

PIOTR KRÓL^{*)}, JOANNA WOJTURSKA

Politechnika Rzeszowska im. I. Łukasiewicza
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
e-mail: pkrol@prz.rzeszow.pl

Współprzenikające się sieci polimerowe z poliuretanu i poliestru nienasyconego

INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS OF POLYURETHANE AND UNSATURATED POLYESTER

Summary — Compositions consisting of mutually permeable *semi*-IPN type polymer networks were obtained, consisting of unsaturated polyester resin (UP) and polyurethane resin (PUR) (*semi*-IPN UP/PUR). Synthesis conditions of such systems were described, and a new method of PUR polyaddition in styrene (ST), which is also a UP component was presented. SEM allowed concluding that the investigated *semi*-IPN UP/PUR compositions are characterized by heterogeneous microstructure. Both PUR, as well as UP were able to form the dispersed phase, depending on chemical composition (Table 3); the matrix may be UP or a UP + PUR mix. DSC reported existence of three T_g values, corresponding to the hard and soft PUR and UP domains, indicated phase incompatibility. Static and dynamic mechanical properties (Figs. 3—8), *i.e.* tensile strength (σ_r), elongation at break (ϵ_r) and dynamic Young's elasticity module, are significantly affected by both PUR, as well as the ST present in the system. σ_r and ϵ_r values decrease with growing PUR content, but the effect ceases to be meaningful when PUR content in the composition exceeds 10% by weight. Increasing ST contents usually improve strength properties of samples. The dynamic elasticity modulus depends only on composition, with structure of the PUR used (Table 2) being irrelevant.

Key words: polyurethanes, unsaturated polyester resin, interpenetrating polymer networks, microstructure, static and dynamic mechanical properties.

Nienasycone żywice poliestrowe (UP) są szeroko stosowane, m.in. jako materiały powłokowe i tworzywa konstrukcyjne otrzymywane techniką odlewania, a najczęściej — w postaci laminatów, czyli kompozytów wzmacnianych np. włóknem szklanym. Formowanie objętościowo i powierzchniowo dużych wyrobów z laminatów jest możliwe dzięki małej lepkości tych żywic oraz ich doskonałej zwilżalności i zdolności do przesyłania mat z włókien szklanych. Jednak otrzymywane w ten sposób wyroby charakteryzują się dużym skurczem przetwórczym i kruchością, co znacznie utrudnia zastosowanie UP w charakterze materiału konstrukcyjnego zawierającego jako wypełnienie cięte włókno szklane, a tym bardziej — w postaci żywicy lanej bądź tłoczyw BMC lub SMC [1]. Dlatego oprócz modyfikacji surowców służących do otrzymywania poliestrów nienasyconych szuka się alternatywnych dróg pozwalają-

cych na uzyskiwanie kompozycji polimerowych zdecydowanie bardziej elastycznych, o dobrych właściwościach przetwórczych. Jedną z takich dróg stanowi chemiczna modyfikacja UP w wyniku wprowadzania do nich np. poliuretanów (PUR).

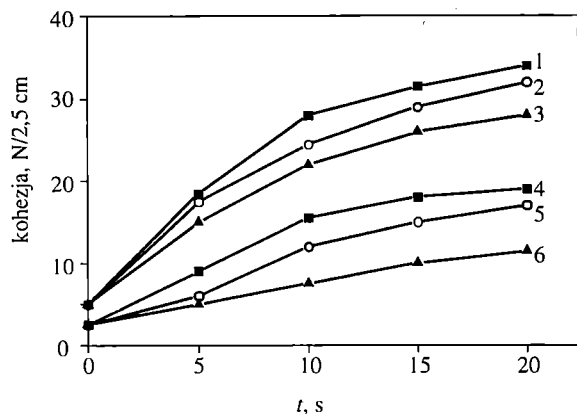
Technologia łączenia PUR z UP wzbudza duże zainteresowanie. Do kompozycji otrzymywanych z udziałem obu tych polimerów zalicza się następujące układy:

— produkty reakcji oligomerycznych poliestrów nienasyconych (zakończonych głównie grupami metakrylowymi) z izocyjanianami, stosowane jako lepiszcza do kompozytów szklanych [2, 3];

— produkty reakcji wielkocząsteczkowych poliestrów nienasyconych z końcowymi grupami -OH zdolnymi do reakcji z diizocyjanianami, wykorzystywane np. w technologii wtrysku reaktywnego [4—6];

— poliestry nienasycone zagęszczane izocyjanianami zamiast, jak czyni się to zazwyczaj, MgO lub CaO — stosowane jako tłoczywa typu SMC w technologii prasowania płytowego [7, 8];

^{*)} Autor, do którego należy kicrować ewentualną korespondencję.



Rys. 7. Wpływ czasu naświetlania (t) laserem ekscymerowym na kohezję kleju samoprzylepnego w temp. 70°C w zależności od rodzaju użytego inicjatora

Fig. 7. Dependence of PSA cohesion at 70°C on curing time with excimer laser in function of type of initiator used

Zależność kohezji warstw kleju samoprzylepnego od grubości warstwy (gramatury kleju), temperatury i źródła promieniowania przedstawia tabela 3.

T a b e l a 3. Kohezja kleju samoprzylepnego, sieciowanego laserem oraz lampą UV [1]

T a b l e 3. Cohesion of PSA cured using laser and UV radiation [1]

Gramatura kleju, g/m^2	Kohezja, $\text{N}/2,5 \text{ cm}$			
	Laser UV		Lampa UV	
	20°C	70°C	20°C	70°C
150	60	25	35	14
500	30	16	18	8
1200	15	10	10	< 5

Zatem, sieciowanie promieniowaniem UV emitowanym przez laser jest efektywniejsze od sieciowania za pomocą lamp UV. Ze wzrostem temperatury pomiaru oraz zwiększaniem grubości warstwy kleju samoprzylepnego jego kohezja we wszystkich przypadkach maleje.

