

# Właściwości tribologiczne biodegradowalnych poliuretanów o różnej budowie i zawartości segmentów sztywnych

Wojciech Karalus<sup>1), \*)</sup>, Jan R. Dąbrowski<sup>1)</sup>, Monika Auguścik<sup>2)</sup>, Joanna Ryszkowska<sup>2)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.509](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.509)

**Streszczenie:** Poliuretany (PUR) o zróżnicowanej budowie chemicznej i różnej zawartości segmentów sztywnych zsyntetyzowano przy użyciu 4,4'-diizocyjanianu dicykloheksylenometanu (HMDI), polikaprolaktanodiolu (PCL) oraz glikolu etylenowego (GE) i glicerolu (G) jako przedłużaczy łańcucha. Otrzymano pięć różnych typów PUR. Ich właściwości fizykochemiczne oceniano metodami: spektroskopii w podczerwieni, różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i termogravimetrii (TG). Badano twardość Shore'a i wytrzymałość przy rozciąganiu wytworzonych PUR oraz określano ich charakterystyki tribologiczne. Wyniki badań potwierdziły wpływ budowy i zawartości segmentów sztywnych w makrocząsteczkach PUR na ich właściwości, zwłaszcza na charakterystyki tribologiczne.

**Słowa kluczowe:** poliuretan, tribologia, struktura, segmenty sztywne.

## Tribological properties of biodegradable polyurethanes of various structure and content of rigid elements

**Abstract:** Five polyurethanes (PUR) of different chemical structure and variable content of rigid elements have been synthesized using 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (HMDI), polycaprolactone diol (PCL) as well as ethylene glycol (GE) and glycerol (G) as chain extenders. The physicochemical properties of the obtained PUR have been investigated with the aid of infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). The mechanical properties (Shore hardness and tensile strength) and tribological characteristics (pin-on-disc tribometer) of PUR have been determined. The results of the study confirm the influence of structure and rigid segment content on the properties of PUR macromolecules, particularly their tribological characteristics.

**Keywords:** polyester urethanes, tribology, structure, rigid segments.

Poliuretany (PUR) stanowią interesującą grupę polimerów do aplikacji biomedycznych. W medycynie są stosowane zarówno poliuretany biostabilne [1], jak i biodegradowalne [2]. Wytwarza się z nich elementy sztucznego serca, implanty dysku międzykręgowego, jak również podłoża do hodowli komórkowych, a zwłaszcza do hodowli tkanek kostnych i chrzęstnych [3, 4]. Ważną zaletą PUR jest możliwość modyfikacji ich właściwości fizycznych, w tym mechanicznych, w celu dostosowania do wymagań konkretnej aplikacji [4]. Makrocząsteczki poliuretanów są zbudowane z dwóch typów segmentów: giętkich (SG) i sztywnych (SS), które w wyniku

procesu separacji fazowej tworzą fazę miękką i twardą. Właściwości fizyczne PUR zależą od budowy chemicznej segmentów giętkich i sztywnych, ich proporcji masowych, struktury bloków segmentów oraz struktur nadcząsteczkowych powstających w procesie separacji fazowej [3, 5].

O przydatności PUR do aplikacji biomedycznych decydują właściwości, takie jak: wytrzymałość, sprężystość, odporność na zmęczenie, biogodność i biotolerancja. W wielu zastosowaniach biomedycznych, np. w wypadku elementów konstrukcji dysku międzykręgowego, ważne są też cechy tribologiczne PUR, w tym odporność na zużycie ścierne [6, 7].

Ze względu na dużą odporność na zużycie ścierne poliuretany są od wielu lat stosowane m.in. w przemyśle surowców mineralnych np. jako elementy i wykładziny maszyn i urządzeń [8]. Są to np. sita lub wykładziny pomp hydrocyklonów i rurociągów [8]. Procesy zużycia tych materiałów analizowało wiele zespołów badawczych [9–12], jednak mechanizm zużycia ścierne-

<sup>1)</sup> Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej, ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok.

<sup>2)</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa.

\*) Autor do korespondencji; e-mail: [w.karalus@doktoranci.pb.edu.pl](mailto:w.karalus@doktoranci.pb.edu.pl)

go poliuretanów nadal nie jest w pełni poznany. Zhang i wspólr. [13, 14] badali procesy fizyczne, szybkość zużycia oraz wpływ właściwości chemicznych powierzchni poliuretanów na ich zużycie ścierne.

Właściwości tribologiczne poliuretanów w istotnym stopniu zależą od cech wynikających z przebiegu procesu separacji fazowej, powstających wiązań wodorowych i tworzących się struktur nadcząsteczkowych [15, 16]. W pracy Ryszkowskiej [16] podjęto tematykę wpływu zawartości segmentów sztywnych na właściwości PUR. Stwierdzono, że ze zwiększeniem zawartości SS zwiększa się rozmiar aglomeratów powstałych z tych segmentów, co skutkuje zmniejszeniem odporności na zużycie ścierne PUR. Nachman i Kwiatkowski [15] przeanalizowali odporność na zużycie ścierne wygrzewanych elastomerów eteroureтанowych. Stwierdzili, że wzrost temperatury wygrzewania prowadzi do zwiększenia ciężaru cząsteczkowego PUR i stopnia separacji fazowej, co z kolei wpływa na poprawę odporności na zużycie ścierne.

W pracy Michalskiego i wspólr. [9] przedstawiono zależność zużycia ściernego PUR od budowy i zawartości segmentów sztywnych. Zaobserwowano znacznie mniejszą odporność na zużycie ścierne polieteroureтанu otrzymanego z polimerycznego MDI, w porównaniu z odpornością na zużycie ścierne PUR wytworzonego z monomerycznego MDI. Autorzy stwierdzili, że w wypadku polieteroureтанów wraz ze zwiększaniem ilości segmentów sztywnych w PUR zwiększa się ich odporność na zużycie ścierne. Podobną zależność obserwowano w odniesieniu do poliesteroureтанów zawierających więcej niż 40 % SS. W wypadku poliesteroureтанów z MDI o zawartości < 40 % SS odporność na zużycie ścierne PUR maleje ze zwiększaniem zawartości SS do poziomu > 40 %.

W zależności od zastosowania oczekiwana jest biostabilność lub biodegradowalność PUR [1, 3]. Jednym z polimerów ulegających powolnej degradacji jest PUR otrzymany z polikaprolaktonodiolu [2, 17]. Ten biodegradowalny poliuretan jest rozważany jako materiał do zastosowań w leczeniu układu krążeniowo-naczyniowego [18–20], jak również jako podłoże do hodowli tkanek kostnych [2, 21]. Szybkość degradacji tego poliuretanu jest mniejsza niż szybkość degradacji wielu innych polimerów [2, 22], a jednym z czynników decydujących o szybkości degradacji jest tendencja do krystalizacji fazy miękkiej [2, 23]. Faza krystaliczna wpływa na zmniejszenie elastyczności i spowolnienie procesu degradacji materiałów polimerowych, w tym także PUR [4]. Dlatego w celu ograniczenia skłonności do degradacji badanego PUR modyfikowano budowę jego segmentów sztywnych, mimo spodziewanego pogorszenia odporności na zużycie ścierne otrzymanych materiałów. Na zmianę tej właściwości wskazują wyniki badań PUR wytworzonych z polimerycznego MDI [9].

