

IZABELA BARSZCZEWSKA-RYBAREK

Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów
ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice
e-mail: Izabela.Barszczewska-Rybarek@polsl.pl

Badanie wpływu struktury uretano-dimetakrylanów na morfologię i właściwości otrzymywanych z nich polimerów

Streszczenie — Z monometakrylanów glikoli: mono-, di-, tri- i tetraetylenowego oraz diizocyanianów: heksametylenu (HMDI), 4,4'-dicykloheksylometylenu (CHMDI) i 4,4'-difenylometylenu (MDI), zsyntezowano monomery, z których w procesie fotopolimeryzacji otrzymano trzy szeregi homologiczne poli(uretano-dimetakrylanów) [poli(UDMA)]. Zbadano wpływ budowy chemicznej monomerów na wybrane właściwości mechaniczne (dynamiczny moduł sprężystości podłużnej i twardość Brinella) oraz morfologię tych polimerów. Morfologię badano za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) i rentgenografii proszkowej (XRPD). XRPD wykorzystano do ilościowego opisu niejednorodności sieci poli(UDMA). Wyniki badań wskazują, że właściwości mechaniczne poli(UDMA) zależą od budowy chemicznej monomerów, konwersji wiązań podwójnych oraz wymiarów obszarów uporządkowanych.

Słowa kluczowe: uretano-dimetakrylany, poli(dimetakrylany), niejednorodność sieci, morfologia, właściwości mechaniczne.

STUDY OF THE EFFECT OF URETHANE-DIMETHACRYLATES STRUCTURE ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF POLYMERS BASED ON THEM

Summary — The monomers were synthesized from monomethacrylates of glycols: mono-, di-, tri or tetraethylene one and diisocyanates: hexamethylene diisocyanate (HMDI), 4,4'-methylenebis(cyclohexyl isocyanate) (CHMDI) or 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI) (Scheme A). Three homologous series of poly(urethane-dimethylacrylate) polymers [poly(UDMA)] were obtained by photopolymerization of these monomers. The effect of monomers chemical structure on selected mechanical properties (dynamic elastic modulus, Brinell hardness) and on morphology of the polymers obtained were investigated (Fig. 1—3). Polymer morphology was studied by atomic force microscopy (AFM) and X-ray powder diffraction (XRPD) methods (Fig. 4 and 5). XRPD method was used for quantitative description of poly(UDMA) network's heterogeneity (Fig. 6). The results show that mechanical properties of poly(UDMA) depend on monomer chemical structure, double bond conversion and dimensions of ordered zones.

Key words: urethane-dimethacrylates, poly(dimethacrylate)s, network heterogeneity, morphology, mechanical properties.

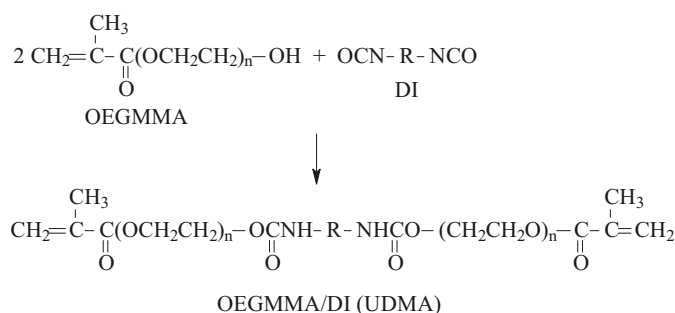
Właściwości mechaniczne i termiczne są najważniejszymi cechami użytkowymi tworzyw sztucznych. Wynika to z warunków ich eksploatacji, tj. zróżnicowanych obciążeń mechanicznych oraz zmiennych warunków termicznych. Wiadomym jest, że o tych właściwościach materiałów polimerowych decydują: budowa chemiczna, mikrostruktura oraz morfologia, czyli struktura nadcząsteczkowa, [1—3]. Wzrastające zapotrzebowanie na informacje o strukturze i morfologii polimerów usieciowanych wynika z coraz częstszego ich stosowania, zarówno jako tworzyw konstrukcyjnych, jak i do celów specjalnych — w stomatologii i medycynie, w elektronice i mikroelektronice. Badanie morfologii może dostarczać ciekawych danych pomagających w doborze mono-

merów oraz warunków polimeryzacji, takich aby produkt finalny cechował się jak najlepszymi właściwościami mechanicznymi.

