

BARTŁOMIEJ JANOWSKI, KRZYSZTOF PIELICHOWSKI<sup>\*)</sup>

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

## Układy nanohybrydowe poliuretan/funkcjonalizowany silseskwioxan

### Cz. I. BADANIA STRUKTURALNE Z ZASTOSOWANIEM FT-IR I NMR<sup>\*\*)</sup>

**Streszczenie** — Określono budowę chemiczną układów nanohybrydowych poliuretan/funkcjonalizowany silseskwioxan (PUR/PHIPOSS) otrzymanych metodą prepolimerową. Na widmach  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR stwierdzono występowanie sygnałów pochodzących od protonów i atomów węgla charakterystycznych fragmentów bocznych grup PHIPOSS. Analiza otrzymanych widm elastomerów PUR/PHIPOSS metodą ATR-FTIR pozwoliła na oszacowanie wpływu obecności bocznych grup oligosileskwioxanowych na gęstość wiązań wodorowych oraz separację fazową. Stwierdzono, że stopień rozdziału faz wzrasta ze wzrostem zawartości PHIPOSS.

**Słowa kluczowe:** elastomery uretanowe, funkcjonalizowany silseskwioxan, materiały nanohybrydowe, spektroskopia ATR-FTIR, spektroskopia NMR.

NANOHYBRID POLYURETHANE/FUNCTIONALIZED SILSESQUIOXANE SYSTEMS. Part I. STRUCTURAL INVESTIGATIONS USING FT-IR AND NMR METHODS

**Summary** — A chemical structure of polyurethane/functionalized silsesquioxane (PUR/PHIPOSS) nanohybrid materials obtained by prepolymer method has been determined. In the  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra signals from protons and carbon atoms of the characteristic fragments of the PHIPOSS pendant group have been identified. Analysis of the obtained PUR/PHIPOSS elastomers by ATR-FTIR allowed us to estimate the influence of oligosilsesquioxane side groups on the density of the hydrogen bonds and phase separation. It was found that the degree of phase separation increases with increasing PHIPOSS content.

**Keywords:** urethane elastomers, functionalized silsesquioxane, nanohybrid materials, ATR-FTIR spectroscopy, NMR spectroscopy.

#### WSTĘP

W ostatnich kilku latach obserwuje się wzrost zainteresowania organiczno-nieorganicznymi materiałami hybrydowymi. Materiały te, z racji swoich unikalnych właściwości, mogą znaleźć szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach, np. w mikroelektronice lub medycynie.

Tradycyjne materiały, takie jak polimery, ceramika czy metale i ich stopy mają wiele zalet, ale również wiele wad, przez co nie mogą w pełni zaspokoić wymagań współczesnej techniki. Stosunkowo wcześniej zauważo-

no, że mieszaniny składające się z różnych materiałów wykazują lepsze cechy niż ich składniki z osobna, a przykładem mogą być kompozyty otrzymywane przez wbudowanie napełniaczy w osnowę polimerową [1–3]. Takie materiały, których najbardziej znanym przykładem są polimery wzmocnione włóknami nieorganicznymi, wykazują lepsze właściwości mechaniczne niż wyjściowe polimery [4, 5]. Napełniacze wprowadzone do osnowy kompozytów są w większości substancjami nieorganicznymi, których cząsteczki mają rozmiary w zakresie od kilku mikrometrów do kilku milimetrów. Zmniejszenie rozmiarów cząstek fazy nieorganicznej do poziomu porównywalnego z rozmiarami jednostek budulcowych polimerów organicznych pozwala otrzymywać materiały, których właściwości mogą być zmieniane na poziomie molekularnym lub w nanoskali. Materiały te mogą wykazywać właściwości pośrednie pomiędzy właściwościami

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

<sup>\*\*)</sup> Materiał przedstawiony w tej pracy był prezentowany w ramach 54. Zjazdu PTChem i SITPCHEM w Lublinie, w dniach 18–25 września 2011 r.

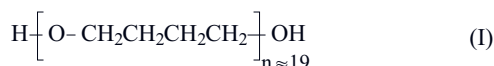
mi tworzących je składników lub całkiem nowe. Tego rodzaju materiały nazywane są materiałami hybrydowymi [6–8]. Wtedy, gdy rozmiary cząstek fazy nieorganicznej nie przekraczają 100 nm, używane jest określenie materiałów nanohybrydowe [9–17]. Jedną z grup takich materiałów stanowią układy, w których różnego rodzaju klaster lub cząstki nieorganiczne są związane kowalencyjnie z polimerami organicznymi [18–24]. Bardzo interesującym przykładem układów nanohybrydowych są poliuretany zawierające wbudowane chemicznie cząsteczki poliedrycznych silseskwioksanów (POSS). Struktura tego typu materiałów sprawia, że ich właściwości są korzystniejsze niż właściwości poliuretanów niemodyfikowanych. Cechują się m.in. podwyższoną stabilnością termiczną, wyższą temperaturą zeszklenia oraz zmodyfikowanymi właściwościami dielektrycznymi [25–31].

Celem tej pracy było zbadanie metodami spektroskopowymi budowy chemicznej i struktury nadcząsteczkowej materiałów nanohybrydowych poliuretan/POSS wytworzonych metodą prepolimerową.

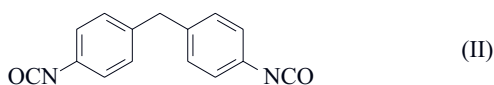
## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

– Polioksytetrametylenodiol [PTMG, wzór (I)], o nazwie handlowej Terathane<sup>®</sup> 1400 i liczbowo średnim ciężarze cząsteczkowym 1400 (Invista, Holandia), był przed użyciem odwadniany w suszarce próżniowej w atmosferze azotu pod obniżonym ciśnieniem, w temp. 70 °C, w ciągu 10 h;

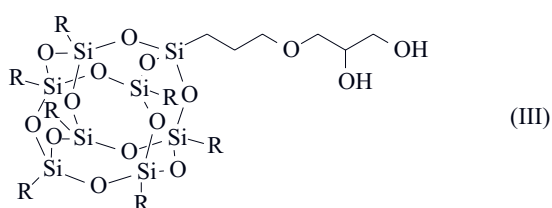


– 4,4'-diizocyjanian difenylometanu [MDI, wzór (II)], o czystości 98 % (Aldrich, Niemcy), był stosowany bez oczyszczania;



– 1,4-butanodiol (BD), o czystości 99 % (Aldrich, Niemcy), był odwadniany w suszarce próżniowej w atmosferze azotu pod obniżonym ciśnieniem, w temp. 50 °C w czasie 10 h;

– 1-[3-(2,3-dihydroksypropylo)oksy]propylo-3,5,7,9,11,13,15-izobutylo-pentacyklo[9.5.1.13.9.15,15.117,13]oktasiloksan [PHIPOSS, wzór (III)], o nazwie handlowej 1,2-PropaneDiolIsobutyl POSS, zawierający w cząsteczce



R — izobutyl

dwie grupy hydroksylowe (Hybrid Plastics, USA), odwadniano w suszarce próżniowej w atmosferze azotu pod obniżonym ciśnieniem, w temp. 90 °C, w ciągu 10 h.

### Syntezy

Układy nanohybrydowe otrzymywano dwustopniową metodą prepolimerową, która daje możliwość łatwego i efektywnego zdyspergowania oraz przereagowania silseskwioksanu na etapie syntezy prepolimeru (schemat A).

