

# Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie



## Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki

mgr inż. Małgorzata NACHMAN

### **Budowa chemiczna, struktura fizyczna i zużycie ścierne multiblokowych elastomerów uretanowych**

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu ETIUDA nr  
2016/20/T/ST8/00190

Promotor

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Rosłaniec

Promotor pomocniczy

Dr inż. Konrad Kwiatkowski

Szczecin 2018



## Spis treści

1.	Wstęp .....	7
2.	Stan wiedzy dotyczący budowy chemicznej i struktury fizycznej multiblokowych elastomerów uretanowych oraz ich wpływu na właściwości fizyczne.....	9
2.1.	Wprowadzenie .....	9
2.2.	Struktura domenowa i nadcząsteczkowa .....	12
2.3.	Wpływ budowy chemicznej substratów stosowanych do syntezy i innych czynników na kształtowanie struktury fizycznej i jej powiązanie z właściwościami .....	15
2.3.1.	Budowa chemiczna diizocyjanianu i przedłużacza łańcucha .....	15
2.3.2.	Budowa chemiczna segmentów giętkich i ich masa molowa.....	20
2.3.3.	Stosunek liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych.....	23
2.3.4.	Stosunek segmentów sztywnych do segmentów giętkich .....	25
2.3.5.	Metodę polimeryzacji, warunki reakcji zastosowane podczas syntezy oraz warunki przetwarzania .....	26
3.	Zużycie ścierne elastomerów uretanowych .....	33
3.1.	Przykłady zastosowań elastomerów uretanowych w węzłach tribologicznych.....	33
3.2.	Rodzaje zużycia towarzyszące tarcia.....	33
3.3.	Teorie dotyczące mechanizmów zużycia ściernego .....	35
3.4.	Metody badań najczęściej stosowane do oceny odporności na zużycie ścierne.....	40
	Część doświadczalna.....	43
4.	Cel i zakres badań .....	43
5.	Przygotowanie materiałów i próbek do badań.....	45
5.1.	Substraty zastosowane do syntezy elastomerów uretanowych .....	45
5.2.	Zastosowane metody otrzymywania poliuretanów .....	48
6.	Charakterystyka metod badawczych .....	52
6.1.	Zużycie ścierne .....	52
6.2.	Analiza spektroskopowa w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) .....	54
6.3.	Różnicowa mikrokalorymetria skaningowa (DSC) .....	55
6.4.	Szerokokątowe rozproszenie promieniowania rentgenowskiego (WAXS).....	56
6.5.	Oznaczanie właściwości fizycznych .....	56
	Wyniki i dyskusja.....	58
7.	Czynniki wpływające na zużycie ścierne elastomerów uretanowych .....	58
7.1.	Wpływ budowy chemicznej surowców zastosowanych do syntezy EPUR.....	58

7.1.1.	Budowa chemiczna oligomerolu stosowanego na segment giętki .....	58
7.1.2.	Budowa chemiczna izocyjanianu stosowanego na segment sztywny .....	72
7.1.3.	Budowa chemiczna przedłużacza łańcucha stosowanego na segment sztywny .....	84
7.2.	Wpływ stosunku liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych.....	93
7.3.	Wpływ warunków wygrzewania .....	101
7.4.	Wpływ masy cząsteczkowej oligomerolu stosowanego na segment giętki .....	109
8.	Twardość a odporność na zużycie ścierne multiblokowych elastomerów uretanowych .....	116
9.	Podsumowanie i wnioski.....	118
WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO .....		134
STRESZCZENIE.....		137
ABSTRACT .....		138

## Wykaz ważniejszych symboli i skrótów stosowanych w tekście

AFM	mikroskopia sił atomowych
BD	butanodiol
CHDI	trans cyklofenyleno-diizocyjanian
CO <sub>2</sub>	dwutlenek węgla
DMF	dimetyloformamid
DMTA	termiczna analiza dynamicznych właściwości mechanicznych
DMTA	termiczna analiza dynamicznych właściwości mechanicznych
DS	spektroskopia dielektryczna
DSC	różnicowa mikrokalorymetria skaningowa
EDA	etylenodiamina
Egzo	kierunek związany z przemianami egzotermicznymi
Endo	kierunek związany z przemianami endotermicznymi
EPUR	elastomer uretanowy
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
HDI	diizocyjanian heksametylenu
HMDI	diizocyjanian 4,4'-dicykloheksylometylenu
IPDI	diizocyjanian izoforonu
MDAP	2-metylo-1,5-diaminopentan
MDI	4,4'- diizocyjanian difenylometanu
m-MDI	monomeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu
MOCA	3,3'-dichloro-4,4'-diaminodifenylometan
MPDI	1,3-fenyeno-diizocyjanian
NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
OM	mikroskopia świetlna
PBA	poli(adypinian butylenu)
PCL	polikaprolakton
PDI	1,4-fenyeno-diizocyjanian
PDMS	poli(dimetylosiloksan)
PEO	poli(tlenek etylenu)
PHEC	poli(1,6-heksylo-1,2-etylowęglan)
SS	segmenty sztywne
SSF	stopień separacji fazowej
SRF	stopień wymieszania faz
PHMO	poli(tlenek heksametylenu)
PIB	poliizobutylen
p-MDI	polimeryczny izocyjanian difenylometanu
PPO	poli(tlenek propanu)
PTMO	poli(tlenek tetrametylenu)
PUR	poliuretan
SAXS	małokątowe rozproszenie promieniowania rentgenowskiego
SEM	elektronowa mikroskopia skaningowa
SG	segmenty giętkie
SRF	stopień wymieszania faz
SS	segmenty sztywne
SSF	stopień separacji fazowej
TDI	diizocyjanian toluilenu
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa
TGA	termograwimetria
TPU	termoplastyczny elastomer uretanowy

WAXS	szerokokątowe rozproszenie promieniowania rentgenowskiego
$A_w$	intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego niezwiązanych grup karbonylowych
$A_{zw}$	intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego grup karbonylowych związanych wiązaniem wodorowym z grupą NH
$c$	stężenie roztworu
$F$	siła tarcia
InCO	indeks izocyjanianowy
$m$	masa
$M$	masa molowa
$M_n$	średnia masa cząsteczkowa
$M_0 M_1$	punkty kontaktu
$n$	ilość moli
$N$	siła normalna
R	indeks wiązań wodorowych
$Sg$	zawartość segmentów giętkich
$t$	czas
$T_c$	temperatura krystalizacji
$T_g$	temperatura zeszklenia
$T_m$	temperatura topnienia
$v$	prędkość względna
$x$	średni udział merów segmentów sztywnych
$\Delta C_p$	zmiana ciepła właściwego w temperaturze zeszklenia polimeru
$\Delta H_c$	entalpia krystalizacji
$\Delta H_m$	entalpia topnienia
$\Delta H_p$	entalpia przemiany (topnienia, przemiany porządek-nieporządek)
$\Delta Q$	zmiana strumienia ciepła
$\Delta m_{const}$	określona wartość ubytku masy próbki gumy wykonanej z mieszanki wzorcowej, 200 mg
$\Delta m_r$	ubytek masy próbki gumy wykonanej z mieszanki wzorcowej
$\Delta m_t$	ubytek masy próbki
$\rho_t$	gęstość próbki
$\lambda$	długość fali elektromagnetycznej
$\Theta$	kąt rozpraszania promieniowania rentgenowskiego
$\eta_r$	lepkość względna
$\eta_{sp}$	lepkość właściwa
$[\eta]$	lepkość istotna
$\delta$	parametr rozpuszczalności Hildebranda

## 1. Wstęp

Postęp w dziedzinie konstrukcji maszyn i obciążonych mechanicznie wyrobów powszechnego użytku wymaga, między innymi, coraz precyzyjniejszej umiejętności prognozowania właściwości użytkowych materiałów, na podstawie określonych właściwości mechanicznych i wytrzymałościowych. Jednakże, literatura jednoznacznie wskazuje, że brak jest obecnie niemal jakichkolwiek uogólnionych wskaźników lub metod analitycznych, na podstawie których można by przewidzieć zachowywanie się materiałów podczas eksploatacji w węzłach tarcia. Ogromna ilość możliwych wariantów węzłów tarcia oraz cechy eksploatacji nie pozwoliły do dzisiaj stworzyć skutecznej uogólnionej recepty na prognozowanie trwałości (intensywności zużywania) elementów trących [1-8]. Tworzywa polimerowe, a w szczególności elastomery, ze względu na bardzo zróżnicowane właściwości, są materiałami wyjątkowo trudnymi w prognozowaniu właściwości zużyciowych [9-15]. Właściwości mechaniczne multiblokowych elastomerów uretanowych (EPUR) wynikają z nakładania się wielu cech ich budowy cząsteczkowej i nadcząsteczkowej. Zarówno skład chemiczny, jak i struktura materiałów wywierają istotny wpływ na zużycie ścierne.

EPUR ze względu na to, iż charakteryzują się największą odpornością na zużycie ścierne wśród polimerów [16], są szeroko stosowane na elementy konstrukcyjne w układach tribologicznych tam gdzie wymagana jest ich zwiększona trwałość eksploatacyjna, np. sita do przesiewania kruszyw, elementy trące w układach transportu materiałów sypkich, koła do różnego rodzaju podnośników i wózków przemysłowych oraz do sprzętu sportowego, elementów nawierzchni sportowych czy chociażby spody obuwia. Dużą zaletą materiałów jakimi są EPUR jest fakt, iż ich właściwości można regulować w bardzo szerokim zakresie, zmieniając skład surowcowy, wzajemny stosunek surowców oraz warunki syntezy i przetwórstwa. Pozwala to na sprecyzowanie ich właściwości już na etapie syntezy [11,17-20]. Syntezując EPUR z surowców o określonej budowie chemicznej i określonym wzajemnym stosunku surowców możliwe jest sprecyzowanie jego właściwości mechanicznych, z wyjątkiem prognozowania intensywności zużywania. Brak danych umożliwiających prognozowanie i/lub modelowanie właściwości zużyciowych tych materiałów stanowi niezwykle istotny problem badawczy przede wszystkim ze względu na to, iż materiały te charakteryzują się znakomitą odpornością na zużycie ścierne, w niektórych warunkach nawet lepszą niż stal [14,16,21].

Generalnie dla większości materiałów zużycie ścierne jest odwrotnie proporcjonalne do ich twardości i dlatego wśród przetwórców i użytkowników poliuretanów panuje przekonanie, że odporność na zużycie ścierne jest związane z twardością materiału – a dokładniej, im twardszy elastomer, tym większa odporność na zużycie. Niestety informacje literaturowe nie precyzują dość jednoznacznie tej zależności. EPUR, pomimo wykazywania tej samej twardości, mogą zdecydowanie różnić się odpornością na zużycie ścierne [17,18,22-26]. Różnice najprawdopodobniej wynikają z

różnej budowy chemicznej i struktury fizycznej, co pozwoliło na sformułowanie następującej hipotezy badawczej: decydującym czynnikiem wpływającym na odporność na zużycie ściernie multiblokowych elastomerów uretanowych nie jest ich makroskopowa twardość lecz budowa chemiczna i struktura fizyczna.

Dotychczas przeprowadzonych zostało wiele badań doświadczalnych mających na celu poznanie morfologii elastomerów uretanowych i powiązanie ich budowy z właściwościami mechanicznymi [27-33], między innymi takimi jak: wytrzymałość na rozciąganie, moduł elastyczności (naprężenie przy ustalonym odkształceniu) i wydłużenie do zerwania, wytrzymałość na ściskanie, twardość czy udarność. Brak jest natomiast usystematyzowanych danych dotyczących powiązania budowy chemicznej i struktury fizycznej elastomerów uretanowych z odpornością na zużycie ściernie. Ponadto, w literaturze można znaleźć jedynie nieliczne prace traktujące tarcie i zużywanie polimerów z punktu widzenia inżynierii materiałowej, z uwzględnieniem budowy chemicznej i struktury fizycznej [34-36].

Celem realizacji niniejszej pracy było ustalenie zależności pomiędzy budową chemiczną, strukturą fizyczną (fazową/domenową) i zużyciem ściernym EPUR. Ponadto wykazanie, iż makroskopowa twardość, a tym samym zawartość segmentów sztywnych w poliuretanie, nie jest decydującym czynnikiem wpływającym na zużycie ściernie. W pracy badawczej wytworzono szereg EPUR o różnej zawartości segmentów sztywnych, z użyciem najczęściej stosowanych surowców o różnej budowie chemicznej. Szczegółowo opisano budowę chemiczną i morfologię otrzymanych materiałów, a następnie powiązano ich budowę i strukturę fizyczną z właściwościami zużyciowymi.



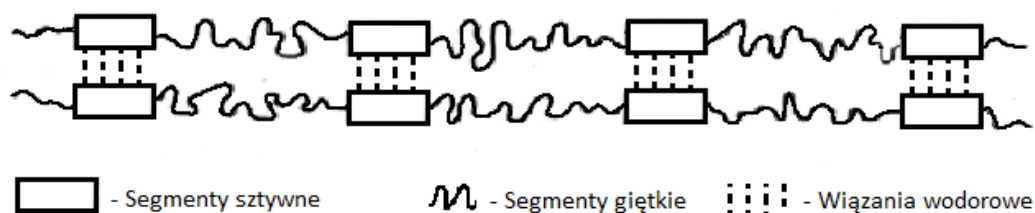
# Część literaturowa

## 2. Stan wiedzy dotyczący budowy chemicznej i struktury fizycznej multiblokowych elastomerów uretanowych oraz ich wpływu na właściwości fizyczne

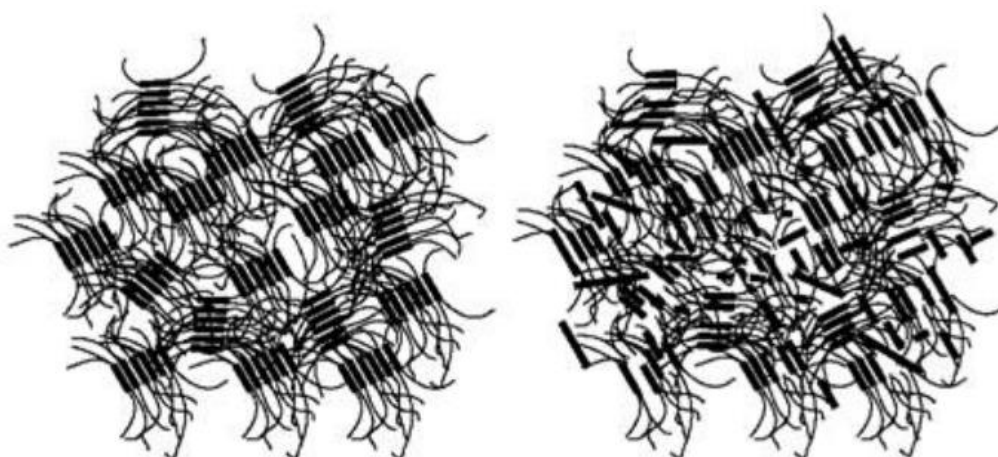
### 2.1. Wprowadzenie

Poliuretany (PUR) to materiały polimerowe należące do grupy kopolimerów, charakteryzujące się występowaniem w ich głównych łańcuchach ugrupowania uretanowego  $[-O-CO-NH-]$ . Istotną zaletą materiałów PUR jest to, że posiadają specyficzne właściwości, które można regulować w bardzo szerokim zakresie. Zmieniając skład surowcowy, wzajemny stosunek surowców oraz warunki syntezy i przetwórstwa, a także regulując gęstość pozorną możliwe jest otrzymywanie tworzyw piankowych, tworzyw litych, elastomerów, klejów, środków powłokowych, włókien czy materiałów skóropodobnych [17,18]. Obecnie największy udział w światowym rynku mają tworzywa spienione (ok. 65 %). Udział elastomerów uretanowych w całości rynku PUR nie jest tak znaczny jak pianek (stanowi ok. 12 %) [37], jednak jest to grupa o szerokim wachlarzu zastosowań. Dzięki znakomitym właściwościom użytkowym, takim jak: wysoka elastyczność, wysoka odporność na ścieranie, duża odporność na rozrywanie, pękanie oraz na obciążenia dynamiczne, dobre właściwości tłumiące uderzenia, dobra odporność na różne warunki atmosferyczne znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. W szczególności stosowane są w przemyśle samochodowym (elementy elastyczne i tłumiące, zewnętrzne i wewnętrzne elementy nadwozia, deski rozdzielcze, elementy systemów hamulcowych ABS), maszynowym (sprzęgła, tuleje, węże do automatyki pneumatycznej), obuwniczym i sportowym (buty narciarskie, podeszwy butów), elektronicznym (obudowy, kable, rurki, zaślepki i koszulki kablowe), maszyn i urządzeń spożywczych (węże do transportu cieczy, pasy napędowe), technice medycznej (elastyczne wężyki indukcyjne, folie) [18,38,39].

Wszechstronność zastosowania multiblokowych elastomerów uretanowych wynika z ich segmentowej budowy i domenowej struktury (rys.1 i rys.2). Makrocząsteczki poliuretanów zbudowane są z dwóch rodzajów segmentów: segmentów giętkich (SG) i segmentów sztywnych (SS) oddziaływujących wewnątrz dużą liczbą wiązań wodorowych o dużej energii kohezji (rys.1), co umożliwia łączenie elastyczności ze znaczną wytrzymałością mechaniczną i odpornością na zużycie.



Rys. 1. Schemat budowy łańcucha liniowego segmentowego elastomeru uretanowego [17].



Rys. 2. Schemat domenowej struktury multiblokowego elastomeru uretanowego [40,41]. Po lewej stronie znajduje się wyidealizowana struktura pokazująca segmenty sztywne i zbudowane z nich domeny izotropowo rozproszone w fazie miękkiej. Po prawej stronie znajduje się bardziej realistyczny schemat, pokazujący domeny twarde polidyspersyjnie rozproszone w fazie miękkiej gdzie także część pojedynczych segmentów sztywnych pozostaje rozproszona w fazie miękkiej.

Segmenty giętkie zbudowane są z oligomerycznych alkoholi di i wielowodorotlenowych (oligomeroli), natomiast segmenty sztywne powstają z izocyjanianów i środków wydłużających łańcuch (przedłużaczy łańcucha) [17,18]. EPUR na odlewane elementy konstrukcyjne otrzymuje się w reakcji oligomeroli, najczęściej oligoeterodioli, oligowęglanodioli i oligoestrodoli o masach cząsteczkowych  $M_n = 1000-6000$ , z których zbudowane są segmenty giętkie poliuretanu oraz wieloizocyjanianów (najczęściej diizocyjanian difenylometanu) i przedłużaczy łańcucha (glikole lub diaminy), które wchodzi w skład segmentów sztywnych.

Segmenty giętkie i sztywne, ze względu na różnice w polarności, są wzajemnie termodynamicznie niemieszalne w wyniku czego dochodzi do separacji fazowej. Segmenty sztywne wskutek silnych oddziaływań wodorowych pomiędzy ugrupowaniami uretanowymi formują domeny twarde, które tworzą fazę twardą, natomiast z segmentów giętkich zbudowana jest faza miękka [18,38,42]. Należy jednak zauważyć, że nie wszystkie segmenty sztywne występują w fazie twardej.

Część segmentów sztywnych pozostaje rozproszona w fazie miękkiej i łączy się wiązaniami wodorowymi z tlenem grup segmentu giętkiego [18,43,44]. Schemat domenowej struktury elastomeru uretanowego umieszczono na rys. 2.

Budowa chemiczna segmentów giętkich ma wpływ na elastyczność polimeru. Fazę miękką tworzą łańcuchy polimeru (segmenty) o dużej ruchliwości molekularnej. Skłębione łańcuchy polimeru podczas odkształcania materiału rozprostowują się a po usunięciu siły, która spowodowała odkształcenie skłębają się ponownie i materiał powraca do swoich poprzednich wymiarów. Faza twarda stanowi punkt odniesienia (zaczepienia) deformujących się giętkich fragmentów łańcuchów i wpływa bezpośrednio na ograniczenie odkształceń plastycznych. Segmenty sztywne fazy twardej odznaczają się dużą kohezją wskutek oddziaływań wodorowych pomiędzy ugrupowaniami uretanowymi. Struktura taka zapewnia bardzo dobre właściwości mechaniczne (w tym odporność na rozdzieranie i ścieranie) [17]. Należy zauważyć jednak, że konkurencyjne wiązania wodorowe występują również na granicy fazy twardej i miękkiej oraz w fazie miękkiej. Część segmentów sztywnych łączy się wiązaniami wodorowymi z tlenem grup segmentu giętkiego i występuje na granicy fazy twardej i miękkiej i/lub jest rozproszona w fazie miękkiej [19].

Struktura fizyczna EPUR może być niezwykle złożona, nie tylko ze względu na ich budowę dwufazową oraz wiązania wodorowe występujące pomiędzy segmentami, ale także ze względu na to, że każda faza (twarda i miękka) może przybierać różne kształty i występować zarówno w postaci amorficznej, jak i krystalicznej [18,23,29,31,45-54]. Ponadto, EPUR mogą występować zarówno w postaci termoplastów jak i elastomerów, gdzie wyróżnia się różne rodzaje połączeń łańcuchów polimerowych. Łańcuchy elastomerów usieciowanych połączone są wiązaniami chemicznymi lub kombinacją wiązań chemicznych i fizycznych, natomiast makrocząsteczki w termoplastach połączone są jedynie oddziaływaniami fizycznymi [17,18].

Dużą zaletą materiałów jakimi są EPUR jest fakt, iż ich właściwości można regulować w bardzo szerokim zakresie, zmieniając skład surowcowy, wzajemny stosunek surowców oraz warunki syntezy i przetwórstwa. Syntezując elastomer uretanowy stosując reagenty o określonej budowie chemicznej i ich określonym wzajemnym stosunku, dobierając odpowiednią kombinację i budowę chemiczną segmentów sztywnych i giętkich, możliwe jest otrzymanie EPUR o pożądanym właściwościach, takich jak: elastyczność, wytrzymałość mechaniczna czy twardość [27-33,54]. Właściwości mechaniczne EPUR są bezpośrednio związane z ich domenową strukturą. Ostateczna struktura fizyczna i właściwości EPUR mogą być kontrolowane przez bardzo dużą liczbę czynników chemicznych, fizycznych i strukturalnych. Czynniki te obejmują, przede wszystkim:

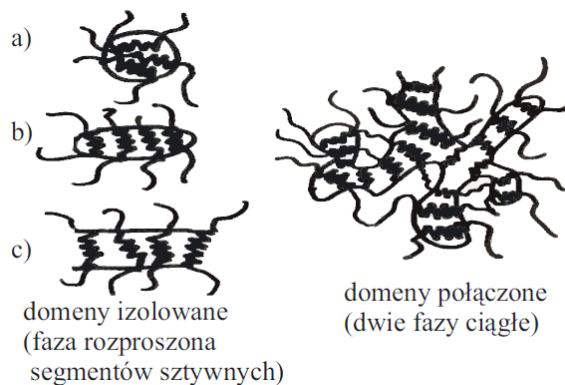
- budowę chemiczną diizocyjanianu i przedłużacza łańcucha oraz ich symetrię,
- budowę chemiczną segmentów giętkich i ich masę molową oraz różnicę polarności obu typów segmentów makrocząsteczek,

- stosunek segmentów sztywnych do segmentów giętkich,
- stosunek liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych (lub sumy grup hydroksylowych i aminowych, jeśli te ostatnie biorą udział w reakcji),
- metodę polimeryzacji, warunki reakcji zastosowane podczas syntezy oraz warunki wygrzewania i przetwarzania [18,54].

Analizując przedstawioną listę, w celu zaprojektowania i zsyntezowania EPUR o pożądanej morfologii i właściwościach użytkowych, należy w miarę możliwości rozważyć i zoptymalizować bardzo dużą liczbę parametrów. Dostępność szerokiej gamy aromatycznych i alifatycznych diizocyjanianów, oligomeroli oraz diolowych i diaminowych przedłużaczy łańcucha zapewnia w zasadzie nieskończone możliwości projektowania i syntezy EPUR [17,18]. W rezultacie, zarówno naukowcy akademicy jak i przemysłowi aktywnie badają zagadnienia związane z procesem syntezy oraz charakteryzowaniem morfologii i właściwości tych materiałów, już od ponad pół wieku [20,54-60]. W dalszej części pracy omówiony zostanie wpływ głównych czynników chemicznych i fizycznych, które należy wziąć pod uwagę przy wytwarzaniu EPUR i ich wpływ na morfologię oraz relację z właściwościami, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości zużyciowych.

## 2.2. Struktura domenowa i nadcząsteczkowa

Morfologia multiblokowych elastomerów uretanowych może być analizowana na różnych poziomach organizacji, w zależności od rozmiarów elementów jej struktury. Najniższy poziom organizacji obejmuje struktury takie jak bloki. Następny poziom to struktura w postaci domen (obszarów bogatych w jeden typ segmentów wyodrębnionych z całej objętości elastomeru) o rozmiarach rzędu nanometrów, której opis polega na określeniu przede wszystkim objętości fazy twardej lub miękkiej, a także ich kształtu i orientacji oraz separacji fazowej [52,54,61]. Dla poliuretanów amorficznych głównym elementem budowy są domeny, które w zależności od zawartości segmentów giętkich i sztywnych są izolowane i mają kształt sferyczny, elipsoidalny, cylindryczny lub są połączone i stanowią dwie fazy ciągłe (rys. 3) [51].



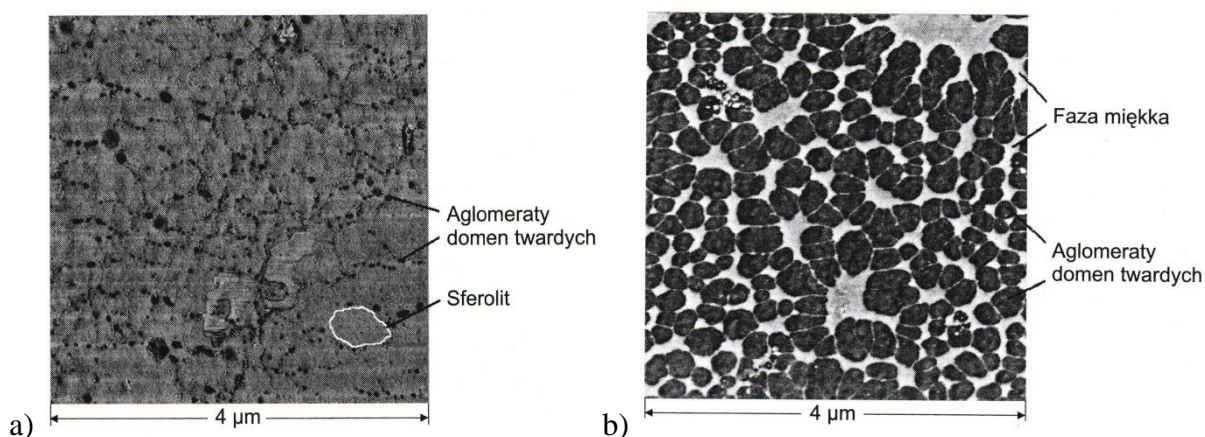
Rys. 3. Schemat domen izolowanych i połączonych w EPUR: a—domeny sferyczne, b—domeny elipsoidalne, c—domeny cylindryczne [51].

W niniejszej rozprawie doktorskiej, jak i w większości pozycji literaturowych, morfologia EPUR rozpatrywana jest na poziomie struktury domenowej. Jednak dla EPUR krystalicznych możliwe jest także tworzenie struktur o większych rozmiarach, w zakresie mikrometrów [53,62-65]. Struktury te nazywane są nadcząsteczkowymi. Jeżeli segmenty sztywne mają odpowiednią symetrię taką, że może zajść ich krystalizacja, wówczas możliwe jest tworzenie struktur nadcząsteczkowych. Nukleacja pierwszych kilku segmentów sztywnych może nastąpić lokalnie w regionie krystalicznym, który może następnie sprzyjać dalszej wtórnej krystalizacji innych segmentów sztywnych [54]. Prowadzi to do powstania struktur nadcząsteczkowych, które jak wykazano w wielu pracach mają postać sferolitów [53,62-67].

Należy pamiętać, że również faza miękka może przybierać różne kształty i występować zarówno w postaci amorficznej, jak i krystalicznej. Segmenty giętkie podczas separacji fazowej mogą porządkować się i tworzyć krystaliczne domeny miękkie lub występować w postaci amorficznej. W EPUR syntezowanych przy użyciu oligomeroli wykazujących zdolność do krystalizacji i zawierających małą zawartość segmentów sztywnych, według niektórych opracowań [18,52] poniżej 25 % masowo, bardzo często dochodzi do krystalizacji fazy miękkiej. Na proces krystalizacji, ma także wpływ temperatura podczas wszystkich etapów technologicznych (temperatura prepolimeryzacji, temperatura formy, temperatura wygrzewania), a także ilość i rodzaj dodanego katalizatora. Ponadto, dla segmentów giętkich krystalizujących bardzo wolno, ważny jest czas jaki upływa od syntezy do chwili badania [51]. W przypadku krystalicznej fazy miękkiej, z agregatów segmentów giętkich tworzą się lamele lub fibryle, z których w dalszej kolejności tworzą się struktury nadcząsteczkowe - sferolity lub struktury pasmowe. Możliwe jest też powstawanie nieuporządkowanych wiązek lameli lub fibryli [18,23]. W przypadku amorficznej fazy miękkiej, z segmentów giętkich powstają domeny miękkie, które występują w postaci statystycznie splątanych łańcuchów segmentów lub ich kłębków [18].

Formowanie struktury EPUR w dużej mierze związane jest z zawartością segmentów sztywnych. Im wyższa zawartość tych segmentów, tym łatwiej zachodzi proces separacji fazowej i krystalizacji w fazie twardej. Na rys. 4. umieszczono obrazy AFM struktury EPUR o różnej zawartości segmentów sztywnych, będących przedmiotem badań Ryszkowskiej [18,52,68]. Na zaprezentowanych obrazach można zaobserwować, że faza miękka stanowi fazę ciągłą, w której rozmieszczone są aglomeraty domen twardych. W przypadku EPUR o większej zawartości segmentów sztywnych (rys. 7b) wydzielenia fazy twardej wykazują zdecydowanie większe rozmiary.

W przypadku dużej zawartości segmentów sztywnych, wg opracowania Ryszkowskiej [18] przy zawartości segmentów sztywnych powyżej 45 %, to faza twarda stanowi osnowę, w której rozproszone są struktury utworzone przez domeny miękkie. Należy jednak pamiętać, że materiały te przy tak dużych zawartościach segmentów sztywnych, nie wykazują już właściwości elastycznych. Zmniejszając zawartość segmentów sztywnych dochodzi do inwersji faz i utworzenia dwóch faz ciągłych. Dalsze zmniejszanie zawartości tych segmentów prowadzi do tego, że faza miękka stanowi osnowę, w której rozmieszczone są domeny twarde.



Rys. 4. Obrazy AFM struktury EPUR o różnej zawartości segmentów sztywnych wykonane w trybie phase imaging: a) elastomeru uretanomocznikowego zawierającego 20% mas. segmentów sztywnych, b) poliwęglanoureтанu zawierającego 28 % mas. segmentów sztywnych [18].

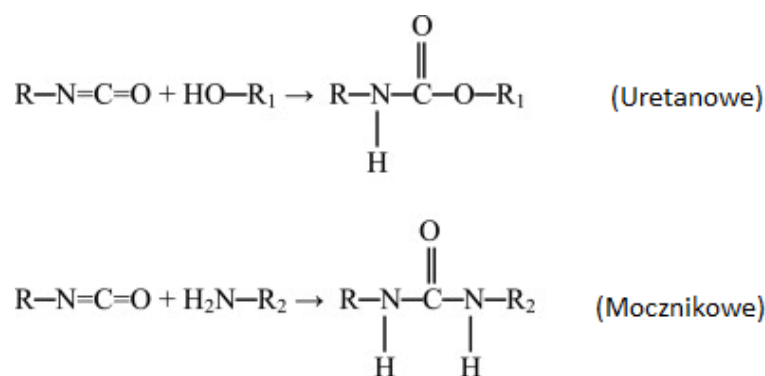
Strukturę fazową EPUR można badać z zastosowaniem różnych technik badawczych, takich jak: spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), małokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (SAXS), szerokokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (WAXS), różnicowa skaningowa kalorymetria (DSC), termiczna analiza dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA), termogravimetria (TGA) oraz techniki służące do obrazowania struktury, min.: mikroskopia sił atomowych (AFM), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), mikroskopia świetlna (OM) [18,51].

Jedną z częściej stosowanych technik służących do opisu struktury fazowej poliuretanów jest FTIR [18,69-73]. Analiza widm spektroskopii w podczerwieni pozwala na uzyskanie dużej ilości informacji charakteryzujących budowę i strukturę EPUR, tj.: określenie budowy chemicznej, ocena przereagowania substratów, oznaczenie gęstości wiązań wodorowych, stopnia wzajemnego związania segmentów sztywnych wiązaniami wodorowymi (stopień separacji fazowej, SSF) i stopnia związania segmentów sztywnych z segmentami giętkimi (stopień wymieszania faz, SRF).

### 2.3. Wpływ budowy chemicznej substratów stosowanych do syntezy i innych czynników na kształtowanie struktury fizycznej i jej powiązanie z właściwościami

#### 2.3.1. Budowa chemiczna diizocyjanianu i przedłużacza łańcucha

Segmenty sztywne EPUR powstają w reakcji diizocyjanianów z małowcząsteczkowymi diolami lub diaminami (nazywanymi przedłużaczami łańcucha), z których tworzą się odpowiednio grupy uretanowe lub mocznikowe. Schemat reakcji grup izocyjanianowych z alkoholami i aminami prowadzących odpowiednio do tworzenia się grup uretanowych i mocznikowych umieszczono na rysunku 5.

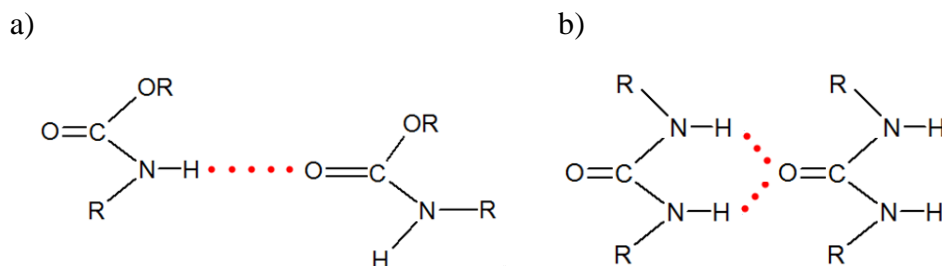


Rys. 5. Schemat reakcji grup izocyjanianowych z alkoholami i aminami prowadzących odpowiednio do tworzenia się grup uretanowych i mocznikowych [54].

Warto zauważyć, że istnieje istotna różnica między szybkościami reakcji tworzenia grup uretanowych i mocznikowych. Ze względu na to, iż grupy aminowe są o wiele bardziej nukleofilowe

niż grupy hydroksylowe, reakcje tworzenia ugrupowań mocznikowych zachodzą niemal natychmiast w temperaturze pokojowej [74,75].

Jedną z najważniejszych różnic między grupami uretanowymi i mocznikowymi jest zdolność do tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy grupami karbonyłowymi a grupami NH [76,77], które mają istotny wpływ na morfologię i właściwości wytwarzanych EPUR. Ugrupowania mocznikowe wykazują znaczną kohezję, gdyż zawierają dwie grupy NH zdolne do tworzenia silniejszych (podwójnych) wiązań wodorowych (rys. 6). Skutkuje to polepszeniem właściwości mechanicznych.



Rys. 6. Wiązania wodorowe pomiędzy grupami karbonyłowymi a grupami NH. a) grupy uretanowe, b) ugrupowania mocznikowe.

Ponadto, obliczenia wykonane przez Yilgora i współpracowników [77] wskazują również na znacznie silniejszą energię kohezji wiązań wodorowych między ugrupowaniami mocznikowymi (58,5 kJ/mol) w porównaniu z grupami uretanowymi (46,5 kJ/mol).

Kolejną istotną różnicą między grupami uretanowymi i mocznikowymi jest ich polarność, która wpływa na parametr rozpuszczalności i odgrywa ważną rolę w procesie separacji fazowej [54]. Na podstawie znajomości parametrów rozpuszczalności można przewidywać powinowactwo chemiczne substancji, wzajemną rozpuszczalność lub ich mieszalność. Koncepcja ta opiera się na stwierdzeniu, że im bardziej dwie substancje są do siebie podobne pod względem parametrów rozpuszczalności, tym większa jest ich rozpuszczalność lub zgodność [78]. W tabeli 1 zestawiono parametry rozpuszczalności grup uretanowych i mocznikowych [79] oraz powszechnie stosowanych oligomeroli na segmenty giętkie [54,80-86]. Gdy porówna się wartości parametrów rozpuszczalności z tabeli 1 dla grup uretanowych i mocznikowych oraz oligomeroli, można zauważyć wyraźne różnice. Ze względu na bardzo polarny charakter, parametry rozpuszczalności ugrupowań mocznikowych ( $45,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ ) i grup uretanowych ( $37,2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ ) są dość wysokie w porównaniu z segmentami giętkimi, które zwykle mieszczą się w zakresie  $15,6 - 20,2 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ .

Tabela 1. Parametry rozpuszczalności Hildebranda ( $\delta$ ) grup uretanowych i mocznikowych oraz powszechnie stosowanych oligomeroli na segmenty giętkie EPUR [54].

Nazwa	Budowa chemiczna	$\delta, \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
-------	------------------	----------------------------------


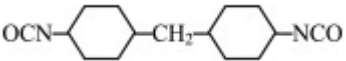

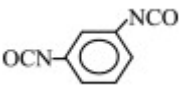
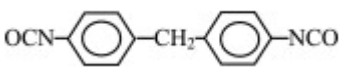
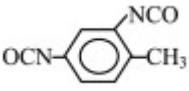
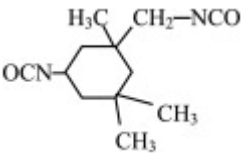


Ugrupowanie mocznikowe	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\   \quad    \quad   \\ -\text{N}-\text{C}-\text{N}- \\   \quad   \quad   \end{array}$	45,6
Grupa uretanowa	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \\ -\text{N}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	37,2
Poli(tlenek etylenu) (PEO)	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	20,2
Poli(tlenek propanu) (PPO)	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2\text{CHO}) \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	18,9
Poli(tlenek tetrametylenu) (PTMO)	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	17,6
Poli(adypinian butylenu) (PBA)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ (\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{C}) \end{array}$	17,0
Polikaproakton (PCL)	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}) \end{array}$	17,0
Poliizobutylen (PIB)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_2-\text{C}) \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	16,4
Poli(dimetylosiloksan) (PDMS)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{Si}-\text{O}) \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	15,6

W wyniku tych różnic segmenty giętkie i sztywne są niemieszalne i dochodzi do separacji fazowej. Opierając się na różnicach parametrów rozpuszczalności, należałoby się zatem ogólnie spodziewać uzyskania większego stopnia separacji fazowej dla poliuretanomoczników. Należy jednak pamiętać, że na proces separacji fazowej mają wpływ także inne czynniki, takie jak masa molowa segmentów giętkich i sztywnych czy oddziaływania segmentów sztywnych z innymi segmentami sztywnymi i z segmentami giętkimi.

W praktyce, podczas wytwarzania PUR najczęściej stosuje się tylko kilka rodzajów diizocyjanianów, są to głównie aromatyczne związki takie jak 4,4'- diizocyjanian difenylometanu (MDI) i diizocyjanian toluilenu (TDI). TDI stosuje się przede wszystkim przy wytwarzaniu pianek poliuretanowych. Do syntezy lanych elastomerów uretanowych o znacznej wytrzymałości mechanicznej najczęściej stosowanym izocyjanianem jest MDI [17-19]. Oprócz MDI do wytwarzania EPUR stosuje się także inne izocyjaniany, takie jak: diizocyjanian heksametylenu (HDI), diizocyjanian 4,4'-dicykloheksylometylenu (HMDI), trans cyklofenyleno-diizocyjanian (CHDI), 1,4-fenyleno-diizocyjanian (PDI) oraz diizocyjanian izoforonu (IPDI). W tabeli 2 umieszczono diizocyjaniany powszechnie stosowane do syntezy EPUR i ich budowę chemiczną.

Tabela 2. Budowa chemiczna diizocyjanianów powszechnie stosowanych w syntezie EPUR [54].

Diizocyjanian	Skrót	Budowa chemiczna
diizocyjanian heksametylenu	HDI	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$
cyklofenyleno-diizocyjanian	CHDI	
diizocyjanian 4,4'-dicykloheksylometylenu	HMDI	
1,4-fenyleno-diizocyjanian	PDI	
1,3-fenyleno-diizocyjanian	MPDI	
4,4'- diizocyjanian difenylometanu	MDI	
diizocyjanian toluilenu	TDI	
diizocyjanian izoforonu	IPDI	

Dotychczas przeprowadzone badania, porównujące różne izocyjaniany stosowane do syntezy EPUR, skupiają się przede wszystkim na ich symetrii. Barikani i Hepburn zademonstrowali znaczny wpływ symetrii diizocyjanianu na termomechaniczne właściwości poliuretanów syntezowanych przy użyciu polikaprolaktonu (PCL) na segment giętki i różnych diizocyjanianów (MDI, HMDI, PDI, TDI i CHDI), które zostały przedłużone 1,4-butanodiolem (1,4-BD) [87,88]. Elastomery syntezowane przy użyciu wysoce symetrycznych izocyjanianów PDI i CHDI charakteryzowały się, w temperaturze pokojowej, modułem sprężystości rzędu  $10^7$  Pa, który był o rząd wielkości wyższy niż moduł poliuretanów syntezowanych przy użyciu MDI, HMDI i TDI.

W ostatnich latach, inni naukowcy przeprowadzili szereg badań ukazujących istotny wpływ symetrii segmentów sztywnych na morfologię i właściwości segmentowych poliuretanów i poliuretanomoczników [59,77,86,89,90]. W pracach S. Das i współautorów [89,90] badania przeprowadzono na poliuretanach i poliuretanomocznikach syntezowanych przy użyciu dużej ilości różnych izocyjanianów alifatycznych i aromatycznych, stosując na segment giętki poli(tlenek

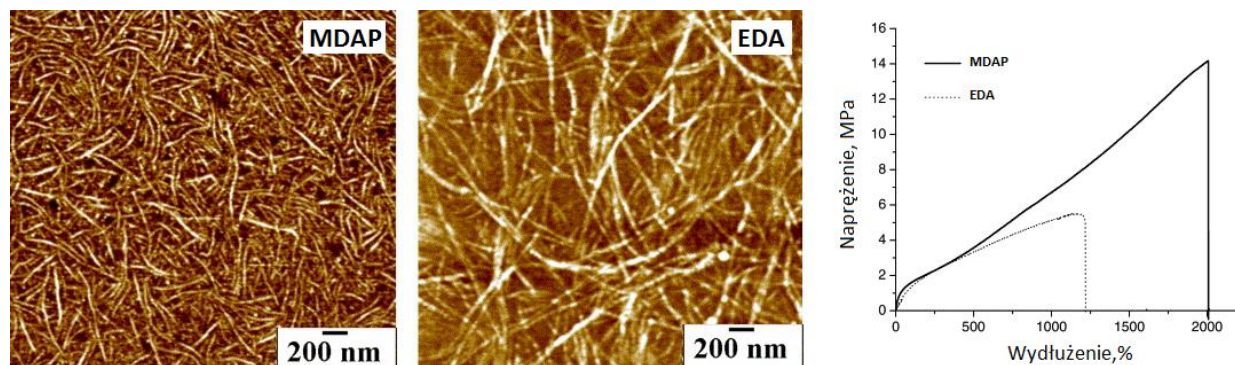
tetrametylenu) (PTMO) o masach molowych  $M_n = 1000$  i  $2000$  g/mol. Strukturę fizyczną badanych materiałów charakteryzowano przy użyciu takich metod jak SAXS, AFM, DSC i DMTA. Poliuretanomoczniki w porównaniu z analogicznymi poliuretanami wykazywały większą separację fazową i lepsze właściwości mechaniczne przy rozciąganiu. Największy stopień separacji fazowej wykazały poliuretanomoczniki syntezowane przy udziale wysoce symetrycznych izocyjanianów takich jak PDI, CHDI i HDI. W przypadku poliuretanów syntezowanych przy użyciu analogicznych izocyjanianów, separacja fazowa obserwowana była tylko dla materiałów uzyskanych przy użyciu wysoce symetrycznych izocyjanianów: PDI, CHDI i HDI. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że analizowane materiały syntezowane były bez udziału przedłużaczy łańcucha i zawierały małą zawartość segmentów sztywnych około 14 %.

W innej pracy [86] wykazano znaczny wpływ symetrii aminowych przedłużaczy łańcucha zastosowanych do syntezy EPUR na strukturę fazową i właściwości mechaniczne. Elastomery wytworzono stosując dwa odmienne przedłużacze łańcucha: symetryczną etylenodiaminę (EDA) i niesymetryczny 2-metylo-1,5-diaminopentan (MDAP). Budowę chemiczną omawianych przedłużaczy łańcucha umieszczono w tabeli 3. Diizocyjanianem stosowanym do syntezy był HDI, na segment giętki stosowano oligomerol o masie molowej 3340 g/mol.

Tabela 3. Budowa chemiczna aminowych przedłużaczy łańcucha stosowanych do syntezy poliuretanom oczników w pracy D. B. Klinedinsty i współautorów [86].

Diamina	Skrót	Budowa chemiczna
etylenodiamina	EDA	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
2-metylo-1,5-diaminopentan	MDAP	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

Obydwa materiały, pomimo małej zawartości segmentów sztywnych 8-9 %, wykazały separację fazową co potwierdziła analiza SAXS oraz obrazy struktury uzyskane metodą AFM (rys. 7). Dla poliuretanomoczników wytworzonych przy użyciu symetrycznej diaminy obserwowano większą separację fazową, natomiast materiały syntezowane przy użyciu niesymetrycznej diaminy MDAP wykazały korzystniejsze charakterystyki naprężeniowo odkształceniowe.



Rys. 7. Obrazy AFM struktury poliuretanom oczników wytworzonych przy użyciu diamin o różnej budowie chemicznej i ich charakterystyki naprężeniowo odkształceniowe [86].

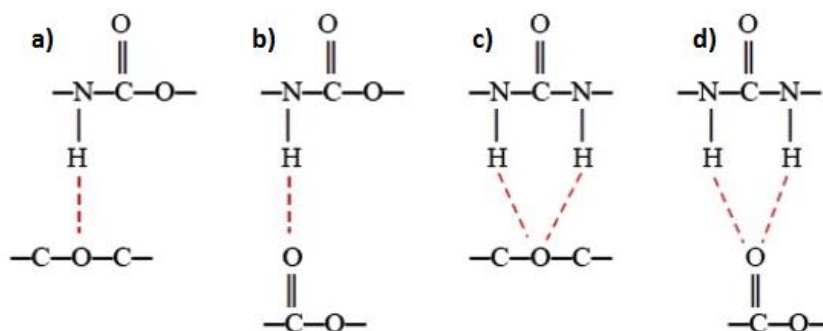
### 2.3.2. Budowa chemiczna segmentów giętkich i ich masa molowa

Różnorodność stosowanych oligomeroli na segmenty giętkie EPUR jest bardzo duża, mogą one różnić się budową chemiczną, masą cząsteczkową czy funkcjonalnością. Jak już wspomniano w poprzednim rozdziale, niemieszalność segmentów makrocząsteczek EPUR wynika z różnicy polarności pomiędzy segmentami sztywnymi i giętkimi. Do wytwarzania elastomerów uretanowych stosowane są oligomerole, zarówno polarne jak i niepolarne. Do niepolarnych zaliczyć można oligomerole: polibutadienowe, poliizobutylenowe, poli(dimetylosiloksan), siloksany, poliole fluorowe, natomiast do polarnych: polieterowe, poliestrowe, poliwęglanowe [18]. Wpływ szerokiego zakresu oligomeroli na strukturę fazową, a także właściwości mechaniczne segmentowych poliuretanów i polimoczników zostały zbadane przez Yilgora, Wilkesa i współpracowników. Segmenty giętkie o masie cząsteczkowej w zakresie od 1000 do 32 000 g/mol obejmowały PTMO [59,75,90,91], PDMS [74,92-94], PIB [85], PPO [81,95,96] i w niektórych przypadkach ich kombinacje [85,97]. Segmenty giętkie zbudowane z PDMS i PIB są niepolarne, w rezultacie EPUR oparte na tych oligomerolach wykazują doskonałą separację fazową, nawet przy bardzo niskiej zawartości segmentów sztywnych (mniejszej niż 10% wagowych) [85,86,93]. Należy jednak zauważyć, że tak znaczna separacja fazowa może wpływać negatywnie na właściwości mechaniczne wytworzonych materiałów [98,99].

Podobne wyniki badań uzyskali Runt i współpracownicy, którzy zbadali wpływ budowy chemicznej różnych oligomeroli na strukturę fazową i właściwości EPUR stosując MDI i BD na segmenty sztywne [100]. Na segmenty giętkie, o średniej masie cząsteczkowej 1000 g/mol stosowano: PTMO, PDMS, poli(tlenek heksametylenu) (PHMO) i poli(1,6-heksylo-1,2-etylowęglan) (PHEC). Analiza SAXS, AFM, DSC, spektroskopia dielektryczna (DS) i FTIR potwierdziła separację fazową we wszystkich materiałach. Jednak stopień separacji fazowej i rozmiary aglomeratów domen

twardych rozproszonych w ciągłej fazie miękkiej różniły się znacznie, w zależności od budowy chemicznej zastosowanego segmentu giętkiego i jego parametru rozpuszczalności. EPUR syntezowany przy użyciu oligomerolu o najniższej wartości tego parametru tj. PDMS, charakteryzowały się największym stopniem separacji fazowej. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że obok znacznej różnicy między parametrami rozpuszczalności segmentów sztywnych opartych na MDI i BD a PDMS, znaczny wpływ na doskonałą separację fazową ma brak jakichkolwiek oddziaływań międzycząsteczkowych między segmentami sztywnymi i PDMS [76].

Dość silne oddziaływania międzycząsteczkowe występują między grupami uretanowymi lub mocznikowymi a segmentami giętkimi zbudowanymi z oligoeterodioli, oligoestrodiole i oligowęglanodioli. Podczas procesu separacji fazowej oddziaływania te konkurują z silnymi oddziaływaniami występującymi w segmentach sztywnych. Na rysunku 8 schematycznie przedstawiono oddziaływania międzycząsteczkowe występujące pomiędzy grupami uretanowymi lub mocznikowymi a grupami eterowymi i estrowymi występującymi w segmentach giętkich.



