

Warszawa, dn. 23.02.2021 r.

mgr inż. Marlena Roguszevska

Katedra Chemii i Technologii Pomerów

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.: *Optymalizacja struktury poli(węglano-uretanów) jako składników klejów i powłok*

Promotor: prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski

Rozprawa doktorska zatytułowana „Optymalizacja struktury poli(węglano-uretanów) jako składników klejów i powłok” dotyczy dwóch wątków badawczych:

- chemicznej modyfikacji oligowęglanodiolu na bazie 1,6-heksanodiolu za pomocą alifatyczno-aromatycznych oligoestrodiolei bazujących na odpadowym poli(tereftalanie etylenu) i „krótkich” diolach, a następnie zastosowania finalnego oligo(estro-węglano)diolu do otrzymywania jednoskładnikowych klejów poliuretanowych (PUR) utwardzalnych parą wodną;
- otrzymywania materiału o charakterze hybrydowym – epoksydowo-poliuretanowego w wyniku fizycznej modyfikacji czterofunkcyjnego oligoestrolu na bazie kwasu rycynolowego i małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej (bazującej na bisfenolu A), za pomocą oligowęglanodiolu na podstawie mieszaniny dioli – 1,5-pentanodiolu i 1,6-heksanodiolu, a następnie zastosowania zmodyfikowanego oligoestrolu do otrzymywania powłok ochronnych do metali.

W pierwszej części pracy przedstawiono przegląd literatury, który podzielono na dziesięć rozdziałów. W pierwszym rozdziale omówiono najważniejsze zagadnienia dotyczące poliuretanów, w tym metody ich otrzymywania oraz surowce do ich syntezy. Wpływ struktury chemicznej poliuretanów na ich właściwości został omówiony w rozdziale drugim. W kolejnym rozdziale przedstawiono cechy poliuretanów na bazie oligowęglanodioli, a także metody syntezy tych cennych oligomeroli z możliwością zastosowania uciążliwego dla środowiska dwutlenku węgla. Innym przykładem oligomeroli zapewniających poliuretanom dobre właściwości są oligoestrole. W rozdziale czwartym omówiono sposoby otrzymywania oligoestrolu, a także cechy poli(estro-uretanów). Do syntezy PUR stosowane mogą być także surowce odnawialne, m.in. olej rycynowy, który opisano w rozdziale piątym. Poliuretany

zawierające olej rycynowy charakteryzują się dobrą wytrzymałością mechaniczną, jednak są sztywne. Około 90% łańcuchów kwasów tłuszczowych znajdujących się w oleju rycynowym stanowi kwas rycynolowy omówiony w rozdziale szóstym. Może on być otrzymywany w wyniku zasadowej hydrolizy oleju rycynowego. Ze względu na obecność II-rzędowej grupy hydroksylowej i wiązania podwójnego może stanowić surowiec do syntezy poliuretanów oraz modyfikacji innych oligomeroli. W rozdziale siódmym przedstawiono żywice epoksydowe, jako źródło segmentów aromatycznych oraz sposoby ich modyfikowania w celu przeciwdziałania kruchości i małej udarności materiałów, w których są stosowane. Innym źródłem pierścieni aromatycznych, w tym segmentów alifatyczno-aromatycznych, może być odpadowy poli(tereftalan etylenu). W związku ze stale rosnącą ilością odpadowych opakowań z tworzyw polimerowych, coraz większą uwagę kieruje się na ponowne wykorzystanie odpadów. W rozdziale ósmym przybliżono najczęściej stosowane metody recyklingu PET. Szczególnie użyteczny jest recykling chemiczny (surowcowy), który pozwala na odzyskanie monomerów do syntezy PET, a także innych użytecznych surowców, np. tereftalanu bis-2-hydroksyetylu (BHET). W dwóch ostatnich rozdziałach przedstawiono rodzaje, właściwości oraz sposób utwardzania klejów i powłok poliuretanowych.

Pierwszy rozdział części badawczej dotyczy chemicznej modyfikacji struktury oligowęglanodiolu poprzez transestryfikację za pomocą alifatyczno-aromatycznego oligoestrodiołu na bazie odpadowego PET i „krótkich” dioli (zawierających 4–5 atomów węgla w łańcuchu). Tak zmodyfikowany oligowęglanodiol posłużył do wytworzenia prepolimerów uretanowych, a następnie reaktywnych jednoskładnikowych klejów poliuretanowych. W pierwszym etapie badań prowadzono alkoholizę PET „krótkimi” diolami (1,4-butanodiolem, 1,5-pentanodiolem, glikolem neopentylowym) lub ich mieszaninami (1,4-butanodiol z 1,5-pentanodiolem i 1,4-butanodiol z glikolem neopentylowym), usuwając produkt uboczny – glikol etylenowy – z wykorzystaniem destylacji azeotropowej. Otrzymano alifatyczno-aromatyczne oligoestrodiole o średnich masach molowych 400–650 g/mol. Dla ułatwienia późniejszej optymalizacji składu finalnego oligo(estro-węglano)diolu, otrzymane oligoestrodiole poddawano reakcji homopolikondensacji w celu uzyskania takiej samej masy molowej jaką charakteryzował się oligowęglanodiol na bazie 1,6-heksanodiolu (ok. 2000 g/mol). Następnie opisano sposób optymalizacji temperatury i czasu prowadzenia reakcji diolu oligo(węglanu heksametylenu) i oligoestrodiołu. Określono optymalne warunki prowadzenia procesu transestryfikacji – czas reakcji wynoszący 3 h oraz temperaturę reakcji $180 \pm 5^\circ\text{C}$. W przypadku dłuższego prowadzenia reakcji nie obserwowano zmian struktury

