

# Synteza kopolimerów polistyren-*b*-poliuretan-*b*-polistyren metodą polimeryzacji ARGET ATRP

## Cz. II. Struktura chemiczna, właściwości termiczne i powierzchniowe

Piotr Król<sup>1)</sup>, Paweł Chmielarz<sup>1), \*)</sup>

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.377

**Streszczenie:** Scharakteryzowano strukturę chemiczną oraz właściwości termiczne i powierzchniowe zsyntetyzowanego uprzednio [1] makroinicjatora bromouretanowego (MBP-PUR-MBP) i kopolimeru uretanowo-styrenowego. Wyniki badań spektroskopowych (FT-IR, <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR) i analiz termicznych (DSC, TGA) potwierdzają oczekiwaną strukturę chemiczną otrzymanych związków. Badania właściwości powierzchniowych (chropowatości, kąta zwilżania, *SEP*) folii polimerowych wytworzonych z próbek kopolimerów pobieranych w kolejnych etapach polimeryzacji wskazują, poprzez zarejestrowany wzrost hydrofobowości, na obecność blokowych segmentów pochodzących od PS.

**Słowa kluczowe:** kopolimery uretanowo-styrenowe, ARGET ATRP, struktura chemiczna, spektroskopia, FT-IR, NMR, kąt zwilżania, *SEP*, mikroskopia konfokalna, właściwości termiczne, DSC, TGA.

### Synthesis of polystyrene-*b*-polyurethane-*b*-polystyrene copolymers through ARGET ATRP polymerization method. Part II. Chemical structure, thermal and surface properties

**Abstract:** The chemical structures of the synthesized previously [1] bromourethane macroinitiator (MBP-PUR-MBP) and urethane-styrene copolymer were determined using FT-IR, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectral methods and confirmed by the results of thermal analysis (DSC and TGA). The studies of surface properties (roughness, contact angle and *SFE*) of polymer films prepared from these copolymers indicate, by an increase in hydrophobicity, the presence of block segments derived from PS.

**Keywords:** urethane-styrene copolymers, ARGET ATRP, chemical structure, FT-IR, NMR, spectroscopy, contact angle, *SFE*, confocal microscopy, thermal properties, DSC, TGA.

W pierwszej części pracy [1] opisano syntezę kopolimerów blokowych: polistyren-*b*-poliuretan-*b*-polistyren (PS-*b*-PUR-*b*-PS), po raz pierwszy metodą ARGET ATRP, z wykorzystaniem specjalnie do tego celu wytworzonego makroinicjatora bromouretanowego (MBP-PUR-MBP) jako produktu przejściowego reagującego ze styrenem w obecności katalizatora — CuBr<sub>2</sub> oraz *N,N,N',N'',N'''*-pentametylodietylenotriaminy (PMDETA) — pełniącej rolę czynnika kompleksującego.

Odmiana klasycznej metody polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP), w której użyte aktywatory są regenerowane zgodnie z mechanizmem przeniesienia elektronu (ARGET) pozwala na kontrolę długości bloków poszczególnych homopolimerów w kopolimerze, co wpływa na jego właściwości.

Metodę ATRP z powodzeniem stosowano do polimeryzacji monomerów niepolarnych, takich jak styren i metakrylan metylu (MMA) [2–4] oraz trójblokowych kopolimerów uretanowo-metakrylowych PMMA-*b*-PUR-*b*-PMMA, wykorzystywanych m.in. jako nośniki leków

w postaci odpowiednio ukształtowanych struktur micelarnych [5] oraz jako materiały do wytwarzania implantów chirurgicznych [6].

Ze względu na zawartość hydrofobowych segmentów PS zsyntetyzowany kopolimer blokowy: polistyren-*b*-poliuretan-*b*-polistyren (PS-*b*-PUR-*b*-PS) [1] powinien być bardziej hydrofobowy niż klasyczne elastomery uretanowe [7, 8] i kopolimery uretanowo-metakrylowe otrzymane z analogicznych surowców [2, 8–10].

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Materiały

Makroinicjator bromouretanowy (MBP-PUR-MBP) [1], próbki (K1–K6) kopolimerów uretanowo-styreno-

<sup>1)</sup> Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

<sup>\*)</sup> Autor do korespondencji; e-mail: p\_chmiel@prz.edu.pl

wych PS-*b*-PUR-*b*-PS pobierane z mieszaniny reakcyjnej w odstępach 3, 6, 12, 18, 24 i 30 h zawierające, odpowiednio, ok. 12–14 %, 21–22 %, 36–37 %, 45–46 %, 54–55 % i 58–59 % mol bloków polistyrenowych [1].

Woda dwukrotnie destylowana, diiodometan, aceton (Chempur), formamid (Sigma Aldrich).

W celu otrzymania powłok polimerowych, 50-proc. roztwory kopolimerów w acetonie rozprowadzono po apolarnej powierzchni poli(tetrafluoroetyleny), a następnie suszono w suszarce próżniowej w temp. 80 °C w ciągu 6 h. Wytworzone błony polimerowe kondycjonowano w temp. pokojowej przez 10 dni, po czym zdejmowano je bez zniekształcenia z PTFE, uzyskując folie kopolimerów wykorzystywane w dalszych badaniach.

### Metody badań

– Widma  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR rejestrowano za pomocą spektrometru FT NMR Bruker Avance 500<sup>II</sup>. Badane próbki makroinicjatora i kopolimerów rozpuszczano w deuterowanym DMSO otrzymując roztwory o stężeniu ok. 0,2 g/dm<sup>3</sup>. Jako wzorzec wewnętrzny stosowano tetrametylosilan (TMS).

– Widma IR próbek MBP-PUR-MBP i PS-*b*-PUR-*b*-PS (K6) rejestrowano spektrofotometrem Nicolet 6700 FT-IR, z wykorzystaniem metody osłabionego całkowitego odbicia (ATR), w zakresie liczb falowych 4000–500 cm<sup>-1</sup>.