Rys. 8. Schemat oddziaływań wodorowych pomiędzy grupami: (a) eterowymi a uretanowymi, (b) estrowymi a uretanowymi, (c) eterowymi a mocznikowymi, (d) estrowymi a mocznikowymi [54,76].

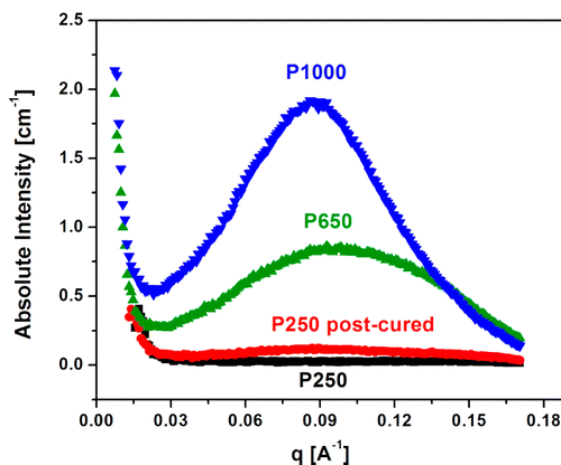
Bagdi z współautorami [33] wykazał, że oddziaływania międzycząsteczkowe między segmentami sztywnymi i giętkimi w poliuretanach otrzymanych na bazie oligoestrodiole są silniejsze niż EPUR otrzymane przy użyciu oligoeterodioli. Na podstawie badania transparentności materiałów stwierdzono powstawanie mniejszych wydzieleni aglomeratów domen twardych w elastomerach opartych na oligoestrodiole. Większa liczba mniejszych wydzieleni fazy twardej wskazuje na większą ilość oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy fazy twardej i miękkiej. Różnice w strukturze fazowej miały odzwierciedlenie we właściwościach otrzymanych EPUR, min. większa wytrzymałość na rozciąganie i mniejsze odkształcenia dla poliesterouretanu niż dla polieterouretanu. Wpływ rodzaju zastosowanego do syntezy PUR oligomerolu na właściwości mechaniczne zbadali także Xiao-Dong Chen z współautorami [101]. Wykazali, że elastomery uretanowe otrzymane przy użyciu

oligoestrodiole charakteryzują się zdecydowanie większą odpornością na rozciąganie, rozdzielanie i ścieranie oraz degradację termiczną, niż analogiczne materiały uzyskane przy użyciu oligoeterodioli.

Najważniejszą oraz najszerszej opisaną w literaturze grupą oligomeroli są alifatyczne oligoeterodiole i oligoestrodiole o średnich masach cząsteczkowych  $M_n$ , w zakresie 1000-3000 g/mol. Symetryczne alifatyczne oligoeterodiole i oligoestrodiole o wysokich masach cząsteczkowych są krystaliczne i wykazują temperatury topnienia powyżej temperatury otoczenia, zwykle w zakresie 40-60 °C [80,82]. Stosowanie segmentów giętkich o niższych masach cząsteczkowych ma na celu zapobieganie krystalizacji tych segmentów, co skutkuje większą elastycznością materiału w zakresie temperatury jego stosowania [54]. Oligomerole o mniejszych masach cząsteczkowych lub mniej regularnej budowie, charakteryzują się znacznie niższymi temperaturami topnienia i słabą podatnością na krystalizację lub nie krystalizują w ogóle [51].

EPUR wytworzone przy użyciu oligomeroli o większych masach cząsteczkowych zwykle wykazują większą separację fazową. Często wykazują one również bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe w porównaniu z analogicznymi poliuretanami wytworzonymi przy użyciu oligomeroli o niższych masach cząsteczkowych [102-110]. Klinedinst i współpracownicy [86] wytworzyli serię poliuretanów stosując PDI i BD na segmenty sztywne oraz PTMO o różnych masach cząsteczkowych: 1000, 2000, 2900 i 3500 g/mol. Badania AFM, SAXS i DMA wykazały separację fazową we wszystkich materiałach, zwiększającą się wraz z masą cząsteczkową PTMO. Wszystkie kopolimery, z wyjątkiem syntezowanych przy użyciu PTMO-1000, wykazały częściową krystalizację segmentów giętkich. Wykazano wzrost wytrzymałości na rozciąganie EPUR wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej PTMO.

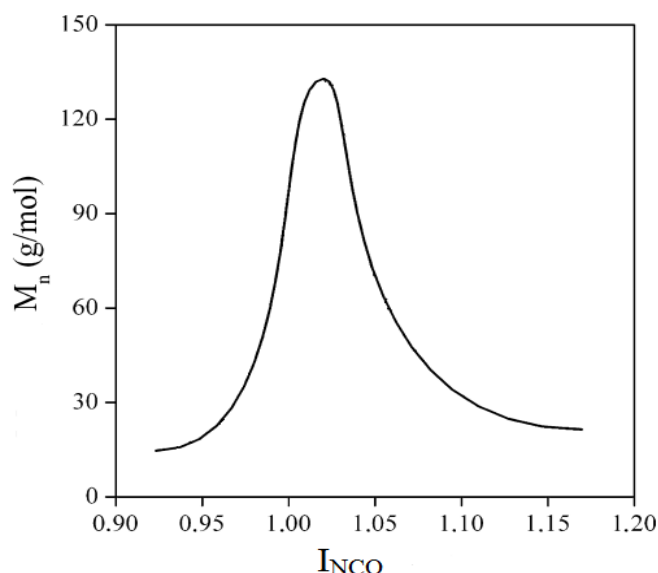
Podobne badania prowadzili Runt i współpracownicy [104]. Zbadali także wpływ masy cząsteczkowej PTMO (250, 650 i 1000 g/mol) na separację fazową i właściwości syntezowanych poliuretanomoczników. Otrzymane kopolimery charakteryzowano metodami SAXS, AFM, FTIR, DSC, DMA i przy użyciu spektroskopii dielektrycznej. Wykazali, że poliuretanomocznik syntezowany przy użyciu oligomerolu o najmniejszej masie cząsteczkowej (PTMO-250) nie wykazuje separacji fazowej w mikrofazie i ma pojedynczą  $T_g$  wynoszącą 111 °C, co sugeruje całkowite wymieszanie segmentów sztywnych i giętkich. Poliuretanomoczniki wytworzone przy użyciu oligomeroli o większych masach cząsteczkowych (PTMO-650 i PTMO-1000) wykazywały separację fazową, zwiększającą się wraz ze zwiększeniem masy cząsteczkowej PTMO. Na rys. 9 umieszczono krzywe SAXS wyznaczone dla EPUR wytworzonych przy użyciu PTMO o różnych masach cząsteczkowych 250, 650 i 1000 g/mol



Rys. 9. Krzywe SAXS dla EPUR wytworzonych przy użyciu PTMO o różnych masach cząsteczkowych 250, 650 i 1000 g/mol [104].

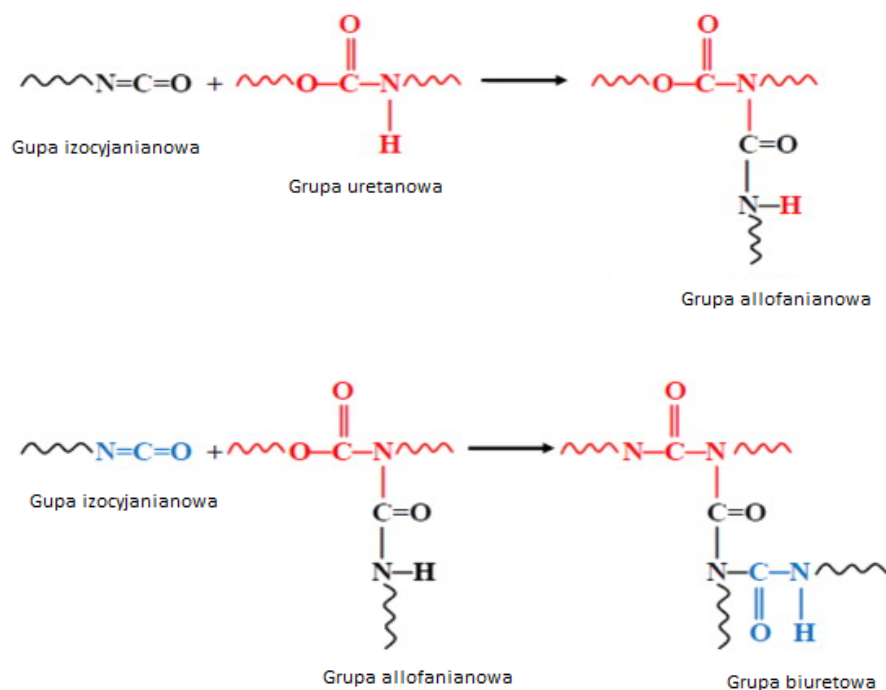
### 2.3.3. Stosunek liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych

Na właściwości i morfologię EPUR, obok różnic w budowie chemicznej zastosowanych substratów, mają wpływ także ich proporcje. Stosunek liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych (NCO/OH) lub sumy grup hydroksylowych i aminowych, jeśli te ostatnie biorą udział w reakcji, jest bardzo ważnym parametrem, który należy wziąć pod uwagę przy wytwarzaniu EPUR [18]. Stosunek ten nazywany jest indeksem izocyjanianowym ( $I_{NCO}$ ). Wykazano, że nadmiar stosowanego do syntezy izocyjanianu wpływa na średnią masę cząsteczkową poliuretanu (rys. 10) [111]. EPUR charakteryzujące się odmiennym indeksem izocyjanianowym wykazywały również zróżnicowane właściwości wytrzymałościowe i odmiennie charakterystyki termiczne. Zwiększając indeks izocyjanianowy uzyskiwano elastomery o zwiększonej wytrzymałości na rozciąganie i większym wydłużeniu do zerwania, aż do osiągnięcia maksimum przy indeksie izocyjanianowym  $I_{NCO} = 1,04$ . Dalsze zwiększanie indeksu izocyjanowego powodowało pogorszenie właściwości mechanicznych. Ciekawą obserwacją był fakt, że moduł sprężystości zmieniał się wraz ze zmianą indeksu izocyjanowego w odwrotny sposób jak średnia masa cząsteczkowa. Temperatura zeszklenia fazy miękkiej zwiększała się do osiągnięcia maksimum przy stosowaniu  $I_{NCO} = 1,04$ , następnie ulegała nieznacznemu zmniejszeniu. Transparentność zbadanych materiałów zmieniała się wraz ze zmianą stosunku liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych w taki sam sposób jak średnia masa cząsteczkowa [111].



Rys. 10. Wyznaczona zależność średniej masy cząsteczkowej EPUR od indeksu izocyjanowego ( $I_{NCO}$ ) [111].

Należy pamiętać, że w miarę postępu reakcji polimeryzacji i wzrostu stężenia grup uretanowych, grupy izocyjanianowe mogą również reagować z grupami N-H ugrupowań uretanowych lub mocznikowych, tworząc sieciujące wiązania allofanianowe i biuretowe. Schemat powstawania wiązań allofanianowych i biuretowych przedstawiono na rys. 11. Reakcje grup N-H obecnych w połączeniach allofanianowych z grupami izocyjanianowymi ostatecznie prowadzą do usieciowania materiału [20,54,60,112-115].



Rys. 11. Schemat powstawania wiązań allofanianowych i biuretowych [54].

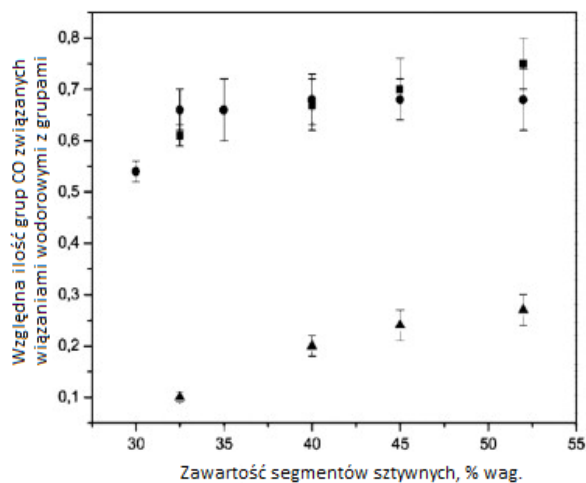


Oczywiste jest, że reakcje uboczne powodujące rozgałęzienia lub sieciowanie, będą istotnie wpływać na morfologię i ogólne właściwości wytworzonych poliuretanów. W przemyśle wytwarza się EPUR o indeksie izocyjanianowym  $I_{NCO} = 1,02$  w celu uzyskania liniowych elastomerów. Stosowane są także większe nadmiary izocyjanianu ( $I_{NCO} = 1,04 - 1,12$ ), w wyniku czego uzyskuje się elastomery rozgałęzione lub usieciowane wiązaniami allofaniaowymi i biuretowymi. Proces przetwórstwa tych materiałów jest o wiele trudniejszy, jednak w temperaturze  $90 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  sieciujące wiązania ulegają rozpadowi, a po ochłodzeniu tworzą się ponownie [18].

#### **2.3.4. Stosunek segmentów sztywnych do segmentów giętkich**

Tematyka wpływu zawartości segmentów sztywnych na kształtowanie struktury fizycznej i właściwości EPUR była przedmiotem badań wielu naukowców [23,53,100,116-119]. Ryszkowska [23] oceniła strukturę fazową elastomerów uretanowo-mocznikowych, wytworzonych z oligoestrodiołu, 4,4'-difenylometanodiiizocyjanianu (MDI) i dicyjanodiamidu charakteryzujących się zawartością segmentów sztywnych w zakresie od ok. 17 do 39 % masowo. Ponadto, w pracy zbadano wpływ zawartości segmentów sztywnych na szereg właściwości mechanicznych i fizycznych. Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem zawartości segmentów sztywnych zwiększa się rozmiar aglomeratów powstałych z tych segmentów. Wykazano liniowe zależności pomiędzy rozmiarem aglomeratów domen twardych a większością zbadanych właściwości, takich jak: temperaturą zeszklenia fazy miękkiej, temperaturą maksymalnej szybkości degradacji fazy twardej, gęstością, twardością, wytrzymałością na rozciąganie i odkształceniem trwałym.

Wpływ zawartości segmentów sztywnych na morfologię i właściwości EPUR badali również Hernandez i współpracownicy [100]. Poliuretany otrzymano w wyniku reakcji różnych oligomeroli z MDI i BD. Materiały zawierały od 32,5 do 52 % wag. segmentów sztywnych. W celu scharakteryzowania struktury wytworzonych elastomerów użyto następujących technik badawczych: SAXS, FTIR, DSC i AFM. Niezależnie od typu użytego oligomerolu, badania SAXS i AFM wykazały separację fazową we wszystkich kopolimerach. Badania FTIR wykazały wzrost ilości grup karbonylowych ugrupowań uretanowych związanych silnymi wiązaniami wodorowymi z grupami NH wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych w EPUR (rys. 12).



Rys. 12. Wyznaczona ilość grup karbonylowych ugrupowań uretanowych związanych wiązaniami wodorowymi z grupami NH w funkcji zawartości segmentów sztywnych dla EPUR syntezowanych w oparciu o różne segmenty giętkie: (●) PDMS, (■) PTMO i (▲) PHEC [100].

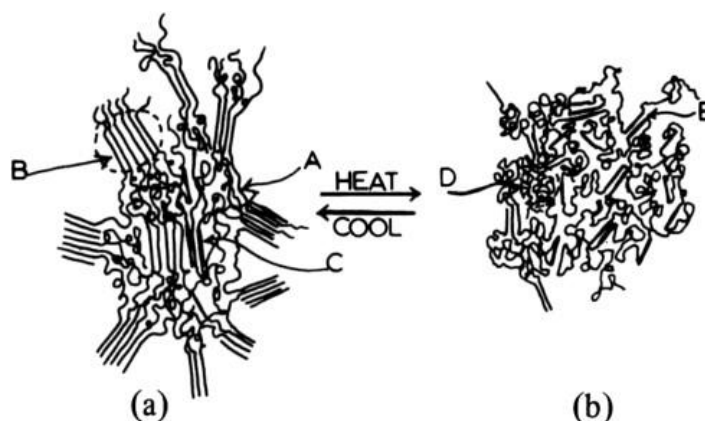
Wskazuje to na zwiększający się stopień separacji fazowej (SSF) wraz ze zwiększaniem zawartości fazy twardej, co potwierdzają prace innych autorów. Badania Versteegen [116,117] i Aneji [53] wykazały zwiększenie stopnia separacji fazowej wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych w badanych poliuretanach i poliuretanomocznikach.

### 2.3.5. Metodę polimeryzacji, warunki reakcji zastosowane podczas syntezy oraz warunki przetwarzania

Bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na strukturę fizyczną i właściwości EPUR jest stosowana procedura syntezy i warunki reakcji. Niestety w literaturze czynniki te nie są zbyt szeroko opisane. Większość badań kinetycznych dotyczących reakcji tworzenia poliuretanu przeprowadzono w latach 60 XX wieku [120-122]. W ostatnich latach opublikowano dwa artykuły przeglądowe dotyczące kinetycznej analizy reakcji tworzenia poliuretanów [20,60], gdzie szeroko omówiono wpływ temperatury reakcji, czasu reakcji, rodzaju rozpuszczalnika i katalizatorów. Omówiono reakcje syntezy, szczególnie w zakresie możliwych reakcji ubocznych pochłaniających nadmiar izocyjanianu i prowadzących do rozgałęziania.

EPUR, w zależności od stosowanych substratów, mogą być wytwarzane za pomocą metody jednoetapowej lub dwuetapowej (prepolimerowej). Stosując metodę prepolimerową konieczne jest używanie substratów liniowych. Podczas stosowania metody jednoetapowej możliwe jest stosowanie substratów o większej funkcyjności ( $< 2$ ). EPUR mogą być także przetwarzane w różny sposób. W zależności od sposobu przetwarzania wyróżnia się elastomery: termoplastyczne, lane i walcowane.

W przypadku termoplastycznych elastomerów uretanowych (TPU) możliwe jest ich przetwarzanie technikami charakterystycznymi dla termoplastów, tj. metodą wytłaczania, wtryskiwania, kalandrowania [18]. W wyniku ogrzewania tych materiałów dochodzi do uplastycznienia i dysocjacji wiązań wodorowych w fazie twardej, w wyniku czego w uplastycznionym materiale segmenty giętkkie i sztywne ulegają wymieszaniu. Podczas chłodzenia dochodzi ponownie do procesu separacji fazowej i ukształtowania struktury fazowej. Należy jednak zwrócić uwagę na czas kształtowania struktury fazowej EPUR [54]. Po uformowaniu gotowego wyrobu konieczne jest jego kondycjonowanie w temperaturze pokojowej, nawet do 2 tygodni. Dzięki wygrzewaniu proces ten można skrócić. W przemyśle TPU o twardości poniżej 90 ShA najczęściej wygrzewa się w temperaturze 80 – 90 °C przez 15 – 20 h, natomiast materiały twardsze w temperaturze 100 – 110 °C [18]. Na rys. 13 przedstawiono zaproponowany przez Wilkesa i współautorów [123,124] schemat struktury fazowej TPU bezpośrednio po schłodzeniu uplastycznionego wcześniej materiału oraz po dłuższym czasie kondycjonowania.



Rys. 13. Schemat przedstawiający morfologię TPU po długim kondycjonowaniu (a) i bezpośrednio po (b) uplastycznieniu, a następnie schłodzeniu do temperatury otoczenia [123,124].

Wilkes i współpracownicy [123,124] prowadzili prace dotyczące kinetyki tworzenia struktury fazowej EPUR po procesie przetwórstwa i wpływu na ich właściwości. W swych pracach wykazali silną zależność pomiędzy czasem kondycjonowania TPU, w okresie pierwszych kilku godzin po wytłoczeniu i ochłodzeniu, a właściwościami wyznaczonymi podczas rozciągania. Zgodnie z oczekiwaniami, moduł Younga i wytrzymałość na rozciąganie zbadanych materiałów znacznie wzrastały w czasie, podczas gdy wartości wydłużenia przy zerwaniu zmniejszały się. Kondycjonowanie prowadzono przez dwa tygodnie, aż materiał stał się stabilny w temperaturze pokojowej i osiągnął ostateczne właściwości wytrzymałościowe. Autorzy przy użyciu badań SAXS [125], DSC i NMR wykazali, że zmiany właściwości ściśle korelują ze strukturą fazową tworzącą się podczas kondycjonowania TPU.

Obok czasu kondycjonowania materiałów po procesie przetwórstwa bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na strukturę fazową i właściwości EPUR są warunki wygrzewania. Wpływ warunków wygrzewania EPUR opisywano w odniesieniu do zmian masy cząsteczkowej oraz zawartości fazy krystalicznej wyznaczanej z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC [126]. Zaobserwowano także zależność między czasem wygrzewania a występowaniem wiązań wodorowych w obszarze segmentów sztywnych otrzymanych z 1,4-butanodiolu i różnych izocyjanianów [127]. Ponadto, badano wpływ temperatury i czasu wygrzewania EPUR na ich właściwości mechaniczne oraz fizyczne wyznaczone na podstawie DSC i DMTA i TGA [128-131].

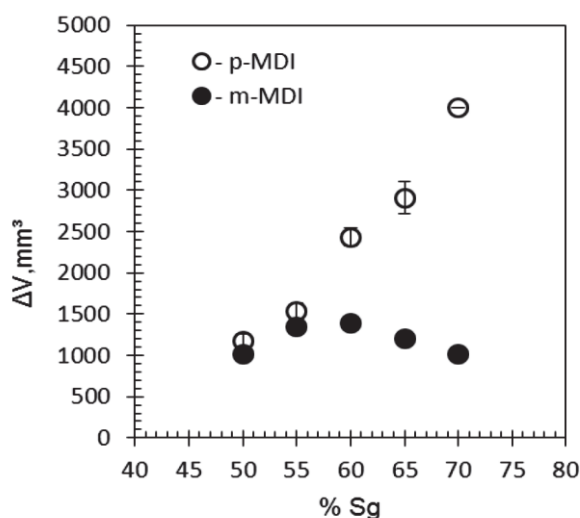
## **2.4. Wpływ budowy chemicznej i struktury fizycznej na zużycie ściernie elastomerów uretanowych**

Jedną z wspomnianych zalet materiałów jakimi są elastomery uretanowe jest fakt, iż ich właściwości można regulować w bardzo szerokim zakresie, zmieniając skład surowcowy, wzajemny stosunek surowców oraz warunki syntezy i przetwórstwa. Dzięki temu możliwe jest sprecyzowanie ich właściwości już na etapie syntezy [17-20]. Przykładowo twardość uzyskiwanych wyrobów zależy przede wszystkim od zawartości twardych uretanowych bloków, czyli od zawartości segmentów sztywnych. Im większa zawartość tych segmentów tym materiał będzie twardszy [19]. Jednak zależność pomiędzy zawartością segmentów sztywnych i zarazem twardością a zużyciem ściernym elastomerów uretanowych nie jest już tak oczywista.

Dla większości materiałów zużycie ściernie jest odwrotnie proporcjonalne do ich twardości [2-4,132] i dlatego wśród przetwórców i użytkowników poliuretanów panuje przekonanie, że odporność na zużycie ściernie jest związane z twardością materiału – a dokładniej, im twardszy elastomer (o większej zawartości segmentów sztywnych), tym większa odporność na zużycie. Jednak informacje literaturowe nie precyzują dość jednoznacznie tej zależności. Wirpsza w swojej książce [17] sugeruje poprawność powyżej przedstawionej tezy. Jednakże, w większości prac badawczych [22-24,133,134] wykazano całkowicie odmienną i dość nie intuicyjną zależność, a mianowicie zmniejszającą się odporność na zużycie ściernie wraz ze zwiększaniem zawartości segmentów sztywnych. Zbadane poliuretany o mniejszej twardości wykazywały więc większą odporność na zużycie ściernie.

W innych pracach badawczych [25,135] zaobserwowano kolejne zależności. Poliuretany uzyskane przy użyciu polimerycznego izocyjanianu zwiększały odporność na zużycie ściernie wraz ze zwiększaniem zawartości segmentów sztywnych i jednocześnie twardości. Natomiast EPUR syntezowane przy użyciu izocyjanianu o symetrycznej budowie wykazywały największe zużycie

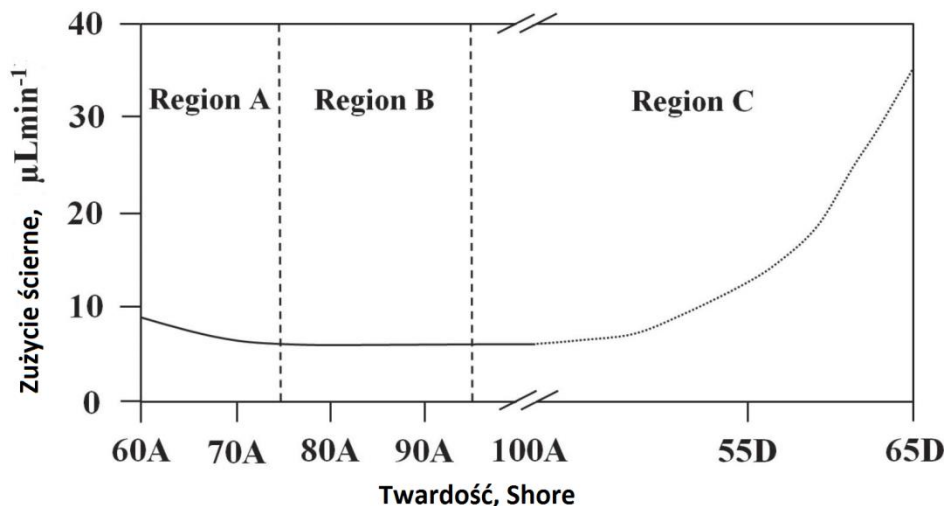
ściernie wówczas, gdy skład odpowiadał granicy inwersji fazowej, tj. zawartości 60 % wag. segmentów giętkich. Dalsze zwiększanie, podobnie jak i zmniejszanie udziału segmentów giętkich powodowało zmniejszanie poziomu zużycia ściernego (rys. 14).



Rys. 14. Zależność pomiędzy zużyciem ściernym, zbadanym na aparacie Grasselliego, a zawartością segmentów giętkich dla EPUR syntezowanych z udziałem izocyjanianu o różnej budowie chemicznej [135].

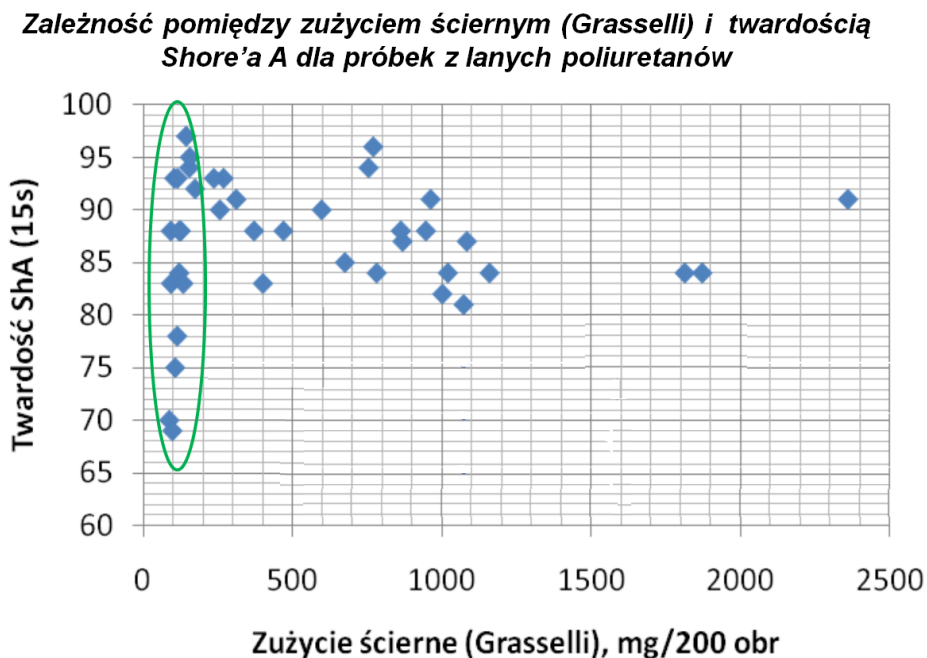
Odnotowaną zależność można tłumaczyć mechanizmami zużycia ściernego w danych warunkach, np. ześlizgiwaniem się materiału ze skrawających ziaren papieru ściernego bez przekraczania wydłużenia i naprężenia krytycznego, jednakże bez doświadczalnej weryfikacji tej teorii, pozostaje ona spekulacją.

Zależność pomiędzy odpornością na zużycie ściernie a twardością elastomerów uretanowych była też przedmiotem badań innych naukowców [136]. Zaprezentowane wyniki badań potwierdziły prawidłowość zaproponowanej przez Pitmana [137] zależności pomiędzy zużyciem ściernym a twardością PUR (rys. 15). Na wykresie można wyróżnić trzy regiony A, B i C. Region A, dla poliuretanów w zakresie twardości 60 – 75 ShA, charakteryzuje się zmniejszającym poziomem zużycia ściernego wraz ze zwiększaniem twardości analizowanego materiału. Region B (75 – 95 ShA), w którym nie obserwuje się wpływu twardości na zużycie ściernie. Region C, dla poliuretanów charakteryzujących się twardością w zakresie 95 ShA – 65 ShD wyróżnia się zwiększającym poziomem zużycia ściernego wraz ze zwiększaniem twardości materiału. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że autorzy w swych pracach nie uwzględniali budowy chemicznej i struktury fizycznej. Badania prowadzone były na materiałach komercyjnych.



Rys. 15. Szacunkowa zależność między zużyciem ściernym i twardością poliuretanów zaproponowana przez J.S. Pitman [137] i analizowana w pracach D.J.T. Hill oraz H. Ashrafizadeh i współautorów [136,138].

Inne badania wykonane na komercyjnych elastomerach uretanowych [26], wykazały że materiały pomimo wykazywania tej samej twardości, mogą zdecydowanie różnić się odpornością na zużycie ściernie. Różnice w zużyciu ściernym mogą być nawet 20-krotne. Ponadto, materiały charakteryzujące się takim samym poziomem zużycia ściernego mogą zdecydowanie różnić się twardością (rys. 16).

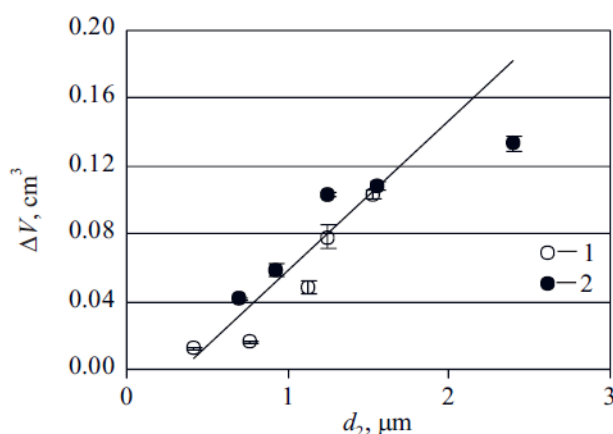


Rys. 16. Zależność pomiędzy zużyciem ściernym i twardością dla komercyjnych elastomerów uretanowych [26].

Wpływ budowy chemicznej i struktury fizycznej na zużycie ściernie elastomerów uretanowych

Przeprowadzone badania wstępne oraz literaturowe sugerują więc, że nie powinno się wiązać twardości z odpornością na zużycie ścierne, a decydującym czynnikiem wpływającym na zużycie ścierne EPUR jest ich budowa chemiczna i struktura fizyczna. Niestety w literaturze brak jest usystematyzowanych danych dotyczących powiązania budowy chemicznej i struktury fizycznej elastomerów uretanowych z odpornością na zużycie ścierne.

Obecnie w literaturze można znaleźć jedynie nieliczne prace opisujące odporność na zużycie ścierne PUR z uwzględnieniem budowy chemicznej i struktury fizycznej. Joanna Ryszkowska w swojej pracy [23] oceniła strukturę nadcząsteczkową elastomerów uretanowo-mocznikowych charakteryzujących się różną zawartością segmentów sztywnych, a następnie podjęła próbę jej powiązania z odpornością na zużycie ścierne i innymi właściwościami. Stwierdziła, że wraz ze zwiększeniem zawartości segmentów sztywnych zwiększa się rozmiar aglomeratów powstałych z tych segmentów, co skutkuje zmniejszeniem odporności na zużycie ścierne (rys. 17).



Rys. 17. Zależność pomiędzy zużyciem ściernym  $\Delta V$ , zbadanym na aparacie Shoppera, a średnicą aglomeratów wydzieleń fazy twardej  $d_2$  dla elastomerów uretanowych [23].

Przedstawiona teza została potwierdzona w pracy Wojciecha Karalus i współautorów [133], w której oprócz zbadania wpływu zawartości SS na zużycie ścierne, oceniono strukturę nadcząsteczkową EPUR wytworzonych przy użyciu przedłużaczy łańcucha o różnej budowie chemicznej. Strukturę nadcząsteczkową powiązano z odpornością na zużycie ścierne i z innymi właściwościami tribologicznymi. Autorzy wykazali, że obok rozmiaru aglomeratów powstałych z SS istotny wpływ na właściwości tribologiczne, w tym zużycie ścierne, ma udział fazy krystalicznej w fazie miękkiej. Zależność odporności na zużycie ścierne od udziału fazy krystalicznej w fazie miękkiej omówiono także w pracy Gruin i współautorów [139].

Xiao-Dong Chen i współpracownicy [101] zbadali wpływ odmiennej budowy chemicznej oligomeroli zastosowanych do syntezy EPUR i uzyskanej struktury fizycznej na odporność na ścieranie. Autorzy wykazali, że elastomery uretanowe wytworzone przy użyciu oligoestrodiole charakteryzują się znacznie większą odpornością na zużycie ścierne niż analogiczne materiały wytworzone przy użyciu oligoeterodiolu. Bagdi i Pukánszky wraz z współautorami [33,111] wykazali, że struktura EPUR wytworzonych przy użyciu oligoestrodiole charakteryzuje się dużą ilością wydzieleni fazy twardej o małych rozmiarach w odróżnieniu od analogicznych materiałów wytworzonych przy użyciu oligoeterodiolu. Można zatem wnioskować, że większa ilość wydzieleni fazy twardej o małych rozmiarach („rozdrobiona struktura”) wpływa korzystnie na odporność na ścieranie.

Beck i Truss w swojej pracy [11] zbadali wpływ różnej budowy chemicznej aminowych przedłużaczy łańcucha stosowanych do syntezy poliuretanomoczników na odporność na zużycie erozyjne. Wykazali, że niezależnie od twardości zbadanych materiałów większą odpornością na zużycie charakteryzują się poliuretanomoczniki syntezowane z udziałem 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodifenylometanu (MOCA) niż materiały syntezowane z udziałem 4-metylo-2,6-bis(metylotio)-1,3-diaminobenzenu (Ethacure 300). Autorzy opisaną zależność tłumaczyli większym stopniem usieciowania materiałów syntezowanych z udziałem MOCA.

Analizując dotychczas dostępne dane literaturowe można podsumować, że właściwości tribologiczne EPUR w istotnym stopniu zależą od cech wynikających z przebiegu procesu separacji fazowej, przede wszystkim od rozmiaru i ilości wydzieleni fazy twardej. Ponadto, wpływ na odporność na zużycie ścierne może mieć także udział fazy krystalicznej w fazie miękkiej oraz rodzaj połączeń łańcuchów polimerowych (wiązania fizyczne lub chemiczne) w tym dla elastomerów usieciowanych - stopień usieciowania.

Pozostali autorzy [12-15,21,136,140-147] skupiają się na opisywaniu odporności na zużycie jedynie w sposób mechanistyczny, bez uwzględnienia budowy chemicznej i struktury fizycznej. W swych pracach naukowych próbują, przede wszystkim skorelować odporność na zużycie z innymi właściwościami mechanicznymi.



### **3. Zużycie ścierne elastomerów uretanowych**

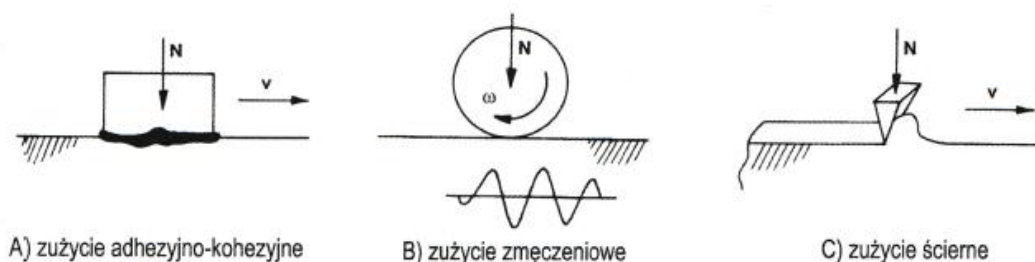
#### **3.1. Przykłady zastosowań elastomerów uretanowych w węzłach tribologicznych**

EPUR to grupa polimerów charakteryzujących się doskonałą odpornością na zużycie ścierne, w niektórych warunkach nawet lepszą niż stal [14,16,21]. Dzięki unikalnemu połączeniu właściwości: min. doskonałej odporności na ścieranie i rozrywanie, znakomitym właściwościom mechanicznym i elastyczności w szerokim zakresie twardości, dobrym tłumieniem i wysoką zdolnością absorpcji energii, a także łatwości formowania, stosowane są powszechnie tam, gdzie wykorzystywane są te cechy. Materiały te znajdują szerokie zastosowanie na elementy konstrukcyjne tam gdzie wymagana jest ich zwiększona trwałość eksploatacyjna. Wykonuje się z nich różnorodne artykuły techniczne w różnych gałęziach przemysłu. EPUR stosowane są w węzłach tribologicznych do najbardziej wymagających aplikacji, znajdując zastosowanie w przemyśle wydobywczym, a także w branżach takich jak przemysł lotniczy i wojskowy. Materiały te świetnie sprawdzają się w przypadku, min.: sit do kruszyw, rolek szybko zużywających się (np. przy produkcji włókna węglowego), elementów trących w układach transportu materiałów sypkich, kół do różnego rodzaju podnośników i wózków przemysłowych, powłok pasów przenośnikowych, zgarniaków pasowych i listw rozdzielających. EPUR znalazły także zastosowanie do mniej wymagających aplikacji, np. spody obuwia czy koła łyżworolek [39].

#### **3.2. Rodzaje zużycia towarzyszące tarcia**

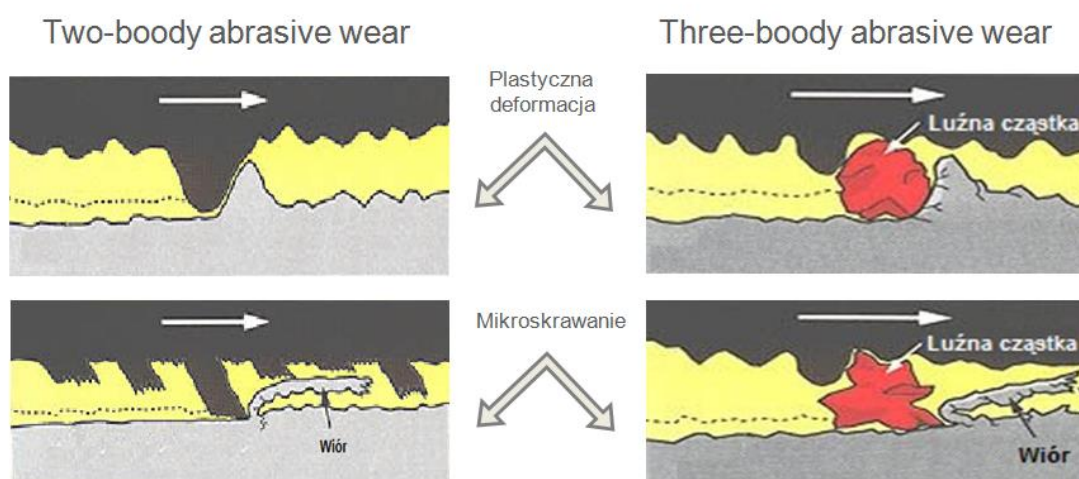
Podczas procesu tarcia zazwyczaj dochodzi do zużycia elementów pary ciernej, co nazywane jest zużyciem tribologicznym. Zużycie tribologiczne spowodowane tarciami przejawia się, oprócz ubytku masy (objętości), zmianami morfologii powierzchni i właściwości fizycznych. Najczęściej spotykanymi rodzajami zużycia elastomerów są: zużywanie adhezyjne, zmęczeniowe i abrazyjne (ścierne). Zużywanie adhezyjne jest związane z adhezją powierzchni trących. Zachodzi wtedy, gdy przemieszczają się względem siebie bardzo gładkie i niesmarowane powierzchnie. Adhezja powoduje lokalne szczepienia powierzchni co w następstwie przejawia się pękaniem wiązań kohezyjnych. Zużywanie zmęczeniowe spowodowane jest przez cyklicznie zmienne naprężenia i drgania powodujące odkształcenia warstwy wierzchniej. Na powierzchni pojawiają się mikropęknięcia, które z czasem stopniowo się poszerzają, co powoduje wykruszanie się materiału. Natomiast, zużycie ścierne jest to postępujące niszczenie powierzchni materiału, które zachodzi,

kiedy nierówności chropowatej, twardej powierzchni, lub twarde cząstki, przesuwają się po powierzchni o mniejszej twardości.



Rys. 18. Schematyczna ilustracja podstawowych rodzajów zużycia tribologicznego [148]

Podczas procesu zużycia ściernego niszczenie powierzchni zachodzi poprzez plastyczną deformację warstwy powierzchniowej (bruzdowanie) lub poprzez ubytek materiału (np. mikroskrawanie). Nierówności wtedy spełniają rolę mikroostrzy powodując ubytek materiału. Zjawiska te mogą również zachodzić jednocześnie, np. plastyczne wyciskanie bruzd z jednoczesnym wrywaniem cząstek materiału z powierzchni. Przyczyną ścierania są twarde ziarna utwierdzone, chemicznie lub fizycznie związane z daną powierzchnią (np. papier ścierny), lub ziarna niezwiązane (luźne) znajdujące się pomiędzy powierzchniami. Luźne ziarna mogą wykonywać dodatkowy ruch obrotowy, tocząc się pomiędzy przesuwającymi się powierzchniami. Ścieranie powodowane utwierdzonymi ziarnami jest w literaturze anglojęzycznej nazywane „two-body abrasive wear”, natomiast układ z luźnymi ziarnami jest nazywany „three-body abrasive wear” [1-6,132].



Rys. 19. Schemat mechanizmów zużycia ściernego gdzie niszczenie powierzchni zachodzi poprzez plastyczną deformację warstwy powierzchniowej (bruzdowanie) lub poprzez ubytek materiału (mikroskrawanie) w układzie z utwierdzonymi i luźnymi ziarnami [149].

Zużycie ściernie jest głównym rodzajem zużycia w warunkach, w których ruch względny między powierzchnią a twardymi cząstkami lub twardymi wtrąceniami obecnymi na powierzchni

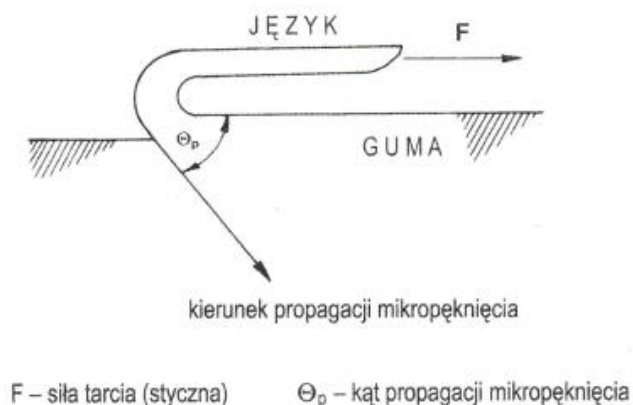
przeciwpróbki jest odpowiedzialny za uszkodzenie i zużycie materiału docelowego [138]. W większości wymienionych w rozdziale 3.1. zastosowań elastomerów uretanowych zużywanie ściernie jest dominującym mechanizmem zużycia. Niestety dotychczas nie odnaleziono recepty na skuteczne prognozowanie lub modelowanie zużycia ściernego EPUR. Problem prognozowania zużycia ściernego jest bardzo rozległy, nie tylko ze względu na bardzo zróżnicowane właściwości materiałów jakimi są EPUR ale także ze względu na ogromną ilość możliwych wariantów węzłów tarcia i zachodzących w nich zjawisk [1-6,132]. W celu rozwiązania tego problemu możliwe jest wytyczenie dwóch dość odmiennych dróg. Pierwszą z nich jest ustalenie mechanizmów zużywania elastomerów uretanowych zachodzących podczas różnych metod badań i ich parametrów. Drugą, jest ustalenie wpływu odmiennej budowy chemicznej i struktury fizycznej elastomerów uretanowych na ich odporność na zużycie ściernie stosując niezmiennie parametry badań.

Badając odporność na zużycie ściernie danego materiału bardzo ważny jest odpowiedni dobór metody badawczej. Wybrana metoda badawcza powinna w jak największym stopniu odzwierciedlać warunki tarcia panujące w rzeczywistym skojarzeniu trących materiałów. Przyczyną tego jest znaczna ilość czynników warunkujących odporność na ścieranie, z których najważniejszymi są: materiał przeciwpróbki i jej chropowatość, geometria kontaktu, siła nacisku i prędkość poruszania się materiałów względem siebie [135,148]. Przykładowo, aby odwzorować warunki eksploatacji opon samochodowych, wykonuje się symulację geometrii stanu nawierzchni dróg. Najlepszym materiałem przeciwpróbki do badań laboratoryjnych, w tym przypadku, okazał się być papier ścierny z ziarnem korundowym o rozmiarze 60 [148].

Podczas badania odporności na zużycie ściernie EPUR, należy także zwrócić szczególną uwagę na możliwość wzrostu temperatury badanej próbki. Właściwości mechaniczne elastomerów uretanowych, w przeciwieństwie do metali, mogą ulec znacznym zmianom, nawet w wyniku zmiany temperatury w zakresie  $\pm 40$  °C [136,150]. Hill i współpracownicy wykorzystali ciepło generowane podczas badania odporności na zużycie ściernie, do wyznaczenia wpływu temperatury na zużycie ściernie poliuretanów [136]. W swoich badaniach autorzy zastosowali dwie procedury testowe: ciągłe ścieranie testowanych materiałów i badanie zużycia ściernego z 10-minutowymi okresami przerwy co 1,5 minuty, w celu umożliwienia chłodzenia próbek. Stwierdzono, że wzrost temperatury negatywnie wpływał na poziom zużycia zbadanych EPUR oraz na zmianę twardości. Do podobnych wniosków w swych badaniach doszli Zhang i współautorzy [150], którzy badali wpływ grubości powłok z termoplastycznego poliuretanu na odporność na zużycie erozyjne. Wzrost temperatury negatywnie wpłynął na wytrzymałość badanych materiałów obniżając odporność na zużycie.

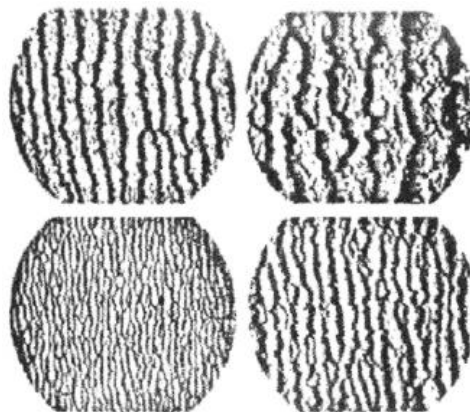
### **3.3. Teorie dotyczące mechanizmów zużycia ściernego**

Mechanizm zużywania materiału podczas ścierania EPUR jest funkcją procedury testowania zużycia, właściwości materiału przeciwpróbki i właściwości badanego materiału. Najstarsze teorie zużycia ściernego elastomerów i gumy opierają się o mikroskrawanie gumy przez ziarna twardego ścierniwa [151]. Według Zhanga zużycie ścierne gumy przebiega według tzw. mechanizmu wyciągania języków [152], co przedstawiono na rysunku 20.



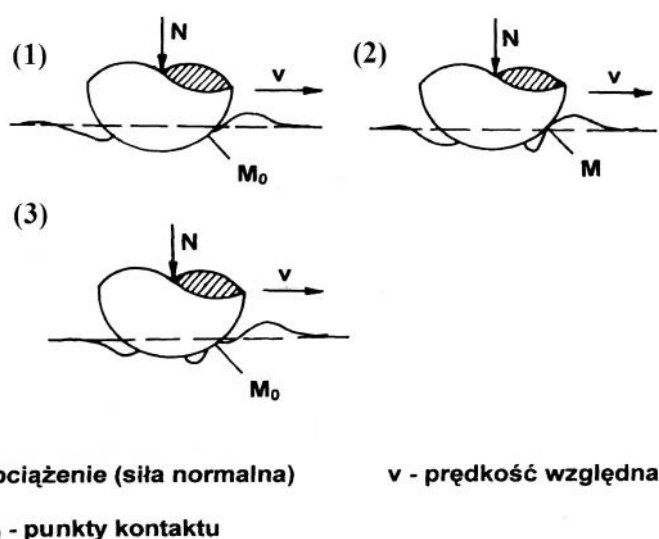
Rys. 20. Zużycie ścierne gumy wg tzw. mechanizmu wyciągania języków [148,152].

Zgodnie z przedstawionym mechanizmem, powierzchnia gumy pęka u podstawy mikronierówności. Tzw. języki materiału są wyciągane z warstwy wierzchniej do momentu aż siły adhezji występujące w materiale nie są w stanie utrzymać ich w stanie rozciągniętym, co objawia się utratą kontaktu i elastoplastycznym powrotem języka. Gdy naprężenia u podstawy języków przekroczą granicę wytrzymałości mechanicznej analizowanego materiału to następuje oderwanie języka od podłoża [148]. Produkty zużycia powstają więc w wyniku oddzierania od podłoża fragmentów gumy. W wyniku czego odporność na zużycie ścierne może być korelowana z odpornością na rozdieranie [151]. Związek pomiędzy zużyciem ściernym a rozpraszaniem energii w strefie kontaktu został pierwszy raz ustalony przez Schallamacha [153]. Na rys. 21 przedstawiono wygląd powierzchni gumy po ścieraniu, w wyniku czego można obserwować powstałe fale Schallamacha [148,153]. Natomiast na rys. 22 przedstawiono schemat objaśniający tworzenie się fal Schallamacha podczas tarcia [151,153].