W wypadku zastosowań w ortopedii oczekiwana jest degradowalność i możliwe duża odporność na zużycie

ścierne PUR, dlatego do badań wybrano poliuretany zawierające mniej niż 30 % segmentów sztywnych.

Przedmiotem niniejszej pracy są biodegradowalne poliuretany o różnej budowie chemicznej i zmiennej zawartości segmentów sztywnych. Scharakteryzowano ich budowę i właściwości, szczególnie cechy tribologiczne.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

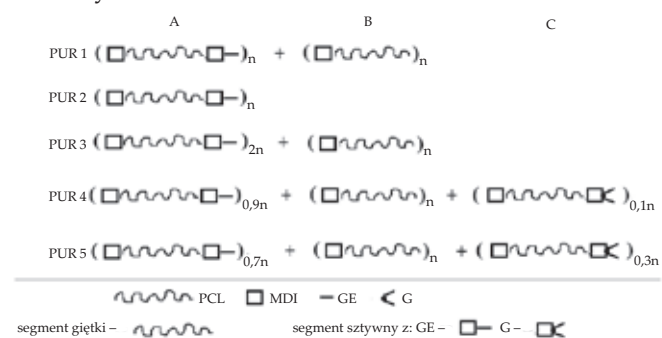
Wytworzono serię materiałów poliuretanowych różniących się składem molowym. Do syntezy użyto polikaprolaktanodiolu (PCL) o masie molowej 2000 g/mol (PCL, Sigma-Aldrich Sp. z o.o., Polska); 4,4'-diizocyjanianu dicykloheksylenometanu (HMDI, Sigma-Aldrich Sp. z o.o., Polska), a jako przedłużacza łańcucha – glikolu etylenowego (GE) i glicerolu (G) (POCH Gliwice, Polska). Zastosowano również katalizator – dilaurylian dibutylocyny (95 %, Sigma-Aldrich Sp. z o.o., Polska).

### Synteza poliuretanów

PCL przed procesem syntezy odwadniano w temp. 120 °C przez 2 h w warunkach próżni, intensywnie mieszając, a GE i G osuszano nad sitami molekularnymi. Syntezę materiałów prowadzono w reaktorze próżniowym metodą prepolimerową w masie. Zastosowano indeks izocyjanianowy = 1,01.

Do PCL schłodzonego do temp. 60 °C wprowadzano HMDI oraz katalizator. Pierwszy etap syntezy, wytwarzanie prepolimeru, prowadzono przez 45 min w warunkach próżni. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodawano przedłużacza łańcucha. Mieszaninę intensywnie mieszano przez 3 min, po czym odgazowywano pod próżnią w ciągu 2 min, aby usunąć powietrze wprowadzone w trakcie mieszania. Tak przygotowaną mieszaninę przelewano do form ogrzanych do temp. 110 °C, po czym – w tej temperaturze – formy z mieszaniną wygrzewano 8 h. Po rozformowaniu materiały sezonowano przez 14 dni w warunkach pokojowych.

Skład badanych PUR podano w tabeli 1, a schematy makrocząsteczek wytwarzanych materiałów zestawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat budowy makrocząsteczek PUR

Fig 1. Schematic structure of PUR macromolecules

Tabela 1. Skład chemiczny i gęstość wytworzonych poliuretanów

Table 1. Chemical composition and density of the produced polyurethanes

Próbka	Skład molowy PCL:HMDI:GE:G	Zawartość SS %	R <sup>*)</sup>	SSF <sup>*)</sup>	N-H <sub>SS-SG</sub> %	Gęstość g/cm <sup>3</sup>
PUR 1	2:3:1:0	17,5	2,04	0,670	22,2	1,1286 ± 0,0002
PUR 2	1:2:1:0	22,7	2,05	0,672	20,2	1,1325 ± 0,0006
PUR 3	2:5:3:0	27,2	2,09	0,676	19,7	1,1347 ± 0,0001
PUR 4	2:3:0,9:0,067	18,6	2,08	0,675	20,4	1,1292 ± 0,0005
PUR 5	2:3:0,7:0,2	18,8	1,98	0,664	18,2	1,1187 ± 0,0003

<sup>\*)</sup> R – indeks wiązań wodorowych, SSF – stopień separacji fazowej.

<sup>\*)</sup> R – hydrogen bonding index, SSF – phase separation degree.

## Metodyka badań

– Teoretyczną zawartość segmentów sztywnych w otrzymanych PUR obliczono na podstawie zależności (1):

$$SS = \frac{nM_{\text{HMDI}} + (n-1)M_{\text{GE}}}{nM_{\text{HMDI}} + M_{\text{PCL}} + (n-1)M_{\text{GE}}} \quad (1)$$

gdzie: SS – zawartość segmentów sztywnych (% mas.), n – liczba moli diizocyjanianu, M – masa molowa reagentów: HMDI – diizocyjanianu, PCL – polioliu, GE – przedłużacza.

– Budowę chemiczną wytworzonych materiałów oceniano na podstawie analizy widm uzyskanych metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), zarejestrowanych aparatem Nicolet 6700 (Thermo Electron Corporation) z przystawką ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Każdą próbkę skanowano 64 razy z rozdzielczością 4 cm<sup>-1</sup> w zakresie liczb falowych 400–4000 cm<sup>-1</sup>. Analizowano próbki o grubości 1–2 mm.

Na pierwszym etapie analizowano próbki bezpośrednio po zakończeniu syntezy, w celu oceny obecności grup izocyjanianowych. Brak pików w zakresie liczb falowych 2240–2270 cm<sup>-1</sup> świadczył o braku grup NCO, co jednocześnie potwierdzało przereagowanie wszystkich grup NCO. Na drugim etapie analizy, po sezonowaniu próbek przez 14 dni, na podstawie widm FT-IR oznaczano stopień separacji fazowej (SSF). W tym celu określano indeks wiązań wodorowych (R), którego wartość wyznacza stosunek udziału grup C=O ugrupowań mocznikowych i uretanowych w segmentach sztywnych połączonych wiązaniami wodorowymi [23, 24] do udziału takich grup, ale niezwiązanych wiązaniami wodorowymi (2):

$$R = \frac{A_{1z} + A_{2z}}{A_{1w} + A_{2w}} \quad (2)$$

gdzie: A<sub>1z</sub>, A<sub>2z</sub> – pola pików pochodzących od związanych wiązaniami wodorowym grup karbonylowych ugrupowania, odpowiednio, mocznikowego i uretanowego, A<sub>1w</sub>, A<sub>2w</sub> – pola pików pochodzących od niezwiązanych grup karbonylowych ugrupowania, odpowiednio, mocznikowego i uretanowego. R wyznaczano, przyjmując wartości pól pików w zakresie 1735–1745 cm<sup>-1</sup>, pochodzących od drgań rozciągających grupy C=O ugru-

powania uretanowego, oraz w zakresie 1705–1720 cm<sup>-1</sup> – pochodzących od drgań analogicznej grupy związanej wiązaniem wodorowym [16, 25].

