].

Ostatnią, z często stosowanych metod do określenia struktury chemicznej materiałów jest spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego NMR. Wyznaczenie stopnia krystaliczności w tej metodzie jest skomplikowane i wymaga uwzględnienia wielu dodatkowych czynników oraz odpowiedniego przygotowania próbek. Podczas wyznaczania krystaliczności bierze się pod uwagę pasmo składowej szerokiej – odpowiadające fragmentom o ograniczonej swobodzie (fazy krystalicznej) oraz pasmo składowej wąskiej – która obrazuje cząsteczki o większej swobodzie, związane z fazą amorficzną [193].



4.3. Właściwości termiczne TPU

Pomiary właściwości termicznych, w tym stabilności termicznej TPU stanowią ważne zjawisko zarówno z perspektywy fundamentalnej jak i technologicznej. Obserwacja procesów degradacji materiałów pozwala określić optymalne warunki projektowania, otrzymywania oraz przetwarzania materiałów poliuretanowych. Podczas pomiarów degradacji termicznej określa się temperaturę, do której materiał może być użytkowany bez nadmiernej utraty swoich właściwości. Często określa się również czas, przez który materiał może być wykorzystywany w danej temperaturze. Właściwości termiczne są bardzo ważną cechą TPUs, a sam proces analizy dostarcza wielu cennych informacji przy rozważaniu potencjalnych zastosowań produktu [195,196].

Z otrzymanych danych podczas analizy termogravimetrycznej (TGA) wyznacza się temperaturę 2% ubytku masy, którą traktuje się jako temperaturę związaną z odparowaniem łatwo lotnych substancji z poliuretanu w tym wody. Jako początkową temperaturę degradacji naukowcy podają temperaturę, przy której dochodzi do 5% ubytku masy. Dodatkowo wyznacza się temperatury 10 i 50% degradacji termicznej TPUs oraz procentową pozostałość masy materiału, w określonej temperaturze, często po zakończonym procesie degradacji termicznej. Na podstawie otrzymanych krzywych DTG wyznacza się także temperaturę maksymalnej szybkości ubytku masy [4].

Badania termicznej degradacji poliuretanów prowadzone mogą być w atmosferze azotu lub powietrza (atmosfera obojętna i utleniająca). Mechanizm dekompozycji termicznej termoplastycznych poliuretanów jest procesem złożonym składającym się z kilku osobnych etapów. Podczas rozkładu wydzielają się liczne produkty gazowe, które można zidentyfikować z zastosowaniem techniki DSC-TG/QMS [50,195,197,198].

Proces termicznej dekompozycji w atmosferze powietrza rozpoczyna się w niższej temperaturze i jest bardziej złożony, niż proces degradacji odbywający się w atmosferze azotu. Podczas przeprowadzania pomiaru w atmosferze powietrza na krzywej DTG obserwuje się dodatkowy etap rozkładu (w temperaturze około 500°C), który nie występuje podczas prowadzenia badania w atmosferze azotu. Spowodowany jest on występującymi reakcjami sieciowania pomiędzy powstającymi produktami degradacji, które zachodzą z większą intensywnością, niż reakcje rozszczepienia łańcucha podczas ogrzewania próbki w atmosferze utleniającej. Występujące reakcje sieciowania przebiegają mechanizmem rodnikowym [195,197,198].

Pierwszy etap degradacji termicznej TPU zależy od rodzaju i zawartości segmentów sztywnych. Segmenty sztywne wytworzone z diizocyjanianów alifatycznych wykazują wyższą o około 50°C temperaturę degradacji w porównaniu do segmentów sztywnych zbudowanych z diizocyjanianów aromatycznych. Temperatura degradacji HS spada zgodnie z następującym szeregiem, gdy HS jest zbudowany z: 1) alifatycznego diizocyjanianu i alifatycznego glikolu, 2) aromatycznego diizocyjanianu i alifatycznego diolu, 3) alifatycznego diizocyjanianu i aromatycznego diolu, oraz 4) aromatycznego diizocyjanianu i aromatycznego glikolu [199].



Zgodnie z danymi prezentowanymi w literaturze, materiały poliuretanowe są stabilne termicznie do 250°C. Ponadto poli(estro-uretany) są bardziej stabilne, niż poli(etero-uretany). Termiczna dekompozycja TPUs rozpoczyna się od rozkładu segmentów sztywnych, a kończy się degradacją segmentów elastycznych [198,200].

Wiele doniesień literaturowych przedstawia wpływ rodzaju monomerów oraz ilości segmentów HS i SS na stabilność termiczną syntezowanych poliuretanów. Bueno-Ferrer i in. [201] określili wpływ zawartość HS na właściwości termiczne TPU. Wykazali, że wzrost ilości HS powoduje spadek stabilności termicznej materiałów oraz przesuwa początkową temperaturę rozkładu w kierunku niższych wartości.

Analiza TGA służy także do zbadania kinetyki degradacji termicznej materiałów. W tym celu badanie może być przeprowadzone zarówno w warunkach izotermicznych, jak i dynamicznych. Pojedynczy przebieg dynamiczny, dostarcza tyle informacji, co kilka przebiegów izotermicznych i umożliwia bezpośrednią ocenę parametrów kinetycznych [195,202].

Najczęściej badania kinetyki degradacji prowadzi się metodą izokonwersji *Kissinger's* [203] oraz *Ozawy-Flynn-Wall's* [50,204–206].

Metoda Kissingera pozwala na określenie energii aktywacji E_a podczas termicznej dekompozycji polimeru zgodnie z **równaniem 8**. W sposobie tym zakłada się, że dla różnych prędkości ogrzewania, maksimum temperaturowe występuje w punkcie odpowiadającym największej prędkości rozkładu polimeru [207,208].

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \text{const} \quad 8$$

gdzie:

β – szybkość grzania [°C/min];

T_p – temperatura odpowiadają temperaturze korespondującej z maksymalną szybkością ubytku masy (maksimum temperaturowe na krzywej DTG) [°C];

R – stała gazowa [$8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol*K].

W izokonwersyjnej metodzie zaproponowanej przez Ozawa-Flynn-Wall, charakterystyczne temperatury wyznaczone są dla przyjętych stałych stopni konwersji. Na podstawie danych wykreśla się zależność $\log \beta$ względem $1/T$. Z wyznaczonych punktów za pomocą regresji liniowej otrzymuje się równanie pozwalające na wyznaczenie E_a , zgodnie z **równaniem 9** [50,203,209]:

$$\ln(\beta) = -1,0516 \frac{E_a}{RT} + \text{const} \quad 9$$

gdzie:

β – szybkość grzania [°C/min];

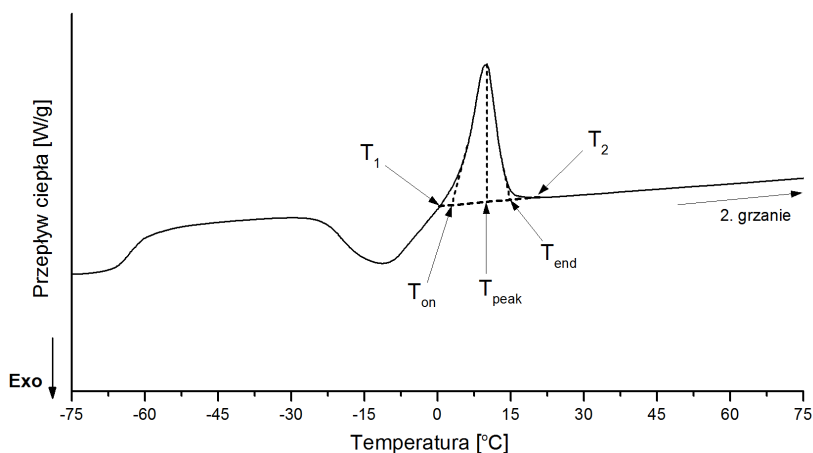
T – temperatura [°C];

R – stała gazowa [$8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol*K].



Do pomiaru właściwości termicznych materiałów poliuretanowych wykorzystuje się także skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) oraz analizę termiczną dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA). Jednoczesne wykorzystanie obu technik pomiarowych pozwala na określenie stopnia rozdzielenia mikrofazowego, na podstawie obserwacji temperatur odpowiadających przemianom fazowym materiału.

Metoda DSC wykorzystywana jest do wyznaczania temperatur i efektów związanych z przemianami fizycznymi w materiałach. Na podstawie zarejestrowanych termogramów wyznacza się charakterystyczne temperatury tj. temperatura zeszklenia, topnienia oraz krystalizacji. Podczas zachodzącej przemiany fazowej w próbce, na krzywej DSC pojawiają się anomalie (rys. 33), z którymi można powiązać pięć charakterystycznych temperatur: onset (T_{on}) – początek, peak (T_{peak}) – maksimum temperaturowe przemiany, end (T_{end}) – koniec przemiany, oraz dwa punkty styku z linią bazową T_1 oraz T_2 (rys. 34). Z powodu niewystarczającego stopnia separacji fazowej oraz zdolności monomerów do procesu krystalizacji, większość TPUs nie wykazuje wszystkich przemian fazowych, w szczególności temperatury zeszklenia segmentów sztywnych. Segmenty elastyczne zbudowane z długich łańcuchów polioli wykazują temperaturę zeszklenia poniżej 0°C , natomiast temperaturę zeszklenia segmentów sztywnych obserwuje się nieco poniżej 100°C [169,183,210].



Rysunek 34. Oznaczenie temperatur na krzywej DSC.

Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych pozwala na wyznaczenie wartości temperatury zeszklenia na podstawie obserwacji zmiany modułu zachowawczego, modułu stratności oraz wartości przesunięcia kąta fazowego. Jednakże wartości temperatur wyznaczone na podstawie DMTA, różnią się od tych wyznaczonych z wykorzystaniem DSC. Na podstawie analizy DMTA wyznacza się również wartości modułu zachowawczego i stratności oraz wartość kąta przesunięcia fazowego, na podstawie, której można określić zdolność materiału do tłumienia drgań akustycznych oraz mechanicznych [4,6].

Yanagihara i in. [211] zbadali wpływ wygrzewania materiałów w podwyższonej temperaturze na zmianę właściwości termicznych oraz zmianę struktury segmentów sztywnych. Z wykorzystaniem DSC określili oni dokładne występowanie pików endotermicznych, dla próbek niewygrzewanych oraz wygrzewanych w temperaturach 40, 70, 100, 120, 140 i 150°C. Materiały niepoddane procesowi wygrzewania nie wykazywały pików endotermicznych związanego z topnieniem struktur HS (T_{mHS}). Jednakże, na każdym zarejestrowanym termogramie po procesie wyżarzania zaobserwowano pik endotermiczny, który wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania przesuwiał się w kierunku wyższych wartości, jednocześnie zaobserwowano wzrost stopnia separacji fazowej materiałów. Na tej podstawie naukowcy wykazali, że proces wygrzewania ma istotny wpływ zarówno na wartość DPS oraz na tworzenie się większych krystalicznych domen HS powodujących zwiększenie stabilności termicznej oraz właściwości mechanicznych materiałów. Dlatego sam proces wygrzewania jest bardzo często stosowany w przemyśle TPUs, w celu otrzymania produktu o najlepszych właściwościach (termicznych, mechanicznych i termomechanicznych).

Inna grupa naukowców, zbadła wpływ temperatury wygrzewania oraz szybkości chłodzenia na właściwości termiczne i termomechaniczne TPUs. Podczas pomiarów DSC wykazano, że proces wygrzewania oraz powolnego chłodzenia wpływa na zwiększenie stopnia separacji fazowej. Ponadto, próbki referencyjne niepoddane zabiegowi cieplnemu wykazywały typową mieszaną morfologię bez oznak występującego procesu separacji fazowej oraz tworzenia się domen HS. Przeciwną sytuację zaobserwowano dla materiałów poddanych procesowi wygrzewania, ponieważ podczas powolnego chłodzenia materiału po wygrzewaniu, segmenty sztywne mają wystarczająco dużo czasu na utworzenie formy krystalicznej, co przyczynia się do zwiększenia krystaliczności materiałów oraz stopnia rozdzielenia fazowego. Następnie wykorzystując badanie DMTA naukowcy wykazali zależność między stopniem separacji fazowej, a wartością modułu zachowawczego (E'). Materiały niepoddane wygrzewaniu termicznemu charakteryzowały się dynamicznym spadkiem E' po przekroczeniu temperatury zeszklenia, a następnie dalszym powolnym obniżaniem wartości E' wraz ze wzrostem temperatury badania. W przypadku poliuretanów wygrzewanych charakteryzujących się zdecydowanie wyższym stopniem rozdzielenia fazowego, spadek modułu zachowawczego zachodził zdecydowanie mniej gwałtownie, zarówno w okolicy T_{gSS} , jak i w wyższych temperaturach. Jest to rezultatem utworzonych krystalicznych domen HS po procesie wygrzewania, które działały jak fizyczne sieciowanie materiału, zwiększając tym samym jego sztywność [212].

Kim i in. [213] z wykorzystaniem technik DSC i DMTA zbadali wpływ zawartości segmentów sztywnych na stopień separacji fazowej. Udowodnili, że temperatura zeszklenia SS przesuwa się w kierunku niższych wartości wraz ze wzrostem ilości HS. Jednocześnie zaobserwowali wzrost stopnia separacji fazowej. Wykazali także, że TPUs o wysokiej zawartości HS, charakteryzują się dwoma spadkami modułu zachowawczego podczas analizy DMTA. Pierwszy związany jest z temperaturą zeszklenia segmentów elastycznych (T_{gSS}), a kolejny koresponduje z temperaturą

zeszklenia HS. Wzrost ilości segmentów sztywnych w przygotowanych materiałach spowodował wewnętrzne fizyczne usieciowanie materiału w wyniku powstałych wiązań wodorowych, co skutkowało wydłużonym obszarem plateau na krzywej zmiany E' w funkcji temperatury.

Takie same obserwacje poczynili także inni naukowcy, np. Frick A. i in. [214] oraz Sanchez-Adsuar i in. [215]. Źródła literaturowe potwierdzają, że właściwości termiczne materiałów w znacznym stopniu zależą m.in. od rodzaju stosowanych monomerów, stosunku molowego grup izocyjanianowych do hydroksylowych, proporcji segmentów sztywnych i elastycznych, historii termicznej materiału, temperatury wygrzewania, a następnie szybkości chłodzenia.

4.4. Właściwości mechaniczne

Jak wspomniano wcześniej, termoplastyczne poliuretany mogą charakteryzować się właściwościami typowymi dla materiałów elastomerowych, jak i twardych tworzyw sztucznych. Większość prowadzonych badań dotyczących poliuretanów skoncentrowanych jest na pomiarze właściwości mechanicznych materiałów, w celu możliwości określenia potencjalnego wykorzystania ich w różnych gałęziach przemysłu.

Naukowcy oraz osoby zajmujące się badaniem właściwości polimerów korzystają ze znormalizowanych metod badań udostępnianych przez Amerykańskie Towarzystwo Badań Materiałów (ASTM) oraz Międzynarodową Organizację Normalizacji (ISO), w celu możliwości bezpośredniego porównania różnych materiałów.

Podczas przeprowadzania próby wytrzymałościowej materiałów rejestrowana jest krzywa naprężenie-odkształcenie, która dostarcza wielu przydatnych informacji. Na jej podstawie można wyznaczyć granice plastyczności, moduł Younga, wydłużenie przy zerwaniu, wytrzymałość na rozciąganie, oraz naprężenie przy odkształceniu próbki o 50, 100, 200, 300% [175].

Kolejną często oznaczaną właściwością materiałów jest twardość. Pomiar najczęściej przeprowadza się z zastosowaniem twardościomierzy Shore'a typu A i D. Twardość oznacza opór jaki stawia materiał poddawany działaniu wgłębnika. W przypadku TPUs obserwuje się jej wzrost wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych, dla większości typowych TPUs wartość twardości mieści się w przedziale od 50 °ShA do 80 °ShD [152,216].

Zgodnie ze źródłami literaturowymi wiadomo, że termoplastyczne poliuretany charakteryzują się szerokim zakresem wytrzymałości na rozciąganie (od kilku do kilkudziesięciu MPa), jak i wydłużenia przy zerwaniu, które standardowo mieści się w przedziale od 10 do 1000%. Właściwości wytrzymałościowe materiałów zależą od temperatury badania, twardości materiału, zawartości HS i SS, właściwości i rodzaju wykorzystanych monomerów do syntezy oraz w bardzo dużym stopniu od stopnia separacji fazowej TPUs [217–219]. Wiadomo, że proces mieszania faz materiału następuje podczas obróbki cieplnej polimeru, a ponowne uporządkowanie zachodzi



w trakcie chłodzenia. Dlatego zaleca się, aby materiał poddać procesowi wygrzewania, zazwyczaj w temperaturze 110°C w czasie od 8 do 16h w celu otrzymania produktu o najlepszych właściwościach wytrzymałościowych [211,220,221]. TPUs zsyntezowane z polioli poliestrowych charakteryzują się wyższą wytrzymałością na rozciąganie, niż materiały otrzymane z oligoeteroli. Niemniej jednak te drugie wykazują wyższą odporność na hydrolizę i lepszą elastyczność w niskich temperaturach [68,94,201,220].

Saralegi i in. [41] w swojej pracy badawczej przedstawili zależność pomiędzy właściwościami mechanicznymi TPUs, a średnią masą cząsteczkową użytego polioliu. Wszystkie materiały zostały otrzymane z wykorzystaniem diizocyjanianu 1,7-heptametylenu, liniowego bio-polioliu otrzymanego z oleju roślinnego oraz 1,3-propanodiolu. Zawartości HS wynosiła 32%. Wykazano, że materiały zsyntezowane z polioliu o niższej średniej masie cząsteczkowej (1920 g/mol) charakteryzowały się większą wytrzymałością ($T_{Sb}=16,4$ MPa, $\epsilon_b=410\%$), w porównaniu do TPUs z polioliu o $M_n=3500$ g/mol, których wytrzymałość na rozciąganie wynosiła 15,5 MPa, a wydłużenie przy zerwaniu 275%.

Kultys i in. [222] zsyntezowali TPUs z użyciem dwóch różnych polioli: polikaprolaktonu (PCL) oraz poli(tertrametyleno glikolu) (PTMG), diizocyjanianu 4,4'-difenylometanu oraz bio-przedłużaczy łańcucha. Otrzymane materiały zawierały 20, 30, 40, 50 i 60% HS. Autorzy stwierdzili, że wraz ze wzrostem ilości segmentów sztywnych nastąpił wzrost wytrzymałość na rozciąganie z 20,9 do 42,6 MPa dla materiałów syntezowanych z PTMG oraz z 21,6 do 40 MPa dla TPUs otrzymanych z wykorzystaniem PCL. Jednocześnie wzrost ilości segmentów sztywnych spowodował obniżenie wydłużenia przy zerwaniu oraz wzrost twardości badanych TPUs.

Takie same zależności pomiędzy właściwościami wytrzymałościowymi materiałów, a ilością HS i średnią masą cząsteczkową stosowanych polioli zaobserwowały także inne grupy badawcze m.in. Klinedinst i in. [223], Rashmi i in. [224] oraz Hojabri i in. [94].

4.5. Przetwarzalność termoplastycznych poliuretanów

Możliwość ponownego przetwórstwa jest jedną z głównych zalet termoplastycznych poliuretanów. Proces ten może odbywać się z wykorzystaniem takich technik jak: wytłaczanie, formowanie wtryskowe, kalandrowanie, druk 3D. W celu przeprowadzenia poprawnego przetwórstwa niezbędne jest dobranie odpowiednich warunków procesu tj. temperatury, ciśnienia i czasu. W związku z powyższym konieczna jest znajomość wartości wskaźnika szybkości płynięcia [23,156,225].

Wskaźnik szybkości płynięcia (MFI) jest parametrem dostarczającym istotnych informacji na temat możliwości ponownego przetwórstwa materiału. Pomiar nie jest skomplikowany i kosztowny. Zazwyczaj uzyskuje się wyniki obarczone niewielkim odchyleniem standardowym. Dodatkowo spełnia on wymagania dotyczące charakterystyki materiału, w szczególności, kiedy konieczne jest szybkie określenie możliwości przetwórstwa danego polimeru [226,227].

Wiele doniesień literaturowych przedstawia ścisłą zależność między wartością MFI, a szeregiem cech fizycznych i chemicznych danego polimeru, do których zalicza się: strukturę chemiczną, średnią masę cząsteczkową, wskaźnik polidispersyjności, wytrzymałość na ścinanie i szybkość ścinania, twardość materiału oraz rodzaj i ilość występujących wiązań sieciujących. Dodatkowo wpływ na MFI ma: rodzaj wykorzystywanych monomerów, rodzaj i ilości stosowanego katalizatora oraz warunki syntezy materiału [226–228]. Należy zaznaczyć, że wartość MFI jest odwrotnie proporcjonalna do masy molowej danego polimeru [229].

Wynikiem pomiaru wskaźnika szybkości płynięcia jest masa wyrażona w gramach lub objętość w centymetrach sześciennych polimeru wytłoczonego w określonym czasie (10 minut), pod zadaniem obciążeniem i przez dyszę o określonej średnicy [226,227]. Wykorzystywane do badania próbki mogą mieć postać granulatu, folii lub innych małych kawałków. Na początku badania materiał jest ogrzewany w temperaturze pomiaru przez kilka minut, w trakcie, których następuje przejście ze stanu stałego, w stan plastyczny. Dopiero po upływie tego czasu, następuje część główna badania polegająca na naniesieniu na trzpień określonego obciążenia, a następnie wyznaczeniu wartości MFI. Badanie przeprowadza się z wykorzystaniem plastomeru obciążnikowego zgodnie z normą PN-EN ISO 1133:2006 [227].

Wskaźniki szybkości płynięcia:

- MFR – masowy wskaźnik szybkości płynięcia [g/10min] (**MFR** – ang. *Melt Mass-Flow Rate*) (równanie 10)

$$\text{MFR}(T, m_{\text{nom}}) = \frac{t_{\text{ref}} \times m}{t} \quad 10$$

gdzie:

T – temperatura badania [$^{\circ}\text{C}$];

m_{nom} – obciążenie nominalne [kg];

m – średnia masa wyłoczonych odcinków tworzywa [g];

t_{ref} – czas odniesienia – $t_{\text{ref}} = 10$ [min] = 600 [s];

t – czas odcinania [s].

- MVR – objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia [$\text{cm}^3/10\text{min}$] (**MVR** – ang. *Melt Volume-Flow Rate*) (**równanie 11**)

$$\text{MVR}(T, m_{\text{nom}}) = \frac{A \times t_{\text{ref}} \times l}{t} = \frac{427 \times l}{t} \quad 11$$

gdzie:

T – temperatura badania [$^{\circ}\text{C}$];

m_{nom} – obciążenie nominalne [kg];

A – średnia powierzchnia przekroju poprzecznego tłoka i cylindra – $A = 0,711$ [cm^2],

l – założona odległość przesunięcia tłoka lub średnia poszczególnych pomiarów [cm];

t_{ref} – czas odniesienia – $t_{\text{ref}} = 10$ [min] = 600 [s];

t – czas odcinania jednego odcinka pomiarowego [s].

Znając wartość wskaźnika szybkości płynięcia można określić energię aktywacji lepkiego przepływu badanego materiału w danej temperaturze i pod zadaniem obciążeniem [226]. Energia ta wyliczana jest zgodnie z **równaniem 12**:

$$\ln(\text{MFR}) = \ln(k) - \frac{E_a}{RT} \quad 12$$

Znając wartość współczynnika regresji liniowej, odczytanego z równania prostej wyznaczonej za pomocą regresji liniowej, można wyznaczyć wartość energii aktywacji wiedząc, że wartość współczynnika równa się E_a/R , gdzie R jest uniwersalną stałą gazową.

Polimery o małej wartości MFI wykorzystywane są do produkcji cienkich filmów polimerowych, natomiast do produkcji dużych elementów wykorzystuje się TPU o wyższej wartości wskaźnika szybkości płynięcia [229].

Badanie MFI nie wykonuje się dla materiałów, które są niestabilne w temperaturze pomiaru lub ulegają degradacji w trakcie badania. Natomiast, w przypadku materiałów wrażliwych na wilgoć oraz szybko ulegających degradacji, wyniki MFI są mocno zależne od temperatury i czasu pomiaru, jak również mają niską powtarzalność [228].



5. Komercyjne dostępne termoplastyczne poliuretany

Na rynku tworzyw sztucznych istnieje szeroka gama materiałów poliuretanowych zaliczanych do termoplastycznych elastomerów poliuretanowych, jednakże większość proponowanych granulatów jest otrzymywana z surowców pochodzenia petrochemicznego. W ciągu ostatnich kilku lat, na rynku pojawiły się również granulaty TPUs, które syntezowane są, z co najmniej jednego monomeru pochodzenia roślinnego, jednakże jak dotychczas nigdy nie są to materiały syntezowane w 100% z surowców roślinnych.

Wybrane z oferowanych w komercyjnej sprzedaży TPUs wraz z podstawowymi właściwościami zostały przedstawione w **tabeli 3**. Dostępne materiały można zakupić w postaci granulatów nadających się do dalszego przetworzenia. Producent często podaje preferowaną temperaturę przetwórstwa, którą często wyznacza na podstawie temperatury początku rozkładu termicznego materiału oraz wskaźnika szybkości płynięcia. Dodatkowo udostępniane są informacje dotyczące podstawowych właściwości materiałów, do których zalicza się: wytrzymałości na rozciąganie, twardość oraz temperaturę zeszklenia, zdecydowanie rzadziej podawana jest wartość wskaźnika szybkości płynięcia.

Niestety producenci nie podają ani stosunku molowego grup [NCO]/[OH] przy którym materiały są otrzymywane, ani zawartości segmentów sztywnych i elastycznych.



Tabela 3. Właściwości mechaniczne oraz MFI komercyjnie dostępnych poliuretanów o właściwościach termoplastycznych przygotowanych zarówno z monomerów pochodzenia roślinnego (-ECO), jak i petrochemicznego [230].

Nazwa handlowa	TS _b [MPa]	ε [%]	H [°ShA/°ShD]	T _g [°C]	MFR [g/10min] / Warunki pomiaru (obciążenie [kg], temp [°C])
Zythane™ 4060A	25	850	60/-	-	-
Zythane™ 4050D	50	440	-/50	-	-
Zythane™ 4060D	55	420	-/60	-	-
Elastollan C 75 A HPM TPUR	35	700	75/-	-	-
Elastollan C 85 A HPM	35	650	85/-	-	-
Elastollan 598 A	53	500	-/53	-	-
Texin® 5290	34	450	90/-	-44	-
Texin® DP7-3008	34	350	80/-	-20	-
Texin® DP7-3006	31	425	87/-	-55	-
Texin® 5590	26	570	90/-	-76	-
Pellethane® 2363-80A	35	550	81/-	-42	23/ (1,20 kg, 224 °C)
Pellethane® 2363-80AE	28	550	81 - 89 /-	-47	10/ (2,16 kg, 224 °C)
Pellethane® 2363-90A	40	500	90/-	-30	30/ (1,20 kg, 224 °C)
Estane® 2355-85ABR	31	630	87/-	-36	52/ (8,70 kg, 190 °C)
Estane® 2103-84AEN	34	600	82/-	-40	40/ (1,20 kg, 224 °C)
Pearlthane® ECO D20N88 (60% bio)*	25	708	-	-48	10 (21,6 kg, 185°C– 195°C)
Pearlthane® ECO D20N55D (35% bio)*	38	350	-	-30	10 (21,6 kg, 195°C– 205°C)
Pearlthane® ECO D12T80 (42% bio)*	33	604	-	-	-
Pearlthane® ECO 12T95 (32% bio)	36	415	-	-	-

• oznaczone za pomocą normy ASTM D6866 dla materiałów przeznaczonych do wyłaczania i formowania wtryskowego

Więcej informacji na temat właściwości termicznych i mechanicznych termoplastycznych poliuretanów, zarówno z surowców pochodzenia petrochemicznego, jak i roślinnego zostało przedstawione w opublikowanym artykule przeglądowym [23].

6. Podsumowanie części literaturowej

- Współcześnie termoplastyczne poliuretany syntezowane są z wykorzystaniem surowców pochodzenia petrochemicznego. Powszechnie stosowane są alifatyczne poliole poliestrowe i polieterowe, diizocyjaniany alifatyczne i aromatyczne oraz alifatyczne glikole. Materiały te należą do grupy termoplastycznych elastomerów uretanowych i są otrzymywane przy stosunku molowym $[NCO]/[OH]$ poniżej 1.0, jak i większym. Dostępne petrochemiczne TPUs charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie do 38 MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu sięgającym 800%. Właściwości te są ściśle zależne od rodzaju i właściwości monomerów oraz wielu innych parametrów, które były przedstawione w części literaturowej.
- Dostępne granulaty TPUs charakteryzują się wartościami wskaźnika szybkości płynięcia w zakresie od 10 do 50 g/10min badanymi w temperaturze od 185 do 225°C pod obciążeniem do 21,6 kg.
- W ciągu ostatnich dziesięcioleci zaobserwowano wzrost zainteresowania monomerami pochodzenia roślinnego do syntezy materiałów poliuretanowych. Spowodowane jest to zastrzeżeniami wymogów ekologicznych, ograniczeniami stosowania niektórych substancji chemicznych oraz podążaniem za trendem zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju.
- Literatura naukowa dostarcza wielu informacji na temat korzyści wynikających ze stosowania surowców ze źródeł szybko-odnawialnych (roślinnych), o czym świadczy ogrom publikacji naukowych i zgłoszeń patentowych pojawiających się każdego roku.
- Obecnie istnieją materiały poliuretanowe częściowo syntezowane z monomerów roślinnych. Przy czym jednym z najczęściej badanych rozwiązań jest ograniczenie wykorzystania polioleoli oraz glikoli pochodzenia petrochemicznego i zastąpienie ich odpowiednikami pochodzenia roślinnego. Ponadto, w przypadku polioleoli wykorzystywane są głównie bio-poliole poliestrowe otrzymane z użyciem olei roślinnych, z uwagi na ich niską cenę produkcji i szeroką dostępność trójglicerydów. Należy zaznaczyć, że wykorzystanie bio-diizocyjanianów jest bardzo ograniczone, ze względu na ich bardzo małą dostępność. Dodatkowo syntezowane materiały są głównie poli(estro-uretanami) o właściwościach elastomerowych i zaliczają się do szerokiej grupy termoplastycznych elastomerów poliuretanowych, gdyż producenci nie podają stosunku molowego grup $[NCO]/[OH]$ przy którym materiały są otrzymywane.
- Proponowane metody syntezy BIO-TPUs często polegają na wykorzystaniu bardzo dużej ilości różnych rozpuszczalników organicznych, ze względu na dużą lepkość stosowanych bio-polioleoli olejowych oraz bio-diizocyjanianów. Powoduje to ograniczenia możliwości zastosowania takiej produkcji w przemyśle.
- Ponadto, większość publikacji naukowych nie udowadnia faktycznego charakteru termoplastycznego materiału oraz możliwości ponownego przetwórstwa.



PRZEGLĄD LITERATURY

- Należy zaznaczyć, że nie istnieją materiały poliuretanowe o właściwościach termoplastycznych syntezowanych prawie w 100% z surowców pochodzenia roślinnego i bez użycia rozpuszczalników organicznych.
- Dokładna analiza literatury naukowej pozwoliła na ukierunkowanie działań badawczych podjętych w ramach studiów doktoranckich na termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) syntezowane z trzech głównych monomerów pochodzenia roślinnego (poliol, diizocyjanian i glikol).
- W związku z powyższym zaplanowano prace dotyczące:
 - opracowania syntezy trzech typów termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) z udziałem bio-monomerów (jednego, dwóch i trzech) bez wykorzystania rozpuszczalników organicznych;
 - zbadania wpływu stężenia grup izocyjanianowych prepolimeru oraz stosunku molowego [NCO]/[OH] na strukturę chemiczną, właściwości termiczne, mechaniczne, energię aktywacji procesu dekompozycji termicznej oraz wartość wskaźnika szybkości płynięcia termoplastycznych bio-poliuretanów;
 - określenia wpływu bio-monomerów na właściwości materiałów.

Część ***eksperymentalna***

7. Cel i zakres pracy

Podjęte badania, będące przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej, miały na celu opracowanie nowych termoplastycznych bio-poliuretanów z wykorzystaniem monomerów pochodzenia roślinnego. Aby móc określić wpływ bio-monomerów na strukturę chemiczną oraz wybrane cechy zsyntezowanych materiałów, zostały także przygotowane termoplastyczne poliuretany z surowców petrochemicznych, które były materiałami odniesienia.

Przeprowadzona analiza literatury umożliwiła wyodrębnienia, w planie pracy, trzech głównych etapów, które przedstawiono w **tabeli 4**.

Tabela 4. Metodyka prowadzonych badań.

ETAP I – OPRACOWANIE TPUs Z WYKORZYSTANIEM JEDNEGO MONOMERU POCHODZENIA ROŚLINNEGO
<p>Zrealizowano następujące zadania:</p> <ul style="list-style-type: none">• wykonano syntezy prepolimerów uretanowych; potwierdzono ich strukturę chemiczną oraz zbadano właściwości reologiczne;• przeprowadzono syntezy TPUs z użyciem jednego monomeru pochodzenia roślinnego jakim był bio-glikol oraz dwóch monomerów petrochemicznych (prepolimer);• przeprowadzono badania struktury chemicznej, średniej masy cząsteczkowej, właściwości termicznych, właściwości termomechanicznych i mechanicznych oraz przetwarzalności (wskaźnik szybkości płynięcia) i rozpuszczalności otrzymanych polimerów• wykonano także TPUs z wykorzystaniem trzech monomerów pochodzenia petrochemicznego (materiały odniesienia)
ETAP II – OPRACOWANIE TPUs Z WYKORZYSTANIEM DWÓCH MONOMERÓW POCHODZENIA ROŚLINNEGO
<p>Zrealizowano następujące zadania:</p> <ul style="list-style-type: none">• przeprowadzono syntezy prepolimerów uretanowych z wykorzystaniem bio-poliolu; potwierdzono ich strukturę chemiczną oraz zbadano właściwości reologiczne;• wykonano syntezy TPUs z użyciem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego jakimi były bio-poliol oraz bio-glikol i jednego petrochemicznego (diizocyjanian);• przeprowadzono badania struktury chemicznej, średniej masy cząsteczkowej, właściwości termicznych, właściwości termomechanicznych i mechanicznych oraz przetwarzalności (wskaźnik szybkości płynięcia) i rozpuszczalności otrzymanych TPUs;• określono energię aktywacji procesu degradacji termicznej oraz procesu przejścia materiału ze stanu stałego w stan plastyczny;



Cd. Tabela 4.

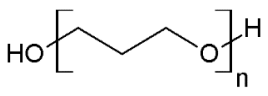
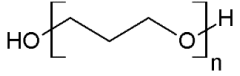
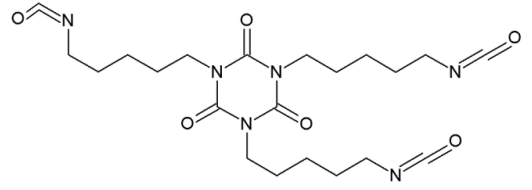
ETAP III – OPRACOWANIE TPUs Z WYKORZYSTANIEM TRZECH MONOMERÓW POCHODZENIA ROŚLINNEGO**Zrealizowano następujące zadania:**

- wykonano modyfikację chemiczną dostępnego triizocyjanianu Desmodur eco N7300 do monomeru dwufunkcyjnego (mPDI); potwierdzono strukturę chemiczną bio-monomerów oraz określono ich właściwości reologiczne;
- przeprowadzono syntezy prepolimerów uretanowych z wykorzystaniem otrzymanego bio-diizocyjanianu oraz bio-poliolu; określono ich strukturę chemiczną oraz właściwości reologiczne;
- wykonano syntezy TPUs z wykorzystaniem wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego;
- przeprowadzono badania struktury chemicznej, właściwości termicznych, termomechanicznych i mechanicznych oraz przetwarzalności (wskaźnik szybkości płynięcia) i rozpuszczalności otrzymanych materiałów;
- zbadano energię aktywacji procesu dekompozycji termicznej oraz energię aktywacji przejścia materiału ze stanu stałego w stan plastyczny.

8. Charakterystyka wykorzystanych surowców

Monomery oraz odczynniki chemiczne wykorzystane do badań w pracy doktorskiej przedstawiono w tabelach 5 - 7.

Tabela 5. Surowce pochodzenia roślinnego wykorzystane do realizacji zaplanowanych badań.

BIO-POLIOLE
<p>Poli(trimetyleno glikol) (PO3G) o nazwie handlowej Velvetol® H 2000 (dystrybutor: Allessa, Niemcy) $M_n = 2000$ g/mol, LOH = 57 mgKOH/g, LK < 0,05 mgKOH/g, $d_{(T=40^\circ\text{C})} = 1,016$ g/cm³, $\eta_{(T=40^\circ\text{C})} = 825$ mPas, temperatura topnienia: 17°C</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Symbol stosowany w nazewnictwie próbek: PO2</p>
<p>Poli(trimetyleno glikol) (PO3G) o nazwie handlowej Velvetol® H 1000 (dystrybutor: Allessa, Niemcy) $M_n = 1000$ g/mol, LOH = 114 mgKOH/g, LK < 0,05 mgKOH/g, $d_{(T=40^\circ\text{C})} = 1,018$ g/cm³, $\eta_{(T=40^\circ\text{C})} = 250$ mPas, temperatura topnienia: 13°C</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Symbol stosowany w nazewnictwie próbek: PO1</p>
BIO-DIIZOCYJANIAN
<p>Alifatyczny poli(izocyjanian) otrzymany z diizocyjanianu 1,5-pentametylen (PDI-trimer) o nazwie handlowej Desmodur eco N 7300 (dystrybutor: Covestro, Niemcy) $M_n = 463$ g/mol. NCO ≈ 21 %, $\eta_{(T=23^\circ\text{C})} = 9200$ mPas, $d_{(T=23^\circ\text{C})} = 1,2$ g/cm³. W celu wykorzystania do syntezy TPUs izocyjanian ten został poddany procesowi modyfikacji.</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Symbol stosowany w nazewnictwie próbek po przeprowadzonym procesie modyfikacji: mP.</p>



Cd. Tabela 5.

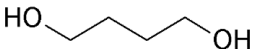
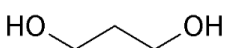
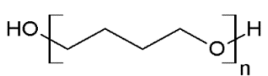
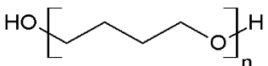
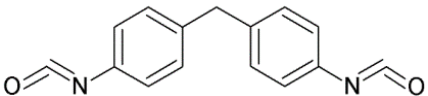
BIO-GLIKOLE
<p>1,4-butanodiol (BIO-BDO) (dystrybutor: BASF, Niemcy) $M = 90,1 \text{ g/mol}$, $d_{(T=20^{\circ}\text{C})} = 1,02 \text{ g/cm}^3$, $\eta_{(T=25^{\circ}\text{C})} = 72 \text{ mPas}$</p> <p style="text-align: center;"></p> <p>Symbol stosowany w nazewnictwie próbek: B</p>
<p>1,3-propanodiol (BIO-PDO) o nazwie handlowej Susterra® (dystrybutor: DuPont Tate&Lyle, Niemcy) $M = 76,1 \text{ g/mol}$, $d_{(T=20^{\circ}\text{C})} = 1,05 \text{ g/cm}^3$, $\eta_{(T=25^{\circ}\text{C})} = 53 \text{ mPas}$</p> <p style="text-align: center;"></p> <p>Symbol stosowany w nazewnictwie próbek: P</p>

Tabela 6. Monomery pochodzenia petrochemicznego.

POLIOLE
<p>Poli(tetrametyleno glikol) (PTMG) o nazwie handlowej PolyTHF (dystrybutor: Overlack, Polska) $M_n = 2000 \text{ g/mol}$, $\text{LOH} = 56 \text{ mgKOH/g}$, $\text{LK} < 0,05 \text{ mgKOH/g}$, $d_{(T=40^{\circ}\text{C})} = 0,973 \text{ g/cm}^3$, $\eta_{(T=40^{\circ}\text{C})} = 942 \text{ mPas}$, temperatura topnienia: 30°C</p> <p style="text-align: center;"></p> <p>Symbol stosowany w nazewnictwie próbek: PT2</p>
<p>Poli(tetrametyleno glikol) (PTMG) o nazwie handlowej PolyTHF (dystrybutor: Overlack, Polska) $M_n = 1000 \text{ g/mol}$, $\text{LOH} = 112 \text{ mgKOH/g}$, $\text{LK} < 0,05 \text{ mgKOH/g}$, $d_{(T=40^{\circ}\text{C})} = 0,975 \text{ g/cm}^3$, temperatura topnienia: 24°C,</p> <p style="text-align: center;"></p> <p>Symbol stosowany w nazewnictwie próbek: PT1</p>
DIIZOCYJANIAN
<p>4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI) (dystrybutor: Interchemol, Polska) $M = 250 \text{ g/mol}$, $d_{(T=50^{\circ}\text{C})} = 1,2 \text{ g/cm}^3$, temperatura topnienia: 39°C</p> <p style="text-align: center;"></p> <p>Symbol stosowany w nazewnictwie próbek: M</p>



CHARAKTERYSTYKA SUROWCÓW

Cd. Tabela 6.

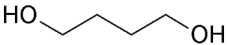
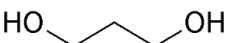
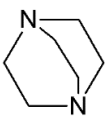
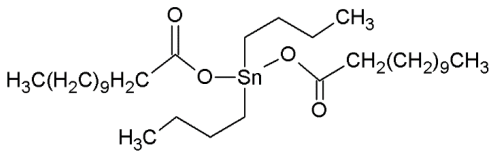
GLIKOLE
1,4-butanodiol (BDO) (dystrybutor: Brenntag, Belgia) $M= 90,1 \text{ g/mol}$, $d_{(T=20^{\circ}\text{C})} = 1,02 \text{ g/cm}^3$, $\eta_{(T=25^{\circ}\text{C})} = 72 \text{ mPas}$  Symbol stosowany w nazewnictwie próbek: pB
1,3-propanodiol (PDO) (dystrybutor: Sigma-Aldrich, Polska) $M= 76,1 \text{ g/mol}$, $d_{(T=20^{\circ}\text{C})} = 1,05 \text{ g/cm}^3$, $\eta_{(T=25^{\circ}\text{C})} = 53 \text{ mPas}$  Symbol stosowany w nazewnictwie próbek: pP

Tabela 7. Substancje pomocnicze.

KATALIZATORY
1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO) (dystrybutor: Sigma-Aldrich, Polska) $M= 112,2 \text{ g/mol}$, $d_{(T=25^{\circ}\text{C})} = 1,14 \text{ g/cm}^3$, temperatura topnienia: 155 – 158°C, 
Dilauryliandibutylo cyny (DBTDL) (dystrybutor: Sigma-Aldrich, Polska) $M= 631,5 \text{ g/mol}$, $d_{(T=20^{\circ}\text{C})} = 1,05 \text{ g/cm}^3$, temperatura topnienia: 25 - 27°C, 
SUBSTANCJE DO MODYFIKACJI BIO – TRIIZOCYJANIANU
Alkohol etylowy (dystrybutor: POCH, Polska) $M= 46,1 \text{ g/mol}$, $d_{(T=20^{\circ}\text{C})} = 0,789 \text{ g/cm}^3$, $\eta_{(T=20^{\circ}\text{C})} = 1,2 \text{ mPas}$
SUROWCE STOSOWANE PODCZAS OZNACZENIA ZAWARTOŚCI NIEPRZEREAGOWANYCH GRUP IZOCYJANANOWYCH W PREPOLIMERZE URETANOWYM
<ul style="list-style-type: none">• dibutyloamina, Sigma Aldrich, Polska• chlorobenzen, POCH, Gliwice• aceton, POCH, Gliwice• roztwór błękitu bromofenyloвого w alkoholu etylowym• 0,1M roztwór HCl, naważka analityczna, POCH, Gliwice

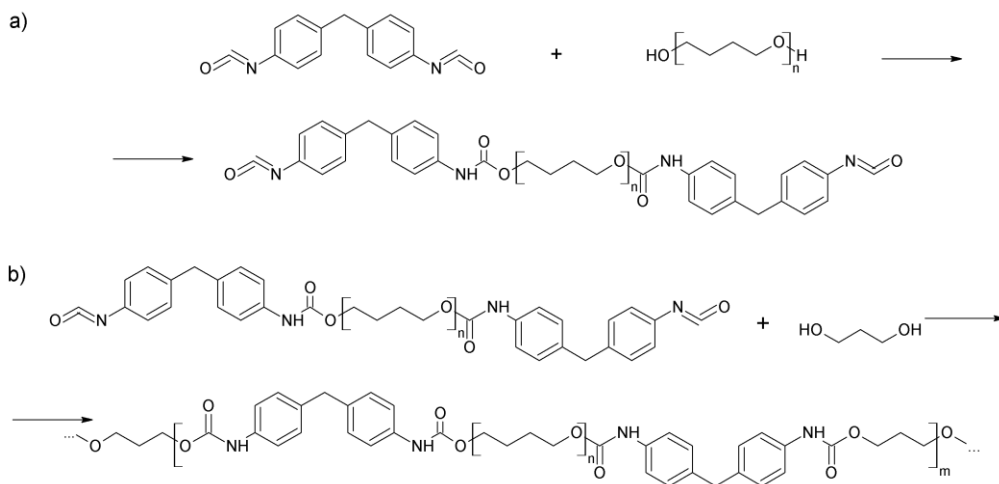
9. Synteza termoplastycznych poli(etero-uretanów)

Termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) otrzymywano metodą dwuetapową. Schemat reakcji przedstawiono na **rysunku 35**. Przed syntezą polioliu poddawano osuszaniu poprzez wlanie odpowiedniej jego ilości do szklanego cylindrycznego naczynia („reaktora”) i podgrzaniu całości do 95°C w warunkach obniżonego ciśnienia (czas 2h).

W pierwszym etapie syntezowano prepolimer uretanowy z polioliu i izocyjanianu, dodanego w nadmiarze. Reakcję prepolimeryzacji prowadzono przez 3 godziny w temperaturze 85°C pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany prepolimer zakończony był grupami izocyjanianowymi. Następnie oznaczono ilość nieprzereagowanych grup izocyjanianowych została oznaczona zgodnie z normą PN-EN 1242: 2006, która wynosiła 6, 7 lub 8%.

W drugim etapie syntezy łańcuch prepolimeru uretanowego przedłużano przy użyciu małowcząsteczkowego przedłużacza (glikolu). Reakcję prowadzono w obecności katalizatora. Proces przedłużania polegał na szybkim wymieszaniu (1,5 minuty) odpowiedniej ilości prepolimeru z glikolem oraz katalizatorem. Następnie ciekły system odgazowywano w czasie 2 minut, a potem wylewano do stalowych form nagranych do temperatury 80°C.

Ostatni etap polegał na wygrzaniu uformowanych próbek materiału w temperaturze 100°C przez 24 godziny, w celu zakończenia reakcji.



Rysunek 35. Schematyczne przedstawienie reakcji otrzymywania termoplastycznych bio-poliuretanów metodą prepolimerową a) synteza prepolimeru b) przedłużanie łańcucha prepolimeru przy użyciu małowcząsteczkowego glikolu.



SYNTEZA

Zsyntezowano termoplastyczne poliuretany dla trzech stosunków molowych grup [NCO]/[OH]: 0.9, 0.95, oraz 1.0.

W przypadku materiałów wytworzonych z wykorzystaniem petrochemicznego diizocyjanianu proces przedłużania odbywał się z wykorzystaniem katalizatora DABCO w ilości 0,3% mas. Natomiast, etap przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego TPUs z udziałem trzech monomerów pochodzenia roślinnego odbywał się z użyciem katalizatora DBTDL w ilości 0,1% mas. Ilość wykorzystanych katalizatorów została dobrana eksperymentalnie w celu otrzymania układów, żelujących w podobnym czasie. Ponadto zastosowano taką ilość katalizatora, która pozwoliła na otrzymanie materiałów o najlepszych właściwościach.

Do oznaczenia próbek przygotowanych materiałów termoplastycznych poliuretanów wykorzystano następującą symbolikę:

%NCO_DIIZOCYJANIAN, POLIOL_GLIKOL_[NCO]/[OH]

Przykładowo materiał oznaczony skrótem: **6_MPT2_B_0.9** został otrzymany z prepolimeru o **6%** zawartości nieprzereagowanych grup NCO, polioliu PTMG o średniej masie cząsteczkowej 2000 g/mol (**PT2**), 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (**M**), bio-1,4-butanodiolu (**B**) przy stosunku molowym grup [NCO]/[OH] równym **0.9**.



10. Techniki badawcze

10.1. Stężenie grup izocyjanianowych

Dla każdego prepolimeru uretanowego oznaczono zawartość nieprzereagowanych grup izocyjanianowych zgodnie z normą PN-EN 1242: 2006. W tym celu, do kolby stożkowej o pojemności 250 cm³ dodano naważkę 0,5 ÷ 0,6 g prepolimeru. Kolejno, dodano 4 cm³ 0,5 N roztworu dibutyloaminy w chlorobenzenu oraz 20 cm³ acetonu. Przygotowany roztwór miareczkowano 0,1 M roztworem HCl, używając jako wskaźnika błękitu bromofenylowego. Zawartość niezwiązanych grup izocyjanianowych obliczono ze **wzoru 13**:

$$\% \text{NCO} = \frac{(V_1 - V_2) \times 0,42}{m} \quad 13$$

gdzie:

V_1 – objętość roztworu HCl użytego do zmiareczkowania ślepej próby [cm³];

V_2 – objętość roztworu HCl użytego do zmiareczkowania właściwej próbki [cm³];

m – masa naważonego prepolimeru uretanowego [g].

10.2. Właściwości reologiczne

Badania reologiczne przygotowanych prepolimerów uretanowych wykonano przy użyciu reometru rotacyjnego R/S-CPS+ (Brookfield, USA) typu stożek – płytka. Parametry reologiczne wyznaczono przy użyciu programu komputerowego Rheo3000.

Wszystkie pomiary przeprowadzono z ustaloną i kontrolowaną szybkością ścinania (CSR) wg. programu z rampą rotacji: wzrastająca prędkość ścinania 1-200 s⁻¹ w czasie 120 s, stała prędkość ścinania 200 s⁻¹ w czasie 60 s, malejąca prędkość ścinania 200-1 s⁻¹ w czasie 120 s. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono lepkość, krzywe lepkościowe i krzywe płynięcia. Wyznaczono także charakter reologiczny próbek poprzez oznaczenie rozkładu punktów pomiarowych, przypisanych do określonego modelu matematycznego.

10.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (¹H NMR)

Badanie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ¹H NMR przeprowadzono przy użyciu aparatu Varian Unity Inova 500 pracującego przy częstotliwości 500 MHz. Jako rozpuszczalnik wykorzystano deuterowany dimetylosulfotlenek ((CD₃)₂SO) oraz deuterowaną pirydynę (C₅D₅N). W przypadku zastosowania rozpuszczalnika C₅D₅N badania przeprowadzono w temperaturze 60°C. Natomiast podczas użycia (CD₃)₂SO pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.



10.4. Analiza spektroskopowa (FTIR)

Strukturę chemiczną przygotowanych materiałów zbadano z wykorzystaniem analizy spektroskopowej z transformacją Fouriera z użyciem techniki ATR. Badania wykonano przy użyciu spektrometru Nicolet 8700. Widma zarejestrowano w temperaturze pokojowej, w zakresie pomiarowym od 500 do 4500 cm^{-1} przy rozdzielczości aparatu 4 cm^{-1} . Dla każdego pomiaru zostały wykonane 64 skany. W celu przeprowadzenia analizy oraz wyliczenia wartości DPS, wszystkie widma poddano normalizacji.

10.4.1. Stopień separacji fazowej

W celu wyznaczenia stopnia separacji fazowej (DPS) oraz stopnia rozproszenia fazowego (DPM) przeprowadzono proces dekonwolucji pasma multipletowego w zakresie liczby falowej 1730 – 1630 cm^{-1} . W tym celu, pasmo zostało rozłożone na trzy składowe w wyniku dopasowania krzywych za pomocą funkcji Gaussa. Do obliczeń zastosowano dwa sposoby: pierwszy opisany wzorami 14, 15 i 16, według którego do obliczeń wykorzystuje się wartość absorpcji pasm odpowiadających związanym i wolnym grupom -C=O , oraz drugi przedstawiony za pomocą wzorów 17, 18 i 19, który uwzględnia pola powierzchni pasm odpowiadających wolnym oraz związanym wodorowo grupom karbonylowym.

Sposób I:

$$R = \frac{A_z}{A_w} \quad 14$$

$$DPS = \frac{R}{R+1} \quad 15$$

$$DPM = 1 - DPS \quad 16$$

gdzie:

R – indeks wiązań wodorowych;

A_z – suma wartości absorpcji pasm odpowiadających związanym wodorowo grupom -C=O ;

A_w – suma wartości absorpcji pasm odpowiadających wolnym grupom -C=O .

Sposób II:

$$R_1 = \frac{F_{zw}}{F_w} \quad 17$$

$$DPS_1 = \frac{R_1}{R_1+1} \quad 18$$

$$DPM_1 = 1 - DPS_1 \quad 19$$

gdzie:

R_1 – indeks wiązań wodorowych;

DPS_1 – stopień separacji fazowej wyliczony na podstawie pól pasm odpowiadających grupom –C=O związanym i niezwiązanym H-wiązaniem;

DPM_1 – stopień rozproszenia fazowego wyliczony na podstawie pól pasm;

F_{zw} – suma powierzchni pól pasm odpowiadających grupie karbonylowej związanej wodorowo w obszarach amorficznych i uporządkowanych;

F_w – suma powierzchni pól pasm odpowiadających wolnej grupie karbonylowej.

10.5. Chromatografia wykluczania (SEC)

Badanie SEC zastosowano do wyznaczenia średnich mas cząsteczkowych oraz polidispersyjności otrzymanych materiałów. Pomiar wykonano za pomocą sprzętu GPC, wyposażonego w detektor współczynnika załamania światła (Shodex, Japonia), UV-VIS detektor ($\lambda = 254$ nm, LCD 2084, Ecom, Czechy) oraz w układ trzech kolumn (PLgel, wielkość ziarna 10 μm , wielkość porów 50/10E3/10E4 Å, 300x7.5 mm, Polymer laboratories, Wielka Brytania). Tetrahydrofuran został zastosowany jako eluent przy szybkości przepływu 1 ml/min. Kalibrację komuny dokonano w oparciu o wzorce polistyrenowe o masach 500, 800, 1000, 3000, 4000, 10000, 20000, 35000, 70000, 90000, 150000 g/mol.

10.6. Rentgenografia strukturalna (XRD)

Strukturę krystaliczną otrzymanych materiałów zbadano z wykorzystaniem dyfrakcji promieni rentgenowskich (ang. *X-Ray Diffraction*, XRD). W pomiarach zastosowano dyfraktometr rentgenowski firmy Philips model X'pert Pro MPD, wykorzystując promieniowanie monochromatyczne $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54$ Å). Pomiar przeprowadzono w zakresie $2\theta = 5 - 70^\circ$ z krokiem $0,1^\circ$. Określono rodzaj struktury otrzymanych termoplastycznych poli(etero-uretanów).

10.7. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Badanie różnicowej kalorymetrii skaningowej przeprowadzono w atmosferze azotu z użyciem sprzętu Q 2000 Calorimeter (TA Instruments). Badania wykonano z szybkością ogrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$, stosując przepływ gazu wynoszący 50 ml/min. W pomiarach zastosowano próbki o masach od 5 do 6 mg. Badania przeprowadzono wg. przyjętego programu:

Przebieg 1: I grzanie: od 25 do 250°C (usunięcie historii termicznej materiału), przebieg zakończony stabilizacją materiału przez 2 min w temp. 250°C ;

Przebieg 2: chłodzenie: od 250 do -90°C z szybkością chłodzenia $5^\circ\text{C}/\text{min}$, a następnie proces stabilizacji przez 2 min w temp. -90°C

Przebieg 3: II grzanie: od -90 do 250°C .

10.8. Dynamiczno-mechaniczna analiza termiczna (DMTA)

Analizę termiczną dynamicznych właściwości mechanicznych przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia DMA Q800 Analizer (TA Instruments). Zastosowano próbki w kształcie „pasków” o wymiarach 40x10x2 mm. Postępowano zgodnie z normą ASTM D6045. Badania prowadzono w zakresie temperaturowym od -100 do 150°C przy szybkości wzrostu temperatury 4 °C/min oraz częstotliwości 1 Hz. Wyznaczono moduł zachowawczy (E') i stratności (E'') oraz wartość tangensa kąta stratności ($tg\delta$) w funkcji temperatury. Temperaturę zeszklenia segmentów elastycznych (T_{gss}) odczytano z termogramów jako temperaturę odpowiadającą maksimum wartości na krzywej $tg\delta$.

10.9. Analiza termogravimetryczna (TGA)

Stabilność termiczną przygotowanych termoplastycznych poliuretanów zbadano za pomocą aparatu NETZSCH TG 209 Libra z szybkością ogrzewania próbek 10 °C/min, w zakresie temperaturowym od 20 do 650 °C w atmosferze azotu. Badania przeprowadzono na próbkach o masach od 5 do 10 mg. Wyznaczono temperatury 5, 10, 50 i 90% ubytku masy oraz stałą pozostałość w temperaturze 650°C. Wyznaczono także wartość temperatury, w której proces termicznej dekompozycji zachodził z największą szybkością.

10.9.1. Energia aktywacji

Energię aktywacji procesu dekompozycji termicznej przygotowanych materiałów wyliczono wykorzystując dane otrzymane z badania TGA. W tym celu, pomiary wykonano z czterema różnymi prędkościami grzania wynoszącymi: 5, 10, 15 i 20 °C/min. Do wyliczeń E_a zastosowano metodę izokonwersji Kissinger'a (równanie 20) oraz Ozawy-Flynn-Wall'a (równanie 21):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{const} \quad 20$$

gdzie:

β – szybkość grzania [°C/min];

T_p – wartość odpowiadają temperaturze korespondującej z maksymalną szybkością ubytku masy [°C];

R – stała gazowa [$8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol*K].

$$\ln(\beta) = -1,0516 \frac{E_a}{RT} + \text{const} \quad 21$$

gdzie:

β – szybkość grzania [°C/min];

T – temperatura, w której osiągnięty jest stopień przemiany α [°C];

R – stała gazowa [$8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol*K].



10.10. Wytrzymałość na rozciąganie w warunkach statycznych

Badanie wytrzymałości na rozciąganie w warunkach statycznych dla przygotowanych próbek wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z202 zgodnie z normą ISO 37. Pomiar przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Wykorzystane do badania próbki miały kształt wiosełek o długości odcinka pomiarowego 25 mm. Szybkość rozciągania wynosiła 100 mm/min. Dla każdego przygotowanego układu wykonano pięć pomiarów, a podany wynik jest ich wartością uśrednioną.

Z otrzymanych danych wyznaczono: wytrzymałość na rozciąganie (TS_b), wydłużenie przy zerwaniu (ϵ), wydłużenie trwale po zerwaniu (ϵ_t) oznaczone po czasie 1 min od momentu zerwania materiału, moduł Younga (E), oraz moduły 100 i 300% (**M100** i **M300**).

10.11. Twardość

Twardość przygotowanych próbek termoplastycznych poliuretanów została zbadana zgodnie z normą ISO 868 przy użyciu twardościomierza Shore'a typu A firmy Zwick/Roell. Podane wyniki są średnią z 10 pomiarów przeprowadzonych w temperaturze pokojowej. Pomiar polegał na wciskaniu w próbkę wgłębnika przez 3 sekundy i odczytaniu wartości w stopniach Shore'a.

10.12. Gęstość

Gęstość przygotowanych termoplastycznych poliuretanów wyznaczono przy użyciu elektronicznej wagi hydrostatycznej RADWAG zgodnie z normą ISO 2781. Pomiar przeprowadzono w temperaturze pokojowej w alkoholu metylowym. Podane wyniki są średnią z pięciu niezależnych pomiarów.

10.13. Przetwarzalność – MVR, MFR, E_a

Badanie wartości wskaźnika szybkości płynięcia przeprowadzono z wykorzystaniem sprzętu Zwick/Roell plastometr, zgodnie z normą ISO 1133: 2011. Badanie zostało wykonane w trzech różnych temperaturach pod obciążeniem 5 kg. Z otrzymanych danych wyliczono energię aktywacji według **równania 22**.

$$\ln(\text{MFR}) = \ln(k) - \frac{E_a}{RT} \quad 22$$

gdzie:

E_a – energia aktywacji [kJ/mol];

R – stała gazowa 8,314 [J/mol*K];

T – temperatura badania [K];

k – stała wyznaczona z równania prostej.

10.14. Rozpuszczalność

Rozpuszczalność zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów) zbadano w temperaturze pokojowej w czterech różnych rozpuszczalnikach organicznych, którymi były: dimetylosulfotlenek, tetrahydrofuran, chloroform, pirydyna. Rozpuszczalniki zostały dobrane zarówno na podstawie możliwości wykonania dalszych analiz tj. badania NMR oraz GPC oraz na podstawie analizy budowy makrocząsteczek, w tym obecności oraz ilości grup polarnych.

11. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej przygotowano szereg termoplastycznych poliuretanów w różnych wariantach, które przedstawiono w **tabeli 8**. Sumarycznie zostało otrzymanych ponad 100 różnych TPUs, co umożliwiło porównanie materiałów pod względem wielu zmiennych.

Dla wszystkich przygotowanych termoplastycznych poliuretanów zbadano strukturę chemiczną, właściwości wytrzymałościowe, twardość oraz gęstość. Badania takie jak: DSC, DMTA, TGA, XRD oraz GPC zostały przeprowadzone dla wybranych materiałów, które na podstawie analizy struktury chemicznej oraz właściwości wytrzymałościowych zostały uznane za reprezentatywne.

Ilość segmentów sztywnych (HS) została wyliczona według **wzoru 23**:

$$HS = \frac{M_{DIC} + M_{GL}}{M_{TOTAL}} * 100\% \quad 23$$

gdzie:

M_{DIC} – masa molowa wykorzystanego diizocyjanianu;

M_{GL} – masa molowa wykorzystanego glikolu;

M_{TOTAL} - suma mas wykorzystanych monomerów (poliolu, diizocyjanianu, glikolu).

Podczas gdy zawartość bio-monomerów (Bio-content) została wyliczona według **wzoru 24**:

$$Bio - content = \frac{M_{BIO}}{M_{TOTAL}} * 100\% \quad 24$$

gdzie:

M_{BIO} – masa molowa wykorzystanych bio-monomerów;

M_{TOTAL} – masa molowa wszystkich wykorzystanych do syntezy monomerów.

Tabela 8. Zestawienie materiałów przygotowanych podczas realizacji niniejszej pracy doktorskiej.

ETAP	Poliol	DIC	Glikol	NCO [%]	[NCO]/[OH] / HS [%]			Bio - content [%]
ETAP I	PTMG 1000	MDI	BDO	6		0.95 / 38,5		0
				7	0.9 / 41,6	0.95 / 41,3	1.0 / 41,1	0
				8		0.95 / 44,1		0
			PDO	6		0.95 / 37,9		0
				7	0.9 / 40,9	0.95 / 40,7	1.0 / 40,5	0
				8		0.95 / 43,4		0
	PTMG 2000	MDI	BDO	6		0.95 / 31,7		0
				7	0.9 / 34,8	0.95 / 34,6	1.0 / 34,3	0
				8		0.95 / 37,4		0
			PDO	6		0.95 / 30,1		0
				7	0.9 / 34,0	0.95 / 33,8	1.0 / 33,6	0
				8		0.95 / 36,6		0
	PTMG 1000	MDI	BIO-BDO	6	0.9 / 38,7	0.95 / 38,5	1.0 / 38,3	6,0 – 6,3
				7	0.9 / 41,6	0.95 / 41,3	1.0 / 41,1	7,0 – 7,3
				8	0.9 / 44,4	0.95 / 44,1	1.0 / 43,9	7,9 – 8,3
			BIO-PDO	6	0.9 / 38,1	0.95 / 37,9	1.0 / 37,7	5,2 – 5,4
				7	0.9 / 40,9	0.95 / 40,7	1.0 / 40,5	6,0 – 6,3
				8	0.9 / 43,6	0.95 / 43,4	1.0 / 43,2	6,8 – 7,2
	PTMG 2000	MDI	BIO-BDO	6	0.9 / 31,9	0.95 / 31,7	1.0 / 31,5	6,0 – 6,7
				7	0.9 / 34,8	0.95 / 34,6	1.0 / 34,3	7,0 – 7,7
				8	0.9 / 37,7	0.95 / 37,4	1.0 / 37,2	7,9 – 8,7
			BIO-PDO	6	0.9 / 31,2	0.95 / 30,1	1.0 / 30,8	5,2 – 5,7
				7	0.9 / 34,0	0.95 / 33,8	1.0 / 33,6	6,0 – 6,6
				8	0.9 / 36,9	0.95 / 36,6	1.0 / 36,4	6,8 – 7,5

Cd. Tabela 8.

