

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

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Tworzyw Sztucznych

Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

## Synteza oraz właściwości termiczne i aplikacyjne anionomerów poli(uretanowo-dimetylosiloksanowych)

### Cz. I. BADANIA STRUKTURALNE

**Streszczenie** — Anionomery poli(uretanowo-dimetylosiloksanowe) (PUR-PDMS) otrzymano metodą 3- lub 4-etapową, przy użyciu diizocyjanianu izoforonu (IPDI) i poli(oksytetrametyleno)diolu (PTMG), którego część zastępowano polidimetylosiloksanami (PDMS) różniącymi się strukturą łańcucha. W charakterze związku jonogenego wbudowującego się do łańcucha poliuretanu użyto kwasu 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowego (DMPA), neutralizowanym trietyloaminą (TEA), przedłużaczem zaś była etylenodiamina (EDA). Strukturę otrzymanych polimerów potwierdzono analizą widm IR. Metodą chromatografii żelowej (GPC) wykazano zasadnicze różnice w rozkładzie ciężaru cząsteczkowego anionomerów syntezowanych z udziałem  $\alpha,\omega$ -dihydroksypolidimetylosiloksanu i dihydroksylsiloksanu, w którym obie pierwszorzędowe grupy -OH były usytuowane na jednym końcu łańcucha. Metodą DSC stwierdzono ograniczony stopień separacji fazowej w uzyskanych anionomerach, na co wskazywała obecność dwóch obszarów związanych z przejściami fazowymi II rodzaju, którym przypisano temperaturę zeszklenia w zakresie  $T_{g1} = -27 - -30$  °C — odpowiadającym przemianom w segmentach elastycznych oraz w zakresie  $T_{g2} = 52 - 72$  °C, charakterystycznym dla przemiany fazowej zachodzącej w obrębie segmentów sztywnych. Wykazano przy tym szczególnie wyraźny plastyfikujący wpływ PDMS, charakteryzującego się obecnością grup hydroksylowych po jednej stronie łańcucha.

**Słowa kluczowe:** poliuretany, polisiloksan, anionomery, łańcuch boczny, badania strukturalne.

SYNTHESIS, THERMAL AND PERFORMANCE PROPERTIES OF POLY(URETHANE-DIMETHYLSILOXANE) ANIONOMERS. Part I. STRUCTURAL STUDIES

**Summary** — Poly(urethane-dimethylsiloxane) anionomers (PUR-PDMS) were synthesized in two- or three-stage process, with the use of isophorone diisocyanate (IPDI) and poly(oxytetramethylene)diol (PTMG), partially replaced by polydimethylsiloxane diols (PDMS) with different chain structures. 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid (DMPA) neutralized with triethylamine (TEA) was used as the ionogenic component built into the polyurethane chain and ethylenediamine (EDA) as the extender. The structure of the synthesized polymers was confirmed by FT-IR analysis. By using gel permeation chromatography (GPC) method, the basic differences in molecular weight distribution of the anionomers synthesized with  $\alpha,\omega$ -dihydroxy polydimethylsiloxane and dihydroxysiloxane with both primary -OH groups located at the same end of the chain. From DSC studies it was found that the obtained anionomers show a limited degree of phase separation, which was indicated by the presence of two regions associated with second order phase transitions. They were ascribed to the glass transition temperatures in the range of  $T_{g1} = -27 - -30$  °C, corresponding to soft segments transitions and  $T_{g2} = 52 - 72$  °C, related to the phase transitions of hard segment domains. A particularly pronounced plasticizing effect was demonstrated by PDMS with two hydroxyl groups at one side of the chain.

**Keywords:** polyurethanes, polysiloxanes, anionomers, pendant chain, structural studies.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: lbyczynski@prz.edu.pl