Pola pików pochodzących od drgań rozciągających wolnej grupy C=O oraz od związanego ugrupowania mocznikowego oznaczano w zakresie, odpowiednio, 1700–1695 cm<sup>-1</sup> oraz 1685–1694 cm<sup>-1</sup> [16, 25]. Wartości intensywności pasm w podanych zakresach liczb falowych uzyskano w wyniku rozkładu pasm multipletowych pochodzących od drgań grup karbonylowych wytworzonych poliuretanów. Rozkład przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania OMNIC 8.2.

Na podstawie analizy pasm multipletowych obliczono stopień separacji fazowej [23, 24, 26, 27] syntetyzowanych PUR (3):

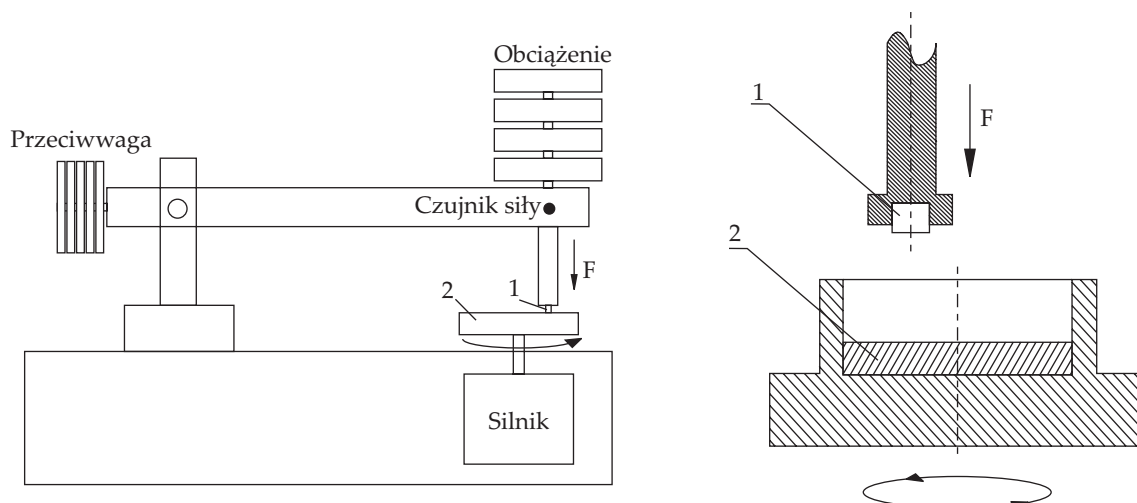
$$SSF = \frac{R}{R+1} \quad (3)$$

Udział segmentów giętkich związanych z segmentami sztywnymi oceniano z pasma multipletowego pochodzącego od drgań grup N-H w zakresie 3200–3500 cm<sup>-1</sup>. Na podstawie rozkładu tego pasma wyznaczano pole pików w zakresie 3294–3334 cm<sup>-1</sup>, pochodzącego od drgań związanych wiązaniem wodorowym grup N-H między SS-SG oraz pole pasma multipletowego przypisanego grupie N-H [28, 29]. Udział segmentów giętkich związanych z segmentami sztywnymi wiązaniem N-H określono wg wzoru (4):

$$\text{N-H}_{\text{SS-SG}} = (A_{3294-3334} / A_{3240-3448}) \cdot 100 \quad (4)$$

– Strukturę nadcząsteczkową wytworzonych PUR określano z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) za pomocą aparatu Q1000 (TA Instruments). Próbki o masie ok. 10 ± 1 mg chłodzono do temp. -90 °C, następnie ogrzewano do temp. 250 °C z szybkością 5 °C/min w atmosferze helu. Cykl chłodzenia do temp. -90 °C, a także kolejny cykl ogrzewania do temp. 100 °C realizowano z szybkością 5 °C/min.

– Przebieg degradacji termicznej PUR badano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TG) przy użyciu aparatu TGA Q 500 (TA Instruments). Próbki o masie ok. 10 mg ogrzewano od temperatury pokojowej do 800 °C z szybkością 10 °C/min w atmosferze azotu. Na



Rys. 2. Schemat budowy urządzenia typu trzpień-tarcza: 1 – próbka, 2 – przeciwpółka  
 Fig. 2. Schematic diagram of typical pin-on-disc test device: 1 – sample, 2 – countersample

podstawie analizy TG z zastosowaniem oprogramowania TA Universal Analysis 2000 wygenerowano krzywe różniczkowe (DTG) opisujące szybkość ubytku masy w funkcji temperatury.

– Gęstość otrzymanych poliuretanów wyznaczano metodą hydrostatycznego ważenia próbek w kształcie walca o średnicy 16 mm i wysokości 6 mm przy użyciu wagi XA 110/X firmy Radwag, wg PN-92/C-89035. Wyniki są średnią arytmetyczną z 5 pomiarów.

– Twardość ( $H$ ) wytworzonych PUR mierzono z zastosowaniem twardościomierza Shore'a typu A, firmy Wolpert Wilson Instruments, zgodnie z PN-ISO 868. Badano próbki w postaci kształtek o wymiarach 30 x 50 x 6 mm. Twardość oznaczano w miejscach oddalonych od siebie o co najmniej 12 mm. Wyniki są średnią arytmetyczną z 10 pomiarów.

– Wytrzymałość w statycznej próbie rozciągania otrzymanych PUR oznaczano zgodnie z DIN EN ISO 527-1 za pomocą maszyny wytrzymałościowej ZWICK/ROELL Z010. Po uwzględnieniu warunków, w jakich implant ma być zastosowany, badania prowadzono z prędkością rozciągania wynoszącą 50 mm/min. Wydłużenie wyznaczono przy użyciu bezdotykowego ekstensometru. W wypadku każdej próbki wykonano po 3 oznaczenia.

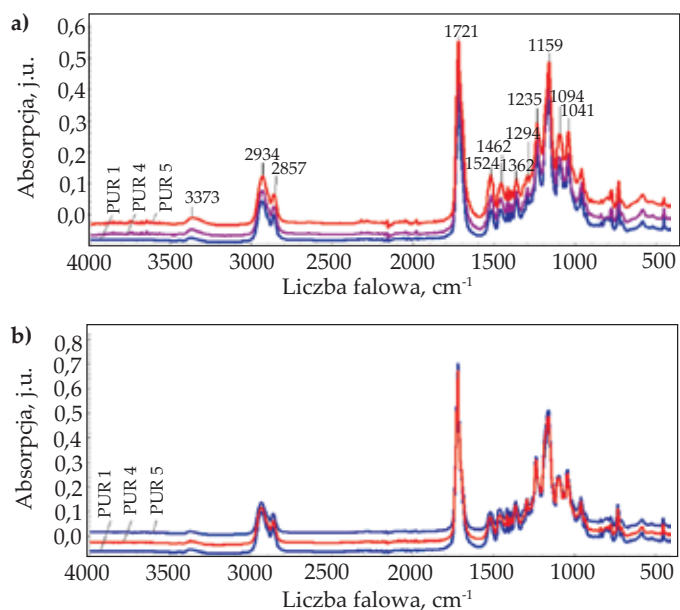
– Testy tribologiczne zsyntetyzowanych poliuretanów przeprowadzono przy użyciu testera typu trzpień-tarcza (typ T-11). W skład pary tribologicznej wchodził trzpień poliuretanowy o średnicy 3 mm oraz przeciwpółka w postaci tarczy z  $Al_2O_3$  o średnicy 25,4 mm. Schematy węzła tarcia i stanowiska do badań przedstawia rys. 2. Na podstawie wstępnych testów oraz danych literaturowych przyjęto następujące parametry badań tribologicznych: prędkość tarcia  $v = 0,1$  m/s, promień tarcia  $r = 8$  mm, prędkość obrotowa przeciwpółki (tarczy)  $n = 0,1$  m/s, naciski jednostkowe w zakresie  $p = 0,5–2,0$  MPa, czas tarcia próbek  $t = 60$  min, temperatura badania 25 °C. Badania prowadzono w warunkach suchego tarcia.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Z polikaprolaktonodiolu zsyntetyzowano poliuretany o różnej budowie chemicznej i rozmaitej zawartości segmentów sztywnych, przeznaczone do zastosowań w ortopedii. Budowę chemiczną i elementy struktury nadcząsteczkowej PUR (tabela 1) określono na podstawie analizy widm FT-IR (rys. 3).