– Wartości temperatury zeszklenia makroinicjatora i kopolimerów wyznaczano za pomocą skaningowego kalorymetru różnicowego DSC firmy Mettler Toledo typ 822<sup>e</sup>. Do badań pobierano próbki o masie 10–40 mg. Każdą próbkę ogrzewano i chłodzono w zakresie temp.: od -90 °C do 150 °C i od 150 °C do -90 °C, z szybkością 10 deg/min, w atmosferze azotu. W drugim cyklu ogrzewania wyznaczano temperaturę zeszklenia  $T_{g1} < 0$  segmentów giętkich i temperaturę zeszklenia  $T_{g2} > 0$  segmentów sztywnych.

– Analizę termogravimetryczną próbki MBP-PUR-MBP i kopolimerów przeprowadzono za pomocą termowagi TGA/DSC 1 firmy Mettler Toledo, w atmosferze azotu. Pomiary wykonano w zakresie temp. 25–600 °C, stosując szybkość ogrzewania 10 deg/min. Zarejestrowano termogramy TG jako wykresy zależności  $\Delta m/m_0 = f(T)$  oraz ich pochodne DTG jako  $dm/dT = f(T)$ .

– Strukturę powierzchni kopolimerów oceniano stosując mikroskop konfokalny NanoFocus. Wyznaczano parametry charakteryzujące profile chropowatości: średnią arytmetyczną odchylenia profilu chropowatości ( $R_a$ ) i wysokość chropowatości na podstawie 10 punktów zarejestrowanego profilu chropowatości danej próbki ( $R_z$ ) [11].

Obrazy powierzchni kopolimerów wykonano stosując: obiekty o wymiarach 320 × 320 μm, 50-krotne powiększenie, odległość modułu optycznego od badanej próbki 1 mm. Analizę szorstkości oraz wyznaczenie współczynników  $R_a$  i  $R_z$  przeprowadzono za pomocą programu komputerowego Usurf Analysis Premium.

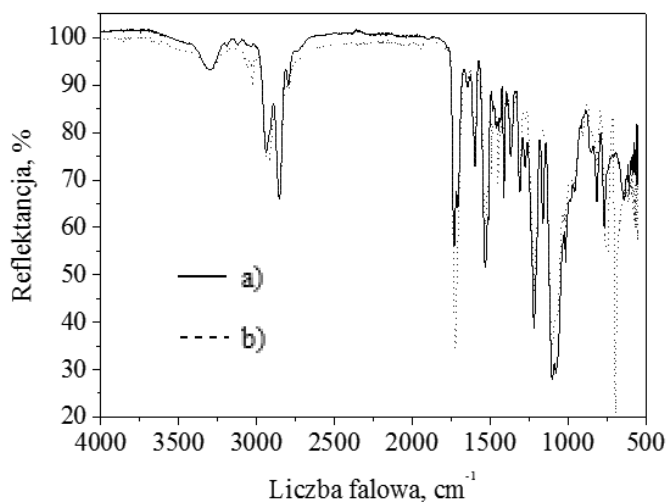
– Oznaczenia wartości kątów zwilżania folii kopolimerów wodą dwukrotnie destylowaną, formamidem i jodometanem przeprowadzono za pomocą goniometru optycznego (firmy Cobrabid-Optica Warszawa), wyposażonego w aparat cyfrowy. Na powierzchni próbek osadzano krople o obj. ok. 0,01 cm<sup>3</sup>. Pomiary wykonywano w temp. 21 ± 1 °C. Wartości kątów zwilżania obliczano za pomocą programu komputerowego KROPLA, na podstawie równań obwiedni kropli i równań stycznych do wyznaczonych krzywych. Na podstawie wartości kątów zwilżania, stosując program komputerowy ENERGIA, obliczono metodami van Ossa-Gooda i Owens-Wendta [12] swobodną energię powierzchniową [ $SEP$ , mJ/m<sup>2</sup>] folii polimerowych i wartości jej składowych (oddziaływań dalekiego zasięgu, oddziaływań kwasowo-zasadowych oraz oddziaływań polarnych i dyspersyjnych).

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

#### Struktury chemiczne inicjatora ATRP, makroinicjatora bromouretanowego i kopolimerów trójblokowych

Struktury chemiczne makroinicjatora bromouretanowego MBP-PUR-MBP i przykładowego kopolimeru trójblokowego PS-*b*-PUR-*b*-PS (K6) potwierdzono metodą spektrofotometrii FT-IR (rys. 1).

W widmie makroinicjatora (rys. 1a) zaobserwowano charakterystyczne dla PUR pasmo absorpcji, odpowiadające drganiom elementów strukturalnych tworzących ugrupowanie uretanowe: pasmo drgań walencyjnych drugorzędowej grupy aminowej N-H przy ok. 3300 cm<sup>-1</sup>; pasmo drgań walencyjnych C=O grupy karbonylowej (tzw. I pasmo amidowe) przy 1730 cm<sup>-1</sup>; pasmo drgań deformacyjnych grupy N-H (tzw. II pasmo amidowe) przy ok. 1530 cm<sup>-1</sup>, pasmo drgań walencyjnych C-N (tzw. III



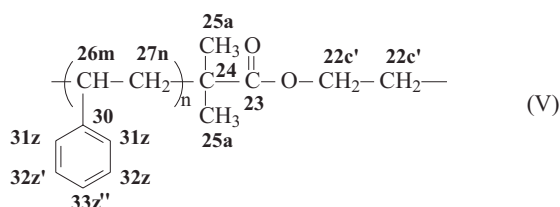
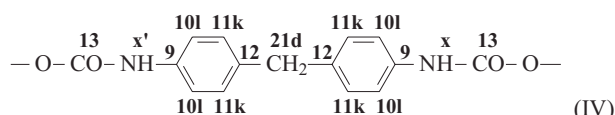
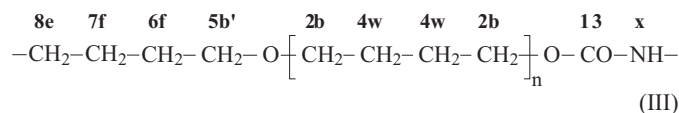
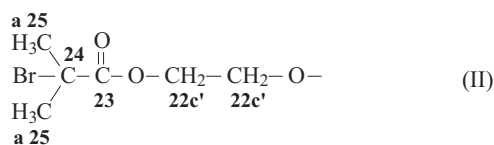
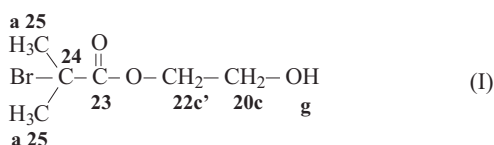
Rys. 1. Widma FT-IR: a) makroinicjatora MBP-PUR-MBP, b) kopolimeru trójblokowego PS-*b*-PUR-*b*-PS (próbka K6)

