

# Primjena poliuretana u izradi potplata za cipele

Ivona Rajić<sup>1</sup>, Emi Govorčin Bajsčić<sup>1</sup>, Tamara Holjevac Grgurić<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Hrvatska

<sup>2</sup>Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet Sisak, Hrvatska

\*tholjev@simet.hr

Izvorni znanstveni rad

DOI: 10.34187/ko.69.1.1

## Sažetak

Dobra obuća trebala bi biti udobna, dugotrajna i primjerena svrsi, a poliuretani (PU) su upravo materijali koji omogućuju dizajnerima da ispune sve ove ciljeve. Poliuretani se u industriji obuće koriste za izradu uložaka i potplata za cipele. Postoje dva tipa PU potplata na osnovi polietera i poliestera. PU potplati na osnovi polietera imaju visoku otpornost na hidrolizu i nisku otpornost na ulje dok PU potplati na osnovi poliestera imaju nisku otpornost na hidrolizu i visoku otpornost na ulje. U ovom radu istražena su toplinska i mehanička svojstva PU elastomera s polieter i poliester poliolum uz različite udjele tvrdog segmenta. Poliuretanski elastomeri priređeni su prepolimernim postupkom. DSC tehnikom dobivena je djelomična kristalna struktura PU elastomera. Veću kristalnost imaju PU elastomeri s eterskim tipom poliola. Rezultati dobiveni DMA mjerenjem pokazuju da se staklište mekog segmenta povisuje i relaksacijski maksimum se proširuje povećanjem udjela tvrdog segmenta u PU elastomerima na osnovi esterskog tipa poliola uslijed interakcija između uretanske skupine i karbonilne skupine iz poliestera. Mehanička ispitivanja pokazuju porast prekidne čvrstoće s povećanjem udjela tvrdog segmenta.

**Ključne riječi:** potplat, poliuretanski elastomeri, DSC, DMA, vlačna svojstva

## 1. Uvod

Poliuretan se u industriji obuće počeo koristiti 60-ih godina i od tada je postao vrlo popularan materijal za proizvođače cipela, budući da omogućuje dobivanje kvalitetne, udobne i izdržljive cipele niske cijene. Poliuretan koji se koristi za izradu potplata cipela ističe se lakoćom i otpornošću na abraziju. Poliuretani predstavljaju vrlo kompleksnu, ali značajnu skupinu visoko postojanih polimera, te je njihova primjena u ljudskoj djelatnosti vrlo široka zbog njihove specifične strukture. Poliuretani mogu imati različitu strukturu od krute, umrežene do fleksibilne kod elastomernih lanaca. Poliuretanske pjene i TPU elastomeri imaju segmentiranu strukturu, koja je sastavljena od dugih fleksibilnih lanaca (poliola) povezanih aromatskim tvrdim segmentima. Poliuretanski elastomeri predstavljaju skupinu segmentiranih poliuretana, koji su sastavljeni od naizmjeničnih blokova tvrdog i mekog segmenta.<sup>1,2</sup> Meki segmenti su visokomolekulni polieter ili poliester polioli, koji značajno utječu na elastičnu prirodu poliuretana (fleksibilnost) kao i na svojstva na niskim temperaturama, uslijed niske temperature staklastog prijelaza.<sup>3,4</sup> Polioli na osnovi polietera općenito daju elastomere koji se odlikuju slabim svojstvima u odnosu na poliuretane na osnovi poliestera. Za razliku od toga elastomeri na osnovi poliola polieterskog tipa pokazuju niži stupanj kristalnosti. Tvrdi segmenti su linearni reakcijski produkti diizocijanate komponente i niskomolekulnog glikola ili diamina kao produživača lanca. Kod priprave poliuretanskih elastomera koriste se: aromatski, alifatski i cikloalifatski diizocijanati te različiti alifatski i cikloalifatski niskomolekulni glikoli i diamini kao produživači lanca.

