

RICINUSOVO ULJE KAO OBNOVLJIVA SIROVINA ZA DOBIJANJE POLIURETANSKIH MATERIJALA

Jaroslava Budinski-Simendić¹, Zoran Bjelović², Vojislav Aleksić²,
Nevena Vukić¹, Jelena Tanasić¹, Vesna Teofilović¹, Mičić Vladan¹

Izvod: Tradicionalno se poliuretani (PU) dobijaju reagovanjem izocijanata sa polioliima (polietarski i poliestarski) koji se uobičajeno dobijaju iz nafte. Pošto se ti resursi smanjuju i postaju sve skuplji inženjeri i naučnici su razvili nove tehnologije za proizvodnju plastike iz obnovljivih sirovina. Cilj ovog rada je bio da se odrede mehanička svojstva poluretanskih materijala dobijenih jednostepenim reaktivnim procesom od ricinusovog ulja i različitih izocijanata: izoforon diizocijanata (IPDI), 1,6-diisocianatoheksana (HDI) i alifatičnog poliizocijanata ciklotrimera (HDI_t) sa stehiometrijskim balansom reaktivnih grupa. Katalitička sinteza se odvijala na normalnom pritisku. Ustanovljeno je da su mehanička svojstva dobijenih materijala bila uslovljena tipom izocijanata.

Ključne reči: poliuretani, biodegradabilni polimeri, polioli, polimerne mreže

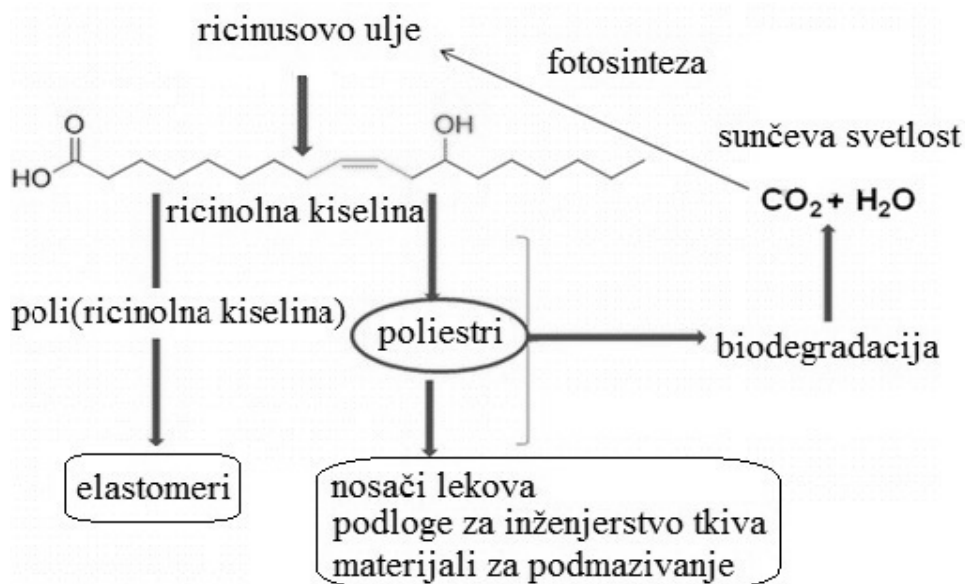
Uvod

Poliuretanski materijali (PU) se koriste za adhezive, boje za stampanje, elastomeri za prigušenje vibracija, kao meke i tvrde pene. Oni se sastoje od jedinica organskih lanaca pospajanih preko karbamatenih grupa. Kod ovih materijala mogu da budu prisutne dve vrste mreža: hemijske čije je nastajanje zavisno od reakcionog mehanizma i funkcionalnosti reaktivnih komponenti poliola i izocijanata i privremene mreže koje nastaju kao rezultat formiranja vodoničnih mostova u slučaju termoplastičnih segmentiranih poliuretana (Dušek i sar., 2002). Biljna ulja su najobilniji biloški izvor i značajna sirovina za dobijanje poliuretana usled brojnih prednosti: inherentne biodegradabilnosti i izuzetne čistoće [Gandini i sar. 2015]. Ricinusovo ulje je prirodno ulje koje se dobija ekstrahovanjem ili ceđenjem semena biljke čiji je botanički naziv *Ricinus communis* iz porodice *Euphorbiaceae*. Ricinusove semenke su toksične za ljude i životinje jer sadrže ricin, ricinin i određene alergene. Oko 90% masnih kiselina, u ricinusovom ulju, čini ricinolna kiselina (sa 18 ugljenikovih atoma, dvostrukom vezom između 9. i 10. ugljenikovog atoma i hidroksilnom grupom na 12. ugljenikovom atomu). Na Slici 1. su prikazani postupci modifikovanja ricinusovog ulja radi dobijanja materijala za specijalne namene. PU na osnovu ricinusovog ulja se primenjuju i kao hibridnih materijali, prožimajuće polimerne mreže, pene, adhezivi, prevlake, medicinski implanati (Budinski-Simendić i sar., 2014). Kao rezultat hidrofobne prirode triglicerida primenom biljnih ulja dobijaju se PU koji imaju odlična hemijska i fizička svojstva kao što su naglašena hidrolitička tendencija, visoka prekidna čvrstoća, visoka otpornost na abraziju i izuzetna toplotna stabilnost [Oprea, 2010]. Jedinstveno svojstvo ricinusovog ulja

