

PIOTR KRÓL<sup>\*)</sup>, ŁUKASZ BYCZYŃSKI

Politechnika Rzeszowska

Zakład Technologii Tworzyw Sztucznych

Aleje Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

<sup>\*)</sup> e-mail: pkrol@prz.rzeszow.pl

## Wpływ budowy chemicznej kopolimerów poli(uretanowo-siloksanowych) na wartości swobodnej energii powierzchniowej powłok z nich otrzymywanych

**Streszczenie** — Metodą dwuetapową (prepolimerową) otrzymywano segmentowe kopolimery poli(uretanowo-siloksanowe) (PUR-PDMS). Na pierwszym etapie prowadzono poliaddycję w masie 4,4'-diizocyanianu difenylometanu (MDI, segmenty sztywne) z glikolem polioksytetrametylenowym (PTMG, segmenty giętkie), zastępując przy tym w kolejnych szarżach — w szerokim przedziale zawartości — PTMG przez  $\alpha,\omega$ -bis(hydroksyetylenooksypropyleno)polidimetylosiloksan (PDMS, segmenty giętkie). Na drugim etapie przedłużano łańcuch tak uzyskanego prepolimeru izocyanianowego za pomocą 1,4-butanodiolu (BD). Zsyntetyzowano w ten sposób szereg kopolimerów PUR-PDMS różniących się budową chemiczną (potwierdzoną analizą IR), ale o stałym udziale segmentów giętkich (63 % mas.) i wzrastającej hydrofobowości. Dokonano interpretacji widm IR wykorzystując natężenie wybranych pasm do ilościowej oceny składu kopolimerów oraz do charakterystyki polarności uzyskanych struktur za pomocą specjalnie w tym celu zdefiniowanego parametru strukturalnego  $\alpha_p$ . Na podstawie pomiarów kątów zwilżania  $\Theta$  otrzymanych kopolimerów PUR-PDMS przy użyciu trzech cieczy wzorcowych wyznaczano — korzystając z modelu van Ossa—Chauhury'ego—Gooda — wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) i jej składowych. Ustalono, że wprowadzenie do liniowego łańcucha polimeru PUR segmentów PDMS powoduje zmniejszenie SEP, a największy udział w tym zjawisku ma składowa polarna.

**Słowa kluczowe:** segmentowe poliuretany, kopolimery poli(uretanowo-siloksanowe), budowa chemiczna, widma IR, swobodna energia powierzchniowa, model van Ossa—Chauhury'ego—Gooda, polarność struktur, hydrofobowość.

### INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE ON THE VALUES OF FREE SURFACE ENERGY OF THE COATINGS MADE OF POLY(URETHANE-SILOXANE) COPOLYMERS

**Summary** — Segmental poly(urethane-siloxane) (PUR-PDMS) copolymers were prepared by two-stage (prepolymer) method. In the first stage a polyaddition of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI, rigid segments) with poly(oxytetramethylene) glycol (PTMG, soft segments) was carried in mass. In the following batches PTMG was replaced — in the wide range of amount — with  $\alpha,\omega$ -di(hydroxyethyleneoxypropylene) poly(dimethylsiloxane) (PDMS, soft segments) (Table 1). At the next stage the chain of prepared isocyanate prepolymer was extended with 1,4-butanediol (BD, soft segment). In this way a series of PUR-PDMS copolymers, differing in chemical structure (confirmed by IR analysis, Fig. 1—3) but containing the same part of soft segments (63 wt. %) and of increasing hydrophobicity, was synthesized. An interpretation of IR spectra has been done applying the intensities of selected bands for quantitative evaluation of copolymers' compositions and to characterize the polarity of the structures obtained, using specially defined structural parameter  $\alpha_p$  (Table 3—5). The values of surface free energy (SEP) and its components were determined, using van Oss-Chauhury-Good's model, on the basis of contact angle ( $\Theta$ ) measurements for three standard liquids (Table 2). It was found that introduction of PDMS segments to the linear chain of PUR polymer caused decrease in SEP and the main role played the polar component (Table 6).

**Key words:** segmental polyurethanes, poly(urethane-siloxane) copolymers, chemical structure, IR spectra, surface free energy, van Oss-Chauhury-Good's model, structure polarity, hydrophobicity.

W ostatnich latach obserwuje się znaczny postęp w dziedzinie pozyskiwania materiałów polimerowych o regulowanej polarności, wykorzystywanych do wytwarza-

nia membran, powłok ochronnych w elektronice oraz implantów medycznych. Interesującą drogą otrzymywania produktów spełniających powyższe wymagania jest syn-

teza polimerów klasyfikowanych jako materiały organiczno-nieorganiczne, np. poli(uretano-siloksanów) [1].

Poliuretany (PUR), jako polimery segmentowe, są utworzone z przemiennie połączonych segmentów sztywnych na podstawie diizocyjanianów i małowartościowych przedłużaczy łańcucha oraz segmentów elastycznych uzyskanych z poliestro- lub polieterodioli [2]. Takie PUR mają charakter elastomerów, wyróżniających się na ogół złożoną, amorficzno-semikrystaliczną budową domenową, decydującą o ich dużej wytrzymałości na rozciąganie, a jednocześnie regulowanej w szerokim przedziale twardości i dobrej odporności na ścieranie. Niestety, są to jednak polimery mało stabilne termicznie [1, 2]. Ponadto, stosunkowo duża wartość swobodnej energii powierzchniowej ( $SEP > 45 \text{ mJ/m}^2$ ) powoduje, że PUR są bardzo polarne, co w znacznym stopniu decyduje o ich reaktywności chemicznej, a to z kolei wiąże się z podatnością na hydrolizę, fotodegradację i szeroko rozumianą biodegradację [2—4].

Z kolei polidimetylosiloksany (PDMS) to polimery o znacznie gorszych właściwościach mechanicznych, ale na ogół o większej elastyczności, co jest konsekwencją ich na ogół niższej temperatury zeszklenia niż giętkich segmentów polioliowych w poliuretanach. PDMS charakteryzują się ponadto dobrą odpornością termiczną i chemiczną oraz dużą obojętnością biologiczną wynikającą ze stosunkowo niedużej wartości  $SEP$  [1, 5, 6].

Celowe wydaje się zatem opracowanie nowej grupy kopolimerów poli(uretanowo-siloksanowych) (PUR-PDMS) łączących zalety obydwu homopolimerów [1, 7]. Dotychczasowe prace w tej dziedzinie koncentrowały się głównie na poprawie wytrzymałości mechanicznej i stabilności termicznej poliuretanów modyfikowanych polisiloksanami [8—12]. Nie analizowano natomiast wpływu budowy chemicznej i struktury nadcząsteczkowej na składowe ich  $SEP$ . Kwestia ta może być jednak istotna ze względu na przewidywane właściwości powierzchniowe poliuretanów decydujące np. o ich zastosowaniu w charakterze implantów medycznych [13, 14].