Widma FT-IR wytworzonych poliuretanów różnią się intensywnością niektórych pasm charakterystycznych dla PUR (rys. 3). Nie zaobserwowano występowania pasma 2260  $cm^{-1}$ , charakterystycznego dla nieprzereagowanych grup izocyjanianowych.

We wszystkich widmach występują pasma pochodzące od drgań rozciągających grup estrowych: 1041, 1094,



Rys. 3. Widma FT-IR PUR o: a) różnej zawartości, b) różnej budowie segmentów sztywnych

Fig. 3. FT-IR spectra of PUR with: a) different content, b) various structure of rigid segments

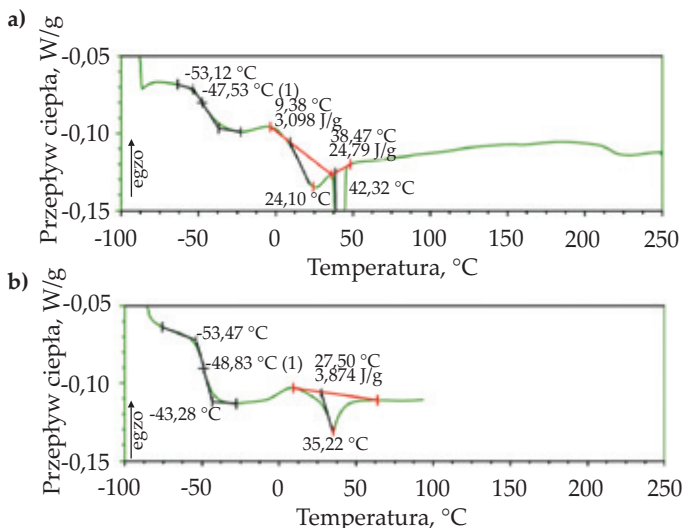
1160 i 1235  $\text{cm}^{-1}$ . Intensywność pasma przy 1524  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystycznego dla drgań rozciągających grup karbonylowych (tzw. pasmo amidowe I), wyraźnie się zwiększa wraz z zawartością segmentów sztywnych (por. rys. 1). Charakterystyczne pasma pochodzące od drgań rozciągających grup karbonylowych ugrupowania estrowego i uretanowego tworzą pasmo multipletowe przy 1721  $\text{cm}^{-1}$ . Absorpcja przy 2854 i 2934  $\text{cm}^{-1}$  jest związana z drganiami symetrycznymi i asymetrycznymi grup  $\text{CH}_2$ , a przy 1462 i 1362  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada różnym typom drgań grup  $\text{CH}_2$ . Absorpcja przy 1094  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada grupie estrowej w segmencie giętkim wytworzonym z PCL. Pasma przy 3373  $\text{cm}^{-1}$  pochodzą od drgań niezwiązanych wiązaniami N-H grup uretanowych, jego intensywność nieznacznie się zwiększa wraz z ilością segmentów sztywnych (rys. 3a).

W przypadku PUR o zmiennej budowie chemicznej wraz z rosnącą zawartością segmentów sztywnych (rys. 3b), intensywność pików przy 1721  $\text{cm}^{-1}$  nieznacznie maleje. Wskazuje to na zmniejszającą się liczbę grup karbonylowych ugrupowań uretanowych lub estrowych, związanych wiązaniami wodorowymi. Próbkę PUR o różnej budowie chemicznej różni też intensywność pasm przy 2854 i 2934  $\text{cm}^{-1}$ .

Na podstawie zarejestrowanych widm FT-IR zsyntetyzowanych poliuretanów obliczono stopień separacji fazowej (*SSF*, tabela 1). Otrzymane wyniki pozwalają na stwierdzenie nieznacznych różnic w ilości wiązań wodorowych łączących segmenty sztywne w wytworzonych PUR o zwiększającej się zawartości SS. Można zaobserwować niewielkie zwiększenie *SSF* wraz z udziałem segmentów sztywnych. Większa zawartość SS w makrocząsteczce poliuretanu ogranicza tworzenie się fazy krystalicznej w fazie miękkiej, co może sprzyjać powstawaniu wiązań wodorowych między odpowiednimi grupami segmentów sztywnych. Stopień separacji fazowej (*SSF*) poliuretanu o małej liczbie rozgałęzień (PUR 4) jest większy niż poliuretanu o liniowych segmentach sztywnych (PUR 1); ograniczona możliwość tworzenia fazy krystalicznej w fazie miękkiej PUR 4 sprzyja powstawaniu wiązań wodorowych pomiędzy segmentami sztywnymi. W wypadku próbki PUR 5, zawierającej liczne rozgałęzione segmenty sztywne, obserwuje się wyraźne zmniejszenie wartości *SSF*, spowodowane prawdopodobnie większą objętością swobodną między makrocząsteczkami, utrudniającą tworzenie wiązań wodorowych.

W próbce PUR 1 liczba segmentów giętkich związanych wiązaniami wodorowymi z segmentami sztywnymi jest największa, a w próbce PUR 5 – najmniejsza.

Wyznaczone wartości gęstości analizowanych PUR przedstawia tabela 1. Wraz z zawartością segmentów sztywnych zwiększa się gęstość wytworzonych PUR. Gęstość próbek PUR 1 i PUR 4 jest podobna, mała liczba rozgałęzień nie wpływa w istotnym stopniu na zmianę uporządkowania makrocząsteczek. Gęstość PUR 5 jest natomiast znacznie mniejsza, co wskazuje na większe objętości swobodne między łańcuchami.



Rys. 4. Termogramy DSC PUR 4: a) pierwszy cykl – ogrzewanie, b) drugi cykl – ogrzewanie

Fig. 4. DSC thermograms of PUR 4: a) first cycle – heating, b) second cycle – heating

Przykładowe wyniki szczegółowej analizy krzywych DSC uzyskanych w pierwszym i drugim cyklu ogrzewania PUR 4 przedstawia rys. 4.