LITERATURA

1. Czech Z.: „Vernetzung von Haftklebstoffen auf Polyacrylatbasis”, monografia, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1999.
2. Jäger H.: „Dispersionshaftklebstoffe”, referat na konferencji AFERA-Tagung, Taormina 1984, 1—16.
3. Fox T.: *Bull. Am. Physics Soc.* 1956, 123, 1.
4. Czech Z.: *Adhäsion* 1996, nr 10, 24.
5. Milker R., Czech Z.: *Adhäsion* 1983, nr 3, 29.
6. Milker R., Czech Z.: *Adhäsion* 1991, nr 4, 13.
7. Czech Z.: Monografia habilitacyjna „Sieciowanie klejów samoprzylepnych na podstawie poliakrylanów” (w przygotowaniu).
8. WO 93/13148
9. Jakubiak J., Rabek J. F.: *Polimery* 2000, 45, 485.
10. Jakubiak J., Rabek J. F.: *Polimery* 2000, 45, 655.
11. Jakubiak J., Rabek J. F.: *Polimery* 2001, 46, 10.
12. *Pat. eur.* 0 246 848.
13. *Pat. USA* 5 276 069.
14. *Pat. niem.* 195 01 025.
15. *Pat. niem.* 4 447 615.
16. *Niem. zgłosz. Pat.* P 44 33 290.4.
17. Czech Z.: *Ekoplast* 2000, 18, 57.
18. Czech Z.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 2000, nr 1-2, 59.
19. WO 94/148 53.
20. *Pat. eur.* 0 674 664.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3—4 strony maszynopisu i ewentualnie 2—3 rysunki lub tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku, co oznacza, że pojawiają się one w czasopiśmie w okresie nieprzekraczającym 5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję.

— modyfikowane poliuretanami poliestry nienasycone, ulegające pod wpływem inicjatorów rodnikowych sieciowaniu na produkty o polepszonej wytrzymałości i mniejszym skurczu, wykorzystywane jako materiały powłokowe [2];

— poliuretanowo-poliestrowe współprzenikające się sieci polimerowe (IPN), czyli połączenie dwóch polimerów wewnątrznie splecionych siecią, z których jeden polimerizował lub sieciował w obecności drugiego; kompozycję taką tworzą odrębne, przenikające się sieci przestrzenne, między którymi nie obserwuje się w zasadzie wiązań chemicznych [9–12].

Układy IPN zalicza się wprawdzie do kompozycji polimerowych, jednak ich właściwości są zupełnie odmienne od właściwości typowych kopolimerów lub mieszanin polimerowych. Cechy takich wieloskładnikowych połączeń zależą od morfologii poszczególnych składników polimerowych, stopnia ich separacji fazowej oraz wymiarów, kształtu i rozmieszczenia mikroobszarów [13]. Zagadnienia te zostały szerzej omówione w naszych poprzednich pracach [14, 15].

Jednym z rodzajów układów typu IPN, będącym przedmiotem naszego szczególnego zainteresowania, są tzw. *semi*-współprzenikające się sieci polimerowe. Jest to układ dwóch polimerów — usieciowanego i niezwiązanego z nim kowalencyjnie polimeru nieusieciowanego, który może być liniowy lub rozgałęziony. Synteza kompozycji typu *semi*-IPN na podstawie PUR i UP to jedna z bardziej interesujących naszym zdaniem metod chemicznej modyfikacji właściwości fizykomechanicznych twardej i kruchej żywicy poliestrowej. Współobecność obu omawianych polimerów stwarza, jak wykazaliśmy, olbrzymie możliwości w kreowaniu różnych typów mieszanin o pożądanym właściwościach i rozszerza potencjalne zastosowania niektórych gatunków UP, produkowanych w kraju pod handlową nazwą „Polimali” [15, 16].

Celem niniejszej pracy jest wskazanie dróg tego typu modyfikacji oraz przedstawienie metod syntezy i badania struktury otrzymywanych kompozycji UP/PUR spełniających wymogi układów *semi*-IPN.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Surowce stosowane do syntezy kompozycji IPN scharakteryzowano w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka surowców użytych do syntezy kompozycji UP/PUR

Table 1. Characteristic of materials used for UP/PUR composition synthesis

Symbol produktu	Opis	Pochodzenie
TDI	mieszanina izomerów 2,4- i 2,6-TDI (80:20)	odczynnik firmy Aldrich



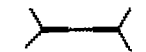
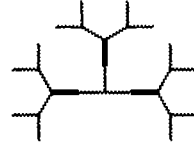
„Rokopol D2002”	glikol oligo(oksypropylenowy); $M_n = 2040$ g/mol, $L_{OH} = 55$ mg KOH/g, średnia funkcyjność = 2	produkt techniczny Zakładów Chemicznych Rokita SA w Brzegu Dolnym
„Rokopol 330”	triol oligo(oksyalikilenowy); $M_n = 3500$ g/mol, $L_{OH} = 46$ mg KOH/g, średnia funkcyjność = 2–3	jw.
BD	1,4-butanodiol	odczynnik firmy Allied Signal Riedel de Haën, Niemcy
TMP	trimetylopropan	jw.
P-103	poliester nienasycony otrzymany z równomolowych ilości bezwodnika maleinowego, bezwodnika ftalowego, glikolu dietylenowego i 1,2-propandiolu; $L_K = 32$ mg KOH/g	produkt techniczny Zakładów Chemicznych Organika Sarzyna w Nowej Sarzynie
ST	styren stabilizowany 4-tert-butylopirokatechiną	odczynnik firmy Allied Signal Riedel de Haën, Niemcy
MEKPO	nadtlenek ketonu metyloowoetylowego	odczynnik firmy Atochem Deutschland GmbH
CO ²⁺	1-proc. roztwór naftenianu kobaltu we ftalanie dibutylowym	produkt techniczny Zakładów Chemicznych Organika Sarzyna w Nowej Sarzynie

Składnik PUR

Składnik PUR otrzymywano w dwuetapowym procesie poliaddycji prowadzonym w styrenie (ST). Poliiole polieterowe („Rokopol D2002”, „Rokopol 330”) używano po wcześniejszym ich odwodnieniu w wyniku wygrzewania pod zmniejszonym ciśnieniem, w atmosferze azotu, w ciągu 2 h, w temp. 120°C. Reakcję poliaddycji prowadzono w roztworze ST w temp. 80°C, w obecności 1,4-diazabicyklo-[2,2,2]-oktanu (DABCO), w atmosferze gazu obojętnego, zabezpieczającego mieszaninę reakcyjną przed kontaktem z wilgocią z powietrza.