Założono, że otrzymane materiały zawierać będą ok. 50 % (m/m) segmentów elastycznych i 2, 4, 6, 8 lub 10 % (m/m) PHIPOSS, a masa gotowego poliuretanu wynosić będzie 30 g. Potrzebne ilości reagentów obliczono w oparciu o podane założenia i równania (1)–(5), przy czym rzeczywistą ilość przedłużacza łańcucha, potrzebną do reakcji, określano po oznaczeniu zawartości grup izocyjanianowych w otrzymanym najpierw prepolimerze. Masy poszczególnych substratów zamieszczono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Masy substratów stosowane do syntezy układów nanohybrydowych PUR/PHIPOSS

T a b l e 1. The masses of substrates used in the synthesis of PUR/PHIPOSS nanohybrid systems

Numer próbki	Zawartość PHIPOSS % (m/m)	Masy poszczególnych substratów, g		
		MDI	PTMG	PHIPOSS
1	0	11,80	15,00	0
2	2	11,36		0,60
3	4	10,96		1,20
4	6	10,56		1,80
5	8	10,16		2,40
6	10	9,76		3,00

Masę polioliu ( $m_{pol}$ ) i silseskwioksanu ( $m_{POSS}$ ) można obliczyć znając zawartość, odpowiednio, segmentów elastycznych oraz POSS w gotowym poliuracie:

$$m_{pol} = x \cdot m_{PUR} \quad (1)$$

$$m_{POSS} = y \cdot m_{PUR} \quad (2)$$

gdzie:  $x$ ,  $y$  — odpowiednio, ułamki masowe polioliu i silseskwioksanu,  $m_{PUR}$  — masa gotowego poliuretanu.

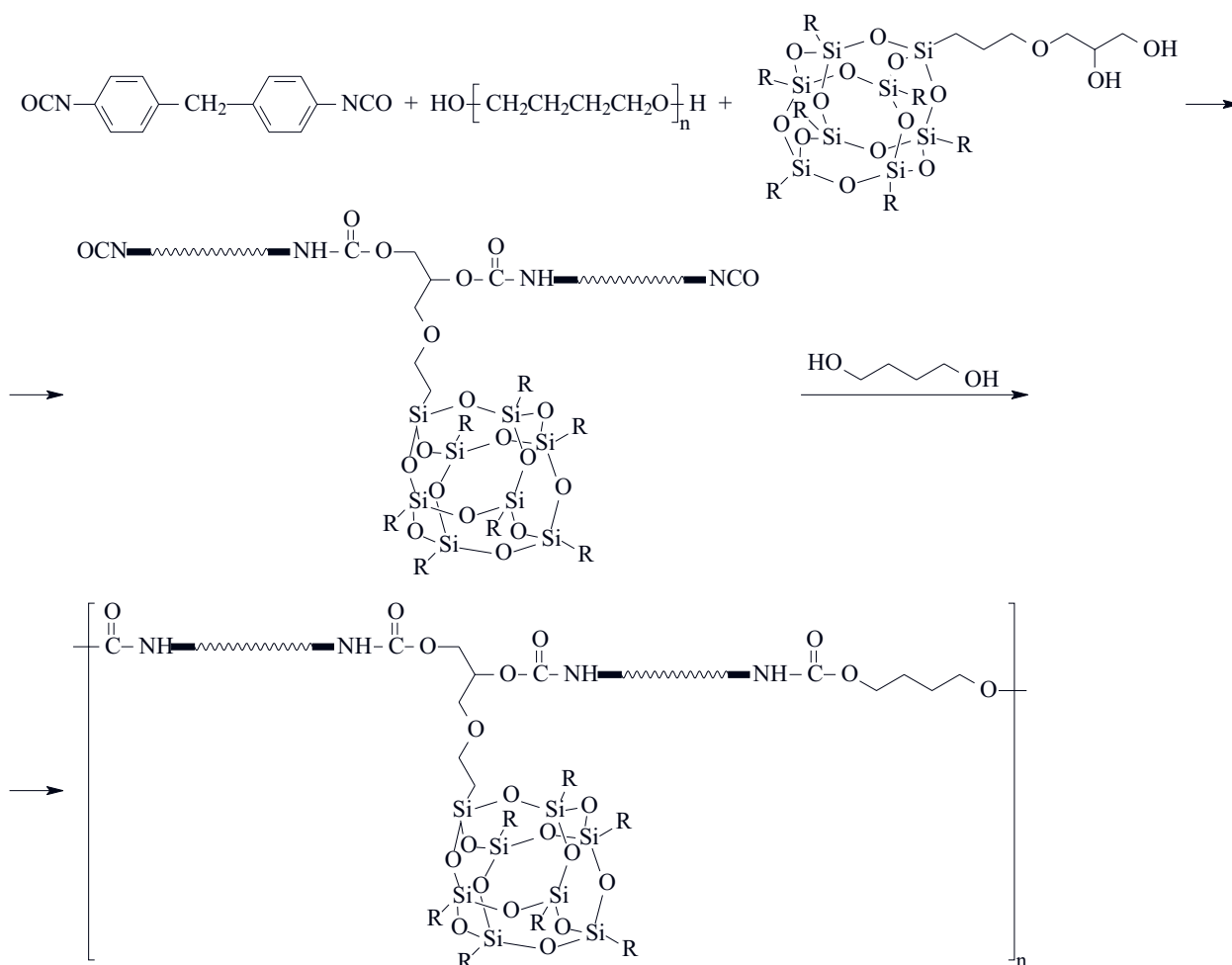
Masę izocyjanianu obliczono zgodnie z równaniem (3):

$$m_{IZ} = m_{PUR} (1 - x - y) - m_p \quad (3)$$

gdzie:  $m_{IZ}$ ,  $m_p$  — masa, odpowiednio, izocyjanianu i przedłużacza łańcucha.

Masę przedłużacza łańcucha określa natomiast równanie (4):

$$m_p = \frac{m_{PUR} R_p}{R_{IZ} + R_p} \left[ \frac{R_{pol} R_{POSS} (1 - x - y) - R_{IZ} (x R_{POSS} + y R_{pol})}{R_{pol} R_{POSS}} \right] \quad (4)$$



Schemat A. Dwuetapowa synteza układów nanohybrydowych PUR/PHIPOSS na podstawie [25]  
 Scheme A. Two-step synthesis of PUR/PHIPOSS nanohybrid systems adopted from [25]

gdzie:  $R_{Iz}$ ,  $R_{pol}$ ,  $R_p$ ,  $R_{POSS}$  – równoważniki, odpowiednio, grup izocyjanianowych MDI, grup hydroksylowych polioliu, grup hydroksylowych przedłużacza łańcucha i grup hydroksylowych silseskwioksanu.

Równoważniki grup hydroksylowych polioliu i 1,4-butanodiolu wyliczono korzystając z równania:

$$R = \frac{56100}{L_{OH}} \quad (5)$$

gdzie:  $L_{OH}$  – liczba hydroksylowa polioliu lub 1,4-butanodiolu.

Równoważnik grup hydroksylowych PHIPOSS oraz izocyjanianowych MDI wyznaczono dzieląc masę cząs-

teczkową tych związków przez ich funkcyjność wynoszącą 2. Równoważniki grup funkcyjnych poszczególnych substratów zamieszczono w tabeli 2.