ETAP II	PO3G 1000	MDI	BIO-BDO	6	0.9 / 38,7	0.95 / 38,5	1.0 / 38,3	67,8 – 68,0
				7	0.9 / 41,6	0.95 / 41,3	1.0 / 41,1	65,9 – 66,1
				8	0.9 / 44,4	0.95 / 44,1	1.0 / 43,9	64,0 – 64,3
			BIO-PDO	6	0.9 / 38,1	0.95 / 37,9	1.0 / 37,7	67,5 – 67,6
				7	0.9 / 40,9	0.95 / 40,7	1.0 / 40,5	65,5 – 65,7
				8	0.9 / 43,6	0.95 / 43,4	1.0 / 43,2	63,6 – 63,8
	PO3G 2000	MDI	BIO-BDO	6	0.9 / 31,9	0.95 / 31,7	1.0 / 31,5	74,6 – 74,8
				7	0.9 / 34,8	0.95 / 34,6	1.0 / 34,3	72,7 – 72,9
				8	0.9 / 37,7	0.95 / 37,4	1.0 / 37,2	70,7 – 71,0
			BIO-PDO	6	0.9 / 31,2	0.95 / 30,1	1.0 / 30,8	74,4 – 74,5
				7	0.9 / 34,0	0.95 / 33,8	1.0 / 33,6	72,4 – 72,5
				8	0.9 / 36,9	0.95 / 36,6	1.0 / 36,4	70,4 – 70,6
ETAP III	PO3G 1000	mPDI	BIO-BDO	6		0.95 / 60,5		94,54
				7		0.95 / 64,5		94,22
				8		0.95 / 68,6		93,91
			BIO-PDO	6		0.95 / 60,1		94,48
				7		0.95 / 64,2		94,15
				8		0.95 / 68,2		93,83
	PO3G 2000	mPDI	BIO-BDO	6		0.95 / 52,4		95,35
				7		0.95 / 57,4		94,94
				8		0.95 / 62,3		94,55
			BIO-PDO	6		0.95 / 52,0		95,30
				7		0.95 / 56,9		94,89
				8		0.95 / 61,8		94,48



WYNIKI BADAŃ ETAPU 1

Termoplastyczne poli(etero-uretany) zsyntezowano z wykorzystaniem:

- glikolu roślinnego: **BIO-PDO / BIO-BDO**
- petrochemicznego polioliu: **PTMG 1000 / PTMG 2000 g/mol**
- petrochemicznego diizocyjanianu: **MDI**

Próbki referencyjne otrzymano z trzech składników petrochemicznych:
BDO / PDO, PTMG 1000 / PTMG 2000 oraz MDI

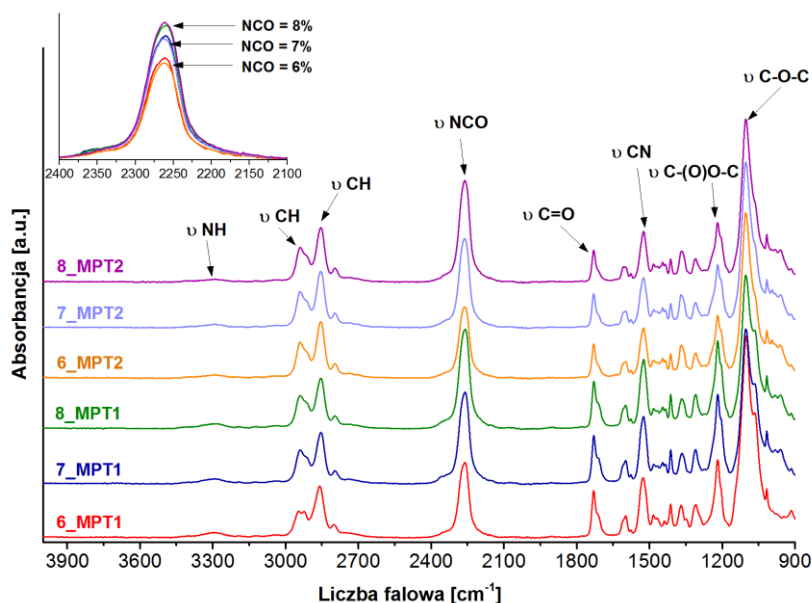


11.1 Charakterystyka prepolimerów etero-uretanowych

11.1.1 Struktura chemiczna

W celu potwierdzenia struktury chemicznej przygotowanych prepolimerów etero-uretanowych przeprowadzono badania spektroskopowe FTIR-ATR oraz ^1H NMR. Z wykorzystaniem metod spektroskopowych określono rodzaje występujących grup funkcyjnych w badanym materiale. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie wpływu średniej masy cząsteczkowej polioliu oraz zawartości nieprzereagowanych grup NCO (%) na budowę chemiczną materiałów.

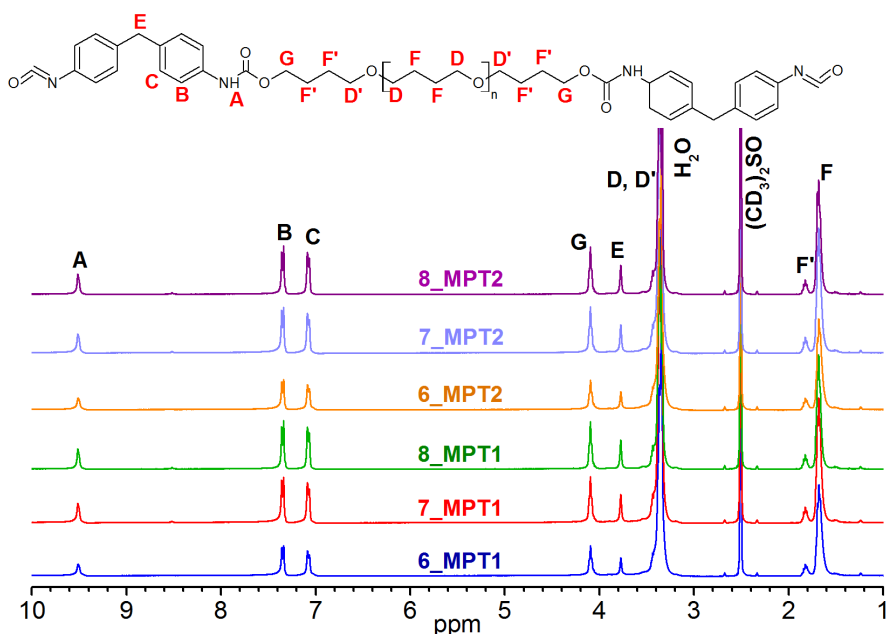
Zarejestrowane widma spektroskopowe przedstawiono na **rys. 36 i 37**, a przyporządkowanie odpowiednich pasm widocznych na widmach FTIR oraz sygnałów występujących na widmach ^1H NMR do danych grup funkcyjnych zaprezentowano w **tabeli 9 i 10**.



Rysunek 36. Wpływ rodzaju polioliu oraz zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych na strukturę chemiczną przygotowanych prepolimerów z surowców petrochemicznych.

Tabela 9. Opis wybranych pasm FTIR-ATR dla przygotowanych prepolimerów.

Liczba falowa [cm ⁻¹]	Przyporządkowanie drgań
3288	rozciągające grupy –NH ugrupowania uretanowego
2940	asymetryczne grupy –CH
2856	symetryczne grupy –CH
2260	rozciągające pochodzące od nieprzereagowanych grup –NCO w prepolimerze uretanowym
1728	rozciągające grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego
1530	rozciągające grupy –CN ugrupowania uretanowego
1210	rozciągające grupy estrowej C-(O)O-C
1100	rozciągające grupy eterowej C-O-C



Rysunek 37. Widma ¹H NMR prepolimerów etero-uretanowych zsyntezowanych z surowców petrochemicznych.

Tabela 10. Przyporządkowanie sygnałów widocznych na widmach ^1H NMR do odpowiednich protonów znajdujących się w strukturze chemicznej przygotowanych prepolimerów.

Przesunięcie chemiczne [ppm]	Przyporządkowanie protonów
1,67 – 1,80	protony grup metylenowych pochodzących z łańcuchów alifatycznych polioliu
3,74	protony grupy metylenowej znajdującej się pomiędzy pierścieniami aromatycznymi diizocyjanianu
3,35 – 3,45, 4,12	protony grup $-\text{CH}_2$ występujących w cząsteczce polioliu, które połączone są z atomem tlenu grupy eterowej i uretanowej
7,08 i 7,13	protony aromatyczne występujące w strukturze wykorzystanego diizocyjaniany
9,51	protony grupy $-\text{NH}$ ugrupowania uretanowego

Na podstawie analizy widm ^1H NMR stwierdzono, że nastąpiło przereagowanie grup $-\text{NCO}$ diizocyjanianu z grupami $-\text{OH}$ stosowanego polioliu, gdyż zaobserwowano pojawienie się sygnału przy wartości przesunięcia chemicznego 9,51 ppm charakterystycznego dla protonów grupy $-\text{NH}$ ugrupowania uretanowego.

Również na widmach FTIR było widoczne pasmo świadczące o drganiach rozciągających grupy $-\text{NH}$ ugrupowania uretanowego w zakresie liczby falowej $3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$. Stwierdzono, że zgodnie z założeniami syntezy, nie wszystkie grupy $-\text{NCO}$ uległy przereagowaniu, gdyż nadal obserwowano występowanie pasma przy liczbie falowej 2260 cm^{-1} odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy izocyjanianowej.

W rezultacie, stwierdzono, że wszystkie otrzymane prepolimery etero-uretanowe z wykorzystaniem petrochemicznych monomerów charakteryzują się bardzo podobną strukturą chemiczną. Zaobserwowano jedynie zmiany związane z intensywnością pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy $-\text{NCO}$. Wraz ze wzrostem zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%) w prepolimerze obserwuje się wzrost intensywności tego pasma, co świadczy o wzroście ilości tych grup w strukturze zsyntezowanego prepolimeru uretanowego.



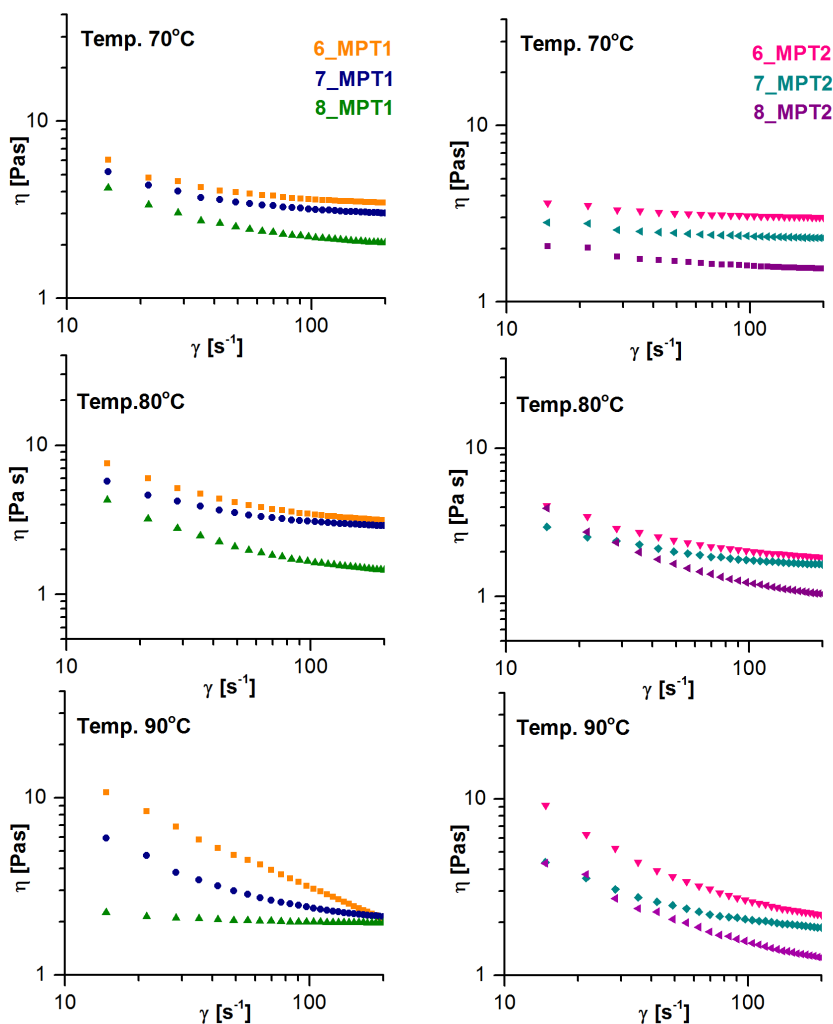
11.1.2 *Właściwości reologiczne*

Otrzymane krzywe lepkościowe przedstawiono na **rys. 38**.

Zauważono wzrost lepkości prepolimerów w początkowej fazie badania, która po przekroczeniu maksimum - malała wraz ze wzrostem szybkości ścinania, aż do osiągnięcia wartości minimalnej. Świadczyć to może o pseudoplastycznym charakterze tych prepolimerów [163]. Dodatkowo kształt krzywych lepkościowych potwierdza nienewtonowski charakter przygotowanych systemów.

Stwierdzono, że prepolimery o większej zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%) charakteryzują się niższą lepkością. Spowodowane jest to mniejszą masą cząsteczkową tych półproduktów poliuretanowych, co zostało także potwierdzone badaniami opisanymi w literaturze [231]. Następnie zaobserwowano, że lepkość prepolimerów maleje wraz ze wzrostem temperatury badania, wynika to ze zwiększenia się ruchliwości makrocząsteczek w wyższej temperaturze i jest zjawiskiem powszechnym dla wielu płynów.

Ostatnim zaobserwowanym parametrem mającym wpływ na lepkość danego systemu jest średnia masa cząsteczkowa wykorzystywanego polioliu. Wraz z jej wzrostem lepkość układu maleje, co jest widoczne na przedstawionych krzywych.



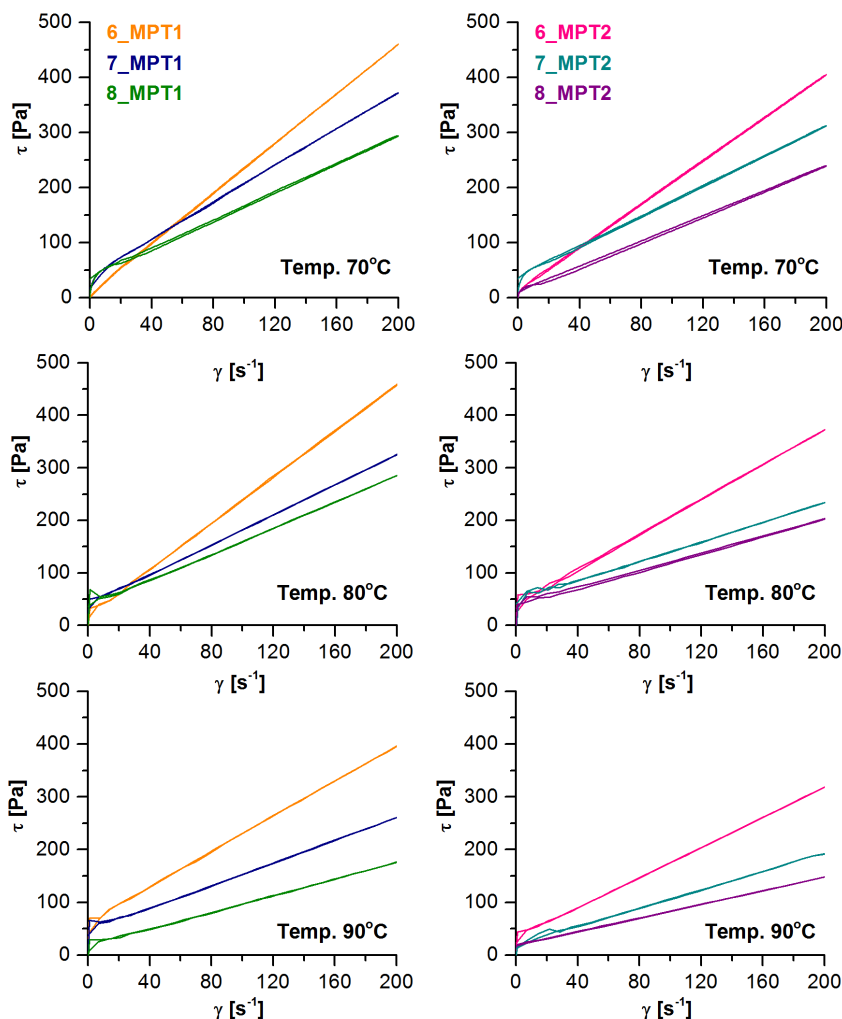
Rysunek 38. Wpływ temperatury badania oraz zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%) na przebieg krzywych lepkościowych prepolimerów etero-uretanowych z MDI i PTMG (PT1 lub PT2).

Zestawienie otrzymanych krzywych płynięcia zsyntezowanych prepolimerów etero-uretanowych przedstawiono na **rys. 39**. Zaobserwowano, że wartości naprężenia stycznego oraz kąta α maleją wraz ze wzrostem temperatury badania, co wskazuje na zmniejszenie się lepkości prepolimeru w wyższych temperaturach pomiaru. Zmiana kąta nachylenia krzywych w zależności od temperatury oraz %NCO wynika ze zmian lepkości układu, która w przybliżeniu może zostać wyliczona, jako tangens nachylenia kąta krzywej do osi x . Wartość naprężenia stycznego zależy również od M_n użytego polioliu oraz stężenia nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%). Najwyższymi wartościami τ charakteryzują się prepolimery przygotowane z użyciem polioliu PT1 oraz zawierające 6% nieprzereagowanych grup NCO.



WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ I

Wszystkie przygotowane układy wykazują przebieg krzywych płynięcia zbliżony do liniowego przy wyższych wartościach szybkości ścinania. W początkowym przebiegu wzrost naprężenia w stosunku do prędkości ścinania nie jest prostoliniowy, co pozwala stwierdzić, że prepolimery wykazują zachowanie charakterystyczne dla cieczy pseudoplastycznych. Dodatkowo przeprowadzone badanie umożliwiło wyznaczenie tzw. pętli histerezy. Prepolimery otrzymane z monomerów petrochemicznych charakteryzują się niskimi pętlami histerezy, a więc cząsteczki bardzo szybko wracają do pierwotnego ułożenia w trakcie spadku szybkości ścinania, co świadczy o niewielkiej energii potrzebnej do zniszczenia oddziaływań strukturalnych.



Rysunek 39. Wpływ temperatury badania oraz zawartości nieprzereagowanych grup NCO (%) na krzywe płynięcia prepolimerów etero-uretanowych zsyntezowanych z MDI i PTMG (PT1 lub PT2).



W tabeli 11 przedstawiono równania funkcji według modelu matematycznego Herschela-Bulkley'a, który był modelem o największym dopasowaniu punktów pomiarowych do krzywej trendu, gdyż wartość indeksu determinacji była zbliżona do jedności.

Wszystkie przygotowane prepolimery uretanowe wykazują plastyczne zachowanie Bringham'a. Przedstawione dane w tabeli 11 potwierdzają wnioski wyciągnięte z obserwacji krzywych lepkościowych przedstawionych na rysunku 38. Wartość współczynnika konsystencji osiągnęła najwyższą wartość w temperaturze 70°C, co potwierdza najwyższą lepkość układu w tej temperaturze. Dodatkowo wartość ta maleje wraz ze wzrostem ilości nieprzereagowanych grup NCO (%) oraz wykorzystaniem polioliu o wyższej M_n , co świadczy o spadku lepkości przygotowanych systemów.

Prepolimery etero-uretanowe mają tendencję do przechodzenia od płynów rozrzedzanych ścinaniem do płynów zagęszczanych ścinaniem, gdyż wartość wykładnika płynięcia jest zbliżona do 1. Zauważono również, że wszystkie zsyntezowane prepolimery uretanowe należą do cieczy posiadających granicę płynięcia, o czym świadczy wartość $\tau_0 > 0$. Granica ta rośnie wraz ze wzrostem temperatury badania oraz ilości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych w prepolimerze uretanowym.

Resumując układy otrzymywane z wykorzystaniem polioliu o wyższej średniej masie cząsteczkowej są systemami, których przetwórstwo wymaga mniejszego nakładu energetycznego.

WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ I

Tabela 11. Równania funkcji otrzymanych prepolimerów uretanowych według modelu Herschela – Bulkley'a.

Symbol	T [°C]	Funkcja	τ_0 [Pa]	μ_{om} [Pas ⁿ]	n [-]	R ² [-]	Charakter
6_MPT1	70	$y = 39,64 + 4,34 * (x^{1,02})$	39,64	4,34	1,02	0,99	P. Bring.
	80	$y = 78,91 + 3,32 * (x^{1,18})$	78,91	3,32	1,18	0,99	P. Bring.
	90	$y = 89,47 + 2,88 * (x^{1,27})$	89,47	2,88	1,27	0,99	P. Bring.
7_MPT1	70	$y = 45,65 + 3,22 * (x^{1,00})$	45,65	3,22	1,00	0,99	P. Bring.
	80	$y = 82,89 + 2,11 * (x^{1,09})$	82,89	2,11	1,09	0,99	P. Bring.
	90	$y = 92,21 + 1,10 * (x^{1,11})$	92,21	1,10	1,11	0,98	P. Bring.
8_MPT1	70	$y = 65,68 + 2,46 * (x^{1,05})$	65,68	2,46	1,05	0,98	P. Bring.
	80	$y = 116,16 + 1,66 * (x^{0,70})$	116,16	1,66	0,70	0,89	P. Bring.
	90	$y = 124,39 + 1,38 * (x^{0,73})$	124,39	1,38	0,73	0,94	P. Bring.
6_MPT2	70	$y = 26,50 + 4,10 * (x^{1,02})$	26,50	4,10	1,02	0,99	P. Bring.
	80	$y = 58,95 + 2,62 * (x^{0,98})$	58,95	2,62	0,98	0,99	P. Bring.
	90	$y = 69,02 + 2,03 * (x^{0,96})$	69,02	2,03	0,96	0,99	P. Bring.
7_MPT2	70	$y = 44,21 + 2,21 * (x^{0,99})$	44,21	2,21	0,99	0,99	P. Bring.
	80	$y = 53,21 + 1,11 * (x^{1,00})$	53,21	1,11	1,00	0,99	P. Bring.
	90	$y = 72,12 + 0,98 * (x^{0,95})$	72,12	0,98	0,95	0,99	P. Bring.
8_MPT2	70	$y = 60,99 + 1,80 * (x^{0,98})$	60,99	1,80	0,98	0,99	P. Bring.
	80	$y = 89,02 + 0,73 * (x^{0,99})$	89,02	0,73	0,99	0,99	P. Bring.
	90	$y = 104,87 + 0,44 * (x^{0,94})$	104,87	0,44	0,94	0,99	P. Bring.

y – naprężenie styczne [Pa], x – szybkość ścinania [s⁻¹], τ_0 – granica plastyczności [Pa], μ_{om} – współczynnik konsystencji [Pasⁿ], n – wykładnik płynięcia [-], R^2 – indeks determinacji [-], **P. Bring.** – zachowanie plastyczne Bringhama.



11.2 Charakterystyka termoplastycznych poliuretanów

11.2.1 Struktura chemiczna

Strukturę chemiczną przygotowanych termoplastycznych poliuretanów potwierdzono z wykorzystaniem spektroskopii FTIR-ATR oraz spektroskopii ^1H NMR. Otrzymane widma FTIR zaprezentowano na **rys. 40 – 42**.

Na wszystkich widmach widoczny jest zanik pasm charakterystycznych dla grup końcowych użytych monomerów ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ przy 2260 cm^{-1} oraz $-\text{OH}$ przy liczbie falowej 3600 cm^{-1}) i pojawienie się pasm odpowiadających grupom uretanowym tj. pasma w zakresie $3400 - 3300\text{ cm}^{-1}$ przypisywanego grupom $-\text{NH}$ oraz I pasma amidowego w zakresie $1740 - 1680\text{ cm}^{-1}$ charakterystycznego dla drgań grupy $-\text{C}=\text{O}$ [157,232]. Potwierdza to całkowite przereagowanie monomerów użytych w syntezie termoplastycznych poliuretanów, w rezultacie czego nastąpiło utworzenia pożądanych grup uretanowych.

Na wszystkich widmach zaobserwowano następujące pasma:

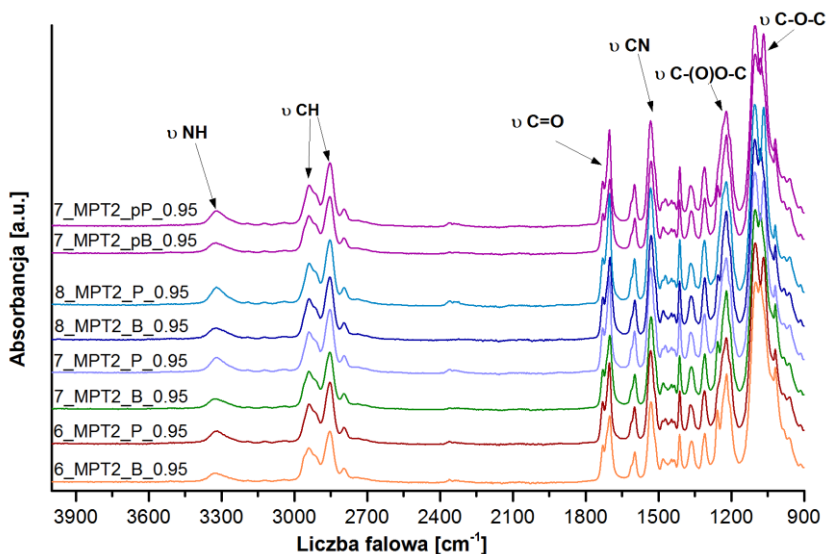
1. Pasma pochodzące od drgań rozciągających grupy $-\text{NH}$, którego maksimum znajduje się przy liczbie falowej 3330 cm^{-1} pozwala na stwierdzenie, że większość grup $-\text{NH}$ ugrupowania uretanowego jest związanych wiązaniem wodorowym. Zauważono wzrost intensywności absorpcji pasma wraz ze wzrostem $\% \text{NCO}$ w prepolimerze oraz wraz ze spadkiem stosunku molowego grup $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$.
2. Pasma w zakresie liczby falowej $2930 - 2850\text{ cm}^{-1}$ przypisane zostało do asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających grup $-\text{CH}$.
3. Multipletowe pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego zaobserwowano w zakresie liczby falowej $1740 - 1680\text{ cm}^{-1}$. Grupa karbonylowa związana wiązaniem wodorowym wykazuje absorpcję wiązania w zakresie liczby falowej $1714 - 1718\text{ cm}^{-1}$ w mniej uporządkowanych amorficznych rejonach oraz w uporządkowanych krystalicznych obszarach w zakresie $1685 - 1706\text{ cm}^{-1}$. Natomiast pasmo przy liczbie falowej 1730 cm^{-1} związane jest z wolnymi grupami karbonyłowymi ugrupowania uretanowego.
4. Pasma przy liczbie falowej 1529 cm^{-1} zostało przyporządkowane do drgań rozciągających grupy $-\text{CN}$ ugrupowania uretanowego.
5. W zakresie $1000 - 1300\text{ cm}^{-1}$ zaobserwowano grupę bardzo szerokich i intensywnych pasm odpowiadających drganiom rozciągającym grup estrowych $\text{C}-(\text{O})\text{O}-\text{C}$ oraz eterowych $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

Stwierdzono, że wartość absorpcji pasm charakterystycznych dla grup $-\text{NH}$ oraz $-\text{C}=\text{O}$ ugrupowania uretanowego rośnie wraz ze wzrostem stężenia grup izocyjanianowych w prepolimerze uretanowych, co jest wynikiem większej ilości ugrupowań uretanowych oraz

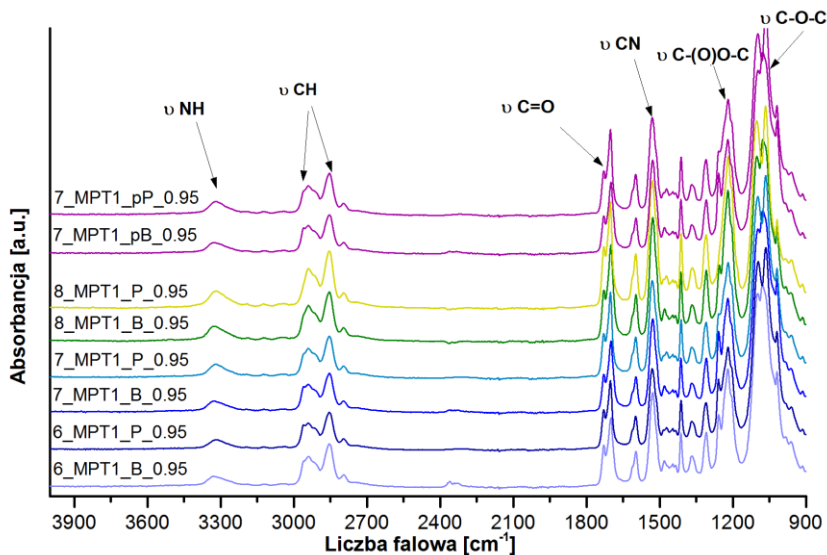
WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ I

segmentów sztywnych w tych materiałach. Dodatkowo, wraz ze wzrostem stosunku molowego grup $[NCO]/[OH]$ intensywność tych pasm maleje, gdyż materiały o największej wartości $[NCO]/[OH]$ charakteryzują się najmniejszą zawartością HS, jak przedstawiono w tabeli 8. Różnice te są widoczne także podczas wyliczania wartości stopnia separacji fazowej, przedstawionego w dalszej części niniejszej pracy.

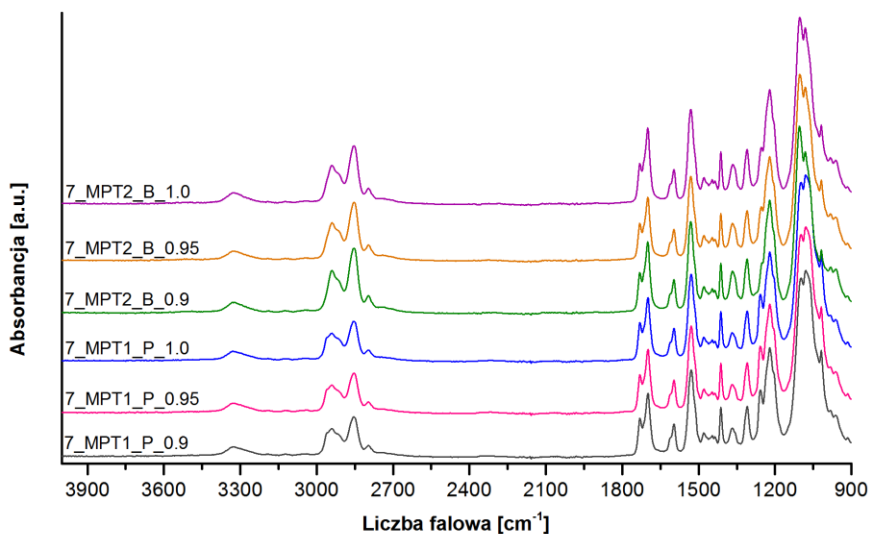
Zaobserwowano także zmiany związane z przesunięciem liczby falowej, przy której obserwuje się maksimum absorpcji danego pasma. Zmiany te są widoczne w przypadku porównywania materiałów zsyntezowanych z użyciem dwóch różnych bio-glikoli tj., 1,4-butanodiolu oraz 1,3-propanodiolu, zarówno pochodzenia roślinnego, jak i petrochemicznego i wynikają one z różnej ilości grup metylenowych w łańcuchu głównym danego diolu.



Rysunek 40. Widma FTIR termoplastycznych poli(etero-uretanów) otrzymanych z wykorzystaniem polioliu PT2. Wpływ rodzaju i pochodzenia glikolu oraz zawartości grup NCO (%) w prepolimerze uretanowym na strukturę chemiczną TPUs. ($[NCO]/[OH] = 0.95$)



Rysunek 41. Widma FTIR termoplastycznych poli(etero-uretanów) otrzymanych przy użyciu polioliu PT1. Wpływ rodzaju i pochodzenia glikolu oraz zawartości grup NCO (%) w prepolimerze uretanowym na strukturę chemiczną TPUs. ($[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 0.95$)



Rysunek 42. Widma FTIR termoplastycznych poli(etero-uretanów). Wpływ stosunku molowego grup $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ na strukturę chemiczną przygotowanych materiałów.

Wszystkie przygotowane materiały charakteryzują się bardzo podobną strukturą chemiczną. Zaobserwowano jedynie niewielkie zmiany w intensywności absorpcji poszczególnych pasm w zależności od rodzaju użytego polioliu oraz glikolu, %NCO oraz stosunku molowego grup $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$.

WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ I

W celu możliwości przeprowadzenia badań NMR oraz SEC należało sprawdzić rozpuszczalność przygotowanych TPUs w rozpuszczalnikach organicznych.

Termoplastyczne poli(etero-uretany) wykazywały dobrą rozpuszczalność w: DMSO, mniejszą w pirydynie, niemniej jednak w obu rozpuszczalnikach rozpuszczały się wszystkie otrzymane materiały. Natomiast w THF uległy rozpuszczeniu tylko te TPUs przygotowane z wykorzystaniem prepolimerów o 6 i 7% zawartości NCO, a w chloroformie nie wykazały rozpuszczalności żadne z otrzymanych materiałów.

W związku z powyższym pomiary ^1H NMR wykonano przy użyciu deuterowanego DMSO. Ponadto rozpuszczalnik ten jest często wykorzystywany w literaturze do badania struktury chemicznej materiałów poliuretanowych z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego [233].

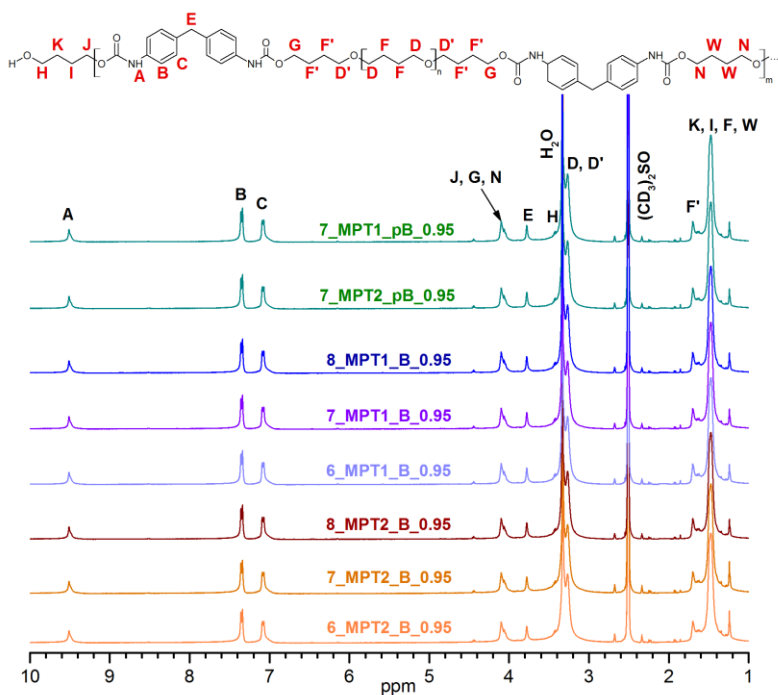
Otrzymane widma ^1H NMR wraz z przyporządkowaniem sygnałów do określonych protonów występujących w strukturze TPUs przedstawiono na **rys. 43 – 44**.

Na widmach ^1H NMR przygotowanych materiałów zarejestrowano sygnały odpowiadające następującym wartościom przesunięć chemicznych:

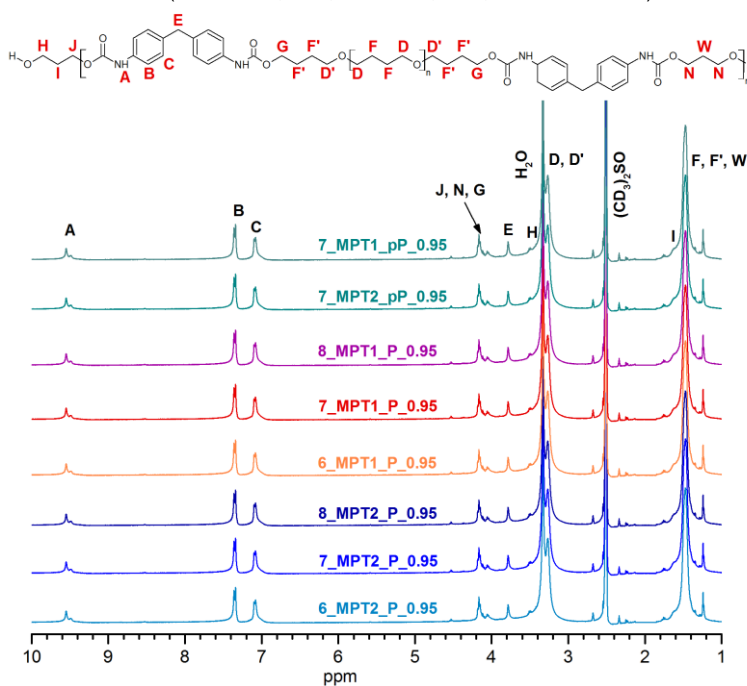
- 1,67 – 1,23 ppm – pochodzące od protonów grup CH_2 znajdujących się w łańcuchach alifatycznych użytego polioliu oraz glikolu;
- 4,19 – 4,05, 3,48 – 3,17 ppm - pochodzące od protonów grup metylenowych użytego polioliu oraz glikolu, które połączone są z atomem tlenu grup eterowych i uretanowych;
- 3,76 ppm – pochodzące od protonów grupy CH_2 znajdującej się pomiędzy dwoma pierścieniami aromatycznymi w strukturze użytego diizocyjanianu;
- 7,08 ppm oraz 7,13 ppm – sygnały przypisane do protonów aromatycznych stosowanego diizocyjanianu (MDI);
- 9,51 ppm – sygnał pochodzący od protonów grupy $-\text{NH}$ ugrupowania uretanowego;
- 2,5 ppm sygnał został przypisany do protonów wykorzystanego rozpuszczalnika DMSO.

Otrzymane widma potwierdziły budowę chemiczną zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów).





Rysunek 43. Otrzymane widma ^1H NMR zsyntezowanych TPUs z wykorzystaniem glikolu BIO-BDO oraz BDO (Poliol: PT1, PT2, %NCO: 6, 7 i 8, NCO/OH = 0.95)



Rysunek 44. Widma ^1H NMR TPUs zsyntezowanych z użyciem glikolu BIO-PDO oraz PDO. (Poliol: PT1, PT2, %NCO=6, 7 i 8, [NCO]/[OH]=0.95)

11.2.1.1 Stopień separacji fazowej materiałów

Wartość stopnia separacji fazowej oraz ilość utworzonych wiązań wodorowych ma istotny wpływ na właściwości zsyntezowanych materiałów. W metodycy przeprowadzonych badań zostały zaprezentowane dwa sposoby pozwalające na wyliczenie wartości DPS z wykorzystaniem otrzymanych widm FTIR-ATR i oba zostały w pracy wykorzystane.

Wyniki badań po przeprowadzeniu procesu dekonwolucji pasma multipletowego zamieszczono w **tabelach 12 – 15**. Zebranie tak dużej ilości danych umożliwiło określenie wpływu średniej masy cząsteczkowej polioliu, procentowej zawartości grup izocyjanianowych, stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju glikolu i jego pochodzenia na wartość stopnia separacji fazowej oraz ilości związanych i niezwiązanych grup karbonylowych zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów).

Proces dekonwolucji pasma multipletowego pozwolił na określenie procentowego udziału grup karbonylowych ugrupowania uretanowego związanych i niezwiązanych wiązaniem wodorowym. Maksimum pasma w zakresie 1730 - 1745 cm^{-1} przypisywane zostało grupom -C=O niezwiązanym wiązaniem wodorowym, kolejne maksimum w zakresie liczby falowej 1720 – 1716 cm^{-1} koresponduje z grupami C=O związanymi wiązaniem wodorowym w fazie nieuporządkowanej, podczas gdy pasmo w zakresie 1705 – 1680 cm^{-1} odpowiada grupom karbonylowym związanym wiązaniem wodorowym w obszarach uporządkowanych.

W wyniku analizy danych zamieszczonych w **tabeli 12** stwierdzono, że termoplastyczne poliuretany zsyntezowane z użyciem BIO-PDO zawierają o kilka procent więcej grup karbonylowych niezwiązanych wiązaniem wodorowym, niż materiały przygotowane z udziałem BIO-BDO. Dodatkowo zaobserwowano znaczącą różnicę w ilości występujących wiązań wodorowych utworzonych w obszarach uporządkowanych oraz nieuporządkowanych. TPUs zsyntezowane z wykorzystaniem BIO-BDO wykazują zdecydowanie większy udział tych wiązań w obszarach uporządkowanych, co wpływa na dodatkowe fizyczne wzmocnienie materiałów i to zostało potwierdzone wynikami badań mechanicznych, energii aktywacji procesu termicznej dekompozycji oraz wskaźnikiem szybkości płynięcia. Materiały zsyntezowane z wykorzystaniem BIO-PDO wykazują nawet trzykrotnie więcej ugrupowań karbonylowych związanych wiązaniem wodorowym w obszarach nieuporządkowanych. Zaobserwowano również, że w przypadku TPUs otrzymanych z użyciem polioliu o wyższej średniej masie cząsteczkowej udział grup związanych H-wiązaniem jest większy. Dodatkowo wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych, których ilość rośnie wraz ze wzrostem stężenia grup izocyjanianowych w prepolimerze zaobserwowano postanie większej ilości wiązań wodorowych. Wynika to z większego stężenia grup uretanowych w tych materiałach, między którymi dochodzi do tworzenia H-wiązań. Ostatnim zbadanym parametrem jest stosunek molowy grup [NCO]/[OH] w tym przypadku zaobserwowano zmniejszenie ilości tworzących się wiązań wraz ze wzrostem tego stosunku. Wynika to z faktu,

że TPUs przygotowano o wartości $[NCO]/[OH]$ równej 0.9 posiadają w swojej strukturze więcej HS, przyczyniających się do powstania większej ilości H-wiązań.

Kolejno przeanalizowano wartości stopnia separacji fazowej obliczone z wykorzystaniem dwóch prezentowanych sposobów. Pierwszy z nich uwzględniał maksimum absorpcji pasma, a drugi pole powierzchni. Należy zaznaczyć, że materiały przygotowane z wykorzystaniem dwóch różnych glikoli charakteryzują się minimalnymi przesunięciami maksimum absorpcji danego pasma oraz różnym kształtem pasma multipletowego w zakresie liczby falowej 1730 – 1680 cm^{-1} . TPUs zsyntezowane z użyciem BIO-BDO wykazują niższe wartości absorpcji, a pasmo multipletowe występuje w szerszym zakresie liczby falowej, w porównaniu do TPUs otrzymanych z wykorzystaniem BIO-PDO. W rezultacie tych różnic zaobserwowano zmiany wartości DPS obliczone z użyciem dwóch proponowanych metod, których wyniki przedstawiono w **tabeli 13**.

Analiza wyników otrzymanych według metody I

Stwierdzono, że na wartość stopnia separacji fazowej materiałów największy wpływ ma zawartość segmentów sztywnych w strukturze TPUs, rodzaj bio-glikolu oraz średnia masa cząsteczkowa polioliu. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ilości HS stopień separacji fazowej materiałów zwiększa się. Można, więc stwierdzić, że następuje tworzenie większej ilości domen segmentów sztywnych, a mniej HS jest rozproszonych w matrycy zbudowanej z segmentów elastycznych i ich domen. Zaobserwowano także, że materiały otrzymane z użyciem BIO-PDO charakteryzują się wyższymi wartościami DPS. Mimo że, jak wcześniej przedstawiono, materiały te posiadają więcej nieprzereagowanych grup karbonylowych niż materiały przygotowane z użyciem BIO-BDO. Dodatkowo zastosowanie polioliu o wyższej wartości M_n spowodowało wzrost DPS.

Wszystkie materiały charakteryzują się wysokimi wartościami DPS, które dla TPUs otrzymanych z użyciem polioliu PT1 mieszczą się w zakresie od 0,620 do 0,754, a dla materiałów zsyntezowanych z PT2 są w zakresie od 0,664 do 0,760.

Analiza wyników otrzymanych według metody II

W wyniku analizy rezultatów otrzymanych z zastosowaniem drugiej metody badań zaobserwowano w niektórych przypadkach zmianę trendu zależności DPS od poszczególnych parametrów.

Podstawowa różnica dotyczy zmiany trendu dla materiałów przygotowanych z zastosowaniem dwóch różnych przedłużaczy łańcucha prepolimeru. Tym razem zaobserwowano, że TPUs otrzymane z użyciem BIO-BDO wykazują wyższe wartości DPS w porównaniu do materiałów otrzymanych z użyciem BIO-PDO. Dodatkowo dla wszystkich przygotowanych próbek termoplastycznych poliuretanów stwierdzono wzrost wartości stopnia separacji fazowej w momencie wykorzystania do obliczeń pól pasm odpowiadających niezwiązanym i związanym grupom karbonylowym.



WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ I

Stwierdzono występowanie takich samych zależności, między średnią masą cząsteczkową polioliu, %NCO, stosunkiem molowym grup [NCO]/[OH] oraz zawartością segmentów sztywnych, a otrzymanymi wartościami DPS.

Ponownie wszystkie materiały charakteryzują się wysokimi wartościami DPS, które dla TPUs otrzymanych z użyciem polioliu PT1 mieszczą się w zakresie od 0,672 do 0,791, a dla materiałów zsyntezowanych na bazie polioliu PT2 są w zakresie od 0,705 do 0,812.

W związku z powyższym stwierdzono, że sposób I pozwalający na określenie wartości DPS jest odpowiedni w celu porównania materiałów przygotowanych z monomerów o takiej samej charakterystyce (struktura chemiczna), ale różnej zawartości HS i SS oraz różnym stosunku molowym grup [NCO]/[OH]. Jednakże w celu porównania materiałów przygotowanych z monomerów o różnej strukturze chemicznej, w tym wypadku BDO i PDO, które posiadają różną ilość grup CH₂ w łańcuchu głównym, korzystniejsze wydaje się wykorzystanie do obliczeń sumy pól powierzchni danych pasm, niż sumy wartości absorpcji pasm.

Wyższy stopień separacji fazowej materiałów przygotowany na bazie BIO-BDO oraz wyższa ilość występujących wiązań wodorowych, jest powodem uzyskania materiałów o wyższej wytrzymałości na rozciąganie oraz niższych wartościach MFI. Wyniki te zostały dokładnie omówione w kolejnych rozdziałach.

Wyniki stopnia separacji fazowej oraz udziału wiązań wodorowych termoplastycznych poli(etero-uretanów) przygotowanych z udziałem wszystkich monomerów pochodzenia petrochemicznego przedstawiono w **tabeli 14 i 15**.

Zaobserwowano występowanie tych samych zależności, które były obserwowane dla materiałów otrzymanych z użyciem bio-glikoli. Nie stwierdzono znaczących zmian w ilościach powstałych wiązań wodorowych oraz wartościach DPS.



Tabela 12. Analiza rozkładu pasma multipletowego materiałów przygotowanych z wykorzystaniem petrochemicznego polioliu (PT1 i PT2), diizocyanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-PDO oraz BIO-BDO).

Symbol	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]
6_MPT1_B_0.9	1730,25	26,69	1717,23	3,00	1700,68	70,31
6_MPT1_B_0.95	1730,13	29,73	1716,76	2,10	1702,33	68,18
6_MPT1_B_1.0	1730,28	31,46	1717,17	1,97	1703,43	66,57
6_MPT1_P_0.9	1729,81	29,96	1715,95	7,75	1702,90	62,29
6_MPT1_P_0.95	1730,08	32,52	1716,34	6,13	1702,03	61,35
6_MPT1_P_1.0	1730,12	32,80	1716,34	6,11	1702,14	61,09
7_MPT1_B_0.9	1729,99	22,62	1716,74	3,62	1699,52	73,76
7_MPT1_B_0.95	1730,10	23,97	1716,75	3,39	1699,89	72,64
7_MPT1_B_1.0	1730,15	24,14	1717,98	3,24	1699,98	72,62
7_MPT1_P_0.9	1730,12	25,00	1716,56	8,41	1701,57	66,59
7_MPT1_P_0.95	1730,15	26,15	1716,58	7,43	1701,87	66,42
7_MPT1_P_1.0	1730,16	27,96	1716,62	7,38	1701,98	65,06
8_MPT1_B_0.9	1729,75	20,91	1716,19	3,63	1700,27	75,46
8_MPT1_B_0.95	1729,94	23,11	1716,52	3,16	1700,34	73,73
8_MPT1_B_1.0	1729,99	24,59	1716,61	2,49	1700,78	72,92
8_MPT1_P_0.9	1729,99	21,58	1716,41	9,99	1702,31	68,43
8_MPT1_P_0.95	1730,10	25,65	1716,62	7,57	1702,60	66,78
8_MPT1_P_1.0	1730,14	26,58	1716,85	7,59	1702,71	65,83

Symbol	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]
6_MPT2_B_0.9	1730,15	24,77	1715,81	2,97	1701,90	72,26
6_MPT2_B_0.95	1730,38	26,82	1716,57	2,76	1701,11	70,42
6_MPT2_B_1.0	1730,56	27,20	1717,17	2,45	1701,12	70,35
6_MPT2_P_0.9	1730,63	27,29	1716,87	7,34	1702,69	65,37
6_MPT2_P_0.95	1730,59	28,70	1716,29	6,10	1702,65	65,20
6_MPT2_P_1.0	1730,63	29,46	1716,32	5,89	1702,98	64,65
7_MPT2_B_0.9	1730,12	21,12	1715,76	3,11	1701,89	75,77
7_MPT2_B_0.95	1730,17	23,25	1715,98	3,02	1701,23	73,73
7_MPT2_B_1.0	1730,35	24,79	1716,12	2,98	1702,03	72,23
7_MPT2_P_0.9	1730,87	23,87	1716,92	7,67	1702,68	68,46
7_MPT2_P_0.95	1730,91	25,41	1716,76	7,10	1702,66	67,49
7_MPT2_P_1.0	1731,12	26,13	1717,10	6,98	1702,88	66,89
8_MPT2_B_0.9	1730,24	18,82	1716,89	3,35	1700,18	77,83
8_MPT2_B_0.95	1730,08	20,95	1716,18	3,10	1700,57	75,95
8_MPT2_B_1.0	1730,67	21,65	1718,75	2,32	1699,62	76,03
8_MPT2_P_0.9	1730,63	23,07	1716,70	9,56	1702,11	67,37
8_MPT2_P_0.95	1730,48	23,64	1716,66	7,34	1702,39	69,02
8_MPT2_P_1.0	1730,29	24,75	1716,67	7,21	1702,61	68,04



Tabela 13. Porównanie stopnia separacji fazowej wyliczonej dwiema metodami zsyntezowanych TPUs otrzymanych z użyciem petrochemicznego polioliu (PT1 oraz PT2), diizocyanianu (MDI) i bio-glikolu (BIO-PDO oraz BIO-BDO).

Symbol	R	DPS	DPM	R ₁	DPS ₁	DPM ₁	Symbol	R	DPS	DPM	R ₁	DPS ₁	DPM ₁
6_MPT1_B_0.9	2,046	0,672	0,328	2,747	0,733	0,267	6_MPT2_B_0.9	2,138	0,681	0,319	3,037	0,752	0,248
6_MPT1_B_0.95	1,738	0,635	0,365	2,364	0,703	0,297	6_MPT2_B_0.95	2,054	0,673	0,327	2,729	0,732	0,268
6_MPT1_B_1.0	1,632	0,620	0,380	2,179	0,685	0,315	6_MPT2_B_1.0	1,972	0,664	0,336	2,676	0,728	0,272
6_MPT1_P_0.9	2,288	0,696	0,304	2,338	0,700	0,300	6_MPT2_P_0.9	2,445	0,710	0,290	2,664	0,727	0,273
6_MPT1_P_0.95	2,021	0,669	0,331	2,075	0,675	0,325	6_MPT2_P_0.95	2,491	0,714	0,286	2,484	0,713	0,287
6_MPT1_P_1.0	1,853	0,649	0,351	2,049	0,672	0,328	6_MPT2_P_1.0	2,432	0,709	0,291	2,394	0,705	0,295
7_MPT1_B_0.9	2,507	0,715	0,285	3,421	0,774	0,226	7_MPT2_B_0.9	2,576	0,720	0,280	3,735	0,789	0,211
7_MPT1_B_0.95	2,265	0,694	0,306	3,172	0,760	0,240	7_MPT2_B_0.95	2,392	0,705	0,295	3,301	0,768	0,232
7_MPT1_B_1.0	2,206	0,688	0,312	3,143	0,759	0,241	7_MPT2_B_1.0	2,313	0,698	0,302	3,034	0,752	0,248
7_MPT1_P_0.9	2,854	0,741	0,257	3,000	0,750	0,250	7_MPT2_P_0.9	2,912	0,744	0,256	3,189	0,761	0,239
7_MPT1_P_0.95	2,613	0,723	0,277	2,824	0,740	0,262	7_MPT2_P_0.95	2,790	0,736	0,264	2,936	0,746	0,254
7_MPT1_P_1.0	2,318	0,699	0,301	2,591	0,722	0,278	7_MPT2_P_1.0	2,762	0,734	0,266	2,827	0,739	0,261
8_MPT1_B_0.9	2,549	0,718	0,282	3,782	0,791	0,209	8_MPT2_B_0.9	2,722	0,731	0,269	4,313	0,812	0,188
8_MPT1_B_0.95	2,466	0,711	0,289	3,327	0,769	0,231	8_MPT2_B_0.95	2,606	0,723	0,277	3,773	0,791	0,210
8_MPT1_B_1.0	2,298	0,697	0,303	3,067	0,754	0,246	8_MPT2_B_1.0	2,367	0,703	0,297	3,619	0,784	0,217
8_MPT1_P_0.9	3,065	0,754	0,246	3,634	0,784	0,216	8_MPT2_P_0.9	3,163	0,760	0,240	3,335	0,769	0,231
8_MPT1_P_0.95	2,721	0,731	0,269	2,899	0,744	0,257	8_MPT2_P_0.95	3,110	0,757	0,243	3,230	0,764	0,236
8_MPT1_P_1.0	2,469	0,712	0,288	2,762	0,734	0,266	8_MPT2_P_1.0	3,092	0,756	0,244	3,040	0,753	0,248

Tabela 14. Analiza rozkładu pasma multipletowego TPUs przygotowanych z surowców petrochemicznych (PT1, MDI, BDO / PDO).

Symbol	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]	R	DPS	DPM
6_MPT1_pB_0.95	1730,01	29,92	1716,30	2,11	1702,03	67,97	1,664	0,625	0,375
6_MPT1_pP_0.95	1729,73	32,73	1715,94	6,17	1702,90	61,10	1,985	0,665	0,335
7_MPT1_pB_0.9	1729,98	22,84	1716,73	3,66	1699,47	73,50	2,400	0,706	0,294
7_MPT1_pB_0.95	1730,04	24,02	1716,75	3,39	1699,83	72,59	2,226	0,690	0,310
7_MPT1_pB_1.0	1730,10	24,21	1716,98	3,25	1699,85	72,54	2,188	0,686	0,314
7_MPT1_pP_0.9	1730,14	25,05	1716,55	8,43	1701,56	66,52	2,738	0,732	0,268
7_MPT1_pP_0.95	1730,10	26,24	1716,57	7,46	1701,85	66,30	2,533	0,717	0,283
7_MPT1_pP_1.0	1730,08	27,29	1716,61	7,71	1701,98	65,00	2,263	0,694	0,306
8_MPT1_pB_0.95	1729,94	23,26	1716,49	3,18	1700,29	73,55	2,371	0,703	0,297
8_MPT1_pP_0.95	1730,04	27,24	1717,29	7,44	1702,83	65,32	2,532	0,717	0,283

Tabela 15. Analiza rozkładu pasma multipletowego materiałów przygotowanych z surowców petrochemicznych (PT2, MDI, BDO / PDO).

Symbol	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]	R	DPS	DPM
6_MPT2_pB_0.95	1730,58	26,52	1716,60	2,1	1700,99	71,38	2,352	0,702	0,298
6_MPT2_pP_0.95	1730,34	29,71	1715,71	6,11	1703,11	64,18	2,480	0,713	0,287
7_MPT2_pB_0.9	1730,09	21,64	1715,02	3,45	1701,67	74,91	2,311	0,698	0,302
7_MPT2_pB_0.95	1730,10	23,44	1715,25	3,09	1701,82	73,47	2,298	0,697	0,303
7_MPT2_pB_1.0	1730,15	24,99	1715,98	3,19	1701,91	71,82	2,277	0,695	0,305
7_MPT2_pP_0.9	1730,56	25,18	1716,73	8,45	1702,01	66,37	2,882	0,742	0,258
7_MPT2_pP_0.95	1730,76	25,66	1716,23	7,45	1702,21	66,89	2,768	0,735	0,265
7_MPT2_pP_1.0	1730,81	26,35	1716,87	7,43	1702,29	66,22	2,689	0,729	0,271
8_MPT2_pB_0.95	1730,24	21,44	1716,54	2,98	1701,98	75,58	2,400	0,706	0,294
8_MPT2_pP_0.95	1730,62	25,07	1716,45	7,12	1702,17	67,81	3,064	0,754	0,246



11.2.2 Średnia masa cząsteczkowa TPUs

Wyniki średniej masy cząsteczkowej otrzymane z wykorzystaniem chromatografii wykluczania przedstawiono w tabeli 16.

Badania zostały wykonane dla materiałów otrzymanych przy stosunku molowym grup [NCO]/[OH] równym 0.95.

Wszystkie przygotowane materiały charakteryzują się podobnymi wartościami średniej masy cząsteczkowej. Zaobserwowano spadek wartości M_n wraz ze wzrostem stężenia grup izocyjanianowych (%) w wykorzystywanym prepolimerze. Dodatkowo materiały przygotowane z polioliu o wyższej M_n oraz BIO-PDO charakteryzują się niższymi wartościami M_n .

Wartość polidispersyjności (\mathcal{D}) dla wszystkich zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów) wynosi mniej niż 2. Potwierdza to, że proces syntezy materiałów przebiegał w warunkach kontrolowanych.

Tabela 16. Wyniki analizy SEC zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów).

Symbol	M_n	M_w	\mathcal{D}
6_MPT1_B_0.95	51475	97134	1,887
6_MPT1_P_0.95	48741	91245	1,872
6_MPT2_B_0.95	51472	92187	1,791
6_MPT2_P_0.95	46254	88453	1,912
7_MPT1_B_0.95	45625	81577	1,788
7_MPT1_P_0.95	40475	75566	1,867
7_MPT2_B_0.95	49543	80310	1,621
7_MPT2_P_0.95	39465	72341	1,833

\mathcal{D} – wskaźnik polidispersyjności.

11.2.3 Analiza termogravimetryczna

Badanie termogravimetryczne zostało przeprowadzone dla TPUs zsyntezowanych przy stosunku molowym grup [NCO]/[OH] równym 0.95. Otrzymane wyniki przedstawiono w **tabeli 17** oraz na **rys. 45 – 48**. Znajomość stabilności termicznej materiałów dostarcza istotnych informacji z punktu widzenia zastosowania materiału, gdyż określa temperaturę, do której materiał może być użytkowany bez utraty swoich właściwości.

Zauważono, że materiały przygotowane z zastosowaniem bio-glikoli wykazują dwuetapowy rozkład termiczny. Pierwszy etap związany jest z procesem termicznej dekompozycji segmentów sztywnych zbudowanych z reszt diizocyjanianu oraz bio-glikolu, a drugi z dekompozycją termiczną segmentów elastycznych.

Stwierdzono, że szybkości rozkładu każdego etapu oraz cały proces dekompozycji termicznej zależny jest od stężenia grup izocyjanianowych (%) w wykorzystywanym prepolimerze, M_n polioliu oraz rodzaju bio-glikolu.

Na **rys. 45 i 46** przedstawiono wpływ zawartości nieprzereagowanych grup –NCO (%) oraz średniej masy cząsteczkowej na przebieg krzywych termogravimetrycznych. Na podstawie danych zebranych w **tabeli 17** stwierdzono, że wszystkie zsyntezowane TPUs charakteryzują się stabilnością termiczną do temperatury 300°C, powyżej której następuje rozpoczęcie procesu termicznej dekompozycji. Zauważono, że wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych w TPUs przygotowanych z wykorzystaniem tego samego glikolu, proces rozkładu termicznego rozpoczyna się w niższej temperaturze, wynika to z faktu, że segmenty sztywne degradują, jako pierwsze, a ich stabilność termiczna jest niższa niż segmentów elastycznych. W poprzednich rozdziałach zostało przedstawione, że próbki zsyntezowane z użyciem 1,4-butanodiolu charakteryzują się większą ilością HS oraz większą zawartością wiązań wodorowych, w porównaniu do TPUs syntezowanych z użyciem 1,3-propanodiolu. W rezultacie tych wiązań, początek termicznej dekompozycji TPUs, których łańcuch prepolimeru został przedłużony z wykorzystaniem BIO-BDO zachodzi w wyższej temperaturze niż TPUs otrzymanych z użyciem BIO-PDO.

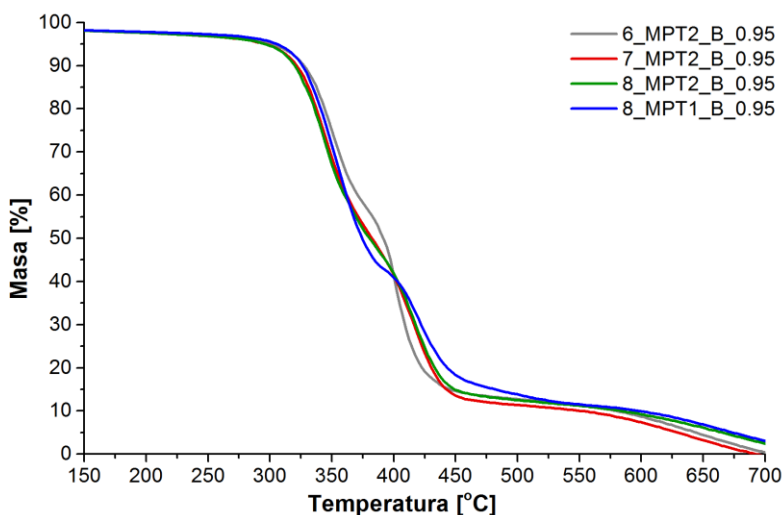
Na stabilność termiczną badanych polimerów ma wpływ także średnia masa cząsteczkowa wykorzystywanego polioliu. Wraz ze wzrostem M_n proces degradacji termicznej materiałów rozpoczyna się w wyższych temperaturach. Spowodowane jest to mniejszą zawartością segmentów sztywnych w materiałach przygotowanych z prepolimerów o tej samej zawartości grup izocyjanianowych (%) i polioliu o dwóch różnych M_n .

Zaobserwowano także, różnice związane z maksymalną szybkością dekompozycji termicznej pierwszego i drugiego etapu w zależności od składu materiału. TPUs charakteryzujące się większą ilością HS wykazują większą szybkość degradacji etapu I oraz przesunięcie maksimum temperaturowego w kierunku niższych wartości. Niemniej jednak, ponownie zaobserwowano wpływ ilości wiązań wodorowych w materiałach otrzymanych z użyciem BIO-BDO, gdyż maksimum degradacji pierwszego etapu zachodzi w wyższej temperaturze, niż w TPUs

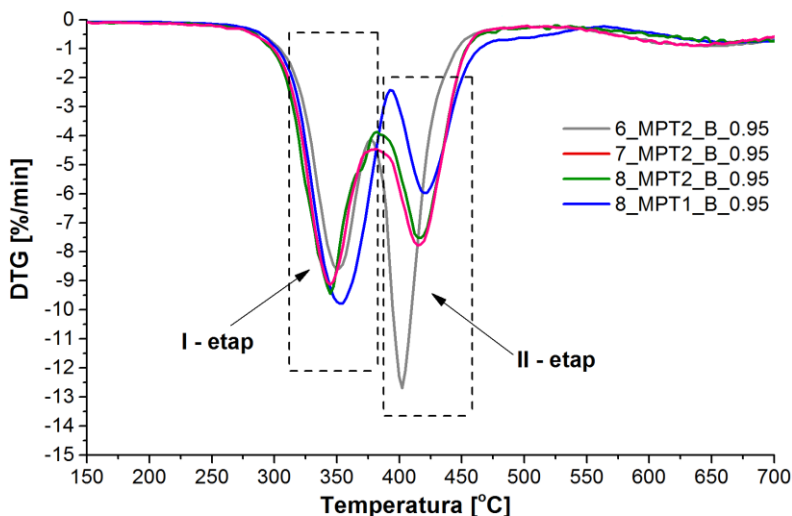
WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ I

przygotowanych z BIO-PDO. Stwierdzono, że w przypadku termoplastycznych poli(etero-uretanów) przygotowanych z użyciem dwóch różnych bio-glikoli, ale z prepolimeru o tej samej zawartości %NCO ilość wiązań wodorowych jest parametrem mającym większy wpływ na stabilność termiczną, niż niewielka różnica w ilości HS. Dla wszystkich TPUs obserwuje się taką samą zależność. Termiczna dekompozycja segmentów sztywnych zachodzi z największą szybkością w zakresie temperaturowym od 324 do 362°C, a segmentów elastycznych w zakresie od 411 do 444°C w zależności od kompozycji materiału. Zaobserwowano różnice w procentowej pozostałości materiału w temperaturze 650°C. TPUs zawierające więcej segmentów sztywnych, a więc przygotowane z użyciem polioliu o $M_n = 1000$ g/mol charakteryzują się większą pozostałością po procesie dekompozycji termicznej.

