

Układy nanohybrydowe poliuretan (PUR)/funkcjonalizowany silseskwioksan (PHIPOSS). Cz. II. Rentgenowskie badania strukturalne metodami WAXD i SAXS

Bartłomiej Janowski¹⁾, Krzysztof Pielichowski^{1),*)}, Ryszard Kwiatkowski^{2),*)}

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.147

Streszczenie: Metodami analizy WAXD i SAXS scharakteryzowano strukturę układów nanohybrydowych poliuretan/polisilseskwioksan (PUR/POSS) o zawartości PHIPOSS: 2, 4, 6, 8 i 10 % mas. Krzywe dyfrakcyjne WAXD analizowano rozdzielając je na maksima dyfuzyjnego rozpraszania przez fazy twardą i miękką matrycy poliuretanowej badanych układów oraz pik dyfrakcyjny odpowiadający płaszczyznom krystalograficznym (101) heksagonalnej komórki elementarnej POSS. Korzystając z równania Scherrera wyznaczano wymiary D_{101} krystalitów POSS, uformowanych w elastomerach PUR/PHIPOSS. Stwierdzono wyraźne zróżnicowanie wartości D_{101} (34–22 nm) odpowiadającej różnej zawartości PHIPOSS oraz nieregularność zmian D_{101} . Zaobserwowano też, że występujący na dyfraktogramach WAXD prepik głównego halo amorficznego przesuwają się w stronę mniejszych kątów rozpraszania wraz ze wzrostem zawartości silseskwioksanu w układzie, co odpowiada wzrostowi długości korelacji przypisanej temu pikowi, z 0,75 nm dla niemodyfikowanego PUR do ok. 1,18 nm dla elastomeru o zawartości 10 % mas. PHIPOSS. Na podstawie krzywych dyfrakcyjnych SAXS wyznaczono jednowymiarowe funkcje korelacyjne $K(r)$ i $CF(r)$ lamelarnej struktury nadcząsteczkowej badanych układów. Analiza tych funkcji umożliwiła określenie wielkiego okresu lamelarnej struktury nadcząsteczkowej, udziału objętościowego fazy twardej i fazy miękkiej, średniej grubości warstwy twardej i warstwy miękkiej oraz zmiany mocy rozpraszania poliuretanów hybrydowych o zawartości PHIPOSS 4 i 10 % mas. poliuretanu niemodyfikowanego. Stwierdzono, że po dokonaniu modyfikacji łańcuchów poliuretanowych cząsteczkami PHIPOSS, wielki okres lamelarnej struktury nadcząsteczkowej badanych poliuretanów nie ulega zmianie, zmniejszeniu natomiast ulega grubość warstw twardych (z 4,1 nm do 3,8–3,4 nm) i zwiększa się jednocześnie grubość warstw miękkich (z 7,0 nm do 7,4–7,8 nm). W stosunku do niemodyfikowanego PUR, moc rozpraszania małąkątowego elastomerów modyfikowanych o zawartości silseskwioksanu 4 i 10 % mas., zmniejsza się, odpowiednio, o ok. 11 % i 22 %. Efekt ten przypisano lokowaniu się krystalitów PHIPOSS w obszarach pomiędzy stosami lamelarnymi poliuretanowej matrycy nanohybrydowych elastomerów.

Słowa kluczowe: poliuretany nanohybrydowe, elastomery nanohybrydowe, POSS, poliedryczne oligosilseskwioksany, metoda WAXD, metoda SAXS, struktura nadcząsteczkowa.

Nanohybrid polyurethane (PUR)/functionalized silsesquioxane (PHIPOSS) systems. Part II. X-Ray structural investigations using WAXD and SAXS methods

Abstract: The structure of the nanohybrid PUR/POSS systems containing 2, 4, 6, 8 and 10 wt. % PHIPOSS has been characterized by WAXD and SAXS methods. WAXD diffraction patterns of the hybrid elastomers were analyzed by deconvolution into diffuse scattering maxima of the hard phase or soft phase and the diffraction peak corresponding to the (101) crystallographic plane of the POSS hexagonal unit cell. The dimension D_{101} of the POSS crystallites formed in PUR/PHIPOSS elastomers, was determined using the Scherrer equation. Clear differences in the values of D_{101} (34–22 nm), with changes not occurring on a regular basis, were found for various PHIPOSS contents. Moreover, for all the systems investigated, it was observed that the so-called 'prepeak' of the main amorphous halo in WAXD patterns was shifted to lower diffraction angles with an increase in PHIPOSS content. This was corresponding to an increase of correlation length associated with this peak, from 0.75 nm in case of the unmodified PUR to about 1.18 nm for the elastomer containing 10 wt.% PHIPOSS.

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

²⁾ Akademia Techniczno-Humanistyczna, Wydział Nauk o Materiałach i Środowisku, Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych, Zakład Fizyki i Badań Strukturalnych, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała.

^{*)} Autorzy do korespondencji; e-mail: kpielich@pk.edu.pl, rkwiatkowski@ath.bielsko.pl

One-dimensional correlation functions $K(r)$ and $CF(r)$ for the lamellar supramolecular structure of the investigated systems were determined from SAXS diffraction patterns.

Based on the analysis of these functions, the following parameters have been determined: the long period of the lamellar supramolecular structure, the volume fraction and average thickness of the hard and soft phases, and the changes in the scattering power for hybrid polyurethane containing 4 and 10 wt. % of PHIPOSS compared to unmodified polyurethane. It was found that after the modification of polyurethane chains with PHIPOSS molecules the long period of the lamellar supramolecular structure of the investigated elastomers was not changed, whereas the thickness of the hard layers was reduced (from 4,1 nm to 3,8–3,4 nm) and the thickness of the soft layers was simultaneously increased (from 7,0 nm to 7,4–7,8 nm).

It was also observed that the scattering power for the elastomers with POSS mass fractions of 4 and 10 % is reduced by 11 % and 22 %, respectively. This effect has been attributed to the location of PHIPOSS crystallites in the regions between the lamellar stacks in the polyurethane matrix of nanohybrid elastomers.

Keywords: nanohybrid polyurethanes, nanohybrid elastomers, POSS, polyhedral oligomeric silsesquioxanes, WAXD, SAXS, supramolecular structure.

Jak wspomniano w I cz. artykułu [1], układy hybrydowe zawierają cząstki fazy nieorganicznej o wymiarach zbliżonych do wymiarów jednostek konstytucyjnych polimerów organicznych i wykazują cechy pośrednie pomiędzy właściwościami tworzących je faz lub całkiem nowe, będące efektem specyficznych dla danego układu oddziaływań pomiędzy składnikami organicznymi i nieorganicznymi. Można wyróżnić dwie grupy tego typu materiałów [2]:

– materiały, w których występują słabe oddziaływania między tworzącymi je fazami, takie jak: siły van der Waalsa, wiązania wodorowe lub słabe oddziaływania elektrostatyczne;

– materiały, w których między fazami występują silne oddziaływania chemiczne, takie jak: wiązania kowalencyjne, koordynacyjne lub jonowe.

Grupa pierwsza obejmuje materiały będące fizycznymi mieszaninami cząstek nieorganicznych z polimerami organicznymi, niewykazujące obecności wiązań chemicznych pomiędzy fazami [3–5], a także przenikające się sieci polimerowe, stanowiące połączenie polimerów organicznych i nieorganicznych. Ich łańcuchy, przenikając się wzajemnie, nie oddziałują ze sobą chemicznie [6–9].

Grupa druga zaś obejmuje układy, w których różnego rodzaju klastery lub cząstki nieorganiczne są związane kowalencyjnie z polimerami organicznymi lub takie, w których tworzące je polimery organiczne i nieorganiczne są chemicznie połączone ze sobą [10]. Do obu wyróżnionych grup zalicza się zarówno nanokompozyty, jak i materiały hybrydowe. Różnica pomiędzy materiałami hybrydowymi i nanokompozytami, w przypadku pierwszej grupy, nie jest ostro zarysowana i opiera się na odmiennych sposobach otrzymywania. Nanokompozyty wytwarza się w wyniku dyspergowania w matrycy polimerowej wcześniej uzyskanych cząstek nanonapełniacza, takich jak: nanocząstki metali, nanorurki węglowe, nanopłytki grafitowe lub płytki montmorylonitu [11–14]. Materiały hybrydowe natomiast otrzymuje się na drodze syntezy *in situ* cząstek napełniacza nieorganicznego z różnego rodzaju prekursorami, np. z wykorzystaniem metody zol–żel [15–17]. Według przedsta-

wionej klasyfikacji, polimery zawierające chemicznie wbudowane cząsteczki poliedrycznych silseskwioxanów, można zaliczyć do drugiej grupy materiałów nanohybrydowych.

Poliedryczne oligosileskwioxany (POSS) to cząsteczki siloksanów zbudowane z trójfunkcyjnych jednostek krzemotlenowych, połączonych ze sobą w strukturę klatkowych wielościanów. POSS przedstawia się wzorem ogólnym $(RSiO_{3/2})_n$, gdzie R oznacza atom wodoru, chloru lub dowolną grupę organiczną [18]. Poliedryczne silseskwioxany wykazują strukturę klatkowych wielościanów, zbudowanych najczęściej z 6, 8, 10 lub 12 (T_6 , T_8 , T_{10} lub T_{12}) atomów krzemu.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki rentgenowskich badań strukturalnych, elastomerów nanohybrydowych: poliuretan/POSS, otrzymanych zgodnie z opisem przedstawionym w cz. I artykułu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Metodą szerokokątowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (WAXD) oceniano strukturę czystego PHIPOSS oraz strukturę wszystkich elastomerów wytworzonych na bazie oligoeterodiolu TERATHANE 1400, z udziałem 1,4-butanodiolu jako przedłużacza łańcucha. Badane próbki elastomerów zawierały: 0, 2, 4, 6, 8 lub 10 % mas. PHIPOSS. Metodą małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS) przeprowadzono natomiast badania strukturalne próbek elastomerów nanohybrydowych z udziałem 4 lub 10 % mas. PHIPOSS oraz próbek odniesienia w postaci elastomeru zsyntezowanego bez udziału oligosileskwioxanu.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do badań metodą WAXD przygotowano w postaci drobin, o wymiarach rzędu 0,2–0,4 mm, wypełniających uchwyt pomiarowy o średnicy 2 cm i głębokości 3 mm. Drobnociąską postacią badanych próbek uzyskano w wyniku ręcznego cięcia nożycami litych

krążków, otrzymywanych jako produkt końcowy syntezy badanych materiałów. Próbki do badań metodą SAXS miały natomiast postać litych pasków o wymiarach 6×1 mm i grubości 0,5–0,7 mm.