Na obu krzywych jest widoczne przegięcie w temp. ok.  $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ , związane z zeszkleniem fazy miękkiej PUR. Na krzywej odpowiadającej pierwszemu cyklowi ogrzewania zaobserwowano dwa, nieznacznie się pokrywające endotermiczne pików związane z topnieniem fazy krystalicznej w obszarze fazy miękkiej PUR (rys. 4a). Każdy z pików można przypisać topnieniu krystalitów utworzonych przez segmenty giętkie związane z blokiem segmentów sztywnych o różnej budowie. W wypadku PUR 4 występują dwa różne typy bloków segmentów A i B. Pierwszy z pików (temp. ok.  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) jest związany z topnieniem fazy miękkiej zbudowanej z bloków typu B, pik drugi (temp. ok.  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – z topnieniem fazy miękkiej zbudowanej z bloków typu A. Segmenty giętkie w bloku B cechuje większa zdolność do zmian położenia niż segmenty w bloku A, dzięki temu faza miękka z nich utworzona krystalizuje w niższej temperaturze.

Natomiast na krzywej uzyskanej w trakcie drugiego ogrzewania (rys. 4b) występuje tylko jeden pik (temp. ok.  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) związany z topnieniem krystalicznej fazy miękkiej. W materiale ogrzewanym do temp.  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  większa ruchliwość segmentów makrocząsteczek PUR umożliwia zmianę uporządkowania bloków segmentów, co prowadzi do wymieszania bloków segmentów typu A i B i utworzenia fazy miękkiej o temp. topnienia ok.  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Wyroby przeznaczone do zastosowania medycznego nie będą poddawane dodatkowej obróbce termicznej przed ich implantacją, dlatego porównano charakterystyki DSC badanych materiałów uzyskane w toku pierwszego cyklu ogrzewania. Na ich podstawie wyznaczono temperaturę zeszklenia fazy miękkiej ( $T_g$ ) oraz temperaturę i entalpię topnienia fazy miękkiej PUR dla każdego z endotermicznych pików ( $T_1$ ,  $\Delta H_1$  i  $T_2$ ,  $\Delta H_2$ ).

Termogramy DSC poliuretanów o różnej zawartości SS przedstawiono na rys. 5a, a o różnej budowie chemicznej SS na rys. 5b. Wyniki ich analizy zestawiono w tabeli 2.

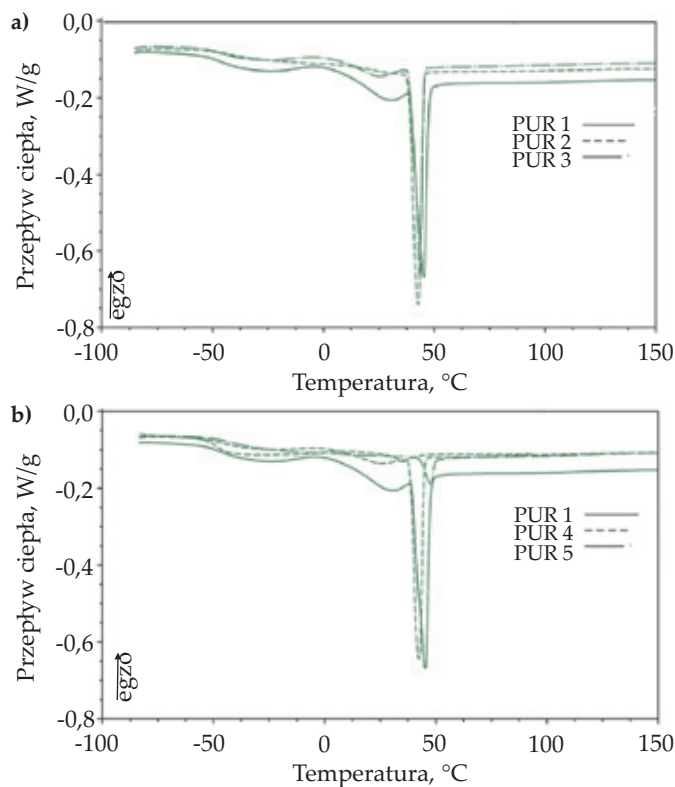
Temperatura zeszklenia fazy miękkiej PUR o różnej zawartości segmentów sztywnych różni się nieznacznie i wynosi ok.  $-47,5$  °C. Zastosowanie glicerolu powoduje, że uzyskujemy makrocząsteczki PUR, które zawierają bloki trzech rodzajów segmentów (A, B i C). Segmenty sztywne A i C różnią się budową: segment A ma budowę liniową, a segment C – rozgałęzioną. Obecność w makrocząsteczkach PUR 4 i PUR 5 segmentów typu C powoduje zwiększenie ich sztywności, co skutkuje wzrostem  $T_g$  ich fazy miękkiej.

Na krzywej DSC próbki PUR 2 zaobserwowano tylko jeden pik odpowiadający topnieniu fazy krystalicznej złożonej z segmentów typu B. Podobne zjawisko występuje w wypadku próbki PUR 5. Prawdopodobnie w toku syntezy tworząca się większa ilość bloków segmentów typu C ograniczyła możliwość powstawania fazy złożonej z jednego typu segmentów, co doprowadziło do utworzenia ich mieszaniny. W odniesieniu do każdej z pozostałych próbek badanych PUR zaobserwowano dwa endotermiczne piki nieznacznie się pokrywające.

Poliuretan PUR 1 wykazuje najwyższą temperaturę topnienia fazy złożonej z segmentów typu B oraz wysoką temperaturę topnienia fazy utworzonej z segmentów typu A. Jest to prawdopodobnie efekt największego udziału wiązań wodorowych łączących segment miękkiej z segmentem sztywnym, ograniczających ruchliwość segmentów giętkich. Największą temperaturę topnienia zaobserwowano w PUR 5. Jest to skutek usztywnienia makrocząsteczek tej próbki spowodowanego wprowadzeniem większej ilości rozgałęzionych segmentów typu C.

Różnice wartości entalpii topnienia świadczą o odmiennej ilości fazy krystalicznej w badanych PUR. Wraz z ilością segmentów sztywnych w PUR zmniejsza się zawartość fazy krystalicznej powstającej w fazie miękkiej. Podobnie, im więcej rozgałęzionych segmentów sztywnych znajduje się w makrocząsteczkach, tym udział fazy krystalicznej w PUR jest mniejszy. Wnioski z pośredniej analizy zawartości fazy krystalicznej w badanych poliuretanach potwierdzają obserwowane zmiany ich gęstości.