Przeprowadzona analiza wykazała wpływ rodzaju przedłużacza łańcucha prepolimeru, M_n polioliu, ilości segmentów sztywnych oraz procentowej zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych na właściwości termiczne zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów).

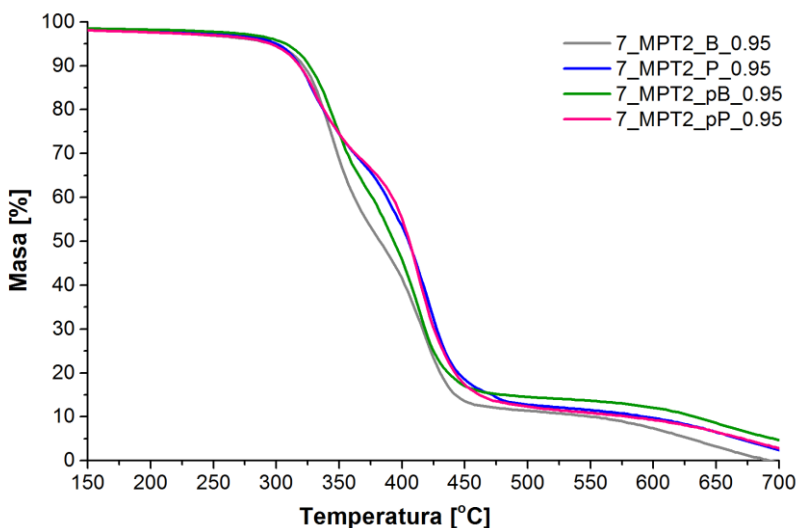


Rysunek 45. Wpływ zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%) oraz M_n polioliu na zmianę ubytku masy w funkcji temperatury zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów).

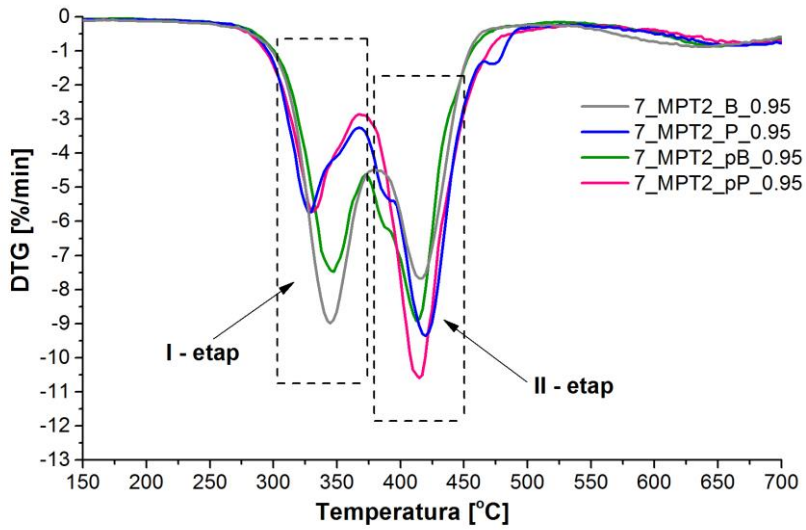


Rysunek 46. Wpływ stężenia grup izocyjanianowych w prepolimerze NCO (%) oraz M_n polioliu na pochodną zmiany masy w funkcji temperatury TPUs.

Na rys. 47 - 48 zostały przedstawione krzywe termograwimetryczne dla materiałów przygotowanych z wykorzystaniem glikoli różnego pochodzenia. Stwierdzono, że zarówno materiały zsyntezowane z zastosowaniem bio-glikolu oraz glikolu petrochemicznego charakteryzują się podobnymi wartościami stabilności termicznej oraz takim samym dwuetapowym rozkładem. Tym samym potwierdzono, że wpływ pochodzenia glikolu na stabilność termiczną termoplastycznych poliuretanów jest niewielki.



Rysunek 47. Wpływ rodzaju i pochodzenia stosowanego glikolu na zmianę masy w funkcji temperatury TPUs.



Rysunek 48. Wpływ rodzaju i pochodzenia stosowanego glikolu na pochodną zmiany masy w funkcji temperatury TPUs.

Tabela 17. Szczegółowe wyniki analizy termogravimetrycznej TPUs, wpływu rodzaju i pochodzenia glikolu, M_n polioliu oraz %NCO na stabilność termiczną zsyntezowanych materiałów.

Symbol	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{90\%}$ [°C]	Pozostałość w 650°C [%]	Pierwszy etap		Drugi etap	
						T [°C]	DTG [%/min]	T [°C]	DTG [%/min]
6_MPT1_B_0.95	309,8	327,8	391,5	580,7	5,21	362,5	-8,21	444,2	-9,87
6_MPT1_P_0.95	306,3	320,2	399,2	551,7	5,10	358,9	-5,22	445,1	-11,12
7_MPT1_B_0.95	305,3	324,7	382,5	551,5	5,65	358,2	-8,45	436,4	-8,76
7_MPT1_P_0.95	300,3	318,7	405,1	594,5	5,31	349,1	-6,36	438,1	-9,78
8_MPT1_B_0.95	304,5	322,3	374,5	599,4	6,85	354,5	-9,93	422,2	-6,04
8_MPT1_P_0.95	289,5	316,4	380,3	599,3	6,04	344,8	-7,97	424,1	-5,78
6_MPT2_B_0.95	310,1	327,3	392,1	580,6	4,45	351,7	-8,82	409,8	-14,03
6_MPT2_P_0.95	309,8	326,1	403,2	599,2	4,21	350,1	-5,48	423,2	-14,68
7_MPT2_B_0.95	307,6	322,1	382,6	549,2	3,22	345,6	-8,98	415,9	-7,86
7_MPT2_P_0.95	307,1	318,9	402,1	592,9	6,54	325,5	-5,68	420,7	-9,62
8_MPT2_B_0.95	305,8	319,3	379,3	584,6	6,21	345,8	-9,44	416,5	-7,49
8_MPT2_P_0.95	300,1	316,1	378,2	630,8	6,21	315,3	-6,48	418,4	-8,82
7_MPT1_pB_0.95	302,2	323,6	383,4	552,3	5,10	358,1	-8,32	435,2	-7,65
7_MPT1_pP_0.95	289,7	318,3	404,2	589,3	4,98	349,2	-5,87	437,2	-9,23
7_MPT2_pB_0.95	306,2	324,2	392,1	632,2	8,51	345,4	-7,38	411,6	-8,88
7_MPT2_pP_0.95	305,1	318,7	404,1	579,4	6,50	328,2	-5,89	416,2	-10,56

11.2.4 Analiza dynamiczno-mechaniczna

Wyniki analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych dla wybranych materiałów przedstawiono w tabeli 18 oraz na rys. 49 i 50.

Przygotowane termoplastyczne poli(etero-uretany) charakteryzują się bardzo podobnym przebiegiem zarejestrowanych krzywych. Zaobserwowano gwałtowny spadek wartości modułu zachowawczego w temperaturze ok -40°C TPUs zsyntezowanych z polioliu PT2 oraz w temp. -16°C materiałów otrzymanych z polioliu PT1. Spadek ten związany jest z przejściem polimeru ze stanu szklistego w stan lepkosprężysty, który utożsamiany jest z temperaturą zeszklenia segmentów giętkich. Jednocześnie na krzywej tangensa kąta stratności zaobserwowano maksimum wartości. Temperatura zeszklenia SS jest ściśle zależna od masy cząsteczkowej użytego polioliu i wraz z jej wzrostem przesuwają się w kierunku wartości ujemnych. Zauważono, że materiały przygotowane z wykorzystaniem 1,3-propanodiolu charakteryzują się wyższymi wartościami temperatury zeszklenia SS, wynika to z niższego stopnia separacji fazowej. Ponieważ materiały wykazujące wysokie wartości DPS wykazują niższą temperaturę zeszklenia SS, gdyż segmenty HS i SS dobrze są od siebie oddzielone. Efekt ten jest widoczny przy porównywaniu materiałów otrzymanych z prepolimerów o 6, 7 i 8% zawartości %NCO, gdyż obserwuje się niższe wartości T_{gSS} wraz ze wzrostem %NCO i DPS (tabela 13 – wartość DPS). Wszystkie przygotowane materiały wykazują prawie stałą wartość modułu zachowawczego w temperaturze poniżej T_{gSS} , ponieważ w tym zakresie ruch cząsteczek polimeru ograniczony jest do wibracji oraz krótkich obrotów w fazie elastycznej. Powyżej temperatury zeszklenia segmentów giętkich obserwuje się prawie stałą wartość E' . Niektóre z przygotowanych materiałów charakteryzują się delikatnym spadkiem E' w temperaturze ok $75 - 80^{\circ}\text{C}$, który związany jest z temperaturą zeszklenia segmentów sztywnych. W przypadku TPUs zsyntezowanych z polioliu PT2 zaobserwowano również, dodatkowy gwałtowny wzrost i następnie szybki spadek wartości modułu zachowawczego w zakresie temperaturowym od -30 do 20°C . Przejście to jest związane z zimną krystalizacją segmentów giętkich. W celu potwierdzenia występowania procesu zimnej krystalizacji dla materiałów przygotowanych z polioliu PT1 oraz PT2 zostało przeprowadzone badanie DSC. Otrzymane krzywe przedstawiono na rys. 51. Na krzywej DSC zarejestrowanej podczas drugiego grzania jest widoczna obecność kilku pików endotermicznych związanych z topnieniem segmentów elastycznych w niższych temperaturach oraz związanych z topnieniem struktur segmentów sztywnych i fazy mieszanej (HS i SS) w wysokich temperaturach (T_M – temperatura topnienia, T_C – temperatura krystalizacji). Na rys. 51 został oznaczony także proces zimnej krystalizacji, który polega na krystalizacji SS w niskich temperaturach, a następnie ich topnieniu w temperaturach dodatnich. Efekt ten zaobserwowano tylko dla materiałów przygotowanych z polioliu o $M_n = 2000$ g/mol, ze względu na wystarczająco długie łańcuchy bio-polioliu, aby nastąpił proces krystalizacji.

Ponadto materiały przygotowane z prepolimerów o wyższej procentowej zawartości nieprzereagowanych grup NCO wykazują wyższe wartości modułu zachowawczego, co jest

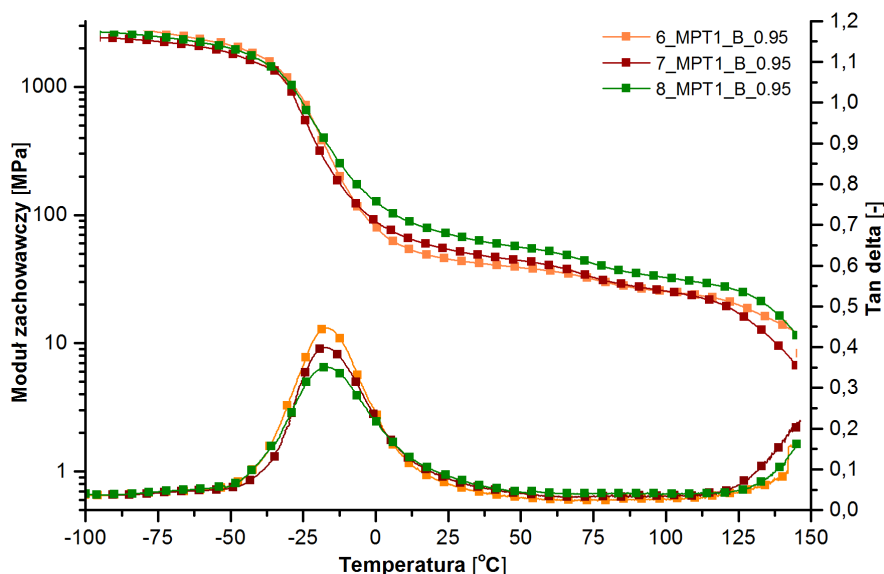


wynikiem większej ilości występujących wiązań wodorowych, które prowadzą do dodatkowego fizycznego wzmocnienia materiałów. Wyższe wartości E' wykazują również TPUy zsyntezowane z polioliu PT1, świadczy to o większej sztywności tych materiałów oraz wynika z zastosowania polioliu o krótszym łańcuchu węglowym, który nie powoduje dodatkowego uelastycznienia materiału. Zaobserwowano także, że w temperaturze powyżej 130°C następuje ponowny spadek wartości modułu zachowawczego, co świadczy o rozpoczęciu procesu przejścia TPUy w stan plastyczny. W rezultacie, czego materiał ten może być ponownie przetworzony z zastosowaniem odpowiedniej temperatury i obciążenia.

Na podstawie analizy danych DMTA zauważono także zmiany związane z maksymalną wartością tangensa kąta stratności. Wartość ta jest ściśle zależna od ilości HS w materiale i maleje wraz ze wzrostem ich udziału. Dodatkowo dla materiałów przygotowanych z polioliu o wyższej M_n oraz z użyciem 1,3-propanodiolu jest ona wyższa. Wartość tangensa kąta stratności jest ważnym kryterium przy określaniu zdolności tłumienia drgań akustycznych i mechanicznych. Zgodnie z literaturą, materiały posiadają dobre zdolności tłumiące, jeśli wartość $\tan \delta$ jest powyżej 0,3 w przedziale, co najmniej 60 stopni [234]. W związku z tym żaden z przygotowanych TPUy w tym etapie badań, nie wykazuje dobrych zdolności tłumiących.

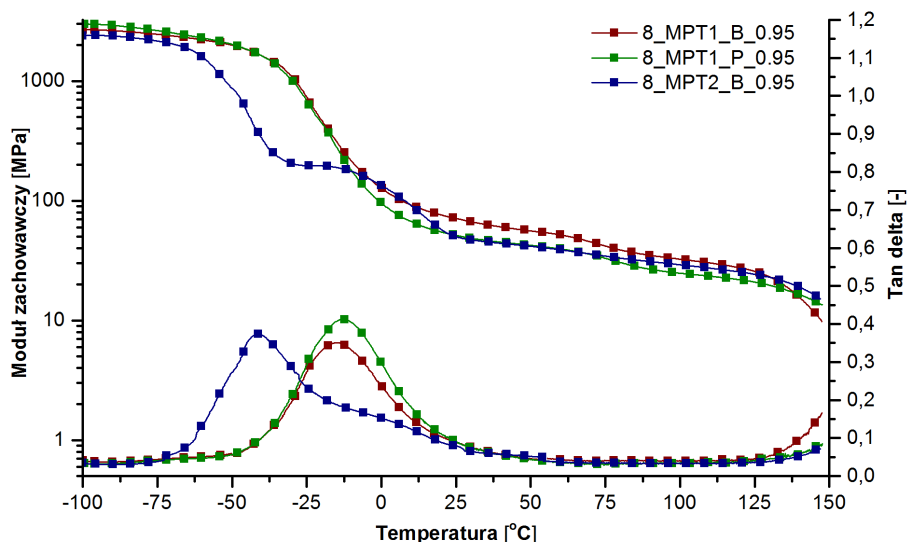
Otrzymane wyniki wykazują wpływ średniej masy cząsteczkowej użytego polioliu oraz jego pochodzenia, rodzaju glikolu, procentowej zawartości nieprzereagowanych grup NCO (%) w prepolimerze oraz stosunku molowego grup $[NCO]/[OH]$ na właściwości termo-mechaniczne zsyntezowanych termoplastycznych poliuretanów.

Wszystkie przygotowane termoplastyczne poli(etero-uretany) charakteryzują się podobnym przebiegiem krzywych bez względu na pochodzenie stosowanego glikolu.

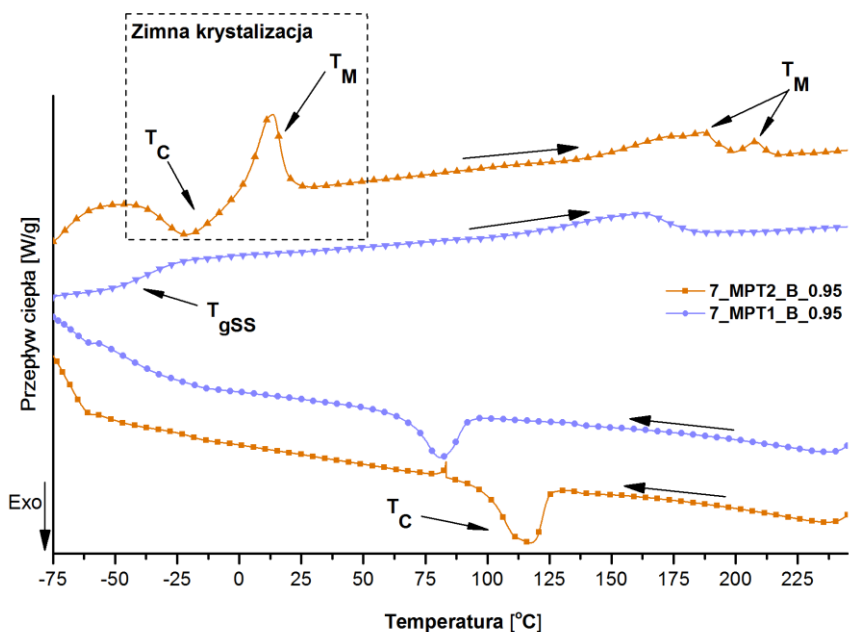


Rysunek 49. Wpływ stężenia grup izocyjanianowych w prepolimerze uretanowym na przebieg krzywych DMTA zarejestrowanych dla zsyntezowanych TPUy.





Rysunek 50. Wpływ średniej masy cząsteczkowej polioliu oraz rodzaju przedłużacza łańcucha prepolimeru na przebieg krzywych DMTA zarejestrowanych dla zsyntezowanych TPUs.



Rysunek 51. Wpływ średniej masy cząsteczkowej stosowanego polioliu na przebieg krzywych DSC. Poziomą strzałką zaznaczono kierunek zmiany temperatury.



Tabela 18. Zestawienie danych otrzymanych z przeprowadzonych pomiarów DMTA zsyntezowanych TPUs.

Symbol	T _{gSS} [°C] (DMTA)	tan δ	E' max [MPa]	Moduł zachowawczy E' [MPa] w temp.			Temp. w max. piku na krzywej E''	E'' max [MPa]
				T _{gSS}	25°C	100°C		
6_MPT1_B_0.95	-15,3	0,39	2369	247	53	26	-28,7	234
6_MPT1_P_0.95	-12,5	0,45	2947	211	45	24	-27,1	230
7_MPT1_B_0.95	-15,8	0,37	2478	282	62	30	-28,6	221
7_MPT1_P_0.95	-12,8	0,43	2963	220	49	27	-27,7	219
8_MPT1_B_0.95	-16,6	0,35	2670	323	71	32	-28,8	220
8_MPT1_P_0.95	-13,0	0,41	2987	228	51	26	-28,8	214
6_MPT2_B_0.95	-41,1	0,43	2145	254	39	24	-50,2	240
6_MPT2_P_0.95	-38,7	0,47	2268	232	32	22	-50,4	237
7_MPT2_B_0.95	-41,2	0,40	2354	301	42	27	-51,4	234
7_MPT2_P_0.95	-39,6	0,41	2489	287	38	25	-51,6	226
8_MPT2_B_0.95	-41,2	0,38	2386	365	50	30	-52,5	224
8_MPT2_P_0.95	-40,1	0,42	2738	310	49	28	-52,4	210
7_MPT1_pB_0.95	-16,1	0,32	2378	278	63	26	-28,1	224
7_MPT1_pP_0.95	-13,1	0,41	2812	228	50	26	-27,7	220
7_MPT2_pB_0.95	-40,4	0,39	2311	298	43	24	-50,8	232
7_MPT2_pP_0.95	-38,2	0,40	2500	287	41	23	-50,6	221

11.2.5 Wytrzymałość na rozciąganie

Otrzymane wyniki podczas statycznej próby rozciągania przygotowanych TPUs z wykorzystaniem petrochemicznego polioliu przedstawiono w **tabelach 19 – 22**. Dwie pierwsze tabele dotyczą materiałów zsyntezowanych z polioliu PTMG 1000 g/mol, a kolejne dwie prezentują wyniki wytrzymałości na rozciąganie TPUs otrzymanych z wykorzystaniem polioliu PTMG 2000 g/mol. W wyniku przeprowadzonych badań ustalono wpływ stężenia grup izocyjanianowych w prepolimerze, zawartości segmentów sztywnych, stosunku molowego grup [NCO]/[OH], średniej masy cząsteczkowej polioliu oraz rodzaju i pochodzenia wykorzystywanego glikolu na właściwości mechaniczne materiałów poliuretanowych.

Zauważono, że termoplastyczne poli(etero-uretany) przygotowane z wykorzystaniem prepolimeru o mniejszej zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych charakteryzują się gorszą wytrzymałością na rozciąganie, w porównaniu do materiałów zsyntezowanych z użyciem prepolimeru o wyższej procentowej zawartości grup NCO. Termoplastyczne poliuretany otrzymane z prepolimeru o 8% stężeniu grup izocyjanianowych oraz polioliu PT1 wykazują wytrzymałość na rozciąganie w zakresie 15 – 37 MPa oraz wydłużenie przy zerwaniu w przedziale 484 - 630%. Podczas gdy te zsyntezowane z prepolimeru o 6% NCO i polioliu PT1 charakteryzują się wartościami TS_b w przedziale od 11 do 22 MPa oraz ϵ od 326% do 560%.

W przypadku zastosowania polioliu o wyższej średniej masie cząsteczkowej zaobserwowano wzrost parametrów wytrzymałościowych polimeru. Dla TPUs, gdzie %NCO = 8 wartości TS_b znajdują się w zakresie od 18 do 37 MPa, a wydłużenie przy zerwaniu mieści się w przedziale od 514 do 690%. Natomiast dla TPUs otrzymanych z użyciem polioliu PT2 oraz wykorzystaniem prepolimeru o 6% stężeniu grup NCO, wartości TS_b wynoszą od 13 do 29 MPa, a ϵ od 380 do 640%. Tak duże różnice pomiędzy materiałami przygotowanymi z prepolimerów o różnym stężeniu grup %NCO wynikają z różnej zawartości segmentów sztywnych i wiązań wodorowych powodujących dodatkowe wzmocnienie materiału. Jednocześnie stwierdzono, że różnice w budowie stosowanych glikoli mają istotny wpływ na właściwości mechaniczne TPUs. Materiały przygotowane z zastosowaniem 1,4-butanodiolu jako przedłużacza łańcucha prepolimeru charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie, spowodowane jest to powstaniem większej ilości wiązań wodorowych pomiędzy grupami uretanowymi HS w rezultacie większej zawartości HS. Zaobserwowano także, wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] na właściwości wytrzymałościowe materiałów TS_b oraz ϵ . Wraz ze wzrostem tego stosunku zaobserwowano zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia przy zerwaniu.

Podczas statycznej próby rozciągania próbek wyznaczono także wydłużenie względne po zerwaniu (ϵ_t), moduł Younga oraz moduły 100 i 300%.



Zauważono, że TPUs przygotowane z prepolimerów o niższej zawartości HS charakteryzują się niższymi wartościami ϵ_t , dodatkowo najwyższe wartości wykazują materiały otrzymane przy stosunku molowym $[NCO]/[OH]$ równym 0.95.

Stwierdzono, że wartość modułu Younga jest silnie zależna od ilości segmentów sztywnych w materiale i znacznie rośnie wraz ze wzrostem zawartości HS. Ponadto TPUs zsyntezowane z wykorzystaniem 1,4-butanodiolu jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego charakteryzują się wyższymi wartościami modułu Younga, w porównaniu do TPUs przygotowanych z użyciem 1,3-propanodiolu. Wynika to z większej ilości wiązań wodorowych oraz HS w tych materiałach. Ponadto świadczy to o większej sztywności tych materiałów. Wartości modułu Younga TPUs otrzymanych z użyciem PT1 oraz BIO-BDO mieszczą się w zakresie od 23,2 do 42,2 MPa, a TPUs zsyntezowanych z wykorzystaniem PT1 i BIO-PDO znajdują się w przedziale od 20,6 do 36,5 MPa. W przypadku materiałów otrzymanych z wykorzystaniem polioliu PT2 wartości te maleją i wynoszą odpowiednio dla TPUs, którego łańcuch został przedłużony BIO-BDO od 18,4 do 36,9 MPa, a dla TPUs otrzymanych z zastosowaniem BIO-PDO znajdują się w zakresie od 17,8 do 34,2 MPa

Stwierdzono występowanie takiej samej zależności pomiędzy badanymi parametrami, a wartościami modułów 100 i 300%. Wyższe wartości modułów 100 i 300% dla TPUs przygotowanych z polioliu PT1 świadczą o wzroście wytrzymałości na rozciąganie spowodowanej dużą zawartością segmentów sztywnych dla tych materiałów w pierwszym etapie rozciągania, gdzie ilość HS ma zdecydowany wpływ na wartość wytrzymałości na rozciąganie. Dopiero w końcowym etapie badania ujawnia się wpływ zastosowanego polioliu, gdzie wraz ze wzrostem M_n polioliu obserwuje się wzrost wydłużenia przy zerwaniu.

Analizując wszystkie zebrane wyniki podczas badania wytrzymałości na rozciąganie w warunkach statycznych, zauważono, że średnia masa cząsteczkowa użytego polioliu miała ogromny wpływ na otrzymane wyniki. Materiały przygotowane z polioliu o wyższej wartości M_n charakteryzowały się wyższymi wartościami T_{Sb} , ϵ , oraz ϵ_t , jednakże niższymi wartościami modułów 100, 300 oraz modułu Younga. Zastosowanie polioliu PT1 spowodowało wzrost wartości modułu Younga oraz sztywności materiału ze względu na duży udział segmentów sztywnych oraz wykorzystanie polioliu o krótszym łańcuchu, a więc i o niższej elastyczności. W związku z powyższym TPUs syntezowane z polioliu PT2 wykazują wyższe wartości wydłużenia przy zerwaniu.

Wszystkie przygotowane materiały zarówno z wykorzystaniem bio, jak i petrochemicznych glikoli wykazują bardzo podobne wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wszystkich innych parametrów badanych podczas statycznej próby wytrzymałościowej.



WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ I

Tabela 19. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie TPUs zsyntezowanych z użyciem polioliu (PT1), diizocyanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-PDO oraz BIO-BDO).

Symbol	TS _b [MPa]	ε [%]	ε _t [%]	E [MPa]	M100 [MPa]	M300 [MPa]
6_MPT1_B_0.9	13,1 ± 0,3	430 ± 15	11 ± 13	24,8 ± 0,9	5,9 ± 0,1	10,2 ± 0,1
6_MPT1_B_0.95	17,3 ± 0,5	514 ± 34	59 ± 10	23,9 ± 1,1	6,2 ± 0,1	10,6 ± 0,2
6_MPT1_B_1.0	22,6 ± 0,9	560 ± 10	21 ± 8	23,2 ± 1,5	6,4 ± 0,2	12,8 ± 0,3
6_MPT1_P_0.9	11,4 ± 0,4	326 ± 33	24 ± 18	20,2 ± 0,2	5,4 ± 0,2	9,3 ± 0,2
6_MPT1_P_0.95	14,7 ± 0,5	434 ± 22	52 ± 11	21,7 ± 0,2	6,0 ± 0,1	10,5 ± 0,3
6_MPT1_P_1.0	20,6 ± 0,3	540 ± 20	19 ± 4	23,1 ± 0,6	6,1 ± 0,1	12,1 ± 0,1
7_MPT1_B_0.9	14,6 ± 0,2	444 ± 16	18 ± 9	37,7 ± 0,1	8,1 ± 0,2	11,9 ± 0,3
7_MPT1_B_0.95	24,6 ± 0,7	536 ± 10	69 ± 5	36,3 ± 0,9	8,8 ± 0,4	15,3 ± 0,2
7_MPT1_B_1.0	29,6 ± 3,4	570 ± 23	45 ± 5	34,5 ± 1,2	8,9 ± 0,1	17,6 ± 0,2
7_MPT1_P_0.9	13,7 ± 1,0	422 ± 12	29 ± 15	32,6 ± 0,2	6,5 ± 0,3	11,4 ± 0,3
7_MPT1_P_0.95	22,2 ± 1,4	490 ± 34	71 ± 12	31,4 ± 0,8	7,1 ± 0,2	14,1 ± 0,2
7_MPT1_P_1.0	26,3 ± 2,1	555 ± 28	38 ± 10	30,3 ± 2,1	7,5 ± 0,1	16,8 ± 0,5
8_MPT1_B_0.9	16,7 ± 0,1	514 ± 23	32 ± 10	42,2 ± 1,6	9,2 ± 0,1	12,8 ± 0,4
8_MPT1_B_0.95	29,2 ± 2,0	543 ± 86	72 ± 11	41,4 ± 2,2	10,5 ± 0,1	16,6 ± 0,4
8_MPT1_B_1.0	36,6 ± 1,0	630 ± 43	60 ± 10	40,2 ± 1,1	10,8 ± 0,4	17,8 ± 0,3
8_MPT1_P_0.9	15,4 ± 1,3	484 ± 21	38 ± 8	36,5 ± 1,1	8,7 ± 0,1	14,6 ± 0,5
8_MPT1_P_0.95	24,8 ± 1,0	500 ± 21	87 ± 9	35,6 ± 0,9	9,8 ± 0,3	15,7 ± 0,4
8_MPT1_P_1.0	28,0 ± 2,4	602 ± 12	56 ± 10	35,1 ± 0,1	10,1 ± 0,1	17,2 ± 0,6

Tabela 20. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie TPUs zsyntezowanych z użyciem polioliu (PT1), diizocyanianu (MDI) oraz petrochemicznego glikolu (PDO oraz BDO).

Symbol	TS _b [MPa]	ε [%]	ε _t [%]	E [MPa]	M100 [MPa]	M300 [MPa]
6_MPT1_pB_0.95	16,3 ± 0,5	500 ± 21	62 ± 12	23,2 ± 1,3	6,4 ± 0,1	10,8 ± 0,2
6_MPT1_pP_0.95	12,9 ± 3,1	385 ± 34	44 ± 9	16,3 ± 0,6	5,4 ± 0,2	10,3 ± 0,2
7_MPT1_pB_0.9	14,5 ± 0,5	423 ± 21	21 ± 10	31,5 ± 0,9	6,8 ± 0,1	11,9 ± 0,1
7_MPT1_pB_0.95	23,9 ± 1,0	489 ± 13	51 ± 8	30,8 ± 1,1	7,1 ± 0,3	14,1 ± 0,1
7_MPT1_pB_1.0	28,8 ± 3,4	551 ± 31	43 ± 5	25,6 ± 2,0	7,3 ± 0,1	16,9 ± 0,2
7_MPT1_pP_0.9	14,2 ± 1,8	349 ± 56	31 ± 3	27,5 ± 1,7	5,9 ± 0,1	10,3 ± 0,1
7_MPT1_pP_0.95	22,1 ± 2,2	440 ± 50	66 ± 9	26,7 ± 1,2	6,4 ± 0,2	12,3 ± 0,2
7_MPT1_pP_1.0	25,5 ± 4,6	477 ± 35	44 ± 4	24,8 ± 1,7	6,8 ± 0,1	14,1 ± 0,2
8_MPT1_pB_0.95	27,5 ± 1,6	570 ± 21	69 ± 11	39,4 ± 0,1	9,8 ± 0,2	15,9 ± 0,2
8_MPT1_pP_0.95	22,4 ± 0,7	506 ± 10	50 ± 9	36,0 ± 0,2	9,4 ± 0,2	14,6 ± 0,2

Tabela 21. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie TPUs otrzymanych z użyciem bio-glikolu (BIO-PDO / BIO-BDO), polioliu PT2 oraz MDI.

Symbol	TS _b [MPa]	ε [%]	ε _t [%]	E [MPa]	M100 [MPa]	M300 [MPa]
6_MPT2_B_0.9	13,6 ± 1,1	516 ± 39	28 ± 10	20,6 ± 1,9	5,1 ± 0,2	9,1 ± 0,2
6_MPT2_B_0.95	18,6 ± 0,5	600 ± 28	78 ± 12	19,8 ± 1,0	5,3 ± 0,1	10,1 ± 0,1
6_MPT2_B_1.0	29,1 ± 0,9	640 ± 21	55 ± 5	18,4 ± 0,1	5,8 ± 0,2	11,2 ± 0,2
6_MPT2_P_0.9	12,8 ± 1,6	380 ± 79	25 ± 2	20,3 ± 2,2	4,8 ± 0,1	8,9 ± 0,1
6_MPT2_P_0.95	15,5 ± 2,1	473 ± 39	62 ± 7	18,9 ± 0,3	5,3 ± 0,1	9,8 ± 0,1
6_MPT2_P_1.0	23,2 ± 2,7	570 ± 48	32 ± 8	17,8 ± 0,3	5,6 ± 0,1	10,4 ± 0,2
7_MPT2_B_0.9	14,8 ± 0,8	530 ± 61	33 ± 3	26,3 ± 1,3	6,2 ± 0,1	10,2 ± 0,2
7_MPT2_B_0.95	26,2 ± 0,9	598 ± 11	84 ± 5	25,9 ± 2,0	6,6 ± 0,2	11,2 ± 0,3
7_MPT2_B_1.0	30,9 ± 1,2	657 ± 10	49 ± 3	24,9 ± 1,8	6,8 ± 0,2	13,8 ± 0,2
7_MPT2_P_0.9	14,0 ± 0,3	490 ± 25	34 ± 12	24,5 ± 2,4	5,0 ± 0,4	9,8 ± 0,4
7_MPT2_P_0.95	23,8 ± 0,7	510 ± 29	79 ± 8	23,0 ± 1,3	6,4 ± 0,2	11,1 ± 0,6
7_MPT2_P_1.0	27,8 ± 0,9	610 ± 19	50 ± 10	21,9 ± 1,7	6,6 ± 0,1	12,5 ± 0,2
8_MPT2_B_0.9	16,3 ± 1,1	554 ± 21	36 ± 20	36,9 ± 1,2	7,1 ± 0,1	12,0 ± 0,3
8_MPT2_B_0.95	30,1 ± 2,1	619 ± 34	92 ± 10	34,6 ± 1,2	7,6 ± 0,2	15,8 ± 0,1
8_MPT2_B_1.0	36,7 ± 1,2	690 ± 23	57 ± 5	32,2 ± 1,0	8,1 ± 0,2	16,7 ± 0,2
8_MPT2_P_0.9	18,2 ± 1,1	534 ± 21	32 ± 7	34,2 ± 0,2	6,4 ± 0,2	12,4 ± 0,2
8_MPT2_P_0.95	27,1 ± 2,1	589 ± 34	88 ± 5	32,3 ± 0,6	7,4 ± 0,1	14,4 ± 0,3
8_MPT2_P_1.0	21,7 ± 1,2	660 ± 23	70 ± 10	30,3 ± 2,2	7,9 ± 0,5	15,1 ± 0,1

Tabela 22. Wyniki otrzymane podczas statycznej próby rozciągania TPUs otrzymanych z użyciem petrochemicznego glikolu (PDO / BDO), polioliu PT2 oraz MDI.

Symbol	TS _b [MPa]	ε [%]	ε _t [%]	E [MPa]	M100 [MPa]	M300 [MPa]
6_MPT2_pB_0.95	19,1 ± 1,1	609 ± 23	73 ± 8	19,3 ± 0,8	4,9 ± 0,1	9,4 ± 0,3
6_MPT2_pP_0.95	16,2 ± 0,2	470 ± 35	54 ± 7	18,6 ± 0,8	4,5 ± 0,3	8,8 ± 0,4
7_MPT2_pB_0.9	14,1 ± 0,2	462 ± 20	32 ± 5	25,1 ± 2,1	5,3 ± 0,2	9,9 ± 0,1
7_MPT2_pB_0.95	25,2 ± 0,9	620 ± 35	82 ± 7	23,4 ± 0,1	6,4 ± 0,2	11,1 ± 0,2
7_MPT2_pB_1.0	29,1 ± 1,2	680 ± 56	50 ± 4	22,0 ± 0,2	6,6 ± 0,1	12,3 ± 0,2
7_MPT2_pP_0.9	13,9 ± 0,9	426 ± 21	28 ± 9	24,9 ± 1,3	5,1 ± 0,1	9,2 ± 0,1
7_MPT2_pP_0.95	21,3 ± 0,8	520 ± 31	61 ± 10	23,0 ± 0,1	5,3 ± 0,1	10,4 ± 0,2
7_MPT2_pP_1.0	24,9 ± 1,1	590 ± 14	40 ± 6	21,3 ± 0,5	6,1 ± 0,2	11,1 ± 0,4
8_MPT2_pB_0.95	28,4 ± 0,5	630 ± 21	90 ± 10	35,6 ± 2,2	7,5 ± 0,1	14,7 ± 0,2
8_MPT2_pP_0.95	24,5 ± 1,2	569 ± 12	74 ± 11	33,6 ± 0,8	7,1 ± 0,3	13,3 ± 0,2

11.2.6 Twardość i gęstość

W **tabeli 23** przedstawiono wyniki twardości i gęstości TPUs przygotowanych z wykorzystaniem bio-glikolu jako przedłużacza łańcucha prepolimeru. Natomiast w **tabeli 24** zamieszczono rezultaty badań dla materiałów zsyntezowanych w 100% z monomerów pochodzenia petrochemicznego.

Termoplastyczne poli(etero-uretany) zsyntezowane z polioliu o średniej masie cząsteczkowej równej 1000 g/mol posiadają twardość od 78 do 92 °ShA. Podczas gdy te zsyntezowane z polioliu o średniej masie cząsteczkowej 2000 g/mol charakteryzują się twardością od 76 do 90 °ShA. Zaobserwowano, że wraz z obniżeniem M_n stosowanego polioliu twardość przygotowanych TPUs rośnie, co jest rezultatem większej zawartości HS dla termoplastycznych poli(etero-uretanach) przygotowanych z polioliu PT1.

Zauważono także, że materiały przygotowane z wykorzystaniem 1,4-butanodiolu pochodzenia roślinnego oraz petrochemicznego charakteryzują się wyższą twardością, w porównaniu do materiałów syntezowanych z użyciem 1,3-propanodiolu.

Dodatkowo twardość wszystkich zsyntezowanych TPUs rośnie wraz ze wzrostem procentowej zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych w wykorzystywanym prepolimerze. Wynika to z większej ilości segmentów sztywnych w tych materiałach, które odpowiadają za zwiększenie twardości oraz sztywności otrzymanych TPUs.

Stwierdzono, że na twardość zsyntezowanych materiałów ma także wpływ stosunek molowy grup izocyjanianowych do hydroksylowych podczas przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego. Zaobserwowano wzrost twardości wszystkich przygotowanych TPUs wraz ze wzrostem tego stosunku.

W **tabelach 23 i 24** zaprezentowano wyniki gęstości dla zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów). Wszystkie materiały przygotowane z zastosowaniem bio-glikoli jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego charakteryzują się podobną gęstością w przedziale od 1,080 do 1,136 g/cm³. Obserwuje się nieznaczne zwiększenie gęstości dla materiałów zsyntezowanych z polioliu o mniejszej średniej masie cząsteczkowej oraz bio-glikolu BIO-PDO, wynika to z większej gęstości tych monomerów.

Stwierdzono także, że TPUs otrzymane z wykorzystaniem glikoli o różnym pochodzeniu charakteryzują się podobnymi wartościami twardości i gęstości.



Tabela 23. Wyniki twardości oraz gęstości termoplastycznych poli(etero-uretanów) zsyntezowanych z wykorzystaniem bio-glikolu (BIO-PDO / BIO-BDO), polioliu (PT1 / PT2) oraz diizocyjanianu (MDI).

Symbol	H [°ShA]	d [g/cm ³]	Symbol	H [°ShA]	d [g/cm ³]
6_MPT1_B_0.9	80,8 ± 0,4	1,116 ± 0,002	6_MPT2_B_0.9	77,9 ± 0,1	1,085 ± 0,004
6_MPT1_B_0.95	81,4 ± 0,5	1,113 ± 0,004	6_MPT2_B_0.95	78,9 ± 0,5	1,083 ± 0,001
6_MPT1_B_1.0	82,1 ± 0,7	1,109 ± 0,003	6_MPT2_B_1.0	79,3 ± 0,2	1,081 ± 0,002
6_MPT1_P_0.9	78,4 ± 0,3	1,121 ± 0,007	6_MPT2_P_0.9	76,1 ± 0,3	1,087 ± 0,003
6_MPT1_P_0.95	79,2 ± 0,2	1,119 ± 0,003	6_MPT2_P_0.95	77,1 ± 0,2	1,083 ± 0,002
6_MPT1_P_1.0	79,9 ± 0,1	1,115 ± 0,003	6_MPT2_P_1.0	77,5 ± 0,3	1,080 ± 0,002
7_MPT1_B_0.9	84,7 ± 0,2	1,121 ± 0,006	7_MPT2_B_0.9	80,9 ± 0,2	1,092 ± 0,002
7_MPT1_B_0.95	85,5 ± 0,3	1,119 ± 0,001	7_MPT2_B_0.95	82,7 ± 0,3	1,090 ± 0,008
7_MPT1_B_1.0	86,6 ± 0,2	1,116 ± 0,003	7_MPT2_B_1.0	83,6 ± 0,6	1,089 ± 0,010
7_MPT1_P_0.9	82,1 ± 0,1	1,131 ± 0,003	7_MPT2_P_0.9	79,0 ± 0,4	1,101 ± 0,005
7_MPT1_P_0.95	84,4 ± 0,4	1,130 ± 0,001	7_MPT2_P_0.95	80,3 ± 0,5	1,098 ± 0,003
7_MPT1_P_1.0	85,8 ± 0,1	1,127 ± 0,002	7_MPT2_P_1.0	81,9 ± 0,3	1,094 ± 0,009
8_MPT1_B_0.9	89,2 ± 0,7	1,129 ± 0,003	8_MPT2_B_0.9	87,8 ± 0,1	1,110 ± 0,012
8_MPT1_B_0.95	90,6 ± 0,8	1,125 ± 0,003	8_MPT2_B_0.95	88,9 ± 0,1	1,105 ± 0,002
8_MPT1_B_1.0	91,8 ± 0,4	1,121 ± 0,001	8_MPT2_B_1.0	89,1 ± 0,1	1,102 ± 0,007
8_MPT1_P_0.9	88,3 ± 0,5	1,136 ± 0,010	8_MPT2_P_0.9	85,8 ± 0,2	1,120 ± 0,015
8_MPT1_P_0.95	88,9 ± 0,7	1,132 ± 0,003	8_MPT2_P_0.95	86,6 ± 0,1	1,116 ± 0,004
8_MPT1_P_1.0	89,4 ± 0,3	1,130 ± 0,001	8_MPT2_P_1.0	87,7 ± 0,2	1,114 ± 0,002

Tabela 24. Wyniki twardości oraz gęstości TPUs zsyntezowanych z użyciem petrochemicznego glikolu (PDO / BDO), polioliu (PT1 / PT2) oraz diizocyjanianu (MDI).

Symbol	H [°ShA]	d [g/cm ³]	Symbol	H [°ShA]	d [g/cm ³]
6_MPT1_pB_0.95	81,8 ± 0,6	1,101 ± 0,002	6_MPT2_pB_0.95	79,2 ± 0,3	1,070 ± 0,001
6_MPT1_pP_0.95	80,2 ± 0,4	1,103 ± 0,002	6_MPT2_pP_0.95	77,3 ± 0,2	1,074 ± 0,005
7_MPT1_pB_0.9	83,1 ± 0,3	1,111 ± 0,001	7_MPT2_pB_0.9	80,1 ± 0,5	1,084 ± 0,0001
7_MPT1_pB_0.95	85,8 ± 0,2	1,106 ± 0,003	7_MPT2_pB_0.95	81,3 ± 0,4	1,081 ± 0,007
7_MPT1_pB_1.0	86,4 ± 0,1	1,105 ± 0,002	7_MPT2_pB_1.0	82,8 ± 0,3	1,079 ± 0,001
7_MPT1_pP_0.9	82,7 ± 0,2	1,110 ± 0,002	7_MPT2_pP_0.9	79,8 ± 0,2	1,084 ± 0,001
7_MPT1_pP_0.95	84,2 ± 0,9	1,107 ± 0,002	7_MPT2_pP_0.95	80,5 ± 0,3	1,089 ± 0,003
7_MPT1_pP_1.0	85,6 ± 0,3	1,105 ± 0,001	7_MPT2_pP_1.0	81,1 ± 0,3	1,082 ± 0,004
8_MPT1_pB_0.95	91,1 ± 0,1	1,117 ± 0,002	8_MPT2_pB_0.95	88,3 ± 0,5	1,092 ± 0,005
8_MPT1_pP_0.95	89,0 ± 0,1	1,120 ± 0,001	8_MPT2_pP_0.95	87,1 ± 0,4	1,099 ± 0,003



11.2.7 Wskaźnik szybkości płynięcia

Kolejnym przeprowadzonym badaniem potwierdzającym charakter termoplastyczny materiałów był pomiar wartości wskaźnika szybkości płynięcia. Wiadomo, że badanie MFI można wykonać tylko dla materiałów, które nie są chemicznie usieciowane, gdyż te drugie nie płyną pod wpływem temperatury i obciążenia ze względu na występujące wiązania sieciujące. Otrzymane wyniki badań dla TPUs przedstawiono w **tabeli 25**.

Zaobserwowano, że wzrost procentowej zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%) spowodował znaczny spadek wartości MFR. Ponadto, wartość wskaźnika szybkości płynięcia rośnie wraz ze wzrostem temperatury badania. Dodatkowo, TPUs przygotowane z użyciem polioliu o większej średniej masie cząsteczkowej wykazują niższe wartości MFR w tych samych warunkach, co materiały zsyntezowane z polioliu PT1, wynika to z większej ilości wiązań wodorowych między grupami uretanowymi HS TPUs otrzymanych z użyciem PT2. Jednocześnie materiały te charakteryzują się wyższymi wartościami energii aktywacji niezbędnej do procesu przetworzenia materiału, co potwierdza fizyczne usieciowanie materiału oraz jego wzmocnienie w wyniku występowania wiązań wodorowych, co było potwierdzone wynikami badań mechanicznych. W rezultacie należy użyć większej siły (temperatura i obciążenie) w celu zniszczenia H-wiązań i rozpoczęcia procesu przetwórstwa termoplastycznych poliuretanów

Stwierdzono, że na wartość MFR oraz E_a wpływa także rodzaj bio-glikolu. TPUs otrzymane z użyciem BIO-PDO charakteryzują się niższymi wartościami E_a oraz wyższymi wartościami wskaźnika szybkości płynięcia, co spowodowane jest mniejszą ilością HS i wiązań wodorowych w tych materiałach. W rezultacie termoplastyczne poli(etero-uretany) przygotowane z zastosowaniem BIO-PDO można przetworzyć z wykorzystaniem zarówno niższej temperatury, jak i niższego ciśnienia, w konsekwencji proces ponownego przetwórstwa TPUs, których łańcucha prepolimeru został przedłużony z wykorzystaniem BIO-PDO jest mniej kosztowny.



Tabela 25. Wyniki MFR oraz energii aktywacji TPUs przygotowanych z wykorzystaniem petrochemicznego poliolu (PT1 / PT2), diizocyanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-PDO / BIO-BDO).

Symbol	170 °C, 5kg		175 °C, 5kg		180 °C, 5kg		E _a [kJ/mol]
	MFR	MVR	MFR	MVR	MFR	MVR	
	[g/10min]	[cm ³ /10min]	[g/10min]	[cm ³ /10min]	[g/10min]	[cm ³ /10min]	
6_MPT1_B_0.95	14,2 ± 0,3	14,4 ± 0,4	15,6 ± 0,4	15,7 ± 0,1	18,3 ± 0,2	18,3 ± 0,1	42,3 ± 1,8
6_MPT1_P_0.95	17,1 ± 0,1	17,1 ± 0,2	18,1 ± 0,2	18,2 ± 0,2	20,2 ± 0,3	20,3 ± 0,3	27,8 ± 2,6
7_MPT1_B_0.95	11,4 ± 0,2	11,5 ± 0,1	13,4 ± 0,3	13,5 ± 0,2	16,7 ± 0,2	16,8 ± 0,1	63,7 ± 3,1
7_MPT1_P_0.95	14,7 ± 0,1	14,8 ± 0,1	16,2 ± 0,3	16,4 ± 0,1	18,9 ± 0,3	19,1 ± 0,1	41,9 ± 1,3
8_MPT1_B_0.95	6,1 ± 0,5	6,3 ± 0,1	8,6 ± 0,6	8,7 ± 0,6	13,6 ± 0,5	13,6 ± 0,6	133,8 ± 6,4
8_MPT1_P_0.95	9,2 ± 0,1	9,3 ± 0,3	11,4 ± 0,1	11,5 ± 0,2	13,5 ± 0,4	13,6 ± 0,5	64,1 ± 2,7
6_MPT2_B_0.95	9,4 ± 0,1	9,6 ± 0,2	10,5 ± 0,3	10,7 ± 0,2	13,2 ± 0,3	13,5 ± 0,1	56,6 ± 4,4
6_MPT2_P_0.95	12,4 ± 0,2	12,5 ± 0,1	14,2 ± 0,2	14,4 ± 0,3	18,5 ± 0,5	18,8 ± 0,5	66,7 ± 2,1
7_MPT2_B_0.95	6,2 ± 0,3	6,4 ± 0,1	8,0 ± 0,2	8,2 ± 0,1	11,2 ± 0,4	11,3 ± 0,2	98,7 ± 1,1
7_MPT2_P_0.95	10,8 ± 0,2	11,1 ± 0,3	13,4 ± 0,2	13,5 ± 0,1	16,5 ± 0,1	16,6 ± 0,2	70,8 ± 3,0
8_MPT2_B_0.95	4,1 ± 0,1	4,3 ± 0,2	6,1 ± 0,3	6,3 ± 0,4	10,0 ± 0,1	10,3 ± 0,2	148,8 ± 2,9
8_MPT2_P_0.95	7,2 ± 0,3	7,3 ± 0,2	9,3 ± 0,4	9,4 ± 0,3	12,9 ± 0,2	13,1 ± 0,1	97,3 ± 5,4



WYNIKI BADAŃ ETAPU 2

Termoplastyczne poli(etero-uretany) zsyntezowano z wykorzystaniem:

- poliolu roślinnego: **PO3G 1000 / PO3G 2000 g/mol**
- glikolu roślinnego: **BIO-BDO / BIO-PDO**
- petrochemicznego diizocyjanianu: **MDI**

11.3 Charakterystyka prepolimerów etero-uretanowych

11.3.1 Struktura chemiczna

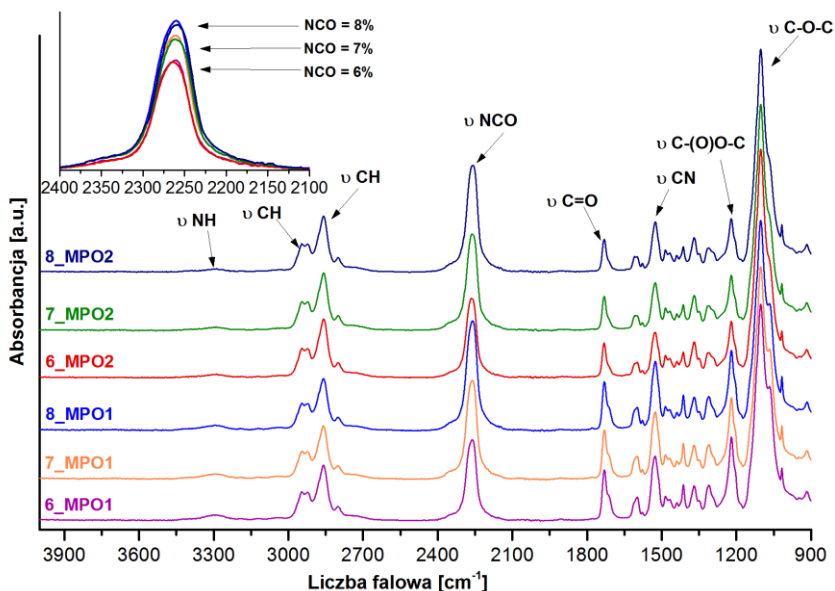
Strukturę chemiczną prepolimerów scharakteryzowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego. Otrzymane widma przedstawiono na **rys. 52 i 53**.

Na widmach FTIR zaobserwowano występowanie następujących pasm absorpcyjnych:

- Szerokie pasmo z maksimum przy 3300 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających grupy -NH utworzonego ugrupowania uretanowego;
- Multipletowe pasmo w zakresie liczby falowej $2970 - 2800\text{ cm}^{-1}$ związane jest z asymetrycznymi i symetrycznymi drganiami rozciągającymi grupy -CH ;
- Intensywne pasmo z maksimum przy liczbie falowej 2260 cm^{-1} koresponduje z drganiami rozciągającymi grupy -NCO . Grupy te znajdują się na końcach łańcucha prepolimeru i są zdolne do dalszej reakcji z grupami -OH pochodzącymi od przedłużacza łańcucha prepolimeru;
- Pasmo w zakresie liczby falowej $1760 - 1690\text{ cm}^{-1}$ zostało przypisane drganiom rozciągających grupy karbonylowej powstałego ugrupowania uretanowego;
- Pasmo z maksimum przy liczbie 1530 cm^{-1} związane jest z drganiami rozciągającymi grupy -CN ugrupowania uretanowego;
- Pojedyncze pasmo z maksimum przy 1210 cm^{-1} koresponduje z drganiami rozciągającymi grupy estrowej C(O)O-C ;
- Szerokie, intensywne pasmo z maksimum przy 1100 cm^{-1} przypisane zostało drganiom rozciągającym grupy eterowej C-O-C .

W wyniku analizy widm stwierdzono, że monomery wykorzystane do syntezy prepolimerów uległy przereagowaniu zgodnie z założeniami, gdyż zaobserwowano pojawienie się charakterystycznych pasm pochodzących od drgań rozciągających grupy -NH , -C=O oraz -CN przy liczbach falowych 3300 cm^{-1} , $1720 - 1690\text{ cm}^{-1}$ oraz 1530 cm^{-1} powstałego ugrupowania uretanowego. Dodatkowo stwierdzono brak obecności pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy -OH wykorzystanego bio-poliolu przy liczbie falowej 3600 cm^{-1} . Ponadto, zaobserwowano zmianę intensywności pasma występującego przy liczbie falowej 2260 cm^{-1} charakterystycznego dla drgań rozciągających grupy -N=C=O . Zauważono, że wraz ze wzrostem stężenia grup izocyjanianowych (%) w danym prepolimerze, nastąpił wzrost absorpcji tego pasma.

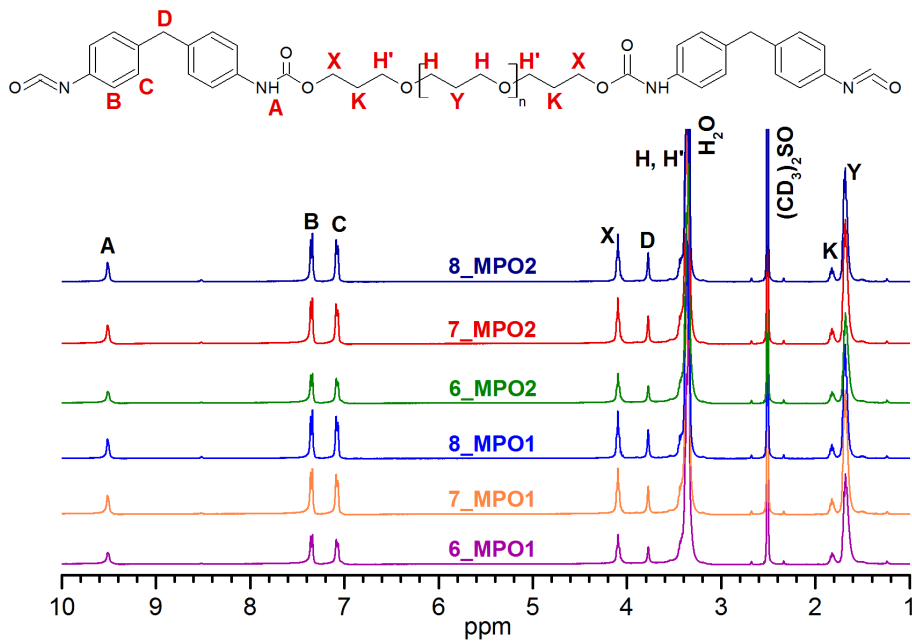




Rysunek 52. Wpływ stężenia grup –NCO (%) w prepolimerze na strukturę chemiczną zsyntezowanych prepolimerów etero-uretanowych z użyciem bio-polioliu (PO1 / PO2) oraz petrochemicznego diizocyjanianu (MDI).

Strukturę chemiczną przygotowanych prepolimerów potwierdzono także z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego, a otrzymane widma przedstawiono na **rys. 53**.

Zaobserwowano występowanie sygnałów pochodzących od protonów grupy -NH utworzonego ugrupowania uretanowego przy przesunięciu chemicznym 9,51 ppm, które zostały oznaczone symbolem A. Kolejne widoczne protony oznaczone literami B i C (7,13 i 7,08 ppm) związane są z protonami aromatycznymi znajdującymi się w strukturze pierścieni aromatycznych wykorzystanego diizocyjanianu. Sygnał przy przesunięciu chemicznym 3,76 ppm pochodzi od protonów grupy –CH₂ znajdującej się pomiędzy dwoma pierścieniami w strukturze MDI. Protony pochodzące od grup metylenowych w łańcuchach alifatycznych bio-polioli, które połączone są z atomem tlenu grupy uretanowej i eterowej zaobserwowano przy wartościach przesunięcia chemicznego 4,12 i 3,40, natomiast protony grup –CH₂ występujące wewnątrz łańcucha alifatycznego bio-polioli zaobserwowano przy 1,82 i 1,67 ppm. Sygnał przy 2,5 ppm został przypisany do protonów wykorzystanego rozpuszczalnika (CD₃)₂SO.



Rysunek 53. Widma ^1H NMR prepolimerów zsyntezowanych z bio-poliolu (PO1 / PO2) oraz petrochemicznego diizocyjanianu (MDI). Wpływ stężenia grup izocyjanianowych (%) oraz M_n bio-poliolu na strukturę chemiczną układów.

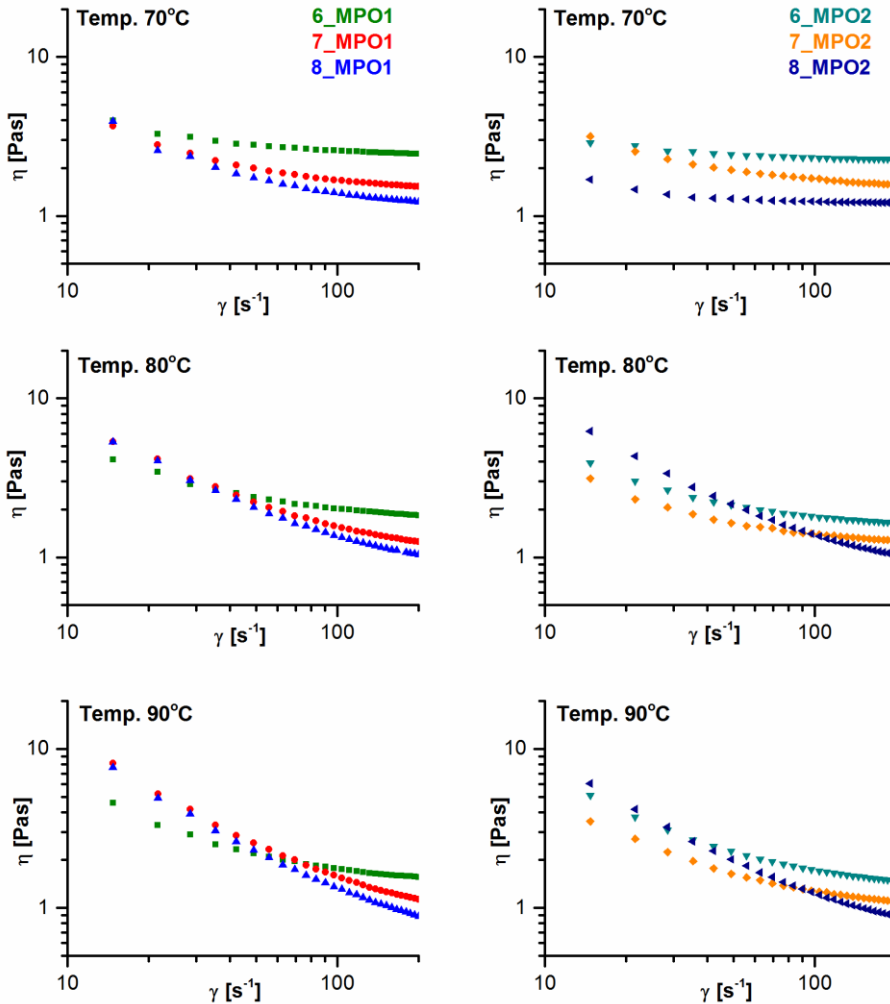
W rezultacie stwierdzono, że wszystkie zsyntezowane prepolimery wykazują bardzo podobną strukturę chemiczną. Jedyne zaobserwowane różnice dotyczą zmian intensywności absorpcji pasma charakterystycznego dla grup $-\text{NCO}$. Zaobserwowano występowanie tych samych pasm oraz sygnałów, które były widoczne dla prepolimerów zsyntezowanych w 100% z monomerów pochodzenia petrochemicznego.

11.3.2. Właściwości reologiczne półproduktów prepolimerowych

Badania reologiczne umożliwiły określenie lepkości i charakteru reologicznego przygotowanych prepolimerów z wykorzystaniem bio-poliolu oraz porównanie otrzymanych wyników z właściwościami reologicznymi prepolimerów otrzymanych z monomerów pochodzenia petrochemicznego.

Otrzymane krzywe lepkościowe przedstawiono na **rys. 54**. Zaobserwowano, że zsyntezowane prepolimery charakteryzują się gwałtownym wzrostem lepkości w początkowej fazie badania. Po osiągnięciu maksimum wartości zaobserwowano spadek η wraz ze zwiększaniem się szybkości ścinania, aż do momentu ustabilizowania układu i osiągnięcia stałej (minimalnej) wartości lepkości. Zjawisko to można wyjaśnić poprzez zmiany orientacji łańcucha makromolekularnego w polu przepływu przekroju poprzecznego prepolimeru (znajdującego się pomiędzy stożkiem, a płytką wykorzystywanego urządzenia). Gdyż, podczas pomiaru cząsteczki zmieniają swój kierunek poprzez rotację, aż do osiągnięcia położenia równoległego do kierunku obrotów stożka, a po osiągnięciu tego położenia lepkość układu zostaje stała. Takie ułożenie makrocząsteczek wpływa na mniejsze opory tarcia, a więc także na niższą lepkość układu, obserwacja ta została potwierdzona w literaturze naukowej [166,235]. Świadczy to o pseudoplastycznym charakterze przygotowanych systemów prepolimerowych, który widać także na zarejestrowanych krzywych płynięcia (**rys. 55**). Dodatkowo kształt krzywych lepkościowych potwierdza nienewtonowski charakter przygotowanych systemów.

Zaobserwowano także wpływ średniej masy cząsteczkowej wykorzystywanego bio-poliolu oraz stężenia grup izocyjanianowych (%) na lepkość prepolimerów. Wraz ze wzrostem M_n lepkość układów maleje, dodatkowo zwiększenie procentowej zawartości nieprzereagowanych grup NCO w prepolimerze powoduje spadek η , gdyż otrzymuje się układy o mniejszej masie cząsteczkowej. Ponadto lepkość przygotowanych systemów maleje wraz ze wzrostem temperatury badania, co jest zjawiskiem typowym dla większości płynów.