Rys. 21. Powierzchnie gumy po ścieraniu i powstałe fale Schallamacha [148].

Schallamach na podstawie przeprowadzonych badań [153] zaproponował pierwszą teorię dotyczącą tarcia elastomerów. W materiale podłoża powstają cykliczne deformacje w wyniku oporu ruchu kuli ślizgającej się po powierzchni materiału (rys. 22). W przedniej części powierzchni kontaktu elastomer ulega ściskaniu, w wyniku czego tworzy się fala materiału, która następnie przesuwa się pod powierzchnią kuli i ulega rozciągnięciu. Siła tarcia w początkowej fazie rośnie i maleje gdy fala przemieszcza się pod powierzchnię kuli. Opisane zjawisko w literaturze anglojęzycznej nosi nazwę „stick – slip” [151].



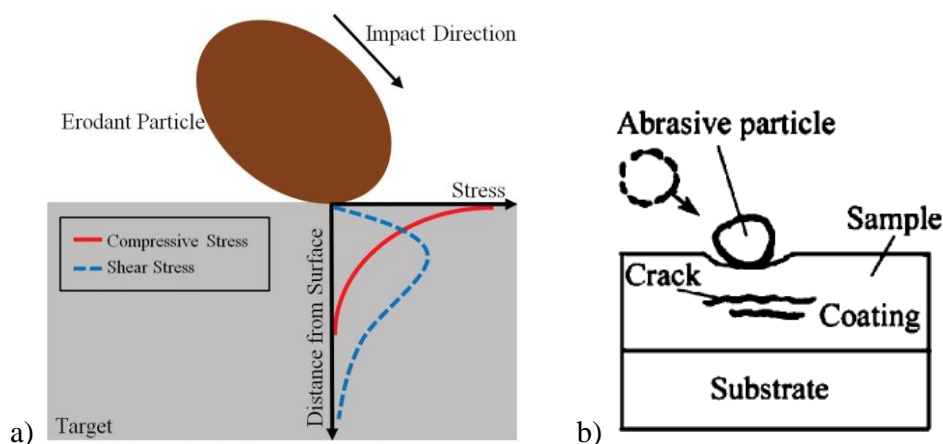
Rys. 22. Schemat objaśniający tworzenie się fal Schallamacha podczas tarcia [151,153].

Współczesne poglądy dotyczące mechanizmów zużycia ściernego EPUR, omówiono szczegółowo w przeglądowej pracy Ashrafizadeha i współautorów [138]. Sugerowane mechanizmy zużycia ściernego tych materiałów można podzielić na trzy kategorie: (a) tworzenie mikropęknięć

poniżej podłoża zużywanej powierzchni, (b) tworzenie się i odrywanie tzw. grzbietów oraz (c) tworzenie zadrapań i zarysowań.

#### a) Tworzenie mikropęknięć poniżej podłoża zużywanej powierzchni.

Przy zużyciu erozyjnym i ściernym, poprzez przesuwanie i uderzenia utwardzonych lub luźnych cząstek materiału ściernego, w ściernym materiale wytwarzają się naprężenia ścinające i ściskające. Siły tarcia podczas przesuwania materiałów względem siebie wytwarzają naprężenia przede wszystkim ścinające, co przedstawiono schematycznie na rysunku 23.



Rys. 23. Schematy a) rozkładu naprężeń podczas ścierania elastomerów polimerowych i b) powstałych w wyniku tego mikropęknięć poniżej podłoża zużywanej powierzchni [14,138].

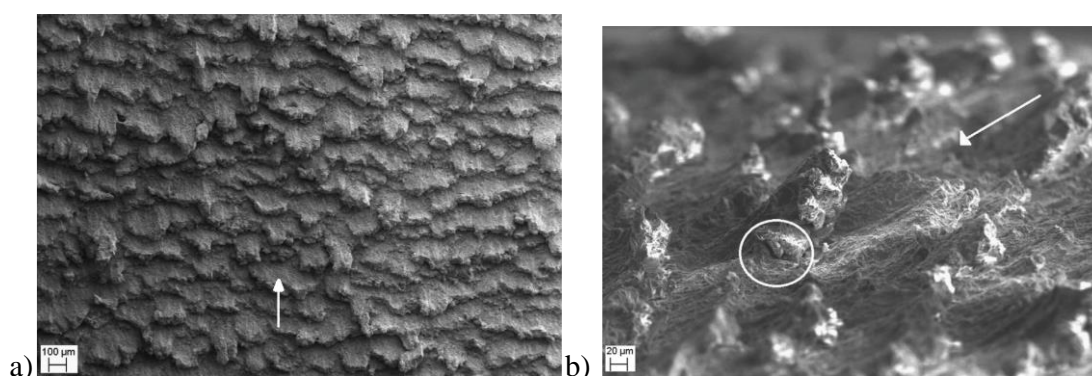
Naprężenia ścinające generowane przez siły tarcia osiągają maksimum wartości na pewnej głębokości poniżej powierzchni (rysunek 23) [14,138]. Wraz ze wzrostem siły tarcia głębokość ta przesuwa się w kierunku powierzchni. Przy powierzchni deformacja materiału jest największa, co jest korzystne dla powstawania pęknięć, jednak w tym miejscu naprężenia ściskające są również największe i powstrzymują proces powstawania pęknięć. Wraz ze wzrostem odległości od powierzchni materiału naprężenia ściskające maleją, co sprzyja powstawaniu mikropęknięć nie bezpośrednio na powierzchni lecz na głębokości, w której naprężenia ścinające osiągają maksimum. Powierzchnia próbek poliuretanów po zużyciu, w przypadku tego mechanizmu nie ma regularności. Pęknięcia i oderwane części są rozproszone na zużytej powierzchni.

#### b) Tworzenie się i odrywanie tzw. grzbietów.

W wyniku wielokrotnego uderzenia lub przesuwania się cząstek stałych materiału ściernego na powierzchni EPUR zachodzą odkształcenia plastyczne, które generują tworzenie się tzw. grzbietów.

Utworzone grzbiety kierują się prostopadle do uderzenia lub przesuwania erodujących cząstek [140]. Mechanizm ten obserwowano w wielu pracach naukowych zarówno przy zużyciu erozyjnym, jak i ściernym elastomerów uretanowych [11,14,15,136,140,146,154,155].

Do utraty materiału z powierzchni elastomeru zachodzącego według omawianego mechanizmu konieczny jest wpływ wielokrotnego uderzania lub przesuwania cząstek ścierniwa. Pojedynczy wpływ erodującej cząstki nie jest w stanie powodować utraty materiału z powierzchni [154]. Na rys. 24 przedstawiono obraz SEM powierzchni EPUR po procesie zużycia erozyjnego w mniejszym i większym powiększeniu. Strzałką zaznaczono kierunek uderzania ścierniwa. Dalsze odkształcenia plastyczne prowadzą do pęknięcia i odrywania zużywanego materiału u podstawy grzbietu. Na rys. 24 zaznaczono przykład typowego pęknięcia grzbietu. W konsekwencji, mechanizm ten jest silnie uzależniony od właściwości naprężeniowo odkształceniowych elastomeru. EPUR charakteryzujące się doskonałą elastycznością, o wyższej tendencji do powrotu do początkowego stanu po usunięciu naprężenia, charakteryzujące się minimalnymi odkształceniami plastycznymi mają większą odporność na zużycie erozyjne.



Rys. 24. Obrazy SEM powierzchni EPUR po procesie zużycia erozyjnego a) w mniejszym i b) większym powiększeniu [154].

### c) Tworzenie zadrapań i zarysowań.

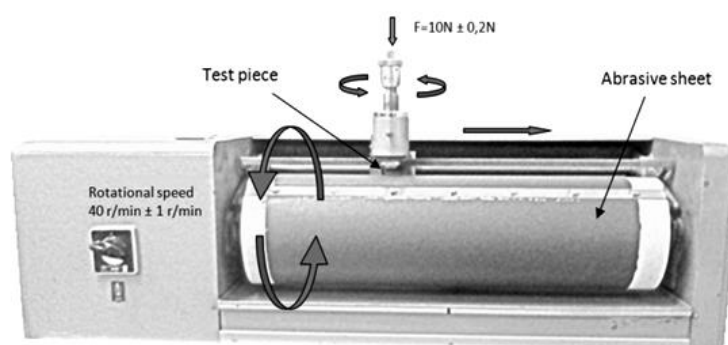
Mechanizm ten jest podobny do mechanizmu zachodzącego podczas erozyjnego i ściernego zużywania metali, dla których głównym mechanizmem usuwania materiału są przypadkowe zadrapania i wyłobienia tworzące się na powierzchni. Ten rodzaj zużycia zwykle występuje w przypadku gdy ścierniwem są cząstki o ostrych krawędziach. W warunkach, w których ostre cząstki materiału ściernego uderzają lub przesuwają się po powierzchni elastomeru prowadząc do uszkodzeń w postaci rys i zadrapań.

### 3.4. Metody badań najczęściej stosowane do oceny odporności na zużycie ściernie

W większości metod badawczych zużycia ściernego, utrata objętości materiału jest parametrem określającym odporność elastomeru na zużycie. Utrata objętości może być mierzona za pomocą technik optycznych lub przez pomiar ubytku masy i dalsze obliczenie ubytku objętościowego w zależności od gęstości badanego materiału.

Odporność na zużycie ściernie elastomerów i gumy może być określana przez prowadzenie standardowych procedur testowych. W Polsce najczęściej stosowaną procedurą jest wyznaczenie odporności na ścieranie przy użyciu aparatu Schoppera-Schlobacha stosując obecnie aktualną normę PN-ISO 4649:2007 o nazwie: Guma i kauczuk termoplastyczny - Oznaczanie odporności na ścieranie za pomocą aparatu z obracającym się bębniem. Inne Polskie normy dotyczące wyznaczania odporności na zużycie ściernie dotyczą przede wszystkim testowania gotowych wyrobów, przykładowo: PN-EN ISO 7662:2002 o nazwie „Węże z gumy i z tworzyw sztucznych - Oznaczanie ścieralności warstwy wewnętrznej”, PN-EN 50289-3-7:2002 o nazwie „Kable telekomunikacyjne - Sprawdzanie odporności powłoki kabla na ścieranie” oraz normy oparte na badaniach przy użyciu urządzenia ścierającego Tabera, dla wyrobów takich jak płaskie wyroby tekstylne powleczone gumą lub tworzywami sztucznymi oraz elastyczne pokrycia podłogowe. Pozostałe normy dotyczące wyznaczania odporności na zużycie ściernie elastomerów i gumy zostały wycofane. Przykładem takiej normy jest PN – 80/C-04233 o nazwie Guma. Oznaczanie wskaźników ścieralności na aparacie Grasselli. Niektórzy naukowcy wciąż stosują to urządzenie do wyznaczania ścieralności elastomerów uretanowych [135].

Wyznaczanie odporności na ścieranie przy użyciu aparatu Schoppera-Schlobacha wykonuje się na aparacie z obracającym się bębniem cylindrycznym na arkuszu papieru ściernego (rys. 25).

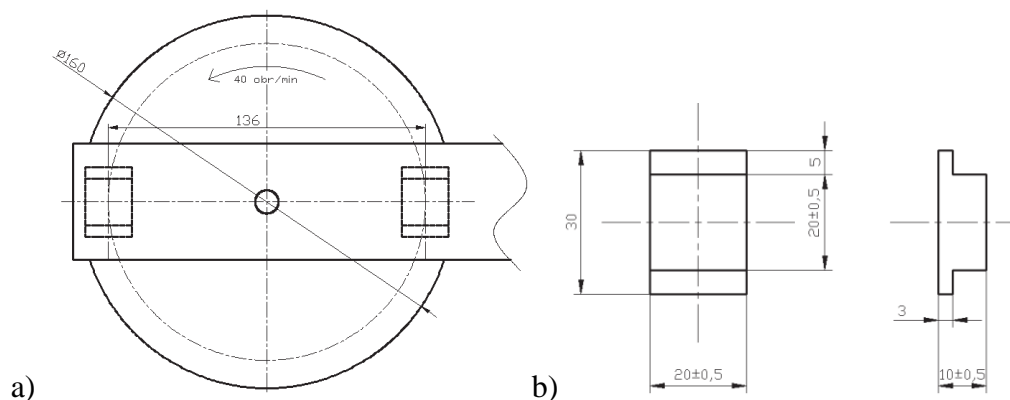


Rys. 25. Aparat z obracającym się bębniem stosowany przy wyznaczaniu odporności na zużycie ściernie wg normy PN-ISO 4649.

Oznaczanie wskaźników ścieralności na aparacie Grasselli polega na ścieraniu jednocześnie dwóch próbek elastomerowych dociśniętych z określoną siłą do wirującej tarczy ścierniej, a następnie

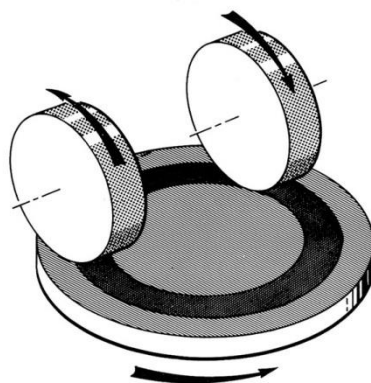


oznaczeniu zmiany objętości badanych próbek oraz pracy zużytej na ścieranie [135]. Schemat działania aparatu Grasselli umieszczono na rysunku 26.



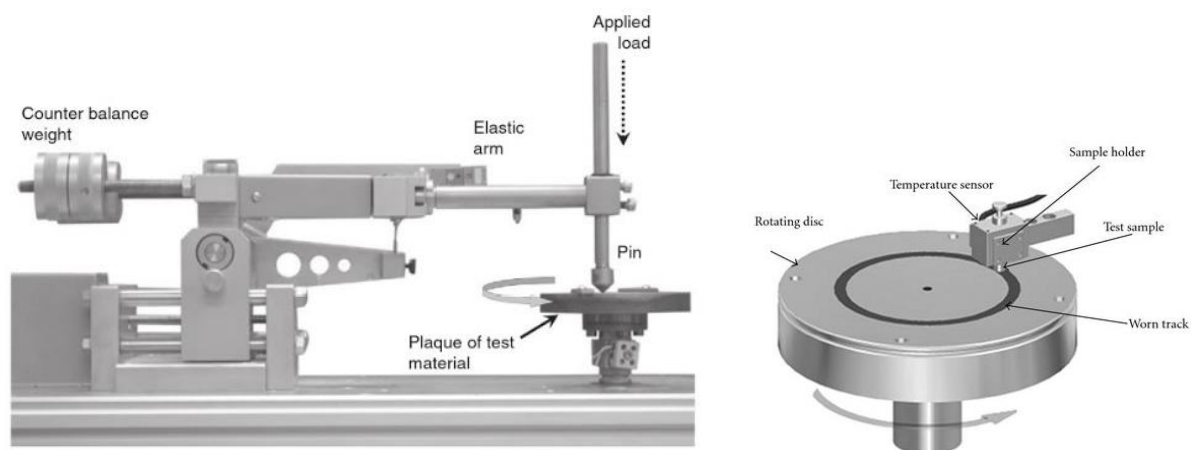
Rys. 26. Schemat działania aparatu Grasselli a) Rozmieszczenie próbek na dzwigni urządzenia b) kształt i wymiary próbek do badań [135].

Oznaczając ścieralność przy użyciu urządzenia ścierającego Tabera elastomer podlega ścieraniu przez dwa, pokryte materiałem ściernym koła, które są dociskane do próbki przez odważniki. Próbka elastomeru mocowana jest na obracającym się wokół pionowej osi stoliku. Schemat działania urządzenia Tabera umieszczono na rys. 27.



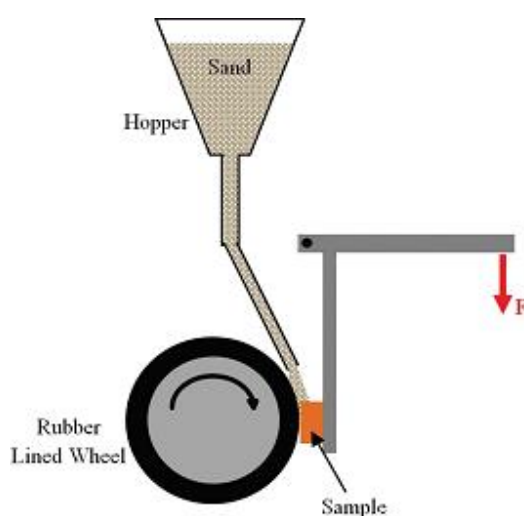
Rys. 27. Schemat działania urządzenia Tabera [156].

Poza wymienionymi metodami wyznaczania ścieralności szeroko stosowaną metodą są testy tribologiczne przeprowadzane przy użyciu testera typu trzpień-tarcza (rys. 28), w literaturze anglojęzycznej nazywane „pin-on-disc” [157]. Pomiar przy użyciu tej metody najczęściej prowadzi się w oparciu o normę ASTM G99-05.



Rys. 28. Schemat budowy urządzenia typu trzpień-tarcza [157].

Niektórzy naukowcy wyznaczają odporność na zużycie ściernie przy użyciu metod badawczych, w których ścierniwem są luźne cząstki [54]. Przykładem są metody oparte o normy ASTM G65 i B611. Tak jak przedstawiono na rys. 29, w metodzie opartej o normę ASTM G65 pomiar odporności na ścieranie wykonuje się przy użyciu suchego piasku i gumowego koła, które nadaje kierunek ścierania. Metoda oparta o normę ASTM B611 jest bardzo podobna do ASTM G65. W metodzie tej test jest przeprowadzany w zawieszynie a koło rotujące wykonane jest ze stali. Pozwala to na obniżenie temperatury pomiaru. Należy jednak pamiętać, że analizując wyniki pomiarów przeprowadzonych przy użyciu tych metod głównym mechanizmem zużycia będzie zużywanie erozyjne, które powstaje w wyniku uderzenia drobnych cząstek o powierzchnię materiału powodując ubytek materiału zwany erozją.



Rys. 29. Schemat procedury badania ścierania stosując normę ASTM G65 [54].

# Część doświadczalna

## 4. Cel i zakres badań

Jak wspomniano w części literaturowej, problem prognozowania zużycia ściernego EPUR jest bardzo rozległy. Istnieją dwie dość odmienne drogi do rozwiązania tego problemu. Pierwszą z nich jest ustalenie mechanizmów zużywania materiału zachodzących podczas różnych metod badań i ich parametrów. Drugą jest ustalenie wpływu odmiennej budowy chemicznej i struktury fizycznej EPUR na intensywność zużywania. Obydwa problemy nie zostały dotychczas dość dobrze rozpoznane.

Celem naukowym badań prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej była próba rozwiązania powyżej przedstawionego problemu badawczego poprzez ustalenie zależności pomiędzy odmienną budową chemiczną, strukturą fizyczną a zużyciem ściernym EPUR wytworzonych z najpowszechniej stosowanych do ich syntezy surowców. Ponadto wykazanie, iż makroskopowa twardość, a tym samym zawartość segmentów sztywnych w poliuretanie, nie jest decydującym czynnikiem wpływającym na zużycie ścierne.

Brak danych literaturowych opisujących powyższą zależność oraz wykonane badania wstępne [26] były inspiracją do sformułowania następującej hipotezy badawczej: **decydującym czynnikiem wpływającym na odporność na zużycie ścierne multiblokowych elastomerów uretanowych nie jest ich makroskopowa twardość lecz budowa chemiczna i struktura fizyczna.** Między innymi znaczny wpływ na odporność na zużycie ścierne ma:

- budowa chemiczna substratów zastosowanych do syntezy poliuretanu
- stosunek liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych (lub sumy grup hydroksylowych i aminowych, jeśli te ostatnie biorą udział w reakcji)
- warunki wygrzewania
- masa cząsteczkowa oligomerolu
- zawartość segmentów sztywnych w poliuretanie

Aby sprawdzić poprawność przedstawionej hipotezy zrealizowano następujący zakres prac:

- syntezy EPUR o różnej zawartości segmentów sztywnych z użyciem najczęściej stosowanych surowców różniących się budową chemiczną. W ramach pracy badawczej wytworzono serie elastomerów uretanowych różniących się: budową chemiczną izocyjanianów stosowanych na segment sztywny (monomeryczny diizocyjanian oraz polimeryczny wieloizocyjanian), budową chemiczną oligomerolów stosowanych na segment giętki o jednakowej masie cząsteczkowej

(oligoestrodiole, oligoeterodiol, oligowęglanodiol), budowę chemiczną przedłużaczy łańcucha stosowanych na segment sztywny (diol, diamina)

- syntezy EPUR o niezmiennym poziomie zawartości segmentów sztywnych z użyciem surowców o tej samej budowie chemicznej, lecz różniących się: stosunkiem liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych, warunkami syntezy (temperatura wygrzewania), masą cząsteczkową oligomeru stosowanego na segment giętki
- wyznaczenie poziomu zużycia ściernego oraz właściwości fizycznych tj.: oznaczenie gęstości, oszacowanie średniej masy cząsteczkowej nieusieciowanych EPUR oraz oznaczenie twardości w celu sprawdzenia poprawności postawionej hipotezy badawczej (makroskopowa twardość, a tym samym zawartość segmentów sztywnych w poliuretanie, nie jest decydującym czynnikiem wpływającym na zużycie ściernie lecz ich budowa chemiczna i struktura fizyczna)
- określenie budowy chemicznej oraz poznanie morfologii wszystkich wytworzonych elastomerów, powiązanie ich budowy chemicznej i struktury fizycznej z właściwościami

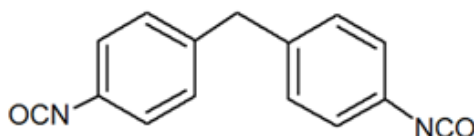
## 5. Przygotowanie materiałów i próbek do badań

### 5.1. Substraty zastosowane do syntezy elastomerów uretanowych

Do wykonania badanych materiałów użyto następujących substratów:

- monomeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu
- polimeryczny izocyjanian difenylometanu
- 1,4 - butanodiol
- 3,3'- dichloro- 4,4'- diaminodifenylometan
- oligoeterodiol (poli tlenek tetrametylenu,  $M_n=1000$ )
- oligoeterodiol (poli tlenek tetrametylenu,  $M_n=2000$ )
- oligowęglanodiol
- oligoestrodol na bazie glikolu etylenowego i kwasu adypinowego

#### Monomeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (m-MDI)

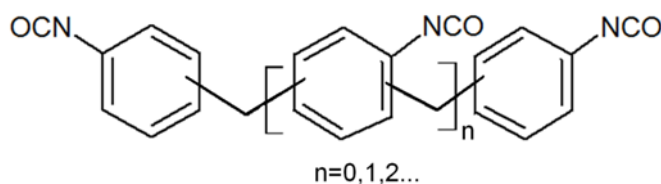


Zastosowano techniczny monomeryczny 4,4'-diizocyjanian difenylometanu o czystości 98 % firmy Sigma-Aldrich.

Właściwości m-MDI:

Masa cząsteczkowa ( $M_n$ ), g/mol	250.25 g/mol.
Gęstość w temp. 25 °C, g/mL	1.18 g/mL.
Temperatura topnienia, °C	38 – 42 °C.

#### Polimeryczny izocyjanian difenylometanu (p-MDI)

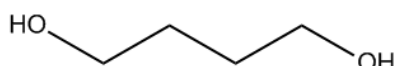


Zastosowano polimeryczny izocyjanian o zawartości grup NCO wynoszącej  $30.5 \pm 1.0$  % wag. O nazwie handlowej specflex NE113 produkowany przez firmę Dow Chemical.

Właściwości p-MDI:

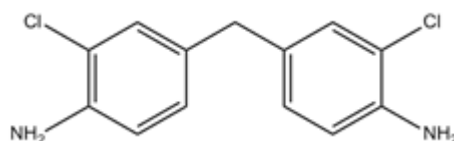
Masa cząsteczkowa ( $M_n$ ), g/mol	276 g/mol.
Gęstość w temp. 25 °C, g/cm <sup>3</sup>	1.21 g/cm <sup>3</sup> .
Lepkość w temp. 25 °C, mPas	125 mPas.
Średnia funkcyjność	2.7.-

### 1,4 – butanodiol (BD)



Stosowano BD firmy DuPont o ciężarze cząsteczkowym 90 g/mol, temp. topnienia 20.4 °C, temp. wrzenia 230 °C.

### 3,3'- dichloro- 4,4'- diaminodifenylometan (MOCA)

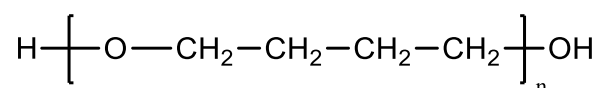


Zastosowano 3,3'- dichloro- 4,4'- diaminodifenylometan o czystości 85% firmy Sigma-Aldrich.

Właściwości m-MDI:

Masa cząsteczkowa ( $M_n$ ), g/mol	267,15 g/mol.
Gęstość w temp. 20 °C, kg/m <sup>3</sup>	1.440 kg/m <sup>3</sup> .
Temperatura topnienia, °C	102 - 107 °C.

### Poli(tlenek tetrametylenu) (PTMO)



Stosowano liniowe diole polieterowe firmy DuPont o nazwie handlowej Terathane® 1000 i Terathane® 2000.

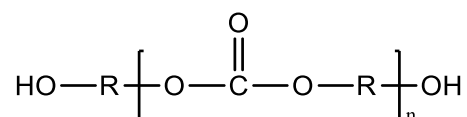
Właściwości Terathane® 1000:

Masa cząsteczkowa ( $M_n$ ), g/mol	1000
Gęstość w temp. 40 °C, g/mL	0.97 g/mL.
Temperatura topnienia, °C	25 – 33 °C.
Liczba hydroksylowa, mg KOH/gm	106.9 - 118.1

Właściwości Terathane® 2000:

Masa cząsteczkowa ( $M_n$ ), g/mol	2000
Gęstość w temp. 40 °C, g/mL	0.97 g/mL.
Temperatura topnienia, °C	28 – 40 °C.
Liczba hydroksylowa, mg KOH/gm	53.4 – 59.1

### Oligowęglanodiol (DESMOPHEN® C 2200)

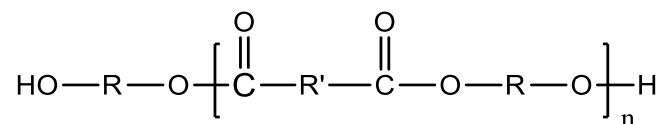


Stosowano oligowęglanodiol firmy Bayer o nazwie handlowej DESMOPHEN® C 2200.

Właściwości DESMOPHEN® C 2200:

Masa cząsteczkowa ( $M_n$ ), g/mol	2000
Gęstość w temp. 20 °C, g/cm <sup>3</sup>	1.14 g/cm <sup>3</sup> .
Temperatura topnienia, °C	39 – 52 °C.
Liczba hydroksylowa, mg KOH/gm	53 – 59

### Oligoestrodiole na bazie glikolu etylenowego i kwasu adypinowego (Polios 60/20)



Stosowano oligoestrodiole firmy Purinova Sp. z o.o. o nazwie handlowej Polios 60/20.

Właściwości Polios 60/20:

Masa cząsteczkowa ( $M_n$ ), g/mol	2000
Liczba hydroksylowa, mg KOH/gm	54 – 58

## 5.2. Zastosowane metody otrzymywania poliuretanów

EPUR syntezowano stosując dwie odmienne metody: metodę jednoetapową i dwuetapową (prepolimerową). Różnorodność stosowanych metod wynikała z rodzaju izocyjanianu stosowanego do syntezy EPUR. W przypadku używania polimerycznego izocyjanianu p-MDI stosowano metodę jednoetapową. Natomiast gdy do syntezy używano monomeryczny izocyjanian m-MDI stosowano metodę dwuetapową.

Przed przystąpieniem do syntezy obliczano ilość surowców niezbędnych do uzyskania EPUR. Na podstawie równania (I) dokonywano obliczeń wykorzystywanych do ustalenia składu poliuretanu. Obliczenia wykorzystywane do ustalenia składu EPUR podano w tabeli 4. Podczas obliczeń zakładano masę EPUR do wytworzenia  $m_{EPUR}$  oraz procentową zawartość segmentów giętkich  $Sg$ .

$$m_{EPUR} \equiv n \cdot M_{Oligomerol} + x \cdot n \cdot M_{Izocyjanian} + (x - 1) \cdot n \cdot M_{Przedłużacz} \quad (I)$$

Gdzie:  $M$  – masa molowa reagentów,  $n$  – ilość moli merów Oligomerolu,  $x$  – średni udział merów segmentów sztywnych

Tabela 4. Obliczenia ilości surowców do otrzymania określonej ilości EPUR.

Zakładana do wytworzenia masa EPUR	$m_{EPUR}$
Zakładana zawartość segmentów giętkich, %	$Sg$
Masa Oligomerolu	$m_{Oligomerol} = \frac{m_{EPUR} \cdot Sg}{100}$
Ilość moli merów Oligomerolu	$n = \frac{m_{Oligomerol}}{M_{Oligomerol}}$
Średni udział merów segmentów sztywnych	$x = \frac{\frac{100}{Sg} + \frac{M_{Przedłużacz}}{M_{Oligomerol}} - 1}{\frac{M_{Izocyjanian}}{M_{Oligomerol}} + \frac{M_{Przedłużacz}}{M_{Oligomerol}}}$
Masa izocyjanianu	$m_{Izocyjanian} = x \cdot M_{Izocyjanian} \cdot n$
Masa przedłużacza łańcucha	$m_{Przedłużacz} = (x - 1) \cdot M_{Przedłużacz} \cdot n$



### 5.2.1. Metoda dwuetapowa (prepolimerowa)

W syntezie EPUR bardzo ważne jest całkowite odwodnienie i odgazowanie wszystkich surowców. Reakcja grup  $-NCO$  z wodą przebiega z wydzielaniem  $CO_2$  co jest niepożądane przy otrzymywaniu EPUR. Surowce takie jak oligomerole i glikole bardzo szybko absorbują wilgoć z otoczenia, dlatego ważne było suszenie tych składników bezpośrednio przed reakcją. Suszenie odbywało się w kolbach laboratoryjnych pod obniżonym ciśnieniem (20 Pa), w temperaturze  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , przy ciągłym mieszaniu (rys. 30).



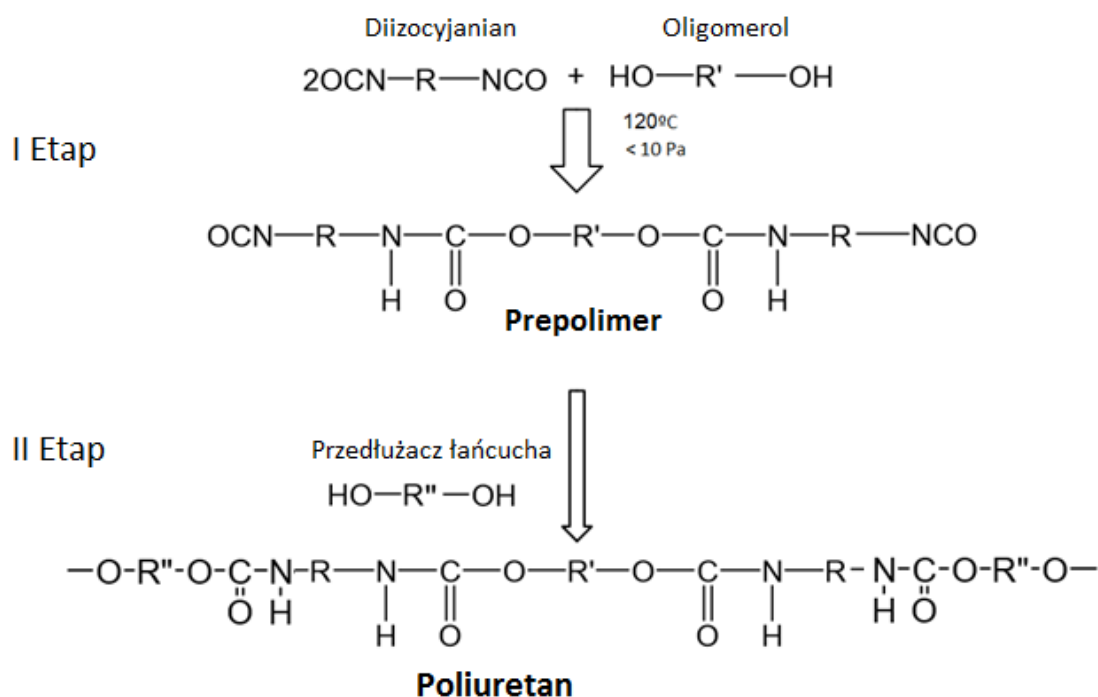
Rys. 30. Stanowisko do suszenia i odgazowywania surowców używanych do syntezy EPUR.

Syntezę EPUR metodą dwuetapową prowadzono w szklanym reaktorze o pojemności  $1000\text{ cm}^3$ , wyposażonym w olejowy płaszcz grzewczy (rys. 31). Pierwszym etapem syntezy było uzyskanie prepolimeru zakończonego grupami izocyjanianowymi. Prepolimer składający się z oligomerolu i diizocyjanianu syntezowano pod obniżonym ciśnieniem (5 - 10 Pa), przy ciągłym mieszaniu, przez 1,5 godziny w temperaturze  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . W następnym etapie do prepolimeru dodawano przedłużacz łańcucha. Całość intensywnie mieszano przez 30 sekund. Aby pozbyć się powietrza dostarczonego w czasie mieszania, drugi etap syntezy również prowadzono pod obniżonym ciśnieniem (5 - 10 Pa). Po zakończeniu drugiego etapu syntezy EPUR niezwłocznie wlewano do polipropylenowych form i pozostawiano do utwardzenia. Tak przygotowany materiał poddawano procesowi wygrzewania w temp.  $100\text{ }^\circ\text{C}$  przez 3 godziny. Przed przystąpieniem do analiz wszystkie próbki kondycjonowano w temperaturze pokojowej przez min. 2 tygodnie, w celu stabilizacji struktury elastomeru. Schemat

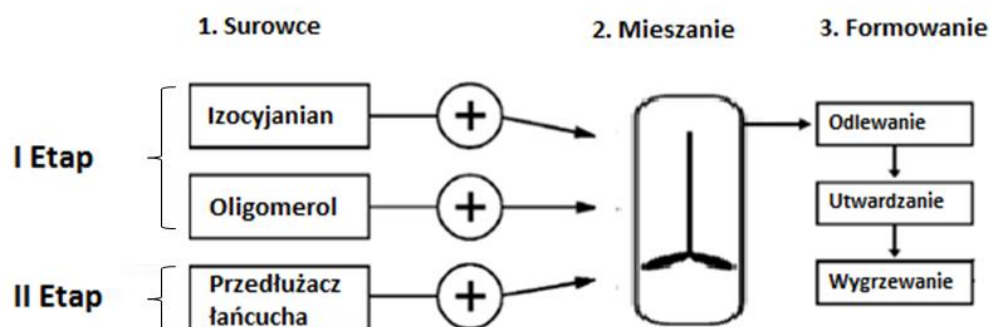
reakcji otrzymywania EPUR metodą dwuetapową umieszczono na rys. 32. Schemat syntezy EPUR metodą dwuetapową umieszczono na rys. 33.



Rys. 31. Stanowisko do otrzymywania EPUR metodą dwuetapową.



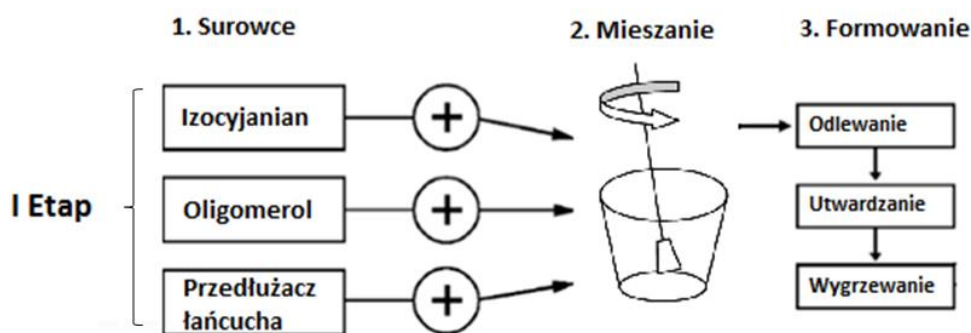
Rys. 32. Schemat reakcji otrzymywania EPUR metodą dwuetapową (prepolimerową).



Rys. 33. Schemat syntezy EPUR metodą dwuetapową.

### 5.2.2. Metoda jednoetapowa

Poliuretany z udziałem polimerycznego MDI syntezowane były jednoetapowo. Metoda ta jest zdecydowanie łatwiejsza i szybsza, w porównaniu z metodą dwuetapową, gdyż nie wymaga użycia specjalistycznej aparatury. W metodzie jednoetapowej wystarczy wymieszać, za pomocą szpatułki, uprzednio wysuszone i odgazowane surowce, a następnie odlać do formy, pozostawić do utwardzenia i wygrzać. Schemat syntezy EPUR metodą jednoetapową umieszczono na rys. 34.



Rys. 34. Schemat syntezy EPUR metodą jednoetapową.

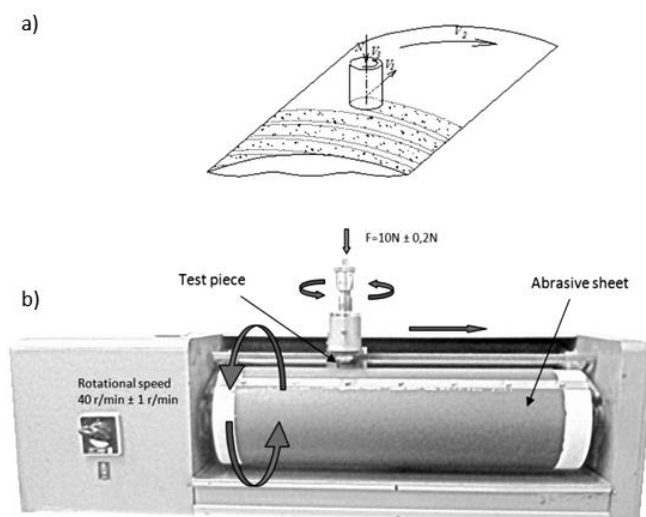
Tańszy, nieoczyszczony, polimeryczny MDI to substancja, która w odróżnieniu od m-MDI, w temperaturze pokojowej jest cieczą. Umożliwia to stosowanie metody jednoetapowej. Metoda ta nie jest odpowiednia w przypadku użycia monomerycznego MDI. Izocyjanian ten w temperaturze pokojowej jest ciałem stałym i wymaga stopienia oraz utrzymania tego stanu podczas syntezy, w celu nastąpienia pełnej reakcji.

Do pozbawionego wilgoci, polipropylenowego kubeczka odważano wcześniej obliczoną ilość p-MDI, następnie dodawano odgazowany i wysuszony oligomerol oraz przedłużacz łańcucha. Intensywnie mieszano używając metalowej szpatułki. Po 30 sekundach mieszania zawartość kubka wlewano do polipropylenowych, uprzednio wysuszonych form. Dalsze postępowanie było takie samo jak w metodzie dwuetapowej.

## 6. Charakterystyka metod badawczych

### 6.1. Zużycie ściernie

Odporność na zużycie ściernie w wyniku mechanicznego oddziaływania na powierzchnię badanej próbki zmierzono za pomocą aparatu z obracającym się bębnem (rysunek 35) i procedury zgodnej z normą ISO 4649: 2002. Zużycie ściernie wyrażono jako względny ubytek objętości próbki, w wyniku ścierania za pomocą płótna ściernego, które powodowało określony ubytek masy próbki gumy wykonanej z mieszanki odniesienia. Jako mieszkę odniesienia stosowano wzorcową mieszkę kauczukową nr 1 (ISO 4649: 2002, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Niemcy). Jako środek ścierny stosowano płótno ściernie z ziarnami tlenku glinu o wymiarze ziarna 60, szerokości 400 mm, długości 474 mm  $\pm$  1 mm i średniej grubości 1 mm, które przymocowywano do bębna aparatu za pomocą listwy dociskowej.



Rys. 35. Schematyczna ilustracja przedstawiająca: (a) próbkę testową przesuwającą się po arkuszu materiału ściernego; (b) aparat z obracającym się bębnem.

W celu zapewnienia odtwarzalności i powtarzalności badań bardzo ważnym etapem było odpowiednie przygotowanie i wzorcowanie płótna ściernego z zastosowaniem wzorcowej mieszanki

kauczukowej nr 1. Wzorcowanie płótna ściernego przeprowadzono poprzez wykonywanie badań z użyciem stalowej próbki do momentu uzyskania ubytku masy próbki wzorcowej, ściernanej na drodze równej 40 m, wynoszący od 180 mg do 220 mg.

Próbkę do badań z elastomeru uretanowego w kształcie walca (średnica 16 mm ± 0,2 mm i wysokość 10 mm) ważono z dokładnością 1 mg, następnie mocowano w uchwycie urządzenia w taki sposób, aby wystawała z otworu uchwytu na 2,0 mm ± 0,2 mm. Próbkę do badań dociskano do bębna z pionowo działającą siłą docisku równą 10 N ± 0,2 N, a następnie przesuвано po arkuszu ściernym na odległość 40 m. Badana próbka obracała się podczas testu. Po zakończeniu badania próbkę ważono ponownie z dokładnością do 1 mg. Badane próbki porównywano z gumą wykonaną z wzorcowej mieszanki kauczukowej nr 1. Ubytek masy próbki gumy z wykonanej mieszanki odniesienia oznaczano zgodnie z tą samą procedurą. Wykonywano co najmniej trzy oznaczenia zarówno przed rozpoczęciem każdej serii badań, jak i po zakończeniu każdej serii. Każda seria badań składała się z sześciu oznaczeń próbek elastomerów uretanowych. Po każdym oznaczeniu płótno ściernie czyszczono za pomocą szczotki.

Ubytek objętości badanej próbki obliczano na podstawie oznaczonego ubytku masy i gęstości materiału tej próbki. Gęstość wyznaczono metodą hydrostatyczną. Ubytek objętości badanej próbki porównywano z ubytkiem objętości próbki gumy wzorcowej, badanych w takich samych warunkach. Względny ubytek objętości obliczano w mm<sup>3</sup> z równania (II)

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta m_t * \Delta m_{const}}{\Delta m_r * \rho_t} \quad (II)$$

gdzie:

$\Delta m_t$	ubytek masy próbki badanego elastomeru uretanowego, w mg
$\Delta m_{const}$	określona wartość ubytku masy próbki gumy wykonanej z mieszanki wzorcowej, 200 mg
$\rho_t$	gęstość próbki badanego elastomeru uretanowego, w mg/mm <sup>3</sup>
$\Delta m_r$	ubytek masy próbki gumy wykonanej z mieszanki wzorcowej, w mg

Odporność na zużycie ściernie wyrażano w cm<sup>-3</sup> jako odwrotność względnego ubytku objętości.

$$\text{Odporność na zużycie ściernie} = \Delta V_{rel}^{-1}$$

Dla każdego materiału dokonano statystycznej interpretacji wyników oznaczeń z estymacją wartości średnich i przedziałów ufności (PN-ISO 2602:1994).

## 6.2. Analiza spektroskopowa w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Strukturę fazową i budowę chemiczną materiałów scharakteryzowano za pomocą spektrometrii FTIR-ATR. Do badań wykorzystano spektrofotometr FTIR Bruker Optik GmbH wyposażony w przystawkę ATR. Każde widmo uzyskiwano w wyniku 32-krotnego skanowania z rozdzielczością  $2\text{ cm}^{-1}$ . Pomiary prowadzono w zakresie liczb falowych  $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ . Na podstawie wzajemnego stosunku maksimum intensywności pasm drgań rozciągających wolnej i związanej wiązaniem wodorowym grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego, występujących w rejonie widma położonym pomiędzy  $1700\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ , oszacowano gęstość wiązań wodorowych segmentów sztywnych. Względna ilość grup karbonylowych związanych wiązaniami wodorowymi z grupami NH opisano za pomocą indeksu wiązań wodorowych ( $R$ ). Indeks wiązań wodorowych wyznaczono z równania (III) [70,158-161]:

$$R = \frac{A_{zw}}{A_w} \quad (\text{III})$$

W którym:  $A_{zw}$  oznacza intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego grup karbonylowych związanych wiązaniem wodorowym z grupą NH, zaś  $A_w$  – intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego niezwiązanych grup karbonylowych. Ponadto, obliczono stopień wzajemnego związania segmentów sztywnych wiązaniami wodorowymi (stopień separacji fazowej, SSF) i stopień związania segmentów sztywnych z segmentami giętkimi (stopień wymieszania faz, SRF). Wartość SSF i SRF obliczono z równań (IV), (V):

$$SSF = \frac{R}{R + 1} \quad (\text{IV})$$

$$SRF = 1 - SSF \quad (\text{V})$$

Interpretację widm FTIR prowadzono w oparciu o tabelę 5.

Tabela 5. Pasma absorpcyjne FTIR charakterystyczne dla EPUR [70,158-161].

Ugrupowanie	Wiązanie	Liczba falowa pasma (cm <sup>-1</sup> )
Uretanowe	N-H	3310-3340
	C=O związane	1690-1735
	C=O niezwiązane	1725-1750
	C-N	1530-1580
	(O=)C-O	1220-1250
	((O=)C-)O-C	1060-1080
Estrowe	C=O	1720-1750
	C-O-C	1150-1170
Eterowe	C-O-C	1080-1135
Mocznikowe	(N-)C=O(-N)	1630-1665
Aromatyczne	C=C	1600-1620
	C-H	1400-1420
	C-N	1260-1310
	Pierścień 1,4-dwupodstawiony	800-830; 1000-1020
	Pier 1,2,4-trójpodstawiony	800-820; 880-900
Metylowe	C-H asymetryczne	2900-2960
	C-H symetryczne	2870-2890

### 6.3. Różnicowa mikrokalorymetria skaningowa (DSC)

Badania metodą różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej (DSC) prowadzono przy użyciu aparatu TA Instrument model Q100, rok prod. 2004, USA. Badania prowadzono w zakresie temperatur od -100 °C do 250 °C w trzech cyklach: a – pierwsze ogrzewanie, b – schładzanie, c – drugie ogrzewanie z szybkością 10 °C/min w atmosferze azotu z zastosowaniem standardowych tygli aluminiowych. Temperaturę zeszklenia ( $T_g$ ) odczytywano z wykresu w punkcie odpowiadającym połowie zmiany ciepła właściwego ( $\Delta c_p$ ). Z termogramów DSC temperaturę topnienia ( $T_m$ ) i krystalizacji ( $T_c$ ) wyznaczano w miejscu odpowiadającym maksimum endotermy i egzotermy. Entalpię topnienia ( $\Delta H_m$ ) oraz entalpię przemiany porządek-nieporządek w fazie twardej ( $\Delta H_3$ ) wyznaczono na podstawie zależności (VI).

$$\Delta H_p = \int_{t_1}^{t_2} \Delta Q dt \quad (\text{VI})$$

gdzie:

$\Delta H_p$  – entalpia przemiany (topnienia, przemiany porządek-nieporządek), J/g,

$\Delta Q$  – zmiana strumienia ciepła, Wg

$t$  – czas, s

## 6.4. Szerokokątowe rozproszenie promieniowania rentgenowskiego (WAXS)

Badania z zastosowaniem szerokokątowego rozproszenia promieniowania rentgenowskiego (WAXS) przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru Empyrean (PANalytical, Almelo, Hoandia). Stosowano promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$  o długości fali  $\lambda = 0,154$  nm. Zastosowano metodę pomiaru krokowego z kątami rozpraszania  $2\theta$  w zakresie od  $10$  do  $40^\circ$  i o wielkości kroku  $0,1^\circ$ .

Na podstawie badań WAXS analizowano ilość i położenie pików interferencyjnych pochodzących od komórek elementarnych struktury krystalicznej. Dla EPUR o dużej zawartości segmentów giętkich analiza WAXS służyła przede wszystkim do opisu fazy krystalicznej w domenach miękkich. Dla EPUR o dużej zawartości segmentów sztywnych analiza WAXS służy do opisu fazy krystalicznej w domenach twardych.

## 6.5. Oznaczanie właściwości fizycznych

### 6.5.1. Twardość

**Twardość wg Shore'a** otrzymanych materiałów oznaczono zgodnie z PN-EN ISO 868, stosując aparat Durometer Zwick 3100 firmy Zwick AG. Dla każdej próbki pomiar przeprowadzono 10-krotnie, każdorazowo w innym miejscu próbki, a ostateczny wynik stanowiła średnia wraz z obliczonym przedziałem ufności zgodnie z normą PN-ISO 2602.

### 6.5.2. Gęstość

**Gęstość** EPUR wyznaczano przy pomocy wagi hydrostatycznej firmy RadWag z Radomia. Dokonywano pomiaru ciężaru polimeru w powietrzu i w wodzie destylowanej o temperaturze  $20^\circ\text{C}$ . Gęstość w  $\text{g/cm}^3$  obliczano ze wzoru:



$$\rho = \frac{m_p \cdot \rho_c}{m_p - m_c}$$

Gdzie:  $m_p$  – masa próbki w powietrzu;  $m_c$  – masa próbki w wodzie destylowanej;  $\rho_c$  – gęstość wody destylowanej o temperaturze 20 °C.

Dla każdej próbki pomiar przeprowadzano 5-krotnie, a ostateczny wynik stanowiła średnia wraz z obliczonym przedziałem ufności zgodnie z normą PN-ISO 2602.

### 6.5.3. Lepkość istotna

W celu oszacowania średniej masy cząsteczkowej EPUR wykonano pomiary lepkości istotnej ( $[\eta]$ ). Lepkość tę wyznaczono przy użyciu wiskozymetru kapilarnego Ubbelohde'a ( $K = 0,00327$ ), w temp.  $30 \pm 0,05$  °C. Wyszuszone próbki EPUR rozpuszczono w 0,05 M LiBr/DMF w temp. 21 °C. Pomiary wykonano dla roztworów EPUR o stężeniu 0,5 g/dl [162]. Przed każdym badaniem roztwory termostatowano w łaźni wodnej przez 20 min. Dla każdego materiału pomiary były powtarzane tak długo, aż błąd względny pięciu kolejnych prób wynosił mniej niż 0,1 %. Szczegółowe procedury opisane są w normie PN-ISO 1628-1:2004. Lepkość względną ( $\eta_r$ ) i właściwą ( $\eta_{sp}$ ) wyznaczono dla pojedynczego stężenia i obliczono lepkość istotną z równania Salomona i Ciuty [163,164]:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c}$$

w którym  $c$  oznacza stężenie PUR w 0,05 M LiBr/DMF.