Tabela 2. Schematyczna budowa stosowanych PUR w zależności od rodzaju surowców użytych do ich syntezy

Table 2. Schematic structures of PUR used for various raw materials applied in their synthesis

Rodzaj przedłużacza	Rodzaj poliolu	
	„Rokopol D2002”	„Rokopol R330”
1,4-Butanodiol	 (symbol PUR D2002-BD)	 (symbol PUR R330-BD)
Trimetylopropan	 (symbol PUR D2002-TMP)	 (symbol PUR R330-TMP)

Stosunek molowy grup -NCO do -OH na pierwszym etapie poliaddycji wynosił zawsze 2:1. Otrzymany w ten sposób prepolimer izocyjanianowy przedłużano 1,4-butanodiolem (BD) lub trimetylopropanem (TMP), otrzymując dzięki temu, odpowiednio, liniowy lub rozgałęziony PUR. Stosunek grup -NCO do -OH na drugim etapie reakcji był już zbliżony do równomolowego (1:1,1). Reakcję syntezy PUR przerywano zwykle po 6–8 h, gdy zawartość grup -NCO wynosiła 0,3–0,5%. Tabela 2 przedstawia schematyczną budowę otrzymanych żywic PUR.

Składnik UP

Składnik poliestrowy stanowiły styrenowe 60–90-proc. roztwory poliestru nienasyconego P-103, stosowanego w Zakładach Chemicznych Organika Sarzyna do wyrobu żywicy „Polimal 103”. Konkretnie stężenia roztworów UP wynikały z założonych stosunków masowych PUR, UP i ST w końcowej kompozycji IPN. Ze względu na to, że ilość ST w syntetyzowanych kompozycjach była różna, ulegał tym samym zmianie stosunek

nowych z przekładką silikonową z wyciętymi otworami umożliwiającymi formowanie odpowiednich kształtek do badań. Utwardzanie prowadzono w następujących warunkach: co najmniej 12 h w temperaturze pokojowej + 1 h w temp. 60°C + 1 h w temp. 70°C + kolejne 24 h w temp. 80°C. Następnie próbki sezonowano w ciągu co najmniej 24 h w temperaturze pokojowej.

Metodyka badań

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Zdjęcia próbek kompozycji IPN wykonywano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego „NO-VASCAN 3.0”, obserwując je w przełomie po wcześniejszym napyleniu warstwą złota. Powierzchnię próbek oglądano stosując różne powiększenia.

Analiza termiczna

Do analizy termicznej (określanie temperatury zeszklenia — T_g) zastosowano metodę mikrokalometrii różnicowej (DSC) z wykorzystaniem aparatu STA 625

Tabela 3. Skład chemiczny kompozycji semi-IPN

Table 3. Chemical composition of semi-IPNs

Udział ST w IPN % mas.	Udział PUR w IPN % mas.	Stosunek mas. PUR:(UP+ST)	Warunki procesu syntezy			
			zawartość PUR (% mas.) w roztworze I	zawartość UP (% mas.) w roztworze II	stosunek masowy r-ru I do r-ru II	stosunek molowy wiązań = w UP do wiązań = w ST
10	10	10:90	90	90	0,1	0,47
	20	20:80			0,3	0,54
	30	30:70			0,5	0,63
20	10	10:90	80	80	0,1	1,08
	20	20:80			0,3	1,26
	30	30:70			0,6	1,51
30	10	10:90	70	70	0,2	1,88
	20	20:80			0,4	2,26
	30	30:70			0,8	2,83
40	10	10:90	60	60	0,2	3,02
	20	20:80			0,5	3,77

wiązań nienasyconych pochodzących z monomeru sieciującego (styrenu) do wiązań podwójnych w poliestrze nienasyconym, co przedstawia tabela 3.

Synteza kompozycji IPN

Do roztworu UP o odpowiednim stężeniu (roztwór II w tabeli 3) wprowadzano roztwór PUR o znanym stężeniu (roztwór I w tabeli 3) i dokładnie homogenizowano ze sobą oba składniki. Następnie dodawano układ utwardzający — 4% mas. MEKPO (inicjator) + 0,4% mas. Co⁺ (przyspieszacz); ilości składników tego układu obliczano w stosunku do całkowitej masy UP i ST w mieszaninie. Czas życia tak uzyskanych i starannie wymieszanych kompozycji był krótki — nie przekraczał 5 min. Kompozycje wylewano do przygotowanych form teflo-

firmy Polymer Laboratories Ltd. Warunki pomiaru: zakres temperatury od -80°C do 120°C, przepływ azotu 30 cm³/min, szybkość ogrzewania 20 deg/min.

Ocena właściwości mechanicznych

Do oznaczania statycznych właściwości mechanicznych stosowano maszynę wytrzymałościową FK-100 z napędem silnikowym (produkcji dawnej NRD), zapewniającą utrzymanie prędkości posuwu uchwytu 5 mm/min. Rejestracja przyrostu wydłużenia następowała automatycznie w funkcji obciążenia próbki. W pomiarach stosowano próbkę typu 2, zgodnie z zaleceniami normy PN-88/C-89082/17, dotyczącej sposobu badania żywic poliestrowych.