Rysunek 54. Wpływ temperatury badania, M_n użytego bio-poliolu oraz %NCO na przebieg krzywych lepkościowych prepolimerów etero-uretanowych.

Otrzymane krzywe płynięcia prepolimerów z wykorzystaniem bio-poliolu przedstawiono na **rys. 55**. Zaobserwowano, że wartość rejestrowanego naprężenia stycznego maleje wraz ze wzrostem temperatury badania, jednocześnie zaobserwowano zmniejszający się kąt nachylenia krzywej naprężenia do osi przedstawiającej zmianę szybkości ścinania. Potwierdza to, że prepolimery cechują się niższą lepkością w wyższej temperaturze badania. Dodatkowo stwierdzono, że prepolimery przygotowane z wykorzystaniem bio-poliolu o większej średniej masie cząsteczkowej charakteryzują się mniejszymi wartościami naprężenia stycznego w funkcji szybkości ścinania.

Zarejestrowane pętle histerezy umożliwiły potwierdzenie pseudoplastycznego charakteru systemów, gdyż krzywa przedstawiająca zmianę naprężenia w funkcji szybkości ścinania

w początkowych wartościach prędkości ścinania nie jest prostoliniowa. Jednakże, przy wyższych wartościach obserwuje się prawie liniową zależność między naprężeniem ścinającym, a szybkością ścinania [163,236]. Należy zaznaczyć, że wszystkie prepolimery wykazywały wąskie pętle histerezy, które wraz ze wzrostem temperatury badania, powiększały się. Wskazuje to na tiksotropowy charakter przygotowanych układów. Charakter ten potwierdza także fakt, że krzywa wznosząca znajduje się zawsze powyżej krzywej powrotu. Ponadto, podczas procesu ścinania przygotowanych prepolimerów wraz ze wzrostem prędkości ścinania wzrasta intensywność rozrywania wiązań międzycząsteczkowych, wobec ich odtwarzania.

Charakter reologiczny przygotowanych prepolimerów został opisany za pomocą modelu matematycznego Herschela-Bulkleya, gdyż był to model o największym dopasowaniu ($R^2 > 0,9$), a otrzymane równania funkcji przedstawiono w **tabeli 26**.

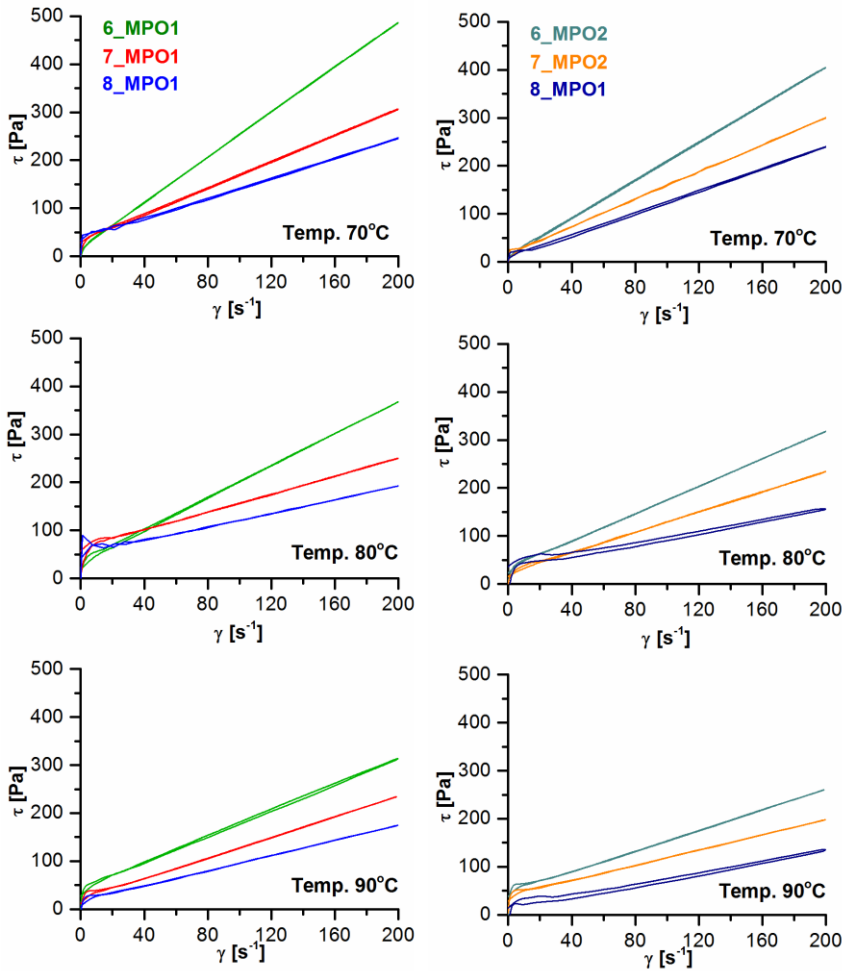
Wszystkie zbadane układy prepolimerowe posiadają granicę płynięcia, na co wskazuje wartość $\tau_0 > 0$. Dodatkowo, zsyntezowane prepolimery wykazują plastyczne zachowanie Bringhamu. Zaczynają one płynąć dopiero po przekroczeniu wartości granicznej (τ_0), powyżej której lepkość układu gwałtownie maleje [163,236].

Najwyższa wartość współczynnik konsystencji, będącego miarą lekkości została zarejestrowana podczas przeprowadzenia pomiarów w temperaturze 70°C. Oznacza to, że przygotowane prepolimery etero-uretanowe w tej temperaturze cechują się najwyższą lepkością, która znacznie maleje wraz ze wzrostem temperatury badania. Stwierdzono, że tak samo jak w przypadku prepolimerów przygotowanych z monomerów pochodzenia petrochemicznego układy w pewnych warunkach mogą mieć tendencję do przechodzenia od płynów rozrzedzonych do zagęszczanych ścinaniem, na co wskazuje wartość wykładnika płynięcia zbliżona do jedności. Zaobserwowano także niższe wartości współczynnika konsystencji dla prepolimerów otrzymanych z wykorzystaniem bio-poliolu PO2, co świadczy o mniejszej lepkości tych systemów i było także obserwowane na zarejestrowanych krzywych lepkościowych oraz płynięcia.

Zauważono, że układy przygotowane z użyciem bio-polioli cechują się niższymi wartościami współczynnika konsystencji w porównaniu do prepolimerów zsyntezowanych z monomerów petrochemicznych. Świadczy to o mniejszej lepkości systemów otrzymanych z użyciem bio-polioli (PO3G), co jest korzystne z punktu widzenia dalszego przetwórstwa, gdyż pozwala na przeprowadzenie dalszych etapów syntezy z użyciem mniejszych nakładów finansowych.

Przeprowadzone pomiary potwierdziły wpływ %NCO, M_n użytego bio-poliolu oraz temperatury badania na zmianę parametrów reologicznych zsyntezowanych prepolimerów etero-uretanowych.





Rysunek 55. Wpływ temperatury badania, M_n użytego bio-poliolu oraz %NCO na przebieg krzywych płynięcia prepolimerów etero-uretanowych.

WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ II

Tabela 26. Równania funkcji zeszyntezowanych prepolimerów z użyciem bio-poliolu (PO1 / PO2) według modelu matematycznego Herschela-Bulkley'a.

Symbol	T [°C]	Funkcja	τ_0 [Pa]	μ_{om} [Pas ⁿ]	n [-]	R ² [-]	Charakter
6_MPO1	70	$y = 20,04 + 2,46 * (x^{0,97})$	20,04	2,46	0,97	0,98	P. Bring.
	80	$y = 34,35 + 1,66 * (x^{0,99})$	34,35	1,66	0,99	0,99	P. Bring.
	90	$y = 44,24 + 1,54 * (x^{0,99})$	44,24	1,54	0,99	0,99	P. Bring.
7_MPO1	70	$y = 34,45 + 1,78 * (x^{1,02})$	34,45	1,78	1,02	0,99	P. Bring.
	80	$y = 63,09 + 1,23 * (x^{1,11})$	63,09	1,23	1,11	0,99	P. Bring.
	90	$y = 86,43 + 0,98 * (x^{1,26})$	86,43	0,98	1,26	0,98	P. Bring.
8_MPO1	70	$y = 40,93 + 0,74 * (x^{1,05})$	40,93	0,74	1,05	0,99	P. Bring.
	80	$y = 77,03 + 0,21 * (x^{1,20})$	77,03	0,21	1,20	0,99	P. Bring.
	90	$y = 104,84 + 0,13 * (x^{1,23})$	104,84	0,13	1,23	0,99	P. Bring.
6_MPO2	70	$y = 12,87 + 1,94 * (x^{1,00})$	12,87	1,94	1,00	0,99	P. Bring.
	80	$y = 34,71 + 1,28 * (x^{1,01})$	34,71	1,28	1,01	0,99	P. Bring.
	90	$y = 57,95 + 0,74 * (x^{1,06})$	57,95	0,74	1,06	0,99	P. Bring.
7_MPO2	70	$y = 22,77 + 1,55 * (x^{0,98})$	22,77	1,55	0,98	0,99	P. Bring.
	80	$y = 39,36 + 1,03 * (x^{1,00})$	39,36	1,03	1,01	0,99	P. Bring.
	90	$y = 72,43 + 0,65 * (x^{1,03})$	72,43	0,65	1,03	0,99	P. Bring.
8_MPO2	70	$y = 28,64 + 0,90 * (x^{1,04})$	28,64	0,90	1,04	0,99	P. Bring.
	80	$y = 46,15 + 0,66 * (x^{1,03})$	46,15	0,66	1,03	0,99	P. Bring.
	90	$y = 89,88 + 0,16 * (x^{1,23})$	89,88	0,16	1,23	0,98	P. Bring.

y – napężenie styczne [Pa], x – szybkość ścinania [s⁻¹], τ_0 – granica plastyczności [Pa], μ_{om} – współczynnik konsystencji [Pasⁿ], n – wykładnik płynięcia [-], R^2 – indeks stabilności [-], **P. Bring.** – zachowanie plastyczne Bringhama.



11.4. Charakterystyka termoplastycznych bio-poliuretanów

11.4.1 Struktura chemiczna

Strukturę chemiczną termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) zsyntezowanych z użyciem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego potwierdzono z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni (FTIR-ATR) oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR). Otrzymane widma przedstawiono na **rys. 56-60**.

Na **rys. 56 i 57** zaprezentowano widma materiałów zsyntezowanych dla stosunku molowego $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ wynoszącego 0.95.

Stwierdzono, że nastąpiło całkowite przereagowanie monomerów wykorzystanych do syntezy, ponieważ nie zaobserwowano obecności pasm absorpcyjnych pochodzących od grup izocyjanianowych w zakresie liczby falowej $2250 - 2270 \text{ cm}^{-1}$ oraz od grup $-\text{OH}$ przy wartości 3600 cm^{-1} . Ponadto stwierdzono występowanie charakterystycznych grup chemicznych dla materiałów poliuretanowych oraz powstanie ugrupowań uretanowych.

Na widmach FTIR stwierdzono występowanie następujących pasm absorpcyjnych:

Pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym grupy $-\text{NH}$ ugrupowania uretanowego zlokalizowano przy wartości liczby falowej 3310 cm^{-1} . Zaobserwowano wzrost intensywności pasma wraz ze wzrostem stężenia (%) grup izocyjanianowych w wykorzystywanym prepolimerze. Świadczy to o powstaniu większej ilości grup uretanowych oraz większej zawartości segmentów sztywnych w tych materiałach. W obszarze tym ($3200 - 3350 \text{ cm}^{-1}$), można wyróżnić dwa pasma składowe, pierwsze korespondujące z grupami $-\text{NH}$ związanymi wiązaniem wodorowym w zakresie liczby falowej $3275 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ oraz drugie charakterystyczne dla wolnych grup $-\text{NH}$ przy liczbie falowej 3400 cm^{-1} [176,237]. Przygotowane materiały wykazują maksimum pasma absorpcji przy liczbie falowej 3310 cm^{-1} , potwierdza to, że większość grup $-\text{NH}$ ugrupowania uretanowego jest związanych wiązaniem wodorowym.

Kolejne intensywne pasmo występujące na zarejestrowanych widmach FTIR w zakresie liczby falowej $2850 - 2930 \text{ cm}^{-1}$, związane jest z występowaniem asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających grupy $-\text{CH}$.

Stwierdzono, że pasmo multipletowe w zakresie liczby falowej $1680 - 1740 \text{ cm}^{-1}$, związane jest z drganiami rozciągającymi grupy $-\text{C}=\text{O}$. Grupa karbonylowa związana wiązaniem wodorowym wykazuje absorpcję wiązania w zakresie liczby falowej $1714 - 1718 \text{ cm}^{-1}$ w mniej uporządkowanych amorficznych rejonach oraz w uporządkowanych krystalicznych obszarach w zakresie liczby falowej $1685 - 1706 \text{ cm}^{-1}$. Natomiast maksimum absorpcji dla wolnych (niezwiązanych) grup karbonylowych obserwuje się przy liczbie falowej 1730 cm^{-1} .

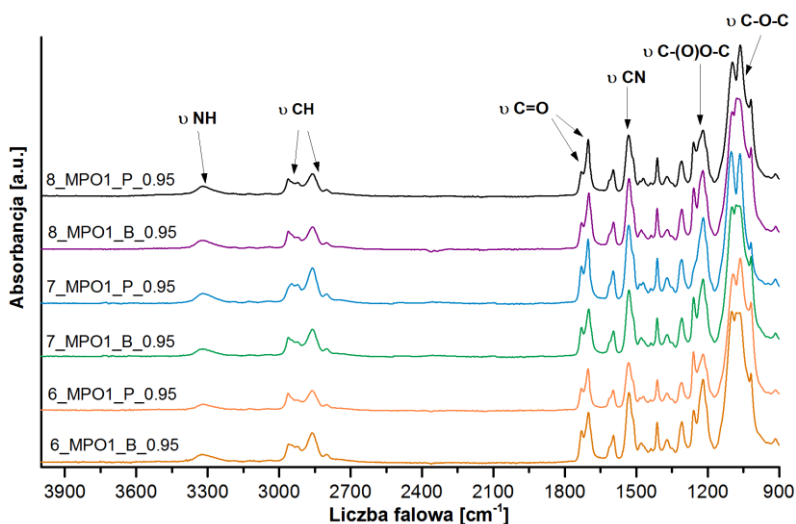
WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ II

Dla otrzymanych TPUs zaobserwowano występowanie zarówno wolnych jak i związanych wodorowo grup $\text{C}=\text{O}$ [172,177,238].

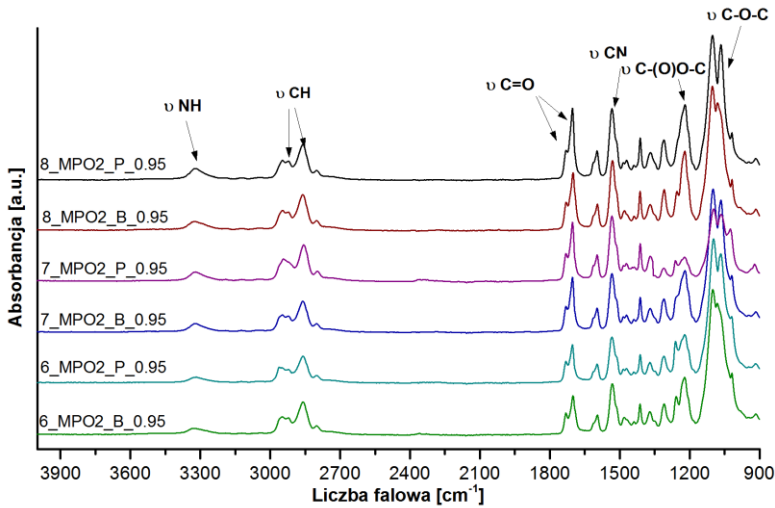
Występowanie pasma pochodzącego od drgań rozciągających grupy CN ugrupowania uretanowego zaobserwowano przy liczbie falowej 1529 cm^{-1} [239].

Stwierdzono także występowanie charakterystycznego multipletowego pasma dla grup eterowych w zakresie $1160 - 1000\text{ cm}^{-1}$. Przy liczbie falowej 1100 cm^{-1} obserwuje się występowanie charakterystycznego pasma dla drgań rozciągających grup eterowych niezwiązanych wiązaniem wodorowym, które znajdują się w łańcuchu zastosowanego bio-poliolu. Natomiast pasmo występujące przy niższej liczbie falowej (1062 cm^{-1}) charakterystyczne jest dla grup eterowych połączonych wiązaniem wodorowym z grupami NH ugrupowania uretanowego [179]. Podczas gdy, pasmo pochodzące od grup estrowych zaobserwowano przy liczbie falowej 1210 cm^{-1} .

Zaobserwowano zmianę kształtu (szerokość oraz intensywność) pasma przypisywanego dla grup karbonylowych ugrupowania uretanowego, w zależności od ilości HS oraz rodzaju wykorzystywanego bio-glikolu. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości HS w materiałach nastąpił wzrost intensywności tego pasma.



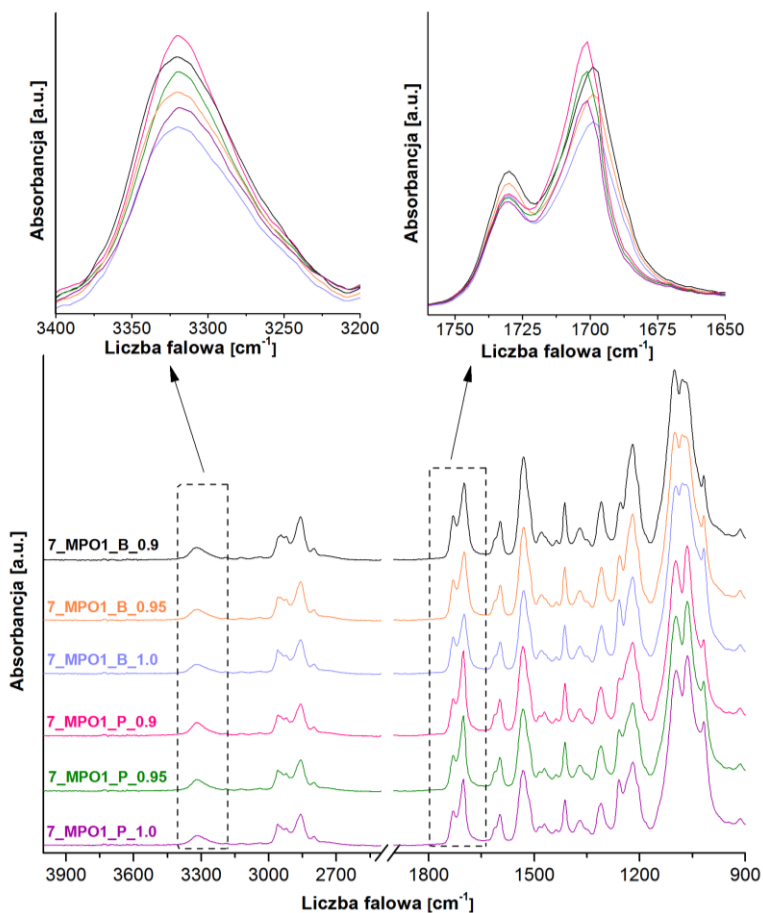
Rysunek 56. Wpływ stężenia grup -NCO (%) na strukturę chemiczną TPUs zsyntezowanych z bio-poliolu (PO1), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO).



Rysunek 57. Wpływ stężenia grup -NCO (%) na strukturę chemiczną TPUs zsyntezowanych z bio-polioliu (PO2), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-BDO/ BIO-PDO).

Na **rys. 58** zaprezentowano wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na strukturę chemiczną przygotowanych materiałów. Zaobserwowano zmiany, związane z przesunięciem maksimum absorpcji dla grup C=O w kierunku wyższych wartości dla materiałów zsyntezowanych z wykorzystaniem BIO-PDO. Dodatkowo TPUs przygotowane z użyciem tego bio-glikolu wykazują wyższe wartości absorpcji, niż próbki zsyntezowane z zastosowaniem BIO-BDO. Dodatkowo materiały poliuretanowe, których łańcuch prepolimeru został przedłużony za pomocą BIO-BDO charakteryzują się nieco szerszym i mniej intensywnym pasmem absorpcji szczególnie przy niższych wartościach liczby falowej. W zakresie tym obserwuje się pasma odpowiadające grupom karbonylowym związanym wiązaniem wodorowym. Przesunięcia maksimum absorpcji danego pasma wraz ze zmianą wykorzystywanego bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO) wynikają z różnej ilości grup metylenowych w łańcuchu alifatycznych stosowanych bio-glikoli oraz różnej ilości tworzących się wiązań wodorowych między grupami C=O i NH powstałego ugrupowania uretanowego.

Stwierdzono także, że wraz ze wzrostem stosunku molowego grup [NCO]/[OH] następuje spadek intensywności danego pasma, co jest rezultatem mniejszej zawartości HS oraz ugrupowań uretanowych dla materiałów o wyższych wartościach stosunku molowego grup izocyjanianowych do hydroksylowych.



Rysunek 58. Widma FTIR termoplastycznych poli(etero-uretanów). Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] na strukturę chemiczną przygotowanych materiałów.

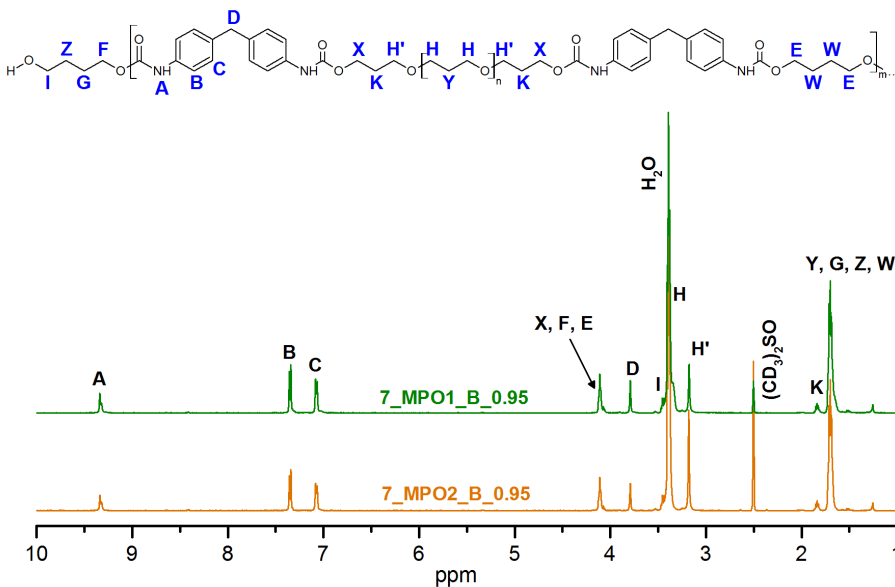
Kolejno zbadano rozpuszczalność zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów) w celu dobrania odpowiedniego rozpuszczalnika do badań NMR oraz SEC. Wszystkie materiały zsyntezowane z wykorzystaniem bio-polioli oraz bio-glikoli rozpuszczały się w DMSO, pirydynie, THF oraz w chloroformie. Ze względu na przeprowadzone pomiary z wykorzystaniem DMSO dla TPUs otrzymanych w I etapie badań, ten sam rozpuszczalnik został wybrany ponownie w celu zapewnienia możliwości odpowiedniego porównania struktury chemicznej TPUs zsyntezowanych w obu etapach.

Otrzymane widma z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego zaprezentowano na **rys. 59 i 60**.

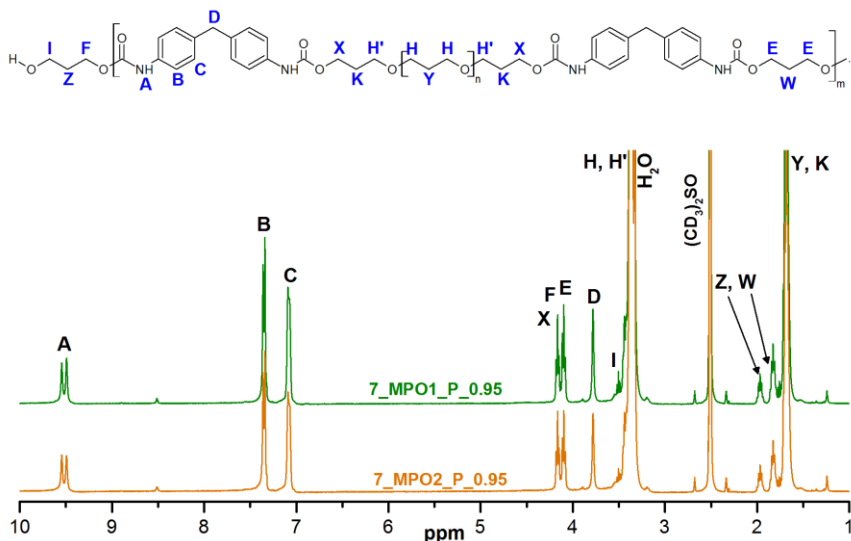
Na zarejestrowanych widmach zaobserwowano występowanie sygnałów przy następujących wartościach przesunięć chemicznych:

- 1,67, 1,82, 1,96 ppm - sygnały przypisane protonom grup metylenowych znajdujących się w łańcuchach alifatycznych użytego bio-poliolu oraz bio-glikolu;
- 3,36 – 3,44, 3,52, 4,09 i 4,17 ppm - sygnały przypisane protonom grup $-CH_2$ wykorzystanego bio-poliolu oraz bio-glikolu, które są połączone z atomem tlenu grupy eterowej i uretanowej;
- 3,76 ppm – sygnał pochodzący od protonów grupy $-CH_2$ znajdującej się pomiędzy dwoma pierścieniami aromatycznymi w strukturze użytego diizocyjanianu;
- 7,08 ppm oraz 7,13 ppm – sygnały pochodzące od protonów aromatycznych występujących w strukturze MDI;
- 9,51 ppm – sygnał pochodzący od protonów grupy $-NH$ powstałego ugrupowania uretanowego;
- 2,5 ppm – sygnał został przypisany do protonów wykorzystanego rozpuszczalnika $(CD_3)_2SO$.

W rezultacie stwierdzono, że zsyntezowane termoplastyczne poli(etero-uretany) w I i II etapie badań charakteryzują się bardzo podobną strukturą chemiczną.



Rysunek 59. Zarejestrowane widma 1H NMR zsyntezowanych TPUs z użyciem BIO-BDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego.



Rysunek 60. Zarejestrowane widma ^1H NMR zsyntezowanych TPUs z użyciem BIO-PDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego.

11.4.1.1 Stopień separacji fazowej

Otrzymane wyniki rozkładu pasma multipletowego wraz z wyliczeniem ilości związanych oraz niezwiązanych wodorowo grup $-\text{C}=\text{O}$ przedstawiono w tabeli 27, podczas gdy w tabeli 28 zestawiono wyniki wartości DPS uzyskane za pomocą dwóch opisanych w rozdziale 10 (Techniki badawcze) sposobów.

Stwierdzono, że nastąpił wzrost DPS wraz ze wzrostem ilości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych w prepolimerze uretanowym. Wynika to z większej zawartości HS materiałów otrzymanych z prepolimerów o wyższym stężeniu grup NCO (%), w rezultacie czego więcej grup jest zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych. Ponadto TPUs przygotowane z wykorzystaniem BIO-BDO charakteryzują się wyższymi wartościami DPS wyliczonymi na podstawie pól poszczególnych pasm. BIO-TPUs, których łańcuch prepolimeru uretanowego został przedłużony za pomocą BIO-BDO cechują się także większą ilością grup karbonylowych związanych wiązaniem wodorowym w obszarach uporządkowanych oraz sumarycznie większym udziałem grup karbonylowych związanych wiązaniem wodorowym. Wzrost ilości tych wiązań powoduje fizyczne usieciowanie materiału oraz jego wewnętrzne wzmocnienie. Zaobserwowano, że wartość DPS maleje wraz ze wzrostem stosunku molowego grup $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$. Wynika to z mniejszej zawartości HS dla TPUs otrzymanych o wyższych wartościach $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$.

Stwierdzono, że na ilość grup -C=O związanych wiązaniem wodorowym ma wpływ także średnia masa cząsteczkowa wykorzystanego bio-poliolu. Wraz z jej wzrostem materiały charakteryzują się sumarycznie większym udziałem grup karbonylowych połączonych H-wiązaniem. Dodatkowo rośnie ilość tych grup występujących w obszarach uporządkowanych.

Zaobserwowano, że bez względu na wartość średniej masy cząsteczkowej wykorzystywanego bio-poliolu, zależności między wartością DPS a rodzajem bio-glikolu, stosunkiem molowym grup $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ oraz stężeniem grup NCO (%) w wykorzystanym prepolimerze są identyczne.

W rezultacie, TPUs zsyntezowane z poliolu o mniejszej średniej masie cząsteczkowej wykazują wartość stopnia separacji fazowej od 0,622 do 0,772 obliczoną według I sposobu oraz 0,682 – 0,800 obliczoną według II sposobu, podczas gdy wartość DPS TPUs otrzymanych na bazie poliolu o $M_n = 2000$ g/mol wynosi od 0,643 do 0,773 (metoda I) oraz od 0,702 do 0,814, gdy do obliczeń zastosowano metodę II.

Nie mniej jednak obie metody wyliczenia wartości stopnia separacji fazowej są poprawne. Ponadto, jak zostało wcześniej wspomniane metoda druga jest bardziej dokładna w celu porównania TPUs zsyntezowanych z monomerów o różnej strukturze chemicznej, tj. BIO-BDO i BIO-PDO oraz bio-poliolu i poliolu petrochemicznego.

Zarówno materiały przygotowane z użyciem PO3G oraz PTMG charakteryzują się bardzo zbliżonymi wartościami DPS. Niemniej jednak, w wielu przypadkach zastosowanie bio-poliolu spowodowało otrzymanie materiałów o wyższej wartości DPS.

WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ II

Tabela 27. Analiza rozkładu pasma multipletowego TPUs przygotowanych z wykorzystaniem bio-poliolu (PO1 / PO2), diizocyanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-PDO / BIO-BDO).

Symbol	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]
6_MPO1_B_0.9	1730,26	27,39	1716,41	3,44	1700,50	69,17
6_MPO1_B_0.95	1730,43	28,21	1716,80	3,43	1701,09	68,36
6_MPO1_B_1.0	1730,51	30,96	1716,71	3,20	1701,19	65,84
6_MPO1_P_0.9	1730,14	29,34	1716,86	8,23	1702,58	62,43
6_MPO1_P_0.95	1730,11	29,99	1716,88	6,75	1702,63	63,26
6_MPO1_P_1.0	1730,31	31,82	1716,85	5,72	1702,73	62,46
7_MPO1_B_0.9	1730,33	23,51	1716,52	4,85	1699,98	71,64
7_MPO1_B_0.95	1730,51	26,60	1716,93	4,42	1700,16	68,98
7_MPO1_B_1.0	1730,32	29,07	1716,51	4,21	1700,56	66,72
7_MPO1_P_0.9	1730,35	24,51	1716,38	9,72	1702,14	65,77
7_MPO1_P_0.95	1730,59	27,52	1717,24	9,13	1702,64	63,35
7_MPO1_P_1.0	1730,60	29,48	1716,78	8,50	1702,21	62,02
8_MPO1_B_0.9	1729,81	20,00	1716,92	6,22	1699,20	73,78
8_MPO1_B_0.95	1729,97	21,59	1716,94	5,55	1699,39	72,86
8_MPO1_B_1.0	1730,11	22,01	1717,33	4,90	1699,53	73,09
8_MPO1_P_0.9	1730,23	21,57	1716,51	11,20	1701,39	67,23
8_MPO1_P_0.95	1730,32	21,73	1717,11	11,47	1701,76	66,80
8_MPO1_P_1.0	1729,92	22,75	1716,45	11,07	1701,75	66,18

Symbol	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]
6_MPO2_B_0.9	1730,71	26,54	1716,95	2,11	1700,71	71,35
6_MPO2_B_0.95	1730,63	27,45	1717,31	1,91	1700,65	70,64
6_MPO2_B_1.0	1730,83	28,78	1716,93	1,40	1701,01	69,82
6_MPO2_P_0.9	1730,09	27,21	1716,33	6,20	1702,58	66,59
6_MPO2_P_0.95	1730,73	27,92	1717,12	5,57	1703,32	66,51
6_MPO2_P_1.0	1731,07	29,81	1717,65	5,48	1703,56	64,72
7_MPO2_B_0.9	1730,51	22,71	1716,85	4,09	1699,81	73,20
7_MPO2_B_0.95	1730,62	24,41	1717,19	3,54	1699,98	72,05
7_MPO2_B_1.0	1730,68	26,56	1717,25	3,24	1700,11	70,20
7_MPO2_P_0.9	1730,10	24,43	1716,23	9,79	1702,38	65,78
7_MPO2_P_0.95	1730,15	25,61	1716,28	9,04	1702,10	65,35
7_MPO2_P_1.0	1730,68	27,14	1717,65	7,58	1702,02	65,28
8_MPO2_B_0.9	1730,38	18,60	1717,38	5,03	1699,77	76,37
8_MPO2_B_0.95	1730,31	20,14	1717,31	4,64	1699,80	75,22
8_MPO2_B_1.0	1729,78	21,10	1716,09	4,00	1700,10	74,90
8_MPO2_P_0.9	1729,88	20,19	1715,80	9,87	1702,69	69,94
8_MPO2_P_0.95	1730,68	20,98	1716,84	9,46	1702,80	69,56
8_MPO2_P_1.0	1730,80	21,87	1717,28	9,35	1702,85	68,78



Tabela 28. Wartości stopnia separacji fazowej TPUs otrzymanych z użyciem bio-poliolu (PO1 / PO2), diizocyanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-PDO / BIO-BDO) obliczone według dwóch proponowanych metod.

Symbol	R	DPS	DPM	R ₁	DPS ₁	DPM ₁	Symbol	R	DPS	DPM	R ₁	DPS ₁	DPM ₁
6_MPO1_B_0.9	1,878	0,653	0,347	2,651	0,726	0,274	6_MPO2_B_0.9	2,021	0,669	0,331	2,768	0,735	0,265
6_MPO1_B_0.95	1,767	0,639	0,361	2,545	0,718	0,282	6_MPO2_B_0.95	1,890	0,654	0,346	2,643	0,726	0,275
6_MPO1_B_1.0	1,648	0,622	0,378	2,143	0,690	0,318	6_MPO2_B_1.0	1,804	0,643	0,357	2,355	0,712	0,298
6_MPO1_P_0.9	2,363	0,703	0,297	2,408	0,707	0,293	6_MPO2_P_0.9	3,527	0,779	0,221	2,675	0,728	0,272
6_MPO1_P_0.95	2,277	0,695	0,305	2,334	0,700	0,300	6_MPO2_P_0.95	2,204	0,688	0,312	2,582	0,721	0,279
6_MPO1_P_1.0	2,158	0,683	0,317	2,230	0,682	0,310	6_MPO2_P_1.0	1,807	0,644	0,356	2,475	0,702	0,288
7_MPO1_B_0.9	2,077	0,675	0,325	3,254	0,765	0,235	7_MPO2_B_0.9	2,512	0,715	0,285	3,403	0,773	0,227
7_MPO1_B_0.95	1,889	0,654	0,342	2,759	0,734	0,266	7_MPO2_B_0.95	2,228	0,690	0,310	3,097	0,756	0,244
7_MPO1_B_1.0	1,761	0,638	0,364	2,440	0,709	0,291	7_MPO2_B_1.0	2,080	0,675	0,325	2,685	0,734	0,271
7_MPO1_P_0.9	3,091	0,756	0,244	3,080	0,755	0,245	7_MPO2_P_0.9	3,458	0,776	0,224	3,093	0,756	0,244
7_MPO1_P_0.95	2,500	0,714	0,286	2,634	0,725	0,275	7_MPO2_P_0.95	2,781	0,736	0,264	2,905	0,744	0,256
7_MPO1_P_1.0	2,313	0,698	0,302	2,392	0,705	0,295	7_MPO2_P_1.0	2,542	0,718	0,282	2,765	0,729	0,266
8_MPO1_B_0.9	2,933	0,746	0,254	4,000	0,800	0,200	8_MPO2_B_0.9	2,986	0,749	0,251	4,370	0,814	0,199
8_MPO1_B_0.95	2,590	0,721	0,279	3,632	0,784	0,216	8_MPO2_B_0.95	2,566	0,720	0,280	3,965	0,799	0,201
8_MPO1_B_1.0	2,401	0,706	0,294	3,543	0,780	0,220	8_MPO2_B_1.0	2,358	0,702	0,298	3,739	0,789	0,211
8_MPO1_P_0.9	3,382	0,772	0,228	3,636	0,784	0,216	8_MPO2_P_0.9	3,403	0,773	0,227	3,953	0,798	0,202
8_MPO1_P_0.95	3,167	0,768	0,232	3,602	0,783	0,217	8_MPO2_P_0.95	3,360	0,771	0,229	3,766	0,790	0,210
8_MPO1_P_1.0	3,305	0,760	0,240	3,396	0,773	0,228	8_MPO2_P_1.0	2,480	0,713	0,287	3,572	0,781	0,219



11.4.2 Średnia masa cząsteczkowa

Średnią masę cząsteczkową zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) wyznaczono za pomocą chromatografii wykluczania oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR.

Jednakże, w celu wyliczenia średniej masy cząsteczkowej z otrzymanych widm ^1H NMR przygotowane BIO-TPUs musiały wcześniej zostać rozpuszczone w pirydynie- d_5 (rys. 61 i 62). Ponieważ, rozpuszczalnik ten pozwolił na dobre rozdzielanie sygnałów pochodzących od protonów metylenowych wykorzystanego bio-glikolu, które występują w jednostkach powtarzających się oraz w łańcuchach końcowych [240–242]. Otrzymane widma umożliwiające wyliczenie średniej masy cząsteczkowej przedstawiono na rys. 61 i 62. Podczas gdy, na rys. 63 i 64 zamieszczono otrzymane widma ^1H COSY, które pozwoliły na dokładne przyporządkowanie sygnałów do danych.

W rezultacie zastosowania deuterowanej pirydyny, protony metylenowe pochodzące od wykorzystanego bio-glikolu związane z atomem tlenu grupy uretanowej oraz występujące w jednostkach powtarzających się (protony oznaczone „E”) zostały oddzielone od protonów grup CH_2 występujących na końcach łańcucha polimeru (protony „I” i „F”, również pochodzące od zastosowanego bio-glikolu).

Sygnały „F” i „E” odpowiadają grupom CH_2 , które otoczone są 4 atomami wodoru. Te same atomy wodoru związane są z grupą CH_2 „I” znajdującą się na końcach łańcucha prepolimeru. W rezultacie, można zapisać następujące **równania 25 i 26**:

$$(E + F) \sim (n \cdot 4H_{(\text{jednostki powtarzające się})} + 4H_{(\text{jednostka na końcu łańcucha})}) \quad 25$$

$$I \sim (4H_{(\text{jednostka na końcu łańcucha})}) \quad 26$$

Na tej podstawie stopień polimeryzacji można obliczyć z **równania 27**:

$$n = \frac{(E+F)-F}{I} \quad 27$$

gdzie: „I” i „F” jest tożsame, otrzymujemy zależność przedstawioną **równaniem 28**:

$$n = E/F \quad 28$$

Otrzymany stopień polimeryzacji pozwala na określenie średniej masy cząsteczkowej uzyskanego materiału poliuretanowego na podstawie **równania 29**:

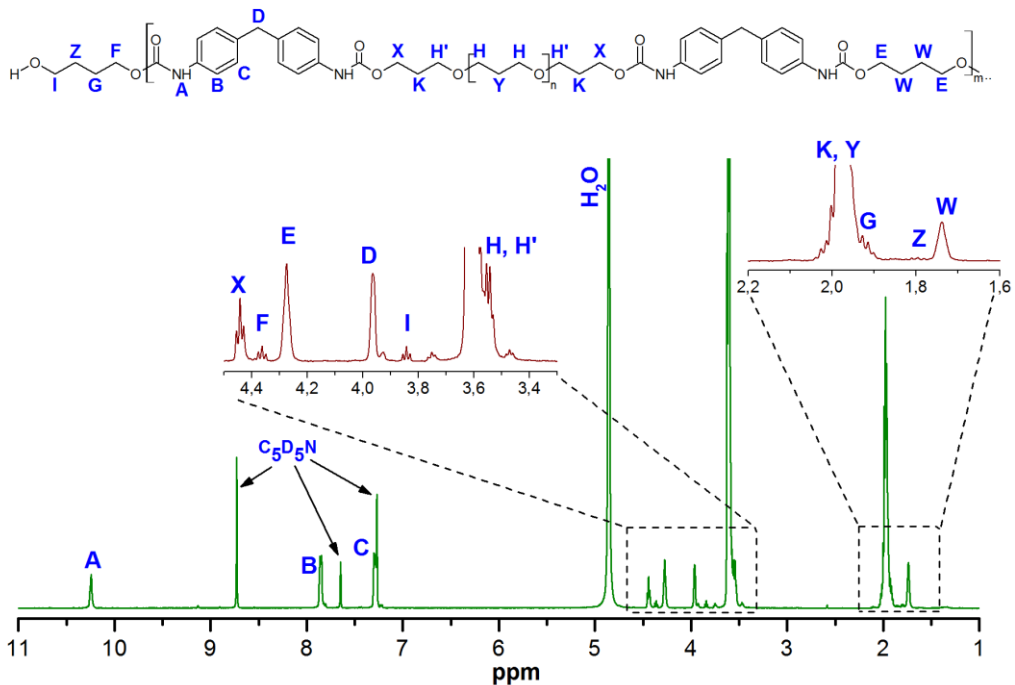
$$M_n = n(M_{n(\text{jednostki powtarzające się})}) + M_{n(\text{jednostka na końcu łańcucha})} \quad 29$$

W przypadku zastosowania BIO-BDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru oraz polioliu PO2 średnia masa cząsteczkowa jednostki powtarzającej się to 2608 g/mol, a polioliu PO1 to 1608 g/mol. Podczas gdy wartość masy łańcuchów końcowych wynosi 89 g/mol.

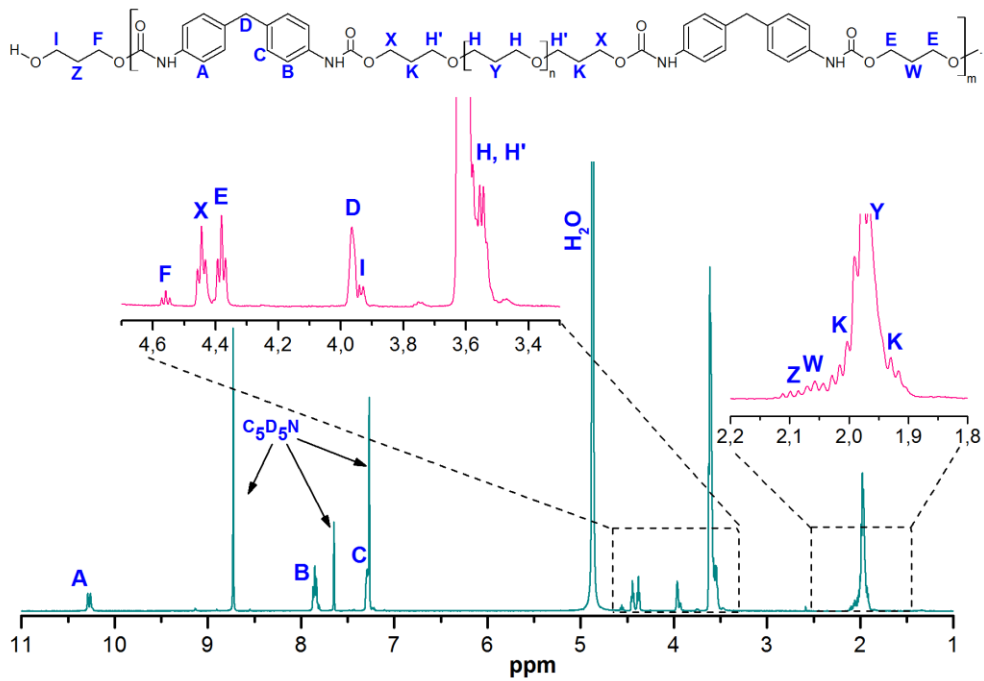
Natomiast podczas wykorzystaniem BIO-PDO oraz polioliu PO2 M_n jednostki powtarzającej się wynosi 2594 g/mol, a polioliu PO1 1594 g/mol, a masa łańcuchów końcowych wynosi 75 g/mol.

Otrzymane wyniki z technik SEC oraz ^1H NMR przedstawiono w tabeli 29. Zauważono, że wraz ze wzrostem stężenia grup izocyjanianowych (%) w prepolimerze uretanowym, następuje spadek średniej masy cząsteczkowej przygotowanego materiału. Zaobserwowano także, znaczny wzrost wartości M_n wraz ze wzrostem stosunku molowego grup $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$. Dodatkowo materiały zsyntezowane z wykorzystaniem BIO-PDO charakteryzują się niższymi wartościami M_n oraz M_w w porównaniu do TPUs otrzymanych z użyciem BIO-BDO. Wartości średniej masy cząsteczkowej określone zarówno za pomocą metody NMR, jak i SEC są do siebie zbliżone.

Wskaźnik polidispersyjności dla wszystkich przygotowanych materiałów wynosi poniżej 2,0, potwierdza to, że reakcja była prowadzona w warunkach kontrolowanych. Zaobserwowano, że wzrost stosunku molowego grup $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ spowodował nieznaczne obniżenie wartości polidispersyjności.

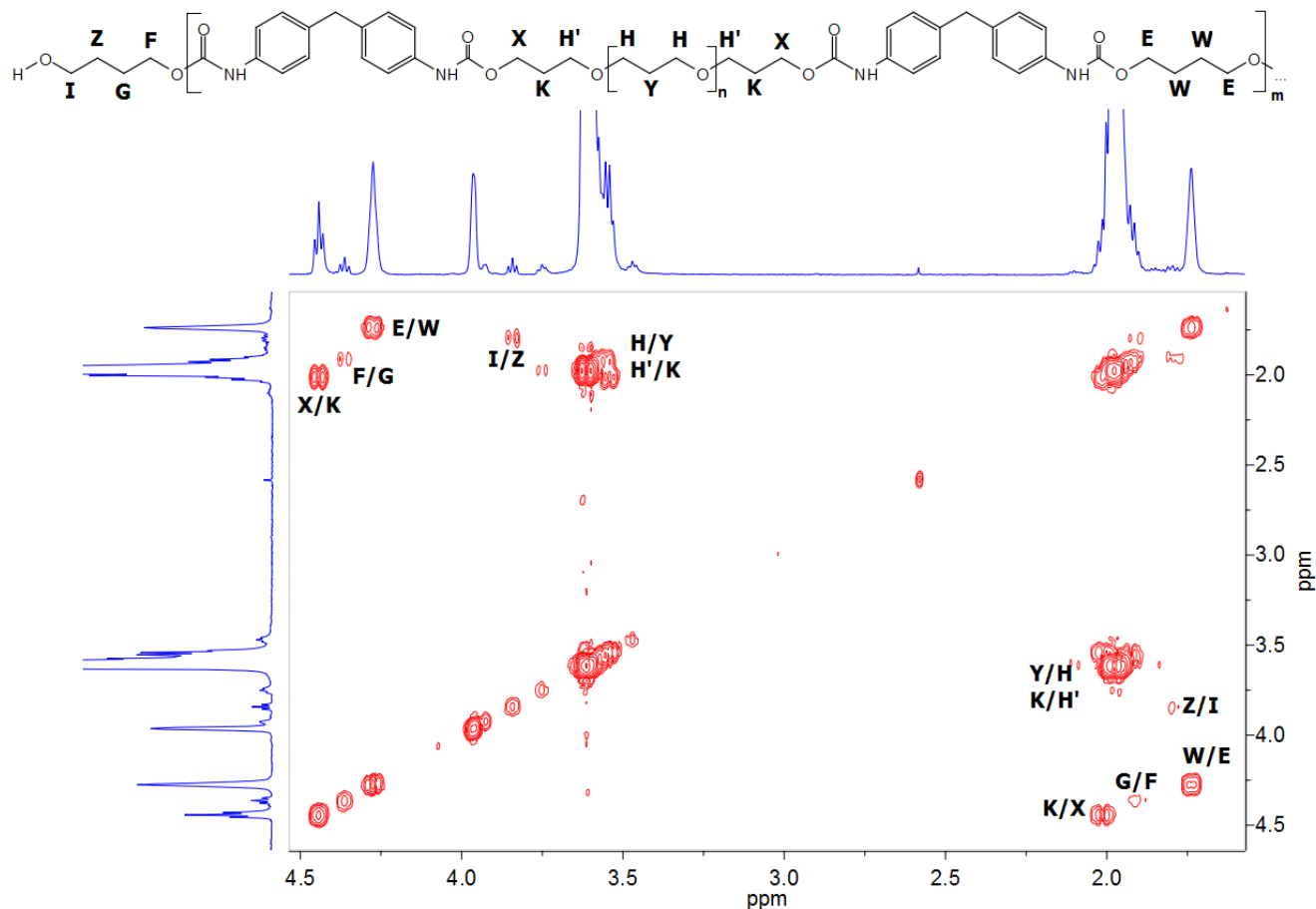


Rysunek 61. Przykładowe widmo ^1H NMR wykorzystane do wyliczenia M_n TPUs, których łańcuch prepolimeru uretanowego został przedłużony za pomocą BIO-BDO. (TPUs: 7_MPO2_B_0.95).

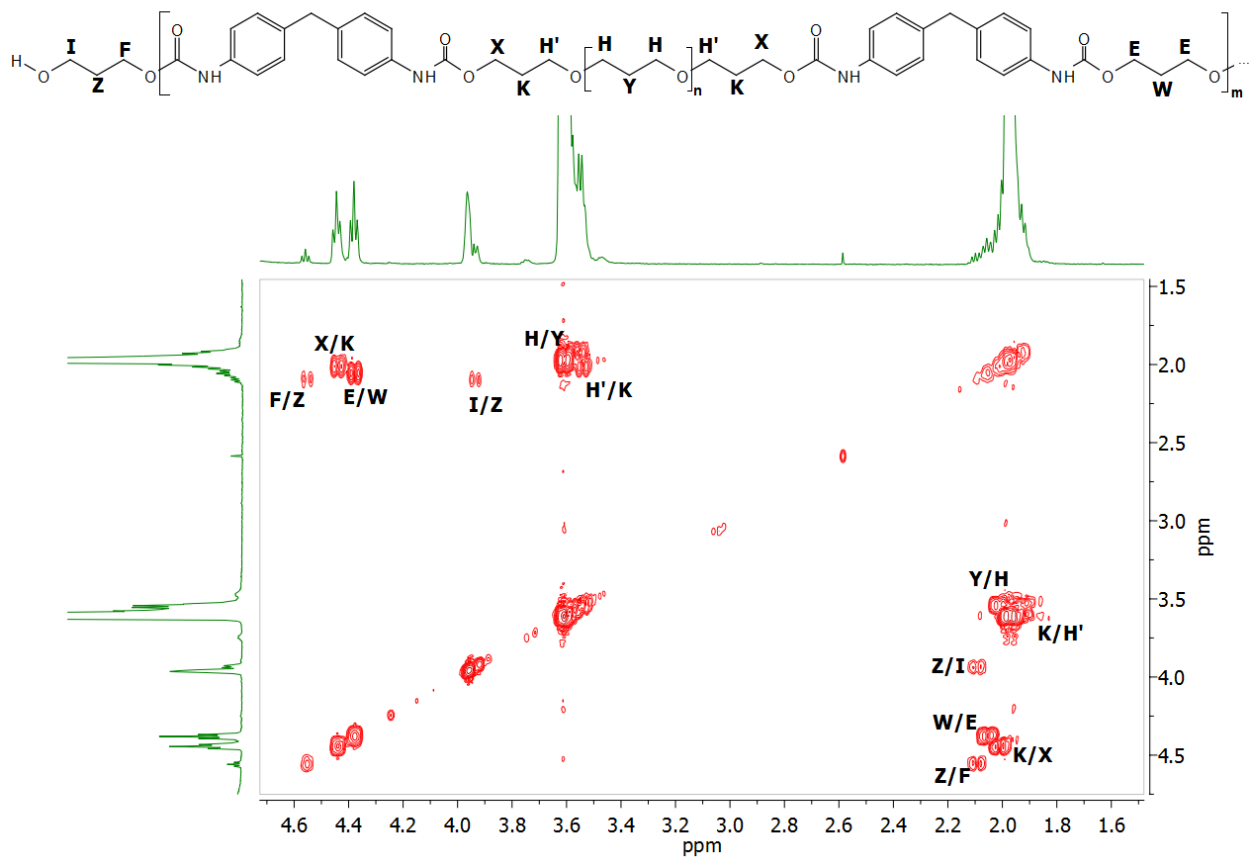


Rysunek 62. Przykładowe widmo ^1H NMR wykorzystane do wyliczenia M_n TPUs, których łańcuch prepolimeru uretanowego został przedłużony za pomocą BIO-PDO. (TPUs: 7_MPO2_P_0.95).





Rysunek 63. Przykładowe widmo ^1H COSY TPU otrzymanego z wykorzystaniem BIO-BDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego.



Rysunek 64. Przykładowe widmo ¹H COSY TPU otrzymanego z wykorzystaniem BIO-PDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego.

Tabela 29. Wyniki średniej masy cząsteczkowej materiałów przygotowanych z wykorzystaniem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego (bio-poliol i bio-glikol) oraz jednego petrochemicznego (diizocyjanian).

Symbol	SEC			¹ H NMR
	M _n	M _w	Đ	M _n
<i>6_MPO1_B_0.95</i>	56500	90400	1,60	47400
<i>6_MPO1_P_0.95</i>	36300	65400	1,80	29400
<i>7_MPO1_B_0.9</i>	28911	55800	1,93	23400
<i>7_MPO1_B_0.95</i>	48055	86500	1,80	41700
<i>7_MPO1_B_1.0</i>	61111	110000	1,80	50100
<i>7_MPO1_P_0.9</i>	20700	37260	1,80	16400
<i>7_MPO1_P_0.95</i>	29000	51620	1,78	21100
<i>7_MPO1_P_1.0</i>	44600	76712	1,72	37600
<i>8_MPO1_B_0.95</i>	42400	71900	1,70	39500
<i>8_MPO1_P_0.95</i>	25200	45100	1,79	19800
<i>6_MPO2_B_0.95</i>	46600	69900	1,50	35500
<i>6_MPO2_P_0.95</i>	34500	55100	1,60	28700
<i>7_MPO2_B_0.9</i>	23400	44460	1,90	19200
<i>7_MPO2_B_0.95</i>	33000	62040	1,88	29900
<i>7_MPO2_B_1.0</i>	49700	84500	1,70	42400
<i>7_MPO2_P_0.9</i>	17500	33250	1,90	11900
<i>7_MPO2_P_0.95</i>	26600	48420	1,82	19400
<i>7_MPO2_P_1.0</i>	44900	71840	1,60	39200
<i>8_MPO2_B_0.95</i>	31900	51040	1,60	26300
<i>8_MPO2_P_0.95</i>	26600	37200	1,40	20430

Đ – wskaźnik polidispersyjności.

11.4.3 Analiza termogravimetryczna

Wyniki stabilności termicznej termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) przygotowanych z wykorzystaniem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego przedstawiono w **tab. 30-31**.

Na **rys. 65 i 66** oraz w **tabeli 30** zaprezentowano wpływ rodzaju bio-poliolu oraz stężenia grup izocyjanianowych (%) na stabilność termiczną syntezowanych termoplastycznych bio-poli(eter-uretanów). Wszystkie przygotowane TPUs wykazują dwuetapowy proces dekompozycji termicznej. Etap pierwszy związany jest z rozkładem segmentów sztywnych, a drugi z dekompozycją segmentów elastycznych.

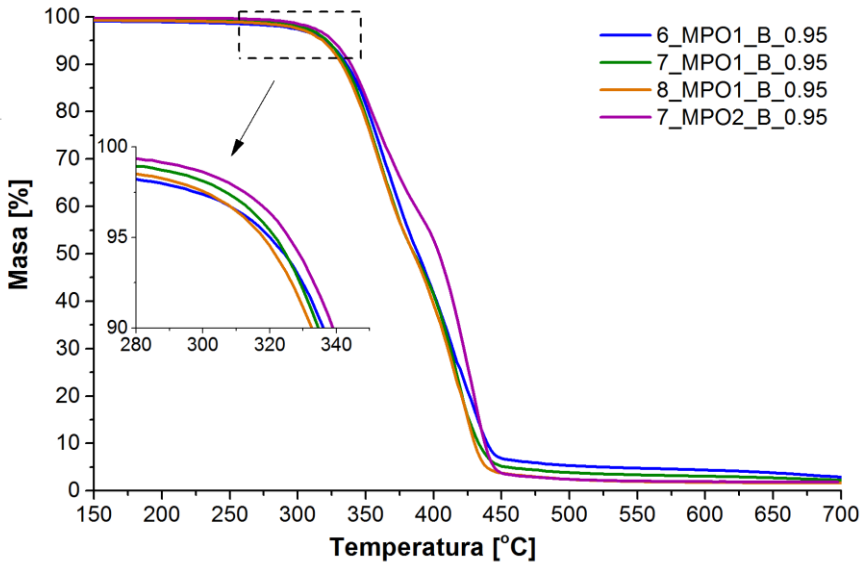
Stwierdzono, że wszystkie przygotowane termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) pozostają stabilne do temperatury 320°C, dopiero po jej przekroczeniu następuje rozpoczęcie procesu dekompozycji termicznej. Charakter termogramów wskazuje na wielostopniowy mechanizm rozkładu [243]. Maksymalna temperatura ubytku masy została zaobserwowana w zakresie 320 – 370 °C oraz 400 – 430 °C, odpowiednio dla segmentów sztywnych i elastycznych [239].

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia grup NCO (%) w prepolimerze uretanowym nastąpiło przesunięcie $T_{5\%}$ w kierunku niższych wartości. Spowodowane jest to większą zawartością segmentów sztywnych w tych materiałach, które ulegają termicznej dekompozycji, jako pierwsze. Dodatkowo TPUs przygotowane z wykorzystaniem poliolu o niższej średniej masie cząsteczkowej charakteryzują się niższymi wartościami stabilności termicznej, co również jest spowodowane większą zawartością segmentów sztywnych. Rozkład termiczny TPUs otrzymanych z bio-poliolu PO2 rozpoczyna się w temperaturze o ok. 10 stopni wyższej niż TPUs zsyntezowanych z bio-poliolu PO1.

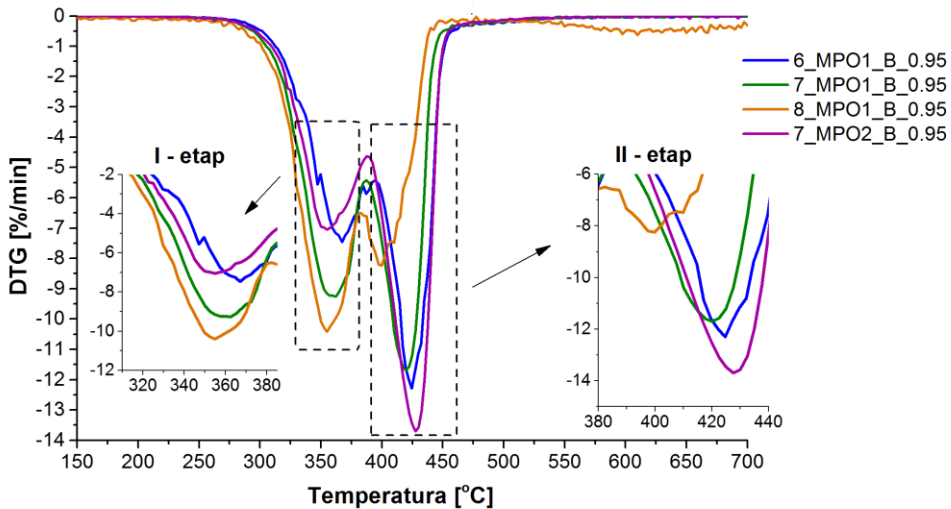
Analizując materiały przygotowane z użyciem dwóch różnych przedłużaczy prepolimeru uretanowego zaobserwowano obniżenie stabilności tych TPUs, do których syntezy zastosowano BIO-PDO. Wynika to z różnej struktury chemicznej (ilości grup CH_2) bio-glikolu oraz większej zawartości wiązań wodorowych w materiałach zsyntezowanych z wykorzystaniem BIO-BDO. Zauważono także, że wraz ze wzrostem zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych w prepolimerze uretanowym nastąpił delikatny wzrost pozostałości próbki w 650°C po procesie dekompozycji termicznej.

Podczas analizy wyników stwierdzono, że występują także różnice w maksymalnej szybkości degradacji materiału podczas I i II etapu w zależności od składu materiału. TPUs posiadające większą ilość segmentów sztywnych wykazują większą szybkość degradacji I etapu i mniejszą II. Dodatkowo wraz ze wzrostem ilości segmentów elastycznych temperatury odpowiadające maksymalnym szybkościom utraty masy są przesunięte w kierunku wyższych wartości. Potwierdza to stwierdzenie, że jako pierwsze termicznej dekompozycji ulegają HS. Obserwacja ta jest również zgodną z dostępną literaturą naukową.





Rysunek 65. Wpływ procentowej zawartości nieprzereagowanych grup NCO (%) oraz M_n bio-poliolu na zmianę ubytku masy w funkcji temperatury BIO-TPUs.



Rysunek 66. Wpływ stężenia grup NCO (%) oraz M_n bio-poliolu na pochodną zmiany masy w funkcji temperatury termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów).



Tabela 30. Szczegółowe wyniki analizy termogravimetrycznej TPUów wpływu M_n bio-poliolu oraz %NCO na stabilność termiczną zsyntezowanych materiałów.

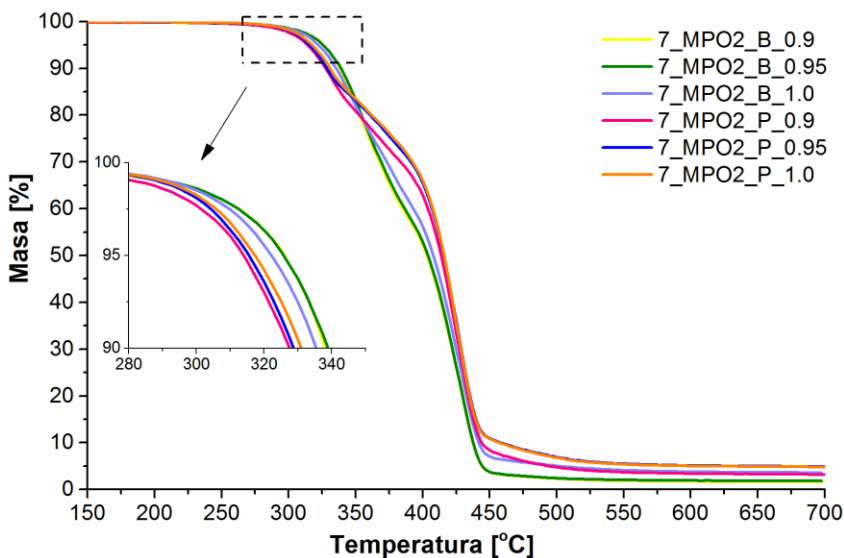
Symbol	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{50%} [°C]	T _{90%} [°C]	Pozostałość w 650°C [%]	Pierwszy etap		Drugi etap	
						T [°C]	DTG [%/min]	T [°C]	DTG [%/min]
6_MPO1_B_0.95	320,9	335,9	389,3	432,3	2,37	367,5	-7,46	422,9	-12,12
6_MPO1_P_0.95	315,7	328,8	390,1	439,8	2,46	342,5	-6,48	417,8	-14,83
7_MPO1_B_0.95	319,7	334,6	386,8	431,7	1,45	361,0	-9,26	420,0	-11,70
7_MPO1_P_0.95	311,5	329,7	398,9	436,2	2,54	334,2	-6,82	419,8	-13,31
8_MPO1_B_0.95	317,7	325,6	382,4	430,8	3,49	354,4	-10,43	399,7	-8,25
8_MPO1_P_0.95	305,3	317,7	379,6	438,9	4,81	330,1	-7,46	397,3	-8,91
6_MPO2_B_0.95	329,9	340,3	410,4	445,1	2,31	361,2	-6,56	429,5	-14,04
6_MPO2_P_0.95	317,5	331,1	415,8	459,7	2,65	337,1	-5,72	428,7	-17,13
7_MPO2_B_0.95	326,1	339,0	403,9	437,6	3,21	354,0	-7,09	428,0	-13,78
7_MPO2_P_0.95	315,5	328,7	415,8	458,1	4,73	329,3	-4,79	426,4	-16,61
8_MPO2_B_0.95	321,8	332,1	376,1	437,5	3,57	347,7	-9,84	408,1	-8,62
8_MPO2_P_0.95	310,4	327,8	395,7	460,9	3,97	324,1	-4,21	407,8	-14,20

Podczas analizy termogravimetrycznej określono również wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] na stabilność termiczną otrzymanych BIO-TPUs. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 31 oraz na rys. 67 i 68.