Jake polarne veze između H-atoma iz uretanske, odnosno NH-skupine i karbonilnog kisika iz susjedne uretanske skupine uvjetuju da tvrde domene djeluju kao umreženje za fleksibilni meki segment. Tvrdi segmenti segregiraju se u tvrde domene, koje mogu imati različiti stupanj središtenosti. Iz prisutnog mekog i tvrdog segmenta, proizlazi dvofazna struktura poliuretana. Poliuretani na osnovi polietera imaju odlična antibakterijska svojstva i savojnu čvrstoću na niskim temperaturama u odnosu na poliester poliuretane. Zbog svojih svojstava poliuretani imaju široku primjenu i sve više se koriste u proizvodnji poliuretanskih pjena, jastuka, sintetske kože te u izradi potplata za cipele. Proizvođači cipela poboljšali su materijale od kojih se proizvode potplati za cipele, kako bi se značajno umanjila udarna sila u odnosu na tradicionalne materijale koji su inače upotrebljavani. Peng i suradnici pokazali su znatno bolju otpornost na udar poliuretanske obuće što je posebno značajno za dizajniranje tenisica za trčanje. Budući da je brzo trčanje postalo jako popularno, a uzastopni snažni udari mogu dovesti do različitih vrsta ozljeda, bitno je da potplati obuće koja se koristi u tu svrhu budu od materijala koji se može deformirati te ograničiti silu tijekom udara pete upijajući energiju.<sup>5</sup> Sustavi potplata od poliuretana za cipele na tržištu su sada već više od pola stoljeća, te se dijele u dvije kategorije: PU potplati na osnovi polietera koji su vrlo otporni na hidrolizu, te PU potplati na osnovi poliestera s izvrsnom otpornošću na habanje. Izrađuju se i PU potplati kombinacijom ova dva tipa poliola. PU dobivaju se reakcijom izocijanatnog

prepolimera i poliola. Njihova tvrdoću određuje udio tvrdih segmenata u polimernoj matrici, dok je njihova gustoća rezultat razvoja CO<sub>2</sub> nastalog reakcijom izocijanata i vode.

## 2. Eksperimentalni dio

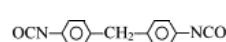
### 2.1. Materijali

Priređene su četiri serije PU elastomera na osnovi polieterskog (PU ET II i PU ET IV) i polieterskog (PU ES II i PU ES IV) tipa poliola uz aromatski diizocijanat i različite udjele tvrdog segmenta, odnosno različite odnose NCO / OH skupina u prepolimeru.

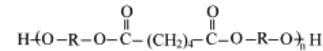
Osnovne komponente za pripremu elastomera i njihov omjer izražen kroz omjer NCO / OH skupina u prepolimeru, te udio tvrdog segmenta prikazani su u tablici 1.

**Tablica 1.** Pregled PU elastomera i njihov sastav

| PU elastomer         | Polyol (producer) [commercial name]   | Diisocyanate (producer) [commercial name] | Molecular weight polyol | Wight ration of hard segment in prepolymer | Ratio of NCO/OH in prepolymer |
|----------------------|---------------------------------------|---|-------------------------|--|-------------------------------|
| PU ET II<br>PU ET IV | PTMO (Du Pont Comp.) [Terethane 1000] | MDI (Miles) [Unilink 4200]                | 1000                    | 35<br>52                                   | 2/1<br>4/1                    |
| PU ES II<br>PU ES IV | PCL (Union Carbide Corp.) [Tone 0230] | MDI (Miles) [Unilink 4200]                | 1250                    | 34<br>51                                   | 2/1<br>4/1                    |



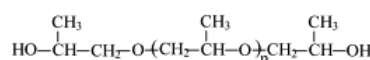
Difenilmetan diizocijanat (MDI)



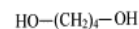
Poliester poliol sa R=CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