Do kolby trój szyjnej połączonej z układem do doprowadzania suchego azotu oraz zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne wprowadzano określoną ilość MDI. Następnie MDI topiono i po stopieniu szybko doprowadzano do temp. 120 °C (w celu rozłożenia dimeru powstającego podczas przechowywania), którą utrzymywano do zniknięcia w stopionym materiale zmętnienia spowodowanego obecnością trudno rozpuszczalnego dimeru. Zawartość kolby schładzano do 70 °C i wprowadzano do niej roztwór PHIPOSS w PTMG o temp. 60 °C, o składzie określonym w tabeli 1. Następnie mieszaninę ogrzewano i utrzymywano w temp. 110 °C (suszarka próżniowa) do całkowitego rozpuszczenia PHIPOSS. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do 80 °C i w tej temperaturze przez 2 h prowadzono syntezę prepolimeru. Po tym czasie prepolimer odgazowywano w suszarce próżniowej i oznaczano w nim procentową zawartość grup izocyjanianowych (C) i na tej podstawie obliczano ilość 1,4-butanodiolu ( $m_p$ ):

$$m_p = \frac{0,95m_{pr}R_pC}{4200} \quad (6)$$

T a b e l a 2. Równoważniki grup funkcyjnych poszczególnych substratów wykorzystanych w syntezach poliuretanów

T a b e l a 2. Functional groups equivalents for the different substrates used in the synthesis of polyurethanes

Składnik	Równoważnik grup funkcyjnych, g
MDI	125,9
PTMG	700,4
1,4-Butanodiol	45,0
PHIPOSS	474,8

gdzie: 0,95 – współczynnik uwzględniający 5-proc. nadmiar grup izocyjanianowych,  $m_{pr}$  – masa prepolimeru,  $R_p$  – równoważnik grup hydroksylowych przedłużacza łańcucha,  $C$  – zawartość procentowa grup izocyjanianowych w prepolimerze,  $4 \cdot 200$  – współczynnik uwzględniający masę molową grupy izocyjanianowej oraz zmianę masy na procenty.

Prepolimer mieszano z obliczoną ilością BD i wylewano do form, które umieszczano w suszarce. Reakcję przedłużania łańcucha prowadzono w temp. 120 °C, w czasie 2 h, a następnie produkty wygrzewano w temp. 100 °C przez 16 h, po czym kondycjonowano w temperaturze pokojowej przez 2 tygodnie. W identycznych warunkach otrzymywano próbki odniesienia będące poliuretanami nie zawierającymi silseskwioksanu.

### Oznaczanie liczby hydroksylowej

Liczbę hydroksylową polioliu i 1,4-butanodiolu oznaczano metodą polegającą na estyfikacji grup hydroksylowych bezwodnikiem ftalowym, w obecności imidazolu jako katalizatora oraz hydrolizie nadmiaru bezwodnika ftalowego. Powstałe grupy kwasowe odmiareczkowano roztworem wodorotlenku potasu.

### Metody badań

#### Zawartość grup izocyjanianowych

Zawartość grup NCO oznaczano przeprowadzając reakcję znanej ilości di-*n*-butyloaminy z badanym prepolimerem (prowadzącej do utworzenia odpowiedniej pochodnej mocznika), a następnie odmiareczkując nadmiar nieprzereagowanej aminy mianowanym roz-

tworem HCl wobec błękitu bromofenolowego jako wskaźnika.

### Spektroskopia protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$ NMR i $^{13}\text{C}$ NMR)

Badania wykonano za pomocą spektrometru NMR Bruker 400 UltraShield stosując częstotliwość 500 Hz w przypadku  $^1\text{H}$  NMR oraz 100 MHz w przypadku  $^{13}\text{C}$  NMR. PHIPOSS rozpuszczono w  $\text{CDCl}_3$ , natomiast materiały nanohybrydowe w  $\text{DMSO-d}_6$ .

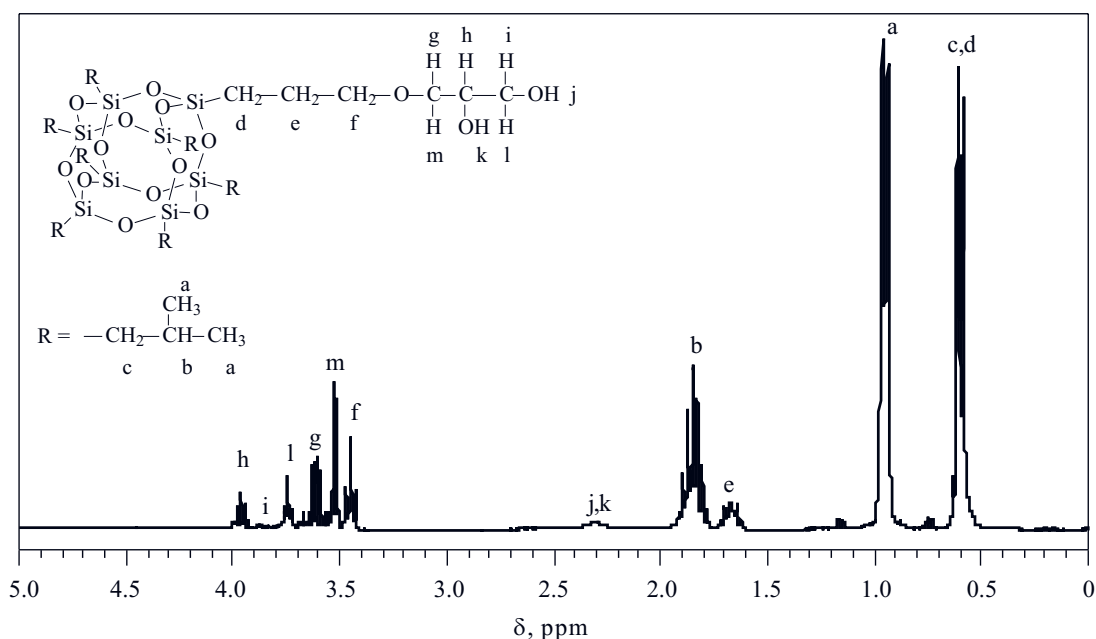
### Spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR-FTIR)

Do badań wykorzystano spektrofotometr FTIR BIO-RAD FTS 165 wyposażony w przystawkę ATR FastIR firmy Harrick z pryzmatem ZnSe. Pomiary prowadzono w zakresie liczb falowych 4000–500  $\text{cm}^{-1}$ .

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

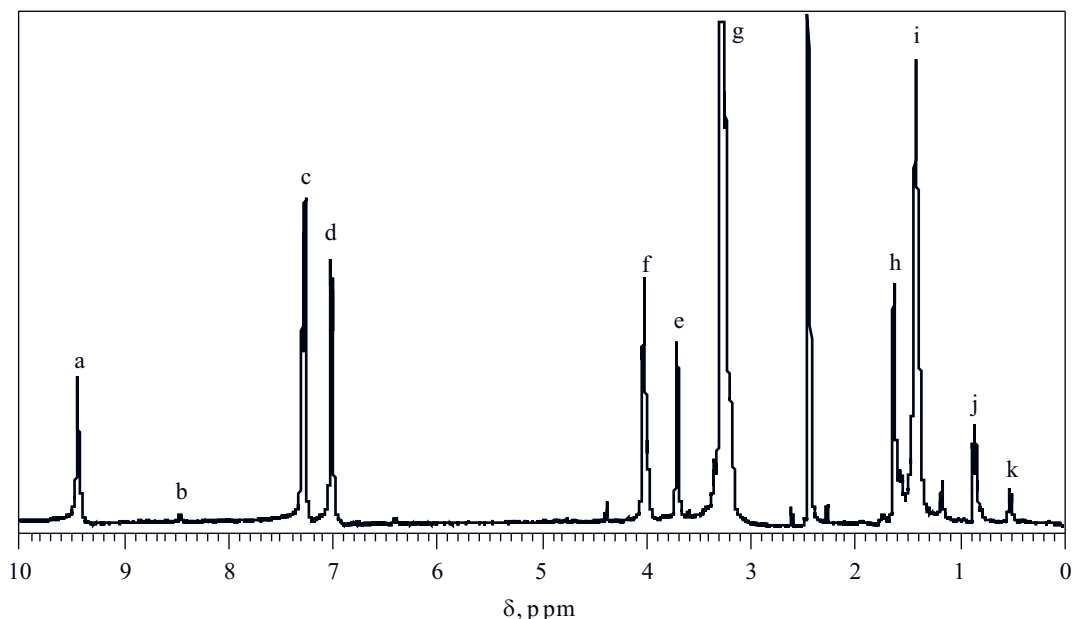
W celu określenia budowy chemicznej łańcuchów otrzymanych materiałów nanohybrydowych dokonano rejestracji widm  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR. Przeprowadzono badania serii próbek otrzymanych na bazie oligoeterodiolu Terthane 1400, zawierających 50 % segmentów giętkich i zmienną ilość PHIPOSS. Wykonano również widma samego PHIPOSS.