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bulevar Cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija (jarka@uns.ac.rs);

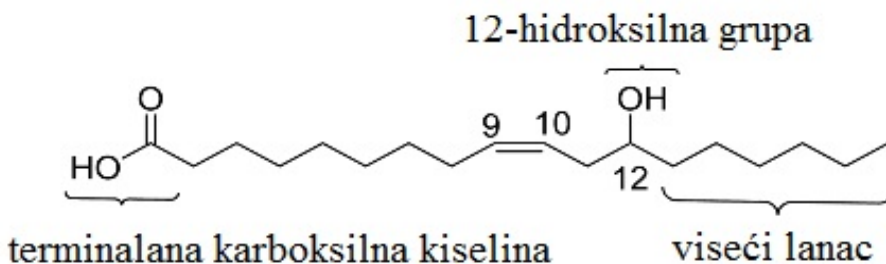
²Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet Istočno Sarajevo, Zvornik, Republika Srpska, B&H.

je što sadrži hidroksilirane triacilglicerole, koji su pogodna poliolna komponenta za dobijanje PU (Kundurur i sar. 2015). Dugi viseći lanci masnih kiselina daju fleksibilnost i hidrolitičku otpornost nastalim poliuretanskim mrežama, a dvostruka veza koja postoji može da posluži kao centar za kalemljenje (Slika 2). Dobijeni materijali su kompatibilniji sa prirodnim vlaknima u poređenju sa drugim polimerima, usled moguće reakcije hidroksilnih grupa koje sadrže vlakna sa izocijanatnom grupom. Primena nemodifikovanog ricinusovog ulja rezultiraće nastajanje mreže koja ima višu temperaturu prelaska u staklasto stanje (Ristić i sar., 2012). Aromatski diizocijanati pokazuju znatno veću reaktivnost u poređenju sa alifatskim ili cikloalifatskim izocijanatima. Tako, na primer, korišćenje aromatskih izocijanata daje znatno kruće poliuretane u poređenju sa alifatskim, ali sa smanjenom oksidativnom i UV stabilnošću. Korišćenje različitih izocijanata daje poliuretane sa različitim svojstvima. Tip i struktura izocijanata, kao i pozicija izocijanatne grupe utiču na reaktivnost sa nukleofilnim reagensima, kao i na svojstva poliuretana. Reaktivnost primarne i sekundarne grupe izoforondiizocijanata je različita zbog stereoelektronske konfiguracije i njihova reaktivnost zavisi od reakcionih uslova kao što je tip katalizatora, rastvarača itd. Cilj ovo grada je bio da se odrede mehanička svojstva katalitički sintetisanih PU na osnovu obnovljive sirovine ricinusovog ulja i izocijanata različite strukture i funkcionalnosti: izoforon diizocijanata (IPDI), 1,6-diisocianatoheksana (HDI) i poliizocijanata ciklotrimera (HDI₃) uz stehiometrijski balans reaktivnih grupa.



Slika 1. Hemijski postupci modifikovanja ricinusovog ulja radi dobijanja materijala za specijalne namene

Figure 1. The chemical modification methods of castor oil for advanced materials preparation.



Slika 2. Reaktivnih mesta u strukturi ricinusovog ulja.
 Figure 2. The reactive positions in castor oil structure.