# Wyniki i dyskusja

## 7. Czynniki wpływające na zużycie ścierne elastomerów uretanowych

Jak wspomniano w części literaturowej, na zużycie ścierne EPUR może wpływać wiele czynników, a przede wszystkim: zróżnicowana budowa chemiczna substratów zastosowanych do syntezy poliuretanu, stosunek liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych (lub sumy grup hydroksylowych i aminowych, jeśli te ostatnie biorą udział w reakcji), warunki wygrzewania, masa cząsteczkowa oligomerolu, zawartość segmentów sztywnych w poliuretanie. Wszystkie z wymienionych czynników wpływają w zróżnicowany sposób na odmienną strukturę fizyczną, a co za tym idzie zróżnicowaną odporność na zużycie ścierne.

W poniższym rozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych mających na celu ustalenie wpływu wyżej wymienionych czynników na odmienną strukturę fizyczną i powiązanie z odpornością na zużycie ścierne.

### 7.1. Wpływ budowy chemicznej surowców zastosowanych do syntezy EPUR

#### 7.1.1. Budowa chemiczna oligomerolu stosowanego na segment giętki

Różnorodność oligomeroli stosowanych do syntezy EPUR jest bardzo duża. Mogą one różnić się budową chemiczną, masą cząsteczkową lub funkcjonalnością. Oligoeterodiole i oligoestrodiole stanowią najważniejszą grupę tych surowców. W dzisiejszych czasach, głównie do zastosowań biomedycznych, powszechnie używane są także oligowęglanodiolie [18,19]. Oczywistym wydaje się być założenie, iż odmienna budowa chemiczna segmentów giętkich w znacznym stopniu wpływa na właściwości mechaniczne EPUR, co potwierdza wiele wyników prac doświadczalnych [31,33,100,101,165]. Jednakże, wiele pytań związanych z korelacją struktury fizycznej i właściwościami mechanicznymi, a przede wszystkim odpornością na zużycie ścierne, wciąż pozostaje otwarta.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych, których celem było wyznaczenie wpływu odmiennej budowy chemicznej oligomeroli zastosowanych do syntezy i uzyskanej struktury fizycznej EPUR na ich odporność na zużycie ścierne. Zdecydowano się porównać trzy EPUR o dużej zawartości segmentów giętkich równej 70 %, różniące się rodzajem zastosowanego, liniowego oligomerolu o charakterze alifatycznym: oligoeterodiol (poli tlenek tetrametylenu, PTMO, DuPont), oligowęglanodiol (DESMOPHEN® C 2200, firmy Bayer) i

oligoestrodiole na bazie glikolu etylenowego i kwasu adypinowego (Polios 60/20, Purinova). Na segmenty sztywne zastosowano MDI i 1,4-butanodiol. Wszystkie oligomery charakteryzowały się tą samą masą cząsteczkową  $M_n = 2000$ . Stosunek stechiometryczny grup izocyjanianowych i hydroksylowych (stosunek NCO/OH) utrzymano na stałym poziomie - 1,05. Do syntezy zastosowano metodę dwuetapową omówioną w rozdziale 5.2. Specyfikację zastosowanych oligomerów zestawiono w tabeli 6. Skład i udział masowy zastosowanych reagentów zestawiono w tabeli 7. Wyznaczono twardość, gęstość i odporność na zużycie ściernie. Strukturę fizyczną oceniono na podstawie badań FTIR, DSC oraz WAXS.

Tabela 6. Specyfikacja oligomerów zastosowanych do syntez EPUR.

Oligomerol	Budowa chemiczna	Liczba hydroksylowa mgKOH/g	Liczba kwasowa mgKOH/g	Masa cząsteczkowa
PTMO	$\text{H}-\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right]_n-\text{OH}$	53 – 59	$\leq 0.05$	2000
DESMOPHEN ® C 2200	$\text{HO}-\text{R}-\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}\right]_n-\text{OH}$	53 – 59	$\leq 0.1$	2000
Polios 60/20	$\text{HO}-\text{R}-\text{O}-\left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}-\text{O}\right]_n-\text{H}$	54 – 58	$\leq 0.5$	2000

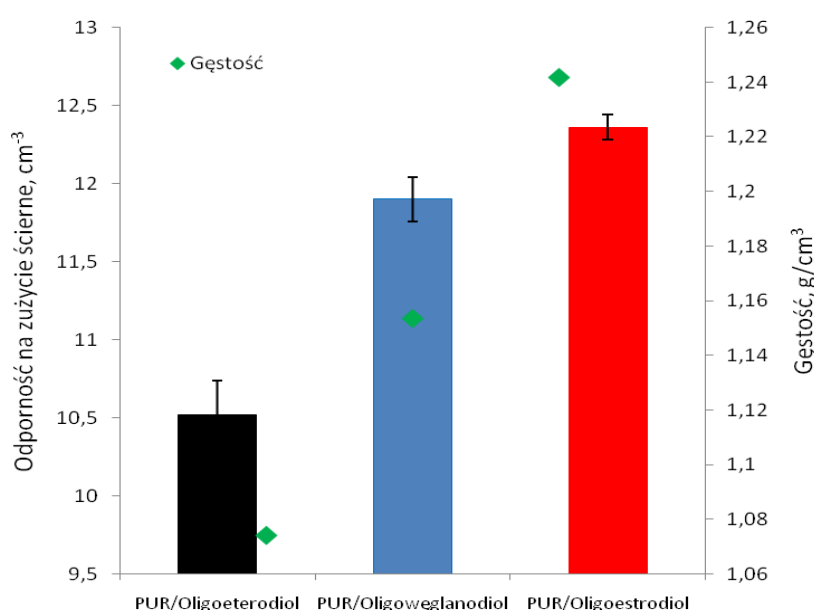
Tabela 7. Skład i udział masowy elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie oligomerów o różnej budowie chemicznej.

Materiał	Skład masowy, g/100 g PUR					Stosunek molowy: oligomerol/ izocyjanian/ przedłużacz
	Segment giętki			Segment sztywny		
	PTMO	DESMOPHEN ® C 2200	Polios 60/20	MDI	BD	
PUR/Oligoeterodiol	70.00	-	-	25.84	5.63	1.00/2.95/1.79
PUR/Oligowęglanodiol	-	70.00	-	25.84	5.63	1.00/2.95/1.79
PUR/Oligoestrodiole	-	-	70.00	25.84	5.63	1.00/2.95/1.79

Wyznaczoną odporność na zużycie ściernie oraz gęstość zestawiono w tabeli 8 oraz na rysunku 36.

Tabela 8. Odporność na zużycie ścierne, gęstość i twardość EPUR otrzymanych na bazie oligomeroli o różnej budowie chemicznej.

Materiał	Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	95 % przedział ufności	Odporność na zużycie ścierne, cm <sup>-3</sup>	95 % przedział ufności	Twardość, ShD
PUR/Oligoeterodiol	1.0740	0.0027	10.52	0.22	30
PUR/Oligowęglanodiol	1.1535	0.0082	11.90	0.14	37
PUR/Oligoestrodiole	1.2416	0.0158	12.36	0.08	32



Rys. 36. Odporność na zużycie ścierne i gęstość EPUR otrzymanych na bazie oligomeroli o różnej budowie chemicznej. Zaznaczono 95-proc. Przedział ufności.

Poliuretany otrzymane na bazie oligomeroli o różnej budowie chemicznej charakteryzowały się wyraźnie odmienną odpornością na zużycie ścierne. Największą odporność na zużycie ścierne wykazał poliuretan na bazie oligoestrodiole, następnie poliuretan otrzymany na bazie oligowęglanodiole. Poliuretan otrzymany na bazie oligoeterodiole wykazał zdecydowanie mniejszą odporność na ścieranie.

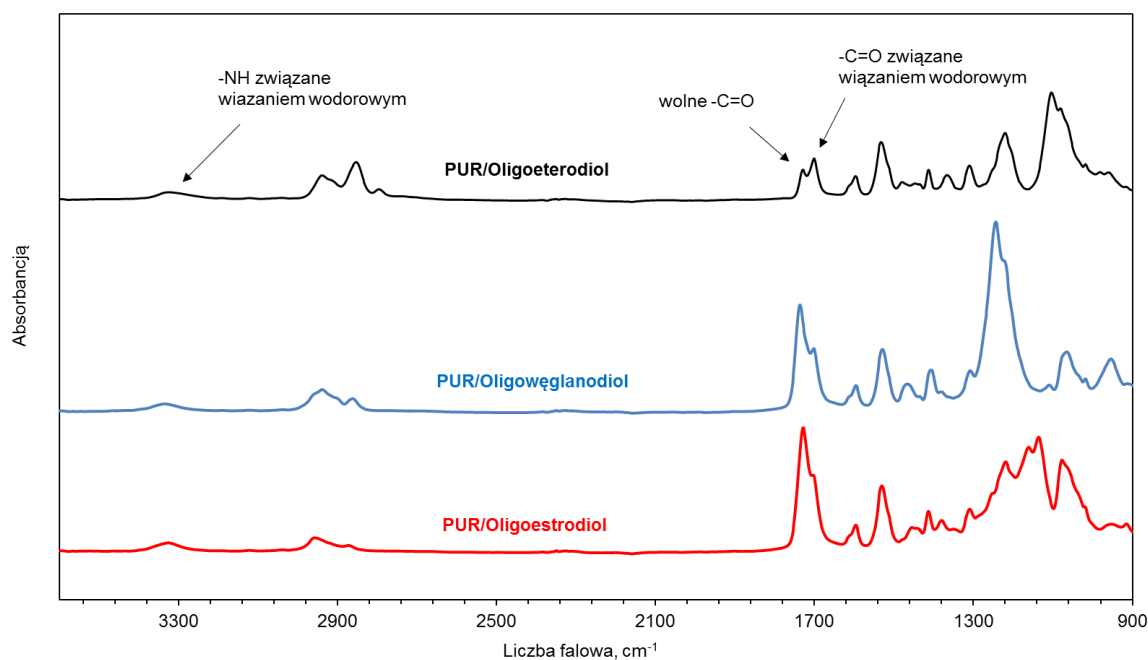
Analizowane materiały charakteryzowały się również odmienną gęstością. Podobnie do odporności na zużycie ścierne, największą gęstość wykazał poliuretan otrzymany na bazie oligoestrodiole, następnie poliuretan otrzymany na bazie oligowęglanodiole i oligoeterodiole.

Gęstość jest związana z koncentracją materii w jednostce objętości i jeżeli porównujemy łańcuchy główne to większa gęstość oznacza większe ich upakowanie, czyli mniejsze odległości

między łańcuchami. Wartości międzycząsteczkowych sił przyciągania van der Waalsa są proporcjonalne do odwrotności odległości między cząsteczkami w 6 potęgze. A więc, nawet nieznaczne różnice średniej gęstości materiałów mogą skutkować istotnymi zmianami właściwości fizycznych. Najlepszym przykładem jest polietylen dużej i małej gęstości (PEHD i PELD), które mają taki sam skład chemiczny i taką samą budowę elementarnej jednostki łańcucha głównego. Różnią się jedynie ilością rozgałęzień łańcucha głównego, które wpływają pośrednio na stopień upakowania łańcuchów w jednostce objętości, czyli gęstość. W temp. pokojowej różnice gęstości PEHD i PELD są niewielkie - rzędu  $0.03 \text{ g/cm}^3$ , jednakże tak niewielka różnica skutkuje ponad dwukrotnie większą wytrzymałością na rozciąganie oraz dwukrotnie większym modułem sprężystości PEHD w stosunku do PELD [2]. Należy jednak podkreślić, że wpływ różnic gęstości na właściwości polimeru powinno się dokonywać tylko dla polimerów o takiej samej budowie chemicznej a w kopolimerach dodatkowo o takim samym udziale segmentów łańcucha kopolimeru.

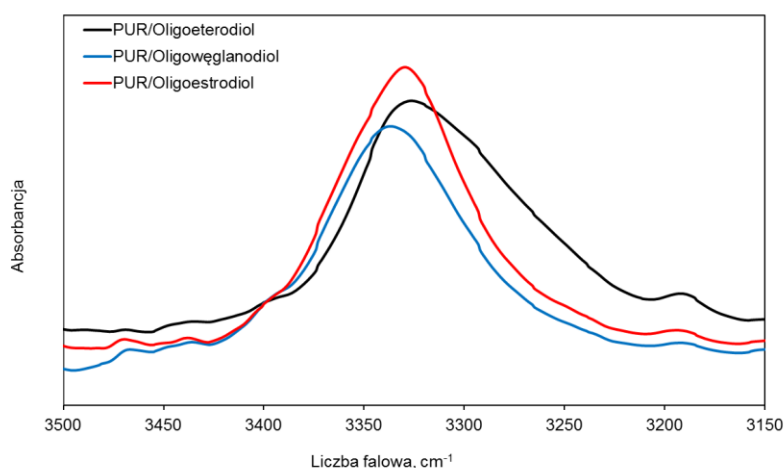
Analizowane EPUR charakteryzowały się odmienną budową chemiczną. EPUR otrzymane przy użyciu oligoestrodiołu i oligowęglanodiolu zawierają więcej atomów tlenu niż analogiczne materiały uzyskane przy użyciu oligoeterodiolu. Atomy tlenu charakteryzują się większą masą cząsteczkową niż węgiel i wodór, co jest pierwszą przyczyną większej gęstości EPUR otrzymanych przy użyciu oligoestrodiołu i oligowęglanodiolu niż analogicznych materiałów uzyskanych przy użyciu oligoeterodiolu. Drugą przyczyną jest fakt, że w poliestrouretanach i poliwęglanouretanach występuje grupa karbonylowa C=O. Tlen tej grupy wiąże się z wodorem wiązaniem wodorowym o większej energii niż tlen ugrupowania eterowego (C-O-C) w polieterouretanach. Można zatem stwierdzić, że w poliestrouretanach, które charakteryzują się największą gęstością, oddziaływania międzycząsteczkowe są silniejsze niż w analogicznych materiałach otrzymanych na bazie oligoeterodiolu. Ze względu na to, że oddziaływania wodorowe są znacznie silniejsze niż oddziaływania van der Waalsa to większa odporność na ścieranie EPUR z poliestrowymi segmentami giętkimi prawdopodobnie wynika z oddziaływań wodorowych występujących pomiędzy tlenem grup estrowych fazy miękkiej a wodorem przy atomach azotu grup uretanowych. Na poprawność powyższych wniosków wskazują wyniki badań uzyskane podczas analizy FTIR i DSC.

Budowa chemiczna otrzymanych elastomerów została potwierdzona przez analizę widm spektroskopii w podczerwieni, która pozwoliła także na ocenę stopnia separacji fazowej. Do pomiarów użyto próbek przygotowanych do wyznaczenia zużycia ściernego na aparacie Shoppera. Dla każdego materiału dokonano pomiaru pięciu próbek. Po zebraniu widma z każdego materiału automatycznie dokonywano korekty wpływu otoczenia. Polegało ono na odjęciu pików pochodzących przede wszystkim od pary wodnej unoszącej się w powietrzu. Interpretację poszczególnych pasm absorpcji prowadzono w oparciu o prace [17,71,158]. Na rysunku 37 przedstawiono widma FTIR zbadanych elastomerów uretanowych.



Rys 37. Widma FTIR elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie oligomeroli o różnej budowie chemicznej.

Na otrzymanych widmach analizowano przede wszystkim charakterystyczne dla EPUR obszary drgań w zakresie:  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2270 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1700 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ . Pierwszy obszar związany jest z drganiami rozciągającymi wiązań N-H znajdujących się w ugrupowaniach uretanowych segmentów sztywnych (rys. 38).



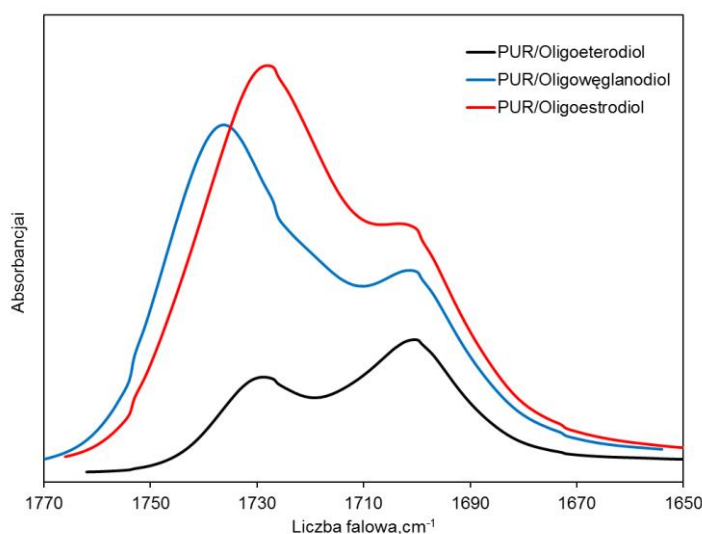
Rys 38. Widma FTIR w zakresie  $3150 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  dla elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie oligomeroli o różnej budowie chemicznej.

Szerokie pasmo, którego maksimum intensywności znajduje się przy ok.  $3320 \text{ cm}^{-1}$  dotyczy drgań rozciągających wiązań wodorowych między grupami NH i atomami tlenu grup

karbonylowych. Niesymetryczny kształt pasma dla poliuretanu otrzymanego przy użyciu oligoeterodiolu spowodowany jest obecnością dodatkowego drgania znajdującego się przy ok.  $3280\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązań N-H, których atom wodoru związany jest wiązaniami wodorowymi z atomami tlenu grup eterowych segmentów giętkich. Brak pasma przy  $3480\text{ cm}^{-1}$  dla wszystkich analizowanych materiałów, odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązań N-H wolnych grupy NH, wskazuje na to, że grupy te były prawie całkowicie związane wiązaniami wodorowymi.

Nie zaobserwowano pasma przy  $2270\text{ cm}^{-1}$ , pochodzącego od rozciągających drgań asymetrycznych grupy -NCO, co świadczy o całkowitym przereagowaniu tych grup w analizowanych materiałach.

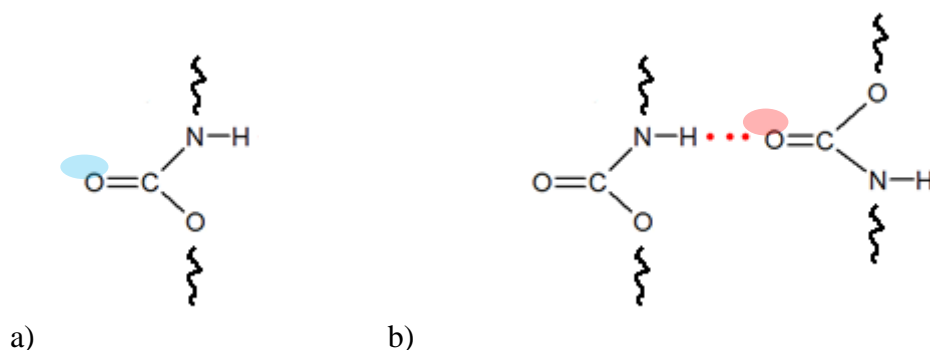
Na widmach występowały również dwa nałożone na siebie pasma drgań rozciągających wolnej i związanej wiązaniem wodorowym grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego (rys. 39), których maksima intensywności dla zbadanego polieterouretanu i poliostrouretanu występują odpowiednio przy  $1730$  i  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Dla poliuretanu otrzymanego na bazie oligowęglanodiolu maksimum intensywności pasma drgań rozciągających wolnej grupy karbonylowej przesunięte było delikatnie w kierunku wyższych wartości, tj.  $1740\text{ cm}^{-1}$ .



Rys 39. Widma FTIR w zakresie  $1650 - 1770\text{ cm}^{-1}$  dla elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie oligomeroli o różnej budowie chemicznej.

Wykorzystując wzajemny stosunek intensywności tych pasm możliwe jest oszacowanie gęstości wiązań wodorowych segmentów sztywnych oraz stopień wzajemnego związania segmentów sztywnych wiązaniami wodorowymi (stopień separacji fazowej, SSF) i stopień związania segmentów sztywnych z segmentami giętkimi (stopień wymieszania faz, SRF).

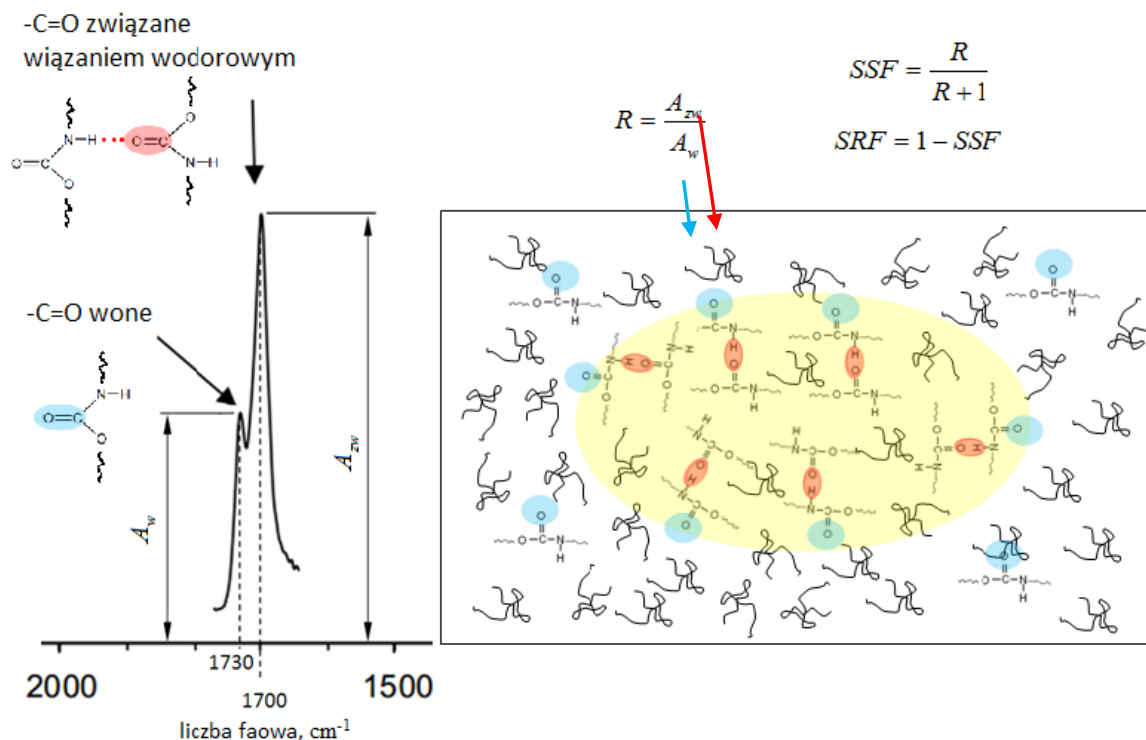
Struktura elastomerów uretanowych jest dwufazowa i składa się z wydzieleni fazy twardej zbudowanej z segmentów sztywnych oraz z fazy miękkiej zbudowanej z segmentów giętkich. Segmenty sztywne zawierają ugrupowania uretanowe (rys. 40). Liczba falowa związana z drganiami rozciągającymi grupy C=O (rys. 46a) z ugrupowania uretanowego wynosi  $1730\text{cm}^{-1}$ .



Rys. 40. Ugrupowania uretanowe a) grupy C=O z ugrupowania uretanowego b) wiązanie wodorowe pomiędzy wodorem związanym z atomem azotu i tlenem grupy karbonylowej.

Jeśli grupy uretanowe są dostatecznie blisko siebie, to tworzą wiązanie wodorowe (rys. 40b) pomiędzy wodorem związanym z atomem azotu i tlenem grupy karbonylowej  $\text{C}=\text{O}$ . Jeśli grupa karbonylowa jest związana wiązaniem wodorowym, wtedy liczba falowa związana z jej drganiami rozciągającymi przesuwa się w kierunku mniejszych wartości z  $1730\text{cm}^{-1}$  i wynosi  $1700\text{cm}^{-1}$  (rys. 41). Współczynnik absorpcji grupy C=O związanej i niezwiązanej jest taki sam, zatem zmiany w poziomie absorbancji (wysokości piku) wynikają ze zmiany ilości (stężenia) grup związanych i niezwiązanych. Umożliwia to wyznaczenie gęstości wiązań wodorowych segmentów sztywnych (indeks wiązań wodorowych, R) (rys. 41). Im większa wartość R tym więcej jest wiązań wodorowych, które są w fazie twardej. Ponadto, na podstawie wyznaczonego R możliwe jest obliczenie stopnia wzajemnego związania segmentów sztywnych wiązaniami wodorowymi (stopień separacji fazowej, SSF) oraz stopień związania segmentów sztywnych z segmentami giętkimi (stopień wymieszania faz, SRF). Wyznaczone wartości pozwalają w sposób pośredni na oszacowanie wielkości wydzieleni fazy twardej. Jeśli ilość wiązań wodorowych wzrasta w stosunku do grup niezwiązanych (wzrasta R) to rozmiar wydzieleni fazy twardej również rośnie. Przyczyną tego może być zwiększająca się sumaryczna objętość wydzieleni fazy twardej przez zwiększenie zawartości segmentów sztywnych lub wydzielenia mniejsze łączą się w większe, czyli koagulują.





Rys. 41. Schemat wyznaczania indeksu wiązań wodorowych ( $R$ ), stopnia separacji fazowej ( $SSF$ ) i stopnia wymieszania faz ( $SRF$ ) na przykładzie elastomerów uretanowych wykonując pomiary FTIR.

Należy jednak zauważyć, że dla segmentu giętkiego poliuretanów i poliwęglanouretanów charakterystyczne jest występowanie wiązania C=O z ugrupowania estrowego, którego widmo FTIR zlokalizowane jest pomiędzy 1720-1750  $cm^{-1}$  i które nakłada się na widmo wiązań C=O, pochodzących od grup uretanowych. Na intensywność pików dla poliuretanu 1730  $cm^{-1}$  i poliwęglanouretanu 1740  $cm^{-1}$  duży wpływ, obok grup karbonylowych ugrupowania uretanowego, mają grupy karbonylowe pochodzące od ugrupowania estrowego. Zdecydowano się obliczyć wskaźniki, tj. indeks wiązań wodorowych  $R$ ,  $SSF$  i  $SRF$  dla wszystkich materiałów, jednak nie należy porównywać materiałów z różnych grup. Uzyskane wartości charakteryzujące strukturę fazową materiałów umieszczono w tabeli 9.

Tabela 9. Indeks wiązań wodorowych ( $R$ ), stopień separacji fazowej ( $SSF$ ) i stopień wymieszania faz ( $SRF$ ) dla EPUR otrzymanych na bazie oligomeroli o różnej budowie chemicznej.

Materiał	$A_{1730}^*$	$A_{1700}^{**}$	$R^{***}$	$SSF$	$SRF$
PUR/Oligoeterodiol	0.1353	0.1831	1.35	0.58	0.42
PUR/Oligowęglanodiol	0.4147	0.2704	0.65	0.39	0.61
PUR/Oligoestrodol	0.5338	0.3313	0.62	0.38	0.62

\* $A_{1730}$ , intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego wolnych grup karbonylowych;

\*\* $A_{1700}$ , intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego grup karbonylowych związanych wiązaniami wodorowymi z grupami NH;

\*\*\* $R=A_{1700}/A_{1730}$ , indeks wiązań wodorowych.

Analizując otrzymane wskaźniki można stwierdzić, że poliestrouretan i poliwęglanouretan charakteryzują się znacznym stopniem wymieszania faz, odpowiednio 62 i 61 %, a więc w materiałach tych tworzy się duża ilość małych wydzieleni fazy twardej. Nieznacznie mniejsze wydzielenia fazy twardej występują w poliuretanie na bazie oligoestrodiołu.

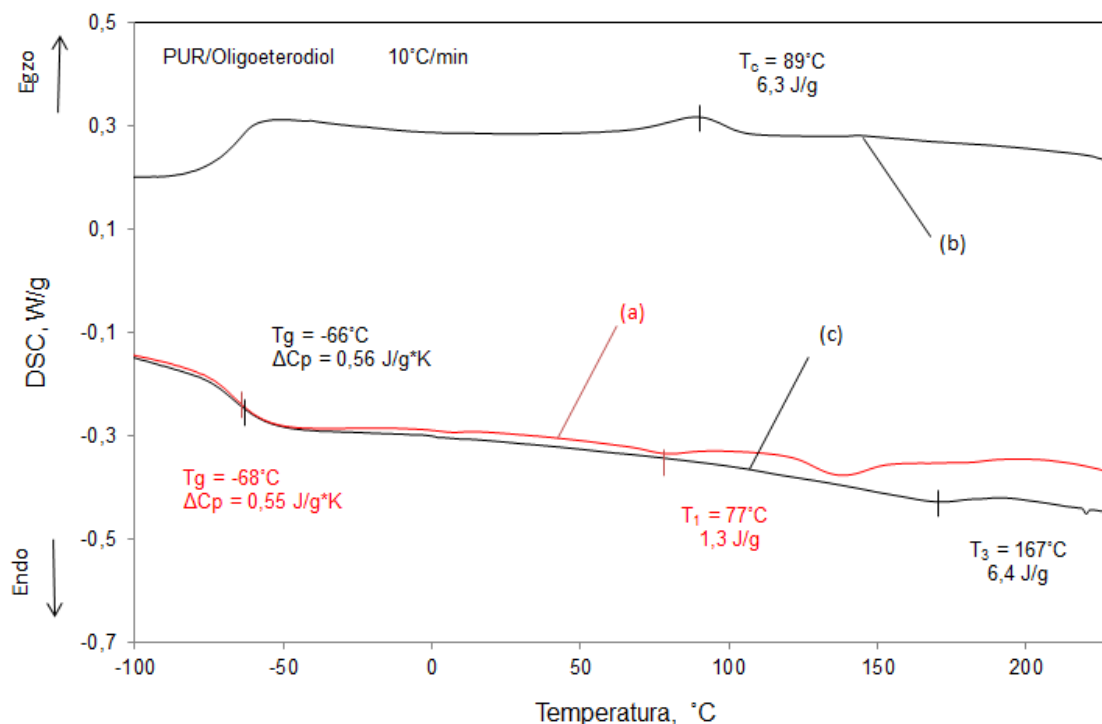
Niestety nie jest możliwe porównanie wyników otrzymanych dla poliestrouretanu i poliwęglanouretanu z polieterouretanem. Korzystając z danych literaturowych można jednak stwierdzić, że poliuretany otrzymane na bazie oligoeterodioli charakteryzują się zdecydowanie mniejszym stopniem wymieszania faz [19,33]. Poliuretan otrzymany przy użyciu oligoeterodioli charakteryzuje się stopniem wymieszania faz, ok 42 %. Oznacza to, że w materiale występują duże obszary bogate w segmenty sztywne, w których duża liczba grup N-H tworzy silne wiązania wodorowe z grupami karbonyłowymi.

Segmenty sztywne fazy twardej w EPUR odznaczają się dużą kohezją wskutek oddziaływań wodorowych pomiędzy ugrupowaniami uretanowymi. Jednakże, możliwe jest również występowanie wiązań wodorowych na granicy fazy twardej i miękkiej gdy grupy NH tworzą wiązania wodorowe z grupami estrowymi i eterowymi segmentów giętkich. Grupy te zdolne są do łączenia się przez wiązania wodorowe z wodorem grupy uretanowej lub, tworząc znacznie słabsze połączenie, z dowolnym wodorem z łańcucha polimeru. Należy zwrócić uwagę na to, że siła wiązań wodorowych grup NH ugrupowań uretanowych z grupami karbonyłowymi tych wiązań i wiązań estrowych jest zbliżona, natomiast wiązania wodorowe między grupami NH a atomami tlenu wiązań eterowych są od nich znacznie słabsze (ok. 6 razy) [17]. Ponadto, wiązanie estrowe obok udziału w silnych wiązaniach wodorowych z grupami uretanowymi wykazuje znaczną kohezję własną 12,1 kJ/mol [17]. Dla porównania wiązanie eterowe wykazuje energię kohezji 4,2 kJ/mol.

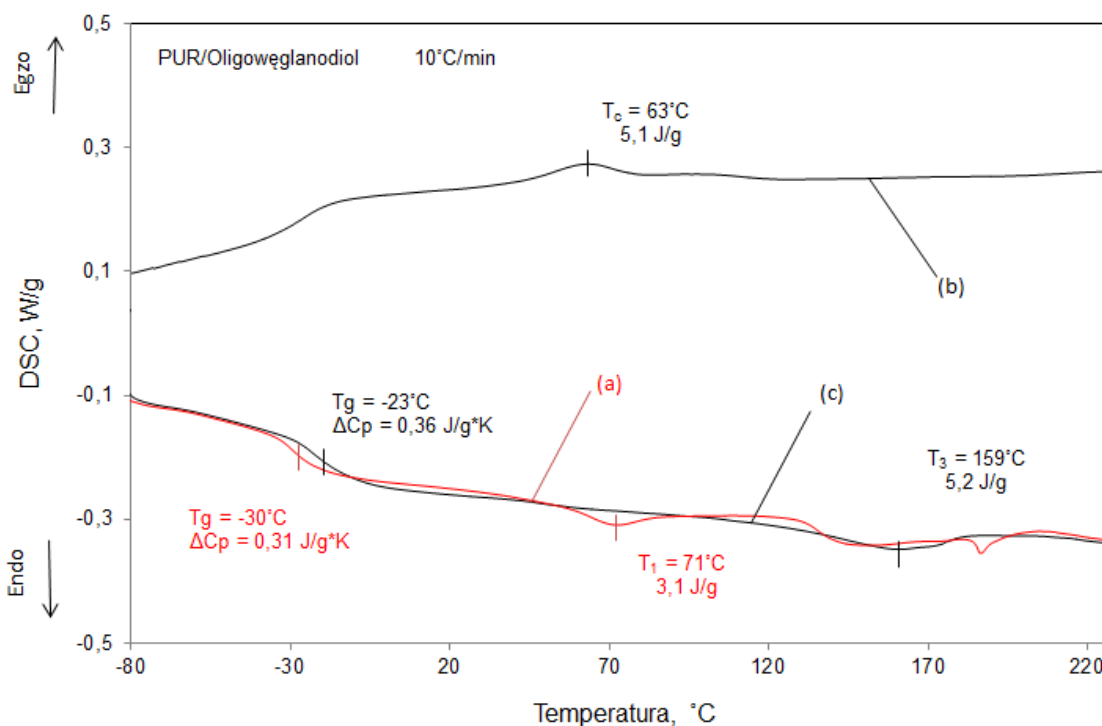
Struktura polieterouretanu charakteryzuje się dużymi obszarami bogatymi w segmenty sztywne o dużej energii kohezji. Jednakże na granicy fazy twardej i miękkiej występują znacznie słabsze wiązania, które tworzą się między grupami NH ugrupowania uretanowego segmentów sztywnych a atomami tlenu wiązań eterowych segmentów giętkich. Dla poliuretanów wytworzonych na bazie oligoestrodiołu i oligowęglanodioli siła wiązań segmentów sztywnych z giętkimi na granicy faz jest znacznie większa. Prawdopodobnie, ze względu na silniejsze oddziaływanie pomiędzy tlenem grup estrowych fazy miękkiej a wodorem przy atomach azotu grup uretanowych niż tlenu grup eterowych z tymi samymi grupami, odporność na zużycie ściernie jest większa dla elastomerów uretanowych wytworzonych z oligoestrodiołu i oligowęglanodioli. Poliestrową fazę miękką charakteryzują więc silniejsze oddziaływania na granicy faz: miękkiej i twardej. Ponadto, poliestrouretan w porównaniu z poliwęglanouretanem charakteryzował się nieznacznie większym

stopniem wymieszania faz, co oznacza, że ilość silnych wiązań na granicy faz dla poliuretanu jest również większa. Struktura taka pozytywnie wpływa na odporność na zużycie ścierne.

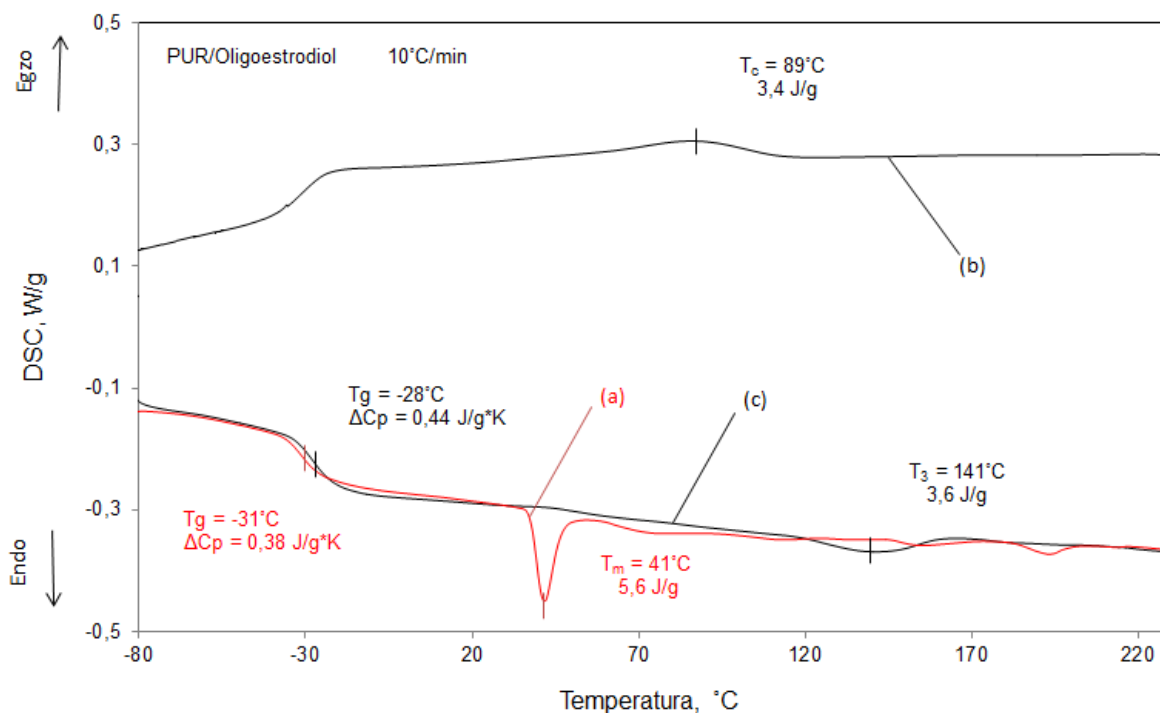
Oceny struktury fizycznej wykonanych polimerów dokonano również na podstawie termogramów DSC (rys. 42 - 44). W tabeli 10 zestawiono właściwości fizyczne istotne dla dalszej analizy materiałów.



Rys. 42. Krzywe DSC poliuretanu. a – pierwsze ogrzewanie, b – schładzanie, c – drugie ogrzewanie.



Rys. 43. Krzywe DSC poliwęglanourtanu. a – pierwsze ogrzewanie, b – schładzanie, c – drugie ogrzewanie.



Rys. 44. Krzywe DSC poliuretanu. a – pierwsze ogrzewanie, b – schładzanie, c – drugie ogrzewanie.

Tabela 10. Wybrane właściwości fizyczne EPUR wyznaczone na podstawie DSC.

Materiał	Pierwsze ogrzewanie				Drugie ogrzewanie			
	T <sub>g</sub> °C	ΔC <sub>p</sub> J/g*K	T <sub>m</sub> °C	ΔH <sub>m</sub> J/g	T <sub>g</sub> °C	ΔC <sub>p</sub> J/g*K	T <sub>3</sub> °C	ΔH <sub>3</sub> J/g
PUR/Oligoeterodiol	-68	0.55	-	-	-66	0.56	167	6.4
PUR/Oligowęglanodiol	-30	0.31	-	-	-23	0.36	159	5.2
PUR/Oligoestrodiole	-31	0.38	41	5.6	-28	0.44	141	3.6

Analizując termogramy DSC szczególną uwagę zwrócono na przebieg krzywej podczas pierwszego ogrzewania poliuretanów, gdyż istotne z punktu widzenia pracy doktorskiej była informacja o strukturze polimeru w czasie oznaczania odporności na zużycie ścierne. Dla pierwszego grzania, analizie poddano jedynie obszary odpowiadające zjawiskom zachodzącym w fazie miękkiej: przejście szkliste oraz topnienie struktur krystalicznych w fazie miękkiej.

Trudności w interpretacji zjawisk zachodzących podczas pierwszego grzania związanych z występowaniem multipików endotermicznych, powyżej temp 50 °C, spowodowały iż zrezygnowano z analizy krzywych powyżej tej temperatury. Na termogramach DSC, podczas pierwszego grzania, obserwowano kilka pików endotermicznych, na położenie których znaczny wpływ miała historia termiczna materiałów. Pierwszy pik w zakresie temp. 50-80 °C, następny pojedynczy lub podwójny pik występujący powyżej temp., w której materiały były wygrzewane, tj. 120 °C. Niestety w

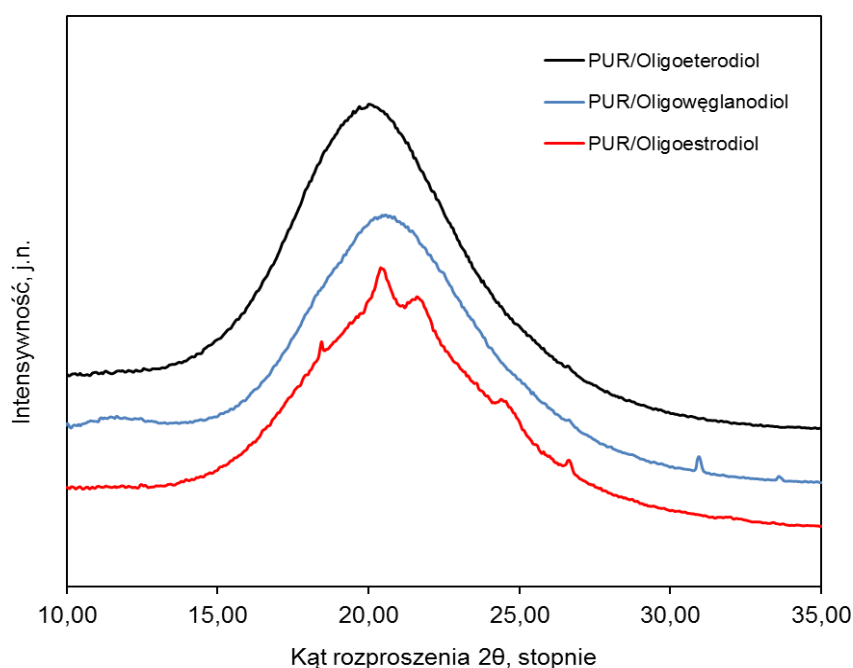
literaturze, interpretacja zjawisk zachodzących w wyżej wymienionych zakresach temp. jest niejednoznaczna. Przykładowo, część prac wskazuje na to, że endotermie te związane są z przemianą „porządek-nieporządek” segmentów sztywnych o różnej długości. W pierwszym zakresie temp. dochodzi do rozrywania sieci fizycznej z segmentów krótszych, natomiast powyżej temp. 120 °C z segmentów dłuższych [166-168]. W innych pracach, endoterma występująca w zakresie temp 50-80 °C wiązana jest z przemianą „porządek-nieporządek” segmentów sztywnych występujących na granicy faz [169] lub przemianą związaną z relaksacją segmentów w obszarze interfazy, będącej mieszaniną segmentów sztywnych i giętkich [170,171].

Na krzywych DSC dla pierwszego przebiegu ogrzewania dla wszystkich EPUR, wyraźnie widoczne są efekty cieplne związane z przejściem szklistym w fazie miękkiej. Porównując te efekty z efektami cieplnymi amorficznego PTMO ( $\Delta C_p = 0.79 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  i  $T_g = -84^\circ\text{C}$ ) oraz poliestru alifatycznego „poly(butylene adipate)” ( $\Delta C_p = 0.71 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  i  $T_g = -74$ ) [172] można stwierdzić, że poliuretan otrzymany na bazie oligoeterodiolu charakteryzuje się największą ruchliwością segmentów giętkich w fazie miękkiej. Dla polieterouretanu (rys. 42) zaobserwowano znaczny, w porównaniu z amorficznym PTMO, efekt cieplny związany z przejściem szklistym  $\Delta C_p = 0.55 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  w temp.  $-68^\circ\text{C}$ . Efekt cieplny związany z przejściem szklistym poliwęglanouretanu i poliestrouretanu, odpowiednio  $\Delta C_p = 0.31 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  i  $\Delta C_p = 0.38 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ , jest dwukrotnie mniejszy a temperatury przejścia szklistego są zdecydowanie wyższe. Wyższa temperatura zeszklenia świadczy o ograniczonej ruchliwości segmentów giętkich w fazie miękkiej tych materiałów. Ponadto, dla poliestrouretanu, zaobserwowano endotermiczny pik związany z topnieniem fazy krystalicznej w fazie miękkiej ( $T_m$  – temperatura topnienia fazy miękkiej,  $\Delta H_m$  - zmiana entalpii w trakcie topnienia fazy miękkiej). Oznacza to, że w fazie miękkiej poliestrouretanu występuje faza krystaliczna, która w zdecydowany sposób wpływa na zmniejszenie ruchliwości i usztywnienie łańcuchów polimerowych fazy miękkiej. Mniejsza ruchliwość łańcuchów polimerowych oznacza większe ich upakowanie, czyli mniejsze odległości pomiędzy łańcuchami i jednocześnie silniejsze oddziaływania międzycząsteczkowe.

Analizując przebieg krzywych drugiego ogrzewania, zaobserwowano że temperatury przejścia szklistego fazy miękkiej wszystkich materiałów są nieco wyższe w porównaniu z temperaturami obserwowanymi dla pierwszego grzania. Jednocześnie efekt zmiany ciepła właściwego przejścia szklistego dla drugiego grzania jest większy, co wskazuje na zmniejszenie ilości uporządkowanej struktury w fazie miękkiej. Ponadto, podczas drugiego ogrzewania poliestrouretanu nie zaobserwowano endotermicznego piku związanego z topnieniem fazy krystalicznej w fazie miękkiej. Prędkość chłodzenia materiału wynosząca  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  mogła być zbyt duża do krystalizacji fazy miękkiej.

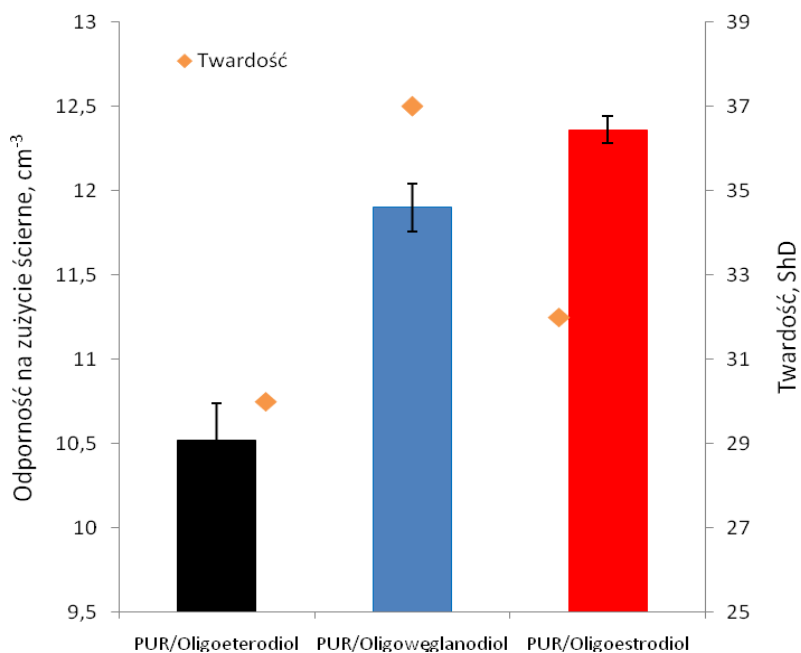
Endotermiczny pik, obserwowany w zakresie temp. 140-170 °C, związany jest z przemianą porządek-nieporządek w fazie twardej. Entalpia tej przemiany  $\Delta H_3$  wskazuje na występowanie największej zawartości uporządkowanych struktur w fazie twardej dla polieterouretanu.

Strukturę fizyczną elastomerów oceniono także na podstawie analizy dyfraktogramów szerokokątowego (WAXS) rozproszenia promieniowania rentgenowskiego. Dyfraktogramy WAXS elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie oligomeroli o różnej budowie chemicznej (rys. 45) poddano analizie w celu określenia ilości i położenia pików interferencyjnych pochodzących od komórek elementarnych struktury krystalicznej. Dla EPUR o dużej zawartości segmentów giętkkich analiza WAXS służy przede wszystkim do opisu fazy krystalicznej w domenach miękkich [173]. Jedynie dla EPUR otrzymanego na bazie oligoestrodiołu zaobserwowano piki dyfrakcyjne, których pozycje pokrywają się z danymi literaturowymi dotyczącymi struktury krystalicznej poliestru alifatycznego [174-176]. Oznacza to, że jedynie w fazie miękkiej poliesterouretanu występuje faza krystaliczna, co jest potwierdzeniem wyników uzyskanych w badaniach DSC. Pozostałe materiały charakteryzują się strukturą amorficzną.



Rys. 45. Dyfraktogramy WAXS elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie oligomeroli o różnej budowie chemicznej.

Wyznaczoną twardość materiałów zestawiono w tabeli 8 oraz w zestawieniu z odpornością na zużycie ścierne na rys. 46.



Rys. 46. Zużycie ścierne i twardość EPUR otrzymanych na bazie oligomeroli o różnej budowie chemicznej. Zaznaczono 95-proc. Przedział ufności.