Na widmie  $^1\text{H}$  NMR PHIPOSS, przedstawionym na rysunku 1, można wyróżnić trzy charakterystyczne grupy sygnałów. Pierwsza z nich położona w zakresie 0,5–1 ppm związana jest z rezonansem protonów



Rys. 1. Widmo  $^1\text{H}$  NMR PHIPOSS

Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PHIPOSS



Rys. 2. Reprezentatywne widmo  $^1\text{H}$  NMR układu nanohybrydowego PUR/PHIPOSS zawierającego 4 % (m/m) PHIPOSS  
 Fig. 2. A representative  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PUR/PHIPOSS nanohybrid system containing 4 % (m/m) of PHIPOSS

grup metylenowych (multiplet przy ok. 0,6 ppm) związanych z atomem krzemu oraz metylowych (dublet przy 0,96 ppm) należących do podstawnika izobutyloвого klatki siloksanowej. Za pojawienie się drugiej sekwencji sygnałów, znajdującej się w zakresie 1,5–2,5 ppm odpowiedzialny jest rezonans protonów należących do grup: metylenowej położonej w łańcuchu propoksylovym (kwintet przy 1,67 ppm, oznaczony symbolem e), metinowej należącej do podstawnika izobutyloвого klatki siloksanowej (septet przy 1,85 ppm), hydroksylovych ugrupowania propanodioloowego (szeroki sygnał położony przy 2,31 ppm). W zakresie 3,4–4 ppm pojawiają się sygnały protonów ugrupowania propanodioloowego oraz grupy metylenowej podstawnika propoksylovego położonej przy eterowym atomie tlenu.

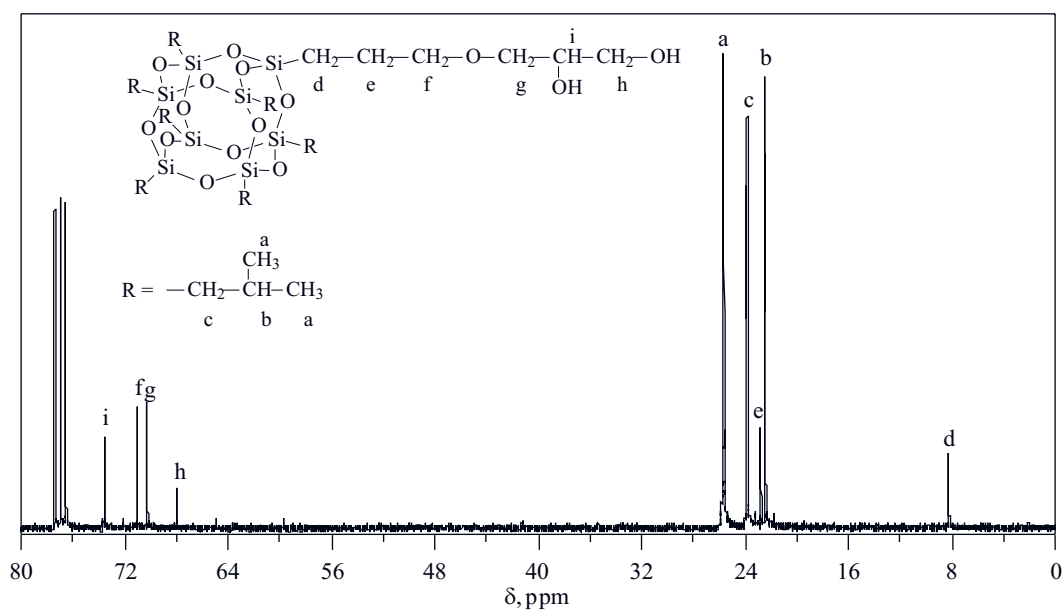
Na widmach  $^1\text{H}$  NMR układów nanohybrydowych, pokazanych na rysunku 2, widoczne są 4 grupy sygnałów pochodzących od protonów należących do charakterystycznych elementów struktury łańcucha poliuretanowego oraz bocznych grup silseskwioksanowych. W tabeli 3 zestawiono wartości przesunięć chemicznych odpowiadających protonom znajdującym się w różnych fragmentach struktury układów PUR/PHIPOSS. Za pojawienie się pierwszej grupy sygnałów umiejscowionej w zakresie 0,5–1 ppm odpowiedzialny jest rezonans protonów z podstawników izobutyloowych klatki silseskwioksanowej. Sygnały te pochodzą od protonów grupy metylowej (multiplet położony przy 0,92 ppm) oraz metylenowej (multiplet leżący przy 0,58 ppm). Kolejna sekwencja sygnałów znajduje się w zakresie 1–4 ppm. Odpowiadają jej protony grup metylenowych znajdujących się w łańcuchach oligoeterodioloowych fazy segmentów giętkich (sygnały położone przy 1,48 i 3,34 ppm – oznaczo-

ne jako a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k). Wartości przesunięć chemicznych protonów występujących w charakterystycznych fragmentach struktury układów PUR/PHIPOSS (oznaczenia takie jak na widmie przedstawionym na rys. 2)

Table 3. The values of proton chemical shifts for the characteristic structural fragments of PUR/PHIPOSS systems (denotations as shown in the spectrum presented in Fig. 2)

Oznaczenie grupy protonów	Przesunięcie chemiczne ppm	Fragment struktury
a	9,50	
b	8,52	
c	7,33	
d	7,08	
e	3,77	
f	4,09	
h	1,69	
g	3,34	
i	1,48	
j	0,92	
k	0,58	

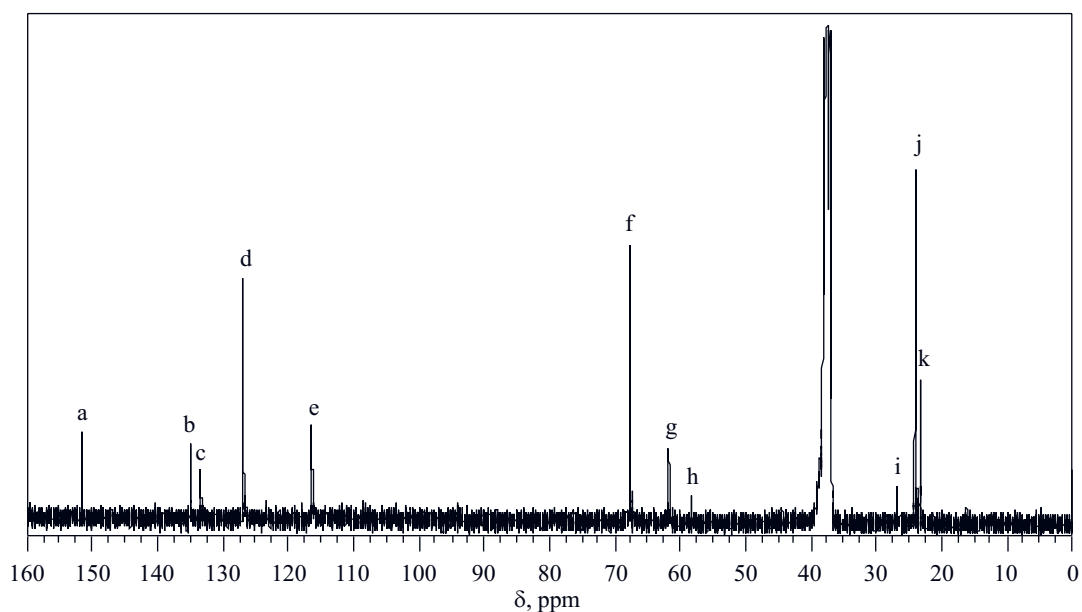


Rys. 3. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR PHIPOSSFig. 3.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of PHIPOSS

ne na rys. 2 odpowiednio symbolami i oraz g), a także pochodzących od przedłużacza łańcucha w ugrupowaniach 1,4-butadiylowych, fazy segmentów sztywnych (sygnały położone przy 1,69 i 4,09 ppm — oznaczone odpowiednio symbolami h oraz f), jak również położonych pomiędzy grupami fenylowymi pochodzącego od diizocyjanianu ugrupowania bisfenylometanowego (sygnał położony przy 3,77 ppm — oznaczony literą e). Trzecią charakterystyczną grupę stanowią sygnały pochodzące od protonów pierścieni aromatycznych ugrupowania bisfenylometanowego, fazy segmentów sztywnych, znajdujących się w pozycjach *ortho*- (sygnał położony przy