4,4' - difenil metan diizocijanat

PCL – poli(ε - kaprolakton) glikol



Polieter polioli



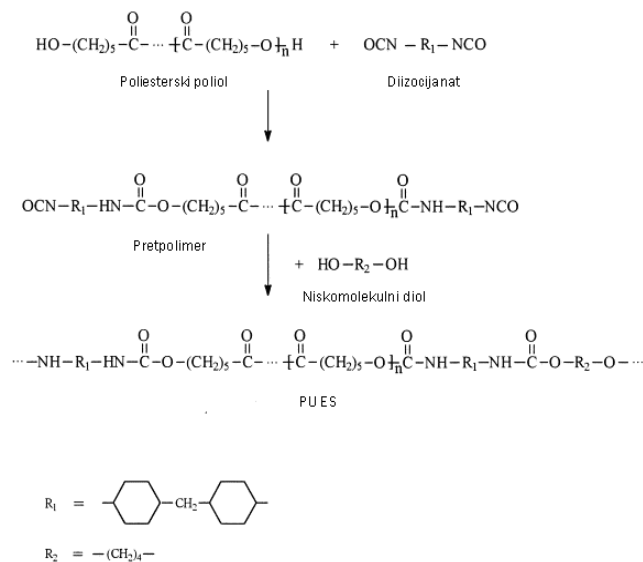
1,4 Butandiol

PTMO – poli(tetrametilen oksid) glikol

### 2.2. Priprema uzoraka PU elastomera

Poliuretanski PU elastomeri priređeni su prepolimernim postupkom, koji se odvija u dva stupnja (slika 1). Prvi stupanj odnosi se na pripremu

prepolimera polimerizacijom u masi diizocijanata s polioliom. Korišten je NCO/OH omjer 2/1 i 4/1. Diizocijanat je otopljen u reaktoru na temperaturi od  $\approx 80^\circ\text{C}$  u struji dušika uz snažno miješanje. Nakon toga je diizocijanat ohlađen na  $60^\circ\text{C}$  i uz miješanje mu je dodan polioli, bez uporabe katalizatora. Kraj reakcije određen je kad je razlika eksperimentalne NCO vrijednosti u odnosu na izračunatu NCO vrijednost  $\approx 1\%$ . Koncentracija NCO u izocijanatu i prepolimeru mjerena je metodom titracije uz di-(n-butil) amin, ASTM D 2572-80. U drugom stupnju su sintetizirani PU elastomeri reakcijom prepolimera i proizvođača lanca, uz NCO / OH omjer 1,05. U tu svrhu je prepolimer zagrijan na  $90^\circ\text{C}$  i uz snažno miješanje mu je dodan proizvođač lanca 1,4-butandiol. Reakcijska smjesa se zatim ubacuje u zagrijani kalup i preša na temperaturi od  $100^\circ\text{C}$  u vremenu od 30 min. Nakon vađenja iz kalupa elastomeri su 24 sata držani na temperaturi od  $105^\circ\text{C}$ , radi potpunog završetka reakcije, naknadnog umreženja



Slika 1. Priprava PU elastomera prepolimernim postupkom.

## 2.3. Karakterizacija

### 2.3.1. Dinamičko mehanička analiza (DMA)

Dinamičko mehanički analizator DMA 983 proizvođač TA instruments, korišten je za mjerenje primarnih viskoelastičnih funkcija, modula pohrane  $E'$  i modula gubitka  $E''$ . Mjerenja su provedena na konstantnoj frekvenciji od 1 Hz uz amplitudu od 0,2 mm. Brzina zagrijavanja bila je  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , a temperaturno područje od  $-100^\circ\text{C}$  do  $200^\circ\text{C}$ . Dimenzije uzorka bile su 20,00 x 13,00 x 1,00 mm. Tekući dušik korišten je za hlađenje na niske temperature.

### 2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

DSC mjerenja provedena su na instrumentu Mettler Toledo DSC 822e. Brzina zagrijavanja bila je  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Uzorci mješavina (10 mg) zagrijani su od  $25^\circ\text{C}$  do  $200^\circ\text{C}$  brzinom zagrijavanja od  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  i držani su na toj temperaturi 5 min. da se „zaboravi“ toplinska povijest pripreme uzorka. Uzorci su nakon toga ohlađeni na  $-100^\circ\text{C}$  brzinom od  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , nakon čega slijedi ciklus zagrijavanja od  $-100^\circ\text{C}$  do  $200^\circ\text{C}$ . Iz ova dva ciklusa dobivene su vrijednosti faznih prijelaza. Masu uzorka iznosila je 16 mg. Hlađenje na niske temperature provedeno je tekućim dušikom.

