

Termoplastyczne elastomery poli(estro-uretanowe) otrzymywane z udziałem bio-glikolu poddane dwukrotnemu przetwórstwu

Recykling materiałów polimerowych w istotny sposób wpływa na zmniejszenie ilości odpadów z tworzyw sztucznych składowanych na wysypiskach śmieci. Jedną z metod recyklingu jest recykling mechaniczny, stosowany szczególnie w przypadku materiałów o właściwościach termoplastycznych. W pracy zbadano wpływ dwukrotnego przetwórstwa termoplastycznych elastomerów poli(estro-uretanowych), TPU, otrzymywanych z udziałem bio-glikolu na strukturę chemiczną, właściwości termiczne, przetwórcze i mechaniczne. W efekcie umożliwi to prognozowanie ilości cykli przetwórczych oraz określenie zmian, jakie mogą zajść w strukturze i właściwościach. Poli(estro-uretanowy) otrzymano metodą prepolymerową. Zsyntezowane materiały po uprzednim rozdrobnieniu poddano dwukrotnie procesom przetwórczym za pomocą mieszalnika typu Brabender. Próbkę do badań formowano przy użyciu prasy hydraulicznej. Strukturę chemiczną otrzymanych materiałów określono za pomocą spektroskopii w podczerwieni FTIR. Zbadano wskaźnik szybkości płynięcia (MFI), właściwości termiczne i mechaniczne, twardość oraz gęstość. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano wpływ ponownego przetwórstwa na zmiany w strukturze oraz badanych właściwościach poli(estro-uretanów). Stwierdzono, że otrzymane materiały mogą być ponownie wykorzystane do produkcji nowych wyrobów, niemniej jednak zmianie ulegną ich warunki przetwórcze.

Słowa kluczowe: termoplastyczne elastomery poli(estro-uretanowe), wskaźnik szybkości płynięcia, właściwości mechaniczne, właściwości termiczne, przetwórstwo.

Thermoplastic poly(ester-urethane) elastomers obtained with bio-glycol twice processed

The recycling of polymeric materials significantly reduces the amount of plastic waste deposited in landfills. One of the methods of recycling is mechanical recycling, used especially in the case of materials with thermoplastic properties. This study is focused on effect of multiple processing of thermoplastic poly(ester-urethane) elastomers obtained with the use of bio-glycol on their chemical structure, thermal, processing and mechanical properties. As a result, you can forecast the number of possible processing cycles and predict changes as they will take place in the structure and properties. The poly(ester-urethanes) were prepared by the prepolymer method and processed in the next step using a Brabender mixer. The test specimens were formed with the use of a hydraulic press. Obtained materials after crumbled were processed twice. The chemical structure was determined by FTIR infrared spectroscopy, melt flow index, thermal properties by TGA, tensile strength, hardness and density. Based on the conducted research, the influence of reprocessing on changes in the structure of poly(ester-urethanes) was demonstrated as well as the conclusion that such materials can be reused in the production of new products.

Keywords: thermoplastic poly(ester-urethanes) elastomers, melt flow index, mechanical properties, thermal properties, processing.

1. Wprowadzenie

Materiały poliuretanowe są powszechnie stosowane zarówno w życiu codziennym, jak i w przemyśle. Ze względu na szereg zalet są używane w sektorze motoryzacyjnym, meblarskim, obuwniczym czy w izolacjach. Na podstawie raportu „Tworzywa sztuczne – Fakty” przygotowanego przez PlasticsEurope wynika, że popyt na te materiały stale rośnie. Zgodnie z analizą poliuretany stanowią prawie 8 % światowego zapotrzebowania na tworzywa sztuczne [1]. Niestety, materiały te są poważnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego. Zwiększona produkcja wymaga również efektywnych technik recyklingu. Tworzywa sztuczne mogą być poddawane recyklingowi surowcowemu, mechanicznemu czy energetycznemu, dzięki czemu w mniejszej ilości są składowane na wysypiskach.

Recykling mechaniczny jest jedną z metod, które są wykorzystywane w zagospodarowaniu odpadów polimerowych, w tym poliuretanowych. Obejmuje on głównie operacje i procesy fizyczne, takie jak oczyszczanie, rozdrabnianie czy mielenie odpadu polimerowego. Rozdrobniony odpad może być ponownie przetworzony, np. metodą wtrysku czy wytłaczania lub stanowić napełniacz w materiałach kompozytowych. Wykorzystanie poliuretanów jako napełniaczy dotyczy głównie materiałów spienionych [2]. Ideą recyklingu mechanicznego jest umożliwienie ponownego zastosowania uzyskanego recyklatu i jego zastosowanie w nowym cyklu przetwórczym w taki sposób, aby nie dochodziło do utraty jakości nowego wyrobu.

Elastomery termoplastyczne (TPE) wykazują cechy usieciowanych chemicznie kauczuków oraz charakteryzują się łatwością przetwarzania i recyklingu charakterystyczną dla termoplastów [3]. Do powszechnie stosowanych elastomerów termoplastycznych należą termoplastyczne elastomery poliuretanowe (TPU) które otrzymuje się na drodze syntezy jedno- lub dwuetapowej. Głównymi substratami w tych procesach są poliiole, izocyjaniany oraz przedłużacze łańcucha [4]. Należy wspomnieć, że poliuretany są bardzo zróżnicowaną grupą polimerów, do której zaliczają się zarówno pianki, jak i materiały elastomerowe, w tym elastomery termoplastyczne. TPU mają strukturę blokową zbudowaną z segmentów sztywnych (cząsteczki izocyjanianów, przedłużaczy łańcucha) oraz segmentów miękkich (poliiole) [5]. Segmenty sztywne wpływają na wytrzymałość mechaniczną oraz termiczną. Faza miękka odpowiada za elastyczność oraz odporność w niskiej temperaturze [6]. Budowa segmentowa odgrywa istotną rolę w kształtowaniu właściwości tych materiałów. Do zalet termoplastycznych elastomerów poliuretanowych zalicza się małą ścieralność, odporność na działanie czynników atmosferycznych oraz mały współczynnik tarcia. Jednak niektóre rodzaje TPU (np. na bazie poliestrów) charakteryzują się krótkim okresem trwałości oraz podatnością na hydrolizę [7]. To, że TPE mogą być przetwarzane metodami

1. Introduction

Polyurethane materials are widely used both in everyday life and in industry. Due to their numerous advantages, they are used in the automotive, furniture, footwear and insulation sectors. The report 'Plastics – The Facts' by PlasticsEurope shows that demand for these materials is growing steadily. According to the analysis, polyurethanes account for almost 8 % of global plastics demand [1]. Unfortunately, these materials are a serious threat to the environment. Increased production requires equally efficient recycling techniques. Plastics can be recycled for raw material, mechanically or energetically, resulting in less landfill.

