

Poliestrski polioli za poliuretane

Polyester Polyols for Polyurethanes

D. Pangeršič¹, U. Primožič, HELIOS Domžale

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-04-21

V prispevku so obravnavani poliestrski polioli kot reakcijska komponenta za poliuretanske materiale. Opisana je njihova razdelitev, področja uporabe, lastnosti ter sinteza v industrijskem merilu. Natančneje je predstavljen vpliv izbire monomerov na lastnosti poliestrskih poliolov ter nekatere povezave med zgradbo, molsko maso, hidroksilnim številom in viskoznostjo.

Ključne besede: poliestri, polioli, hidroksilno število, viskoznost, molska masa, kristaliničnost

In article are described polyester polyols as reaction components for polyurethane materials. There is described their classification, application fields, properties and synthesis in industrial scale. More detail is described influence of different monomers on characteristics of polyester polyols and some correlations between structure, molecular weight, hydroxyl number and viscosity.

Key words: polyester, polyol, hydroxyl number, viscosity, molecular weight, crystallinity

1 Uvod^{1,2,4,6,7}

Osnovni komponenti za poliuretane sta polioli in izocianat s karakterističnimi hidroksilnimi (-OH) in izocianatnimi (-NCO) skupinami. Najpomembnejši skupini poliolov sta polietri in poliestri. Polietri dajo produkte z boljšo odpornostjo proti hidrolizi in so cenovno ugodnejši ter imajo običajno nižjo viskoznost, kar omogoča lažje delo z materialom. Poliestri se odlikujejo po boljših mehanskih in termičnih lastnostih.

Glavna področja uporabe poliuretanov so: avtomobilska, pohištvena, čevljarska in embalažna industrija, premazi, lepila ter konstrukcijski in izolacijski materiali. Zahtevane kemijske, mehanske in aplikativne lastnosti ter cenovna dostopnost materialov odločajo o izbiri vrste poliola.

Poliestrski polioli so nasičeni poliestri s končnimi hidroksilnimi skupinami, dobljeni kot produkti kondenzacijske reakcije med večfunkcionalnimi alkoholi in kislinami. Najpomembnejša kislina je adipinska, uporabljajo pa se še kisline AGS (zmes adipinske, jantarne in glutarne kisline), sebacinska, dodekandiojska, tereftalna, izoftalna, ftalanhidrid. Kot alkoholi se uporabljajo: etilenglikol, dietilenglikol, 1,4 butandiol, 1,6 heksandiol, neopentilglikol. Razvejenost oz. povečanje funkcionalnosti dosežemo z uporabo triolov (npr. trimetilolpropan).

Produkt poliestrifikacije je tudi voda, ki jo med reakcijo odstranjujemo iz reakcijske zmesi in navadno predstavlja količino do 15% glede na začetno zatehto. Manjši dobiček in dejstvo, da so surovine dražje, je razlog za višje cene poliestrov od polietrov.

Struktura poliolov določa končne lastnosti produktov. Najpomembnejši dejavniki so: molska masa, funkcionalnost ter zgradba poliolne verige. Molske mase so v območju od 200 do 10.000, funkcionalnost od 2 do 8. Pomembni parametri so še hidroksilno in kislinsko

število, vsebnost vode, viskoznost, barva, kristaliničnost...

Poleg že omenjenih poliestrskih poliolov se uporabljajo še polikaprolaktonski in polikarbonatni dioli z boljšo hidrolitsko obstojnostjo.

2 Koleracija med viskoznostjo in hidroksilnim številom

Pomembnejša lastnost poliola - predvsem za nadaljnjo reakcijo - je koncentracija hidroksilnih skupin, ki reagirajo z izocianatnimi skupinami v poliuretane. Število hidroksilnih skupin določamo z merjenjem hidroksilnega števila in jih izražamo v mg KOH/g smole. Pri določevanju hidroksilnega števila hidroksilne skupine poliola reagirajo s prebitkom acetanhidrida, presežnega titiramo s KOH in na podlagi porabe le-tega sklepamo na koncentracijo hidroksilnih skupin. Metoda je dokaj dolgotrajna, pogoste so tudi razlike med različnimi laboratoriji.

Koncentracija hidroksilnih skupin je povezana z molskimi masami (pri nižjih molskih masah je hidroksilno število večje), le-te pa z viskoznostjo. Z merjenjem hidroksilnega števila in viskoznosti vzorcev smo želeli preveriti njuno soodvisnost v območju, ki je zanimivo s praktičnega stališča.