### 2.3.3. Mehanička svojstva

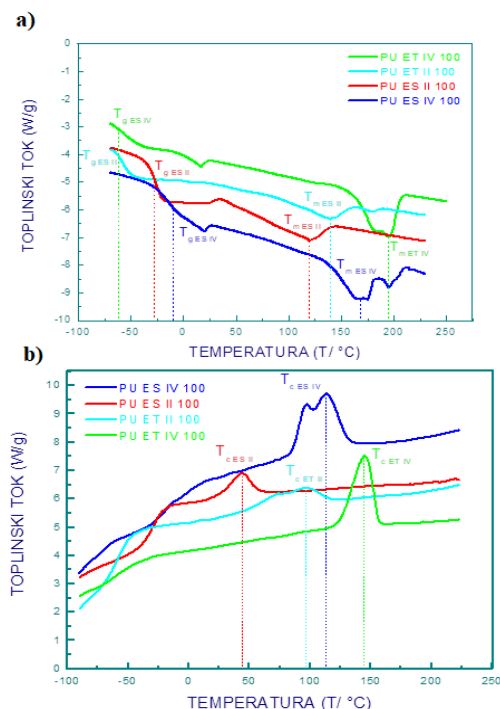
Mehanička svojstva provedena su na univerzalnom uređaju za mehanička ispitivanja Zwick 1005. Rastezno ispitivanje provedeno je u skladu sa standardnom metodom DIN 53 455. U program računala unijeti su osnovni parametri koji definiraju ispitivani sustav: vrsta testa (rastezno ispitivanje), temperatura koja je iznosila  $230^\circ\text{C}$ , relativna vlažnost zraka od 70%, brzina istezanja od 25 mm/min, dimenzije epruvete od 90,00 mm x 13,0 mm x 1,0 mm. Provedeno je pet mjerenja za svaki uzorak.

## 3. Rezultati i rasprava

### 3.1. Rezultati DSC analize

Karakteristični toplinski prijelazi prisutni u poliuretanskim (PU) elastomerima su: temperatura staklastog prijelaza, staklište ( $T_g$ ) mekog segmenta, temperatura taljenja, talište ( $T_m$ ) nisko i visoko uređenih domena tvrdog segmenta i temperatura kristalizacije, kristalište ( $T_c$ ) vezanu za

kristalnu fazu tvrdog segmenta. Fazni prijelazi u PU elastomerima očitani su iz DSC krivulja zagrijavanja (slika 2a) i DSC krivulja hlađenja (slika 2b), a vrijednosti dobivene iz DSC krivulja prikazane su u tablici 2.



Slika 2. DSC krivulje zagrijavanja a) i hlađenja b) s prikazom staklišta, tališta i kristališta za PU elastomere; PU ET II, PU ET IV, PU ES II i PU ES IV

Endotermni i egzotermni prijelazi na DSC krivuljama ukazuju na djelomičnu kristalastu strukturu PU elastomera.<sup>6</sup> Staklište u PU ES IV se povisuje povećanjem udjela tvrdog segmenta ( $\Delta T_g = 10^\circ\text{C}$ ) u odnosu na PU ES II, kao posljedica smanjene pokretljivosti mekog segmenta. U poliesterskom PU elastomeru postoji bolja mješljivost mekih i tvrdih segmenata, uslijed jačih interakcija esterske i uretanske skupine. Kod PU elastomera s polieterskim tipom poliola postoji veća odijeljenost esterske i uretanske skupine koja se povećava dodatkom tvrdog segmenta, tako da je  $T_g$  za PU elastomere esterskog tipa poliola dobiven na istoj temperaturi od  $-56,0^\circ\text{C}$  kao kod ET II. Endotermni prijelazi predstavljaju tališta ( $T_m$ ) tvrdog segmenta. Povećanjem udjela tvrdog segmenta povisuje se  $T_m$  u polieterskim i poliesterskim PU elastomerima. PU elastomeri s esterskim polioliom imaju više  $T_m$  u odnosu na PU elastomere s esterskim tipom poliola, zbog njihove veće kristalnosti.<sup>7</sup> Dobivene vrijednosti za promjenu entalpije taljenja ( $\Delta H_m$ ) povećavaju se s povećanjem udjela tvrdog segmenta i to značajnije kod PU elastomera esterskog tipa. Na osnovi vrijednosti ( $\Delta H_m$ ) dobivenih DSC mjerenjem izračunat je stupanj kristalnosti PU elastomera ( $\chi_c$ ). Za sve PU sustave izračunat je stupanj kristalnosti  $\chi_c$  preko izraza (1):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100\%$$