## WSTĘP

Poli(uretano-siloksany) (PUR-SI) są polimerami sytuowanymi na pograniczu związków organicznych i nieorganicznych. Otrzymuje się je w wyniku zastąpienia części segmentów elastycznych w poliuretanach, hydrofobowymi łańcuchami polisiloksanowymi. Materiały takie, dzięki połączeniu właściwości poliuretanów (PUR), takich jak: duża wytrzymałość na rozciąganie i odporność korozyjna, z dobrą stabilnością termiczną, niską temperaturą zeszklenia (poniżej  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) oraz małą swobodną energią powierzchniową polidimetylosiloksanów (PDMS), znalazły zastosowanie do produkcji membran, powłok ochronnych i implantów medycznych [1–3]. Dużą grupę zaliczaną do polimerów poli(uretanowo-siloksanowych) stanowią modyfikowane liniowymi siloksanami elastomery, które mogą być dodatkowo sieciowane za pomocą, np. rozgałęzionych poliestrów lub silseskwioxanów [4–6]. Wbudowanie do łańcucha poli(uretano-siloksanów) centrum jonowego, jakim najczęściej jest kwas 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowy, pozwala na otrzymanie anionomerowej struktury, dzięki temu uzyskuje się poliuretany łatwo dyspergowalne lub nawet rozpuszczalne w wodzie. Materiały tego typu, ze względu na swoje właściwości a także stale rosnące wymagania związane z ochroną środowiska naturalnego, są w ostatnich latach przedmiotem licznych badań [7–10].

Anionomery poli(uretanowo-siloksanowe) wytwarza się opierając się głównie na, zakończonych obustronnie grupami hydroksylowymi bądź aminowymi, liniowych polidimetylosiloksanach, które w łańcuchu PUR zastępują część segmentów elastycznych, pochodzących od klasycznych polioli [9]. Znane są również nieliczne publikacje dotyczące modyfikacji jonomerów PUR polisiloksanami które, dzięki obecności reaktywnych grup po jednej stronie łańcucha siloksanowego, wbudowują się do głównego łańcucha jonomeru jako boczne odgałęzienie. Badania nad polimerami tego typu są skoncentrowane przede wszystkim na zmniejszaniu ich swobodnej energii powierzchniowej, wykorzystującym możliwość łatwiejszej migracji PDMS do powierzchni powłoki otrzymanej z anionomeru [10, 11].

Chen i współpr. [10] badali układ PUR-PDMS, w którym boczny łańcuch polidimetylosiloksanowy był połączony z głównym łańcuchem poliuretanowym grupami mocznikowymi. Wzrost zawartości PDMS wpływał na zwiększenie hydrofobowości powłoki kopolimeru, ale zarazem pogorszeniu ulegały jego właściwości mechaniczne. Tłumaczono to tym, że cząsteczki PDMS dodanego w ilości większej niż 9 %, przedostając się z powierzchni polimeru do jego wnętrza wpływały na zmniejszenie upakowania w obrębie fazy zbudowanej ze sztywnych segmentów uretanowych, odpowiedzialnych za wytrzymałość mechaniczną.

Podobnie zachowywała się powłoka uzyskana z anionomeru poli(uretanowo-siloksanowego), w którym zastosowany polidimetylosiloksan charakteryzował się

obecnością po jednej stronie łańcucha dwóch grup hydroksylowych. W porównaniu z jonomerami PUR, syntezowanymi przy użyciu klasycznego  $\alpha,\omega$ -polidimetylosiloksanodiolu, otrzymana powłoka, zgodnie z przewidywaniami wykazywała mniejszy maksymalny kąt zwilżania, porównywalny z kątem zwilżania niepolarnych kauczuków silikonowych. Może to świadczyć o wyraźnej tendencji łańcuchów PDMS do ustawiania się częścią hydrofobową ku powierzchni, co przyczyniało się do wyraźnego zmniejszenia wartości swobodnej energii powierzchniowej [11, 12].

W niniejszej publikacji zaprezentowano wyniki badań nad syntezą anionomerów poli(uretanowo-siloksanowych), otrzymywanych metodą prepolimerową z udziałem diizocyjanianu izoformonu, poli(oksytetrametyleno)diolu oraz poli(dimetylosiloksan)diolu. W charakterze związku jonogenego wbudowującego się do łańcucha PUR użyto kwasu 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowego, a jako reagentu tworzącego przeciwjony dodatnie – trietyloaminy, przedłużaczem była natomiast etylenodiamina. W syntezie kopolimerów zastosowano  $\alpha,\omega$ -polidimetylosiloksanodiol oraz, alternatywnie, polidimetylosiloksanodiol, charakteryzujący się obecnością dwóch grup hydroksylowych po jednej stronie łańcucha oligomerowego.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## Materiały