Mechanical recycling is one of the methods that are used in the management of polymeric waste, including polyurethane. It mainly involves physical operations and processes such as cleaning, shredding or grinding of the polymeric waste. The shredded waste can be reprocessed, e.g. by injection or extrusion, or used as a filler in composite materials. The use of polyurethanes as fillers concerns mainly foamed materials [2]. The idea of mechanical recycling is to enable reuse of the obtained recyclate and its application in a new processing cycle in such a way that there is no loss of quality of the new product.

Thermoplastic elastomers (TPEs) shows the characteristics of chemically cross-linked rubbers and have the ease of processing and recycling characteristic of thermoplastics [3]. The commonly used thermoplastic elastomers include thermoplastic polyurethane elastomers (TPUs) which are obtained by one- or two-step synthesis. The main substrates in these processes are polyols, isocyanates and chain extenders [4]. It should be mentioned that polyurethanes are a very diverse group of polymers, which include both foams and elastomeric materials, including thermoplastic elastomers. TPUs have a block structure composed of rigid segments (isocyanate molecules, chain extenders) and soft segments (polyols) [5]. Rigid segments contribute to mechanical and thermal strength. The soft phase is responsible for flexibility and resistance at low temperatures [6]. The segmented structure plays an important role in shaping the properties of these materials. The advantages of thermoplastic polyurethane elastomers include low abrasion, weather resistance and low coefficient of friction. However, some types of TPUs (e.g. polyester-based) are characterised by short shelf life and susceptibility to hydrolysis [7]. The fact that TPE can be processed by methods typical of thermoplastics makes it a valuable raw material for mechanical recycling. There are few studies in the literature related to the investigation of the mechanical recycling process of TPE. The possibility of their reuse as recyclate is influenced by the nature of the spatial network and intermolecular interactions in these materials.

typowymi dla termoplastów, czyni je wartościowym surowcem do recyklingu mechanicznego. W literaturze przedmiotu znajdują się nieliczne opracowania związane z badaniami procesu recyklingu mechanicznego TPE. Na możliwość ponownego ich wykorzystania jako recyklatu ma wpływ charakter sieci przestrzennej i oddziaływań międzycząsteczkowych w tych materiałach.

Podczas procesów przetwórczych może dochodzić do rozpadu łańcucha makrocząsteczek materiałów polimerowych pod wpływem działania wysokiej temperatury, tlenu, czy sił ścinających. W efekcie ich właściwości mogą ulegać zmianie, zwłaszcza po wielokrotnych cyklach przetwórczych. Zmiany te mogą być rejestrowane za pomocą zarówno technik spektroskopowych, jak również w badaniach podstawowych właściwości mechanicznych czy fizykochemicznych. Na podstawie badań zmian struktury chemicznej i właściwości można nie tylko wnioskować o przydatności takiego materiału wielokrotnie przetwarzanego, ale także analizować procesy degradacji polimerów.

Celem pracy było zbadanie zmian zachodzących w strukturze chemicznej i wybranych właściwościach termoplastycznych elastomerów poli(estro-uretanowych) poddanych dwukrotnym cyklem przetwórczym. Analizowane materiały zostały zróżnicowane pod kątem zawartości segmentów sztywnych.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Termoplastyczne elastomery poli(estro-uretanowe) otrzymano metodą prepolimerową. Do syntezy prepolimeru użyto: 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, MDI (BorsodChem, Węgry) oraz α,ω -dihydroksyoligo(adypinianu etylenowo-butylenowego), Polios 55/20 o średniej masie molowej 2000 g/mol (Purinova, Polska). Jako inhibitora użyto kwasu ortofosforowego (Polskie Odczynniki Chemiczne, Polska). Reakcję przedłużania łańcucha przeprowadzono przy użyciu bio-1,4-butanodiolu, bio-BDO o masie molowej 90,1 g/mol (BASF, Niemcy) oraz katalizatora – 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktanu, DABCO (Sigma-Aldrich, USA).

Na pierwszym etapie przeprowadzono syntezę prepolimerów uretanowych o różnej zawartości wolnych grup izocyjanianowych (6 % i 8 %). Reakcję poprzedzono przygotowaniem substratów. W tym celu polioli Polios 55/20 odwodniono i odgazowano w reaktorze w temperaturze 90 °C przy użyciu próżni. Następnie po ochłodzeniu polioli do temperatury 60 °C, wprowadzono do reaktora oczyszczony diizocyjanian MDI i kwas ortofosforowy. Reakcję prepolimeryzacji prowadzono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze

During processing, the chain of macromolecules of polymeric materials may break down under the influence of high temperature, oxygen, or shear forces. As a result, their properties may change, especially after repeated processing cycles. These changes can be recorded using both spectroscopic techniques and studies of basic mechanical or physicochemical properties. On the basis of studies of changes in the chemical structure and properties, it is possible not only to conclude on the usefulness of such a material repeatedly processed, but also to analyse the processes of polymer degradation.

The aim of this work was to investigate the changes occurring in the chemical structure and selected properties of poly(ester-urethane) thermoplastic elastomers subjected to two processing cycles. The materials analysed were differentiated according to the content of rigid segments.

2. Experimental part

2.1. Materials

Thermoplastic poly(ester-urethane) elastomers were prepared by a prepolymer method. For the synthesis of the prepolymer the following were used: 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, MDI (BorsodChem, Hungary) and α,ω -dihydroxyoligo(ethylene-butylene adipate), Polios 55/20 with an average molar mass of 2000 g/mol (Purinova, Poland). Orthophosphoric acid (Polskie Odczynniki Chemiczne, Poland) was used as an inhibitor. The chain extension reaction was carried out using bio-1,4-butanediol, bio-BDO with a molar mass of 90.1 g/mol (BASF, Germany) and the catalyst 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, DABCO (Sigma-Aldrich, USA).

