

STRESZCZENIE

Pianki poliuretanowe to popularne materiały polimerowe otrzymywane w wyniku reakcji diizocyjanianu z poliolem w obecności środka spieniającego. Wspomniane komponenty otrzymywane są głównie ze źródeł petrochemicznych. Kończące się zasoby paliw kopalnych oraz problem dużego zanieczyszczenia środowiska i zmian klimatycznych wymuszają na producentach takich materiałów szukania ekologicznych rozwiązań, które będą w jak najmniejszym stopniu ingerować w środowisko naturalne. Jednym z rozwiązań jest stosowanie do produkcji pianek poliuretanowych surowców pochodzenia biologicznego, np. olejów roślinnych lub popularnych polisacharydów takich jak skrobia i celuloza. Surowce te należą do źródeł odnawialnych, są stosunkowo tanie i powszechnie dostępne, a otrzymywane z nich pianki poliuretanowe mogą ulegać biodegradacji. Znanym polimerem naturalnym, jest chitozan będący głównie składnikiem egzoszkieletów bezkręgowców morskich, pancerzy owadów i ścian komórkowych niektórych grzybów. Związek ten jest główną pochodną chityny otrzymywaną na drodze jej N-deacetylacji. Do tej pory w literaturze nie spotykano informacji na temat wykorzystania chitozanu do otrzymywania polioli, które następnie znalazłyby zastosowanie w produkcji pianek poliuretanowych.

W obecnej pracy przeprowadzono reakcje hydroksyalkilowania chitozanu glicydolem i węglanem etylenu w różnym środowisku (woda, glicerol), które pozwoliły otrzymać poliole. Wykorzystano 5 rodzajów chitozanów, różniących się masą cząsteczkową: chitozan rozpuszczalny w wodzie, oligomer chitozanu, chitozan o małej, średniej i dużej masie cząsteczkowej. Opracowano 4 metody syntezy polioli z chitozanu rozpuszczalnego w wodzie. W pierwszej prowadzono reakcje hydroksyalkilowania polimeru za pomocą glicydolu i węglanu etylenu w środowisku wodnym. W czasie reakcji glicydol reagował z wodą dając glicerol, w którym polimer się roztwarzał, dlatego też w drugiej metodzie od razu zastosowano dodatek tego związku. W kolejnej próbie zaobserwowano, że chitozan roztwarza się w samym glicydolu, dzięki czemu związek ten mógł pełnić zarówno rolę reagenta jak i rozpuszczalnika w pierwszym etapie reakcji hydroksyalkilowania. W ostatniej metodzie wszystkie składniki, tj. chitozan, glicydol i węglan etylenu bez dodatku katalizatora zmieszano razem, natomiast po całkowitym przereagowaniu glicydolu dodano węglan potasu, aby umożliwić zajście reakcji z udziałem węglanu etylenu. W przypadku oligomeru chitozanu zaproponowano 3 metody otrzymywania polioli, analogicznie jak w przypadku chitozanu rozpuszczalnego w wodzie, pomijając metodę, w której stosowano wodę jako rozpuszczalnik. Chitozany o małej, średniej i dużej masie cząsteczkowej charakteryzowały się dużo większą masą cząsteczkową w porównaniu do chitozanu rozpuszczalnego w wodzie i oligomeru. Dlatego też ich dużą wadą

była mała rozpuszczalność. W związku z tym, nie wszystkie metody zaproponowane w przypadku dwóch poprzednich polimerów mogły zostać wykorzystane w tym przypadku. Stwierdzono, że chitozan preferuje rozpuszczalniki o dużej stałej dielektrycznej, np. glicerol i węglan etylenu. Zaproponowano 2 metody syntezy: pierwszą stanowiło hydroksyalkilowanie chitozanów glicydołem i węglanem etylenu w środowisku glicerolu, a drugą zmieszanie wszystkich składników razem, gdzie początkowo węglan etylenu pełnił rolę rozpuszczalnika. Zbadano przebieg reakcji hydroksyalkilowania chitozanu glicydołem i węglanem etylenu. Stwierdzono, że chitozan rozpuszczalny w wodzie charakteryzuje się większą reaktywnością niż oligomer chitozanu ze względu na większy stopień deacetylacji. Podczas reakcji hydroksyalkilowania chitozanu w środowisku glicerolu, glicydol reagował zarówno z polimerem jak i z glicerolem prowadząc do otrzymywania wielofunkcyjnych polioli. Środowisko glicerolu sprzyjało reakcji hydroksyalkilowania w porównaniu do środowiska wodnego, gdzie glicydol reagował głównie z wodą. W reakcji prowadzonej bez udziału rozpuszczalników stwierdzono niewielki udział reakcji oligomeryzacji glicydolu. W przypadku, gdy jako rozpuszczalnik zastosowano węglan etylenu bez dodatku katalizatora, chitozan reagował głównie z glicydołem.

