



*Pecsmány Dániel János¹, Emma Zhang¹,
Mester Enikő¹, Jánosi Benjámín¹, Juhász
Koppány², Viskolcz Béla¹, Fiser Béla^{1,3}*

Poliuretán habok szintézise cukor alapú ionos folyadékokkal

¹Kémiai Intézet, Műszaki Anyagtudományi Kar, Miskolci Egyetem.

²Ipari Anyagtechnológiai Osztály, Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási
Közhasznú Nonprofit Kft. Mérnöki Divízió (BAY-ENG).

³II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola.

ABSZTRAKT

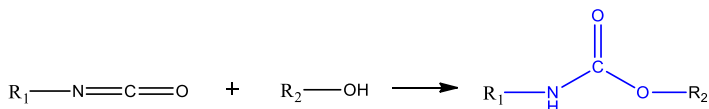
A kutatás célja olyan poliuretán habok létrehozása, amelyek nem hagyományos poliolo kból, hanem ionos folyadékokból készülnek. A habok szintéziséhez Ongronat® 2100 polimer metilén-difenil-izocianátot (pMDI-t) használtunk. Az ionos folyadék (IF) rendszereket különböző cukrok (xilit, fruktóz) és kolin-klorid felhasználásával állítottuk elő. A habokat xilit és fruktóz alapú ionos folyadékkal készítettük. A legkedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező poliuretán habok létrehozásához a komponenseket különböző moláris arányban teszteltük, Katalizátorként N,N-dimetil-ciklohexil-amint (továbbiakban DMCHA) alkalmaztunk a források alapján meghatározott mennyiségben. Azokhoz a mintákhoz, amelyek az eredeti IF alapú receptúra szerint nem tartalmaztak vizet, desztillált vizet adtunk habosítószerként; míg azoknál a haboknál, amelyek már tartalmaztak vizet, ezt figyelembe vettük. Többféle töltőanyagot (pl. dolomit) és lánchosszabbítót (pl. pentaeritritol) is teszteltünk, amelyek az eredményeink alapján alkalmasak lehetnek a habok stabilitásának növelésére.

Kulcsszavak: Bio-PUR, DES, pMDI, kolin-klorid, xilit, fruktóz.

BEVEZETÉS

Poliuretán ipar

A poliuretánok (PUR) ipari jelentőségű műanyagok, növekvő piaccal a bútór-, építő-, elektronikai- és járműipar területén. A funkciós csoportjuk az uretán (karbamát) csoport, amely egy izocianát és egy hidroxil csoport reakciójából keletkezik [1. sz. ábra] [1].



1. sz. ábra Az izocianát és hidroxil csoportok reakciója révén kialakuló uretán csoport

A poliuretánok többsége világszerte habként kerül alkalmazásra (rugalmas, félrugalmas, merev habok), ami a teljes termelés 72%-át teszi ki. A merev uretánokon alapuló habok szigetelő műanyagként történő alkalmazása szintén gyakori. Vannak átmeneti modulusú habok is, amelyeket főként ütésálló anyagokként használnak [1]. Ez a dinamikusan növekvő piac azt is jelenti, hogy figyelembe kell vennünk a környezetvédelmi elvárásokat a gyártás és a keletkező hulladék kezelése során. A legtöbb poliuretán hulladék járművekből, leselejtezett hűtőszekrényekből, (táv)fűtő rendszerek szigetelt csöveiből és más egyéb forrásokból származik. A gyorsan növekvő hulladék mennyisége és az egyre szigorúbb törvények hatására fokozódó figyelmet kap a hulladékok kezelése és megsemmisítése.

A PUR alapú hulladékok visszanyerésére és feldolgozására alkalmas módszerek három kategóriába sorolhatók. Az első a „fizikai kezelés”, amely egy ún. mechanikus újrahasznosítás. A nyersanyag-újrahasznosítás (vagy kémiai újrahasznosítás) a második módszer, amely alapanyagokat állít elő kémiai módszerekkel későbbi vegyipari felhasználásra. Ezenkívül használják még az ún. energia-visszanyerést (hulladék alapú energia-előállítás), amely az anyag részleges vagy teljes oxidációjával történik, ezzel hő és energiát, vagy üzemanyagokat előállítva [2].