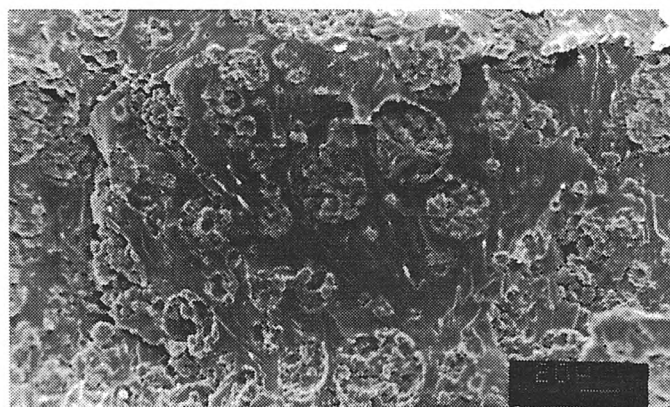
Do badania dynamicznych właściwości mechanicznych stosowano aparat DMA 2980 firmy TA Instru-

ments. Prowadzono zapis zmian wartości modułu zachowawczego E' , modułu stratności E'' oraz $\tan \delta$ w funkcji temperatury i różnych częstotliwości działania naprężeń zginających. Próbkę miały kształt prostopadłościanów o wymiarach $35 \times 7 \times 2$ mm. Warunki pomiaru: zakres temperatury od -80°C do 120°C , szybkość ogrzewania 1 deg/min , częstotliwość $1\text{--}100 \text{ Hz}$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

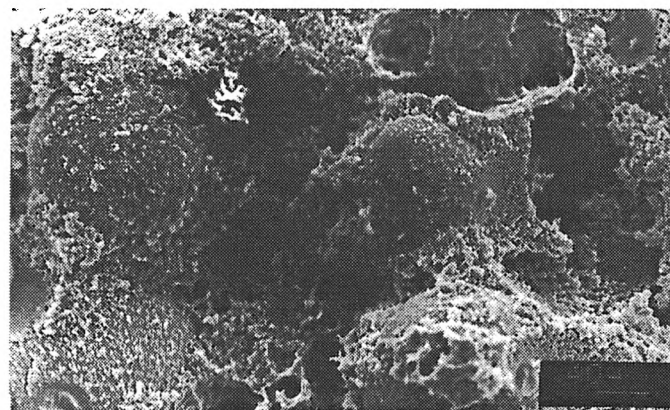
Badania metodą SEM

Przykłady mikrografii SEM pokazują rys. 1 i 2. Analiza zdjęć pozwala przypuszczać, że ze względu na ograniczoną wzajemną mieszalność PUR i UP, w otrzymanych kompozycjach IPN wyraźnie występuje zjawisko



Rys. 1. Mikrografia SEM kompozycji semi-IPN zawierającej 10% PUR (o symbolu PUR 330-TMP wg tabeli 2) oraz 90% UP, w której 40% masy stanowi styren

Fig. 1. SEM micrograph of semi-IPN composition containing 10% PUR (symbol PUR 330-TMP, acc. to Table 2) and 90% UP, containing 40% by weight styrene



Rys. 2. Mikrografia SEM kompozycji semi-IPN zawierającej 10% PUR (o symbolu PUR D2002-BD wg tabeli 2) oraz 90% UP, w której 20% masy stanowi styren

Fig. 2. SEM micrograph of semi-IPN composition containing 10% PUR (symbol PUR D2002-BD, acc. to Table 2) and 90% UP, containing 20% by weight styrene

separacji fazowej. W układach tych obserwuje się różnice w morfologii próbek w zależności od ich składu chemicznego, podobnie jak to opisano w pracy [17]. Zarówno matrycę, jak i fazę w niej rozproszoną może stanowić PUR, poliester albo mieszanina obu tych układów, a zależy to od składu kompozycji i warunków jej otrzymywania. W przypadku układów zawierających 40% ST, fazą rozpraszającą może być UP, natomiast fazą rozproszoną — PUR, który tworzy domeny o wymiarach $10\text{--}40 \mu\text{m}$. Widoczne są też nieliczne domeny mniejsze (rys. 1) o rozwiniętej przestrzennie strukturze. Mimo, że zawartość PUR w układzie została tu ustalona na poziomie zaledwie 10% mas., na zdjęciach można zaobserwować większą niż oczekiwano zawartość fazy elastycznej. Świadczy to o tym, że rozproszone cząstki PUR zawierają w sobie matrycę poliestrową. Potwierdzeniem tego faktu może być obecność wewnątrz domeny PUR cząstki, której charakter niszczenia jest podobny do pęknięcia matrycy UP.

Zwiększenie zawartości PUR do 20% mas. powoduje wzrost liczby cząstek rozproszonych o podobnych wymiarach ($10\text{--}30 \mu\text{m}$). Objętość fazy rozproszonej jest przy tym znacznie większa niż można by wnioskować z przyjętych masowych udziałów składników kompozycji. Dalszy wzrost udziału PUR w kompozycji do 30% mas. może prowadzić do inwersji faz: tworzy się wówczas matryca dwuskładnikowa, a fazą rozproszoną może stanowić UP w postaci cząstek o wymiarach ok. $10 \mu\text{m}$.

Inna jest sytuacja w przypadku układów, w których ST stanowi jedynie 20% mas. Fazą rozproszoną może tu być poliester, który tworzy cząstki o wymiarach $80\text{--}100 \mu\text{m}$ (rys. 2). Wzbogacenie układu w UP powoduje, że nawet w warunkach małego udziału PUR w kompozycji tworzy się matryca dwuskładnikowa.

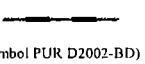
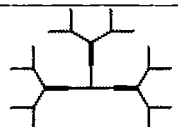
Temperatura zeszklenia

Rejestrowany w toku analizy termicznej przebieg zmian strumienia ciepła dH/dt w funkcji temperatury świadczy o trzech przemianach szklistych w zakresach: T_{g1} od -38°C do -25°C — przemiana charakterystyczna dla elastycznych segmentów PUR; T_{g2} od 35°C do 50°C — przemiana szklista sztywnych segmentów PUR oraz T_{g3} od 70°C do 87°C — przemiana właściwa dla UP.