gdje  $\Delta H_m^0$  (J/g) predstavlja vrijednosti dobivene DSC mjerenjem, a  $\Delta H_m$  (J/g) odgovara 100% kristalnom PU i iznosi 24,393 J/g.<sup>8</sup> Izračunate vrijednosti stupnja kristalnosti povećavaju se povećanjem udjela tvrdog segmenta i ukazuju na veći stupanj kristalnosti PU elastomera s polieter polioliom. Izmjerene vrijednosti  $\Delta H_m$  kao i stupanj kristalnosti u PU elastomerima prikazani su u tablici 2.

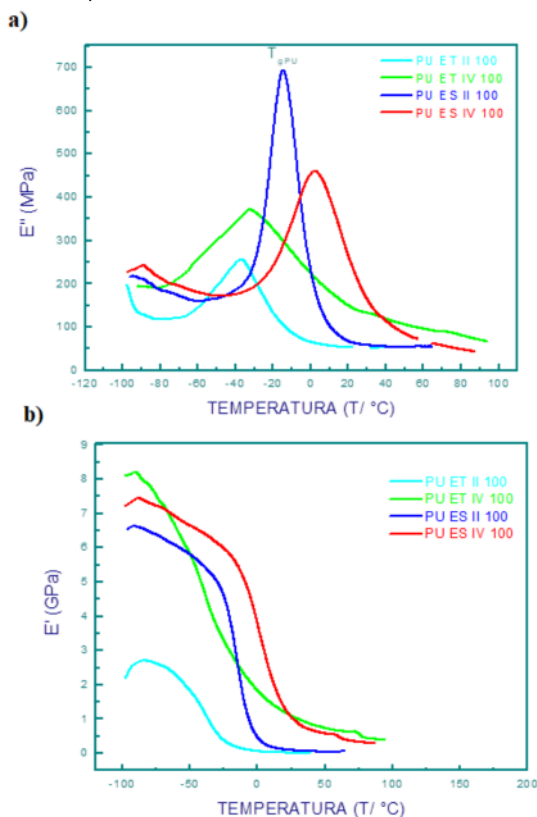
Tablica 2. DSC vrijednosti temperatura toplinskih prijelaza, promjena entalpija taljenja i stupnjevi kristalnosti dobivene DSC mjerenjem za uzorke esterskih i esterskih PU elastomera

|          | $T_g$ / $^\circ\text{C}$ | $T_m$ / $^\circ\text{C}$ | $T_c$ / $^\circ\text{C}$ | $\Delta H_m$ / $\text{Jg}^{-1}$ | $\chi_c$ /% |
|----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------|
| PU ET II | -56.4                    | 138.2                    | 95.6                     | 8.57                            | 35.13       |
| PU ET IV | -56.7                    | 194.5                    | 145.3                    | 17.49                           | 71.70       |
| PU ES II | -27.0                    | 119.6                    | 44.02                    | 5.24                            | 21.48       |
| PU ES IV | -16.4                    | 164.4                    | 113.9                    | 10.26                           | 42.06       |

$T_g$  - staklište mekog segmenta,  $T_m$  - talište tvrdog segmenta,  $T_c$  - kristalište tvrdog segmenta,  $\Delta H_m^0$  - promjena topline taljenja dobivena mjerenjem,  $\Delta H_m$  100 - promjena topline taljenja 100% kristalnog PU (24,393 J/g)<sup>8</sup>  $\chi_c$  - stupanj kristalnosti.