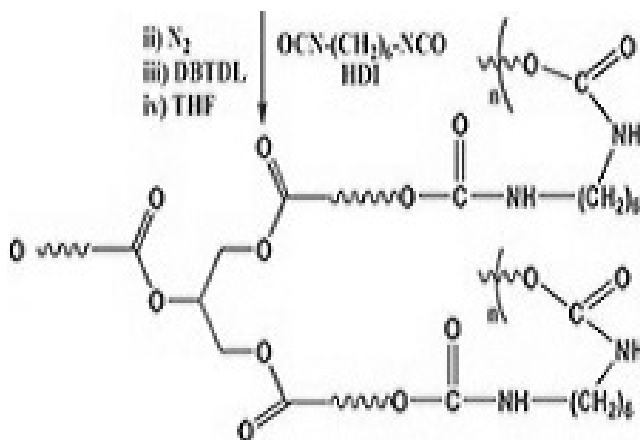
Materijal i metode rada

Kao reaktanti korišteni su: ricinusovo ulje (gustine 0.961 g/mL) sa sadržajem ricinolne kiseline oko 92%, izoforon diizocijanat (IPDI) (gustine 1.049 g/mL), diizocijanat 1,6-diizocijanatoheksan (HDI) (gustine 1.047g/g/mL), alifatični poliizocijanat ciklotrimer (HDI_t) (gustine 1.16 g/mL) prosečne funkcionalnosti 3.1 (Bayhydur 3100 proizvođač Bayer), a kao katalizator dibutilkalajdilaurat (DBTDL). Sve komponente su dobijene od kompanije Sigma Aldrich. Svi uzorci su pripremljeni sa stehiometrijskim balansom NCO i OH grupa. Pre sinteze ricinusovo ulje je sušeno u vakuumu na 70 °C. Izocijanati kao i katalizator su nakon toga dodavani u reakcionu posudu uz intenzivno mešanje. Reaktivni sistem je izlivan u prethodno zagrejane silikonske kalupe koji su nakon toga stavljeni u sušnicu radi nastavka umrežavanja na 110°C u toku 12 h. Dobijene ploče su bile transparentne. Eksperimenti napon istežanje su izvedeni na 25°C na uređaju Instron 1122 koristeći čeliju od 10kN. Brzina istežanja je bila 50 mm/min. Struktura dobijenih materijala je određena FTIR spektroskopijom.

Rezultati istraživanja i diskusija

Kako je teoretski funkcionalnost korišćenog nemodifikovanog ricinusovog ulja 3 sintetisani materijali su polimerne mreže sa velikom gustinom umreženja. Na Slici 3. je prikazana struktura poliuretanske mreže dobijene od ricinusovog ulja i 1,6-diizocijanatoheksana. Vrednosti mehaničkih svojstava i tvrdoće dati su u Tabeli 1. Najmanje vrednosti prekidne jačine i tvrdoće imaju poliuretanski uzorci na osnovu alifatskog poliizocijanata čija je funkcionalnost bila 3,1. Taj tip poliizocijanata koji se dobija ciklotrimerizacijom HDI se u industriji uobičajeno koristi kao otvrdnjivač kod visokokvalitetnih dvo-komponentnih PU sistema radi poboljšanja profila svojstava sistema za prevlake i adhezive. Detektovane formirane grupe u sintetisanim PU materijalima određene FTIR metodom date su u Tabeli 1. FTIR spektri poliuretanskih mreža pokazuje karakteristična istežanja uretanskih veza (N-H) na 3500 cm⁻¹, kombinaciju uretansko karbonilnih grupa (NH-CO-O) i estarsko karbonilnih veza (CO-O) na 1741 cm⁻¹, kombinaciju NH van ravni savijanja i CN koja se nalazi na 1532 cm⁻¹.

Mehanička svojstva sintetsanih uzoraka poliuretana data su u Tabeli 2. Kako se poliuretanski elastomeri na osnovu biljnih ulja mogu koristiti i kao materijali za prigušenje vibracija i izolaciju, očekuje se da dobijeni rezultati nađu primenu i u industrijskoj proizvodnji, naravno uzimajući u obzir i sve aspekte zaštite na radu koju zahtevaju tehnologije dobijanja PU materijala. Poznato je da se poliuretanski nanokompoziti mogu koristiti i u oblasti biorazgradive elektronike ili ambalaže, jer mogu sprečavati elektromagnetne smetnje.



Slika 3. Struktura poliuretanske mreže na osnovu ricinusovog ulja i HDI.
 Figure 3. The structure of polyuretane network based on castor oil and HDI.

Zaključak

Sinteza poliuretana primenom receptura sa biljnim uljima je veoma kompleksna i stoga je za industrijsku proizvodnju ovih materijala neophodno poznavati optimalne reakcione uslove za dobijanje adekvatne topologije polimernih mreža koja daje određena fizička svojstva materijala za specijalne namene. U radu je sintetisano nekoliko serija poluretanskih materijala jednostepenim reaktivnim procesom koristeći obnovljivu sirovinu ricinusovog ulja i različitih tipova izocijanata: izoforon diizocijanata (IPDI), 1,6-diizocijanatoheksana (HDI) i alifatičnog poliizocijanata ciklotrimera (HDI_t). Ustanovljeno je da su mehanička svojstva materijala zavisila od tipa izocijanata. Najmanje vrednosti prekidne jačine i tvrdoće je imao poliuretan na osnovu hidrofilnog alifatičnog poliizocijanata. Kako se poliuretanski elastomeri na osnovu biljnih ulja i različitih tipova diizocijanata mogu koristiti i kao materijali za prigušenje vibracija i izolaciju, očekuje se da dobijeni rezultati nađu primenu i u industrijskoj proizvodnji, naravno uzimajući u obzir i sve aspekte zaštite na radu.