Struktura łańcuchów poliuretanowych i zawartość PUR w kompozycjach IPN wywiera wpływ na wartości temperatury T_{g1} i T_{g2} (tabela 4). Z porównania danych dotyczących kompozycji semi-IPN, w skład których wchodzi liniowe poliuretany o symbolu D2002-BD oraz PUR rozgałęzione, a nawet częściowo usieciowane (PUR 330-TMP) wynika, że wartość T_{g2} ulega obniżeniu wraz ze wzrostem ilości PUR. Wiąże się to z uplastycznieniem kompozycji i jest technologicznie korzystne. Nie zaobserwowaliśmy natomiast podobnego wpływu na wartość T_{g1} odnoszącej się do segmentów elastycznych. Podobne spostrzeżenia odnotowano w pracach [18—20].

T a b e l a 4. Wpływ rodzaju i zawartości PUR na wartości T_g sztywnych i elastycznych segmentów PUR w kompozycjach semi-IPN zawierających 40% ST

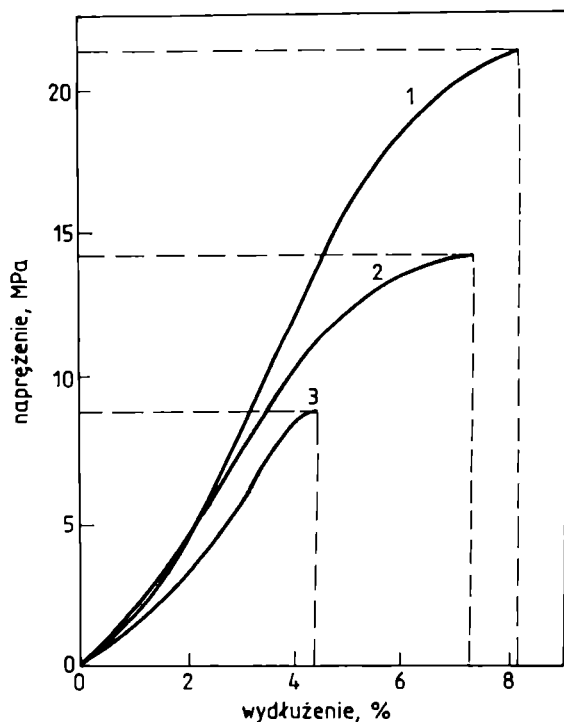
T a b l e 4. Effect of PUR structure and content on T_g values of hard and soft domains of semi-IPN compositions containing 40% ST

Skład kompozycji % mas.		Budowa poliuretanu			
		 (symbol PUR D2002-BD)		 (symbol PUR R330-TMP)	
PUR	UP	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$
10	90	-37,50	42,79	-25,69	46,39
20	80	—	—	-25,50	40,26
30	70	-37,65	35,46	—	—

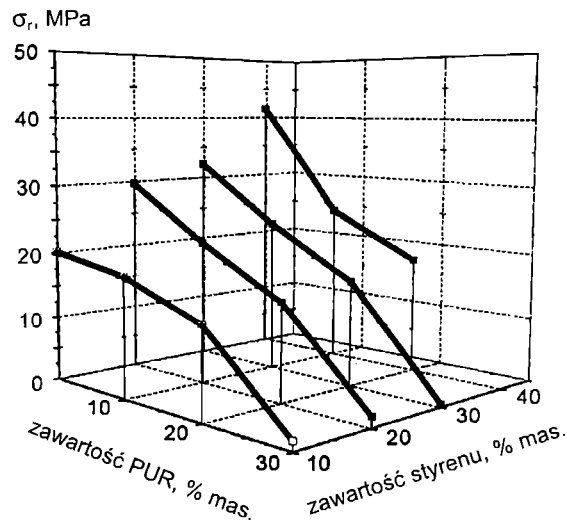
Właściwości mechaniczne

Na etapie badania statycznych właściwości mechanicznych otrzymanych materiałów oznaczaliśmy naprężenie i wydłużenie przy zerwaniu. Stwierdzono, że podczas prób rozciągania kształtki nie wykazują granicy plastyczności. Okazało się też, że charakter przebiegu zmienności naprężenia (σ_r) w funkcji wydłużenia (ϵ_r) nie zależy od składu ilościowego badanych kompozycji IPN, co wyraźnie ilustruje rys. 3. Natomiast skład ten wpływa na wartości naprężenia zrywającego i wydłużenia przy zerwaniu, powodując ich zmniejszenie wraz ze wzrostem zawartości PUR.

Rosnący udział styrenu w układzie wywołuje niewielki tylko wzrost wartości σ_r i na ogół zmniejsza ϵ_r , co



pokazują trójwymiarowe projekcje przedstawione na rys. 4 i 5. Można by zatem na ich podstawie ostrożnie wnioskować o dodatnim wpływie styrenu na naprężenie zrywające, co należy tłumaczyć większą gęstością usieciowania; wymaga to jednak potwierdzenia niezależną metodą, np. na drodze pomiaru pęcznienia próbek.



Rys. 4. Projekcja trójwymiarowa ilustrująca wpływ zawartości PUR (o symbolu R330-TMP wg tabeli 2) oraz ST na wartość naprężenia zrywającego (σ_r) kompozycji semi-IPN

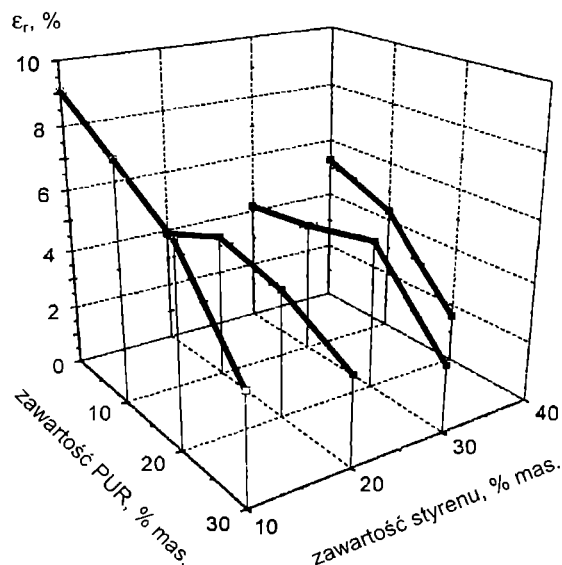
Fig. 4. Three-dimensional projection illustrating the influence of PUR (symbol R330-TMP, acc. to Table 2) and ST content on tensile strength of semi-IPN compositions

Spadek wartości σ_r ze zwiększaniem ilości PUR w kompozycjach potwierdza rys. 6. Szczególnie niekorzystny jest fakt, że im większa zawartość PUR, tym mniejszy staje się wpływ jego budowy na wytrzymałość kompozycji — jedynie w przypadku 10-proc. zawartości PUR obserwuje się pewne różnice wartości σ_r .