### 3.2. Rezultati DMA analize

Primjenom tehnike dinamičko mehaničke analize (DMA) određuju se viskoelastična svojstva materijala. Dobiveni relaksacijski prijelazi daju uvid u strukturu materijala. U polimernim mješavinama iz DMA mjerenja može se dobiti uvid u polimer-polimer interakcije i mješljivost komponenata u mješavini. Rezultati su dobiveni praćenjem utjecaja udjela tvrdog segmenta i vrste poliola na svojstva PU elastomera. Na slici 3 a) prikazane su krivulje modula gubitka ( $E''$ ), a na slici 3 b) krivulje modula pohrane ( $E'$ ) u ovisnosti o temperaturi za PU elastomere, eterskog (PU ET) i esterskog (PU ES) tipa poliola, a u tablici 3 unesene su karakteristične vrijednosti očitane iz krivulja. Kod PU,  $T_g$  meke elastomerne faze javlja se na temperaturama ispod sobne temperature i ima niže ili više vrijednosti ovisno o udjelu tvrdog segmenta i vrsti poliola.



**Slika 3.** Krivulje a) modula gubitka ( $E''$ ) i b) modula pohrane ( $E'$ ) u ovisnosti o  $T$  za PU elastomere; PU ET II, PU ET IV, PU ES II i PU ES IV

Slabe interakcije između eterske i uretanske skupine dovode do odvajanja faza mekog i tvrdog segmenta, što jače dolazi do izražaja dodatkom tvrdog segmenta. Isti rezultat dobiven je DSC analizom. Eterske skupine u poliester PU stvaraju bolje interakcije s uretanskim skupinama, što dovodi do pomicanja  $T_g$ -a na više temperature i do proširenja relaksacijskog maksimuma kod PU elastomera s većim udjelom tvrdog segmenta (PU ES IV). Povećanje udjela tvrdog segmenta u PU elastomerima eterskog i esterskog tipa poliola dovodi do pomicanja modula  $E'$  na više temperature što ukazuje na povećanje krutosti PU elastomera porastom udjela tvrdog segmenta.

**Tablica 3.** Vrijednosti očitane iz krivulja modula  $E''/T$  i  $E'/T$  za PU elastomere eterskog i esterskog tipa s manjim i većim udjelom tvrdog segmenta

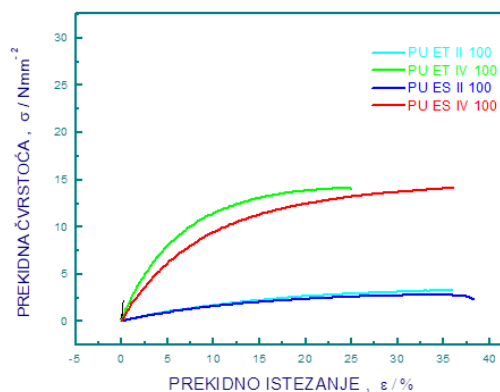
| PU elastomer | $T_g^{PU}$ (°C) | $E'_{25^\circ C}$ (GPa) |
|--------------|-----------------|-------------------------|
| PU ET II     | -37.1           | 0.02                    |
| PU ET IV     | -37.7           | 1.094                   |
| PU ES II     | -14.6           | 0.09                    |
| PU ES IV     | 2.2             | 1.050                   |

$T_g^{PU}$ - staklište mekog segmenta u PU elastomerima,  $E'_{25^\circ C}$ - modul pohrane na  $25^\circ C$

### 3.3. Utjecaj udjela tvrdog segmenta i vrste poliola na mehanička svojstva

Mjerenjem mehaničkih svojstava materijala, prekidne čvrstoća  $\sigma$  i prekidnog istezanje,  $\epsilon$  može se dobiti uvid u adheziju komponenata u mješavini. U ovom dijelu rada bit će opisan utjecaj udjela tvrdog segmenta,

kao i vrste poliola na mehanička svojstva PU elastomera. Na slici 4 prikazane su usporedne krivulje naprezanje-istezanje za PU elastomere, a vrijednosti dobivene iz krivulja prikazane su u tablici 4.