Interesującymi obiektami badań morfologicznych mogą być poli(dimetakrylany), stosowane m.in. jako składniki stomatologicznych kompozytowych materiałów rekonstrukcyjnych [4, 5].

Praca będąca przedmiotem niniejszego artykułu stanowi fragment badań dotyczących poszukiwania zależności pomiędzy budową chemiczną monomerów dimetakrylanowych a strukturą i właściwościami otrzymanych z nich sieci polimerowych.

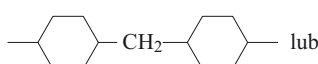
Jako obiekt badań wybrano sieci polimerowe otrzymane w wyniku homopolimeryzacji trzech szeregów



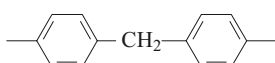
n = 1 (HEMA), n = 2 (DEGMMA), n = 3 (TEGMMA),
n = 4 (TTEGMMA)

R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ lub

HMDI



CHMDI



MDI

Schemat A. Synteza monomerów UDMA

Scheme A. Synthesis of UDMA monomers

homologicznych monomerów typu uretanowo-dimetakrylanowego (UDMA) (schemat A). Monomery te otrzymano z monometakrylanów glikoli oligoetylenowych (OEGMMA), zawierających w strukturze od jednej do czterech jednostek oksyetylenowych, i handlowych diizocyjanianów (DI) o różnej budowie chemicznej: alifatycznego — diizocyjanianu heksametylenu (HMDI), cykloalifatycznego — diizocyjanianu 4,4'-dicykloheksylometylenu (CHMDI) i aromatycznego — diizocyjanianu 4,4'-difenylo-metylenu (MDI) (Schemat A).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Monomery typu UDMA otrzymano, według wcześniej opisanej procedury [6, 7], z monometakrylanów glikoli oligoetylenowych:

— monometakrylanu glikolu etylenowego (HEMA, Sigma),

— monometakrylanu glikolu dietylenowego (DEGMMA),

— monometakrylanu glikolu trietylenowego (TEGMMA),

— monometakrylanu glikolu tetraetylenowego (TTEGMMA) i diizocyjanianów:

— diizocyjanianu heksametylenu (HMDI, Fluka),

— diizocyjanianu 4,4'-dicykloheksylometylenu (CHMDI, Aldrich),

— diizocyjanianu 4,4'-difenylo-metylenu (MDI, Aldrich).

DEGMMA, TEGMMA i TTEGMMA zsyntetyzowano wychodząc z metakrylanu metylu (MMA, Acros) i od-

powiednich glikoli: dietylenowego (DEG, POCh), trietylenowego (TEG, Fluka) i tetraetylenowego (TTEG, Fluka) według procedury opisanej w [6, 7].

Jako układu fotoinicjującego użyto kamforchinonu (CQ, Aldrich) i metakrylanu dimetyloaminometylowego (DMAEMA, Fluka).

Polimeryzacja

Fotopolimeryzację prowadzono w obecności 0,4 % mas. CQ i 1 % mas. DMAEMA w ciągu 30 min używając lampy UV-VIS (Famed L6/58).

Metody badawcze

Kształtki polimerów o wymiarach 2×5×50 mm poddano badaniom metodą analizy dynamiczno-mechanicznej (DMA) przy pomocy aparatu DMA MK II (Polymer Laboratories) stosując częstotliwość 1 Hz. Dynamiczny moduł sprężystości podłużnej (zachowawczy) w temperaturze o 50 deg wyższej od temperatury zeszklenia danego polimeru (E') odczytywano z wykresów $\log E'$ w funkcji temperatury.

Twardość wyznaczono metodą wciskania kulki (Brinella). Kształtki polimerów o średnicy 100 mm i grubości 4 mm badano za pomocą twardościomierza Brinella (VEB Werkstoffprüfmaschinen) zgodnie z normą PN-EN ISO 2039-1:2004. Twardość obliczono na podstawie równań:

$$HB = \frac{F_r}{\pi d h_r} \quad (1)$$

$$F_r = F_m \times \frac{0,21}{h - h_r + 0,21} \quad (2)$$

gdzie: HB — twardość oznaczona metodą wciskania kulki [N/mm^2], F_r — zredukowane obciążenie pomiarowe [N]; $h_r = 0,25 \text{ mm}$ — zredukowana głębokość odcisku; $d = 5 \text{ mm}$ — średnica wglębnika; F_m — obciążenie pomiarowe [N]; h — głębokość odcisku [mm].