W związku z powyższym na uwagę zasługują prace [10, 11] dotyczące oznaczania kątów zwilżania wodą powłok otrzymywanych z produktu modyfikacji łańcucha PUR polidimetylosiloksanem z końcowymi ugrupowaniami aminoetylenooksypropylenowymi. Polisiloksan taki stosowano zarówno do uzyskiwania kopolimerów PUR-PDMS metodą jednoetapową, jak i do modyfikacji anionomerów poliuretanowych. W obydwu przypadkach obserwowano zwiększanie się kąta zwilżania wodą powierzchni wytwarzanych powłok polimerowych wraz ze wzrostem ilości PUR wbudowywanego w łańcuch PDMS, co świadczy o hydrofobizującym wpływie polisiloksanu.

Interesujące, że wyznaczone kąty zwilżania anionomerów PUR z 9-proc. dodatkiem polisiloksanu były wyraźnie mniejsze ( $78 \pm 2^\circ$ ) niż odpowiedniego kopolimeru ( $101 \pm 3,4^\circ$ ), co naszym zdaniem można tłumaczyć zdecydowanie większą polarnością anionomerów PUR.

Wyznaczano także kąty zwilżania wodą powłok uzyskanych z anionomerów poliuretanowych modyfikowanych liniowymi  $\alpha,\omega$ -polidimetylosiloksanodiolami o różnych ciężarach cząsteczkowych. W tym przypadku wartości kątów zwilżania osiągały maksimum w warunkach ok. 6-proc. zawartości PDMS [12]. Nie znaleźliśmy natomiast publikacji dotyczących wyznaczania  $SEP$  kopolimerów PUR-PDMS.

Po przeanalizowaniu powyższych danych literaturowych uznaliśmy za interesujące zbadanie możliwości zmniejszenia wartości  $SEP$  (zwiększenia kąta zwilżania) polimerów poliuretanowych na drodze wymiany części fragmentów glikolu polioksytetrametylowego (PTMG) na fragmenty  $\alpha,\omega$ -polidimetylosiloksanodiolu i to już na pierwszym etapie otrzymywania poliuretanu, czyli syntezy prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego w reakcji 4,4'-diizocyjanianu difenylenometanu (MDI) i PTMG, przedłużanego na drugim etapie za pomocą 1,4-butanodiolu (BD).

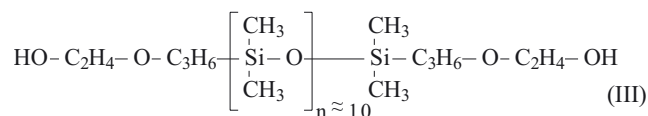
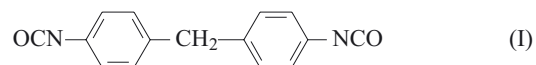
$SEP$  (składową polarną i kwasowo-zasadową) uzyskanych powłok PUR-PDMS wyznaczaliśmy z pomiarów kąta zwilżania trzema wzorcowymi cieczami pomiarowymi, korzystając z modelu van Ossa—Chauhuury'ego—Gooda. Warto przy tym zauważyć, że w praktyce doświadczalnej wykorzystuje się model Owensa—Wendta nieuwzględniający oddziaływań kwasowo-zasadowych, które, ze względu na ukierunkowanie naszej pracy, wydawały się bardzo interesujące [15—17].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— 4,4'-Diizocyjanian difenylenometanu [MDI, wzór (I), Aldrich], postać handlowa, bez dodatkowego oczyszczania;

— glikol poli(oksytetrametylenowy) [PTMG,  $M_n = 1000$ , wzór (II), Aldrich], ciało stałe o temperaturze topnienia  $33^\circ\text{C}$ , bez dodatkowego oczyszczania;



—  $\alpha,\omega$ -bis(hydroksyetylenooksypropyleno)polidimetylosiloksan typu X-22-160AS [PDMS, wzór (III),  $M_n = 1000$ , Shin-Etsu, Japonia], bezbarwna i bezwonna ciecz o konsystencji oleju silikonowego;

— 1,4-butanodiol (BD), 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktan (DABCO) oraz keton metylowo-etylowy (MEK), wszystkie z firmy Aldrich.

## Syntezy

### Poliuretan porównawczy (A0)

W celach porównawczych syntetyzowano poliuretan (próbka A0) niezawierający wbudowanych segmentów polisiloksanowych. Proces prowadzono dwuetapowo:

— *Etap I* — synteza prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego

Prepolimer otrzymano w reakcji diizocyjanianu MDI z poliolem PTMG. Do kolby trószysyjnej, zaopatrzonej w mieszałko magnetyczne, chłodnicę oraz termometr i zawierającej określoną ilość stopionego MDI, w ustalonej temperaturze wkraplało stopiony w osobnym naczyniu PTMG (stosunek molowy MDI:PTMG = 2:1). Syntezę prowadzono w ciągu 30 min, w temp.  $60 \pm 1$  °C, w obojętnej atmosferze azotu zabezpieczającego mieszaninę reakcyjną przed kontaktem z wilgocią zawartą w powietrzu.

— *Etap II* — przedłużanie łańcucha prepolimeru

Drugi etap rozpoczęto, gdy udział grup izocyjanianowych w prepolimerze zmniejszył się do oczekiwanej teoretycznej wartości wynoszącej 5,6 %. Prepolimer rozpuszczano wówczas wstępnie w MEK, dozując rozpuszczalnik do chwili uzyskania jednorodnego roztworu o zawartości prepolimeru równej 50 % mas. Po ustabilizowaniu się temperatury na poziomie 60 °C rozpoczęto wkraplanie 1,4-butanodiolu, po czym dodawano katalizator DABCO w ilości 0,1 % w stosunku do masy BD. Proces przedłużania łańcucha prowadzono aż do stanu całkowitego braku grup -NCO, co trwało ok. 2 h, utrzymując w tym czasie stałą temperaturę mieszaniny reakcyjnej. Zawartość grup -NCO kontrolowano na bieżąco, średnio co 30 min. Podstawowe reakcje realizowanego procesu poliaddycji przedstawia schemat A.

### Kopolimery poli(uretanowo-dimetylosiloksanowe)

W kolejnych syntezach część PTMG zastępowano przez PDMS otrzymując w ten sposób kopolimery za-

wierające 5—63 % mas. PDMS. Poliole PTMG i PDMS po wbudowaniu do łańcuchów liniowego PUR tworzą segmenty giętkkie, a MDI i BD sztywne segmenty uretanowe. Ilości substratów w kolejnych syntezach dobierano tak, aby zawartość segmentów giętkkich w kopolimerach PUR-PDMS wynosiła 63 % mas. Ilość ta wynika z przyjętego stosunku molowego substratów (tabela 1).