**Slika 4.** Krivulje naprezanja-istezanja za PU elastomere eterskog i esterskog tipa poliola

Woods je u knjizi o poliuretanima napisao da na mehanička svojstva PU ima utjecaj struktura i reaktivnost izocijanata. 9 Poliuretanski elastomeri s aromatskim (MDI) izocijanatom imaju dobra rastezna svojstva zbog velike reaktivnosti i središnje strukture H-veza između uretanskih skupina u tvrdom segmentu. Iz krivulje za PU elastomere na slici 4 vidi se da PU pokazuje malu prekidnu čvrstoću i veliko prekidno istezanje. Povećanje udjela tvrdog segmenta ima za posljedicu porast prekidne čvrstoće i smanjenje prekidnog istezanja u polieterskom (PU ET) i polieterskom tipu (PU ES) PU elastomera. PU elastomeri s eterskim polioliom imaju nešto veće vrijednosti prekidne čvrstoće i niže vrijednosti prekidnog istezanja u odnosu na esterske PU elastomere, zbog pravilne kristalne strukture PTMO-a, koja nastaje tijekom istezanja lanaca makromolekule.<sup>10</sup>

**Tablica 4.** Vrijednosti mehaničkih svojstava za PU elastomere

| PU elastomeri | $\sigma_R$ (MPa) | $\epsilon_R$ (%) |
|---------------|------------------|------------------|
| PU ET II      | 3.5              | 36.0             |
| PU ET IV      | 14.1             | 25.0             |
| PU ES II      | 2.3              | 38.0             |
| PU ES IV      | 13.6             | 36.0             |

$\sigma_p$  - prekidna čvrstoća,  $\epsilon_p$  - prekidno istezanje

## 4. Zaključak

Rezultati dobiveni DSC mjerenjem ukazuju na djelomičnu kristalastu strukturu PU elastomera. Uslijed jačih interakcija esterske i uretanske skupine u PU elastomeru na osnovi poliesteru dobivena je bolja mješljivost mekih i tvrdih segmenata. Stupanj kristalnosti raste povećanjem udjela tvrdog segmenta kod oba tipa poliola, ali veći stupanj kristalnosti dobiven je za PU elastomere s polieter polioliom. Staklište u PU elastomerima na osnovi esterskog tipa poliola pomiče se na više temperature i do proširenja relaksacijskog maksimuma na krivulji  $E''/T$  povećanjem udjela tvrdog segmenta (PU ES IV elastomer). Dobivene vrijednosti modula pohrane ( $E'/T$ ) rastu povećanjem udjela tvrdog segmenta u PU elastomerima eterskog i esterskog tipa poliola što ukazuje na povećanje krutosti PU elastomera. Također raste i prekidna čvrstoća, ali se smanjenje prekidno istezanje u polieterskom i polieterskom tipu PU elastomera. PU elastomeri s eterskim polioliom imaju nešto veće vrijednosti prekidne čvrstoće i niže vrijednosti prekidnog istezanja u odnosu na esterske PU elastomere.

## 5. Literatura

- [1] S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, J Appl Polym Sci 10 (1966) 1837-1844
- [2] C.S. Schollenberger, H. Scott, G.R. Moore, RubberWorld 137 (1958) 549-555
- [3] S. Sarkar, B. Adhikari, Polym. Degrad. Stab. 73 (2001) 169-175
- [4] J. Ferguson, Z. Petrovic, Eur. Polym. J. 12 (1976) 177-181
- [5] Piaolin Penga, Shaolan Dinga, Zhikang Wang, Yifan Zhang, Jiahao Pan (2020), Acute effect of engineered thermoplastic polyurethane elastomer knockoff running footwear on foot loading and comfort during heel-to-toe running, Gait & Posture, 111
- [6] J. Blachwell, C.D. Lee, Advances in Urethane Science and Technology, K.C. Frisch and D. Klempner, Eds., Tehnomic, Stanford, Conn 1994
- [7] G.J. Ralf, C. Heijhants, T. G. van Tienen, P. Buma, A.J. Pennings, A.J. Schouten, Biomaterials, 26 (2005) 4219-4228
- [8] C.P. Papandopolou, N.K. Polymer, 39 (1998) 7015
- [9] G. Woods, The ICI Polyurethane Book (second ed.), Wiley, (1990)
- [10] S. Subramani, I. Cheong and J.H. Kim, Progres in Organic Coatings, 51, 4 (2004) 328-338