

KRZYSZTOF PIELICHOWSKI^{1),*}, MAŁGORZATA JANCIA¹⁾, EDYTA HEBDA¹⁾, JOANNA PAGACZ¹⁾, JAN PIELICHOWSKI¹⁾, BOGDAN MARCINIEC²⁾, ADRIAN FRAN CZYK³⁾

Poliuretany modyfikowane funkcjonalizowanym silseskwioksanem – synteza i właściwości

Streszczenie – Stosując dwuetapową (prepolimerową) metodę otrzymano segmentowe elastomery uretanowe z wbudowanym chemicznie reaktywnym nanonapełniaczem, którym był funkcjonalizowany poliedryczny oligosilseskwioksan (PDSPOSS). W ramach pierwszego etapu prowadzono poliaddycję w masie 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI, segmenty sztywne) z wbudowanym już na tym etapie nanonapełniaczem oraz z glikolem polioksytetrametylenowym (PTMG, segmenty giętkie). Drugi etap polegał na przedłużaniu łańcucha tak otrzymanego prepolymeru izocyjanianowego za pomocą 1,4-butanodiolu (BD). Zsyntezowano w ten sposób szereg elastomerów uretanowych PUR/PDSPOSS o różnej zawartości PDSPOSS (0, 2, 4 lub 6 % mas.). Budowę chemiczną otrzymanych materiałów analizowano techniką ATR FT-IR. Za pomocą mikroskopu SEM sprzężonego z analizatorem rentgenowskim EDS oraz możliwością tzw. mappingu pokazano strukturę mikrodomenową elastomerów oraz dystrybucję cząsteczek PDSPOSS w elastomerze uretanowym. Właściwości termiczne otrzymanych materiałów badano za pomocą analizy TG i DSC. Na podstawie badań DSC stwierdzono wzrost temperatury zeszklenia segmentów sztywnych wraz ze wzrostem dodatku PDSPOSS. Właściwości termomechaniczne badano za pomocą metody DMA, a otrzymane wyniki świadczą o tym, że modyfikacja za pomocą PDSPOSS daje możliwości poprawy właściwości tłumiących nanohybrydowych elastomerów uretanowych. Badania wytrzymałościowe wykazały, iż dodatek PDSPOSS polepsza również właściwości mechaniczne takich elastomerów.

Słowa kluczowe: elastomery uretanowe, poliedryczny oligosilseskwioksan, materiały nanohybrydowe.

POLYURETHANES MODIFIED WITH FUNCTIONALIZED SILSESQUIOXANE – SYNTHESIS AND PROPERTIES

Summary – Segmental urethane elastomers with built-in chemically reactive nanofiller (propanediolsiloxyl-POSS) were prepared by a two-stage (prepolymer) method. The first stage involved bulk-polyaddition reaction of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI, rigid segments) containing the incorporated POSS nanofiller, with poly(oxytetramethylene) glycol (PTMG, soft segments). In the next stage the chain of such prepared isocyanate prepolymer was extended with 1,4-butanediol (BD, soft segment). In this way a series of urethane elastomers containing different amounts (0, 2, 4, 6 wt. %) of POSS moieties was synthesized. The chemical structure of prepared materials was analysed by ATR FT-IR. Using SEM coupled with EDS and mapping capability, the structure of elastomer microdomains and distribution of PDSPOSS molecules in the urethane elastomer was shown. The thermal properties of the materials were characterized using TG and DSC methods. Based on DSC studies, an increase in the glass transition temperature of hard segments with an increase of PDSPOSS content (which may be related to oligosilsesquioxane moieties embedded in this phase) has been found. Thermomechanical properties were tested using DMA and the results show that modification with PDSPOSS gives a possibility to improve the damping properties of polyurethane nanohybrid elastomers. Strength tests have indicated that the addition of PDSPOSS results also in enhanced mechanical properties of polyurethane elastomers.

Keywords: polyurethane elastomers, polyhedral oligosilsesquioxane, nanohybrid materials.

¹⁾ Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków.

²⁾ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Centrum Zaawansowanych Technologii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

³⁾ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Metaloorganicznej, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

^{*}) Autor do korespondencji; e-mail: kpielich@usk.pk.edu.pl

WSTĘP

Organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe są w ostatnich latach przedmiotem coraz większego zainteresowania z uwagi na swoje właściwości fizykochemiczne, mechaniczne, powierzchniowe, itp., które można modyfikować pod kątem konkretnych zastosowań, m.in. w mikroelektronice. W tego typu materiałach składniki nie są wymieszane jedynie fizycznie, lecz powstają wiązania chemiczne pomiędzy składnikiem organicznym i nieorganicznym. Dzięki temu układy takie charakteryzują się pośrednimi właściwościami odpowiednimi dla materiałów konwencjonalnych, takich jak polimery czy materiały ceramiczne.

Zaletą materiałów hybrydowych organiczno-nieorganicznych jest to, że mogą one korzystnie łączyć, często odmienne, właściwości składników organicznych i nieorganicznych. Daje to możliwość zaprojektowania nietypowych, nowych materiałów charakteryzujących się bardzo różnymi, znanymi i jeszcze nieznanymi właściwościami [1–3].

Jednym ze sposobów otrzymania polimerów nano-hybrydowych jest wbudowanie reaktywnych nieorganicznych nanonapełniaczy w makrołańcuchy tradycyjnych polimerów, takich jak np. elastomery uretanowe. Obok funkcjonalizowanej nanokrzemionki czy też nanorurek węglowych w roli reaktywnego nanonapełniacza coraz częściej stosuje się poliedryczne oligosilseskwioxany (POSS).

POSS ze względu na dobrze zdefiniowaną strukturę cząsteczkową oraz obecność reaktywnych grup (np. grup akrylowych, epoksydowych, karboksylowych, alkoholowych, fenylnych lub fluoroalkilowych) może oddziaływać z matrycą polimerową i modyfikować właściwości polimeru już na granicy faz. Przewagą funkcjonalizowanych POSS w porównaniu z wieloma innymi nanododatkami jest to, że posiadają one zdolność do tworzenia bezpośrednich wiązań chemicznych (kowalencyjnych) przy zachowaniu swej stabilności wymiarowej [4–6]. Obecnie prowadzone są na świecie intensywne badania zmierzające do optymalizacji technologii inkorporowania POSS do różnego rodzaju tworzyw termoutwardzalnych i termoplastycznych w celu poprawy ich właściwości. Analizując wybrane właściwości, stwierdzono na przykład, że POSS nie tylko ogranicza ilość wydzielanego ciepła i zmniejsza ilość toksycznych gazów wydzielonych podczas spalania tworzywa, ale także wpływa na zwiększenie odporności cieplnej. Dodatek POSS do tworzyw polimerowych powoduje również redukcję współczynnika tarcia [7, 8].

Celem niniejszej pracy było opracowanie sposobu otrzymywania nowych elastomerów uretanowych (PUR) modyfikowanych funkcjonalizowanym propandiolosiloksy-POSS (PDSPOSS) i określenie wybranych właściwości otrzymanych układów nano-hybrydowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

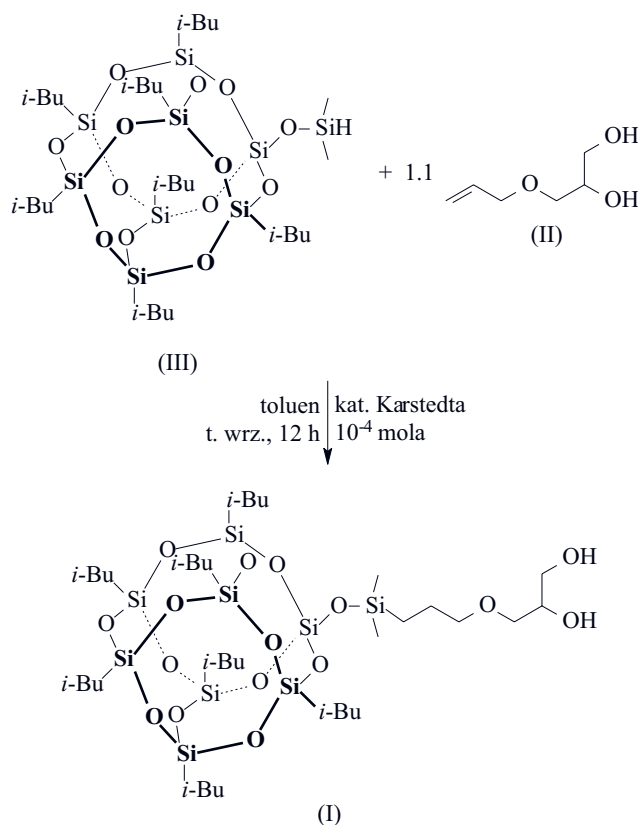
Polioksytetrametylenodiol (PTMG) o nazwie handlowej Terathane[®] 1400 (Invistia, Holandia) charakteryzował się liczbowo średnim ciężarem cząsteczkowym $\bar{M}_n = 1400$. Przed użyciem odwadniano go w suszarce próżniowej w atmosferze argonu pod obniżonym ciśnieniem, w temp. 80 °C, w ciągu 24 h.