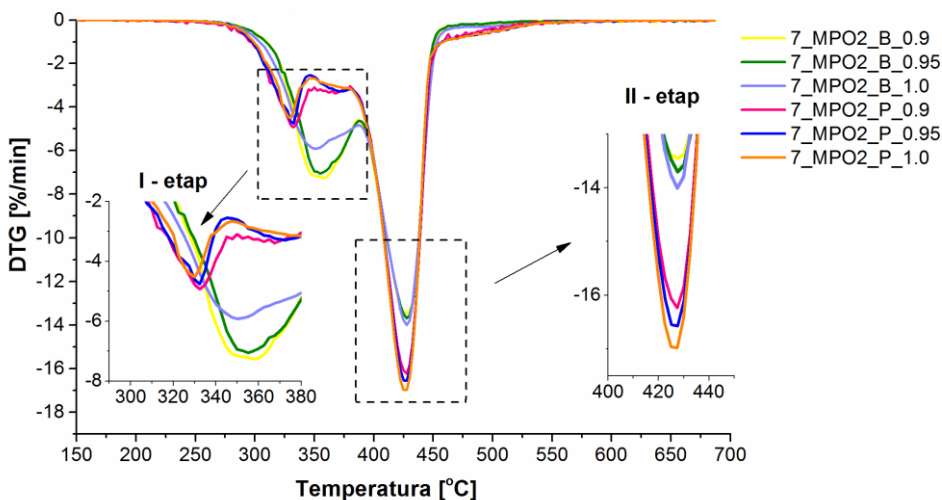
Stwierdzono, że materiały przygotowane przy stosunku molowym równym 1.0 charakteryzują się najwyższą stabilnością termiczną. Prawdopodobnie wynika to z wyższej masy cząsteczkowej danego TPUs oraz mniejszej zawartości segmentów sztywnych. Dodatkowo wraz ze spadkiem stosunku molowego grup [NCO]/[OH] początek termicznej dekompozycji został przesunięty w kierunku niższych wartości. Takie same zależności zaobserwowano dla wszystkich zbadanych BIO-TPUs.

Materiały przygotowane z użyciem BIO-PDO wykazują początek termicznej dekompozycji w niższej temperaturze, niż TPUs otrzymane z zastosowaniem BIO-BDO, jednakże proces rozkładu w 50 i 90% zachodzi w wyżej temperaturze. Stwierdzono, że wynika to z wyższej zawartości wiązań wodorowych w materiałach zsyntezowanych z użyciem BIO-BDO, które powodują wzmocnienie materiału w pierwszym etapie termicznej dekompozycji. Zauważono, że TPUs, których łańcuch prepolimeru uretanowego został przedłużony z wykorzystaniem BIO-PDO wykazują niższe o 20°C maksimum temperaturowe, w którym dochodzi do degradacji segmentu sztywnego z największą szybkością. Podczas, gdy temperatury odpowiadające maksimum szybkości ubytku masy segmentu elastycznego są do siebie bardzo zbliżone bez względu na rodzaj zastosowanego bio-glikolu. TPUs przygotowane z użyciem BIO-BDO charakteryzują się wyższą maksymalną prędkością dekompozycji termicznej HS oraz niższą SS w porównaniu do materiałów zsyntezowanych z użyciem BIO-PDO. Wynika to z większej zawartości HS oraz mniejszej SS termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów), których łańcuch prepolimeru uretanowego został przedłużony z użyciem BIO-BDO.





Rysunek 67. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na zmianę ubytku masy w funkcji temperatury zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów).



Rysunek 68. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na pochodną zmiany masy w funkcji temperatury TPUs.

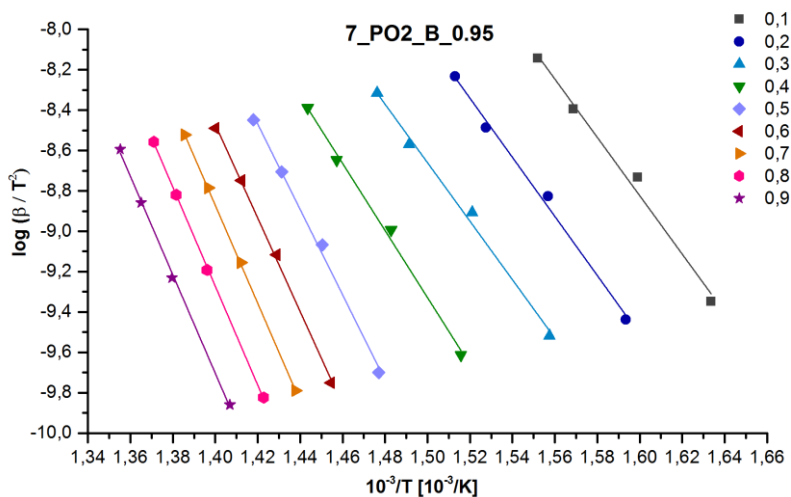
Tabela 31. Szczegółowe wyniki analizy termograwimetrycznej TPUs wpływu stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na stabilność termiczną otrzymanych materiałów.

Symbol	T _{5%} [°C]	T _{10%} [°C]	T _{50%} [°C]	T _{90%} [°C]	Pozostałość w 650°C [%]	Pierwszy etap		Drugi etap	
						T [°C]	DTG [%/min]	T [°C]	DTG [%/min]
<i>7_MPO1_B_0.9</i>	318,1	334,0	385,9	433,0	1,47	360,4	-9,31	421,1	-11,48
<i>7_MPO1_B_0.95</i>	319,7	334,6	386,8	431,7	1,45	361,0	-9,26	420,0	-11,70
<i>7_MPO1_B_1.0</i>	320,8	334,6	386,7	429,9	1,65	359,8	-9,20	419,2	-11,92
<i>7_MPO1_P_0.9</i>	309,2	326,8	400,0	439,5	2,67	336,1	-6,91	420,1	-12,70
<i>7_MPO1_P_0.95</i>	311,5	329,7	398,9	436,2	2,54	334,2	-6,82	419,8	-13,31
<i>7_MPO1_P_1.0</i>	312,6	330,1	399,8	433,9	3,17	332,2	-6,61	419,4	-13,59
<i>7_MPO2_B_0.9</i>	324,8	338,7	403,0	437,4	1,11	356,7	-7,20	428,4	-13,45
<i>7_MPO2_B_0.95</i>	326,1	339,0	403,9	437,6	3,21	354,0	-7,09	428,0	-13,78,
<i>7_MPO2_B_1.0</i>	326,1	339,5	407,9	435,9	2,59	349,4	-5,91	427,4	-14,00
<i>7_MPO2_P_0.9</i>	313,9	327,6	413,8	454,1	3,05	331,8	-4,95	427,2	-16,24
<i>7_MPO2_P_0.95</i>	315,5	328,7	415,8	452,1	4,73	329,3	-4,79	426,4	-16,61
<i>7_MPO2_P_1.0</i>	317,4	331,0	416,0	451,2	4,64	327,7	-4,75	426,3	-17,03

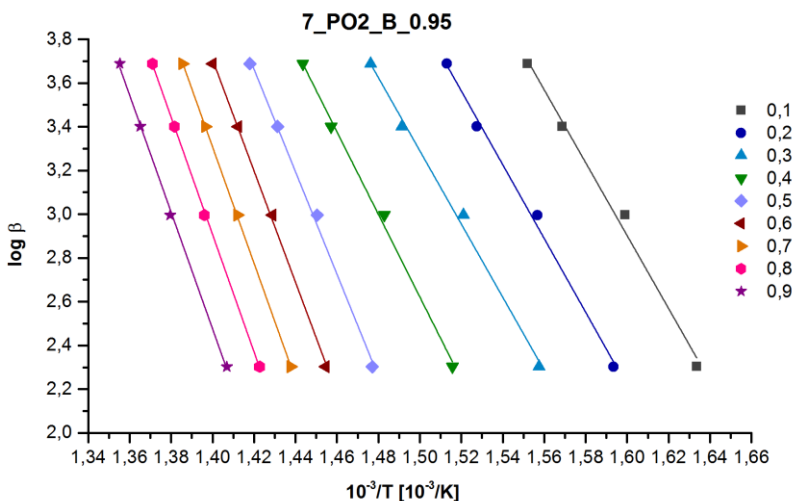


11.4.3.1 Energia aktywacji procesu dekompozycji termicznej

W celu wyznaczenia E_a procesu degradacji termicznej przygotowanych materiałów badanie analizy termogravimetrycznej zostało przeprowadzone z czterema różnymi szybkościami grzania. Następnie, zastosowanie metody izokonwersji Kissingera oraz Ozawa-Flynn-Walla pozwoliło na wyznaczenia energii aktywacji [244,245]. Na rys. 69 i 70 przedstawiono przykładowe wykresy otrzymane w wyniku dopasowania równania prostej do obliczonych punktów z danych pomiarowych. Wyznaczenie współczynnika kierunkowego prostej pozwoliło na wyliczenie E_a procesu dekompozycji termicznej [246].



Rysunek 69. Przykładowy wykres służący do wyznaczenia E_a BIO-TPU (7_MPO2_B_0.95) za pomocą metody Kissingera.



Rysunek 70. Przykładowy wykres służący do wyznaczenia E_a BIO-TPU (7_MPO2_B_0.95) za pomocą metody Ozawy-Flynn-Walla.



Na **rys. 71** graficznie przedstawiono wpływ najważniejszych badanych parametrów na energię aktywacji materiałów w funkcji względnego stopnia rozkładu. Otrzymane wyniki zostały również zestawione w **tabelach 32 – 35**.

Współczynnik korelacji dla wszystkich przeprowadzonych analiz wynosił od 0,9923 do 0,9987. Materiały przygotowane z wykorzystaniem bio-1,4-butanodiolu charakteryzują się najwyższą początkową wartością energii aktywacji procesu degradacji termicznej, a TPUs zsyntezowane z użyciem bio-1,3-propanodiolu wykazują wyższą energię aktywacji podczas dalszych etapów rozkładu. Wyniki te dobrze korelują się z danymi otrzymanymi z analizy TGA, które zestawiono w tabeli 30 i 31. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stabilności termicznej BIO-TPUs następuje wzrost energii aktywacji niezbędnej do przeprowadzenia procesu dekompozycji termicznej.

Ponadto, wzrost stosunku molowego grup $[NCO]/[OH]$ spowodował wzrost E_a w pierwszym etapie dekompozycji termicznej. Prawdopodobnie jest to rezultat zarówno wyższej masy cząsteczkowej tych układów, jak i niższej zawartości HS. Stwierdzono, że na otrzymane wyniki energii aktywacji może mieć również wpływ poldispersyjność danego układu. Określa ona rozkład masy cząsteczkowej, a więc materiały o jej dużej wartości mogą szybciej ulegać dekompozycji termicznej, która rozpocznie się, gdy zostanie dostarczona najniższa wymagana energia do rozpoczęcia procesu rozkładu termicznego.

Zaobserwowano, że materiały zsyntezowane z wykorzystaniem bio-poliolu o wyższej średniej masie cząsteczkowej charakteryzują się wyższymi wartościami E_a podczas głównego przebiegu procesu dekompozycji termicznej.

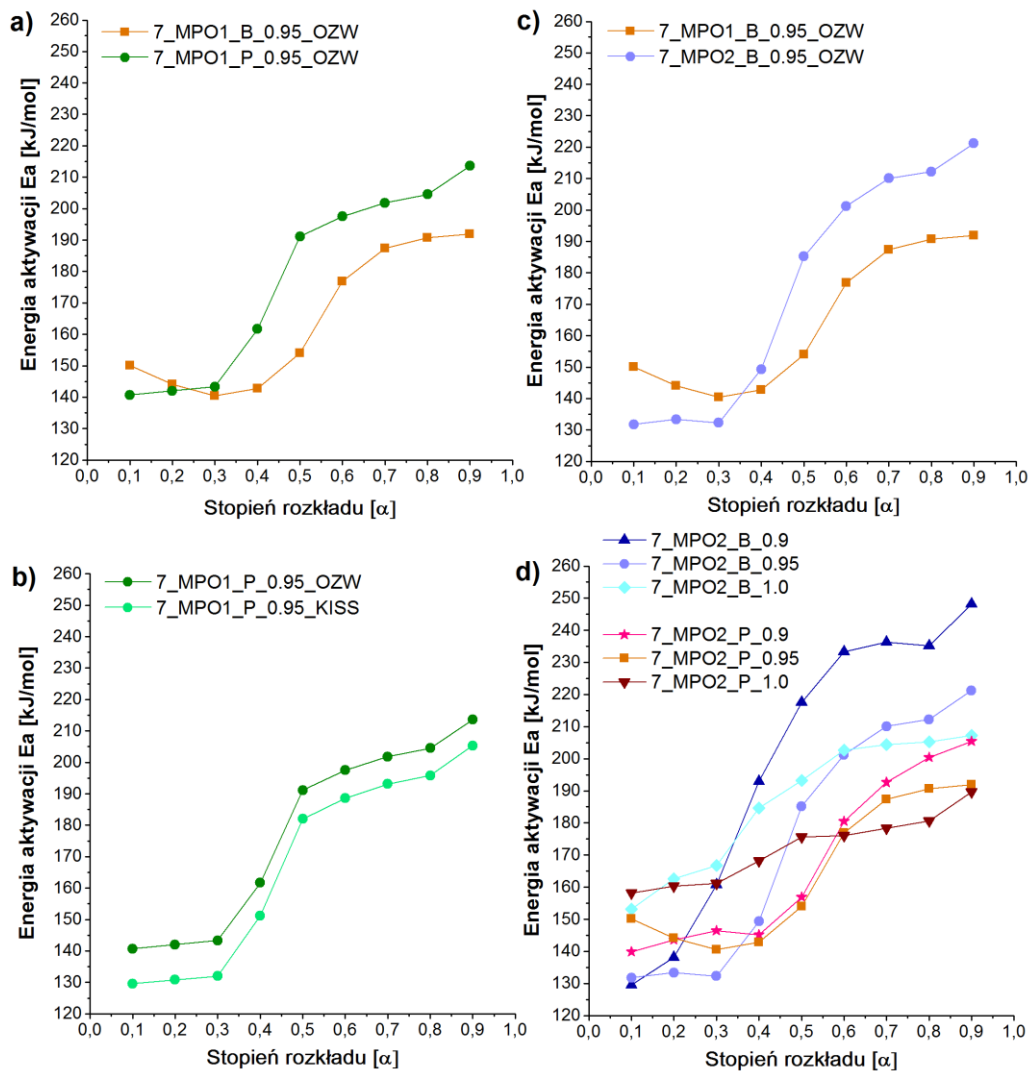
Stwierdzono, że E_a jest zależna od stopnia konwersji α , co jest widoczne na **rys. 71**. Zależność tę można podzielić na kilka osobnych etapów. W pierwszym etapie do wartości $\alpha=0,3$ obserwuje się nie wielki wzrost energii aktywacji. Podczas gdy, w zakresie stopnia konwersji $0,3<\alpha<0,5$ występuje gwałtowny wzrost wartości E_a . Następnie w przedziale $0,5<\alpha<0,9$ ponownie obserwuje się umiarkowany wzrost E_a wraz z postępowaniem procesu dekompozycji termicznej materiału.

Pierwszy etap związany jest z początkiem procesu dekompozycji termicznej. Kolejny etap ($0,3<\alpha<0,5$) koresponduje z głównym rozkładem materiałów poliuretanowych, podczas którego ubytek masy wynosi od 30 do 50%. W trakcie jego trwania, proces dekompozycji termicznej zachodzi z maksymalną szybkością, stąd tak gwałtowny wzrost energii aktywacji, niezbędnej do przebiegu degradacji termicznej segmentów sztywnych i elastycznych z najwyższą prędkością. Kolejny etap w zakresie $0,5<\alpha<0,9$, związany jest z rozkładem materiału w temperaturze powyżej 400°C, w której następuje końcowy etap dekompozycji termicznej zsyntezowanych TPUs.

Stwierdzono, że energia aktywacji procesu termicznej dekompozycji rośnie wraz ze wzrostem stopnia degradacji, co potwierdza złożony mechanizm rozkładu termicznego przygotowanych

WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ II

BIO-TPUs. Zarówno wartości E_a obliczone za pomocą metody Kissingera jak i Ozawa-Flynn-Walla wykazują taką samą zależność. Jednakże, zawsze wartości E_a wyliczone z zastosowaniem metody Ozawa-Flynn-Walla są wyższe, w porównaniu do wartości obliczonych z użyciem metody Kissingera.



Rysunek 71. a) Wpływ rodzaju bio-glikolu, b) M_n bio-poliolu, c) metody izokonwersji oraz d) stosunku molowego grup $[NCO]/[OH]$ na wartość energii aktywacji (E_a) w funkcji stopnia konwersji (α) zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów).

(***KISS** – E_a obliczona z użyciem metody Kissingera, **OZW** – E_a obliczona z wykorzystaniem metody Ozawy-Flynn-Walla)

Tabela 32. Energia aktywacji [kJ/mol] przygotowanych materiałów z wykorzystaniem bio-poliolu PO1, diizocyjanianu MDI oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO) określona metodą Ozawy-Flynn-Walla.

Stopień konwersji	7_MPO1_B_			7_MPO1_P_		
	0.9	0.95	1.0	0.9	0.95	1.0
0,1	139,9	150,1	158,2	134,8	140,7	152,1
0,2	143,6	144,1	160,3	146,1	142,1	153,7
0,3	146,5	140,5	161,1	149,2	143,3	164,2
0,4	145,2	142,8	172,2	174,4	161,7	171,9
0,5	156,9	154,0	176,6	203,8	191,1	174,7
0,6	180,5	176,9	176,1	214,5	197,5	194,2
0,7	192,6	187,3	178,4	215,2	201,8	200,1
0,8	200,4	190,7	180,6	218,4	204,5	206,7
0,9	205,4	191,9	189,7	239,8	213,6	210,4

Tabela 33. Energia aktywacji [kJ/mol] zsyntezowanych TPUs z wykorzystaniem bio-poliolu PO1, diizocyjanianu MDI oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO) określona metodą Kissingera.

Stopień konwersji	7_MPO1_B_			7_MPO1_P_		
	0.9	0.95	1.0	0.9	0.95	1.0
0,1	128,7	139,5	157,2	123,4	129,6	145,2
0,2	132,4	132,9	156,5	135,1	130,8	149,6
0,3	135,4	129,1	156,9	144,2	132,0	158,7
0,4	134,0	131,5	168,5	176,2	151,2	170,2
0,5	146,2	143,0	178,6	203,6	182,0	171,1
0,6	170,8	167,1	170,1	213,2	188,6	184,7
0,7	183,5	177,8	170,6	207,2	193,1	189,2
0,8	191,5	181,4	179,3	210,5	195,8	192,2
0,9	196,7	182,6	180,6	224,4	205,3	198,4

WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ II

Tabela 34. E_a [kJ/mol] zsyntezowanych TPUs z wykorzystaniem bio-poliolu PO2, diizocyanianu MDI oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO) wyliczona za pomocą metody Ozawa-Flynn-Walla.

Stopień konwersji	7_MPO2_B_			7_MPO2_P_		
	0.9	0.95	1.0	0.9	0.95	1.0
0,1	129,6	131,8	153,2	127,7	131,1	149,3
0,2	138,1	133,4	168,6	142,9	146,4	165,4
0,3	160,7	132,3	153,2	150,8	150,7	167,2
0,4	193,0	149,3	166,8	192,4	186,5	199,6
0,5	217,5	185,2	193,2	218,7	204,2	213,7
0,6	233,3	201,2	209,7	220,7	217,1	219,3
0,7	236,3	210,1	212,4	234,1	230,7	226,6
0,8	235,1	212,2	212,3	249,4	234,2	229,1
0,9	248,1	211,2	211,3	265,9	261,2	234,4

Tabela 35. E_a [kJ/mol] zsyntezowanych TPUs z wykorzystaniem bio-poliolu PO2, diizocyanianu MDI oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO) wyliczona za pomocą metody Kissingera.

Stopień konwersji	7_MPO2_B_			7_MPO2_P_		
	0.9	0.95	1.0	0.9	0.95	1.0
0,1	117,8	120,1	142,7	115,9	124,9	138,1
0,2	126,6	121,7	140,9	131,7	134,2	148,7
0,3	150,3	120,4	142,4	141,2	141,0	156,2
0,4	184,0	138,2	156,6	180,1	175,8	178,2
0,5	209,8	175,8	184,2	196,5	190,1	189,2
0,6	226,2	192,5	201,5	202,2	199,9	200,4
0,7	229,3	201,8	204,2	215,6	212,1	215,4
0,8	228,0	203,9	204,0	231,3	222,7	219,5
0,9	241,6	202,8	202,9	256,1	248,7	220,2



11.4.4 Analiza DMTA oraz DSC

Otrzymane wyniki z zastosowaniem analizy DMTA przedstawiono w tabeli 36 i 37 oraz na rys. 72 i 73.

Zaobserwowano, że przebieg zarejestrowanych krzywych podczas pomiaru DMTA dla wszystkich przygotowanych BIO-TPUs jest bardzo podobny. Materiały wykazują wysokie wartości modułu zachowawczego poniżej temperatury zeszklenia SS, ponieważ ruchy cząsteczek ograniczone są do wibracji krótkiego zasięgu. W trakcie podwyższania temperatury obserwuje się gwałtowny spadek wartości modułu zachowawczego, który związany jest z przemianą szklistą segmentów elastycznych, określaną, jako temperatura zeszklenia i przejściem polimeru ze stanu szklistego w stan lepkosprężysty. Jednocześnie na krzywej tangensa kąta stratności obserwuje się maksimum wartości. Kolejno wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się stały, ale niewielki spadek wartość modułu zachowawczego, aż do temp. ok 70 – 75 °C, gdzie występuje większy spadek E' , który prawdopodobnie związany jest z temperaturą zeszklenia segmentów sztywnych. Stwierdzono, że materiały wykazują jeszcze jedno znaczne obniżanie wartości E' w temperaturze powyżej 125°C, zmiana ta jest utożsamiana z rozpoczęciem przejścia materiału w stan plastyczny, w rezultacie, w trakcie dalszego zwiększania temperatury zaobserwowano by proces płynięcia materiału. Zauważono także, że TPU, których łańcuch prepolimeru został przedłużony z zastosowaniem BIO-BDO wykazują wyższe wartości modułu zachowawczego w temperaturze zeszklenia SS oraz 25°C, spowodowane jest to zarówno większą zawartością segmentów sztywnych w tych materiałach, jak i dodatkowym wzmocnieniem TPU w wyniku występujących wiązań wodorowych między grupami $-C=O$ oraz $-NH$ ugrupowania uretanowego. Stwierdzono, że TPU zsyntezowane z bio-poliolu PO1 charakteryzują się wyższą sztywnością w temperaturze 25°C oraz 100°C, w rezultacie większej ilości HS w tych TPU. Dodatkowo wykazują one najwyższą maksymalną wartość modułu zachowawczego w temperaturze -100°C.

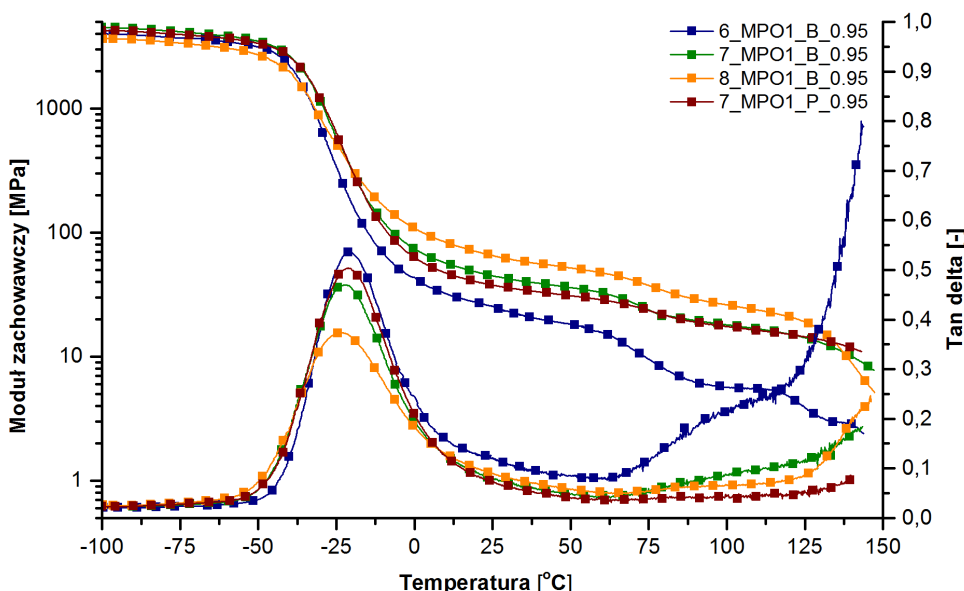
Zaobserwowano, że termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) zsyntezowane z bio-poliolu o wyższej wartości M_n wykazują również dodatkowy wzrost oraz spadek E' w zakresie temperaturowym od – 20 do 25°C (rys. 73). Przejście to jest związane ze zjawiskiem zimnej krystalizacji [247,248], którego obecności została potwierdzona z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej.

Stwierdzono, że TPU przygotowane z bio-poliolu PO2 wykazują bardziej ujemne temperatury zeszklenia segmentów elastycznych. Dodatkowo wraz ze wzrostem segmentów sztywnych w materiałach oraz wykorzystaniem BIO-BDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru zaobserwowano przesunięcie T_{gSS} w kierunku niższych wartości. Wynika to z wyższego stopnia separacji fazowej tych materiałów, w wyniku czego następuje dobre rozdzielenie domen segmentów sztywnych i elastycznych [237]. Różnice w wartościach temperatury zeszklenia segmentów elastycznych dla materiałów syntezowanych z użyciem bio-polioli o różnych średnich

masach cząsteczkowych są również skutkiem różnic temperatur zeszklenia samych bio-oligomeroli.

Podczas pomiaru DMTA analizowano także wartości tangensa kąta stratności. Maksimum wartości na krzywej tan delta koresponduje z temperaturą zeszklenia SS. Zaobserwowano, że wartość tan delta jest ściśle zależna od ilości segmentów sztywnych oraz M_n wykorzystanego bio-poliolu. Stwierdzono, że wzrost ilości HS w TPUs przygotowanych z tego samego bio-poliolu powoduje spadek wartości tan delta, czyli jednocześnie zdolności materiału do tłumienia drgań akustycznych i mechanicznych. Ponadto TPUs zsyntezowane z bio-poliolu o wyższej średniej masie cząsteczkowej charakteryzują się wyższą zdolnością do tłumienia drgań, ze względu na dłuższy łańcuch bio-poliolu oraz mniejszą zawartość HS. Długi łańcuch alifatyczny oligomerolu powoduje zwiększenie elastyczności materiału co przekłada się na lepszą zdolność tłumienia drgań. Zaobserwowano również niewielki wzrost wartości tan delta TPUs, których łańcuch prepolimeru uretanowego został przedłużony z wykorzystaniem BIO-PDO.

Stwierdzono, że materiały zsyntezowane z bio-poliolu PO2 wykazują wyższe maksymalne wartości modułu stratności, a maksimum wartości E'' występuje w niższej temperaturze w porównaniu do TPUs otrzymanych z użyciem PO1. Zauważono, że E'' maleje wraz ze wzrostem stężenia grup NCO(%) w prepolimerze uretanowym oraz jest niższe, gdy do przedłużenia prepolimeru uretanowego wykorzystano BIO-PDO.



Rysunek 72. Wpływ %NCO oraz rodzaju bio-glikolu na przebieg krzywych DMTA zarejestrowanych dla zsyntezowanych TPUs.



Tabela 36. Wpływ %NCO, M_n bio-poliolu oraz rodzaju bio-glikolu na wartości E' , E'' , $\tan \delta$ zsyntezowanych TPU's z użyciem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego.

Symbol	T_{gss} [°C] (DMTA)	$\tan \delta$	E'_{max} [MPa]	Moduł zachowawczy E' [MPa] w temp.			Temp. w max. piku na krzywej E''	E''_{max} [MPa]
				T_{gss}	25°C	100°C		
6_MPO1_B_0.95	-20,9	0,56	3832	201	26	14	-35,5	440
6_MPO1_P_0.95	-19,0	0,59	4100	198	23	16	-35,4	415
7_MPO1_B_0.95	-23,2	0,42	4136	387	60	18	-36,6	387
7_MPO1_P_0.95	-21,6	0,50	3976	354	54	18	-36,1	370
8_MPO1_B_0.95	-24,1	0,32	3742	504	91	39	-37,2	347
8_MPO1_P_0.95	-22,1	0,37	3785	487	87	38	-36,7	341
6_MPO2_B_0.95	-36,0	0,56	3136	298	23	14	-45,8	474
6_MPO2_P_0.95	-34,6	0,62	3447	244	21	12	-45,4	472
7_MPO2_B_0.95	-37,4	0,47	2989	389	41	16	-46,3	449
7_MPO2_P_0.95	-35,0	0,52	3198	381	37	20	-46,0	430
8_MPO2_B_0.95	-38,3	0,40	2871	526	53	30	-46,5	428
8_MPO2_P_0.95	-36,8	0,42	3080	510	51	28	-46,2	419

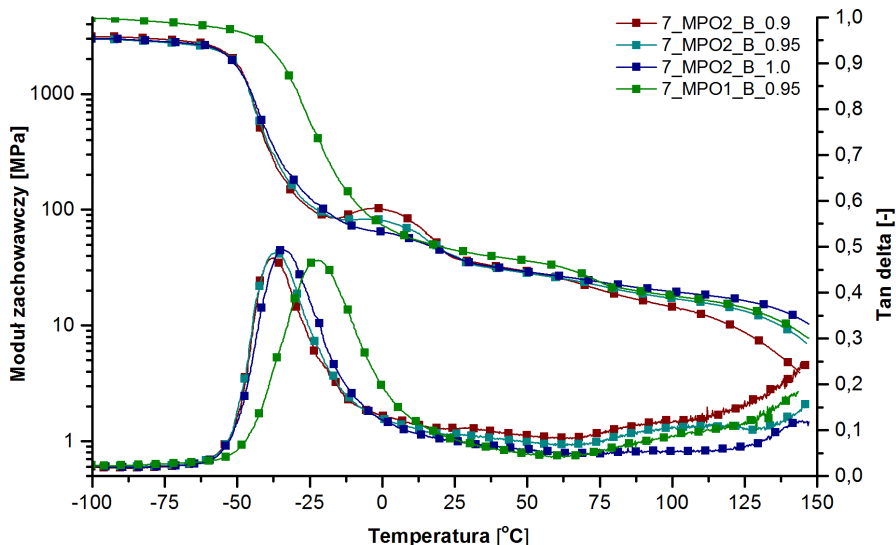
Na **rys. 73** oraz w **tabeli 37** przedstawiono wyniki analizy DMTA materiałów przygotowanych dla różnych wartości stosunku molowego grup [NCO]/[OH], które były otrzymane z prepolimeru o 7% zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych.

Zauważono, że materiały przygotowane o niższym stosunku molowym grup [NCO]/[OH] podczas przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego charakteryzują się niższą temperaturą zeszklenia segmentów elastycznych. Związane jest to z wyższym stopniem separacji fazowej tych TPU's, co zostało udowodnione podczas analizy wyników FTIR. Ponadto, BIO-TPU's przygotowane z bio-poliolu o mniejszej M_n wykazują wyższe temperatury zeszklenia segmentów elastycznych, wynika to głównie z mniejszego stopnia separacji fazowej, oraz wyższej temperatury zeszklenia samego bio-poliolu. Stwierdzono, że TPU's, których łańcuch prepolimeru został przedłużony z wykorzystaniem BIO-PDO charakteryzują się wyższymi wartościami T_{gss} , wynika to z wyższego stopnia wymieszania faz. Jak wiadomo im większy stopień separacji fazowej tym temperatury zeszklenia segmentów elastycznych i sztywnych są bardziej od siebie oddalone. W rezultacie za pomocą obserwacji przesunięcia (zmiany) T_{gss} w kierunku wartości dodatnich lub ujemnych można określić, które materiały charakteryzują się wyższym, a które niższym stopniem separacji fazowej.

Zauważono również, że maksymalna wartość tangensa kąta stratności rośnie wraz ze wzrostem stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz wraz ze wzrostem średniej masy

WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ II

cząsteczkowej stosowanego bio-poliolu. Można stwierdzić, że TPUs o najwyższych wartościach [NCO]/[OH] charakteryzują się wyższymi zdolnościami tłumienia drgań.



Rysunek 73. Wpływ [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-poliolu na przebieg krzywych DMTA zarejestrowanych dla zszyntezowanych TPUs.

Tabela 37. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] na właściwości termo-mechaniczne termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) zsyntezowanych z dwóch monomerów pochodzenia roślinnego.

Symbol	T_{gSS} [°C] (DMTA)	tan δ	E'_{max} [MPa]	Moduł zachowawczy E' [MPa] w temp.			Temp. w max. pikie na krzywej E''	E''_{max} [MPa]
				T_{gSS}	25°C	100°C		
7_MPO1_B_0.9	-25,0	0,40	4077	417	61	15	-37,5	417
7_MPO1_B_0.95	-23,2	0,42	4136	387	60	18	-36,6	387
7_MPO1_B_1.0	-20,1	0,46	3813	270	43	21	-35,2	270
7_MPO1_P_0.9	-24,1	0,41	4121	410	58	17	-37,6	400
7_MPO1_P_0.95	-21,6	0,43	3976	354	54	18	-36,1	370
7_MPO1_P_1.0	-19,0	0,47	3840	220	44	23	-35,6	340
7_MPO2_B_0.9	-37,8	0,42	3020	420	42	12	-46,2	458
7_MPO2_B_0.95	-37,4	0,47	2989	389	41	16	-46,3	449
7_MPO2_B_1.0	-35,7	0,50	3010	370	40	19	-45,4	418
7_MPO2_P_0.9	-36,2	0,49	3214	405	40	14	-46,6	434
7_MPO2_P_0.95	-35,0	0,52	3198	381	37	20	-46,0	430
7_MPO2_P_1.0	-33,6	0,54	3276	372	36	22	-45,7	411

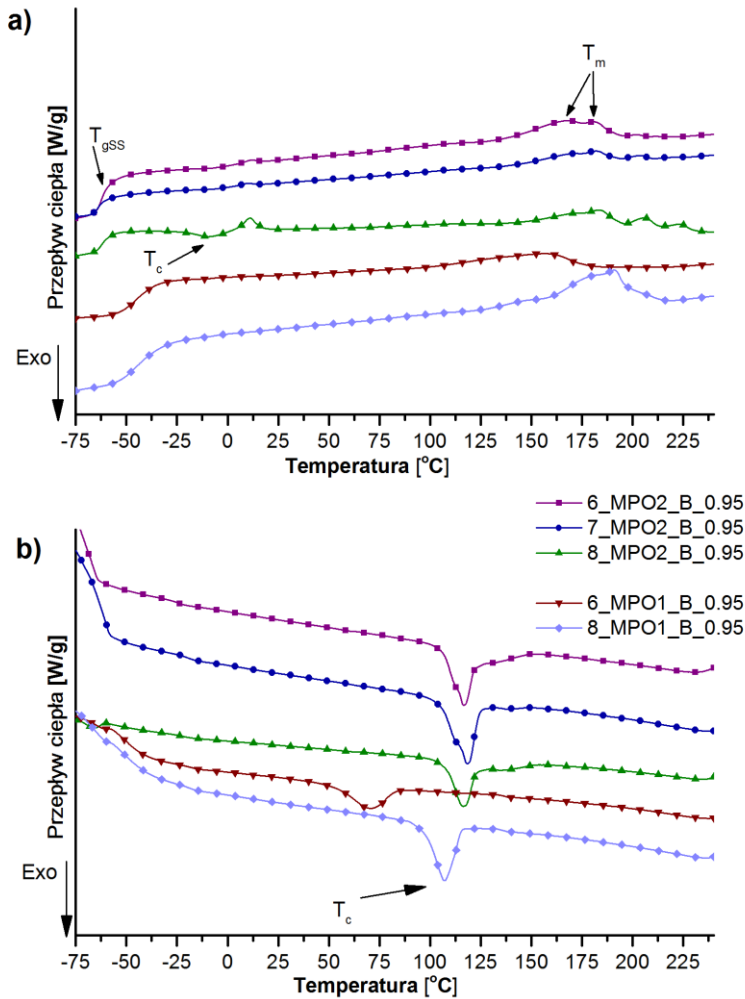
Analiza wyników otrzymanych z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Badanie DSC przeprowadzono w celu potwierdzenia występujących przejść termicznych oraz obserwacji procesu krystalizacji. Otrzymane wyniki zamieszczono w **tabelach 38 - 39** oraz na **rys. 74 i 75**.

W zależności od proporcji monomerów i ich rodzaju przygotowane termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) wykazują od jednego do kilku przejść termicznych. Temperatura zeszklenia segmentów giętkich podczas pomiarów DSC, jest zdecydowanie niższa niż temperatura oznaczona podczas pomiarów DMTA, która została wyznaczona jako temperatura odpowiadająca maksimum wartości na krzywej $\tan \delta$. Jednakże wiadomo, że T_{gss} z wyników badania DMTA można także wyznaczyć jako temperaturę, przy której występuje maksimum wartości na krzywej modułu stratności, wtedy wartości wyznaczone z analizy DSC i DMTA są do siebie znacznie bardziej zbliżone. Niemniej jednak, trend zależności pomiędzy temperaturą zeszklenia, a stosunkiem molowym i rodzajem użytych monomerów jest taki sam bez względu na wybrany sposób wyznaczenia wartości T_{gss} .

Ponadto stwierdzono, że większość przygotowanych materiałów charakteryzuje się zdolnością do procesów krystalizacji oraz topnienia. Całkowita entalpia krystalizacji rośnie wraz ze wzrostem ilości HS w zsyntezowanych materiałach, wynika to z wyższego stopnia separacji fazowej tych materiałów oraz świadczy o tym, że w bio-TUPs mogą krystalizować zarówno segmenty sztywne jak i elastyczne. Dodatkowo materiały przygotowane z użyciem bio-1,4-butanodiolu cechują się większą zdolnością do procesów krystalizacji. Stwierdzono, że zdolność materiałów do krystalizacji zależna jest także od średniej masy cząsteczkowej użytego bio-poliolu. Zaobserwowano, że wraz z jej wzrostem, proces krystalizacji zachodzi w wyższej temperaturze, a całkowita entalpia krystalizacji jest wyższa. Spowodowane jest to ograniczeniem zdolności do krystalizacji polioli o krótszych łańcuchach.

Na krzywej DSC zarejestrowanej podczas drugiego grzania widać obecność kilku pików endotermicznych związanych z topnieniem segmentów elastycznych w niższych temperaturach oraz topnieniem struktur segmentów sztywnych w wysokich temperaturach. Zauważono, że wraz ze wzrostem stężenia grup NCO (%) w wykorzystywanym prepolimerze uretanowym piki endotermiczne przesunięte są w kierunku wyższych wartości. Zaobserwowano również przesunięcie temperatury krystalizacji w kierunku niższych wartości wraz ze spadkiem ilości HS w materiałach przygotowanych z użyciem tego samego bio-poliolu.



Rysunek 74. Zarejestrowane krzywe DSC TPUs zsyntezowanych z użyciem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego a) krzywe otrzymane podczas drugiego grzania, b) krzywe otrzymane podczas procesu chłodzenia.

Tabela 38. Wpływ średniej masy cząsteczkowej bio-poliolu, rodzaju bio-glikolu oraz %NCO na właściwości termiczne TPUs oznaczone techniką DSC.

Symbol	T_{gSS} [°C]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	Całkowita ΔH_c [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	Całkowita ΔH_m [J/g]
6_MPO1_B_0.95	-45,0	69,7	4,94	4,94	156,8	4,70	4,70
6_MPO1_P_0.95	-45,1	71,4	4,10	4,10	162,3	3,98	3,98
7_MPO1_B_0.95	-43,5	75,6	7,98	7,98	176,2	7,87	7,87
7_MPO1_P_0.95	-43,7	88,7	7,45	7,45	178,3	7,39	7,39
8_MPO1_B_0.95	-42,1	99,1	11,10	11,10	191,4	10,74	10,74
8_MPO1_P_0.95	-42,7	107,1	10,00	10,00	195,9	10,09	10,09
6_MPO2_B_0.95	-60,9	-2,3	0,31	7,52	4,3	0,53	7,47
		116,3	7,21		168,2	6,52	
					202,1	0,42	
6_MPO2_P_0.95	-61,4	118,3	6,68	6,68	5,1	0,08	6,07
7_MPO2_B_0.95	-61,4	118,4	8,67	8,67	9,6	0,52	8,26
					181,4	7,16	
					203,7	0,52	
7_MPO2_P_0.95	-61,6	-5,4	0,75	8,53	11,5	1,01	7,61
	128,2	8,53	193,4		6,61		
8_MPO2_B_0.95	-61,1	-9,44	2,12	12,78	11,03	2,12	12,65
		120,9	10,66		183,3	9,31	
					206,1	1,22	
					219,3	0,43	
8_MPO2_P_0.95	-61,2	-12,5	2,10	12,22	8,63	2,10	11,26
		129,9	10,12		179,6	7,75	
					203,1	0,60	
					221,6	0,81	

ΔH_m – entalpia topnienia; ΔH_c – entalpia krystalizacji; T_c – temperatura krystalizacji oznaczona jako maksimum wartości przejścia egzotermicznego; T_m – temperatura topnienia oznaczona jako maksimum wartości przejścia endotermicznego.

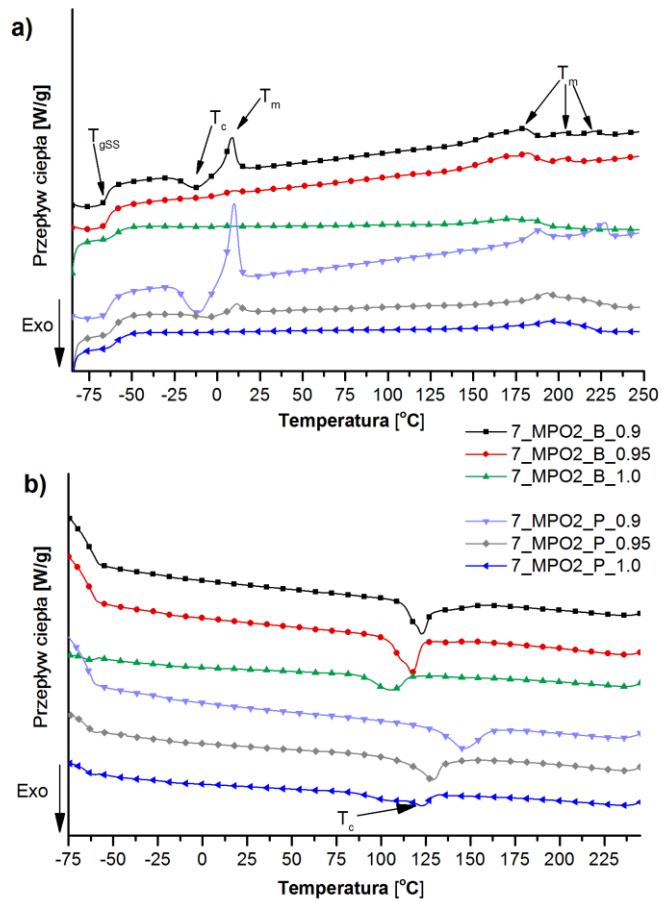
Na **rys. 75** oraz w **tabeli 39** przedstawiono wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na występujące przemiany termiczne termoplastycznych poli(etero-uretanów).

Stwierdzono, że materiały wykazują temperaturę zeszklenia segmentów elastycznych w zakresie od -59 do -64°C , której wartość rośnie wraz ze wzrostem stosunku molowego grup [NCO]/[OH]. Wiadomo, że temperatura przejścia fazowego SS jest silnie zależna od stopnia separacji fazowej i wraz z jego wzrostem przesuwają się w kierunku niższych wartości [157]. W rezultacie stwierdzono, że TPUy otrzymane przy stosunku molowym [NCO]/[OH] równym 1,0 charakteryzują się najwyższą T_{gSS} , która wynika z najmniejszego stopnia separacji fazowej, co zostało również potwierdzone podczas analizy wyników FTIR oraz DMTA.

Widoczne egzotermiczne piki związane są z procesem krystalizacji materiałów. Zaobserwowano, że zmniejszenie stosunku molowego grup [NCO]/[OH] wyraźnie promowało kinetykę krystalizacji materiałów. Gdyż, TPUy otrzymane przy stosunku molowym [NCO]/[OH] równym 0,9 wykazują temperaturę krystalizacji wyższą o 20 stopni, w porównaniu do materiałów o [NCO]/[OH] równym 1,0. Jednocześnie próbki te charakteryzują się wyższymi wartościami entalpii krystalizacji. Na zarejestrowanych krzywych podczas procesu chłodzenia widać, że wraz ze wzrostem stosunku molowego grup [NCO]/[OH] następuje przesunięcie piku egzotermicznego w kierunku niższych temperatur, a sam proces krystalizacji zachodzi w szerszym zakresie temperaturowym.

Ponadto, na zarejestrowanej krzywej podczas drugiego grzania obserwuje się występowanie piku egzotermicznego oraz kilku przejść endotermicznych. Pierwszy egzotermiczny występujący w temperaturze -25°C związany jest z krystalizacją SS, kolejny endotermiczny pik z maksimum przy 2°C związany jest z topnieniem wcześniej wykrytych SS. Jest to proces zimniej krystalizacji, który był obserwowany na zarejestrowanych krzywych podczas pomiaru DMTA. Temperatura topnienia SS nieznacznie wzrosła wraz ze wzrostem stosunku molowego grup [NCO]/[OH], w zakresie od 0 do 12°C . Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stosunku molowego grup [NCO]/[OH] materiały tracą zdolność do procesu zimniej krystalizacji. Na krzywych zarejestrowanych podczas drugiego grzania widoczne jest także kilka endotermicznych pików związanych z wieloma temperaturami topnienia. Widoczne endotermiczne piki w wyższej temperaturze związane są z temperaturą topnienia czystych HS o różnych rozmiarach oraz obszarów zawierających HS i SS. Zgodnie z literaturą segmenty sztywne podczas chłodzenia ze stopu mogą tworzyć domeny o różnej strukturze i wielkości, w rezultacie obserwuje się kilka przejść endotermicznych na rejestrowanej krzywej podczas drugiego grzania [249]. Podsumowując stwierdzono, że zarejestrowane liczne piki endotermiczne potwierdzają utworzenie się krystalitów HS o różnych rozmiarach.

Stwierdzono, że materiały o wyższym stopniu separacji fazowej wykazują wyższą całkowitą entalpię krystalizacji oraz topnienia, a więc zawierają one w swojej strukturze więcej struktur krystalicznych.



Rysunek 75. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na przebieg krzywych DSC a) krzywe otrzymane podczas drugiego grzania, b) krzywe otrzymane podczas chłodzenia.



WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ II

Tabela 39. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] na właściwości termiczne zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów).

Symbol	T _{gss} [°C]	T _c [°C]	ΔH _c [J/g]	Całkowita ΔH _c [J/g]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	Całkowita ΔH _m [J/g]
7_MPO2_B_0.9	-62,1	-12,1 122,3	3,27 6,06	9,33	8,6	3,52	9,64
					178,5	4,89	
					193,0	0,64	
					212,5	0,59	
7_MPO2_B_0.95	-61,4	118,4	8,67	8,67	9,6	0,52	7,26
					181,4	6,14	
					203,7	0,52	
					221,0	0,05	
7_MPO2_B_1.0	-59,6	104,6	6,95	6,95	2,0	0,03	5,45
					173,2	5,35	
					204,8	0,06	
7_MPO2_P_0.9	-63,3	-10,2 162,4	7,06 8,81	15,88	9,7	9,24	13,66
					176,6	2,11	
					226,9	2,17	
7_MPO2_P_0.95	-61,6	-5,4 128,2	0,75 8,53	8,53	11,5	1,01	8,61
					193,4	7,61	
7_MPO2_P_1.0	-60,1	129,1	6,53	6,53	0,9	0,09	6,05
					195,4	5,95	

ΔH_m – entalpia topnienia; ΔH_c – entalpia krystalizacji; T_c – temperatura krystalizacji oznaczona jako maksimum wartości przejścia egzotermicznego; T_m – temperatura topnienia oznaczona jako maksimum wartości przejścia endotermicznego.

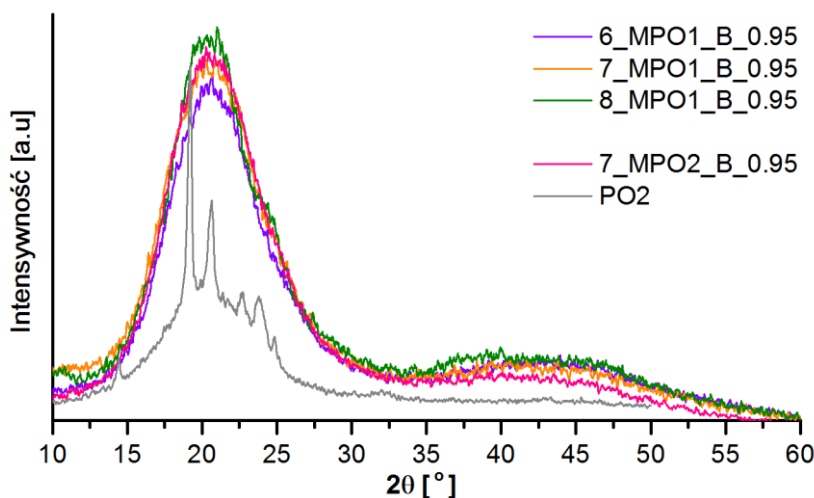


11.4.5 Rentgenografia strukturalna

Na **rys. 76** zamieszczono otrzymane dyfraktogramy wykazujące wpływ %NCO oraz rodzaju bio-poliolu na możliwość występowania struktur krystalicznych. Załączono także zarejestrowany dyfraktogram dla bio-poliolu o $M_n = 2000$ g/mol. Wzięto pod uwagę, że na krzywych XRD szerokie piki odpowiadają mniej uporządkowanemu rozmieszczeniu, które jeśli są płaskie, nazywane są „amorficznym halo”, a zdefiniowane ostre szczyty odpowiadają domenom krystalicznym [250,251].

Zauważono, że wykorzystywany bio-poliol charakteryzuje się strukturą częściowo krystaliczną, o czym świadczą występujące refleksy przy $2\theta \sim 14,4, 19,4, 20,6, 22,6, 23,7, 24,5^\circ$. Natomiast zsyntezowane TPUs charakteryzują się głównie amorficznym charakterem z obecnością niektórych uporządkowanych (krystalicznych) struktur, o czym świadczą trzy słabe wzory dyfrakcyjne przy około $11,5, 20,2, 42,4^\circ$, wśród których można również zobaczyć serię małych pików przy $2\theta \sim 11,0, 19,2, 20,6, 23,7$ i $24,4^\circ$, które występują przy podobnych wartościach 2θ do refleksów widocznych na dyfraktogramie bio-poliolu. W rezultacie stwierdzono, że zaobserwowane struktury krystaliczne utworzone są w głównej mierze przez SS, a zdecydowanie mniej przez HS. W celu zaobserwowania wszystkich struktur krystalicznych zarówno tych zbudowanych z SS, jak i HS, TPU powinny zostać ogrzane powyżej temperatury topnienia materiału w celu usunięcia historii termicznej i ponownie powoli ochłodzone, tak jak następuje to podczas pomiarów DSC [6,252,253].

Niemniej jednak porównując intensywność występujących pików można stwierdzić, że wraz ze wzrostem %NCO w wykorzystywanym prepolimerze do syntezy TPUs ilość struktur krystalicznych rośnie, gdyż intensywność pików nieznacznie wzrasta. Obserwacja ta jest zgodna z wynikami otrzymanymi podczas badania DSC.

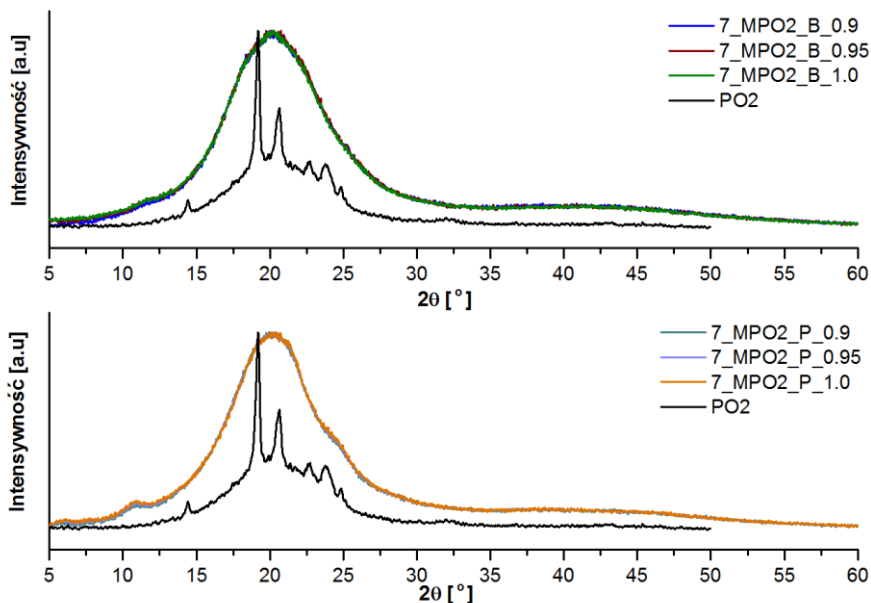


Rysunek 76. Zarejestrowane dyfraktogramy termoplastycznych poli(etero-uretanów) zsyntezowanych z dwóch monomerów pochodzenia roślinnego. Wpływ %NCO i M_n bio-poliolu.



Na **rys. 77** przedstawiono otrzymane dyfraktogramy termoplastycznych poliuretanów otrzymanych przy różnym stosunku molowym grup [NCO]/[OH].

Stwierdzono, że nie obserwuje się znaczących różnic we wpływie stosunku molowego grup [NCO]/[OH] na ilość występujących struktur krystalicznych obserwowanych podczas badania XRD. Niemniej jednak zauważono, że materiały przygotowane z wykorzystaniem BIO-PDO wykazują dodatkowe małe ramię przy wartości $2\theta = 24,4^\circ$, co może świadczyć o tworzeniu się różnego rodzaju struktur krystalicznych w zależności od rodzaju bio-glikolu.



Rysunek 77. Zarejestrowane dyfraktogramy termoplastycznych poli(etero-uretanów) otrzymanych z użyciem dwóch różnych bio-glikoli oraz przy różnym stosunku molowym grup [NCO]/[OH].

11.4.6 Właściwości mechaniczne

Otrzymane wyniki wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu, wydłużenia trwałego po zerwaniu, modułu Younga oraz modułów 100 i 300% przedstawiono w tabelach 40 – 41.

Stwierdzono, że nastąpił wzrost wytrzymałości na rozciąganie zsyntezowanych materiałów wraz ze wzrostem ilości segmentów sztywnych. Zaobserwowano również wpływ wykorzystywanego bio-glikolu na właściwości wytrzymałościowe materiałów. Termoplastyczne bio-poli(etero-uretany), których łańcuch prepolimeru uretanowego został przedłużony z wykorzystaniem BIO-BDO wykazują wyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie, w porównaniu do materiałów zsyntezowanych z udziałem BIO-PDO. Różnice te spowodowane są większą ilością HS oraz wiązań wodorowych utworzonych między grupami $-C=O$ oraz $-NH$ ugrupowania uretanowego dla materiałów, których łańcuch prepolimeru został przedłużony BIO-BDO. Spowodowane jest to także różną ilością grup $-CH_2$ w łańcuch alifatycznym bio-glikoli.

Stwierdzono, że na właściwości mechaniczne materiałów ma także wpływ stosunek molowy grup $[NCO]/[OH]$ podczas przedłużania łańcucha prepolimeru uretanowego. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem jego wartości, wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie przy zerwaniu znacznie rośnie.

Ponadto zaobserwowano, że TPUs przygotowane z wykorzystaniem bio-poliolu PO2 charakteryzują się wyższą wytrzymałością na rozciąganie oraz wyższym wydłużeniem przy zerwaniu w porównaniu do BIO-TPUs zsyntezowanych z bio-poliolu PO1. Wzrost TS_b spowodowany jest wyższymi wartościami DPS oraz większą ilością utworzonych wiązań wodorowych między grupami uretanowymi, które powodują fizyczne wzmocnienie materiału. Natomiast, za tak duże wydłużenie przy zerwaniu odpowiedzialny jest długi łańcuch użytego bio-poliolu PO2, który przyczynia się do zwiększenia elastyczności otrzymanego polimeru.

Podczas pomiarów zbadano także wartości wydłużenia trwałego po zerwaniu. Wiadomo, że polimery o charakterze elastomerowym np. guma lub elastomery poliuretanowe wykazują prawie zerowe wydłużenie trwałe po zerwaniu, ze względu na obecność występujących trwałych wiązań sieciujących. W rezultacie parametr ten pozwala również na wstępne określenie, czy dany materiał wykazuje bardziej charakter termoplastyczny czy elastomerowy. Zauważono, że wydłużenia trwałe po zerwaniu jest silnie zależne od stosunku molowego grup $[NCO]/[OH]$. W większości przygotowanych materiałów wartość ta jest maksymalna przy stosunku molowym grup $[NCO]/[OH]$ równym 0.95. Spadek tej wartości dla $[NCO]/[OH] = 1.0$ może być spowodowany pojawieniem się pierwszych wiązań sieciujących, co przyczynia się do wzmocnienia charakteru elastomerowego materiałów, oraz potwierdza fakt, że wartości MFI są niższe. Jednakże, niskie wydłużenie trwałe dla materiałów otrzymanych przy stosunku molowym $[NCO]/[OH]$ równym 0.9 jest rezultatem niskiego wydłużenia przy zerwaniu tych materiałów, które w niektórych przypadkach jest nawet 6 razy mniejsze niż dla materiałów przygotowanych przy stosunku molowym grup $[NCO]/[OH]$ równym 1.0.

WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ II

Obliczono także modułu Younga zsyntezowanych TPUs. Stwierdzono, że rośnie on wraz ze wzrostem ilości segmentów sztywnych w materiałach. Dodatkowo TPUs przygotowane z wykorzystaniem bio-poliolu PO1 wykazują wyższe wartości modułu Younga. Wynika to z większej ilości segmentów sztywnych powodujących dodatkowe usztywnienie materiału oraz jest rezultatem zastosowania bio-poliolu o krótszym łańcuchu. W rezultacie stwierdzono, że materiały te charakteryzują się wyższą sztywnością, co było również zaobserwowane podczas pomiaru właściwości termomechanicznych (analiza wyników DMTA). Ponadto wartość modułu Younga maleje wraz ze wzrostem stosunku molowego grup [NCO]/[OH]. Stwierdzono, że wyniki te pozostają w ścisłej korelacji z wynikami analizy DMTA, gdzie obserwowano znaczny spadek wartości E' wraz ze wzrostem [NCO]/[OH].

Zaobserwowano wzrost wartości modułu 100 i 300% wraz ze wzrostem stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%) w wykorzystywanym prepolimerze uretanowym.

Stwierdzono, że przygotowane termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) charakteryzują się niższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie, w porównaniu do materiałów przygotowanych z petrochemicznego PTMG. Wynika to z innej struktury chemicznej, a dokładnie ilości grup $-CH_2$ w strukturze (łańcuchu alifatycznym) stosowanego polioliu. Niemniej jednak termoplastyczne poli(etero-uretany) zsyntezowane z wykorzystaniem bio-polioli charakteryzują się wyższymi wartościami wydłużenia trwałego po zerwaniu, co może świadczyć o większym charakterze termoplastycznym tych materiałów. Dodatkowo materiały zsyntezowane z bio-polioli oraz prepolimerów o 7 i 8% stężeniu grup NCO charakteryzują się wyższymi wartościami modułu Younga.

Tabela 40. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie materiałów przygotowanych z bio-poliolu (PO1), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO).

Symbol	TS _b [MPa]	ε [%]	ε _t [%]	E [MPa]	M100 [MPa]	M300 [MPa]
6_MPO1_B_0.9	3,6 ± 0,1	107 ± 5	4 ± 1	19,5 ± 0,3	3,6 ± 0,1	-
6_MPO1_B_0.95	8,1 ± 0,5	500 ± 38	98 ± 4	18,8 ± 0,3	4,1 ± 0,1	6,5 ± 0,1
6_MPO1_B_1.0	17,4 ± 1,1	749 ± 35	73 ± 9	18,4 ± 0,3	4,3 ± 0,1	7,7 ± 0,2
6_MPO1_P_0.9	3,7 ± 0,1	97 ± 3	8 ± 1	16,6 ± 0,1	-	-
6_MPO1_P_0.95	6,5 ± 0,4	230 ± 12	64 ± 6	16,5 ± 0,3	4,1 ± 0,1	-
6_MPO1_P_1.0	14,4 ± 1,0	400 ± 23	39 ± 11	16,4 ± 0,3	4,4 ± 0,1	8,3 ± 0,3
7_MPO1_B_0.9	5,2 ± 0,2	110 ± 11	10 ± 1	39,5 ± 0,3	5,0 ± 0,2	-
7_MPO1_B_0.95	12,1 ± 0,6	572 ± 21	101 ± 5	38,9 ± 1,2	5,8 ± 0,1	8,7 ± 0,2
7_MPO1_B_1.0	24,3 ± 1,6	771 ± 16	77 ± 6	32,9 ± 0,5	6,5 ± 0,1	10,5 ± 0,1
7_MPO1_P_0.9	4,7 ± 0,2	89 ± 5	6 ± 1	27,6 ± 3,8	-	-
7_MPO1_P_0.95	7,5 ± 0,4	240 ± 28	75 ± 9	26,1 ± 1,3	5,4 ± 0,1	-
7_MPO1_P_1.0	15,0 ± 0,9	392 ± 9	45 ± 6	25,4 ± 0,7	5,7 ± 0,2	9,9 ± 0,2
8_MPO1_B_0.9	9,6 ± 1,7	168 ± 3	24 ± 5	54,1 ± 0,7	7,1 ± 0,1	-
8_MPO1_B_0.95	16,0 ± 1,4	532 ± 24	114 ± 10	52,3 ± 0,3	7,8 ± 0,1	11,2 ± 0,1
8_MPO1_B_1.0	27,9 ± 1,4	777 ± 34	95 ± 6	51,6 ± 0,4	8,1 ± 0,1	12,2 ± 0,1
8_MPO1_P_0.9	6,2 ± 0,1	97 ± 4	19 ± 1	43,0 ± 2,5	6,1 ± 0,1	-
8_MPO1_P_0.95	13,8 ± 0,9	320 ± 23	81 ± 7	42,3 ± 0,8	10,0 ± 0,2	12,1 ± 0,3
8_MPO1_P_1.0	26,9 ± 0,9	578 ± 35	77 ± 10	39,4 ± 2,8	12,8 ± 0,2	14,5 ± 0,2

WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ II

Tabela 41. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie materiałów przygotowanych z bio-poliolu (PO2), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO).