Fig. 1. FT-IR spectra of: a) MBP-PUR-MBP macroinitiator, b) PS-*b*-PUR-*b*-PS tri-block copolymer (K6 sample)

pasmo amidowe) przy ok. 1220–1275  $\text{cm}^{-1}$ ; pasmo drgań walencyjnych ugrupowania eterowego C-O-C przy 1100  $\text{cm}^{-1}$ ; pasmo drgań deformacyjnych N-H przy 915  $\text{cm}^{-1}$ . Obecność dodatkowego pasma przy 1710  $\text{cm}^{-1}$  świadczy o występowaniu licznych wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych z udziałem grupy C=O. Widoczne są również pasma drgań walencyjnych grupy C-Br (610–645  $\text{cm}^{-1}$ ), a także pasma drgań walencyjnych (2853–2938  $\text{cm}^{-1}$ ) i deformacyjnych (1369–1447  $\text{cm}^{-1}$ ) wiązań C-H grupy metylenowej oraz pasma drgań walencyjnych (1597  $\text{cm}^{-1}$ ) i deformacyjnych (768–914  $\text{cm}^{-1}$ ) wiązań C=C-H w pierścieniach aromatycznych. W widmie FT-IR makroinicjatora (rys. 1a) nie obserwuje się pasma przy 2272  $\text{cm}^{-1}$ , pochodzącego od asymetrycznych drgań walencyjnych grup -NCO, co świadczy o całkowitym przereagowaniu diizocyjanianów na etapie syntezy tego związku [13].

W widmie FT-IR kopolimeru trójblokowego K6 (rys. 1b) występują wyżej wymienione pasma absorpcji charakterystyczne dla PUR. W wyniku wbudowania do łańcucha makroinicjatora segmentów pochodzących od PS, jest widoczny wzrost intensywności pasm drgań walencyjnych (2851–2927  $\text{cm}^{-1}$ ) i deformacyjnych (1369–1447  $\text{cm}^{-1}$ ) C-H grup metylenowych PS oraz drgań walencyjnych (1599  $\text{cm}^{-1}$ ) i deformacyjnych (594–916  $\text{cm}^{-1}$ ) C=C-H w pierścieniach aromatycznych.

Struktury chemiczne syntetyzowanego bromopropionianu hydroksyetylu (HMB), MBP-PUR-MBP i przykładowego kopolimeru PS-*b*-PUR-*b*-PS potwierdzono dodatkowo za pomocą spektroskopii  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR. Tabele 1 i 2 przedstawiają szczegółową interpretację tych widm,



natomiast wzory (I)–(V) – najbardziej prawdopodobną i zarazem oczekiwaną strukturę fragmentów tworzących łańcuchy, odpowiednio, (I) – diolu HMB, (II), (III) – makroinicjatora MBP-PUR-MBP i (IV), (V) – kopolimeru trójblokowego K6.

**T a b e l a 1.** Interpretacja widm  $^1\text{H}$  NMR HMB, MBP-PUR-MBP i kopolimeru trójblokowego PS-*b*-PUR-*b*-PS (próbka K6)

**T a b l e 1.** Interpretation of  $^1\text{H}$  NMR spectra of HMB, MBP-PUR-MBP and PS-*b*-PUR-*b*-PS tri-block copolymer (K6 sample)

Oznaczenie protonów [wzory (I)–(V)]	HMB	MBP-PUR-MBP	PS- <i>b</i> -PUR- <i>b</i> -PS (K6)
	Położenie grupy sygnałów $\delta$ , ppm		
g	2,35	—	—
c	3,82–3,85	—	—
a	1,94–1,95	1,88–1,92	1,88–1,90
c'	4,28–4,30	4,32–4,46	4,32–4,37
x	—	9,50	9,50
l	—	7,32–7,35	7,29–7,33
k	—	6,98–7,01	7,01–7,04
d	—	3,78–3,82	3,78
b'	—	3,60–3,62	3,60
b	—	3,24–3,32	3,24–3,32
x'	—	8,50	8,50
e	—	4,04–4,06	4,05
f	—	1,56–1,68	1,55–1,64
w	—	1,44–1,49	1,44–1,49
m (rr)	—	—	1,45
m (mr)	—	—	1,48–1,52
m (mm)	—	—	1,55
n	—	—	0,9
z	—	—	7,01–7,04
z'	—	—	7,29–7,33
z''	—	—	7,40

Metodami spektroskopii  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR potwierdzono obecność protonów grup: -OH (g), -CH<sub>2</sub>- (c', c) i -CH<sub>3</sub> (a) oraz atomów węgla grup karbonylowych C=O (23), -CH<sub>2</sub> (22, 20), -CH<sub>3</sub> (25) i węgli IV-rzędowych (24) w cząsteczce HMB. Widma  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR makroinicjatora MBP-PUR-MBP potwierdzają występowanie zarówno protonów aromatycznych (l, k), uretanowych (x, x'), -CH<sub>2</sub>- (d, b, w, b', f, e, c'), -CH<sub>3</sub> (a), jak i atomów węgla pierścienia aromatycznego (9–12), grup karbonylowych C=O (23, 13), -CH<sub>2</sub>- (21, 2, 4–8, 22), -CH<sub>3</sub> (25) i IV-rzędowych atomów C (24). W widmie  $^1\text{H}$  NMR makroinicjatora nie zaobserwowano sygnału protonu grupy NH charakterystycznego dla allofanianów przy  $\delta = 10,65$  ppm. Także w widmie  $^{13}\text{C}$  NMR makroinicjatora brak jest sygnałów przy  $\delta = 151$  i 155 ppm, świadczących o obecności grup C=O w allofanianach [14], co potwierdza wysoki stopień uretanizacji izocyjanianów.