4,4'-Diizocyjanianodifenylometan (MDI, Aldrich, Niemcy), o czystości 98 %, w postaci klarownej cieczy był stosowany do syntezy bez dodatkowego oczyszczania.

1,4-Butanodiol (BD, Aldrich, Niemcy), o czystości 99 %, przed użyciem był odwadniany w suszarce próżniowej w atmosferze argonu pod obniżonym ciśnieniem, w temp. 50 °C w czasie 10 h.

1-[3-(2,3-dihydroksypropylo)oksy]propylodimetylosiloksy-3,5,7,9,11,13,15-heptaizobutylo-pentacyklo-[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,5}.1^{7,13}]oktasiloksan [PDSPOSS, wzór (I) na schemacie A], pełniący rolę nanonapełniacza zsyntezowano na drodze reakcji hydrosililowania (schemat A).

PDSPOSS został otrzymany w wyniku reakcji 3-allyloksy-1,2-propanodiolu [wzór (II)] z 1-(dimetylowodorosiloksy)-3,5,7,9,11,13,15-hepta(izobutylo)pentacyklo-[9.5.1.1^{3,9}.1^{5,5}.1^{7,13}]oktasiloksanem [wzór (III)] z wykorzystaniem katalizatora Karstedta [9]. Proces prowa-



Schemat A. Synteza PDSPOSS
Scheme A. Synthesis of PDSPOSS

dzono w temperaturze wrzenia toluenu przez 12 h. Następnie mieszaninę reakcyjną schłodzono, a rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem. W kolejnym etapie dodano heksan i przefiltrowano roztwór przez silikażel w celu usunięcia katalizatora platynowego. Heksan odparowano, a otrzymany osad przemyto trzykrotnie metanolem. Produkt suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 6 h. Krystaliczny produkt o białej barwie otrzymano z wydajnością 85 %.

Strukturę otrzymanego produktu PDSPOSS potwierdzono za pomocą analiz ^1H NMR, ^{13}C NMR oraz ^{29}Si NMR, których wyniki zestawiono poniżej.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0,49 (m, 6H Si- CH_3), 0,80–0,87 (m, 14H CH_2), 1,05–1,12 (m, 42H CH_3), 1,60 (m, 2H CH_2), 2,03–2,15 (m, 7H CH), 3,37 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3,49 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}$), 3,56–3,68 (m, 2H $\text{CH}_2\text{-OH}$; m, 1H CH-OH; s, 2H OH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0,996 (Si- CH_3) 22,9, 23,1 (CH), 24,3, 24,4 (CH_3), 25,9, 26,0 (CH_2), 63,63 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 70,60 (CH-OH), 71,98 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}$), 74,03 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$).

^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): +11,70 (s, 1Si Q^1), -66,9 (s, 3Si, Q^3), -67,4 (s, 4Si, Q^3), -109,6 (s, 1H Q^4).

PDSPOSS przed użyciem suszono w suszarce próżniowej w atmosferze argonu pod obniżonym ciśnieniem, w temp. 80 °C, w ciągu 24 h.

Otrzymywanie elastomerów nanohybrydowych

Uretanowe elastomery nanohybrydowe (PUR/PDSPOSS) o stałej zawartości segmentów polioliowych otrzymano metodą prepolimerową z diizocyjanianu MDI i polioliu PTMG, stosując BD jako przedłużacz łańcucha. Ustalono stałą zawartość segmentów elastycznych w ilości 50 % mas. Do próbki wprowadzano PDSPOSS w ilości 2, 4 lub 6 % mas. Proces prowadzono dwuetapowo.

Etap I polegał na syntezie prepolimeru. W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, uszczelnienie teflonowe i termoparę umieszczano odpowiednią masę MDI. Następnie wkraplano założoną ilość PDSPOSS roz-

puszczonego uprzednio w 1 cm^3 THF_{odw} . Od tego momentu reakcję prowadzono przez 1 h w temp. 80 °C w atmosferze argonu. Po tym czasie do układu wprowadzano PTMG i reakcję kontynuowano jeszcze 2 h. Masy poszczególnych substratów użytych do reakcji podano w tabeli 1.

Etap II polegał na przedłużaniu łańcucha prepolimeru. Po oznaczeniu ilości wolnych grup izocyjanianowych w prepolimerze (metodą ftalilowania wg normy PN-93/C-89052.03) do prepolimeru o temp. 45 °C dodawano obliczoną ilość BD. Całość intensywnie mieszano w reaktorze i odgazowywano. Ciekłą kompozycję wylewano do stalowej formy i umieszczano w suszarce nagrzanej do 110 °C pozostawiając ją tam na 2 h, aby umożliwić zajście reakcji przedłużania łańcucha. Po tym czasie otrzymany nanohybrydowy elastomer uretanowy stabilizowano w 80 °C jeszcze przez ok. 16 h.

Metody badań

Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR FT-IR)

Do badań struktury chemicznej wykorzystano spektrometr FT-IR SPECTRUM 65 firmy Perkin Elmer wyposażony w przystawkę ATR Miracle z kryształem ZnSe. Widma rejestrowano w zakresie średniej podczerwieni 4000–400 cm^{-1} .

Szerokokątowa dyfrakcja rentgenowska (WAXD)

Badania struktury krystalicznej wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego URD6 firmy Seifert wyposażonego w grafitowy monochromator wiązki wtórnej. Stosowano krokową metodę pomiaru, w zakresie kątów rozpraszania 2θ od 3 do 60°, z krokiem 0,1°.

Skaningowa mikroskopia elektronowa z analizatorem rentgenowskim (SEM-EDS)

Badania morfologii powierzchni otrzymanych nanomateriałów PUR/PDSPOSS przeprowadzono z zastosowaniem elektronowego mikroskopu skaningowego FEI E-SEM XL30 z analizatorem rentgenowskim EDS. Zdjęcia mikroskopowe oraz analizę EDS próbek przeprowadzono stosując energię 3,5 keV. Głębokość penetracji z zastosowaniem takiej energii wynosiła ok. 0,1 μm .

Analiza termograwimetryczna (TG)

Stabilność termiczną oznaczano metodą analizy termograwimetrycznej (TG) używając termowagi Netzsch TG 209 w warunkach dynamicznych i stosując następujące warunki: zakres temperaturowy 25–600 °C, szybkość ogrzewania 10 deg/min, atmosfera powietrza, przepływ gazu 20 cm^3/min . Masa próbki wynosiła około 5 mg.

T a b e l a 1. Ilości substratów stosowane do syntezy kompozytów i odpowiadające im nazwy próbek nanohybrydowych PUR/PDSPOSS

T a b l e 1. Amounts of substrates used in the preparation of composites and sample designations of the corresponding PUR/PDSPOSS nanohybrids

Zawartość PDSPOSS % mas.	Masy poszczególnych substratów, g			Symbol próbki
	MDI	PTMG	PDSPOSS	
0	11,70	15,00	0	PUR
2	11,35	15,00	0,60	PUR/PDSPOSS(2 %)
4	10,95	15,00	1,20	PUR/PDSPOSS(4 %)
6	10,54	15,00	1,80	PUR/PDSPOSS(6 %)

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonano wykorzystując aparat Mettler-Toledo 822. Próbkę o masie około 10 mg umieszczono w naczynkach aluminiowych. Rejestrację krzywych DSC wykonano w zakresie temperatur od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, stosując szybkość ogrzewania 10 deg/min .

Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA)

Dynamiczne właściwości mechaniczne badano stosując aparat DMA 242 firmy Netzsch. Próbkę w postaci beleczek o wymiarach $10 \times 5 \times 2\text{ mm}$ poddano rozciąganiu stosując maksymalną wartość siły dynamicznej wynoszącą 5 N . Pomiary wykonano w zakresie temperatur od -100 do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, stosując częstotliwości drgań 1 i 10 Hz , amplitudę drgań równą $120\text{ }\mu\text{m}$ oraz szybkość ogrzewania 2 deg/min .

Właściwości mechaniczne (rozciąganie)

Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu wyznaczano za pomocą maszyny ZWICK 1445/Material testing zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2 oraz PN-EN ISO 527-1 używając po pięć próbek z każdej serii elastomerów PUR/PDSPOSS. Wiosełka do badań miały początkową długość pomiarową $l_0 = 25\text{ mm}$, a ich grubość wynosiła ok. $1,5\text{ mm}$.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Budowa chemiczna

Strukturę chemiczną referencyjnego elastomeru PUR oraz elastomerów PUR modyfikowanych PDSPOSS badano metodą spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR FT-IR).

Obecność grup uretanowych w niemodyfikowanym PUR potwierdza m.in. pasmo absorpcji o liczbie falowej 3318 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających wiązania N-H. Grupy -NH mogą tworzyć wiązania wodorowe z grupami karbonyłowymi w segmentach sztywnych lub grupami eterowymi w segmentach giętkich elastomeru PUR. Charakterystyczne intensywne pasma o liczbach falowych 1107 cm^{-1} oraz 1081 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym C-O-C wskazują na obecność wiązań eterowych segmentów giętkich w strukturze badanego materiału. W widmie ATR FT-IR badanego niemodyfikowanego PUR zaobserwowano również brak pasm absorpcyjnych ($2250\text{--}2275\text{ cm}^{-1}$) charakterystycznych dla wolnych grup izocyjanianowych -NCO, co wskazuje na pełne przereagowanie tych grup z grupami hydroksylowymi -OH i utworzeniu wiązań uretanowych.

Szczegółową interpretację widma ATR FT-IR referencyjnego elastomeru uretanowego zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Interpretacja widma ATR FT-IR referencyjnego elastomeru PUR

Table 2. Interpretation of an ATR FT-IR spectrum of PUR reference elastomer

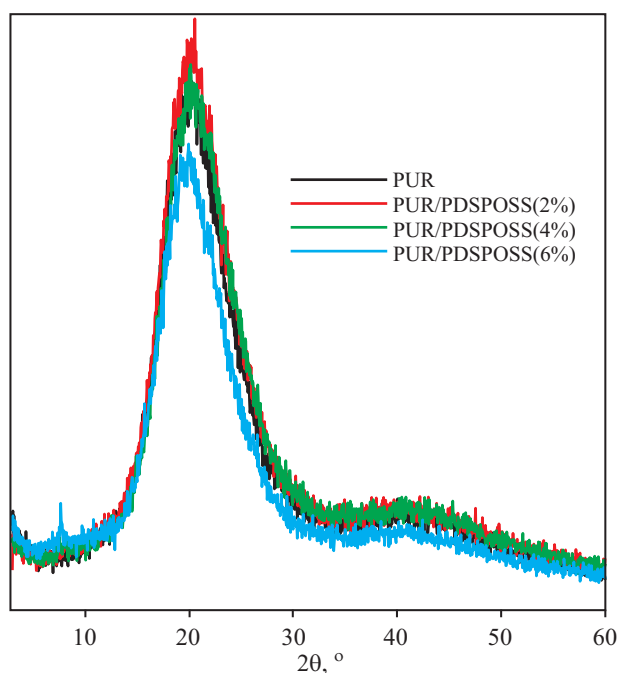
Liczba falowa cm^{-1}	Rodzaj i pochodzenie drgań
3318	rozciągające N-H związanej wiązaniem wodorowym (ugrup. uretanowe)
2937	asymetryczne rozciągające C-H grupy CH_2
2853	symetryczne rozciągające C-H grupy CH_2
2795	rozciągające C-H grupy CH_2 (CH_2 pomiędzy grupami fenyleneowymi segmentów sztywnych)
1727	rozciągające wolnej grupy C=O (ugrup. uretanowe)
1697	rozciągające grupy C=O związanej wiązaniem wodorowym (ugrup. uretanowe)
1597	drgania zginające N-H
1533	drgania rozciągające C=C pierścienia aromatycznego
1223	rozciągające C-O ugrupowania eterowego
1107	asymetryczne rozciągające wolnej grupy C-O-C
1081	asymetryczne rozciągające grupy C-O-C związanej wiązaniem wodorowym
816	nożycowe C-H grup CH_2 i CH_3

Dowodem wskazującym na obecność PDSPOSS w elastomerze PUR jest pojawienie się słabych pasm przy 558 i 483 cm^{-1} , które przypisywane są odpowiednio symetrycznym i asymetrycznym drganiom zginającym wiązania O-Si-O w klatce POSS. W wyniku wprowadzania różnych ilości PDSPOSS do elastomeru PUR obserwuje się również zmianę wzajemnej intensywności pasm występujących przy 1107 i 1081 cm^{-1} , które odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań C-O grup eterowych niezwiązanych oraz związanych wiązaniami wodorowymi. Wzrost zawartości PDSPOSS powoduje wzrost intensywności pasma asymetrycznych drgań rozciągających Si-O-Si, które jest położone przy 1100 cm^{-1} i nakłada się na pasmo drgań rozciągających wiązań C-O grup eterowych.

Struktura krystaliczna

Badanie struktury krystalicznej elastomeru PUR i jego nanokompozytów przeprowadzono wykorzystując metodę WAXD. Na rys. 1 zestawiono dyfraktogramy otrzymanych materiałów nanohybrydowych oraz próbkę odniesienia.

Cechą charakterystyczną, i jednocześnie wspólną, wszystkich dyfraktogramów przedstawionych na rys. 1 jest obecność szerokiego pasma amorficznego, którego centrum odpowiada wartości kąta ugięcia około 19° . Pasma to związane jest z obecnością amorficznej fazy segmentów oligoeterowych. Na dyfraktogramie próbki PUR/PDSPOSS(6%) widoczny jest dodatkowy pik o niewielkiej intensywności położony przy $2\theta \approx 8^{\circ}$. Jego poja-



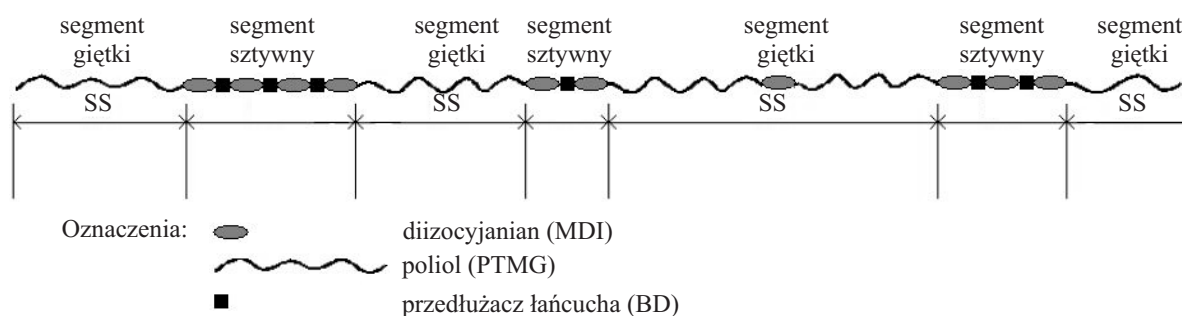
Rys. 1. Dyfraktogramy WAXD elastomeru PUR i kompozytów nanohybrydowych PUR/PDSPOSS zawierających 2, 4 i 6 % mas. PDSPOSS

Fig. 1. WAXD diffractograms of PUR reference elastomer and PUR/PDSPOSS nanohybrid composites containing 2, 4, 6 wt. % of PDSPOSS

wienie się może świadczyć o obecności w materiale nanokrystalitów PDSPOSS, powstających w wyniku aglomeracji nanocząstek POSS. Tworzenie się nanokrystalitów jest najprawdopodobniej indukowane zachodzącą w PUR separacją fazową domen sztywnych i elastycznych. W przypadku niższej niż 6 % mas. zawartości PDSPOSS nie zaobserwowano istnienia piku przy $2\theta = 8^\circ$.