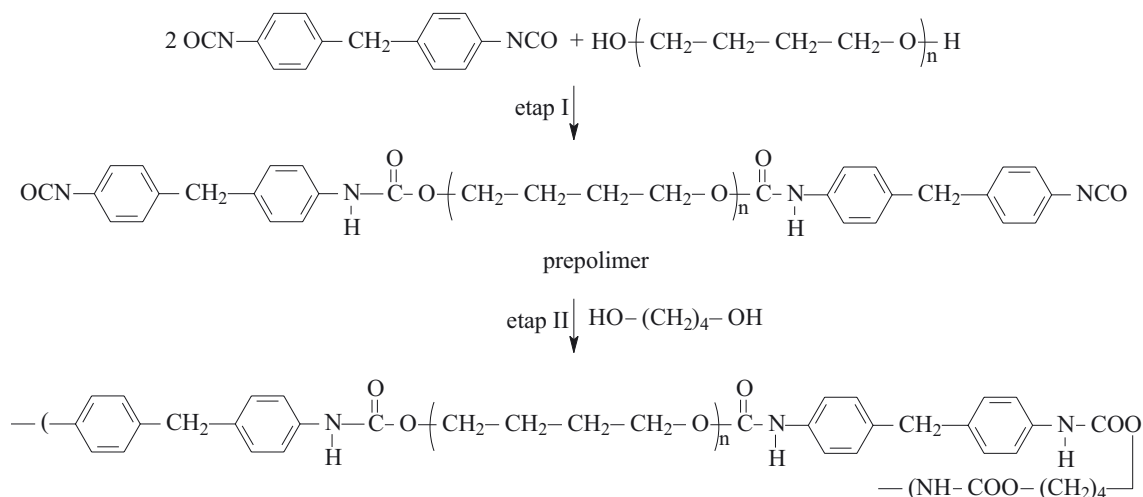
**T a b e l a 1.** Stosunek molowy substratów i skład chemiczny syntetyzowanych kopolimerów

**T a b l e 1.** Molar ratios of substrates and chemical compositions of copolymers synthesized

Symbol próbki	Stosunek molowy substratów				Założona zawartość segmentów giętkkich w kopolimerze % mas.	
	MDI	PTMG	PDMS	1,4-BD	segmenty pochodzące z PTMG	segmenty pochodzące z PDMS
A0	2	1	0	1	63	0
A5	2	0,92	0,08	1	58	5
A15	2	0,76	0,24	1	48	15
A25	2	0,60	0,40	1	38	25
A35	2	0,44	0,56	1	28	35
A45	2	0,285	0,715	1	18	45
A55	2	0,125	0,875	1	8	55
A63	2	0	1	1	0	63

— *Etap I* — Synteza prepolimerów uretanowo-siloksanowizocyjanianowych

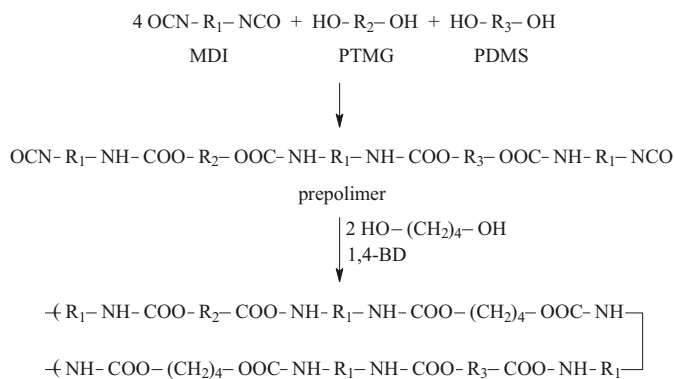
Prepolimery uzyskiwano w reakcji MDI, PTMG i PDMS. W tym celu do stopionego MDI dozowano równocześnie zmieszane uprzednio poliole PTMG i PDMS. Reakcję prowadzono w temp.  $60 \pm 1$  °C, w ciągu 1 h, do chwili, gdy zawartość grup -NCO wynosiła 5,6 %, co świadczyło o całkowitym przereagowaniu reagentów hydroksylowych.



*Schemat A. Dwuetapowa synteza porównawczego poliuretanu*  
*Scheme A. Two-stage synthesis of virgin polyurethane*

## — Etap II — Przedłużanie łańcucha prepolimeru

Do prepolimeru dodawano taką ilość MEK, aby stężenie roztworu wynosiło 50 % mas. i po ustabilizowaniu się temperatury na poziomie 60 °C wkrapiano BD. Następnie dodawano katalizator DABCO w ilości 0,1 % mas. w stosunku do BD. Zawartość grup -NCO oznaczano co 30 min. Reakcję prowadzono przez ok. 2 h, aż do



Schemat B. Reakcje syntezy kopolimerów uretanowo-siloksanowych

Scheme B. Synthesis reactions of urethane-siloxane copolymers

całkowitego, praktycznie biorąc, zaniku grup -NCO (schemat B).

## Otrzymywanie powłok kopolimerów

Uzyskane w postaci ciekłej lepkie roztwory kopolimerów w MEK rozprowadzono po apolarnej powierzchni pokrytej politetrafluoroetylenem (PTFE, Tarflen) i kondycjonowano w temperaturze otoczenia w ciągu co najmniej 10 dni, otrzymując trwale powłoki polimerowe średniej grubości 0,75 mm, łatwo oddzielające się od warstwy PTFE. Charakteryzowały się one wytrzymałością mechaniczną na zerwanie w przedziale 3—4 MPa i wydłużeniem względnym 150—270 %.

## Metodyka badań

## Zawartość grup izocyjanianowych

Zawartość grup NCO oznaczano w reakcji znanej ilości dibutyloaminy z badaną substancją (prowadzącej do utworzenia odpowiedniej pochodnej mocznika), odmiareczkowując następnie nadmiar nieprzereagowanej aminy roztworem HCl wobec błękitu bromofenolowego jako wskaźnika [18].

## Spektroskopia IR

Budowę chemiczną produktów określano na podstawie ich widm IR rejestrowanych spektrofotometrem Paragon 1000 FT-IR w zakresie 4000—650 cm<sup>-1</sup>, z zastosowaniem techniki ATR (folię polimerową umieszcza się między ściankami kryształu). Ilościowe dane otrzy-

wano korzystając ze specjalnego zintegrowanego ze spektrometrem programu komputerowego analizującego absorbancję wybranych pasm.