A 21. század kihívása egy fenntarthatóbb vegyipar létrehozása, amely tartalmazza a fosszilis alapú anyagok megújulókkal történő helyettesítését, amennyiben ez lehetséges. A bio-alapú polimerek,

melyek elsősorban szénhidrátokból készülnek, gyakran hasznos alternatívának bizonyulnak a petrolkémiai úton előállított alapanyagokkal szemben [3].

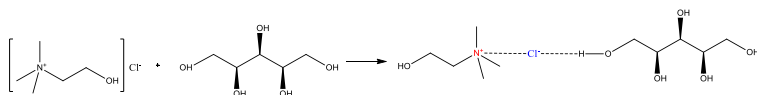
A hagyományos poliolkok helyettesítése bio-poliolokkal

Nemcsak az izocianátok, hanem a poliuretánok másik fő komponense, a poliól is valamelyest toxikus, ezért egészségügyi és környezeti problémákat okozhat. Manapság a növekvő környezettudatosság és az ez irányba mutató elvek miatt szükséges megfontolni a környezetvédelmi szempontokat is. Ezek miatt, munkánk során a PUR egyik fő komponensét, amely eddig kőolaj alapú poliól volt, bio-poliolokkal helyettesítettük (xilit, glükóz, fruktóz, szacharóz). Ezek a biomolekulák a hidroxilcsoportjaikkal képesek reagálni az izocianát csoportokkal, például polimer metilén-difenil-diizocianáttal (pMDI-vel), uretán kötések kialakítva [**1. sz. ábra**]. Mindazonáltal elegendő OH funkciós csoporttal kell rendelkeznie ezeknek a természetes poliolkoknak mind a puha, mind a rugalmas habok létrehozásához, mivel a monofunkciós vagy kevés funkciós csoportot tartalmazó monomerek lánczáróként viselkednek. Ezek az anyagok általában szilárdak szobahőmérsékleten, ezért oldatba kell vinni őket, hogy a reakció végbemehessen. Azonban az illékony oldószerek használata nemkívánatos, és környezetvédelem szempontjából is megkérdőjelezhető, ezért más módszerek szükségesek a poliolkok folyékony fázisba viteléhez.

Ionos folyadékok előállítása bio-poliolokból

A probléma megoldására speciális ionos folyadékokat, ún. mély eutektikus oldószereket [4] készítettünk bio-poliolokból (cukrok) és kolin-kloridból [**2. sz. ábra**]. Az ionos folyadékok általánosságban sok előnyös fizikai tulajdonsággal rendelkeznek (például alacsony gőznyomás, széles folyékony tartomány), ezek mellett az általunk választott és készített speciális IF egyszerűbb szintézist és tisztítást biztosít, valamint 100 %-os atomfelhasználást [5].

Az előállított IF rendszerek viszkozitása a bio-poliól (cukor) tartalom növelésével nőtt, ha pedig szélsőséges mértékben növeltük a cukor arányát, akkor szilárd részek is megjelentek a folyadéokban. Ezért a stabil rendszer létrehozásához fontos volt a megfelelő arányok alkalmazása.



2. sz. ábra Ionos folyadék keletkezése kolin-klorid és xilit esetén.

A kísérletekhez használt izocianátok

A megszokott eljárások során a poliuretánokat di- vagy poliizocianátok és poliolkok reagáltatásával állítják elő. Vannak folyékony és szilárd (pl. por) halmazállapotú izocianátok is, de legtöbbjük szobahőmérsékleten folyékony, valamint alacsony gőznyomású, így főként alacsony hőmérsékleten alkalmazzák őket. Ennek ellenére még szobahőmérsékleten is keletkezhetnek a folyadékból olyan gőzök, amelyek veszélyesek lehetnek. Ezek allergiás tüneteket okozhatnak a bőrön vagy belégzéssel kárt tehetnek a légzőszervekben, sőt, bizonyos izocianátok karcinogének is lehetnek. Néhány ezek közül a környezetre is veszélyes besorolást kapott, mivel a vízi élővilágra ártalmasak. Ezekre a problémákra megoldást jelenthet a diizocianátok kevésbé illékonyvá vagy kevésbé reakcióképesé tétele előpolimerizációval, mégpedig az izocianát elő-reagáltatásával vagy blokkolásával [6].