**Tabela 2.** Interpretacja widm  $^{13}\text{C}$  NMR HMB, MBP-PUR-MBP i kopolimeru trójblokowego PS-*b*-PUR-*b*-PS (próbka K6)

**Tabela 2.** Interpretation of  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of HMB, MBP-PUR-MBP and PS-*b*-PUR-*b*-PS tri-block copolymer (K6 sample)

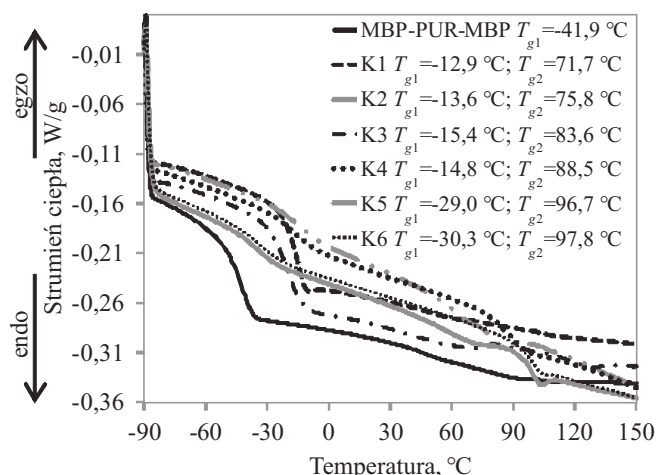
Oznaczenie atomów C [wzory (I)–(V)]	HMB	MBP-PUR-MBP	PS- <i>b</i> -PUR- <i>b</i> -PS (K6)
	Położenie grupy sygnałów $\delta$ , ppm		
25	30,67–30,69	30,10–30,22	31,27
24	55,36–55,85	56,82–57,26	55,65
23	171,47–171,94	170,65–170,84	175,21–177,16
22	60,57–60,75	61,65	59,87
20	67,24–67,41	–	–
21	–	40,00	39,03–40,51
13	–	153,17–153,47	152,78–153,21
9	–	135,22	135,09
10	–	118,17–121,08	118,26–121,09
11	–	126,55–128,71	125,66–126,24
12	–	136,78–137,04	136,78–137,16
2	–	69,61–69,66	69,62–69,46
4	–	26,00	25,98
5	–	67,28	69,33
6	–	25,47	25,28
7	–	25,64	25,68
8	–	63,79–64,06	63,81–64,06
26	–	–	35,96
27	–	–	43,92–44,51
31	–	–	128,98
32	–	–	128,47
33	–	–	125,55
30 ( <i>rr</i> )	–	–	136,78
30 ( <i>mr</i> )	–	–	137,02
30 ( <i>mm</i> )	–	–	137,23

W widmach  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR kopolimeru K6 stwierdzono występowanie charakterystycznych sygnałów protonów i atomów C, wchodzących w skład struktury makroinicjatora, a także nowych sygnałów protonów grup  $-\text{CH}-$  (*m*),  $-\text{CH}_2-$  (*n*),  $=\text{CH}-$  (*z*, *z'*, *z''*) oraz atomów C grup  $-\text{CH}-$  (26),  $-\text{CH}_2-$  (27),  $=\text{CH}-$  (31, 32, 33) oraz IV-rzędowych atomów C (30), występujących w PS. Pojawienie się nowych sygnałów w widmach  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR syntetyzowanego kopolimeru K6 świadczy o trwałym (chemicznym) wbudowaniu segmentów pochodzących z PS do łańcucha makroinicjatora (a dokładniej – o przedłużeniu tego makroinicjatora tymi segmentami).

### Właściwości termiczne

Dane dotyczące struktury i morfologii badanych próbek makroinicjatora i kopolimerów trójblokowych uzyskano analizując ich właściwości termiczne (rys. 2 i 3).

Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej zarejestrowano temperaturę zeszklenia fazy polieterowej dla

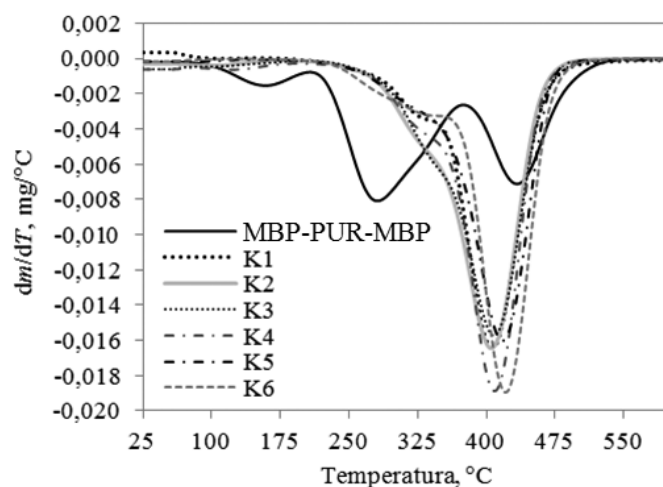


**Rys. 2.** Termogramy DSC makroinicjatora MBP-PUR-MBP i kopolimerów trójblokowych (próbka K1, K2, K3, K4, K5 i K6)

**Fig. 2.** DSC thermograms of MBP-PUR-MBP macroinitiator and tri-block copolymers (K1, K2, K3, K4, K5 and K6 samples)

MBP-PUR-MBP ( $T_{g1} = -41,9$  °C) i kopolimerów PS-*b*-PUR-*b*-PS ( $T_{g1}$  w zakresie od  $-30,3$  do  $-12,9$  °C). Z przebiegu termogramów DSC wynika, że wprowadzenie segmentów PS do łańcucha makroinicjatora poliuretanowego skutkuje pojawieniem się temperatury zeszklenia fazy sztywnej ( $T_{g2}$ ) w zakresie  $71,7$ – $97,8$  °C, co odpowiada danym literaturowym [15–17]. Dwa wyraźnie rozdzielone zakresy przejść fazowych związanych z temp. zeszklenia faz giętkich i sztywnych w kopolimerach uretanowo-styrenowych świadczą o ich budowie blokowej.