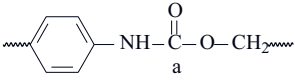
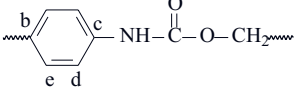
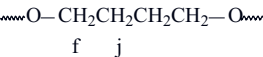
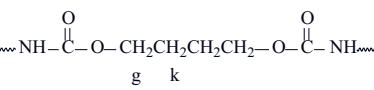
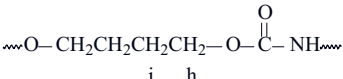
7,08 ppm) i *meta*- (sygnał położony przy 7,33 ppm) w stosunku do grupy metylenowej. W zakresie 8–10 ppm znajduje się czwarta grupa sygnałów pochodząca od protonów ugrupowania mocznikowego (singlet o niewielkiej intensywności położony przy 8,52 ppm) oraz uretanowego (singlet położony przy 9,50 ppm).

Pojawienie się sygnału pochodzącego od protonów ugrupowania mocznikowego świadczy o niewielkiej zawartości tych grup powstających w wyniku reakcji diizocyjanianu lub prepolimeru uretanowego z wilgocią pochodzącą z powietrza, do której doszło na etapie syntezy poliuretanów.

Rys. 4. Reprezentatywne widmo  $^{13}\text{C}$  NMR układu nanohybrydowego PUR/PHIPOSS zawierającego 4 % (m/m) PHIPOSSFig. 4. A representative  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of PUR/PHIPOSS nanohybrid system containing 4 % (m/m) of PHIPOSS

**T a b e l a 4.** Wartości przesunięć chemicznych jąder  $^{13}\text{C}$  występujących w charakterystycznych fragmentach struktury układów PUR/PHIPOSS (oznaczenia takie jak na widmie przedstawionym na rys. 4)

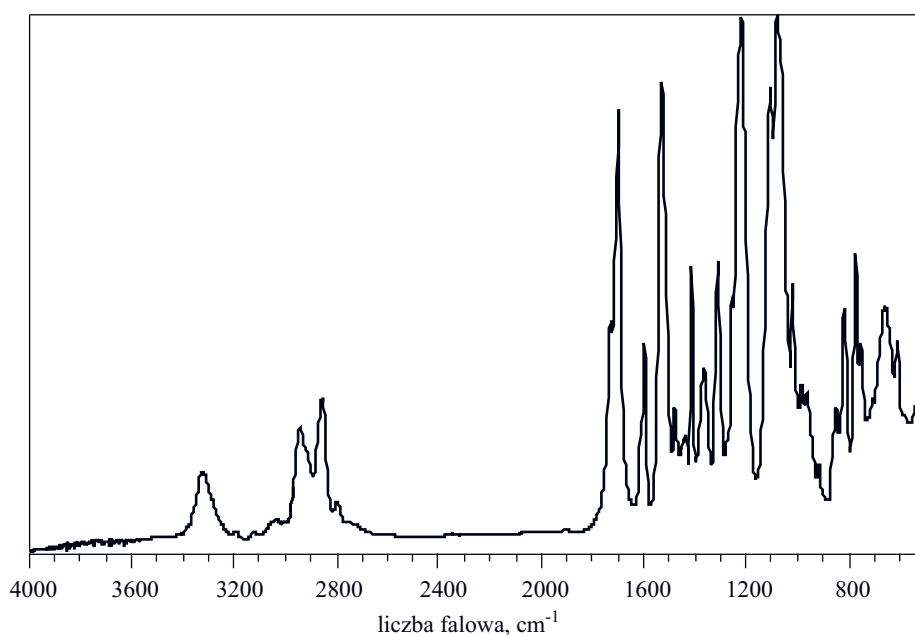
**T a b l e 4.** Chemical shift values of  $^{13}\text{C}$  nuclei for the characteristic structural fragments of the PUR/PHIPOSS systems (denotations as shown in the spectrum presented in Fig. 4)

Oznaczenie jądra $^{13}\text{C}$	Przesunięcie chemiczne ppm	Fragment struktury
a	151,55	
b	135,04	
c	133,40	
d	126,78	
e	116,33	
f	67,68	
j	23,62	
g	61,65	
k	23,23	
h	58,27	
i	26,84	

Na widmie  $^{13}\text{C}$  NMR PHIPOSS, pokazanym na rysunku 3, wyróżnić można dwie charakterystyczne grupy

sygnałów oraz pojedynczy sygnał położony przy 8,21 ppm. Za pojawienie się wspomnianego osobnego sygnału odpowiedzialny jest rezonans atomu węgla grupy propoksylowej (oznaczony symbolem d) związany z atomem krzemu. Pierwsza z wymienionych grup sygnałów, położona w zakresie 20–28 ppm, odpowiada rezonansowi atomów węgla następujących grup funkcyjnych: metylenowej izobutyloвого podstawnika klatki siloksanowej (sygnał przy 23,83 ppm), metylenowej położonej pośrodku podstawnika propoksylowego (sygnał przy 22,81 ppm, oznaczona symbolem e), metinowej należącej do podstawnika izobutyloвого klatki siloksanowej (sygnał przy 22,47 ppm) oraz metylowych położonych we wspomnianym podstawniku izobutyloвого (sygnał przy 25,67 ppm). Za pojawienie się drugiej grupy sygnałów, znajdującej się w zakresie 60–76 ppm odpowiedzialny jest rezonans jąder  $^{13}\text{C}$  grup należących do ugrupowania dihydroksypropylooksypropyloвого. Są to grupy: metylenowa znajdująca się w łańcuchu propoksyloвого bezpośrednio przy eterowym atomie tlenu (sygnał przy 71,02 ppm), metylenowa położona bezpośrednio przy eterowym atomie tlenu w grupie dihydroksypropylowej (sygnał przy 70,24 ppm), metinowa związana z grupą hydroksylową (sygnał przy 73,61 ppm) oraz metylenowa połączona z grupą hydroksylową (sygnał przy 67,94 ppm).

