

BOŻENA KRÓL, PIOTR KRÓL^{*)}

Politechnika Rzeszowska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

Materiały powłokowe otrzymywane z kationomerów poliuretanowych modyfikowanych funkcjonalizowanym silseskwioxanem

Cz. I. BUDOWA CHEMICZNA KATIONOMERÓW

Streszczenie — Opisano trzyetapową syntezę wodorozcieńczalnych kationomerów poliuretanowych (PUR) na podstawie 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), oligo(oksypropyleno)gli-kolu i *N*-metylodietanoloaminy (N-MDEA, dodatkowy substrat hydroksylowy i przedłużacz łań-cucha), które — po utworzeniu jonów amoniowych w reakcji wprowadzonych grup *N*-alkilowych z HCOOH oraz (na 4. etapie) dyspergowaniu w wodzie, utworzyły trwałe dyspersje. Kationomery te na 3. etapie procesu (synteza prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego) modyfikowano che-micznie z zastosowaniem funkcjonalizowanego grupami -OH silseskwioxanu (PHIPOSS). Budo-wę chemiczną kationomerów i ich ciężary cząsteczkowe scharakteryzowano metodami IR i NMR oraz chromatografii GPC. Metody te zastosowano również do scharakteryzowania otrzymanego niezależnie PHIPOSS.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, kationomer poliuretanowy, funkcjonalizowany silseskwio-ksan, budowa chemiczna, ciężary cząsteczkowe.

COATING MATERIALS OBTAINED FROM POLYURETHANE CATIONOMERS MODIFIED WITH FUNCTIONALIZED SILSEQUIOXANES

Summary — The three-stage synthesis of waterborne polyurethane cationomers on the basis of diphenyl methane-4,4'-diisocyanate (MDI), oligo(oxypropylene glycol) and *N*-methyldiethanol-amine [(N-MDEA) used as an additional hydroxylating and chain-elongating reagent] has been presented. Stable dispersions were obtained after the quaternisation, in a further fourth stage, of the introduced *N*-alkyl groups with formic acid (HCOOH) and then dispergation in water (Table 5). The cationomers obtained in the third stage of the synthesis of urethane-isocyanate prepoly-mers were modified chemically with silsequioxanes functionalized with -OH groups (Table 6). The chemical structure of the cationomers and their molecular weights were determined using IR, NMR and GPC chromatography (Figs. 6–13, Tables 7–11). The same methods were also applied in determining the properties of the obtained PHIPOSS [equation (VI), Figs. 1–5, Tables 1–4].

Key words: nanocomposites, polyurethane cationomer, functionalized silsequioxane, chemical structure, molecular weight.

Przedmiotem znacznego zainteresowania w ostatnich latach — ze względu na unikatowe właściwości fizyko-chemiczne, termiczne, mechaniczne i powierzchniowe — stały się polimery nanohybrydowe zawierające fragmen-ty oligosilseskwioxanowe (POSS). Wykorzystuje się je przede wszystkim w mikroelektronice, ochronie antyko-rozycyjnej, do hydrofobowania powierzchni materiałów

pochodzenia naturalnego (szkło, papier, drewno) a także jako implanty medyczne o wzmocnionej odporności bio-logicznej. Sytuują się one na pograniczu klasycznych po-limerów organicznych typu termoplastów lub usiecio-wanych duroplastów modyfikowanych nieorganiczny-mi nanonapełniaczami oraz polimerów czysto nieorga-nicznych stosowanych dotychczas w ceramice [1–4].

Od samego początku badań w tej dziedzinie zwróco-no uwagę na nowe możliwości użycia POSS jako nano-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: pkrol@prz.edu.pl

napelniaza w powszechnie stosowanych w różnych dziedzinach techniki tworzywach poliuretanowych PUR o charakterze elastomerowych materiałów konstrukcyjnych, piankowych i powłokowych o podwyższonej odporności termicznej [5–7]. Jedną z istotnych korzyści była przy tym możliwość otrzymywania w ten sposób nanokompozytów PUR o zmniejszonej palności [8, 9]. W przypadku poliuretanów dodatkowe możliwości ich modyfikacji chemicznej związkami krzemooorganicznymi stworzyło syntetyzowanie różnych funkcjonalizowanych pochodnych POSS, np. z grupami hydroksylowymi lub aminowymi. Zagadnienia związane z uzyskiwaniem takich pochodnych i ich zastosowaniem jako modyfikatorów do wytwarzania nanokompozytów z udziałem lanych PUR obszernie opisano w pracy [10]. Stwierdzono, że najczęściej w celu modyfikowania polimerów otrzymuje się cząsteczki POSS z 8 atomami krzemu. Wymiary cząsteczek POSS nie przekraczają kilkunastu Å, dlatego też są one klasyfikowane jako reaktywne nanonapełniacze. Jednakże na skutek tendencji do agregacji, oligosil-seskwiksany obecne w matrycy polimerowej często tworzą krystality o wymiarach kilkunastu–kilkudziesięciu nanometrów.

Do modyfikacji lanych elastomerów poliuretanowych Autorzy pracy [7] użyli specjalnie funkcjonalizowanego, dostępnego w handlu 1-[1-(2,3-dihydroksypropoksy)butylo]-3,5,7,9,11,15-heptaizobutylo-pentacyklo[9.5.1.1.(3,9).1(5.5).1(7,13)]oktasiloksanu, uzyskując nanokompozyty PUR otrzymane z prepolimerów izocyjanianowych wytwarzanych w reakcji 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) i glikolu poli(oksatetrametylenowego) (PTMG), przedłużanych następnie butano-1,4-diolem. Funkcjonalizowany POSS wprowadzono w postaci roztworu w PTMG bezpośrednio do MDI, a więc już na etapie syntezy prepolimeru.

Taka właśnie koncepcja uzyskiwania nowych nanokompozytów poliuretanowych stanowiła inspirację naszej opisywanej tu pracy, w której funkcjonalizowany POSS zastosowaliśmy do otrzymywania nanokompozytów na podstawie kationomerów poliuretanowych, których sposób wytwarzania, szerokie możliwości modyfikacji chemicznej i właściwości zostały przedstawione we wcześniejszych naszych pracach [11–15]. W literaturze patentowej istnieją dane dotyczące otrzymywania wodnych dyspersji PUR modyfikowanych POSS jako ekologicznych lakierów, ale dotyczy to anionomerów poliuretanowych lub dyspersji wodnych, w których modyfikowany POSS stanowi niezwiązany chemicznie składnik lakieru poliuretanowego [16,17].

Opracowana przez nas wieloetapowa metoda syntezy kationomerów poliuretanowych mających postać wodorozcieńczalnych dyspersji wodnych, a – po odparowaniu wody – tworzących powłoki o regulowanej hydrofobowości polegała na wytworzeniu najpierw wg złożonej procedury prepolimeru izocyjanianowego a następnie na wbudowaniu do jego łańcuchów określonej ilości POSS funkcjonalizowanego grupami hydroksylowymi. Ko-

nieczne okazało się kontrolowanie budowy chemicznej wytwarzanych nanokompozytów – zarówno od strony wbudowania POSS, jak i jego wpływu na mikrostrukturę fazy twardej, tworzonej w wyniku współdziałania sztywnych segmentów uretanowo-mocznikowych i fragmentów pochodzących z POSS.

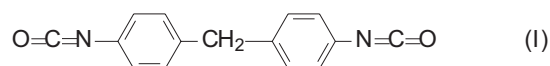
Dlatego pierwsza część prezentowanej pracy dotyczy charakterystyki chemicznej użytego przez nas handlowego funkcjonalizowanego POSS, sposobu prowadzenia syntez modyfikowanych nim kationomerów PUR a także interpretacji wyników badań kationomerów metodami spektroskopii IR i NMR oraz chromatografii żelowej, których celem było potwierdzenie ich oczekiwanej budowy, a zwłaszcza trwałego, opartego na związaniu chemicznym wbudowania się modyfikatora do łańcuchów PUR.

W części drugiej zostaną natomiast przedstawione i przeanalizowane wyniki badań struktury fazowej, morfologii powierzchni, swobodnej energii powierzchniowej, trwałości termicznej oraz wybranych właściwości użytkowych otrzymanych materiałów jako powłok ochronnych.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

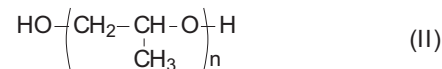
Materiały wyjściowe i ich ewentualne wstępne przygotowanie

– 4,4'-Diizocyjanian difenylometanu [MDI, $M = 250,25$ g/mol, wzór (I)],



odczynnik firmy Aldrich, używany w postaci dostarczonej przez producenta.