Diizocyjanian izoformonu (IPDI), poli(oksytetrametyleno)glikol (PTMG,  $M_n = 1000$ ), kwas 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowy (DMPA) oraz dilaurynian dibutylocyny (DBTDL) uzyskano z firmy Aldrich. Dwa rodzaje poli(dimetylosiloksan)dioli (PDMS) o symbolach X22-160AS oraz X22-176B (tabela 1) otrzymano z firmy Shin-Etsu (Japonia). Trietyloaminę (TEA), etylenodiaminę (EDA) oraz *N*-metylopirolidon (NMP) z firmy Aldrich, przed użyciem suszono przez tydzień nad sitami molekularnymi 4Å.

T a b e l a 1. Struktury użytych polidimetylosiloksanów

T a b l e 1. Structures of the used polydimethylsiloxanes


PDMS	Struktura	$\bar{M}_n$
X22-160AS	$\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$	$\approx 1000$
X22-176B	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}_1-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]_n-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right]-\text{C}_3\text{H}_6-\text{R}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$	$\approx 2700$

## Wytwarzanie anionowych dyspersji poli(uretanowo-siloksanowych)

Do syntezy anionomerów poli(uretanowo-siloksanowych) użyto diizocyjanianu izoformonu i poli(oksytetra-

T a b e l a 2. Skład anionomerów PUR-PDMS

T a b l e 2. Composition of PUR-PDMS anionomers

Symbol serii	IPDI	PTMG	DMPA	EDA	NCO/OH	Liczba etapów	Rodzaj użytego PDMS/struktura łańcucha
I1,5Sy <sup>*)</sup>	3	1–0,7	1	1	1,5	4	X22-160AS HO—OH
B1,5Sy <sup>*)</sup>	3	1–0,7	1	1	1,5	3	
I2,0Sy <sup>*)</sup>	4	1–0,7	1	2	2,0	4	
X1,5Sy <sup>*)</sup>	3	1–0,9	1	2	1,5	4	 X22-176B

<sup>\*)</sup> y — % mas. PDMS (0–15 %), zastępujący część PTMG.

<sup>\*)</sup> y — wt. % PDMS (0–15 %), replacing the part of PTMG.

metyleno)glikolu, którego część (ok. 15 % mas.) zastępowano oligomerami polidimetylosiloksanowymi o strukturze podanej w tabeli 1. W charakterze centrum jonowego zastosowano kwas 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowy, neutralizowany trietyloaminą. Na końcowym etapie otrzymane prepolimery przedłużano etylenodiaminą. Uzyskano 4 serie anionomerów, różniące się między sobą ilością i rodzajem zastosowanego PDMS, stosunkiem molowym grup izocyjanianowych do hydroksylowych NCO/OH oraz metodą prowadzenia syntezy. W tabeli 2 przedstawiono ogólny skład chemiczny serii syntezowanych anionomerów PUR-PDMS. Symbole próbek należy interpretować następująco: pierwsza litera określa liczbę etapów syntezy oraz zastosowany siloksan (I, X — metoda 4-etapowa, B — metoda 3-etapowa), liczba następująca po tej literze to stosunek molowy grup NCO/OH, a po literze S udział wyrażony w % mas. PDMS w anionomerze, np.: symbol I1,5S3% oznacza próbkę syntezowaną metodą 4-etapową, stosunek grup NCO/OH wynosił 1,5, a zawartość  $\alpha,\omega$ -dihydroksypolidimetylosiloksanu stanowiła 3 % mas.