Metodyka badań

Szerokokątowa dyfraktometria rentgenowska (WAXD)

Szerokokątowe dyfraktogramy rentgenowskie rejestrowano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego URD65 firmy Seifert (Niemcy), wyposażonego w grafitowy monochromator wiązki wtórnej. Pomiar prowadzono przy użyciu lampy rentgenowskiej z anodą miedzianą ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), zasilanej z generatora wysokiego napięcia ISO-DebyeFlex 3003 ($U = 40 \text{ kV}$; $I = 30 \text{ mA}$). Stosowano krokową metodę pomiaru w zakresie kątów rozpraszania 2θ : $1 - 60^\circ$, z krokiem $0,1^\circ$. Natężenie promieniowania rozproszonego mierzono licznikiem scyntylicyjnym.

Zarejestrowane dyfraktogramy WAXD analizowano przy użyciu pakietu Origin® v.8.5, za pomocą którego wyznaczano stałą linię tła na poziomie odpowiadającym średniemu natężeniu rozpraszania na końcach zakresu pomiarowego tj. dla $2\theta \approx 57,5 - 60^\circ$, oraz dokonywano rozkładu dyfraktogramów WAXD na maksima i piki dyfrakcyjne w postaci krzywych Gaussa, z zastosowaniem nieliniowej metody dopasowania wykorzystującej algorytm Levenberga-Marquardta.

Małokokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (SAXS)

Badania rentgenowskie metodą SAXS prowadzono przy użyciu zespolonej kamery Kratky'ego, wyposażonej w układ optyczny SWAXS z liniowymi licznikami pozytywnie czuły firmy Hecus-MBraun. Pomiarów dokonywano za pomocą lampy rentgenowskiej z anodą miedzi-

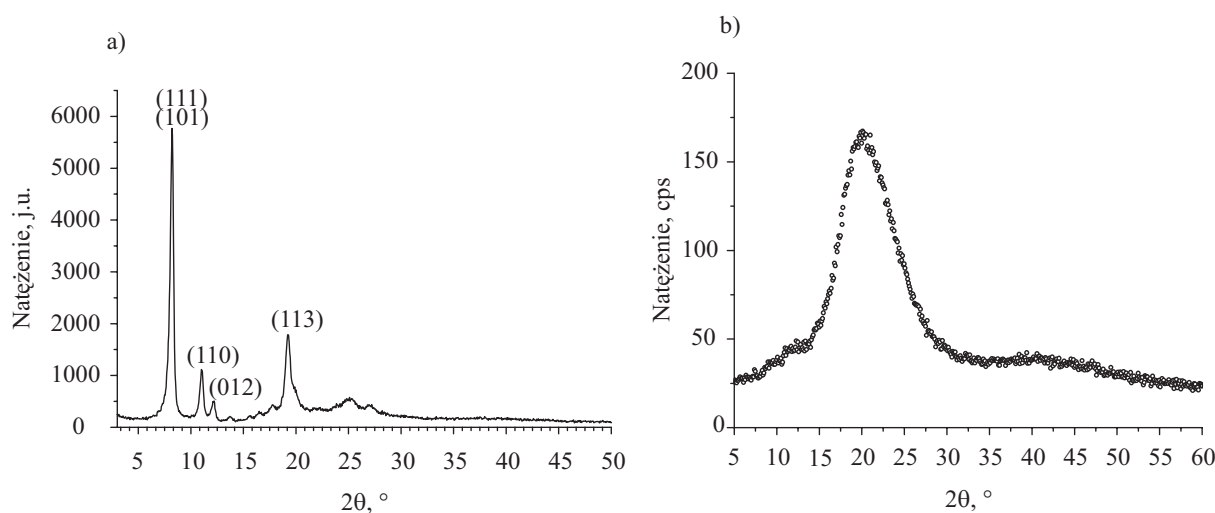
ną ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), zasilanej z generatora wysokiego napięcia PW1830 Philips (napięcie 40 kV, prąd anodowy 30 mA), z zastosowaniem filtru Ni wiązki pierwotnej. Rozdzielczość kamery wynosiła 70,0 nm, zakres rejestracji promieniowania rozproszonego obejmował wartości wektora rozpraszania s od 0,015 do $0,855 \text{ nm}^{-1}$ ($s = 2\sin\theta/\lambda$). Rejestrowane natężenie promieniowania rozproszonego było normalizowane dla każdej badanej próbki ze względu na jej grubość i współczynnik transmisji. Współczynnik transmisji wyznaczano na podstawie, określanego za pomocą specjalistycznego urządzenia z ruchomą szczeliną firmy Hecus, natężenia wiązki pierwotnej pustego uchwytu pomiarowego i uchwytu wypełnionego badaną próbką. Znormalizowane krzywe dyfrakcyjne $I_n(s)$ oczyszczano ze zniekształceń kolimacyjnych stosując oryginalne oprogramowanie komputerowe 3Dview (v.4.1) firmy Hecus, wykorzystujące procedurę opracowaną przez Singha M. A. i współprac. [19].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Szerokokątowe badania rentgenowskie (WAXD)

Przedstawione na rys. 1 dyfraktogramy WAXD czystego silseskwioksanu PHIPOSS oraz niemodyfikowanego poliuretanu PUR, uwidaczniają zasadniczą różnicę w strukturze składników układów PUR/PHIPOSS.

Czysty silseskwioksan PHIPOSS jest substancją wysokokrystaliczną, na co wskazują występujące na dyfraktogramie WAXD liczne i bardzo ostre piki dyfrakcyjne. Pikom przypisano, zgodnie z [20–23], wskaźniki odpowiadające poszczególnym płaszczyznom krystalograficznym heksagonalnej komórki elementarnej PHIPOSS (tabela 1). Najintensywniejszym, a tym samym najbardziej charakterystycznym dla struktury krystalicznej PHIPOSS pikiem dyfrakcyjnym jest pik (101) o położeniu kątowym $2\theta \approx 8,2^\circ$. Na dyfraktogramie WAXD niemody-



Rys. 1. Dyfraktogram proszkowy WAXD: a) PHIPOSS, b) niemodyfikowanego PUR z udziałem PTMG 1400

Fig. 1. Powder WAXD patterns: a) PHIPOSS, b) unmodified polyurethane with PTMG 1400

T a b e l a 1. Położenie 2θ głównych refleksów dyfrakcyjnych PHIPOSS (promieniowanie $\text{CuK}\alpha$)

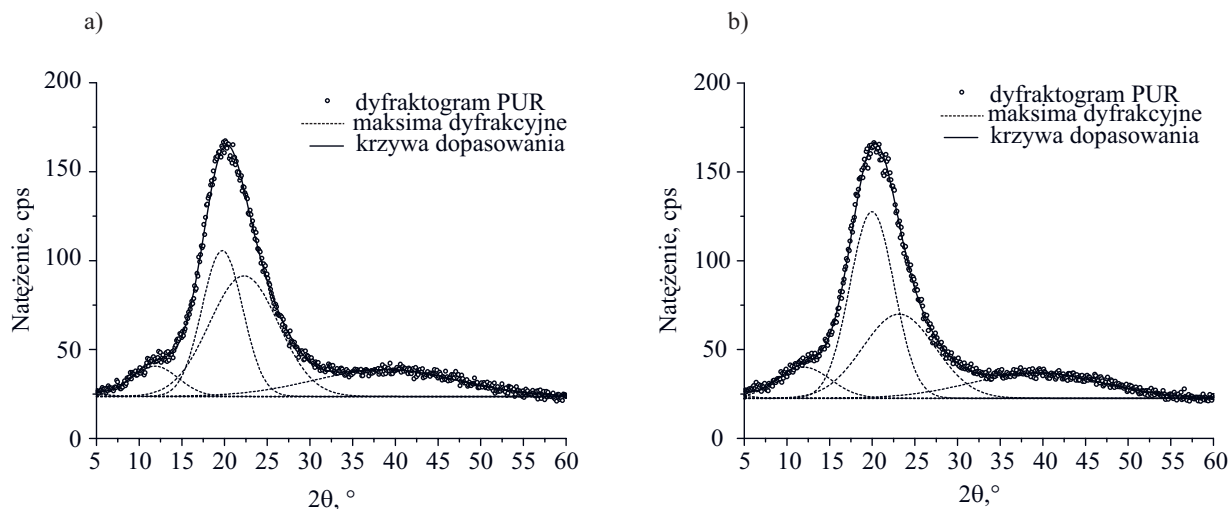
T a b l e 1. Main diffraction peak positions (2θ) for PHIPOSS ($\text{CuK}\alpha$ radiation)

$2\theta, ^\circ$	hkl
8,2	(101), (111)
11,0	(110)
12,2	(012)
19,2	(113)

fikowanego PUR występują natomiast tylko szerokie maksima dyfuzyjnego rozpraszania, co wskazuje na istnienie, na poziomie molekularnym tego polimeru, uporządkowania jedynie bliskiego zasięgu, a tym samym na amorficzną strukturę wewnętrzną zarówno fazy miękkiej, jak i twardej poliuretanu. Zarejestrowane maksima dyfuzyjnego rozpraszania są związane z trzema typowymi dla polimerów amorficznych efektami dyfrakcyjnymi [24–26]. Najintensywniejsze maksimum, występujące w zakresie kątów $2\theta \approx 15–30^\circ$ (tzw. główne halo amorficzne) wiąże się z uśrednioną odległością pomiędzy sąsiadującymi ze sobą, rozprostowanymi fragmentami łańcuchów głównych, uwarunkowaną oddziaływaniami intermolekularnymi van der Waalsa o niewielkim zasięgu. Ze względu na dwufazową strukturę nadcząsteczkową PUR można przypuszczać, że wyraźna asymetria głównego halo amorficznego poliuretanu jest spowodowana tym, że jest ono złożone z dwóch maksimów, z których jedno odpowiada uśrednionej odległości pomiędzy fragmentami segmentów sztywnych w fazie twardej, drugie zaś uśrednionej odległości pomiędzy fragmentami segmentów giętkich w fazie miękkiej poliuretanu. Rysunek 2 przedstawia rozkład dyfraktogramu WAXD na składo-

we maksima dyfrakcyjne poliuretanu otrzymanego z PTMG o ciężarze cząsteczkowym 1400 i poliuretanu otrzymanego z PTMG o ciężarze cząsteczkowym 1000. Na podstawie przeprowadzonej analizy numerycznej zarejestrowanych dyfraktogramów stwierdzono, że zmniejszeniu ciężaru cząsteczkowego segmentu giętkiego PTMG, towarzyszy wzrost udziału integralnego natężenia pierwszej składowej ($2\theta \approx 19,7^\circ$) głównego halo amorficznego w całkowitym integralnym natężeniu promieniowania rozpraszania z ok. 30 % do blisko 43 %, dla drugiej składowej ($2\theta \approx 22,3^\circ$) zaś udział ten maleje z ok. 41 % do ok. 31 %. Wynika stąd, że składowa głównego halo amorficznego PUR, położona przy mniejszej wartości kąta rozpraszania 2θ , jest związana z rozpraszaniem dyfuzyjnym przez domeny twarde, a składowa położona przy większej wartości kąta rozpraszania 2θ – z rozpraszaniem dyfuzyjnym przez domeny miękkie poliuretanu. Oznacza to, że położeniu kątowemu $2\theta \approx 19,7^\circ$ pierwszej składowej odpowiada uśredniona odległość $d \approx 0,45$ nm odnosząca się do uporządkowania bliskiego zasięgu pomiędzy fragmentami segmentów sztywnych w fazie twardej; położeniu kątowemu $2\theta \approx 22,3^\circ$ drugiej składowej odpowiada natomiast uśredniona odległość $d \approx 0,40$ nm uporządkowania bliskiego zasięgu pomiędzy fragmentami segmentów giętkich w fazie miękkiej.