Stabilność termiczną MBP-PUR-MBP i próbek kopolimerów uretanowo-styrenowych (K1–K6) pobieranych w kolejnych etapach polimeryzacji oznaczano za pomocą analizy termogravimetrycznej (rys. 3, tabela 3).



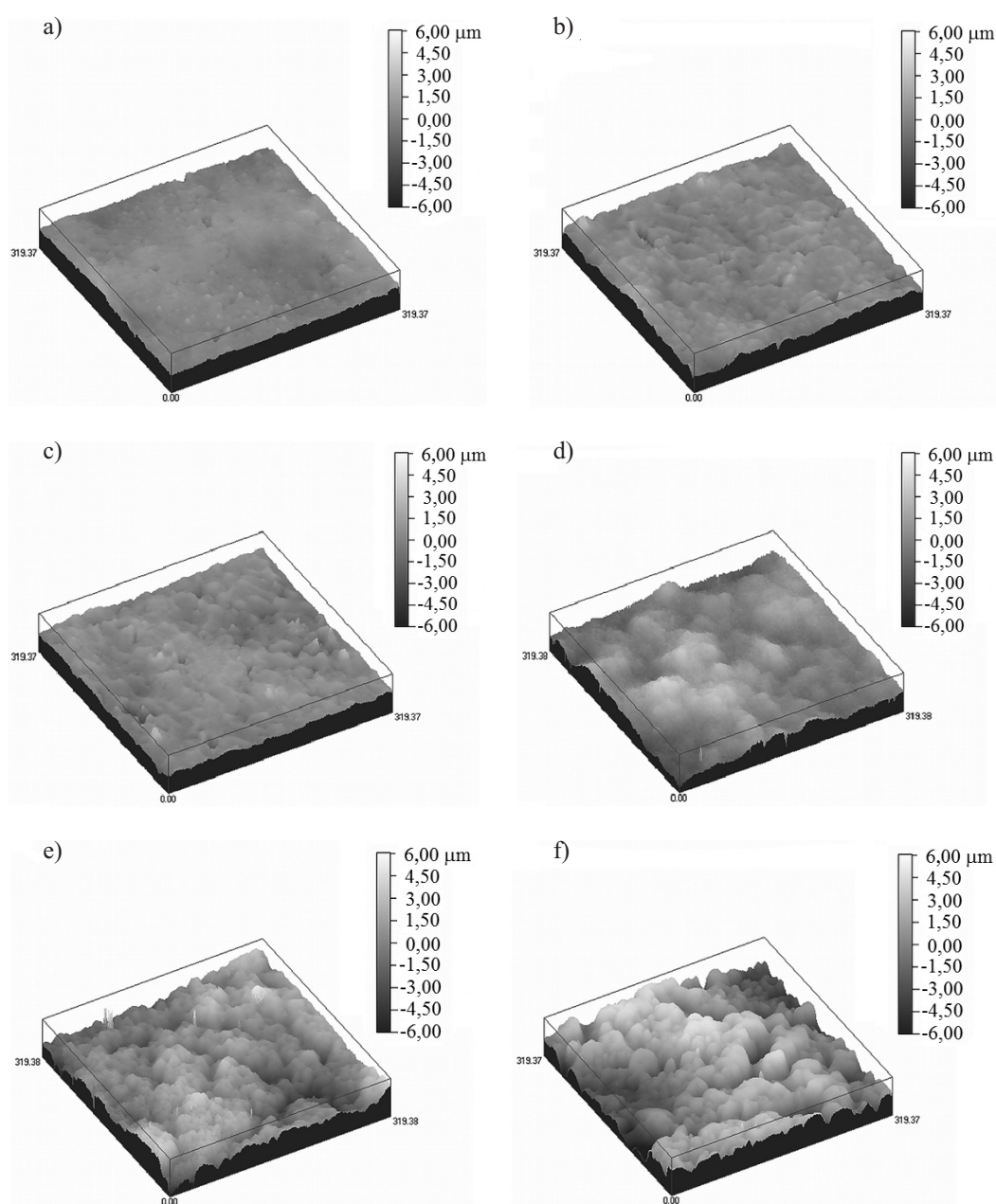
**Rys. 3.** Termogramy DTG makroinicjatora MBP-PUR-MBP i kopolimerów trójblokowych (próbka K1, K2, K3, K4, K5 i K6)

**Fig. 3.** DTG thermograms of MBP-PUR-MBP macroinitiator and tri-block copolymers (K1, K2, K3, K4, K5 and K6 samples)

T a b e l a 3. Stabilność termiczna makroinicjatora MBP-PUR-MBP i kopolimerów trójblokowych

T a b l e 3. Thermal stability of MBP-PUR-MBP macroinitiator and tri-block copolymers

Symbol próbki	I etap degradacji		II etap degradacji		III etap degradacji		Sumaryczny ubytek masy, %
	ubytek masy, %	$T$ , °C	ubytek masy, %	$T$ , °C	ubytek masy, %	$T$ , °C	
MBP-PUR-MBP	8,2	162	48,5	282	39,2	438	95,9
K1	—	—	18,4	316	77,6	405	96,0
K2	—	—	13,6	317	83,6	405	97,2
K3	—	—	13,7	317	84,2	408	97,9
K4	—	—	13,3	318	85,1	411	98,4
K5	—	—	14,1	320	85,2	421	99,3
K6	—	—	14,2	330	85,5	423	99,7



Rys. 4. Obrazy powierzchni próbek kopolimerów: a) K1, b) K2, c) K3, d) K4, e) K5, f) K6

Fig. 4. Pictures of the surface of copolymer samples: a) K1, b) K2, c) K3, d) K4, e) K5, f) K6

**Tabela 4.** Wartości kątów zwilżania ( $\Theta$ ), parametrów SEP wyznaczonych metodami van Oss-Gooda i Owens-Wendta oraz parametrów chropowatości folii kopolimerów uretano-styrenowych