Kompozycje utworzone z PUR o symbolu D2002-BD, niezależnie od zawartości ST, wykazują z reguły większe wartości σ_r niż kompozycje otrzymane z innych typów PUR. Naszym zdaniem, znacznie lepsze właściwości można uzyskać stosując jako surowce do PUR liniowe poliestry nasycone zamiast polieterów. Poliestry te umożliwiają uzyskanie elastomerów PUR o $\sigma_r > 100$ MPa [21].

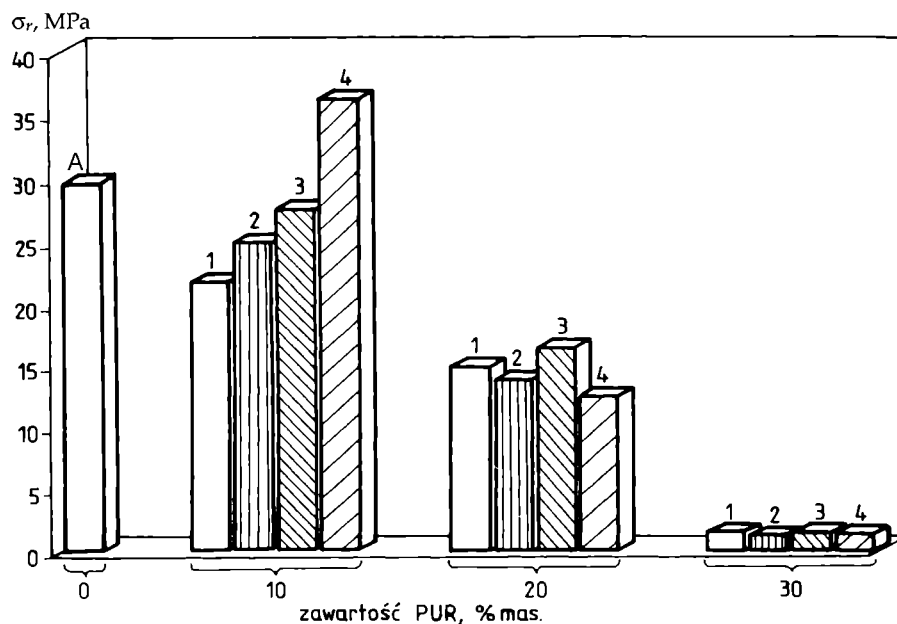
Rys. 3. Krzywe ilustrujące zależność naprężenia od wydłużenia względnego w przypadku różniących się składem kompozycji semi-IPN otrzymanych z PUR (o symbolu D2002-BD wg tabeli 2) oraz UP, zawierających 10% ST: 1 — 10% PUR + 90% UP, 2 — 20% PUR + 80% UP, 3 — 30% PUR + 70% UP

Fig. 3. Stress-strain curves for different semi-IPN compositions obtained from PUR (symbol D2002-BD, acc. to Table 2) and UP, containing 10% ST: 1 — 10% PUR + 90% UP, 2 — 20% PUR + 80% UP, 3 — 30% PUR + 70% UP



Rys. 5. Projekcja trójwymiarowa ilustrująca wpływ zawartości PUR (o symbolu R330-TMP wg tabeli 2) oraz ST na wartość wydłużenia przy zerwaniu (ϵ_r) podczas prób rozciągania próbek kompozycji semi-IPN

Fig. 5. Three-dimensional projection illustrating the influence of PUR (symbol R330-TMP, acc. to Table 2) and ST content on elongation at break (ϵ_r) of semi-IPN compositions



Rys. 6. Wpływ budowy i ilości PUR na naprężenie zrywające (σ_r) kompozycji semi-IPN zawierających 20% ST; rodzaj PUR wg tabeli 2: 1 — R330-TMP, 2 — R330-BD, 3 — D2002-TMP, 4 — D2002-BD, A — UP + ST bez PUR

Fig. 6. Influence of structure and content of PUR on tensile strength (σ_r) of semi-IPN compositions containing 20% ST; PUR type acc. to Table 2: 1 — R330-TMP, 2 — R330-BD, 3 — D2002-TMP, 4 — D2002-BD, A — UP + ST without PUR

Wybrane kształtki kompozycji IPN poddano także badaniom dynamicznym. Zależność funkcji $\text{tg} \delta = f(T)$ (rys. 7, krzywa 3) wskazuje na występowanie dwóch wyraźnie wykształconych maksimum, co jest potwier-

