

Sposób wytwarzania poliuretanów wykazujących pamięć kształtu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poliuretanów wykazujących pamięć kształtu.

Polimery z pamięcią kształtu mają zdolność powracania, w odpowiednich warunkach, do nadanego im wcześniej kształtu pod wpływem określonego bodźca fizycznego bądź chemicznego. Polimery takie powinny posiadać w swej strukturze węzły sieci (fizyczne lub chemiczne), determinujące trwały kształt tymczasowy oraz segmenty przełączające o charakterystycznej temperaturze przejścia (T_s) od kształtu pierwotnego do tymczasowego i odwrotnie. Nadawanie kształtu tymczasowego w temperaturze poniżej temperatury topnienia fazy krystalicznej pełniące rolę węzłów sieci (np. w temperaturze pokojowej) następuje bez zachodzenia procesu relaksacji, dzięki czemu nadany kształt pozostaje utrwalony. Wynika to z faktu, że w tym zakresie temperatur ograniczona jest swoboda konformacyjna łańcuchów. Natomiast w przypadku polimerów, w których odkształcanie odbywa się w temperaturze powyżej temperatury topnienia fazy krystalicznej, relaksacja zachodzi w dużym stopniu, ponieważ łańcuchy polimeru mają dużą swobodę konformacyjną. Niedawno dowiedziono, że duża zawartość fazy krystalicznej segmentów miękkich w temperaturze pokojowej jest konieczna dla segmentowych poliuretanów, aby mogły one przejawiać dobre właściwości pamięci kształtu (Kunststoffe, 2, 54, 2006). Znane wcześniej poliuretany otrzymywane z oligowęglanodioli bazujących na diolach od 4 do 6 atomów węgla nie wykazują efektu pamięci kształtu, niezależnie od ciężaru cząsteczkowego (Polym. J., 37, 742 (2005)).

Znane są metody otrzymywania poliuretanów z pamięcią kształtu w reakcji diizocyjanianów z poliolami (polieterolami lub poliestrolami). Jednak poliestrole są wrażliwe na hydrolizę, a produktem reakcji jest kwas karboksylowy, który powoduje zakwaszenie środowiska, natomiast polieterole są podatne na utlenianie. Jest to szczególnie niekorzystne w przypadku zastosowania poliuretanów do celów medycznych, na przykład do wytwarzania implantów różnego typu.

Znane jest też wykorzystanie oligokaprolaktonodiolu jako segmentu elastycznego poliuretanów z pamięcią kształtu (J. Appl. Polym. Sci., 64, 1511, 1997). Największy efekt pamięci kształtu zaobserwowano, gdy masa molowa oligokaprolaktonu wynosiła 5000-6000 g/mol. (J. Polym. Sci. Polym. B Phys., 38, 3009, 2000). Fragmenty laktonowe są jednak podatne na hydrolizę.

Znane są różne strategie prowadzące do zwiększenia fazy amorficznej i krystalicznej w celu osiągnięcia lepszej pamięci kształtu poliuretanów, czyli prawie całkowitego powrotu do kształtu pierwotnego. Znane jest wprowadzanie do poliuretanów segmentów mezogenicznych (Polym. Int., 49, 714, 2000), grup jonowych (Polymer, 48, 1830, 2007), czy też długich łańcuchów alkilowych (J. Appl. Polym. Sci., 100, 545, 2007). Alternatywną metodą jest zastosowanie w procesie wytwarzania poliuretanów odpowiednich segmentów miękkich, które są zdolne do krystalizacji poniżej temperatury przejścia (T_s). Takie polimery wykazują węższy zakres temperatur przejścia fazowego (J. Mater. Sci., 43, 254, 2008).

Sposób wytwarzania poliuretanów wykazujących pamięć kształtu według wynalazku polega na tym, że diizocyjanian poddaje się reakcji z oligowęglanodiolem, a następnie tak otrzymany prepolimer poddaje się utwardzaniu parą wodną. Do syntezy poliuretanów stosuje się oligowęglanodioli na bazie dioli zawierających od 10 do 15 atomów węgla, wytworzone w syntezie dwuetapowej, w której na pierwszym etapie wytwarza się małowcząsteczkowy półprodukt, składający się z bis(metylowęgłanu)dialkilenu i jego wyższych homologów, w reakcji diolu zawierającego od 10 do 12 atomów węgla z węglanem dimetylu użytym w nadmiarze, a na drugim etapie do utworzonego półproduktu dodaje się odpowiednią ilość tego samego diolu oraz substancję pomocniczą i prowadzi się polikondensację, usuwając metanol jako produkt uboczny.