Charakterystykę wytworzonych PUR uzupełniono danymi uzyskanymi metodami termogravimetrycznymi. Przeanalizowano krzywe zmiany masy w funkcji temperatury (TG) i pochodnej zmiany masy w funkcji



Rys. 5. Termogramy DSC PUR o: a) różnej zawartości, b) różnej budowie chemicznej segmentów sztywnych

Fig. 5. DSC thermograms of PUR with: a) different content, b) various chemical structure of rigid segments

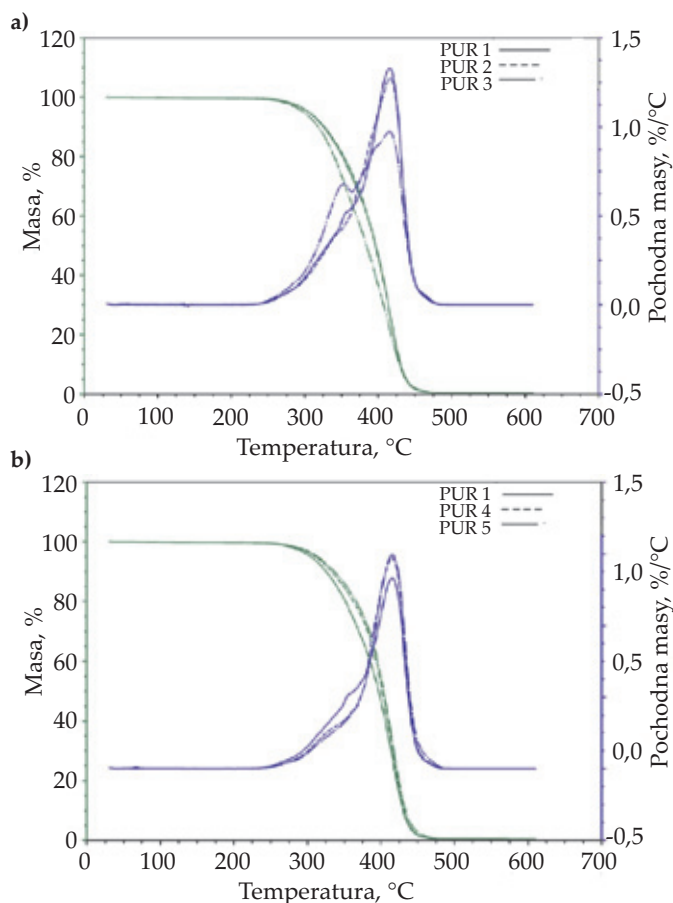
temperatury (DTG). Termogramy TG i DTG badanych PUR o różnej zawartości segmentów sztywnych przedstawiono na rys. 6a, a o różnej budowie chemicznej segmentów sztywnych na rys. 6b. Wyniki analizy tych krzywych przedstawiono w tabeli 3.

Temperatura  $T_2$  % odpowiada ubytkowi 2 % masy próbki, przypisanemu łatwo ulatniającym się substancjom, np.  $H_2O$ . W wypadku badanych PUR temperatura ta się zwiększa wraz z ilością segmentów sztywnych, ale zmniejsza – ze zwiększaniem ilości rozgałęzień w SS makrocząsteczek. Powodem takiego zjawiska może być różna liczba wiązań wodorowych występujących w wytworzonych poliuretanach, im jest ich więcej, tym trudniej uwalniają się łatwopalne produkty. Zdolność do uwalniania łatwopalnych produktów jest zależna także od objętości swobodnej między makrocząsteczkami: im większy udział rozgałęzionych segmentów sztywnych, tym większe objętości swobodne między makrocząsteczkami. Za początek degradacji polimerów uznaje się

T a b e l a 2. Wyniki analizy termicznej DSC

T a b l e 2. Results of DSC thermal analysis

Próbka	$T_g$ , °C	$T_m$ , °C	$\Delta H_m$ , J/g	$T_2$ , °C	$\Delta H_2$ , J/g
PUR 1	-47,1	28,0	5,9	45,4	28,6
PUR 2	-47,6	–	–	42,6	31,0
PUR 3	-47,6	24,1	3,1	42,3	24,7
PUR 4	-41,9	24,3	5,0	43,4	22,6
PUR 5	-42,2	–	–	48,0	5,1



Rys. 6. Termogramy TG i DTG PUR o: a) różnej zawartości, b) różnej budowie chemicznej segmentów sztywnych  
 Fig. 6. TG and DTG thermograms of PUR with: a) different content, b) various chemical structure of rigid segments

temperaturę odpowiadającą ubytkowi 5 % mas. ( $T_{5\%}$ ). W wypadku analizowanych próbek charakter zmian wartości  $T_{5\%}$  jest podobny do charakteru zmian  $T_{2\%}$ , analogiczne też mogą być ich przyczyny. Na podstawie analizy krzywej DTG wyznaczono temperaturę degradacji segmentów giętkich ( $T_{dl}$ ) i szybkość ich degradacji ( $V_{dl}$ ). Temperatura degradacji segmentów giętkich nie zmienia się ze zmianą zawartości i budowy segmentów sztywnych, natomiast zmienia się szybkość ich degradacji. Im większy udział w PUR segmentów sztywnych, tym szybciej degradują segmenty giętkie. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest różnica zawartości fazy krystalicznej w fazie miękkiej utworzonej przez segmenty giętkie.

Wytworzone poliuretany o różnej budowie chemicz-

nej i strukturze nadcząsteczkowej wykazują odmienne właściwości wytrzymałościowe i twardości (tabela 4). Twardość PUR zwiększa się z zawartością segmentów sztywnych, a zmniejsza – z udziałem rozgałęzionych segmentów sztywnych w ich makrocząsteczkach. W próbie rozciągania jedynie w wypadku PUR 5, zawierającego małą ilość fazy krystalicznej, nie obserwowano występowania granicy plastyczności. W odniesieniu do pozostałych materiałów wyznaczono naprężenie na granicy plastyczności ( $\sigma_s$ ). Określono też wartość naprężenia przy wydłużeniu 50 % ( $\sigma_{50\%}$ ) wszystkich materiałów. Najlepsze właściwości wytrzymałościowe charakteryzowały próbkę poliuretanu PUR 2, zbudowanego z bloków segmentów typu A.

Jak wspomniano, twardość badanych poliuretanów w głównej mierze jest zależna od zawartości segmentów sztywnych (tabela 4). Badania wykazały, że wraz z zawartością segmentów sztywnych zwiększa się twardość oraz współczynnik tarcia próbek PUR, zwłaszcza w warunkach większych obciążeń. Prawdopodobnie jest to spowodowane zróżnicowaną podatnością wytworzonych poliuretanów do dekohezji i fragmentacji. Powstające w wyniku tych procesów twarde produkty ścierania w istotnym stopniu mogą wpływać na opory tarcia i zużycie (tzw. zużycie wtórne). Próbka PUR 1 zawierająca najmniejszą ilość segmentów sztywnych wykazuje najkorzystniejszą charakterystykę tribologiczną. Jedną z przyczyn tego zjawiska może być najmniejszy wymiar aglomeratów domen twardych powstających w fazie twardej [16]. Materiał próbki PUR 1 ma największą zawartość fazy krystalicznej, co także wpływa na właściwości tribologiczne. Zależność odporności na zużycie ścierne od udziału krystalicznej fazy miękkiej omówiono w pracy Gruin i współpr. [8]. Zmiana zawartości krystalicznej fazy miękkiej może też być przyczyną niewyjaśnionych przez autorów zmian odporności na zużycie ścierne poliuretanów zawierających mniej niż 40 % SS [10]. Różnice w charakterystykach tribologicznych PUR ze zwiększającym się udziałem krystalicznej fazy miękkiej i ze zmniejszającymi się wymiarami aglomeratów domen twardych prawdopodobnie mogą wynikać ze zmiany chropowatości powierzchni próbek PUR. Analizę wskazanej zależności autorzy planują na dalszym etapie badań.