– Oligo(oksypropyleno)diol o nazwie handlowej Rokopol 7P [$M = 450$ g/mol, wzór (II)],



produkt Zakładów Chemicznych ROKITA SA w Brzegu Dolnym; przed użyciem był odwadniany w wyniku ogrzewania w atmosferze azotu w temp. do 120 °C w ciągu 2 h.

– *N*-metylodietanolamina [N-MDE, $M = 119$ g/mol, wzór (III)]



o gęstości 1,04 g/cm³, odczynnik firmy Aldrich, używany w postaci dostarczonej przez producenta.

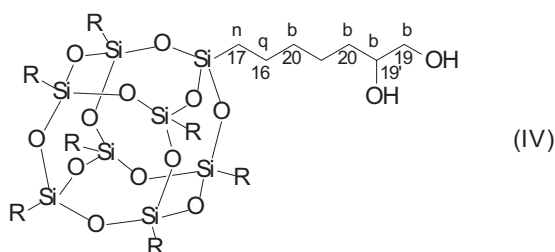
– Tetrahydrofuran (THF), produkt firmy POCh SA Gliwice; w celu usunięcia wody jego oczyszczanie prowadzono w dwóch etapach: a) ogrzewanie w temperaturze wrzenia (65 °C) z dodatkiem sodu przez 2,5 h; b) destylacja prosta z dodatkiem stabilizatora (2,6-di-*tert*-butylo-4-metylofenolu, BHP), zapobiegającego wydzielaniu się wybuchowych nadtlenków, prowadzona do 1/3 obje-

tości kolby destylacyjnej. Odwodniony THF przechowywano nad sitami molekularnymi typu 4Å, wyprażonymi w piecu muflowym przez 3 h w temp. 300 °C.

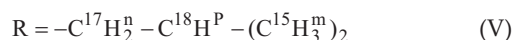
– Kwas mrówkowy (HCOOH, $M = 46$ g/mol), 99 %, cz.d.a., firmy POCh SA Gliwice.

– Dilaurynian dibutylocyny o nazwie handlowej Jeffcal T-12 ($C_{12}H_{25}COO$)₂Sn(C₄H₉)₂, produkt firmy Huntsman używany w postaci dostarczonej przez producenta.

– Funkcjonalizowany POSS (PHIPOSS), 1-[1-(2,3-dihydroksypropoksy)butylo]-3,5,7,9,11,15-heptaizobutylo-pentacyklo[9.5.1.1.(3,9).1(5,5).1(7,13)]oktasiloksan (określenie skrócone 1,2-propanodiolioizobutylosilseskwioxsan) o wzorze sumarycznym C₃₄H₇₆O₁₅Si₈ ($M = 950$ g/mol), produkt handlowy firmy Hybrid Plastic (USA) [18] charakteryzowany wzorem strukturalnym (IV):



gdzie:



Jest to bezbarwna, krucha substancja polikrystaliczna rozpuszczalna w THF i acetonie, o strukturze utworzonej z trójfunkcyjnych jednostek krzemowych, w których na jeden atom krzemu przypada półtora atomu tlenu (RSiO)_{1,5} [10].

Dostarczony przez producenta PHIPOSS poddaliśmy bardziej szczegółowym badaniom metodami IR i NMR a także GPC aby potwierdzić oczekiwaną jego budowę chemiczną i uzyskać informacje przydatne do analiz otrzymywanych następnie nanokompozytów z udziałem tego napełniacza i kationomeru PUR. Rezultaty tych

badan i ich interpretację przedstawiono w rozdziale „Wyniki badań i ich omówienie”.

Otrzymywanie kationomerów PUR

Trój etapowe procesy syntezy kationomerów prowadzono w ogrzewanej kolbie trój szyjnej, wyposażonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz, termometr, chłodnicę zwrotną oraz doprowadzenie azotu, aby zabezpieczyć reagenty przed kontaktem z wilgocią i tlenem zawartym w powietrzu. Przebieg syntez przedstawiono w tabeli 5 na przykładzie kationomeru 3.

Na 1. etapie otrzymywano prepolimer uretanowo-izocyjanianowy w reakcji MDI rozpuszczonego w bezwodnym THF (B), z Rokopolem 7P (A) i NMDEA (X) (tabela 1):



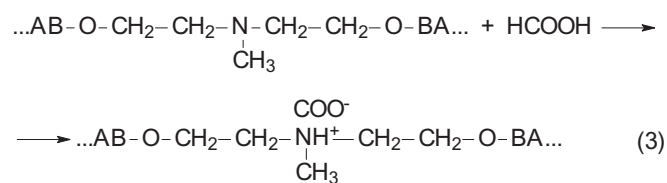
Przebieg reakcji kontrolowano oznaczając zawartość nieprzereagowanych grup -NCO, a otrzymany wynik porównywano z wartością obliczaną na podstawie zależności stechiometrycznych.

Na etapie 2. prepolimer z etapu 1. poddawano w temp. 50 °C dalszej reakcji z aminą NMDEA:



wbudowując w ten sposób do jego łańcucha dodatkowe trzeciorzędowe grupy N-alkilowe, a po zakończeniu tej reakcji ponownie oznaczano zawartość grup -NCO, która zgodnie z przyjętymi ilościami stechiometrycznymi malała, praktycznie biorąc, do 0 %.

Na 3. etapie wytwarzano kationy alkiloamoniowe w wyniku protonowania grup N-alkilowych za pomocą HCOOH:



T a b e l a 1. Przebieg syntezy kationomerów na przykładzie kationomeru nr 3 (wg tabeli 5)

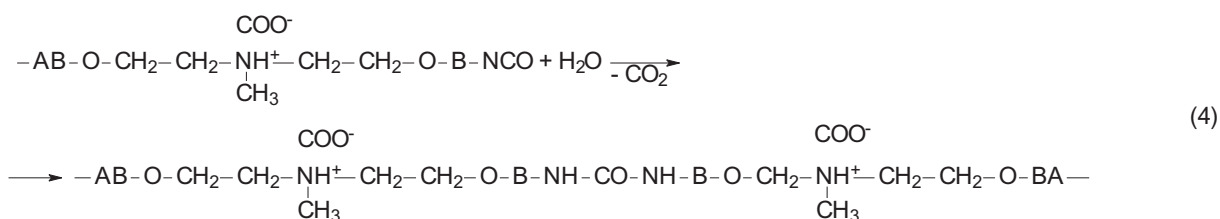
T a b l e 1. Components and procedure of cationomer No. 3 synthesis as model for cationomer synthesis (see Table 5)

Kolejny nr etapu procesu	Surowce i ich ilość							
	MDI, g (mole)	THF, g	Rokopol 7P g (mole)	N-MDEA g (mole)	HCOOH g (mole)	Woda, g	THF, g	PHIPOSS g (mole)
1	10,269 (0,0410)	26,7	1,98 (0,0044)	3,67 (0,0308)				
2	42,62 g prepolimeru ($X_{NCO\text{ obl.}} = 0,57\%$, wg analizy $X_{NCO} = 0,51\%$ NCO)			0,52 (0,0044)				
3					1,62 (0,0352)		17,8	1,02 (0,0011)*)
4	61,96 g prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego (wg analizy $X_{NCO} \approx 0\%$)					30,6		
Produkt	94,18 g ok. 20 % dyspersji kationomeru (zaw. suchej masy wg analizy 21,79 %), lepkość wg Brookfielda 1,280							

*) Dotyczy produktu modyfikowanego.

W tym celu do otrzymanej mieszaniny wprowadzano HCOOH w ilości molowej odpowiadającej całkowitej ilości moli wbudowanej na 1. i 2. etapie aminy NMDEA. Reakcję z HCOOH prowadzono w temp. 50 °C w ciągu 2 h, po czym kontynuowano ją w temp. otoczenia przez 24 h.