V diagramu 1 so prikazani rezultati meritev 45 vzorcev, ki smo jim ugotovili hidroksilno število (DIN ISO 4629) in viskoznost (viskozimeter Haake RV12, MV II) pri 35°C. Vzorci so poliestrski polioli, sintetizirani iz adipinske kisline ter etilenglikola in dietilenglikola v konstantnem razmerju.

3 Korelacije med sestavo, tališči in viskoznostjo

Poliestrskim poliolom lahko enostavno spreminjamo lastnosti z različnim izborom osnovnih gradnikov - večfunkcionalnih alkoholov in kislin. Spreminjamo lahko tudi dolžino verig oz. povprečno molsko maso poliola

¹ Mag. Dore PANGERŠIČ
HELIOS
Kolčeva 65, 1230 Domžale

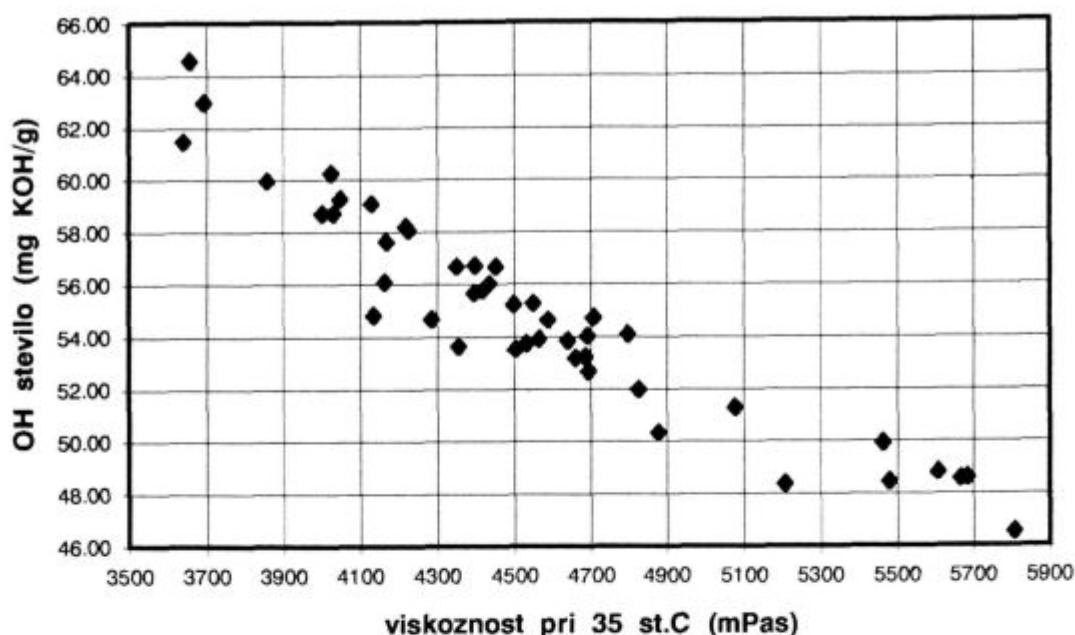


Diagram 1: Zveza med viskoznostjo in hidroksilnim številom za poliestrski poliol iz adipinske kisline, dietilenglikola in etilenglikola

z različnim razmerjem reaktantov. Preko vrednosti hidroksilnega števila potem lahko teoretično sklepamo na povprečno molsko maso.

Linearni poliolli so zaradi svoje pravilne strukture pri sobni temperaturi večinoma trdni. S spreminjanjem sestave se spreminja tudi temperatura prehoda iz trdnega v tekoče stanje.

Sintetizirali smo poliestre iz lineranih dvofunkcionalnih alkoholov $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ in linearnih dvofunkcionalnih kislin $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ s splošno osnovno formulo $--(\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_y-\text{CO})_n--$.

Poliestrom smo izmerili temperature tališča oz. temperature prehoda med trdnim kristalnim in tekočim stanjem z metodo Koflerjeve mizice. Rezultati (**Tabela 1**) se nekoliko razlikujejo od tistih, dobljenih s TMA in DSC, vendar primerjalno dajejo enako usmeritev.

4 Rezultati in diskusija

Iz **diagrama 1** je razvidno, da so spremembe hidroksilnega števila dobro opazne na spremembah viskoznosti. Območje 6 enot hidroksilnega števila (od 52 do 58), ki je v praksi dovoljeno za poliol določene kakovosti, se izraža v viskoznosti v območju 700 mPas. Tako lahko z merjenjem viskoznosti sklepamo na končno hidroksilno število vzorca. Meritev viskoznosti je hitrejša in enostavnejša metoda, ob naključnem ponavljanju meritev pa je merjenje viskoznosti pokazalo tudi večjo ponovljivost rezultatov.

