

Kompozyty poliuretanowe o różnych osnowach napełniane mikrosferami szklanymi

Joanna Ryszkowska^{1), *)}, Milena Zieleniewska¹⁾, Anna Bryśkiewicz¹⁾, Kamila Mizera¹⁾, Michał Chrząszcz¹⁾, Dominika Kozon²⁾, Kamil Lipert³⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2017.011

Streszczenie: Przedmiotem pracy są kompozyty poliuretanowe z dwóch różnych typów poliuretanów napełnianych mikrosferami szklanymi przeznaczone do wytwarzania form stosowanych w technologii odlewania próżniowego (VC). Oceniano wpływ napełniacza na właściwości wytworzonych kompozytów. Wyznaczono lepkość przedmieszek, a usieciowane kompozyty scharakteryzowano metodami analizy termomechanicznej (DMA) oraz analizy struktury z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Przedstawiono również wyniki badań wytrzymałościowych.

Słowa kluczowe: kompozyty poliuretanowe, mikrosfery szklane, odlewanie próżniowe.

Polyurethane composites with different matrices filled with glass microspheres

Abstract: The paper concerns composites made of polyurethane materials intended for the production of molds used in the vacuum casting process (VC). Two types of polyurethanes were applied to prepare the composites filled with glass microspheres. The influence of the filler on the properties of the resulting polyurethane composites was investigated. The viscosity of the premixes for the preparation of these composites was determined. The crosslinked composites were characterized using thermomechanical analysis (DMA), while their structure was investigated by infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The results of strength tests are also presented.

Keywords: polyurethane composites, glass microspheres, vacuum casting.

W ostatnich latach w procesie wytwarzania elementów polimerowych coraz powszechniej wykorzystuje się techniki szybkiego prototypowania (*rapid prototyping* – RP) [1–5]. Techniki te stosuje się do produkcji prototypów dla wielu branż przemysłu, szczególnie często – w medycynie [6]. Jednym z kryteriów klasyfikacji metod RP jest postać materiałów, z których otrzymuje się prototypy: proszku, cieczy lub ciała stałego. Postać proszków wykorzystuje się w technikach obejmujących uplastycznianie i utwardzanie, tj.: SLS (spiekanie proszków polimerowych), SLS/SLM (spiekanie proszków metali i ceramiki) oraz klejenie warstwowe 3DP (druk trójwymiarowy). Wśród technik wykorzystujących materiały w postaci cieczy warto wymienić stereolitografię (SLA –

utwardzanie wiązką lasera), druk polimeru (JS – wydruk i utwardzanie UV) i odlewanie próżniowe (VC – *vacuum casting*), po którym dochodzi do polimeryzacji cieczy polimerowych. Z litych materiałów prototypy formuje się najczęściej technikami FDM (uplastycznianie i warstwowe wytłaczanie) i LOM (klejenie warstwowe) [7].

Metodę VC najczęściej stosuje się do produkcji tanich prototypów trójwymiarowych [8–10]. Otrzymywanie prototypów rozpoczyna proces wytwarzania modelu, który może być wykonany technikami z grupy RP, tj. SLS, SLA lub FDM. Taki model umieszcza się w formie i na nim odwzorowuje kształt przy użyciu mieszanki kauczuków silikonowych z katalizatorami (która w wyniku sieciowania przybiera kształt formy). Po wygrzaniu formę przecina się wzdłuż płaszczyzny podziału, po czym wyjmuje z niej model. Przygotowana w ten sposób forma silikonowa służy do wytwarzania prototypów z poliuretanów lub polimerów epoksydowych. Tak prowadzony proces wymaga znacznie mniejszych nakładów finansowych, a uzyskanie ukształtowanego prototypu jest możliwe w znacznie krótszym czasie (o ok. 90 %) niż w wypadku dotychczas używanych technologii [10].

Do otrzymywania prototypów bardzo często stosuje się kompozycje dwuskładnikowe, z których w procesie

¹⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa.

²⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa.

³⁾ ASMA Polska Sp. z o.o., ul. Mostów 10, Wola Ducka, 05-408 Glinianka.

*) Autor do korespondencji; e-mail: Joanna.Ryszkowska@im-mat.pw.edu.pl

polimeryzacji addycyjnej powstają poliuretany (PUR). Dzięki możliwości użycia w syntezie PUR różnych rodzajów komonomerów uzyskuje się prototypy o wymaganych, bardzo odmiennych właściwościach [10], zbliżonych do właściwości detali z tworzyw takich jak: ABS (kopolimer akrylonitryl-butadien-styren), PE-HD (polietylen dużej gęstości), PP (polipropylen) oraz guma. Wykonane w technologii VC formy można wykorzystywać do otrzymywania krótkich serii wyrobów (20–40 szt.), wykazujących bardzo dobre odwzorowanie powierzchni i powtarzalność kształtu.

Modyfikacje PUR realizuje się za pomocą różnych grup syntetycznych napełniaczy nieorganicznych i organicznych, ale także napełniaczy naturalnych: krzemionki, kwarcu, dolomitu i in. [11]. Dodatek do osnowy PUR ciętych włókien szklanych lub węglowych w istotnym stopniu zwiększa wytrzymałość kompozytu na rozciąganie. Wprowadzenie do osnowy poliuretanowej ciętych włókien węglowych wpływa na zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie PUR o 220 %, a wprowadzenie ciętych włókien szklanych – o 210 % [12]. Amos i Yalcin [13] zaobserwowali zwiększenie o ok. 55 % wartości naprężenia przy pięćdziesięcioprocentowym wydłużeniu po dodaniu do osnowy PUR 20 % obj. kulek szklanych.