Na rysunku 4 pokazano przykładowe widmo  $^{13}\text{C}$  NMR układów nanohybrydowych, a w tabeli 4 zestawiono wartości przesunięć chemicznych sygnałów występujących na takim widmie. Na widmach układów nanohybrydowych widoczne są 3 grupy sygnałów pochodzących od jąder  $^{13}\text{C}$  charakterystycznych elementów struktury łańcucha poliuretanowego (20–40 ppm). Nie pojawiają



Rys. 5. Widmo ATR-FTIR układu nanohybrydowego PUR/PHIPOSS zawierającego 10 % (m/m) PHIPOSS  
Fig. 5. ATR-FTIR spectrum of PUR/PHIPOSS nanohybrid system containing 10 % (m/m) of PHIPOSS

się natomiast żadne z sygnałów mogących pochodzić od bocznych grup oligosilsekskwioxanowych, najprawdopodobniej z powodu ich zbyt niskiej intensywności wynikającej z małej zawartości PHIPOSS w otrzymanych polimerach. Kolejna grupa sygnałów widoczna jest w zakresie 55–70 ppm. Za jej pojawienie się odpowiedzialny jest rezonans jąder  $^{13}\text{C}$  grup metylenowych położonych kolejno: w pozycji 1 ugrupowania 1,4-butadiyloвого znajdującego się przy końcowym atomie tlenu łańcucha oligoeterodioloowego segmentów giętkich (sygnał położony przy 58,27 ppm, oznaczony jako h na rys. 4), w pozycji 1 ugrupowania 1,4-butadiyloвого fazy segmentów sztywnych (sygnał położony przy 61,65 ppm, oznaczony jako g na rys. 4), w pozycji 1 ugrupowania 1,4-butadiyloвого fazy segmentów giętkich (sygnał położony przy 67,68 ppm, oznaczony jako f na rys. 4). Trzecią charakterystyczną grupę stanowią sygnały pochodzące od jąder  $^{13}\text{C}$  ugrupowania bisfenylometanowego, fazy segmentów sztywnych, znajdujących się w pozycjach *orto*- (sygnał położony przy 116,33 ppm) i *meta*- (sygnał położony przy 126,78 ppm) w stosunku do grupy metylenowej, a także bezpośrednio przy ugrupowaniu uretanowym (sygnał położony przy 133,40 ppm) i grupie metylenowej (sygnał położony przy 135,04 ppm). Dodatkowo przy 151,55 ppm znajduje się sygnał jądra  $^{13}\text{C}$  grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego.

**T a b e l a 5.** Interpretacja widma ATR-FTIR układu nanohybrydowego PUR/PHIPOSS

**T a b l e 5.** Interpretation of an ATR-FTIR spectrum of PUR/PHIPOSS nanohybrid system

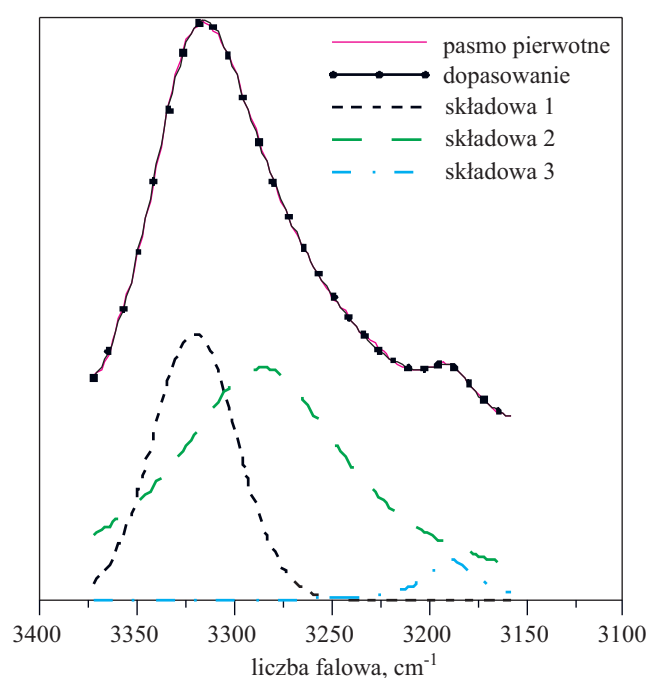
Liczba falowa pasma, $\text{cm}^{-1}$	Rodzaj i pochodzenie drgań
3318	rozciągające N-H grupy związanej wiązaniem wodorowym (ugrupowanie uretanowe)
3050	rozciągające C-H w pierścieniu aromatycznym
2942	asymetryczne rozciągające C-H grupy $\text{CH}_2$
2854	symetryczne rozciągające C-H grupy $\text{CH}_2$
2795	rozciągające C-H grupy $\text{CH}_2$ ( $\text{CH}_2$ pomiędzy grupami fenylowymi segmentów sztywnych)
1729	rozciągające wolnej grupy C=O (ugrupowanie uretanowe)
1701	rozciągające grupy C=O związanej wiązaniem wodorowym (ugrupowanie uretanowe)
1596	drżania zginające N-H
1530	drżania rozciągające C=C pierścienia aromatycznego
1170	rozciągające Si-C
1102	asymetryczne rozciągające wolnej grupy C-O-C
1080	asymetryczne rozciągające grupy C-O-C związanej wiązaniem wodorowym

Układy PUR/PHIPOSS badano również metodą ATR-FTIR. Rysunek 5 przedstawia przykładowe widmo ATR-FTIR układu zawierającego 10 % (m/m) PHIPOSS.

Na otrzymanych widmach stwierdzono występowanie trzech charakterystycznych obszarów drgań: w zakresie  $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1150\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ . W tabeli 5 zamieszczono częstości odpowiadające poszczególnym pasmom wraz z przyporządkowanymi im typami drgań.

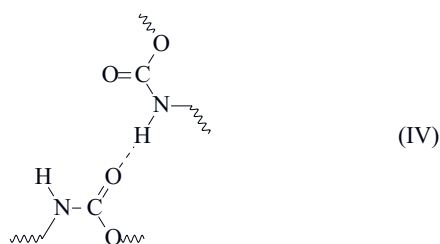
Pierwszy z wymienionych obszarów jest związany z drżaniami rozciągającymi wiązań N-H znajdujących się w ugrupowaniach uretanowych segmentów sztywnych. Pasma główne, o największej intensywności, znajduje się przy ok.  $3320\text{ cm}^{-1}$ . Za jego pojawienie się odpowiedzialne są drżania rozciągające wiązań N-H związanych wiązaniami wodorowymi z atomami tlenu grup karbonylowych segmentów sztywnych. Na żadnym z otrzymanych widm nie stwierdzono obecności pasma położonego przy  $3480\text{ cm}^{-1}$ , przypisywanego drżaniom rozciągającym wiązań N-H wolnej grupy -NH, co świadczy o tym, że praktycznie wszystkie protony omawianych grup związane są wiązaniami wodorowymi [27]. Niesymetryczny kształt omawianego pasma spowodowany jest obecnością dodatkowego drżania znajdującego się przy ok.  $3280\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadającego drżaniom rozciągającym wiązań N-H, których atom wodoru związany jest wiązaniami wodorowymi z atomami tlenu grup eterowych segmentów giętkich [28]. Pasma to uwidacznia się po dokonaniu rozkładu pasma drgań rozciągających wiązań N-H na składowe. Wyniki tego rozkładu uzyskane z wykorzystaniem dopasowania krzywych Gaussa-Lorentza przedstawiono na rysunku 6.

W opisywanym obszarze widma obecne jest również pasmo o niewielkiej intensywności położone przy czę-



**Rys. 6.** Rozkład pasma drgań rozciągających wiązań N-H ugrupowań uretanowych na pasma składowe  
**Fig. 6.** A deconvolution of stretching vibrations band of the N-H bond in urethane groups into component bands

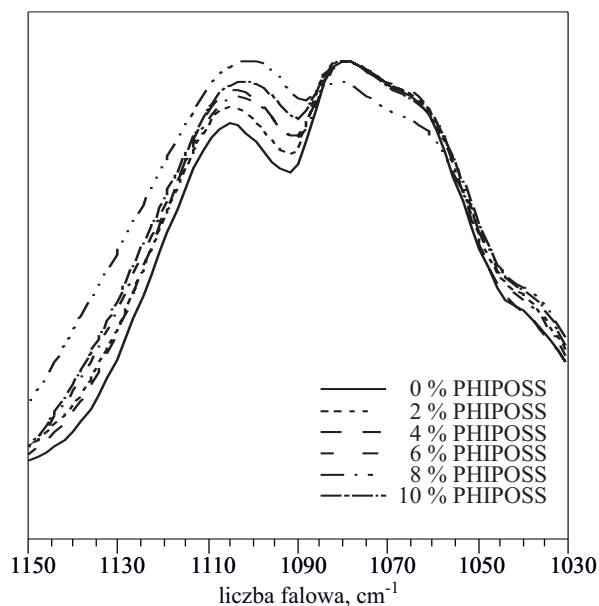




tości ok.  $3190\text{ cm}^{-1}$ , za którego pojawienie się odpowiedzialne jest drganie rozciągające wiązania N-H związanego wiązaniami wodorowymi ugrupowania uretanowego występującego w konformacji *cis* [wzór (IV)] [29].