Przedstawione rozkłady dyfraktogramów WAXD niemodyfikowanego PUR na składowe maksima dyfrakcyjne (por. rys. 2) uwidaczniają, oprócz składowych głównego halo amorficznego, jeszcze dwa maksima dyfuzyjnego rozpraszania o znacznie mniejszej intensywności, których centra są położone przy kącie rozpraszania 2θ równym: $11,8–12,0^\circ$ i $38,8–39,3^\circ$. Występowanie maksimum dyfuzyjnego rozpraszania w zakresie kątów $2\theta > 30^\circ$ wiąże się z uśrednionymi odległościami grup atomowych w łańcuchu polimerowym. Dyfuzyjne



Rys. 2. Rozkład dyfraktogramu WAXD na składowe maksima dyfrakcyjne: a) niemodyfikowanego PUR z udziałem PTMG 1400, b) niemodyfikowanego PUR z udziałem PTMG 1000

Fig. 2. Deconvolution of WAXD patterns into the diffraction peak components: a) unmodified PUR with PTMG 1400, b) unmodified PUR with PTMG 1000

maksimum dyfrakcyjne występujące w zakresie kątów $2\theta < 15^\circ$, nazywane w przypadku, np. amorficznych olefin, prepikiem głównego halo amorficznego, świadczy o występowaniu w badanym układzie, znacznie większej, tzw. długości korelacji niż długość korelacji odpowiadającej głównemu halo amorficznemu. W odniesieniu do amorficznych olefin, takich jak: izotaktyczny polipropylen, poli(1-buten) i poli(4-metylo-1-penten) w stanie stopionym, Kim i współpr. [26] wykazali, że długość korelacji opowiadająca położeniu prepiku na dyfraktogramie WAXD tych polimerów jest zgodna z uśrednioną odległością pomiędzy fragmentami łańcuchów o lokalnej konformacji helikoidalnej, uwarunkowaną rozmiarami bocznych grup łańcuchów tych polimerów. Warto odnotować, że dla ww. olefin odległość ta jest równa, odpowiednio, 0,60 nm, 0,84 nm i 1,01 nm, co w przypadku promieniowania $\text{CuK}\alpha$ odpowiada położeniu kątowemu 2θ prepiku, odpowiednio, $14,78^\circ$, $10,53^\circ$ i $8,76^\circ$. Dla niemodyfikowanych PUR położenie pierwszego dyfuzyjnego maksimum dyfrakcyjnego przypada w zakresie wartości $2\theta \approx 11,8\text{--}12,0^\circ$, co odpowiada długości korelacji $d \approx 0,75\text{--}0,74$ nm, mieszczącej się w dolnym zakresie długości korelacji wyznaczonych dla ww. amorficznych olefin. Jak dotąd, w odniesieniu do poliuretanów brak badań analogicznych, nie sposób zatem wskazać na jednoznaczne powiązanie długości korelacji odpowiadającej dyfuzyjnemu maksimum dyfrakcyjnemu o położeniu $2\theta < 15^\circ$ na dyfraktogramach PUR (nazywanemu dalej przez analogię prepikiem głównego halo amorficznego) z uśrednioną odległością pomiędzy określonymi elementami strukturalnymi łańcuchów poliuretanów. Jednakże, ze względu na udokumentowaną niezupełną mikroseparację segmentów giętkich i segmentów sztywnych PUR [27–35] można przypuszczać, że występowanie prepiku na dyfraktogramie WAXD niemodyfikowanego PUR jest związane najprawdopodobniej z efektami strukturalnymi wywołanymi zdyspergowaniem części segmentów sztywnych w domenach fazy miękkiej. O niezupełnej mikroseparacji segmentów giętkich i segmentów sztywnych w przypadku badanych w tej pracy poliuretanów świadczą wyniki analizy DSC przedstawione w pracach [36, 37], zgodnie z którymi temperatura zeszklenia PUR otrzymanego z MDI i PTMG o ciężarze cząsteczkowym 1400 jest o 15–20 K wyższa niż temperatura zeszklenia czystego PTMG o takim samym ciężarze cząsteczkowym. Jak wykazali Koberstein i współpr. [38, 39], wzrost wartości T_g fazy miękkiej PUR, w stosunku do odpowiedniej T_g czystego składnika poliuretanu jest spowodowany obecnością zdyspergowanych w fazie miękkiej segmentów sztywnych, o długości mniejszej od tzw. długości krytycznej. Zarejestrowane dyfraktogramy WAXD układów nanohybrydowych PUR/PHIPOSS oraz dyfraktogram WAXD niemodyfikowanego PUR przedstawia rys. 3. Na dyfraktogramie każdego z badanych układów PUR/PHIPOSS występuje pojedynczy ostry pik dyfrakcyjny o położeniu kątowym $2\theta \approx 8,2^\circ$ oraz trzy maksima dyfuzyjnego rozpraszania, analogiczne do maksimum

dyfrakcyjnych występujących na dyfraktogramie WAXD niemodyfikowanego PUR. Zarejestrowany na dyfraktogramach WAXD układów nanohybrydowych PUR/PHIPOSS pik dyfrakcyjny, o położeniu zgodnym z położeniem piku (101) na dyfraktogramie czystego PHIPOSS, świadczy o utworzeniu krystalitów przez cząsteczki silseskwioksanu wbudowane do łańcucha poliuretanu, a tym samym dowodzi bardzo dużej zdolności cząsteczek PHIPOSS do samoorganizacji prowadzącej do utworzenia odrębnej fazy krystalicznej w nanohybrydowych układach PUR/PHIPOSS. Wniosek ten potwierdzają przedstawione w [36], wyniki analizy metodą AFM identycznych układów nanohybrydowych. Na jej podstawie stwierdzono występowanie w objętości badanych układów, krystalitów w postaci prętów długości rzędu 600–700 nm i szerokości rzędu 30–40 nm w przypadku małych zawartości silseskwioksanu (4 % mas.) i krystalitów w postaci globulek o wymiarach rzędu 120 nm w przypadku stosunkowo dużego udziału silseskwioksanu (10 % mas.). Przykładowy rozkład zarejestrowanego dyfraktogramu WAXD układu PUR/PHIPOSS o zawartości 4 % mas. silseskwioksanu, na składowe piki i maksima dyfrakcyjne, z uwzględnieniem – jak w przypadku niemodyfikowanego PUR – dwóch składowych głównego halo amorficznego, przedstawiono na rys. 3b. Wykorzystując dane dotyczące położenia i szerokości połówkowej piku (101), uzyskane z rozkładu dyfraktogramów WAXD układów PUR/PHIPOSS do postaci przedstawionej na rys. 3, z równania Scherrera (1) oszacowano minimalną wielkość krystalitów PHIPOSS w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (101):

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_k \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

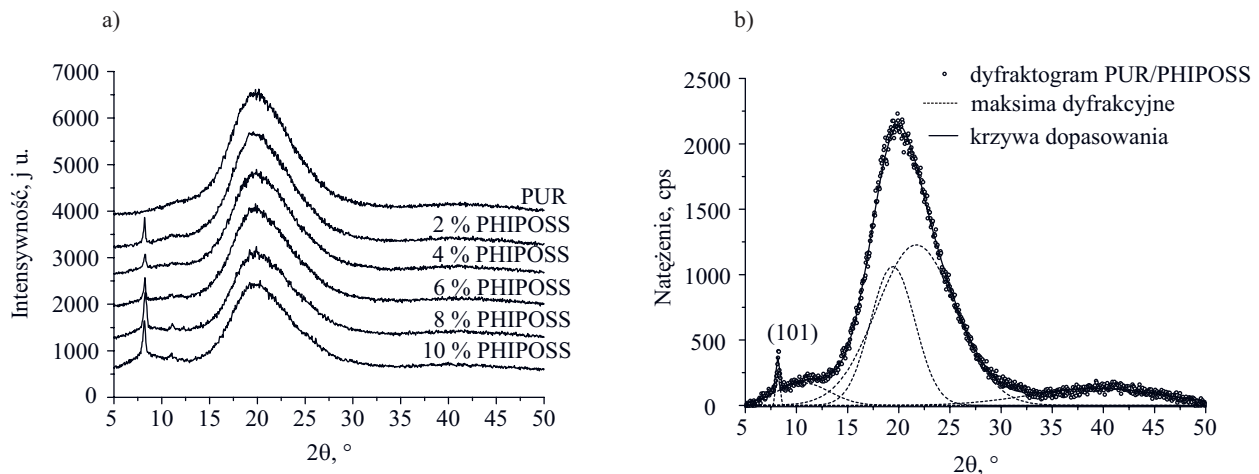
gdzie: D_{hkl} – średni wymiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (hkl) (nm), β_k – szerokość połówkowa refleksu zależna od wielkości krystalitów (rad), K – stała Scherrera: $K \approx 0,9$, λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego: $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, $2\theta_{hkl}$ – kąt rozpraszania.