Dostępnych jest wiele kompozycji PUR o dużych twardościach 60–90 °ShD służących do wytwarzania prototypów o wytrzymałości zbliżonej do wytrzymałości POM (polioksymetylenu), PA (poliamidu), PPS [poli(siarczku fenylenu)], PEEK (polieteroeteroketonu), PC (poliwęglanu) lub napełnionego ABS [10]. Znacznie mniej liczna jest oferta mieszanek o mniejszej twardości (20–90 °ShA), które wykorzystuje się do formowania elastomerów o zróżnicowanej twardości. Celem przedstawionych w artykule badań była analiza wpływu dodatku napełniacza szklanego na właściwości osnowy PUR o twardości 80–95 °ShA.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Uretanomoczniki (P) wytwarzano z:

- poli(etyleno-butylene)adypinianu (EBA, Purinova, Polska). Liczba hydroksylowa 47,8 mg KOH/g, liczba kwasowa 0,8 mg KOH/g, masa molowa 2320 g/mol;
- diizocyjanianu difenylometanu (MDI, Sigma-Aldrich Co., Poznań);
- dicyjanodiamidu (DCDA, OMNICURE 5, Emerald Performance Materials Company, USA), używanego jako przedłużacz.

Poliuretany (PUR) wytwarzano z substratów z firmy Covestro:

- prepolimeru estrowo-izocyjanianowego z diizocyjanianu difenylometanu (MDI) Desmodur® MD 1680;
- przedłużacza Baytec®XL B.

Kompozyty otrzymywano z udziałem napełniacza Spheriglass® 2000 (Potters Europe, UK) – kulek szklanych o średnicy z zakresu 24–100 µm, w tym 90 % kulek miało rozmiar 30–80 µm.

Wytwarzanie uretanomoczników

Uretanomoczniki (P) i ich kompozyty otrzymywano metodą jednoetapową przy stosunku molowym substratów EBA:MDI:DCDA = 2:5:3 i indeksie izocyjanianowym 1,05. Mieszaninę EBA i DCDA odgazowywano w ciągu 2 h w temp. 160 ± 5 °C, pod ciśnieniem 6 hPa, intensywnie mieszając. W wypadku kompozytów odważoną ilość napełniacza dodawano do mieszaniny EBA i DCDA przed jej odgazowaniem. Mieszaninę po odgazowaniu schładzano do temp. 60 ± 3 °C, a następnie dodawano do niej MDI. Całość mieszano przez 5 min. Tak przygotowaną mieszaniną wypełniano formy z duraluminium i wygrzewano je w ciągu 8 h w temp. 150 °C. Próbkę otrzymanych polimerów badano po upływie 30 dni sezonowania w warunkach normalnych. Tabela 1 przedstawia skład przygotowywanych mieszanin.

Wytwarzanie poliuretanów

Proces otrzymywania poliuretanów (PUR) i ich kompozytów każdorazowo rozpoczynano od odważenia i wygrzania odpowiednich ilości prepolimeru oraz przedłużacza, zgodnie z zaleceniami producenta, w ciągu 24 h w temp. 80 °C. Do wy-

T a b e l a 1. Skład i wybrane właściwości otrzymanych kompozytów na osnowie obu grup poliuretanów

T a b l e 1. Composition and selected properties of composites produced from both groups of polyurethanes

Symbol próbki	Osnowa	Napełniacz, % mas.	SSF ^{*)}	NH-O, %	ρ, g/cm ³
P	P	–	0,61	27,9	1,2559
P10	P	10	0,67	20,9	1,3140
P20	P	20	0,69	23,7	1,3606
P30	P	30	0,63	25,1	1,4125
PUR	PUR	–	0,64	20,0	1,2151
PUR10	PUR	10	0,64	15,4	1,3017
PUR20	PUR	20	0,65	19,0	1,3532
PUR30	PUR	30	0,61	24,6	1,4100

^{*)} Stopień separacji fazowej.

^{*)} Phase separation degree.

grzanego prepolimeru dodawano napelniacz. Składniki mieszano wstępnie bagietką, po czym mieszaninę odgazowywano w temp. 80 °C, następnie homogenizowano za pomocą mieszadła mechanicznego z szybkością 1000 obr/min przez 60 s, dodawano przedłużacz i ponownie mieszano przez 90 s z szybkością 1000 obr/min. Z tak przygotowanej kompozycji formowano próbki w foremniku o temp. 120 °C, a następnie wygrzewano je w temp. 100 °C przez 16 h.

Metodyka badań

– Lepkość przedmieszek do otrzymywania uretanomoczników i poliuretanów oraz ich kompozytów oznaczano bezpośrednio po zmieszaniu składników z zastosowaniem wiskozymetru Brookfield model DV-II + Pro, zaopatrzonego we wrzeciono pomiarowe typu SC4-29. Lepkość przedmieszek PUR mierzono w temp. 80 °C, a przedmieszek P w temp. 60 °C, w zakresie prędkości ścinania 0–50 s⁻¹.

– Budowę chemiczną materiałów poliuretanowych analizowano na podstawie widm w podczerwieni rejestrowanych spektrometrem NICOLET 6700 firmy Thermo Scientific, z zastosowaniem techniki ATR. Każde widmo uzyskiwano w wyniku 64-krotnego skanowania.

– Obserwacje struktury materiałów poliuretanowych prowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Hitachi TM3000.

– Dynamiczną analizę termiczną (DMA) materiałów poliuretanowych wykonywano przy użyciu DMA Q 800 (TA Instruments). Próbki o wymiarach 60 x 10 x 2 mm badano metodą dwupunktowego zginania, ogrzewano je z szybkością 3 °C/min w zakresie temperatury -100 °C–80 °C, przy stałej częstotliwości 1 Hz i amplitudzie 25 μm. Na podstawie uzyskanej krzywej zmian tg δ wyznaczono temperaturę zeszklenia ($T_{g,DMA}$), a z krzywej zmian modułu zachowawczego – jego wartość w temp. 25 °C (E'_{25}).