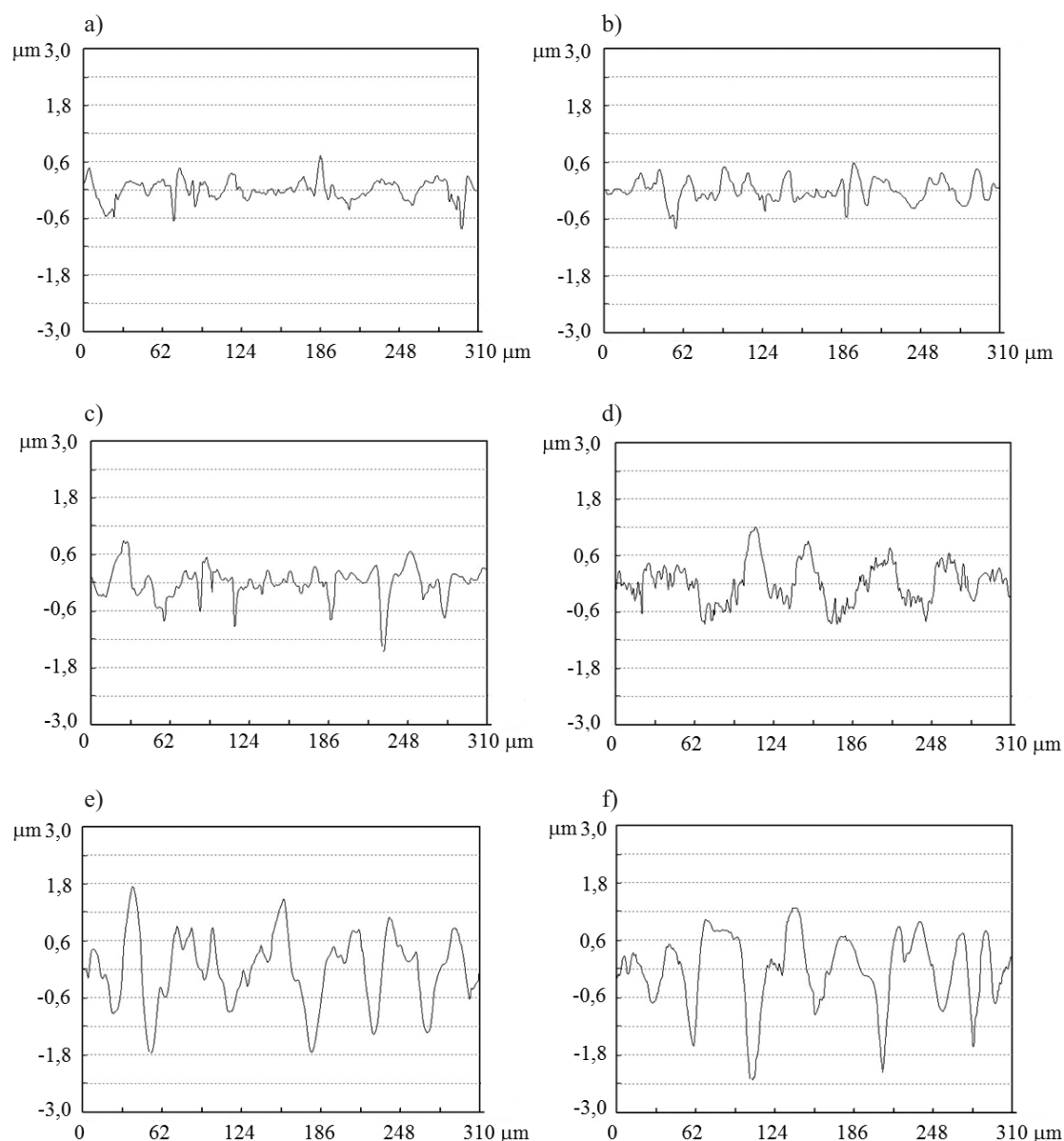
Symbol próbki wg [1]	Średni kąt zwilżania $\Theta$ , ° (odchylenie standardowe)		Parametry swobodnej energii powierzchniowej, mJ/m <sup>2</sup> (odchylenie standardowe)												Parametry chropowatości $\mu\text{m}$		
	dijodometan	formamid	woda	Metoda van Oss-Gooda						Metoda Owens-Wendta						$R_a$	$R_z$
				ciecz pomiarowa													
				dijodometan-formamid-woda			dijodometan-formamid			dijodometan-woda							
$\gamma_s^{LW}$	$\gamma_s^{+}$	$\gamma_s^{-}$	$\gamma_s^{AB}$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$				
K1	31,46 (2,14)	54,67 (2,28)	75,08 (1,74)	42,78 (0,45)	0,03 (0,00)	8,11 (0,00)	0,91 (0,00)	43,69 (0,45)	41,29 (0,19)	2,43 (0,01)	43,72 (0,20)	39,00 (0,13)	4,74 (0,01)	43,74 (0,14)	0,171	1,031	
K2	34,52 (0,58)	56,29 (1,49)	77,57 (1,38)	42,25 (0,12)	0,02 (0,00)	5,91 (0,10)	0,73 (0,01)	42,98 (0,12)	40,87 (0,07)	1,86 (0,01)	42,73 (0,08)	38,54 (0,05)	4,39 (0,02)	42,93 (0,07)	0,190	1,157	
K3	36,45 (1,39)	58,28 (2,87)	80,14 (1,83)	41,35 (0,27)	0,03 (0,00)	4,44 (0,11)	0,69 (0,01)	42,04 (0,28)	40,19 (0,17)	1,82 (0,03)	42,01 (0,20)	38,29 (0,10)	3,79 (0,02)	42,08 (0,10)	0,235	1,601	
K4	37,06 (1,73)	61,57 (1,12)	91,51 (1,91)	40,85 (0,35)	0,02 (0,00)	0,95 (0,02)	0,28 (0,01)	41,13 (0,36)	40,02 (0,16)	1,03 (0,01)	41,05 (0,17)	40,09 (0,13)	0,98 (0,02)	41,08 (0,13)	0,369	2,450	
K5	38,04 (1,93)	64,46 (1,72)	94,63 (0,54)	39,78 (0,38)	0,04 (0,00)	0,36 (0,00)	0,22 (0,00)	40,00 (0,38)	39,60 (0,19)	0,47 (0,01)	40,07 (0,20)	39,81 (0,14)	0,37 (0,01)	40,18 (0,15)	0,578	2,777	
K6	42,30 (2,19)	67,27 (1,20)	95,94 (1,54)	39,00 (0,42)	0,02 (0,00)	0,18 (0,00)	0,11 (0,00)	39,11 (0,42)	38,97 (0,21)	0,16 (0,01)	39,13 (0,22)	38,91 (0,16)	0,24 (0,01)	39,15 (0,17)	0,617	3,020	