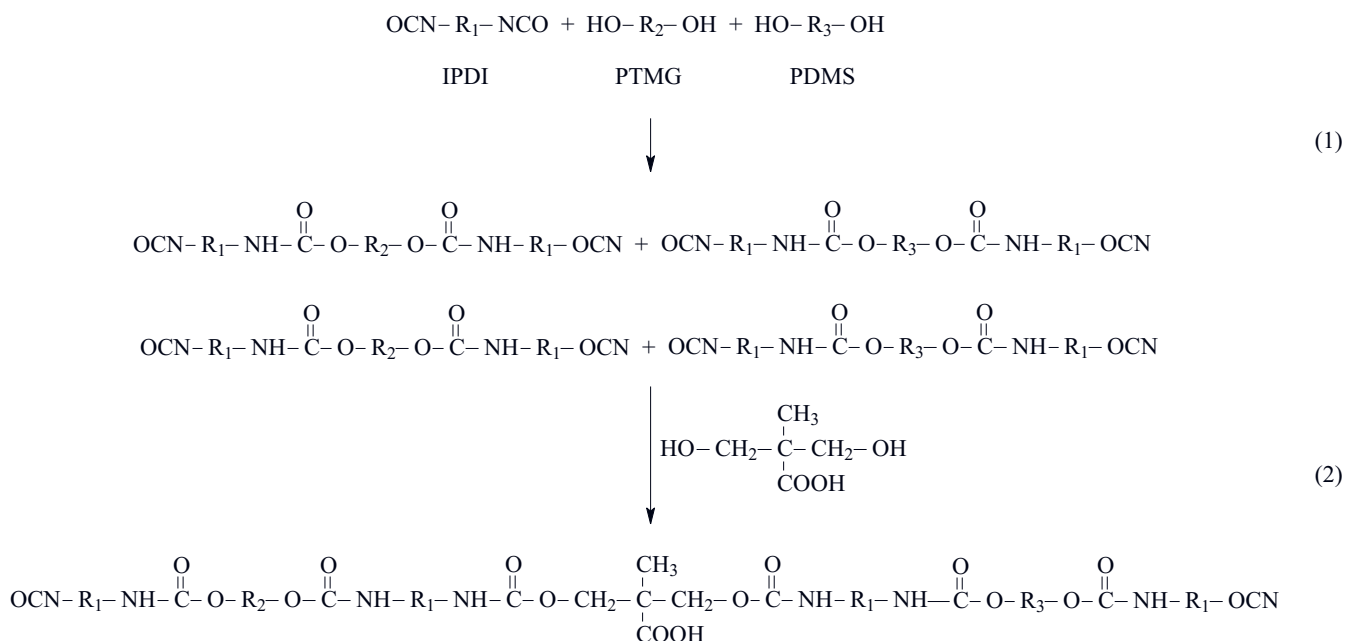
### Synteza 4-etapowa

Etap I: Synteza prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego

Do kolby zawierającej odpowiednią ilość IPDI wkrapiano przez ok. 5 min stopiony w oddzielnym naczyniu PTMG, zawierający wymaganą dla danej serii ilość określonego rodzaju PDMS. Po wdropleniu całości mieszaniny polioliowej dodawano pierwszą porcję katalizatora (DBTDL). Reakcję poliaddycji prowadzono w temp. ok. 60 °C aż do osiągnięcia, oczekiwanej na podstawie przyjętej stechiometrii, zawartości wolnych grup -NCO. Ich ilość kontrolowano podczas syntezy co ok. 30 min. Proces syntezy prepolimeru prowadzony w ciągu ok. 1 h obrazuje reakcja (1).

Etap II: Wbudowywanie dihydroksykwasu (DMPA)

Po uzyskaniu w otrzymywanym prepolimerze założonej ilości wolnych grup izocyjanianowych, rozpoczęto kolejny etap syntezy — wbudowywanie DMPA do łańcucha prepolimeru. W tym celu, w ciągu ok. 10 min, dodawano odpowiednią ilość DMPA rozpuszczonego w NMP





kowaniu nieprzereagowanej aminy roztworem HCl wobec błękitu bromofenolowego jako wskaźnika [13].

### Spektroskopia IR

Widma IR rejestrowano za pomocą spektrofotometru Paragon 1000 FT-IR, w zakresie  $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ , stosując technikę ATR. Otrzymane widma przedstawiono w postaci zależności transmitancji (%) w funkcji liczby falowej  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