Emiatt a toxicitás miatt az alacsonyabb gőznyomású izocianátok, például az MDI felhasználása előnyösebb a magasabb gőznyomással rendelkező toluol-diizocianáttal, azaz TDI-vel szemben, hiszen azt használva kisebb lesz a levegőben előforduló szennyezők aránya a munkakörnyezetben [7]. A polimer MDI-k nélkülözhetetlen reagensek a habok struktúrájának létrehozásához, reaktív fröccsöntéshez, ragasztókhoz és többféle termékhez. Az izocianátok nagy része polimerizált formában alkalmazzák, ami nagyobb számú funkciós csoportot (NCO) eredményez, például az MDI esetén a folyékony formájával összehasonlítva. Ez a módosított struktúra a legfontosabb tulajdonsága a pMDI-nek, amely alkalmassá teszi a különböző felhasználási formákra. A tiszta MDI és polimer MDI tulajdonságait az **1. sz. táblázat** foglalja össze, a szerkezetük pedig a **3. sz. ábrán** szerepel.

1. sz. táblázat Metilén-difenil-diizocianát (MDI) és polimer MDI összehasonlítása[8].

Tulajdonság	MDI	pMDI
Halmazállapot	Szilárd	Folyadék
Átlagos molekulatömeg	250	~450
Ekvivalens tömeg	125	~225
Funkcionalitás	2	2+
Forráspont	170 °C	-
Lobbanáspont	213 °C	210-230 °C
Gyulladási hőmérséklet	-	220-250

A szintézishez használt katalizátorok

A poliuretán-szintézis láncindító lépésénél az izocianát és polioli reakciójának gyorsítása érdekében katalizátort adnak a keverékhez, ami egy másik reakcióutat nyit meg, alacsonyabb aktiválási energiákkal. A reakció sebességét és az átalakulás mértékét a katalizátor kémiai és fizikai tulajdonságai befolyásolják. Poliuretán-szintézis során általában tercier aminokat és fémorganikus vegyületeket (pl. ón-karboxilátok) használnak katalizátorként [8].

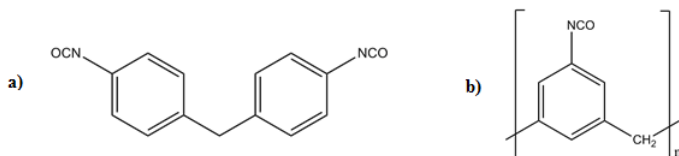
A tercieramin katalizátorok fontos szerepet játszanak a PUR-szintézisben. A polimerizációs reakció során a propagációs szakaszban izocianát-víz reakciósebességét fogja gyorsítani a gélesedési reakciók mellett egy alacsonyabb aktiválási energiájú úton keresztül. A reakció során tehát az adagolt katalizátorok arányában az egyes paraméterek meghatározhatók, úgy mint a polimerizáció ideje és az izocianát-víz reakció, amely során a hab képződéséhez szükséges szén-dioxid keletkezik.

A poliuretán habokhoz felhasznált adalékanyagok

Az adalékanyagok nem vesznek részt a poliuretán képződése során lejátszódó reakciókban, mint például láncnövekedés, lánczárás stb., azonban megváltoztatják a habok szerkezetét és fizikai tulajdonságait [9]. Megkülönböztetünk inert, aktív és nano-

töltőanyagokat, amelyeket por, gömb, szál vagy lap formában alkalmazhatunk[10].

A kísérletek során aktív töltőanyagokat, különböző porokat, illetve szálas adalékokat (dolomit, cellulóz) adtunk a rendszerhez, ami erősítette és ezáltal ellenállóbbá tette a habokat a beszívódás ellen.



3. sz. ábra a) 4,4'-metilén-difenil-diizocianát (MDI), b) polimer MDI.