Na ostatnim 4. etapie, intensywnie mieszając, dodawano podwójnie destylowaną wodę. Otrzymana jednorodna dyspersja miała charakter kwaśny (pH = 2–3) i zawierała ok. 20 % suchej masy. Podczas dyspergowania mógł też, teoretycznie biorąc, przebiegać proces przedłu-



żania łańcucha z udziałem wiązań mocznikowych w tych łańcuchach kationomerów, które zawierały resztowe grupy -NCO (równanie 4).

Dlatego otrzymywane kationomery powinny charakteryzować się budową chemiczną jonomerów poli(uretanowo-mocznikowych).

W przypadku otrzymywania kationomerów modyfikowanych nanonapełniaczem przed dyspergowaniem w środowisku wodnym z dodatkiem HCOOH liniowy poliuretan, zawierający nieznaczna ilość nieprzereagowanych grup -NCO (czyli na etapie 3.) poddawano reakcji z PHIPOSS w ilościach, odpowiednio, 1, 3, 6 lub 9 % mas. w stosunku do całkowitej masy syntetyzowanego prepolimeru organicznego (por. tabela 2), tak aby możliwe było każdorazowe całkowite przereagowanie grup -OH zawartych w PHIPOSS z wolnymi grupami -NCO prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego:



Zawartości PHIPOSS w syntetyzowanych przez nas kationomerach zawiera tabela 2.

T a b e l a 2. Zawartość PHIPOSS w syntetyzowanych kationomerach

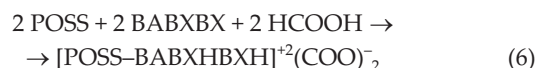
T a b l e 2. PHIPOSS content in synthesized polyurethane cationomers

Oznaczenie próbki kationomeru	Udział masowy PHIPOSS, % mas.
0 (niemodyfikowany)	0
1	1
2	3
3	6
4	9

Nanonapełniacz ten przed wprowadzeniem do prepolimeru rozpuszczano każdorazowo w 10 ml bezwodnego THF. Reakcję (5) prowadzono w obecności efektywnego katalizatora poliaddycji, czyli dilaurynianu dibuty-

locyny, w temp. 50 °C przez 2 h, w warunkach intensywnej mieszania, stopniowo rozcieńczając reagującą mieszaninę kolejną porcją 10 ml THF. Dopiero po zakończeniu dodawania PHIPOSS oznaczano zawartość wolnych grup -NCO i w przypadku potwierdzenia, że zawartość ich stała się niemal równa 0 %, rozpoczynano 3. etap – wkraplanie HCOOH w celu utworzenia kationów amoniowych, pochodzących od uprzednio wbudowanej do prepolimeru aminy NMDA. Prowadziło to do uzyskania kationomeru poli(uretanowo-mocznikowego) modyfi-

kowanego za pomocą PHIPOSS, a formalnie rzecz ujmując, przebieg tego etapu obrazuje równanie (6):



Reakcje zobojętniania (etap 3.) i końcowego dyspergowania modyfikowanego kationomeru prowadzono w temp. 50 °C przez 2 h w warunkach możliwie największej intensywności mieszania. Otrzymaną tak mieszaninę pozostawiano w temperaturze otoczenia na 24 h, aby zakończyć reakcję powstawania jonów amoniowych i umożliwić ewentualne przebieganie reakcji (4), a następnie określano zawartość suchej masy w badanych emulsjach, porównując uzyskiwane wyniki z wartością obliczaną na podstawie bilansu masowego.

Metodyka badań kationomerów

Oznaczanie grup izocyjanianowych metodą acydymetryczną

Kontrolując przebieg procesu, określano zawartość wolnych grup NCO (X_{NCO}) w mieszaninach reakcyjnych na poszczególnych etapach syntezy, z wykorzystaniem znanej reakcji grup izocyjanianowych z dibutyloaminą, której nadmiar odmiareczkowałyśmy roztworem HCl wobec błękitu bromofenolowego [19].

$$X_{\text{NCO}} = 0,84 \cdot \frac{V_2 - V_1}{m} \quad (\% \text{ mas.}) \quad (7)$$

gdzie: V_1 – objętość 0,2 M roztworu HCl zużyta na zmiareczkowanie badanej próbki, cm^3 ; V_2 – objętość 0,2 M roztworu HCl zużyta na zmiareczkowanie ślepej próby, cm^3 ; m – masa prepolimeru, g.

Widma IR

Widma IR w obszarze 4000–650 cm^{-1} otrzymanych kationomerów PUR rejestrowano z zastosowaniem spektrofotometru Paragon 1000 FT-IR, wykorzystując metodę

osłabionego całkowitego odbicia (ATR); błonę polimerową umieszczano przy tym między ściankami pryzmatów. Otrzymane widma przedstawiano w postaci zależności transmitancji T (%) w funkcji liczby falowej $\bar{\nu}$ (cm^{-1}).

Widma NMR

Widma ^1H NMR i ^{13}C NMR rejestrowano za pomocą spektrometru FT NMR Broker Avance 500^{II}. Badane próbki rozpuszczano w DMSO-d_6 otrzymując roztwory o stężeniu ok. $0,2 \text{ g/dm}^3$. Jako wzorzec zewnętrzny zastosowano tetrametylosilan (TMS).

Chromatografia żelowa (GPC)

Analizę chromatograficzną metodą GPC wykonywano przy użyciu chromatografu żelowego firmy Viscotec T60A wyposażonego w układ trzech typów detektorów: RI (detektor załamania światła), LS (detektor rozpraszania światła) i DV (detektor lepkościowy). Rozdziału dokonywano w temp. $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ w 2 kolumnach typu SDV o średnicy porów $100\text{Å} - 1000\text{Å}$ firmy Polymer Standards Service w następujących warunkach: temperatura – $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, objętościowe natężenie przepływu eluentu (THF) – $1 \text{ cm}^3/\text{min}$, pętla zaworu dozującego – $20 \mu\text{dm}^3$, stężenie roztworów badanych próbek – $5-6 \text{ mg/cm}^3$, czas analizy – 35 min.

Pracą chromatografu sterował program komputerowy TRISEC Data Acquisition System, umożliwiający rejestrację sygnałów detektorów wyrażonych w mV w funkcji czasu retencji. Interpretację wyników przeprowadzono na podstawie konwencjonalnej kalibracji kolumn (wzorce polistyrenowe).

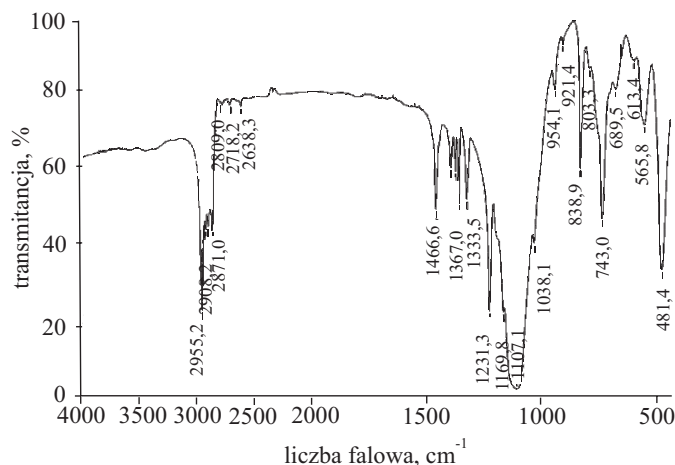
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Funkcjonalizowany POSS

Rysunek 1 przedstawia widmo IR stosowanego przez nas PHIPOSS, a interpretację tego widma zawiera tabela 3, natomiast widma ^1H i ^{13}C NMR PHIPOSS (rys. 2 i 3) zinterpretowano w tabelach 4 i 5. Protony oznaczono tam literami, atomy węgla zaś liczbami, tak jak pokazano we wzorach (IV) i (V). Widmo obejmuje także sygnały atomów C pochodzących od grupy C=O acetonu użytego do rozpuszczenia POSS ($\delta = 73,886 \text{ ppm}$), natomiast sygnały grup CH_3 acetonu występują w obszarze sygnałów węgla nr 15 grupy izobutylowej.