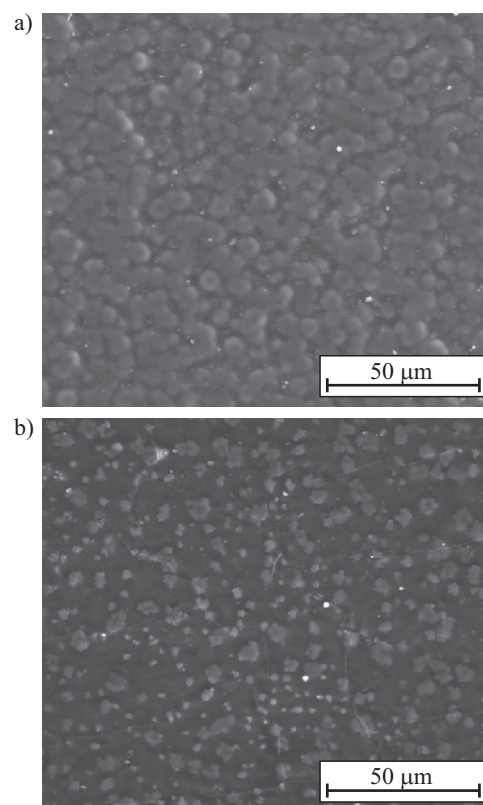
Morfologia powierzchni

Elastomery uretanowe wykazujące budowę segmentową składają się z domen segmentów sztywnych i giętkich. Polarne i trudno topliwe segmenty sztywne (HS) silnie oddziałują ze sobą poprzez wiązania wodorowe grup uretanowych i zwykle nie mieszają się jednorodnie



Rys. 2. Budowa blokowych (segmentowych) poliuretanów zawierających segmenty giętkie i sztywne (na podstawie [7])

Fig. 2. Structure of block (segment) polyurethanes containing flexible and rigid segments (adopted from Ref. [7])



Rys. 3. Mikrofotografie SEM: a) niemodyfikowanego PUR, b) PUR/PDSPOSS(6 %)

Fig. 3. SEM microphotograph of: a) non-modified PUR, b) PUR/PDSPOSS(6 %)

z mniej polarnymi, łatwo topliwymi segmentami giętkimi (SS). Dlatego też HS wydzielają się tworząc tzw. domeny sztywne, w wyniku czego poliuretan staje się dwufazowy i mikroniejednorodny [7]. HS stanowią produkt reakcji diizocyjanianów i małowcząstkowych dioli, a SS powstają najczęściej w reakcji diizocyjanianów z makrodiolami typu poliesterodioli, polieterodioli lub poliestereterodioli (rys. 2).

Rysunek 3 przedstawia mikrofotografie SEM powierzchni referencyjnego niemodyfikowanego elastomeru PUR oraz kompozytu nanohybrydowego PUR/PDSPOSS(6 %). Na obu mikrofotografiach można zauważyć wyraźną strukturę mikrodomenową.

T a b e l a 3. Wyniki analizy średniego składu pierwiastkowego powierzchni PUR i nanohybrydowych elastomerów PUR/PDSPOSS (powierzchnia 50×50 μm)

T a b l e 3. Results of the average elemental composition analysis of the surface of PUR and nanohybrid PUR/PDSPOSS elastomers (area 50×50 μm)

Próbka	Atom	% mas.
PUR	C	69,81
	O	29,19
PUR/PDSPOSS(2 %)	C	67,88
	O	30,50
	Si	1,62
PUR/PDSPOSS(4 %)	C	68,13
	O	29,73
	Si	2,14
PUR/PDSPOSS(6 %)	C	67,52
	O	29,46
	Si	3,02

Analizując morfologię powierzchni niemodyfikowanego elastomeru uretanowego, zaobserwowano jaśniejsze, sferyczne obszary domen segmentów sztywnych oraz przenikającą je ciemniejszą fazę ciągłą segmentów elastycznych. Wraz ze wzrostem zawartości PDSPOSS w matrycy poliuretanowej separacja fazowa staje się wyraźniejsza oraz zmniejsza się obszar domen sztywnych. Ich kształt również ulega zmianie ze sferycznego w nieregularny. W tabeli 3 zebrano wyniki średniej procentowej zawartości elementarnych pierwiastków w poliuretanie referencyjnym oraz elastomerach modyfikowanych

za pomocą PDSPOSS dotyczące powierzchni 50 × 50 μm. Z otrzymanych danych jasno wynika, że wraz ze wzrostem ilości PDSPOSS w polimerze, zawartość procentowa atomów krzemu rośnie.

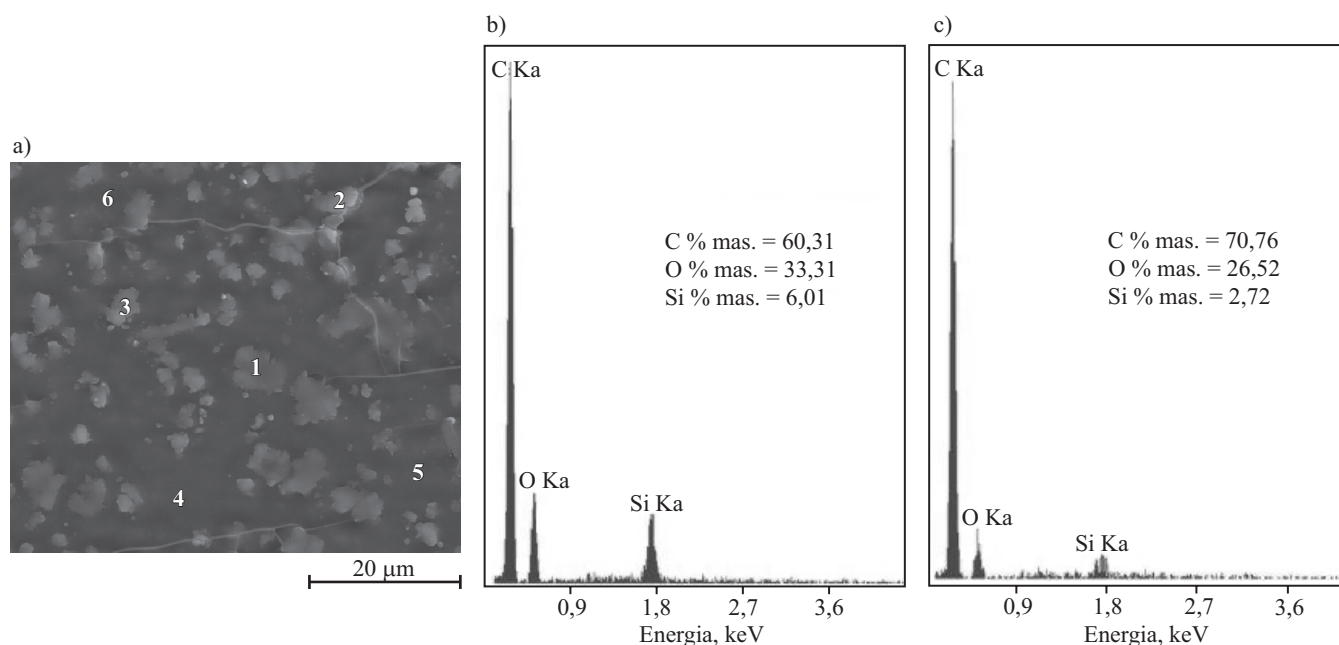
Bardzo interesujące wyniki otrzymano przeprowadzając analizę składu pierwiastkowego (EDS) próbki PUR/PDSPOSS(6 %) w wybranych punktach. Zaobserwowano dwukrotnie większą ilość krzemu występującą w domenach segmentów sztywnych (rys. 4), co jednoznacznie wskazuje, że PDSPOSS wbudował się w łańcuch polimeru poprzez wiązanie chemiczne z MDI.