At the first stage urethane prepolymers with different contents of free isocyanate groups (6 % and 8 %) were synthesised. The reaction was preceded by the preparation of substrates. For this purpose, polyol Polios 55/20 was dehydrated and degassed in a reactor at 90 °C under vacuum. Then, after cooling the polyol to 60 °C, purified MDI diisocyanate and orthophosphoric acid were introduced into the reactor. The prepolymerisation reaction was carried out under reduced pressure at 85 °C. The obtained prepolymers were characterized by the content of free isocyanate groups at the assumed level and amounted to: %NCO = 6.49 ± 0.07 and %NCO = 7.70 ± 0.06 . The second step of poly(ester-urethane) synthesis involved prepolymer chain extension with bio-BDO. Materials with a molar ratio of NCO/OH equal to 0.95 were obtained. As a result, poly(ester-urethanes) with a rigid segment (HS)

85 °C. Otrzymane prepolimery charakteryzowały się zawartością wolnych grup izocyjanianowych na zakładanym poziomie: %NCO = $6,49 \pm 0,07$ i %NCO = $7,70 \pm 0,06$. Drugi etap syntezy poli(estro-uretanów) obejmował przedłużanie łańcucha prepolimeru za pomocą bio-BDO. Otrzymano materiały o stosunku molowym NCO/OH równym 0,95. W efekcie zsyntezowano poli(estro-uretany) o zawartości segmentów sztywnych (HS) wynoszącej odpowiednio 33 % (prepolimer 6 %) i 39 % (prepolimer 8 %).

Reakcje drugiego etapu były katalizowane przy użyciu katalizatora DABCO (0,3 % mas.). Po dokładnym wymieszaniu i odgazowaniu mieszaniny, odlano ją do przygotowanych form umieszczonych na płycie grzewczej o temp. 80 °C. Po żelowaniu, próbki umieszczono w suszarce laboratoryjnej i wygrzewano w 100 °C przez 24 h.

Przetwarzanie poli(estro-uretanów)

Wszystkie otrzymane poli(estro-uretany) przetworzono dwukrotnie w mieszalniku zamkniętym firmy Brabender (model: 821300). TPU po rozdrobnieniu był uplastyczniany w mieszalniku przez 10 minut. Temperatura w trakcie procesu wynosiła odpowiednio 186 °C (+/- 2 °C) i 192 °C, odpowiednio dla prepolimerów o zawartości 6 % i 8 % NCO. Następnie produkt poddawano prasowaniu na gorąco przez 10 min w prasie firmy ZUP, pod ciśnieniem 5 MPa (temperatura jak powyżej). Na kolejnym etapie próbki były prasowane na zimno do momentu osiągnięcia temperatury pokojowej. Poniżej przedstawiono sposób kodowania otrzymanych materiałów:

- 6-P0 i 8-P0 – próbki po syntezie, nieprzetwarzane, otrzymane z prepolimerów o zawartości wolnych grup izocyjanianowych odpowiednio 6 % i 8 %;
- 6-P1 i 8-P1 – próbki po pierwszym procesie przetwórczym, otrzymane z prepolimerów zawartości wolnych grup izocyjanianowych odpowiednio 6 % i 8 %;
- 6-P2 i 8-P2 – próbki po drugim procesie przetwórczym, otrzymane z prepolimerów o zawartości wolnych grup izocyjanianowych odpowiednio 6 % i 8 %.

2.2. Metody badań

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Strukturę chemiczną zweryfikowano i określono za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Badanie przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru Nicolet8700 z przystawką ATR Golden Gate w zakresie pomiarowym od 500 do 4500 cm^{-1} . Częstość skanowania wynosiła 64, a rozdzielczość aparatu 4 cm^{-1} .

content of 33 % (prepolymer 6 %) and 39 % (prepolymer 8 %), respectively, were synthesized.

The reactions of the second step were catalysed using DABCO catalyst (0.3 wt.%). After thorough mixing and degassing, the mixture was cast into prepared moulds placed on a hotplate at 80 °C. After gelling, the samples were placed in a laboratory dryer and annealed at 100 °C for 24 h.

Processing of poly(ester-urethane)

All poly(ester-urethanes) obtained were processed twice in a Brabender closed mixer (model: 821300). The TPU was plasticised in the mixer for 10 minutes after grinding. The temperature during the process was 186 °C (± 2 °C) for 6% NCO and 192 °C for 8 % NCO, respectively. The product was then hot pressed for 10 min in a ZUP press, at a pressure of 5 MPa (temperature as above). In the next step, the samples were cold pressed until they reached room temperature. The coding of the materials obtained is shown below:

- 6-P0 and 8-P0 – samples after synthesis, not processed, obtained from prepolymers with 6 and 8% content of free isocyanate groups, respectively;
- 6-P1 and 8-P1 – samples after the first processing, obtained from prepolymers with 6 and 8 % content of free isocyanate groups, respectively;
- 6-P2 and 8-P2 – samples after the second processing, obtained from prepolymers with 6 and 8 % content of free isocyanate groups, respectively.

2.2. Methods

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

The chemical structure was verified and determined by Fourier transform infrared spectroscopy. The study was carried out using a Nicolet8700 spectrophotometer with Golden Gate ATR attachment in the measuring range from 500 to 4500 cm^{-1} . The scanning frequency was 64 and the resolution of the instrument 4 cm^{-1} .

Thermogravimetry

The analysis of thermal properties, including the determination of the temperature of onset of thermal decomposition ($T_{5\%}$) was performed using a TGA Pyris 1 device (Perkin Elmer). The test was carried out in a nitrogen atmosphere over a temperature range of 50–600 °C. The heating rate was 20 °C/min.

Melt flow index

The melt flow index test was carried out using a Zwick/Roell Mflow plastometer according to EN-ISO: 1133:2006. Measurements were taken at a temperature range of 170–185 °C and a load of 10 kg. The sample was grinded and then placed in a heating cylinder (sample mass approx. 6 g). The preheating time

Termograwimetria

Analiza właściwości termicznych, w tym wyznaczenie temperatury początku dekompozycji termicznej ($T_{5\%}$) została wykonana za pomocą urządzenia TGA Pyris 1 (Perkin Elmer). Badanie przeprowadzono w atmosferze azotu, w zakresie temperatury 50–600 °C. Szybkość grzania wynosiła 20 °C/min.

Wskaźnik szybkości płynięcia

Badanie wskaźnika szybkości płynięcia przeprowadzono przy użyciu plastometru Mflow firmy Zwick/Roell zgodnie z normą EN-ISO: 1133:2006. Pomiar przeprowadzono w zakresie temperatury 170–185 °C przy obciążeniu 10 kg. Próbkę po rozdrobnieniu umieszczono w cylindrze grzewczym (masa próbki ok. 6 g). Czas wstępnego ogrzewania wynosił 300 s. Wykonano 5 odcinków pomiarowych w odstępach 6 s. Na tej podstawie obliczono wskaźnik szybkości płynięcia, zarówno masowy jak i objętościowy.