Twardość oznaczono przede wszystkim w celu sprawdzenia poprawności postawionej hipotezy badawczej (makroskopowa twardość nie jest decydującym czynnikiem wpływającym na zużycie ścierne EPUR lecz budowa chemiczna i struktura fizyczna). Analizując wyniki badań zestawione w tabeli 8 i na rys. 46 można stwierdzić, że struktura fizyczna EPUR w różnicowany sposób wpływa na makroskopową twardość i odporność na zużycie ścierne, co wskazuje na poprawność przedstawionej hipotezy. Poliuretan otrzymany na bazie oligoeterodiolu wykazał najmniejszą twardość wśród zbadanych materiałów. Właściwość tą można tłumaczyć słabszymi oddziaływaniami, które tworzą się między grupami NH ugrupowania uretanowego segmentów sztywnych a atomami tlenu wiązań eterowych segmentów giętkich oraz działaniem przegubowym tlenu eterowego (większa giętkość konformacyjna). Wiązanie eterowe nadaje EPUR większą giętkość i elastyczność oraz mniejszą twardość [17]. Porównując EPUR otrzymane na bazie oligowęglanodiolu i oligoestrodiole można zaobserwować, że poliwęglanourethane charakteryzuje się większą twardością lecz mniejszą odpornością na zużycie ścierne. Większa twardość tego materiału prawdopodobnie wynika z większych wydzieleni uporządkowanych struktur w fazie twardej, o czym świadczy większy SSF wyznaczony w badaniu FTIR oraz większa entalpia przemiany porządek-nieporządek w fazie twardej  $\Delta H_3$  wyznaczona w badaniu DSC. Mniejsze uporządkowanie łańcuchów polimerowych w fazie miękkiej niż w poliesterourethane oraz mniejsza ilość silnych oddziaływań

wodorowych na granicy fazy twardej i miękkiej jest przyczyną mniejszej odporności na zużycie ściernie.

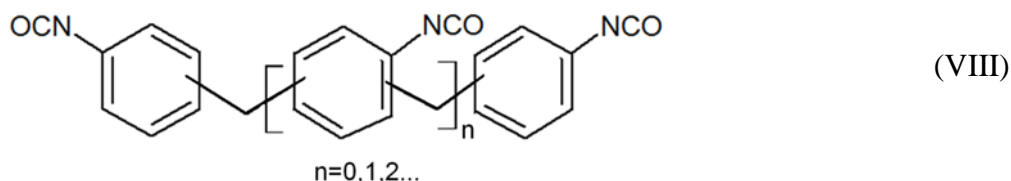
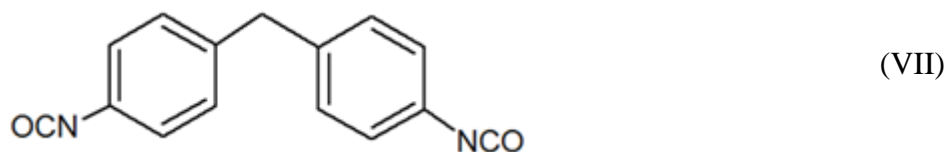
Podsumowując, ze względu na silniejsze oddziaływanie pomiędzy tlenem grupy karbonylowej estrowej fazy miękkiej a wodorem przy atomach azotu grup uretanowych niż tlenu grup eterowych z tymi samymi grupami, odporność na zużycie ściernie jest większa dla elastomerów uretanowych wytworzonych z oligoestrodiolei i oligowęglanodiolei niż analogicznych materiałów wytworzonych z oligoeterodiolei. Poliostrouretany w porównaniu poliwęglanouretanem charakteryzował się większym SRF. Oznacza to, że na granicy fazy miękkiej i twardej występowała większa ilość silnych wiązań wodorowych. Większa ilość silnych wiązań wodorowych występujących pomiędzy segmentami sztywnymi a giętkimi na granicy faz powoduje większą odporność na zużycie ściernie.

### 7.1.2. Budowa chemiczna izocyjanianu stosowanego na segment sztywny

Do syntezy lanych elastomerów uretanowych o znacznej wytrzymałości mechanicznej często stosowane są izocyjaniany aromatyczne. Najczęściej stosowanym izocyjanianem jest monomeryczny diizocyjanian difenylometanu (m-MDI, wzór VII), który charakteryzuje się symetryczną budową cząsteczki. W niektórych przypadkach stosowany jest znacznie od niego tańszy polimeryczny izocyjanian (p-MDI, wzór VIII), który stanowi mieszaninę izomerów i homologów o braku symetryczności i powtarzalności w budowie cząsteczek. Różnice w budowie chemicznej PUR otrzymanego z polimerycznego lub monomerycznego MDI powinny skutkować odmienną strukturą fizyczną, która w znaczny sposób wpłynie na zróżnicowanie odporności na zużycie ściernie. Brak symetryczności i powtarzalności w budowie cząsteczek p-MDI powoduje brak zdolności jego do krystalizacji. Przypuszcza się zatem, że utrudniony będzie również proces porządkowania w domenach, rozseparowanego na fazy kopolimeru uretanowego. Używany w technice m-MDI składa się natomiast w 98 % z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu i charakteryzuje się symetryczną budową cząsteczki. W zależności od udziału tworzy w elastomerze domeny krystaliczne lub pseudokrystaliczne, które odznaczają się dużą kohezją. Oddziaływania fizyczne i wiązania wodorowe nie są tak silne jak wiązania atomowe usieciowanego materiału (poliuretan z udziałem p-MDI), jednak jak wykazano w pracach [25,111,135] usieciowany elastomer uretanowy z p-MDI nie wykazuje granicy plastyczności, przez co mocno zmniejsza się odporność na rozrywanie. Badania opisane w niniejszym rozdziale pozwoliły ocenić, czy stosowanie izocyjanianu o funkcyjności



większej niż dwa (p-MDI), ze względu na jego niższą cenę i zdolność do sieciowania, jest właściwym kierunkiem do otrzymywania EPUR o znacznej odporności na zużycie ścierne.

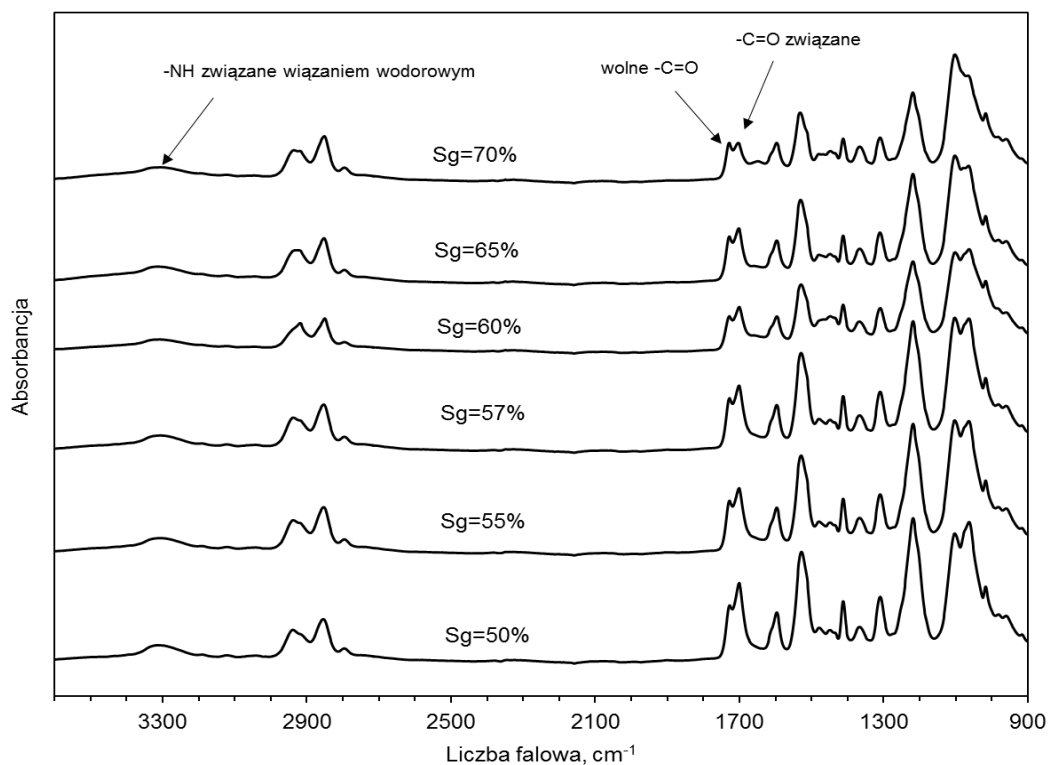


W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych, których celem było wyznaczenie wpływu odmiennej budowy chemicznej izocyjanianu zastosowanego do syntezy i uzyskanej struktury fizycznej EPUR na odporność na zużycie ścierne. Ponadto, oceniono wpływ zawartości segmentów giętkich na strukturę fizyczną i zużycie ścierne. Porównano dwie serie EPUR o różnej zawartości polieterowych segmentów giętkich. W pierwszej serii izocyjanianem zastosowanym do syntezy EPUR był p-MDI o zawartości grup NCO wynoszącej  $30.5 \pm 1.0$  % wag., gęstości  $1.21 \text{ g/cm}^3$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), lepkości  $125 \text{ mPas}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (specflex NE113, Dow Chemical). W drugiej serii zastosowano techniczny monomeryczny 4,4'-diizocyjaniandifenylometanu (m-MDI) o czystości 98%, (Sigma-Aldrich). Jako przedłużacz łańcucha stosowano 1,4-butanodiol. Na segment giętki użyto oligoeterodiol PTMO o masie cząsteczkowej  $M_n=1000$  (Terathane®1000, Du Pont). EPUR z udziałem p-MDI syntezowane były jednoetapowo, natomiast do syntezy EPUR na bazie m-MDI zastosowano metodę dwuetapową. Obydwie metody omówiono w rozdziale 5.2. Skład i udział masowy zastosowanych reagentów zestawiono w tabeli 11. Wyznaczono twardość, gęstość i odporność na zużycie ścierne. Strukturę fizyczną oceniono na podstawie badań FTIR oraz DSC.

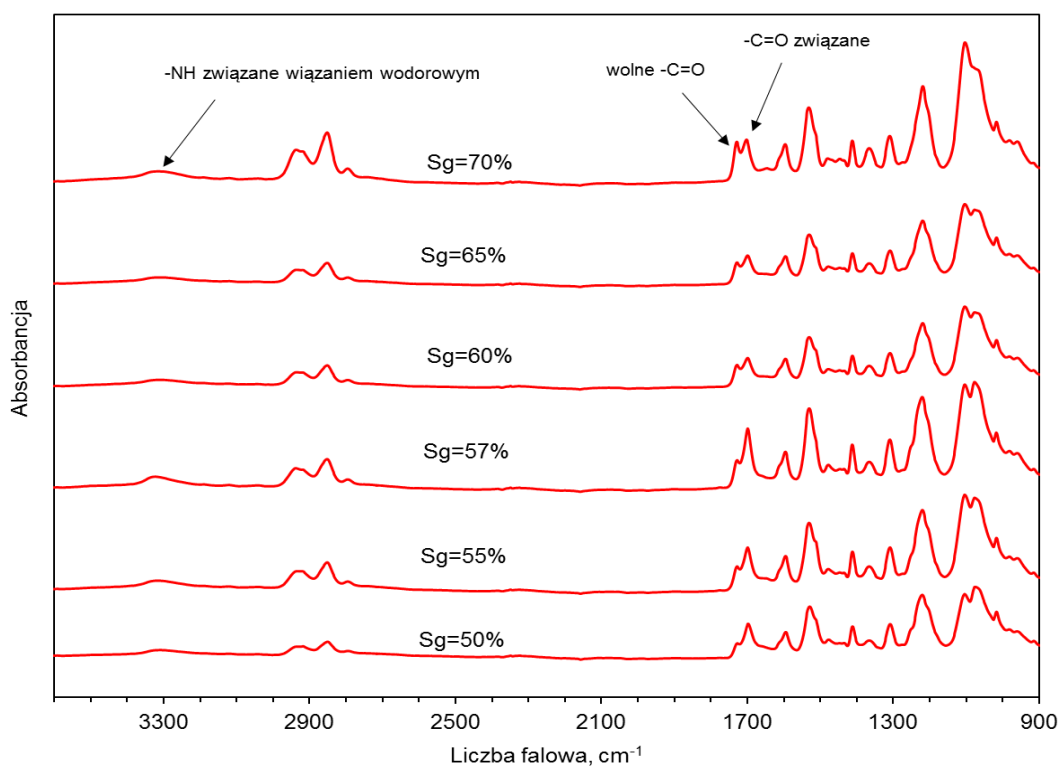
Tabela 11. Skład i udział masowy elastomerów uretanowych różniących się budową chemiczną izocyjanianu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich.

Nazwa serii	Zawartość segmentów giętkich, % wag.	Skład na 100g PUR				molowo: oligomerol/izocyjanian/przedłużacz
		Segment giętki, g	Segment sztywny, g			
			PTMO, M=1000	m-MDI	p-MDI	
PUR/p-MDI	50	50.00	-	41.10	8.90	1/2.98/1.98
	55	55.00	-	37.67	7.33	1/2.48/1.48
	57	57.00	-	36.29	6.71	1/2.31/1.31
	60	60.00	-	34.24	5.76	1/2.07/1.07
	65	65.00	-	30.80	4.20	1/1.72/0.72
	70	70.00	-	27.37	2.63	1/1.42/0.42
PUR/m-MDI	50	50.00	40.07	-	9.93	1/3.31/2.21
	55	55.00	36.73	-	8.27	1/2.67/1.67
	57	57.00	35.39	-	7.61	1/2.48/1.48
	60	60.00	33.38	-	6.62	1/2.23/1.23
	65	65.00	30.04	-	4.96	1/1.85/0.85
	70	70.00	26.69	-	3.31	1/1.53/0.53

Budowa chemiczna otrzymanych elastomerów została potwierdzona przez analizę widm spektroskopii w podczerwieni FTIR, która pozwoliła także na ocenę stopnia separacji fazowej. Na rysunku 47 i 48 przedstawiono widma FTIR elastomerów uretanowych otrzymanych z p-MDI i m-MDI o różnej zawartości polieterowych segmentów giętkich.



Rys 47. Widma FTIR elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie p-MDI o różnej zawartości segmentów giętkich (Sg).

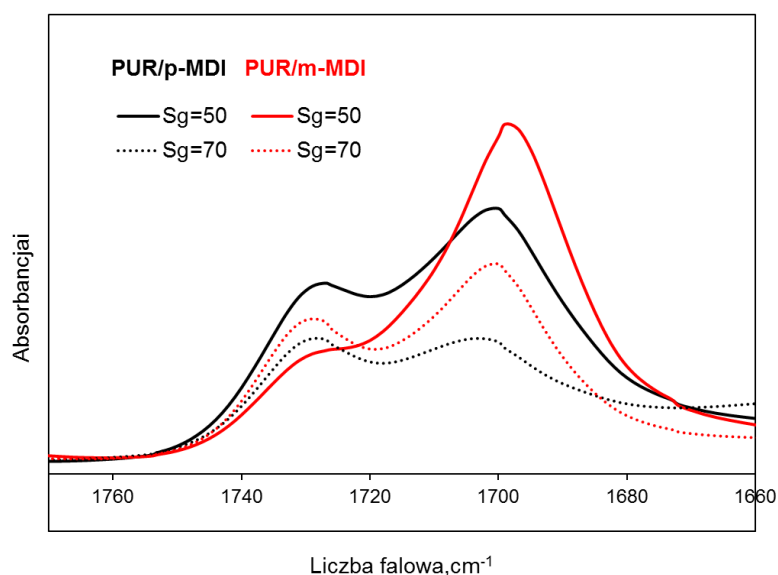


Rys 48. Widma FTIR elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie m-MDI o różnej zawartości segmentów giętkich (Sg).

Na otrzymanych widmach obserwowano charakterystyczne dla EPUR pasma m.in. w zakresie:  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  związane z drganiami rozciągającymi wiązań N-H znajdujących się w ugrupowaniach uretanowych segmentów sztywnych. Dla wszystkich analizowanych materiałów obserwowano szerokie pasmo, którego maksimum intensywności znajduje się przy ok.  $3320 \text{ cm}^{-1}$  i dotyczy drgań rozciągających wiązań wodorowych między grupami NH i atomami tlenu grup karbonylowych. Nie obserwowano natomiast pasm przy  $3480 \text{ cm}^{-1}$ , odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań N-H grup NH nie związanych wiązaniem wodorowym. Oznacza to, że grupy NH były całkowicie związane wiązaniami wodorowymi.

Dla wszystkich materiałów nie obserwowano pasma przy  $2270 \text{ cm}^{-1}$ , pochodzącego od rozciągających drgań asymetrycznych grupy -NCO, co świadczy o całkowitym przereagowaniu tych grup.

Na widmach występowały dwa nałożone na siebie pasma drgań rozciągających wolnej i związanej wiązaniem wodorowym grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego, których maksima intensywności występowały odpowiednio przy  $1730$  i  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Wykorzystując wzajemny stosunek intensywności tych pasm oszacowano gęstość wiązań wodorowych segmentów sztywnych R oraz stopień separacji fazowej SSF i stopień wymieszania faz SRF. Uzyskane wartości charakteryzujące strukturę fazową materiałów umieszczono w tabeli 12. Dla lepszego zobrazowania różnic w intensywności omawianych pasm na rys 49 zestawiono widma FTIR w zakresie  $1660 - 1770 \text{ cm}^{-1}$  dla EPUR otrzymanych z p-MDI i m-MDI o skrajnych zawartościach segmentów giętkich tj. 50 % i 70 %.



Rys. 49. Widma FTIR w zakresie  $1660 - 1770 \text{ cm}^{-1}$  dla elastomerów uretanowych różniących się budową chemiczną izocyjanianu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich.

Tabela 12. Indeks wiązań wodorowych (R), stopień separacji fazowej (SSF) i stopień wymieszania faz (SRF) dla EPUR różniących się budową chemiczną izocyjanianu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich.

Nazwa serii	Zawartość segmentów giętkich, wag. %	A <sub>1730</sub> <sup>*</sup>	A <sub>1700</sub> <sup>**</sup>	R <sup>***</sup>	SSF	SRF
PUR/p-MDI	50	0.1547	0.2313	1.5	0.6	0.4
	55	0.1701	0.2205	1.3	0.56	0.44
	57	0.1627	0.2081	1.28	0.56	0.44
	60	0.1074	0.1386	1.29	0.56	0.44
	65	0.1379	0.1664	1.21	0.55	0.45
	70	0.1137	0.115	1.01	0.5	0.5
PUR/m-MDI	50	0.0552	0.1117	2.02	0.67	0.33
	55	0.08	0.1383	1.73	0.63	0.37
	57	0.0705	0.0937	1.33	0.57	0.43
	60	0.0903	0.1152	1.28	0.56	0.44
	65	0.0985	0.1252	1.27	0.56	0.44
	70	0.1233	0.1306	1.06	0.51	0.49

\*A<sub>1730</sub>, intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego wolnych grup karbonylowych;

\*\*A<sub>1700</sub>, intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego grup karbonylowych związanych wiązaniami wodorowymi z grupami NH;

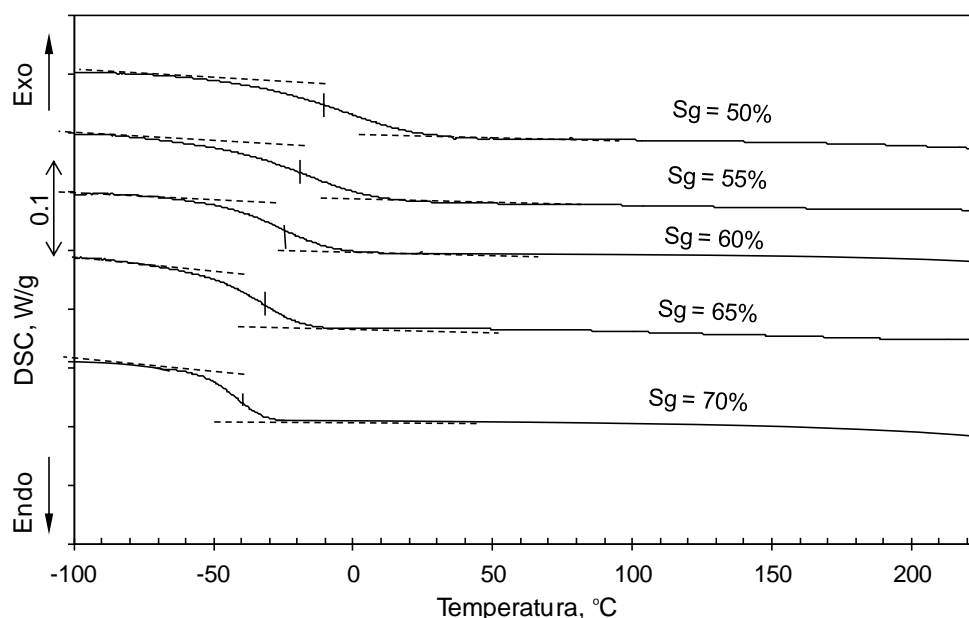
\*\*\*R=A<sub>1700</sub>/A<sub>1730</sub>, indeks wiązań wodorowych.

Analizując otrzymane wskaźniki można stwierdzić, że elastomery uretanowe syntezowane na bazie m-MDI charakteryzują się większym stopniem separacji fazowej niż analogiczne materiały otrzymane z p-MDI. Oznacza to, że w EPUR otrzymanych z m-MDI występują większe obszary wydzielen bogatych w segmenty sztywne, w których duża liczba grup N-H tworzy silne wiązania wodorowe z grupami karbonylowymi. Występowanie większych wydzielen fazy twardej z całą pewnością wynika z symetryczności m-MDI i braku węzłów rozgałęziających w segmencie sztywnym, które musi zawierać faza twarda EPUR z p-MDI. Z p-MDI, który jest mieszaniną izomerów i homologów, ze względu na średnią funkcyjność większą niż 2 – przeważnie ok. 2.7 – otrzymuje się elastomery o strukturze usieciowanej bądź silnie rozgałęzionej. W segmentach sztywnych występują rozgałęzienia i zachodzi sieciowanie. Ze względu na brak symetryczności i powtarzalności w budowie cząsteczek p-MDI utrudnione jest tworzenie uporządkowania w domenach rozseparowanego na fazy materiału. Elastomery otrzymane z p-MDI charakteryzują się więc większym stopniem wymieszania faz.

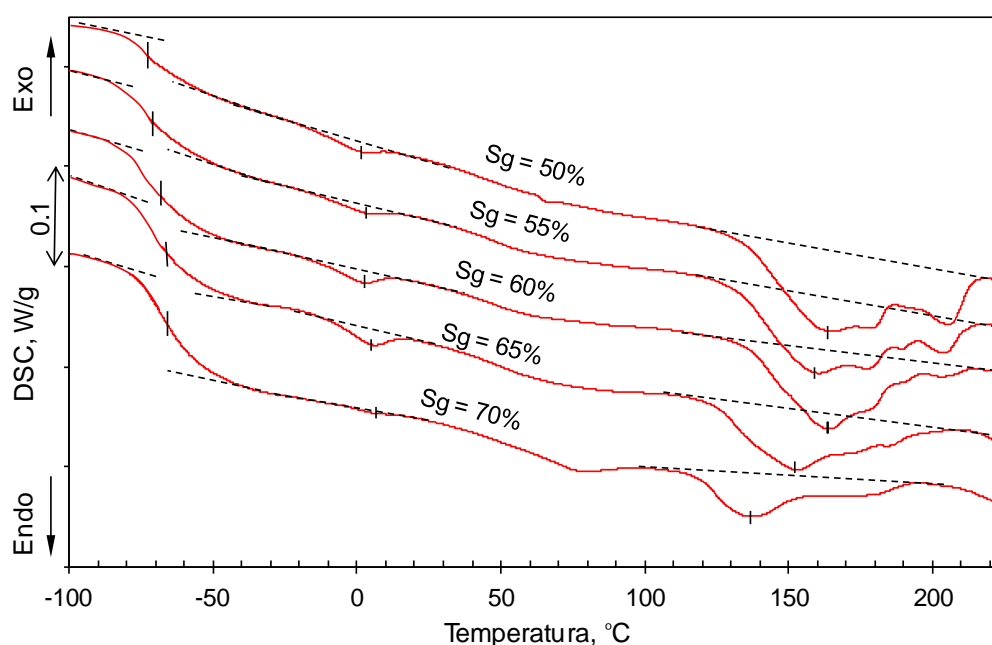
Stopień separacji fazowej związany jest nie tylko z budową chemiczną izocyjanianu zastosowanego do syntezy ale też z zawartością segmentów giętkich w EPUR. Dla obydwu serii materiałów obserwowano wzrost SSF wraz ze zmniejszaniem zawartości segmentów giętkich. A

więc występowanie w EPUR większej zawartości segmentów sztywnych powoduje tworzenie się w materiale większych obszarów bogatych w te segmenty.

Oceny struktury fizycznej wykonanych polimerów dokonano również na podstawie termogramów DSC. W tabeli 13 zestawiono właściwości fizyczne istotne dla dalszej analizy materiałów. Krzywe DSC zestawiono na rysunkach 50 i 51.



Rys. 50. Krzywe DSC dla elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie p-MDI o różnej zawartości segmentów giętkich (Sg).



Rys. 51. Krzywe DSC dla elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie m-MDI o różnej zawartości segmentów giętkich (Sg).

Tabela 13. Wybrane właściwości fizyczne EPUR wyznaczone na podstawie DSC dla elastomerów uretanowych charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanianowym.

Nazwa serii	Zawartość segmentów giętkich, % wag.	T <sub>g</sub> °C	ΔC <sub>p</sub> J/g*K	T <sub>m</sub> °C	ΔH <sub>m</sub> J/g	T <sub>3</sub> °C	ΔH <sub>3</sub> J/g
PUR/p-MDI	50	-11	0.55	-	-	-	-
	55	-21	0.54	-	-	-	-
	60	-28	0.51	-	-	-	-
	65	-30	0.49	-	-	-	-
	70	-40	0.48	-	-	-	-
PUR/m-MDI	50	-72	0.23	1	0.72	164	22.60
	55	-71	0.32	3	0.53	159	20.17
	60	-70	0.38	3	0.69	164	15.96
	65	-69	0.52	5	0.92	152	11.92
	70	-68	0.61	6	0.12	143	9.57

Na krzywych DSC dla elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie p-MDI (rys. 50), widoczne są jedynie efekty cieplne związane z przejściem szklistym w fazie miękkiej. Nie obserwowano efektów cieplnych związanych z topnieniem uporządkowanych struktur w fazie miękkiej jak i twardej. Wskazuje to na usieciowanie materiałów i brak uporządkowanych struktur krystalicznych. Efekty cieplne związane z przejściem szklistym w fazie miękkiej wskazują na ograniczoną ruchliwość segmentów giętkich w tej fazie, gdyż temperatury przejścia szklistego są zdecydowanie wyższe (T<sub>g</sub> = od -11 do -40 °C) niż amorficznego PTMO (T<sub>g</sub> = -84 °C) [172]. Analizując omawiane efekty w zależności od zawartości segmentów giętkich można stwierdzić, że ruchliwość segmentów giętkich w fazie miękkiej maleje wraz ze zmniejszaniem zawartości tych segmentów. Wskazuje na to większa temperatura zeszklenia dla EPUR o mniejszej zawartości segmentów giętkich.

Dla elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie m-MDI obserwowano więcej efektów cieplnych (rys. 51). EPUR syntezowane przy użyciu m-MDI wykazały przejście szkliste w fazie miękkiej w zakresie temperatur od -72 °C do -68 °C w zależności od zawartości segmentów giętkich. Temperatury te są znacznie niższe niż temperatury przejścia szklistego obserwowane dla EPUR otrzymanych przy użyciu p-MDI, co świadczy o większej ruchliwości segmentów giętkich w fazie miękkiej. Efekty cieplne przejścia szklistego są zdecydowanie wyraźniejsze dla EPUR o większej zawartości segmentów giętkich, przykładowo ΔC<sub>p</sub>= 0.23 J/g\*K dla PUR/m-MDI o zawartości SS= 50 % i ΔC<sub>p</sub>= 0.61 J/g\*K dla PUR/m-MDI SS= 70 %. Efekt ten jest więc prawie trzykrotnie większy dla poliuretanu o większej zawartości segmentów giętkich, co jest dość intuicyjną zależnością, gdyż

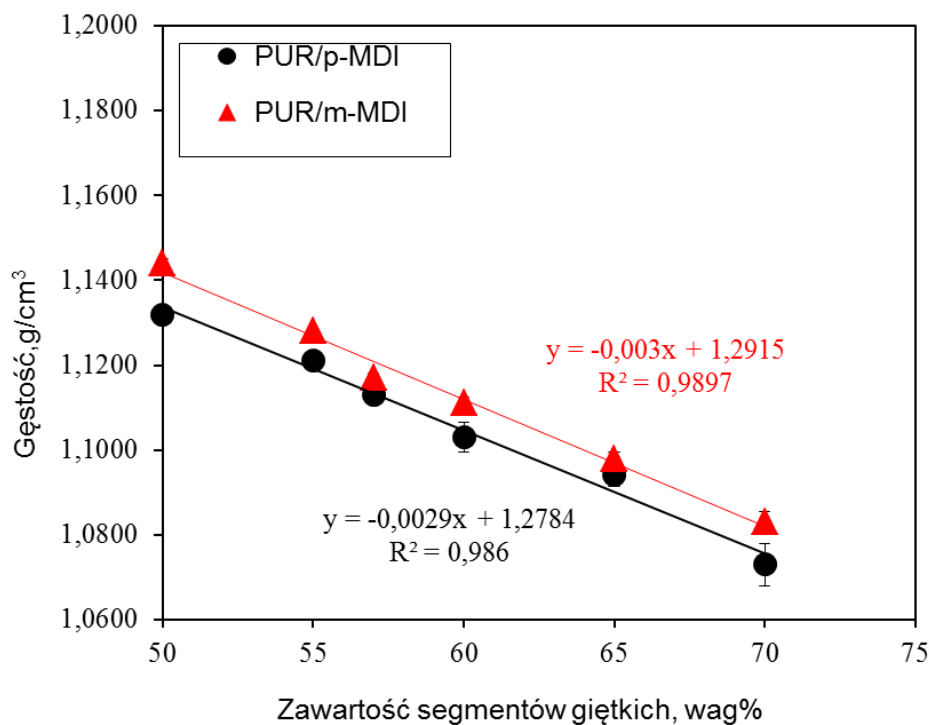
większa ilość segmentów giętkich bezpośrednio wiąże się z większą zawartością fazy miękkiej. Podobnie, im niższa jest zawartość segmentów sztywnych, tym niższa jest zarówno temperatura topnienia uporządkowanych struktur w fazie twardej, jak i entalpia tej przemiany fazowej. Dla EPUR otrzymanych na bazie m-MDI obserwowano także małe piki endotermiczne między 1 °C a 5 °C związane z topnieniem struktur krystalicznych w fazie miękkiej, co świadczy o tym, że część tej fazy jest również skryształizowana.

Wyznaczoną odporność na zużycie ściernie, twardość i gęstość zestawiono w tabeli 14 oraz na rysunkach 52 i 53.

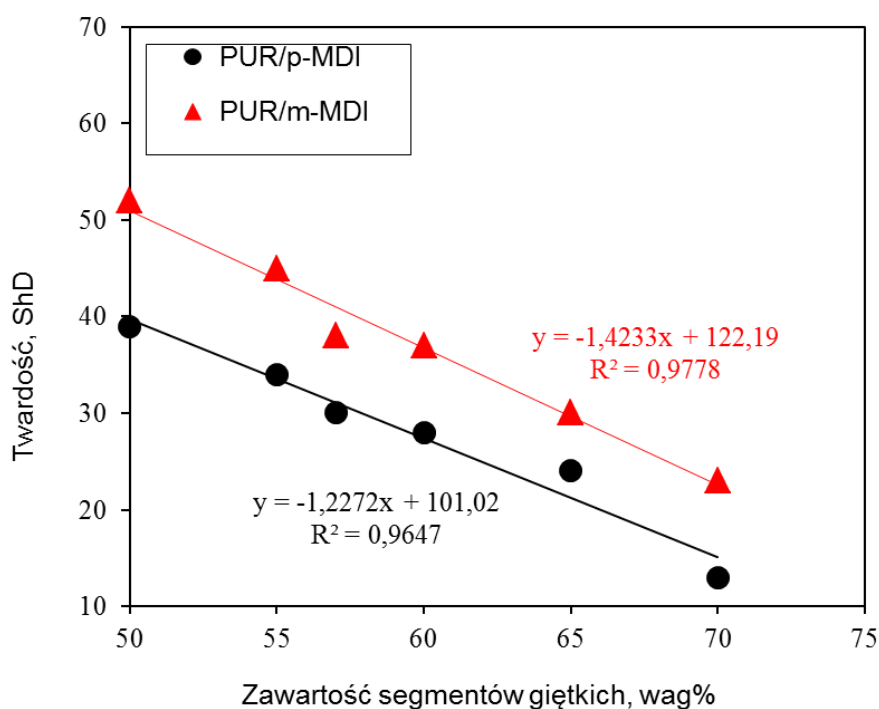
Tabela 14. Odporność na zużycie ściernie, gęstość i twardość EPUR różniących się budową chemiczną izocyjanianu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich.

Nazwa serii	Zawartość segmentów giętkich, % wag.	Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	95 % przedział ufności	Odporność na zużycie ściernie, cm <sup>-3</sup>	95 % przedział ufności	Twardość, ShD
PUR/p-MDI	50	1.132	0.003	5.05	0.54	39
	55	1.121	0.002	5.13	0.78	34
	57	1.113	0.003	4.98	0.29	30
	60	1.103	0.007	4.74	0.49	28
	65	1.094	0.005	4.13	0.61	24
	70	1.073	0.006	2.66	0.48	13
PUR/m-MDI	50	1.144	0.002	6.25	0.51	52
	55	1.128	0.001	7.52	0.60	45
	57	1.117	0.002	7.81	0.67	38
	60	1.111	0.003	9.09	0.91	37
	65	1.098	0.003	9.26	0.77	30
	70	1.083	0.005	10.10	0.81	23





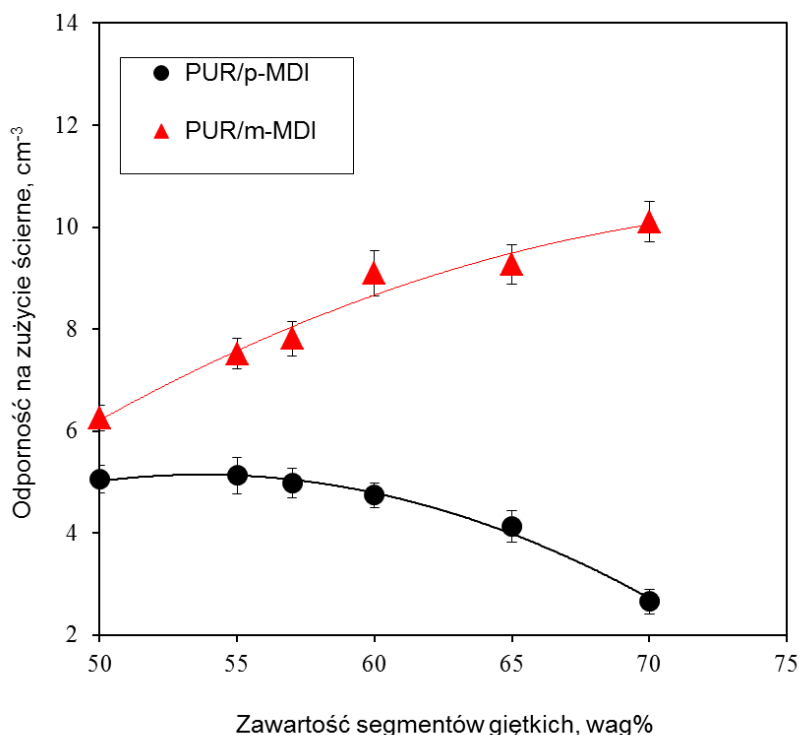
Rys. 52. Gęstość EPUR różniących się budową chemiczną izocyjanianu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich. Zaznaczono 95-proc. Przedział ufności.



Rys. 53. Twardość EPUR różniących się budową chemiczną izocyjanianu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich.

Analizując otrzymane wyniki badań można stwierdzić, że wraz ze zwiększaniem się zawartości segmentów giętkich zarówno dla materiałów otrzymanych z p-MDI i m-MDI zmniejsza

się gęstość i twardość. Gęstość i twardość polimerów w funkcji udziału masowego segmentów giętkich jest liniowa, na co wskazuje bliski jedności kwadrat współczynnika korelacji regresji liniowej. EPUR otrzymane na bazie p-MDI i m-MDI o tej samej zawartości segmentów giętkich wykazują niewielkie lecz istotne statystycznie różnice gęstości na poziomie istotności 95% (rys. 52). Próbkę z p-MDI wykazały mniejszą gęstość niż analogiczne próbki z m-MDI, średnio o 0.007 g/cm<sup>3</sup>. Jednakże, jak opisano w poprzednim rozdziale, nawet niewielkie rzeczywiste różnice średniej gęstości materiałów zwykle skutkują istotnymi zmianami właściwości fizycznych.



Rys.54. Odporność na zużycie ściernie EPUR różniących się budową chemiczną izocyjanianu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich. Zaznaczono 95-proc. Przedział ufności.

Wyniki pomiarów zużycia ściernego okazały się w pewnym aspekcie zaskakujące (rys. 54). O ile na tle powyżej zaprezentowanych wyników łatwo wytłumaczyć większą odporność na ścieranie elastomerów uretanowych z m-MDI, w odniesieniu do analogicznych z p-MDI, to nie jest już oczywisty charakter zmian odporności na zużycie ściernie w funkcji zawartości segmentów giętkich. EPUR zawierające w swym składzie p-MDI w porównaniu z analogicznymi elastomerami otrzymanymi na bazie m-MDI wykazały zdecydowanie mniejszą odporność na zużycie ściernie. Różnica jest tym większa im większa zawartość segmentów giętkich. Większa odporność na zużycie ściernie poliuretanów z m-MDI niewątpliwie wynika z jego symetryczności i braku węzłów rozgałęziających w segmencie sztywnym, które zawiera faza twarda EPUR z p-MDI. Uzyskane wyniki sugerują, że pomimo istnienia w materiałach z p-MDI silnych oddziaływań pochodzących od

wiązań kowalencyjnych chemicznych węzłów sieci lub rozgałęzień, to nie odgrywają one tak znaczącej roli w porównaniu z oddziaływaniami fizycznymi pomiędzy segmentami sztywnymi symetrycznych łańcuchów w EPUR z m-MDI.

O wiele trudniejszym w wyjaśnieniu jest charakter zmian odporności na zużycie ścierne w funkcji zawartości segmentów giętkich. Dla EPUR otrzymanych na bazie m-MDI obserwowano zdecydowany wzrost odporności na zużycie ścierne wraz ze wzrostem zawartości segmentów giętkich. Całkowicie odmienną zależność wykazały materiały otrzymane z p-MDI. Wraz ze wzrostem zawartości segmentów giętkich obserwowano zmniejszenie odporności na zużycie ścierne. Zależność obserwowana dla materiałów otrzymanych z p-MDI jest dość intuicyjna i ściśle skorelowana z innymi właściwościami. Im większa koncentracja segmentów sztywnych, tym większa: gęstość, twardość, stopień separacji fazowej i związana z tym większa ilość silnych wiązań wodorowych w fazie twardej, a tym samym większa odporność na ścieranie. Odwrotną tendencję wykazują elastomery z m-MDI. Materiały o mniejszej: twardości gęstości, stopniu separacji fazowej wykazują większą odporność na ścieranie. Przyczynę takiego zachowania można tłumaczyć mechanizmami zużycia ściernego w danych warunkach. Jak opisano w pracy Zhanga [152] zużycie ścierne elastomeru zachodzi zgodnie z tzw. mechanizmem wyciągania języków a produkty zużycia powstają w wyniku oddzierania od podłoża fragmentów materiału. W związku z tym zużycie ścierne związane jest z wytrzymałością mechaniczną elastomeru. Wielu autorów wiąże odporność na zużycie ścierne z wytrzymałością na rozciąganie. Lancaster i Briscoe w swoich pracach [177,178] wykazali, że im bardziej polimer usztywnia się pod wpływem rozciągania, tym jest mniej odporny na zużycie ścierne. Ratner [179] zaproponował jako parametr, opisujący szybkość zużycia, pracę potrzebną do zerwania materiału. Można ją obliczyć jako iloczyn naprężenia i wydłużenia krytycznego przy zerwaniu. EPUR o większej zawartości segmentów giętkich wykazują podczas badań mechanicznych w statycznej próbie rozciągania zazwyczaj większe wydłużenia do zerwania [25]. Tłumaczyłoby to w sposób mechanistyczny zachowanie się badanych materiałów tj. zwiększanie odporności na zużycie ścierne wraz ze zwiększaniem zawartości segmentów giętkich.

Próbując tłumaczyć otrzymaną zależność z perspektywy inżynierii materiałowej, swą uwagę należy skupić na oddziaływaniach międzycząsteczkowych w materiale. Prawdopodobnie dla EPUR otrzymanych z symetrycznych cząsteczek izocyjanianu większą rolę odgrywają oddziaływania na granicy fazy twardej i miękkiej. EPUR otrzymane z symetrycznych cząsteczek m-MDI o dużej zawartości segmentów giętkich charakteryzują się „rozdrobnioną” heterofazową strukturą. W materiale występuje duża ilość małych wydzieleni fazy twardej, bogatej w segmenty sztywne. Wiązania wodorowe pomiędzy segmentami sztywnymi w polieterouretanach charakteryzują się znaczną kohezją. Jednakże, nie można zapominać, że na granicy fazy twardej i miękkiej także występują wiązania wodorowe, które tworzą się między grupami NH ugrupowania uretanowego

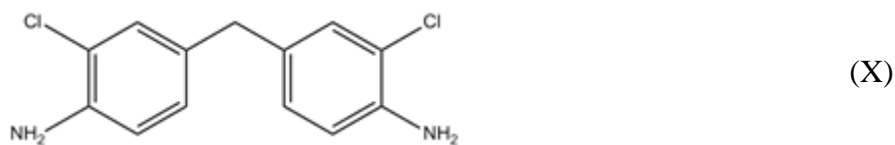
segmentów sztywnych a atomami tlenu wiązań eterowych segmentów giętkich. Wiązania te są słabsze od wiązań wodorowych tworzących się pomiędzy segmentami sztywnymi, jednak ich duża ilość prawdopodobnie ma znaczny wpływ na odporność na zużycie ścierne EPUR otrzymanych na bazie m-MDI.

### 7.1.3. Budowa chemiczna przedłużacza łańcucha stosowanego na segment sztywny

Przedłużaczami łańcucha nazywa się związki małowczątkowe, które zwiększają wielkość segmentów sztywnych oraz gęstość wiązań wodorowych w EPUR. Chociaż przedłużacze łańcucha stanowią zwykle nieznaczną część polimeru to ich wpływ na właściwości EPUR jest istotny. Do przedłużaczy zalicza się związki dwufunkcyjne: diole i diaminy. Stosując do syntezy diol lub diamine jako przedłużacz łańcucha uzyskuje się odpowiednio poliuretan bądź poliuretanomocznik. Znacznie częściej do syntezy lanych EPUR stosuje się glikole [17,18]. Wynika to przede wszystkim z toksyczności diamin oraz zbyt dużej reaktywności, co prowadzi do znacznych utrudnień podczas syntezy tych materiałów. Jednakże, poliuretany przedłużane glikolami wykazują zdecydowanie gorsze właściwości mechaniczne niż analogiczne materiały otrzymywane na bazie diamin. Zwiększona wytrzymałość mechaniczna poliuretanomoczników wynika przede wszystkim ze zdolności tworzenia przez diaminy ugrupowań mocznikowych z grupą izocyjanianową, które tworzą silniejsze oddziaływania wodorowe [17]. Ugrupowania mocznikowe wykazują znaczną kohezję, gdyż zawierają dwie grupy NH zdolne do tworzenia silniejszych (podwójnych) wiązań wodorowych (rys. 6). Skutkuje to polepszeniem właściwości mechanicznych. Ponadto, duża reaktywność diamin z grupami izocyjanianowymi powoduje powstawanie rozgałęziających bądź sieciujących wiązań biuretowych. Zastosowanie diaminy jako przedłużacza łańcucha wydaje się być więc dobrym kierunkiem w zwiększeniu odporności na zużycie ścierne EPUR.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych, których celem było wyznaczenie wpływu odmiennej budowy chemicznej przedłużaczy łańcucha zastosowanych do syntezy i uzyskanej struktury fizycznej EPUR na ich odporność na zużycie ścierne. Zdecydowano się porównać dwa EPUR o zawartości segmentów giętkich równej 70 %, różniące się rodzajem zastosowanego, przedłużacza łańcucha: 1,4-butanodiol (BD, DuPont, wzór IX) i 3,3'- dichloro- 4,4'-diaminodifenylometan (MOCA, Sigma-Aldrich, wzór X).

O wyborze powyższych przedłużaczy łańcucha zdecydowało przede wszystkim to, że są one najpopularniejszymi i najczęściej stosowanymi przedłużaczami wśród glikoli i diamin [17,18].



Na segmenty giętkie zastosowano oligoestrodiole na bazie glikolu etylenowego i kwasu adypinowego (Polios 60/20, Purinova) o masie cząsteczkowej  $M_n=2000$ . Jako izocyjaniany zastosowano techniczny monomeryczny 4,4'-diizocyjaniandifenylometanu (m-MDI) o czystości 98%, (Sigma-Aldrich). Stosunek stechiometryczny grup izocyjanianowych i hydroksylowych (stosunek NCO/OH) utrzymano na stałym poziomie - 1,05. Do syntezy zastosowano metodę dwuetapową omówioną w rozdziale 5.2. Skład i udział masowy zastosowanych reagentów zestawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Skład i udział masowy elastomerów uretanowych różniących się budową chemiczną przedłużacza łańcucha zastosowanego do syntezy.

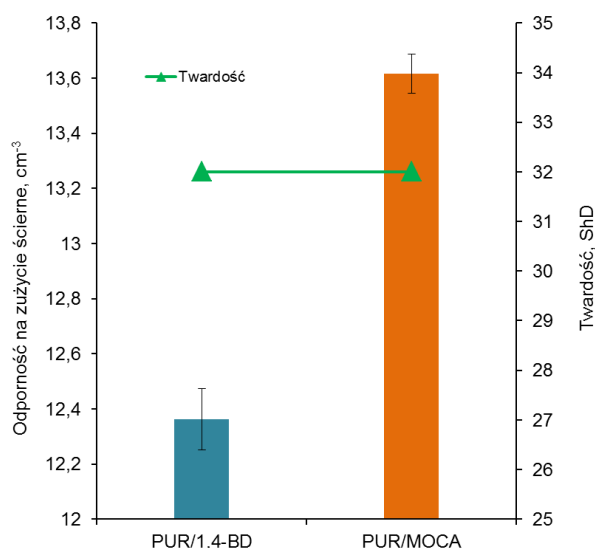
Materiał	Skład masowy, g/100 g PUR				Stosunek molowy: oligomerol/ izocyjanian/ przedłużacz
	Segment giętki	Segment sztywny			
		Polios 60/20	4,4'-MDI	1,4-BD	
PUR/1,4-BD	70.00	25.84	5.63	-	1.00/2.95/1.79
PUR/MOCA	70.00	20.17	-	10.97	1.00/2,30/1,17

Wyznaczoną odporność na zużycie ściernie, twardość i gęstość zestawiono w tabeli 16 oraz na rysunku 55.

Tabela 16. Odporność na zużycie ściernie, gęstość i twardość EPUR otrzymanych na bazie przedłużaczy łańcucha o różnej budowie chemicznej.

Materiał	Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	95 % przedział ufności	Odporność na zużycie ściernie, cm <sup>-3</sup>	95 % przedział ufności	Twardość, ShD
PUR/1,4-BD	1.2416	0.0158	12.36	0.08	32
PUR/MOCA	1.2508	0.0071	13.62	0.11	32

Poliuretany otrzymane przy użyciu przedłużaczy łańcucha o różnej budowie chemicznej charakteryzowały się zauważalnie odmienną odpornością na zużycie ściernie (rys. 55). Użycie jako przedłużacza łańcucha diaminy spowodowało zwiększenie odporności na zużycie ściernie. Jak wspomniano w części literaturowej, ugrupowania mocznikowe wykazują znaczną kohezję, gdyż zawierają dwie grupy NH zdolne do tworzenia silniejszych (podwójnych) wiązań wodorowych (rys. 6). Ponadto, wiązania wodorowe między ugrupowaniami mocznikowymi wykazują znacznie silniejszą energię kohezji (58,5 kJ/mol) w porównaniu z grupami uretanowymi (46,5 kJ/mol) [77]. A więc, w EPUR przedłużanych diamina oddziaływania międzycząsteczkowe są zdecydowanie silniejsze niż w analogicznych materiałach otrzymanych przy użyciu glikoli. Wpływa to w sposób korzystny na odporność na zużycie ściernie.



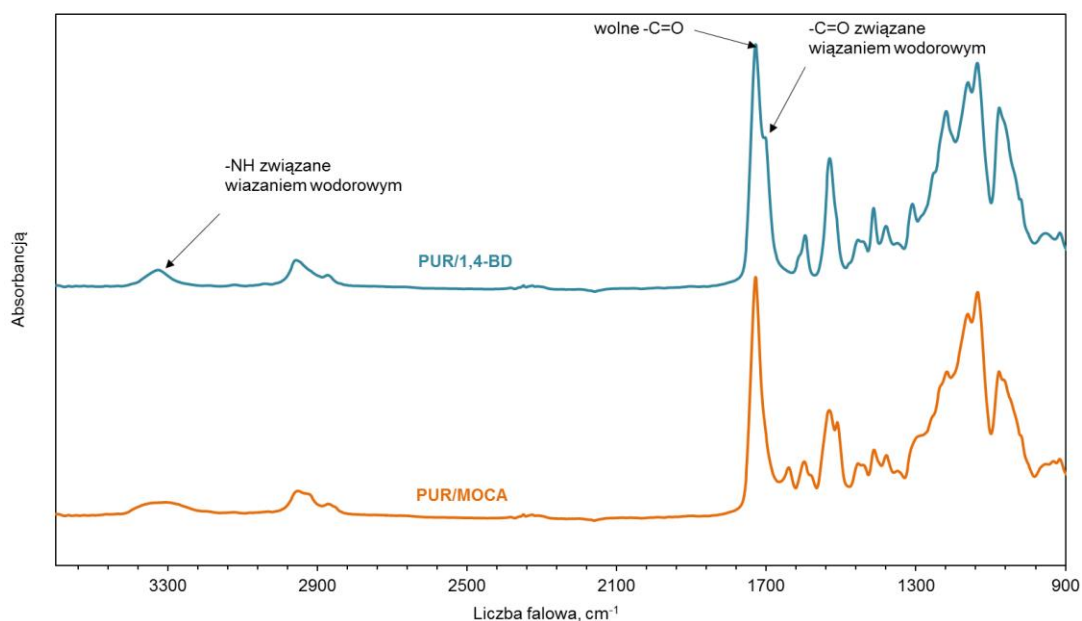
Rys. 55. Zużycie ściernie i twardość EPUR otrzymanych przy użyciu przedłużaczy łańcucha o różnej budowie chemicznej. Zaznaczono 95-proc. Przedział ufności.