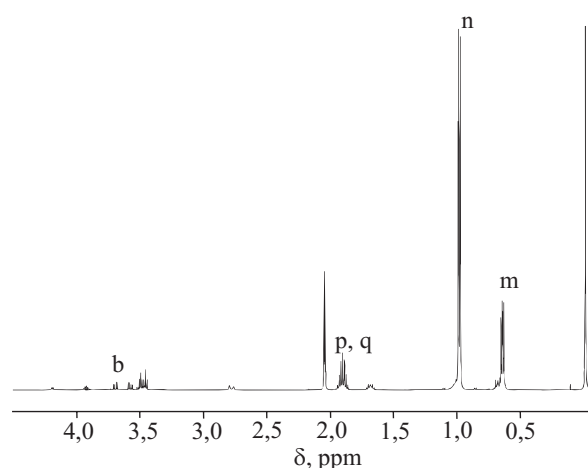
W celu sprawdzenia monodispersyjności PHIPOSS wykonano pomiary metodą GPC (rys. 4, tabela 6), które wykazały, że wg przyjętej kalibracji (PS) jego $\bar{M}_n = 650$, a $\bar{M}_w = 1200$, podczas gdy wartość katalogowa wynosi $M = 950$; PHIPOSS nie jest więc związkiem ściśle monodispersyjnym.

Wszystkie przedstawione powyżej dane potwierdzają jednak, ogólnie biorąc, budowę chemiczną nanonapełniacza PHIPOSS, odpowiadającą wzorom (IV) i (V).



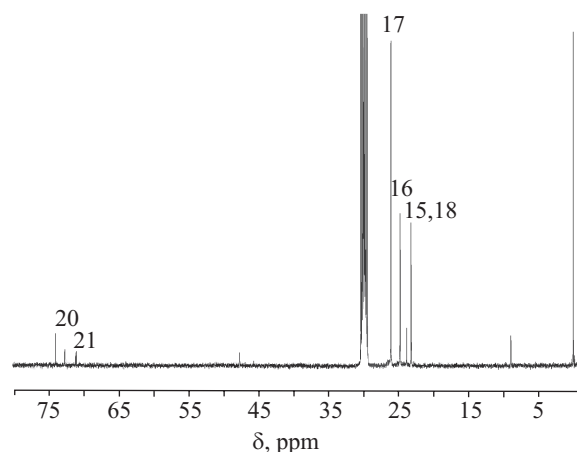
Rys. 1. Widmo IR PHIPOSS

Fig. 1. PHIPOSS IR spectrum



Rys. 2. Widmo ^1H NMR PHIPOSS

Fig. 2. PHIPOSS ^1H NMR spectrum



Rys. 3. Widmo ^{13}C NMR PHIPOSS

Fig. 3. PHIPOSS ^{13}C NMR spectrum

Z badań przeprowadzonych metodą DSC (rys. 5) wynika, że związek ten jest substancją krystaliczną o temperaturze topnienia $<6 \text{ }^\circ\text{C}$.

T a b e l a 3. Interpretacja widma IR PHIPOSS

T a b l e 3. Interpretation of obtained PHIPOSS IR spectrum bands

Położenie pasma ν , cm^{-1}	Rodzaj drgań oraz odpowiadające im ugrupowania
2965–2628	drżania walencyjne C-H grup alkilowych: -CH ₃ , -CH ₂ , -CH
1467, 1387	drżania def. symetryczne i antysymetryczne grup -CH ₃ i -CH ₂ -
1231	drżania walencyjne C-OH
1107	drżania walencyjne Si-O
1038	drżania walencyjne C-O-C
839	drżania walencyjne C-C grupy izobutylowej
743	drżania walencyjne Si-C

T a b e l a 4. Interpretacja widma ¹H NMR PHIPOSST a b l e 4. Interpretation of ¹H NMR spectrum

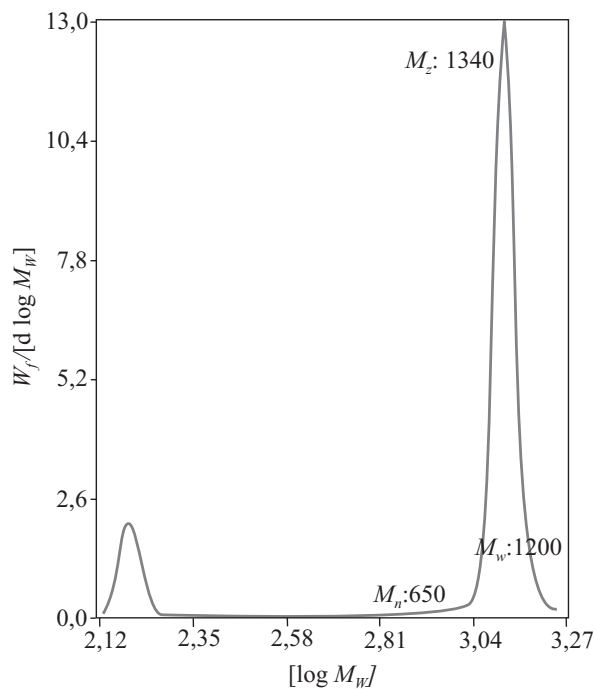
Rodzaj protonu struktury [por. wzór (IV)]	Oznaczenie protonów wg wzorów (IV) i (V)	Przesunięcie chemiczne sygnału δ ppm*)
Si-CH ₂ -CH-(CH ₃) ₂	m	0,640; 0,649; 0,654; 0,663
Si-CH ₂ -	n	0,983; 0,986; 0,996; 0,999
Si-CH ₂ -CH-(CH ₃) ₂	p	1,868–1,949
Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ - -CH ₂ -CH-CH ₂ -OH ^y	q	
OH ^y	y	2,766; 2,798
Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH- -CH ₂ -CH-CH ₂ -OH	b	3,445–3,933
OH		

*) Sygnał $\delta = 2,1$ ppm pochodzący od grup CH₃ acetonu (rozpuszczalnika) pominięto.

T a b e l a 5. Interpretacja widma ¹³C NMR PHIPOSS*)T a b l e 5. Interpretation of PHIPOSS ¹³C NMR spectrum

Rodzaj atomu węgla	Oznaczenie atomów C wg wzorów (IV) i (V)	Przesunięcie chemiczne sygnału δ , ppm
Si-CH ₂ -CH-(CH ₃) ₂	15	23,103; 23,160
Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ - -CH-Si-CH ₂ -CH-(CH ₃) ₂	16,18	24,686; 24,714
Si-CH ₂ -CH-(CH ₃) ₂	17	26,003; 26,012
-CH ₂ -CH-CH ₂ -OH	19',19	70,887; 70,994
OH		
Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -	20	72,514

*) W widmie występują także sygnały atomów C pochodzących od grupy C=O acetonu użytego do rozpuszczenia POSS (przy $\delta = 73,886$ ppm), natomiast sygnały grup CH₃ acetonu występują w obszarze sygnałów węgla nr 15 grupy izobutylowej.



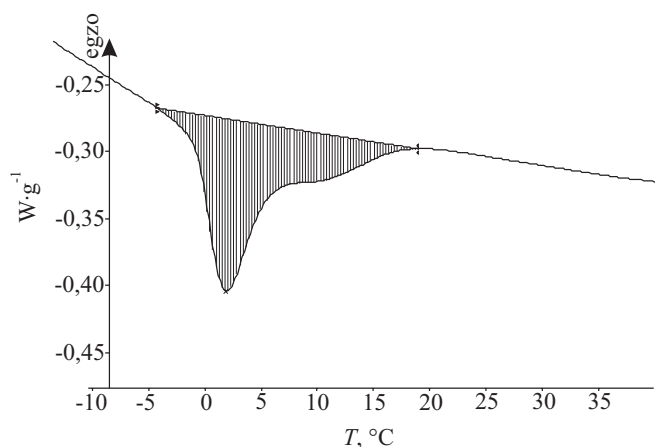
Rys. 4. Krzywa RMC PHIPOSS

Fig. 4. PHIPOSS RMC curve

T a b e l a 6. Interpretacja uzyskanych na podstawie chromatogramów GPC krzywych RMC PHIPOSS oraz zawierających go kationomerów poliuretanowych

T a b l e 6. Interpretation of RMC curves based on GPC chromatograms for PHIPOSS and polyurethane cationomers

Nr próbki wg tabeli 2	M_z	\bar{M}_w	\bar{M}_n	$P_d = \bar{M}_n/\bar{M}_w$
PHIPOSS	1340	1200	650	1,846
0	27 300	18 400	10 200	1,804
1	32 400	17 000	3610	4,709
2	29 200	19 300	7240	2,666
3	27 800	18 000	9200	1,957
4	18 100	11 000	4450	2,472