Statyczna próba rozciągania

Badanie przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 zgodnie z normą PN-EN ISO 37:2007. Próbki o kształcie wiosełek rozciągano z szybkością 300 mm/min. Długość odcinka pomiarowego wynosiła 25 mm. Pomiar wykonywano w temperaturze pokojowej.

Twardość

Pomiar przeprowadzono przy użyciu twardościomierza Shore'a A (Zwick/Roell) zgodnie z normą ISO 7619-1:2010. W przypadku każdego z materiałów wykonano 10 pomiarów, których wyniki zostały uśrednione.

Gęstość

Badanie gęstości wykonano według normy PN-ISO 2781:1996 za pomocą wagi analitycznej AS 310/X firmy RADWAG. Próbki ważono w powietrzu, a następnie w metanolu ($\rho = 0,7918 \text{ g/cm}^3$) o temperaturze 21 °C. Każdą próbkę badano trzykrotnie. Wynik jest średnią arytmetyczną z przeprowadzonych pomiarów.

3. Wyniki badań

Struktura otrzymanych poli(estro-uretanów) została potwierdzona za pomocą techniki FTIR-ATR. Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono widma FTIR poli(estro-uretanów) otrzymanych z prepolimerów zawierających odpowiednio 6 i 8 % wolnych grup izocyjanianowych. Ze względu na fakt, że otrzymane materiały poliuretanowe różnią się wyłącznie zawartością segmentów sztywnych, zarejestrowane widma mają podobny przebieg. Analizując rysunki 1 i 2 można stwierdzić, że nie obserwuje się pasma pochodzącego od grupy izocyjanianowej (przy liczbie falowej ok. 2200 cm^{-1}), co świadczy o jej pełnym przereagowaniu w trakcie

was 300 s. Five measuring sections were performed at intervals of 6 s. On this basis the melt flow rate was calculated, both by mass and by volume.

Static tensile test

The test was carried out using a Zwick/Roell Z020 testing machine in accordance with standard PN-EN ISO 37:2007. The dumbbell-shaped specimens were stretched at a speed of 300 mm/min. The length of the test section was 25 mm. Measurements were taken at room temperature.

Hardness

The measurement was carried out using a Shore A hardness tester (Zwick/Roell) in accordance with ISO 7619-1:2010. 10 measurements were taken for each material and the results were averaged.

Density

The density test was carried out according to the PN-ISO 2781:1996 standard using the RADWAG AS 310/X analytical balance. Samples were weighed in air and then in methanol ($\rho = 0,7918 \text{ g/cm}^3$) at 21 °C. Each sample was tested three times. The result is the arithmetic mean of the measurements carried out.

3. Results

The structure of the obtained poly(ester-urethanes) was confirmed by FTIR-ATR technique. Figures 1 and 2 present FTIR spectra of poly(ester-urethanes) obtained from prepolymers containing 6 and 8 % free isocyanate groups, respectively. Due to the fact that the obtained polyurethane materials differ only in the content of rigid segments, the recorded spectra are similar. Analysing Figs. 1 and 2 it can be stated that no band originating from isocyanate group (at wave number ca. 2200 cm^{-1}) is observed, which proves its full reactivity during synthesis [8]. On both spectra we observe bands from stretching vibrations of N–H at $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$ and stretching vibrations of C=O group in the range $1640\text{--}1740 \text{ cm}^{-1}$ [9]. Furthermore, stretching vibrations for the C–(O)O–C group were recorded in the wave number range $1100\text{--}1220 \text{ cm}^{-1}$, they originate from the ester group of the polyol. The band at a wave number value of about 1540 cm^{-1} indicates deformation vibrations of the N–H group (II amide band) [10]. The spectrum shows characteristic bands for C–H stretching vibrations, asymmetric and symmetric in the range $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ [11]. Analysis of the spectra of the materials did not reveal significant differences due to processing. However, multiple processing resulted in a change in the proportion of hydrogen bonds in poly(ester-urethane), which manifests itself as a change in intensity of the multiplet band of the carbonyl group and the N–H bond regardless of the content of rigid segments (Figs. 1 and 2).

syntezy [8]. Na obu widmach obserwujemy pasma od drgań rozciągających N-H przy $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$ oraz drgań rozciągających grupy C=O w zakresie $1640\text{--}1740 \text{ cm}^{-1}$ [9]. Ponadto, drgania rozciągające dla grupy C-(O)O-C zarejestrowano w zakresie liczby falowej $1100\text{--}1220 \text{ cm}^{-1}$, pochodzą one od grupy estrowej polioliu. Pasma przy wartości liczby falowej ok. 1540 cm^{-1} wskazuje na drgania deformacyjne grupy N-H (II pasmo amidowe) [10]. Na widmie widoczne są charakterystyczne pasma dla drgań rozciągających C-H, asymetryczne i symetryczne w zakresie $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ [11]. Analiza widm materiałów nie wykazała znacznych różnic wynikających z procesów przetwórczych. Wielokrotne przetwórstwo wypłynęło natomiast na zmianę udziału wiązań wodorowych w poli(estro-uretanach), co przejawia się jako zmiana intensywności pasma multipletowego grupy karbonylowej oraz wiązania N-H niezależnie od tego, jaka była zawartość segmentów sztywnych (rysunek 1 i 2).