W obszarze drgań rozciągających grup karbonylowych widoczne są dwa nakładające się na siebie pasma przy ok.  $1729$  i  $1701\text{ cm}^{-1}$ . Mniej intensywne pasmo położone przy wyższej częstotliwości pochodzi od drgań rozciągających wiązań C=O wolnych grup karbonylowych. Natomiast położone przy niższej częstotliwości pasmo, o większej intensywności, pochodzi od drgań rozciągających wiązań C=O grup karbonylowych związanych wiązaniami wodorowymi z grupami -NH-, znajdujących się w obszarze międzyfazowym pomiędzy domenami segmentów giętkich i sztywnych lub w słabiej uporządkowanych obszarach domen segmentów sztywnych. Przy ok.  $1170\text{ cm}^{-1}$  pojawia się mało intensywne pasmo drgań rozciągających Si-CH<sub>2</sub>, którego intensywność rośnie ze wzrostem zawartości PHIPOSS.

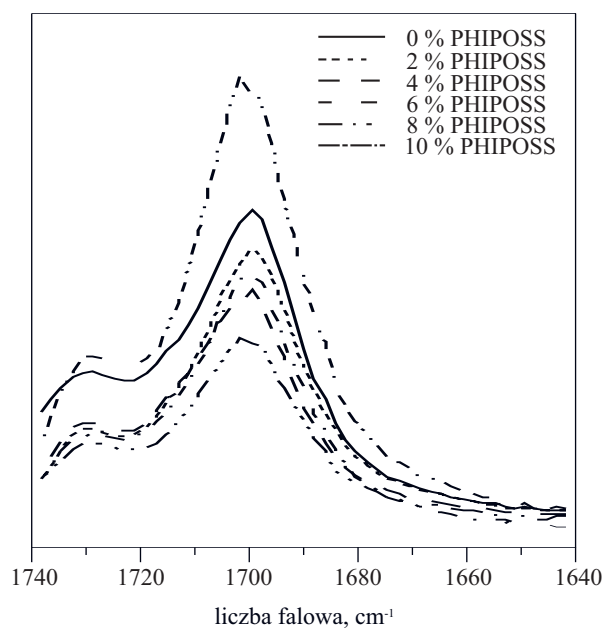
Trzeci charakterystyczny obszar widma położony jest w zakresie  $1150\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$  i związany jest z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi wiązań C-O-C segmentów giętkich. Występują w nim dwa nałożone na siebie pasma, z których pierwsze, położone przy ok.  $1102\text{ cm}^{-1}$ ,



Rys. 7. Pasma drgań rozciągających wiązań eterowych w elastomerach PUR/PHIPOSS z różną zawartością PHIPOSS  
Fig. 7. Stretching vibrations band of the ether bonds in PUR/PHIPOSS elastomers with various content of PHIPOSS

związane jest z drganiami rozciągającymi wiązań C-O grup eterowych niezwiązanych wiązaniami wodorowymi. Za pojawienie się drugiego pasma, położonego przy ok.  $1080\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają drgania rozciągające wiązania C-O grup eterowych związanych wiązaniami wodorowymi. Wzajemna intensywność obu pasm ulega zmianie wraz ze zmianami zawartości PHIPOSS w materiałach nanohybrydowych, przy czym jego wpływ może być dwojakiego rodzaju: prawdopodobnie wskutek wpływu PHIPOSS obniża się stopień związania grup N-H segmentów sztywnych wiązaniami wodorowymi z grupami C-O-C segmentów giętkich oraz ze wzrostem zawartości PHIPOSS wzrasta intensywność pasma asymetrycznych drgań rozciągających Si-O-Si, które położone przy ok.  $1100\text{ cm}^{-1}$  nakłada się na pasmo drgań rozciągających wiązań C-O grup eterowych, co przedstawiono na rysunku 7.

Jak wcześniej wspomniano w rejonie widma położonym pomiędzy  $1700$  i  $1740\text{ cm}^{-1}$  znajdują się nałożone na siebie pasma drgań rozciągających wolnej i związanej wiązaniem wodorowym grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego, pokazane na rysunku 8. Wykorzystując wzajemny stosunek intensywności tych pasm oszacowano wpływ POSS na liczbę wiązań wodorowych.



Rys. 8. Pasma drgań rozciągających wiązań karbonylowych ugrupowań uretanowych w elastomerach PUR/PHIPOSS z różną zawartością PHIPOSS  
Fig. 8. Stretching vibrations band of the carbonyl bonds in urethane groups in PUR/PHIPOSS elastomers with various content of PHIPOSS

Oprócz grupy karbonylowej wiązania wodorowe z grupami N-H ugrupowań uretanowych potencjalnie mogą tworzyć inne akceptorowe grupy funkcyjne obecne w badanych próbkach, takie jak grupy eterowe oraz silo-

ksanowe (Si-O-Si). Względna ilość grup karbonylowych związanych wiązaniami wodorowymi może być opisana za pomocą wskaźnika związania grup karbonylowych  $R$  opisanego następującym równaniem:

$$R = \frac{C_{zw} \varepsilon_{zw}}{C_w \varepsilon_w} = \frac{A_{1701}}{A_{1729}} \quad (7)$$

gdzie:  $A$  – intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego przy określonej w indeksie wartości liczby falowej,  $C_{zw}$ ,  $C_w$  – stężenie związanych i wolnych grup karbonylowych,  $\varepsilon_{zw}$ ,  $\varepsilon_w$  – odpowiednio, współczynniki absorpcji związanej i wolnej grupy karbonylowej.

Wartość stosunku  $\varepsilon_{zw}/\varepsilon_w$  przyjęto jako równą 1, w związku z czym wskaźnik związania grup karbonylowych jest wprost równy ilorazowi intensywności w maksimum pasma położonego przy  $1701 \text{ cm}^{-1}$  i intensywności w maksimum pasma położonego przy  $1729 \text{ cm}^{-1}$  [27]. Stopień wzajemnego związania segmentów sztywnych wiązaniami wodorowymi (stopień rozdziału faz,  $DPS$ ) i stopień związania segmentów sztywnych z segmentami giętkimi lub bocznymi grupami oligosilsekwioksanowymi (stopień wymieszania faz,  $DPM$ ) może być oszacowany, odpowiednio, za pomocą równań [27]:

$$DPS = \frac{C_{zw}}{C_w \varepsilon_w} = \frac{R}{R + 1} \quad (8)$$

$$DPM = 1 - DPS \quad (9)$$

Wartości  $R$ ,  $DPS$  i  $DPM$  otrzymane dla serii elastomerów nanohybrydowych zawierających zmienną zawartość PHIPOSS przedstawiono w tabeli 6.