Badanie morfologii metodą SEM poszerzono o zobrażowanie (tzw. *mapping*) rozmieszczenia krzemu, węgla i tlenu na powierzchni próbki. Na przedstawionych na rys. 5 mikrofotografiach map rozmieszczenia krzemu elastomeru nanohybrydowego PUR/PDSPOSS(6 %) widać, że jego atomy jednorodnie i równomiernie rozmieszczone są na całej powierzchni próbki, co świadczy o dobrym zdyspergowaniu POSS w matrycy poliuretanowej. Warto zwrócić uwagę na fakt, że w domenach segmentów sztywnych zagęszczenie atomów krzemu jest większe, co potwierdza pokazany na rys. 6 profil zawartości pierwiastków w próbce wzdłuż linii.

Właściwości termiczne

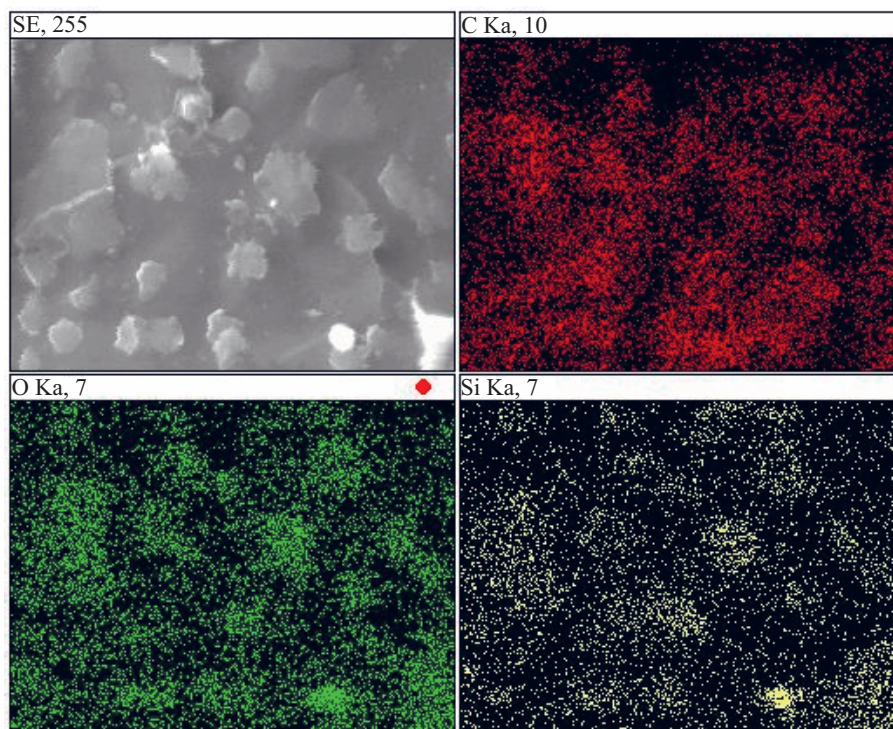
Metoda analizy termogravimetrycznej pozwoliła na ocenę stabilności termicznej badanych materiałów nanohybrydowych.

Na podstawie analizy literatury przedmiotu można stwierdzić, że termiczna degradacja poliuretanów może zachodzić dwu- lub trój etapowo [10, 11]. Pierwszy etap to rozkład segmentów sztywnych poprzez rozpad



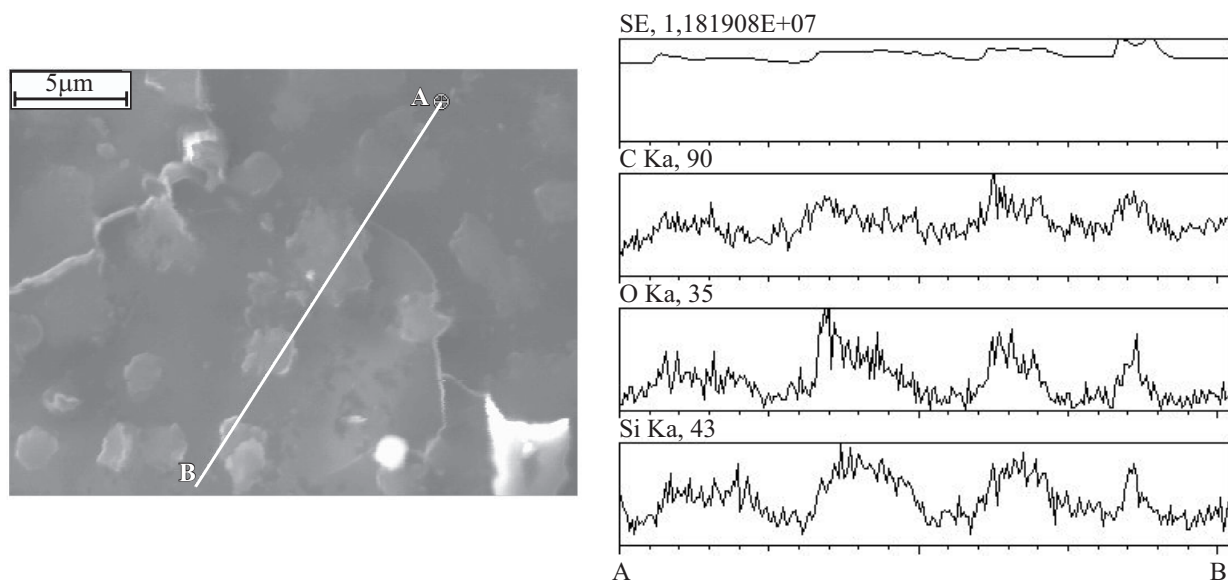
Rys. 4. Mikrofotografia SEM elastomeru PUR/PDSPOSS(6 %) z zaznaczonymi punktami analizy punktowej (a) oraz wyniki analizy punktowej EDS w: pkt. 1 (b) i pkt. 5 (c)

Fig. 4. SEM microphotograph of PUR/PDSPOSS(6 %) and EDS point analysis (a) in point 1 (b) and point 5 (c)



Rys. 5. Mikrofotografia SEM próbki PUR/PDSPOSS(6 %) oraz rozmieszczenie na powierzchni atomów węgla (kolor czerwony), tlenu (zielony) i krzemu (żółty)

Fig. 5. SEM microphotograph of PUR/PDSPOSS(6 %) and arrangement of carbon (red), oxygen (green) and silicon atoms (yellow) on the surface



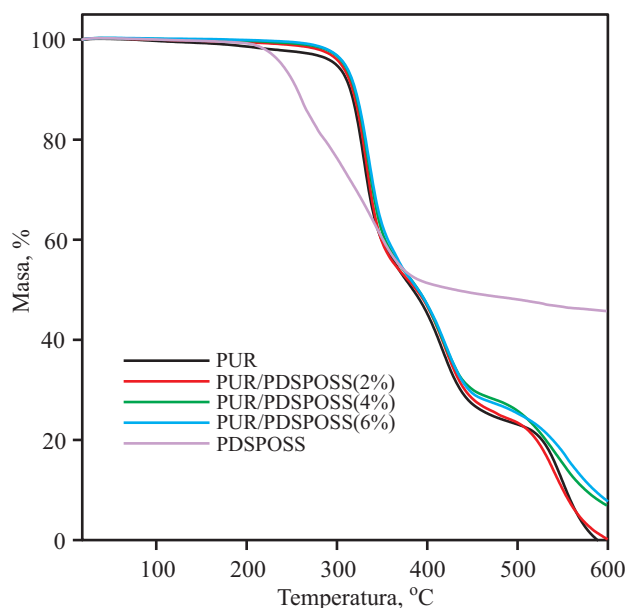
Rys. 6. Profil zawartości atomów węgla (C), tlenu (O) i krzemu (Si) wzdłuż zaznaczonej linii w próbce PUR/PDSPOSS(6 %)

Fig. 6. Profiles of carbon (C), oxygen (O) and silicon (Si) atoms content along the marked line for the sample PUR/PDSPOSS (6 %)

wiązań uretanowych w polimerze, czego rezultatem jest tworzenie się izocyjanianu, alkoholu, I- i II-rzędowych amin, olefin oraz ditlenku węgla. Szybkość pierwszego etapu degradacji obniża się wraz ze wzrostem zawartości segmentów giętkich. Etapy drugi i trzeci odpowiadają termicznej dekompozycji segmentów giętkich, która jest wolniejsza i zależy od ich struktury chemicznej. Trzeci

etap może polegać na tym, że stała pozostałość i zawarte w niej związki ulegają utlenianiu [12].