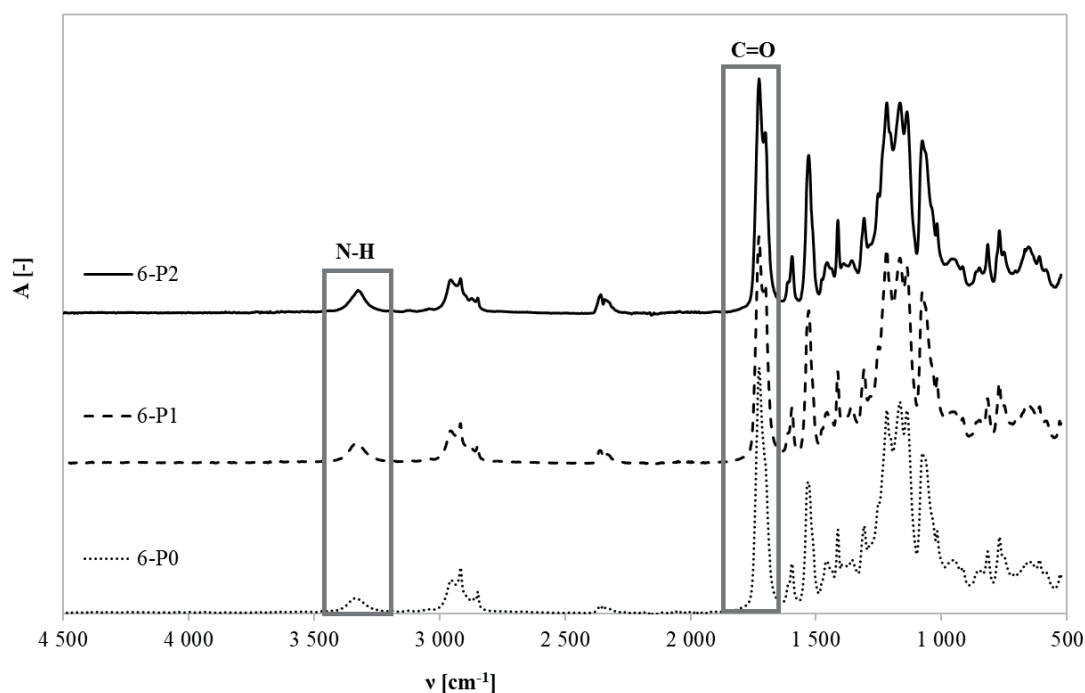
Stabilność termiczna

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono odpowiednie krzywe ubytku masy (TG) i jej pochodną (DTG) w funkcji temperatury, zarówno materiałów referencyjnych, jak i tych poddanych dwóm cyklom przetwórczym (włącznie z rozdrobnieniem materiału). Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono: temperaturę początku degradacji ($T_{5\%}$), a także temperaturę, w której dochodzi do degradacji z największą prędkością, oraz wyznaczono pozostałość stałą w $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ poli(estro-uretanów). Analizując dane, można stwierdzić, że degradacja otrzymanych materiałów zachodzi dwuetapowo, niezależnie od zawartości segmentów sztywnych, czy ponownego przetwórstwa. Różnice, które są

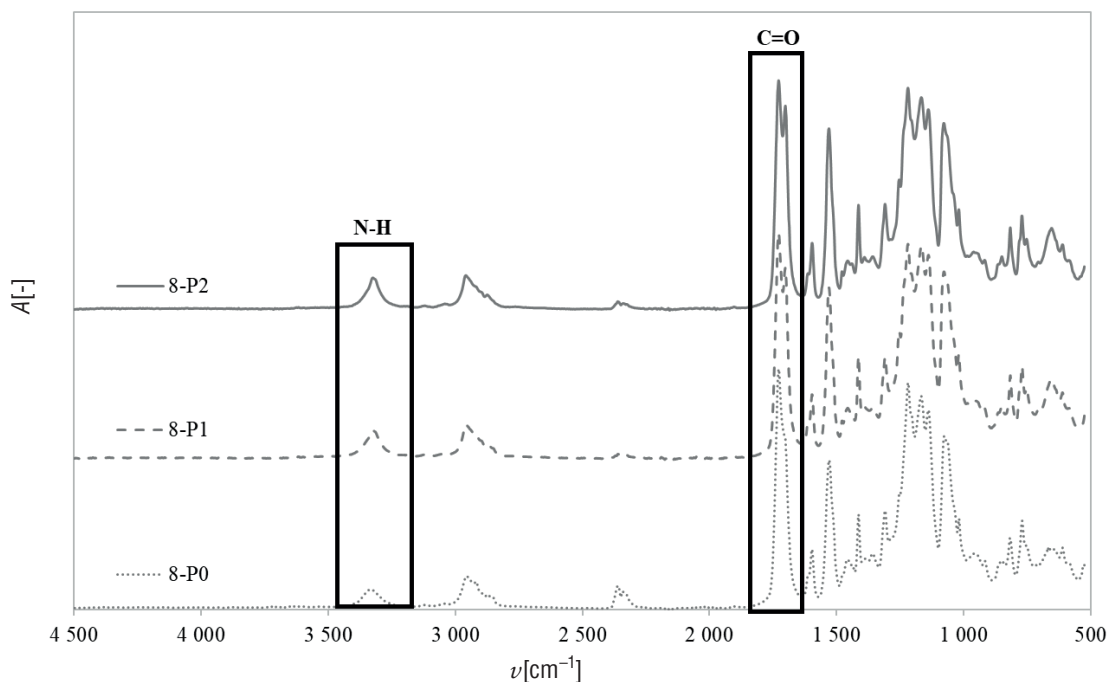
Thermal stability

Figures 3 and 4 show, respectively, the curves of weight loss (TG) and its derivative (DTG) as a function of temperature, both for the reference materials and for those subjected to two processing cycles (including grinding of the material). On the basis of the data obtained, the temperature of the onset of degradation ($T_{5\%}$) was determined, as well as the temperature at which degradation occurs at the highest rate, and the residue constant at $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ of poly(ester-urethane) was determined. Analysing the data, it can be concluded that the degradation of the materials obtained occurs in two stages, independently of the content of rigid segments or reprocessing. The differences that can be observed (Figure 4) are related to the degradation rate and slightly to the temperature at which the material degrades at the highest rate (T_{DTG1} and T_{DTG2}). From the data in Table 1, it was noted that after two processing cycles the thermal stability of TPU decreases, the temperature of onset of weight loss ($T_{5\%}$) is lower by about $7 \text{ }^\circ\text{C}$. Furthermore, it was noted that reprocessing accelerates the degradation of the flexible segments, which is manifested by lower T_{DTG2} values. This may be due to degradation of the polymer chain.