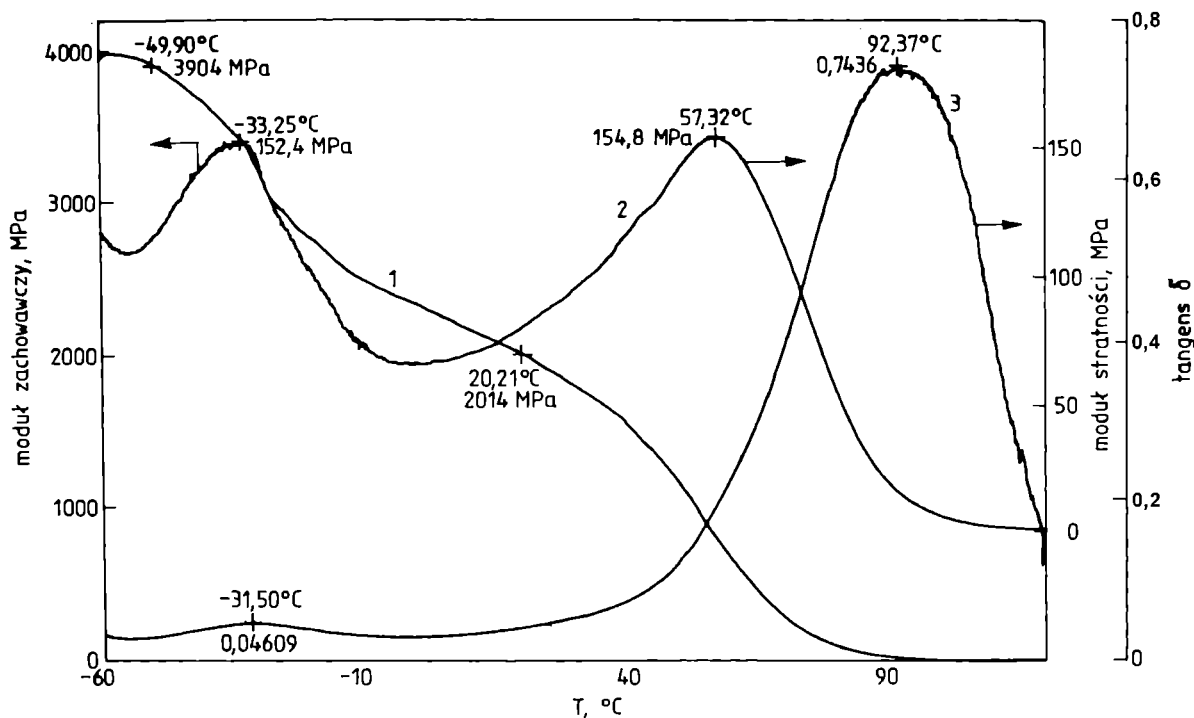
dzeniem znacznej separacji fazowej. Położenie obu tych maksimum odpowiada w przybliżeniu wartościom T_{g1} i T_{g3} składników PUR i UP badanych kompozycji IPN. Wartości T_{g2} typowe dla segmentów sztywnych PUR, widoczne na krzywych DSC (tabela 4) nie są tu obserwowane, prawdopodobnie ze względu na nakładanie się pików przemian szklistych T_{g2} i T_{g3} . Fakt zeszklenia tych segmentów PUR potwierdza krzywa zmian modułu stratności w funkcji T (krzywa 2 na rys. 7), której maksimum występuje w tym zakresie.

Ilościowa ocena wartości modułu Younga przy zgięciu jest trudna ze względu na fakt, że niestety zależy ona silnie od wymiarów próbki, a w przypadku kształtek otrzymywanych metodą wylewania do form uzyskanie idealnie jednakowych wymiarów jest bardzo trudne. Można jednak przeanalizować charakter tych zmian w zależności od rodzaju poliuretanu lub składu kompozycji. Analizując zmiany modułu zachowawczego E' w funkcji temperatury (krzywa 1 na rys. 7) obserwujemy charakterystyczny kształt krzywej ze znacznym spadkiem wartości modułu w zakresie przemian zeszklenia T_{g1} i T_{g2} . Dwuetapowy spadek wartości modułu odpowiada zachodzącym przemianom szklistym i świadczy o zjawisku separacji fazowej. Nie stwierdziliśmy wprawdzie wyraźnego wpływu budowy PUR na ten

charakter funkcji, natomiast ustaliliśmy, że sam skład chemiczny kompozycji zmienia przebiegi zależności $E' = f(T)$ (rys. 8). Wraz z rosnącą zawartością PUR wypłaszczenie pomiędzy wartościami T_{g1} i T_{g2} obniża się. Porównując tego typu krzywe odnoszące się do układów różniących się zawartością ST stwierdziliśmy, że zmniejszenie jego zawartości prowadzi do obniżenia T_{g2} , co ewentualnie można by było wiązać z mniejszą gęstością usieciowania układu semi-IPN.

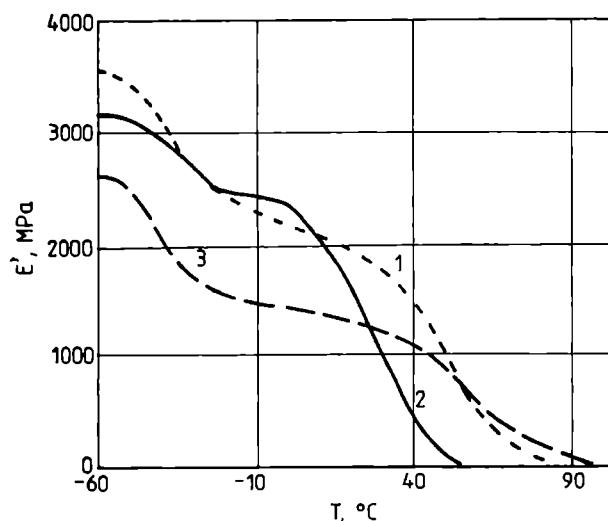
Właściwości dynamiczne otrzymanych kompozycji określono również w funkcji częstotliwości działania naprężeń w zakresie od 1 do 100 cykli/s. Badane w ten sposób kształtki charakteryzują się stabilnymi właściwościami dynamicznymi — zmiany modułu zarówno w obszarze stanu szklistego (T ok. -50°C), jak i w temperaturze pokojowej są raczej nieznaczne, co jest korzystne w przypadku tworzywa konstrukcyjnego. Dynamiczny moduł sprężystości przybiera mniejsze

wartości w warunkach małych częstotliwości i nieco większe w obszarze większych częstotliwości pomiaru i stanowi to prawidłowość charakteryzującą materiały polimerowe.