Twardość oznaczono przede wszystkim w celu sprawdzenia poprawności postawionej hipotezy badawczej (makroskopowa twardość nie jest decydującym czynnikiem wpływającym na zużycie ścierne EPUR lecz budowa chemiczna i struktura fizyczna).

Jak można zauważyć na rys. 55, analizowane materiały charakteryzują się taką samą twardością lecz wykazują odmienną odporność na zużycie ścierne. A więc, budowa chemiczna i struktura fizyczna EPUR w zróżnicowany sposób wpływa na makroskopową twardość i odporność na zużycie ścierne. Wskazuje to na poprawność przedstawionej hipotezy.

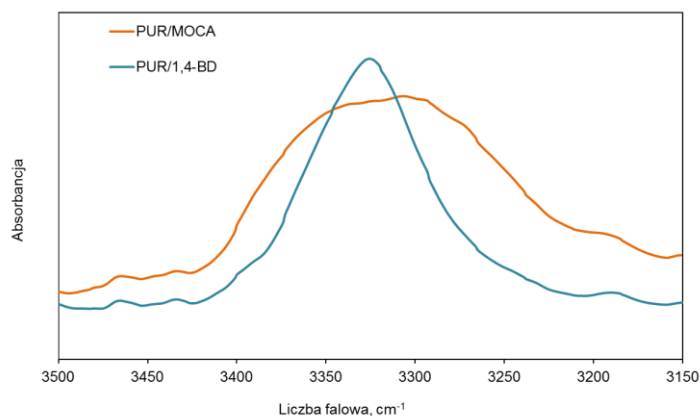
Budowa chemiczna i struktura fizyczna otrzymanych elastomerów została potwierdzona przez analizę widm spektroskopii w podczerwieni FTIR, która pozwoliła na określenie stopnia separacji fazowej. Do określenia rodzaju struktury (krystaliczna/amorficzna) użyto szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego WAXS i różnicowej skaningowej kalorymetrii DSC.

Na rysunku 56 przedstawiono widma FTIR elastomerów uretanowych otrzymanych przy użyciu przedłużaczy łańcucha o różnej budowie chemicznej.



Rys. 56. Widma FTIR elastomerów uretanowych otrzymanych przy użyciu przedłużaczy łańcucha o różnej budowie chemicznej.

Na otrzymanych widmach obserwowano charakterystyczne dla EPUR pasma m.in. w zakresie:  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  związane z drganiami rozciągającymi wiązań N-H znajdujących się w ugrupowaniach uretanowych segmentów sztywnych (rys. 57).



Rys. 57. Widma FTIR w zakresie 3150 - 3500  $\text{cm}^{-1}$  dla elastomerów uretanowych otrzymanych przy użyciu przedłużacza łańcucha o różnej budowie chemicznej.

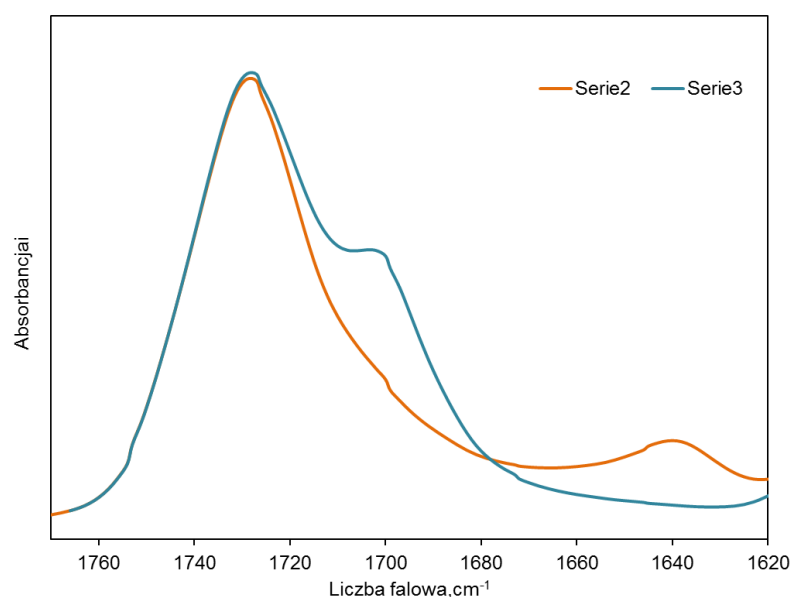
Dla poliuretanu otrzymanego przy użyciu glikolu obserwowano pasmo, którego maksimum intensywności znajduje się przy 3330  $\text{cm}^{-1}$  i dotyczy drgań rozciągających wiązań wodorowych między grupami NH i atomami tlenu grup karbonylowych. Dla poliuretanomocznika otrzymanego przy użyciu diaminy obserwowano znacznie szersze pasmo. Jak już wspomniano, grupy aminowe tworzą w reakcji z izocyjanianem ugrupowania mocznikowe, które charakteryzują się obecnością grup NH połączonych symetrycznie z obu stron z grupą karbonylową (rys. 6b). Występowanie w ugrupowaniu mocznikowym dwóch grup NH skutkuje dwukrotnie silniejszymi wiązaniami wodorowymi, w porównaniu z grupami uretanowymi, w których występuje jedna grupa NH. Odzwierciedla się to poszerzeniem pasma odpowiadającego liczbie falowej w zakresie 3300-3330  $\text{cm}^{-1}$ , i jest konsekwencją występowania dwóch pików związanych z: drganiami rozciągającymi wiązań N-H, związanych wiązaniami wodorowymi, znajdujących się w ugrupowaniach uretanowych (3330  $\text{cm}^{-1}$ ) i drganiami rozciągającymi wiązań N-H, związanych wiązaniami wodorowymi, znajdujących się w ugrupowaniach mocznikowych (3300  $\text{cm}^{-1}$ ). Nie obserwowano natomiast pasm przy 3480  $\text{cm}^{-1}$ , odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań N-H grup NH nie związanych wiązaniem wodorowym. Oznacza to, że grupy NH były całkowicie związane wiązaniami wodorowymi.

Dla analizowanych materiałów nie obserwowano pasma przy 2270  $\text{cm}^{-1}$ , pochodzącego od rozciągających drgań asymetrycznych grupy -NCO, co świadczy o całkowitym przereagowaniu tych grup.

Wykorzystując wzajemny stosunek intensywności pasm drgań rozciągających wolnej i związanej wiązaniem wodorowym grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego, występujących odpowiednio przy 1730 i 1700  $\text{cm}^{-1}$ , oszacowano gęstość wiązań wodorowych segmentów sztywnych R oraz stopień separacji fazowej SSF i stopień związania segmentów sztywnych z segmentami giętkimi SRF dla poliuretanu otrzymanego przy użyciu glikolu. Analizując dane dla



poliuretanomocznika należy zwrócić uwagę, że maksimum intensywności pasma drgań rozciągających, związanej wiązaniem wodorowym, grupy karbonylowej ugrupowania mocznikowego występuje przy  $1640\text{ cm}^{-1}$ . W związku z tym, do wyznaczenia powyższych parametrów, konieczne było zsumowanie intensywności w maksimum pasm absorpcyjnych grup karbonylowych ugrupowania uretanowego ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) i mocznikowego ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) związanych wiązaniami wodorowymi z grupami NH. Uzyskane wartości charakteryzujące strukturę fazową materiałów umieszczono w tabeli 17. Na rys. 58 zestawiono widma FTIR w zakresie  $1620 - 1770\text{ cm}^{-1}$ .



Rys. 58. Widma FTIR w zakresie  $1620 - 1770\text{ cm}^{-1}$  dla elastomerów uretanowych otrzymanych przy użyciu przedłużaczy łańcucha o różnej budowie chemicznej.

Tabela 17. Indeks wiązań wodorowych (R), stopień separacji fazowej (SSF) i stopień wymieszania faz (SRF) dla EPUR otrzymanych przy użyciu przedłużaczy łańcucha o różnej budowie chemicznej.

Materiał	$A_{1730}^*$	$A_{1700}^{**}$	$R^{***}$	SSF	SRF
PUR/1,4-BD	0.5338	0.3313	0.62	0.38	0.62
PUR/MOCA	0.5277	0.2964 <sup>+</sup>	0.56	0.36	0.64

\* $A_{1730}$ , intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego wolnych grup karbonylowych;

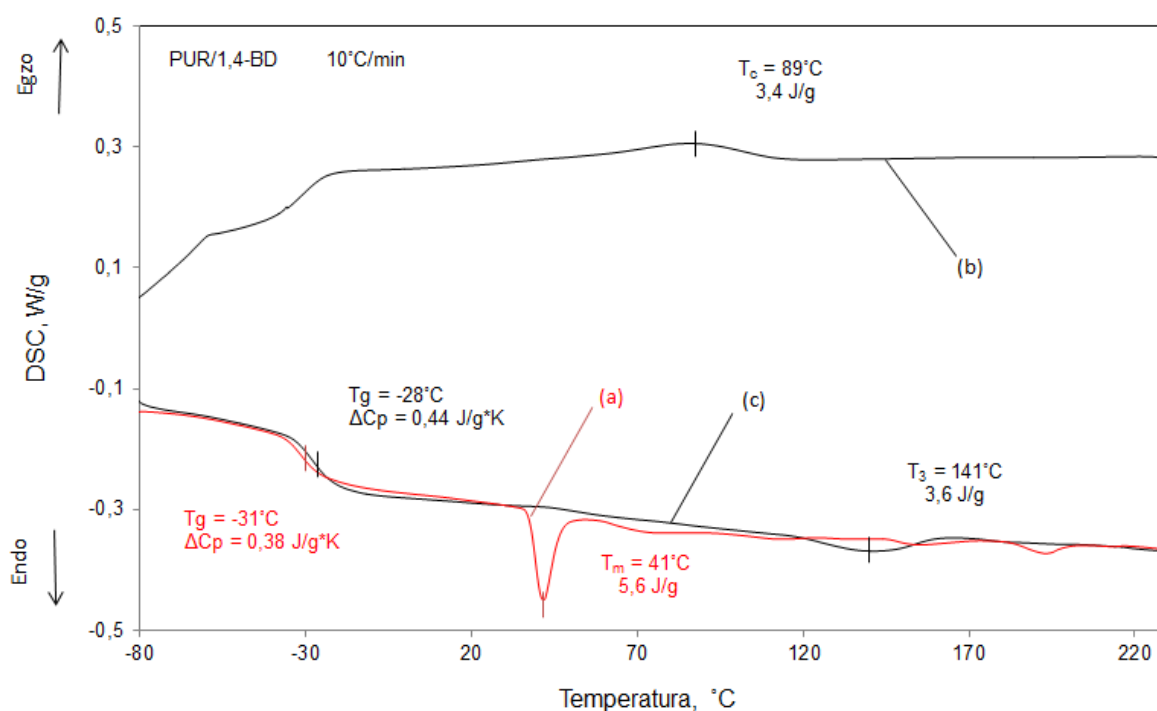
\*\* $A_{1700}$ , intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego grup karbonylowych ugrupowania uretanowego związanych wiązaniami wodorowymi z grupami NH;

+ suma intensywności w maksimum pasm absorpcyjnych grup karbonylowych ugrupowania uretanowego ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) i mocznikowego ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ) związanych wiązaniami wodorowymi z grupami NH;

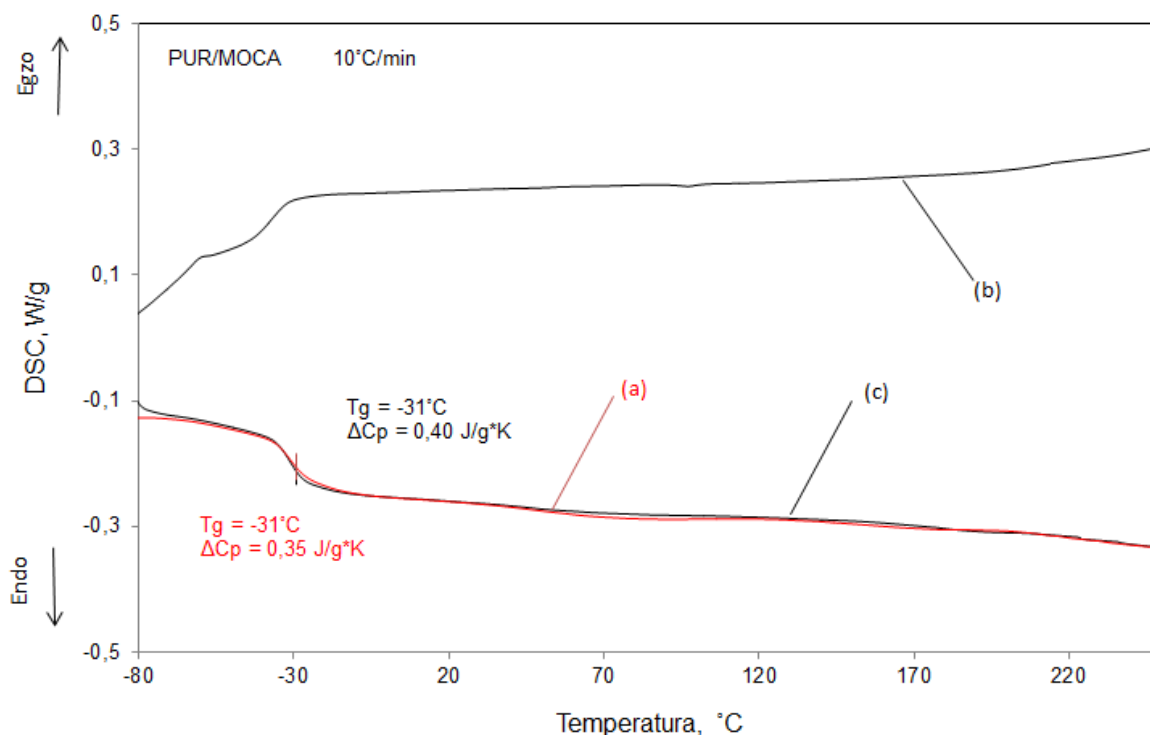
\*\*\* $R=A_{1700}/A_{1730}$ , indeks wiązań wodorowych.

Analizując otrzymane wskaźniki stwierdzono, że poliuretanomocznik w porównaniu z poliuretanem charakteryzuje się mniejszym stopniem separacji fazowej, a co za tym idzie większym stopniem wymieszania faz. Oznacza to, że w poliuretanomoczniku występują mniejsze wydzielania domen fazy twardej. Analizując wyniki badań uzyskane zarówno w niniejszym rozdziale, jak i dla materiałów omawianych w poprzednich rozdziałach, zaobserwowano korelację SSF i SRF z odpornością na zużycie ścierne. A mianowicie, im mniejszy stopień separacji fazowej SSF i jednocześnie większy stopień wymieszania faz SRF tym odporność na zużycie ścierne EPUR jest większa. Poliuretan otrzymany przy użyciu diaminu charakteryzuje się zarówno większym stopniem wymieszania faz jak i większą odpornością na zużycie ścierne. A więc struktura fazowa EPUR charakteryzująca się drobnymi wydzieleniami fazy twardej ma korzystny wpływ na odporność na zużycie ścierne.

Krzywe DSC dla EPUR przedłużonych przy użyciu glikolu i diaminu zestawiono na rysunkach 59 i 60. W tabeli 18 zestawiono właściwości fizyczne wyznaczone na podstawie termogramów DSC.



Rys. 59. Krzywe DSC dla EPUR przedłużonego przy użyciu glikolu. a – pierwsze ogrzewanie, b – schładzanie, c – drugie ogrzewanie.



Rys. 60. Krzywe DSC dla EPUR przedłużonego przy użyciu diaminy. a – pierwsze ogrzewanie, b – schładzanie, c – drugie ogrzewanie.

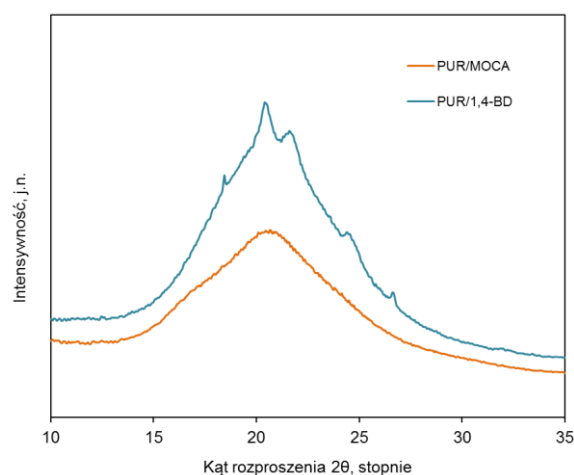
Tabela 18. Wybrane właściwości fizyczne EPUR wyznaczone na podstawie DSC dla EPUR otrzymanych przy użyciu przedłużaczy łańcucha o różnej budowie chemicznej.

Materiał	Pierwsze ogrzewanie				Drugie ogrzewanie			
	T <sub>g</sub> °C	ΔC <sub>p</sub> J/g*K	T <sub>m</sub> °C	ΔH <sub>m</sub> J/g	T <sub>g</sub> °C	ΔC <sub>p</sub> J/g*K	T <sub>3</sub> °C	ΔH <sub>3</sub> J/g
PUR/1,4-BD	-31	0.38	41	5.6	-28	0.44	141	3.6
PUR/MOCA	-31	0.35	-	-	-31	0.40	-	-

Na krzywych DSC dla obydwu analizowanych EPUR, wyraźnie widoczne są efekty cieplne związane z przejściem szklistym w fazie miękkiej. Porównując te efekty z efektami cieplnymi poliestru alifatycznego „poly(butylene adipate)” ( $\Delta C_p = 0.71 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  i  $T_g = -74$ ) [172] można stwierdzić, że ruchliwość segmentów giętkich w fazie miękkiej tych materiałów jest ograniczona, a łańcuchy polimerowe są usztywnione. Efekty cieplne związane z przejściem szklistym poliuretanu i poliuretanomocznika, odpowiednio  $\Delta C_p = 0.38 \text{ J/g}\cdot\text{K}$  i  $\Delta C_p = 0.35 \text{ J/g}\cdot\text{K}$ , są dwukrotnie mniejsze w porównaniu z poliestrem alifatycznym. Ponadto temperatury przejścia szklistego są zdecydowanie wyższe. Wyższa temperatura zeszklenia świadczy o ograniczonej ruchliwości segmentów giętkich w fazie miękkiej tych materiałów.

Dla poliuretanu otrzymanego przy użyciu glikolu, zaobserwowano endotermiczny pik związany z topnieniem fazy krystalicznej w fazie miękkiej ( $T_m$  – temperatura topnienia fazy miękkiej,  $\Delta H_m$  - zmiana entalpii w trakcie topnienia fazy miękkiej). Oznacza to, że w fazie miękkiej poliuretanu występuje faza krystaliczna. Natomiast podczas drugiego ogrzewania obserwowano endotermiczny pik związany z przemianą porządek-nieporządek w fazie twardej. Interesujące było to, że dla analogicznego materiału uzyskanego przy użyciu diaminy nie obserwowano efektów cieplnych związanych z topnieniem uporządkowanych struktur w fazie miękkiej jak i twardej. Wskazuje to na usieciowanie materiału, co jest zgodne z danymi literaturowymi, gdzie MOCA opisany jest jako znakomity środek sieciujący [11,73,180,181]. Brak topnienia struktur w fazie miękkiej i twardej oznacza także, że w materiale tym nie występują uporządkowane struktury krystaliczne.

Strukturę fizyczną elastomerów oceniono także na podstawie analizy dyfraktogramów szerokątowego rozproszenia promieniowania rentgenowskiego (WAXS). Dyfraktogramy WAXS elastomerów uretanowych otrzymanych przy użyciu przedłużaczy łańcucha o różnej budowie chemicznej (rys. 61) poddano analizie w celu określenia ilości i położenia pików interferencyjnych pochodzących od komórek elementarnych struktury krystalicznej.



Rys. 61. Dyfraktogramy WAXS elastomerów uretanowych otrzymanych przy użyciu przedłużaczy łańcucha o różnej budowie chemicznej.

Jedynie dla poliuretanu, otrzymanego przy użyciu glikolu jako przedłużacza, zaobserwowano piki dyfrakcyjne, których pozycje pokrywają się z danymi literaturowymi dotyczącymi struktury krystalicznej poliuretanu alifatycznego [174-176]. Oznacza to, że w fazie miękkiej tego materiału występuje faza krystaliczna, co jest jednocześnie potwierdzeniem wyników uzyskanych w badaniach DSC.

Podsumowując, materiał przedłużony diaminą charakteryzował się większą odpornością na zużycie ściernie, gęstością oraz stopniem wymieszania faz SRF, w porównaniu z analogicznym materiałem przedłużonym glikolem. Większa odporność na zużycie ściernie poliuretanomocznika związana jest ze zdolnością do tworzenia silniejszych (podwójnych) wiązań wodorowych. Poliuretanomocznik wykazał także większy SRF. Większy stopień wymieszania faz SRF oznacza większą ilość silnych wiązań wodorowych na granicy fazy twardej i miękkiej, gdyż grupy NH ugrupowań uretanowych są zdolne do tworzenia wiązań wodorowych także z grupami karbonyłowymi wiązań estrowych. Ponadto, w analizie DSC wykazano, że poliuretanomocznik jest materiałem usieciowanym. Występujące w usieciowanym materiale silne wiązania mogą mieć znaczny wpływ na odporność na zużycie ściernie.

## 7.2. Wpływ stosunku liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych

Znaczny wpływ na odporność na zużycie ściernie, obok różnic w budowie chemicznej, powinny mieć także inne czynniki, a przede wszystkim stosunek liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych (NCO/OH). Stosunek ten nazywany jest indeksem izocyjanianowym ( $I_{NCO}$ ). Nadmiar zastosowanego do syntezy izocyjanianu, czyli zastosowanie  $I_{NCO}$  większego od jedności, powinien spowodować wzrost średniej masy cząsteczkowej poliuretanu – do usieciowania włącznie, gdyż nadmiar grup izocyjanianowych może reagować z grupami uretanowymi lub mocznikowymi, tworząc odpowiednio sieciujące wiązania allofaniańskie lub biuretowe. Ze względu na to, że masa cząsteczkowa elastomerów uretanowych ma znaczny wpływ na właściwości mechaniczne [17-19,50,111], to zastosowanie odpowiedniego nadmiaru izocyjanianu podczas syntezy, powinno spowodować znaczny wzrost odporności na zużycie ściernie. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że zastosowanie zbyt dużego nadmiaru izocyjanianu może spowodować pogorszenie odporności na ścieranie [17,18].

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych, których celem było wyznaczenie wpływu odmiennego stosunku liczb grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych (NCO/OH) na odporność na zużycie ściernie. Używając surowców o tej samej budowie chemicznej wytworzono serię EPUR o niezmiennej zawartości segmentów giętkich  $S_g=70\%$  lecz o różnym indeksie izocyjanianowym. Syntezowano EPUR stosując niedomiar izocyjanianu  $I_{NCO}=0.95$ , o stosunku stechiometrycznym  $I_{NCO}=1.00$ , oraz stosując nadmiar izocyjanianu  $I_{NCO}=0.05$  i  $0.10$ . Do syntezy użyto techniczny monomeryczny 4,4'-diizocyjaniandifenylometanu (m-MDI) o czystości 98%, (Sigma-Aldrich). Jako przedłużacz łańcucha

stosowano 1,4-butanodiol. Na segment giętki użyto oligoeterodiol (PTMO) o masie cząsteczkowej  $M_n=1800$  (Terathane®1800, Du Pont). Do syntezy zastosowano metodę dwuetapową omówioną w rozdziale 5.2. Skład i udział masowy zastosowanych reagentów zestawiono w tabeli 19. Wyznaczono twardość, gęstość i odporność na zużycie ściernie. Strukturę fizyczną oceniono na podstawie badań FTIR oraz DSC. Ponadto, wyznaczono lepkość istotną w celu oszacowania średniej masy cząsteczkowej.

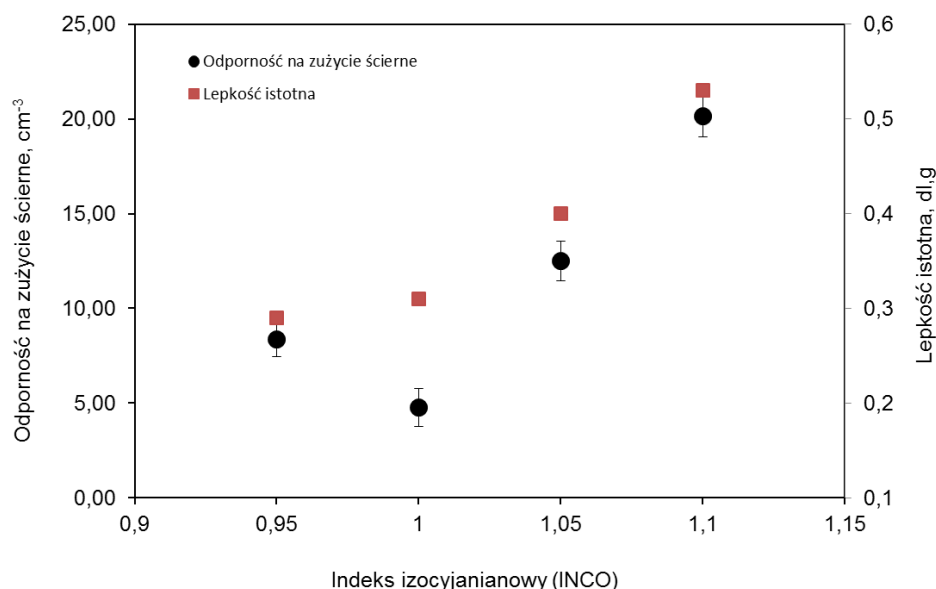
Tabela 19. Skład i udział masowy elastomerów uretanowych charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanianowym.

Materiał	Indeks izocyjanianowy (INCO)	Skład masowy, g/100 g PUR			Stosunek molowy: oligomerol/izocyjanian/przedłużacz
		Segment giętki	Segment sztywny		
		PTMO M=1800	MDI	BD	
PUR/INCO_0,95	0.95	70	23.40	5.37	1/2.41/1.53
PUR/INCO_1.00	1.00	70	24.63	5.37	1/2.53/1.53
PUR/INCO_1.05	1.05	70	25.86	5.37	1/2.66/1.53
PUR/INCO_1.10	1.10	70	27.10	5.37	1/2.79/1.53

Wyznaczoną odporność na zużycie ściernie, gęstość, lepkość istotną zestawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Odporność na zużycie ściernie, gęstość i twardość EPUR charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanianowym.

Materiał	Gęstość, $g/cm^3$	95 % przedział ufności	Odporność na zużycie ściernie, $cm^{-3}$	95 % przedział ufności	Twardość, ShD	Lepkość istotna, dl/g
PUR/INCO_0,95	1.0700	0.0004	8.38	2.10	16	0.29
PUR/INCO_1.00	1.0717	0.0038	4.77	0.24	21	0.31
PUR/INCO_1.05	1.0738	0.0077	12.51	0.94	27	0.40
PUR/INCO_1.10	1.0758	0.0016	20.16	0.72	34	0.53



Rys. 62. Odporność na zużycie ściernie i lepkość istotna EPUR charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanianowym.

Elastomery uretanowe charakteryzujące się największym, w badanym zakresie, nadmiarem izocyjanianu ( $I_{NCO} = 1,1$ ) wykazały zdecydowanie największą odporność na zużycie ściernie. Odporność na zużycie ściernie dla tego materiału okazała się być aż czterokrotnie większa w porównaniu z EPUR, który wykazał najmniejszą odporność na zużycie ściernie, syntezowanym przy równo molowym stosunku stechiometrycznym ( $I_{NCO} = 1$ ). Rozpoczynając od materiału o indeksie  $I_{NCO} = 1$ , wraz ze wzrostem stosowanego nadmiaru izocyjanianu obserwowano liniowy wzrost odporności na zużycie ściernie. Ponadto, dość ciekawą obserwacją była większa odporność na zużycie ściernie dla poliuretanu syntezowanego przy użyciu niedomiaru izocyjanianu ( $I_{NCO} = 0,95$ ), w porównaniu z EPUR syntezowanym przy równo molowym stosunku stechiometrycznym.

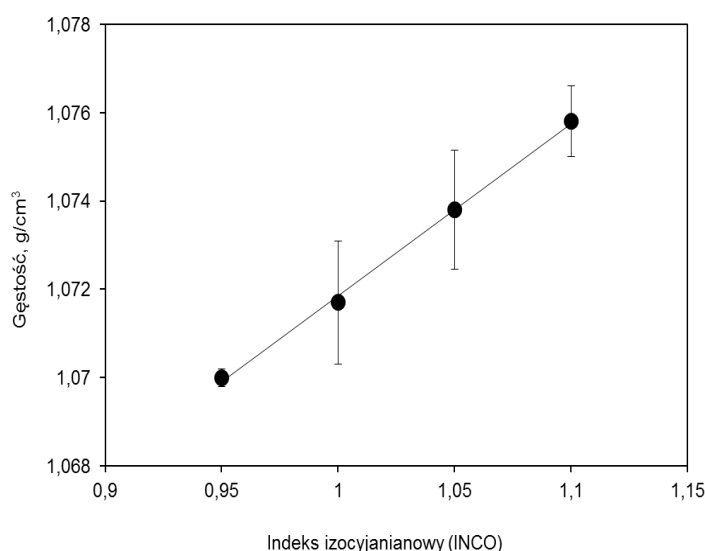
Na rysunku 62 zestawiono odporność na zużycie ściernie i lepkość istotną EPUR charakteryzujących się różnym  $I_{NCO}$ . Analizując uzyskane wyniki zaobserwowano, że wraz ze wzrostem ilości stosowanego przy syntezie EPUR izocyjanianu zwiększa się zarówno odporność na zużycie ściernie jak i lepkość istotna polimeru. Ze względu na to, że lepkość istotna polimerów jest często wiązana ze średnią masą cząsteczkową to można stwierdzić, że stosowanie przy syntezie EPUR nadmiaru izocyjanianu w zdecydowany sposób wpływa na jego masę cząsteczkową. PUR o większej masie cząsteczkowej zazwyczaj wykazują większe wytrzymałości i wydłużenia do zerwania. Wpływa to w bezpośredni sposób na odporność na zużycie ściernie [54], gdyż główny mechanizm zużycia ściernego EPUR polega na oddzieraniu od podłoża fragmentów elastomeru.

Jednak rozważania dotyczące korelacji odporności na zużycie ściernie z lepkością istotną EPUR nie są tak oczywiste. W poliuretanach, w których zastosowano nadmiar izocyjanianu występuje znaczna ilość grup izocyjanianowych, które reagują z grupami N-H ugrupowań

uretanowych, tworząc sieciujące wiązania allofanianowe. Potwierdzają to wyniki analizy FTIR (rys. 65), gdzie dla analizowanych materiałów nie obserwowano pasma przy  $2270\text{ cm}^{-1}$ , pochodzącego od rozciągających drgań asymetrycznych grupy  $\text{-NCO}$ , co świadczy o całkowitym przereagowaniu tych grup. Wątpliwości budzi fakt całkowitego rozpuszczenia analizowanych materiałów w rozpuszczalniku (0,5 M LiBr w DMF), użytym przy badaniu lepkości istotnej, przy jednoczesnym występowaniu wiązań sieciujących. W literaturze można znaleźć informacje, że w temperaturze  $90 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  sieciujące wiązania allofanianowe ulegają rozpadowi, a po ochłodzeniu tworzą się ponownie [18], co świadczy o termoodwracalnym charakterze tych wiązań. Prawdopodobnie, podczas rozpuszczania tych materiałów, wiązania allofanianowe rozpadają się pod wpływem dostarczonej energii analogicznie do ogrzewania. W wyniku tego poprzez solwatację mogło dojść do dysocjacji wiązań allofanianowych i całkowitego rozpuszczenia materiałów.

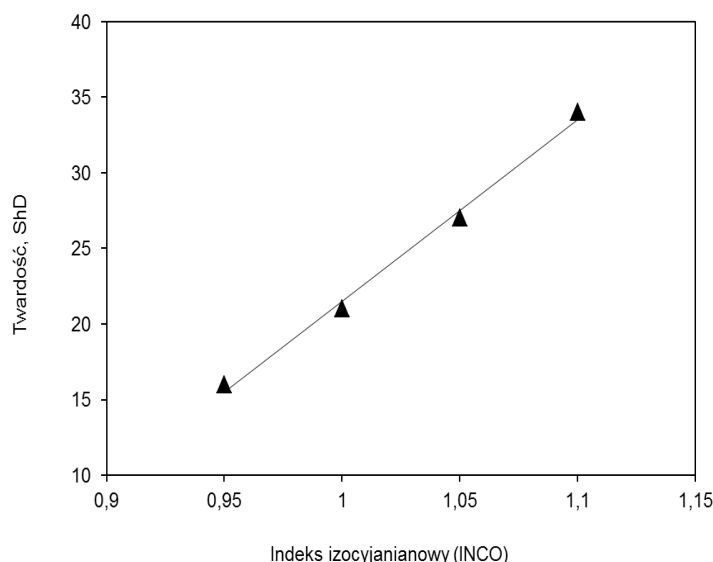
Ponadto, powstające wiązania allofanianowe najprawdopodobniej zwiększają kohezję EPUR ale nie powodują zaniku możliwości powstawania odkształceń trwałych, tak jak w przypadku elastomerów usieciowanych chemicznie. Dzięki temu w dalszym ciągu możliwe jest zmniejszanie naprężeń lokalnych w mikropęknięciach i hamowanie ich propagacji, co wpływa korzystnie na odporność na zużycie ścierne.

Analizując uzyskane wyniki badań twardości i gęstości stwierdzono, że zarówno gęstość jak i twardość badanych materiałów rośnie liniowo wraz ze wzrostem ilości izocyjanianu stosowanego do syntezy.



Rys. 63. Gęstość EPUR charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanianowym.

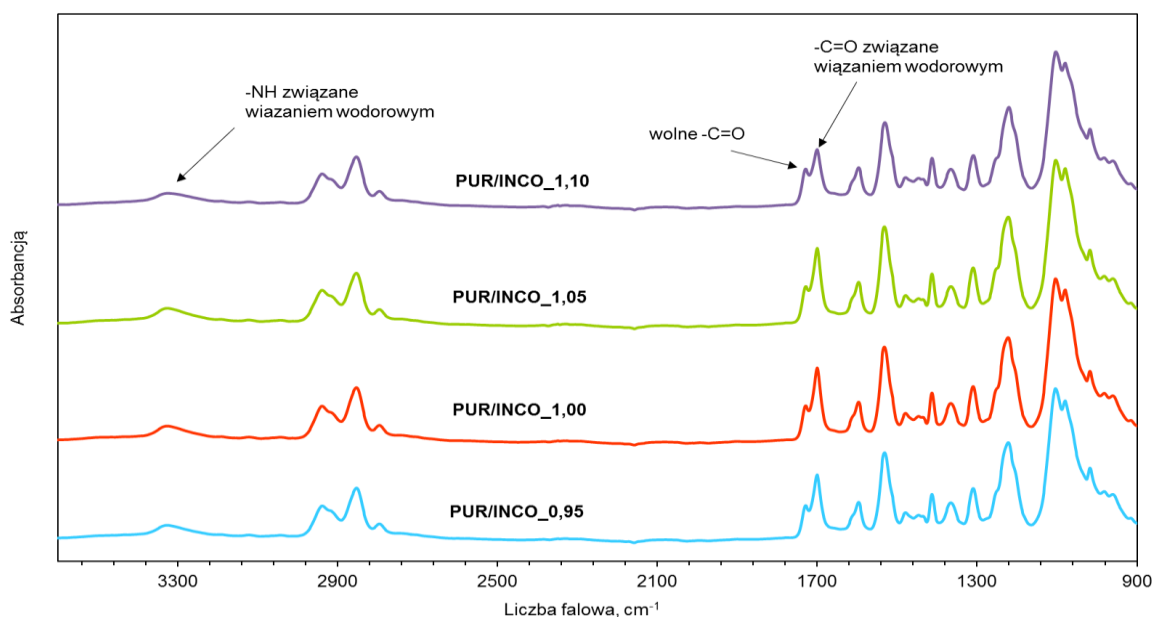




Rys. 64. Twardość EPUR charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanianowym.

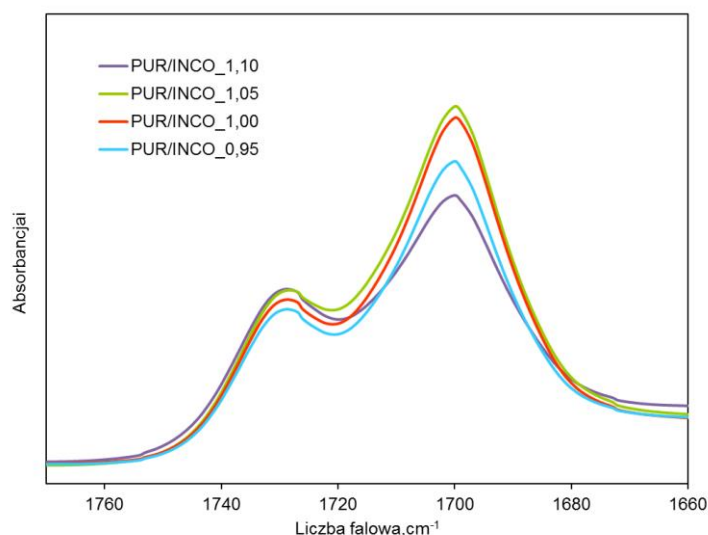
Budowa chemiczna i struktura fizyczna otrzymanych elastomerów została potwierdzona przez analizę widm spektroskopii w podczerwieni FTIR, która pozwoliła na określenie stopnia separacji fazowej.

Na rysunku 65 przedstawiono widma FTIR elastomerów uretanowych charakteryzujących się różnym  $I_{NCO}$ . Dla analizowanych materiałów nie obserwowano pasma przy  $2270\text{ cm}^{-1}$ , pochodzącego od rozciągających drgań asymetrycznych grupy  $-NCO$ , co świadczy o całkowitym przereagowaniu tych grup. Jest to bardzo ważna informacja szczególnie dla EPUR charakteryzujących się znacznym nadmiarem grup izocyjanianowych.



Rys. 65. Widma FTIR elastomerów uretanowych charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanianowym.

Wykorzystując wzajemny stosunek intensywności pasm drgań rozciągających wolnej i związanej wiązaniem wodorowym grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego, występujących odpowiednio przy 1730 i 1700  $\text{cm}^{-1}$ , R, SSF i SRF. Uzyskane wartości charakteryzujące strukturę fazową materiałów umieszczono w tabeli 21. Na rys. 66 zestawiono widma FTIR w zakresie 1660 - 1770  $\text{cm}^{-1}$ .



Rys. 66. Widma FTIR w zakresie 1660 - 1770  $\text{cm}^{-1}$  dla elastomerów uretanowych charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanianowym.

Tabela 21. Indeks wiązań wodorowych (R), stopień separacji fazowej (SSF) i stopień wymieszania faz (SRF) dla EPUR charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanianowym.

Materiał	$A_{1730}$ *	$A_{1700}$ **	R***	SSF	SRF
PUR/INCO_0,95	0.0902	0.1717	1.90	0.66	0.34
PUR/INCO_1.00	0.0952	0.1949	2.05	0.67	0.33
PUR/INCO_1.05	0.0992	0.2009	2.02	0.67	0.33
PUR/INCO_1.10	0.1009	0.1536	1.52	0.60	0.40

\* $A_{1730}$ , intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego wolnych grup karbonylowych;

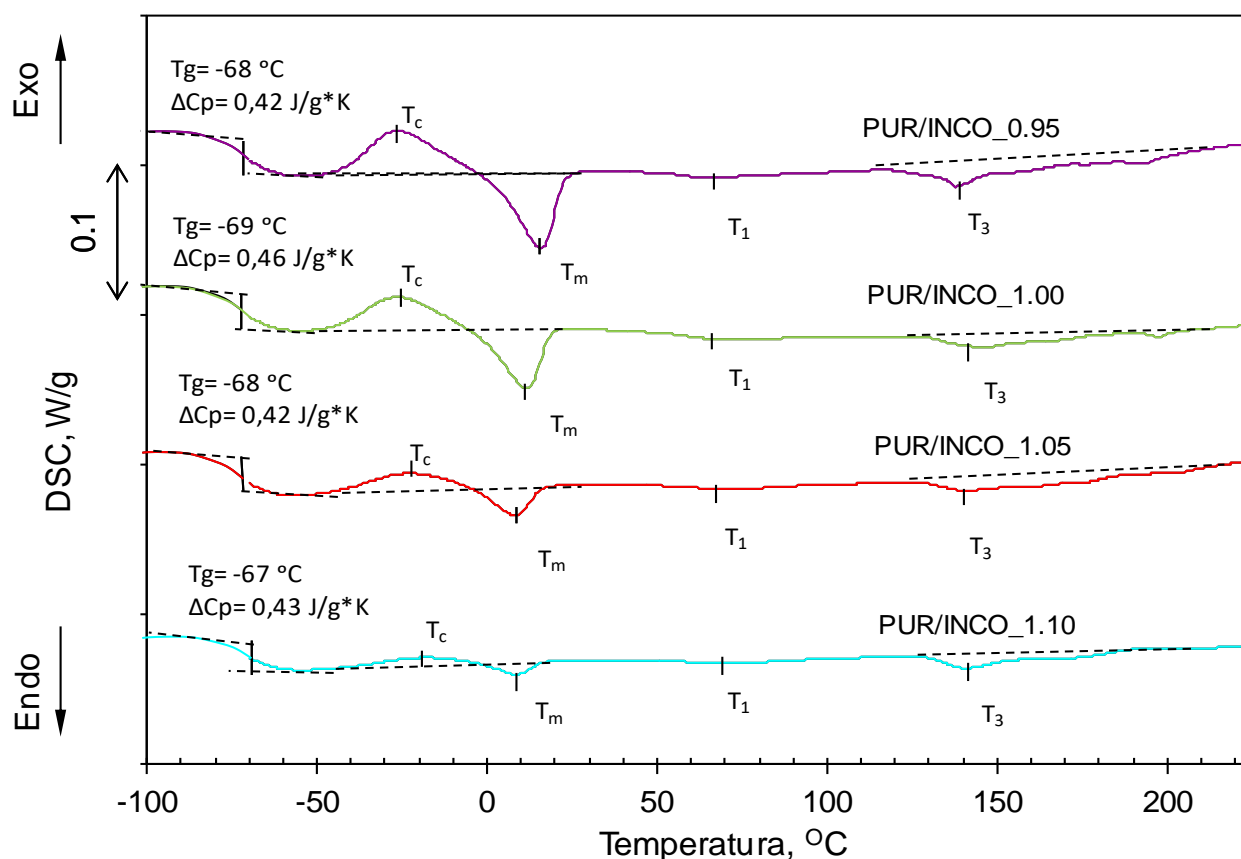
\*\* $A_{1700}$ , intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego grup karbonylowych związanych wiązaniami wodorowymi z grupami NH;

\*\*\* $R=A_{1700}/A_{1730}$ , indeks wiązań wodorowych.

Analizując otrzymane wskaźniki stwierdzono, że EPUR otrzymany przy użyciu największego nadmiaru izocyjanianu charakteryzuje się najmniejszym stopniem separacji fazowej (SSF = 0.60), a co za tym idzie największym stopniem wymieszania faz (SRF = 0.40). Oznacza to, że w materiale tym występują najmniejsze wydzielenia domen fazy twardej. Materiał ten

charakteryzował się również największą odpornością na zużycie ścierne. A więc ponownie udowodniono, że struktura fazowa EPUR charakteryzująca się drobnymi wydzieleniami fazy twardej ma korzystny wpływ na odporność na zużycie ścierne. Jednakże, poliuretany o mniejszym indeksie izocyjanianowym charakteryzowały się bardzo zbliżonym stopniem separacji fazowej.

Oceny struktury fizycznej wykonanych polimerów dokonano również na podstawie termogramów DSC. W tabeli 22 zestawiono właściwości fizyczne istotne dla dalszej analizy materiałów. Krzywe DSC zestawiono na rysunku 67.



Rys. 67. Krzywe DSC dla elastomerów uretanowych charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanianowym.

Tabela 22. Wybrane właściwości fizyczne EPUR wyznaczone na podstawie DSC dla elastomerów uretanowych charakteryzujących się różnym indeksem izocyjanianowym.

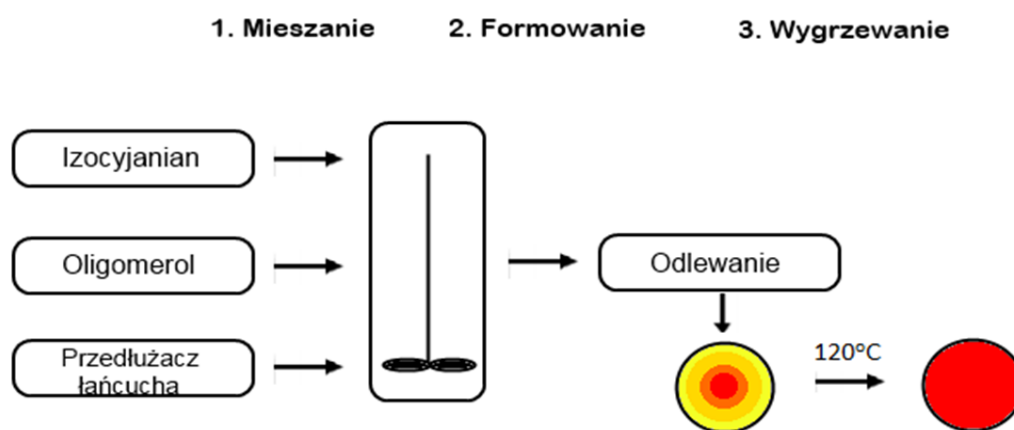
Materiał	T <sub>g</sub> °C	ΔC <sub>p</sub> J/g*K	T <sub>c</sub> °C	ΔH <sub>c</sub> J/g	T <sub>m</sub> °C	ΔH <sub>m</sub> J/g	T <sub>1</sub> °C	ΔH <sub>1</sub> J/g	T <sub>3</sub> °C	ΔH <sub>3</sub> J/g
PUR/INCO_0,95	-68	0.42	-27	18.19	16	18.22	66	2.02	138	14.18
PUR/INCO_1.00	-69	0.46	-26	14.48	12	14.17	70	2.11	144	10.45
PUR/INCO_1.05	-68	0.42	-24	7.74	10	7.58	71	2.39	143	9.57
PUR/INCO_1.10	-67	0.43	-20	3.95	9	3.57	75	2.48	142	8.18

Na krzywych DSC dla analizowanych EPUR, wyraźnie widoczne są efekty cieplne związane z przejściem szklistym w fazie miękkiej. Efekty cieplne związane z tą przemianą są porównywalne dla wszystkich materiałów, co świadczy o porównywalnej ruchliwości segmentów giętkich w fazie miękkiej. Dla wszystkich materiałów obserwowano także egzotermiczny pik zimnej krystalizacji z maksimum w temperaturze od -27 °C dla PUR/INCO\_0,95 do -20 °C dla PUR/INCO\_1.10, którego pole jest porównywalne do pola późniejszego pik topnienia. Świadczy to o tym, że w fazie miękkiej tych materiałów praktycznie nie występowały struktury krystaliczne. Wraz ze zwiększaniem zawartości izocyjanianu w EPUR efekt ten stawał się mniej wyraźny. Wiąże się to prawdopodobnie z tworzeniem się dużej ilości rozgałęziających bądź sieciujących wiązań allofaniańowych. Wskazują na to także endotermiczne piki, obserwowane w zakresie temp. 138-142 °C, związane z przemianą porządek-nieporządek w fazie twardej. Malejąca entalpia tej przemiany ΔH<sub>3</sub> wraz ze zwiększaniem zawartości izocyjanianu w EPUR, wskazuje na występowanie najmniejszej zawartości uporządkowanych struktur w fazie twardej dla EPUR o największym nadmiarze izocyjanianu PUR/INCO\_1.10.

Podsumowując, w niniejszym rozdziale wykazano, że stosunek liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych (NCO/OH) ma znaczny wpływ na zużycie ścierne EPUR. Zastosowanie największego, w badanym zakresie, nadmiaru izocyjanianu (INCO = 1,1) spowodowało otrzymanie poliuretanu o największej odporności na zużycie ścierne. Znaczny wzrost odporności na zużycie ścierne najprawdopodobniej związany jest ze wzrostem średniej masy cząsteczkowej EPUR oraz tworzącymi się wiązaniami allofaniańowymi, które zwiększają kohezję materiału.

### 7.3. Wpływ warunków wygrzewania

Dużą zaletą materiałów jakimi są EPUR jest fakt, iż proces ich syntezy jest stosunkowo prosty nie wymagający skomplikowanej aparatury. Wszystkie surowce są w odpowiedniej kolejności mieszane, następnie polimer odlewany jest do form i poddawany procesowi wygrzewania (rys. 68). Wygrzewanie wyrobów poliuretanowych w celu polepszenia ich struktury morfologicznej, właściwości mechanicznych i odporności na zużycie stosuje się często w praktyce przemysłowej. Reakcja powstawania elastomerów uretanowych jest silnie egzotermiczna, a przewodnictwo cieplne polimeru niewielkie, więc w wytwarzanych wyrobach występują różnice temperatury. We fragmentach o wyższej temperaturze mieszanina reakcyjna powinna osiągnąć większy stopień przereagowania, a co za tym idzie polimer powinien osiągnąć większą masę cząsteczkową. Polimer odlany do formy o temperaturze 70 °C na powierzchni ma temperaturę zbliżoną do 70 °C, natomiast we wnętrzu formy temperatura może sięgać 170 °C.



Rys. 68. Schemat syntezy EPUR.

