

## STRESZCZENIE

Podstawowymi surowcami używanymi do otrzymywania poliuretanów są diizocyaniany (alifatyczne lub aromatyczne) oraz oligoestry lub oligoetery, które zawierają w swej budowie co najmniej dwie wolne grupy hydroksylowe. Dobierając odpowiednie surowce można otrzymać wiele produktów o różnych właściwościach i przeznaczeniu (pianki sztywne, elastyczne i półsztywne).

Obecnie poszukiwane są surowce do produkcji pianek poliuretanowych, które ułatwiłyby ich degradację. Z literatury wiadomo, że skrobia jako surowiec pochodzenia naturalnego, powinna być właściwym substratem do otrzymywania pianek o polepszonej biodegradowalności. Niniejsza praca dotyczy otrzymywania pianek poliuretanowych z polioli, do produkcji których użyto naturalnego surowca, jakim jest skrobia oraz przyjaznych ekologicznie węglanów alkilenowych. Ze względu na obecność merów skrobi w strukturze pianek oczekuje się, że powinny one ulegać biodegradacji.

W badaniach skoncentrowano się na opracowaniu warunków syntezy polioli z udziałem skrobi rozpuszczalnej oraz różnych czynników hydroksyalkilujących takich jak formaldehyd, glicydol i węglany alkilenowe. Budowę polioli potwierdzono za pomocą widm w podczerwieni, protonowego rezonansu magnetycznego i widm masowych. Oznaczono właściwości fizyczne otrzymanych polioli takie jak: gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe, a następnie poddano je spienianiu w reakcjach z polimerycznym 4,4'-diizocyanianem difenylometanu i wodą otrzymując sztywne pianki poliuretanowe. Następnie zbadano niektóre ich właściwości, takie jak gęstość pozorna, chłonność wody, średnia wielkość porów, stabilność wymiarów, odporność termiczna i wytrzymałość na ściskanie. Stwierdzono, że właściwości fizyczne otrzymanych pianek mieszczą się w zakresie właściwości typowych, sztywnych pianek poliuretanowych, a niektóre z otrzymanych pianek wykazują dodatkowo podwyższoną odporność termiczną i wytrzymałość mechaniczną. Pozwala to na uzyskanie poliuretanowych materiałów izolacyjnych o znacznie wyższej odporności termicznej niż dotychczas stosowane, które po badaniach aplikacyjnych mogłyby znaleźć zastosowanie w przemyśle jako izolacja termiczna, a tym samym umożliwić rozszerzenie asortymentu produktów wytwarzanych przez przemysł. Ponadto zaletą opisanej metody otrzymywania polioli jest to, że glicydol jest znacznie mniej toksyczny od stosowanych powszechnie w procesach hydroksyalkilowania oksiranów, a jego wysoka temperatura wrzenia w przeciwieństwie do typowych oksiranów sprawia, że proces może być prowadzony w reaktorach beciśnieniowych stosowanych w przemyśle chemicznym.

Glicydol także zwiększa funkcyjność otrzymywanych polioli w stosunku do dotychczas syntetyzowanych, a tym samym pozwala na otrzymanie pianek poliuretanowych o większej gęstości usieciowania, doskonałych właściwościach wytrzymałościowych i lepszej termoodporności, w porównaniu do typowych pianek poliuretanowych. Wydaje się również, że opracowana metoda syntezy może być łatwo przeniesiona ze skali laboratoryjnej do technicznej.

Wyniki otrzymanych badań można podsumować następująco:

Opracowano trzy nowe metody otrzymywania polioli z udziałem skrobi poddając ją hydroksyalkilowaniu formaldehydem, glicydołem i węglanami alkilenu w środowisku wodnym. Reakcje z glicydołem i węglanami alkilenowymi zachodzą z udziałem skrobi i wody dając mieszaninę złożoną polioli zawierających w swej strukturze zarówno mery skrobi jak i będących produktami hydroksyalkilowania wody. Opracowane sposoby otrzymywania polioli mogą być z powodzeniem stosowane jako nowe przyjazne ekologicznie metody syntezy nie wymagające używania toksycznych rozpuszczalników. Uzyskane poliole nadają się do otrzymywania sztywnych pianek poliuretanowych, zawierających w swej strukturze wbudowane mery skrobi, podczas gdy dotychczasowe metody stosowania skrobi do pianek poliuretanowych opierały się głównie na wprowadzaniu jej w formie addytywnej do kompozycji spienianej. Większość otrzymanych pianek wykazuje zespół właściwości fizycznych zbliżony do klasycznych, sztywnych pianek poliuretanowych, przewyższa je jednak znacznie pod względem odporności termicznej. Pianki poliuretanowe z merami skrobi są palne. Zastosowanie uniepalniaczy addytywnych o charakterze estrów kwasu fosforowego(V) i melaminy prowadzi do otrzymania spienionych tworzyw samogasnących o indeksie tlenowym 22,9 - 24,4.

## ABSTRACT

The basic raw materials applied for the preparation of polyurethanes are diisocyanates (aliphatic or aromatic) and oligoesters or oligoethers containing at least two free hydroxyl groups. By choosing the right raw materials, it is possible to receive various products with diverse properties (rigid, flexible and semi-rigid foams) and applications.

Currently, there are many studies conducted which aim at finding the new raw materials which can be applied for the preparation of polyurethane foams and that will facilitate their degradation at controlled conditions. The literature provides some information that starch as a natural raw material is a suitable substrate for obtaining foams with enhanced biodegradability. The study involves the production of polyurethane foams which are synthesized based on polyols, for the preparation of which the natural raw material such as starch and ecologically friendly alkylene carbonates are used. Due to the occurrence of starch units in the foam structure, their biodegradability is expected. The research focused on the development of the polyols synthesis conditions including soluble starch and various hydroxyalkylating agents such as formaldehyde, glycidol, and alkylene carbonates. The structure of polyols was confirmed by the infrared spectra, proton magnetic resonance spectra, and mass spectra. The physical properties, such as: density, viscosity and surface tension of the obtained polyols were determined, followed by foaming in reactions with polymeric diphenylmethane 4,4'-diisocyanate and water to obtain rigid polyurethane foams. Then, some of their properties of the products were examined, such as density, water absorption, average pore size, dimensional stability, thermal resistance, and compressive strength. It has been found that the physical properties of the foams obtained are within the range of typical rigid polyurethane foams, and some of the foams have exhibit additionally improved thermal resistance and mechanical strength. It allows to obtain polyurethane insulating materials with advanced thermal resistance than previously used, which after application tests could be used in an industry as thermal insulation, and thus enable to extend the range of products manufactured commercially.

Moreover, the advantage of the described method of the polyols synthesis is that glycidol is much less toxic than oxiranes used in the classical hydroxyalkylation processes, and its high boiling point, unlike typical oxiranes, makes the process possible to be carried out in non-pressure reactors applied in the chemical industry. Glycidol also increases the functionality of the polyols obtained in comparison with the previous methods, and thus

allows to obtain polyurethane foams with higher cross-linking density, excellent mechanical properties and improved heat resistance compared to typical polyurethane foams. It also seems that the developed synthesis method can be easily transferred from laboratory to technical scale.

The results of the research received can be summarized as follows:

Three new methods of the preparation of polyols based on the starch have been developed by hydroxyalkylation with formaldehyde, glycidol and alkylene carbonates in an aqueous medium. Reactions with glycidol and alkylene carbonates take place with the participation of starch and water, giving a mixture of polyols containing in their structure both starch units and hydroxyalkylated water products. The methods developed for obtaining polyols can be successfully used as new eco-friendly methods of synthesis that do not require the use of toxic solvents. The polyols obtained are suitable for the production of rigid polyurethane foams containing in their structure embedded starch units, while the hitherto used methods of using starch for polyurethane foams have been based mainly on an introduction starch in an additive form into the foamed composition. The majority of the foams obtained have a set of physical properties similar to the classical, rigid polyurethane foams, but it is considerably higher in terms of thermal resistance. Polyurethane foams with starch units are flammable. The use of additive flame retardants of the nature of phosphoric acid (V) and melamine leads to obtaining foamed self-extinguishing plastics with an oxygen index of 22,9 - 24,4.

Urošević Saugel