**T a b e l a 6.** Wskaźnik związania grup karbonylowych ( $R$ ), stopień rozdziału faz ( $DPS$ ) i stopień wymieszania faz ( $DPM$ ) w układach nanohybrydowych PUR/PHIPOSS

**T a b l e 6.** Carbonyl hydrogen bonding index ( $R$ ), degree of phase separation ( $DPS$ ), and degree of phase mixing ( $DPM$ ) of PUR/PHIPOSS nanohybrid systems

Zawartość PHIPOSS, %	$R$	$DPS$ , %	$DPM$ , %
0	1,9	65,6	34,4
2	2,5	71,5	28,5
4	2,0	67,2	32,8
6	2,4	70,6	29,4
8	2,0	66,6	33,4
10	2,5	71,1	28,9

Na podstawie analizy wyników przedstawionych w tabeli 6 można stwierdzić, że  $DPS$  wzrasta ze wzrostem zawartości PHIPOSS. Zjawisko to można wytłumaczyć większym powinowactwem bocznych grup oligosilsekwioksanowych do fazy segmentów giętkich, przez co spada ilość grup siloksanowych zaangażowanych w wiązania wodorowe na korzyść grup karbonylowych. Ponadto POSS wykazują dość silną tendencję do krystalizacji w matrycy poliuretanowej, co sprawia, że tworzą się obszary krystalitów wzbogacone w grupy oligosilsekwio-

wioksanowe, otoczone łańcuchami polieterowymi. Zmniejsza to powierzchnię dostępną dla grup N-H i prowadzi do utworzenia się obszarów wzbogaconych w segmenty sztywne, w których duża liczba grup N-H tworzy wiązania wodorowe z grupami karbonylowymi.

## PODSUMOWANIE

Metodą prepolimerową otrzymano układy nanohybrydowe zawierające boczne grupy oligosilsekwioksanowe wbudowane chemicznie w strukturę łańcuchów elastomerów uretanowych. Na widmach  $^1\text{H}$  NMR elastomerów PUR/PHIPOSS widoczne są sygnały umiejscowione w zakresie  $0,5\text{--}1$  ppm, za których pojawienie się odpowiedzialny jest rezonans protonów podstawników izobutyloowych klatki silsekwioksanowej. Ponadto w zakresie  $8\text{--}10$  ppm stwierdzono występowanie sygnałów pochodzących od protonów ugrupowania mocznikowego, co świadczy o niewielkiej zawartości tych grup powstających w reakcji diizocyjanianu lub prepolimeru uretanowego z wilgocią pochodzącą z powietrza.

Na widmie  $^{13}\text{C}$  NMR PHIPOSS wyróżnić można dwie charakterystyczne grupy sygnałów oraz pojedynczy sygnał położony przy  $8,21$  ppm, odpowiadający rezonansowi atomu węgla grupy propoksylowej połączonego z atomem krzemu. Pierwsza z grup sygnałów, położona w zakresie  $20\text{--}28$  ppm, związana jest z rezonansem atomów węgla grup metylenowej izobutylowej podstawnika klatki siloksanowej, metylenowej położonej pośrodku podstawnika propoksylowego, metinowej należącej do podstawnika izobutylowej klatki siloksanowej oraz metylowych położonych w podstawniku izobutylowym. Za pojawienie się drugiej grupy sygnałów, znajdującej się w zakresie  $60\text{--}76$  ppm odpowiedzialny jest rezonans jąder  $^{13}\text{C}$  grup należących do ugrupowania dihydroksypropyloksypropylowego.

Za pomocą spektrometrii ATR-FTIR scharakteryzowano budowę chemiczną otrzymanych materiałów. Wykorzystując wzajemny stosunek intensywności pasm drgań rozciągających wolnej i związanej wiązaniem wodorowym grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego, występujących w rejonie widma położonym pomiędzy  $1700\text{--}1740 \text{ cm}^{-1}$ , oszacowano wpływ zawartości PHIPOSS na gęstość wiązań wodorowych. Obliczając stosunek maksimum intensywności pasma położonego przy  $1701 \text{ cm}^{-1}$  i maksimum intensywności pasma położonego przy  $1729 \text{ cm}^{-1}$  oszacowano względną ilość grup karbonylowych związanych wiązaniami wodorowymi. Na podstawie wyników oszacowania można stwierdzić, że stopień rozdziału faz wzrasta ze wzrostem zawartości PHIPOSS. Zjawisko to można wytłumaczyć lepszą mieszalnością bocznych grup oligosilsekwioksanowych z fazą segmentów giętkich, przez co spada, na korzyść grup karbonylowych, ilość grup siloksanowych zaangażowanych w wiązania wodorowe. Prawdopodobnie dzięki dość silnej tendencji PHIPOSS do krystalizacji w matrycy poliuretanowej, tworzą się obszary krystalitów

wzbogacone w grupy oligosilsekwioksanowe, otoczone łańcuchami polieterowymi. Zmniejsza to powierzchnię dostępną dla grup N-H i prowadzi do utworzenia się obszarów wzbogaconych w segmenty sztywne, w których duża liczba grup N-H tworzy wiązania wodorowe z grupami karbonyłowymi.

Praca była częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu N N507 3657 33 realizowanego w latach 2007–2010.

#### LITERATURA

1. Kickelbick G.: „Hybrid Materials – Synthesis, Characterization and Applications”, Wiley-VchVerlag, 2007.
2. Peters S. T.: „Handbook of Composites”, 2nd Edition, Chapman & Hall, London 1998.
3. Harper C. A.: „Handbook of Plastics, Elastomers and Composites”, 4th Edition, McGraw-Hill, 2002.
4. Pierson H. O.: „Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes – Properties, Processing and Applications”, Noyes Publications, 1993.
5. Lee S. M.: „Handbook of Composite Reinforcements”, Wiley-Vch, 1993.
6. Sanchez C., Soler-Illia G. J. de A. A., Ribot F., Lalot T. i in.: *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3061.
7. Florjańczyk Z., Penczek S.: „Chemia Polimerów”, t. III, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.
8. Nalwa H. S.: „Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites”, vol. 1, American Scientific Publishers, 2003.
9. Förster S., Plantenberg T.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, **41**, 688.
10. Pollet E., Delcourt C., Alexandre M., Dubois P.: *Macromol. Chem. Phys.* 2004, **205**, 2235.
11. Wang H., Zhong W., Xu P., Du Q.: *Macromol. Mater. Eng.* 2004, **289**, 793.
12. Li C. Y., Li L., Cai W., Kodjie S. L. i in.: *Adv. Mater.* 2005, **17**, 1198.
13. Duquesne E., Moins S., Alexandre M., Dubois P.: *Macromol. Chem. Phys.* 2007, **208**, 2542.
14. Karatchevtseva I., Cassidy D. J., Man M. W. C., Mitchell D. R. G. i in.: *Adv. Funct. Mater.* 2007, **17**, 3926.
15. Pagona G., Sandanayaka A. S. D., Araki Y., Fan J. i in.: *Adv. Funct. Mater.* 2007, **17**, 1705.
16. D’Souza F., Chitta R., Sandanayaka A. S. D., Subbaiyan N. K. i in.: *Chem. Eur. J.* 2007, **13**, 8277.
17. Katagiri K., Hashizume M., Ariga K., Terashima T. i in.: *Chem. Eur. J.* 2007, **13**, 5272.
18. Hamurcu E. E., Baysal B. M.: *Macromol. Chem. Phys.* 1995, **196**, 1261.
19. Kickelbick G.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 83.
20. Schubert U.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2004, **31**, 19.
21. Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J.: *Adv. Polym. Sci.* 2006, **201**, 225.
22. Chang K.-C., Lin C.-Y., Lin H.-F., Chiou S.-C. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **108**, 1629.
23. Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 87.
24. Janowski B., Pielichowski K.: *J. Organomet. Chem.* 2008, **693**, 905.
25. Janowski B., Pielichowski K.: *Thermochim. Acta.* 2008, **478**, 51.
26. Lewicki J. P., Pielichowski K., Tremblot De La Croix P., Janowski B. i in.: *Polym. Degrad. Stabil.* 2010, **95**, 1099.
27. Raftopoulos K. N., Pandis Ch., Apekis L., Pissis P. i in.: *Polymer* 2010, **51**, 709.
28. Tien Y. L., Wei K. H.: *Polymer* 2001, **42**, 3213.
29. Król B., Król P.: *Polimery* 2010, **55**, 440.
30. Madbouly S. A., Otaigbe J. U.: *Prog. Polym. Sci.* 2009, **34**, 1283.
31. Kuo S.-W., Chang F.-C.: *Prog. Polym. Sci.* 2011, **36**, 1649.