### Chromatografia żelowa (GPC)

Ciężary cząsteczkowe wyznaczano metodą GPC przy użyciu chromatografu Alliance GPCV 2000 firmy Waters, wyposażonego w układ kolumn HT 3 (500–30 000), HT 4 (5000–600 000) z wypełnieniem PLgel 20  $\mu\text{m}$  MIXED-A (2000-40 000 000) i 2 detektory: różnicowy detektor refraktometryczny oraz detektor wiskozymetryczny. Próbkę rozpuszczano w 1,2,4-trichlorobenzynie (TCB) z dodatkiem stabilizatora Santanox-R (0,25  $\text{g}/\text{dm}^3$ ) w temp.  $135\text{ }^\circ\text{C}$  w ciągu 24 h. W przypadku niecałkowitego rozpuszczenia badanych próbek, analizowano roztwory oddzielone od osadów. Rzeczywiste stężenie próbek było równe ok.  $16,0\text{ mg}/\text{cm}^3$ . Natężenie przepływu TCB wynosiło  $1,0\text{ cm}^3/\text{min}$ , czas jednej analizy – 45 min. Rozdział chromatograficzny przeprowadzono w temp.  $135\text{ }^\circ\text{C}$ . Do interpretacji otrzymanych chromatogramów wykorzystano krzywą kalibracji wykonaną na wzorcach polistyrenowych o ciężarach cząsteczkowych 1200–4 000 000. Do obliczeń zastosowano następujące wartości stałych w równaniu Marka-Houwinka, odnoszących się do PS:  $K = 0,00012$  i  $\alpha = 0,707$ .

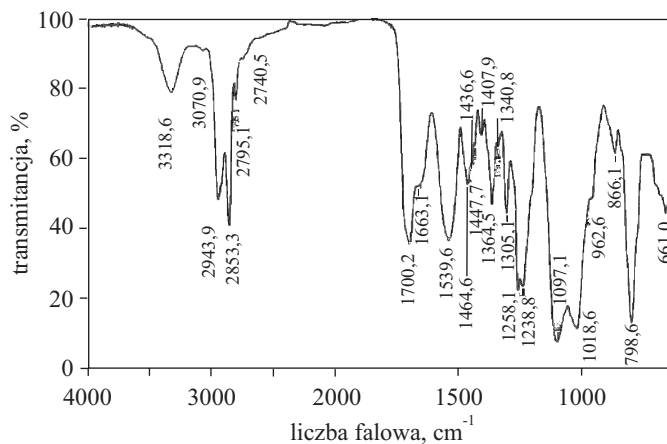
### Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Badania metodą mikrokalorymetrii różnicowej (DSC) wykonano za pomocą aparatu DSC200 firmy Netzsch. Pomiary przeprowadzono z szybkością ogrzewania  $5\text{ deg}/\text{min}$ , w atmosferze argonu, w temperaturze z przedziału  $-130\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ , stosując otwarte aluminiowe naczynko pomiarowe, masa próbki wynosiła ok. 3,7 mg.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Struktura chemiczna anionomerów PUR-PDMS

Na rys. 1 zaprezentowano przykładowe, reprezentatywne dla każdej serii syntezowanych polimerów, widmo IR otrzymanego anionomeru. Stwierdzono obecność pasm charakterystycznych zarówno dla poliuretanów, jak i polisiloksanów, w szczególności pasm pochodzących od drgań walencyjnych N-H uretanów ok.  $3320\text{ cm}^{-1}$ , I pasma amidowego grupy karbonylowej ok.  $1700\text{ cm}^{-1}$  i II pasma amidowego pochodzącego od drgań deformacyjnych N-H ok.  $1530\text{ cm}^{-1}$ . O wbudowaniu się siloksanu do łańcucha kopolimeru świadczy obecność



Rys. 1. Widmo IR anionomeru X1,5S13%  
Fig. 1. IR spectrum of anionomer X1,5S13%

pasm walencyjnych: Si-O-Si ok.  $1017$  i  $1097\text{ cm}^{-1}$  oraz Si-C ok.  $800\text{ cm}^{-1}$  a także deformacyjnych Si-CH<sub>3</sub> ok.  $1257\text{ cm}^{-1}$ . To ostatnie jednak, w przypadku małej zawartości PDMS w polimerze, jest niewidoczne, gdyż pokrywa się z silnym pasmem drgań rozciągających C-O ok.  $1240\text{ cm}^{-1}$ .