W pierwszej kolejności poddano analizie w atmosferze utleniającej próbkę wyjściowego PDSPOSS. Masa próbki nie uległa zmianie, aż do temp. 234,6 °C. 50-proc. ubytek masy zarejestrowano w temp. 431 °C, natomiast po zakończeniu analizy stała pozostałość wynosiła aż



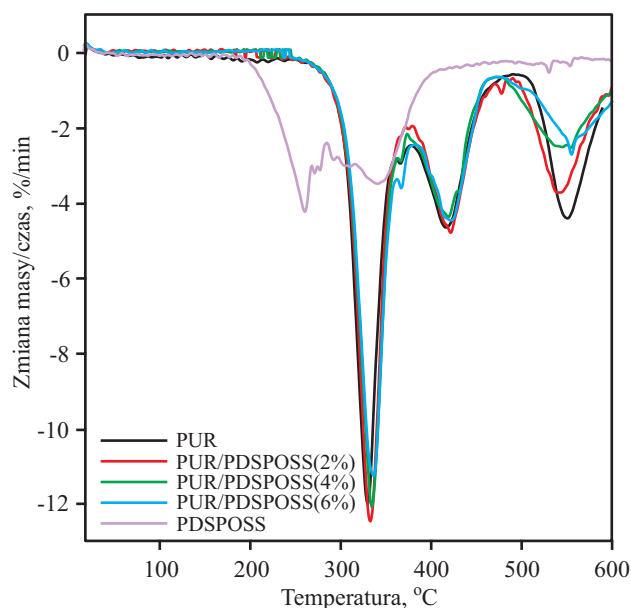
Rys. 7. Termogramy TG PUR i elastomerów nanohybrydowych PUR/PDSPOSS oraz nanonapełniacza PDSPOSS

Fig. 7. TG profiles of nanohybrid PUR/PDSPOSS elastomers and PDSPOSS nanofiller

45,6 % (rys.7). Maksymalną szybkość ubytku masy zanotowano w temp. 261 °C.

Na rysunkach 7 i 8 zestawiono krzywe TG i DTG referencyjnego PUR oraz przygotowanych próbek nanohybrydowych elastomerów PUR zarejestrowane w atmosferze powietrza. Badania TG wykazały, że materiały te niezależnie od ilości wbudowanego PDSPOSS charakteryzują się trójetapową degradacją termiczną oraz zbliżonymi profilami krzywych termogravimetrycznych.

Interpretacja termogramu niemodyfikowanego PUR również wskazuje na jego trójetapowy rozkład termiczny, przy czym początek degradacji zaobserwowano w temp. 311,6 °C. Końcowa masa próbki w temp. 600 °C tylko nieznacznie przekroczyła zero.



Rys. 8. Termogramy DTG PUR i elastomerów nanohybrydowych PUR/PDSPOSS oraz nanonapełniacza PDSPOSS

Fig. 8. DTG profiles of PUR, nanohybrid PUR/PDSPOSS elastomers and PDSPOSS nanofiller

W celu określenia wpływu oligosilseskwioksanu na stabilność termiczną poliuretanów nanohybrydowych, wyznaczono ekstrapolowane wartości temperatury początku degradacji (T_{onset}), różnice temperatury początku degradacji termicznej (ΔT_{onset}), maksymalne szybkości ubytku masy (DTG_{maks}), wartości temperatury maksymalnej szybkości ubytku masy ($T_{DTGmaks}$), ubytki masy dotyczące pierwszego etapu degradacji (Δm_1) oraz ilości stałej pozostałości i zestawiono je w tabeli 4. W przypadku próbek modyfikowanych za pomocą PDSPOSS pierwszy etap rozkładu termicznego badanych próbek mieści się w wąskim przedziale temperatury 313,5–314,6 °C i jest związany z pękaniem wiązań uretanowych w segmentach sztywnych łańcuchów poliuretanu. Maksymalne szybkości ubytku masy podczas pierwszego etapu

T a b e l a 4. Wyniki analizy termogravimetrycznej próbki PUR i elastomerów PUR/PDSPOSS prowadzonej w atmosferze utleniającej^{a)}

T a b l e 4. Results of thermogravimetric analysis of PUR and PUR/PDSPOSS elastomers in air atmosphere^{a)}

Próbka	T_{onset} , °C	ΔT_{onset} , °C	$T_{DTGmaks}$, °C	DTG_{maks} , %/min	Δm_1 , %	Stała pozostałość, %
PUR	311,6	—	330,5	-11,97	43,3	0,2
PUR/PDSPOSS(2 %)	313,5	1,9	333,3	-12,50	46,5	0,3
PUR/PDSPOSS(4 %)	314,6	3,0	334,9	-12,01	45,7	6,1
PUR/PDSPOSS(6 %)	314,0	2,4	337,1	-11,27	41,6	6,9

^{a)} T_{onset} — temperatura początku procesu degradacji termicznej, ΔT_{onset} — różnica temperatur początku degradacji termicznej, $T_{DTGmaks}$ — temperatura maksymalnej szybkości ubytku masy, DTG_{maks} — maksymalna szybkość ubytku masy, Δm_1 — ubytek masy podczas pierwszego etapu degradacji.

^{a)} T_{onset} — temperature of the beginning of thermal decomposition, ΔT_{onset} — temperature difference for the beginning of thermal decomposition, $T_{DTGmaks}$ — temperature of maximum weight loss rate, DTG_{maks} — maximum weight loss rate, Δm_1 — weight loss in the first stage of thermal degradation.

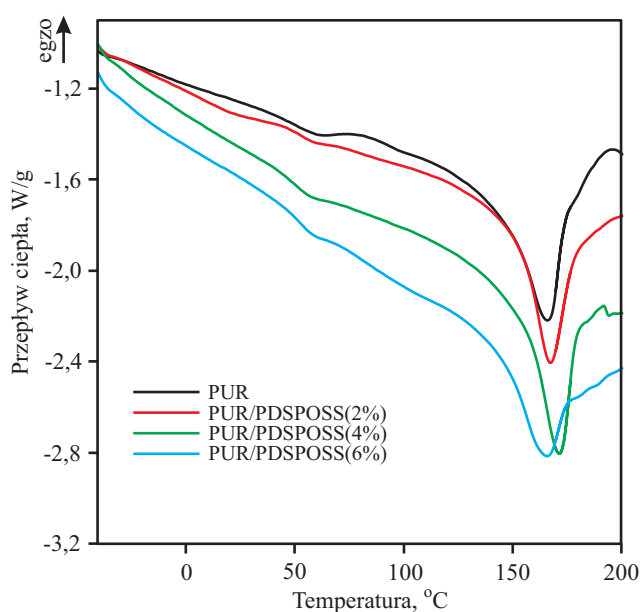
dotyczące wszystkich próbek są porównywalne i nie zależą od ilości wprowadzonego PDSPOSS. Można zatem stwierdzić, że w tym przypadku obecność cząsteczek silseskwioksanu nie powoduje spowolnienia rozpadu segmentów sztywnych. W trakcie drugiego etapu degradacji, rozpoczynającego się ok. temp. 400 °C, dochodzi do rozpadu łańcuchów oligodioliowych. Trzeci etap związany jest prawdopodobnie z utlenianiem stałej pozostałości. Końcowa masa próbek PUR/PDSPOSS(4 %) i PUR/PDSPOSS(6 %) wynosi ponad 6 % masy początkowej, co świadczy o obecności trwałej termicznie pozostałości nieorganicznej pochodzącej od PDSPOSS.

Zwiększenie się ilości stałej pozostałości nieorganicznej (po degradacji) może być korzystne z punktu widzenia ograniczenia palności otrzymanych materiałów, ponieważ zwykle łączy się to z mniejszą ilością wydzielanych podczas rozkładu gazowych produktów degradacji, które gwałtownie spalają się powodując rozprzestrzenianie się ognia [13, 14].