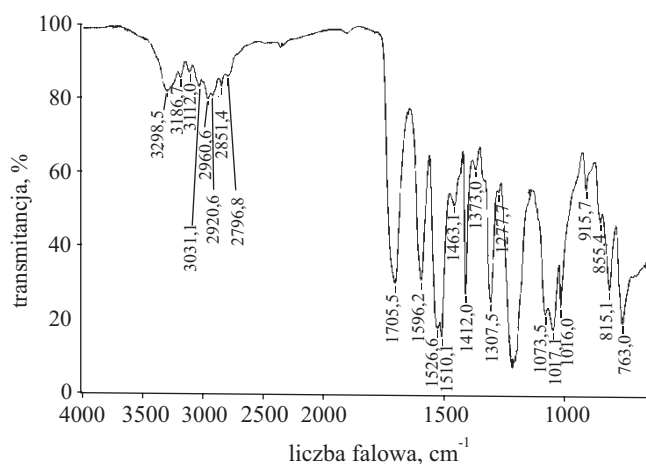


Rys. 5. Termogram DSC PHIPOSS

Fig. 5. PHIPOSS DSC thermogram

Kationomery

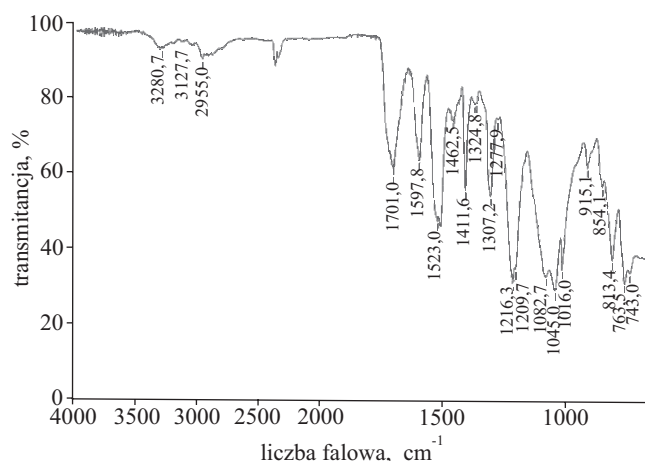
Opisane poniżej badania metodami IR, NMR i GPC miały na celu potwierdzenie oczekiwanej budowy chemicznej otrzymanych kationomerów i zjawiska wbudowania funkcjonalizowanego POSS do łańcucha prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego jeszcze przed utworzeniem struktur jonowych.



Rys. 6. Widmo IR niemodyfikowanego kationomeru PUR
Fig. 6. IR spectrum of unmodified polyurethane cationomer

Widma IR

Na rysunku 6 przedstawiono widmo IR niemodyfikowanego kationomeru, na rys. 7 dla przykładu widmo IR kationomeru z dodatkiem 9 % mas. PHIPOSS a w tabeli 7



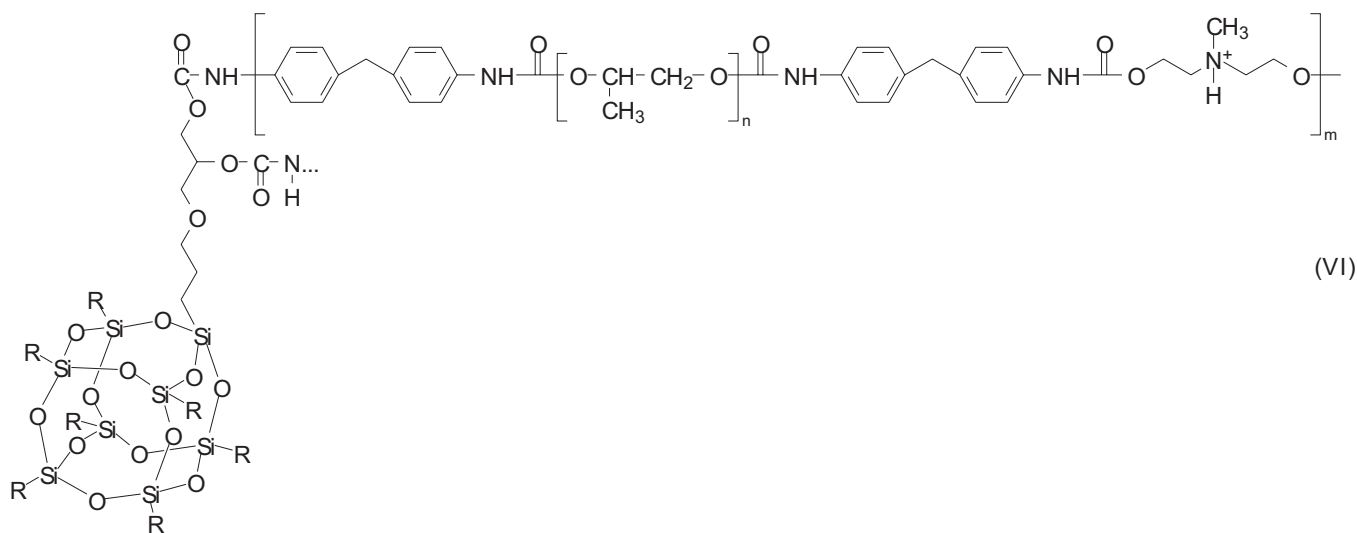
Rys. 7. Widmo IR kationomeru modyfikowanego dodatkiem 9 % mas. PHIPOSS (próbka 4 wg tabeli 2)
Fig. 7. IR spectrum of polyurethane cationomer modified with 9 wt. % PHIPOSS (sample 4 in Table 2)

dokonano szczegółowych interpretacji i porównania widm IR wszystkich badanych próbek kationomerów. Potwierdzają one obecność fragmentów typowych dla kationomerów PUR. We wszystkich widmach w zakresie 1701–1706 cm^{-1} pojawia się mianowicie tzw. I pasmo amidowe, odpowiadające drganiom rozciągającym C=O grupy karbonylowej uretanów oraz – w zakresie 1523–1540 cm^{-1} tzw. II pasmo amidowe, obecne zawsze w PUR a pochodzące od drgań deformacyjnych N-H. Obecność ugrupowania jonowego w kationomerach potwierdza pasmo występujące w przedziale 1458–1463 cm^{-1} charakterystyczne dla grup $-\text{CH}_2-\text{N}^+<$. Pasma w zakresie 743 cm^{-1} (tabela 3), charakterystyczne dla wiązania C-Si, które potwierdza wbudowanie się PHIPOSS w strukturę

T a b e l a 7. Interpretacja widm IR syntetyzowanych kationomerów poliuretanowych

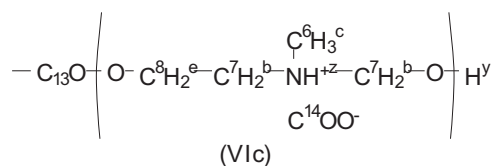
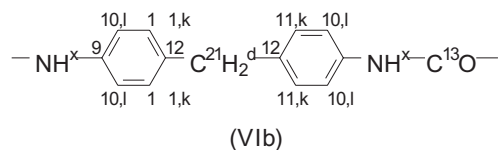
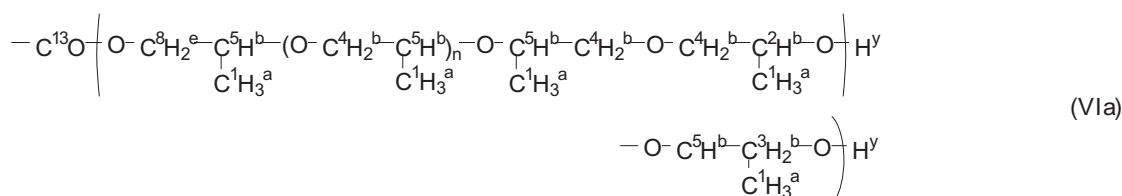
T a b l e 7. Interpretation of IR spectra of polyurethane cationomers