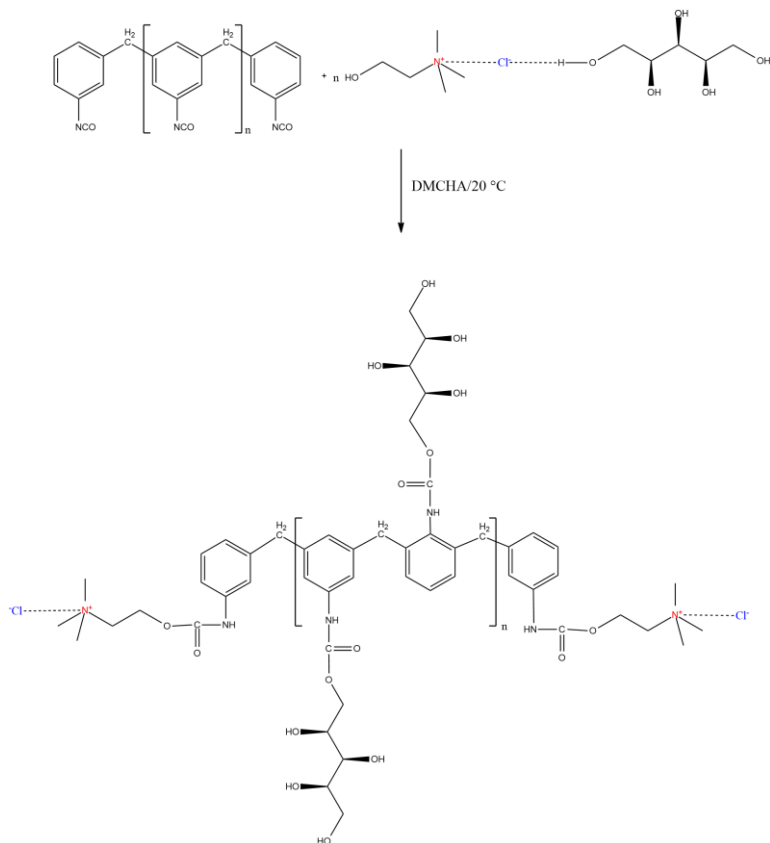
ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A bio-poliolok (szénhidrátok) és a kolin-klorid (SIGMA Life Science) megfelelő molarányú összekeverésével mély eutektikus oldószereket készítettünk 50-100 °C hőmérsékleten ami során stabil, nagy viszkozitású folyékony rendszerek alakultak ki a szobahőmérsékletre történő visszahűlés után is.

A következő cukrokat kevertük kolin-kloriddal:

- Xilit (PanReac AppliChem ITW Reagents)
- Fruktóz (Reanal Laborvegyszer Kft.)

A poliuretán habok előállításához a cukor-kolin-klorid ionos folyadékon kívül katalizátort (*N,N*-dimetilciklohexilamin, DMCHA), habosító anyagot (víz), és pMDI-t (Ongronat® 2100, Wanhua-BorsodChem) kevertünk össze [4. sz. ábra]. Néhány esetben a beszívódás elkerülése érdekében adalékot is adtunk a keverékhez (pl. dolomit) ezáltal olyan sűrűségű lett a hab, amely kibírta a légköri nyomást. Ez azért fontos, mert a nem stabil, kemény habszerkezet kialakulása esetén a polimerizáció végén a gázcsere során a bediffundáló levegő lassabban cserél helyet a szén-dioxiddal, mint ahogy stabilá válna a habszerkezet és ez a középső tartomány beszívódásához vezet.



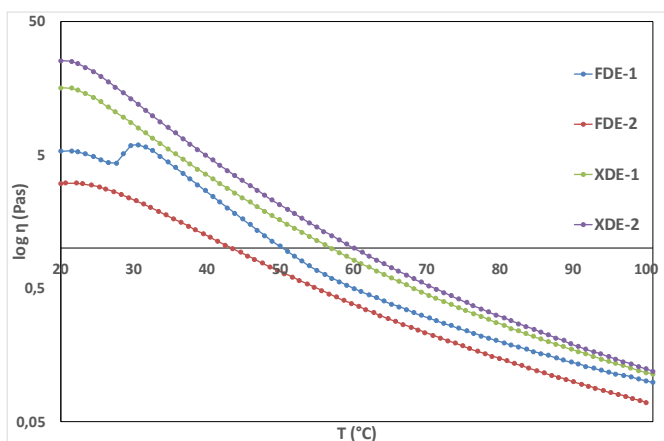
4. sz. ábra. Poliuretán-szintézis pMDI és xilit - kolin-klorid ionos folyadékból DMCHA katalizátor alkalmazásával.