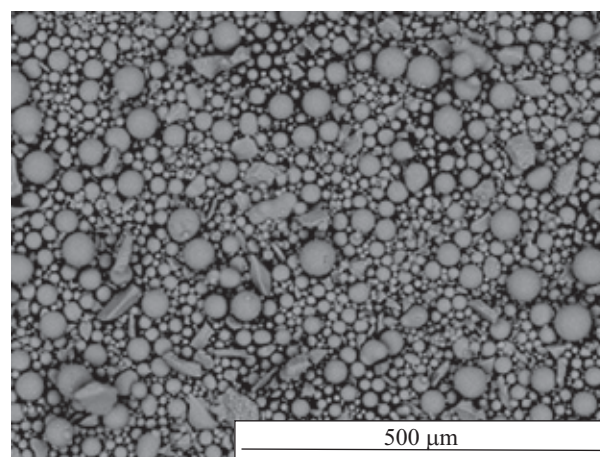
– Gęstość otrzymanych materiałów (ρ) określano z wykorzystaniem wagi analitycznej firmy RADWAG, z przystawką do pomiaru gęstości metodą Archimedes, zgodnie z normą PN-C-04215:1983 (obecnie PN-ISO 2781:1996).

– Twardość wytworzonych materiałów (H) oznaczano za pomocą twardościomierza Durometer A firmy Wilson Wolpert, według norm DIN 53505, ASTM D2240 i ISO 7619-1:2010.

– Wytrzymałość mechaniczną materiałów poliuretanowych oceniano z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej INSTRON 1115, zgodnie z PN-ISO 37:2007. Próbki rozciągano z prędkością 500 mm/min. Na podstawie uzyskanych krzywych wyznaczano: wytrzymałość na rozciąganie (R_m), moduł sprężystości (E), naprężenie przy wydłużeniu 100 % (σ_{100}), odkształcenie przy zerwaniu (ϵ_r) i odkształcenie trwałe (ϵ_{rt}).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

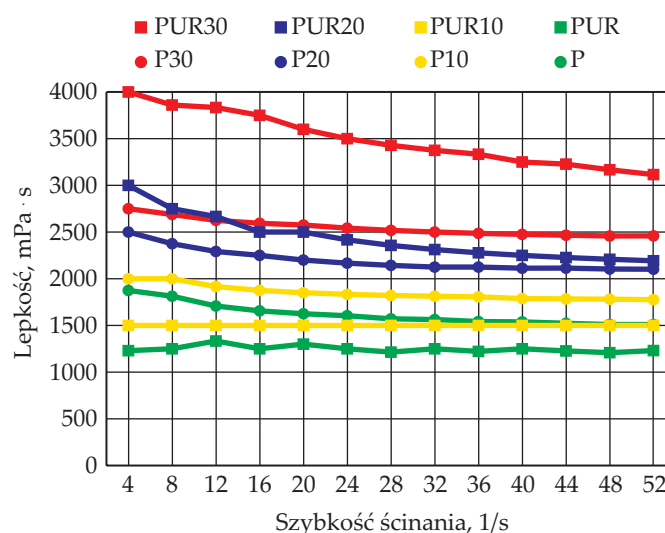
Badaniami objęto kompozyty otrzymane na bazie materiałów poliuretanowych napełnianych kulkami szklanymi (rys. 1).



Rys. 1. Obraz SEM mikrosfer szklanych zastosowanych do napełnienia materiałów poliuretanowych

Fig. 1. SEM image of glass microspheres used as fillers of polyurethane materials

Ważnym parametrem decydującym o przydatności materiałów poliuretanowych do wytwarzania prototypów i form metodą VC jest ich lepkość (rys. 2).



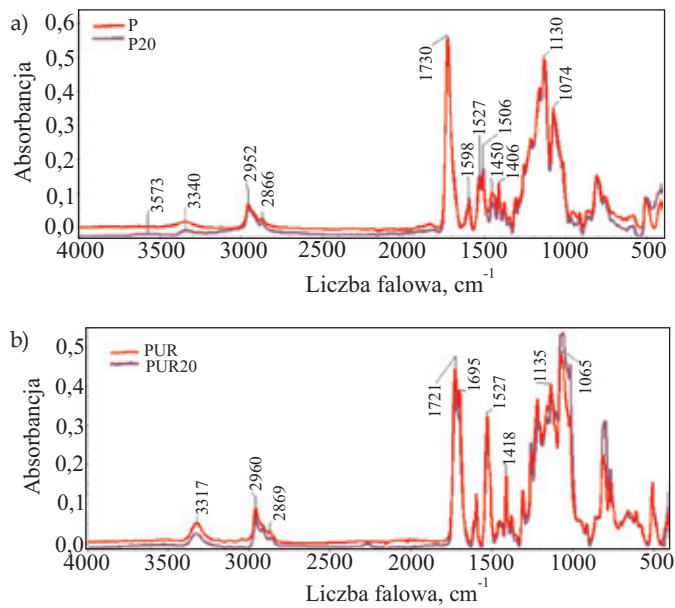
Rys. 2. Zmiana lepkości badanych materiałów poliuretanowych w funkcji szybkości ścinania

Fig. 2. Viscosity change of polyurethane materials as a function of shear rate

Lepkość mieszanin, z których otrzymywano uretanomoczniki (P) w warunkach szybkości ścinania 50 s⁻¹ wynosi ok. 1500 mPa · s, a lepkość mieszanin do wytworzenia poliuretanów (PUR) – 1230 mPa · s. Lepkość mieszaniny PUR po wprowadzeniu 30 % mas. kulek szklanych zwiększyła się do 3120 mPa · s, a lepkość mieszaniny P30 – do 2460 mPa · s.