Rodzaj drgania oraz odpowiadające im ugrupowania	Położenie pasma (ν , cm^{-1}) w próbkach określonych numerami wg tabeli 2				
	0 (por. rys. 6)	1	2	3	4 (por. rys. 7)
N-H + O-H walencyjne	3187–3299	3113–3298	3112–3544	3114–3298	3112–3597
Pasma drgań walenc. grup CH_3 i CH_2	2797–2961	2849, 2920, 2967	2867, 2928, 2956, 3030	2871–3031	2870–3032
Pasma drgań walenc. C=O I pasmo amidowe	1653, 1705,5	1646, 1706	1652, 1700, 1706	1705	1654, 1676, 1686, 1697, 1701, 1705, 1718
Walenc. C-H w pierścieniach aromatycznych	1596	1598	1597	1598, 1512	1511–1598
II pasmo amidowe	1527	1529	1527	1532, 1530	1540
CH_3 def. antysym. CH_2 def.	1463,1	1463	1463	1463	1465
CH_3 def. sym.	1373	1374	1374	1374	1374
Drgania def. C-O-H	1412	1411	1412, 1308	1412, 1308	1412, 1307
Drgania C-O w eterach	1204, 1215, 1277	1216	1216, 1204	1277, 1218	1278, 1216
Drgania Si-O	brak	1048	1080	1084	1083
Drgania Si-C	brak	brak	brak	763	743
Drgania wahadłowe grup CH_2 i CH_3	763	815	815	815	813



(VI)

R izobutyl

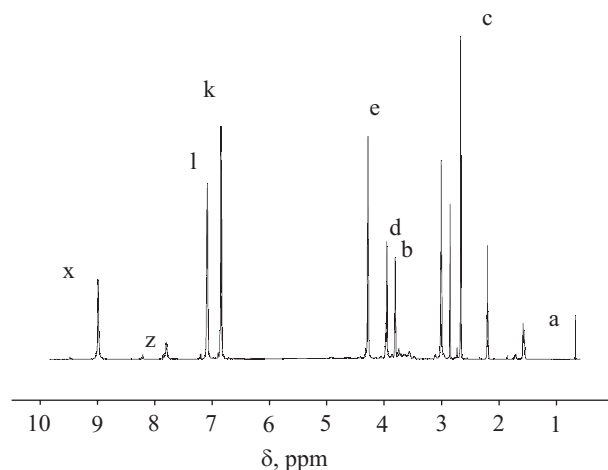


kationomeru, jest widoczne dopiero w widmie kationomeru z dodatkiem 9 % mas. funkcjonalizowanego POSS, a w pozostałych widmach jest niewidoczne najprawdopodobniej z powodu niewielkiej ilości tego składnika. Założoną przez nas budowę otrzymanego modyfikowanego kationomeru ilustruje wzór (VI) i jego fragmenty a), b) oraz c).

Widma NMR

Widma 1H i ^{13}C NMR przedstawione odpowiednio na rys. 8–11 dodatkowo potwierdzają budowę chemiczną otrzymanych kationomerów i wbudowanie PHIPOSS do łańcuchów prepolimerów uretanowo-izocyjanianowych. W tabelach 8 i 9 przedstawiono szczegółową interpretację zarejestrowanych widm [20]. W ten sposób wszystkim sygnałom widm NMR syntezowanych kationomerów przyporządkowano określone fragmenty budowy chemicznej przedstawione wzorami (VI).

W toku dalszych badań sprawdzono obecność sygnałów pochodzących od PHIPOSS w widmach 1H NMR kationomerów modyfikowanych tym nanonapełniaczem. Ich wyniki przedstawiono w tabeli 10, analogiczne zaś dane dotyczące widm ^{13}C NMR zawiera tabela 11. Z tabel tych wynika, że nastąpiło trwałe (chemiczne) wbudowa-



Rys. 8. Widmo 1H NMR niemodyfikowanego kationomeru PUR [por. wzory (VI)]

Fig. 8. 1H NMR spectrum of unmodified polyurethane cationomer

nie PHIPOSS do kationomeru, na co wskazują dodatkowo pojawiające się sygnały protonów typu *n* i *m* (tabela 4) w próbkach modyfikowanych kationomerów. Sygnałów tych nie obserwuje się w samych kationomerach. Pośrednim dowodem na wbudowanie się PHIPOSS jest też bar-

dziej złożona struktura widma ^1H NMR w zakresie $\delta = 3,31\text{--}3,52$ ppm charakterystycznym dla protonów typu *b* grup CH_2 i CH połączonych z atomami tlenu eterowego lub grupami $-\text{OH}$ (por. tabela 10). Wbudowanie PHIPOSS do kationomeru PUR może potwierdzać także obecność sygnałów protonów typu *p* i *q* wewnętrznych apolarnych grup CH_2 i CH rodnika izobutylowego nie występujących w kationomerze niemodyfikowanym.

T a b e l a 8. Interpretacja widma ^1H NMR (rys. 8) niemodyfikowanego kationomeru PUR (próbka 0 wg tabeli 6)

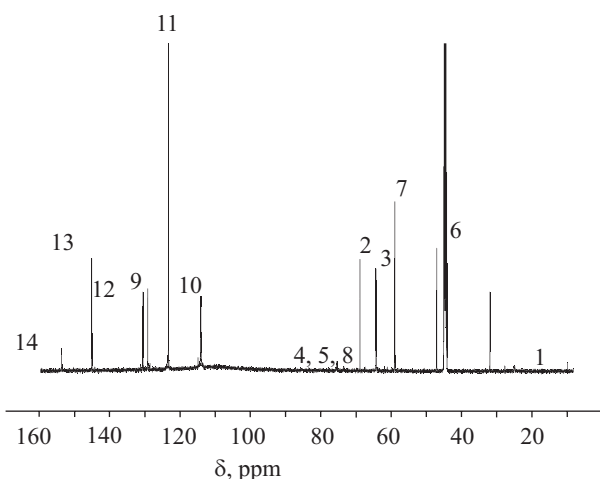
T a b l e 8. Interpretation of ^1H NMR spectrum of unmodified polyurethane cationomer (Fig. 8.) (Sample 0)

Oznaczenie protonu wg wzoru (VI)	Położenie sygnału δ , ppm
a	1,014–1,056
THF	1,743–1,769
c	2,293
DMSO	2,50
H_2O in DMSO	2,669
b	3,526–3,613
d	3,767
e	4,133–4,156
y	—
k	7,064–7,097
l	7,345–7,361
z	8,167
x	9,527
NH mocznikowe	10,093

T a b e l a 9. Interpretacja widma ^{13}C NMR (rys. 9) niemodyfikowanego kationomeru PUR (próbka 0 wg tabeli 6)

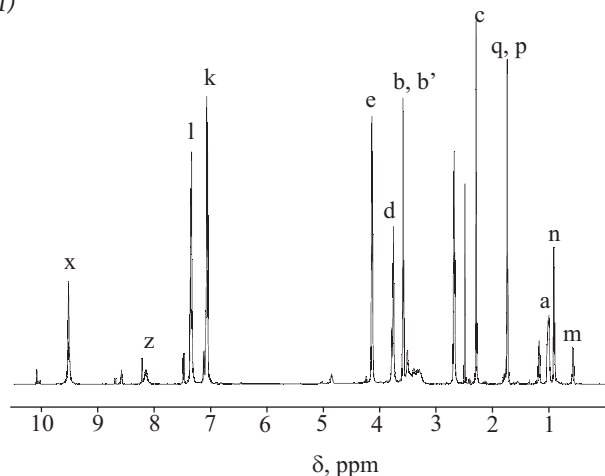
T a b l e 9. Interpretation of ^{13}C NMR spectrum (Fig. 9) of unmodified polyurethane cationomer (Sample 0)

Oznaczenie atomów węgla wg wzoru (VI)	Położenie sygnału δ , ppm
1	17,152
THF	≈ 25
21	≈ 40
DMSO	40,5
6	42,170
7	55,669
3	61,701
2	66,922
4	74,411
5,8	
10	118,197–118,289
11	128,7159–129,375
9	136,684–136,962
12	137,622
13	153,400
14	163,139



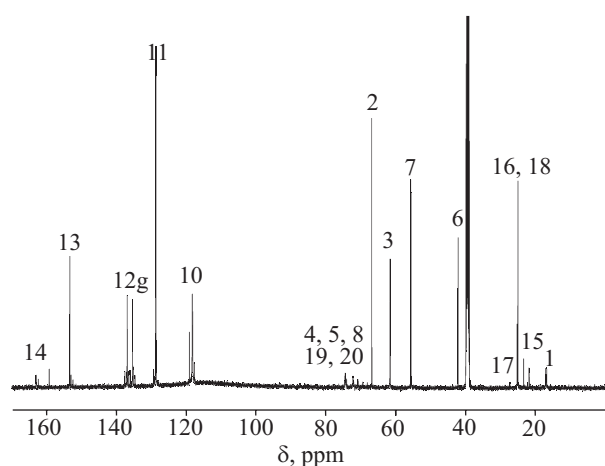
Rys. 9. Widmo ^{13}C NMR niemodyfikowanego kationomeru PUR [por. wzory (VI)]