EREDMÉNYEK

Viszkozitásmérések

Néhány kiválasztott IF minta [2. és 4. sz. táblázat] viszkozitását 20-100 °C-os hőmérséklet tartományban vizsgáltuk (1 °C/perc) 20 s⁻¹ nyírási sebességgel, az instabil rendszerek kristályosodásának elkerülése miatt. A halmazállapot változás elkerülése érdekében a mintákat 70 °C-on tárolták és csak a vizsgálat idejére hűtötték 20 °C-

ra, ebben az esetben a kristályosodás időfüggése miatt a rendszer folyékony maradt a teljes térfogatban. A különböző cukor/kolin-klorid moláris arányal rendelkező IF-ek viszkozitásának hőmérsékletfüggését mutatja az **5. sz. ábra**. A hőmérséklet emelkedésével az ionos folyadékok viszkozitása csökkent. Továbbá megállapítható, hogy víz hozzáadása a mintákhoz szerkezeti változásokat okoz az IF-ban, melynek hatására csökken az előállításához szükséges idő és hőmérséklet, valamint a minta viszkozitása is.



5. sz. ábra. Cukor - kolin-klorid (Xilit-1 – XDE-1; Xilit-2 – XDE-2; Fruktóz-1 – FDE-1; Fruktóz-2 – FDE-2) ionos folyadékok viszkozitásának változása a hőmérséklet függvényében.

POLIURETÁN-SZINTÉZIS

1. példa: Poliuretán xilit és kolin-klorid alapú ionos folyadékból

Az általunk alkalmazott módszer szerint a poliuretán hab előállítására első lépésben a xilit-kolin-klorid keveréket készítettük el, majd ehhez adtuk az adalékokat (töltőanyag, víz), végül az izocianátot (Ongronat® 2100), majd az így kapott rendszert mechanikus keverővel nagy fordulatszámon kevertettük 10 másodpercig. Az így előállt termék IF alapú PUR rendszer, melynek cellás szerkezete a terminációs szakaszban alakul ki.

Az NCO tartalom, amit az ASTM D5155-ös számú szabvány szerint határoztunk meg, 30-32 tömeg% volt, az ASTM D4899 szabvány

szerinti viszkozitás pedig 170-230 mPa·s volt 25°C-on. Az előbbieken bemutatott receptnek megfelelően pedig a keverék természetes poliólt (xilit), kolin-kloridot, a katalizátort és vizet (habosító anyag) tartalmaz. Az IF készítése xilit és kolin-klorid 80 °C-ra melegítésével és keverésével történt, amíg áttetsző folyadék alakult ki (**2. sz. táblázat**).

2. sz. táblázat. Xilitből és kolin-kloridból készült ionos folyadékok formulája.

IF formula	Cukor: Kolin-klorid (Mólarány)	Cukor Poliol/g	Kolin-klorid/g
Xilit-1	1 : 1	15.65	14.35
Xilit-2	1.5 : 1	12.41	7.50
Xilit-3	1.5 : 1	18.60	11.40
Xilit-4	2 : 1	20.56	9.44

Ongronat® 2100 izocianátot adtunk az elegyhez DMCHA katalizátor és víz hozzáadása után. Így bio-alapú habot sikerült előállítani (**3. sz. táblázat**) az összes alkotó ipari keverővel történő összekeverése után, amelyet addig folytattunk, amíg a keverék színe sötét barnává nem vált.