Monomery UDMA z dodatkiem 1 % nadtlenu benzoilu poddano badaniom za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Pomiary wykonano w atmosferze powietrza, korzystając z kalorymetru DSC 822^e (Mettler Toledo) i stosując szybkość grzania 10 K/min.

Na podstawie wyników badań DSC wyznaczano konwersję wiązań podwójnych (α), obliczając ją z równania [8]:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{p, \text{eksp}} \times MW}{f \times \Delta H_p} \quad (3)$$

gdzie: ΔH_p — molowa entalpia polimeryzacji dla teoretycznego przypadku całkowitej konwersji metakrylanowych wiązań podwójnych ($\Delta H_p = 57,8 \text{ kJ/mol}$ [9]), $\Delta H_{p, \text{eksp}}$ — entalpia wyznaczona na podstawie pomiarów DSC [J/g], MW — masa molowa monomeru, f — liczba grup funkcyjnych w monomerze.

Próbki polimerów, rozdrobione do wymiarów ziarna poniżej 100 μm , poddano badaniom przy pomocy

dyfraktometru proszkowego (XRPD) typu Siemens D 5005 w geometrii Braaga-Brentano, stosując promieniowanie lampy $\text{CuK}\alpha$.

Na podstawie równania Scherrera obliczono średnie wymiary obszarów uporządkowanych (D) w poli(UDMA) [10]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_D \cos\theta} \quad (4)$$

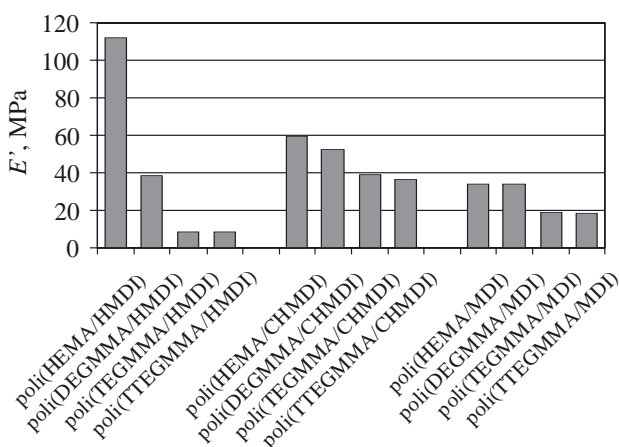
gdzie: $k = 1$ — stała Scherrera, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ — długość fali użytego promieniowania, β_D — szerokość połowkowa [rad]; θ — kąt odbłyску [rad].

Powierzchnie przełomów polimerów badano za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) typu NanoScope E[®] (Digital Instruments). Skanowano obszar o wymiarach $1 \times 1 \mu\text{m}$.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Dynamiczny moduł sprężystości podłużnej (E') badanych poli(UDMA) jest ściśle zależny od długości łańcucha oligooksyetylenowego w jednostkach powtarzalnych. Im łańcuch ten jest dłuższy tym niższa jest wartość E' polimeru. W szeregu poli(OEGMMA/HMDI) wydłużenie łańcucha oligooksyetylenowego do dwóch, a następnie trzech jednostek oksyetylenowych powoduje spadek E' kolejno, o 66 % i 78 %. Analogiczne wydłużenie łańcucha w szeregach: poli(OEGMMA/CHMDI) i poli(OEGMMA/MDI) skutkuje mniejszymi spadkami modułu od 12 do 44 %. Wprowadzenie kolejnej, czwartej grupy oksyetylenowej do jednostek powtarzalnych poli(UDMA) zmniejsza E' już tylko nieznacznie, t.j. o ok. 4 %. Nietypową sytuację obserwuje się w szeregu poli(OEGMMA/MDI), gdzie poli(HEMA/MDI) charakteryzuje się modułem o 9 % niższym w stosunku do modułu poli(DEGMMA/MDI) (rys. 1).