## Wyznaczanie składowych swobodnej energii powierzchniowej

Podstawą wyznaczania w prezentowanej pracy wartości SEP był model vanOssa—Chauhury'ego—Gooda zakładający, że swobodna energia powierzchniowa  $\gamma_{S,L}$  może być przedstawiona jako suma dwóch różnych składowych [19, 20]:

$$\gamma_{S,L} = \gamma_{S,L}^{LW} + \gamma_{S,L}^{AB} \quad (1)$$

gdzie:  $\gamma_S^{LW}$  — energia powierzchniowa związana z oddziaływaniami (dyspersyjnymi, polarnymi i indukcyjnymi) dalekiego zasięgu,  $\gamma_S^{AB}$  — energia powierzchniowa związana z oddziaływaniami kwasowo-zasadowymi (wg teorii Lewisa), przy czym równanie (1) dotyczy zarówno ciała stałego (S), jak i cieczy zwilżającej (wzorcowej bądź badanej, L).

Oznaczając składową  $\gamma_S^{AB}$  odpowiadającą swobodnej energii powierzchniowej kwasu Lewisa symbolem  $\gamma_S^+$ , a składową odpowiadającą zasadzie Lewisa symbolem  $\gamma_S^-$ , można, na podstawie hipotezy Berthelota przyjmującej, że oddziaływania między cząsteczkami różnych ciał znajdującymi się na powierzchni są równe średniej geometrycznej oddziaływań między cząsteczkami każdego z tych ciał, sformułować następujące zależności [19, 21]:

— w odniesieniu do substancji (cieczy i powierzchni ciał stałych) bipolarnych, do których można zaliczyć syntetyzowane przez nas produkty:

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+ \gamma_i^-)^{0,5} \quad (2)$$

— w odniesieniu do cieczy i powierzchni ciał stałych apolarnych (dijodometan, PTFE):

$$\gamma_i^{AB} = 0 \quad (3)$$

gdzie:  $i = S$  — ciało stałe.

Składowe swobodnej energii powierzchniowej ciał stałych i oddziaływujących z nimi cieczy powinny spełniać równanie vanOssa—Chauhury'ego—Gooda:

$$(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{0,5} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{0,5} + (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{0,5} = \gamma_L(1 + \cos \Theta) / 2 \quad (4)$$

gdzie:  $\Theta$  — wyznaczony doświadczalnie kąt zwilżania jaki tworzy kropla cieczy pomiarowej na badanej powierzchni.

W naszej pracy, jak już wspomnieliśmy, zastosowano metodę vanOssa—Chauhury'ego—Gooda stanowiącą jedno z najnowszych osiągnięć w badaniach SEP materiałów polimerowych i, pomimo licznych sporów oraz kontrowersji dotyczących interpretacji jej wyników, umożliwiającą ocenę powierzchniowych oddziaływań kwasowo-zasadowych [22, 23].

Zmierzono kąty zwilżania ( $\Theta$ ) powierzchni otrzymanych powłok PUR przy użyciu 3 cieczy wzorcowych (wody, diodometanu i formamidu) o znanych parametrach  $\gamma_L$ ,  $\gamma_L^{LW}$ ,  $\gamma_L^+$ ,  $\gamma_L^-$  (tabela 2). Na podstawie równania (4) obliczono wartości  $\gamma_S^{LW}$  oraz  $\gamma_S^+$  i  $\gamma_S^-$  badanych powłok. Wartości  $\gamma_S^{AB}$  wyznaczano wg równania (2), a  $\gamma_S$  — z równania (1).



T a b e l a 2. Wartości swobodnej energii powierzchniowej ( $\gamma_L$ ) i jej składowych zastosowanych cieczy pomiarowych [20]

T a b l e 2. Values of surface free energy ( $\gamma_L$ ) and its components of standard liquids applied [20]

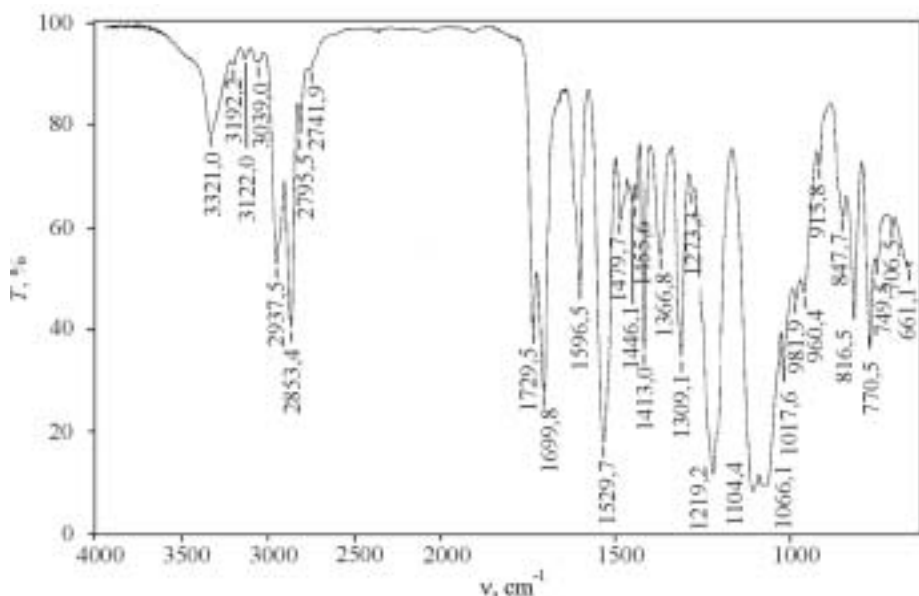
Ciecz pomiarowa	Wartości $\gamma_L$ i jej składowych, mJ/m <sup>2</sup>				
	$\gamma_L$	$\gamma_L^{LW}$	$\gamma_L^{AB}$	$\gamma_L^+$	$\gamma_L^-$
Dijodometan	50,8	50,8	0	0	0
Formamid	58,0	39,0	19,0	2,28	39,6
Woda	72,8	21,8	51,0	25,5	25,5

Pomiarów kątów  $\Theta$  dokonywano wg metody zaproponowanej przez Zisman, za pomocą goniometru optycznego (Cobrabid Optica, Warszawa) z zamontowanym w osi obiektywu aparatem cyfrowym. Krople pomiarowe stałej objętości (ok. 10  $\mu$ l) osadzano — stosując specjalną mikropipetę — na powierzchniach badanych próbek zamocowanych na stoliku pomiarowym goniometru.