T a b e l a 2. Wymiary (D_{101}) krystalitów PHIPOSS

T a b l e 2. D_{101} dimensions of PHIPOSS crystallites

Zawartość PHIPOSS, % mas.	Wymiar krystalitów D_{101} , nm
0	–
2	34,3
4	24,8
6	27,7
8	27,5
10	21,8

Zamieszczone w tabeli 2 wyniki wskazują, że rząd wielkości wymiarów D_{101} krystalitów PHIPOSS, uformowanych w badanych elastomerach nanohybrydowych



Rys. 3. Dyfraktogramy WAXD układów nanohybrydowych PUR/POSS – a) i przykładowy rozkład na składowe dyfraktogramu WAXD elastomeru hybrydowego zawierającego 4 % mas. PHIPOSS – b)

Fig. 3. WAXD patterns of PUR/POSS nanohybrid systems – a) and an exemplary deconvolution of WAXD pattern of PUR/PHIPOSS hybrid elastomer (4 wt.% of PHIPOSS) into diffraction peak components – b)

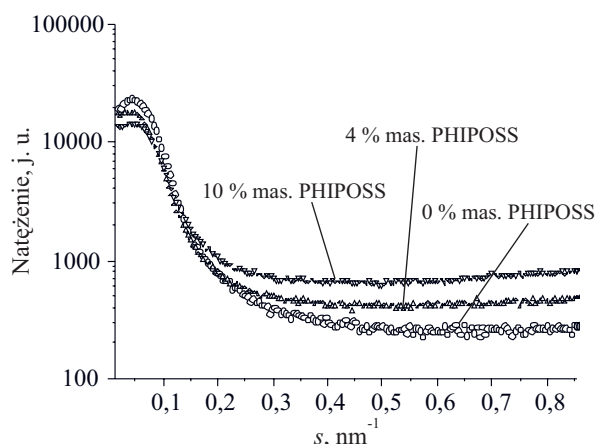
($D_{101} \approx 22\text{--}34$ nm) i oszacowanych w badaniach AFM [36] wymiarów zewnętrznych krystalitów PHIPOSS jest zgodny, przy czym zmiany rozmiarów D_{101} krystalitów PHIPOSS nie zachodzą w sposób regularny wraz ze wzrostem zawartości PHIPOSS.

Rozkład zarejestrowanych dyfraktogramów WAXD umożliwił również uzyskanie danych o położeniach kątowych dyfuzyjnych maksimów dyfrakcyjnych układów PUR/PHIPOSS zawierających większe ilości silseskwioxanu. Na podstawie tych danych stwierdzono, że położenia kątowe składowych głównego halo amorficznego oraz położenie kątowe maksimum dyfuzyjnego rozpraszania, występującego przy $2\theta > 30^\circ$, zmieniają się w niewielkim tylko stopniu, tj. o mniej niż $0,5^\circ$ w stosunku do wartości wyznaczonych w odniesieniu do niemodyfikowanego PUR (odpowiednio: $19,7^\circ$ i $22,3^\circ$ oraz $38,8^\circ$). Oznacza to, że zmiana długości korelacji tych maksimów dyfrakcyjnych jest nie większa niż $0,01$ nm, tym samym, uśredniona odległość uporządkowania bliskiego zasięgu pomiędzy segmentami łańcuchów w fazie miękkiej i fazie twardej elastomerów nanohybrydowych PUR/PHIPOSS jest praktycznie biorąc taka sama, jak w przypadku niemodyfikowanego PUR. W odniesieniu do prepiku głównego halo amorficznego, tj. do maksimum dyfuzyjnego rozpraszania, występującego w zakresie kątów: $5^\circ < 2\theta < 15^\circ$, stwierdzono natomiast, że wraz ze wzrostem zawartości PHIPOSS w układzie, maksimum to przesuwa się w stronę mniejszych wartości kąta rozpraszania, tj. od położenia $2\theta \approx 11,8\text{--}12,0^\circ$ odpowiadającego niemodyfikowanemu PUR, do położenia $2\theta \approx 10,5\text{--}10,8^\circ$ w przypadku zawartości silseskwioxanu do 6 % mas. i do położenia $2\theta \approx 7,5\text{--}8,0^\circ$ przy zawartości silseskwioxanu 10 i 8 % mas. Oznacza to wzrost długości korelacji odpowiadającej położeniu kątowemu prepiku z $d \approx 0,74\text{--}0,75$ nm dla niemodyfikowanego PUR do $d \approx 0,83\text{--}0,84$ nm przy zawartości silseskwioxanu do 6 % mas. i do wartości $d \approx 1,18\text{--}1,10$ nm przy zawartości

silseskwioxanu 10 i 8 % mas. Biorąc pod uwagę, że: a) występowanie prepiku na dyfraktogramie WAXD niemodyfikowanego PUR można przypisać efektom strukturalnym spowodowanym zdyspergowaniem części segmentów sztywnych w fazie miękkiej PUR, b) w przypadku badanych układów PUR/PHIPOSS cząsteczki silseskwioxanu wbudowują się do segmentów sztywnych jako grupy boczne i wraz ze wzrostem zawartości PHIPOSS następuje wzrost długości korelacji odpowiadającej położeniu kątowemu prepiku na dyfraktogramach WAXD takich układów, c) zgodnie z badaniami przedstawionymi w [36], wraz ze wzrostem zawartości silseskwioxanu w układach PUR/PHIPOSS, od 2 do 10 % mas., następuje systematyczny wzrost wartości T_g fazy miękkiej badanych elastomerów nanohybrydowych, od ok. -60°C do blisko -54°C , można uznać, że w fazie miękkiej elastomerów nanohybrydowych PUR/PHIPOSS zdyspergowaniu ulegają nie tylko niemodyfikowane segmenty sztywne PUR, ale również segmenty sztywne z wbudowanymi cząsteczkami PHIPOSS.

Małokątowe badania rentgenowskie (SAXS)

Dyfraktogram SAXS poliuretanu niemodyfikowanego oraz dyfraktogramy elastomerów nanohybrydowych PUR/PHIPOSS o zawartości oligosilseskwioxanu wynoszącej: 4 lub 10 % mas., zestawiono na rys. 4. Na każdej z przedstawionych krzywych jest widoczne pojedyncze maksimum dyfrakcyjne małokątowego rozpraszania, którego centrum znajduje się w zakresie wartości wektora rozpraszania $s \approx 0,04\text{--}0,05$ nm $^{-1}$ ($s = 2\sin\theta/\lambda$). Biorąc pod uwagę efekt zniekształcania przez szczelinowy układ kolimacyjny rozkładu promieniowania rozpraszającego, co powoduje przesuwanie się małokątowego maksimum dyfrakcyjnego ku mniejszym wartościom wektora rozpraszania s [40], można stwierdzić, że rozmiary niejednorodności gęstości elektronowej przypisanych



Rys. 4. Dyfraktogramy SAXS elastomeru niemodyfikowanego i nanohybrydowych elastomerów PUR/PHIPOSS (4 i 10 % mas. PHIPOSS)

Fig. 4. SAXS diffractograms of unmodified elastomer and nano-hybrid elastomers (4 and 10 wt.% of PHIPOSS)

zarejestrowanym maksimum dyfrakcyjnym są dla badanych układów znacznie mniejsze niż $d \approx 20\text{--}25$ nm ($d = 1/s_{maks.}$ — położenie maksimum dyfrakcyjnego na dyfraktogramie SAXS). Po pierwsze zatem zarejestrowane maksima dyfrakcyjne SAXS elastomerów nanohybrydowych nie są związane z występowaniem krystalitów PHIPOSS w objętości badanych układów. Z przedstawionych w tej pracy rezultatów badań metodą WAXD oraz rezultatów badań metodą AFM [36] wynika bowiem, że charakterystyczne rozmiary zewnętrzne krystalitów PHIPOSS są nie mniejsze niż 20 nm. Po drugie zaś, zgodnie z teorią małąkąowego rozpraszania promieniowania przez rozrzedzone układy cząstek koloidalnych, zakres zgodnego z prawem Poroda [40, 41]: $[I(s) \sim 1/s^4]$ zaniku promieniowania rozpraszanego przez cząstki o rozmiarze R , przypada dla wartości iloczynu sR większych niż $10/2\pi$ (tj. większych niż ok. 1,59). Przykładowo zatem, dla $R \approx 50$ nm zakres Poroda odpowiada wartości wektora rozpraszania s większym niż $0,032$ nm⁻¹. Na podstawie powyższego oszacowania dyfraktogramów SAXS (rys. 4) można stwierdzić, że w całym zakresie rejestracji natężenie promieniowania rozpraszania małąkąowego na krystalitach PHIPOSS, zdyspergowanych w matrycy poliuretanowej jest znacznie mniejsze od natężenia rozpraszania małąkąowego generowanego przez strukturę nadcząsteczkową poliuretanowej matrycy. W przypadku poliuretanów o udziale segmentów sztywnych bliskim 50 % mas., struktura nadcząsteczkowa ma postać struktury lamelarnej, tzn. jest złożona z izotropowo zorientowanych w objętości układu stosów, zbudowanych z naprzemiennie występujących i równoległych względem siebie warstw twardych utworzonych przez segmenty sztywne i warstw miękkich utworzonych przez segmenty giętkie [31–34]. Maksimum dyfrakcyjne SAXS rejestrowane dla tego typu struktury jest przypisane wielkiemu okresowi L_p lamelarnej struktury nadcząsteczkowej ($L_p = 1/s_{maks.}$, gdzie $s_{maks.}$

odpowiada położeniu maksimum dyfrakcyjnego na dyfraktogramie SAXS, zarejestrowanym przy kolimacji punktowej wiązki pierwotnej), równemu sumie średniej grubości warstw o zróżnicowanej gęstości elektronowej. Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, że — jak wynika z badań WAXD — zarówno w przypadku niemodyfikowanego PUR, jak i elastomerów PUR/PHIPOSS, struktura wewnętrzna warstw utworzonych przez segmenty giętkie i warstw utworzonych przez segmenty sztywne jest strukturą amorficzną, a więc w warstwach tych nie występują krystality PHIPOSS. W przeciwieństwie zatem do zaproponowanego przez Fu i współpr. [22] modelu podobnych układów nanohybrydowych poliuretan-silsekwioxan, zgodnie z którym krystality PHIPOSS są ulokowane w stosunkowo wąskich warstwach twardych poliuretanowej matrycy, w przypadku badanych w tej pracy układów PUR/PHIPOSS stwierdzono, że krystality PHIPOSS są ulokowane w obszarach pomiędzy lamelarnymi stosami matrycy PUR.