Na podstawie oddziaływań wodorowych w próbkach PUR 1, PUR 2 i PUR 3 stwierdzono, że podatność na dekohezję i fragmentację PUR, zwiększająca się wraz

T a b e l a 3. Wyniki analizy termogravimetrycznej TGA

T a b l e 3. Results of thermogravimetric analysis TGA

Próbka	$T_{2\%}$ , °C	$T_{5\%}$ , °C	$T_{dl}$ , °C	$V_{dl}$ , %/°C
PUR 1	279	305	416	1,28
PUR 2	281	306	416	1,33
PUR 3	289	314	415	1,50
PUR 4	287	311	415	1,47
PUR 5	275	298	415	0,97

T a b e l a 4. Wyniki badań właściwości wytrzymałościowych PUR

T a b e l e 4. Results of strength properties tests of PUR

Próbka	Twardość ShA	Granica plastyczności (naprężenia) $\sigma_s$ , MPa	Naprężenie przy wydłużeniu 50 % $\sigma_{50\%}$ , MPa
PUR 1	82 ± 1	7,4 ± 0,1	6,7 ± 0,2
PUR 2	85 ± 1	7,9 ± 0,2	7,2 ± 0,3
PUR 3	89 ± 2	6,0 ± 0,1	6,1 ± 0,1
PUR 4	79 ± 1	6,2 ± 0,1	6,0 ± 0,1
PUR 5	65 ± 1	–*)	5,9 ± 0,1

\*) Nie obserwowano występowania granicy plastyczności.

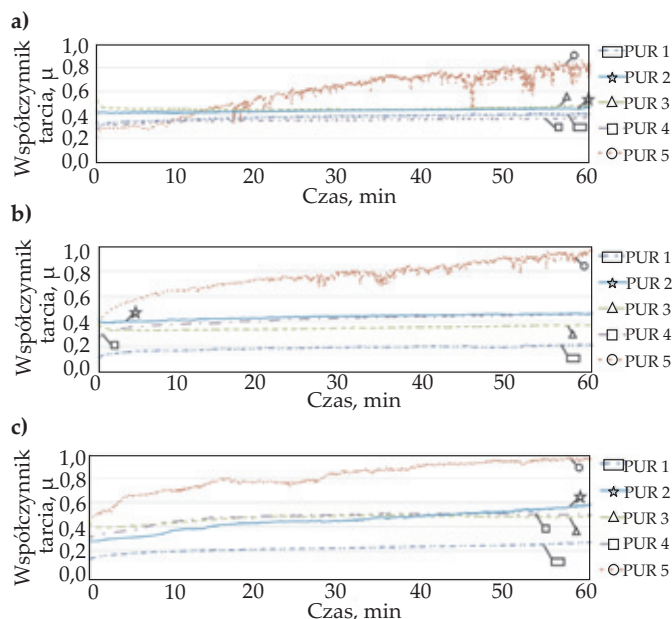
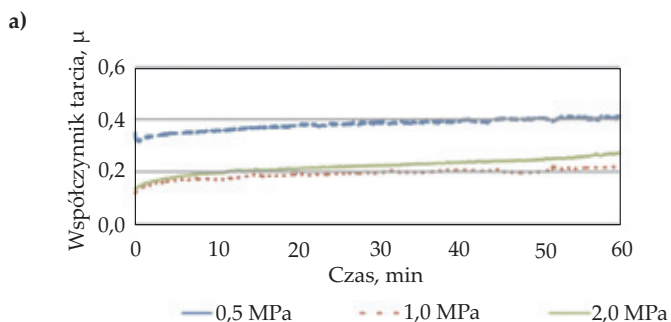
\*) Yield strength was not observed.

z zawartością segmentów sztywnych, nie jest wynikiem różnego poziomu oddziaływań międzycząsteczkowych. W wypadku PUR 1 obserwowano najmniejszą wartość *SSF* i największy udział segmentów giętkich związanych wiązaniami wodorowymi z segmentami sztywnymi, co potwierdza hipotezę o wpływie udziału krystalicznej fazy miękkiej na podatność na dekohezję i fragmentację łańcuchów poliuretanów.

Zastosowanie mieszaniny glicerolu z glikolem etylenowym, jako przedłużacza syntetyzowanych PUR, wpływa niekorzystnie na ich właściwości tribologiczne, zwłaszcza w warunkach większych obciążeń. Z zamieszczonych danych (rys. 7) wynika, że największymi oporami ruchu charakteryzuje się próbka PUR 5. Ten poliuretan zawiera najmniej fazy krystalicznej, najmniej wiązań wodorowych łączących segmenty sztywne i segmenty sztywne z segmentami giętkimi, a między łańcuchami poliuretanowymi obserwuje się największe odległości swobodne.

Charakterystyka tribologiczna próbki PUR 4 analizowanej w warunkach mniejszych obciążeń wskazuje, że ten materiał może być potencjalnie stosowany w ortopedii (rys. 8).

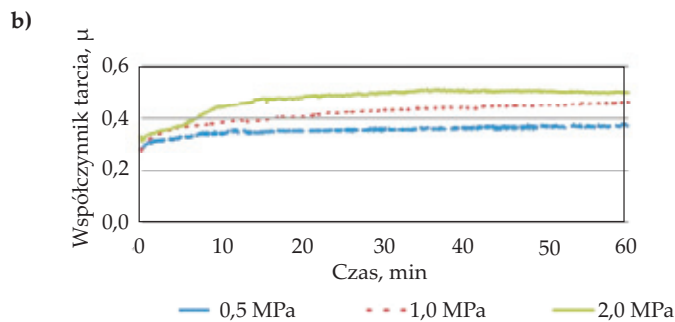
W warunkach mniejszych obciążeń próbki PUR 4 i PUR 1 wykazują zbliżone wartości współczynnika tarcia, natomiast przy większych obciążeniach (1 MPa i 2 MPa) współczynnik tarcia PUR 4 jest dwukrotnie większy niż współczynnik tarcia PUR 1. Prawdopodobnie, przy mniejszych obciążeniach zawartość krystalicznej fazy miękkiej nie jest tak istotna, a o przebiegu pro-



Rys. 7. Wpływ wartości obciążenia na opory tarcia badanych poliuretanów: a) 0,5 MPa, b) 1 MPa, c) 2 MPa

Fig. 7. Effect of load on friction of the tested polyurethanes: a) 0.5 MPa, b) 1 MPa, c) 2 MPa

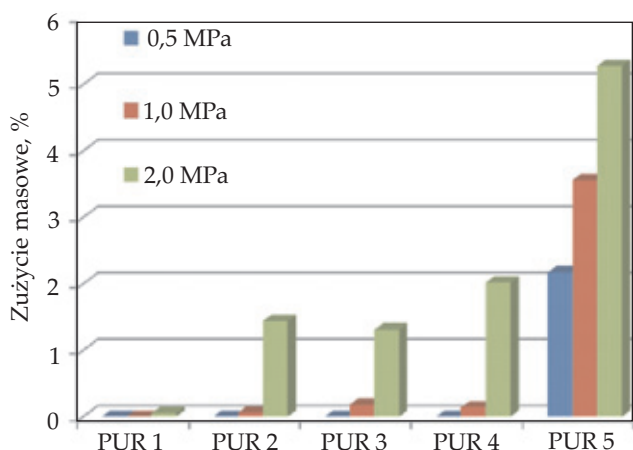
cesu tarcia decyduje charakter powierzchni materiałów. Natomiast przy większych obciążeniach część energii powstającej w wyniku tarcia może być zużyta na topnienie krystalicznej fazy miękkiej, a nie na proces dekohezji i fragmentacji materiału.