Budowę chemiczną otrzymanych materiałów analizowano metodą spektroskopii FT-IR, przykładowe widma zestawiono na rys. 3.

W próbkach kompozytów uretanomocznikowych nastąpiło zwiększenie absorpcji pasma przy częstotliwości powyżej 3530 cm⁻¹, związanego z drganiami grupy



Rys. 3. Przykładowe widma FT-IR badanych poliuretanów i uretanomoczników oraz kompozytów z serii: a) P i b) PUR
 Fig. 3. Example FT-IR spectra of examined polyurethanes, urea-urethanes, and composites of series: a) P and b) PUR

O-H. Zmiana ta może być wynikiem wprowadzenia napełniacza w postaci mikrosfer szklanych, na których powierzchni są obecne grupy OH. Różnicy takiej nie obserwowano w wypadku kompozytów na osnowie PUR.

Przy wysokich częstotliwościach w zakresie liczb falowych 3300–3500 cm^{-1} w widmie FT-IR poliuretanów pojawiają się pasma pochodzące od drgań grup N-H. Pasma odpowiadające grupom niezwiązanym wiązaniami wodorowymi występują w zakresie 3400–3500 cm^{-1} , natomiast odpowiadające grupom związanym wiązaniami wodorowymi – w zakresie 3100–3350 cm^{-1} [14]. Wprowadzenie do prepolimeru PUR kulek szklanych spowodowało przesunięcie pasm pochodzących od drgań grup N-H związanych wiązaniami wodorowymi: PUR – 3327 cm^{-1} , PUR20 – 3322 cm^{-1} .

Sygnaly przy częstotliwościach w zakresie 2940–2960 cm^{-1} i 2850–2870 cm^{-1} pochodzą, odpowiednio, od asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających wiązań C-H w grupach $-\text{CH}_2-$; sygnały tych grup, ale związane z drganiami nożycowymi, występują przy 1403 cm^{-1} . W kompozytach PUR zaobserwowano różnice intensywności pasm pochodzących od drgań wiązania C-H spowodowane wprowadzeniem do osnowy napełniacza.

W wypadku obu rodzajów wytworzonych kompozytów nie zaobserwowano pasma pochodzącego od nieprzereagowanych grup $-\text{NCO}$ [15]. W analizowanych materiałach poliuretanowych w zakresie 1630–1750 cm^{-1} występują pasma multipletowe pochodzące od drgań grup karbonylowych następujących ugrupowań: mocznikowych związanych i niezwiązanych wiązaniem wodorowym, odpowiednio, 1630–1690 cm^{-1} i 1695–1700 cm^{-1} , uretanowych związanych i niezwiązanych wiązaniem wodorowym, odpowied-

nio, 1705–1725 cm^{-1} i 1740–1750 cm^{-1} oraz estrowych 1725–1735 cm^{-1} [16, 17]. Pozycja wymienionych pasm zależy od siły oddziaływań wiązań wodorowych i lokalnej geometrii segmentów makrocząsteczek poliuretanów [18]. Wiązania wodorowe łączące grupy mocznikowe są znacznie silniejsze niż wiązania łączące grupy uretanowe. W poliuretanach wytworzonych z poliestrodioli wiązania wodorowe powstające w obszarze fazy twardej sprzyjają procesowi separacji fazowej, a wiązania tworzące się między segmentami sztywnymi i ugrupowaniami estrowymi skutkują rozproszeniem fazy twardej w fazie miękkiej [16–18].

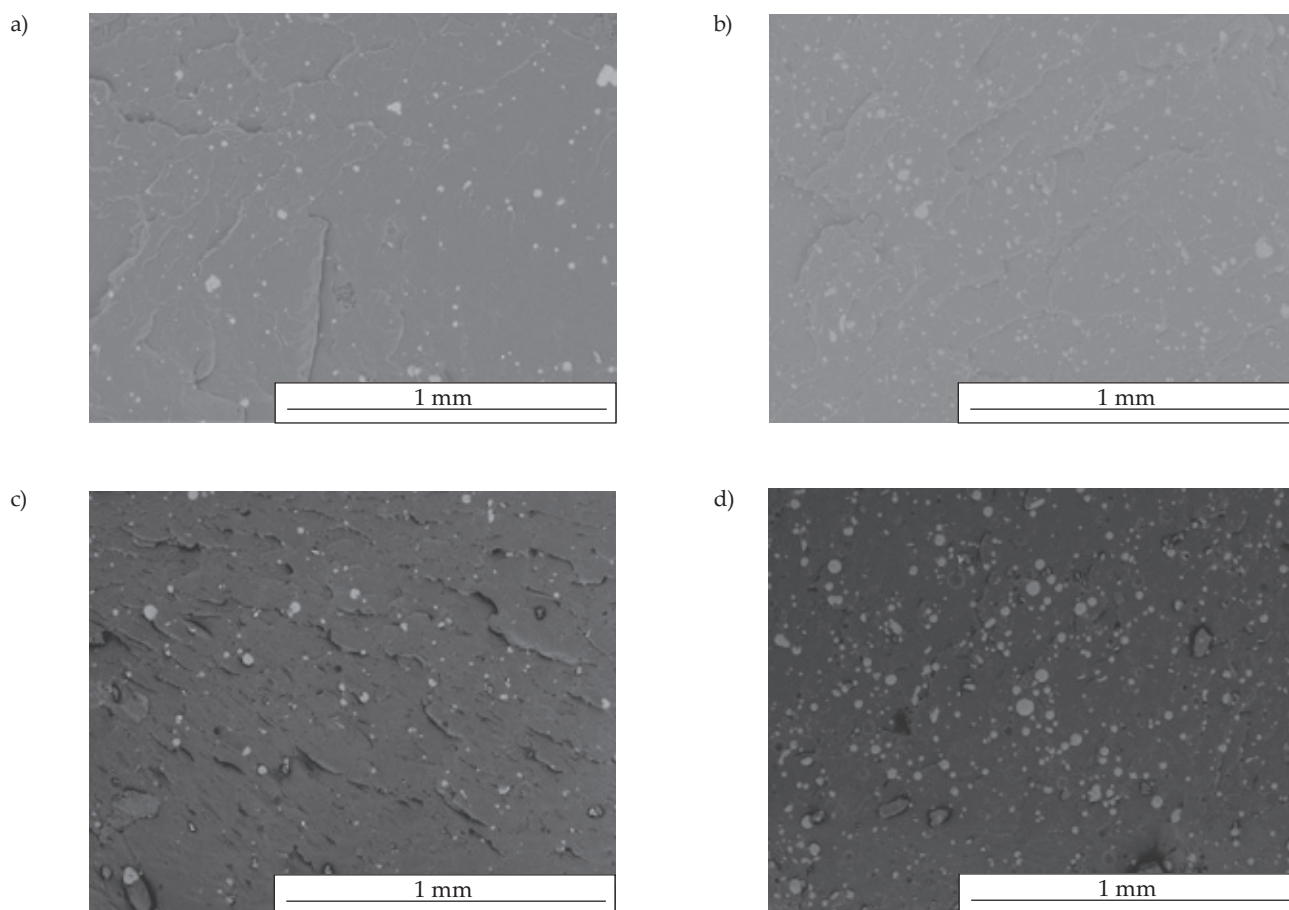
Pasma przy 1598 cm^{-1} pochodzą od drgań grup aromatycznych, a intensywność tego pasma jest większa w wypadku materiałów na bazie PUR, co wskazuje na większą zawartość diizocyjanianu. Pasma przy 1507 cm^{-1} i 1527 cm^{-1} o różnej intensywności, zależnej od rodzaju osnowy, są związane z drganiami zginającymi grup N-H w ugrupowaniach mocznikowych i uretanowych [14]. Sygnaly w zakresie 1215–1217 cm^{-1} pochodzą od drgań rozciągających grup C-N.