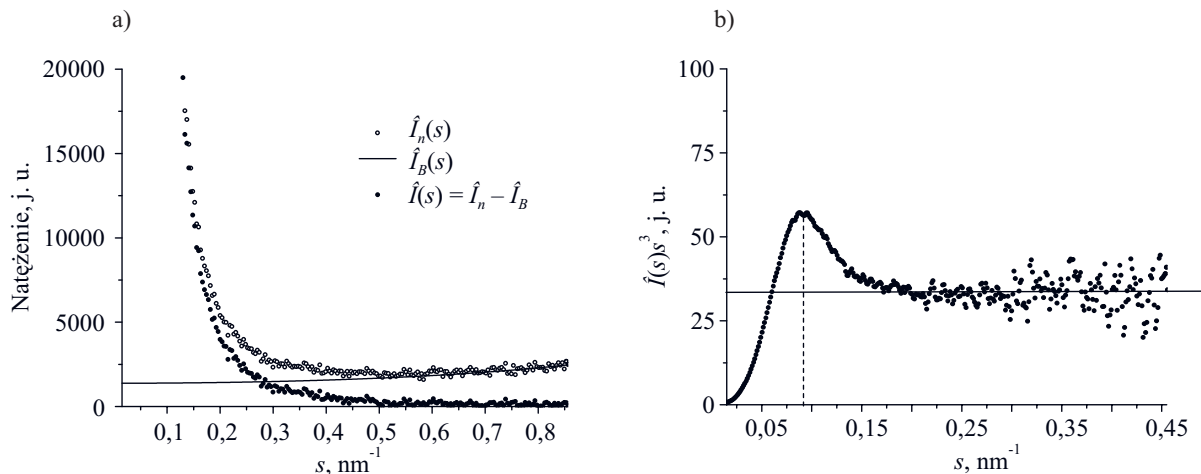
Wszystkie z poczynionych uprzednio ustaleń dają zatem podstawę do ilościowej oceny struktury nadcząsteczkowej badanych układów na podstawie przedstawionej, m.in. w [33, 42–47] teorii zastosowania, tzw. jednowymiarowej funkcji korelacyjnej do analizy lamelarnej struktury nadcząsteczkowej. Wyznaczenie funkcji korelacji z zarejestrowanej krzywej dyfrakcyjnej SAXS wymaga dokonania szeregu jej korekcji, zwłaszcza wówczas, gdy pomiary wykonywano tak jak w tym przypadku, przy użyciu szczelinowego układu kolimacyjnego. Znormalizowane do jednostek umownych dyfraktogramy SAXS badanych układów poddano więc przede wszystkim korekcji uwzględniającej tło $\hat{I}_B(s)$ rozpraszania małąkąowego, którego źródłem są lokalne fluktuacje gęstości elektronowej w obrębie faz układu [48, 49]. Zgodnie z [49] natężenie tła $\hat{I}_B(s)$ może być aproksymowane zależnością wykładniczą postaci:

$$\hat{I}_B = F1 \exp(bs^2) \quad (2)$$

Występujące w równaniu (2) stałe: $F1$ i b wyznaczono stosując metodę regresji nieliniowej dla dopasowania krzywej wyrażonej równaniem (2) do danego dyfraktogramu SAXS, w zakresie dostatecznie dużych wartości wektora rozpraszania s . W efekcie, jak zilustrowano to na rys. 5, wykorzystując zarejestrowany dyfraktogram SAXS nanohybrydowego elastomeru o zawartości PHIPOSS wynoszącej 4 % mas., wyznaczono krzywe dyfrakcyjne SAXS, skorygowane ze względu na tło rozpraszania małąkąowego:

$$\hat{I}(s) \approx \hat{I}_n(s) - F1 \exp(bs^2) \quad (3)$$

Krzywe dyfrakcyjne SAXS rejestrowane w układzie spełniającym przybliżenie nieskończenie długiej szczeliny i skorygowane ze względu na tło rozpraszania, powinny dla dostatecznie dużych wartości wektora rozpraszania s , albo spełniać prawo Poroda [40, 41]: $\hat{I} \sim s^{-3}$, albo wykazywać tzw. ujemne odchylenie od prawa Poroda, tj. natężenie $\hat{I}(s)$ wyrażone równaniem (3) powinno szybciej



Rys. 5. Przykład korekcji ze względu na tło rozpraszania małąkąowego krzywej dyfrakcyjnej SAXS próbki elastomeru nanohybrydowego o zawartości 4 % mas. PHIPOSS – a), oraz wykres zależności $\hat{I}(s)s^3$ w funkcji s^2 dla skorygowanej krzywej dyfrakcyjnej SAXS – b)

Fig. 5. Example of background correction for the SAXS pattern of nanohybrid elastomer containing 4 wt. % of PHIPOSS – a) and the plot of $\hat{I}(s)s^3$ vs. s^2 for the corrected SAXS curve – b)

maleć ze wzrostem s niż s^{-3} , z powodu występowania obszaru przejściowego o grubości E pomiędzy domenami o różnej gęstości elektronowej [43, 50, 51]. Spełnienie prawa Poroda przez natężenie rozpraszania małąkąowego danego układu jest przy tym interpretowane jako występowanie pomiędzy fazami układu ostrej granicy międzyfazowej. Zgodnie z przedstawioną przez Vonka [43] teorią rozpraszania małąkąowego przez układ pseudodwufazowy, natężenie promieniowania rozproszonego w końcowej części krzywych dyfrakcyjnych SAXS, zarejestrowanych w warunkach spełnienia przybliżenia nieskończenie długiej szczeliny, powinno maleć wraz ze wzrostem wektora rozpraszania s zgodnie z równaniem (4):

$$\hat{I}(s) \approx \frac{\pi c}{2} \left(\frac{1}{s^3} - \frac{2\pi^2 E^2}{3s} \right) \quad (4)$$

gdzie: c – stała (proporcjonalna do tzw. stałej Poroda K'), E – grubość obszaru przejściowego o liniowej zmianie gęstości elektronowej pomiędzy fazami układu.

Z równania (4) wynika, że grubość E obszaru przejściowego można obliczyć wprost z parametrów prostej regresji, wyznaczonej na wykresie: $\hat{I}(s)s^3$ vs. s^2 dla dostatecznie dużych wartości wektora rozpraszania s , zgodnie z zależnością wyrażoną równaniem (5):

$$E = \sqrt{\frac{3|a|}{2\pi^2 b}} \quad (5)$$

gdzie: a – współczynnik nachylenia prostej regresji ($|a| = 1/3 \pi^3 c E^2$), b – wyraz wolny prostej regresji ($b = \pi c/2$).

Na rys. 5b przedstawiono wykres zależności $\hat{I}(s)s^3$ vs. s^2 krzywej dyfrakcyjnej: $\hat{I}(s) = \hat{I}_n - \hat{I}_B$ pokazanej na rys. 5a, wyznaczonej dla nanohybrydowego elastomeru o zawartości PHIPOSS wynoszącej 4 % mas. Dla dostatecznie dużych wartości wektora s ($s > 2s_{maks.}$) jest widoczny statystyczny rozrzut wartości $\hat{I}(s)s^3$ wokół określonej wartości średniej [$\langle \hat{I}(s)s^3 \rangle \approx 33,0 \pm 4,3$ (z.j.u. nm^{-3}) dla $s^2 = 0,05 - 0,20 \text{ nm}^{-2}$], co zgodnie z równaniem (4) wskazuje

na spełnienie prawa Poroda przez badany układ. W celu bardziej obiektywnego zweryfikowania tego spostrzeżenia wyznaczono proste regresji do zależności $\hat{I}(s)s^3$ vs. s^2 , w czterech różnych przedziałach zmienności s^2 (nm^{-2}): 0,050–0,200; 0,050–0,175; 0,0625–0,1750 i 0,0625–0,2000. Parametry tych prostych regresji przybierały wartości: nachylenie $a = -4,1 \pm 7,6$; $7,2 \pm 8,8$; $-7,8 \pm 9,4$; $5,5 \pm 11,0$ (z.j.u. nm^{-1}) i wyraz wolny $b = 33,5 \pm 1,0$; $32,5 \pm 1,3$; $34,1 \pm 1,2$ (z.j.u. nm^{-3}). Wyznaczone proste regresji mają zarówno ujemne, jak i dodatnie nachylenie, co wskazuje na brak systematycznego wzrostu bądź systematycznego zmniejszania się wartości $\hat{I}(s)s^3$ dla dostatecznie dużych wartości wektora rozpraszania s . Obliczone, zgodnie z równaniami (4) i (5) dla ujemnego nachylenia prostych regresji, wartości grubości E wynoszą, odpowiednio, $0,14 \pm 0,13$ i $0,19 \pm 0,12 \text{ nm}$ [gdzie: $\Delta E = 0,5 E (\Delta a/a + \Delta b/b)$], co odpowiada odległości porównywalnej z długością wiązania pomiędzy dwiema kolejnymi grupami metylowymi w łańcuchu polimerowym (ok. 0,152 nm). Podobne wyniki analizy wykresów $\hat{I}(s)s^3$ vs. s^2 i oszacowania wartości E uzyskano dla pozostałych badanych układów, tj. niemodyfikowanego PUR i elastomeru nanohybrydowego z 10 % mas. zawartością PHIPOSS. Reasumując można przyjąć, że zmniejszenie się natężenia promieniowania rozproszonego w końcowej części krzywych dyfrakcyjnych SAXS badanych układów jest zgodne z prawem Poroda, co świadczy o tym, że granica rozdziału faz w stosach lamelarnych poliuretanowej matrycy jest stosunkowo ostra (co nie oznacza nie-realnej fizycznie, zerowej wartości grubości E obszaru przejściowego).

Wielkością, która charakteryzuje dany układ pod względem zdolności do małąkąowego rozpraszania padającego nań promieniowania, niezależnie od rozmieszczenia elementów strukturalnych tego układu w przestrzeni jest, tzw. inwariant Q zdefiniowany równa-

niem (6) jako integralne natężenie promieniowania rozproszonego, zarejestrowanego przy kolimacji punktowej [40, 41]:

$$Q = \int_0^{\infty} I(s) s^2 ds \quad (6)$$

Wartość inwariantu Q jest proporcjonalna do średniego kwadratu fluktuacji gęstości elektronowej w układzie. Z dokładnością do stałej normalizacyjnej C , związek pomiędzy inwariantem Q i średnim kwadratem fluktuacji gęstości elektronowej opisują równania (7) i (8), odpowiednio, dla idealnego lamelnego układu dwufazowego i lamelnego układu pseudodwufazowego [43–47]:

$$Q_{id} = C\alpha_s[\varphi(1-\varphi)](\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (7)$$

$$Q = C\alpha_s[\varphi(1-\varphi) - ES_V/6](\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (8)$$

gdzie: C – stała normalizacyjna do bezwzględnych jednostek natężenia rozpraszania, α_s – udział stosów lamelarnych w całej objętości badanej części próbki, φ , $(1-\varphi)$ – udziały objętościowe faz (dla polimerów semikrystalicznych φ to tzw. liniowy stopień krystaliczności), E – szerokość obszaru przejściowego pomiędzy fazami, S_V – powierzchnia właściwa rozdziału faz, ρ_1 i ρ_2 – gęstości elektronowe faz.