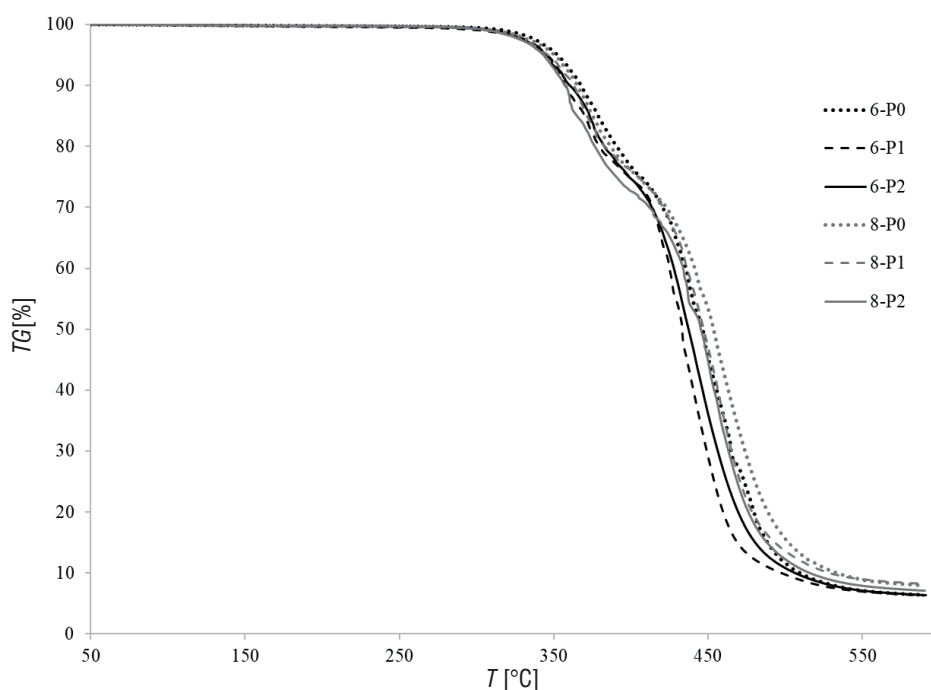
Processing properties of poly(ester-urethanes) containing bioglycol radicals in the structure were summarized in Table 2. Data analysis showed a decrease in the values of melt flow coefficients after two processing of the samples with lower content of rigid segments (6-P series). This may be due to the degradation processes occurring during repeated processing cycles, including crosslinking. Comparing samples 6-P0 and 8-P0, there is a noticeable influence of the proportion



Rys. 1. Widma FTIR poli(estro-uretanów) otrzymanych z prepolimerów zawierających 6% wolnych grup izocyjanianowych
Fig. 1. The FTIR spectra of poly(ester-urethanes) obtained with prepolymers containing 6% of free isocyanate groups



Rys. 2. Widma FTIR poli(estro-uretanów) otrzymanych z prepolimerów zawierających 8% wolnych grup izocyjanianowych
Fig. 2. The FTIR spectra of poly(ester-urethanes) obtained with prepolymers containing 8% of free isocyanate groups

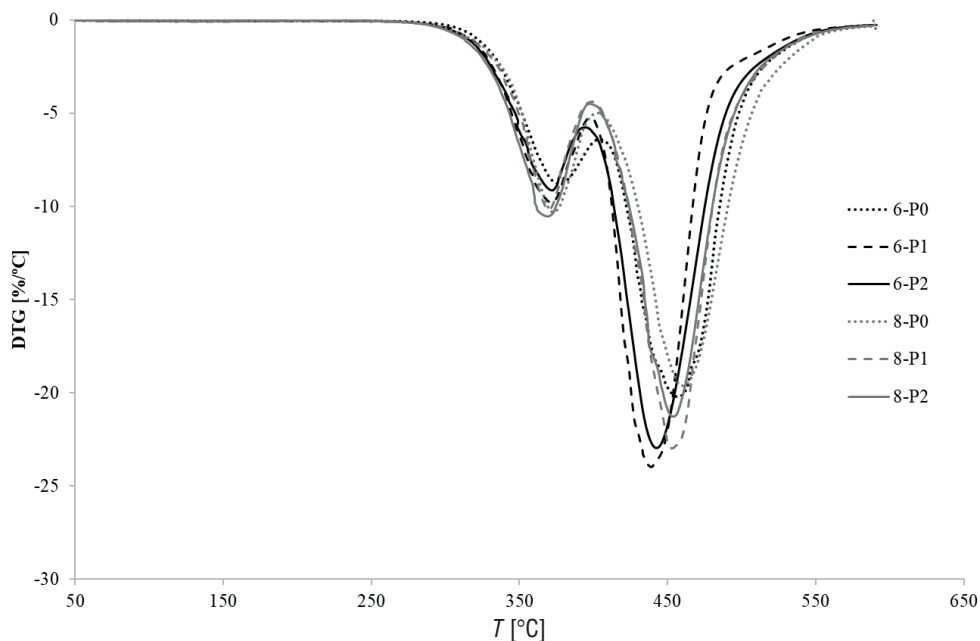


Rys. 3. Krzywa ubytku masy w funkcji temperatury poli(estro-uretanów) przed przetwórstwem, po 1 cyklu (P1) i po 2 cyklach (P2)
Fig. 3. The mass loss curve in the function of the temperature of poly(ester-urethanes) before processing, after one processing cycle (P1), and after two processing cycles (P2)

możliwe do zaobserwowania (rysunek 4) są związane z szybkością degradacji i nieznacznie z temperaturą, w której materiał degraduje z największą prędkością (T_{DTG1} i T_{DTG2}). Na podstawie danych zawartych w tabeli 1 zauważono, że po dwóch cyklach przetwórczych obniża się stabilność termiczna TPU, temperatura początku ubytku masy ($T_{5\%}$) jest mniejsza o ok. 7 °C. Ponadto, zauważono, że ponowne przetwórstwo wpływa

of rigid segments on MFI values, which are higher for materials with higher HS content.

Based on the tests carried out, the results of elongation moduli ($M_{50\%}$, $M_{100\%}$, $M_{200\%}$, $M_{300\%}$) and static tensile test parameters (tensile strength, elongation at break and permanent elongation after break) are given in Table 3.



Rys. 4. Krzywa pochodnej ubytku masy (DTG) w funkcji temperatury poli(estro-uretanów) przed przetwórstwem, po 1 cyklu (P1) i po 2 cyklach (P2)

Fig. 4. The curve of the mass loss derivative in the function of the temperature of poly(ester-urethanes) before processing, after one processing cycle (P1), and after two processing cycles (P2)

Tabela 1. Stabilność termiczna poli(estro-uretanów) przed dwukrotnym przetwórstwem i po nim

Table 1. Thermal stability of poly(ester-urethanes) before processing, after re-processing

Próbka / Sample	$T_{5\%}$ [°C]	T_{DTG1} [°C]	T_{DTG2} [°C]	$m_T = 550\text{ °C}$ [%]
6-P0	352,4	377,1	456,2	7,11
6-P1	345,3	372,0	439,0	6,96
6-P2	345,5	372,0	442,0	7,12
8-P0	350,3	372,8	460,3	8,85
8-P1	346,8	369,7	452,9	8,98
8-P2	343,4	369,3	453,9	7,91

T_{DTG1} – temperatura, w której degradacja zachodzi z największą prędkością na etapie I;

T_{DTG1} – the temperature at which degradation occurs at the highest rate in Stage I;

T_{DTG2} – temperatura, w której degradacja zachodzi z największą prędkością na etapie II.