S podaljševanjem verige C-C v osnovni ponavljajoči se enoti (alkohola ali kisline) se tališče poliestrov zvišuje. Energija za rotacijo vezi C-O v estrski skupini je nižja od rotacijske energije vezi C-C. Z daljšanjem verige C-C se urejenost polimernih verig večja, s tem tudi

Tabela 1: Odvisnost temperature tališča poliestrskih poliolov od vrste monomerov

teoretična molska masa	alkohol (x)	kislina (y)	$T_m(1)$ (°C)	$T_m(2)$ (°C)	$T_m(3)$ (°C)	območje prehoda (4) (°C)
2000	2	4	46			
	4	4	48			
	6	4	51			
4000	6	4	54	55	59	17
	6	10	66	67	72	15
	6	12	71	73	75	9

Tabela 2: Odvisnost temperature tališča poliestrskih poliolov od molske mase

sestava	teoretična molska masa	$T_m^{(1)}$ (°C)
x = 6 y = 4	1000	46
	2000	51
	4000	54
x = 4 y = 4	800	38
	2000	47
	2800	48

(1) temperatura prehoda, ugotovljena z metodo Koflerjeve mizice (DIN 53736/B)

(2) temperatura prehoda, ugotovljena z DSC

(3) temperatura prehoda, ugotovljena s TMA

(4) območje temperaturnega prehoda, ugotovljeno z DSC

energija, potrebna za kristalizacijo, vpliv estrske skupine na tališče zaradi sekundarnih vezi pa je majhen^{1,3,5}. Ta smer je opazna tako pri povečevanju dolžine monomernih alkoholov kot pri povečevanju dolžine kislin. Tališče se zvišuje tudi pri daljšanju verig oz. povečanju molske mase (**Tabela 2**).

Samo linearna struktura poliestrskega poliola pa ni zadosten pogoj za kristaliničnost. Poliol, sintetiziran iz adipinske kisline, etilenglikola in dietilenglikola, ki smo mu izmerili viskoznost in hidroksilno število v prvem delu, ne kaže kristaliničnosti. Etrska vez dietilenglikola ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$) onemogoča tesno zlaganje verig.

Ce uporabimo v poliolu dva alkohola ($x=2$ in $x=4$) v različnih razmerjih z adipinovo kislino ($y=4$), je tališče nižje, kot če je prisotna samo ena vrsta alkohola. Pri vgradnji teh dveh različnih alkoholov v verigo očitno prihaja do interakcij in s tem do nižjega tališča, kot pri uporabi samo enega alkohola.

Temperatura tališča ter območje prehoda iz trdnega v tekoče stanje je posebno pomembno pri poliolih, namenjenih za poliuretanska talilna lepila. Teoretične molske mase teh poliolov so okrog 4000, sintetizirani pa so iz 1,6 heksandiola ($x=6$) in dvofunkcionalnih kislin (adipinska $y=4$, sebacinska $y=10$, dodekandiojska $y=12$). S temi poliolli dobijo lepila poleg trdnega stanja pri sobni temperaturi tudi oster temperaturni prehod pri taljenju. Iz tabele je razvidno, da ima poliol, sintetiziran iz 1,6 heksandiola in dodekandiojske kisline, najvišjo temperaturo

tališča od izbranih poliolov in obenem najožji interval prehoda iz trdnega v tekoče stanje.

Tako bi za izdelavo talilnega lepila izbrali ta poliol, za izboljšanje drugih lastnosti lepila, bi še uporabili poliol na bazi aromatskih kislin za boljšo adhezijo ter poliol iz neopentilglikola za dobro kemijsko odpornost⁸. Ustrezna kombinacija vseh treh vrst poliolov je eden izmed pogojev za zagotovitev ustreznih končnih lastnosti takega lepila.

5 Literatura

- ¹ G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, New York, 1985
- ² J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes: Chemistry and Technology*, John Wiley & Sons, 1962
- ³ I. Goodman, J. A. Rhys, *Polyesters*, Vol. 1, Iliffe Books, 1965
- ⁴ G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser, 1985
- ⁵ H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, 1971
- ⁶ G. Woods, *The ICI Polyurethanes Book*, 2nd ed., John Wiley and Sons, 1990
- ⁷ C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, 2nd ed., Elsevier Science Publishers, 1992
- ⁸ A. M. Howard, J. W. Nowicki, D. Green, *Paints and Varnishes*, 1996, 3, 37