### Rozkład ciężaru cząsteczkowego

Analizy GPC wykonano, przede wszystkim w celu sprawdzenia wpływu sposobu prowadzenia poliaddycji, tzn. stosunku molowego grup -NCO do -OH oraz struktury użytego polisiloksanu, na wielkość i budowę tworzących się makrocząsteczek poli(uretanowo-siloksanowych). W tabeli 3 przedstawiono, wyznaczone na podstawie przyjętej kalibracji, parametry rozkładu ciężarów cząsteczkowych (RCC) badanych PUR-PDMS. Wielkość i charakter RCC określają: liczbowo średni ( $\bar{M}_n$ ), wagowo średni ( $\bar{M}_w$ ) i lepkościowo średni ( $\bar{M}_v$ ) ciężar cząsteczkowy oraz stopień polidispersyjności ( $P$ ).

T a b e l a 3. Parametry RCC otrzymanych anionomerów PUR-PDMS

T a b l e 3. Molecular weight distribution parameters (RCC) of the obtained PUR-PDMS anionomers

Symbol próbki	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_v$	$P$
I1,5S0%	1265	7577	5736	5,99
I1,5S3%	1042	3891	1903	3,73
B1,5S0%	1368	3691	2299	2,70
B1,5S3%	1137	3143	1953	2,76
I2,0S0%	2499	9019	4346	3,61
I2,0S3%	1492	4590	2815	3,07
X1,5S3%	3539	54 144	19 495	15,30

Stwierdzono, że anionomery PUR-PDMS są oligomerami o  $\bar{M}_w$  z zakresu 3100–9000, co sugeruje, że proces poliaddycji zakończył się po wytworzeniu pre-

polimeru uretanowego zawierającego maksymalnie 8–10 merów IPDI i PTMG lub PDMS przedłużonego kwasem 2,2-bis(hydroksymetylo)propionowym oraz dodatkowo — już w środowisku wodnym — etylenodiaminą. Zaobserwowano, że anionomery syntezowane w układzie, gdzie stosunek zawartości grup NCO/OH był równy 2, charakteryzują się większym ciężarem cząsteczkowym. Takie zjawisko jest zrozumiałe, ponieważ w takim przypadku, w warunkach poliaddycji tworzyły się prepolimery uretanowo-izocyjanianowe o większej ilości składników zakończonych grupami -NCO, które ulegały następnie przedłużaniu z udziałem etylenodiaminy. Stwierdzono ponadto, że częściowe zastąpienie PTMG  $\alpha,\omega$ -dihydroksypolidimetylosiloksanem powoduje, że uzyskuje się PUR-PDMS o zdecydowanie mniejszej wartości  $\overline{M}_w$  w porównaniu z wartością  $\overline{M}_w$  anionomeru PUR bez polisiloksanu. Taki efekt może się wydawać zaskakujący, zwłaszcza że dotyczy kopolimeru syntezowanego metodą 4-etapową, z założenia preferującą w miarę kontrolowany stopniowy wzrost makrocząsteczek. Jest to dodatkowy dowód na to, że obecność polisiloksanu wpływa w zdecydowany sposób na strukturę syntezowanych anionomerów. Mniejsze wartości ciężarów cząsteczkowych anionomerów modyfikowanych polisiloksanem są prawdopodobnie wynikiem tego, że przedłużacz łatwiej reaguje z grupami -NCO obecnymi na powierzchni cząsteczki dyspersji niż w jej wnętrzu. Może to być skutkiem utrudnionej dyfuzji etylenodiaminy do wnętrza reaktywnej chemicznie miceli, tworzącej się samorzutnie podczas dyspergowania w wodzie prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego z wbudowanym polisiloksanem o długim łańcuchu hydrofobowym. Podobne tłumaczenie można znaleźć w pracy [14], dotyczącej syntezy anionomerów poliuretanowych niezawierających polisiloksanu. Próbka X1,5S3% odznaczała się wielokrotnie większym wagowo średnim ciężarem cząsteczkowym anionomeru niż pozostałe analizowane kopolimery. Za zaobserwowany fakt jest odpowiedzialna struktura polisiloksanu zakończonego dwiema grupami -OH, umiejscowionymi po tej samej stronie łańcucha — są to I-rzędowe grupy hydroksylowe, stosunkowo łatwo wbudowujące się do prepolimerów uretanowo-izocyjanianowych (por. tabela 1). Wartość  $\overline{M}_w$ , szacowana na ok. 50 000 nie jest wiarygodna ze względu na nietypowy kształt makrocząsteczki, tj. znaczne jej rozgałęzienia — nieuzasadniające zastosowanie standardowej kalibracji polistyrenowej, dopuszczalnej w przypadku liniowych polimerów. Makrocząsteczki polimeru zawierające tego typu polisiloksan, ze względu na obecne w łańcuchach rozgałęzienia, mogą w warunkach rozdziału chromatograficznego tworzyć pozornie duże objętościowo aglomeraty i w wyniku dużej objętości solwatacji eluować przy mniejszych objętościach retencji niż polimery liniowe, co skutkuje przypisaniem im pozornie dużego ciężaru cząsteczkowego.