Korzystnie w syntezie oligowęglanodioli jako substancję pomocniczą stosuje się rozpuszczalnik, który nie tworzy azeotropu z metanolem, charakteryzuje się wyższą od metanolu temperaturą wrzenia i rozpuszcza się w mieszaninie reakcyjnej.

Korzystnie jako substancję pomocniczą stosuje się dioksan, eter dimetylowy glikolu etylenowego, eter dimetylowy glikolu dietylenowego.

Korzystnie obydwie etapy syntezy oligowęglanodioli prowadzi się w obecności katalizatora zasadowego.

Korzystnie jako katalizator stosuje się węglany i wodorowęglany metali pierwszej i drugiej grupy układu okresowego, korzystnie węglan potasu, węglan sodu, wodorowęglan sodu i węglan wapnia.

Korzystnie w reakcji wytwarzania poliuretanów stosuje się o oligowęglanodiolo o masie molowej 2500-3500 g/mol.

Korzystnie stosuje się oligowęglanodiolo otrzymane z glikoli o od 10 do 12 atomów węgla.

Korzystnie etap utwardzania parą wodną prowadzi się w komorze klimatycznej.

Korzystnie etap utwardzania w komorze klimatycznej prowadzi się w temperaturze od 50 do 70 °C i wilgotności od 20 do 55%.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie poliuretanów zawierających fazę krystaliczną, która spełnia rolę węzłów sieci, dzięki czemu utrwalony jest kształt tymczasowy. Otrzymane poliuretany można odkształcić w temperaturze pokojowej, która jest wyższa niż ich temperatura zeszklenia (T_g), a niższa niż temperatura topnienia krystalitów (T_m) segmentów miękkich. W temperaturze poniżej T_m segmentów miękkich łańcuchy polimeru mają ograniczoną swobodę konformacyjną, a więc w znacznie mniejszym stopniu może zachodzić relaksacja, dzięki czemu późniejszy powrót do pierwotnego kształtu po ogrzaniu polimeru powyżej temperatury topnienia krystalitów jest niemal 100%-owy.

Metodą według wynalazku można otrzymać poliuretany na podstawie oligowęglanodioli, które są zdolne do krystalizacji wywołanej poprzez odkształcenie polimeru w temperaturze pokojowej, w wyniku której następuje orientacja łańcuchów polimerowych, co zwiększa ich zdolność do krystalizacji i tym samym lepiej utrwała kształt tymczasowy. Jest to ich niewątpliwą zaletą w stosunku do poliuretanów, które trzeba ogrzewać powyżej T_s , aby możliwe było odkształcenie i utwalenie kształtu tymczasowego poprzez kolejną operację, jaką jest ochłodzenie kształtki polimeru pozostawionej pod działaniem siły odkształcającej poniżej T_s . Dodatkowo fizyczne usieciowanie wpływa na lepsze odwzorowanie kształtu pierwotnego.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wytwarzania.

Przykład I.

W reaktorze pojemności 1000 cm³ zaopatrzonym w mieszadło, termometr, kolumnę Vigroux oraz nasadkę destylacyjną umieszczono 87,0 g 1,10-dekanodiolu, 450,5 g węgla dimetylu oraz jako katalizator użyto 0,82 g węgla sodu. Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 2 godziny, a następnie powoli oddestylowywano metanol, tworzący się w wyniku reakcji. Nadmiar węgla dimetylu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Produktem tego etapu był bis(metylowęglan) 1,10-dekanodiolu oraz dimer w ilości 4%_{mol}. wyliczonej na podstawie widma ¹H NMR. Na drugim etapie w reaktorze pojemności 100 cm³ zaopatrzonym w mieszadło, termometr, wkraplacz oraz nasadkę destylacyjną umieszczono

25,000 g bis(metylowęgłanu) 1,10-dekanodiolu, otrzymanego w poprzednim etapie, 15,510 g 1,10-dekanodiolu, 18 cm³ dioksanu oraz węglan wapnia w ilości 0,19 g. Mieszaninę ogrzewano początkowo w temperaturze 110°C, a w końcowym etapie reakcji w 155°C. Syntezę prowadzono przez 5 godzin oddestylowując metanol. Przebieg reakcji kontrolowano wykonując pomiary współczynnika załamania światła destylatu. Pod zmniejszonym ciśnieniem (5 mmHg) w temperaturze 155°C oddestylowano całkowicie dioksan w ciągu 2 godzin. Do mieszaniny poreakcyjnej dodano 50 cm³ chlorku metylenu i zobojętniono zawartość 3% kwasem solnym. Następnie przemywano oligomer wodą destylowaną aż przewodnictwo fazy wodnej osiągnęło wartość 30 μS. Z fazy organicznej oddestylowano całkowicie chlorek metylenu. Masę molową oligowęglanodiolu określono na podstawie widma ¹H NMR