Z zarejestrowanych termogramów DTG wynika, że rozkład termiczny makroinicjatora MBP-PUR-MBP w atmosferze azotu zachodzi w 3 etapach. Pierwszy etap rozkładu termicznego jest inicjowany w segmentach sztywnych ugrupowań pochodzących od inicjatora procesu ATRP – rozkładowi ulegają najsłabsze wiązania w cząsteczce HMB (wiązania kowalencyjne pomiędzy IV-rzędowym atomem C a atomem Br o energii rzędu ~333 kJ/mol [18]). Etap drugi to degradacja grup uretanowych w segmentach sztywnych, a etap trzeci to rozkład grup eterowych w segmentach elastycznych. Rozkład termiczny próbek kopolimeru zachodzi w dwóch etapach, przy czym ich całkowita stabilność termiczna jest zdecydowanie większa niż makroinicjatora MBP-PUR-MBP. Pierwszy etap rozkładu termicznego to degradacja segmentów sztywnych pochodzących od grup uretanowych, podczas gdy etap drugi jest związany z rozkładem grup eterowych w segmentach elastycznych i bloków styrenowych w segmentach sztywnych, co wynika z przypadkowych fragmentacji łańcucha polimeru. Z danych literaturowych wiadomo, że degradacja termiczna PS w atmosferze azotu zachodzi w temp. 300 °C, zainicjowana rozpadem homolitycznym wiązań C-H na rodniki, co zapoczątkowuje kolejne etapy rozpadu wiązań z wydzieleniem cząsteczek styrenu [19, 20]. Ponadto wraz ze wzrostem zawartości segmentów PS w otrzymanych kopolimerach następuje zwiększenie wartości temp., w której szybkość ubytku masy osiąga maksimum, co dodatkowo potwierdza wzrost ich stabilności termicznej.

Z badań wynika, że obecność w syntetyzowanym kopolimerze fragmentu strukturalnego pochodzącego od HMB (stanowiącego łącznik segmentów uretanowych i styrenowych) nie obniża, jak można by sądzić, dobrej odporności termicznej tego typu materiałów. W temp. ok. 500 °C proces degradacji kopolimerów K1–K6 zostaje już praktycznie całkowicie zakończony, natomiast masa próbek nie maleje do zera (tabela 3), co świadczy o obecności zanieczyszczeń nieorganicznych – prawdopodobnie tlenków miedzi, pochodzących od stosowanego katalizatora polimeryzacji (CuBr<sub>2</sub>).

#### Właściwości powierzchniowe folii kopolimerowych

Zmiany chropowatości wytworzonych powłok kopolimerowych, obserwowane za pomocą laserowego mikroskopu konfokalnego, należy wiązać z morfologią ich powierzchni, wynikającą głównie z obecności fazy twardej, zawierającej przede wszystkim sztywne segmenty uretanowe i styrenowe (rys. 4 i 5, tabela 4).



Rys. 5. Profile chropowatości powierzchni próbek kopolimerów: a) K1, b) K2, c) K3, d) K4, e) K5, f) K6

Fig. 5. Surface roughness profiles of copolymers samples: a) K1, b) K2, c) K3, d) K4, e) K5, f) K6

Zróznicowana morfologia analizowanych kopolimerów jest prawdopodobnie wynikiem większej separacji fazowej ogólnie polarnych segmentów poliuretanowych i zdecydowanie bardziej hydrofobowych segmentów PS. Przysłania to, typową dla elastomerów uretanowych, separację elastycznych segmentów polioliowych i sztywnych segmentów uretanowych. Obrazy powierzchni powłok wytworzonych z próbek kopolimerów K1, K2 i K3 o zawartości, odpowiednio, ok. 12–14 %, 21–22 % i 36–37 % mol segmentów PS (rys. 4a–c) wskazują na niższe wartości parametrów chropowatości ( $R_a = 0,171–0,235 \mu\text{m}$ ,  $R_z = 1,031–1,601 \mu\text{m}$ ) w porównaniu z próbkami kopolimerów K4, K5 i K6 (rys. 4d–f), o wyraźnie większej zawartości PS, odpowiednio, o ok. 45–46 %, 54–55 % i 58–59 % mol ( $R_a = 0,369–0,617 \mu\text{m}$ ,  $R_z = 2,450–3,020 \mu\text{m}$ ). Wyniki te wskazują, że właśnie sztywne segmenty polistyrenowe tworzą skupiska fazy twar-

dej ułożonej na powierzchni folii polimerowej. Sposób obliczania % mol segmentów PS omówiono w Cz. I publikacji [1].

Dodatkowe informacje wnoszą pomiary *SEP*. Kształt powierzchni – chropowatość i postać fizyczna – wytworzonych folii pozwoliła na prawidłowe wyznaczenie kątów zwilżania ( $\Theta$ ) i, na ich podstawie, parametrów *SEP* wg modeli van Ossa-Gooda i Owens-Wendta (tabela 4).

Można zaobserwować wzrost wartości kątów zwilżania zarówno cieczą polarną (wodą i formamidem) jak i cieczą apolarną (dijodometanem), wraz z rosnącą zawartością segmentów PS. Wartość *SEP* zmniejsza się wraz z przedłużaniem łańcucha makroinicjatora poliuretanowego za pomocą większej ilości segmentów PS. Przedstawione dane sugerują, że o całkowitej wartości *SEP* ( $\gamma_s$ ) kopolimerów decyduje głównie wartość składowej związanej z oddziaływaniami dalekiego zasięgu –



dyspersyjnymi, polarnymi i indukcyjnymi ( $\gamma_s^{LW}$ ). Składowej kwasowo-zasadowej ( $\gamma_s^{AB}$ ) nie można było dokładnie wyznaczyć, ale oszacowano jej wartość w przedziale 0,1–0,9 mJ/m<sup>2</sup>, z dominującym udziałem oddziaływań zasadowych ( $\gamma_s^-$ ). Natomiast model Owensa-Wendta wskazuje, że o wartości  $\gamma_s$  powierzchni tych kopolimerów w dużym stopniu decydują oddziaływania dyspersyjne ( $\gamma_s^d$ ). Wzrost zawartości segmentów PS przyczynia się do zmniejszenia wartości  $\gamma_s$  (głównie z powodu zmniejszania się wartości składowej ( $\gamma_s^p$ )).