Właściwości cieplne

Temperatura topnienia segmentów sztywnych elastomerów uretanowych zwykle wynosi od 107 do powyżej 200 °C, zaś temperatura zeszklenia segmentów giętkich – uzależniona od zastosowanego oligomerolu – najczęściej wynosi poniżej -30 °C, co predysponuje poliuretany do zastosowania w wyrobach pracujących zarówno w zakresie temperatur ujemnych, jak i dodatnich [15–17].

Termogramy DSC zarejestrowane podczas ogrzewania próbek przedstawiono na rys. 9. Na ich podstawie wyznaczono wartości temperatury zeszklenia segmentów sztywnych (T_{gHS}), temperatury początku i końca



Rys. 9. Krzywe DSC próbki PUR i elastomerów PUR/PDSPOSS

Fig. 9. DSC traces of PUR and PUR/PDSPOSS elastomers

przemiany fazowej związanej z topnieniem segmentów sztywnych (odpowiednio $T_{m\ onset}$ i $T_{m\ endset}$) oraz wartości ich ekstrapolowanej temperatury topnienia (T_{mHS}) i entalpii topnienia (ΔH_{mHS}), które zestawiono w tabeli 5.

T a b e l a 5. Oznaczone metodą DSC właściwości cieplne PUR i elastomerów PUR/PDSPOSS o różnym udziale nanonapełniacza

T a b l e 5. Thermal properties of PUR and PUR/POSS elastomers with different nanofiller content determined by DSC method

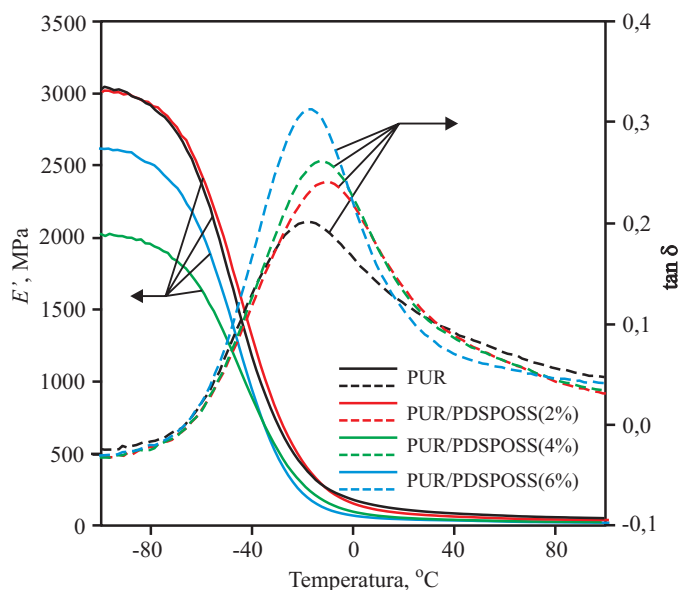
Próbka	T_{gHS} °C	$T_{m\ onset}$ °C	$T_{m\ endset}$ °C	T_{mHS} °C	ΔH_{mHS} J/g
PUR	42,4	145,2	176,4	166,8	20,28
PUR/PDSPOSS(2%)	47,2	150,8	182,1	167,4	24,61
PUR/PDSPOSS(4%)	43,2	153,8	181,0	171,9	24,41
PUR/PDSPOSS(6%)	46,3	142,6	181,4	165,2	22,57

Analiza wyników wskazuje na podwyższenie temperatury zeszklenia segmentów sztywnych w próbkach modyfikowanych PDSPOSS za wyjątkiem PUR/PDSPOSS(6%) w stosunku do niemodyfikowanego PUR. Efekt ten może być skutkiem ograniczenia ruchów segmentalnych przez stosunkowo duże cząsteczki POSS chemicznie wbudowane jako odgałęzienia boczne w sztywne segmenty matrycy PUR. Wyższe wartości entalpii topnienia elastomerów PUR/PDSPOSS świadczą również o większym udziale fazy krystalicznej w układzie nanohybrydowym. Najniższa z wyznaczonych wartości entalpii topnienia próbki PUR/PDSPOSS(6%) dowodzi, że przy dalszym zwiększaniu ilości nanonapełniacza efekt ten niekoniecznie musi być związany tylko ze wzrostem fazy krystalicznej, ale także z procesem aglomeracji cząsteczek PDSPOSS [18]. Obecność takich aglomeratów została potwierdzona w badaniach morfologii powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz struktury krystalicznej techniką szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD).

Badania właściwości termomechanicznych

Otrzymane nanohybrydowe materiały polimerowe PUR/PDSPOSS zostały poddane badaniom za pomocą dynamicznej analizy termomechanicznej (DMA) w celu określenia właściwości lepko-sprężystych zarówno w funkcji temperatury, jak i częstotliwości.

Poliuretany charakteryzują dwie wartości temperatury zeszklenia, odpowiadające domenom sztywnym i miękkim. Zależnie od składu chemicznego, stosunku komponentów oraz metody otrzymywania może występować znaczne wymieszanie międzyfazowe cząsteczek różnych segmentów [19]. Właściwości mechaniczne poliuretanów w znacznym stopniu zależą od stopnia separacji faz i utworzenia się domen, do czego dochodzi w wy-



Rys. 10. Zależność modułu zachowawczego (E') i współczynnika stratności mechanicznej ($\tan \delta$) od temperatury (częstotliwość 1 Hz) PUR i nanomateriałów PUR/PDSPOSS

Fig. 10. The storage modulus (E') and loss tangent ($\tan \delta$) of PUR and PUR/PDSPOSS nanomaterials as a function of temperature at a frequency 1 Hz

niku braku lub tylko częściowej mieszalności pomiędzy dwoma rodzajami segmentów. Separacja faz uzależniona jest także od zdolności segmentów sztywnych do tworzenia wiązań wodorowych [20].

Zarejestrowano przebieg zmian wartości modułu zachowawczego (E') i tangensa kąta stratności mechanicznej ($\tan \delta$) w zależności od temperatury i zawartości funkcjonalizowanego POSS z zastosowaniem częstotliwości drgań 1 i 10 Hz. Próbkę charakteryzowały się podobnymi zmianami sztywności, niezależnie od zastosowanej częstotliwości drgań. Na rysunku 10 przedstawiono wyniki badań elastomerów PUR/PDSPOSS otrzymane metodą DMA z zastosowaniem częstotliwości 1 Hz. Wartości temperatury zeszklenia segmentów elastycznych (T_{gSS}) badanych nanohybrydowych elastomerów PUR/PDSPOSS, zestawione w tabeli 6, wyznaczono na podstawie zależności temperaturowej $\tan \delta$.

T a b e l a 6. Wartości temperatury zeszklenia segmentów giętkich (T_{gSS}) próbek PUR i elastomerów PUR/PDSPOSS

T a b l e 6. Glass transitions temperatures of the soft segments (T_{gSS}) of PUR and PUR/PDSPOSS elastomers

Próbka	T_{gSS} , °C	
	1 Hz	10 Hz
PUR	-19,0	-14,3
PUR/PDSPOSS(2 %)	-11,5	-5,6
PUR/PDSPOSS(4 %)	-14,2	-6,3
PUR/PDSPOSS(6 %)	-18,8	-11,8

Wyniki badań metodą DMA wskazują, że w zakresie temperatury od -90 do -20 °C występuje znaczny spadek wartości modułu E' charakteryzującego układy PUR/PDSPOSS rejestrowanego przy częstotliwości 1 jak i 10 Hz. Obrazuje to zmiany sztywności badanych nanomateriałów hybrydowych i zmiany ich zdolności do magazynowania energii. Najmniejszy spadek E' odnotowano dla próbki PUR/PDSPOSS(4 %) i to niezależnie od stosowanej częstotliwości, co wskazuje na mniejszą ruchliwość makrocząstek PUR. Spadkowi wartości modułu E' odpowiada zmiana wartości $\tan \delta$ w zakresie temperatur -20 do -5 °C. Przemiana zachodząca w tej temperaturze odpowiada temperaturze zeszklenia dotyczącej segmentów giętkich.