Symbol	TS _b [MPa]	ε [%]	ε _t [%]	E [MPa]	M100 [MPa]	M300 [MPa]
6_MPO2_B_0.9	4,3 ± 0,3	232 ± 10	31 ± 1	18,1 ± 0,2	3,2 ± 0,1	-
6_MPO2_B_0.95	9,8 ± 0,5	439 ± 23	110 ± 21	17,8 ± 0,1	3,8 ± 0,1	6,0 ± 0,1
6_MPO2_B_1.0	24,1 ± 2,3	903 ± 21	84 ± 9	17,7 ± 0,3	4,0 ± 0,2	6,7 ± 0,3
6_MPO2_P_0.9	3,6 ± 0,7	104 ± 9	29 ± 1	14,5 ± 0,1	3,8 ± 0,1	-
6_MPO2_P_0.95	7,2 ± 0,9	375 ± 33	82 ± 5	14,0 ± 0,4	3,7 ± 0,2	7,0 ± 0,2
6_MPO2_P_1.0	16,8 ± 1,2	743 ± 21	62 ± 21	13,8 ± 0,2	3,9 ± 0,1	8,1 ± 0,1
7_MPO2_B_0.9	7,7 ± 0,2	200 ± 21	62 ± 19	38,5 ± 0,2	4,8 ± 0,1	-
7_MPO2_B_0.95	20,7 ± 1,2	630 ± 17	118 ± 21	37,1 ± 0,9	5,4 ± 0,2	8,2 ± 0,1
7_MPO2_B_1.0	28,2 ± 1,3	810 ± 23	52 ± 10	33,4 ± 1,1	6,2 ± 0,1	10,2 ± 0,1
7_MPO2_P_0.9	7,2 ± 1,2	130 ± 14	42 ± 16	33,2 ± 1,1	5,0 ± 0,2	-
7_MPO2_P_0.95	18,2 ± 1,1	520 ± 19	98 ± 12	30,5 ± 0,7	5,6 ± 1,0	9,8 ± 0,1
7_MPO2_P_1.0	24,6 ± 2,1	610 ± 20	60 ± 9	29,9 ± 0,8	5,6 ± 0,1	10,0 ± 0,2
8_MPO2_B_0.9	13,1 ± 0,3	190 ± 12	72 ± 7	48,4 ± 1,9	6,8 ± 0,2	-
8_MPO2_B_0.95	23,4 ± 2,1	610 ± 14	129 ± 13	47,2 ± 1,2	7,0 ± 0,1	10,9 ± 0,4
8_MPO2_B_1.0	32,2 ± 1,3	780 ± 23	98 ± 5	45,1 ± 1,1	7,8 ± 0,3	11,2 ± 0,3
8_MPO2_P_0.9	11,9 ± 0,3	170 ± 21	63 ± 3	41,3 ± 1,2	8,8 ± 0,2	-
8_MPO2_P_0.95	21,8 ± 2,3	490 ± 12	110 ± 21	38,4 ± 0,9	9,8 ± 0,1	13,0 ± 0,1
8_MPO2_P_1.0	31,7 ± 1,1	560 ± 31	88 ± 21	37,2 ± 0,2	10,2 ± 0,2	13,2 ± 0,2

11.4.7 Twardość i gęstość

W tabeli 42 zamieszczono uśrednione wyniki z dziesięciu pomiarów twardości zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów).

Stwierdzono, że zwiększenie stężenia (%) nieprzereagowanych grup izocyjanianowych w wykorzystywanych prepolimerach spowodowało wzrost twardości wszystkich przygotowanych materiałów, co jest rezultatem większej ilości segmentów sztywnych w tych BIO-TPUs. Ponadto materiały przygotowane z użyciem bio-poliolu o $M_n = 1000$ g/mol wykazują wyższe wartości twardości w porównaniu do próbek przygotowanych z użyciem PO2. TPUs na bazie bio-poliolu PO1 charakteryzują się twardością od 76 do 93 °ShA, podczas gdy twardość materiałów zsyntezowanych z użyciem bio-poliolu PO2 wynosi od 72 do 88 °ShA. Wynika to z różnej zawartości HS oraz różnej długości łańcuchów alifatycznych bio-polioli. Również materiały przygotowane z użyciem BIO-BDO cechują się wyższą twardością w porównaniu do TPUs, których łańcuch prepolimeru został przedłużony z wykorzystaniem BIO-PDO ze względu na większą ilość HS i występujących wiązań wodorowych między ugrupowaniami uretanowymi.

Zaobserwowano także wzrost twardości materiału wraz ze wzrostem stosunku molowego grup $[NCO]/[OH]$, co może być rezultatem wyższej masy cząsteczkowej TPUs otrzymanych przy wyższych wartościach $[NCO]/[OH]$.

Stwierdzono, że wszystkie zsyntezowane BIO-TPUs charakteryzują się zbliżonymi wartościami gęstości. Materiały wykazują nieznacznie wyższą gęstość wraz ze wzrostem zawartości nieprzereagowanych grup NCO (%) w prepolimerze uretanowym. Ponadto niewielkie różnice obserwuje się w przypadku zastosowania różnych przedłużaczy łańcucha prepolimeru uretanowego oraz polioli o różnej średniej masie cząsteczkowej. Materiały zsyntezowane z użyciem BIO-PDO oraz bio-poliolu PO1 charakteryzują się większą gęstością w porównaniu do tych zsyntezowanych z użyciem BIO-BDO lub bio-poliolu PO2. Nie zaobserwowano znacznego wpływu stosunku molowego grup $[NCO]/[OH]$ na gęstość przygotowanych materiałów.

Stwierdzono, że BIO-TPUs zsyntezowane z wykorzystaniem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego (bio-poliol i bio-glikol) cechują się wyższą gęstością oraz porównywalną twardością do materiałów otrzymanych z użyciem petrochemicznego polioliu, bio-glikolu oraz petrochemicznego diizocyjanianu.



WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ II

Tabela 42. Twardość i gęstość przygotowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów).

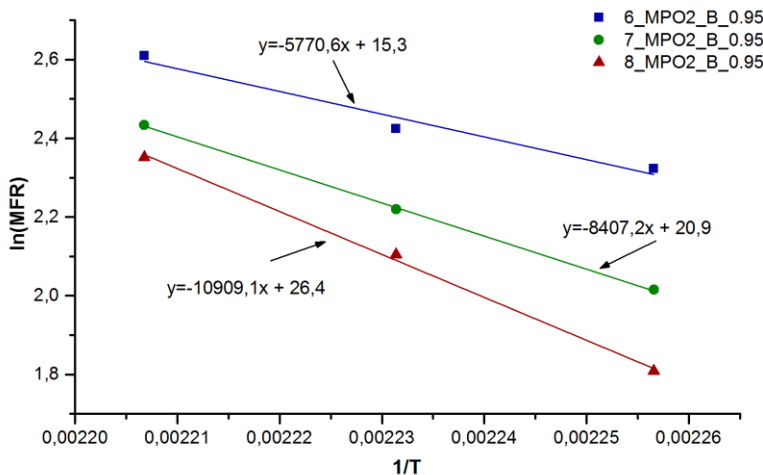
Symbol	H [°ShA]	d [g/cm ³]	Symbol	H [°ShA]	d [g/cm ³]
6_MPO1_B_0.9	76,3 ± 0,2	1,148 ± 0,004	6_MPO2_B_0.9	72,4 ± 0,2	1,127 ± 0,025
6_MPO1_B_0.95	78,2 ± 0,4	1,147 ± 0,005	6_MPO2_B_0.95	74,3 ± 0,1	1,122 ± 0,002
6_MPO1_B_1.0	79,4 ± 0,3	1,150 ± 0,006	6_MPO2_B_1.0	76,1 ± 0,2	1,120 ± 0,003
6_MPO1_P_0.9	75,8 ± 0,2	1,164 ± 0,006	6_MPO2_P_0.9	71,5 ± 0,1	1,150 ± 0,009
6_MPO1_P_0.95	76,3 ± 0,1	1,166 ± 0,092	6_MPO2_P_0.95	73,2 ± 0,6	1,152 ± 0,011
6_MPO1_P_1.0	77,8 ± 0,4	1,160 ± 0,011	6_MPO2_P_1.0	75,1 ± 0,3	1,150 ± 0,012
7_MPO1_B_0.9	85,7 ± 0,2	1,151 ± 0,001	7_MPO2_B_0.9	80,1 ± 0,4	1,138 ± 0,012
7_MPO1_B_0.95	86,6 ± 1,4	1,149 ± 0,002	7_MPO2_B_0.95	82,6 ± 0,1	1,135 ± 0,003
7_MPO1_B_1.0	88,8 ± 0,3	1,148 ± 0,003	7_MPO2_B_1.0	83,3 ± 0,2	1,131 ± 0,011
7_MPO1_P_0.9	84,5 ± 0,3	1,162 ± 0,003	7_MPO2_P_0.9	79,6 ± 0,3	1,162 ± 0,010
7_MPO1_P_0.95	85,4 ± 0,7	1,160 ± 0,007	7_MPO2_P_0.95	81,0 ± 0,2	1,160 ± 0,009
7_MPO1_P_1.0	87,3 ± 0,1	1,159 ± 0,004	7_MPO2_P_1.0	83,1 ± 0,2	1,157 ± 0,009
8_MPO1_B_0.9	89,3 ± 0,2	1,162 ± 0,001	8_MPO2_B_0.9	86,0 ± 0,2	1,142 ± 0,011
8_MPO1_B_0.95	90,5 ± 0,4	1,161 ± 0,002	8_MPO2_B_0.95	87,8 ± 0,1	1,140 ± 0,007
8_MPO1_B_1.0	91,7 ± 0,4	1,158 ± 0,013	8_MPO2_B_1.0	88,2 ± 0,3	1,137 ± 0,010
8_MPO1_P_0.9	87,2 ± 0,7	1,171 ± 0,014	8_MPO2_P_0.9	81,4 ± 0,1	1,174 ± 0,009
8_MPO1_P_0.95	88,3 ± 0,5	1,169 ± 0,003	8_MPO2_P_0.95	84,3 ± 0,5	1,171 ± 0,010
8_MPO1_P_1.0	89,1 ± 0,4	1,167 ± 0,009	8_MPO2_P_1.0	87,1 ± 0,2	1,171 ± 0,002

11.4.8 Pomiar wskaźnika szybkości płynięcia

Otrzymane wyniki pomiaru wartości wskaźnika szybkości płynięcia przedstawiono w tabeli 43 i 44. Podczas gdy, na rys. 78 zamieszczono przykładowe krzywe, które posłużyły do wyliczenia energii aktywacji przejścia materiału w stan plastyczny.

Stwierdzono, że wartość MFR rośnie stale wraz ze wzrostem temperatury badania. Dodatkowo zaobserwowano, że wskaźnik szybkości płynięcia jest ściśle zależny od zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%) w prepolimerze uretanowym, wraz z ich wzrostem wartość MFI maleje. Jednocześnie można stwierdzić, że w przypadku zastosowania tego samego bio-poliolu wartość ta jest ściśle zależna od zawartości segmentów sztywnych i maleje wraz z ich wzrostem. Wynika to z większej ilości wiązań wodorowych występujących między grupami $-C=O$ oraz $-NH$ ugrupowania uretanowego, które powodują fizyczne wzmocnienie materiału.

Jednakże w momencie porównywania TPUs zsyntezowanych z wykorzystaniem bio-polioli o różnej wartości M_n zauważono, że materiały przygotowane z użyciem bio-poliolu PO2 wykazują niższe wartości MFR i jednocześnie wyższą energię aktywacji. Jest to rezultatem większej ilości utworzonych wiązań wodorowych między ugrupowaniami uretanowymi, co zostało wykazane podczas analizy wyników FTIR. Dodatkowo, materiały przygotowane z wykorzystaniem BIO-PDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego charakteryzują się wyższymi wartościami wskaźnika szybkości płynięcia, co jest spowodowane występowaniem mniejszej ilości wiązań wodorowych oraz segmentów sztywnych w tych materiałach.



Rysunek 78. Otrzymane krzywe umożliwiające wyliczenie energii aktywacji procesu płynięcia TPUs.

Tabela 43. Wartość MFR, MVR oraz E_a zsyntezowanych materiałów z użyciem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego.

Symbol	170°C, 5 kg		170°C, 5 kg		180°C, 5 kg		E_a [kJ/mol]
	MFR	MVR	MFR	MVR	MFR	MVR	
	[g/10min]	[cm ³ /10min]	[g/10min]	[cm ³ /10min]	[g/10min]	[cm ³ /10min]	
6_MPO1_B_0.95	21,1 ± 0,3	21,5 ± 0,4	22,4 ± 0,2	22,5 ± 0,3	24,5 ± 0,2	24,6 ± 0,1	23,6 ± 0,2
6_MPO1_P_0.95	22,4 ± 0,4	22,5 ± 0,5	23,1 ± 0,4	23,3 ± 0,2	24,3 ± 0,2	24,4 ± 0,1	13,3 ± 0,5
7_MPO1_B_0.95	16,6 ± 0,2	16,7 ± 0,2	18,4 ± 0,3	18,5 ± 0,2	21,4 ± 0,3	21,6 ± 0,5	41,6 ± 0,3
7_MPO1_P_0.95	17,4 ± 0,2	17,6 ± 0,2	18,4 ± 0,2	18,6 ± 0,1	21,1 ± 0,1	21,4 ± 0,3	31,5 ± 0,7
8_MPO1_B_0.95	13,2 ± 0,3	13,4 ± 0,3	15,6 ± 0,2	15,7 ± 0,2	20,4 ± 0,3	20,6 ± 0,3	71,1 ± 0,5
8_MPO1_P_0.95	15,4 ± 0,2	15,5 ± 0,1	17,6 ± 0,2	17,7 ± 0,2	20,9 ± 0,3	21,0 ± 0,2	47,5 ± 0,2
6_MPO2_B_0.95	10,2 ± 0,2	10,3 ± 0,2	11,3 ± 0,3	11,5 ± 0,2	13,6 ± 0,1	13,7 ± 0,2	47,0 ± 0,4
6_MPO2_P_0.95	16,5 ± 0,2	16,7 ± 0,2	17,3 ± 0,3	17,4 ± 0,3	19,3 ± 0,2	19,4 ± 0,1	25,6 ± 0,2
7_MPO2_B_0.95	7,5 ± 0,3	7,6 ± 0,2	9,2 ± 0,2	9,3 ± 0,3	11,4 ± 0,1	11,6 ± 0,3	68,4 ± 0,6
7_MPO2_P_0.95	14,4 ± 0,2	14,5 ± 0,1	15,3 ± 0,2	15,5 ± 0,1	17,5 ± 0,2	17,6 ± 0,1	31,8 ± 0,3
8_MPO2_B_0.95	6,1 ± 0,2	6,3 ± 0,1	8,2 ± 0,2	8,3 ± 0,1	10,5 ± 0,2	10,6 ± 0,3	88,8 ± 0,4
8_MPO2_P_0.95	11,2 ± 0,2	11,3 ± 0,1	14,6 ± 0,2	14,7 ± 0,1	17,1 ± 0,1	17,3 ± 0,2	69,2 ± 0,2

W tabeli 44 przedstawiono wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na wartość wskaźnika szybkości płynięcia oraz energię aktywacji zsyntezowanych materiałów.

Zaobserwowano, że wraz ze spadkiem stosunku molowego grup [NCO]/[OH] następuje znaczny wzrost wartości wskaźnika szybkości płynięcia otrzymanych polimerów. Prawdopodobnie wynika to z mniejszej M_n tych TPUs. Dodatkowo materiały przygotowane z użyciem BIO-PDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego wykazują wyższe wartości MFR, w rezultacie występowanie mniejszej ilości wiązań wodorowych oraz mniejszej zawartości HS. Zaobserwowano, że TPUs przygotowane przy niższych wartościach stosunku molowego grup [NCO]/[OH] wykazują wyższą wartość energii aktywacji. Stwierdzono, że wynika to z większej ilości wiązań wodorowych występujących pomiędzy ugrupowaniami uretanowymi HS, co zostało przedstawione w opisie FTIR.

Stwierdzono, że BIO-TPUs przygotowane z wykorzystaniem bio-polioli charakteryzują się zarówno wyższymi wartościami wskaźnika szybkości płynięcia oraz niższą energią aktywacji w porównaniu do TPUs zsyntezowanych z użyciem PTMG. W rezultacie termoplastyczne poli(etero-uretany) zsyntezowane z użyciem bio-polioli można przetworzyć w niższej temperaturze oraz z użyciem niższego ciśnienia. W konsekwencji proces ten jest bardziej ekonomiczny.

Tabela 44. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na MFR oraz E_a zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów).

Symbol	170°C, 5 kg	170°C, 5 kg	180°C, 5 kg	E_a [kJ/mol]
	MFR [g/10min]	MFR [g/10min]	MFR [g/10min]	
7_MPO2_B_0.9	14,2 ± 0,2	16,5 ± 0,4	22,4 ± 0,2	76,0 ± 0,2
7_MPO2_B_0.95	7,5 ± 0,3	9,2 ± 0,2	11,4 ± 0,1	68,4 ± 0,6
7_MPO2_B_1.0	6,2 ± 0,2	7,1 ± 0,3	8,2 ± 0,1	46,7 ± 0,3
7_MPO2_P_0.9	21,4 ± 0,4	22,4 ± 0,1	26,5 ± 0,9	35,6 ± 0,5
7_MPO2_P_0.95	14,4 ± 0,2	15,3 ± 0,2	17,5 ± 0,2	31,8 ± 0,3
7_MPO2_P_1.0	9,8 ± 0,1	10,7 ± 0,2	11,8 ± 0,5	30,1 ± 0,4



WYNIKI BADAŃ ETAPU 3

Termoplastyczne poli(etero-uretany) zsyntezowano z wykorzystaniem:

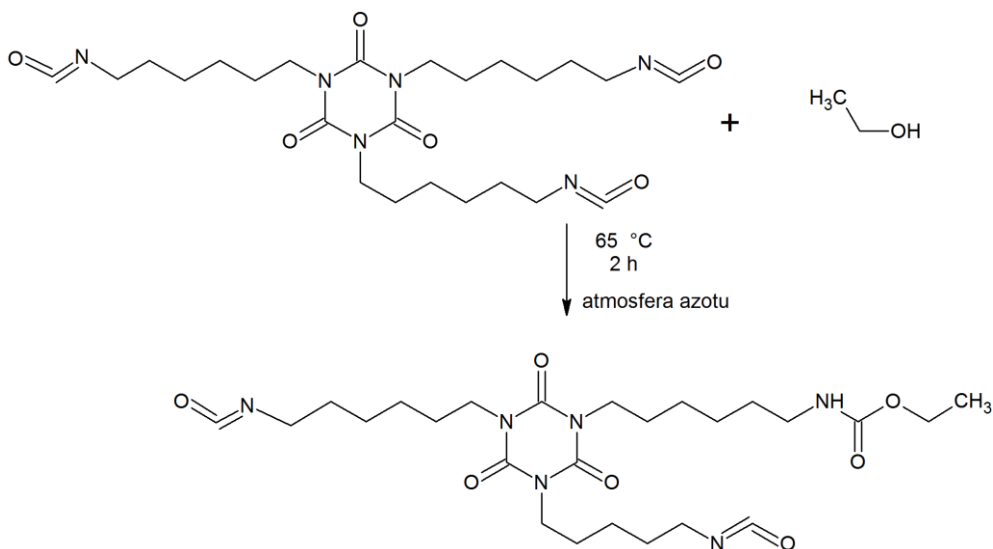
- poliolu roślinnego: **PO3G 1000/ PO3G 2000 g/mol**
- glikolu roślinnego: **BIO-BDO/ BIO-PDO**
- diizocyjanianu roślinnego: **mPDI**



11.5 Modyfikacja i właściwości bio-izocyjanianu (PDI trimer)

Aby móc zrealizować trzeci etap badań, bio-triizocyjanian (firmy Covestro) w pierwszej kolejności poddano modyfikacji, która polegała na związaniu jednej z trzech grup izocyjanianowych w reakcji z etanolem, zgodnie ze schematem przedstawionym na **rysunku 79**.

W rezultacie otrzymano dwufunkcyjny bio-diizocyjanian, który wykorzystano do dalszych syntez materiałów poliuretanowych. Reakcja modyfikacji była prowadzona w temperaturze 60°C przez 2h w atmosferze azotu. Ilość reagentów wyliczono przy założeniu, że wartość grup izocyjanianowych produktu końcowego ma wynosić 14%.



Rysunek 79. Schemat reakcji bio-triizocyjanianu z etanolem.

Proces modyfikacji był kontrolowany poprzez oznaczenie procentowej zawartości grup izocyjanianowych oraz oznaczenie stopnia przereagowania tych grup z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera.

Zmiany ilości grup izocyjanianowych w monomerze w czasie trwania reakcji przedstawiono w **tabeli 45**. Należy zaznaczyć, że zawartość grup izocyjanianowych w komercyjnie dostępnym bio-poliizocjanianie (PDI) wynosiła 21%.

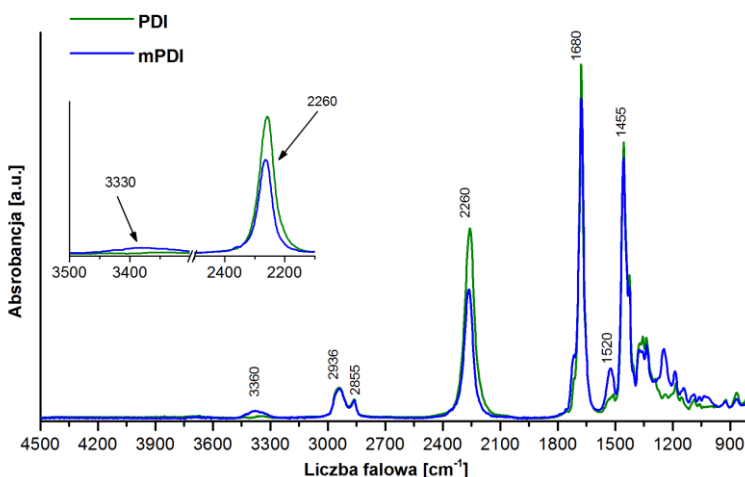


Tabela 45. Zmiana zawartości grup NCO (%) w funkcji czasu prowadzonej reakcji.

Czas reakcji [min]	NCO [%]
0	21,0 ± 0,2
15	18,1 ± 0,1
30	17,2 ± 0,2
45	16,3 ± 0,2
60	14,5 ± 0,1
90	14,0 ± 0,1
120	13,9 ± 0,1
150	13,9 ± 0,1
180	13,9 ± 0,2

Zajście reakcji pomiędzy grupą $-NCO$ (z PDI), a grupą $-OH$ (z alkoholu etylowego) zweryfikowano poprzez wykonanie widm FTIR.

Otrzymane widma bio-izocyjanianu przed oraz po procesie modyfikacji przedstawiono na **rys. 80**. W wyniku analizy zarejestrowanych widm potwierdzono zmianę struktury chemicznej bio-monomerów. Zaobserwowano spadek intensywności pasma przy liczbie falowej 2260 cm^{-1} pochodzącego od drgań rozciągających grupy $-NCO$. Dodatkowo zauważono pojawienie się nowych pasm absorpcyjnych przy wartościach liczby falowej 3330 cm^{-1} oraz 1520 cm^{-1} , które potwierdzają powstanie grup uretanowych w wyniku reakcji PDI z alkoholem etylowym. Dokładna analiza zarejestrowanych widm potwierdziła, że 1/3 grup izocyjanianowych uległa przereagowaniu.



Rysunek 80. Zarejestrowane widma FTIR triizocyjanianu (PDI) oraz otrzymanego bio-diizocyjanianu (mPDI).

Kolejno, strukturę chemiczną PDI oraz mPDI potwierdzono z wykorzystaniem spektroskopii 1H NMR, a otrzymane widma przedstawiono na **rys. 81**.

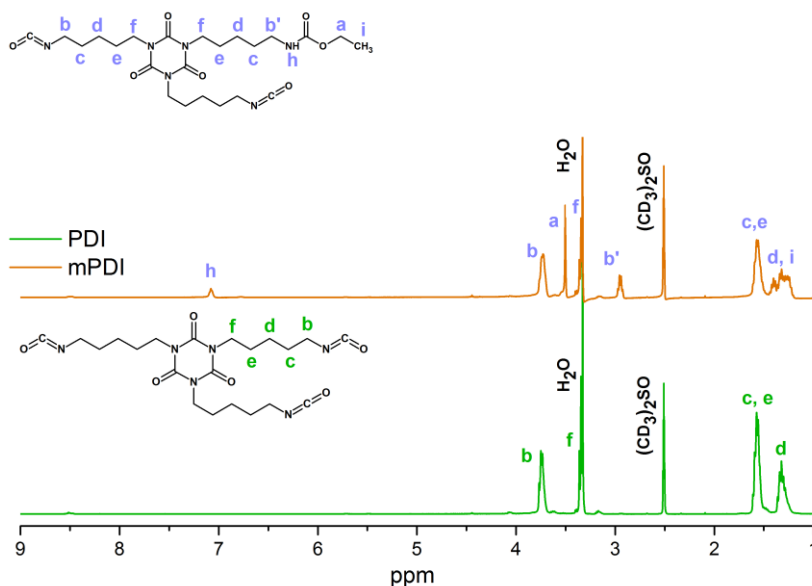


Zaobserwowano występowanie następujących sygnałów:

Sygnały w zakresie przesunięcia chemicznego 1,2 – 1,7 ppm zostały przypisane do protonów grup $-CH_2$ znajdujących się wzdłuż łańcucha alifatycznego PDI. Stwierdzono, że sygnał przy wartości 3,28 ppm związany jest z protonami grupy $-CH_2$, która występuje najbliższej pierścienia cyklicznego izocyjanianu. Podczas gdy protony grupy $-CH_2$ połączonej z atomem azotu grupy izocyjanianowej zaobserwowano przy wartości przesunięcia chemicznego 3,74 ppm.

Na zarejestrowanym widmie bio-izocyjanianu otrzymanego w wyniku modyfikacji chemicznej PDI zaobserwowano pojawienie się dodatkowych sygnałów przy wartościach przesunięcia chemicznego 2,95, 3,49 oraz 7,06 ppm. Sygnały te związane są z utworzeniem grupy uretanowej w wyniku reakcji PDI z etanolem. Protony grup $-CH_2$ znajdujących się w łańcuchach alifatycznych bio-monomeru oznaczone literami „e”, „c”, „d” oraz proton grupy $-CH_3$ oznaczone symbolem „i” zaobserwowano w zakresie przesunięcia chemicznego 1,2 – 1,8 ppm. Protony grupy metylenowej, które połączone są z atomem azotu ugrupowania uretanowego zlokalizowano przy wartości 2,95 ppm. Podczas gdy, zaobserwowany sygnał przy wartości 7,06 ppm związany jest z protonem grupy $-NH$ powstałego ugrupowania uretanowego. Natomiast protony grupy metylenowej, które połączone są z atomem tlenu ugrupowania uretanowego zaobserwowano przy wartości przesunięcia chemicznego 3,49 ppm.

Otrzymane wyniki potwierdzają zajście reakcji między grupą $-NCO$ wykorzystanego PDI, a grupą $-OH$ etanolu, gdyż zaobserwowano pojawienie się sygnału odpowiadającego protonom grupy $-NH$ ugrupowania uretanowego, oraz nie zaobserwowano występowania protonów grupy $-OH$ znajdującej się w cząsteczce etanolu.

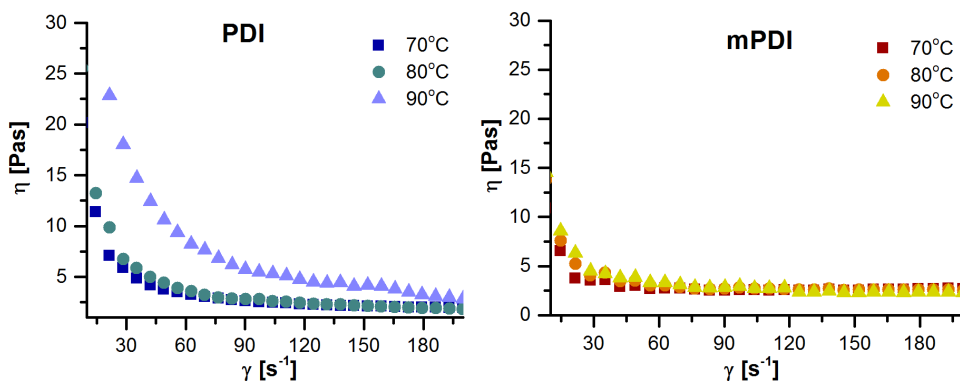


Rysunek 81. Otrzymane widma 1H NMR bio-PDI oraz otrzymanego w wyniku modyfikacji mPDI.

Następnie określono lepkość oraz właściwości reologiczne PDI i mPDI w temperaturze 50, 60, 70, 80 i 90°C. W tabeli 46 przedstawiono równania funkcji według modelu matematycznego Herschela-Bulkleya. Indeks determinacji wynosił od 0,97 do 0,99, a więc został wybrany model matematyczny o wysokim stopniu dopasowania.

Na rys. 82 zamieszczono uzyskane krzywe lepkościowe PDI oraz mPDI w funkcji szybkości ścinania. Zauważono znaczny wzrost, a kolejno spadek lepkości bio-izocyjanianów w początkowych wartościach szybkości ścinania. Następnie wraz ze wzrostem szybkości ścinania wartość lepkości bio-monomerów stale maleje aż do osiągnięcia wartości minimalnej. Stwierdzono, że przygotowany bio-mPDI charakteryzuje się wyższą lepkością w porównaniu do PDI. Prawdopodobnie wynika to z większej masy cząsteczkowej otrzymanego bio-monomeru po procesie modyfikacji. Kształt krzywych lepkościowych potwierdził nienewtonowski charakter bio-izocyjanianów.

Dodatkowo, zaobserwowano wzrost lepkości PDI w temperaturze 90°C, co jest zjawiskiem nietypowym, gdyż generalnie obserwuje się spadek lepkości układu wraz ze wzrostem temperatury badania.



Rysunek 82. Wpływ temperatury badania na przebieg krzywych lepkościowych w funkcji szybkości ścinania PDI oraz mPDI.

Oba bio-monomery według zastosowanego modelu matematycznego wykazują plastyczne zachowanie Bringham. Zauważono, że monomery te należą do cieczy posiadających granicę płynięcia, której wartość rośnie wraz ze wzrostem temperatury badania. Dodatkowo stwierdzono, że współczynnik konsystencji jest największy w temperaturze 50°C, co potwierdza najwyższą lepkość związków w tej temperaturze. Generalnie lepkość bio-monomerów maleje wraz ze wzrostem temperatury badania. Jednakże, w przypadku PDI nastąpił wzrost lepkości w temperaturze 90°C. Prawdopodobnie wynika to z wystąpienia reakcji chemicznej pomiędzy cząsteczkami samego bio-triizocyjanianu. W rezultacie czego zwiększyła się masa monomeru

oraz jego lepkość. Dodatkowo zaobserwowano zmianę charakteru reologicznego PDI w temp. 90°C z modelu Herschela-Bulkleya na model Ostwalda-de Waele, według którego układ zachowuje się jak płyn dilatantny, czyli zagęszczany ścinaniem.

Stwierdzono, że bio-izocyjaniany wykazują zdolność do przechodzenia od płynów rozrzedzanych ścinaniem do płynów zagęszczanych ścinaniem, gdyż wartość wykładnika płynięcia była zbliżona do jedności.

Tabela 46. Równania funkcji otrzymane według modelu Herschela-Bulkleya PDI oraz mPDI.

Symbol	T [°C]	Funkcja	τ_0 [Pa]	μ_{om} [Pas ⁿ]	n [-]	R ² [-]	Charakter
PDI	50	$y = 51,77 + 4,72 * (x^{1,01})$	51,77	4,72	1,01	0,99	P. Bring.
	60	$y = 94,77 + 1,70 * (x^{1,07})$	94,77	1,70	1,07	0,99	P. Bring.
	70	$y = 143,18 + 0,29 * (x^{1,26})$	143,18	0,29	1,26	0,98	P. Bring.
	80	$y = 196,93 + 0,22 * (x^{1,26})$	196,93	0,22	1,26	0,97	P. Bring.
	90	$y = 372,91 + 32,08 * (x^{0,343})$	372,91	32,08	0,34	0,62	P. Bring.
	90	$*y = 421,42 * x^{0,048}$				0,99	Płyny dilatantne
mPDI	50	$y = 45,71 + 4,89 * (x^{0,98})$	45,71	4,89	0,98	0,98	P. Bring.
	60	$y = 84,56 + 2,02 * (x^{0,99})$	84,56	2,02	0,99	0,99	P. Bring.
	70	$y = 123,12 + 0,44 * (x^{1,01})$	123,12	0,44	1,01	0,98	P. Bring.
	80	$y = 173,78 + 0,41 * (x^{1,06})$	173,78	0,41	1,06	0,98	P. Bring.
	90	$y = 210,80 + 0,37 * (x^{1,09})$	210,80	0,37	1,09	0,97	P. Bring.

y – napężenie ścinające [Pa]; **x** – szybkość ścinania [s⁻¹]; **τ_0** – granica plastyczności [Pa]; **μ_{om}** – współczynnik konsystencji [Pasⁿ]; **n** – wykładnik płynięcia [-]; **R²** – indeks stabilności [-]; **P. Bring.** – zachowanie plastyczne Bringhamy. * Model Ostwalda-de Waele



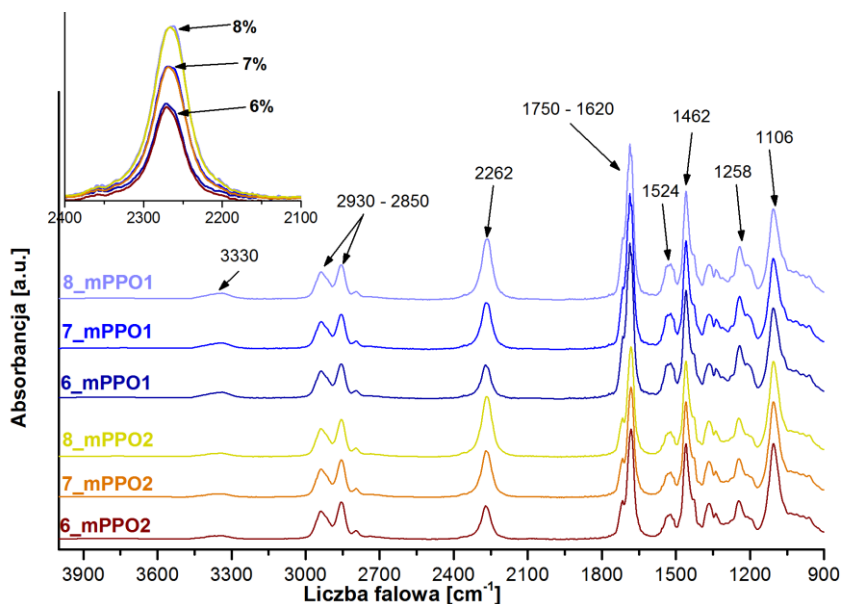
11.6 Charakterystyka przygotowanych prepolimerów

11.6.1 Struktura chemiczna

Z otrzymanego zmodyfikowanego bio-izocyjanianu przygotowano prepolimery etero-uretanowe, których strukturę chemiczną potwierdzono z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera.

Otrzymane widma zamieszczono na **rys. 83**. Stwierdzono przereagowanie monomerów zgodnie z założeniami, gdyż nie zaobserwowano występowania pasma przy liczbie falowej 3600 cm^{-1} , charakterystycznego dla grup -OH użytego bio-poliolu, podczas gdy pasmo korespondujące z drganiami grupy -NCO było ciągle widoczne. Dodatkowo stwierdzono pojawienie się wyraźnych pasm absorpcyjnych przy wartościach liczby falowej: 3360 , $1740 - 1610$ oraz 1520 cm^{-1} pochodzących od drgań rozciągających powstałego ugrupowania uretanowego. Zaobserwowano, że przygotowane prepolimery różnią się intensywnością pasma przypisanego drganiom rozciągającym grupy izocyjanianowej przy liczbie falowej 2260 cm^{-1} . Wraz ze wzrostem stężenia grup NCO (%) w prepolimerze etero-uretanowym, zaobserwowano wzrost intensywności absorpcji tego pasma. Zależność ta była także obserwowana dla prepolimerów przygotowanych w dwóch poprzednich etapach badań.

Przyporządkowanie pasm absorpcji do poszczególnych grup chemicznych przedstawiono w **tabeli 47**. Stwierdzono, że wszystkie przygotowane prepolimeru etero-uretanowe charakteryzują się bardzo podobną strukturą chemiczną.



Rysunek 83. Otrzymane widma FTIR przygotowanych bio-prepolimerów z monomerów pochodzenia roślinnego tj. bio-poliolu (PO1 / PO2) oraz bio-diizocyjanianu (mPDI).



Tabela 47. Przyporządkowanie występujących pasm absorpcji do danych grup chemicznych.

Liczba falowa [cm ⁻¹]	Przyporządkowanie drgań
3330	rozciągające grupy –NH powstałego ugrupowania uretanowego
2935	asymetryczne grupy –CH
2856	symetryczne grupy –CH
2262	rozciągające pochodzące od nieprzereagowanych grup –NCO w prepolimerze uretanowym
1750 - 1610	rozciągające grupy karbonylowej
1550 - 1530	II pasmo amidowe: drgania zginające grupy -NH i rozciągające grupy -CN
1460	pasmo pochodzące od drgań grup –CH oraz –CN znajdujących się w strukturze wykorzystywanego bio-diizocyjanianu
1240	rozciągające grupy estrowej C-(O)O-C
1106	rozciągające grupy eterowej C-O-C

11.6.2 Właściwości reologiczne

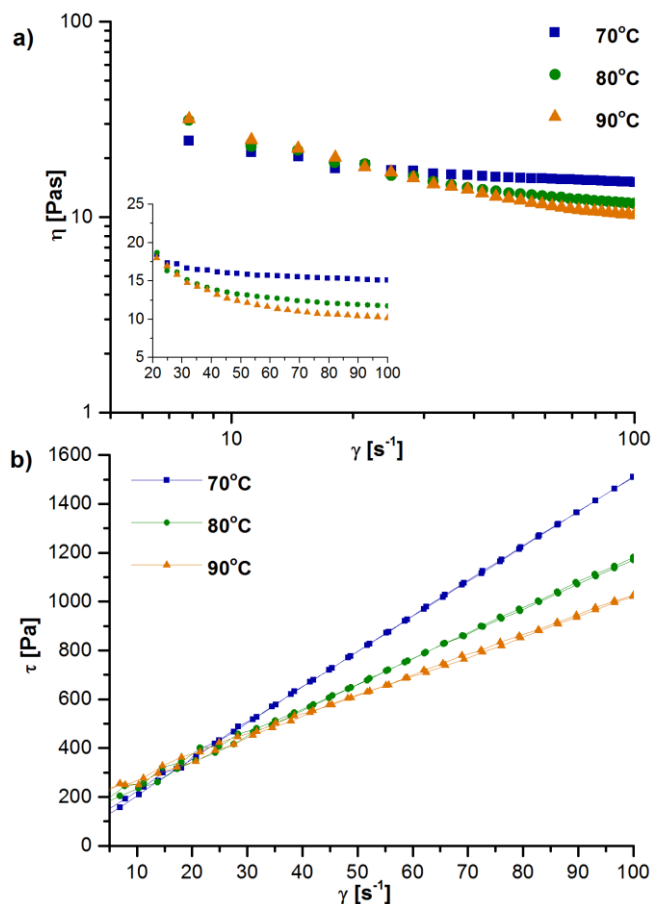
Badania reologiczne prepolimerów przygotowanych z wykorzystaniem mPDI przeprowadzono z szybkością ścinania od 0 do 100 s⁻¹, ze względu na bardzo wysoką lepkość otrzymanych półproduktów polimerowych.

Na **rys. 84** przedstawiono przykładowe krzywe płynięcia oraz krzywe lepkościowe otrzymanych bio-prepolimerów. Stwierdzono, że lepkość przygotowanych systemów jest ściśle zależna od szybkości ścinania oraz temperatury badania. Wraz ze wzrostem prędkości ścinania lekkość układów maleje, do osiągnięcia wartości minimalnej. Bio-prepolimery przygotowane z monomerów pochodzenia roślinnego wykazują pseudoplastyczny charakter, który był także obserwowany dla prepolimerów otrzymanych z wykorzystaniem petrochemicznego diizocyjanianu.

Zaobserwowano, że wartości naprężenia stycznego oraz kąta α maleją wraz ze wzrostem temperatury badania, a więc lepkość układów też maleje. Jednakże, bio-prepolimery charakteryzują się dużo wyższą lepkością (nawet trzykrotnie wyższą) w porównaniu do prepolimerów otrzymanych w I i II etapie badań, co jest rezultatem zastosowania bio-diizocyjanianu o dużej lepkości i rozgałęzionej strukturze.

WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ III

Zarejestrowane pętle histerezy potwierdziły tiksotropowy charakter bio-prepolimerów, gdyż krzywa wznosząca znajduje się zawsze powyżej krzywej powrotu. Dodatkowo układy te charakteryzują się wąskimi pętlami histerezy, które rosną wraz ze wzrostem temperatury badania. Ponadto są one większe w porównaniu do układów przygotowanych z użyciem MDI. Świadczy to o większej energii potrzebnej do zniszczenia i odbudowania oddziaływań strukturalnych prepolimerów zsyntezowanych z użyciem mPDI oraz bio-poliolu. Powrót do pierwotnego ułożenia cząsteczek prepolimeru utrudniony jest również ze względu na rozgałęzioną strukturę bio-izocyjanianu, którego zawartość w przygotowanych systemach wynosi do 60% mas. i jest dużo wyższa w porównaniu do prepolimerów otrzymanych z wykorzystaniem MDI (udział diizocyjanianu do 39% mas.).



Rysunek 84. Wpływ temperatury badania na a) krzywe lepkościowe oraz b) krzywe płynięcia w funkcji szybkości ścinania prepolimerów etero-uretanowych przygotowanych z wykorzystaniem mPDI. Prepolimer zsyntezowany z bio-poliolu PO1, bio-diizocyjanianu mPDI o 7% stężeniu grup NCO.

W tabeli 48 przedstawiono równania funkcji według modelu matematycznego Herschela-Bulkley'a. Zamieszczone dane potwierdzają, że największą lepkość wykazują układy w temperaturze 70°C, gdyż wartość współczynnika konsystencji w tej temperaturze jest najwyższa. Ponadto stwierdzono, że wartość ta jest kilkakrotnie wyższa w porównaniu do prepolimerów otrzymanych w I i II etapie badań, potwierdza to wyższą lepkość bio-prepolimerów. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ilości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych lepkość układów maleje. Dodatkowo prepolimery przygotowane z użyciem bio-poliolu PO1 charakteryzują się jej większą wartością. Wszystkie przygotowane bio-prepolimery wykazują plastyczne zachowanie Bringhama, które było także obserwowane dla prepolimerów otrzymanych z użyciem MDI.

Stwierdzono, że zsyntezowane układy posiadają granicę płynięcia, której wartość rośnie wraz ze wzrostem temperatury badania i jest ona zdecydowanie wyższa w porównaniu do wartości (τ_0) prepolimerów zsyntezowanych w I i II etapie badań.

Tabela 48. Równania funkcji otrzymanych bio-prepolimerów według modelu Herschela-Bulkleya.

Symbol	T [°C]	Funkcja	τ_0 [Pa]	μ_{om} [Pas ⁿ]	n [-]	R ² [-]	Charakter
6_mPPO1	70	$y = 71,21 + 16,71 * (x^{0,98})$	71,21	16,71	0,98	0,99	P. Bring.
	80	$y = 110,12 + 14,56 * (x^{0,98})$	110,12	14,56	0,98	0,98	P. Bring.
	90	$y = 145,32 + 12,65 * (x^{0,97})$	145,32	12,65	0,97	0,99	P. Bring.
7_mPPO1	70	$y = 74,56 + 15,98 * (x^{1,03})$	74,56	15,98	1,03	0,98	P. Bring.
	80	$y = 156,89 + 13,66 * (x^{1,05})$	156,89	13,66	1,05	0,97	P. Bring.
	90	$y = 186,50 + 11,21 * (x^{1,06})$	186,50	11,21	1,06	0,99	P. Bring.
8_mPPO1	70	$y = 78,76 + 14,87 * (x^{1,40})$	78,76	14,87	1,40	0,99	P. Bring.
	80	$y = 186,12 + 11,67 * (x^{1,19})$	186,12	11,67	1,19	0,98	P. Bring.
	90	$y = 210,21 + 9,45 * (x^{1,24})$	210,21	9,45	1,24	0,99	P. Bring.
6_mPPO2	70	$y = 63,34 + 15,62 * (x^{0,92})$	63,34	15,62	0,92	0,99	P. Bring.
	80	$y = 135,97 + 12,38 * (x^{0,98})$	135,97	12,38	0,98	0,99	P. Bring.
	90	$y = 166,07 + 11,40 * (x^{0,98})$	166,07	11,40	0,98	0,99	P. Bring.
7_mPPO2	70	$y = 73,43 + 14,56 * (x^{1,01})$	73,43	14,56	1,01	0,99	P. Bring.
	80	$y = 139,21 + 11,28 * (x^{1,02})$	139,21	11,28	1,02	0,98	P. Bring.
	90	$y = 178,98 + 9,98 * (x^{1,01})$	178,98	9,98	1,01	0,99	P. Bring.
8_mPPO2	70	$y = 82,34 + 13,41 * (x^{1,06})$	82,34	13,41	1,06	0,99	P. Bring.
	80	$y = 145,76 + 10,21 * (x^{1,08})$	145,76	10,21	1,08	0,98	P. Bring.
	90	$y = 198,98 + 8,78 * (x^{1,18})$	198,98	8,78	1,18	0,99	P. Bring.

y – naprężenie ścinające [Pa], x – szybkość ścinania [s⁻¹], τ_0 – granica plastyczności [Pa], μ_{om} – współczynnik konsystencji [Pasⁿ], n – wykładnik płynięcia [-], R^2 – indeks stabilności [-], **P. Bring.** – zachowanie plastyczne Bringhama.



11.7 Charakterystyka poliuretanów

11.7.1 Struktura chemiczna

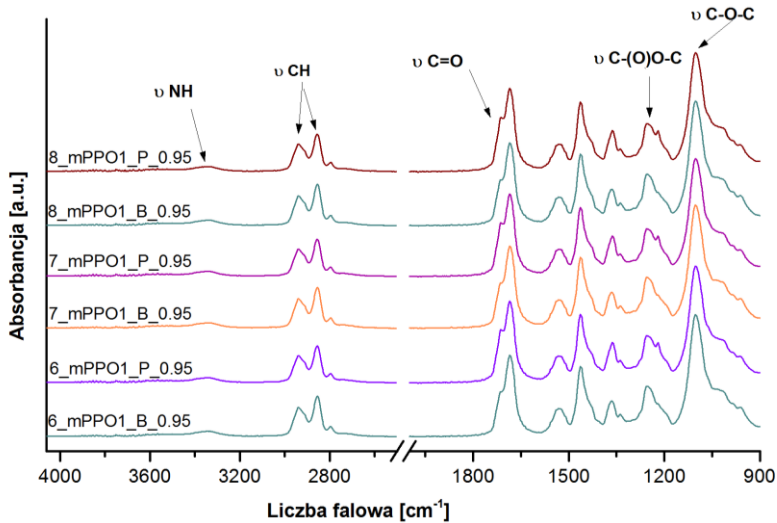
Strukturę chemiczną zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego potwierdzono z wykorzystaniem spektroskopii FTIR oraz ^1H NMR. Otrzymane widma FTIR zamieszczono na **rys. 85 i 86**.

Stwierdzono, że wykorzystane monomery uległy całkowitemu przereagowaniu, gdyż na zarejestrowanych widmach nie zaobserwowano pasma pochodzącego od niezwiązanych grup izocyjanianowych oraz wolnych grup hydroksylowych. Ponadto, zaobserwowano występowanie pasm związanych z charakterystycznymi grupami występującymi w strukturze materiałów poliuretanowych.

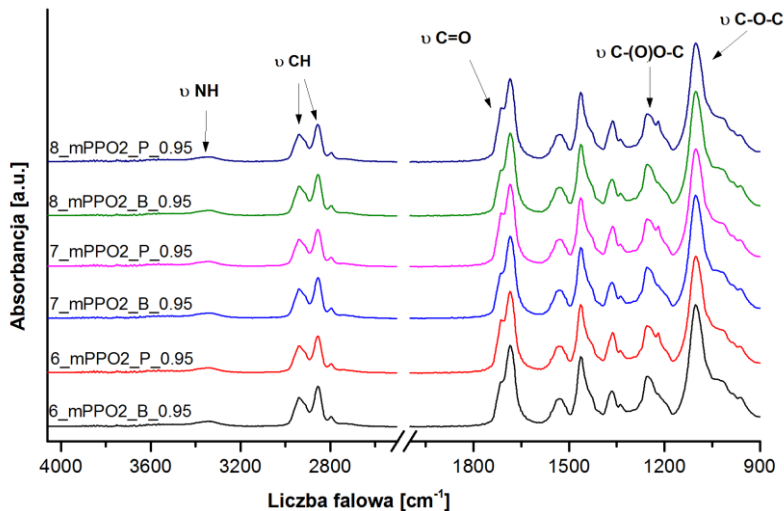
W zakresie liczby falowej $3370 - 3250\text{ cm}^{-1}$, zaobserwowano występowanie szerokiego pasma absorpcji przypisanego drganiom rozciągającym grupy $-\text{NH}$. Analizując intensywność występującego pasma zauważono, że materiały przygotowane z prepolimerów o większej zawartości nieprzereagowanych grup $-\text{NCO}$, wykazują większą intensywność tego pasma, co jest rezultatem większej ilości segmentów sztywnych w tym materiałach [154]. Maksimum pasma znajduje się przy liczbie falowej 3327 cm^{-1} , co potwierdza, że część grup $-\text{NH}$ jest związanych wiązaniem wodorowym, niemniej jednak pasmo to jest szersze oraz przesunięte w kierunku wyższych wartości, w porównaniu do pasma zaobserwowanego dla materiałów otrzymanych w I i II etapie badań, ze względu na występujące ugrupowania mocznikowe, które wykazują absorpcję przy wyższych wartościach liczby falowej [254]. Kolejne intensywne pasmo występujące w zakresie liczby falowej $2850 - 2930\text{ cm}^{-1}$, związane jest z występowaniem drgań asymetrycznych i symetrycznych grupy $-\text{CH}$. Pasma multipletowe występujące w zakresie $1610 - 1750\text{ cm}^{-1}$, związane jest z drganiami rozciągającymi grupy karbonylowej. W obszarze tym znajdują się zarówno grupy karbonylowe pochodzące z ugrupowania uretanowego przy wyższych wartościach liczby falowej oraz grupy karbonylowe pochodzące z ugrupowania mocznikowego występujące przy niższych wartościach liczby falowej. Pasma przy wartości 1529 cm^{-1} przypisane zostało do II pasma amidowego związanego z drganiami zginającymi grupy $-\text{NH}$ oraz drganiami rozciągającymi grupy $-\text{CN}$ [254]. Zaobserwowano również występowanie pasma przy wartości 1252 cm^{-1} związanego z drganiami rozciągającymi grupy estrowej $(\text{C}-(\text{O})\text{O}-\text{C})$. Natomiast pasmo korespondujące z drganiami rozciągającymi grupy eterowej $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ zaobserwowano przy liczbie falowej 1100 cm^{-1} . Występujące pasma przy liczbach falowych $1363, 1460$ oraz 1528 cm^{-1} korespondują z drganiami rozciągającymi i zginającymi grupy $-\text{CN}$ oraz $-\text{NH}$ ugrupowania mocznikowego i uretanowego [255].



Przygotowane termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego charakteryzują się bardzo podobną strukturą chemiczną. Występujące różnice w kształcie danego pasma oraz wartości liczby falowej, przy której ono występuje w porównaniu do materiałów przygotowanych podczas pierwszego i drugiego etapu badań wynikają ze struktury chemicznej wykorzystanego bio-izocyjanianu (obecność dodatkowych grup mocznikowych).



Rysunek 85. Widma FTIR TPUs zsyntezowanych z wykorzystaniem wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego. (mPDI, PO1, BIO-BDO / BIO-PDO).



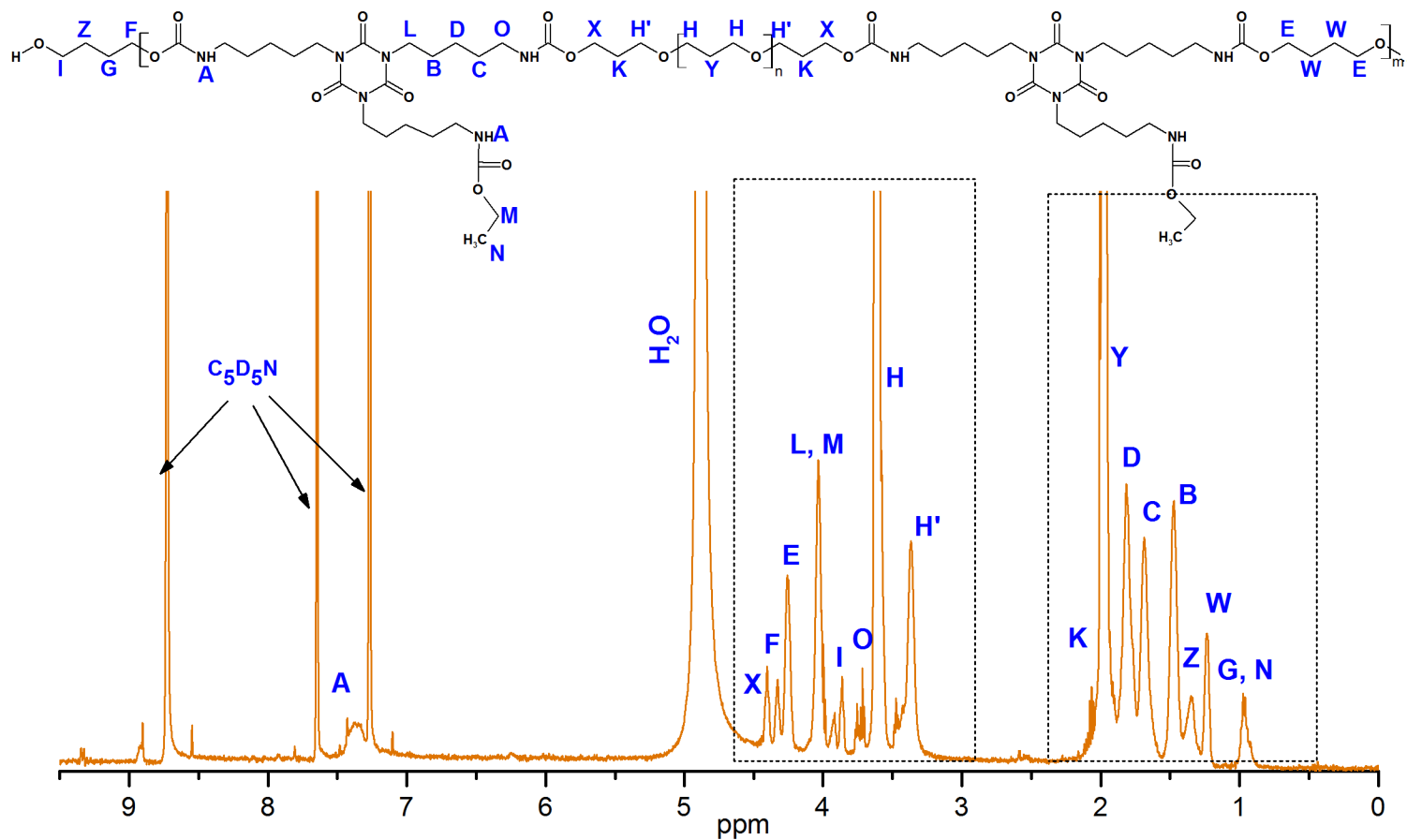
Rysunek 86. Zarejestrowane widma FTIR TPUs zsyntezowanych z wykorzystaniem wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego. (mPDI, PO2, BIO-BDO / BIO-PDO).

WYNIKI BADAŃ – CZĘŚĆ III

Kolejno zbadano rozpuszczalność przygotowanych materiałów, w celu dobrania odpowiedniego rozpuszczalnika do badań ^1H NMR. Termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) przygotowane prawie w 100% z monomerów pochodzenia roślinnego charakteryzują się bardzo słabą rozpuszczalnością. Materiały te ulegają rozpuszczeniu tylko w pirydynie. W związku z tym badania NMR zostały wykonane po rozpuszczaniu BIO-TPUs w deuterowanej pirydynie.

Zarejestrowane widma umożliwiły potwierdzenie struktury chemicznej zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów). Na **rys. 87** przedstawiono otrzymane widmo ^1H NMR wraz z dopasowaniem występujących protonów do danych sygnałów.

Protony grupy $-\text{NH}$ ugrupowania uretanowego zostały zlokalizowane przy wartości przesunięcia chemicznego 7,2 ppm. W zakresie 3,1 – 4,5 ppm zaobserwowano występowanie licznych sygnałów związanych z protonami grup $-\text{CH}_2$, które połączone są z atomem tlenu grupy eterowej i uretanowej oraz atomem azotu ugrupowania uretanowego i atomem azotu występującym w pierścieniu bio-diizocyjanianu. Podczas gdy protony grup $-\text{CH}_2$, które znajdują się wewnątrz łańcucha alifatycznego bio-diizocyjanianu, bio-poliolu i bio-glikolu oraz protony grupy $-\text{CH}_3$ zaobserwowano w zakresie 0,8 – 2,3 ppm.

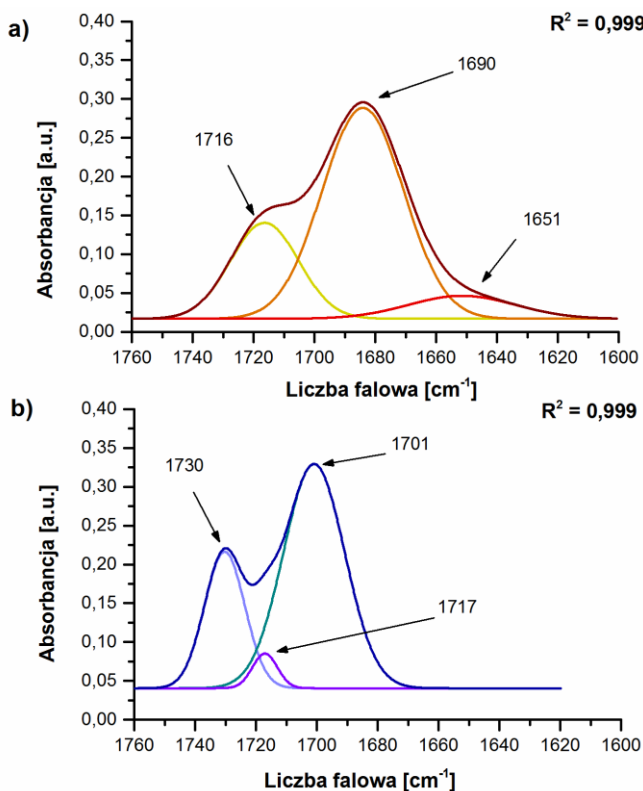


Rysunek 87. Zarejestrowane widmo ^1H NMR BIO-TPU zsyntezowanego z trzech monomerów pochodzenia roślinnego.

11.7.1.1. Stopień separacji fazowej

Zgodnie ze schematem prowadzonych badań następnie wyliczono wartość stopnia separacji fazowej przygotowanych materiałów podczas III etapu badań.

Należy zaznaczyć, że ze względu na występowanie grup mocznikowych wewnątrz struktury bio-izocyjanianu pasmo multipletowe zostało poddane procesowi dekonwolucji na składowe uwzględniające występowanie grup mocznikowych oraz uretanowych, zgodnie ze schematem przedstawionym na **rys. 88**. W przypadku materiałów przygotowanych z użyciem petrochemicznego izocyjanianu przeprowadzono rozkład pasma na trzy składowe odpowiadające wolnym grupom karbonylowym (1730 cm^{-1}) oraz związanym wiązaniem wodorowym ($1716 - 1701\text{ cm}^{-1}$). Natomiast dla termoplastycznych poliuretanów zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego, w wyniku procesu dekonwolucji dokonano rozkładu pasma multipletowego na następujące składowe: pasmo korespondujące z grupami -C=O związanymi wiązaniem wodorowym (1716 cm^{-1}) ugrupowania uretanowego, pasmo odpowiadające wolnym grupom karbonylowym ugrupowania mocznikowego przy liczbie falowej 1690 cm^{-1} oraz pasmo odpowiadające grupom -C=O ugrupowania mocznikowego, które są związane dwukleszczowym wiązaniem wodorowym w fazie uporządkowanej 1657 cm^{-1} , [255].



Rysunek 88. Schemat rozkładu pasma multipletowego materiałów przygotowanych z wykorzystaniem a) bio-diizocyjanianu, b) petrochemicznego diizocyjanianu.



W tabeli 49 przedstawiono wyniki rozkładu pasma multipletowego na poszczególne składowe.

Stwierdzono, że materiały przygotowane z wykorzystaniem BIO-PDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego charakteryzują się większym udziałem wolnych grup karbonylowych ugrupowania mocznikowego w porównaniu do polimerów otrzymanych z wykorzystaniem BIO-BDO. Natomiast TPUs zsyntezowane z użyciem BIO-BDO cechują się większym udziałem grup $-C=O$ ugrupowania uretanowego i mocznikowego, które związane są wiązaniem wodorowym.

Zaobserwowano, że BIO-TPUs zsyntezowane ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego charakteryzują się zdecydowanie większą zawartością wolnych grup karbonylowych w porównaniu do materiałów przygotowanych z użyciem diizocyjanianu 4,4'-difenylometanu, w rezultacie wykazują one zdecydowanie niższy stopień separacji fazowej. Wynika to ze struktury chemicznego stosowanego bio-diizocyjanianu, występujących rozgałęzień, które utrudniają powstanie wiązań wodorowych. Udział wolnych grup $-C=O$ dla materiałów otrzymanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego wynosi nawet 65%, podczas gdy dla TPUs zsyntezowanych w I i II etapie badań wynosi do 30%. Ponadto obserwowane wolne grupy $-C=O$ pochodzą jedynie z ugrupowania mocznikowego. Stwierdzono, że prawie wszystkie grupy $-C=O$ ugrupowania uretanowego zostały związane wiązaniem wodorowym. Potwierdza to fakt, że podczas przeprowadzonego procesu dekonwolucji pasma multipletowego nie udało się wyodrębnić pasma pochodzącego od wolnych grup $-C=O$ ugrupowania uretanowego przy liczbie falowej 1730 cm^{-1} .

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stężenia grup izocyjanianowych w wykorzystywanym prepolimerze etero-uretanowym udział grup karbonylowych niezwiązanych wiązaniem wodorowym rośnie. Wynika to z większej ilości grup mocznikowych w strukturze TPUs otrzymanych z prepolimeru o wyższej wartości NCO (%).



Tabela 49. Analiza rozkładu pasma multipletowego termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) zsyntezowanych z trzech monomerów pochodzenia roślinnego.

Symbol	Związane -C=O		Wolne -C=O		Związane -C=O	
	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]	ν [cm ⁻¹]	f [%]
6_mPPO1_B_0.95	1716,31	33,56	1684,11	55,11	1650,72	11,33
6_mPPO1_P_0.95	1714,11	25,46	1683,65	63,75	1657,73	10,79
7_mPPO1_B_0.95	1716,51	32,12	1684,31	56,87	1651,55	11,01
7_mPPO1_P_0.95	1714,09	23,11	1683,70	66,65	1657,34	10,24
8_mPPO1_B_0.95	1715,07	31,09	1685,49	58,21	1653,21	10,70
8_mPPO1_P_0.95	1714,15	22,10	1683,12	68,08	1657,32	9,82
6_mPPO2_B_0.95	1716,42	34,12	1684,10	54,32	1650,72	11,56
6_mPPO2_P_0.95	1714,45	26,23	1683,76	64,45	1657,73	9,32
7_mPPO2_B_0.95	1716,41	33,04	1684,08	56,31	1651,55	10,65
7_mPPO2_P_0.95	1714,07	24,94	1683,87	65,76	1657,34	9,30
8_mPPO2_B_0.95	1715,78	32,10	1685,62	58,04	1653,21	9,86
8_mPPO2_P_0.95	1714,89	23,45	1683,23	67,27	1657,32	9,28

W tabeli 50 przedstawiono wyniki stopnia separacji fazowej wyliczone z zastosowaniem pierwszej i drugiej metody. Materiały przygotowane z wykorzystaniem BIO-BDO charakteryzują się wyższymi wartościami stopnia separacji fazowej wyliczonego za pomocą metody II. Stwierdzono, że wartość DPS TPUów zsyntezowanych z użyciem wszystkich bio-monomerów jest zdecydowanie niższa w porównaniu do materiałów syntezowanych z wykorzystaniem MDI. W rezultacie również właściwości wytrzymałościowe materiałów są inne. Nietypowe jest to, że zaobserwowano spadek DPS wraz ze wzrostem stężenia grup NCO (%) w wykorzystywanym prepolimerze uretanowym. Wynika to z występującego rozgałęzienia struktury bio-izocyjanianu, które powoduje zawadę przestrzenną uniemożliwiając tym samym powstanie H-wiązań, w rezultacie obserwuje się duży udział grup mocznikowych niezwiązanych wiązaniem wodorowym. Ponadto BIO-TPUów przygotowane z użyciem polioliu o mniejszej M_n charakteryzują się niższymi wartościami DPS, taka sama zależność została zaobserwowana podczas analizy wyników z I i II etapu badań.



Ponownie stwierdzono, że druga metoda pozwalająca na obliczenie DPS jest bardziej odpowiednia w momencie porównywania materiałów zsyntezowanych z monomerów o różnej strukturze chemicznej.

Wszystkie BIO-TPUs otrzymane z wykorzystaniem modyfikowanego bio-izocyjanianu charakteryzują się niskimi wartościami stopnia separacji fazowej, którego wpływ został zaobserwowany podczas analizy wyników termicznych, mechanicznych i termomechanicznych.