W reaktorze pojemności 100 cm³ zaopatrzonym w mieszadło, termometr oraz króciec doprowadzający azot umieszczono 5,03 g diizocyjanianu izoforonu oraz 20 g oligowęglanodiolu utworzonego z 1,10-dekanodiolu o masie molowej wynoszącej 2650 g/mol. Reakcje prowadzono w temperaturze 80°C przez 6 godzin w atmosferze azotu. Przebieg reakcji kontrolowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni, obserwując zmniejszanie się pasma absorpcji pochodzącego od drgań grup OH. Następnie zawartość kolby wylano na szklaną płytkę oraz umieszczono ją w komorze klimatycznej w 60°C i 30% wilgotności. Po 6 dniach otrzymano folię, która charakteryzowała się: wytrzymałością na zerwanie 32,7 MPa i wydłużeniem przy zerwaniu 710%. Kształtki polimeru poddano odkształceniu w temperaturze pokojowej, w której został utrwalony kształt tymczasowy. Następnie kształtkę tą ogrzano do temperatury 41-45 °C w wyniku czego nastąpił niemal 100% powrót do pierwotnego kształtu.

Przykład II.

Proces otrzymywania oligowęglanodiolu prowadzono analogicznie do I przykładu z tym, że na pierwszym etapie zamiast 1,10-dodekanodiolu użyto 1,12-dodekanodiol w ilości 101 g oraz zamiast węglanu sodu użyto węglanu wapnia w ilości 0,51 g. Produktem tego etapu był bis(metylowęgłanu) 1,12-dodekanodiolu oraz dimer w ilości 7%_{mol.} wyliczonej na podstawie widma ¹H NMR. Na drugim etapie zamiast 1,10-dodekanodiolu użyto 1,12-dodekanodiol w ilości 16,220 g, 0,18 g węglanu wapnia oraz eter dimetylowy glikolu dietylenowego jako substancję pomocniczą. Masę molową oligowęglanodiolu określono na podstawie widma ¹H NMR.

Proces otrzymywania poliuretanu prowadzono analogicznie do I przykładu, z tym, że użyto 5,56 g diizocyanianu izoforonu oraz 20 g oligowęglanodiolu utworzonego z 1,12-dodekanodiolu, o masie molowej wynoszącej 2800 g/mol. Otrzymano folię, która charakteryzowała się: wytrzymałością na zerwanie 29,5 MPa i wydłużeniem przy zerwaniu 730%.

Przykład III.

Proces otrzymywania poliuretanu prowadzono analogicznie do I przykładu, z tym, że użyto 3,81 g diizocyanianu izoforonu oraz 20 g oligowęglanodiolu (utworzonego z 1,10-dekanodiolu) o masie molowej wynoszącej 3500 g/mol. Otrzymano folię, która charakteryzowała się: wytrzymałością na zerwanie 28,3 MPa i wydłużeniem przy zerwaniu 750%.

Przykład IV

Proces otrzymywania poliuretanu prowadzono analogicznie do I przykładu, z tym, że zamiast diizocyanianu izoforonu użyto diizocyanian toluenu (TDI) w ilości 3,17 g oraz 20 g oligowęglanodiolu (utworzonego z 1,12-dodekanodiolu) o masie molowej wynoszącej 3300 g/mol. Otrzymano folię, która charakteryzowała się: wytrzymałością na zerwanie 26,2 MPa.


Przykład V

Proces otrzymywania poliuretanu prowadzono analogicznie do I przykładu, z tym, że użyto 5,17 g diizocyanianu izoforonu oraz 20 g oligowęglanodiolu (utworzonego z 1,10-dekanodiolu) o masie molowej wynoszącej 3000 g/mol. Otrzymano folię, która charakteryzowała się: wytrzymałością na zerwanie 30,6 MPa.

Przykład VI

Proces otrzymywania poliuretanu prowadzono analogicznie do I przykładu, z tym, że użyto 5,33 g diizocyanianu izoforonu oraz 20 g oligowęglanodiolu (utworzonego z 1,12-dodekanodiolu) o masie molowej wynoszącej 2500 g/mol. Otrzymano folię, która charakteryzowała się: wytrzymałością na zerwanie 27,4 MPa.

RZECZNIK PATENTOWY


dr inż. Aneta Paćka