Dane z tabeli 6 pokazują, że wartości T_{gSS} charakteryzujące próbki modyfikowane nanocząstkami PDSPOSS są wyższe niż odpowiadająca im temperatura niemodyfikowanego PUR. Najwyższą wartość $T_{gSS} = -5,6$ °C zaobserwowano w przypadku elastomeru PUR/PDSPOSS (2 %), natomiast analogiczna wartość odnosząca się do PUR/PDSPOSS(6 %) jest zbliżona do wartości uzyskanej dla czystego PUR. Wprowadzenie PDSPOSS do poliuretanowej matrycy powoduje również stopniowy wzrost wartości $\tan \delta$ badanych nanomateriałów. Materiały polimerowe mające wartość $\tan \delta$ w granicach 0,1–0,2 mają zdolność dużego tłumienia drgań [21]. Zwiększenie wartości współczynnika stratności mechanicznej w miarę wzrostu zawartości PDSPOSS świadczy o możliwości poprawy właściwości tłumiących nanohybrydowych elastomerów PUR/PDSPOSS.

Właściwości mechaniczne

W ramach badań wytrzymałościowych rejestrowano zależność przyrostu długości próbki (ϵ) od wielkości siły rozciągającej. Wyznaczono wartości naprężenia maksymalnego (σ_{maks}) oraz wydłużenia przy zerwaniu (ϵ_{maks}).

T a b e l a 7. Właściwości mechaniczne PUR i elastomerów nanohybrydowych PUR/PDSPOSS^{a)}

T a b l e 7. Mechanical properties of PUR and nanohybrid PUR/PDSPOSS elastomers

Próbka	σ_{maks} , MPa	ϵ_{maks} , %
PUR	17,6 ± 0,615	209,4 ± 19,4
PUR/PDSPOSS(2 %)	17,1 ± 1,96	286,2 ± 38,4
PUR/PDSPOSS(4 %)	21,3 ± 1,09	289,6 ± 6,43
PUR/PDSPOSS(6 %)	23,2 ± 0,838	341,9 ± 21,6

^{a)} σ_{maks} – naprężenie maksymalne, ϵ_{maks} – wydłużenie przy zerwaniu, ± – odchylenie standardowe.

^{a)} σ_{max} – maximum stress, ϵ_{max} – elongation at maximum stress, ± – standard deviation.

Uśrednione wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie wraz z odchyleniem standardowym otrzyma-

nych materiałów nanohybrydowych zestawiono w tabeli 7. Z uzyskanych danych wynika, iż dodatek nanocząstek PDSPOSS poprawia właściwości mechaniczne elastomerów segmentowych. Stwierdzono, że elastomery PUR/PDSPOSS zawierające ilości 2, 4 i 6 % mas. nanonapełniacza osiągają wyższe wartości naprężenia powodującego zniszczenie próbki (σ_{maks}), w porównaniu z wartością odpowiadającego niemodyfikowanemu PUR. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku wyników dotyczących ϵ_{maks} .

Największą wartość ϵ_{maks} spośród elastomerów modyfikowanych PDSPOSS osiągnięto dla nanomateriału hybrydowego PUR/PDSPOSS(6 %), gdzie wydłużenie wyniosło blisko 342 %. Natomiast σ_{maks} tej próbki równe było 23,2 MPa.

PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy przedstawiono sposób wytwarzania segmentowych nanohybrydowych elastomerów uretanowych modyfikowanych funkcjonalizowanym PDSPOSS. Metodą ATR FT-IR określono budowę chemiczną układów nanohybrydowych PUR/PDSPOSS i potwierdzono chemiczną naturę wiązania pomiędzy ugrupowaniem oligosilsekwioksanowym a matrycą polimerową. Badania rentgenograficzne struktury krystalicznej wskazały na jej zasadniczo amorficzny charakter, jednakże obecność pików dyfrakcyjnego położonego przy wartości $2\theta \approx 8^\circ$ w próbce PUR/PDSPOSS(6 %) związana jest z występowaniem nanokrystalłów PDSPOSS.

Wyniki badań mikroskopowych metodą SEM potwierdziły złożoną morfologię układów PUR/PDSPOSS. Mikrofotografie SEM obrazowały separację mikrofazową poliuretanów (faza miękka i twarda), a analiza EDS nanohybryd PUR/PDSPOSS udowodniła większą zawartość cząsteczek PDSPOSS w domenach segmentów sztywnych.

Wyniki analizy termogravimetrycznej otrzymanych nanohybrydowych elastomerów poliuretanowych wskazały na ich kilkietapowy rozkład termiczny. Temperatury początku degradacji materiałów PUR/PDSPOSS oraz szybkości rozpadu wiązań uretanowych podczas pierwszego etapu degradacji termicznej świadczyły o niewielkiej poprawie stabilności termicznej elastomerów modyfikowanych PDSPOSS w porównaniu do niemodyfikowanego PUR. Jednakże wzrost ilości termicznie trwałej nieorganicznej pozostałości po degradacji próbek o zawartości 4 i 6 % mas. PDSPOSS może być korzystną właściwością z punktu widzenia ograniczenia palności tych materiałów. Na podstawie badań DSC stwierdzono, że po wprowadzeniu PDSPOSS wzrasta temperatura zeszklenia segmentów sztywnych, co może być związane z wbudowaniem się w te segmenty ugrupowań oligosilsekwioksanowych.

Wprowadzenie nanocząstek PDSPOSS do matrycy poliuretanowej nie spowodowało istotnych zmian profilu modułu E' oraz δ w funkcji temperatury. Wraz ze wzrostem zawartości PDSPOSS odnotowano spadek wartości modułu E' odpowiedzialnego za magazynowanie i oddawanie energii podczas odkształceń oraz wzrost δ , co może świadczyć o możliwości poprawienia się właściwości tłumiących nanohybrydowych elastomerów PUR/PDSPOSS.

Obecność nanocząstek poliedrycznych silseskwiksianów w segmentach sztywnych nanomateriałów poliuretanowych poprawiła ich wytrzymałość na rozciąganie oraz zwiększyła maksymalne wydłużenie o 140 %.

Pracę zrealizowano w ramach UDA-POIG.01.03.01-30-173/09-00 „Silsekwioksany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych” ze środków Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka w latach 2007–2013.

LITERATURA

1. Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 53.
2. Kickelbick G.: „Introduction to Hybrid Materials”, WILEY-VCH, Weinheim 2007.
3. Gołębiewski J.: *Przem. Chem.* 2004, **28**, 1.
4. Joshi M., Butola B. S.: *J. Macromol. Sci. Part C — Polym. Rev.* 2004, **44**, 4, 389.
5. Kuo S.-W., Chang F.-Ch.: *Prog. Polym. Sci.* 2011, **36**, 1649.
6. Zhang S., Zou Q., Wu L.: *Macromol. Mater. Eng.* 2006, **291**, 859.
7. Bliznyuk V. N., Tereschenko T. A., Gumenna M. A.: *Polymer* 2008, **49**, 2298.
8. Ashby M. F., Brechet Y. J. M.: *Acta Materialia* 2003, **51**, 5801.
9. Constantopoulos K., Clarke D., Markovic E., Uhrig D., Clarke S., Matison J. G., Simon G.: *Polym. Prepr.* 2004, **45**, 668.
10. Petrovic Z., Zavargo Z., Flynn J., Macknight W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **51**, 1087.
11. Janowski B., Pielichowski K.: *Thermochimica Acta* 2008, **478**, 51.
12. Chattopadhyay D., Webster D.: *Prog. Polym. Sci.* 2009, **34**, 1068.
13. *Pat. USA* 6 362 279 (2002).
14. Król B., Król P.: *Polimery* 2010, **55**, 855.
15. Balas A., Rutkowska M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1980, **25**, 223.
16. Wirpsza Z.: *Polimery* 1987, **32**, 429.
17. Brzeska J., Dacko P.: *Polimery* 2010, **55**, 41.
18. Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 87.
19. Razmara M., Saidpour S., Arynchalam S.: International Conference on Fascinating Advancement In Mechanical Engineering, FAME 2008.
20. Pielichowski K., Słotwińska D.: *Thermochimica Acta* 2004, **410**, 79.
21. Żuchowska D.: „Polimery konstrukcyjne”, WNT, Warszawa 1995.

Otrzymano 6 III 2013 r.