Fig. 9. ^{13}C NMR spectrum of unmodified cationomer (Formula VI)



Rys. 10. Widmo ^1H NMR kationomeru PUR modyfikowanego dodatkiem 9 % mas. PHIPOSS [próbka 4 wg tabeli 2, por. wzory (VI)]

Fig. 10. ^1H NMR spectrum of polyurethane cationomer modified with 9 wt. % PHIPOSS (Sample 4 in Table 2, Formula VI)



Rys. 11. Widmo ^{13}C NMR kationomeru PUR modyfikowanego dodatkiem 9 % mas. PHIPOSS [próbka 4 wg tabeli 2, por. wzory (VI)]

Fig. 11. ^{13}C NMR spectrum of polyurethane cationomer modified with 9 wt. % PHIPOSS (Sample 4 in Table 2, Formula VI)

T a b e l a 10. Dodatkowe pochodzące od wbudowanego PHIPOSS sygnały w widmach ^1H NMR kationomerów poliuretanowych*)
T a b l e 10. Additional ^1H NMR signals in spectra observed for in-built PHIPOSS in the polyurethane cationomers

Znaczenie protonów wg wzorów (IV) i (V)	Przesunięcie chemiczne sygnału (δ , ppm) w próbkach określonych numerami wg tabeli 6			
	1	2	3	4 (rys. 10)
m	brak	0,580; 0,593	0,582; 0,595	0,581; 0,595
n	0,903; 0,930	0,907–0,933	0,909–0,935	0,909–0,935
p, q (sygnały niereprezentatywne, mogą bowiem pochodzić od resztek nieodparowanego THF)	1,744–1,770	1,728–1,782	1,741–1,781	1,741–1,782
Dodatkowe sygnały typu b niewystępujące w widmie kationomeru	3,313–3,517	3,294–3,413	3,318–3,415	3,318–3,415
Analiza integracji sygnałów				
I_n	0,1084	0,2698	0,5075	0,6818
I_c	1,2688	1,2596	1,2778	1,2036
I_k	2,1497	2,0574	2,0695	2,0690
$\frac{n_{\text{NMDA}}}{n_{\text{MDI}}}$	0,787	0,816	0,823	0,776
$\frac{n_{\text{PHIPOSS}}}{n_{\text{MDI}}}$	0,0160	0,0402	0,0745	0,1062

*) I_n , I_c , I_k – intensywności sygnałów pochodzących, odpowiednio, od protonów typu n, c oraz k wg wzorów (IV) i (VI).

T a b e l a 11. Dodatkowe pochodzące od wbudowanego PHIPOSS sygnały w widmach ^{13}C NMR kationomerów poliuretanowych

T a b l e 11. Additional ^{13}C NMR signals in spectra observed for in-built PHIPOSS in the polyurethane cationomers

Oznaczenie atomów węgla wg tabeli 2 oraz wzorów (IV) i (V)	Przesunięcie chemiczne sygnału (δ , ppm) w próbkach określonych numerami wg tabeli 2			
	1	2	3	4 (rys. 11)
15	brak	23,381	23,390	23,390
16, 18	25,026	25,037–25,236	25,043–25,188	25,042–25,241
19	brak	70,815	70,832–71,013	70,841–71,012
20	brak	72,051–72,250	72,265	72,265

Podobny wniosek nasuwa się z analizy widm ^{13}C NMR (por. tabela 11). O wbudowaniu się PHIPOSS do łańcuchów kationomeru świadczą tu sygnały węgla nr 15 (począwszy od 3-proc. zawartości POSS), 16, 18, 19 i 20 [wzór (IV)]. Natomiast nie obserwuje się sygnału węgla nr 17, charakterystycznego dla grupy Si-CH_2 .

Następnie porównano stosunki molowe MDI do NMDEA w syntetyzowanych poliuretanach wykorzystując w tym celu krzywe całkowite widm ^1H NMR:

$$\frac{n_{\text{NMDA}}}{n_{\text{MDI}}} = \frac{4 \cdot I_c}{3 \cdot I_k} \quad (8)$$

Uwzględniono fakt, że w cząsteczce NMDA występują 3 protony w grupie $\text{CH}_3\text{-N}$ a w cząsteczce MDI 4 protony aromatyczne typu „k”. Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabeli 10. Wynika z nich, że na 1 mol MDI w syn-

tetyzowanych kationomerach przypada od 0,78 do 0,82 moli NMDA.

Z kolei porównano stosunki molowe PHIPOSS do NMDA wykorzystując w tym celu krzywe całkowite tych samych widm ^1H NMR:

$$\frac{n_{\text{POSS}}}{n_{\text{MDA}}} = \frac{3 \cdot I_n}{16 \cdot I_c} \quad (9)$$

Przyjęto, że w cząsteczce PHIPOSS obecnych jest 8 grup Si-CH_2 (16 protonów) [wzory (IV) i (V)]. Wyniki tych obliczeń przedstawiono we wspomnianej już tabeli 10. Widać wyraźnie, że w kolejnych analizowanych próbkach zgodnie z oczekiwaniem wzrasta stosunek molowy PHIPOSS do NMDA; tak więc, na przykład, w próbce 4 o zawartości 9 % PHIPOSS 1 mol tego nanonapełniacza przypada na niemal 10 moli NMDA, podczas gdy w próbce 1 zawierającej 1 % PHIPOSS 1 jego mol przypada na ponad 60 moli NMDA.

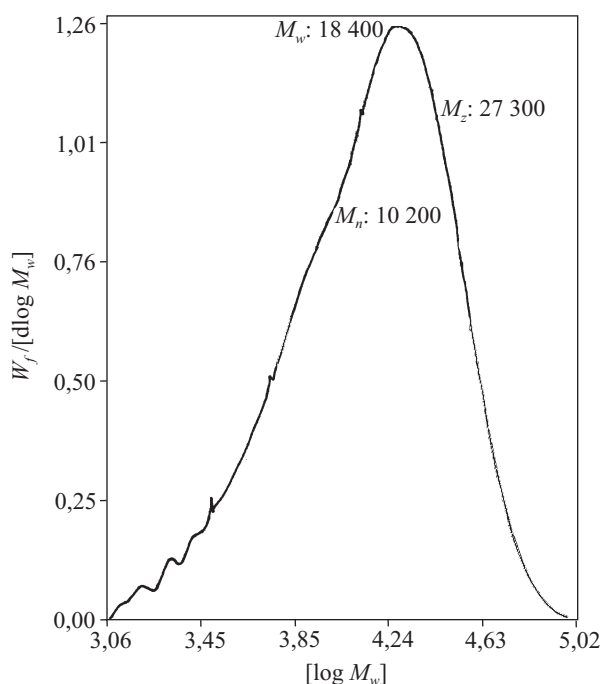
Krzywe GPC

Wieloetapowy proces poliaddycji diizocyjanianu i poliolu prowadzi zazwyczaj do uzyskania polimeru o znacznej poldispersyjności – zarówno w odniesieniu do składu chemicznego, jak i do rozkładu ciężarów cząsteczkowych. Zjawisko to zaobserwowaliśmy już we wcześniejszych naszych badaniach aczkolwiek zależności stechiometryczne reakcji syntezy PUR pozwalają tak ukierunkować proces, aby wytworzyć określony produkt pośredni (prepolimer uretanowo-izocyjanianowy lub uretanowo-hydroksylowy) [21, 22]. Tłumaczyć to należy stopniowym charakterem etapu wzrostu łańcucha, kiedy to, na przykład, obok oczekiwanej reakcji przedstawionej równaniem (1) w warunkach nadmiaru diizocyja-