Pasma multipletowe w zakresie 1000–1250 cm^{-1} odpowiadają drganiom wiązania grupy C-O-C w segmencie giętkim [17]. Na podstawie analizy widm FT-IR można stwierdzić, że obie grupy badanych materiałów poliuretanowych różnią się budową segmentu giętkiego. Intensywność poszczególnych pasm z zakresu 1000–1250 cm^{-1} wynosi: P – 0,01, PUR – 0,17 (1220 cm^{-1}), P – 0,21, PUR – 0,08 (1160 cm^{-1}), P – 0,30, PUR – 0,11 (1134 cm^{-1}), P – 0,18, PUR – 0,26 (1080 cm^{-1}), P – 0,9, PUR – 0,19 (1018 cm^{-1}).

Przeanalizowano zmiany w obszarze pasma multipletowego pochodzącego od drgań grup karbonylowych w osnowach obu grup kompozytów, z zastosowaniem procedury opisanej przez Ryszkowską [19], i na tej podstawie obliczono stopień separacji fazowej (*SSF*). Zastosowanie napełniacza – kulek szklanych – powoduje zmiany stopnia separacji fazowej osnowy obu rodzajów wytworzonych kompozytów (tabela 1). Wprowadzenie do osnowy 10 i 20 % mas. napełniacza powoduje zwiększenie stopnia separacji fazowej w porównaniu z wartością *SSF* nienapełnionego uretanomocznika, jednak dodatek 30 % mas. kulek szklanych zmniejsza wartość *SSF* osnowy takiego kompozytu. W wypadku PUR wprowadzenie 10 i 20 % mas. kulek szklanych nie powoduje zmian stopnia separacji fazowej osnowy kompozytów, natomiast zawartość 30 % mas. napełniacza w kompozycie PUR30 odpowiada mniejszej wartości *SSF*.

Przeanalizowano też udział związanych z tlenem grup N-H segmentu giętkiego (NH-O) na podstawie pasma pochodzącego od drgań grup N-H: 3260–3430 cm^{-1} (tabela 1). Po wprowadzeniu do osnowy 10 % mas. kulek szklanych liczba związanych z tlenem grup N-H segmentu giętkiego wyraźnie się zmniejsza, ale zwiększa się wraz z zawartością napełniacza w obu grupach kompozytów.

Morfologię próbek wytworzonych kompozytów oceniano na podstawie obserwacji mikrofotografii SEM ich kruchości przełomów (rys. 4). Stwierdzono jednorodny rozkład kulek szklanych w osnowie obu rodzajów materiałów.



Rys. 4. Obrazy SEM kompozytów: a) P10, b) P30, c) PUR10, d) PUR30

Fig. 4. SEM images of composites: a) P10, b) P30, c) PUR10, d) PUR30

Zastosowanie napełniacza o większej gęstości niż gęstość osnowy powoduje zwiększenie gęstości kompozytu wytworzonego na bazie obu grup materiałów (tabela 1).

Ważną cechą materiałów poliuretanowych używanych do wytwarzania form do odlewania metodą próżniową jest ich wytrzymałość (tabela 2).

Wprowadzenie do osnowy kulek szklanych powoduje, że zwiększa się naprężenie przy wydłużeniu o 100 % (σ_{100}) kompozytów na bazie P, a zmniejsza się – kompozytów na bazie PUR. W wypadku próbek P10 i P20 może to wynikać ze zwiększonej wartości SSF , natomiast właściwości wytrzymałościowe próbki P30 są wypadkową wartości SSF i liczby wiązań wodorowych między seg-

mentami sztywnymi i giętkimi poliuretanowej osnowy. Wartość naprężenia σ_{100} próbki PUR20 jest mniejsza niż σ_{100} próbki PUR, co może być skutkiem zwiększenia udziału wiązań wodorowych łączących grupy N-H z tlenem segmentu giętkiego. W wypadku PUR30, w porównaniu z PUR20, nie obserwuje się zmiany σ_{100} .