Analizowane folie otrzymane z kopolimerów uretanowo-styrenowych charakteryzują się wartościami  $\gamma_s > 39$  mJ/m<sup>2</sup>, są więc materiałami względnie polarnymi [21]. Wzrost zawartości segmentów PS przyczynia się jednak do zmniejszenia SEP, a tym samym do wzrostu hydrofobowości, co jest zgodne z zasadniczym celem tej pracy – opracowaniem syntezy powłok poli(uretanowo-styrenowych) charakteryzujących się większą hydrofobowością. SEP homopolimeru PS wynosi 38–41 mJ/m<sup>2</sup> [22, 23], natomiast SEP powłoki elastomeru uretanowego syntetyzowanego z udziałem MDI, PTMG i butano-1,4-diolu – ok. 43 mJ/m<sup>2</sup> [8].

#### PODSUMOWANIE

Metodami spektroskopowymi FT-IR, <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR oraz metodami analizy termicznej (DSC i TGA) zweryfikowano oczekiwaną budowę chemiczną syntetyzowanych kopolimerów uretanowo-styrenowych oraz potwierdzono obustronne wbudowanie segmentów PS do łańcucha makroinicjatora PUR. Właściwości powierzchniowe folii kopolimerowych również potwierdzają obecność segmentów PS w powstałych kopolimerach trójblokowych.

Metodą DSC stwierdzono obecność dwóch obszarów: przemiany zeszklenia zachodzącej w fazie miękkiej (polieterowej) oraz w obrębie fazy sztywnej (PS), co świadczy o ograniczonej mieszalności termodynamicznej segmentów sztywnych i giętkich, tworzących łańcuchy w uzyskanych kopolimerach. Badania degradacji termicznej metodą TGA wykazały, że rozkład makroinicjatora przebiega w trzech etapach, natomiast rozkład kopolimerów w dwóch etapach oraz, że całkowita stabilność termiczna kopolimerów jest większa od stabilności odpowiadających im makroinicjatorów.

Chropowatość otrzymanych powłok zależy od ich składu chemicznego i spowodowana jest obecnością twardej fazy zawierającej w przewodzie sztywne segmenty uretanowe i styrenowe. Oznaczenia kątów zwilżania filmów kopolimerów cieczami wzorcowymi o różnej polarności i obliczenia na ich podstawie SEP wg modeli Owensa-Wendta oraz van Ossa-Gooda potwierdziły oczekiwany hydrofobizujący wpływ segmentów PS.

Autorzy składają podziękowania Panu mgr. inż. Ireneuszowi Niemcowi, dyrektorowi marketingu i sprzedaży firmy NANO-FOCUS AG, za umożliwienie przeprowadzenia badań po-

wierzchni wytworzonych powłok kopolimerowych przy użyciu mikroskopu konfokalnego.

#### LITERATURA

- [1] Król P., Chmielarz P.: *Polimery* **2015**, 5, 316. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.316>
- [2] Król P., Chmielarz P.: *Progress in Organic Coatings* **2014**, 77, 913. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.027>
- [3] Król P., Chmielarz P.: *Polimery* **2011**, 56, 429.
- [4] Dong H., Matyjaszewski K.: *Macromolecules* **2008**, 41, 6868. <http://dx.doi.org/10.1021/ma8017553>
- [5] Verma H., Kannan T.: *Polymer Journal* **2008**, 40, 867. <http://dx.doi.org/10.1295/polymj.PJ2007236>
- [6] Castner D.G., Ratner B.D.: *Surface Science* **2002**, 500, 28. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01587-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01587-4)
- [7] Tharanikkarasu K., Verma H., Jang W. et al.: *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108, 1538. <http://dx.doi.org/10.1002/app.27642>
- [8] Król P., Chmielarz P., Król B., Pielichowska K.: *Polish Journal of Chemical Technology* **2014**, 16, 16. <http://dx.doi.org/10.2478/pjct-2014-0024>
- [9] Król P., Chmielarz P.: *eXPRESS Polymer Letters* **2013**, 7, 249. <http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.23>
- [10] Król P., Chmielarz P.: *Polimery* **2014**, 59, 279. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.279>
- [11] Król P., Król B., Chmielarz P., Wojturska J.: *Polimery* **2013**, 58, 282. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.282>
- [12] Król B., Król P., Pikus S. et al.: *Colloid and Polymer Science* **2010**, 288, 1255. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-010-2244-4>
- [13] Król P., Pilch-Pitera B.: *Polymer* **2003**, 44, 5075. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00431-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00431-2)
- [14] Lapprand A., Boisson F., Delolme F. et al.: *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 90, 363. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.045>
- [15] Nayak S., Verma H., Tharanikkarasu K.: *Colloid and Polymer Science* **2010**, 288, 181. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-009-2149-2>
- [16] Jastrzębska M., Rutkowska M., Janik H.: *Polimery* **2002**, 47, 837.
- [17] Brostow W., Castano V.M., Horta J. et al.: *Polimery* **2004**, 49, 9.
- [18] Tang B., Zhang B.: *Chemical Physics Letters* **2005**, 412, 145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2005.06.012>
- [19] Horrocks A.R., Price D.: „Fire Retardant Materials”, Wooden Publishing Ltd. and CRC Press LLC, Washington 2001, pp. 1–68.
- [20] Wiącek M., Schab-Balcerzak E.: *Polimery* **2013**, 58, 181. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.181>
- [21] Król P., Król B.: *Polimery* **2012**, 57, 799. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.799>
- [22] Lewin M., Mey-Marom A., Frank R.: *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, 16, 429. <http://dx.doi.org/10.1002/pat.605>
- [23] Kumar R.: *Polimery* **2007**, 52, 336.

Otrzymano 10 VII 2014 r.