Otrzymane poliole miały postać ciemnych, wolno przelewających się żywic, dobrze mieszalnych z polimerycznym diizocyjanianem 4,4'-difenyloketanu. Zbadano ich właściwości fizyczne: gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe oraz zmiany tych właściwości w funkcji temperatury. Oznaczono masę cząsteczkową polioli za pomocą techniki GPC oraz wykonano analizę spektralną za pomocą widm IR, $^1\text{H-NMR}$ i MALDI-ToF. Za pomocą tej ostatniej techniki stwierdzono obecność produktów powstałych głównie na drodze homopolimeryzacji glicydolu oraz reakcji hydroksyalkilowania glicerolu glicydołem. Poliole poddano spienianiu stosując wodę, polimeryczny diizocyjanian 4,4'-difenyloketanu, katalizator trietyloaminę i środek powierzchniowo czynny. Opracowano optymalne składy kompozycji, otrzymując dla każdego polioliu dwa rodzaje pianek poliuretanowych z 2% i 3% wody. Pianki poddano badaniu właściwości użytkowych: gęstości pozornej, chłonności wody, współczynnika przewodzenia ciepła, stabilności wymiarów w podwyższonej temperaturze. Zbadano także kształt i wielkość porów, odporność termiczną metodą statyczną i dynamiczną oraz wytrzymałość na ściskanie i biodegradowalność pianek. Gęstość pianek poliuretanowych zawierała się w przedziale 50 do 80 kg/m³. W strukturze pianek przeważały pory zamknięte, o czym świadczyła mała chłonność wody, która w większości przypadków wynosiła poniżej 4% po 24 godzinach badania. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego wykazały, że pianki charakteryzowały się eliptycznym kształtem porów, niekiedy zbliżonym do sfer.

rycznego, o grubości ścianek poniżej 20 μm . Pianki poliuretanowe, zwłaszcza te otrzymane z polioli o większych masach cząsteczkowych charakteryzowały się dobrymi właściwościami termoizolacyjnymi, uzyskując wartość współczynnika przewodzenia ciepła ok. 0,0250 W/mK. Pianki były odporne na działanie temperatury 150 °C, mierzone ubytkiem masy, a najmniejsze ubytki masy (poniżej 10%) wykazywały pianki z merami chitozanów o większej masie cząsteczkowej. Niektóre z pianek wykazywały również dobrą odporność termiczną w temperaturze 175 °C. Badania wykazały zatem, że dodatek chitozanu poprawia odporność termiczną pianek, podczas gdy tradycyjne sztywne pianki poliuretanowe tracą swoje właściwości użytkowe powyżej 90-100 °C. Wygrzewanie w temperaturze 150 °C pianek opartych na chitozanie zwiększa ich wytrzymałość na ściskanie, ze względu na proces dosieciowywania. W przypadku wyższej temperatury występuje degradacja, która powoduje obniżenie wytrzymałości na ściskanie niektórych pianek; jest ona jednak wciąż wyższa niż pianek sezonowanych w temperaturze pokojowej. W przypadku niektórych pianek otrzymanych z chitozanu o małej, dużej i średniej masie cząsteczkowej wartość wytrzymałości w temperaturze powyżej 150 °C osiągała nawet około 1 MPa, co wynikało z tworzenia się struktur grafitowych w piance.

Pianki poliuretanowe zawierające mery hydroksyalkilowanego chitozanu były częściowo biodegradowalne, osiągając stopień biodegradacji 28-54% po 28 dniach sezonowania w glebie. Zauważono, że zdolność do degradacji miała związek z zawartością chitozanu w polioli i rosła, wraz z większym udziałem polimeru naturalnego w piance poliuretanowej. Poliole były biodegradowalne w 100%.