oligo(estro-węglano)dioli w widmach ^1H NMR, zaś w wyższych temperaturach dochodziło do dekarboksylacji wiązań węglanowych. Używane oligoestrodiole i oligowęglanodiol były ciałami stałymi, a otrzymywany produkt w postaci ciekłej, co jest istotne z punktu widzenia późniejszych aplikacji. Zmiany widoczne w widmach ^1H NMR oraz ciekła postać produktu transestryfikacji potwierdzają wysoki stopień randomizacji segmentów węglanowych i estrowych. Przeprowadzona modyfikacja umożliwiła wyeliminowanie problemu krystalizacji otrzymywanych oligomeroli oligo(estro-węglanowych). W związku z tym, że otrzymywany produkt miał dużą lepkość, w kolejnym etapie prac badawczych optymalizowano jego skład. Oprócz lepkości brano pod uwagę również temperaturę zeszklenia, by zapewnić dobrą elastyczność finalnego materiału poliuretanowego. Do optymalizacji wykorzystano plan simpleksowo-kratowy. Na podstawie uzyskanych wyników wybrano optymalny skład pod względem zarówno lepkości, jak i temperatury zeszklenia – oligomerol na bazie 70%_{mol} diolu oligo(węglanu heksametylenu) (OWH2) i 30%_{mol} oligoestrodiołu będącego mieszaniną 67%_{mol} diolu oligo(tereftalanu 2,2-dimetylopropylenu) i 33%_{mol} diolu oligo(tereftalanu pentametylenu), charakteryzującego się średnią masą molową ok. 2000 g/mol, temperaturą zeszklenia wynoszącą (-41,3°C) oraz lepkością 10,8 Pa·s (w temp. 60°C). Wybrany oligo(estro-węglano)diol poddano reakcji z 4,4'-diizocyjanianem difenylometylenu (MDI) otrzymując prepolimery uretanowe, które utwardzano wilgocią z powietrza. W ostatnim etapie prac badawczych, badano właściwości mechaniczne (wytrzymałość na ścinanie spoin, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu) otrzymanych kompozycji klejowych oraz handlowego jednoskładnikowego kleju poliuretanowego BETAMATE 1100N. W przypadku każdej z badanych próbek klejonej opracowaną kompozycją (kształtki z PET, PS, PC klejone metodą „na zakładkę”) pęknięcie nastąpiło poza spoiną, co wskazuje na większą wytrzymałość mechaniczną spoin na ścinanie w porównaniu z wytrzymałością na rozciąganie klejonych materiałów. Adhezja i kohezja spoiny były większe niż kohezja badanych materiałów. Następnie otrzymane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi dla kleju BETAMATE 1100N. W przypadku próbek klejonych za pomocą BETAMATE do pęknięcia dochodziło w miejscu łączenia materiałów (na spoinie). Kompozycja na bazie modyfikowanego oligowęglanodiolu charakteryzowała się większą adhezją do klejonych materiałów (PET, PS, PC) oraz większą elastycznością w porównaniu z klejem BETAMATE. Wykazywała jednak nieco mniejszą wytrzymałość na rozciąganie. Ze względu na lepszą adhezję do klejonych materiałów opracowana kompozycja jest lepszym klejem do PET, PS i PC niż klej BETAMATE.

