

Mgr inż. Dominik Wołosz

Warszawa, dn. 11.09.2023

Wydział Chemiczny

Katedra Chemii i Technologii Polimerów

Politechnika Warszawska

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

pt. „Badania nad syntezą i właściwościami poliuretanów bezizocyjanianowych”

Promotor: prof. dr hab. inż. Paweł Parzuchowski**Promotor pomocniczy:** dr inż. Magdalena Mazurek-Budzyńska

Klasyczne metody syntezy poliuretanów (**PUR**) polegają na reakcjach poliaddycji stopniowej oligodiolu (oligoestrodiołu, oligoeterodiolu lub oligowęglanodiolu), diizocyjanianu oraz przedłużacza łańcucha (małocząsteczkowego α,ω -diolu lub α,ω -diaminy). Jednakże, ze względu na toksyczność diizocyjanianów, obecnie poszukiwane są alternatywne metody syntezy materiałów **PUR**, ograniczające stosowanie diizocyjanianów (oraz fosgenu), prowadzące do otrzymania tzw. bezizocyjanianowych **PUR** (**NIPU**).

Główny cel naukowy niniejszej rozprawy doktorskiej związany był z opracowaniem innowacyjnych metod syntezy materiałów **PUR**, eliminujących stosowanie diizocyjanianów. Był on skupiony wokół dwóch wątków badawczych: (1) badań nad syntezą oraz analizą struktury i właściwości bezizocyjanianowych poli(węglano-uretanów) (**NIPCU**), wykazujących atrakcyjne właściwości mechaniczne i termiczne, w oparciu o proces polikondensacji (transuretaniczacji), a także (2) badań nad syntezą oraz analizą struktury i właściwości unikalnych bezizocyjanianowych hydrofobowo modyfikowanych etoksyloowanych poli(hydroksy-uretanów) (**IFHEUR**) z wykorzystaniem procesu poliaddycji stopniowej oraz reaktywnego wytłaczania (**REX**), a następnie zbadaniem możliwości zastosowania wodnych roztworów **IFHEUR** jako zagęszczaczy asocjacyjnych.

Przyjęta strategia syntezy **NIPCU** i **IFHEUR**, zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju, zakładała pośrednie zagospodarowanie surowca odnawialnego – dwutlenku węgla (**CO₂**) – jak również wykorzystanie możliwie jak największej liczby i ilości bio-monomerów, oraz ograniczenie stosowania lotnych rozpuszczalników organicznych.

W ramach pierwszej części badań, otrzymano **NIPCU** w wyniku reakcji polikondensacji prekursora segmentów sztywnych (pochodnej bis(metylo karbaminianu) / bis(2-hydroksyetylo

karbaminianu)) z prekursorem segmentów elastycznych (oligowęglanodiolem). Dzięki odpowiedniej modyfikacji struktury prekursora segmentów sztywnych, otrzymano innowacyjne polimery na bazie alifatycznych, alifatyczno-alicyklicznych lub alifatyczno-aromatycznych termoplastycznych **NIPCU**, wykazujące atrakcyjne właściwości mechaniczne i termiczne. Wykazano, że struktura oraz zawartość segmentów sztywnych i elastycznych, silnie wpływały na właściwości mechaniczne i termiczne **NIPCU**. Właściwości mechaniczne uzyskanych **NIPCU** łączyły zarówno dużą wytrzymałość na rozciąganie (np. 43 MPa), jak i duże względne wydłużenie przy zerwaniu (np. 700%), co dotychczas nie zostało opisane w literaturze. Co interesujące, właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów były porównywalne do komercyjnie dostępnych poli(węglano-uretanów) otrzymanych na bazie diizocyjanianów. Ponadto, w ramach badań zbadano wpływ długości łańcuchów hydroksyalkilowych (C2–C10) w strukturze prekursora segmentów sztywnych oraz w **NIPCU** na przebieg reakcji ubocznych prowadzących do powstania ugrupowań mocznikowych. Przeprowadzone analizy spektroskopowe **NIPCU** oraz destylatów udowodniły, że jedynie w przypadku krótkich ugrupowań 2-hydroksyetylo- i 4-hydroksybutylo- karbaminianowych zaobserwowano ich silną podatność do ulegania wewnątrzcząsteczkowej reakcji ubocznej (back-biting), prowadzącej do tworzenia ugrupowań mocznikowych. W oparciu o reakcje modelowe udowodniono, że grupy mocznikowe w strukturze **NIPCU** mogły być przekształcane w ugrupowania uretanowe dzięki zastosowaniu oligowęglanodioli. W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono także innowacyjne alifatyczno-aromatyczne **NIPCU**, stanowiące alternatywę dla jednych z najpowszechniej otrzymywanych przemysłowo **PUR** na bazie diizocyjanianu 4,4'-difenylometanu, a także zaprezentowano unikalne **NIPCU** na bazie bio-diaminy tłuszczowej (PRIAMINE 1075). Nieusieciowana struktura otrzymanych materiałów oraz ich właściwości termoplastyczne zapewniają im niezwykle szeroki zakres potencjalnych zastosowań, analogiczny jak w przypadku klasycznych **PUR**.

W drugiej części badań, zaprezentowano zupełnie nową klasę wodorozcieńczalnych zagęszczaczy asocjacyjnych na bazie poli(hydroksy-uretanów) – **IFHEUR**. Opracowano przyjazną dla środowiska alternatywę dla klasycznych materiałów bazujących na wykorzystaniu diizocyjanianów. Syntezy **IFHEUR** wykorzystywały proces poliaddycji stopniowej bis(cyklicznego węglanu) oraz α,ω -diaminy za pomocą **REX**, dzięki czemu rozwiązano problemy związane z przegrzaniem i mieszaniem lepkiego stopu **IFHEUR**, oraz z powolną kinetyką aminolizy pięciocłonowych cyklicznych węglanów. Unikalna architektura **IFHEUR** miała kluczowy wpływ na ich właściwości reologiczne w roztworze wodnym. Ich właściwości lepkosprężyste były analogiczne do asocjacji międzycząsteczkowej

w roztworach wodnych, typowej dla standardowych układów otrzymywanych na bazie diizocyjanianów. W przeciwieństwie do znanych zagęszczaczy asocjacyjnych, **IFHEUR** zawierały grupy hydroksylowe w łańcuchach bocznych, co otworzyło nowy obszar badań w kierunku ich funkcjonalizacji i dopasowania właściwości reologicznych.

Słowa kluczowe: Bezizocyjanianowe poliuretany, poli(węglano-uretany), poli(hydroksy-uretany), zagęszczacze asocjacyjne, hydrofobowo modyfikowane etoksyłowane poliuretany, polimery otrzymane na bazie dwutlenku węgla, polimery otrzymane na bazie bio-monomerów.

Pomocnik Wolosz