Tak duży gradient temperatury w wyrobie powoduje niejednorodność jego struktury i właściwości mechanicznych (gorsze właściwości na powierzchni). Dlatego celowe jest wygrzewanie gotowych wyrobów. Wygrzewanie elastomerów uretanowych jest bardzo ważnym etapem syntezy tych materiałów, prowadzonym w celu zakończenia reakcji. Dobór odpowiednich warunków wygrzewania jest niezbędny do osiągnięcia optymalnych właściwości użytkowych gotowych wyrobów. Interesujące jest jakie zmiany fizyczne zachodzą w materiałach poliuretanowych podczas ich wygrzewania. Wpływ warunków wygrzewania EPUR opisywano w odniesieniu do zmian masy cząsteczkowej oraz zawartości fazy krystalicznej wyznaczanej z

zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC [126]. Zaobserwowano także zależność między czasem wygrzewania a występowaniem wiązań wodorowych w obszarze segmentów sztywnych otrzymanych z 1,4-butanodiolu i różnych izocyjanianów [127]. Badano także wpływ temperatury i czasu wygrzewania EPUR na ich właściwości mechaniczne oraz fizyczne wyznaczone na podstawie DSC, DMTA i TGA [128-131]. Jednakże, wiele pytań związanych z korelacją warunków wygrzewania ze strukturą fizyczną i właściwościami mechanicznymi, a przede wszystkim odpornością na zużycie ścierne, wciąż pozostaje otwarta.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych, których celem było wyznaczenie wpływu temperatury wygrzewania na uzyskaną strukturę fizyczną EPUR i na odporność na zużycie ścierne. Zdecydowano się porównać EPUR o różnej zawartości segmentów giętkich, 50, 55, 60, 65 %, wygrzanych w trzech różnych temperaturach: 60, 100 i 120 °C. Na segmenty sztywne stosowano techniczny monomeryczny 4,4'-diizocyjaniandifenylometanu (m-MDI) o czystości 98 %, (Sigma-Aldrich). Jako przedłużacz łańcucha stosowano 1,4-butanodiol. Na segment giętki użyto oligoeterodiol (PTMO) o masie cząsteczkowej  $M_n=1000$  (Terathane®1000, Du Pont). Stosunek stechiometryczny grup izocyjanianowych i hydroksylowych (stosunek NCO/OH) utrzymano na stałym poziomie - 1,05. Do syntezy zastosowano metodę dwuetapową omówioną w rozdziale 5.2. Skład i udział masowy zastosowanych reagentów zestawiono w tabeli 23. Wyznaczono gęstość i odporność na zużycie ścierne. Strukturę fizyczną oceniono na podstawie badań FTIR i DSC. W celu oszacowania wpływu temperatury wygrzewania na zmiany średniej masy cząsteczkowej polimerów wykonano pomiary lepkości istotnej ( $[\eta]$ ). Zgodnie z równaniem Marka-Houwinka lepkość jest funkcją wykładniczą masy cząsteczkowej i dlatego lepkość polimerów liniowych nie można się zmienić bez zmian masy cząsteczkowej [182].

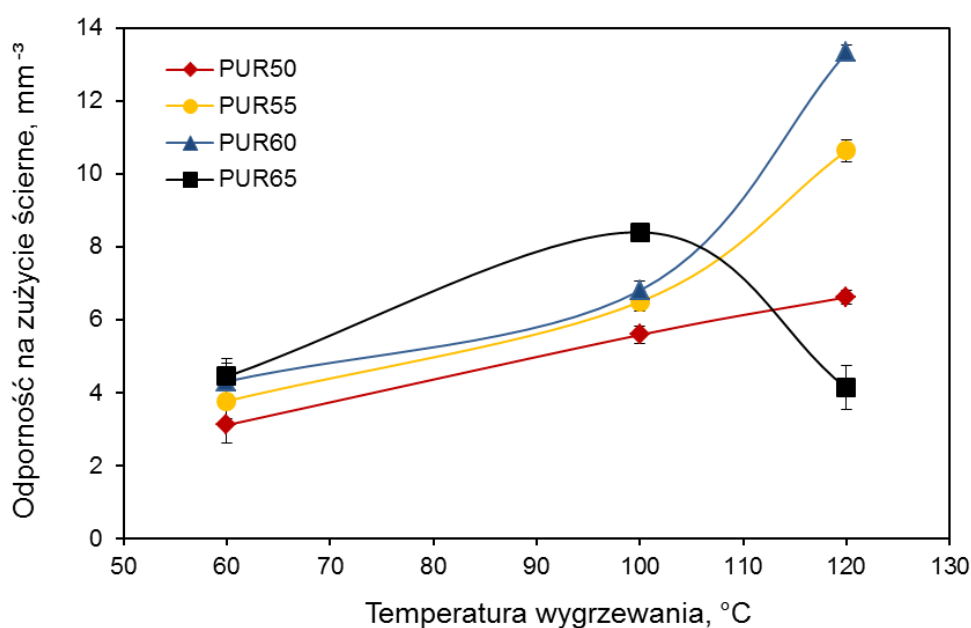
Tabela 23. Skład i udział masowy elastomerów uretanowych wygrzanych w różnych temperaturach.

Temperatura wygrzewania, °C	Zawartość segmentów giętkich, % wag.	Nazwa próbki	Skład na 100g PUR			molowo: oligomerol/ izocyjanian/ przedłużacz
			Segment giętki, g	Segment sztywny, g		
				PTMO, M=1000	m-MDI	
60	50	PUR 50	50.00	40.07	9.93	1/3.31/2.21
	55	PUR 55	55.00	36.73	8.27	1/2.67/1.67
	60	PUR 60	60.00	33.38	6.62	1/2.23/1.23
	65	PUR 65	65.00	30.04	4.96	1/1.85/0.85
100	50	PUR 50	50.00	40.07	9.93	1/3.31/2.21
	55	PUR 55	55.00	36.73	8.27	1/2.67/1.67
	60	PUR 60	60.00	33.38	6.62	1/2.23/1.23
	65	PUR 65	65.00	30.04	4.96	1/1.85/0.85
120	50	PUR 50	50.00	40.07	9.93	1/3.31/2.21
	55	PUR 55	55.00	36.73	8.27	1/2.67/1.67
	60	PUR 60	60.00	33.38	6.62	1/2.23/1.23
	65	PUR 65	65.00	30.04	4.96	1/1.85/0.85

Wyznaczoną odporność na zużycie ściernie, gęstość lepkości istotną zestawiono w tabeli 24.

Tabela 24. Odporność na zużycie ściernie, gęstość i lepkość istotna EPUR wygrzanych w różnych temperaturach.

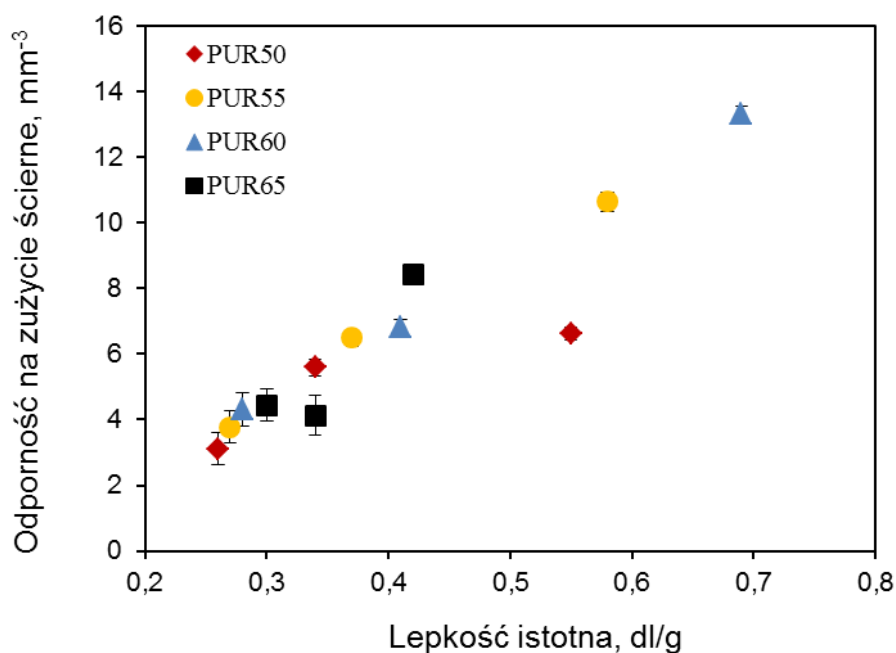
Temperatura wygrzewania, °C	Nazwa próbki	Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	95 % przedział ufności	Odporność na zużycie ściernie, cm <sup>-3</sup>	95 % przedział ufności	Lepkość istotna, dl/g
60	PUR 50	1.1357	0.0030	3.12	0.10	0.26
	PUR 55	1.1237	0.0024	3.77	0.14	0.27
	PUR 60	1.1065	0.0031	4.31	0.84	0.28
	PUR 65	1.0870	0.0028	4.44	0.62	0.30
100	PUR 50	1.1384	0.0042	5.58	1.00	0.34
	PUR 55	1.1250	0.0035	6.49	0.26	0.37
	PUR 60	1.1069	0.0029	6.80	0.91	0.41
	PUR 65	1.0907	0.0084	8.40	0.72	0.42
120	PUR 50	1.1420	0.0030	6.62	0.60	0.55
	PUR 55	1.1315	0.0017	10.64	0.94	0.58
	PUR 60	1.1155	0.0042	13.33	0.74	0.69
	PUR 65	1.0979	0.0053	4.13	1.73	0.34



Rys. 69. Odporność na zużycie ściernie EPUR o różnej zawartości segmentów giętkich, wygrzanych w trzech różnych temperaturach: 60, 100, 120 °C. Zaznaczono 95-proc. Przedział ufności.

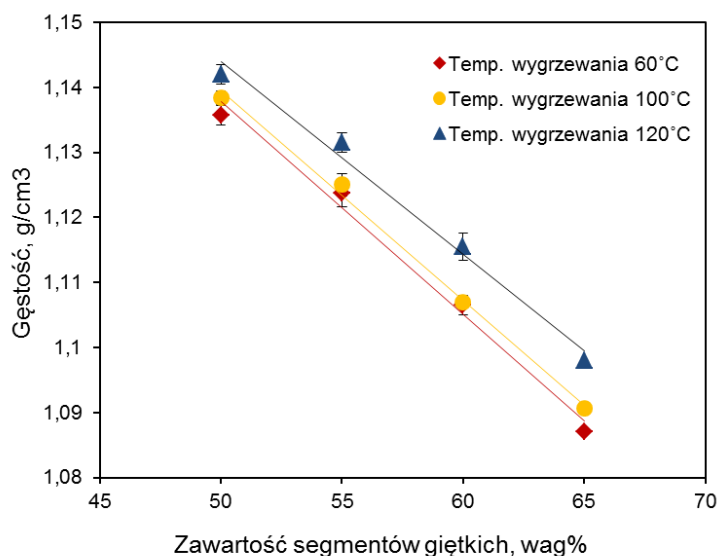


Dla większości zbadanych materiałów wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania i zawartości segmentów giętkich obserwowano zdecydowany wzrost odporności na zużycie ścierne. Jedynym wyjątkiem okazał się być materiał o największej zawartości segmentów giętkich (PUR 65). Wygrzanie tego materiału w najwyższej ze stosowanych temperatur (120 °C) spowodowało znaczne zmniejszenie odporności na zużycie ścierne i jednocześnie lepkości istotnej. Najprawdopodobniej w warunkach tych nastąpiła degradacja, która w oczywisty sposób spowodowała zmniejszenie lepkości istotnej i jednocześnie masy cząsteczkowej zbadanego materiału (tabela 24). Segmenty giętkie EPUR zbudowane z PTMO zawierają eterowe grupy -O-, które są szczególnie podatne na utlenianie cieplne w wyższych temperaturach, co prowadzi do zmniejszenia masy cząsteczkowej [183]. Obserwacja ta jest dowodem na to, że średnia masa cząsteczkowa w zdecydowany sposób wpływa na odporność na zużycie ścierne. Zależność odporności na zużycie ścierne od lepkości istotnej dla zbadanych EPUR zobrazowano na rysunku 70. Wraz ze wzrostem lepkości istotnej, która w bezpośredni sposób związana jest ze średnią masą cząsteczkową, zwiększa się odporność na zużycie ścierne.



Rys. 70. Odporność na zużycie ścierne i lepkość istotna EPUR o różnej zawartości segmentów giętkich, wygrzanych w trzech różnych temperaturach: 60, 100, 120 °C. Zaznaczono 95-proc. Przedział ufności.

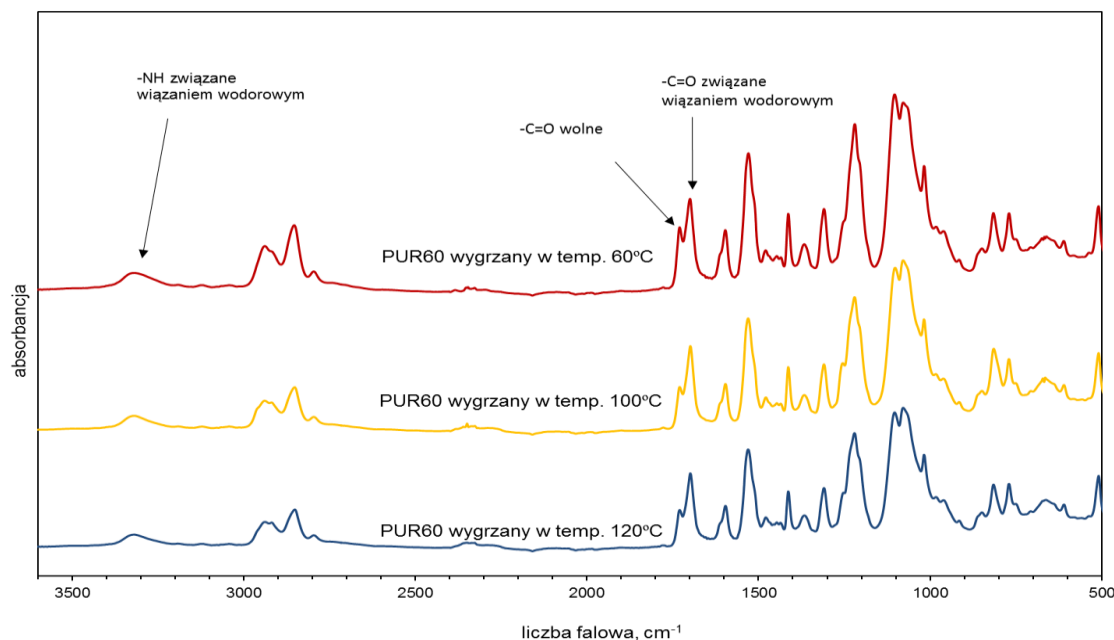
Gęstość badanych materiałów zestawiono na rysunku 71. Wszystkie zbadane materiały (niezależnie od zawartości segmentów giętkich) wykazały statystycznie znaczący wzrost gęstości po wygrzaniu w 120 °C, co sugeruje, lepsze upakowanie sztywnych segmentów fazy twardej.



Rys. 71. Gęstość EPUR o różnej zawartości segmentów giętkich, wygrzanych w trzech różnych temperaturach: 60, 100, 120 °C. Zaznaczono 95-proc. Przedział ufności.

Budowa chemiczna i struktura fizyczna otrzymanych elastomerów została potwierdzona przez analizę widm spektroskopii w podczerwieni FTIR, która pozwoliła na określenie stopnia separacji fazowej.

Na rysunku 72 przedstawiono przykładowe widma FTIR elastomerów uretanowych o zawartości segmentów giętkich  $S_g = 60\%$ , wygrzanych w różnych temperaturach.



Rys. 72. Widma FTIR elastomerów uretanowych o zawartości segmentów giętkich  $S_g = 60\%$ , wygrzanych w różnych temperaturach.

Dla wszystkich analizowanych materiałów nie obserwowano pasma przy  $2270\text{ cm}^{-1}$ , pochodzącego od rozciągających drgań asymetrycznych grupy -NCO, co świadczy o całkowitym przereagowaniu tych grup.

Wykorzystując wzajemny stosunek intensywności pasm drgań rozciągających wolnej i związanej wiązaniem wodorowym grupy karbonylowej ugrupowania uretanowego, występujących odpowiednio przy  $1730$  i  $1700\text{ cm}^{-1}$ , oszacowano R, SSF i SRF. Uzyskane wartości charakteryzujące strukturę fazową materiałów umieszczono w tabeli 25.

Tabela 25. Indeks wiązań wodorowych (R), stopień separacji fazowej (SSF) i stopień wymieszania faz (SRF) dla EPUR o różnej zawartości segmentów giętkich, wygrzanych w trzech różnych temperaturach: 60, 100, 120 °C.

Temperatura wygrzewania, °C	Nazwa próbki	$A_{1730}^*$	$A_{1700}^{**}$	$R^{***}$	SSF	SRF
60	PUR 50	0.0678	0.1303	1.92	0.66	0.34
	PUR 55	0.0618	0.1082	1.75	0.64	0.36
	PUR 60	0.0770	0.1122	1.46	0.59	0.41
	PUR 65	0.1341	0.1765	1.32	0.57	0.43
100	PUR 50	0.0929	0.1963	2.11	0.67	0.32
	PUR 55	0.0919	0.1683	1.83	0.65	0.35
	PUR 60	0.0880	0.1324	1.50	0.60	0.40
	PUR 65	0.0991	0.1365	1.38	0.58	0.42
120	PUR 50	0.0979	0.2383	2.43	0.71	0.29
	PUR 55	0.1042	0.1930	1.85	0.65	0.35
	PUR 60	0.0693	0.1048	1.51	0.60	0.40
	PUR 65	0.1321	0.1835	1.39	0.58	0.42

\* $A_{1730}$ , intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego wolnych grup karbonylowych;

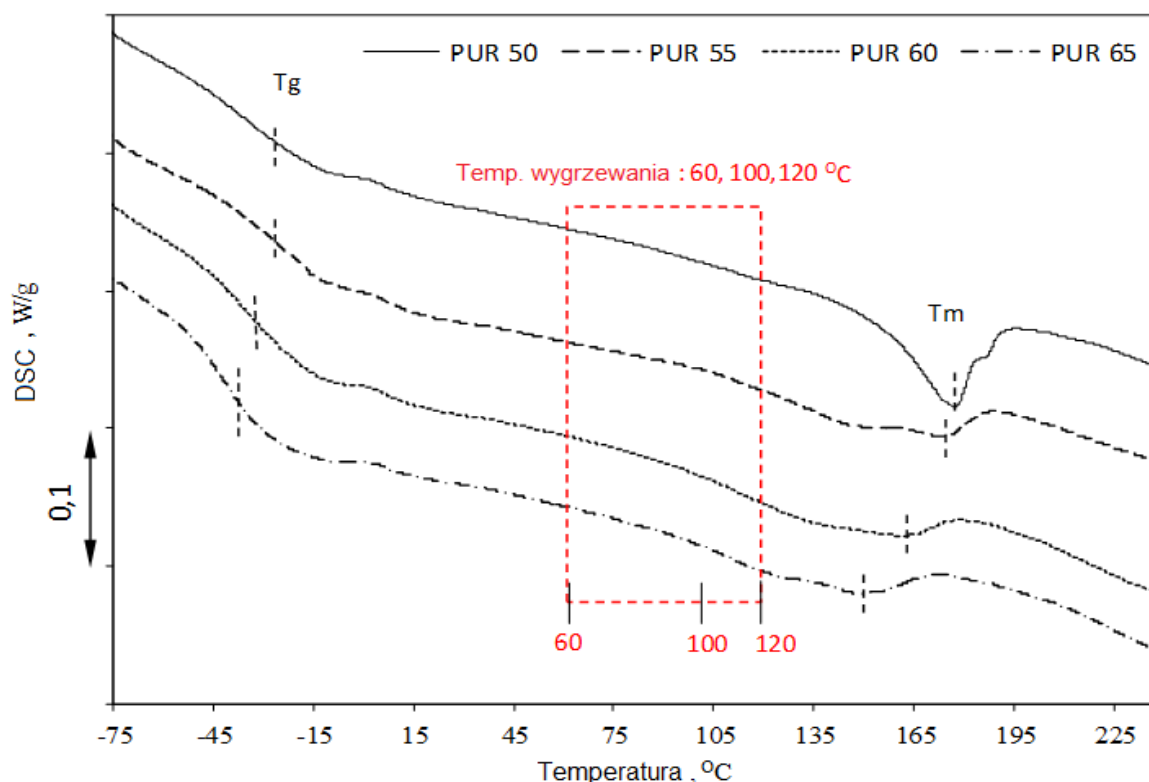
\*\* $A_{1700}$ , intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego grup karbonylowych związanych wiązaniami wodorowymi z grupami NH;

\*\*\* $R=A_{1700}/A_{1730}$ , indeks wiązań wodorowych.

Analizując dane uzyskane dla EPUR wygrzanych w różnych temperaturach można stwierdzić, że zwiększenie temperatury wygrzewania powoduje niewielki wzrost stopnia separacji fazowej. Oznacza to, że materiały wygrzane w wyższych temperaturach charakteryzują się większymi wydzieleniami fazy twardej. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że dla materiałów o małej zawartości segmentów giętkich wzrost separacji fazowej, obserwowany wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, jest wyraźniejszy. SSF dla PUR 50 wygrzanego w temp. 60 °C wyniósł 66 % i wzrósł do 71 % dla EPUR wygrzanego w temperaturze 120 °C (5 % wzrost), natomiast dla

reszty materiałów ( PUR 55, PUR 60, PUR 65) obserwowano jedynie 1 % wzrost stopnia separacji fazowej. Stopień separacji w większej mierze związany jest z zawartością segmentów giętkich w EPUR. Dla wszystkich serii materiałów obserwowano znaczny wzrost SSF wraz ze zmniejszaniem zawartości segmentów giętkich. A więc występowanie w EPUR większej zawartości segmentów sztywnych powoduje tworzenie się w materiale większych obszarów bogatych w te segmenty.

Strukturę fizyczną otrzymanych materiałów oceniono także na podstawie badań DSC. Krzywe DSC dla EPUR o różnej zawartości segmentów giętkich zestawiono na rysunku 73.



Rys. 73. Krzywe DSC dla EPUR o różnej zawartości segmentów giętkich. Na termogramie zaznaczono temperatury wygrzewania materiałów.

Analizując uzyskane termogramy DSC szczególną uwagę zwrócono na endotermiczne piki, obserwowane w zakresie temp. 140-170 °C, związane z przemianą porządek-nieporządek w fazie twardej. Wraz ze wzrostem zawartości segmentów giętkich można zaobserwować przesunięcie tego piku w kierunku niższych temperatur. Dla PUR 65, charakteryzującego się największą zawartością segmentów giętkich, początek przemiany porządek-nieporządek w fazie twardej odnotowano poniżej temp. 120 °C. Mogło to mieć wpływ na niekorzystne zmiany masy cząsteczkowej tego materiału i jednocześnie zmniejszenie odporności na zużycie ścierne.

Podsumowując, zwiększenie temperatury wygrzewania EPUR prowadzi do zwiększenia średniej masy cząsteczkowej, co ma zdecydowany wpływ na odporność na zużycie ściernie. Dla większości zbadanych materiałów wysoka temperatura wygrzewania (120 °C) powodowała jednocześnie zwiększenie lepkości istotnej i odporności na zużycie ściernie. Należy jednak pamiętać, że wybór optymalnej temperatury wygrzewania powinien być skorelowany z zawartością eterowych segmentów giętkich. W przypadku materiałów o stosunkowo wysokiej zawartości segmentów giętkich obróbka termiczna może spowodować niepożądane procesy degradacji, co związane jest z małą odpornością termo-oksydacyjną grup eterowych, a to z kolei ma negatywny wpływ na odporność na zużycie ściernie.

#### **7.4. Wpływ masy cząsteczkowej oligomerolu stosowanego na segment giętki**

Oligomerole są związkami o długich i elastycznych łańcuchach, zakończonych co najmniej dwoma grupami hydroksylowymi. Ich główną funkcją w poliuretanie jest nadanie elastyczności, miękkości i odporności na niskie temperatury. Oligomerole stanowią zwykle od 50 do 70 % składu EPUR. Do syntezy poliuretanów stosuje się zwykle oligomerole o masie cząsteczkowej od 1000 do 6000. Jednak do otrzymywania EPUR przeważnie używa się oligoeterole lub oligoesterole o masie cząsteczkowej od 1000 do 2000. Wielkości te można zmieniać w zależności od rodzaju składników i przeznaczenia EPUR.

Stosując oligomerole o różnej masie cząsteczkowej można wpływać na właściwości poliuretanu. Przykładowo, jeżeli łańcuch oligomerolu ma budowę symetryczną, to ze wzrostem jego długości zwiększa się tendencja do powolnej krystalizacji segmentów giętkich i twardnienia poliuretanu w temperaturze pokojowej [17,18,184], co może mieć wpływ na odporność na zużycie ściernie.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych, których celem było wyznaczenie wpływu masy cząsteczkowej oligomerolu stosowanego do syntezy EPUR na uzyskaną strukturę fizyczną i na odporność na zużycie ściernie. Zdecydowano się porównać EPUR o różnej zawartości segmentów giętkich, 50, 55, 60, 65, 70 %. Na segmenty sztywne stosowano techniczny monomeryczny 4,4'-diizocyjaniandifenylometanu (m-MDI) o czystości 98 %, (Sigma-Aldrich). Jako przedłużacz łańcucha stosowano 1,4-butanodiol. Na segment giętki użyto oligoeterodiol (PTMO) o masie cząsteczkowej  $M_n=1000$  (Terathane®1000, Du Pont) oraz oligoeterodiol (PTMO) o masie cząsteczkowej  $M_n=1800$  (Terathane®1800, Du Pont). Stosunek stechiometryczny grup izocyjanianowych i hydroksylowych (stosunek NCO/OH) utrzymano na stałym poziomie - 1,05. Do

syntezy zastosowano metodę dwuetapową omówioną w rozdziale 5.2. Skład i udział masowy zastosowanych reagentów zestawiono w tabeli 26. Wyznaczono gęstość, twardość i odporność na zużycie ścierne. Strukturę chemiczną oceniono na podstawie badań FTIR.

Tabela 26. Skład i udział masowy elastomerów uretanowych różniących się masą cząsteczkową oligomerolu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich.

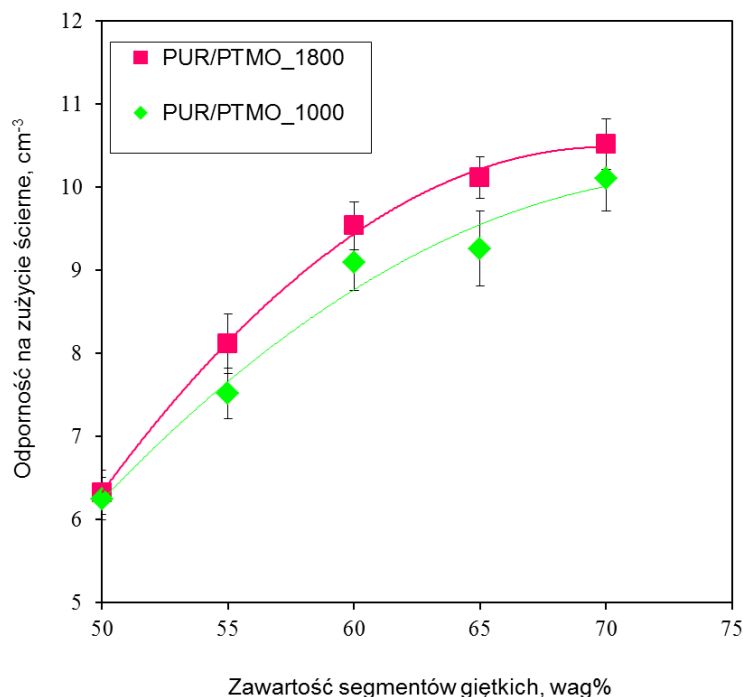
Nazwa serii	Zawartość segmentów giętkich, wag. %	Skład na 100g PUR				molowo: oligomerol/izocyjanian/przedłużacz
		Segment giętki, g		Segment sztywny, g		
		PTMO, M=1000	PTMO, M=1800	m-MDI	1,4-BD	
PUR/PTMO_1800	50	-	50	38.60	11.40	1/5.56/4.56
	55	-	55	35.11	9.89	1/4.60/3.60
	60	-	60	31.62	8.38	1/3.79/2.79
	65	-	65	28.12	6.88	1/3.11/2.11
	70	-	70	24.63	5.37	1/2.53/1.53
PUR/PTMO_1000	50	50	-	40.07	9.93	1/3.31/2.21
	55	55	-	36.73	8.27	1/2.67/1.67
	60	60	-	33.38	6.62	1/2.23/1.23
	65	65	-	30.04	4.96	1/1.85/0.85
	70	70	-	26.69	3.31	1/1.53/0.53

Wyznaczoną odporność na zużycie ścierne, twardość i gęstość zestawiono w tabeli 27 oraz na rysunkach 74, 75 i 76.

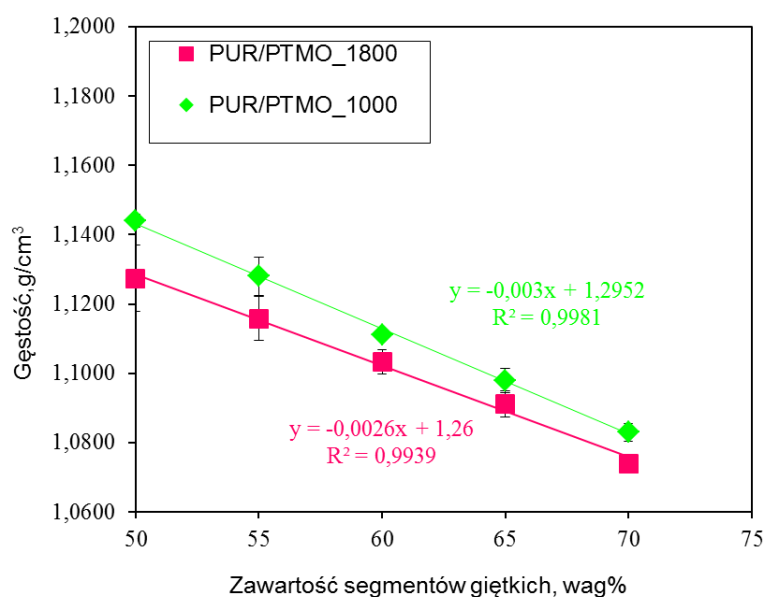
Tabela 27. Odporność na zużycie ścierne, gęstość i twardość EPUR różniących się masą cząsteczkową oligomerolu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich.

Nazwa serii	Zawartość segmentów giętkich, %wag.	Gęstość, g/cm <sup>3</sup>	95 % przedział ufności	Odporność na zużycie ścierne, cm <sup>-3</sup>	95 % przedział ufności	Twardość, ShD
PUR/PTMO_1800	50	1.127	0.019	6.33	0.018	52
	55	1.116	0.013	8.11	0.025	47
	60	1.103	0.007	9.54	0.015	43
	65	1.091	0.007	10.11	0.007	38
	70	1.074	0.003	10.52	0.002	30
PUR/PTMO_1000	50	1.144	0.004	6.25	0.51	52
	55	1.128	0.011	7.52	0.60	45
	60	1.111	0.003	9.09	0.91	37
	65	1.098	0.007	9.26	0.77	30
	70	1.083	0.005	10.10	0.81	23

Dla wszystkich zbadanych materiałów obserwowano nieznaczny wzrost odporności na zużycie ścierne EPUR zawierających w swym składzie oligoeterol o większej masie cząsteczkowej (PTMO 1800). Jak można zaobserwować na rysunku 74 oraz analizując dane z poprzednich rozdziałów, zdecydowanie większy wpływ na odporność na zużycie ścierne mają inne czynniki (budowa chemiczna substratów stosowanych do syntezy, indeks izocyjanianowy, warunki wygrzewania, czy chociażby zawartość segmentów giętkich). Zastosowanie do syntezy EPUR oligomerolu o większej masie cząsteczkowej wpływa na odporność na zużycie ścierne jedynie w sposób nieznaczny. Pod uwagę należało by wziąć jednak fakt, że do syntezy poliuretanu można użyć oligomeroli o zdecydowanie większej masie cząsteczkowej niż 1800, co w większym stopniu mogłoby wpłynąć na odporność na zużycie ścierne. Jednakże ze względu na to, że do syntezy lanych elastomerów uretanowych stosuje się zwykle oligomeroles o masie cząsteczkowej do 2000, a głównym założeniem pracy jest analiza substratów najpowszechniej stosowanych przy wytwarzaniu EPUR to nie zdecydowano się na dalsze zwiększanie masy cząsteczkowej oligomerolu.



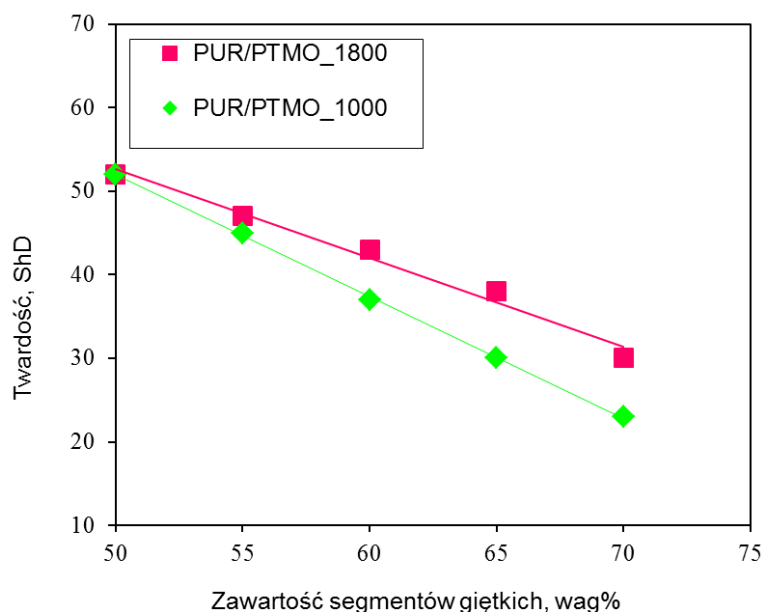
Rys. 74. Odporność na zużycie ścierne EPUR różniących się masą cząsteczkową oligomerolu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich. Zaznaczono 95-proc. Przedział ufności.



Rys. 75. Gęstość EPUR różniących się masą cząsteczkową oligomerolu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich. Zaznaczono 95-proc. Przedział ufności.

Analizując dane zestawione na rys. 75 zaobserwowano, że niezależnie od zawartości segmentów giętkich, zwiększenie masy cząsteczkowej oligomerolu spowodowało zmniejszenie gęstości EPUR. Większa gęstość elastomerów uzyskanych na bazie oligomerolu o mniejszej masie cząsteczkowej (PTMO 1000) oznacza większe upakowanie łańcuchów głównych w tych materiałach.

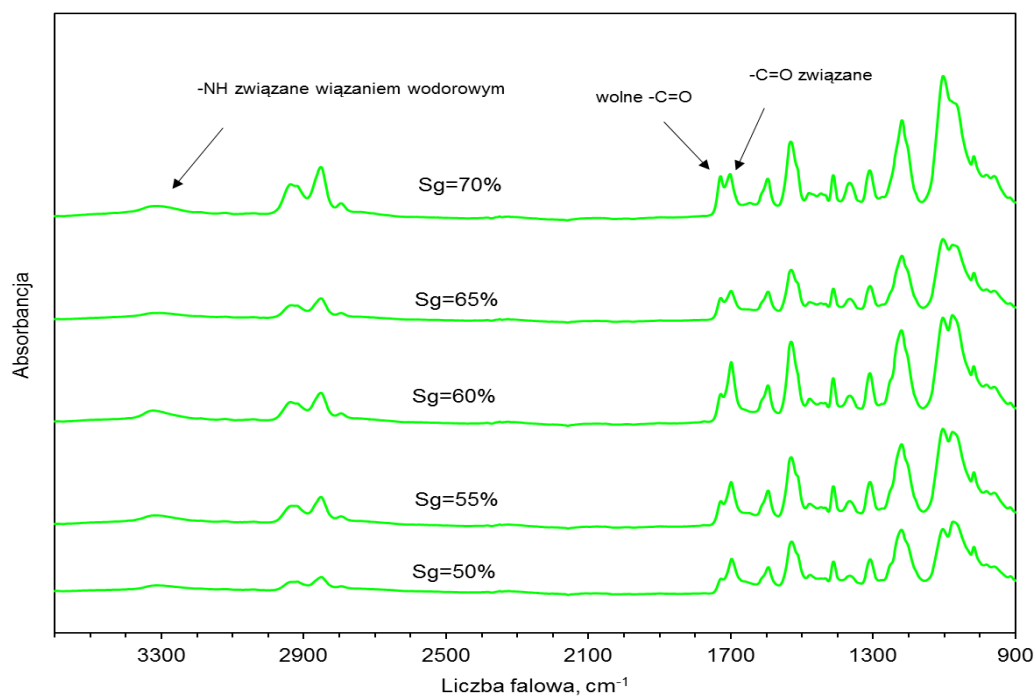




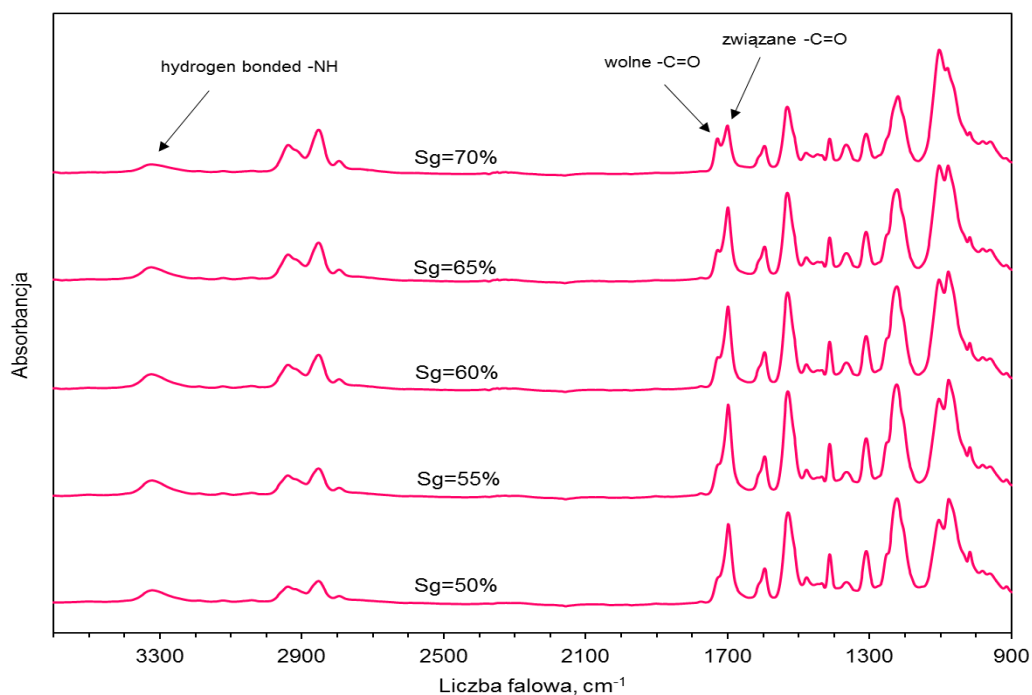
Rys. 76. Twardość EPUR różniących się masą cząsteczkową oligomerolu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich.

Zastosowanie do syntezy EPUR oligomeroli o różnej masie cząsteczkowej wpłynęło na twardość wytworzonych materiałów. Elastomery otrzymane na bazie PTMO 1800 charakteryzowały się większą twardością. Charakter zmian twardości w funkcji zawartości segmentów giętkich dla zbadanych materiałów nie jest jednak stały. Różnica jest tym większa im większa zawartość segmentów giętkich.

Budowa chemiczna i struktura fizyczna otrzymanych elastomerów została potwierdzona przez analizę widm spektroskopii w podczerwieni FTIR, która pozwoliła na określenie stopnia separacji fazowej. Na rysunkach 77 i 78 przedstawiono widma FTIR elastomerów uretanowych różniących się masą cząsteczkową oligomerolu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich. Uzyskane wartości charakteryzujące strukturę fazową materiałów umieszczono w tabeli 28.



Rys. 77. Widma FTIR elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie PTMO 1000 o różnej zawartości segmentów giętkich (Sg).



Rys. 78. Widma FTIR elastomerów uretanowych otrzymanych na bazie PTMO 1800 o różnej zawartości segmentów giętkich (Sg).

Tabela 28. Indeks wiązań wodorowych (R), stopień separacji fazowej (SSF) i stopień wymieszania faz (SRF) dla EPUR różniących się masą cząsteczkową oligomerolu zastosowanego do syntezy oraz zawartością segmentów giętkich.

Nazwa serii	Zawartość segmentów giętkich, wag. %	A <sub>1730</sub> <sup>*</sup>	A <sub>1700</sub> <sup>**</sup>	R <sup>***</sup>	SSF	SRF
PUR/PTMO_1800	50	0.1048	0.3047	2.91	0.74	0.26
	55	0.1272	0.3478	2.73	0.73	0.27
	60	0.1242	0.3118	2.51	0.72	0.28
	65	0.1215	0.2792	2.30	0.70	0.30
	70	0.1353	0.1831	1.35	0.58	0.42
PUR/PTMO_1000	50	0.0552	0.1117	2.02	0.67	0.33
	55	0.0800	0.1383	1.73	0.63	0.37
	60	0.0903	0.1152	1.28	0.56	0.44
	65	0.0985	0.1252	1.27	0.56	0.44
	70	0.1233	0.1306	1.06	0.51	0.49

\*A<sub>1730</sub>, intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego wolnych grup karbonylowych;

\*\*A<sub>1700</sub>, intensywność w maksimum pasma absorpcyjnego grup karbonylowych związanych wiązaniami wodorowymi z grupami NH;

\*\*\*R=A<sub>1700</sub>/A<sub>1730</sub>, indeks wiązań wodorowych.

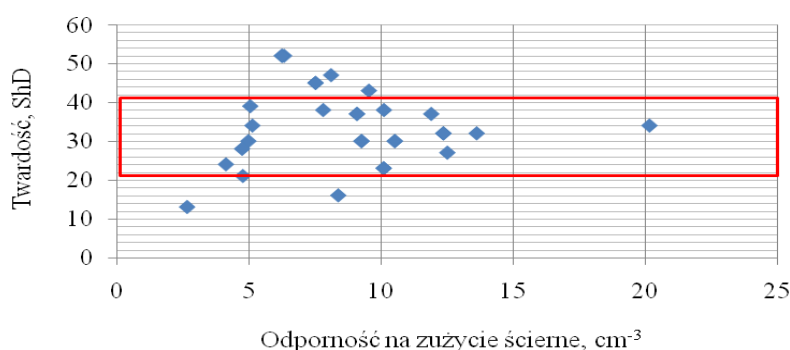
Analizując dane uzyskane dla EPUR wytworzonych na bazie oligomeroli o różnej masie cząsteczkowej stwierdzono, że ma ona zdecydowany wpływ na separację fazową. Niezależnie od zawartości segmentów giętkich obserwowano znaczny wzrost stopnia separacji fazowej SSF dla materiałów wytworzonych przy użyciu oligomerolu o większej masie cząsteczkowej. Oznacza to, że EPUR zawierające w swym składzie oligomerol o większej masie cząsteczkowej charakteryzują się większymi wydzieleniami fazy twardej. Ma to swoje odzwierciedlenie w twardości otrzymanych materiałów.

Podsumowując, zastosowanie do syntezy EPUR oligomerolu o większej masie cząsteczkowej wpływa na odporność na zużycie ścierne jedynie w sposób nieznaczny. Jednakże większa masa cząsteczkowa oligomerolu w zdecydowany sposób wpływa na stopień separacji fazowej materiału. EPUR zawierające w swym składzie oligomerol o większej masie cząsteczkowej charakteryzują się większymi wydzieleniami fazy twardej, co prawdopodobnie wpływa na zwiększenie twardości.

## 8. Twardość a odporność na zużycie ścierne multiblokowych elastomerów uretanowych

Generalnie dla większości materiałów zużycie ścierne jest odwrotnie proporcjonalne do ich twardości. Im twardszy materiał tym bardziej odporny na zużycie ścierne. Dlatego wśród przetwórców i użytkowników poliuretanów panuje przekonanie, że odporność na zużycie ścierne jest związane z twardością materiału – a dokładniej, im twardszy elastomer (o większej zawartości segmentów sztywnych), tym większa odporność na zużycie. Jednak informacje literaturowe nie precyzują dość jednoznacznie tej zależności. W części prac badawczych [23,24] wykazano dość nie intuicyjną zależność, a mianowicie zmniejszającą się odporność na zużycie ścierne wraz ze zwiększaniem zawartości segmentów sztywnych. Elastomery o mniejszej twardości wykazywały więc większą odporność na zużycie ścierne. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że zbadane materiały różniły się jedynie proporcjami surowców a nie ich budową chemiczną. W innych pracach badawczych [22,25] zaobserwowano zupełnie inną zależność. Zbadane materiały wykazywały najmniejszą odporność na ścieranie wówczas, gdy skład odpowiadał granicy inwersji fazowej, tj. zawartości 40 % mas. segmentów sztywnych. Dalsze zwiększanie, podobnie jak i zmniejszanie udziału segmentów sztywnych powodowało zwiększenie odporności na zużycie ścierne. Ponadto badania przeprowadzone w Instytucie Inżynierii Materiałowej ZUT, na komercyjnych elastomerach uretanowych [26], wykazały że materiały te, pomimo wykazywania tej samej twardości, mogą zdecydowanie różnić się odpornością na zużycie ścierne. Wykazano, że różnice w zużyciu ściernym mogą być nawet 20-krotne.

W celu wykazania, że makroskopowa twardość nie jest decydującym czynnikiem wpływającym na zużycie ścierne EPUR zestawiono wyniki badań twardości i odporności na zużycie ścierne, dla wszystkich materiałów wykonanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej (rys. 79).

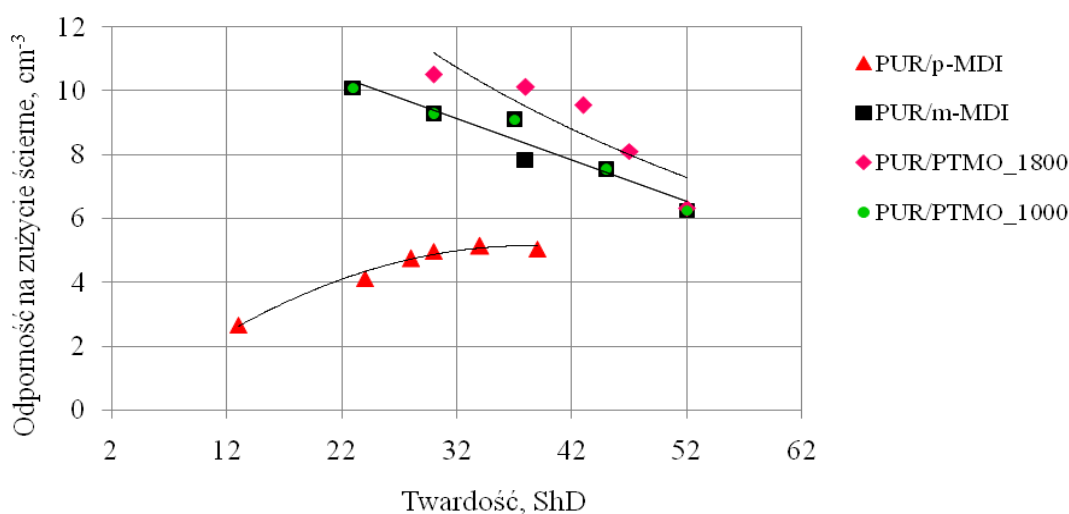


Rys. 79. Zależność pomiędzy odpornością na zużycie ścierne i twardością Shore'a D dla elastomerów uretanowych wytworzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej.

Twardość większości badanych poliuretanów mieściła się pomiędzy 20-40 ShD. Na podstawie danych z tego zakresu można stwierdzić, że nie istnieje korelacja pomiędzy twardością próbek EPUR a ich odpornością na ścieranie. Elastomery uretanowe o tej samej twardości wykazały odporność na zużycie ściernie od  $4,13 \text{ cm}^{-3}$  do  $20,16 \text{ cm}^{-3}$ . Oznacza to, że różnice w odporności na ścieranie są prawie 5-krotne. Są to więc różnice bardzo duże.

Przedstawione wyniki badań wykazały, że EPUR pomimo wykazywania tej samej twardości, mogą zdecydowanie różnić się odpornością na zużycie ściernie. Udowadnia to poprawność postawionej tezy, a mianowicie: makroskopowa twardość, a tym samym zawartość segmentów sztywnych w poliuretanie, nie jest decydującym czynnikiem wpływającym na zużycie ściernie. Badania analizowane w poprzednich rozdziałach w zdecydowany sposób sugerują, że decydującym czynnikiem wpływającym na odporność na zużycie ściernie multiblokowych elastomerów uretanowych jest ich budowa chemiczna i struktura fizyczna.

Warto jednak przypomnieć, że w rozdziałach (7.1.2. i 7.4) wykazano pewne zależności pomiędzy twardością a zużyciem ściernym. Na rysunku 80 zestawiono wyniki badań dla EPUR z poprzednich rozdziałów.



Rys. 80. Zależność pomiędzy twardością Shore'a D i odpornością na zużycie ściernie dla elastomerów uretanowych wytworzonych z udziałem izocyjanianu o różnej budowie chemicznej (PUR/p-MDI, PUR/m-MDI) i różniących się masą cząsteczkową PTMO (PUR/PTMO\_1800, PUR/PTMO\_1000).

Należy jednak zwrócić uwagę na to, że zależność obserwowano dla materiałów różniących się jedynie proporcjami użytych surowców, a nie ich budową chemiczną. Ponadto, różnice w zużyciu ściernym dla elastomerów o różnej twardości i jednocześnie zawartości segmentów sztywnych nie były tak znaczne jak dla materiałów wytworzonych z surowców o różnej budowie chemicznej.

## 9. Podsumowanie i wnioski

W pracy wytworzono szereg multiblokowych elastomerów uretanowych, o różnej zawartości segmentów sztywnych, z użyciem najczęściej stosowanych surowców różniących się budową chemiczną. Ponadto wytworzono EPUR z użyciem surowców o tej samej budowie chemicznej, lecz różniących się: stosunkiem liczby grup izocyjanianowych do liczby grup hydroksylowych, warunkami syntezy (temperatura wygrzewania) oraz masą cząsteczkową oligomeru stosowanego na segment giętki. Poznano morfologię wytworzonych elastomerów i powiązano ich budowę chemiczną oraz strukturę nadcząsteczkową z odpornością na zużycie ścierne. Ponadto, w celu potwierdzenia postawionej hipotezy badawczej zbadano twardość i zestawiono z odpornością na zużycie ścierne.