### Analiza termiczna

W tabeli 4 zebrano wartości  $T_g$  określone na podstawie zarejestrowanych termogramów DSC syntezowanych anionomerów. Wyznaczono dwie temperatury zeszklenia w zakresach temperatury ujemnej  $T_{g1} = -27$ – $-30$  °C oraz dodatniej  $T_{g2} = 52$ – $72$  °C.  $T_{g1}$  jest związana z przemianami w segmentach elastycznych, w skład których wchodzi polieteryne łańcuchy pochodzące od PTMG oraz PDMS, wyższa natomiast  $T_{g2}$  charakteryzuje przemiany fazowe zachodzące w sztywnych segmentach uretanowych i mocznikowych, wywodzących się z IPDI,

T a b e l a 4. Interpretacja termogramów DSC

T a b l e 4. Interpretation of DSC thermograms

Symbol próbki	$T_{g1}$ , °C	$T_{g2}$ , °C
I1,5S0%	-33,5	63,4
I1,5S3%	-33,4	61,2
I1,5S15%	-27,7	64,8
B1,5S0%	-32,0	67,9
B1,5S3%	nie obserwowano	66,2
B1,5S15%	-34,7	69,2
I2,0S0%	-37,6	71,7
I2,0S3%	-32,3	66,2
I2,0S13%	-32,6	67,1
X1,5S3%	-34,9	61,9
X1,5S13%	-30,6	52,0

DMPA i etylenodiaminy. Dla porównania podana w literaturze temperatura zeszklenia „czystych” PTMG oraz PDMS, charakteryzujących się wartością  $\overline{M}_n \approx 1000$  wynosiła, odpowiednio,  $-96$  °C oraz  $-109,5$  °C [15]. Należy zauważyć, że tak mała, bliska temperatury zeszklenia PDMS wartość  $T_{g1}$  była obserwowana głównie w tych kopolimerach PUR-PDMS, w których udział polidimetylosiloksanu wynosił ponad 20 % mas. w odniesieniu do masy segmentów elastycznych, co tłumaczono znacznym rozdziałem faz [15–17]. W przypadku jonimerów PUR temperatura zeszklenia segmentów elastycznych ulega podwyższeniu. Wniosek taki wydaje się zasadny w świetle przeprowadzonych badań, pozwala bowiem wytłumaczyć brak, na zarejestrowanych termogramach DSC, wartości temperatury zeszklenia charakterystycznej dla PDMS. Spośród próbek niemodyfikowanych polisiloksanem, najniższą wartością  $T_{g1} = -37,6$  °C oraz najwyższą  $T_{g2} = 71,7$  °C charakteryzuje się anionomer I2,0S0%. Prawdopodobnie jest to spowodowane możliwością tworzenia się większej liczby wiązań wodorowych w segmentach sztywnych anionomerów tej serii, co wpływa na większy rozdział faz. Wraz ze wzrostem zawartości PDMS obserwuje się wzrost  $T_{g1}$ , co w pewnym stopniu może być spowodowane mieszalnością fazową, wcześniej odnotowaną w literaturze [15, 18, 19]. Wpływ

obecności polisiloksanów na  $T_{g2}$  jest najwyraźniejszy w serii X1,5Sy. Wraz ze wzrostem zawartości PDMS temperatura zeszklenia segmentów sztywnych ulega obniżeniu o ponad 11 stopni w przypadku anionomeru X1,5S13% w stosunku do  $T_g$  próbki niemodyfikowanej. W tym przypadku ujawnia się już plastyfikujący wpływ polisiloksanu X22-176B, który dzięki swojej strukturze wbudowuje się do głównych łańcuchów PUR jako odgałęzienie, powodując rozsuwanie się pozostałych łańcuchów.