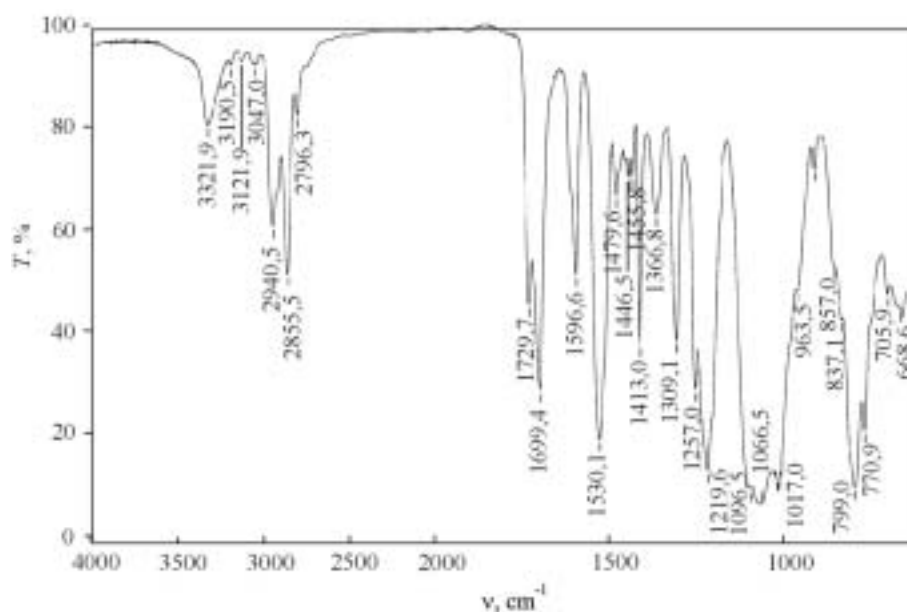
Oznaczenia prowadzono w pomieszczeniu o temp.  $21 \pm 1$  °C. Wartości kątów zwilżania uzyskiwano na podstawie geometrycznej analizy zdjęcia kropli, wykorzystując do tego celu oryginalny program komputerowy opracowany w firmie Kontrast (Pasłęk) do interpretacji równania Younga. Jako wartość kąta  $\Theta$  w odniesieniu do danego podłoża poliuretanowego i danej cieczy pomiarowej przyjmowano średnią arytmetyczną z pomiarów kątów  $\Theta_i$  10 kropli tej cieczy. Analizę geometryczną kształtu każdego zarejestrowanego w komputerze zdjęcia kropli powtarzano 10-krotnie i obliczano średnią arytmetyczną po odrzuceniu wyników skrajnych.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

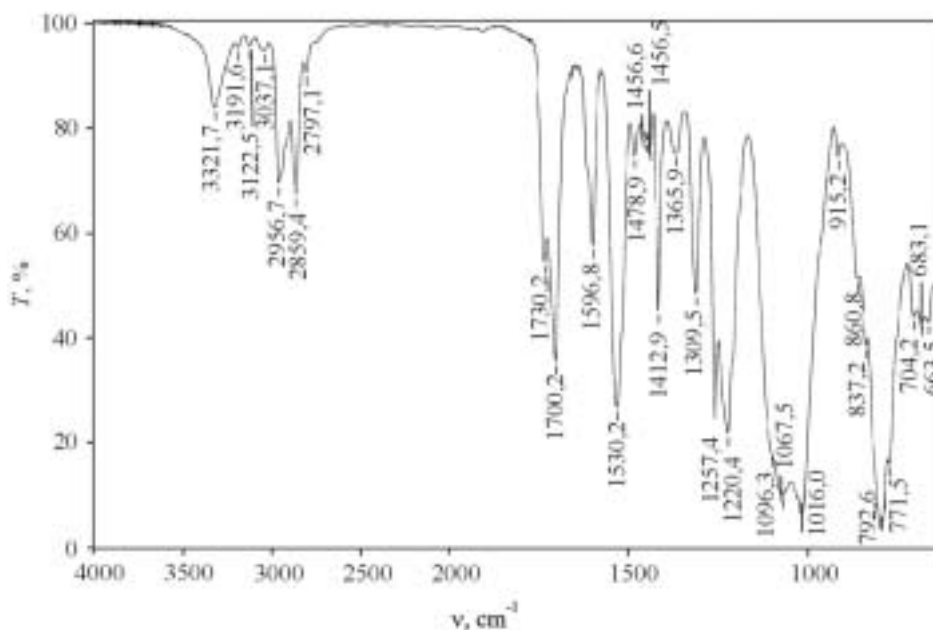
Rysunek 1 przedstawia widmo IR kopolimeru A0 a rys. 2 i 3 ilustrują przykładowe widma IR próbek A15



Rys. 1. Widmo IR kopolimeru A0  
Fig. 1. IR spectrum of A0 copolymer



Rys. 2. Widmo IR kopolimeru A15  
Fig. 2. IR spectrum of A15 copolymer



Rys. 3. Widmo IR kopolimeru A35

Fig. 3. IR spectrum of A35 copolymer

Tabela 3. Interpretacja widma IR kopolimeru A15

Table 3. Interpretation of IR spectrum of A15 copolymer

Położenia pasm $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Rodzaj i pochodzenie drgań
3100—3400	walencyjne N-H uretanów i amin
2800—3000	walencyjne C-H w grupach CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
1690—1732	rozciągające C=O typowe dla I pasma amidowego, charakterystycznego dla uretanów -O-CO-NH-
1597	drżania szkieletowe C=C pierścienia benzenowego
1520—1540	deformacyjne N-H, II pasmo amidowe
1300—1480, 1446, 1436, 1413, 1367, 1309	deformacyjne grup CH <sub>2</sub> i CH <sub>3</sub>
1060—1110	walencyjne C-O-C uretanów i eterów
790—805	Si-C

i A35. Interpretację najważniejszych pasm widma wybranego kopolimeru A15 zestawiono w tabeli 3; widma pozostałych syntetyzowanych kopolimerów różnią się jedynie wartościami absorbancji odpowiadających sobie pasm.

Porównano skład chemiczny kopolimerów obliczony na podstawie bilansu masowego i przyjętego stosunku stechiometrycznego reagentów z danymi wynikającymi z analizy widm IR (tabela 4). W tym celu obliczano wynikający z wyjściowego składu stosunek molowy grup CH<sub>2</sub> do NCO:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{CH}_2]}{[\text{NCO}]} = \frac{4 \cdot n_1 \cdot x + 2 + (1-x) \cdot 10}{2} \quad (5)$$

oraz grup CH<sub>2</sub> do Si-CH<sub>3</sub>:

Tabela 4. Porównanie składu chemicznego kopolimerów obliczonego na podstawie bądź bilansu masowego, bądź analizy widm IR  
Table 4. Comparison of chemical compositions of copolymers calculated on the basis of either mass balance or analyses of IR spectra