Tabela 50. Wartość stopnia separacji fazowej oraz rozproszenia fazowego termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) zsyntezowanych z trzech monomerów pochodzenia roślinnego.

Symbol	R	DPS	DPM	R ₁	DPS ₁	DPM ₁
6_mPPO1_B_0.95	0,583	0,368	0,632	0,815	0,449	0,551
6_mPPO1_P_0.95	0,718	0,418	0,582	0,569	0,363	0,638
7_mPPO1_B_0.95	0,518	0,341	0,659	0,758	0,431	0,569
7_mPPO1_P_0.95	0,682	0,405	0,595	0,500	0,334	0,667
8_mPPO1_B_0.95	0,490	0,329	0,671	0,718	0,418	0,582
8_mPPO1_P_0.95	0,640	0,390	0,610	0,469	0,319	0,681
6_mPPO2_B_0.95	0,620	0,383	0,617	0,841	0,457	0,543
6_mPPO2_P_0.95	0,777	0,437	0,563	0,552	0,356	0,645
7_mPPO2_B_0.95	0,565	0,361	0,639	0,776	0,437	0,563
7_mPPO2_P_0.95	0,775	0,437	0,563	0,521	0,342	0,658
8_mPPO2_B_0.95	0,502	0,334	0,666	0,723	0,420	0,580
8_mPPO2_P_0.95	0,690	0,408	0,592	0,487	0,327	0,673

11.7.2 Analiza termogravimetryczna

Otrzymane wyniki z przeprowadzonej analizy termogravimetrycznej przedstawiono w tabeli 51 oraz na rys. 89.

Stwierdzono, że wszystkie zsyntezowane BIO-TPUs wykazują dwu etapowy przebieg termicznej dekompozycji. Zaobserwowano nieznacznie inny kształt termogravimetrycznych krzywych różniczkowych, w porównaniu do krzywych uzyskanych dla materiałów otrzymanych w I i II etapie badań. Materiały zsyntezowane z użyciem petrochemicznego MDI charakteryzują się wąskim zakresem temperatur, w których zachodzi proces rozkładu HS i SS z maksymalną szybkością. Ponadto oba etapy są wyraźnie rozdzielone. Podczas gdy, BIO-TPUs otrzymane z użyciem mPDI wykazują wąski zakres temperatur, w którym dochodzi do degradacji segmentów sztywnych oraz szeroki zakres związany z dekompozycją segmentów elastycznych, a etapy nie

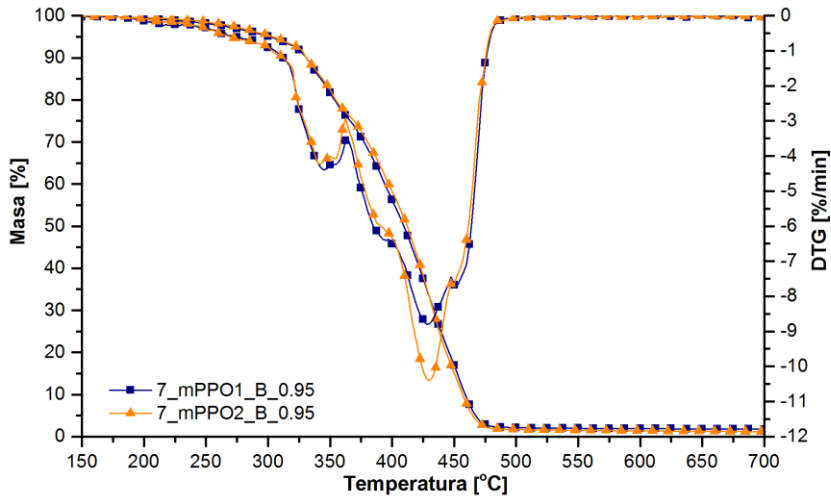
są od siebie wyraźnie oddzielone, co potwierdza zdecydowanie niższy stopień separacji tych materiałów.

Stwierdzono, że otrzymane termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) pozostają stabilne termicznie do temperatury 315 – 320°C, po przekroczeniu tej wartości materiały zaczynają ulegać procesowi termicznej dekompozycji. Maksymalna temperatura ubytku masy dla pierwszego etapu została zaobserwowana w zakresie 320 – 365°C. W etapie tym następuje proces rozkładu termicznego segmentów sztywnych zbudowanych z reszt bio-izocyjanianu oraz małowcząsteczkowy przedłużacza łańcucha prepolimeru. Natomiast maksimum dekompozycji termicznej segmentów elastycznych zaobserwowano w zakresie 415 – 430°C [128,129].

Zauważono, że szybkość rozkładu termicznego materiałów zależy od struktury chemicznej monomerów, co potwierdzają dane literaturowe [256]. Materiały, których łańcuch prepolimeru uretanowego został przedłużony z wykorzystaniem BIO-PDO wykazują niższą szybkość dekompozycji I etapu i wyższą II w porównaniu do BIO-TPUs zsyntezowanych z udziałem BIO-BDO. Wynika to z różnej zawartości HS i SS dla BIO-TPUs otrzymanych z zastosowaniem dwóch różnych bio-glikoli. Zaobserwowano także, że wraz ze wzrostem nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%) nastąpił wzrost szybkości degradacji segmentu sztywnego oraz spadek maksymalnej szybkości degradacji segmentu elastycznego. Materiały otrzymane na bazie polioliu o wyższej średniej masie cząsteczkowej charakteryzują się większą pozostałością po procesie termicznej dekompozycji w temperaturze 650°C. Ponadto stwierdzono wzrost pozostałości próbki w temp. 650°C wraz ze wzrostem zawartości HS.

Zaobserwowano, że materiały zsyntezowane z wykorzystaniem bio-polioliu PO1 charakteryzują się niższą temperaturą początku ubytku masy. Spowodowane jest to większą zawartością HS tych BIO-TPUs, a jak zostało wcześniej przedstawione to HS degradują jako pierwsze. Potwierdza to także fakt, że stabilność termiczna materiałów maleje wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych.

W rezultacie stwierdzono, że BIO-TPUs otrzymane z wykorzystaniem mPDI charakteryzują się podobną stabilnością termiczną w porównaniu do materiałów zsyntezowanych z udziałem MDI.



Rysunek 89. Wpływ rodzaju bio-poliolu na zmianę ubytku masy oraz na pochodną zmiany masy w funkcji temperatury zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) z trzech monomerów pochodzenia roślinnego.

Tabela 51. Szczegółowe wyniki analizy termogravimetrycznej TPUs, wpływu rodzaju glikolu, M_n polioliu oraz %NCO na stabilność termiczną zsyntezowanych materiałów z trzech monomerów pochodzenia roślinnego.

Symbol	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{10\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	$T_{90\%}$ [°C]	Pozostałość w 650°C [%]	Pierwszy etap		Drugi etap	
						T [°C]	DTG [%/min]	T [°C]	DTG [%/min]
6_mPPO1_B_0.95	320,1	334,0	385,9	431,0	1,47	353,4	-3,31	430,1	-11,48
6_mPPO1_P_0.95	319,7	334,6	385,8	430,3	1,45	346,0	-2,29	424,0	-12,70
7_mPPO1_B_0.95	322,3	335,6	385,3	427,3	2,41	344,5	-4,37	428,8	-8,61
7_mPPO1_P_0.95	314,2	326,8	400,0	439,5	2,67	339,1	-3,51	420,1	-9,70
8_mPPO1_B_0.95	316,5	329,7	398,9	436,2	3,54	332,5	-5,72	418,8	-7,31
8_mPPO1_P_0.95	315,6	330,9	399,8	436,9	3,17	322,2	-4,98	415,4	-8,59
6_mPPO2_B_0.95	325,8	338,1	403,0	437,4	1,57	349,7	-3,20	432,2	-12,39
6_mPPO2_P_0.95	324,1	339,0	403,9	437,6	1,87	340,2	-3,19	426,0	-13,99
7_mPPO2_B_0.95	327,3	339,5	407,5	441,9	3,59	341,4	-4,15	430,7	-10,33
7_mPPO2_P_0.95	315,9	327,6	413,8	444,1	3,05	331,8	-3,45	425,2	-11,24
8_mPPO2_B_0.95	316,5	328,7	415,8	458,1	4,98	327,3	-4,79	426,4	-9,61
8_mPPO2_P_0.95	313,4	331,0	416,0	457,2	4,64	320,7	-4,71	422,4	-10,03

11.7.2.1 Energia aktywacji procesu dekompozycji termicznej

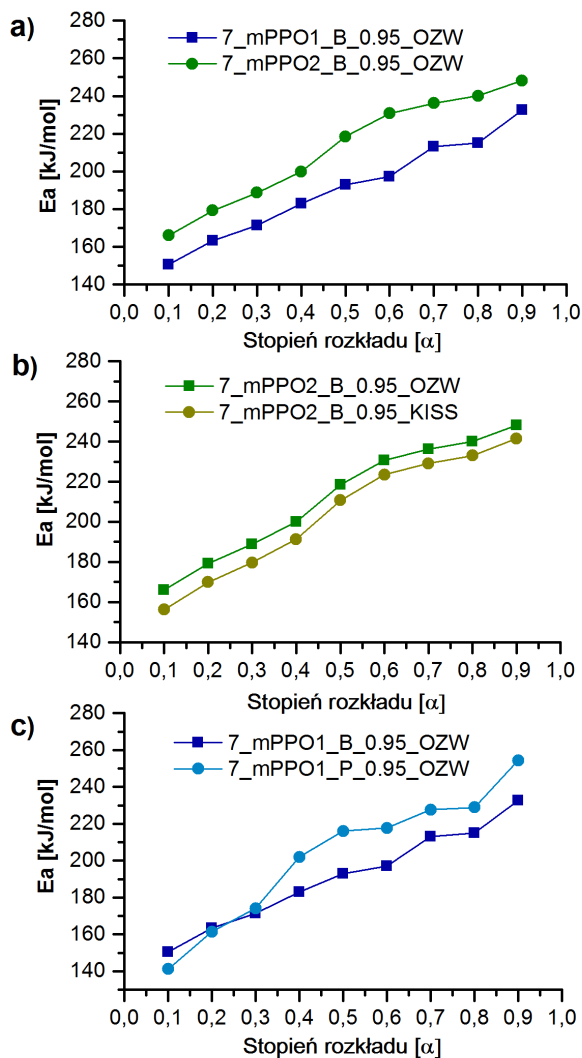
Otrzymane wyniki energii aktywacji procesu degradacji termicznej z zastosowaniem metod Ozawa-Flynn-Walla oraz Kissingera przedstawiono w **tabeli 52** oraz na **rys. 90**. Współczynnik determinacji dla wszystkich pomiarów podczas wyznaczania równania prostej wynosił od 0,9912 do 0,9992.

Stwierdzono, że następuje wzrost energii aktywacji w miarę postępu procesu dekompozycji termicznej. Zaobserwowano, że BIO-TPUs zsyntezowane z bio-poliolu o wyższej średniej masie cząsteczkowej charakteryzują się wyższą energią aktywacji niezbędną do zajścia procesu rozkładu termicznego materiałów. Również, BIO-TPUs, których łańcuch prepolimeru został przedłużony z użyciem BIO-BDO wykazują wyższą początkową energię aktywacji. Wynika to z większej ilości występujących wiązań wodorowych, które przyczyniają się do fizycznego wzmocnienia zsyntezowanych poliuretanów. Jednakże w trakcie postępu procesu dekompozycji termicznej materiały przygotowane z zastosowaniem BIO-PDO charakteryzują się wyższymi wartościami E_a , prawdopodobnie ze względu na mniejszy udział HS. Zauważono, że wyniki te dobrze korelują się z wynikami analizy termicznej przedstawionymi w **tabeli 51**.

W poprzednich rozdziałach wykazano, że dla TPUs otrzymanych z użyciem bio-poliolu, bio-glikolu oraz petrochemicznego diizocyjanianu zmianę wartości energii aktywacji procesu dekompozycji termicznej w zależności od stopnia rozkładu można podzielić na trzy odrębne etapy. Podczas, których obserwowano gwałtowny lub umiarkowany wzrost E_a . W przypadku BIO-TPUs zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego nie widać tak znaczącego podziału. Obserwuje się stały i umiarkowany wzrost energii aktywacji w miarę postępu procesu rozkładu termicznego. Nie zaobserwowano, gwałtownego wzrostu E_a w trakcie przebiegu termicznej dekompozycji z największą szybkością, jak to było widoczne w przypadku materiałów otrzymanych z dwóch monomerów pochodzenia roślinnego (bio-poliolu oraz bio-glikolu). Wynika to z wysokiego wymieszania się faz segmentów sztywnych i elastycznych, w rezultacie, czego nie obserwuje się wpływu poszczególnych segmentów.

W **tabeli 52** przedstawiono dokładne wyniki energii aktywacji w funkcji stopnia rozkładu. Wartości wyliczone za pomocą metody Kissingera są niższe, niż te wyliczone za pomocą metody Ozawa-Flynn-Walla. Jednakże, obie metody wykazują taki sam trend wzrostu energii aktywacji. Energia aktywacji wynosi od 150 do 254 kJ/mol dla materiałów zsyntezowanych z wykorzystaniem bio-poliolu PO1, a dla BIO-TPUs zsyntezowanych z użyciem bio-poliolu PO2 wynosi od 166 do 269 kJ/mol.





Rysunek 90. Energia aktywacji procesu dekompozycji termicznej w zależności od stopnia rozkładu termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) zsyntezowanych z trzech monomerów pochodzenia roślinnego. Wpływ: a) M_n bio-poliolu b) metody badania oraz c) rodzaju bio-glikolu na wartość E_a rozkładu termicznego.

Tabela 52. Energia aktywacji [kJ/mol] przygotowanych materiałów z wykorzystaniem trzech monomerów pochodzenia roślinnego.

Stopień rozkładu	7_mPPO1_B_0.95		7_mPPO1_P_0.95		7_mPPO2_B_0.95		7_mPPO2_P_0.95	
	OZW	KISS	OZW	KISS	OZW	KISS	OZW	KISS
0,1	150,6	140,0	141,2	132,8	166,0	156,2	156,6	145,8
0,2	163,4	153,2	161,4	152,1	179,3	169,9	177,3	168,9
0,3	171,3	161,4	174,1	161,3	188,7	179,7	191,5	182,5
0,4	183,0	173,5	201,9	193,8	199,9	191,3	218,8	211,2
0,5	192,9	183,8	216,0	215,5	218,5	210,7	255,6	246,8
0,6	197,1	188,1	217,7	214,7	230,8	223,5	251,4	244,1
0,7	213,1	204,8	227,6	220,6	236,2	229,1	250,7	245,6
0,8	215,1	206,7	228,9	221,8	240,0	233,0	253,8	246,8
0,9	232,7	225,1	254,4	248,3	248,2	241,5	269,9	265,2

* OZW – metoda Ozawa-Flynn-Walla; KISS – metoda Kissingera



11.7.3. Analiza DMTA oraz DSC

Na **rys. 91** przedstawiono krzywe zarejestrowane podczas pomiaru DMTA termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego.

Materiały te charakteryzują się dwoma wyraźnymi przejściami termicznymi, które są widoczne na zarejestrowanych krzywych E' , E'' oraz $\tan \delta$. Pierwsze przejście w temperaturze -51°C związane jest w temperaturą zeszklenia segmentów giętkich, jednocześnie na krzywej modułu stratności obserwowane jest maksimum wartości w zakresie od 200 do 220 MPa oraz na krzywej $\tan \delta$ obserwuje się pierwsze nie duże maksimum ($\text{tg}\delta = 0,1$). Drugie przejście fazowe znajduje się w okolicy 35°C i jest związane z temperaturą zeszklenia segmentów sztywnych. W tym przypadku obserwuje się bardzo duże maksimum na krzywej $\tan \delta$ ($\text{tg}\delta \approx 1,0$). Wartość $\tan \delta$ powyżej 0,3 obserwowana jest w szerokim zakresie temperaturowym. W rezultacie stwierdzono, że termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) zsyntezowane prawie w 100% z bio-monomerów wykazują bardzo dużą zdolność tłumienia drgań, która jest zdecydowanie wyższa, w porównaniu do TPUs zsyntezowanych z użyciem MDI (maksymalna wartość $\text{tg}\delta = 0,42$).

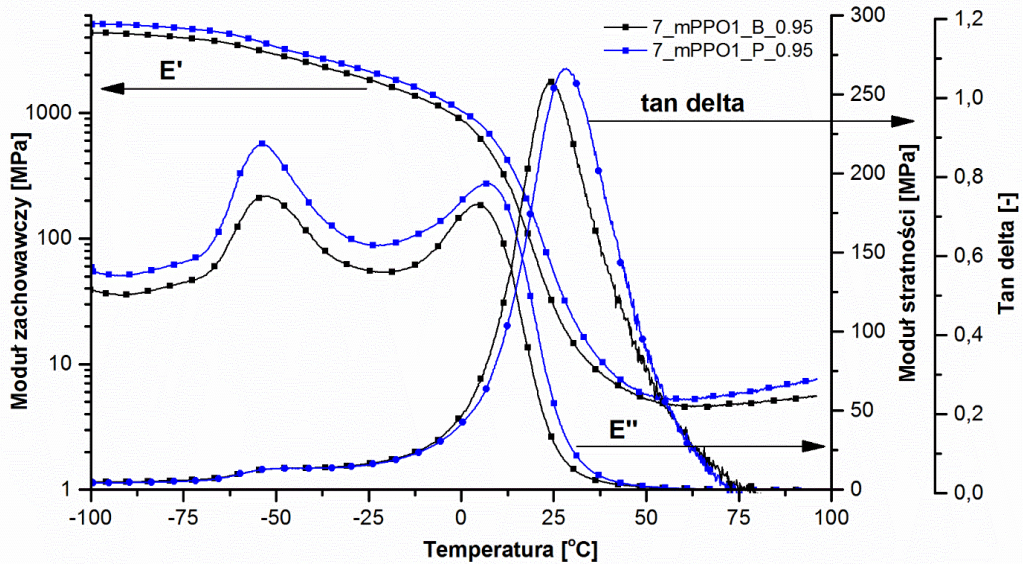
Zaobserwowano, że wartość modułu zachowawczego BIO-TPUs stale maleje wraz ze wzrostem temperatury aż do 50°C . Powyżej tej temperatury zaobserwowano prawie stałą wartość E' . Ponadto maksymalna wartość modułu zachowawczego w temperaturze -100°C jest wyższa w porównaniu do TPUs otrzymanych z wykorzystaniem MDI.

W **tabeli 53** zestawiono najważniejsze dane wartości E' , E'' , $\tan \delta$ oraz T_g wyznaczone z uzyskanych danych podczas pomiaru DMTA.

Stwierdzono, że w przypadku materiałów syntezowanych z wykorzystaniem wszystkich bio-monomerów nie widać tak znaczącego wpływu procentowej zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych na wartości tangensa kąta stratności syntezowanych materiałów. Jednakże obserwuje się wpływ %NCO na wartości E' , E'' oraz temperatury przemian fazowych. Wraz ze wzrostem stężenia grup izocyjanianowych (%) w prepolimerze etero-uretanowym, zaobserwowano obniżanie wartości modułu zachowawczego i stratności oraz podwyższenie temperatury zeszklenia SS, co świadczy o niższym stopniu separacji fazowej materiałów. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem DPS nastąpiło odsunięcie od siebie temperatur zeszklenia segmentów sztywnych i elastycznych. Wartości T_{gSS} przesunięte są w kierunku wartości ujemnych, a te korespondujące z przejściem HS w kierunku wartości dodatnich.

Stwierdzono, że bio-diizocyjanian ma wpływ na właściwości termo-mechaniczne syntezowanych BIO-TPUs. Ponadto przebieg zarejestrowanych krzywych jest inny niż dla TPUs otrzymanych z wykorzystaniem MDI, na których obserwowano jeden znaczący spadek wartości E' oraz nie obserwowano mocno widocznego przejścia związanego z HS.





Rysunek 91. Wpływ rodzaju przedłużacza prepolimeru na przebieg krzywych DMTA zarejestrowanych dla zsyntezowanych TPUs.

Tabela 53. Właściwości termomechaniczne BIO-TPUs zsyntezowanych z trzech monomerów pochodzenia roślinnego.

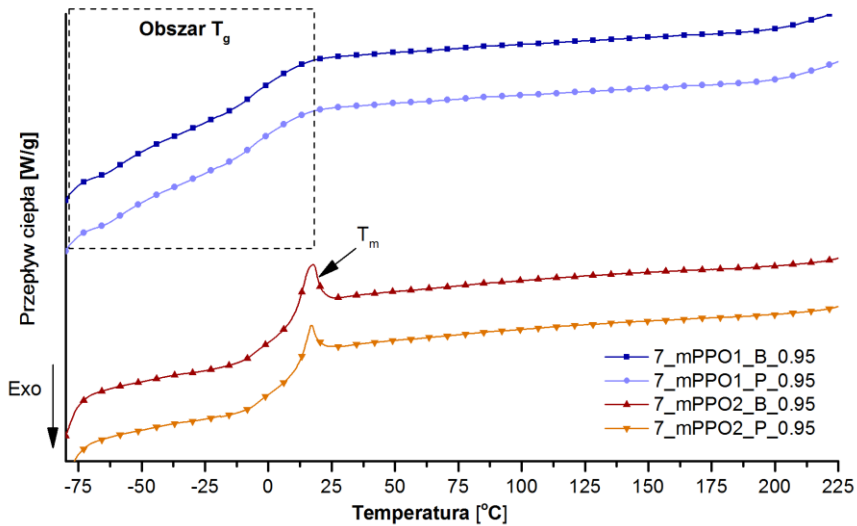
Symbol	T_{gSS} [°C]	$\tan \delta$ w temp. T_{gSS}	E'' max I [MPa]	T_{gHS} [°C]	$\tan \delta$ w temp. T_{gHS}	E'' max II [MPa]	E' max [MPa]
6_mPPO1_B_0.95	-53,6	0,07	199	24,6	1,08	194	4563
6_mPPO1_P_0.95	-54,3	0,07	256	34,1	1,10	210	5123
7_mPPO1_B_0.95	-53,5	0,06	185	24,5	1,03	180	4298
7_mPPO1_P_0.95	-54,1	0,06	218	34,1	1,07	194	5067
8_mPPO1_B_0.95	-52,3	0,05	164	23,8	1,02	166	4155
8_mPPO1_P_0.95	-53,2	0,06	199	33,9	1,04	191	4987
6_mPPO2_B_0.95	-58,2	0,14	287	31,3	1,12	121	3345
6_mPPO2_P_0.95	-59,1	0,15	345	35,7	1,14	153	4123
7_mPPO2_B_0.95	-57,1	0,12	255	31,1	1,04	102	3252
7_mPPO2_P_0.95	-59,3	0,12	331	35,6	1,05	138	4369
8_mPPO2_B_0.95	-56,8	0,10	210	30,9	1,02	99	3178
8_mPPO2_P_0.95	-58,9	0,09	311	34,8	1,04	105	4334



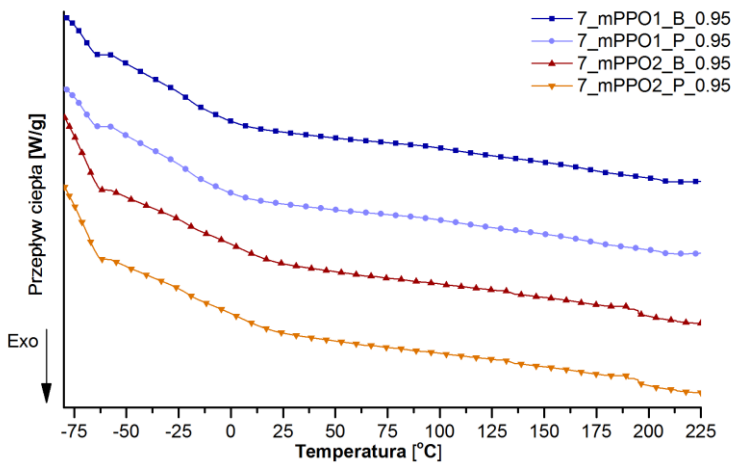
Analiza wyników otrzymanych z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Wyniki badań otrzymanych z zastosowaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej przedstawiono na **rys. 92** i **93**.

Zaobserwowano, że materiały przygotowane z wykorzystaniem bio-diizocyjanianu charakteryzują się bardzo długim przejściem związanym z występującymi temperaturami zeszklenia. Większość zbadanych materiałów nie wykazuje zdolności do procesów krystalizacji oraz topnienia. Jedynie na krzywych zarejestrowanych dla BIO-TPUs otrzymanych z użyciem bio-poliolu PO2 zaobserwowano występowanie piku endotermicznego związanego z topnieniem struktur krystalicznych (T_m) w temperaturze ok 10°C, zarówno dla TPUs, których łańcuch prepolimeru uretanowego został przedłużony z wykorzystaniem BIO-BDO i BIO-PDO. Przejście to jest prawdopodobnie związane z zimną krystalizacją segmentów elastycznych zbudowanych z bio-poliolu, a następnie topnieniem wykrystalizowanych struktur. Zjawisko to było obserwowane również dla materiałów otrzymanych z wykorzystaniem petrochemicznego MDI oraz poliolu o $M_n = 2000$ g/mol (PT2 / PO2). Nie zaobserwowano występowania większej ilości pików endotermicznych i egzotermicznych, potwierdza to, że BIO-TPUs są materiałami o strukturze amorficznej.



Rysunek 92. Zarejestrowane krzywe podczas drugiego grzania (DSC) materiałów przygotowanych z trzech monomerów pochodzenia roślinnego.



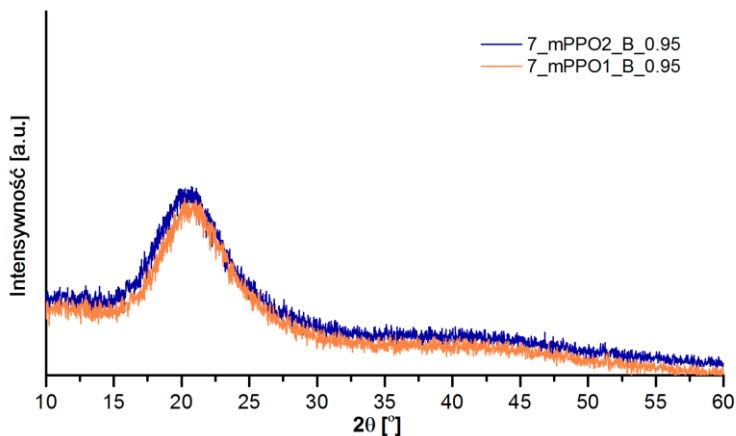
Rysunek 93. Zarejestrowane krzywe chłodzenia (DSC) zsyntezowanych BIO-TPUs.

11.7.4 Rentgenografia strukturalna

W celu potwierdzenia charakteru amorficznego zsyntezowanych BIO-TPUs ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego przeprowadzono badanie rentgenografii strukturalnej. Na **rys. 94** przedstawiono zarejestrowane dyfraktogramy.

Zaobserwowano dwa słabe wzory dyfrakcyjne przy wartości $2\theta \sim 20,2$ i $42,1^\circ$, jednakże nie zaobserwowano występowania widocznych refleksów związanych z obecnością struktur krystalicznych. W związku z tym stwierdzono, że przygotowane materiały charakteryzują się strukturą amorficzną. Dodatkowo zarejestrowane piki dyfrakcyjne są szerokie o niskiej intensywności, co potwierdza charakter amorficzny materiałów [239]. Ponadto intensywność ich jest dużo mniejsza, w porównaniu do intensywności pików obecnych na dyfraktogramach zarejestrowanych dla TPUów otrzymanych z wykorzystaniem petrochemicznego diizocyjanianu i bio-poliolu, na których zaobserwowano występowanie charakterystycznych refleksów pochodzących od struktur krystalicznych.

Wyniki otrzymane podczas badania XRD pozostają w ścisłej korelacji z wynikami uzyskanymi z badania różnicowej kalorymetrii skaningowej.



Rysunek 94. Zarejestrowane dyfraktogramy BIO-TPUs zsyntezowanych z trzech monomerów pochodzenia roślinnego.

11.7.5 Analiza właściwości mechanicznych

W tabeli 54 przedstawiono wyniki uzyskane podczas statycznej próby rozciągania zsyntezowanych BIO-TPUs.

Stwierdzono, że materiały przygotowane z wykorzystaniem BIO-BDO wykazują wyższą wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do BIO-TPUs otrzymanych z użyciem BIO-PDO. Spowodowane jest to większą ilością wiązań wodorowych oraz segmentów sztywnych w tych materiałach. Wartość TS_b wynosi od 1,2 do 2,8 MPa, a wartości ϵ od 168 do 278% dla BIO-TPUs zsyntezowanych z użyciem bio-poliolu PO1, podczas gdy BIO-TPUs otrzymane z bio-poliolu PO2 charakteryzują się wytrzymałością na rozciąganie od 1,5 do 2,9 MPa oraz wydłużeniem przy zerwaniu od 189 do 310%.

Zaobserwowano, że zarówno wytrzymałość na rozciąganie jak i wydłużenie przy zerwaniu rośnie wraz ze wzrostem procentowej zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych w wykorzystywanym prepolimerze etero-uretanowym.

Wartości modułów 100 i 300% oraz modułu Younga są dużo niższe, w porównaniu do materiałów otrzymanych z użyciem MDI. W przypadku materiałów TPUs syntezowanych w II etapie badań wartości modułu Younga wynoszą od 16 do 55 MPa, podczas gdy wartości E dla materiałów otrzymanych z użyciem wszystkich bio-monomerów wynoszą od 1,8 do 2,9 MPa, a więc są one kilkakrotnie niższe. Zaobserwowano także niskie wartości wydłużenia trwałego po zerwaniu w przedziale od 4 do 20%. W rezultacie stwierdzono, że BIO-TPUs charakteryzują się bardzo niską sztywnością. Pozwala to na stwierdzenie, że wykorzystany bio-diizocyjanian powoduje nie tylko zwiększenie sztywności materiału w wyniku powstałych HS, ale również zwiększenie elastyczności materiałów, ze względu na dużą masę cząsteczkową oraz długie łańcuch alifatyczne występujące pomiędzy grupami NCO.



Tabela 54. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie BIO-TPUs.

Symbol	TS _b [MPa]	ε [%]	ε _t [%]	E [MPa]	M100 [MPa]	M300 [MPa]
6_mPPO1_B_0.95	1,4 ± 0,5	175 ± 10	6 ± 1	2,0 ± 0,1	0,5 ± 0,2	-
6_mPPO1_P_0.95	1,2 ± 0,4	168 ± 11	14 ± 5	1,8 ± 0,2	0,5 ± 0,2	-
7_mPPO1_B_0.95	2,0 ± 0,8	234 ± 14	4 ± 2	2,7 ± 0,2	0,6 ± 0,2	-
7_mPPO1_P_0.95	1,7 ± 0,6	221 ± 15	13 ± 2	2,5 ± 0,2	0,6 ± 0,3	-
8_mPPO1_B_0.95	2,8 ± 0,4	278 ± 8	6 ± 3	3,0 ± 0,1	0,8 ± 0,3	-
8_mPPO1_P_0.95	2,4 ± 0,5	269 ± 5	11 ± 3	2,7 ± 0,2	0,9 ± 0,2	-
6_mPPO2_B_0.95	1,6 ± 0,2	210 ± 23	20 ± 2	1,9 ± 0,3	0,6 ± 0,2	-
6_mPPO2_P_0.95	1,5 ± 0,1	189 ± 11	11 ± 3	1,8 ± 0,2	0,5 ± 0,1	-
7_mPPO2_B_0.95	2,3 ± 0,3	256 ± 21	15 ± 2	2,6 ± 0,1	0,7 ± 0,2	-
7_mPPO2_P_0.95	2,2 ± 0,4	231 ± 9	17 ± 6	2,4 ± 0,2	0,6 ± 0,1	-
8_mPPO2_B_0.95	2,9 ± 0,3	310 ± 15	11 ± 2	2,9 ± 0,1	0,9 ± 0,2	2,7 ± 0,1
8_mPPO2_P_0.95	2,8 ± 0,3	289 ± 10	12 ± 3	2,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	-

11.7.6 Twardość i gęstość

W tabeli 55 przedstawiono uśrednione wyniki twardości oraz gęstości BIO-TPUs zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego.

Zaobserwowano, że termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) wykazują twardość od 16,5 do 18,2 °ShA, kiedy do syntezy wykorzystano bio-poliol PO1 oraz w zakresie od 16,0 do 17,2 °ShA dla BIO-TPUs przygotowanych z użyciem bio-poliolu PO2. Stwierdzono, że twardość materiałów rośnie wraz ze wzrostem stężenia grup izocyjanianowych (%) w prepolimerze etero-uretanowym. Zauważono ponownie, że BIO-TPUs, których łańcuch prepolimeru został przedłużony z użyciem BIO-BDO wykazują wyższe wartości twardości, ze względu na większą ilość występujących wiązań wodorowych oraz segmentów sztywnych. Wzrost twardości oraz wytrzymałości na rozciąganie dla TPUs otrzymanych z wykorzystaniem BIO-BDO wynika także ze struktury chemicznego samego bio-glikolu, który zawiera parzystą liczbę grup metylenowych w łańcuchach alifatycznych.

Prezentowane zależności są takie same jak w przypadku materiałów otrzymanych w I i II etapie badań. Jednakże twardość BIO-TPUs zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego jest prawie trzykrotnie niższa. Prawdopodobnie wynika to z zastosowania

izocyjanianu o dużej masie cząsteczkowej, który spowodował dodatkowe uelastycznienie materiału, a nie tylko znaczny wzrost twardości i sztywności materiałów, jak było obserwowane w przypadku zastosowania MDI.

Stwierdzono, że wszystkie zsyntezowane materiały charakteryzują się podobną gęstością. Zaobserwowano nieznaczny wzrost gęstości wraz ze wzrostem stężenia NCO (%) w wykorzystanym prepolimerze. Również materiały przygotowane z zastosowaniem BIO-PDO oraz bio-poliolu PO1 wykazują wyższą gęstość. W porównaniu do TPUs zsyntezowanych w I i II etapie badań, te otrzymane ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego cechują się wyższą gęstością.

Tabela 55. Wyniki twardości oraz gęstości przygotowanych BIO-TPUs.

Symbol	H [°ShA]	d [g/cm ³]	Symbol	H [°ShA]	d [g/cm ³]
6_mPPO1_B_0.95	16,8 ± 0,2	1,138 ± 0,002	6_mPPO2_B_0.95	16,2 ± 0,1	1,119 ± 0,003
6_mPPO1_P_0.95	16,5 ± 0,1	1,141 ± 0,004	6_mPPO2_P_0.95	16,0 ± 0,1	1,121 ± 0,002
7_mPPO1_B_0.95	17,8 ± 0,3	1,141 ± 0,003	7_mPPO2_B_0.95	16,8 ± 0,2	1,125 ± 0,001
7_mPPO1_P_0.95	17,4 ± 0,1	1,149 ± 0,003	7_mPPO2_P_0.95	16,4 ± 0,3	1,131 ± 0,002
8_mPPO1_B_0.95	18,2 ± 0,3	1,152 ± 0,002	8_mPPO2_B_0.95	17,2 ± 0,3	1,138 ± 0,004
8_mPPO1_P_0.95	17,9 ± 0,2	1,163 ± 0,005	8_mPPO2_P_0.95	16,9 ± 0,1	1,141 ± 0,002

11.7.7 Przetwarzalność

Charakter termoplastyczny bio-poli(etero-uretanów) przygotowanych prawie w 100% z surowców pochodzenia roślinnego został potwierdzony w wyniku przeprowadzenia pomiaru wskaźnika szybkości płynięcia. Jednakże, ze względu na charakter materiału badanie zostało wykonane w temperaturach 190, 195 i 200°C, co umożliwiło wyliczenie wartości energii aktywacji. Otrzymane wyniki przedstawiono w **tabeli 56**.

Stwierdzono, że materiały przygotowane z wykorzystaniem bio-poliolu PO1 wykazują nieznacznie wyższe wartości wskaźnika szybkości płynięcia. Spowodowane jest to mniejszą ilością wiązań wodorowych w tych materiałach oraz krótszym łańcuchem bio-poliolu. Dodatkowo wraz ze wzrostem %NCO w wykorzystywanym prepolimerze uretanowym wartości MFR oraz MVR maleją. Jednocześnie zaobserwowano wzrost energii aktywacji niezbędnej do rozpoczęcia procesu płynięcia materiału w określonych warunkach. BIO-TPUs zsyntezowane z wykorzystaniem bio-poliolu PO2 charakteryzują się wyższą energią aktywacji.

Niskie wartości wskaźnika szybkości płynięcia dla materiałów otrzymanych z wykorzystaniem bio-diizocyjanianu wynikają z rozgałęzionej struktury bio-monomeru. W rezultacie następuje dodatkowe splątanie łańcuchów poliuretanu oraz pojawiają się problemy z przetwórstwem materiałów.

Wartości energii aktywacji dla termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) przygotowanych prawie w 100% z monomerów pochodzenia roślinnego są zdecydowanie wyższe, w porównaniu do układów z I i II etapu badań, co potwierdza konieczność zastosowania wyższej temperatury oraz większego obciążenia podczas procesu przetwórstwa BIO-TPUs.



Tabela 56. Wpływ %NCO, M_n bio-poliolu oraz rodzaju bio-glikolu na MVR, MFR oraz E_a dla BIO-TPUs zsyntezowanych z trzech monomerów pochodzenia roślinnego.

Symbol	190°C, 5 kg		195°C, 5 kg		200°C, 5 kg		E_a [kJ/mol]
	MFR [g/10min]	MVR [cm ³ /10min]	MFR [g/10min]	MVR [cm ³ /10min]	MFR [g/10min]	MVR [cm ³ /10min]	
6_mPPO1_B_0.95	1,4 ± 0,3	1,5 ± 0,2	1,8 ± 0,3	1,9 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,6 ± 0,4	96,8 ± 0,5
6_mPPO1_P_0.95	1,9 ± 0,3	2,0 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,6 ± 0,2	3,4 ± 0,1	3,5 ± 0,2	97,1 ± 0,4
7_mPPO1_B_0.95	1,0 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,3	1,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,2	123,8 ± 0,6
7_mPPO1_P_0.95	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,5 ± 0,1	3,2 ± 0,3	3,3 ± 0,1	105,6 ± 0,3
8_mPPO1_B_0.95	0,7 ± 0,2	0,8 ± 0,2	1,1 ± 0,4	1,2 ± 0,2	1,8 ± 0,2	1,9 ± 0,3	157,7 ± 0,5
8_mPPO1_P_0.95	1,4 ± 0,1	1,5 ± 0,3	2,2 ± 0,1	2,4 ± 0,4	2,7 ± 0,1	2,8 ± 0,1	109,7 ± 0,3
6_mPPO2_B_0.95	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,2	1,6 ± 0,3	2,2 ± 0,2	2,3 ± 0,1	101,1 ± 0,7
6_mPPO2_P_0.95	1,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,1 ± 0,2	2,2 ± 0,3	2,9 ± 0,2	3,0 ± 0,2	99,3 ± 1,1
7_mPPO2_B_0.95	0,8 ± 0,2	0,9 ± 0,1	1,2 ± 0,3	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,4	2,1 ± 0,3	144,4 ± 0,9
7_mPPO2_P_0.95	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,2	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,3 ± 0,3	2,5 ± 0,1	139,2 ± 1,2
8_mPPO2_B_0.95	0,6 ± 0,2	0,9 ± 0,5	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,1	173,9 ± 0,8
8_mPPO2_P_0.95	0,8 ± 0,1	1,1 ± 0,6	1,4 ± 0,2	1,6 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	169,0 ± 0,7

12. Podsumowanie

W ramach zrealizowanej pracy doktorskiej opracowano nowe termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) z wykorzystaniem monomerów pochodzenia roślinnego.

W pierwszym etapie podjętych działań zsyntezowano i zbadano termoplastyczne poli(etero-uretany) z wykorzystaniem jednego monomeru pochodzenia roślinnego (bio-glikolu) oraz dwóch monomerów petrochemicznych. W kolejnym etapie opracowano metodę otrzymywania TPUs z użyciem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego. W celu realizacji ostatniego etapu badań, podjęto się przeprowadzenia modyfikacji chemicznej dostępnego trójfunkcyjnego izocyjanianu do związku dwufunkcyjnego. Określono strukturę chemiczną nowego bio-monomeru z wykorzystaniem spektroskopii FTIR oraz ^1H NMR, a następnie zbadano jego właściwości reologiczne. Ostatecznie przygotowany bio-diizocyjanian z sukcesem wykorzystano do syntezy TPUs.

Wszystkie reakcje syntezy termoplastycznych poli(etero-uretanów) przeprowadzono z wykorzystaniem metody dwu-etapowej. W pierwszym etapie otrzymano prepolimery uretanowe, w wyniku reakcji polioliu z nadmiarem diizocyjanianu, które różniły się zawartością nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (6, 7 i 8%). Określono ich strukturę chemiczną z wykorzystaniem spektroskopii FTIR i ^1H NMR oraz zbadano właściwości reologiczne. Przeprowadzone badania potwierdziły, że zsyntezowane prepolimery uretanowe posiadają bardzo podobną strukturę chemiczną. Badania reologiczne wykazały, że wszystkie przygotowane prepolimery są płynami nienewtonowskimi, których charakter reologiczny najdokładniej opisuje model matematyczny Herschela-Bulkley'a. Zaobserwowano obniżenie lepkości prepolimerów wraz ze wzrostem %NCO. Wykazano, że prepolimery zsyntezowane z użyciem MDI oraz bio-polioliu charakteryzują się najniższą lepkością w porównaniu do tych zsyntezowanych z obu monomerów pochodzenia roślinnego czy obu petrochemicznych, a więc proces ich przetwórstwa jest najbardziej ekonomiczny. Niestety systemy otrzymane z wykorzystaniem mPDI charakteryzują się najwyższą lepkością, w wyniku zastosowania bio-diizocyjanianu o dużej lepkości, którego udział w prepolimerze sięga 60% mas.

Z otrzymanych prepolimerów etero-uretanowych zsyntezowano termoplastyczne poliuretany. Reakcję przedłużania łańcucha prepolimeru przeprowadzono z wykorzystaniem różnych glikoli w obecności katalizatora. W rezultacie przygotowano szereg TPUs różniących się stosunkiem molowym grup $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 0.9, 0.95$ i 1.0 oraz rodzajem wykorzystanego glikolu.

W wyniku przeprowadzonych badań określono wpływ poszczególnych parametrów (stężenia nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%), stosunku molowego grup $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$, rodzaju glikolu, diizocyjanianu oraz rodzaju polioliu i wielkości M_n polioliu) na strukturę chemiczną, stopień separacji fazowej, termiczne, termomechaniczne i mechaniczne właściwości oraz wartość wskaźnika szybkości płynięcia poliuretanów. Ponadto określono wartość energii aktywacji procesu degradacji termicznej oraz energię aktywacji niezbędną do przejścia materiału w stan plastyczny.

Badania spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego potwierdziły, że zsyntezowane materiały charakteryzują się bardzo podobną strukturą chemiczną. Otrzymane widma pozwoliły stwierdzić, że wykorzystane monomery do syntezy uległy całkowitemu przereagowaniu, gdyż nie zaobserwowano występowania pasm absorpcyjnych charakterystycznych dla grup –OH oraz –NCO. Jednocześnie potwierdzono powstanie ugrupowań uretanowych.

Z wykorzystaniem FTIR określono stopień separacji fazowej materiałów. Zaobserwowano, że wartość DPS rośnie wraz ze wzrostem stężenia grup NCO (%) w prepolimerze. Stwierdzono, że wynika to z większej ilości grup uretanowych zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych między sobą. Badania potwierdziły także, zdecydowanie niższy DPS TPUs zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego. Stwierdzono, że prawdopodobnie spowodowane jest to obecnością grup moczniowych występujących w cząsteczce bio-diizocyjanianu, którego rozgałęziona struktura, także utrudnia proces separacji fazowej materiałów. Dodatkowo wykazano, że w celu określenia wartości stopnia separacji fazowej materiałów przygotowanych z monomerów o różnej strukturze chemicznej, bardziej odpowiednie może być wyliczenie wartości DPS z powierzchni pól pasm absorpcyjnych odpowiadających grupom karbonylowym związanym oraz niezwiązanym wiązaniem wodorowym.

Wyniki badań TGA potwierdziły, że materiały pozostają stabilne do temperatury 320°C, po przekroczeniu, której następuje początek rozkładu termicznego polimerów. Przebieg termogramów wykazał dwustopniową dekompozycję TPUs, gdzie w I etapie dochodzi do rozkładu segmentów sztywnych, a w drugim segmentów elastycznych. Ponadto kształt zarejestrowanych krzywych potwierdził mniejszy stopień separacji fazowej materiałów zsyntezowanych z trzech monomerów pochodzenia roślinnego. Stwierdzono także obniżenie stabilności termicznej materiałów poliuretanowych przygotowanych z prepolimerów o wyższej zawartości grup izocyjanianowych w prepolimerze oraz zsyntezowanych w niższym stosunku molowym grup [NCO]/[OH].

Następnie z wykorzystaniem metody Ozawa-Flynn-Walla oraz Kissingera wyznaczono energię aktywacji procesu dekompozycji termicznej materiałów. Stwierdzono, że wzrost ilości wiązań wodorowych powoduje wzrost energii aktywacji w pierwszym etapie rozkładu materiałów. W rezultacie, wiązania te przyczyniają się do wzrostu stabilności termicznej TPUs, szczególnie w początkowym etapie dekompozycji termicznej.

Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych wykazała wpływ badanych parametrów na właściwości termomechaniczne TPUs. Stwierdzono, że w przypadku zastosowania bio-poliolu właściwości termomechaniczne silniej zależą od %NCO oraz stosunku molowego grup [NCO]/[OH]. Badania wykazały, że wraz ze wzrostem M_n poliolu oraz ilości HS temperatura zeszklenia SS przesuwa się w kierunku niższych wartości. Prawdopodobnie wynika to z niższej temperatury zeszklenia poliolu o wyższej M_n oraz większego DPS materiałów przygotowanych z prepolimerów o wyższym stężeniu grup izocyjanianowych. Ponadto TPUs



PODSUMOWANIE

przygotowane ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego charakteryzują się niską sztywnością oraz wysokimi zdolnościami do tłumienia drgań. Dodatkowo materiały te wykazują dwa przejścia termiczne na krzywych: E' , E'' oraz $tg\delta$, co świadczy o niskim stopniu separacji fazowej tych TPU.

Badania DSC wykazały występowanie struktur krystalicznych dla materiałów otrzymanych w I i II etapie badań oraz zjawiska zimnej krystalizacji dla TPU zsyntezowanych z wykorzystaniem polioliu o wyższej średniej masie cząsteczkowej. Dyfraktogramy rentgenowskie potwierdziły występowanie struktur krystalicznych dla materiałów zsyntezowanych z bio-polioli oraz petrochemicznego diizocyjanianu. Analiza danych DSC oraz XRD potwierdziła charakter amorficzny TPU zsyntezowanych z użyciem wszystkich bio-monomerów.

Analiza właściwości mechanicznych wykazała wpływ zawartości HS, ilości wiązań wodorowych oraz rodzaju monomerów na wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu oraz wartość modułu Younga. Stwierdzono, że obecność wiązań wodorowych powoduje dodatkowe fizyczne wzmocnienie materiałów.

Pomiar wartości wskaźnika szybkości płynięcia ostatecznie potwierdził charakter termoplastyczny materiałów. Zaobserwowano niższe wartości MFI dla TPU zsyntezowanych z użyciem petrochemicznego polioliu oraz dla TPU otrzymanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego. Ponadto badania wykazały obniżenie wartości MFI oraz wzrost energii aktywacji wraz ze wzrostem ilości wiązań wodorowych w materiałach.

Podsumowując w wyniku przeprowadzonych badań z sukcesem udało się otrzymać nowe termoplastyczne bio-poli(etero-uretany) z wykorzystaniem wszystkich trzech monomerów pochodzenia roślinnego bez konieczności stosowania toksycznych dla ludzi i środowiska rozpuszczalników organicznych.

Wykazano, że materiały charakteryzują się różnymi właściwościami w zależności od rodzaju wykorzystywanych monomerów oraz ich proporcji. BIO-TPUs zsyntezowane z wykorzystaniem przygotowanego bio-diizocyjanianu cechują się bardzo dużymi zdolnościami do tłumienia drgań akustycznych i mechanicznych. Ponieważ wartość współczynnika kąta stratności w szerokim zakresie temperaturowym wynosi powyżej 0,3. Niemniej jednak, materiały te mają niskie wartości MFI, w rezultacie ich ponowne przetwórstwo wymaga zastosowania wyższej temperatury oraz większego obciążenia.

Należy zaznaczyć, że termoplastyczne poli(etero-uretany) zsyntezowane z udziałem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego charakteryzują się wysokimi wartościami wytrzymałości na rozciąganie. Ponadto cechują się one właściwościami zbliżonymi do próbek referencyjnych. Zaletą tych materiałów jest wysoka wartość wskaźnika szybkości płynięcia, większa niż materiałów referencyjnych, w rezultacie można je ponownie łatwo przetworzyć z wykorzystaniem technik typowych dla materiałów termoplastycznych, a sam proces przetwórstwa jest mniej kosztowny (możliwość użycia mniejszego obciążenia/ciśnienia podczas przetwórstwa oraz niższej



temperatury) w porównaniu do materiałów zsyntezowanych z wykorzystaniem petrochemicznego polioliu.

Ponadto stwierdzono, że optymalnym stosunkiem molowym grup $[NCO]/[OH]$ jest 0.95. Pozwala on na otrzymanie materiałów, które wykazują jednocześnie połączenie dobrych właściwości termicznych, termomechanicznych i mechanicznych z wysokimi wartościami wskaźnika szybkości płynięcia. Materiały otrzymane o wartości $[NCO]/[OH]$ równej 0.9 cechują się znacznym obniżeniem parametrów wytrzymałościowych. Natomiast TPUs zsyntezowane o stosunku molowym $[NCO]/[OH] = 1.0$ charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie oraz znacznym spadkiem wartości MFR.



13. Bibliografia

1. PlasticsEurope *Plastic - the Facts 2017: Analysis of European plastics production, demand and waste data*, **2018**
2. PlasticsEurope *Plastic - the Facts 2017: Analysis of European plastics production, demand and waste data*, **2019**
3. Farben, I. G., (Otto Bayer, Werner Siefken, Heinrich Rinke, L. Orthner, H. Schild), *German Patent DRP 728981*, A process for the production of polyurethanes and polyureas, **1937**.
4. Prociak, A., Rokicki, G., Ryszkowska, J. *Materiały poliuretanowe*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, **2014**.
5. Król, P. *Polimery*, **2009**, 54, 489–500.
6. Wirpsza, Z. *Poliuretany: chemia, technologia, zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, **1993**.
7. Rashmi, B. J., Rusu, D., Prashantha, K., Lacrampe, M. F., Krawczak, P. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 128, 292–303.
8. Martin, D. J., Meijs, G. F., Renwick, G. M., Gunatillake, P., Mccarthy, S. J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 60, 557–571.
9. Hejazi, I., Mir Mohamad Sadeghi, G., Seyfi, J., Jafari, S.-H., Khonakdar, H. A. *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 368, 216–223.
10. Boutar, Y., Naïmi, S., Mezlini, S., Carbas, R. J. C., da Silva, L. F. M., Ben Sik Ali, M. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2018**, 83, 143–152.
11. Jašo, V., Milić, J., Divjaković, V., Petrović, Z. S. *Europ. Polym. J.*, **2013**, 49, 3947–3955.
12. Chen, R., Huang, C., Ke, Q., He, C., Wang, H., Mo, X. *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, **2010**, 79, 315–25.
13. Vega-Baudrit, J., Navarro-Bañón, V., Vázquez, P., Martín-Martínez, J. M. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2006**, 26, 378–387.
14. Dan, C. H., Lee, M. H., Kim, Y. D., Min, B. H., Kim, J. H. *Polymer*, **2006**, 47, 6718–6730.
15. Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., Cádiz, V. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2013**, 51, 2111–2124.
16. Głowińska, E., Datta, J. *Cellulose*, **2016**, 23, 581–592.
17. Charlon, M., Heinrich, B., Matter, Y., Couzigné, E., Donnio, B., Avérous, L. *Europ. Polym. J.*, **2014**, 61, 197–205.
18. Datta, J., Głowińska, E. *Ind. Crops Prod.*, **2014**, 61, 84–91.
19. Larson, E. R. *Thermoplast. Mater. Sel.*, **2015**, 1–18.
20. Reghunadhan, A., Thomas, S. *Polyurethanes: Structure, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications*, Elsevier Inc., **2017**.
21. Kull, K. L., Bass, R. W., Craft, G., Julien, T., Marangon, E., Marrouat, C., Harmon, J. P. *Europ. Polym. J.*, **2015**, 71, 510–522.
22. Bartolomé, L., Aurrekoetxea, J., Urchegui, M. A., Tato, W. *Mater. Des.*, **2013**, 49, 974–980.
23. Datta, J., Kasprzyk, P. *Polym. Eng. Sci.*, **2017**, 58, E14–E35.
24. Han-Do, K., Tae-Jung, L., Jae-Ho, H., Dong-Jin, L. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 37, 345–352.
25. Sastri, V. R. *Engineering Thermoplastics*, **2014**.
26. Fuensanta, M., Jofre-Reche, J. A., Rodríguez-Llansola, F., Costa, V., Iglesias, J. I., Martín-Martínez, J. M. *Prog. Org. Coatings*, **2017**, 112, 141–152.
27. Parcheta, P., Datta, J. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 47, 1986–2016.
28. Abouzahr, S., Wilkes, G. L., Ophir, Z. *Polymer*, **1982**, 23, 1077–1086.
29. Fuensanta, M., Martín-Martínez, J. M. *Progress in Organic Coatings*, **2018**, 118, 148–156.
30. Parcheta, P., Datta, J. *Polymer Testing*, **2018**, 67, 110–121.
31. Zahahe, M., Pion, F., Allauddin, S., Raju, K. V. S. N., Ducrot, P., Allais, F. *Europ. Polym. J.*, **2015**, 63, 186–193.
32. Kong, X., Liu, G., Curtis, J. M. *Europ. Polym. J.*, **2012**, 48, 2097–2106.
33. Hrdlička, Z., Kuta, A., Poręba, R., Špírková, M. *Chem. Pap.*, **2014**, 68, 233–238.
34. Zhu, Z., Johnson, D. R., Cecilio, E., Phaniraj, T., Szymanski, G. B., Rosenberg, R. O. *New thermoplastic polyurethane elastomers*, **2013**, 20–28.

35. Kapp, R. W. *Isocyanates, Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, **2014**, 2, 1112–1131.
36. Speight, J. G. *Chapter 12 - Petrochemicals, Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes, Elsevier*, **2011**, 429 - 466.
37. Harrell, L. L. *Macromolecules*, **1969**, 2, 607–612.
38. Kong, X., Liu, G., Curtis, J. M. *Europ. Polym. J.*, **2012**, 48, 2097–2106.
39. Kang, S.-H., Ku, D.-C., Lim, J.-H., Yang, Y.-K., Kwak, N.-S., Hwang, T.-S. *Macromol. Res.*, **2005**, 13, 212–217.
40. Reulier, M., Avérous, L. *Europ. Polym. J.*, **2015**, 67, 418–427.
41. Saralegi, A., Rueda, L., Fernández-D'Arlas, B., Mondragon, I., Eceiza, A., Corcuera, M. A. *Polym. Int.*, **2013**, 62, 106–115.
42. Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Ochoa-Gómez, J. R. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2017**, 92, 705–711.
43. Emptage, M., Haynie, S., Laffend, L., Pucci, J., Whited, G. Process for the biological production of 1,3-propanediol with high titer, Patent numer: US6514733B1, **2003**.
44. Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A. *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 4044–4098.
45. Corma Canos, A., Iborra, S., Veltty, A. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411–2502.
46. <https://www.weylchem.com/about-allessa.html> (data dostępu 2 lipiec 2018).
47. Harmer, M. A., Confer, D. C., Hoffman, C. K., Jackson, S. C., Liauw, A. Y., Minter, A. R., Murphy, E. R., Spence, R. E., Sunkara, H. B. *Green Chem.*, **2010**, 12, 1410–1416.
48. Ruan, M., Luan, H., Wang, G., Shen, M. *Ind. Crop. Prod.*, **2019**, 128, 436–444.
49. DuPont Cerenol™, A New Family of High Performance Bio-Based Polymers, **2006**.
50. Parcheta, P., Koltsov, I., Datta, J. *Polym. Degrad. Stab.*, **2018**, 151, 90–99.
51. Oliviero, M., Verdolotti, L., Stanzione, M., Lavorgna, M., Iannace, S., Tarello, M., Sorrentino, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134, Article ID: 45113, 1-12.
52. Ugarte, L., Gómez-Fernández, S., Peña-Rodríguez, C., Prociak, A., Corcuera, M. A., Eceiza, A. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2015**, 3, 3382–3387.
53. <https://www.gcinnovationamerica.com/biochemicals-bioplastics/> (data dostępu 7 lipiec 2018).
54. <https://www.roquette.com/> (data dostępu 10 wrzesień 2018).
55. Cateto, C. A., Barreiro, M. F., Rodrigues, A. E. *Ind. Crop. Prod.*, **2008**, 27, 168–174.
56. Ahvazi, B., Wojciechowicz, O., Ton-That, T. M., Hawari, J. *J. Agric. Food Chem.*, **2011**, 59, 10505–10516.
57. Li, Y. *Biofuels*, **2011**, 2, 357–359.
58. 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. J. Coatings Technol. Res.*, **2007**, 4, 177–186.
59. Ding, H., Wang, J., Wang, C., Chu, F. *Polym. Degrad. Stab.*, **2016**, 124, 43–50.
60. Alagi, P., Choi, Y. J., Seog, J., Hong, S. C. *Ind. Crop. Prod.*, **2016**, 87, 78–88.
61. Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Lühs, W., Machmüller, G., Metzger, J. O., Klass, M. R. G., Schäfer, H. J., Schneider, M. P. *Biorefineries – Ind. Process. Prod.*, **2006**, 2, 253–289.
62. Thakur, S., Karak, N. *Prog. Org. Coatings*, **2013**, 76, 157–164.
63. Datta, J., Glowinska, E. *J. Elastomers Plast.*, **2014**, 46, 33–42.
64. Alam, M., Akram, D., Sharmin, E., Zafar, F., Ahmad, S. *Arab. J. Chem.*, **2014**, 7, 469–479.
65. Kairytė, A., Vaitkus, S., Vėjelis, S., Girskaš, G., Balčiūnas, G. *Ind. Crop. Prod.*, **2018**, 112, 119–129.
66. Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., Cadiz, V. *Mater. Today*, **2013**, 16, 337–343.
67. Miao, S., Wang, P., Su, Z., Zhang, S. *Acta Biomater.*, **2014**, 10, 1692–1704.
68. Bueno-Ferrer, C., Hablot, E., Perrin-Sarazin, F., Garrigós, M. C., Jiménez, A., Averous, L. *Macromol. Mater. Eng.*, **2012**, 297, 777–784.
69. Belgacem, M. N., Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, **2008**.
70. Gandini, A., Lacerda, T. M. *Polymers from Plant Oils*, 2nd Edition, DOI: 10.1002/9781119555834, **2018**.
71. Behr, A., Gomes, J. P. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2010**, 112, 31–50.
72. Zhang, C., Madbouly, S. A., Kessler, M. R. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 1226–1233.
73. Heinen, M., Gerbase, A. E., Petzhold, C. L. *Polym. Degrad. Stab.*, **2014**, 108, 76–86.
74. Chian, K., Gan, L. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 509–515.
75. Badri, K. H., Ahmad, S. H., Zakaria, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 81, 384–389.
76. Alagi, P., Choi, Y. J., Hong, S. C. *Europ. Polym. J.*, **2016**, 78, 46–60.

BIBLIOGRAFIA

77. Desroches, M., Caillol, S., Lapinte, V., Auvergne, R., Boutevin, B. *Macromolecules*, **2011**, 44, 2489–2500.
78. Petrović, Z. S., Zhang, W., Javni, I. *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 713–719.
79. Sharma, V., Kundu, P. P. *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, 31, 983–1008.
80. Petrović, Z. S., Guo, A., Javni, I., Cvetkovic, I., Hong, P. D. *Polym. Int.*, **2008**, 57, 171–180.
81. Sonnenschein, M. F., Ginzburg, V. V., Schiller, K. S., Wendt, B. L. *Polymer*, **2013**, 54, 1350–1360.
82. Alagi, P., Ghorpade, R., Jang, J. H., Patil, C., Jirimali, H., Gite, V., Hong, S. C. *Ind. Crop. Prod.*, **2018**, 113, 249–258.
83. Kiatsimkul, P., Suppes, G. J., Hsieh, F., Lozada, Z. *Ind. Crop. Prod.*, **2007**, 7, 257–264.
84. https://www.croda coatingsandpolymers.com/en-gb/products-and-applications/product-finder/product/573/Priplast_1_3238 (data dostępu: sierpień, **2019**).
85. <https://www.croda coatingsandpolymers.com/en-gb/discovery-zone/technologies/bio-based-building-blocks> (data dostępu: sierpień, **2019**).
86. <https://www.cargill.com/bioindustrial/about-bioh-products> (data dostępu: sierpień, **2019**).
87. <https://polymer-additives.specialchem.com/product/m-dow-renuva> (data dostępu: sierpień, **2019**).
88. <https://www.basf.com/vn/en/products/paint-coating-industry/sovermol.html> (data dostępu: sierpień, **2019**).
89. <https://soynewuses.org/case-study/agrol-soy-based-polyols-expand-market-potential-of-polyurethane-foam/> (data dostępu: sierpień, **2019**).
90. <https://soynewuses.org/case-study/agrol-soy-based-polyols-expand-market-potential-of-polyurethane-foam/> (data dostępu: sierpień, **2019**).
91. Hojabri, L., Kong, X., Narine, S. S. *Biomacromolecules*, **2009**, 10, 884–91.
92. Çaylı, G., Küsefoğlu, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 109, 2948–2955.
93. Hojabri, L., Kong, X., Narine, S. S. *Biomacromolecules*, **2010**, 11, 911–8.
94. Hojabri, L., Jose, J., Leao, A. L., Bouzidi, L., Narine, S. S. *Polymer*, **2012**, 53, 3762–3771.
95. Li, Y., Noordover, B. A. J., van Benthem, R. A. T. M., Koning, C. E. *Europ. Polym. J.*, **2014**, 52, 12–22.
96. Hojabri, L., Kong, X., Narine, S. S. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, 48, 3302–3310.
97. More, A. S., Lebarbé, T., Maisonneuve, L., Gadenne, B., Alfos, C., Cramail, H. *Europ. Polym. J.*, **2013**, 49, 823–833.
98. Kuhire, S. S., Nagane, S. S., Wadgaonkar, P. P. *Polym. Int.*, **2017**, 66, 892–899.
99. <http://press.covestro.com/news.nsf/id/covestro-and-reverdia-develop-bio-based-tpu> (data dostępu luty, 2019r.).
100. https://www.plastics.covestro.com/en/products/desmodur/desmodur-eco-n-7300_84603813-18871289?SelectedCountry=PL (data dostępu: marzec, 2018).
101. <https://www.mitsui chem.com/en/service/packaging/coatings/stabio/index.htm> (data dostępu kwiecień, 2019).
102. Vencorex Vencorex https://www.vencorex.com/tolonate-x-flo-100_english-web-sept-2017/ (data dostępu: luty, 2019).
103. <https://www.lookchem.com/cas-451/45172-15-4.html> (data dostępu luty, 2019).
104. Guelcher, S. A., Gallagher, K. M., Didier, J. E., Klinedinst, D. B., Doctor, J. S., Goldstein, A. S., Wilkes, G. L., Beckman, E. J., Hollinger, J. O. *Acta Biomater.*, **2005**, 1, 471–84.
105. Acik, G., Karabulut, H. R. F., Altinkok, C., Karatavuk, A. O. *Polym. Deg. Stab.*, **2019**, 165, 43–48.
106. Castillo-Cruz, O., Avilés, F., Vargas-Coronado, R., Cauich-Rodriguez, J. V., Chan-Chan, L. H., Sessini, V., Peponi, L. *Mater. Sci. Eng. C*, **2019**, 102, 887–895.
107. Acik, G., Kamaci, M., Altinkok, C., Karabulut, H. R. F., Tasdelen, M. A. *Prog. Org. Coatings*, **2018**, 123, 261–266.
108. Company News, *Focus on Catalysts*, **2014**, 3.
109. Company News, *Focus on Catalysts*, **2013**, 4.
110. Burgard, A., Burk, M. J., Osterhout, R., Van Dien, S., Yim, H. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2016**, 42, 118–125.
111. Company News, *Focus on Catalysts*, **2013**, 3.
112. Yim, H., Haselbeck, R., Niu, W., Pujol-Baxley, C., Burgard, A., Boldt, J., Khandurina, J., Trawick, J., Osterhout, R., Stephen, R., Estadilla, J., Teisan, S., Schreyer, H., Andrae, S., Yang, T., Lee, S., Burk, M., Van Dien, S. *Nat Chem Biol.*, **2011**, 7, 445–452.
113. <https://www.genomatica.com/> (data dostępu: czerwiec, 2019).