Na wartość E' wpływa również charakter chemiczny jednostki centralnej monomeru, pochodzącej od diizocy-

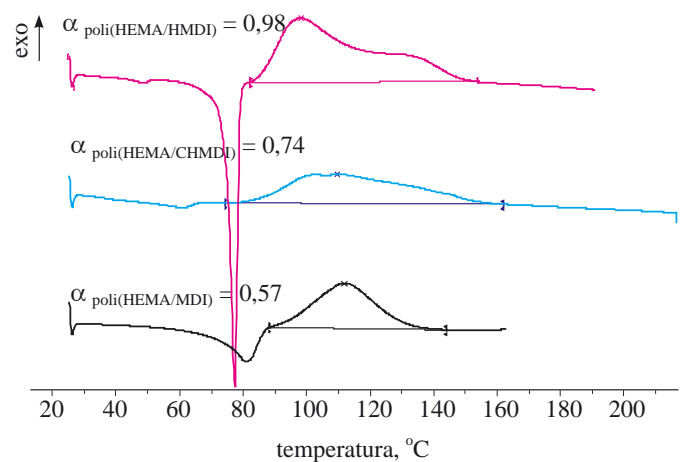


Rys. 1. Wpływ budowy chemicznej poli(UDMA) na dynamiczny moduł sprężystości podłużnej (E')

Fig. 1. Effect of poly(UDMA) chemical structure on dynamic elastic modulus (E')

janianu. Polimery z rdzeniami cykloalifatycznymi w jednostkach powtarzalnych mają najwyższe wartości E' , z aromatycznymi niższe, a z alifatycznymi najniższe. Wyjątek stanowi poli(HEMA/HMDI), dla którego zarejestrowano najwyższą wartość modułu (rys. 1). Przyczyną wysokiej wartości E' poli(HEMA/HMDI) może być alifatyczna liniowa budowa HMDI umożliwiającą zmiany konformacyjne. Może to sprzyjać wzrostowi konwersji wiązań podwójnych, a co za tym idzie wzrostowi modułu poli(HEMA/HMDI) [2]. Z kolei duża sztywność monomerów HEMA/MDI i HEMA/CHMDI, zawierających struktury aromatyczne i cykloalifatyczne może znacząco ograniczać konwersję wiązań podwójnych w ich polimerach i powodować, że materiały te mają niższe moduły.

Wysoka elastyczność w pełni alifatycznych, liniowych cząsteczek monomerów szeregu OEGMMA/HMDI również tłumaczy duże spadki modułu ich polimerów wraz z wydłużaniem łańcucha oligooksyetylenowego.



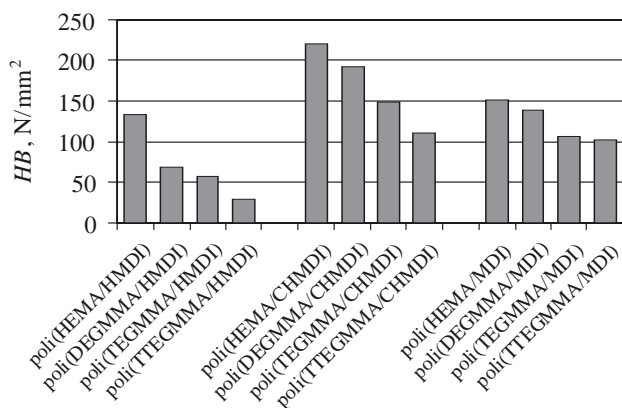
Rys. 2. Wpływ struktury monomerów UDMA na konwersję wiązań podwójnych (α) podczas polimeryzacji przy szybkości grzania 10 K/min

Fig. 2. Effect of UDMA monomer structure on double bonds conversion (α) during polymerization at heating rate 10 K/min

W oparciu o pomiary, metodą DSC, ciepła polimeryzacji monomerów HEMA/DI (rys. 2) potwierdzono, że konwersja wiązań podwójnych (α) zależy od budowy chemicznej rdzenia w jednostkach powtarzalnych i rośnie w następującym porządku:

$$\alpha_{\text{poli(HEMA/MDI)}} < \alpha_{\text{poli(HEMA/CHMDI)}} < \alpha_{\text{poli(HEMA/HMDI)}}.$$