Dodatek do osnowy zarówno P, jak i PUR napełniacza w postaci kulek szklanych powoduje zmniejszenie ich wytrzymałości na rozciąganie (R_m) i zwiększenie modułu sprężystości (E). Wyraźny wzrost wartości E próbek P30 i PUR30 może wynikać z zawartości większej liczby wiązań NH-O w tych kompozytach niż w nienapełnionych osnowach P i PUR.

T a b e l a 2. Właściwości wytrzymałościowe wytworzonych kompozytów

T a b l e 2. Strength properties of produced composites

Symbol próbki	σ_{100} , MPa	R_m , MPa	E , MPa	ϵ_r , %	ϵ_{rt} , %	H , °ShA
P	9,0 ± 0,3	27,3 ± 0,6	25,5 ± 0,9	305 ± 19	8,2 ± 0,5	81,5 ± 1,0
P10	10,9 ± 0,5	25,5 ± 0,8	33,7 ± 0,6	306 ± 15	13,8 ± 0,7	82,6 ± 0,6
P20	12,9 ± 0,4	21,3 ± 0,4	39,0 ± 1,3	235 ± 28	11,9 ± 1,1	83,6 ± 0,4
P30	13,6 ± 0,3	20,1 ± 0,3	46,4 ± 0,9	230 ± 22	12,5 ± 0,8	85,7 ± 1,3
PUR	9,6 ± 0,4	30,1 ± 0,7	27,8 ± 0,8	577 ± 45	7,5 ± 0,4	95,2 ± 0,9
PUR10	9,3 ± 0,2	31,1 ± 0,5	21,7 ± 0,6	507 ± 32	7,5 ± 0,5	95,4 ± 0,7
PUR20	7,8 ± 0,5	17,0 ± 0,5	46,0 ± 1,6	365 ± 14	4,0 ± 0,4	96,2 ± 0,5
PUR30	7,9 ± 0,3	12,7 ± 0,4	76,3 ± 2,3	270 ± 18	2,0 ± 0,3	97,4 ± 1,1

T a b e l a 3. Charakterystyka wytworzonych kompozytów na podstawie analizy DMA

T a b e l e 3. Characteristics of produced composites using DMA

Oznaczona właściwość	Symbol próbki							
	P	P10	P20	P30	PUR	PUR10	PUR20	PUR30
$T_{g,DMA}$, °C	-6,3	-6,7	-5,4	-5,3	-1,6	1,7	4,1	12,3
E'_{25} , MPa	53,6	62,4	69,0	96,4	55,1	55,2	58,1	82,3
$tg \delta_{maks}$	0,49	0,46	0,39	0,32	0,38	0,51	0,53	0,54
Vc , mol · m ⁻³	7,39	6,40	2,40	1,98	5,17	5,74	1,28	1,13

Obie grupy kompozytów wykazują różne odkształcenie przy zerwaniu (ϵ_r), przy czym uretanomoczniki charakteryzują się mniejszymi wartościami ϵ_r , różny jest także poziom odkształceń trwałych ($\epsilon_{r,t}$) wytworzonych kompozytów. Wprowadzenie napełniacza do osnowy PUR powoduje korzystne zmniejszenie odkształceń trwałych w porównaniu z ich wartością odpowiadającą materiałowi nienapełnionemu. W wypadku obu grup wytworzonych kompozytów poliuretanowych wraz ze zwiększeniem zawartości napełniacza w osnowie zwiększa się też ich twardość (H).

Analiza krzywych DMA (rys. 5) wskazuje, że wprowadzenie kulek szklanych do osnowy uteranomocznikowej powoduje zmniejszenie, a w wypadku osnowy

poliuretanowej – zwiększenie zachowawczego modułu sprężystości, w porównaniu z jego wartością odpowiadającą materiałom nienapełnionym. Na podstawie przebiegu krzywej $tg \delta$ wyznaczono temperaturę przemiany α ($T_{g,DMA}$). Na krzywych DMA niektórych z analizowanych materiałów obserwuje się występowanie drugiego pików – przemiany β , związanej ze zmianą ruchliwości segmentów makrocząsteczek. Z krzywej zmian modułu zachowawczego wyznaczono wartość modułu w temp. 25 °C (E'_{25}). Wyniki tych analiz zamieszczono w tabeli 3.

Temperatura zeszklenia kompozytów na osnowie PUR jest wyższa niż $T_{g,DMA}$ nienapełnionych poliuretanów, co oznacza, że kulki szklane w istotnym stopniu ograniczają ruch makrocząsteczek osnowy tych kompozytów. Mniejsze zmiany temperatury zeszklenia zaobserwowano w wypadku uretanomoczników i ich kompozytów. Czynnikiem wpływającym również na wzrost temperatury zeszklenia jest udział wiązań wodorowych między grupami N-H i atomem tlenu segmentu giętkiego.