Wielkości charakteryzujące strukturę lamelną polimeru, tj.: wielki okres, grubości warstw w stosach lamelarnych, grubość obszaru przejściowego, udział objętościowy faz oraz inwariant: Q i Q_{id} wyznaczane są, m.in. na podstawie analizy tzw. jednowymiarowej funkcji korelacyjnej $K(r)$ i/lub znormalizowanych jednowymiarowych funkcji korelacyjnych: $\gamma_1(r)$ bądź $CF(r)$ [42–47]. Funkcje korelacyjne: $K(r)$, $\gamma_1(r)$ i $CF(r)$ definiują równania, odpowiednio, (9)–(11), przy czym funkcja $CF(r)$ różni się od funkcji $\gamma_1(r)$ jedynie czynnikiem normalizacji funkcji $K(r)$:

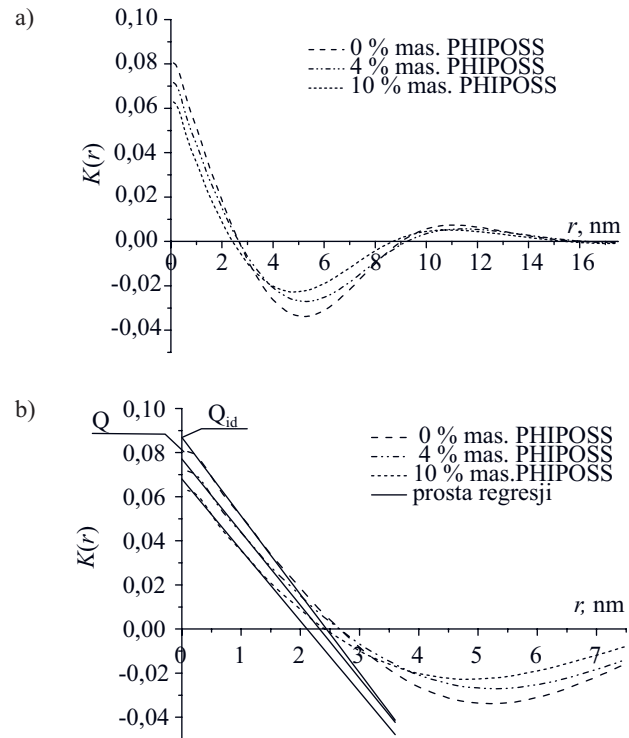
$$K(r) = \int_0^{\infty} I(s) s^2 \cos(2\pi r s) ds \quad (9)$$

$$\gamma_1(r) = \frac{\int_0^{\infty} I(s) s^2 \cos(2\pi r s) ds}{\int_0^{\infty} I(s) s^2 ds} \quad (10)$$

$$CF(r) = \frac{\int_0^{\infty} I(s) s^2 \cos(2\pi r s) ds}{Q_{id}} \quad (11)$$

gdzie: $I(s)$ – natężenie zarejestrowane dla wektora rozpraszania $s = 2\sin\theta/\lambda$ (2θ – kąt rozpraszania, λ – długość fali promieniowania X), przy zastosowaniu kolimacji punktowej lub, po oczyszczeniu ze zniekształceń kolimacyjnych, kolimacji szczelinowej wiązki pierwotnej, Q_{id} – inwariant dla idealnego układu dwufazowego (tj. układu o ostrej granicy międzyfazowej).

Z równania (9) wynika wprost, że wartość funkcji korelacyjnej $K(r)$ dla $r = 0$ jest równa wartości inwariantu Q wyrażonemu równaniem (6), proporcjonalnemu w

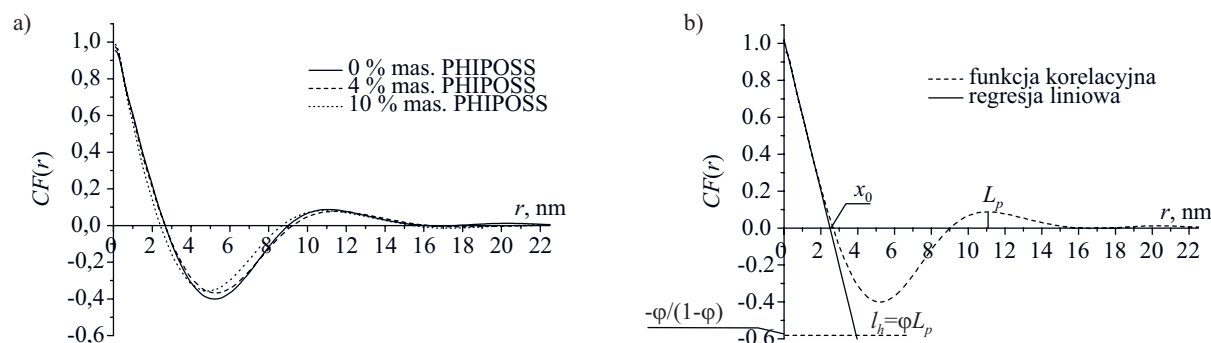


Rys. 6. Funkcje korelacyjne $K(r)$ wyznaczone z krzywych dyfrakcyjnych SAXS badanych układów – a) i aproksymacje liniowe początkowego zakresu zmian funkcji $K(r)$ – b)

Fig. 6. Correlation functions $K(r)$ determined from SAXS patterns of the investigated polyurethanes – a) and linear approximations of the initial range of $K(r)$ function changes – b)

ogólności do mocy rozpraszania pseudodwufazowego układu rzeczywistego. Liniowej aproksymacji funkcji $K(r)$ w początkowym zakresie r , odpowiada natomiast, dla $r = 0$ wartość inwariantu $Q_{id} \geq Q$, proporcjonalna do mocy rozpraszania idealnego układu dwufazowego z ostrą granicą międzyfazową [44]. W rezultacie zatem występowania dyfuzyjnej granicy międzyfazowej o grubości E , funkcja korelacyjna $K(r)$ dla $r < E$ ulega zakrzywieniu w lewo od przebiegu prostoliniowego, tzn. zakrzywieniu ujemnemu. Wyznaczając funkcję korelacyjną $K(r)$ poprzez transformację Fouriera wyrażoną równaniem (9) i określając z przebiegu jej zmian wartości inwariantu Q i Q_{id} (rys. 6), można wyznaczyć również znormalizowane funkcje korelacyjne $\gamma_1(r)$ i $CF(r)$ (rys. 7). Zgodnie z przedstawioną w [47] analizą porównawczą funkcji korelacyjnych, zaletą funkcji $CF(r)$ w stosunku do funkcji $\gamma_1(r)$ jest to, że w wyrażeniach pozwalających obliczyć grubość warstw w stosach lamelarnych nie występuje grubość obszaru przejściowego, dzięki temu obliczane wartości nie są obciążone błędami związanymi z wyznaczaniem tej wielkości.

W przypadku badanych elastomerów, funkcje $K(r)$ obliczono za pomocą programu OTOKO [53], z krzywych dyfrakcyjnych SAXS poddanych uprzednio trzem numerycznym korekcjom polegającym na: a) odjęciu krzywej tła I_B rozpraszania małokątowego (rys. 5), b) aproksymowaniu zgodnie z prawem Poroda zanikającego



Rys. 7. Znormalizowane funkcje korelacyjne $CF(r)$ wyznaczone z krzywych dyfrakcyjnych SAXS badanych układów – a) i przykład analizy, tzw. trójkąta autokorelacji LRAT – b)

Fig. 7. Normalized correlation functions $CF(r)$ determined from SAXS diffraction patterns of the investigated polyurethanes – a) and an example of so called autocorrelation triangle LRAT – b)

natężenia rozpraszania w zakresie dużych wartości wektora rozpraszania s (tj. dla $s \approx 0,500–1,014 \text{ nm}^{-1}$), c) oczyszczeniu natężeń rozpraszania ze zniekształceń kolimacyjnych wg algorytmu opracowanego w [19], d) aproksymowaniu natężenia rozpraszania dla wartości s zmierzających do zera, poprzez ekstrapolację funkcji rozpraszania $I(s)s^2$ wielomianem drugiego stopnia. Wyznaczone funkcje korelacyjne $K(r)$ przedstawiono na rys. 6a, na rys. 6b pokazano natomiast aproksymacje liniowe tych funkcji, wyznaczone przy użyciu pakietu Origin[®] w zakresie quasi-liniowych zmian funkcji $K(r)$.

Każda z wyznaczonych funkcji korelacyjnych $K(r)$ ulega niewielkiemu ujemnemu zakrzywieniu dla $r \rightarrow 0$, w rezultacie wartość inwariantu Q każdego z badanych układów jest mniejsza od wartości inwariantu Q_{id} , a różnica wartości inwariantów Q i Q_{id} nie przekracza 10 % wartości Q_{id} (tabela 3). Zgodnie z teoretycznymi podstawami analizy funkcji korelacyjnej układu pseudodwufazowego, aproksymacja liniowa tej funkcji przybiera wartość równą inwariantowi Q [$Q = K(r=0)$] dla r równego 1/3 grubości E granicy międzyfazowej w stosach lamelarnych [43–47], wartość E można więc oszacować za pomocą parametrów prostej regresji dopasowanej do liniowego przebiegu zmian funkcji $K(r)$: $E = 3(Q_{id} - Q)/|A|$, gdzie A to wartość współczynnika nachylenia prostej

regresji. Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na stwierdzenie, że oszacowana w ten sposób wartość grubości granicy międzyfazowej w stosach lamelarnych matrycy poliuretanowej badanych układów wynosi 0,48–0,54 nm. Trzeba jednak pamiętać, że wyznaczenie funkcji korelacyjnych $K(r)$ z krzywych dyfrakcyjnych SAXS zarejestrowanych przy użyciu kolimacji szczelinowej wymaga wielu operacji numerycznych, co powoduje, że niepewność oszacowania grubości E z funkcji korelacyjnej staje się bardzo duża [43–46]. Należy zatem uznać, że wyznaczone z przebiegu funkcji korelacyjnych wartości $E \approx 0,5 \text{ nm}$ są wartościami zawyżonymi w stosunku do wartości $E \approx 0,16 \text{ nm}$, oszacowanych uprzednio wprost z wykresów $\hat{I}(s)s^3$ vs. s^2 , gdzie natężenia $\hat{I}(s)$ zostały skorygowane jedynie ze względu na tło rozpraszania małokątowego.

Z danych przedstawionych w tabeli 3 wynika zatem, że w porównaniu z mocą rozpraszania elastomeru niemodyfikowanego następuje spadek mocy rozpraszania elastomerów hybrydowych o: 11 % i 22 % przy, odpowiednio, 4 % i 10 % mas. zawartości PHIPOSS. W świetle przedstawionych w [36, 37] rezultatów badań metodą AFM i DSC, oraz przedstawionych w niniejszej pracy wyników badań WAXD układów PUR/PHIPOSS, stwierdzony powyżej spadek mocy rozpraszania elastomerów

T a b e l a 3. Wyniki analizy funkcji korelacyjnych wyznaczonych dla badanych próbek poliuretanów^{*)}

T a b l e 3. Results of the analysis of correlation functions for the polyurethanes investigated^{*)}

Zawartość PHIPOSS, %	Q_{id} , z.j.u.	$K(r=0)$, z.j.u.	x_0 , nm	L_p , nm	φ , %	l_h , nm	l_s , nm	S_V , m ² /cm ³
0	0,0867	0,0805	2,58	11,1	37	4,1	7,0	180
4	0,0771	0,0716	2,54	11,6	33	3,8	7,8	173
10	0,0680	0,0629	2,35	10,8	32	3,4	7,4	184

^{*)} Q_{id} – inwariant idealny w znormalizowanych jednostkach umownych (z.j.u.), x_0 – punkt przecięcia linii aproksymacji funkcji korelacyjnej $CF(r)$ z osią odciętych, L_p – wielki okres, φ – udział objętościowy fazy twardej, l_h – grubość warstw twardych, l_s – grubość warstw miękkich, S_V – powierzchnia właściwa faz w stosach lamelarnych.