2. példa: Poliuretán előállítása fruktóz és kolin-klorid alapú ionos folyadékból

A fruktóz alapú IF rendszerek előállítása során egy funkcionalitás szempontjából 5 hidroxil csoportot tartalmazó molekulából indulunk ki, amely a kolin-kloriddal alkotja az IF rendszert (~100°C, mágneses keverő, **4. sz. táblázat**).

3. sz. táblázat. Xilit-kolin-klorid ionos folyadék alapú PUR habok formulája.

PUR formula	Cukor IF/g	Izocianát Ongronat® 2100/g	DMCHA/g	Víz/g	Cukor-alapú PUR hab/g
Xilit-1-P	11.51	37.38	0.17	0.13	49.18
Xilit-2-P	9.67	34.92	0.11	0.10	44.79
Xilit-3-P	9.67	35.08	0.15	0.11	45.00
Xilit-4-P	8.75	33.93	0.13	0.10	42.91

4. sz. táblázat. Fruktózból és kolin-kloridból készült ionos folyadékok formulája.

PU formula	Cukor: Kolin-klorid: Víz (Mólarány)	Cukor Poliol/g	Kolinklorid/g	Víz/g
Fruktóz-1	2 : 5 : 2.5	9.80	18.98	1.220
Fruktóz-2	2 : 5 : 3.5	9.64	18.68	1.685
Fruktóz-3	1 : 1 : 0	16.90	13.10	-
Fruktóz-4	1.5 : 1 : 0	19.78	10.22	-

Ezt a rendszert a xilites mintákhoz hasonlóan reagáltattuk pMDI-vel a receptúrában megadott tömegarányban ill. DMCHA katalizátor jelenlétében. Itt is sikerült több különböző IF alapú habot előállítanunk (**5. sz. táblázat**). A minták szintézise során fontos a pontos tömegmérés, mivel a poliuretán rendszerek sztöchiometria-érzékenyek. A fő szempont a szerkezet stabilitásának fenntartása a habstruktúra megkeményedéséig. Kulcsfontosságú aktív töltőanyagok, ill. lánchosszabító (pl. pentaeritritol) beiktatásával a zsugorodás mérsékelhető, azonban bebizonyosodott, hogy a megfelelő alap monomer megválasztása fontos paraméter a morzsolódás, illetve az instabil szerkezet elkerülése végett. A folyamatot bonyolítja ebben az esetben, hogy a poliuretán szintézis során alkalmazott habképző anyag a víz, amely – a megfelelő viszkozitás biztosításának érdekében – bizonyos koncentrációban megtalálható a fruktóz alapú IF rendszerekben is. Ennek mennyiségét pedig külön számításba kell venni a poliuretán receptúra tervezése során.

5. sz. táblázat. Fruktóz-kolin-klorid ionos folyadék alapú PUR habok formulája.

PU formula	Cukor alapú IF /g	Izocianát Ongronat® 2100/g	DMCHA/g	Víz/g	PUR hab/g
Fruktóz-1-P	8.815	26.895	0.13	-	35.840
Fruktóz-2-P	8.815	29.085	0.13	-	38.030
Fruktóz-3-P	10.65	31.730	0.16	0.12	42.540
Fruktóz-4-P	9.100	29.800	0.14	0.10	39.040

ÖSSZEGZÉS ÉS JÖVŐBELI TERVEK

Sikerült speciális ionos folyadékokat előállítani cukrok és kolin-klorid felhasználásával. A hőmérséklet emelkedésével az ionos folyadékok viszkozitása csökkent. Víz hozzáadása a mintákhoz

szerkezeti változásokat okozott az IF-ban, melynek hatására csökkent az előállításához szükséges idő és hőmérséklet, valamint a minta viszkozitása is. Az előállított speciális IF-eket, vagy ún. mély eutektikus oldószereket sikerrel alkalmaztuk, mint oldószermentes rendszereket poliuretánok szintézisének. Az eddig készített habok problémái főként a beszívódás és/vagy az összeomlás, valamint a morzsolódás. Ezeket a problémákat az IF rendszerekben történő változtatásokkal és más adalékokkal tervezzük megoldani. A dolomit töltőanyag, illetve a lánchosszabbító komponens hozzáadásával a szerkezetben a beszívódás mérséklődik (~0%). A jövőben tervezzük nagyobb OH számú cukrok, például maltrodextrin, dextran és maltitol, felhasználásával IF rendszerek készítését a morzsolódás mérséklésére. Továbbá az előállított ionos folyadék alapú poliuretánok anyagi minőségét, ipari alkalmazhatóságát és lebonthatóságát kívánjuk még vizsgálni.