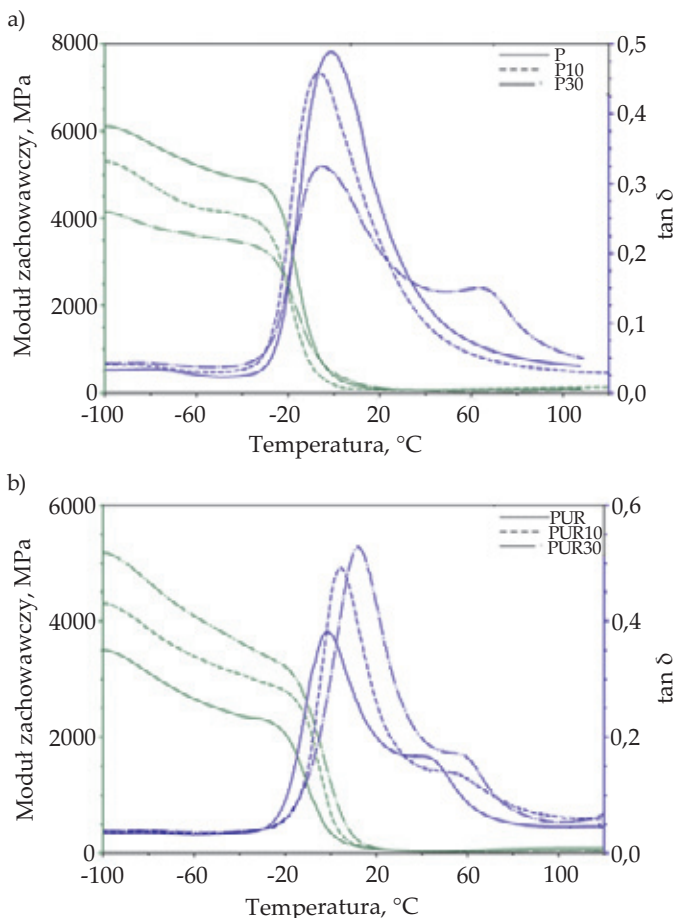
Na podstawie przebiegu krzywej zależności $tg \delta$ od temperatury można ocenić zdolność materiałów do absorpcji energii [22, 23]. Im większa wartość $tg \delta$ tym większa zdolność materiału do absorpcji energii (tabela 3). Obecność napełniacza w postaci kulek szklanych powoduje zmniejszenie tej zdolności kompozytów na osnowie uretanomocznikowej w porównaniu ze zdolnością do absorpcji energii nienapełnionej osnowy P. W wypadku kompozytów PUR, w odniesieniu do nienapełnionej osnowy, stwierdzono zwiększenie $tg \delta$.

Z przebiegu krzywej zmian modułu zachowawczego (E') w funkcji temperatury analizowanych materiałów na podstawie teorii elastyczności Flory'ego (1) [20, 21] wyznaczono gęstość usieciowania (Vc) makrocząsteczek osnowy kompozytów:

$$Vc = \frac{E_T}{3QRT} \quad (1)$$

gdzie: Vc (mol · m⁻³) – gęstość usieciowania, E_T (Pa) – moduł zmierzony w *plateau* stanu wysokoelastycznego, $R = 8,31$ (J · K⁻¹ · mol⁻¹) – stała gazowa, T (K) – temperatura w *plateau* stanu wysokoelastycznego.

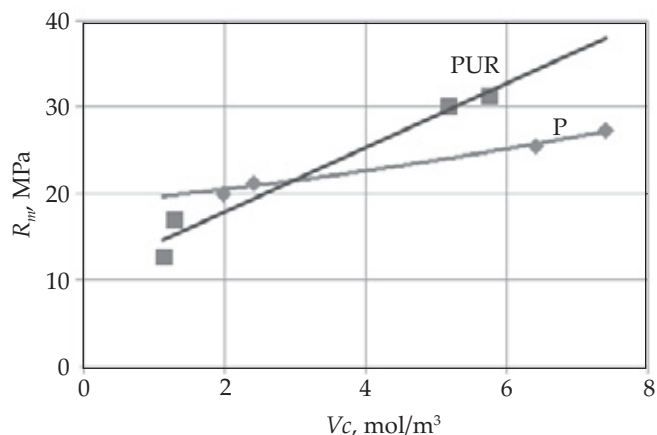
Wprowadzenie napełniacza w postaci kulek szklanych do osnowy P lub PUR wpływa na zmniejszenie gęstości ich usieciowania, co skutkuje także zmniejszeniem wytrzymałości na rozciąganie. Zależność całkowitej gęstości usieciowania: fizycznego (wiązaniami wodorowymi)



Rys. 5. Krzywe DMA wybranych materiałów z obu serii: a) P, b) PUR

Fig. 5. DMA curves of materials selected from both series: a) P, b) PUR

i chemicznego (wiązaniami międzycząsteczkowymi) od wytrzymałości na rozciąganie wytwarzanych kompozytów przedstawia rys. 6.



Rys. 6. Zmiana wytrzymałości na rozciąganie (R_m) obu grup materiałów poliuretanowych w funkcji gęstości usieciowania (V_c)
Fig. 6. Change in tensile strength (R_m) of two groups of polyurethane materials as a function of crosslink density (V_c)

Można stwierdzić, że w wypadku analizowanych kompozytów na bazie uretanomoczników zmiana gęstości usieciowania makrocząsteczek osnowy wpływa na mniejszą zmianę wytrzymałości na rozciąganie tych materiałów niż w wypadku kompozytów na osnowie poliuretanowej.

PODSUMOWANIE

Poliuretany (PUR) i uretanomoczniki (P) są wykorzystywane do wytwarzania metodą odlewania próżniowego form do kształtowania krótkich serii wyrobów z polimerów zaliczanych do różnych grup. Zbadano dwie grupy materiałów poliuretanowych o twardości mniejszej niż 97 °ShA. Modyfikowano je dodatkiem kulek szklanych o wymiarach mikrometrycznych. Wprowadzenie napełniacza do osnowy P lub PUR powoduje zwiększenie lepkości obu rodzajów przedmieszek, ale nieco mniejsze w wypadku uretanomoczników. Dodatek kulek szklanych do osnowy obu grup polimerów zmienia ich budowę chemiczną, co potwierdza przebieg procesu separacji fazowej i zmiana udziału wiązań wodorowych łączących segmenty giętkie i sztywne. Zmienia się też gęstość ich usieciowania, a w konsekwencji wytrzymałość na rozciąganie – obserwowano korzystne zmiany modułu sprężystości oraz odkształceń trwałych osnowy poliuretanowej po wprowadzeniu do niej cząstek napełniacza. Wpływ obecności kulek szklanych na każdą z analizowanych grup materiałów poliuretanowych był różny. Uzyskane wyniki mogą być podstawą do wytypowania materiału do wytwarzania form do kształtowania np. termoplastycznych elastomerów.