#### WNIOSKI

Zsyntetyzowano cztery serie anionomerów poli(uretanowo-siloksanowych), różniące się, m.in. stosunkiem zawartości grup NCO/OH, liczbą etapów syntezy oraz strukturą zastosowanego polidimetylosiloksanu, wbudowanego jako łańcuch główny lub boczne odgałęzienie.

Uzyskane anionomery PUR-PDMS są oligomerami o  $\bar{M}_w$  w zakresie 3100–9000. Polimery syntezowane w warunkach większej wartości stosunku NCO/OH, charakteryzowały się większym ciężarem cząsteczkowym a obecność polisiloksanu miała duży wpływ na ich RCC.

Badania DSC wykazały ograniczoną mieszalność fazową sztywnych i giętkich segmentów, tworzących łańcuchy otrzymanych kopolimerów. Stwierdzono obecność dwóch wartości temperatury zeszklenia, w zakresie  $T_{g1} = -27 - -30$  °C oraz  $T_{g2} = 52 - 72$  °C, związaną z przemianami w segmentach, odpowiednio, giętkich i sztywnych. Wraz ze wzrostem udziału PDMS w polimerze wartość  $T_{g1}$  rosła, co prawdopodobnie wynikało z zaistnienia ograniczonej mieszalności fazowej segmentów giętkich i sztywnych, wpływ ten był najbardziej wyraźny w przypadku użycia polisiloksanu X22-176B, co można tłumaczyć jego strukturą.

W Cz. II przedstawimy wyniki badań właściwości termicznych oraz rezultaty wstępnych badań aplikacyjnych powłok uzyskanych z anionomerów poli(uretanowo-siloksanowych).

#### LITERATURA

1. Król P.: *Prog. Mater. Sci.* 2007, **52**, 915.
2. Rościszewski P., Zielecka M.: „Silikony, właściwości i zastosowanie”, WNT, Warszawa 2002.
3. Rahman M. M., Chun H.-H., Park H.: *J. Coat. Technol. Res.* 2011, **8**(3), 389.
4. Pergal M. V., Antic V. V., Govedarica M. N., Godevac D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, **122**, 2715.
5. Madhavan K., Gnanasekaran D., Reddy B. S. R.: *J. Polym. Res.* 2011, **18**, 1851.
6. Pergala M. V., Dzunuzović J. V., Kićanović M., Vodnik V.: *Russ. J. Phys. Chem. A* 2011, **85**(13), 2251.
7. Gao C. H., Chen M. Y., Ni J. N., Hua J. J.: *Chin. J. Polym. Sci.* 2010, **28**, 219.
8. Zhou H., Gu T., Yang D., Jiang Z.: *Adv. Mater. Res.* 2011, **197–198**, 1281.
9. Król P., Byczyński Ł.: *Przem. Chem.* 2007, **86**, 643.
10. Chen H., Fan Q., Chen D., Yu X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **79**, 295.
11. Chen R. S., Chang C. J., Chang Y. H.: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2005, **43**, 3482.
12. Byczyński Ł. „Badania nad syntezą wodorozcieńczalnych jonomerów poli(uretanowo-siloksanowych)”, praca doktorska, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów 2010.
13. Stagg H. E.: *The Analyst* 1966, **71**, 557.
14. Jhon Y. K., Cheong I. W., Kim J. H.: *Colloids Surf. A* 2001, **179**, 71.
15. Gunatillake P. A., Meijs G. F., McCarthy S. J., Adhikari R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **76**, 2026.
16. Adhikari R., Gunatillake P. A., McCarthy S. J., Meijs G. F.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **78**, 1071.
17. Adhikari R., Gunatillake P. A., Brown M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 1565.
18. Fei G., Shen Y., Wang H., Shen Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 5538.
19. Yen M. S., Tsai P. Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 233.

Otrzymano 27 II 2012 r.

## 15. INTERNATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY CONFERENCE ELASTOMERS'2013 „Science & Industry”

Warsaw, Poland, October 23–25, 2013

Deadline Application Form: till the 30th of April 2013

[www.konferencjaelastomery.ipgum.pl](http://www.konferencjaelastomery.ipgum.pl)