^{*)} Q_{id} – ideal invariant in normalized arbitrary units, x_0 – intersection point of the approximation line of correlation function $CF(r)$ and abscissa axis, L_p – long period, φ – volume fraction of hard phase, l_h – hard phase thickness, l_s – soft phase thickness, S_V – specific surface area of the phases in the lamellar stacks.

hybrydowych w stosunku do mocy rozpraszania elastomeru niemodyfikowanego, następuje przede wszystkim skutek występowania krystalicznych wydzieleni PHIPOSS w obszarach pomiędzy stosami lamelarnymi poliuretanowej matrycy, co powoduje zmniejszenia się udziału objętościowego stosów lamelarnych w naświetlonej objętości badanego układu [czynnik α_s w równaniu (5)] oraz, w znacznie mniejszym stopniu, skutek zmniejszenia kontrastu gęstości elektronowej pomiędzy warstwami miękkimi i twardymi, spowodowany częściowym zdyspergowaniem segmentów sztywnych z wbudowanymi makrocząsteczkami silseskwioksanu PHIPOSS, w warstwach miękkich poliuretanowej matrycy [czynnik $(\rho_1 - \rho_2)^2$ w równaniu (5)].

Wartości pozostałych wielkości charakteryzujących lamelną strukturę nadcząsteczkową poliuretanowej matrycy badanych układów, tj.: udział objętościowy fazy mniejszościowej (ϕ), średnia wartość wielkiego okresu struktury lamelarniej (L_p), średnia grubość warstw twardych (l_h), średnia grubość warstw miękkich (l_s) i powierzchnia właściwa rozdziału warstw twardych i miękkich (S_V), wyznaczono na podstawie analizy znormalizowanych funkcji korelacyjnych: $CF(r) = K(r)/Q_{id}$ (rys. 7). Należy od razu stwierdzić, że w przypadku zarówno funkcji $CF(r)$, jak i przedstawionych na rys. 6 funkcji $K(r)$, jest widoczne (dla dostatecznie dużych wartości r) znaczne zakrzywienie się tych funkcji w prawo od idealnego przebiegu prostoliniowego oraz brak płaskiego minimum. Efekt ten świadczy o istotnym stopniu polidispersji grubości warstw miękkich i twardych w stosach lamelarnych poliuretanowej matrycy [43–47].

Wymienione powyżej wielkości określano za pomocą znanych zależności dla, tzw. trójkąta autokorelacji LRAT [43–47], pokazanego przykładowo w odniesieniu do próbki poliuretanu niemodyfikowanego na rys. 7b. Trójkąt LRAT wyznacza linia aproksymacji liniowej do funkcji $CF(r)$ w jej początkowym zakresie zmian, oraz linia pozioma odpowiadająca wartości rzędnej równej: $-\phi(1 - \phi)$ [poziom ten w idealnym przypadku określa płaskie pierwsze minimum funkcji $CF(r)$]. Punkt x_0 przecięcia linii aproksymacji liniowej z osią odciętych r jest związany z udziałem objętościowym fazy mniejszościowej ϕ oraz wielkim okresem L_p , zależnością kwadratową (12):

$$x_0 = \phi(1 - \phi)L_p \quad (12)$$

Określając więc (por. rys. 7): punkt x_0 [z aproksymacji liniowej funkcji $CF(r)$] oraz L_p z położenia pierwszego maksimum funkcji $CF(r)$, wartość ϕ obliczono z równania (13):

$$\phi = \frac{1}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{4x_0}{L_p}} \right) \quad (13)$$

Wartości pozostałych wielkości zestawionych w tabeli 3 obliczono z następujących zależności:

$$l_h = \phi L_p \text{ i } l_s = L_p - l_h \quad (14)$$

$$S_V = 2L_p \quad (15)$$

Należy tu zaznaczyć, że na podstawie analizy funkcji korelacyjnej nie sposób a priori przypisać mniejszościowego udziału objętościowego ϕ danej fazie badanego układu. W przypadku poliuretanów badanych w tej pracy problem ten można jednak rozstrzygnąć na podstawie wyników badań rentgenowskich Kobersteina i Steina [33] dotyczących, m.in. poliuretanów otrzymanych z diizocyjanianu MDI i butanodiolu BD jako przedłużacza łańcucha, których warstwy twarde i miękkie również miały strukturę amorficzną. Analiza dyfraktogramów SAXS doprowadziła autorów pracy [33] do wniosku, że w badanym przez nich układzie grubość warstw twardych wynosiła ok. 4 nm, analizując modele konformacyjne pofałdowanych segmentów sztywnych MDI/BD wykazali ponadto, że na tę szerokość warstw twardych przypadają średnio trzy jednostki merowe MDI. Wyznaczona średnia wartość l_h grubości warstw twardych badanego w niniejszej pracy poliuretanu niemodyfikowanego (tabela 3), wynikająca z przypisania fazie twardej mniejszościowego udziału objętościowego ϕ , pozostaje w bardzo dobrej zgodności z rezultatami uzyskanymi przez Kobersteina i Steina.

Z analizy funkcji korelacyjnych wyznaczonych w odniesieniu do badanych układów wynika, że wielki okres L_p lamelarniej struktury nadcząsteczkowej elastomerów hybrydowych PUR/PHIPOSS o zawartości 4 lub 10 % mas. PHIPOSS jest praktycznie biorąc taki sam jak wielki okres lamelarniej struktury nadcząsteczkowej elastomeru niemodyfikowanego. Stwierdzono bowiem zarówno wzrost, jak i spadek wartości L_p w stosunku do wartości L_p wyznaczonej dla elastomeru niemodyfikowanego, przy czym wielkość tych zmian jest nie większa niż 4 % i tym samym mieści się w granicach błędów zastosowanej metody wyznaczania L_p . Ponieważ powierzchnia właściwa S_V rozdziału faz lamelarniej struktury nadcząsteczkowej jest odwrotnie proporcjonalna do wielkiego okresu L_p [równanie (15)] to należy stwierdzić, że również powierzchnia właściwa rozdziału warstw twardych i miękkich jest taka sama w badanych elastomerach hybrydowych i w elastomerze niemodyfikowanym. Wielki okres i powierzchnia właściwa rozdziału faz lamelarniej struktury nadcząsteczkowej poliuretanowej matrycy nie ulegają zmianie po modyfikacji łańcuchów poliuretanu makrocząsteczkami PHIPOSS, dane uzyskane z analizy funkcji korelacyjnych wskazują jednak na wystąpienie istotnych zmian w obrębie twardych i miękkich warstw lamelarniej struktury nadcząsteczkowej elastomerów hybrydowych. Mianowicie, zmniejsza się udział objętościowy ϕ fazy sztywnej układu, z 37 % do 31–32 %. Jak oszacowano z zależności wyrażonych równaniami (14), spadkowi udziału objętościowego ϕ warstw twardych w stosach lamelarnych odpowiada zmniejszenie się grubości l_h warstw twardych, z blisko 4,1 nm do 3,8 nm i 3,4 nm przy, odpowiednio, 4 i 10 % mas. zawartości PHIPOSS w układzie oraz zwiększenie się grubości l_s warstw miękkich z 7,0 nm do ok. 7,8 nm i 7,4 nm przy, odpowiednio, 4 i 10 % mas. zawartości PHIPOSS. Rezultaty te są

jakościowo zgodne z wykazaniem w [36, 37] wzrostem wartości T_g fazy miękkiej elastomerów PUR/PHIPOSS wraz ze wzrostem zawartości silseskwioksanu i wskazują, podobnie jak omawiane uprzednio wyniki badań WAXD, że wskutek niezupełnej mikroseparacji segmentów sztywnych i miękkich, w warstwach miękkich uległy zdyspergowaniu nie tylko niemodyfikowane segmenty sztywne łańcuchów poliuretanowych ale również segmenty sztywne zawierające boczne grupy silseskwioksanu PHIPOSS.

PODSUMOWANIE

Metodami WAXD i SAXS przeprowadzono badania strukturalne, otrzymanych metodą dwuetapową elastomerów nanohybrydowych poliuretan-silseskwioksan (PUR/PHIPOSS). Na dyfraktogramach szerokokątowych elastomerów nanohybrydowych o zawartości w układzie 2–10 % mas. PHIPOSS obserwuje się występowanie najbardziej charakterystycznego dla struktury krystalicznej PHIPOSS pików dyfrakcyjnego (101) oraz dyfuzyjne maksima dyfrakcyjne przypisane amorficznej strukturze fazy twardej i miękkiej poliuretanowej matrycy. Za pomocą równania Scherrera stwierdzono, że średnie rozmiary D_{101} silseskwioksanowych wydzieleni krystalicznych w badanych układach mieszczą się w granicach 25–35 nm, a ich zmiana nie zachodzi w sposób regularny wraz ze wzrostem zawartości silseskwioksanu PHIPOSS. Wykazano też, że główne asymetryczne halo amorficzne elastomerów modyfikowanych składa się z dwóch maksimów dyfuzyjnego rozpraszania, o położeniach kątowych 2θ : $19,7^\circ$ i $22,3^\circ$, przypisanych odpowiednio fazie twardej PUR i fazie miękkiej PUR. Na dyfraktogramach WAXD zarówno niemodyfikowanego PUR, jak i elastomerów nanohybrydowych PUR/PHIPOSS stwierdzono występowanie, tzw. prepiku głównego halo amorficznego, którego położenie przesuwają się w stronę mniejszych kątów rozpraszania wraz ze wzrostem zawartości w układzie silseskwioksanu PHIPOSS. Efekt ten przypisano występowaniu w strukturze amorficznej fazy miękkiej, specyficznej odległości korelacji, związanej z zdyspergowanymi w tej fazie segmentami sztywnymi, tym większej im więcej w układzie jest zmodyfikowanych cząsteczkami PHIPOSS segmentów sztywnych. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń ustalono, że długość korelacji odnosząca się do prepiku głównego halo amorficznego wzrasta systematycznie, od ok. 0,74 nm dla niemodyfikowanego PUR do ok. 1,18 nm dla elastomeru nanohybrydowego o zawartości silseskwioksanu wynoszącej 10 % mas. Przeprowadzone badania WAXD nie dają jednak podstaw do przypisania prepikowi głównego halo amorficznego dobrze zdefiniowanych elementów strukturalnych.