Köszönetnyilvánítás

A kutató munka az Európai Unió és a magyar állam támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával, a GINOP-2.3.4-15-2016-00004 projekt keretében valósult meg, a felsőoktatás és az ipar együttműködésének elősegítése céljából.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] M. IONESCU. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Rapra Technology, 2005.
- [2] R. ZEVENHOVEN. *Treatment and disposal of polyurethane wastes: options for recovery and recycling*. 2004.
- [3] R. DE CLERCQ, M. DUSSELIÉ, and B. F. SELS. Heterogeneous catalysis for bio-based polyester monomers from cellulosic biomass: advances, challenges and prospects, *Green Chem.*, vol. 19, no. 21, pp. 5012–5040, Oct. 2017.
- [4] E. L. SMITH, A. P. ABBOTT, and K. S. RYDER. Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications, *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 21, pp. 11060–11082, Nov. 2014.
- [5] Q. ZHANG, K. DE OLIVEIRA VIGIER, S. ROYER, and F. JÉRÔME. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 21, p. 7108, Oct. 2012.

- [6] R. HEATH. Isocyanate-Based Polymers: Polyurethanes, Polyureas, Polyisocyanurates, and their Copolymers, *Brydson's Plast. Mater.*, pp. 799–835, Jan. 2017.
- [7] Process for preparing reduced density, water blown MDI-based polyurethane foams, Dec. 1992.
- [8] M. (Michael) SZYCHER. *Szycher's handbook of polyurethanes*. CRC Press, 2013.
- [9] H. JANIK, M. SIENKIEWICZ, and J. KUCINSKA-LIPKA. *Handbook of Thermoset Plastics: 9. Polyurethanes*, 2013.
- [10] F. FARKAS. *Poliuretánok, KémSzám Bt*, 2004.

* * *

Синтез пінополіуретану з іонними рідинами на основі цукру

Метою цього дослідження було приготування пінополіуретану (PUR) на основі біонізованих іонних рідких систем (або так званих глибоких евтектичних розчинників) замість традиційних поліолів. Системи IL/DES виготовляли з використанням різних цукрів (ксиліт, фруктоза) та холіну хлориду (ChCl). Компоненти тестували з різними молярними співвідношеннями до досягнення стабільної IL/DES. Для приготування піни до стабільної IL/DES додавали Ongronat® 2100 (полімерний MDI). N, N-диметилциклогексиламін (DMCHA) та воду застосовували в якості каталізатора відповідно до рецептури. Інші добавки, такі як наповнювачі (доломіт) і розширювачі ланцюгів (пентаеритритол), також використовувались для уникнення усадки в структурі піни. Піни Bio-PUR були успішно синтезовані на основі різних іонних рідких систем, що містять цукор.

Ключові слова: Bio-PUR, DES, pMDI, холіновий хлорид, фруктоза.

* * *

Synthesis of polyurethane foams with sugar based ionic liquids

The purpose of this research was to prepare polyurethane (PUR) foams based on bio-based ionic liquid systems (or so-called deep eutectic solvents) instead of traditional polyols. IL/DES systems were made by using different sugars (xylitol, fructose) and choline chloride

(ChCl). The components were tested with different molar ratios until stable IL/DES were achieved. To prepare the foams Ongronat® 2100 (polymeric MDI) was added to the stable IL/DES. *N,N*-dimethylcyclohexylamine (DMCHA) and water were applied as catalyst and additive (blowing agent) according to the recipes, respectively. Other additives such as fillers (dolomite) and chain extenders (pentaerythritol) were also used to avoid the shrinkage in the structure of the foams. Bio-PUR foams have been successfully synthesized based on different sugar containing ionic liquid systems.

Keywords: *Bio-PUR, DES, pMDI, choline chloride, fructose.*