Zależność ta znajduje potwierdzenie w wynikach pomiarów wartości α poli(UDMA) otrzymanych na drodze fotopolimeryzacji [11]. Wyniki tych badań dowodzą również, że wraz ze wzrostem długości łańcuchów oligooksyetylenowych α rośnie, prowadząc do powstawa-



Rys. 3. Wpływ budowy chemicznej poli(UDMA) na twardość Brinella (HB)

Fig. 3. Effect of poly(UDMA) chemical structure on Brinell hardness (HB)

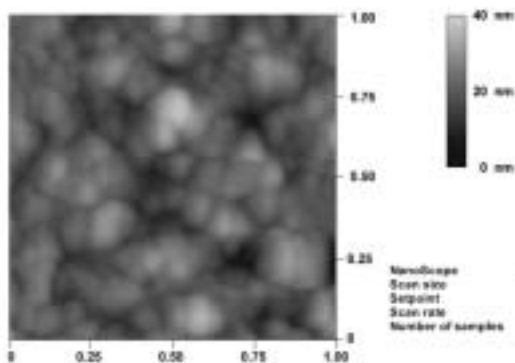
nia sieci polimerowych o podobnej gęstości usieciowania [11].

Twardość (HB) badanych poli(UDMA) również wykazuje zależność od długości łańcucha oligooksyetylenowego. Im łańcuch ten jest dłuższy, tym niższa jest wartość HB odpowiedniego polimeru. Wydłużenie łańcucha oligooksyetylenowego o jedną jednostkę oksyetylenową [z pominięciem skrajnych przypadków: poli(HEMA/HMDI) i poli(TTEGMMA/MDI)] powoduje spadek HB średnio o ok. 28 N/mm². Wartość HB zależy również od charakteru chemicznego rdzenia w jednostkach powtarzalnych poli(UDMA) (rys. 3) i rośnie w następującym porządku:

$$HB_{\text{poli(OEGMMA/HMDI)}} < HB_{\text{poli(OEGMMA/MDI)}} < HB_{\text{poli(OEGMMA/CHMDI)}}$$

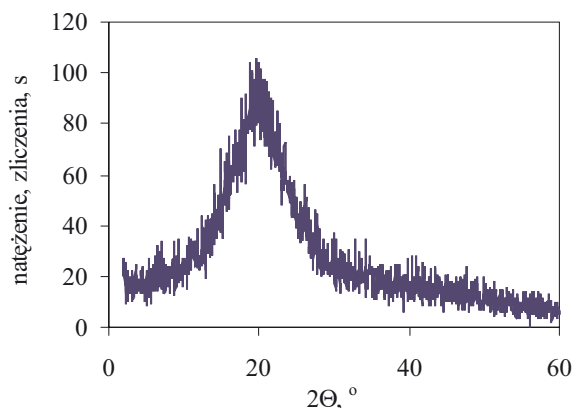
Morfologię poli(UDMA) zbadano metodami AFM i XRPD.

Na obrazach AFM (rys. 4) zaobserwowano obecność aglomeratów mikrożeli, charakterystycznych dla poli(dimetakrylanów) [2]. Potwierdzeniem tej niejednorodności są szerokie piki widniejące na rentgenogramach (rys. 5).



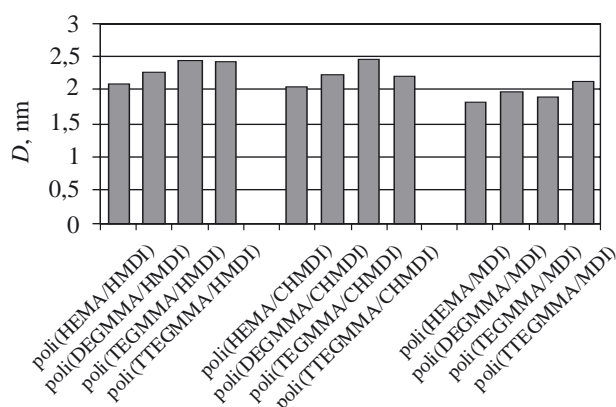
Rys. 4. Obraz AFM powierzchni przelomu poli(HEMA/HMDI)