Rys. 7. Wykresy zależności (próby zginania) modułu zachowawczego (krzywa 1), modułu stratności (krzywa 2) oraz $\text{tg} \delta$ (krzywa 3) w funkcji temperatury (T) dotyczące kompozycji semi-IPN otrzymanej z 10% PUR o symbolu D2002-TMP wg tabeli 2 i 90% UP, w której 30% mas. stanowi ST

Fig. 7. Temperature (T) dependence (bending tests) of storage modulus (line 1), loss modulus (line 2) and $\text{tg} \delta$ (line 3) for semi-IPN composition received from 10% PUR D2002-TMP, acc. to table 2, and 90% UP, containing 30% by weight ST



Rys. 8. Wykresy modułu zachowawczego (E') w funkcji temperatury (T) dotyczące kompozycji semi-IPN wytworzonych z PUR o symbolu D2002-BD wg tabeli 2 oraz UP, różniących się zawartością UP i ST: 1 — 10% PUR, 30% ST; 2 — 10% PUR, 10% ST; 3 — 30% PUR, 30% ST

Fig. 8. Temperature (T) dependence of storage modulus (E') for semi-IPN compositions made of PUR D2002-BD, acc. to table 2 and UP, differing in content of UP and ST: 1 — 10% PUR, 30% ST; 2 — 10% PUR, 10% ST; 3 — 30% PUR, 30% ST

PODSUMOWANIE

Synteza semi-IPN z poliuretanu i nienasyconego poliesteru doprowadziła do uzyskania układów mikrofazowo heterogenicznych, w których fazę rozproszoną stanowi zwykle PUR tworzący domeny o wymiarach kilkudziesięciu mikrometrów. Wyniki uzyskane metodą SEM wskazują, że fazą rozpraszającą może być UP (gdy składnik poliestrowy jest wzbogacony w styren), bądź też może tworzyć się dwuskładnikowa matryca ciągła zbudowana z PUR i UP (w przypadku, gdy kompozycja jest wzbogacona w UP). Powstawanie układu mikroheterogenicznego wpływa na właściwości mechaniczne i termiczne otrzymanych kompozycji. Pomiary temperatury zeszklenia (metoda DSC) wskazują na obniżenie wartości T_g kompozycji semi-IPN spowodowane wprowadzaniem większej ilości elastycznych segmentów PUR. Wniosek ten potwierdzają przebiegi krzywych zmian tangensa kąta stratności mechanicznej w funkcji temperatury. Natomiast nie do końca udało nam się wyjaśnić ewentualny wpływ struktury PUR na te właściwości, co wymaga zastosowania metod analitycznych czulszych od dotychczasowych. Zagadnienie to jest kluczowe dla powiązania właściwości nowych tworzyw — jakimi są syntetyzowane przez nas układy IPN — z ich budową chemiczną i fizyczną. Cel omówionych tu badań stanowi bowiem stworzenie możliwości regulowa-

nia właściwości użytkowych tych kompozycji na drodze właściwego doboru składu materiałów wyjściowych.

LITERATURA

1. Królikowski W., Kłosowska-Wońkiewicz Z., Penczek P.: „Żywyce i laminaty poliestrowe”, WNT, Warszawa 1986, str. 277—290 i 645—654.
2. Gum W. F., Riese W., Ulrich H.: „Reaction polymers”, Oxford University Press 1992, str. 195—201.
3. Hourston D. J., Zia Y.: *Polymer* 1979, **20**, 1497.
4. Valette L., Hsu C. P.: *Polymer* 1999, **40**, 2059.
5. Xuan X. M., Liu W. G., Yao K. D.: *Angew. Makromol. Chem.* 1996, **240**, 163.
6. Yu J. L., Liu W. G., Jang B. Z.: *Polym. Composites* 1994, **15**, nr 6, 488.
7. Huang Y. J., Jiang W. C.: *Polymer* 1998, **38**, 6631.
8. Huang Y. J., Chu C. J., Dong J. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **78**, 543.
9. Cho Y. C., Lee L. J.: *Polym. Mat. Sci. Eng.* 1991, **65**, 57.
10. Lee S. S., Kim S. C.: *Polym. Eng. Sci.* 1991, **31**, 1182.
11. Chou Y. C., Lee L. J.: *Polym. Eng. Sci.* 1994, **34**, 1239.
12. Kim J. H., Kim S. C.: *Polym. Eng. Sci.* 1987, **27**, 1252.
13. Frisch H. L., Du Y., Schultz M.: „Polym. Networks” 1998, str. 187.
14. Król P., Wojturska J.: *Elastomery* 2000, **4**, 3.
15. Król P., Wojturska J.: *Elastomery* 2000, **4**, 11.
16. Katalog wyrobów Zakładów Chemicznych Organika Sarzyna w Nowej Sarzynie.
17. Kim D. S., Cho J. H., Park C. E.: *J. Mat. Sci.* 1994, **29**, 1854.
18. Hsieh K. H., Tsai J. S., Chang K. W.: *J. Mat. Sci.* 1991, **26**, 5877.
19. Chou Y. C., Lee L. J.: *Polym. Eng. Sci.* 1995, **35**, 976.
20. Huang Y. J., Chen L. D.: *Polymer* 1998, **39**, 7049.
21. Oertel G.: „Polyurethane Handbook”, wyd. 2., Nowy Jork, Hanser Publishers 1994, str. 65—71 i 400—405.

W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Blendy i kompozyty polimerowe
- Kauczuk naturalny i wybrane produkty jego chemicznej modyfikacji — zarys historyczny
- Chityna i chitozan. Cz. I. Właściwości i wytwarzanie (*wersja angielska*)
- Nanokompozyty polimerowo-glinkowe (*wersja angielska*)
- Mechaniczne i reologiczne właściwości kompozycji polietylenu z włóknami roślinnymi
- Właściwości karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego usieciowanego za pomocą układu ZnO/SiO₂
- Segmentowe polieterouretany kondensacyjne jako składniki tworzyw skóropochodnych