Oznaczenie próbki	Pasma walencyjne sym. grupy -CH <sub>2</sub> -		Pasma grupy C=O		Pasma grupy Si-CH <sub>3</sub>		Stosunek mol. grup $\alpha_1 = [\text{CH}_2]/[\text{CO}]$ (wg obliczeń stech. *)	Stosunek absorbancji (wg widm IR) $\alpha_2 = A_{\text{CH}_2}/A_{\text{CO}}$	Wartości stosunków przedstawionych równaniem (10)		Stosunek mol. grup $\beta_1 = [\text{CH}_2]/[\text{Si-CH}_3]$ (wg obliczeń stech. *)	Stosunek absorbancji (wg widm IR) $\beta_2 = \frac{A_{\text{CH}_2}}{A_{\text{Si-CH}_3}}$	Wartości stosunków przedstawionych równaniem (11)	
	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$	$A_{\text{CH}_2}$ j.u.	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$	$A_{\text{CO}}$ j.u.	$\nu$ $\text{cm}^{-1}$	$A_{\text{Si-CH}_3}$ j.u.			$\frac{(\alpha_1)_n}{(\alpha_1)_m}$	$\frac{(\alpha_2)_n}{(\alpha_2)_m}$			$\frac{(\beta_1)_n}{(\beta_1)_m}$	$\frac{(\beta_2)_n}{(\beta_2)_m}$
A0	2853,4	0,3910	1699,8	0,5577	nieobecne	—	45,00	0,701	0,931	0,870	—	—	—	—
A5	2852,7	0,3492	1699,2	0,5722	nieobecne	—	41,88	0,610	—	—	47,59	—	—	—
A15	2855,5	0,2918	1699,4	0,5450	799,0	1,0249	35,64	0,535	0,825	0,938	13,50	0,285	0,495	0,716
A25	2855,5	0,2551	1699,3	0,5086	796,1	1,2527	29,40	0,502	—	—	6,68	0,204	—	—
A35	2859,4	0,1742	1700,2	0,4511	792,6	1,4377	23,16	0,386	0,739	0,777	3,76	0,121	0,723	0,643
A45	2859,5	0,1133	1699,6	0,3824	792,1	1,4558	17,12	0,296	—	—	2,72	0,0778	—	—
A55	2863,6	0,0748	1700,7	0,3940	790,5	1,5456	10,88	0,190	0,551	0,658	1,13	0,0484	0,482	0,589
A63	2871,5	0,0452	1699,8	0,3603	791,6	1,5857	6,00	0,125	—	—	0,545	0,0285	—	—

\*) W obliczeniach stechiometrycznych przyjęto stosunki molowe substratów wg tabeli 1 zakładając, że grupy CH<sub>2</sub> pochodzą od PTMG (M = 1000), BD i PDMS (M = 1000), grupy Si-CH<sub>3</sub> od segmentów PDMS, a grupy C=O od przekształconego w uretany MDI.

$$\beta_1 = \frac{[\text{CH}_2]}{[\text{Si}-\text{CH}_3]} = \frac{4 \cdot n_1 \cdot x + 2 + (1-x) \cdot 10}{(1-x) \cdot (2 \cdot n_2 + 2)} \quad (6)$$

gdzie:  $4 \cdot n_1 \cdot x + 2$  — liczba moli grup  $\text{CH}_2$  w jednostce konstytucyjnej poliuretanu zbudowanej z 2 moli MDI,  $x$  moli PTMG ( $n_1 \approx 22$ ) i 1 mola BD;  $(1-x) \cdot n_2$  — liczba moli grup  $\text{CH}_2$  w jednostce konstytucyjnej poliuretanu zbudowanej z  $1-x$  moli PDMS ( $n_2 \approx 10$ );  $(1-x) \cdot (2 \cdot n_2 + 2)$  — liczba moli grup  $\text{Si}-\text{CH}_3$  w jednostce konstytucyjnej poliuretanu zbudowanej z  $1-x$  moli PDMS.

Do analizy widm wykorzystano natomiast I prawo Lamberta—Beera, wg którego absorbancja  $A_{\text{CH}_2}$  pochodząca np. od grup  $\text{CH}_2$  jest proporcjonalna do stężenia  $c_{\text{CH}_2}$  tych grup:

$$A_{\text{CH}_2} = \varepsilon_{\text{CH}_2} \cdot d_1 \cdot c_{\text{CH}_2} \quad (7)$$

gdzie:  $\varepsilon_{\text{CH}_2}$  — współczynnik ekstynkcji molowej,  $d_1$  — grubość próbki.

Stosunek absorbancji dwóch pasm tej samej próbki  $n$  kopolimeru jest zatem liniową funkcją stosunku stężeń (ilości) tych grup:

$$(\alpha_2)_n = \frac{(A_{\text{CH}_2})_n}{(A_{\text{CO}})_n} = \frac{\varepsilon_{\text{CH}_2}}{\varepsilon_{\text{CO}}} \cdot \frac{(c_{\text{CH}_2})_n}{(c_{\text{CO}})_n} = \frac{\varepsilon_{\text{CH}_2}}{\varepsilon_{\text{CO}}} \cdot (\alpha_1)_n \quad (8)$$

Analogicznie w przypadku innej próbki  $m$ :

$$(\alpha_2)_m = \frac{(A_{\text{CH}_2})_m}{(A_{\text{CO}})_m} = \frac{\varepsilon_{\text{CH}_2}}{\varepsilon_{\text{CO}}} \cdot \frac{(c_{\text{CH}_2})_m}{(c_{\text{CO}})_m} = \frac{\varepsilon_{\text{CH}_2}}{\varepsilon_{\text{CO}}} \cdot (\alpha_1)_m \quad (9)$$

Z równań (8) i (9) wynika, że stosunki absorbancji i stosunki stężeń analizowanych grup funkcyjnych w odpowiadających sobie próbkach powinny być jednakowe:

$$\frac{(\alpha_2)_n}{(\alpha_2)_m} = \frac{(\alpha_1)_n}{(\alpha_1)_m} \quad (10)$$

Analogiczne rozumowanie w odniesieniu do porównywanych w tabeli 3 grup  $\text{CH}_2$  i  $\text{Si}-\text{CH}_3$  prowadzi do zależności:

$$\frac{(\beta_2)_n}{(\beta_2)_m} = \frac{(\beta_1)_n}{(\beta_1)_m} \quad (11)$$

Analiza wyników odpowiednich obliczeń (por. tabela 4) wykazuje jednak różnice, które należy przypisać m.in. nakładaniu się rozważanych pasm z innymi pasmami widm IR a także, prawdopodobnie, odstępstwom

od prawa Lamberta—Beera. Mimo to można — na podstawie względnych zmian absorbancji wybranych pasm widm IR rozważanych kopolimerów — wnioskować o ich składzie chemicznym.