Badania przedstawione w artykule były finansowane w ramach projektu Nr PBS1/A5/3/2012, pt.: „Elastomerowe mate-

riaty kompozytowe do zastosowań w układach ciernych przenoszących napęd w warunkach ekstremalnych obciążeń, stosowanych w napędach maszyn i urządzeń transportowych” oraz w ramach projektu Nr DOB-BI06/02/2014, pt.: „Opracowanie metod neutralizacji zagrożenia wybuchu wytwarzanych zbiorników z gazami technicznymi w tym alternatywnymi źródłami zasilania w środowisku pożarowym na potrzeby ratowników biorących udział w akcjach ratowniczo-gaśniczych”.

LITERATURA

- [1] Yan X., Gu P.: *Computer-Aided Design* **1996**, 28, 307.
- [2] Xu S., Li D., Lu B., Tang Y.: *Rapid Prototyping Journal* **2007**, 13, 99.
<http://dx.doi.org/10.1108/13552540710736786>
- [3] He J., Li D., Lu B.: *Rapid Prototyping Journal* **2006**, 12, 198.
<http://dx.doi.org/10.1108/13552540610682705>
- [4] Klosterman D., Chartoff R., Graves G. i in.: *Composites, Part A* **1998**, 29, 1165.
- [5] Williams R.R., Howard W.E., Martin S.M.: *Rapid Prototyping Journal* **2011**, 17, 92.
<http://dx.doi.org/10.1108/13552541111113835>
- [6] Dirkwager R.M., Liang S., Tanner J.A.: *ACS Sensors* **2016**, 1 (4), 420.
<http://dx.doi.org/10.1021/acssensors.5b00175>
- [7] Gebhardt A.: „Rapid Prototyping”, Carl Hanser Verlag, Munich 2003.
- [8] Meyer R.: „Euro-u Rapid 2005”, Fraunhofer Allianz Rapid Prototyping, Leipzig 2005.
- [9] Rosochowski A., Matuszak A.: *Journal of Materials Processing Technology* **2000**, 106, 191.
- [10] Jijotiya D., Verma P.L., Bajpai L., Manoria A.: *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering* **2013**, 3 (6), 610.
- [11] Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J. i in.: „Materiały poliuretanowe”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2014.
- [12] Zhao G., Wang T., Wang Q.: *Plastics research online* **2011**. <http://dx.doi.org/10.1002/spepro.003956>
- [13] Amos S., Yalcin B.: „Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds”, 1st Edition, Elsevier 2015.
- [14] Ribeiro da Silva V., Mosiewicki M.A., Yoshida M.I. i in.: *Polymer Testing* **2013**, 32, 438.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymeresting.2013.01.002>
- [15] Jiao L., Xiao H., Wang Q., Sun J.: *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98, 2687.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2013.09.032>
- [16] Ning L., Coleman M.M., Skovaneck D.J. i in.: *Macromolecules* **1998**, 21, 59.
<http://dx.doi.org/10.1021/ma00179a014>
- [17] Pretsch T., Jakob I., Müller W.: *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94, 61.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2008.10.012>

- [18] Filip D., Maccoinchi D., Ioanid G.E., Vlad S.: *Polimery* **2010**, 55, 358.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.777>
- [19] Ryszkowska J.: *Polimery* **2012**, 57, 777.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.777>
- [20] Krongauz V.V.: *Thermochimica Acta* **2010**, 70, 503.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2010.03.011>
- [21] Saliba C.C., Oréface R.L., Rubens J. i in.: *Polymer Testing* **2005**, 24, 819.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.07.008>
- [22] Wang T., Chen S., Wang Q., Pei X.: *Materials and Design* **2010**, 31, 3810.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.03.029>
- [23] Cao Q., Li Y., Jing B., Liu P.S.: *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 5266.

**Zakład Tworzyw Sztucznych Politechniki Poznańskiej
i Sekcja Tworzyw Sztucznych OW SIMP w Poznaniu**

serdecznie zapraszają przedstawicieli nauki i przemysłu do udziału

w XIII Konferencji Naukowo-Technicznej

**KIERUNKI MODYFIKACJI I ZASTOSOWAŃ
TWORZYW POLIMEROWYCH**

połączonej z **Profesorskimi Warsztatami Naukowymi**

„Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”

Rydzyna, 15–17 maja 2017 r.

Celem Konferencji jest prezentacja i dyskusja naukowa dotycząca modyfikacji, charakterystyki strukturalnej, oceny właściwości oraz przetwórstwa tworzyw polimerowych, a także nowych zastosowań polimerów w wielu gałęziach gospodarki.

Koszt uczestnictwa w Konferencji obejmujący: materiały konferencyjne, wyżywienie, zakwaterowanie i imprezy towarzyszące wynosi **1100 zł (w tym VAT)**.

Konferencja odbędzie się w Centrum Postępu Technicznego SIMP w Rydzynie k. Leszna.

Więcej informacji dotyczących rejestracji, sposobu wnoszenia opłaty, zgłaszania wystąpień i posterów znajdziecie Państwo na stronie: **www.zts-rydzyna2017.pl**

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego

dr hab. inż. Marek Szostak

Przewodniczący Konferencji

prof. dr hab. inż. Tomasz Sterzyński