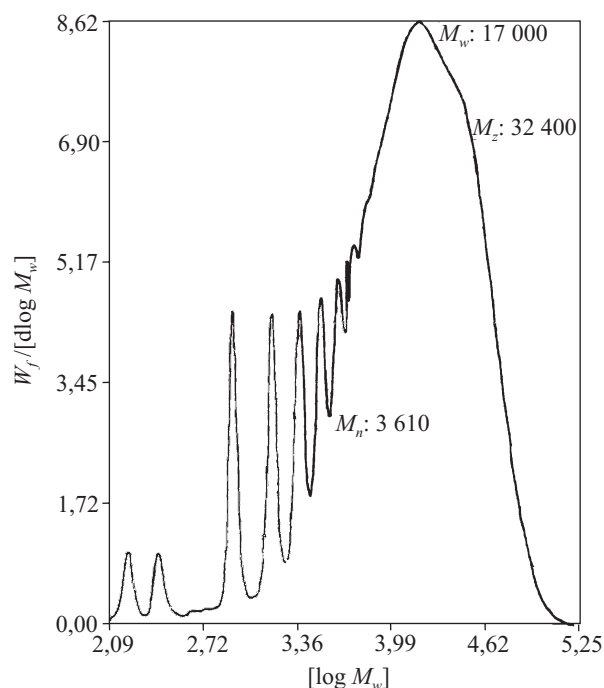
nianu proces może przebiegać także w następujących alternatywnych kierunkach:



Ponadto, izocyjanian w tych warunkach może tworzyć dodatkowe struktury allofanianowe lub biuretowe. Powoduje to bardziej złożoną budowę łańcuchów kationomerów powstających na kolejnych etapach. Praktycznie biorąc, nie ma więc możliwości uzyskania łańcucha o regularnej budowie (zresztą nie jest to celowe) i prowadzi do zróżnicowania składu chemicznego oraz do poszerzenia rozkładu ciężarów cząsteczkowych (wartości RMC) otrzymywanych liniowych kationomerów PUR. Rysunki 12 i 13 przedstawiają, odpowiednio, krzywe różniczkowe RMC kationomeru niemodyfikowanego i kationomeru zawierającego 1 % PHIPOSS. Krzywa RMC niemodyfikowanego kationomeru z rys. 12 świadczy o znacznym stopniu polidispersyjności (P_d), czyli o szerokim rozkładzie ciężarów cząsteczkowych otrzymanego poliuretanu i w pełni potwierdza powyższe rozumowanie dotyczące przebiegu poliaddycji. Zarejestrowane krzywe RMC kationomerów modyfikowanych funkcjonalizowanym POSS pozwalają na stwierdzenie, że wskutek jego wbudowania następuje z reguły wzrost polidispersyjności modyfikowanych kationomerów już nawet w przypadku jego niewielkiej (1 %) ilości (por. rys. 13). Nie ilość modyfikatora odgrywa tu jednak najważniejszą rolę, lecz sposób jego wbudowania do łańcuchów kationomerów. Analizując mianowicie polidispersyjność modyfikowanych kationomerów w świetle zjawiska niemal



Rys. 12. Krzywa RMC niemodyfikowanego kationomeru
Fig. 12. MWD curve of unmodified polyurethane cationomer



Rys. 13. Krzywa RMC kationomeru modyfikowanego 1 % ilości PHIPOSS (próbka 1 wg tabeli 2)

Fig. 13. RMC curve of polyurethane cationomer modified with 1 % PHIPOSS

monodispersyjności PHIPOSS (rys. 4, tabela 6) należy sądzić, że nie wynika ona z fizycznych domieszek modyfikatora, ale ze sposobu jego wbudowania się do łańcuchów kationomerów w postaci odgałęzień bocznych [wzór (VI)]. Powoduje to obserwowany wzrost — zwłaszcza wartości M_z — modyfikowanych kationomerów, natomiast w mniejszym stopniu decyduje o stopniu ich polidispersyjności P_d , ponieważ takich rozgałęzień jest niewiele.

PODSUMOWANIE

Wyniki opisanych powyżej badań uzasadniają stwierdzenie, że użycie *N*-metylodietanoloaminy jako dodatkowego substratu hydroksylowego do otrzymywania prepolimeru uretanowo-izocyjanianowego wytworzonego w reakcji MDI i oligo(oksypropyleno)glikolu oraz wykorzystanie na kolejnym etapie tej aminy jako przedłużacza łańcuchów tak wytworzonych prepolimerów, stwarza możliwość wbudowania trwałych ugrupowań kationowych do łańcucha poliuretanu. Warunkiem jest wytworzenie czwartorzędowych grup amoniowych, np. w reakcji segmentów aminowych prepolimeru z kwasem organicznym. Ugrupowania takie umożliwiają z kolei wytworzenie trwałych dyspersji wodnych bez stosowania dodatkowych środków powierzchniowo-czynnych. Nie zaistniała też konieczność stosowania dodatkowych przedłużaczy łańcuchów otrzymanych prepolimerów zawierających resztkowe końcowe grupy izocyjanianowe, ponieważ grupy te w warunkach dyspergowania

reagują z wodą, tworząc liniowe struktury przedłużane poprzez wiązania mocznikowe.

Sterując zależnościami stechiometrycznymi reakcji można część wspomnianych wolnych grup izocyjanianowych — jeszcze przed etapem dyspergowania kationomeru w wodzie — wykorzystać do szczypania poprzez wiązania uretanowe, np. w wyniku wprowadzenia zawierającego grupy OH 1-[1-(2,3-dihydroksypropoksy)butylo]-3,5,7,9,11,15-heptaizobutylo-pentacyklo[9.5.1.1.(3,9).1(5,5).1(7,13)]oktasiloksanu (PHIPOSS). Prześtronna struktura PHIPOSS pozwala na wytworzenie w ten sposób nowych nanokompozytów poliuretanowych.

Kluczową kwestią w przedstawionej pracy było zwerifikowanie oczekiwanej budowy chemicznej syntetyzowanych kationomerów oraz potwierdzenie pełnego wbudowania PHIPOSS do łańcuchów poliuretanowych, czego dokonano metodami spektroskopowymi IR, ^1H NMR i ^{13}C NMR oraz metodą chromatografii żelowej.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009–2011 jako projekt badawczy nr N N507 329636.

LITERATURA

- Bruce X. Fu, Hsiao B. S., White H., Rafailovich M., Mather P. T., Jeon H. G., Philips S., Lichtenhan J., Schwab J.: *Polym. Internat.* 2000, **49**, 437.
- Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L.: *Composites Sci. Technol.* 2007, **67**, 2864.
- Liu L., Tian M., Zhang W., Zhang L., Mark J. E.: *Polymer* 2007, **48**, 3201.
- Zhang Z., Gu A., Liang G., Ren P., Xie J., Wang X.: *Polym. Degrad. Stability* 2007, **92**, 1986.
- Fu B. X., Hsiao B. S., Pagola S., Stephens P., White H., Rafailovich M., Sokolov J., Mather P. T.: *Polymer* 2001, **42**, 599.
- Bliznyuk V. N., Tereshchenko T. A., Gumenna M. A., Gomza Yu P., Shevchuk A. V., Klimenko N. S.: *Polymer* 2008, **49**, 2298.
- Janowski B., Pielichowski K.: *Czasopismo Techniczne*, Wyd. Politechniki Krakowskiej 2006, z. 6-M, 235.
- Devaux E., Rochery M., Bourbigot S.: *Fire Mat.* 2002, **26**, 149.
- Janowski B., Pielichowski K.: *Thermochim. Acta* 2008, **478**, 51.
- Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 87.
- Król P., Król B.: *Polimery* 2004, **49**, 615.
- Król P., Król B.: *Polimery* 2007, **52**, 427.
- Król P., Król B.: *Colloid Polym. Sci.* 2008, **286**, 1111.
- Król P., Król B.: *Colloid Polym. Sci.* 2008, **286**, 1243.
- Król P., Król B.: *Colloid Polym. Sci.* 2009, **287**, 189.
- Zgłosz. pat. USA nr US2008108773 (A1) (2008).
- Pat. chiński nr CN101250375 (A) (2008).
- www.hybridplastics.com
- Stagg H. E.: *The Analyst* 1966, **71**, 557.
- Pham Quang Tho: „Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers”, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2003.
- Król P., Pilch-Pitera B.: *Polymer* 2003, **44**, 5075.
- Król P., Król B., Holler P., Telitsyna N.: *Colloid Polym. Sci.* 2006, **284**, 1107.

Otrzymano 7 IX 2009 r.