Fig. 4. AFM image of fracture surface of poly(HEMA/HMDI)



Rys. 5. Dyfraktogram poli(TTEGMMA/MDI)

Fig. 5. Diffraction pattern of poly(TTEGMMA/MDI)



Rys. 6. Wpływ budowy chemicznej monomerów UDMA na wymiary obszarów uporządkowanych (D)

Fig. 6. Effect of UDMA monomer structure on dimensions of ordered zones (D) of the resulted polymer networks

W celu ilościowego scharakteryzowania niejednorodności sieci poli(UDMA) zaproponowano wyznaczenie, na podstawie równania Sherrera [równ. (4)], wymiarów obszarów uporządkowanych (D) (rys. 6). Wartości D zależą od długości łańcucha oligooksyetylenowego i rosną wraz ze wzrostem jego długości. Budowa chemiczna rdzenia pochodzącego od diizocyjanianu również wpływa na wartość D. W polimerach zawierających w jednostkach powtarzalnych rdzenie alifatyczne i cykloalifatyczne wartości D są podobne i wynoszą od 2,0 do 2,5 nm, a w polimerach ze strukturami aromatycznymi są mniejsze i mieszczą się w zakresie pomiędzy 1,8 a 2,1 nm. Różnice w wartościach D, opisujących niejednorodność morfologiczną poli(UDMA), mogą wynikać z różnej tendencji do tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, co może wpływać na wymiary mikrożeli powstających podczas polimeryzacji.

PODSUMOWANIE

Budowa chemiczna monomerów UDMA wywiera znaczący wpływ na właściwości mechaniczne ich polimerów. Wpływa ona również na konwersję wiązań po-

dwójnych i morfologię sieci poli(UDMA). Dlatego też, o końcowych właściwościach materiałów opartych na poli(UDMA) decydują trzy czynniki: struktura monomerów, konwersja wiązań podwójnych i niejednorodność morfologiczna polimerów.

Długość łańcucha oligooksyetylenowego w jednostkach powtarzalnych jest głównym czynnikiem wpływającym na właściwości badanych poli(UDMA). W przypadku polimerów zawierających krótkie łańcuchy oligooksyetylenowe w jednostkach powtarzalnych, np. poli(HEMA/DI), charakter chemiczny rdzenia w tych jednostkach może mieć decydujący wpływ na ich właściwości.

Potwierdzeniem niejednorodności cechującej sieci poli(UDMA) są obrazy AFM oraz dyfraktogramy XRPD, a pewną miarą tej niejednorodności mogą być wartości D wyznaczone w oparciu o równanie Sherrera. Zależą one od budowy chemicznej monomerów oraz od charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych.

LITERATURA

1. Kaczmarek H.: *Polymer* 1996, **37**, 189.
2. Roshchupkin V. P., Kurmaz S. V.: „Network Structure Formation (Radical Polymerization” in „Polymeric Materials Encyclopedia” (Ed. Salamone J. C.), CRC Press, Boca Raton 1996, vol 6, pp. 4576—4581.
3. Rey L., Duchet J., Galy J., Sautereau D.V., Carrion L.: *Polymer* 2002, **43**, 4375.
4. Watts D. C.: „Dental Restorative Materials”, in „Medical and Dental Materials” (Ed. Williams, D. C.), VCH, New York 1992, pp. 209—258.
5. Olędzka E., Sobczak M., Kołodziejcki W. L.: *Polimery* 2007, **52**, 795.
6. Barszczewska-Rybarek I., Gibas M., Kurcok M.: *Polymer* 2000, **41**, 3129.
7. Barszczewska-Rybarek I., Korytkowska A., Gibas M.: *Des. Monom. Polym.* 2001, **4**, 301.
8. Braun D., Alig I., Junker M., Walther J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1997, **250**, 105.
9. Moszner N., Völkel T., Fischer U. K., Klester A., Rheinberger V.: *Angew. Macromol. Chem.* 1999, **265**, 31.
10. Roome Ch. M., Craig D. A.: *Biomaterials* 1995, **16**, 691.
11. Barszczewska-Rybarek I.: praca w przygotowaniu.