Na podstawie zaprezentowanych wyników przeprowadzonych prac udowodniono, że teza postawiona w pracy jest prawidłowa tj.: **decydującym czynnikiem wpływającym na odporność na zużycie ścierne multiblokowych elastomerów uretanowych nie jest ich makroskopowa twardość lecz budowa chemiczna i struktura fizyczna.** Wykazano, że badane poliuretany pomimo wykazywania tej samej twardości, mogą zdecydowanie różnić się odpornością na zużycie ścierne. Ustalono, że różnice w zużyciu ściernym mogą być bardzo duże (nawet ponad 10-krotne). Dowiedziono zatem, że dla materiałów jakimi są elastomery uretanowe, nie powinno się wiązać twardości z odpornością na ścieranie. Wykazano, że największy wpływ na odporność na zużycie ścierne, wśród badanych czynników, ma nadmiar zastosowanego izocyjanianu. Wiąże się to ze zwiększeniem średniej masy cząsteczkowej i powstawaniem wiązań allofianianowych. Ponadto, wykazano że wpływ na odporność na zużycie ścierne mają inne czynniki, takie jak:

- budowa chemiczna izocyjanianu stosowanego na segment sztywny. Większa odporność na zużycie ścierne poliuretanów z m-MDI niewątpliwie wynika z jego symetryczności i braku węzłów rozgałęziających w segmencie sztywnym, które zawiera fazę twarda EPUR z p-MDI. Uzyskane wyniki sugerują, że pomimo istnienia w materiałach z p-MDI silnych oddziaływań pochodzących od wiązań kowalencyjnych chemicznych węzłów sieci lub rozgałęzień, to nie odgrywają one tak znaczącej roli w porównaniu z oddziaływaniami fizycznymi pomiędzy segmentami sztywnymi symetrycznych łańcuchów w EPUR z m-MDI.
- budowa chemiczna przedłużacza łańcucha stosowanego na segment sztywny. Zastosowanie amin, które są zdolne do tworzenia ugrupowań mocznikowych z grupą izocyjanianową skutkuje zwiększeniem odporności na zużycie ścierne, gdyż ugrupowanie mocznikowe tworzy silniejsze oddziaływania wodorowe.

- budowa chemiczna oligomerolu stosowanego na segment giętki. Ze względu na silniejsze oddziaływanie pomiędzy tlenem grup estrowych fazy miękkiej a wodorem przy atomach azotu grup uretanowych niż tlenu grup eterowych z tymi samymi grupami, odporność na zużycie ścierne jest większa dla elastomerów uretanowych wytworzonych z oligoestrodiole niż analogicznych materiałów wytworzonych z oligoeterodiolami.
- temperatura wygrzewania. Zwiększenie temperatury wygrzewania EPUR prowadzi do zwiększenia średniej masy cząsteczkowej co ma zdecydowany wpływ na odporność na zużycie ścierne. Należy jednak pamiętać, że wybór optymalnej temperatury wygrzewania powinien być skorelowany z zawartością eterowych segmentów giętkich. W przypadku materiałów o stosunkowo wysokiej zawartości segmentów giętkich obróbka termiczna może spowodować niepożądane procesy degradacji, co związane jest z niską odpornością termo-oksydacyjną grup eterowych, a to z kolei ma negatywny wpływ na odporność na zużycie ścierne.
- zawartość segmentów sztywnych w poliuretanie. Udział segmentów sztywnych w poliuretanie w zróżnicowany sposób wpływa na zużycie ścierne. Wraz ze zwiększaniem zawartości segmentów sztywnych odporność na zużycie ścierne maleje dla EPUR wytworzonych przy użyciu jako izocyjanianu m-MDI a rośnie dla EPUR z p-MDI. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że opisane zależności dotyczą materiałów różniących się jedynie proporcjami surowców a nie ich budową chemiczną.
- masa cząsteczkowa oligomerolu. Zastosowanie do syntezy EPUR oligomerolu o większej masie cząsteczkowej wpływa na odporność na zużycie ścierne jedynie w sposób nieznaczny.

Udowodniono, że zdecydowany wpływ na zużycie ścierne mają oddziaływania międzycząsteczkowe, w szczególności wiązania wodorowe występujące pomiędzy segmentami sztywnymi a giętkimi na granicy faz. Struktura fazowa EPUR charakteryzująca się drobnymi wydzieleniami fazy twardej ma korzystny wpływ na odporność na zużycie ścierne.

Ustalone zależności pomiędzy budową chemiczną, strukturą fizyczną i zużyciem ściernym badanych elastomerów uretanowych wypełniają ważną lukę wiedzy podstawowej w nauce o materiałach polimerowych. Uzyskane wyniki oraz poczynione w toku prac badawczych obserwacje mają znaczenie poznawcze i stanowią krok w kierunku umożliwienia prognozowania i/lub modelowania właściwości zużyciowych multiblokowych elastomerów uretanowych. Ponadto, zrealizowane badania wniosły istotny wkład do poszerzenia wiedzy w zakresie właściwości zużyciowych elastomerów uretanowych.

## LITERATURA

1. Stachowiak, G.; Batchelor, A.W. *Engineering tribology*. Butterworth-Heinemann, Ed. 2005.
2. Ashby, M.F.; Jones, D.R.H. *Materiały inżynierskie. Właściwości i zastosowania*. WNT: Warszawa, 1995.
3. Bhushan, B. *Principles and applications of tribology*. John Wiley & Sons: New York, 1999.
4. Janecki, J. *Zużycie części samochodowych wykonanych z tworzyw sztucznych*. Wyd. Komunikacji i łączności: 1982.
5. Moore, D.F. *The friction and lubrication of elastomers*. Oxford : Pergamon Press: 1972.
6. Bayer, R.G. *Mechanical wear prediction and prevention*. M. Dekker: New York, 1994.
7. Brostow, W.; Kovačević, V.; Vrsaljko, D.; Whitworth, J. Tribology of polymers and polymer based composites. *Journal of Materials Education* **2010**, *32*, 273 - 290.
8. Brostow, W.; Deborde, J.-L.; Jaklewicz, M.; Olszynski, P. Tribology with emphasis on polymers: Friction, scratch resistance and wear. *Journal of Materials Education* **2003**, *24*, 119 - 132.
9. Trofimovich, A.N.; Anisimov, V.N.; Kurachenkov, V.N.; Strakhov, V.V.; Letunovskii, M.P.; Egorov, S.F. Role of structure factor in evaluating polyurethane wear resistance. *Soviet Journal of Friction and Wear (English translation of Trenie i Iznos)* **1987**, *8*, 87-92.
10. Semenets, A.A.; Anisimov, V.N. Development of triboengineering composite materials based on thermoplastic polyurethanes. *Journal of Friction and Wear* **2010**, *31*, 208-213.
11. Beck, R.A.; Truss, R.W. Effect of chemical structure on the wear behaviour of polyurethane-urea elastomers. *Wear* **1998**, *218*, 145-152.
12. Zhou, R.; Lu, D.H.; Jiang, Y.H.; Li, Q.N. Mechanical properties and erosion wear resistance of polyurethane matrix composites. *Wear* **2005**, *259*, 676-683.
13. Sare, I.R.; Mardel, J.I.; Hill, A.J. Wear-resistant metallic and elastomeric materials in the mining and mineral processing industries — an overview. *Wear* **2001**, *250*, 1-10.
14. Jia, X.; Ling, R. Two-body free-abrasive wear of polyethylene, nylon1010, epoxy and polyurethane coatings. *Tribol Int* **2007**, *40*, 1276-1283.
15. Ashrafizadeh, H.; Mertiny, P.; McDonald, A. Evaluation of the effect of temperature on mechanical properties and wear resistance of polyurethane elastomers. *Wear* **2016**, *368-369*, 26-38.
16. Budinski, K.G. *Guide to friction, wear and erosion testing*. West Conshohocken, USA, 2007.
17. Wirpsza, Z. *Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie*. WNT: Warszawa, 1991.
18. Prociak, A.; Rokicki, G.; Ryszkowska, J. *Materiały poliuretanowe*. WNT: Warszawa, 2014.



19. Prisacariu, C. *Polyurethane elastomers. From morphology to mechanical aspects*. Springer-Verlag/Wien: NewYork, 2011.
20. Król, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science* **2007**, *52*, 915-1015.
21. Ping, Z.; Youwei, L.; Chengqing, Y.; Jian, L. Erosion behaviors of polymer coatings. In *Proceedings of cst2008 & its-iftomm*, Beijing, China, 2008; p 738–741.
22. Anisimov, V.N.; Semenets, A.A.; Letunovskii, M.P.; Strakhov, V.V. Effect of rigid blocks on the mechanical characteristics and abrasive resistance of polyurethanes. *Mater. Sci.* **2002**, *38*, 95-98.
23. Ryszkowska, J. Supermolecular structure, morphology and physical properties of urea-urethane elastomers. *Polimery* **2012**, *57*, 775—902.
24. Nachman, M.; Kwiatkowski, K. The effect of thermal annealing on the abrasion resistance of a segmented block copolymer urethane elastomers. *Wear* **2013**, *306*, 113-118.
25. Michalski, P.; Nachman, M.; Kwiatkowski, K. Abrasive wearofurethane elastomers basedonmonomericorpolymeric diisocyanate mdi. *Polim* **2012**, *57*, 839-845.
26. Kwiatkowski, K.; Rosłaniec, Z. In *Twardość a zużycie ściernie*, Szczecin, 2010; Mat. Konf. „Materiały Polimerowe - Pomerania Plast 2010”: Szczecin, pp 387-390.
27. Petrović, Z.S.; Ferguson, J. *Progress in Polymer Science* **1991**, *16*, 695-836.
28. Wang, C.B.; Cooper, S.L. Morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas. *Macromolecules* **1983**, *16*, 775–786.
29. Foks J., J.H. Morfologia i jej wpływ na niektóre własności elastomerów uretanowych. *Inż. Mat.* **1982**, *3*, 288 – 292
30. Yen, M.S.; Cheng, K.L. The effects of soft segments on the physical properties and water vapor permeability of h12mdi-pu cast films. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *52*, 1707.
31. Sonnenschein, M.F.; Lysenko, Z.; Brune, D.A.; Wendt, B.L.; Schrock, A.K. Enhancing polyurethane properties via soft segment crystallization. *Polymer* **2005**, *46*, 10158-10166.
32. Skarja, G.A.; Woodhouse, K.A. Structure-property relationships of degradable polyurethane elastomers containing an amino acid-based chain extender. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1522.
33. Bagdi, K.; Molnár, K.; Sajó, I.; Pukánszky, B. Specific interactions, structure and properties in segmented polyurethane elastomers. *Express Polymer Letters* **2011**, *5*, 417-427.
34. Bieliński, D.M. Tribological consequences of rubber composition and structure - case studies. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* **2007**, *7*, 15-26.

35. Bieliński, D. Warstwa wierzchnia a tarcie elastomerów. *Polimery* **2001**, *46*, 684-691.
36. Ślusarski, L.; Bieliński, D.; Głab, P.; Kaczmarek, L.; Chapel, J.P.; Boiteux, G. Importance of the surface layer for polymer materials. In *Solid State Phenomena*, 2003; Vol. 94, pp 305-308.
37. Mahajan, N.; Gupta, P. New insights into the microbial degradation of polyurethanes. *RSC Advances* **2015**, *5*, 41839-41854.
38. Szycher, M. *Szycher's handbook of polyurethanes, second edition*. Boca Raton, USA, 2017.
39. Oficjalna strona internetowa basf poliuretany polska sp. Z o.O. <http://www.polyurethanes.basf.de/pu/Poland/Motoryzacja>
40. Brannigan, R.P.; Dove, A.P. Synthesis, properties and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic polyesters and polycarbonates. *Biomaterials Science* **2017**, *5*, 9-21.
41. [https://ebrary.net/14356/environment/formation\\_polyurethane\\_structure](https://ebrary.net/14356/environment/formation_polyurethane_structure)
42. Lambda, N.M.K.; Woodhouse, K.A.; Cooper, S.L. *Polyurethanes in biomedical applications* New York, USA, 1998.
43. Tanaka, T.; Yokoyama, T.; Yamaguchi, Y. Quantitative study on hydrogen bonding between urethane compound and ethers by infrared spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **2003**, *6*, 2137-2152.
44. Sung, C.S.P.; Schneider, N.S. Infrared studies of hydrogen bonding in toluene diisocyanate based polyurethanes. *Macromolecules* **1975**, *8*, 68-73.
45. Fridman, I.D.; Thomas, E.L. Morphology of crystalline polyurethane hard segment domains and spherulites. *Polymer* **1980**, *21*, 388-392.
46. Hood, M.A.; Wang, B.; Sands, J.M.; La Scala, J.J.; Beyer, F.L.; Li, C.Y. Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard and soft segments. *Polymer* **2010**, *51*, 2191-2198.
47. Tocha, E.; Janik, H.; Debowski, H.; Vancso, G.J. Morphology of polyurethanes revisited by complementary afm and tem. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics* **2002**, *41*, 1291-1304
48. Foks, J.; Janik, H. Microscopic studies of segmented urethanes with different hard segment content. *Polymer Engineering & Science* **1989**, *29*, 113-119.
49. Janik, H.; Vancso, J. The influence of hard segment crosslinking on the morphology and mechanical properties of segmented poly(ester-urethanes). *Polimery* **2005**, *2*.
50. Janik, H.; Balas, A. Budowa chemiczna i właściwości fizyczne usieciowanych poliuretanów segmentowych. *Polimery* **2009**, *54*.

51. Janik, H. Postępy w badaniach struktur nadcząsteczkowych segmentowych poliuretanów. *Polimery* **2010**, *55*, 419—500.
52. Ryszkowska, J. *Rola budowy chemicznej i warunków procesu wytwarzania w kształtowaniu morfoogii oraz właściwości materiałów poliuretanowych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej: Warszawa, 2011.
53. Aneja, A.; Wilkes, G.L. A systematic series of ‘model’ ptmo based segmented polyurethanes reinvestigated using atomic force microscopy. *Polymer* **2003**, *44*, 7221-7228.
54. Yilgör, I.; Yilgör, E.; Wilkes, G.L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review. *Polymer* **2015**, *58*, A1-A36.
55. Noshay, A.; McGrath, J.E. *Block copolymers: Overview and critical survey*. Academic Press: New York, USA, 1977.
56. Fakirov, S. *Handbook of condensation thermoplastic elastomers*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005.
57. G. Holden, R.P.Q., H.R. Kricheldorf. *Thermoplastic elastomers*. Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 2004.
58. Lamba, N.M.K.; Woodhouse, K.A.; Cooper, S.L. *Polyurethanes in biomedical application*. CRC Press: 1997.
59. Yilgor, I.; Yilgor, E. Structure-morphology-property behavior of segmented thermoplastic polyurethanes and polyureas prepared without chain extenders. *Polymer Reviews* **2007**, *47*, 487-510.
60. Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the versatility of urethane/urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 80-118.
61. Mardel, J.I.; Hill, A.J.; Chynoweth, K.R.; Smith, M.E.; Johnson, C.H.J.; Bastow, T.J. An investigation of the morphology-wear performance relationships in polyetherpolyurethane thermoplastic elastomers. *Wear* **1993**, *162-164*, 645-648.
62. Samuels Sam, L.; Wilkes Garth, L. Anisotropic superstructure in segmented polyurethanes as measured by photographic light scattering. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **2003**, *9*, 761-766.
63. Xu, Y.; Petrovic, Z.; Das, S.; Wilkes, G.L. Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments. *Polymer* **2008**, *49*, 4248-4258.

64. Liu, X.; Li, C.; Zhang, D.; Xiao, Y. Melting behaviors, crystallization kinetics, and spherulitic morphologies of poly(butylene succinate) and its copolyester modified with rosin maleopimaric acid anhydride. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2006**, *44*, 900-913.
65. Zheng, L.; Li, C.; Guan, G.; Zhang, D.; Xiao, Y.; Wang, D. Investigation on isothermal crystallization, melting behaviors, and spherulitic morphologies of multiblock copolymers containing poly(butylene succinate) and poly(1,2-propylene succinate). *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *119*, 2124-2134.
66. S.L. Samuels, G.L.W. *J Polym Sci.* **1973**, *43*, 149-178.
67. Foks, J.; Janik, H.; Pohl, M. Ruthenium tetroxide staining of semicrystalline polyester polyurethane films. *European Polymer Journal* **1991**, *27*, 729-733.
68. Ryszkowska, J. Struktura i właściwości uretanomoczników z krystalicznych prepolimerów estrowoizocyjanianowych, rozprawa doktorska.
69. Garrett, J.T.; Xu, R.; Cho, J.; Runt, J. Phase separation of diamine chain-extended poly(urethane) copolymers: Ftir spectroscopy and phase transitions. *Polymer* **2003**, *44*, 2711-2719.
70. Pretsch, T.; Jakob, I.; Müller, W. Hydrolytic degradation and functional stability of a segmented shape memory poly(ester urethane). *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 61-73.
71. Seymour, R.W.; Estes, G.M.; Cooper, S.L. Infrared studies of segmented polyurethan elastomers. I. Hydrogen bonding. *Macromolecules* **1970**, *3*, 579-583.
72. Coleman, M.M.; Skrovanek, D.J.; Hu, J.; Painter, P.C. Hydrogen bonding in polymer blends. 1. Ftir studies of urethane-ether blends. *Macromolecules* **1988**, *21*, 59-65.
73. Ayres, E.; Oréface, R.L.; Yoshida, M.I. Phase morphology of hydrolysable polyurethanes derived from aqueous dispersions. *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 3510-3521.
74. Yilgor, E.; Ekin Atilla, G.; Ekin, A.; Kurt, P.; Yilgor, I. Isopropyl alcohol: An unusual, powerful, 'green' solvent for the preparation of silicone-urea copolymers with high urea contents. *Polymer* **2003**, *44*, 7787-7793.
75. Yilgor, I.; Mather, B.D.; Unal, S.; Yilgor, E.; Long, T.E. Preparation of segmented, high molecular weight, aliphatic poly(ether-urea) copolymers in isopropanol. In-situ ftir studies and polymer synthesis. *Polymer* **2004**, *45*, 5829-5836.
76. Yilgör, E.; Yilgör, İ.; Yurtsever, E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds. *Polymer* **2002**, *43*, 6551-6559.

77. Sheth, J.P.; Klinedinst, D.B.; Wilkes, G.L.; Yilgor, I.; Yilgor, E. Role of chain symmetry and hydrogen bonding in segmented copolymers with monodisperse hard segments. *Polymer* **2005**, *46*, 7317-7322.
78. Hansen, C.M. *Hansen solubility parameters*. CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, USA, 2000.
79. Yilgör, E.; Yilgör, İ. Hydrogen bonding: A critical parameter in designing silicone copolymers. *Polymer* **2001**, *42*, 7953-7959.
80. Bailey, F.E.; Koleske, J.V. *Poly(ethylene oxide)*. Academic Press: New York, USA 1976.
81. Piril Ertem, S.; Yilgor, E.; Kosak, C.; Wilkes, G.L.; Zhang, M.; Yilgor, I. Effect of soft segment molecular weight on tensile properties of poly(propylene oxide) based polyurethaneureas. *Polymer* **2012**, *53*, 4614-4622.
82. Dreyfuss, P. *Poly(tetrahydrofuran)*. Gordon and Breach Science Publishers: New York, USA, 1982.
83. Woodruff, M.A.; Hutmacher, D.W. The return of a forgotten polymer—polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 1217-1256.
84. Yilgör, İ.; McGrath, J.E. In *Polysiloxane containing copolymers: A survey of recent developments*, Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization, Berlin, Heidelberg, 1988//, 1988; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, pp 1-86.
85. Jewrajka Suresh, K.; Yilgor, E.; Yilgor, I.; Kennedy Joseph, P. Polyisobutylene-based segmented polyureas. I. Synthesis of hydrolytically and oxidatively stable polyureas. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *47*, 38-48.
86. Klinedinst, D.B.; Yilgör, E.; Yilgör, I.; Beyer, F.L.; Wilkes, G.L. Structure–property behavior of segmented polyurethaneurea copolymers based on an ethylene–butylene soft segment. *Polymer* **2005**, *46*, 10191-10201.
87. Barikani, M.; Hepburn, C. The relative thermal-stability of polyurethane elastomers. 2. Influence of polyol-diisocyanate molar block ratios with a single and mixed diisocyanate system. *Cell Polym.* **1987**, *6*, 29-36.
88. Barikani, M.; Hepburn, C. The relative thermal-stability of polyurethane elastomers – effect of diisocyanate structure. *Cell Polym.* **1987**, *6*, 41-54.
89. Das, S.; Cox, D.F.; Wilkes, G.L.; Klinedinst, D.B.; Yilgor, I.; Yilgor, E.; Beyer, F.L. Effect of symmetry and h-bond strength of hard segments on the structure-property relationships of segmented, nonchain extended polyurethanes and polyureas. *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2007**, *46*, 853-875.

90. Das, S.; Yilgor, I.; Yilgor, E.; Inci, B.; Tezgel, O.; Beyer, F.L.; Wilkes, G.L. Structure–property relationships and melt rheology of segmented, non-chain extended polyureas: Effect of soft segment molecular weight. *Polymer* **2007**, *48*, 290-301.
91. Yilgor, E., Isik, M., Yilgor, I. Novel synthetic approach for the preparation of poly(urethaneurea) elastomers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8588-8593.
92. Sheth, J.P.; Aneja, A.; Wilkes, G.L.; Yilgor, E.; Atilla, G.E.; Yilgor, I.; Beyer, F.L. Influence of system variables on the morphological and dynamic mechanical behavior of polydimethylsiloxane based segmented polyurethane and polyurea copolymers: A comparative perspective. *Polymer* **2004**, *45*, 6919-6932.
93. Yilgor, I.; Eynur, T.; Yilgor, E.; Wilkes, G.L. Contribution of soft segment entanglement on the tensile properties of silicone–urea copolymers with low hard segment contents. *Polymer* **2009**, *50*, 4432-4437.
94. Yilgor, I.; Eynur, T.; Bilgin, S.; Yilgor, E.; Wilkes, G.L. Influence of soft segment molecular weight on the mechanical hysteresis and set behavior of silicone-urea copolymers with low hard segment contents. *Polymer* **2011**, *52*, 266-274.
95. O'Sickey Matthew, J.; Lawrey Bruce, D.; Wilkes Garth, L. Structure–property relationships of poly(urethane urea)s with ultra-low monol content poly(propylene glycol) soft segments. I. Influence of soft segment molecular weight and hard segment content. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *84*, 229-243.
96. O'Sickey, M.J.; Lawrey, B.D.; Wilkes, G.L. Structure–property relationships of poly(urethane–urea)s with ultra-low monol content poly(propylene glycol) soft segments. Part ii. Influence of low molecular weight polyol components. *Polymer* **2002**, *43*, 7399-7408.
97. Erdodi, G.; Kang, J.; Kennedy, J.P.; Yilgor, E.; Yilgor, I. Polyisobutylene-based polyurethanes. Iii. Polyurethanes containing pib/ptmo soft co-segments. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 5278-5290.
98. Hedrick, J.L.; Yilgör, I.; Wilkes, G.L.; McGrath, J.E. Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics. *Polymer Bulletin* **1985**, *13*, 201-208.
99. Hedrick, J.L.; Yilgor, I.; Jurek, M.; Hedrick, J.C.; Wilkes, G.L.; McGrath, J.E. Chemical modification of matrix resin networks with engineering thermoplastics: 1. Synthesis, morphology, physical behaviour and toughening mechanisms of poly(arylene ether sulphone) modified epoxy networks. *Polymer* **1991**, *32*, 2020-2032.
100. Hernandez, R.; Weksler, J.; Padsalgikar, A.; Choi, T.; Angelo, E.; Lin, J.S.; Xu, L.-C.; Siedlecki, C.A.; Runt, J. A comparison of phase organization of model segmented

- polyurethanes with different intersegment compatibilities. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9767–9776.
101. Xiao-Dong, C.; Nan-Qiao, Z.; Hai, Z. Preparation and properties of cast polyurethane elastomers with molecularly uniform hard segments based on 2,4-toluene diisocyanate and 3,5-dimethyl-thioltoluenediamine. *J. Biomedical Science and Engineering* **2009**, *2*, 245-253.
102. Saralegi, A.; Rueda, L.; Fernández-d'Arlas, B.; Mondragon, I.; Eceiza, A.; Corcuera, M.A. Thermoplastic polyurethanes from renewable resources: Effect of soft segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties. *Polymer International* **2013**, *62*, 106-115.
103. Saralegi, A.; Etxeberria, A.; Fernández-d'Arlas, B.; Mondragon, I.; Eceiza, A.; Corcuera, M.A. Effect of h12mdi isomer composition on mechanical and physico-chemical properties of polyurethanes based on amorphous and semicrystalline soft segments. *Polymer Bulletin* **2013**, *70*, 2193-2210.
104. Castagna, A.M.; Pangon, A.; Choi, T.; Dillon, G.P.; Runt, J. The role of soft segment molecular weight on microphase separation and dynamics of bulk polymerized polyureas. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8438-8444.
105. Lin, J.R.; Chen, L.W. Study on shape-memory behavior of polyether-based polyurethanes. Ii. Influence of soft-segment molecular weight. *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *69*, 1575-1586.
106. Zdrahala, R.J.; Hager, S.L.; Gerkin, R.M.; Critchfield, F.E. Polyether based thermoplastic polyurethanes effect of the soft segment molecular weight. *Journal of Elastomers & Plastics* **1980**, *12*, 225-244.
107. Lunardon, G.; Sumida, Y.; Vogl, O. Effects of molecular weight and molecular weight distribution of polyester based soft segments on the physical properties of linear polyurethane elastomers. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1980**, *87*, 1-33.
108. Velankar, S.; Cooper, S.L. Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 1. Effect of block length. . *Macromolecules* **1998**, *31*, 9181–9192
109. Velankar, S.; Cooper, S.L. Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 2. Effect of block incompatibility on the microstructure. *Macromolecules* **2000**, *33*, 382–394
110. Biemond, G.J.E.; Gaymans, R.J. Elastic properties of thermoplastic elastomers based on poly(tetramethylene oxide) and monodisperse amide segments. *Journal of Materials Science* **2009**, *45*, 158.

111. Pukánszky Jr, B.; Bagdi, K.; Tóvölgyi, Z.; Varga, J.; Botz, L.; Hudak, S.; Dóczy, T.; Pukánszky, B. Nanophase separation in segmented polyurethane elastomers: Effect of specific interactions on structure and properties. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 2431-2438.
112. Dusek, K.; Spirkova, M.; Havlicek, I. Network formation of polyurethanes due to side reactions. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1774-1781.
113. Dušek, K.; Špírková, M.; Ilavský, M. Network formation in polyurethanes due to allophanate and biuret formation: Gel fraction and equilibrium modulus. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **2011**, *45*, 87-95.
114. Špírková, M.; Dušek, K. Extent of side reactions and gelation of polyether polyurethanes. *Polymer Bulletin* **1989**, *22*, 191-198.
115. Špírková, M.; Kubín, M.; Dušek, K. Side reactions in the formation of polyurethanes: Stability of reaction products of phenyl isocyanate. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1990**, *27*, 509-522.
116. Versteegen, R.M.; Sijbesma, R.P.; Meijer, E.W. Synthesis and characterization of segmented copoly(ether urea)s with uniform hard segments. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3176-3184.
117. Versteegen, R.M.; Kleppinger, R.; Sijbesma, R.P.; Meijer, E.W. Properties and morphology of segmented copoly(ether urea)s with uniform hard segments. *Macromolecules* **2006**, *39*, 772-783.
118. Prisacariu, C.; Scortanu, E. Influence of the type of chain extender and urethane group content on the mechanical properties of polyurethane elastomers with flexible hard segments. *High Performance Polymers* **2011**, *23*, 308-313.
119. Saiani, A.; Rochas, C.; Eeckhaut, G.; Daunch, W.A.; Leenslag, J.W.; Higgins, J.S. Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 2. Structural investigation. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1411-1421.
120. Saunders, J.H.; Frisch, K.C. *Polyurethanes: Chemistry and technology*. Interscience Publishers: New York, 1962.
121. Sato, M. The rate of the reaction of isocyanates with alcohols. Ii. *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 819-825.
122. Burkus, J. Tertiary amine catalysis of the reaction of phenyl isocyanate with alcohols. *The Journal of Organic Chemistry* **1961**, *26*, 779-782.
123. Wilkes, G.L.; Wildnauer, R. Kinetic behavior of the thermal and mechanical properties of segmented urethanes. *Journal of Applied Physics* **1975**, *46*, 4148-4152.



124. Wilkes, G.L.; Bagrodia, S.; Humphries, W.; Wildnauer, R. The time dependence of the thermal and mechanical properties of segmented urethanes following thermal treatment. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1975**, *13*, 321-327.
125. Wilkes, G.L.; Emerson, J.A. Time dependence of small-angle x-ray measurements on segmented polyurethanes following thermal treatment. *Journal of Applied Physics* **1976**, *47*, 4261-4264.
126. Hu, W.; Koberstein, J.T. The effect of thermal annealing on the thermal properties and molecular weight of a segmented polyurethane copolymer. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1994**, *32*, 437-446.
127. Brunette, C.M.; Hsu, S.L.; MacKnight, W.J. Hydrogen-bonding properties of hard-segment model compounds in polyurethane block copolymers. *Macromolecules* **1982**, *15*, 71-77.
128. Datta, J.; Podlowski, D. Wpływ budowy i krótkich czasów wygrzewania na stabilność termiczną lanych elastomerów uretanowych. *Elastomery* **2005**, *55*.
129. Datta, J.; Malinowski, L. Badanie wpływu temperatury i czasu wygrzewania na właściwości elastomerów uretanowych. *Elastomery* **2004**, *44*.
130. Datta, J.; Malinowski, L. Analiza termiczna poliuretanów wygrzewanych w krótkich czasach. *Elastomery* **2005**, *53*.
131. Datta, J.; Drozd, W. Badanie wpływu ilości katalizatora i czasu wygrzewania na właściwości elastomerów uretanowych. *Elastomery* **2004**, *48*.
132. Stachowiak, G.W.; Batchelor, A.W. 11 - abrasive, erosive and cavitation wear. In *Engineering tribology (third edition)*, Butterworth-Heinemann: Burlington, 2006; pp 501-551.
133. Karalus, W.; Dąbrowski, J.R.; Auguścik, M.; Ryszkowska, J. Właściwości tribologiczne biodegradowalnych poliuretanów o różnej budowie i zawartości segmentów sztywnych. *Polimery* **2016**, *61*, 509 - 518.
134. Kwiatkowski, K.; Nachman, M. The abrasive wear resistance of the segmented linear polyurethane elastomers based on a variety of polyols as soft segments. *Polymers* **2017**, *9*, 705.
135. Kwiatkowski, K.; Michalski, P. Właściwości trybologiczne elastomerów uretanowych - porównanie dwóch metod oceny zużycia ściernego. *Elastomery* **2016**, *1*, 18-24.
136. Hill, D.J.T.; Killeen, M.I.; O'Donnell, J.H.; Pomery, P.J.; St John, D.; Whittaker, A.K. Laboratory wear testing of polyurethane elastomers. *Wear* **1997**, *208*, 155-160.
137. Pitman, J.S. *Proceedings of the 3rd international conference on internal and external protection of pipes*. BHRA Fluid Engineering: Cranfield, England, 1979; p 129.

138. Ashrafizadeh, H.; McDonald, A.; Mertiny, P. Erosive and abrasive wear resistance of polyurethane liners. In *Aspects of polyurethanes*, Yilmaz, F., Ed. InTech: Rijeka, 2017; p Ch. 06.
139. Gruin, I.; Ryszkowska, J.; Boczkowska, A.; Markiewicz, B. *Polimery* **1994**, *39*.
140. Li, J.; Hutchings, I.M. Resistance of cast polyurethane elastomers to solid particle erosion. *Wear* **1990**, *135*, 293-303.
141. Zuev YS; AD, C. Effect of temperature and concentration of aggressive media on rubber wear in an abrasive flow. *Polymer Mechanics* **1968**, *4*, 70-74.
142. Marei AI; PV, I. *Determination of the wear of rubbers in a stream of abrasive particles*. James DI: London, England: Maclaren, 1967.
143. Zhang SW; Deguo W; Y., W. Investigation of abrasive erosion of polymers. *Journal of Materials Science* **1995**, *30*, 4561–4566.
144. Hutchings IM; DWT, D. Erosion of unfilled elastomers by solid particle impact. *Journal of Materials Science* **1987**, *22*, 4071–4076.
145. Ashrafizadeh H; Mertiny P; A., M. *Development of a test assembly for evaluating the erosion resistance of polyurethane elastomers at controlled temperatures*. Hawaii's Big Island, HI, USA, 2016.
146. Zhang SW; He R; Wang D; Q, F. Abrasive erosion of polyurethane. *Journal of Materials Science* **2001**, *36*, 5037–5043.
147. Kwiatkowski, K.; Michalski, P. Korelacja między zużyciem ściernym a właściwościami mechanicznymi elastomerów uretanowych. *Elastomery* **2017**, *1*, 30-37.
148. Bieliński, D. *Tribologia elastomerów i gumy z perspektywy inżynierii materiałowej*. Wydawnictwo Naukowe Instytutu technologii Eksploatacji - PIB: Radom, 2009.
149. Oficjalna strona internetowa precision coatings, inc. <http://www.precisioncoatings.com/wear-resistant-coatings.html>
150. Zhang, N.; Yang, F.; Li, L.; Shen, C.; Castro, J.; Lee, L.J. Thickness effect on particle erosion resistance of thermoplastic polyurethane coating on steel substrate. *Wear* **2013**, *303*, 49-55.
151. Ostaszewska, U.; Bieński, D.; Magryta, J.; Tomaszewska, M. *Postęp w obszarze kształtowania właściwości ciernych materiałów gumowych*. Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników: Toruń, 2013.
152. Zhang, S.W. Advances in studies on rubber abrasion. *Tribol Int* **1989**, *22*, 143-148.
153. Schallamach, A. Friction and abrasion of rubber. *Wear* **1958**, *1*, 384-417.
154. Arnold, J.C.; Hutchings, I.M. The mechanisms of erosion of unfilled elastomers by solid particle impact. *Wear* **1990**, *138*, 33-46.

155. Martínez, F.J.; Canales, M.; Bielsa, J.M.; Jiménez, M.A. Relationship between wear rate and mechanical fatigue in sliding tpu–metal contacts. *Wear* **2010**, *268*, 388-398.
156. Jaenecke, A. Understanding the different types of abrasion testing - the taber test. *Taber Industries* **2017**.
157. McKeen, L.W. *Fatigue and tribological properties of plastics and elastomers*. Elsevier Science: 2016.
158. Janowski, B.; Pielichowski, K. Układy nanohybrydowe poliuretan/funkcjonalizowany silseskwioksan. Cz. I. Badania strukturalne z zastosowaniem FTIR i NMR. *Polimery* **2012**, *7-8*.
159. Tien, Y.I.; Wei, K.H. Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios. *Polymer* **2001**, *42*, 3213-3221.
160. Paik Sung, C.S.; Hu, C.B.; Wu, C.H. Properties of segmented polyether poly(urethaneureas) based of 2,4-toluene diisocyanate. 2. Infrared and mechanical studies. *Macromolecules* **1980**, *13*, 117–121.
161. Webster, F.X.; Silverstein, R.M.; Kiemle, D.J. *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*. Warszawa, 2007.
162. Žagar, E.; Žigon, M. Solution properties of carboxylated polyurethanes and related ionomers in polar solvents (dmf and libr/dmf). *Polymer* **2000**, *41*, 3513-3521.
163. Pamies, R.; Hernández Cifre, J.G.; Maria del Carmen López Martínez; J. García de la Torre. Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures. *Colloid Polym Sci* **2008**, *286*, 1223–1231.
164. Solomon, O.F.; Gottesman, B.S. Considerations about the possibility of determining  $[\eta]$  and  $k$  by means of the „one point measurement” method. *Macromol. Chem. Phys.* **1969**, *127*, 153–164.
165. Eceiza, A.; de la Caba, K.; Kortaberria, G.; Gabilondo, N.; Marieta, C.; Corcuera, M.A.; Mondragon, I. Influence of molecular weight and chemical structure of soft segment in reaction kinetics of polycarbonate diols with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 3051-3059.
166. Seymour, R.W.; Cooper, S.L. Dsc studies of polyurethane block polymers. *J. Polym. Lett.* **1971**, *9*, 689-694.
167. Martin, D.J.; Meijs, G.F.; Gunatillake, P.A.; McCarthy, S.J.; Renwick, G.M. The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. II. Saxs-dsc annealing study. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *64*, 803-817.

168. Martin, D.J.; Meijs, G.F.; Gunatillake, P.A.; Yozghatlian, S.P.; Renwick, G.M. The influence of composition ratio on the morphology of biomedical polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, *71*, 937-952.
169. Eisenbach, C.D.; Baumgartner, M.; Guenter, C. *Advances in elastomers and rubber elasticity*. New York: Plenum: 1986.
170. Jin, J.; Song, M. A dsc study of the order–disorder transition of seps block copolymers in the block copolymer/paraffin oil/layered silicate nanocomposite gels. *Thermochimica Acta* **2005**, *438*, 95-101.
171. Hourston, D.J.a.S., M. Quantitative characterization of interfaces in rubber–rubber blends by means of modulated-temperature dsc. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 1791–1798.
172. Wunderlich, B. *Thermal analysis*. Elsevier: 2012.
173. Bogdanov, B.; Toncheva, V.; Schacht, E.; Finelli, L.; Sarti, B.; Scandola, M. Physical properties of poly(ester-urethanes) prepared from different molar mass polycaprolactone-diols. *Polymer* **1999**, *40*, 3171-3182.
174. Zhihua, G.; Hideki, A.; Yoshiharu, D. Temperature-induced polymorphic crystals of poly(butylene adipate). *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2369–2374.
175. Woo, E.M.; Wu, M.C. Thermal and x-ray analysis of polymorphic crystals, melting, and crystalline transformation in poly(butylene adipate). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2005**, *43*, 1662–1672.
176. Paik Sung, C.S.; Hu, C.B.; Wu, C.S. Properties of segmented poly(urethaneureas) based on 2,4-toluene diisocyanate. 1. Thermal transitions, x-ray studies, and comparison with segmented poly(urethanes). *Macromolecules* **1980**, *13*, 111-116.
177. Lancaster, J.K. Basic mechanisms of friction and wear of polymers. *PLASTICS AND POLYMERS* **1973**, *41*.
178. Briscoe, B. Wear of polymers: An essay on fundamental aspects. *Tribol Int* **1981**, *14*, 231-243.
179. Ratner, S.B.; Farverova, I.I.; Radyukevich, O.V.; Lure, E.G. Comparison of the abrasion of rubbers and plastics. . *Abrasion of Rubber*, D. I. James, Ed., MacLaren, London **1967**, p. 145.
180. Xiong, J.; Zheng, Z.; Song, W.; Zhou, D.; Wang, X. Microstructure and properties of polyurethane nanocomposites reinforced with methylene-bis-orthochloroanilline-grafted multi-walled carbon nanotubes,. *Composites: Part A* **2008**, *39*, 904–910.
181. Demarest, C. Life beyondmoca. Presented to the Polyurethane Manufacturers Association Annual Meeting Phoenix, AZ May 2014.
182. Hiemenz, P.C.; Lodge, T.P. *Polymer chemistry, second edition* CRC Press 2007; p 336-339.

183. Szymczyk, A.; Roslaniec, Z. Degradation and stabilization of thermoplastic ether-ester elastomers (tpe-e). *Polymers* **2006**, *51*, 627-642.
184. Hepburn, C. *Polyurethane elastomers*. Elsevier Science Publisher, Ltd.: New York, USA, 1992.

## WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

### Publikacje:

- O zasięgu z Listy Filadelfijskiej lub z listy A wykazu czasopism punktowanych przez MNiSW
  1. Michalski P., **Nachman M.**, Kwiatkowski K., Zużycie ściernie elastomerów uretanowych z udziałem monomerycznego i polimerycznego MDI, *Polimery* 57, nr 11/12 (2012) 839
  2. **Nachman M.**, Kwiatkowski K., The effect of thermal annealing on the abrasion resistance of a segmented block copolymer urethane elastomers, *Wear* 306 (2013) 113 -118
  3. **Nachman M.**, Kwiatkowski K., Wpływ temperatury wygrzewania na strukturę multiblokowych elastomerów poliuretanowych, *Przemysł Chemiczny* 92 (2013) 2010-2012
  4. Paszkiewicz S., **Nachman M.**, Szymczyk A., Špitalský Z., Mosnáček J., Rosłaniec Z., Influence of expanded graphite (EG) and graphene oxide (GO) on physical properties of PET based nanocomposites, *Polish Journal of Chemical Technology* 16, 4 (2014) 45 - 50
  5. **Nachman M.**, Franklin S., Artificial Skin Model simulating dry and moist in vivo human skin friction and deformation behaviour, *Tribology International* 97 (2016) 431–439
  6. Franklin S., Baranowska J., Hendriks C.P., Piwowarczyk J., **Nachman M.**, Comparison of the friction behaviour of occluded human skin and synthetic skin in dry and moist conditions, *Tribology Transactions* 60 (2017) 861-872
  7. Kwiatkowski K., **Nachman M.**, The abrasive wear resistance of the segmented linear polyurethane elastomers based on a variety of polyols as soft segments, *Polymers* 9 (2017) 705
- O zasięgu krajowym lub z listy B wykazu czasopism punktowanych przez MNiSW
  1. **Nachman M.**, Michalski P., Hełminiak A., Arabczyk W., Rosłaniec Z., Elastomery uretanowe o zwiększonej odporności na zużycie ściernie napełniane gradientowo, *Elastomery* 91 (2012) 11-15
  2. **Nachman M.**, Kwiatkowski K., Rosłaniec Z., Wpływ składu wulkanizatów kauczuku EPDM na ich odporność na działanie światła, *Elastomery* 94 (2013) 6-10

## Publikacje w materiałach konferencyjnych

1. **Nachman M.**, Kwiatkowski K., Elastomery uretanowe: Wpływ budowy chemicznej i struktury fizycznej na zużycie ściernie, Materiały Polimerowe, Pomerania-Plast 2016 pod redakcją Tadeusza Spychaja i Ewy Wiśniewskiej, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2016, strony 239-241
2. **Nachman M.**, Franklin S., Comparison of frictional and mechanical properties of human skin and synthetic materials in dry and moist skin conditions, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes Warsaw, Poland, September 20 – 24, 2015
3. **Nachman M.**, Kwiatkowski K., Struktura multiblokowych elastomerów uretanowych w zależności od temperatury wygrzewania, Materiały Polimerowe, Pomerania-Plast 2013 pod redakcją Tadeusza Spychaja i Ewy Wiśniewskiej, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2013, strony 281-282
4. **Nachman M.**, Paszkiewicz S., Senderek E., Rosłaniec Z., Gradient filled segmented block copolymer urethane elastomers with improve abrasion resistance, Abstract Book, The 10th Conference on Functional and Nanostructured Materials FNMA'13, The 12th Conference on Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter IMIM'13, Task Publishing 2013, Gdańsk, strony 35-36, 91-92, 97-98
5. **Nachman M.**, Kwiatkowski K., Rosłaniec Z., Abrasive wear of segmented block copolymer urethane elastomers, Elastomery 2013 Nauka i Przemysł, Wydawca Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie, Warszawa 2013., strony 128-129
6. **Nachman M.**, Paszkiewicz S., Špitalský Z., Mosnáček J., Rosłaniec Z., Influence of expanded graphite (EG) and graphene oxide (GO) on synthesis of PET/EG and PET/GO nanocomposites, Materiały Polimerowe, Pomerania-Plast 2013 pod redakcją Tadeusza Spychaja i Ewy Wiśniewskiej, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2013, strony 135-136
7. **Nachman M.**, Kwiatkowski K., Zużycie ściernie elastomerów uretanowych syntezowanych z udziałem oligomeroli o różnej budowie chemicznej, Materiały konferencyjne, Poliuretany 2017 – materiały przyjazne dla człowieka i środowiska, Ustroń 2017

## Patenty

1. Michalski P., **Nachman M.**, Hełminiak A., Arabczyk W., Rosłaniec Z., Sposób wytwarzania wyrobów z napełnianych elastomerów uretanowych w trakcie ich syntezy. **Patent na wynalazek, numer prawa wyłącznego 218596**
2. Kwiatkowski K., Kwiatkowska M., **Nachman M.**, Rosłaniec Z., Elastomerowy termoplastyczny granulata do wykonywania kompozytów i sposób otrzymywania elastomerowego termoplastycznego granulatu do wykonywania kompozytów.  
**Patent na wynalazek, numer prawa wyłącznego 227836**
3. Kwiatkowski K., **Nachman M.**, Michalski P., Wojnowski J., Rosłaniec Z.; Sposób zabezpieczania przed wilgocią cewek elektrycznych stosowanych w urządzeniach precyzyjnych.  
**Patent na wynalazek, numer prawa wyłącznego 226744**
4. Wiatrowska A., Wieczorek H.K., Ronda C.R., Keur W.C., **Nachman M.**; Scintillating Nanocomposites.  
**Europejski Patent na wynalazek WO2017084898**

## Udział w projektach

1. Projekt badawczy finansowany przez Narodowe Centrum Nauki o nazwie **PRELUDIUM 9** nr 2015/19/N/ST8/01928, pt.,„Elastomery uretanowe: Wpływ budowy chemicznej i struktury fizycznej na zużycie ściernie”  
Charakter udziału w projekcie: **Kierownik projektu**
2. Projekt badawczy finansowany przez Narodowe Centrum Nauki o nazwie **ETIUDA 4** nr 2016/20/T/ST8/00190, pt.,„Budowa chemiczna, struktura fizyczna i zużycie ściernie multiblokowych elastomerów uretanowych”  
Charakter udziału w projekcie: **Kierownik projektu**
3. Projekt badawczy finansowany przez Unię Europejską z 7 Programu Ramowego o nazwie **UNITISS** „Understanding Interactions of Human Tissue with Medical Devices”  
Charakter udziału w projekcie: **Wykonawca**



## STRESZCZENIE

Przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej były multiblokowe elastomery uretanowe, wytwarzane z użyciem najpowszechniej stosowanych surowców. Oceniona została rola ich odmiennej budowy chemicznej w kształtowaniu struktury fizycznej (fazowej/domenowej) i jej wpływu na odporność na zużycie ścierne. Ponadto, badano wpływ innych czynników na odporność na zużycie ścierne, min.: nadmiar zastosowanego do syntezy izocyjanianu, masa cząsteczkowa oligomerolu, a także warunki wygrzewania.

W pracy przedstawiono ogólną wiedzę dotyczącą budowy chemicznej i struktury fizycznej poliuretanów oraz omówiono podstawowe zagadnienia dotyczące zużywania tych materiałów. Zaprezentowano stan wiedzy dotyczącej czynników wpływających na kształtowanie morfologii elastomerów uretanowych i ich wpływu na właściwości fizyczne, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości zużyciowych. Wykazano lukę polegającą na braku doniesień literaturowych dotyczących powiązania budowy chemicznej i struktury fizycznej elastomerów uretanowych z odpornością na zużycie ścierne.

W pracy badawczej wytworzono szereg elastomerów uretanowych o różnej zawartości segmentów sztywnych, z użyciem najczęściej stosowanych surowców o różnej budowie chemicznej. Syntezowane elastomery różniły się także nadmiarem izocyjanianu, masą cząsteczkową oligomerolu oraz temperaturą wygrzewania. Poznano morfologię wytworzonych elastomerów i powiązano ich budowę chemiczną oraz strukturę fazową z odpornością na zużycie ścierne. Zbadano twardość i zestawiono z odpornością na zużycie ścierne.

Uzyskane wyniki badań, posłużyły do potwierdzenia tezy, że decydującym czynnikiem wpływającym na odporność na zużycie ścierne multiblokowych elastomerów uretanowych nie jest ich makroskopowa twardość lecz budowa chemiczna i struktura fizyczna. Wykazano, że badane poliuretany pomimo wykazywania tej samej twardości, mogą zdecydowanie różnić się odpornością na zużycie ścierne. Ustalono, że różnice w zużyciu ściernym mogą być bardzo duże (nawet ponad 10-krotne). Dowiedziono zatem, że dla materiałów jakimi są elastomery uretanowe, nie powinno się wiązać twardości z odpornością na ścieranie. Wykazano, że największy wpływ na odporność na zużycie ścierne, wśród badanych czynników, ma nadmiar zastosowanego izocyjanianu. Udowodniono, że zdecydowany wpływ na zużycie ścierne mają oddziaływania międzycząsteczkowe, w szczególności wiązania wodorowe występujące pomiędzy segmentami sztywnymi a giętkimi na granicy faz. Struktura fazowa EPUR charakteryzująca się drobnymi wydzieleniami fazy twardej ma korzystny wpływ na odporność na zużycie ścierne.

## ABSTRACT

The main goal of this PhD dissertation was to determine the effects of varying chemical composition of multiblock polyurethane elastomers on: their physical structure (microphase structure) and the resulting abrasive wear resistance properties. Moreover, the objective was the determination of the effect of many other factors on abrasion resistance, such as excess of the isocyanate, the molecular weight of a macrodiol or the annealing conditions. Furthermore, the goal was to prove that the macroscopic hardness, and therefore the content of hard segments in the polyurethane elastomer, is not a decisive factor affecting the abrasion resistance.

The general knowledge about the chemical structure and microphase structure of polyurethanes and the basic issues of friction and wear are presented. Moreover, the state of knowledge on the factors affecting the morphology of polyurethane elastomers and their influence on physical properties is presented. It has been shown that in the literature there is a lack of information describing the effect of chemical composition of polyurethane elastomers and the resulting physical structure on abrasive wear resistance.

In the study a number of segmented polyurethane elastomers with different content of soft segments were synthesized, using the most common raw materials of various chemical structure. The synthesized elastomers also differed in excess of the isocyanate, the molecular weight of a macrodiol and the annealing temperature. The microstructure and abrasive wear resistance were characterized and related to the chemical composition. This allowed the determination of the relationship between the chemical structure, physical structure and abrasive wear.

The obtained test results confirmed the thesis that the decisive factor affecting the wear resistance of multiblock urethane elastomers is not their macroscopic hardness but chemical and physical structure. The results of the study showed that polyurethane elastomers, with the same hardness, strongly differ with the wear resistance. It has been shown that the differences in abrasive wear are substantial (even more than 10 times for materials with the same hardness). It has been proved that for materials such as urethane elastomers, hardness should not be related to abrasion resistance. It has been shown that among the studied factors, the excess of the isocyanate has the greatest influence on the abrasive wear performance. It has been proved that the intermolecular interactions have a decisive influence on abrasive wear, in particular hydrogen bonding occurring between rigid and flexible segments at the interface. Therefore, the microphase structure characterized by small and fine hard phase domains has a beneficial effect on abrasion resistance.