Z danych w tabeli 4 wynika także, że wybrana metoda syntezy prowadzi do otrzymywania kopolimerów o stopniowo malejącym udziale grup  $\text{CH}_2$  w stosunku do grup  $\text{CO}$ . Fakt ten należałoby uznać za niekorzystny ze względu na oczekiwaną dużą hydrofobowość wytwarzanego polimeru, ale w miejsce grup  $\text{CH}_2$  wbudowują się segmenty złożone z 10 ugrupowań  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$  co nie tylko równoważy ten niekorzystny efekt, lecz prawdopodobnie prowadzi do uzyskania kopolimerów znacznie bardziej hydrofobowych. Istotne jest również to, że syntetyzowane kopolimery zawierają jednakową ilość segmentów giętkich (63 % mas., por. tabela 1), co powinno dodatnio wpływać na utrzymanie ich dobrych właściwości mechanicznych.

Aby potwierdzić wniosek dotyczący stopnia hydrofobowości produktów, przeanalizowano absorbancję pasm pochodzących od grup odpowiedzialnych za polarny lub niepolarny charakter struktur obecnych w badanych kopolimerach (tabela 5). Jako ilościowe kryterium pozwalające na porównawczą ocenę polarności takich struktur przyjęto przy tym parametr  $\alpha_p$  zdefiniowany następująco:

$$\alpha_p = \frac{A_p}{A_p + A_N} \quad (12)$$

gdzie

$$A_p = A_{3100-3400} + A_{1690-1732} + A_{1520-1560} + A_{1060-1110} \quad (13)$$

stanowi sumę absorbancji mierzonych w maksimum pasm odnoszących się do grup polarnych (w zakresach określonych indeksami dolnymi), mianowicie wartości  $A_{3100-3400}$  odpowiadają drganiom walencyjnym N-H uretanów i moczników  $A_{1700-1730}$  — drganiom walencyjnym C=O uretanów i moczników,  $A_{1520-1540}$  — drganiom deformacyjnym N-H grupy uretanowej oraz  $A_{1060-1110}$  — drganiom walencyjnym C-O-C uretanów i eterów.

Natomiast:

**T a b e l a 5.** Analiza absorbancji pasm pochodzących od polarnych i niepolarnych grup występujących w syntetyzowanych kopolimerach

**T a b l e 5.** Analysis of absorbance bands of polar and non-polar groups occurring in copolymers synthesized

Symbol próbki	Położenia pasm grup polarnych, $\text{cm}^{-1}$				Położenia pasm grup niepolarnych, $\text{cm}^{-1}$					$\alpha_p$
	3100—3400	1690—1732	1520—1560	1060—1110	2730—3000	1597	1479	1435	790—805	
Absorbancja, j.u.										
A0	0,1733	0,956	0,7486	2,1107	0,7732	0,3135	0,2105	0,1842	—	0,729
A5	0,1995	1,4488	0,7331	2,0788	0,6999	0,2981	0,1961	0,1695	—	0,766
A15	0,1639	0,8903	0,7238	2,2385	0,5950	0,2905	0,1764	0,1523	1,0249	0,642
A25	0,1384	1,3441	0,6806	1,1142	0,5236	0,2830	0,1580	0,1462	1,2527	0,581
A35	0,1243	0,7157	0,5700	1,9799	0,3810	0,2411	0,1288	0,1210	1,4377	0,595
A45	0,0864	0,5864	0,4858	0,8589	0,2483	0,2019	0,0969	0,0933	1,4558	0,490
A55	0,0663	0,5632	0,4651	0,8346	0,2116	0,1874	0,0855	0,0823	1,5456	0,477
A63	0,0761	0,3603	0,4188	0,7858	0,2174	0,1684	0,0725	0,0713	1,5857	0,437

$$A_N = A_{2730-3000} + A_{1597} + A_{1479} + A_{1435} + A_{790-805} \quad (14)$$

to suma absorbancji mierzonych w maksimum pasm odnoszących się do grup niepolarnych: wartość  $A_{2800-3000}$  odpowiada drganiom walencyjnym C-H grup alkilowych,  $A_{1479}$ ,  $A_{1435}$  — pasmom deformacyjnym grup  $\text{CH}_3$  i  $\text{CH}_2$ ,  $A_{1597}$  głównemu pasmu drgań wiązań C-C pierścieni benzenowych oraz  $A_{790-805}$  — drganiom pasm Si-C.

Tak określony parametr strukturalny  $\alpha$  nie zależy oczywiście od grubości próbki. Wszystkie uwzględnione pasma analizowanych widm IR (por. rys. 1—3) charakteryzują się na ogół dużą absorbancją, co pozwala na założenie, że ich molowe współczynniki ekstynkcji  $\epsilon$  mają zbliżone wartości. W takim przypadku, większa wartość parametru  $\alpha_p$  wskazuje na istotne znaczenie przypisywane oddziaływaniom polarnym w makrocząsteczkach syntetyzowanych kopolimerów. Na podstawie wartości tego parametru (por. tabela 5) można oczekiwać, że wraz z wbudowywaniem w łańcuch kopolimeru segmentów pochodzących od PDMS nastąpi znaczny spadek polarności struktur takich kopolimerów.

Potwierdzeniem powyższego wniosku są zarejestrowane zmiany wartości kątów zwilżania  $\Theta$  i wyraźne zmniejszenie swobodnej energii powierzchniowej (SEP) z 45,8 do 28,3  $\text{mJ/m}^2$  już po wprowadzeniu do łańcuchów poliuretanów 5 % mas. segmentów PDMS w miejsce PTMG (tabela 6).

Najmniejsze wartości kątów zwilżania  $\Theta$  stwierdzono w przypadku powłoki poliuretanowej A0; zwiększały się one ze wzrostem polarności użytych cieczy wzorcowych (dijodometan < formamid < woda).

Wartości  $\Theta$  powłok poli(uretanowo-siloksanowych) zmierzone przy użyciu każdej z wzorcowych cieczy były większe niż próbki A0 i rosły aż do wartości ok. 90° w odniesieniu do wody i kopolimerów o zawartości 45 % lub 55 % mas. segmentów PDMS. Fakt ten świadczy o hydrofobizującym wpływie polisiloksanów.