T_{DTG2} – the temperature at which degradation occurs at the highest rate in Stage II.

Tabela 2. Wskaźnik szybkości płynięcia poli(estro-uretanów) przed dwukrotnym przetwórstwem i po nim

Table 2. Melt flow index of poly(ester-urethanes) before processing, after re-processing

Próbka/Sample	Temperatura badania / Test temperature [°C]	MFR [g/10min]	MVR [cm ³ /10min]
6-P0	170	4,24 ± 0,52	3,83 ± 0,40
6-P1	170	2,97 ± 0,12	2,63 ± 0,19
6-P2	170	2,66 ± 0,18	2,43 ± 0,15
8-P0	170	13,22 ± 1,21	11,90 ± 1,12
8-P1	185	6,17 ± 0,79	5,54 ± 0,75
8-P2	185	21,08 ± 2,13	19,49 ± 0,89

Tabela 3. Moduły wydłużenia oraz parametry uzyskane z statycznej próby rozciągania
Table 3. Modulus of elongation and parameters obtained from the static tensile test

Próbka / Sample	$M_{50\%}$	$M_{100\%}$	$M_{200\%}$	$M_{300\%}$	σ [N/mm ²]	ε_b [%]	ε_t [%]
6-P0	3,7 ± 0,1	4,9 ± 0,1	6,9 ± 0,1	9,1 ± 0,1	25,8 ± 2,4	593 ± 29	32 ± 3
6-P1	3,6 ± 0,4	4,5 ± 0,4	5,8 ± 0,2	7,6 ± 0,1	33,0 ± 1,4	684 ± 51	40 ± 5
6-P2	4,2 ± 0,1	5,3 ± 0,2	6,6 ± 0,3	7,9 ± 0,3	27,6 ± 4,8	838 ± 64	74 ± 12
8-P0	4,8 ± 0,1	6,2 ± 0,2	8,4 ± 0,4	10,7 ± 0,7	18,7 ± 2,0	532 ± 79	50 ± 15
8-P1	6,3 ± 0,1	7,4 ± 0,2	8,6 ± 0,2	9,6 ± 0,2	18,6 ± 2,0	864 ± 28	118 ± 4
8-P2	6,1 ± 0,5	7,3 ± 0,5	8,7 ± 0,6	9,7 ± 0,6	12,0 ± 0,6	568 ± 55	113 ± 19

na przyspieszenie degradacji segmentów elastycznych, co przejawia się niższymi wartościami T_{DTG2} . Może to być spowodowane degradacją łańcucha polimerowego.

Właściwości przetwórcze poli(estro-uretanów) zawierających w strukturze reszty bioglikolu zestawiono w tabeli 2. Analiza danych wykazała spadek wartości współczynników płynięcia po dwukrotnym procesie przetwórczym próbek z mniejszą zawartością segmentów sztywnych (seria 6-P). Może to wynikać z zachodzących procesów degradacji podczas ponownych cykli przetwórczych, w tym z sieciowania. Porównując próbki 6-P0 i 8-P0, można zauważyć wpływ udziału segmentów sztywnych na wartości MFI, które są większe dla materiałów z większą zawartością HS.

Na podstawie przeprowadzonych badań w tabeli 3 podano wyniki modułów wydłużenia ($M_{50\%}$, $M_{100\%}$, $M_{200\%}$, $M_{300\%}$) oraz parametrów statycznej próby rozciągania (wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu i wydłużenie trwałe po zerwaniu).

Poli(estro-uretany) o niższej procentowej zawartości segmentów sztywnych charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi. Analiza wartości modułów wydłużenia wykazała, że wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych, co wynikało z użycia prepolimeru o wyższej zawartości wolnych grup NCO, wzrasta sztywność materiałów. Dla próbek

Poly(ester-urethanes) with a lower percentage of rigid segments showed better mechanical properties. The analysis of the elongation modulus values showed that as the content of rigid segments increased, which was due to the use of a prepolymer with a higher content of free NCO groups, the stiffness of the materials increased. For samples obtained using a prepolymer with 6 % NCO content, slight differences are seen between the unprocessed materials and those that have been processed twice. This means that reprocessing these materials does not impair their mechanical properties. Materials processed with the Brabender mixer retain a continuous structure, hence their good mechanical parameters. It is only when thermoplastic elastomers of the 6-P series are processed twice that their elongation modulus increases. This is due to the partial thermal degradation of the materials. In contrast, no significant differences in elongation modulus were found for polyurethanes with a higher content of rigid segments. Processing cycles cause a slight decrease in tensile strength.

The results of hardness and density measurements of the obtained poly(ester-urethanes) are shown in Table 4. The analysis showed the dependence of TPU hardness on the percentage content of unreacted NCO groups in the prepolymer. For poly(ester-urethanes) obtained using a prepolymer with 8 % NCO

Tabela 4. Wyniki pomiarów twardości i gęstości otrzymanych poli(estro-uretanów)
Table 4. Results of hardness and density measurements of the obtained poly(ester-urethanes)

Próbka/Sample	Twardość/ Hardness [ShA]	Gęstość/ Density [g/cm ³]
6-P1	80,8±0,7	1,213±0,002
6-B1	80,7±0,9	1,214±0,001
6-B2	81,5±1,0	1,213±0,002
8-P1	86,4±0,4	1,223±0,001
8-B1	87,3±0,6	1,217±0,004
8-B2	86,0±1,3	1,218±0,002

otrzymanych z użyciem prepolimeru o zawartości 6% NCO widoczne są nieznaczne różnice pomiędzy materiałami niepoddanymi procesom przetwórczym, a tymi, które przetworzono dwukrotnie. Oznacza to, że ponowne przetwórstwo tych materiałów nie wpływa na pogorszenie ich właściwości mechanicznych. Materiały przetworzone przy użyciu mieszalnika Brabendera zachowują ciągłą strukturę, stąd ich dobre parametry mechaniczne. Dopiero dwukrotne przetwórstwo elastomerów termoplastycznych z serii 6-P powoduje wzrost ich modułu wydłużenia. Związane jest to z częściową degradacją termiczną materiałów. Natomiast w przypadku poliuretanów o wyższej zawartości segmentów sztywnych nie stwierdzono znaczących różnic w modułach wydłużeń. Cykle przetwórcze powodują niewielki spadek wytrzymałości na rozciąganie.