Tabela 1. Položaji apsorpcije karakterističnih grupa u poliuretanskim mrežama na osnovu ricinusovog ulja.

Table 1. The characteristics bands in polyurethane networks based on castor oil.

Frekvencija funkcionalnih grupa (cm ⁻¹)	Grupa čija se vibracija posmatra	Napomena
3539-3459	v (N-H)	Asimetrični 3539 cm ⁻¹ Simetrične 3459 cm ⁻¹
3009	v (=C-H)	Dvostruke veze u ricinusovom ulju (ricinalna kiselina)
	v (C-H2)	Asimetrični 2925 cm ⁻¹ Simetrične 2855 cm ⁻¹ (sa slabim pikom na 2960 cm ⁻¹ v (CH3) odražava prisustvo krajnjih između metil grupa u masnim kiselinama
2928-2855	v (NCO)	Neporeagovane izocijanatne grupe
250	v (HNCOO)	Istezanja uretanskih karbonilnih grupa
1741	Amid II i II	N H grupa (amid II) i vibracija na 1464cm ⁻¹ od amida II
1532-1464	v (C–O– C)	Asimetrični 1222 cm ⁻¹ Simetrične 1058 cm ⁻¹

Tabela 2. Mehanička svojstva biodegradabilnih poliuretana dobijenih od ricinusovog ulja i različitih tipova izocijanata.

Table 2. Mechanical properties of biodegradable polyurethanes prepared from castor oil and different isocyanate types.

Izocijanat	Prekidna čvrstoća [MPa]	Prekidno izduženje [%]	Tvrdoća Šor A
Alifatični poliizocijanat (HDI)	0.217	132	24
Alifatični (HDI)	0.485	155	36
Cikloalifatični (IPDI)	0.891	130	39

Napomena

Istraživanja u ovom radu deo su multidisciplinarnog projekta (III45022) koji finansira Ministarstvo za obrazovanje i nauku.

Literatura

- Budinski-Simendić J., Bjelović Z., Samaržija-Jovanović S., Aleksić V., Valentova H., Meszaros Szeceny K., Krakovsky I. (2014) Thermal stability and damping properties of polyurethane hybrid materials based on castor oil, *Contemporary materials*, 5(1), 64-68.
- Dušek K., Duškova-Smrčkova M., Fedderly J., Lee G., Lee J., Hartmann B. (2002) Polyurethane networks with controlled architecture of dangling chains, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203(13)1936–1948.
- Gandini A., Lacerda T. (2015) From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances, *Progress in Polymer Science* 48, 1-39.
- Oprea S., 2010., Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers with Castor Oil as Crosslinker, *Journal of American Oil Chemical Society* 87, 313–320.
- Ristić I., Budinski-Simendić J., Krakovsky I., Valentova H., Radičević R., Cakić S., Nikolić N. (2012), The properties of polyurethane hybrid materials based on castor oil, *Materials Chemistry and Physics* 132(1), 74-81.
- Kunduru K., Basu A., Zada M., Domb A., (2015) Castor Oil-Based Biodegradable Polyesters, *Biomacromolecules*, 2015, 16 (9), 2572–2587

CASTOR OIL AS RENEWABLE ROW FOR POLYURETHANE MATERIALS FABRICATION

*Jaroslava Budinski-Simendić¹, Zoran Bjelović², Vojislav Aleksić²,
Nevena Vukić¹, Jelena Tanasić¹, Vesna Teofilović¹, Mičić Vladan¹*

Abstract: Traditionally, polyurethanes (PU) are manufactured by reacting isocyanates with petroleum-based polyols (polyether or polyester). Because oil resources are diminishing and are becoming expensive to produce, engineers and scientist have discovered new technologies to fabricate plastics from renewable resources. The goal of this work was to determine mechanical properties of polyurethanes synthesized from castor oil and different isocyanates: isophorone diisocyanate IPDI, 1,6-diisocyanatohexane (HDI) and aliphatic polycyclotrimer (HDI_t). The samples were prepared by a one-step reactive process with stoichiometric balance of reactive groups. The catalysed synthesis was performed at normal pressure. It was estimated that a mechanical properties of prepared samples were strongly influenced by the isocyanate type.

Key words: polyurethanes, biodegradable polymers, polyols, polymer networks

¹University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia

²University of East Sarajevo, Faculty of Technology, Karakaj bb, 75400 Zvornik, Republic of Srpska, B&H