**T a b e l a 6.** Wartości kątów zwilżania ( $\Theta$ ), swobodnej energii powierzchniowej (SEP) i jej składowych

**T a b l e 6.** Values of contact angle ( $\Theta$ ), surface free energy (SEP) and its components

Sym- bol prób- ki	$\Theta$ , °			Składowa swobodnej energii powierzchniowej $\text{mJ/m}^2$				SEP $\text{mJ/m}^2$
	ciecz pomiarowa			$\gamma_S^{LW}$	$\gamma_S^+$	$\gamma_S^-$	$\gamma_S^{AB}$	
	dijodo- metan	form- amid	woda					
A0	25,03	42,11	53,97	40,33	0,31	23,62	5,43	45,8
A5	53,50	71,24	80,41	28,23	~0	10,80	0,06	28,3
A15	69,67	78,23	82,81	20,15	0,04	13,61	1,53	21,7
A25	68,61	79,88	86,10	20,67	0,01	10,67	0,80	22,2
A35	68,31	79,63	86,65	20,82	0,02	9,94	0,96	21,8
A45	70,13	82,50	88,87	19,93	~0	9,50	0,25	20,2
A55	66,47	80,57	88,88	21,73	~0	8,38	0,29	22,0
A63	62,46	75,45	83,89	23,74	0,03	10,22	1,05	24,8

Ze wzrostem hydrofobowości analizowanych kopolimerów wartości  $\gamma_S$  i  $\gamma_S^{LW}$  zmieniły się (zmały) w większym stopniu niż wartości  $\alpha_p$ , natomiast kierunek tych zmian jest zgodny. Dane przedstawione w tabeli 6 sugerują, że o wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej kopolimerów PUR-PDMS przede wszystkim decyduje wartość oddziaływań dyspersyjnych i polarnych ( $\gamma_S^{LW}$ ). Składowa kwasowa ( $\gamma_S^{AB}$ ) ma bardzo niewielki wpływ, zauważalny, praktycznie biorąc, wyłącznie w przypadku czystego poliuretanu A0.

Warto przy okazji zauważyć, że w naszych wcześniejszych badaniach wykorzystujących metodę van-Ossa—Chauhury'ego—Gooda do wyznaczenia parametrów SEP powłok wytworzonych z wodorocieńczalnych kationomerów poliuretanowych stwierdziliśmy oczywiście zdecydowanie większe wartości  $\gamma_S$  i także przewagę w nich udziału składowej  $\gamma_S^{LW}$ , ale równocześnie znacznie większy udział składowej  $\gamma_S^{AB}$  [24].

## PODSUMOWANIE

Wprowadzenie do liniowych łańcuchów poliuretanów w miejsce giętkich segmentów polieterowych pochodzących z PTMG segmentów polidimetylosiloksanowych prowadzi do zmniejszenia się udziału nadających giętkość grup  $\text{CH}_2$  w stosunku do zawartości sztywnych segmentów uretanowych pochodzących z MDI, a równocześnie w miejsce grup  $-\text{CH}_2-$  zostają wbudowywane segmenty złożone z ugrupowań  $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ , maleje więc stosunek molowy ugrupowań  $-\text{CH}_2-$  do grup  $-\text{CH}_3$ . Pozwala to, jak stwierdziliśmy, na uzyskanie materiałów znacznie bardziej hydrofobowych. Stała zawartość w syntetyzowanych kopolimerach segmentów giętkich (63 % mas.) jest korzystna dla utrzymania ich dobrej odporności termicznej i wytrzymałości mechanicznej.

Obecność w łańcuchu PUR segmentów PDMS spowodowała też wyraźne zmniejszenie polarności otrzymanych kopolimerów, o czym świadczy malejąca wartość parametru strukturalnego  $\alpha_p$  określającego [na podstawie absorbancji ( $A$ ) głównych pasm widm IR badanych kopolimerów poli(uretanowo-siloksanowych)] udziały w nich struktur polarnych i niepolarnych.

Stwierdzone zmiany budowy chemicznej znajdują odzwierciedlenie w zmniejszającej się wartości SEP, przy czym dokładna analiza wyników pomiarów wykorzystująca nowoczesną metodę vanOssa—Chauhury'ego—Gooda dowodzi, że przeważający udział w swobodnej energii powierzchniowej syntetyzowanych kopolimerów ma składowa  $\gamma_S^{LW}$  obejmująca wszystkie rodzaje oddziaływań dalekiego zasięgu, a zauważalny udział składowej kwasowo-zasadowej  $\gamma_S^{AB}$  jest widoczny tylko w przypadku próbki A0 niezawierającej segmentów PDMS.

Poruszone w ramach prezentowanej pracy zagadnienia są istotne nie tylko z poznawczego, ale także z aplikacyjnego punktu widzenia ponieważ, jak już podano, swobodna energia powierzchniowa polimeru decyduje



o jego odporności chemicznej i biologicznej a więc i o przydatności do możliwych zastosowań.

*Badania zostały sfinansowane z funduszy EFS w ramach projektu „System Grantów Doktoranckich” nr umowy: Z/2.18/II/2.6/78/06U/14/06.*

#### LITERATURA

1. Król P., Byczyński Ł.: *Przem. Chem.* 2007, **86**, 643.
2. Król P.: *Prog. Mater. Sci.* 2007, **52**, 915.
3. Król P., Król B.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006, **26**, 2241.
4. Chen K.-Y., Kuo J.-F., Chen Ch.-Y.: *Biomaterials* 2000, **21**, 161.
5. Rościszewski P., Zielecka M.: „Silikony właściwości i zastosowanie”, WNT, Warszawa 2002.
6. Briganti E., Losi P., Raffi A., Scotcianti M., Munao A., Soldani G.: *J. Mater Med.* 2006, **17**, 259.
7. Vaidya A., Chaudhury K.: *J. Colloid Interface Sci.* 2002, **249**, 235.
8. Belva F., Bourbigot S., Duquesne S., Jama C., Le Bras M., Pelegris C., Rivenet M.: *Polym. Adv. Technol.* 2006, **17**, 304.
9. Li C.-Y., Chen J.-H., Chien P.-C., Chiu W.-Y., Chen R.-S., Don T.-M.: *Polym. Eng. Sci.* 2007, **47**, 625.
10. Chen H., Fan Q., Chen D., Yu X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **79**, 295.
11. Fan Q., Fang J., Chen Q., Yu X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 2552.
12. Chen R. S., Chang C. J., Chang Y. H.: *J. Polym. Sci. Part A* 2005, **43**, 3482.
13. Khorasami M. T., Moemen Bellah S., Mirzadeh H., Sadatnia B.: *Colloids Surf. B* 2006, **51**, 112.
14. Goddard J. M., Hotchkiss J. H.: *Prog. Polym. Sci.* 2007, **32**, 698.
15. Kumar R.: *Polimery* 2007, **52**, 336.
16. Rudawska A., Zajchowski S.: *Polimery* 2007, **52**, 453.
17. Kopczyńska A., Ehrenstein G. W.: *Polimery* 2007, **52**, 666.
18. Stagg H. E.: *The Analyst* 1966, **71**, 557.
19. Good J. R.: „Fundamentals of Adhesion”, Dekker, New York 1991, str. 153.
20. Żenkiewicz M.: „Modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
21. van Oss C. J.: *Chem. Rev.* 1988, **88**, 927.
22. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, **51**, 169.
23. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2007, **52**, 760.
24. Król P., Król B.: *Polimery* 2007, **52**, 427.

Otrzymano 22 XI 2007 r.