Wyniki pomiarów twardości i gęstości otrzymanych poli(estro-uretanów) przedstawiono w tabeli 4. Analiza wykazała zależność twardości TPU od procentowej zawartości nieprzereagowanych grup NCO w prepolimerze. Dla poli(estro-uretanów) otrzymanych z użyciem prepolimeru o zawartości 8 % NCO zaobserwowano wzrost twardości w porównaniu do materiałów na bazie prepolimerów o 6 % zawartości NCO. Wynika to z większej zawartości segmentów sztywnych, które wpływają na twardość oraz sztywność poli(estro-uretanów). Zawartość segmentów sztywnych zależy od ilości izocyjanianu i przedłużacza łańcucha, ponieważ są one odpowiedzialne za fizyczne sieciowanie [12]. Wraz ze wzrostem ich zawartości nieznacznie zwiększyła się również gęstość otrzymanych TPU. Ponowne przetwórstwo materiałów nie wpłynęło znacząco na ich twardość oraz gęstość.

4. Podsumowanie

W pracy przeprowadzono syntezę poli(estro-uretanów) otrzymanych z bio-glikolu i prepolimerów o zawartości nieprzereagowanych grup izocyjanianowych wynoszącej odpowiednio 6 % i 8 %. Otrzymane materiały dwukrotnie przetworzono. Zbadano wpływ ponownego przetwórstwa na strukturę chemiczną i wybrane właściwości mechaniczne, termiczne i przetwórcze. Analiza FTIR pozwoliła na potwierdzenie pełnego przereagowania reagentów oraz określenie struktury otrzymanych elastomerów termoplastycznych. Stwierdzono także, że w materiałach poddanych dwukrotnemu przetwórstwu dochodzi do zmian w udziale wiązań wodorowych w obrębie grupy uretanowej. Zaobserwowano również różnice we właściwościach mechanicznych i fizycznych poli(estro-uretanów). Na podstawie badań termogravimetrycznych wykazano, że degradacja termiczna otrzymanych materiałów zachodzi dwuetapowo, bez względu na fakt, iż materiały były dwukrotnie przetworzone, czy zawartość segmentów sztywnych. Ponowne przetwórstwo wpłynęło natomiast na przyspieszenie degradacji segmentów

content, an increase in hardness was observed in comparison to materials based on prepolymers with 6% NCO content. This is due to the higher content of rigid segments, which influence the hardness and stiffness of poly(ester-urethanes). The content of rigid segments depends on the amount of isocyanate and chain extender, as they are responsible for the physical crosslinking [12]. As their content increased, the density of the obtained TPUs also increased slightly. Re-processing of the materials did not significantly affect their hardness and density.

4. Summary

In this study, poly(ester-urethanes) obtained from bio-glycol and prepolymers with unreacted isocyanate groups of 6 % and 8 %, respectively, were synthesized. The materials obtained were reprocessed twice. The effects of reprocessing on the chemical structure and certain mechanical, thermal and processing properties were investigated. FTIR analysis allowed confirming the full reactivity of the reactants and determining the structure of the obtained thermoplastic elastomers. It was also found that in the materials subjected to double processing there are changes in the proportion of hydrogen bonds within the urethane group. The differences in mechanical and physical properties of poly(ester-urethanes) were also observed. Thermogravimetric studies have shown that thermal degradation of the obtained materials occurs in two stages, irrespective of the fact that the materials were processed twice or of the content of rigid segments. However, the reprocessing influenced the acceleration of the degradation of elastic segments. The effect of the rigid segments content on the mechanical properties of the materials obtained was found on the basis of the studies carried out. Poly(ester-urethanes) synthesized from prepolymers with lower percentages of unreacted NCO groups showed better mechanical properties. With an increase in the content of rigid segments the hardness of the obtained TPUs increased. No negative effect of processing on the hardness and density of poly(ester-urethanes) was found.

elastycznych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono wpływ zawartości segmentów sztywnych na właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów. Poli(estro-uretany) zsyntezowane z prepolimerów o niższej procentowej zawartości nieprzereagowanych grup NCO charakteryzowały się lepszymi właściwościami mechanicznymi. Wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych zwiększyła się twardość otrzymanych TPU. Badania nie wykazały negatywnego wpływu przetwórstwa na twardość oraz gęstość poli(estro-uretanów).

Literatura/Literature

- [1] PlasticsEurope, „Tworzywa sztuczne: Fakty 2020”. [Online]. Available: <https://www.plasticseurope.org/pl/newsroom/aktualnosci/nowy-raport-plasticseurope-tworzywa-sztuczne-fakty-2020>. [Accessed: 01-Apr-2021].
- [2] Datta J., Głowińska E., Włoch M., “Mechanical Recycling via Regrinding, Rebonding, Adhesive Pressing, and Molding,” in *Recycling of Polyurethane Foams*, Elsevier, 2018, pp. 57–65.
- [3] Rzymiski W., *Polimery*, 2005, **50**, 4, 249–254.
- [4] Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J., *Materiały poliuretanowe.*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2016.
- [5] He Y., Xie D., and Zhang X., *J. Mater. Sci.*, 2014, **49**, 21, 7339–7352.
- [6] Florjańczyk Z., Penczek S., *Chemia Polimerów*, tom III. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
- [7] Niciński K., “Przegląd elastomerów termoplastycznych,” 2021. [Online]. Available: <https://www.plastech.pl/wiadomosci/Przegląd-elastomerow-termoplastycznych-16272?p=2>. [Accessed: 01-Apr-2021].
- [8] Wirpsza Z., *Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie.* Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1991.
- [9] Czupryński B., *Zagadnienia z chemii i technologii poliuretanów.* Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2004.
- [10] Das S., Pandey P., Mohanty S., and Nayak S.K., *Mater. Express*, 2015, **5**, 5, 377–389.
- [11] Głowińska E., Wolak W., Datta J., “Eco-friendly Route for Thermoplastic Polyurethane Elastomers with Bio-based Hard Segments Composed of Bio-glycol and Mixtures of Aromatic–Aliphatic and Aliphatic–Aliphatic Diisocyanate,” *J. Polym. Environ.*, 2021.
- [12] Datta J., Kasprzyk P., *Polym. Eng. Sci.*, 2018, **58**, E14–E35.