Na podstawie wyników badań metodą SAXS stwierdzono, że struktura nadcząsteczkowa poliuretanowej matrycy elastomerów nanohybrydowych jest strukturą lamelarną, przy czym w granicach błędów metody, tzw.

wielki okres tej struktury ($L_p \approx 10,8–11,6$ nm) nie ulega zmianie w stosunku do wielkiego okresu lamelarnego struktury nadcząsteczkowej niemodyfikowanego PUR ($L_p \approx 11,1$ nm).

Na podstawie analizy jednowymiarowych funkcji korelacyjnych wykazano, że zmniejszeniu ulega moc rozpraszania małokątowego elastomerów nanohybrydowych w stosunku do mocy rozpraszania małokątowego niemodyfikowanego PUR, co przypisano, zgodnie z wynikami badań metodą WAXD oraz wynikami badań metodą AFM z pracy [36], ułożeniu się krystalicznych wydzieleni PHIPOSS w obszarach pomiędzy stosami lamelarnymi poliuretanowej matrycy i w konsekwencji zmniejszeniu się udziału objętościowego stosów lamelarnych w naświetlanej objętości badanego układu. Wykazano też, że wraz ze wzrostem zawartości silseskwioksanu w układzie wzrasta grubość warstw miękkich (z 7,0 do 7,4–7,8 nm), a grubość warstw twardych ulega zmniejszeniu (z 4,1 nm do 3,8–3,4 nm), co powoduje zmniejszenie się udziału objętościowego fazy twardej w stosach lamelarnych poliuretanowej matrycy z 37 % do 32–33 %. Zgodnie ze wzrostem temperatury T_g fazy miękkiej poliuretanowej matrycy elastomerów PUR/PHIPOSS wraz ze wzrostem zawartości silseskwioksanu, wykazaniem w pracy [36] metodą DSC, zwiększenie grubości warstw miękkich w matrycy PUR badanych elastomerów nanohybrydowych następuje wskutek zdyspergowania się w tych warstwach nie tylko niemodyfikowanych segmentów sztywnych ale również segmentów sztywnych z wbudowanymi makrocząsteczkami PHIPOSS.

LITERATURA

- [1] Janowski B., Pielichowski K.: *Polimery* **2012**, 57, 518.
- [2] Kickelbick G.: „Hybrid Materials – Synthesis, Characterization and Applications”, Wiley-Vch Verlag, Weinheim 2007.
- [3] Wei Q., Ji J., Shen J.: *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 645.
- [4] Cardiano P.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 3380.
- [5] Araki W., Wada S., Adachi T.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 2421.
- [6] Ahmad S., Agnihotry S. A., Ahmad S.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 107, 3042.
- [7] Lipatov Y. S.: „Polymer Reinforcement”, ChemTec Publishing, Toronto 1995.
- [8] Klemperner D., Sperling L. H., Utracki L. A.: „Interpenetrating Polymer Networks”, American Chemical Society, 1994.
- [9] Zhou P., Frisch H. L., Rogovina L., Makarova L. i in.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1993**, 31, 2481.
- [10] Madbouly S. A., Otaigbe J. U.: *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 1283.
- [11] Daimatsu K., Anno Y., Sugimoto H., Nakanishi E. i in.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 108, 362.
- [12] Yang P.: „Chemistry of Nanostructured Materials”, World Scientific Publishing, Hong Kong 2003.
- [13] Li J., Wong P.-S., Kim J.-K.: *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, 483–484, 660.
- [14] Lin J.-C.: *Comp. Struct.* **2008**, 84, 125.
- [15] Zhao X., Mai Z., Kang X., Dai Z. i in.: *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 4732.
- [16] Zhang J., Luo S., Gui L.: *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 1469.
- [17] Catauro M.,

Raucci M. G., de Gaetano F., Marotta A.: *J. Mater. Sci.* **2003**, 38, 3097. [18] Harrison P. G.: *J. Organometal. Chem.* **1997**, 542, 141. [19] Singh M. A., Ghosh S. S., Shannon R. F. Jr.: *J. Appl. Cryst.* **1993**, 26, 787. [20] Barry A. J., Daudt J. J. D., Gilkey J. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4248.

[21] Brown J. F., Vogt L. H., Prescott P. I.: *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1120. [22] Fu B. X., Hsiao B. S., Pagola S., Stephens P. i in.: *Polymer* **2001**, 42, 599. [23] Waddon A. J., Coughlin E. B.: *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4555. [24] Alexander L. E.: „X-ray Diffraction Methods in Polymer Science”, Wiley-Interscience, New York 1969. [25] Balta-Calleja F. J., Vonk C. G.: „X-Ray Scattering of Synthetic Polymers”, Polymer Science Library, Elsevier, Amsterdam 1989. [26] Kim M. H., Londono J. D., Habenschuss A.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **2000**, 38, 2480. [27] Huh D. S., Cooper S. L.: *Polym. Eng. Sci.* **1971**, 11, 369. [28] Samuels S. L., Wilkes G. L.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1973**, 43, 149. [29] Seymour R. W., Cooper S. L.: *Macromolecules* **1973**, 6, 48. [30] Seymour R. W., Estes G. M., Cooper S. L.: *Macromolecules* **1974**, 3, 579.

[31] Bonart R., Muller E. H.: *J. Macromol. Sci., Phys.* **1974**, B10, 177. [32] Bonart R., Muller E. H.: *J. Macromol. Sci., Phys.* **1974**, B10, 345. [33] Koberstein J. T., Stein R. S.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1983**, 21, 1439. [34] Leung L. M., Koberstein J. T.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1985**, 23, 1883. [35] Leung L. M., Koberstein J. T.: *Macromolecules* **1986**, 19, 706. [36] Raftopoulos K. N., Pandis Ch., Apekis L., Pissis

P. i in.: *Polymer* **2010**, 51(3), 709. [37] Raftopoulos K. N., Janowski B., Apekis L., Pielichowski K. i in.: *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 2120. [38] Koberstein J. T., Galambos A. F., Leung L. M.: *Macromolecules* **1992**, 25, 6195. [39] Koberstein J. T., Leung L. M.: *Macromolecules* **1992**, 25, 6205. [40] Guinier A., Fournet G.: „Small-Angle Scattering of X-Rays”, Wiley, New York 1955.

[41] Porod G.: *Kolloid-Z.* **1951**, 124, 83. [42] Vonk C. G., Kortleve G.: *Kolloid Z. Z. Polym.* **1967**, 220, 19. [43] Vonk C. G.: *J. Appl. Cryst.* **1973**, 6, 81. [44] Strobl G. R., Schneider M.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1980**, 18, 1334. [45] Vonk C. G.: „Synthetic polymers in the solid state” w „Small angle X-ray scattering” (red. Glatter O., Kratky O.), Academic Press, London 1982. [46] Vonk C. G., Pijpers J.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1985**, 23, 2517. [47] Goderis B., Reynaers H., Koch M. H. J., Mathot V. B. F.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1999**, 37, 1715. [48] Rathje J., Ruland W.: *Colloid Polym. Sci.* **1976**, 254, 358. [49] Weigand W., Ruland W.: *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1979**, 13, 335. [50] Ruland W.: *J. Appl. Cryst.* **1971**, 4, 70.

[51] Koberstein J. T., Morra B., Stein R. S.: *J. Appl. Cryst.* **1980**, 13, 34. [52] Koberstein J. T., Stein R. S.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1983**, 21, 2181. [53] Albrecht T., Strobl G. R.: *Macromolecules* **1995**, 28, 5267. [54] Boulin C., Kempf R., Koch M. H. J., McLaughlin S. M.: *Nucl. Instrum. Methods* **1986**, A249, 399.

Otrzymano 25 II 2013 r.

Zakład Przetwórstwa Polimerów Instytutu Technologii Mechanicznych Politechniki Częstochowskiej
oraz Towarzystwo Przetwórców Tworzyw Polimerowych SIMP

zapraszają do udziału w

II Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej

POLIMERY – NAUKA – PRZEMYSŁ 2014

Częstochowa, Stok k. Bełchatowa, 22–24 września 2014 r.

Przewodnicząca Komitetu Naukowego: prof. dr hab. inż. Elżbieta Bociąga

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego: dr hab. inż. Dariusz Kwiatkowski, prof. PCz

Tematyka Konferencji obejmuje:

- Tworzywa polimerowe, napelniacze, środki pomocnicze, zastosowanie,
- Przetwórstwo tworzyw polimerowych,
- Maszyny, narzędzia, oprzyrządowanie technologiczne do przetwórstwa,
- Problematyka zapewnienia jakości w przetwórstwie,
- Metody badań i oceny cech jakościowych i użytkowych wytworów z tworzyw.

Zapraszamy do udziału w konferencji pracowników naukowych uczelni i placówek badawczych oraz przedstawicieli przemysłu.

Zgłoszenia uczestnictwa w konferencji oraz teksty wystąpień prosimy przysyłać na adres ipp@ipp.pcz.pl lub poprzez stronę internetową do **1 czerwca 2014 r.**

Nadesłane prace, po zrecenzowaniu, zostaną wydrukowane w czasopiśmie „Przetwórstwo Tworzyw”. Wytyczne przygotowania publikacji są dostępne na stronie internetowej konferencji.

Prace wybrane przez Komitet Naukowy zostaną opublikowane w czasopiśmie „Polimery”.

Oplata konferencyjna do 30 czerwca 2014 r.: 1150 zł netto – uczelnie i jednostki badawcze; 1400 zł netto – firmy. Oplata po terminie – odpowiednio, 1250 zł i 1500 zł.

W przypadku zgłoszenia z firm większej liczby uczestników – każda kolejna osoba 15 % rabatu.

Oplata konferencyjna obejmuje: nocleg w pokoju 2-osobowym, materiały konferencyjne, wyżywienie oraz udział w imprezach towarzyszących, parking. Dopłata do pokoju jednoosobowego – 200 zł/os. (dotyczy całego pobytu).

Prosimy o wniesienie opłaty konferencyjnej na konto: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich SIMP PKO BP SA Oddział nr 2 w Częstochowie, Nr rachunku 63 1020 1664 0000 3202 0136 1492

Koszt promocji firmy w formie wkładki reklamowej formatu A4 w materiałach konferencyjnych 850 zł netto (w kolorze) lub stoiska promocyjnego na sali konferencyjnej 1800 zł netto.

Informacje: Sekretariat: mgr Olga Motyka, tel.: 34 325 05 09

<http://ipp.pcz.pl/psi>