114. Van Dien, S. *Current Opinion in Biotechnology*, **2013**, 24, 1061–1068.
115. Kang, K. H., Hong, U. G., Bang, Y., Choi, J. H., Kim, J. K., Lee, J. K. *Appl. Catal. A, Gen.*, 2015, **490**, 153–162.
116. <http://news.bio-based.eu/supplier/bioamber-inc/> (data dostępu: lipiec, 2019).
117. <https://www.gcinnovationamerica.com/biochemicals-bioplastics-resources/> (data dostępu: lipiec, 2019).
118. Hong, U. G., Park, H. W., Lee, J., Hwang, S. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2013**, 13, 7448–7453.
119. Kang, K. H., Hong, U. G., Jun, J. O., Song, J. H., Bang, Y., Choi, J. H., Han, S. J., Song, I. K. *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2014**, 395, 234–242.
120. Corbel-demilly, L., Ly, B., Minh, D., Tapin, B. *Chem. Sustain.*, **2013**, 6, 2388–2395.
121. Ross, G., Ross, S., Tighe, B. J. Chapter 23, Bioplastics: New Routes, New Products, *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*, Elsevier Ltd, **2017**, 631 - 652.
122. Tachibana, Y., Masuda, T., Funabashi, M., Kunioka, M. *Biomacromolecules*, **2010**, 11, 2760–2765.
123. Kunioka, M., Masuda, T., Tachibana, Y., Funabashi, M., Oishi, A. *Polym. Degrad. Stab.*, **2014**, 109, 393–397.
124. http://www2.dupont.com/Bio-based_Propanediol/zh_TW/assets/downloads/Susterra%28r%29PU_Technical_Data_April_2010.pdf (data dostępu: maj, 2017).
125. Miller, R., Durham, R. F., Tate, D., Products, L. B. *Personal Care*, **2012**, 10–13.
126. Szymanowska-Powałowska, D. *Electron. J. Biotechnol.*, **2014**, 17, 322–328.
127. Kaur, G., Srivastava, A. K., Chand, S. *Biochem. Eng. J.*, **2012**, 64, 106–118.
128. Drożdżyńska, A., Leja, K., Czaczyk, K. *J. Biotechnol. Comput. Biol. Bionanotechnol.*, **2011**, 92, 92–100.
129. <http://www.duponttateandlyle.com/sites/default/files/files/presentations/Susterra%28r%29%20in%20Engi%20ne%20Coolants%2005.25.2010.pdf>. DuPont Tate&Lyle Bioprod. (data dostępu: maj, 2019)
130. Przystałowska, H., Zeyland, J., Szymanowska-Powałowska, D., Szalata, M., Słomski, R., Lipiński, D. *Microbiol. Res.*, **2015**, 171, 1–7.
131. da Silva, G. P., Mack, M., Contiero, J. *Biotechnol. Adv.*, **2009**, 27, 30–39.
132. Drożdżyńska, A., Leja, K., Czaczyk, K. *J. Biotechnol. Comput. Biol. Bionanotechnol.*, **2011**, 92, 92–100.
133. Nakamura, C. E., Whited, G. M. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2003**, 14, 454–459.
134. Kośmider, A., Czaczyk, K. *Postep. Mikrobiol.*, **2009**, 48, 277–287.
135. Buntara, T., Noel, S., Phua, P. H., Melián-Cabrera, I., De Vries, J. G., Heeres, H. J. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2011**, 50, 7083–7087.
136. Blache, H., Méchin, F., Rousseau, A., Fleury, É., Pascault, J.-P., Alcouffe, P., Jacquelin, N., Saint-Loup, R. *Ind. Crops Prod.*, **2018**, 121, 303–312.
137. Li, J., Spina, A., Moulijn, J. A., Makkee, M. *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 1540–1546.
138. ISCOBlachownia <http://www.icsoc.com.pl/oferta/oferowane-technologie/bioglikol-propylenowy.html> (data dostępu: maj, 2018).
139. Haber, J., Pamin, J. *Katalityczne transformacje gliceryny dla jej utylizacji jako produktu ubocznego przy produkcji biopaliw*, Polska Akademia Nauk, Kraków, **2008**.
140. Zuo, J., Li, S., Bouzidi, L., Narine, S. S. *Polymer*, **2011**, 52, 4503–4516.
141. Binder, J. B., Raines, R. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 1979–1985.
142. Hu, S., Zhang, Z., Song, J., Zhou, Y., Han, B. *Green Chem.*, **2009**, 11, 1746–1749.
143. Begines, B., Zamora, F., Benito, E., García-Martín, M. D. G., Galbis, J. A. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2012**, 50, 4638–4646.
144. Feng, X., East, A. J., Hammond, W., Jaffe, M., Street, L. *ACS Symp.*, **2010**, 3–27.
145. Błażek, K., Datta J., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 49, 173–211.
146. Froidevaux, C., Negrell, S., Caillol, S., Pascault, J.P., Boutevin, B., *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 14181-14224.
147. Cornile, A., Froidevaux, V., Negrell, C., Caillol, S., Boutevin, B., *Polymer*, **2014**, 55, 5561–5570.
148. Włoch M., Datta J., Błażek K., *J. Polym. Environ.*, **2018**, 26, 1592–1604.
149. https://www.croda coatings and polymers.com/en-gb/products-and-applications/product-finder/product/574/Priamine_1_1071. (data dostępu wrzesień 2019).
150. Włoch, M., Datta J., *J. Renew. Mater.*, **2016**, 4, 72–77
151. Adam, N., Avar, G., Blankenheim, W., Gierisg, M., et al. *Polyurethanes, Ullmann's Encyclopedia of*

- Industrial Chemistry*, **2000**, 29, 545-604.
152. Janik, H., Sienkiewicz, M., Kucinska-Lipka, J. *9 Polyurethanes*, Handbook of Thermoset Plastics, **2013**, 253-259.
153. Heath, R. Chapter 28, In *Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition* Elsevier Ltd, **2016**, 799-835.
154. Datta, J., Kasprzyk, P., Błażek, K., Włoch, M. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2017**, 130, 261-276.
155. Kopczyńska, P., Calvo-Correas, T., Eceiza, A., Datta, J. *Europ. Polym. J.*, **2016**, 85, 26-37.
156. Lee, Y.-H., Kang, B.-K., Kim, H.-D., Yoo, H.-J., Kim, J.-S., Huh, J.-H., Jung, Y.-J., Lee, D.-J. *Macromol. Res.*, **2009**, 17, 616-622.
157. Eceiza, A., Martin, M. D., de la Caba, K., Kortaberria, G., Gabilondo, N., Corcuera, M. A., Mondragon, I. *Polym. Eng. Sci.*, **2008**, 48, 297-306.
158. Datta, J., Kasprzyk, P. Sposób otrzymywania bio-poliuretanów, Nr PAT.233447, **2017**.
159. Kasprzyk, P., Sadowska, E., Datta, J. *J. Polym. Environ.*, **2019**, 27, 2588 - 2599.
160. Choi, Y. J., Alagi, P., Jang, J. H., Lee, S. J., Yoon, H. young, Hong, S. C. *Polym. Test.*, **2018**, 68, 279-286.
161. Nguyen Dang, L., Le Hoang, S., Malin, M., Weisser, J., Walter, T., Schnabelrauch, M., Seppälä, J. *Europ. Polym. J.*, **2016**, 81, 129-137.
162. Kłębowski, Z. Reometria płynów nienewtonowskich, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, **1973**.
163. Bjorn, A., Segura de La Monja, P., Karlsson, A., Ejlertsson, J., Svensson, B. H. *Intech*, **2012**, 64-76.
164. Wilczyński, K. Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, **2001**.
165. Kopczyńska, P., Datta, J. *Polym. Eng. Sci.*, **2017**, 57, 891-900.
166. Głowińska, E., Datta, J. *Ind. Crops Prod.*, **2014**, 60, 123-129
167. Ren, L., Shah, P. N., Faust, R. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2016**, 54, 2485-2493.
168. Smart, S. K., Edwards, G. A., Martin, D. J. *Rubber Nanocomposites Prep. Prop. Appl.*, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd **2010**, 239-254.
169. Shelke, N. B., Nagarale, R. K., Kumbhar, S. G. *Polyurethanes*, Elsevier Inc., **2014**, 123-144.
170. Sonnenschein, M. F., Guillaudeu, S. J., Landes, B. G., Wendt, B. L. *Polymer*, **2010**, 51, 3685-3692.
171. Seymour, R. W., Cooper, S. L. *Macromolecules*, **1973**, 6, 48-53.
172. Yilgor, I., Yilgor, E., Guler, I. G., Ward, T. C., Wilkes, G. L. *Polymer*, **2006**, 47, 4105-4114.
173. Prisacariu, C. Polyurethane Elastomers from Morphology to Mechanical Aspects, Springer US, **2011**.
174. Yeh, F., Hsiao, B. S., Sauer, B. B., Michel, S., Siesler, H. W. *Macromolecules*, **2003**, 36, 1940-1954.
175. Dodge, J. *4 Polyurethanes and Polyureas, Synthetic Methods in Step-Growth Polymers* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA **2003**, 197-263.
176. Bistričić, L., Baranović, G., Leskovic, M., Bajsić, E. G. *Europ. Polym. J.*, **2010**, 46, 1975-1987.
177. Rueda-Larraz, L., d'Arlas, B. F., Tercjak, A., Ribes, A., Mondragon, I., Eceiza, A. *Europ. Polym. J.*, **2009**, 45, 2096-2109.
178. Coleman, M. ., Lee, K. ., Skrovaneck, D. ., Painter, P. . *Macromolecules*, **1986**, 19, 2149-2157.
179. Ugarte, L., Fernández-d'Arlas, B., Valea, A., González, M. L., Corcuera, M. A., Eceiza, A. *Polym Eng Sci*, **2014**, 54, 2282-2291.
180. Niemczyk, A., Piegat, A., Sonseca Olalla, Á., El Fray, M. *Europ. Polym. J.*, **2017**, 93, 182-191.
181. Sun, H. *Macromolecules*, **1993**, 26, 5924-5936.
182. Yilgör, E., Yilgör, İ., Yurtsever, E. *Polymer*, **2002**, 43, 6551-6559.
183. Senich, G. A., MacKnight, W. J. *Macromolecules*, **1980**, 13, 106-110.
184. Pavličević, J., Špirková, M., Jovičić, M., Bera, O., Porežba, R., Budinski-Simendić, J. *Compos. Part B Eng.*, **2013**, 45, 232-238.
185. Amin, K.N.M., Amiralian, N., Annamalai, P.K., Edwards, G., Chaleat, C., Martin, D.J., *Chem. Eng. J.*, **2016**, 302, 406 - 416.
186. Xie, F., Zhang, T., Bryant, P., Colwell, J. M., Laycock, B. *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, 90, 211-268.
187. Hepburn, C. Polyurethane Elastomers, Elsevier, **1992**,
188. Fernández-d'Arlas, B., Rueda, L., de la Caba, K., Mondragon, I., Eceiza, A. *Polym Eng Sci*, **2008**, 48, 519-529.
189. Drobny, J. G., Drobny, J. G. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, **2014**, 233-253.
190. Li, S., Jose, J., Bouzidi, L., Leao, A. L., Narine, S. S. *Polymer*, **2014**, 55, 6764-6775.
191. Yilgor, I., Yilgor, E. *Polym. Rev.* **2007**, 487-510.
192. Das, S., Cox, D. F., Wilkes, G. L., Klinedinst, D. B., Yilgor, I., Yilgör, E., Beyer, F. L. *J. Macromol. Sci.*

- Part B*, **2007**, 46, 853–875.
193. Rydzikowski, T. *Teka Kom. Bud. Ekspl. Masz. Elektrotech. Bud.*, **2008**, 143–148.
194. Kojo, K., Furukawa, M., Nonaka, Y., Nakamura, S. *Materials*, **2010**, 3, 5097–5110.
195. Lu, M. G., Shim, M. J., Kim, S. W. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 75, 1514–1521.
196. Pielichowski, K., Slotwińska, D., Dziwiński, E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 91, 3214–3224.
197. Budrugaec, P., Segal, E. *Analele Universitatii Bucuresti Chimie*, **2005**, 241–246.
198. Lu, M. G., Lee, J. Y., Shim, M. J., Kim, S. W. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 85, 2552–2558.
199. Chuang, F. S., Tsen, W. C., Shu, Y. C. *Polym. Degrad. Stab.*, **2004**, 84, 69–77.
200. Król, P., Pielichowska, K., Byczyński, Ł., *Thermochim. Acta*, **2010**, 508, 91–98.
201. Bueno-Ferrer, C., Hablot, E., Garrigós, M. del C., Bocchini, S., Averous, L., Jiménez, A. *Polym. Degrad. Stab.*, **2012**, 97, 1964–1969.
202. Jia, C., Chen, J., Bai, J., Yang, X., Song, S., Wang, Q. *Thermochim. Acta*, **2018**, 666, 66–74.
203. Askari, F., Barikani, M., Barmar, M., Shokrolahi, F., Vafayan, M. *Iran. Polym. J.*, **2015**, 24, 783–789.
204. Mondal, M., Chattopadhyay, P. K., Chattopadhyay, S., Setua, D. K. *Thermochim. Acta*, **2010**, 510, 185–194.
205. Sajkiewicz, P., Carpaneto, L., Wasiak, A. *Polymer*, **2001**, 42, 5365–5370.
206. Wellen, R. M. R., Canedo, E. L. *Polym. Test.*, **2014**, 40, 33–38.
207. Kissinger, H. E. *Anal. Chem.*, **1957**, 29, 1702–1706.
208. Ozawa, T. *Polym. Test.*, **2000**, 355, 35–42.
209. Rowe, A. A., Tajvidi, M., Gardner, D. J. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2016**, 126, 1371–1386.
210. Bajsic, E. G., Rek, V., Sendijarevic, A., Sendijarevic, V., Frisch, K. C. *J. Elastomers Plast.*, **2000**, 32, 162–182.
211. Yanagihara, Y., Osaka, N., Murayama, S., Saito, H. *Polymer*, **2013**, 54, 2183–2189.
212. Swolfs, Y., Bertels, E., Verpoest, I., Goderis, B. *Polymer*, **2015**, 81, 1–11.
213. Kim, S. G., Lee, D. S. *Macromol. Res.*, **2002**, 10, 365–368.
214. Frick, A., Rochman, A. *Polym. Test.*, **2004**, 23, 413–417.
215. Sánchez-Adsuar, M. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2000**, 20, 291–298.
216. Rogulska, M., Kultys, A., Lubczak, J. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2015**, 121, 397–410.
217. Wilkes, G. L., Emerson, J. A., Wilkes, G. L., Emerson, J. A. *J. Appl. Phys.*, **1989**, 47, 4261–4264.
218. Marini, J., Pollet, E., Averous, L., Bretas, R. E. S. *Polymer*, **2014**, 55, 5226–5234.
219. Qi, H. J., Boyce, M. C. *Mech. Mater.*, **2005**, 37, 817–839.
220. Drobny, J. G. 9 Thermoplastic Polyurethane Elastomers, In *Handbook of Thermoplastic Elastomers* Elsevier **2014**, 233–253.
221. Bayer MaterialScience, Texin@255, www.polyplas.com.cn%2FUploadFiles%2FDownFiles%2F20126211255750897.pdf&usg=AOvVaw1BiZpAogLS-lxdXA0u0_n- (data dostępu: lipiec, 2019)
222. Kultys, A., Rogulska, M., Gluchowska, H. *Polym. Int.*, **2011**, 60, 652–659.
223. Klinedinst, D. B., Yilgör, I., Yilgör, E., Zhang, M., Wilkes, G. L. *Polymer*, **2012**, 53, 5358–5366.
224. Rashmi, B. J., Rusu, D., Prashantha, K., Lacrampe, M., Krawczak, P. *eXPRESS Polym. Lett.*, **2013**, 7, 852–862.
225. Verstraete, G., Van Renterghem, J., Van Bockstal, P. J., Kasmi, S., De Geest, B. G., De Beer, T., Remon, J. P., Vervaet, C. *Int. J. Pharm.*, **2016**, 506, 214–221.
226. Guerreiro, S. D. C., João, I. M., Pimentel Real, L. E. *Polym. Test.*, **2012**, 31, 1026–1030.
227. EN ISO 1133-1, Plastics – Determination of the Melt Mass-flow Rate (MFR) and Melt Volume-flow Rate (MVR) of Thermoplastics – Part 1: Standard Method (ISO 1133-1:2011)
228. Rides, M., Allen, C., Omloo, H., Nakayama, K., Cancelli, G. *Polym. Test.*, **2009**, 28, 572–591.
229. Chui, Q. S. H., Franciscone, C., Baptista, J. A. F., Rosa, D. S. *Polym. Test.*, **2007**, 26, 576–586.
230. <http://www.matweb.com>. (data dostępu: maj, 2019).
231. Król, P., Żmihorska-Gotfryd, A. *Polimery*, **2000**, 45, 11–12.
232. Gogoi, S., Barua, S., Karak, N. *Prog. Org. Coatings*, **2014**, 77, 1418–1427.
233. Tanaka, H., Kunimura, M., *Polym. Eng. Sci.*, **2002**, 42, 1333–1349.
234. Beniah, G., Liu, K., Heath, W. H., Miller, M. D., Scheidt, K. A., Torkelson, J. M. *Europ. Polym. J.*, **2016**, 84, 770–783.
235. Jaúregui-Beloqui, B., Fernández-García, J. C., César Orgilés-Barceló, A., Mar Mahiques-Bujanda, M., Martín-Martínez, J. M. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **1999**, 19, 321–328.
236. Seyssiecq, I., Ferrasse, J., Roche, N. *Biochem. Eng. J.*, **2003**, 16, 41–56.
237. Kasprzyk, P., Datta, J. *Polymer*, **2019**, 160, 1–10.

BIBLIOGRAFIA

238. Chen, G., Wei, M., Chen, J., Huang, J., Dufresne, A., Chang, P. R. *Polymer*, 2008, **49**, 1860–1870.
239. Lei, W., Fang, C., Zhou X., Li, J., Yang, R., Zhang Z., Liu, D., *J. Mater. Sci. Tech.*, **2017**, 33, 1424–1432.
240. Parcheta, P., Datta, J. *Polym. Degrad. Stab.*, **2018**, 155, 238–249.
241. Corcuera, M. A., Mondragon, I., Eceiza, A., Caba, K. De, Gasc, V. *Europ. Polym. J.*, **2001**, 37, 1685–1693.
242. Eceiza, A., Zabala, J., Egiburu, J. L., Corcuera, M. A., Mondragon, I., Pascault, J. P. *Europ. Polym. J.*, **1999**, 35, 1949–1958.
243. Chattopadhyay, D. K., Webster, D. C. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34, 1068–1133.
244. Yan, Q., Liu, L., He, W., Luo, C., Shlomovich, A., Liu, P., Kong, J., Gozin, M. *Thermochim. Acta*, **2018**, 667, 19–26.
245. Kong, X., Zhao, L., Curtis, J. M. *Carbohydr. Polym.*, **2016**, 152, 487–495.
246. Kumagai, S., Motokucho, S., Yabuki, R., Anzai, A., Kameda, T. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2017**, 126, 337–345.
247. Guptill, D. M., Brutman, J. P., Hoye, T. R. *Polymer*, 2017, **111**, 252–257.
248. Gunatillake, P. A., Meijs, G. ., Mccarthy, S. ., Adhikari, R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 76, 2026–2040.
249. Hossieny, N., Shaayegan, V., Ameli, A., Saniei, M., Park, C. B. *Polymer*, **2017**, 112, 208–218.
250. Spirkova, M., Pavličević, J., Strachota, A., Poreba, R., Bera, O., Kaprálková, L., Baldrian, J., Šlouf, M., Lazić, N., Budinski-Simendić J., *Europ. Polym. J.*, **2011**, 47, 959–972.
251. Zia, K.M., Bhatii, I.A., Barikani, M., Zuber, M., Bhatii, H.N., *Polymers*, **2009**, 76, 183-187.
252. Fang, C., Zhou, X., Yu, Q., Liu, S., Guo, D., Yu, R., Hu, J. *Prog. Org. Coatings*, **2014**, 77, 61–71.
253. Lei, W., Fang, C., Zhou, X., Cheng, Y., Yang, R., Liu, D. *Thermochim. Acta*, **2017**, 653, 116-125.
254. Martin, R., Rekondo, A., Ruiz De Luzuriaga, A., Cabañero, G., Grande, H. J., Odriozola, I. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 5710–5715.
255. Chattopadhyay, D. K., Sreedhar, B., Raju, K. V. S. N. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2006**, 44, 102–118.
256. Byczyński, Ł., Dutkiewicz, M., Maciejewski, H. *Thermochim. Acta*, **2013**, 560, 55–62.

14. Spis tabel

Tabela 1. Przykładowe kwasy tłuszczowe wchodzące w skład olei roślinnych [61].....	18
Tabela 2. Wartości liczb falowych pasm grup karbonylowych i aminowych ugrupowania uretanowego i mocznikowego [4].....	49
Tabela 3. Właściwości mechaniczne oraz MFI komercyjnie dostępnych poliuretanów o właściwościach termoplastycznych przygotowanych zarówno z monomerów pochodzenia roślinnego (-ECO), jak i petrochemicznego [230]	61
Tabela 4. Metodyka prowadzonych badań.	66
Tabela 5. Surowce pochodzenia roślinnego wykorzystane do realizacji zaplanowanych badań.	68
Tabela 6. Monomery pochodzenia petrochemicznego.....	69
Tabela 7. Substancje pomocnicze.....	70
Tabela 8. Zestawienie materiałów przygotowanych podczas realizacji niniejszej pracy doktorskiej.	80
Tabela 9. Opis wybranych pasm FTIR-ATR dla przygotowanych prepolimerów.	84
Tabela 10. Przyporządkowanie sygnałów widocznych na widmach ¹ H NMR do odpowiednich protonów znajdujących się w strukturze chemicznej przygotowanych prepolimerów.	85
Tabela 11. Równania funkcji otrzymanych prepolimerów uretanowych według modelu Herschela – Bulkley'a.	90
Tabela 12. Analiza rozkładu pasma multipletowego materiałów przygotowanych z wykorzystaniem petrochemicznego polioliu (PT1 i PT2), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-PDO oraz BIO-BDO).	99
Tabela 13. Porównanie stopnia separacji fazowej wyliczonej dwiema metodami zsyntezowanych TPUs otrzymanych z użyciem petrochemicznego polioliu (PT1 oraz PT2), diizocyjanianu (MDI) i bio-glikolu (BIO-PDO oraz BIO-BDO).	100
Tabela 14. Analiza rozkładu pasma multipletowego TPUs przygotowanych z surowców petrochemicznych (PT1, MDI, BDO / PDO).	101
Tabela 15. Analiza rozkładu pasma multipletowego materiałów przygotowanych z surowców petrochemicznych (PT2, MDI, BDO / PDO).	101
Tabela 16. Wyniki analizy SEC zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów).	102
Tabela 17. Szczegółowe wyniki analizy termogravimetrycznej TPUs, wpływu rodzaju i pochodzenia glikolu, M _n polioliu oraz %NCO na stabilność termiczną zsyntezowanych materiałów.	107
Tabela 18. Zestawienie danych otrzymanych z przeprowadzonych pomiarów DMTA zsyntezowanych TPUs.	111
Tabela 19. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie TPUs zsyntezowanych z użyciem polioliu (PT1), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-PDO oraz BIO-BDO).....	114
Tabela 20. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie TPUs zsyntezowanych z użyciem polioliu (PT1), diizocyjanianu (MDI) oraz petrochemicznego glikolu (PDO oraz BDO).	114
Tabela 21. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie TPUs otrzymanych z użyciem bio-glikolu (BIO-PDO / BIO-BDO), polioliu PT2 oraz MDI.	115
Tabela 22. Wyniki otrzymane podczas statycznej próby rozciągania TPUs otrzymanych z użyciem petrochemicznego glikolu (PDO / BDO), polioliu PT2 oraz MDI.	115
Tabela 23. Wyniki twardości oraz gęstości termoplastycznych poli(etero-uretanów) zsyntezowanych z wykorzystaniem bio-glikolu (BIO-PDO / BIO-BDO), polioliu (PT1 / PT2) oraz diizocyjanianu (MDI).	117
Tabela 24. Wyniki twardości oraz gęstości TPUs zsyntezowanych z użyciem petrochemicznego glikolu (PDO / BDO), polioliu (PT1 / PT2) oraz diizocyjanianu (MDI).	117
Tabela 25. Wyniki MFR oraz energii aktywacji TPUs przygotowanych z wykorzystaniem petrochemicznego polioliu (PT1 / PT2), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-PDO / BIO-BDO).	119
Tabela 26. Równania funkcji zsyntezowanych prepolimerów z użyciem bio-polioliu (PO1 / PO2) według modelu matematycznego Herschela-Bulkley'a.	128
Tabela 27. Analiza rozkładu pasma multipletowego TPUs przygotowanych z wykorzystaniem bio-polioliu (PO1 / PO2), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-PDO / BIO-BDO).	136
Tabela 28. Wartości stopnia separacji fazowej TPUs otrzymanych z użyciem bio-polioliu (PO1 / PO2), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-PDO / BIO-BDO) obliczone według dwóch proponowanych metod.	137
Tabela 29. Wyniki średniej masy cząsteczkowej materiałów przygotowanych z wykorzystaniem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego (bio-poliol i bio-glikol) oraz jednego petrochemicznego (diizocyjanian).	143

Tabela 30. Szczegółowe wyniki analizy termogravimetrycznej TPUs, wpływu M_n bio-poliolu oraz %NCO na stabilność termiczną zsyntezowanych materiałów.	146
Tabela 31. Szczegółowe wyniki analizy termogravimetrycznej TPUs, wpływu stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na stabilność termiczną otrzymanych materiałów.	149
Tabela 32. Energia aktywacji [kJ/mol] przygotowanych materiałów z wykorzystaniem bio-poliolu PO1, diizocyjanianu MDI oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO) określona metodą Ozawa-Flynn-Walla.	153
Tabela 33. Energia aktywacji [kJ/mol] zsyntezowanych TPUs z wykorzystaniem bio-poliolu PO1, diizocyjanianu MDI oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO) określona metodą Kissingera.	153
Tabela 34. E_a [kJ/mol] zsyntezowanych TPUs z wykorzystaniem bio-poliolu PO2, diizocyjanianu MDI oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO) wyliczona za pomocą metody Ozawa-Flynn-Walla.	154
Tabela 35. E_a [kJ/mol] zsyntezowanych TPUs z wykorzystaniem bio-poliolu PO2, diizocyjanianu MDI oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO) wyliczona za pomocą metody Kissingera.	154
Tabela 36. Wpływ %NCO, M_n bio-poliolu oraz rodzaju bio-glikolu na wartości E' , E'' , $\tan\delta$ zsyntezowanych TPUs z użyciem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego.	157
Tabela 37. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] na właściwości termo-mechaniczne otrzymanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) z dwóch monomerów pochodzenia roślinnego.	158
Tabela 38. Wpływ średniej masy cząsteczkowej bio-poliolu, rodzaju bio-glikolu oraz %NCO na właściwości termiczne TPUs oznaczone z wykorzystaniem DSC.	161
Tabela 39. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] na właściwości termiczne zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów).	164
Tabela 40. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie materiałów przygotowanych z bio-poliolu (PO1), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO).	169
Tabela 41. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie materiałów przygotowanych z bio-poliolu (PO2), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO).	170
Tabela 42. Twardość i gęstość przygotowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów).	172
Tabela 43. Wartość MFR, MVR oraz E_a zsyntezowanych materiałów z użyciem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego.	174
Tabela 44. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na MFR oraz E_a zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów).	175
Tabela 45. Zmiana zawartości grup NCO (%) w funkcji czasu prowadzonej reakcji.	178
Tabela 46. Równania funkcji otrzymane według modelu Herschela-Bulkleya PDI oraz mPDI.	181
Tabela 47. Przyporządkowanie występujących pasm absorpcji do danych grup chemicznych.	183
Tabela 48. Równania funkcji otrzymanych bio-prepolimerów według modelu Herschela-Bulkleya.	185
Tabela 49. Analiza rozkładu pasma multipletowego termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego.	192
Tabela 50. Wartość stopnia separacji fazowej oraz rozproszenia fazowego termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego.	193
Tabela 51. Szczegółowe wyniki analizy termogravimetrycznej TPUs, wpływu rodzaju glikolu, M_n poliolu oraz %NCO na stabilność termiczną zsyntezowanych materiałów ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego.	196
Tabela 52. Energia aktywacji [kJ/mol] przygotowanych materiałów z wykorzystaniem trzech monomerów pochodzenia roślinnego.	199
Tabela 53. Właściwości termomechaniczne BIO-TPUs zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego.	201
Tabela 54. Wyniki wytrzymałości na rozciąganie BIO-TPUs.	206
Tabela 55. Wyniki twardości oraz gęstości przygotowanych BIO-TPUs.	207
Tabela 56. Wpływ %NCO, M_n bio-poliolu oraz rodzaju bio-glikolu na MVR, MFR oraz E_a dla BIO-TPUs zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego.	209



15. Spis rysunków

Rysunek 1. Przykładowe monomery pochodzenia petrochemicznego używane do syntezy TPU.	13
Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie struktury poliuretanów.	14
Rysunek 3. Schemat otrzymywania bio-polieterodiolu Velvetol.	15
Rysunek 4. Schemat procesu transestryfikacji.	19
Rysunek 5. Reakcje funkcjonalizacji olei roślinnych.	19
Rysunek 6. Dwuetapowa reakcja epoksydacji wiązań nienasyconych a) utworzenie czynnika epoksydującego b) epoksydacja wiązania podwójnego.	20
Rysunek 7. Przykładowa reakcja otwarcia pierścieni oksiranowych za pomocą alkoholu.	21
Rysunek 8. Schemat reakcji ozonowania.	21
Rysunek 9. Przegrupowanie a) Curtiusa, b) Hoffmana, c) Lossena wykorzystane do syntezy bio-izocyjanianów.	23
Rysunek 10. Schemat syntezy bio-diizocyjanianów a) HPMDI b) HDEDI [94, 96].	25
Rysunek 11. Synteza bio-diizocyjanianu z wykorzystaniem a) 10-undecenianu metylu b) sebacyanianu dimetylu [97].	26
Rysunek 12. Schemat syntezy aromatycznych bio-diizocyjanianów [100].	27
Rysunek 13. Synteza bio-diizocyjanianu 1,5-pentametyleny z biomasy roślinnej.	28
Rysunek 14. Wzór strukturalny trimeru PDI.	28
Rysunek 15. Wzór strukturalny Tolonate™ X FLO 100, gdzie R – liniowy łańcuch węglowy.	28
Rysunek 16. Proces syntezy bio-1,4-butanodiolu.	29
Rysunek 17. Dwie możliwości syntezy BIO-BDO z kwasu bursztynowego [115,119].	30
Rysunek 18. Synteza bio-kwasu bursztynowego w wyniku procesu fermentacji glukozy.	30
Rysunek 19. Wieloetapowa metoda syntezy bio-kwasu bursztynowego z sacharozy [121].	30
Rysunek 20. Synteza BIO-BDO z furfuralu.	31
Rysunek 21. Synteza BIO-BDO z biomasy roślinnej.	31
Rysunek 22. Proces syntezy BIO-PDO w wyniku fermentacji glukozy.	32
Rysunek 23. Schemat biochemicznej przemiany glicerolu w BIO-PDO [133,134].	32
Rysunek 24. Schemat konwersji gliceryny do glikolu propylenowego.	33
Rysunek 25. Schemat otrzymywania bio-1,9-nonanodiolu z kwasu oleinowego.	33
Rysunek 26. Schemat syntezy bio-1,6-heksanodiolu.	34
Rysunek 27. Schemat przekształcenia sorbitolu w izosorbid.	34
Rysunek 28. Struktury chemiczne trzech stereoisomerów a) izosoridu b) izommanidu oraz c) izoidydu.	34
Rysunek 29. Przykładowe bio-aminy produkowane z surowców roślinnych [148].	35
Rysunek 30. Możliwe struktury bio-aminy o nazwie handlowej Priamine 1071.	36
Rysunek 31. Schematyczne przedstawienie dwuetapowej metody syntezy poliuretanów.	38
Rysunek 32. Możliwości tworzenia się wiązań wodorowych a) pomiędzy HSs b) między HS, a SS użytego oligoeterolu c) HS, a SS użytego oligoestrolu oraz d) HS, a SS użytego węglanodiolu.	47
Rysunek 33. Przykładowe krzywe DSC, na których widać proces krystalizacji materiału.	51
Rysunek 34. Oznaczenie temperatur na krzywej DSC.	54
Rysunek 35. Schematyczne przedstawienie reakcji otrzymywania termoplastycznych bio-poliuretanów metodą prepolimerową a) synteza prepolimeru b) przedłużanie łańcucha prepolimeru przy użyciu małowcząsteczkowego glikolu.	71
Rysunek 36. Wpływ rodzaju polioliu oraz zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych na strukturę chemiczną przygotowanych prepolimerów z surowców petrochemicznych.	83
Rysunek 37. Widma ¹ H NMR prepolimerów etero-uretanowych zsyntezowanych z surowców petrochemicznych.	84
Rysunek 38. Wpływ temperatury badania oraz zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%) na przebieg krzywych lepkościowych prepolimerów etero-uretanowych z MDI i PTMG (PT1 lub PT2).	87
Rysunek 39. Wpływ temperatury badania oraz zawartości nieprzereagowanych grup NCO (%) na krzywe płynięcia prepolimerów etero-uretanowych zsyntezowanych z MDI i PTMG (PT1 lub PT2).	88
Rysunek 40. Widma FTIR termoplastycznych poli(etero-uretanów) otrzymanych z wykorzystaniem polioliu PT2. Wpływ rodzaju i pochodzenia glikolu oraz zawartości grup NCO (%) w prepolimerze uretanowym na strukturę chemiczną TPU. ([NCO]/[OH] = 0.95)	92

BIBLIOGRAFIA

- Rysunek 41.** Widma FTIR termoplastycznych poli(etero-uretanów) otrzymanych przy użyciu polioliu PT1. Wpływ rodzaju i pochodzenia glikolu oraz zawartości grup NCO (%) w prepolimerze uretanowym na strukturę chemiczną TPUs. ($[NCO]/[OH] = 0.95$) 93
- Rysunek 42.** Widma FTIR termoplastycznych poli(etero-uretanów). Wpływ stosunku molowego grup $[NCO]/[OH]$ na strukturę chemiczną przygotowanych materiałów. 93
- Rysunek 43.** Otrzymane widma 1H NMR zsyntezowanych TPUs z wykorzystaniem glikolu BIO-BDO oraz BDO (Poliol: PT1, PT2, %NCO: 6, 7 i 8, $NCO/OH = 0.95$) 95
- Rysunek 44.** Widma 1H NMR TPUs zsyntezowanych z użyciem glikolu BIO-PDO oraz PDO. (Poliol: PT1, PT2, %NCO=6, 7 i 8, $[NCO]/[OH]=0.95$) 95
- Rysunek 45.** Wpływ zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych (%) oraz M_n polioliu na zmianę ubytku masy w funkcji temperatury zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów)..... 104
- Rysunek 46.** Wpływ stężenia grup izocyjanianowych w prepolimerze NCO (%) oraz M_n polioliu na pochodną zmiany masy w funkcji temperatury TPUs. 105
- Rysunek 47.** Wpływ rodzaju i pochodzenia stosowanego glikolu na zmianę masy w funkcji temperatury TPUs. 105
- Rysunek 48.** Wpływ rodzaju i pochodzenia stosowanego glikolu na pochodną zmiany masy w funkcji temperatury TPUs. 106
- Rysunek 49.** Wpływ stężenia grup izocyjanianowych w prepolimerze uretanowym na przebieg krzywych DMTA zarejestrowanych dla zsyntezowanych TPUs. 109
- Rysunek 50.** Wpływ średniej masy cząsteczkowej polioliu oraz rodzaju przedłużacza łańcucha prepolimeru na przebieg krzywych DMTA zarejestrowanych dla zsyntezowanych TPUs..... 110
- Rysunek 51.** Wpływ średniej masy cząsteczkowej stosowanego polioliu na przebieg krzywych DSC. Poziomą strzałką zaznaczono kierunek zmiany temperatury. 110
- Rysunek 52.** Wpływ stężenia grup -NCO (%) w prepolimerze na strukturę chemiczną zsyntezowanych prepolimerów etero-uretanowych z użyciem bio-polioliu (PO1 / PO2) oraz petrochemicznego diizocyjanianu (MDI)..... 122
- Rysunek 53.** Widma 1H NMR prepolimerów zsyntezowanych z bio-polioliu (PO1 / PO2) oraz petrochemicznego diizocyjanianu (MDI). Wpływ stężenia grup izocyjanianowych (%) oraz M_n bio-polioliu na strukturę chemiczną układów..... 123
- Rysunek 54.** Wpływ temperatury badania, M_n użytego bio-polioliu oraz %NCO na przebieg krzywych lepkościowych prepolimerów etero-uretanowych..... 125
- Rysunek 55.** Wpływ temperatury badania, M_n użytego bio-polioliu oraz %NCO na przebieg krzywych płynięcia prepolimerów etero-uretanowych..... 127
- Rysunek 56.** Wpływ stężenia grup -NCO (%) na strukturę chemiczną TPUs zsyntezowanych z bio-polioliu (PO1), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-BDO / BIO-PDO). 130
- Rysunek 57.** Wpływ stężenia grup -NCO (%) na strukturę chemiczną TPUs zsyntezowanych z bio-polioliu (PO2), diizocyjanianu (MDI) oraz bio-glikolu (BIO-BDO/ BIO-PDO). 131
- Rysunek 58.** Widma FTIR termoplastycznych poli(etero-uretanów). Wpływ stosunku molowego grup $[NCO]/[OH]$ na strukturę chemiczną przygotowanych materiałów. 132
- Rysunek 59.** Zarejestrowane widma 1H NMR zsyntezowanych TPUs z użyciem BIO-BDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego. 133
- Rysunek 60.** Zarejestrowane widma 1H NMR zsyntezowanych TPUs z użyciem BIO-PDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego. 134
- Rysunek 61.** Przykładowe widmo 1H NMR wykorzystane do wyliczenia M_n TPUs, których łańcuch prepolimeru uretanowego został przedłużony za pomocą BIO-BDO. (TPUs: 7_MPO2_B_0.95). 139
- Rysunek 62.** Przykładowe widmo 1H NMR wykorzystane do wyliczenia M_n TPUs, których łańcuch prepolimeru uretanowego został przedłużony za pomocą BIO-PDO. (TPUs: 7_MPO2_P_0.95). 140
- Rysunek 63.** Przykładowe widmo 1H COSY TPU otrzymanego z wykorzystaniem BIO-BDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego. 141
- Rysunek 64.** Przykładowe widmo 1H COSY TPU otrzymanego z wykorzystaniem BIO-PDO jako przedłużacza łańcucha prepolimeru uretanowego. 142
- Rysunek 65.** Wpływ procentowej zawartości nieprzereagowanych grup NCO (%) oraz M_n bio-polioliu na zmianę ubytku masy w funkcji temperatury BIO-TPUs..... 145
- Rysunek 66.** Wpływ stężenia grup NCO (%) oraz M_n bio-polioliu na pochodną zmiany masy w funkcji temperatury termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów)..... 145

Rysunek 67. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na zmianę ubytku masy w funkcji temperatury zsyntezowanych termoplastycznych poli(etero-uretanów).....	148
Rysunek 68. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na pochodną zmiany masy w funkcji temperatury TPUs.....	148
Rysunek 69. Przykładowy wykres służący do wyznaczenia E_a BIO-TPUs (7_MPO2_B_0.95) za pomocą metody Kissingera.....	150
Rysunek 70. Przykładowy wykres służący do wyznaczenia E_a BIO-TPUs (7_MPO2_B_0.95) za pomocą metody Ozawa-Flynn-Walla.....	150
Rysunek 71. a) Wpływ rodzaju bio-glikolu, b) M_n bio-poliolu, c) metody izokonwersji oraz d) stosunku molowego grup [NCO]/[OH] na wartość energii aktywacji (E_a) w funkcji stopnia konwersji (α) zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów). (*KISS – E_a obliczona z użyciem metody Kissingera, OZW – E_a obliczona z wykorzystaniem metody Ozawa-Flynn-Walla).....	152
Rysunek 72. Wpływ %NCO oraz rodzaju bio-glikolu na przebieg krzywych DMTA zarejestrowanych dla zsyntezowanych TPUs.....	156
Rysunek 73. Wpływ [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-poliolu na przebieg krzywych DMTA zarejestrowanych dla zsyntezowanych TPUs.....	158
Rysunek 74. Zarejestrowane krzywe DSC TPUs zsyntezowanych z użyciem dwóch monomerów pochodzenia roślinnego a) krzywe otrzymane podczas drugiego grzania, b) krzywe otrzymane podczas procesu chłodzenia.....	160
Rysunek 75. Wpływ stosunku molowego grup [NCO]/[OH] oraz rodzaju bio-glikolu na przebieg krzywych DSC a) krzywe otrzymane podczas drugiego grzania, b) krzywe otrzymane podczas chłodzenia.....	163
Rysunek 76. Wpływ %NCO i M_n bio-poliolu na zarejestrowane dyfraktogramy.....	165
Rysunek 77. Zarejestrowane dyfraktogramy termoplastycznych poli(etero-uretanów) otrzymanych z użyciem dwóch różnych bio-glikoli oraz przy różnym stosunku molowym grup [NCO]/[OH].....	166
Rysunek 78. Otrzymane krzywe umożliwiające wyliczenie energii aktywacji procesu płynięcia TPUs.....	173
Rysunek 79. Schemat reakcji bio-triizocyjanianu z etanolem.....	177
Rysunek 80. Zarejestrowane widma FTIR triizocyjanianu (PDI) oraz otrzymanego bio-diizocyjanianu (mPDI).....	178
Rysunek 81. Otrzymane widma ^1H NMR bio-PDI oraz otrzymanego w wyniku modyfikacji mPDI.....	179
Rysunek 82. Wpływ temperatury badania na przebieg krzywych lepkościowych w funkcji szybkości ścinania PDI oraz mPDI.....	180
Rysunek 83. Otrzymane widma FTIR przygotowanych bio-prepolimerów z monomerów pochodzenia roślinnego tj. bio-poliolu (PO1 / PO2) oraz bio-diizocyjanianu (mPDI).....	182
Rysunek 84. Wpływ temperatury badania na a) krzywe lepkościowe oraz b) krzywe płynięcia w funkcji szybkości ścinania prepolimerów etero-uretanowych przygotowanych z wykorzystaniem mPDI. Prepolimer zsyntezowany z bio-poliolu PO1, bio-diizocyjanianu mPDI o 7% stężeniu grup NCO.....	184
Rysunek 85. Widma FTIR TPUs zsyntezowanych z wykorzystaniem wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego. (mPDI, PO1, BIO-BDO / BIO-PDO).....	187
Rysunek 86. Zarejestrowane widma FTIR TPUs zsyntezowanych z wykorzystaniem wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego. (mPDI, PO2, BIO-BDO / BIO-PDO).....	187
Rysunek 87. Zarejestrowane widmo ^1H NMR BIO-TPU zsyntezowanego z trzech monomerów pochodzenia roślinnego.....	189
Rysunek 88. Schemat rozkładu pasma multipletowego materiałów przygotowanych z wykorzystaniem a) bio-diizocyjanianu, b) petrochemicznego diizocyjanianu.....	190
Rysunek 89. Wpływ rodzaju bio-poliolu na zmianę ubytku masy oraz na pochodną zmiany masy w funkcji temperatury zsyntezowanych termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego.....	195
Rysunek 90. Wpływ rodzaju: a) M_n bio-poliolu b) metody badania oraz c) rodzaju bio-glikolu na wartość E_a w funkcji stopnia rozkładu termoplastycznych bio-poli(etero-uretanów) zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego.....	198
Rysunek 91. Wpływ rodzaju przedłużacza łańcucha prepolimeru na przebieg krzywych DMTA zarejestrowanych dla zsyntezowanych TPUs.....	201
Rysunek 92. Zarejestrowane krzywe podczas drugiego grzania (DSC) materiałów przygotowanych ze wszystkich surowców pochodzenia roślinnego.....	203
Rysunek 93. Zarejestrowane krzywe chłodzenia zsyntezowanych BIO-TPUs.....	203



BIBLIOGRAFIA

Rysunek 94. Zarejestrowane dyfraktogramy BIO-TPUs zsyntezowanych ze wszystkich monomerów pochodzenia roślinnego..... 204

16. Wykaz dorobku naukowego

Publikacje naukowe w czasopismach z Listy Filadelfijskiej:

[1] Kasprzyk P., Sadowska E., Datta J., *Investigation of thermoplastic polyurethanes synthesized via two different prepolymers*, **Journal of Polymers and the Environment**, 2019, 27(11): 2588 – 2599, <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01543-7>, IF: 2.765.

[2] Kasprzyk P., Datta J., *Novel bio-based thermoplastic poly(ether-urethane)s. Correlations between the structure, processing and properties*, **Polymer**, 2019, 160: 1 – 10, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.11.032> , IF: 3.771.

[3] Kasprzyk P., Datta J., *Effect of molar ratio [NCO]/[OH] groups during prepolymer chains extending step on the morphology and selected mechanical properties of final bio-based thermoplastic poly(ether-urethane) materials*, **Polymer Engineering and Science**, 2018, 58(S1):E199-E206, <https://doi.org/10.1002/pen.24874>, IF: 1.92 .

[4] Datta J., Kasprzyk P., *Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review*, **Polymer Engineering and Science**, 2018, 58:E14-E35, <https://doi.org/10.1002/pen.24633>, IF: 1.92.

[5] Datta J., Kasprzyk P., Błażek K., Włoch M., *Synthesis, structure and properties of poly(ester-urethane)s obtained using bio-based and petrochemical 1,3-propanediol and 1,4-butanediol*, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2017, 130(1): 261-276, <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6558-z>, IF: 2.471.

[6] Datta J., Kasprzyk P., Włoch M., *Synthesis, structure and properties of poly(ether-urethane)s synthesized using a tri-functional oxypropylated glycerol as a polyol*, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2017, 128(1): 155-167, <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5928-2>, IF: 2.471.

[7] Datta J., Kasprzyk P., Włoch M. *Effect of high loading of titanium dioxide particles on the morphology and selected properties of natural rubber-based composites*, **Iranian Polymer Journal**, 2016, 25(12): 1021-1035, <https://doi.org/10.1007/s13726-016-0488-7>, IF: 1.707.

[8] Kasprzyk P., Błażek K., Datta J., *Microcrystalline cellulose management in the production of poly(ether-urethane)s- structure, morphology, and thermal characteristic*, **Fibers and Polymers**, akceptacja do druku, IF: 1.439.

Publikacje naukowe w czasopismach spoza Listy Filadelfijskiej:

[1] Kasprzyk P., Bartkowski D., Włoch M., Datta J. *Efektywność działania środków przeciwstarzeniowych w procesie przyspieszonego starzenia cieplnego*. **Elastomery**. 2019, 23(2):112-122.

[2] Kasprzyk P., Owstaszewska U., Datta J., *Termoplastyczne elastomery biopoliuretanowe otrzymywane z dwóch substratów pochodzenia roślinnego*. **Elastomery**. 2019, 23(1):17-27.

[3] Kasprzyk P., Datta J., *Nowe monomery pochodzenia roślinnego w syntezie termoplastycznych elastomerów poliuretanowych*. **Elastomery**, 2018, 22(3): 200-213.

[4] Kasprzyk P., Datta J., Ostaszewska U., Kucner R., *Modyfikacja kompozytów elastomerowych NR za pomocą ligniny i glicerolizatu*. **Elastomery**. 2018, 22(4):294-304.

[5] Włoch M., Kasprzyk P., Błażek K., Datta J. *Mechanical and thermo-mechanical properties of natural rubber composites filled with submicron- and nano-sized silica particles and prepared using glycolysate as a plasticizer*. **Elastomery**. 2017: 21(2): 75-81.

BIBLIOGRAFIA

Patent:

Datta J., Kasprzyk P., *Sposób otrzymywanie bio-poliuretanów*, Nr PAT.233447, Data udzielenia prawa wyłącznego 24.06.2019r.

Projekt:

PRELUDIUM 14, kierownik projektu pt.: „Ocena wpływu wybranych monomerów pochodzenia naturalnego na budowę chemiczną, morfologię i właściwości nowych termoplastycznych poliuretanów”, 16.07.2018 – 15.10.2019r.

Staże naukowe:

[1] Netzsch Instrumenty Sp.z o.o., kwiecień 2019, Gdańsk, Polska.

[2] Instytut Chemii Makromolekularnej Czeskiej Akademii Nauk w Pradze, sierpień 2019, Praga, Czechy.

Skrypt naukowy:

[1] Datta J., Jutrzenka Trzebiatowska P., Kasprzyk P., (2018) *Wybrane zagadnienia recyklingu tworzyw sztucznych i gumy*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Polska.

Zgłoszenia patentowe:

[1] Datta J., Włoch M., Błażek K., Głowińska E., Jutrzenka Trzebiatowska P., Kasprzyk P., Parcheta P., Haponiuk J., Bukowski R., *Sposób dekompozycji termochemicznej poliamidów*, Zgłoszenie patentowe PL, 09.10.2017r., Nr P.423092.

Wystąpienia ustne na konferencjach międzynarodowych i krajowych:

[1] Kasprzyk P., Datta J., Głowińska E., *Wpływ mieszanin prepolimerów uretanowych na wybrane właściwości termoplastycznych elastomerów poliuretanowych*, **Elastomery 2019 „Stan obecny i trendy rozwoju”**, 26-28 listopad 2019, Warszawa, Polska.

[2] Kasprzyk P., Datta J., *Characterization of bio-based thermoplastic polyurethanes synthesized with monomers derived from renewable resources*. **The Conference on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymeric Materials**, 10-12 październik 2018, Kraków, Polska.

[3] Kasprzyk P., Datta J., *Novel bio based thermoplastic polyurethanes*, *The Science and Technical Conference “Polyurethanes 2017 - materials friendly to humans and environment”* 8-11.10.2017, Ustroń, Polska.

[4] Datta J., Włoch M., Głowińska E., Jutrzenka Trzebiatowska P., Kasprzyk P., Parcheta P., Błażek K., Dzierbicka A., *Recykling chemiczny poliuretanów – aktualny stan badań*. *The Science and Technical Conference “Polyurethanes 2017 - materials friendly to humans and environment”* 8-11.10.2017, Ustroń, Polska.

[5] Datta J., Kasprzyk P., Włoch M., Jutrzenka Trzebiatowska P., *Thermal analysis of thermoplastic polyurethanes containing bio based glycol rests in the structure*, **11th International Seminar on Thermal Analysis and Calorimetry to the memory of Prof. St. Bretsznajder**, 26-29.09.2016, Płock, Polska.

[6] Głowińska E., Kasprzyk P., Włoch M., Datta J., *Effect of natural filler on thermal properties of bio-polyurethane composites*, **11th International Seminar on Thermal Analysis and Calorimetry to the memory of Prof. St. Bretsznajder**, 26-29.09.2016, Płock, Polska.



- [7] Gubańska I., Kucińska-Lipka J., Janik H.Z., Kosiorek P., Marzec M.W.: *Wpływ żelatyny na porowatość i morfologię cienkich warstw (<1mm) poliuretanowych dedykowanych inżynierii tkanek miękkich*, **XIX Krajowa Konferencja Naukowa Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna**, 14-16.10.2015, Warszawa, Polska.
- [8] Kucińska-Lipka J., Gubańska I., Janik H., Kosiorek P., Klein A. *Poly(ester urethane)s modified with ascorbic acid as useful biomaterials in electrospinning process*, **Central European Conference on Regenerative Medicine**, 14-15.03.2015, Bydgoszcz, Polska.
- [9] Kucińska-Lipka J., Gubańska I., Janik H., Klein A., Kosiorek P., *Scanning Electron Microscopy of microporous poly(ester urethane)s modified with and ascorbic acid for tissue scaffolds*, **Central European Conference on Regenerative Medicine**, 14-15.03.2015, Bydgoszcz, Polska.

Postery na konferencjach krajowych i międzynarodowych:

- [1] Kasprzyk P., Datta J., *Kinetyka degradacji termoplastycznych elastomerów poliuretanowych syntezowanych z monomerów pochodzenia roślinnego*, **Elastomery 2019 „Stan obecny i trendy rozwoju”**, 26-28 listopad 2019, Warszawa, Polska.
- [2] Kasprzyk P., Datta J., *Wpływ średniej masy cząsteczkowej bio-poliolu na strukturę chemiczną i właściwości termoplastycznych bio-poliuretanów*, **Materiały Polimerowe Pomierania-Plast 2019**, 5-7 czerwca 2019, Międzyzdroje, Polska.
- [3] Kasprzyk P., Datta J., *A mathematical model of rheological behaviour of partially bio-based polyurethane prepolymers*. **The Conference on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymeric Materials**, 10-12 październik 2018, Kraków, Polska.
- [4] Kasprzyk P., Datta J., *Wpływ średniej masy cząsteczkowej bio-polieterodiolu na właściwości reologiczne zsyntezowanych prepolimerów*, **IX Kongres Technologii Chemicznej, Gdańskiej**, 3-7 września 2018, Gdańsk, Polska.
- [5] Kasprzyk P., Datta J., Włoch M., Błażek K., Głowińska E., Jutrzenka Trzebiatowska P., Parcheta P., *Characterization of thermoplastic polyurethanes synthesized from dihydroxy monomers derived from natural resources*, **Polyurethanes 2017 - materials friendly to humans and environment**, 8-11.10.2017, Ustroń, Polska.
- [6] Błażek K., Datta J., Włoch M., Głowińska E., Jutrzenka Trzebiatowska P., Kasprzyk P., Parcheta P., Bukowski R., *The synthesis and mechanical properties of poly(ester-urethane)s obtained using intermediates from glycolysis process of polyamide 6.6 (PA 6.6)*, **Polyurethanes 2017 - materials friendly to humans and environment**, 8-11.10.2017, Ustroń, Polska.
- [7] Kasprzyk P., Datta J., Głowińska E., Błażek B., *The effect of average molecular weight of bio based polyols on the structure and mechanical properties of thermoplastic poly(ether-urethane)s*, **5th International Conference on Polymer Processing and Characterization**, 27-29.09.2017, Gdańsk, Polska.
- [8] Jutrzenka Trzebiatowska P., Dzierbicka A., Parcheta P., Kasprzyk P., Błażek K., Głowińska E., Włoch M., Datta J., Haponiuk H., *Green and conventional recycling technology of different polyurethanes type*, **Fourth International Conference on Reuse and Recycling of Materials and Their Products**, 9-11.03.2018, Kottayam, Indie.
- [9] Kasprzyk P., Datta J., Głowińska E., Błażek K., *The effect of average molecular weight of bio based polyols on the structure and mechanical properties of thermoplastic poly(ether-urethane)s*, **5th International Conference on Polymer Processing and Characterization**, 27-29.09.2017, Gdańsk, Polska.
- [10] Błażek K., Datta J., Dzierbicka A., Włoch M., Kasprzyk P., *The effect of naphthenic oil on the selected properties of the dynamically vulcanized thermoplastic elastomers*, **5th International Conference on Polymer Processing and Characterization**, 27-29.09.2017, Gdańsk, Polska.
- [11] Jutrzenka Trzebiatowska P., Gelo A., Głowińska E., Włoch M., Kasprzyk P., Błażek K., Datta J., *Rigid polyurethane foams based on semi-product from polyurethane decomposition process*, **The 8th Workshop on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry**, 06- 08.09.2017, Praga, Czechy.

BIBLIOGRAFIA

[12] Parcheta P., Datta J., Jutrzenka Trzebiatowska P., Kasprzyk P., Błażek K., Głowińska E., Włoch M., *The catalyst impact on the fully bio-based poly(propylene succinate) structure*, **The 8th Workshop Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry**, 6-8.09.2017, Praga, Czechy.

[13] Włoch M., Datta J., Głowińska E., Błażek K., Kasprzyk P., *Green natural rubber-based composites filled with buckwheat husks powder*, **8th Workshop Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry**, 6-8.09.2017, Praga, Czechy.

[14] Datta J., Włoch M., Głowińska E., Błażek K., Ostaszewska U., Jutrzenka Trzebiatowska P., Kasprzyk P., Parcheta P., Dzierbicka A., *Natural rubber vulcanizates obtained using chemical recycling products of polyurethanes as a plasticizers*, **8th Workshop Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry**, 6-8.09.2017, Praga, Czechy.

[15] Jutrzenka Trzebiatowska P., Deuter I., Głowińska E., Włoch M., Kasprzyk P., Parcheta P., Datta J., *Thermal characterisation of polyurethanes obtained with using recovered intermediates*, **11th International Seminar on Thermal Analysis and Calorimetry to the memory of Prof. St. Bretsznajder**, 26-29.09.2016, Płock, Polska.

Współpraca z przemysłem:

[1] Udział w realizacji projektu zleconego przez firmę: *Opracowanie składu chemicznego i formułacji systemu poliuretanowego*, Nr 031705

[2] Udział w realizacji projektu zleconego przez firmę: *Opracowanie raportu z badań rozpuszczalności blendy polimerowej*, Nr 031664

[3] Datta J., Głowińska E., Kosiorek P., *Sporządzenie raportu z badań lanego elastomeru poliuretanowego*, Lonzapet Polska sp.z.o.o., Gdańsk, 16-30.11.2015r.

Udział w targach przemysłowych:

[1] Włoch M., Datta J., Parcheta P., Kosiorek P., Zaremba P., *Sposób otrzymywania bezizocyjanianowych polihydroksyuretanów oraz beziizocyjanianowych polihydroksyuretano-epoksydów*, **TECHNICON-INNOWACJE 2015- XI Targi Techniki Przemysłowej, Nauki i Innowacji**, 22-23.10.2015, AmberExpo, Gdańska, Polska.

Działania propagujące naukę:

[1] Koordynator pokazu (Kasprzyk P.) Kasprzyk P., Datta J., Błażek K., et al. *Od odpadowej butelki do użytecznej uszczelki*, **XVI Bałtycki Festiwal Nauki**, 22-24.05.2019r. Gdańsk

[2] Błażek K., Datta J., Kasprzyk P., et al. *Ulepimy dziś bałwana? Tak, zrobimy wiosenny, kolorowy śnieg!* **XVI Bałtycki Festiwal Nauki**, 22-24.05.2019r. Gdańsk

[3] Koordynator pokazu (Kasprzyk P.) Kasprzyk P., Datta J., Błażek K., Parcheta P., Dzierbicka A., Głowińska E., Włoch M., Jutrzenka Trzebiatowska P., Sadowska E., Sperra P., Połczyńska D., Olszewski A., Klejman M., Strukiewicz A., Wolak W., Zakrzewski D., *Wytwarzanie, właściwości i recykling gumy przeznaczonej na opony samochodowe* **XV Bałtycki Festiwal Nauki**, 23-27.05.2018r. Gdańsk.

[4] Błażek K., Datta J., Włoch M., Kasprzyk P., Gąsecka M., Bałkowski M., Brodowski M., Cichoracka A., Kulesza A., Narlocha A., Kowalski M., *„Ulepimy dziś bałwana? Tak, zrobimy wiosenny, kolorowy śnieg!”* **XV Bałtycki Festiwal Nauki**, 23-27.05.2018r. Gdańsk.

[5] Głowińska E., Datta J., Włoch M., Różańska M., Kuchta J., Kaźmierczak N., Sołowiej J., Archutowska A., Bykowska A., Parcheta P., Kasprzyk P., Błażek K., *Zamieńmy „zielone” półprodukty w ekologiczne polimery!*, **XIV Bałtycki Festiwal Nauki**, 24-28.05.2017r. Politechnika Gdańska.



- [6] Błażek K., Datta J., Włoch M., Kasprzyk P., Łyżwa M., Gąsecka M., Bałdowski M., Kowalski M., *Ulepimy dziś bałwana? Tak, zrobimy wiosenny, kolory śniegi!*, **XIV Bałtycki Festiwal Nauki**, 24-28.05.2017r. Politechnika Gdańska.
- [7] Parcheta P., Datta J., Głowińska E., Kasprzyk P., Jutrzenka Trzebiatowska P., Stelmasik A., Brodowski M., Sypniewski Ł., Kosiński P., *Od kukurydzy do materaca, – czyli o przyszłości biopolimerów w życiu codziennym*, **XIV Bałtycki Festiwal Nauki**, 24-28.05.2017r. Politechnika Gdańska.
- [8] Kordynator pokazu (Kasprzyk P.) Datta J., Kasprzyk P., Włoch M., Głowińska E., Błażek K., Parcheta P., Kowalska K., Nowak P., Klejman M., Jankowska A., Polczyńska D., Olszewski A., Zakrzewski D., Sadowska E., Starukiewicz E., Wiśniewska M., Stelmasik A., *Wytwarzanie, właściwości i recykling gumy przeznaczone na opony samochodowe*, **XIV Bałtycki Festiwal Nauki**, 24-28.05.2017r. Politechnika Gdańska.
- [9] Włoch M., Błażek K., Kasprzyk P., Głowińska E., Datta J., Klejman M., Kowalska K., Sadowska E., Starukiewicz A., Wiśniewska M., *Tworzywa sztuczne ze źródeł odnawialnych czyli o wykorzystaniu technicznych olejów roślinnych w syntezie polimerów*, **XIV Bałtycki Festiwal Nauki**, 24-28.05.2017r. Politechnika Gdańska.
- [10] Włoch M., Błażek K., Kasprzyk P., Głowińska E., Datta J., Zakrzewski D., Polczyńska D., Nowak P., Jankowska A., Olszewski A., *Polimerowy Kameleon czyli szybka żywica fenolowa*, **XIV Bałtycki Festiwal Nauki**, 24-28.05.2017r. Politechnika Gdańska.
- [11] Datta J., Jutrzenka Trzebiatowska P., Kasprzyk P., Błażek K., Parcheta P., Głowińska E., Włoch M., *Opracowanie nowego środka plastyfikującego do poli(chlorku winylu)*, **XIV Bałtycki Festiwal Nauki**, 24-28.05.2017r. Politechnika Gdańska.
- [12] Datta J., Parcheta P., Kosiorek P., Kopczyńska P., Głowińska E., Włoch M., Cysdorf P., Kostuchowska A., Stelmasik A., *Wytwarzanie, właściwości i recykling gumy*, **Pomorski Festiwal Nauki**, 19-20.05.2016r. Politechnika Gdańska
- [13] Głowińska E., Kopczyńska P., Kostuchowska A., Hałubek K., Kosiorek P., Cysdorf P., Datta J., Włoch M., Parcheta P., Stelmasik A., *Ekologiczne tworzywa sztuczne z „zielonych” monomerów i produktów recyklingu*, **Pomorski Festiwal Nauki**, 17-18.05.2016, 19-20.05.2016r. Politechnika Gdańska
- [14] Włoch M., Kopczyńska P., Głowińska E., Kosiorek P., Parcheta P., Datta J., Cysdorf P., Kostuchowska A., Hałubek K., Stelmasik A., *Tworzywa sztuczne ze źródeł odnawialnych czyli o wykorzystaniu technicznych olejów roślinnych w syntezie polimerów*, **Pomorski Festiwal Nauki**, 19-20.05.2016r. Politechnika Gdańska
- [15] Włoch M., Kosiorek P., Kopczyńska P., Datta J., Głowińska E., Parcheta P., Stelmasik A., *Polimerowy Kameleon- Szybka Żywica Fenolowo-Formaldehydowa*, **Pomorski Festiwal Nauki**, 19-20.05.2016r. Politechnika Gdańska

Stypendia, nagrody i wyróżnienia:

1. Stypendium Rektora Politechniki Gdańskiej dla najlepszych doktorantów w roku akademickim 2015/2016
2. Stypendium Rektora Politechniki Gdańskiej dla najlepszych doktorantów w roku akademickim 2016/2017
3. Stypendium Rektora Politechniki Gdańskiej dla najlepszych doktorantów w roku akademickim 2017/2018
4. Stypendium Rektora Politechniki Gdańskiej dla najlepszych doktorantów w roku akademickim 2018/2019
5. Stypendium według programu Naukowych Stypendiów Doktoranckich Polsko-Amerykańskiej Fundacji Wolności 2017/2018
6. Stypendium według programu Naukowych Stypendiów Doktoranckich Polsko-Amerykańskiej Fundacji Wolności 2018/2019