Drugi rozdział części badawczej przedstawia sposób syntezy materiałów powłokowych o charakterze hybrydowym (epoksydowo-poliuretanowym) na bazie małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej (bazującej na bisfenolu A) i kwasu rycynolowego. Otrzymany oligoestrol charakteryzował się dużą lepkością, dlatego poddany został modyfikacji liniowym oligowęglanodiolem na bazie 1,5-pentanodiolu i 1,6-heksanodiolu. Zmodyfikowany oligoestrol wykorzystano do tworzenia powłok. Na początku opisano sposób syntezy kwasu rycynolowego z oleju rycynowego. Otrzymany produkt scharakteryzowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) i spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR i ^{13}C NMR). W wyniku syntezy otrzymywano produkty zawierające od 80 do 85% kwasu rycynolowego. Resztę stanowiły estry kwasów tłuszczowych. W kolejnym kroku otrzymany kwas rycynolowy poddano reakcji addycji z małowcząsteczkową żywicą epoksydową na bazie bisfenolu A otrzymując czterofunkcyjny oligoestrol (OEs). Strukturę otrzymanego oligoestrolu wyznaczono za pomocą widm ^1H NMR i FTIR. Zoptymalizowano katalizator reakcji addycji kwasu rycynolowego do żywicy – bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (optymalne stężenie – 2,52 mmol/100 g żywicy). Zbadano także lepkość otrzymanego oligoestrolu (30,8 Pa·s) i oznaczono jego liczbę hydroksylową (200–210 mg KOH/g próbki). Ze względu na dużą lepkość otrzymanego oligoestrolu, prowadzono fizyczną modyfikację za pomocą dodatku liniowych oligomeroli: diolu oligo(węglań heksametylenu-*co*-pentametylenu) (OWHP1) o masie molowej ok. 1000 g/mol, oligoeterolu – glikolu oligo(oksypropylenowego) (PPG1) o masie molowej ok. 1000 g/mol oraz oligobutadienu zakończonego grupami hydroksylowymi (HTPB) o masie molowej ok. 2800 g/mol. Największe zmiany w lepkości składnika oligomerolowego zaobserwowano w przypadku dodatku glikolu oligo(oksypropylenowego) (PPG1). Najmniejszy wpływ na lepkość miała modyfikacja za pomocą diolu oligo(węglań heksametylenu-*co*-pentametylenu) (OWHP1). Największe różnice zaobserwowano przy 30%_{wag.} modyfikatora – najmniejszą lepkość (4,6 Pa·s) miał składnik oligomerolowy z PPG1, ponad 2-krotnie większą lepkość (11,0 Pa·s) wykazywał oligoestrol modyfikowany oligobutadienem (HTPB), zaś największą lepkością (14,2 Pa·s) charakteryzował się składnik oligomerolowy z oligowęglanodiolem (OWHP1). Następnie wytworzono powłoki na bazie czterofunkcyjnego oligoestrolu fizycznie modyfikowanego oligowęglanodiolem i polimerycznego 4,4'-diizocyjanianu difenylometylenu (pMDI). W celu zapewnienia odpowiedniego czasu utwardzania zoptymalizowano rodzaj i stężenie katalizatora utwardzania kompozycji epoksydowo-poliuretanowej. Na podstawie otrzymanych wyników badań czasów utwardzania (pyłosuchości) wytypowano katalizator – dilaurylian dibutylocyny(IV) (DBTDL) o stężeniu 0,098 mmol na 100 g kompozycji

epoksydowo-poliuretanowej. W tym przypadku czas utwardzania wynosił 22 min. Następnie zbadano właściwości mechaniczne (elastyczność, twardość, odporność na zarysowanie) otrzymanych powłok bazujących na oligoestrolu modyfikowanym oligowęglanodiolem i porównywano je z wynikami uzyskanymi dla powłok na bazie oligoestrolu modyfikowanego oligoeterolem na bazie tlenu propylenu bądź oligobutadieniem zakończonym grupami OH. Modyfikacja oligoestrolu za pomocą oligowęglanodioli, oligoeteroli i oligobutadienu powodowała zwiększenie odporności na zarysowanie i zginanie (elastyczność) wytwarzanych powłok. Największą odpornością na zarysowanie i zginanie oraz największą elastycznością charakteryzowała się powłoka, w której do modyfikacji oligoestrolu użyto diolu oligo(węglanu heksametylenu-*co*-pentametylenu) (OWHP2). Dodatkowo powłoka ta charakteryzowała się najlepszą adhezją do podłoża (miedziana płytką) ze wszystkich badanych powłok. Wyniki uzyskane dla powłok na bazie oligobutadienu jako modyfikatora oligoestrolu były zbliżone do wyników powłok na bazie oligoestrolu modyfikowanego oligowęglanodiolem (OWHP2). Na koniec wytworzono powłoki z dodatkiem napełniaczy nieorganicznych (węglanu wapnia, nanomagnetytu (Fe_3O_4) oraz sadzy), zbadano ich właściwości fizykomechaniczne (elastyczność, twardość, odporność na zarysowanie) i antykorozyjne, a następnie porównywano z powłokami bez dodatków napełniaczy. Najlepsze właściwości fizykomechaniczne (elastyczność, twardość, odporność na zarysowanie) i antykorozyjne wykazywała powłoka o 50%_{wag.} zawartości oligowęglanodiolu. Dodatki w postaci napełniaczy nieorganicznych pogarszały właściwości powłok. Podsumowując, fizyczna modyfikacja czterofunkcyjnych oligoestrolu na podstawie kwasu rycynolowego i żywicy epoksydowej na bazie bisfenolu A, za pomocą oligowęglanodioli (najkorzystniej diolu oligo(węglanu heksametylenu-*co*-pentametylenu) o średniej masie molowej ok. 2000 g/mol), a następnie reakcja modyfikowanego oligoestrolu z polimerycznym 4,4'-diizocyjanianem difenylometylenu (pMDI) pozwala na wytworzenie materiału o charakterze hybrydowym (epoksydowo-poliuretanowym), o dobrej wytrzymałości mechanicznej, adhezji, elastyczności, a także odporności korozyjnej.

Słowa kluczowe: poliuretany; oligowęglanodiole; jednoskładnikowe kleje poliuretanowe; powłoki poliuretanowe; materiały hybrydowe