Rys. 8. Porównawcze charakterystyki tribologiczne: a) PUR 1, b) PUR 4

Fig. 8. Comparative tribological characteristics of PUR: a) PUR 1, b) PUR 4





Rys. 9. Względne zużycie masowe próbek PUR po testach tribologicznych

Fig. 9. Relative mass loss of PUR samples after tribological testing

Wzrostowi oporów ruchu towarzyszy wyraźnie większe zużycie tribologiczne, zwłaszcza w warunkach większych obciążeń (rys. 9).

Najlepsze właściwości tribologiczne wykazuje poliuretan z udziałem glikolu etylenowego jako przedłużacza łańcucha (PUR 1). Poliuretan PUR 5 z udziałem glicerolu zawiera ok. 85 % mniej fazy krystalicznej niż PUR 1, a jego zużycie w warunkach największego obciążenia jest ponad 50-krotnie większe niż zużycie PUR.

## WNIOSKI

Wraz z zawartością segmentów sztywnych w łańcuchach PUR zwiększa się stopień separacji fazowej i zmniejsza się liczba wiązań wodorowych łączących segmenty sztywne z segmentami giętkimi. Konsekwencją różnic w budowie bloków segmentów w PUR jest zróżnicowanie przebiegu procesu krystalizacji ich fazy miękkiej.

Wzrost zawartości segmentów sztywnych w PUR prowadzi do zwiększenia gęstości i twardości, co wpływa jednak niekorzystnie na charakterystykę tribologiczną materiału.

Zmiana budowy segmentów sztywnych w wyniku zastosowania do syntezy mieszaniny glikolu i glicerolu jako przedłużaczy łańcucha prowadzi do powstania w makrocząsteczkach PUR trzech typów bloków segmentów. Wprowadzony glicerol uczestniczy w tworzeniu bloku rozgałęzionych segmentów typu C, co wpływa na zmianę cech fazy miękkiej. Zmniejsza się giętkość segmentów ją tworzących, co skutkuje wzrostem temperatury zeszklenia. Zmniejsza się też udział fazy krystalicznej i zwiększa się objętość swobodna takich materiałów (PUR 4 i PUR 5). W porównaniu z PUR 1 poliuretany z udziałem glikolu wykazują mniejszą gęstość, gorszą wytrzymałość i twardość, a także większe współczynniki tarcia i zużycia.

Spośród wszystkich badanych materiałów próbka

PUR 2 wykazywała najlepsze właściwości wytrzymałościowe, a próbka PUR 1 – najlepsze właściwości tribologiczne.

W dalszych pracach autorzy planują zbadanie zależności między budową chemiczną i zawartością segmentów sztywnych zsyntetyzowanych PUR, a przebiegiem ich biodegradacji.

## LITERATURA

- [1] Szycher M.: "Szycher's Handbook of Polyurethanes", CRC Press, 2012.
- [2] Ryszkowska J., Auguścik M., Sheikh A., Boccaccini A.R.: *Composites Science and Technology* **2010**, 70, 1894.
- [3] Prociak A., Rokicki G., Ryszkowska J.: „Materiały poliuretanowe”, PWN, Warszawa 2014.
- [4] Lambda N.M.K., Woodhouse K.A., Cooper S.L.: "Polyurethanes in biomedical applications", CRC Press, 1998.
- [5] Ryszkowska J.: „Rola budowy chemicznej i warunków procesu wytwarzania w kształtowaniu morfologii oraz właściwości materiałów poliuretanowych”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011.
- [6] Waśniewski B.: „Materiały poliuretanowe do zastosowań w konstrukcjach implantów dysku międzykręgowego”, Praca doktorska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2014.
- [7] John K.R.St.: *The Spine Journal* **2014**, 14, 3038. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spinee.2014.08.012>
- [8] Gruin I., Ryszkowska J., Boczkowska A., Markiewicz B.: *Polimery* **1994**, 39, 226.
- [9] Michalski P., Nachman M., Kwiatkowski K.: *Polimery* **2012**, 57, 839.
- [10] Roco M.C., Addie G.R.: *Powder Technology* **1987**, 50, 35. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910\(87\)80081-5](http://dx.doi.org/10.1016/0032-5910(87)80081-5)
- [11] Marcus S.A.R.: *Mechanical Engineering* **1984**, 34, 80.
- [12] Hutchings I.M.: *Chemical Engineering Science* **1987**, 423, 869. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80045-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(87)80045-3)
- [13] Zhang S.W.: *Rubber Chemistry and Technology* **1984**, 57, 755. <http://dx.doi.org/10.5254/1.3536031>
- [14] Zhang S.W., Renyang H.E., Wang D., Fan Q.: *Journal of Materials Science* **2001**, 36, 5037. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1011814506377>
- [15] Nachman M., Kwiatkowski K.: *Wear* **2013**, 306, 113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.07.014>
- [16] Ryszkowska J.: *Polimery* **2012**, 57, 777.
- [17] Bil M., Ryszkowska J., Woźniak P. i in.: *Acta Biomaterialia* **2010**, 6 (7), 2501. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2009.08.037>
- [18] Santerre J.P., Woodhouse K., Laroche G., Labow R.S.: *Biomaterials* **2005**, 26, 7457. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.079>
- [19] Guelcher S.A.: *Tissue Engineering, Part B Reviews*

- 2008, 14, 3.  
<http://dx.doi.org/10.1089/teb.2007.0133>
- [20] Guo Q., Knight P.T., Mather P.T.: *Journal of Controlled Release* **2009**, 137, 224.
- [21] Bil M., Ryszkowska J., Woźniak P., Kurzydłowski K.J.: *Syntactic and Composite Foams, Journal of Materials Science* **2009**, 44 (6), 1469.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-3037-8>
- [22] Buchanan F.J.: "Degradation Rate of Bioresorbable Materials: Prediction and Evaluation", Woodhead Publishing, 2008.
- [23] May-Hernandez L., Hernandez-Sánchez F., Gomez-Ribelles J.L., Sabater-i Serra R.: *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 119, 2093.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.32929>
- [24] Coleman M.M., Sobkowiak M., Pehlert G.J., Painter P.C.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 117. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1997.021980110>
- [25] Ning L., Coleman M.M., Skovaneck D.J. i in.: *Macromolecules* **1988**, 21, 59.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ma00179a014>
- [26] Cao Q., Li Y., Jing B., Liu P.S.: *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102 (6), 5266.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.24779>
- [27] Pretsch T., Jakob I., Müller W.: *Polymer Degradation and Stability* **2009**, 94 (1), 61.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymerdegradstab.2008.10.012>
- [28] Guney A., Hasirci N.: *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 39 758.  
<http://dx.doi.org/10.1002/APP.39758>
- [29] Auguścik M., Waśniewski B., Krzyżowska M. i in.: *Polimery* **2015**, 60, 551.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2015.551>

Otrzymano 9 IX 2015 r.