

POLIMERY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

HELENA JANIK

Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Polimerów

Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

e-mail: janik@urethan.chem.pg.gda.pl

Postępy w badaniach struktur nadcząsteczkowych segmentowych poliuretanów

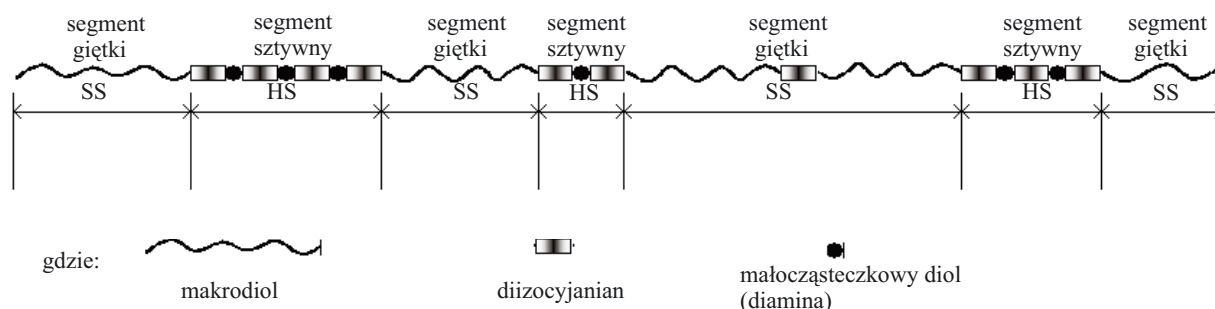
Streszczenie — Artykuł stanowi obszerny przegląd literaturowy dotyczący najważniejszych nurtów w badaniach struktur nadcząsteczkowych segmentowych poliuretanów (PUR). Wymieniono metody stosowane do oceny takich struktur, omówiono budowę amorficznych poliuretanów oraz struktury nadcząsteczkowe występujące w krystalicznych PUR. Szczególną uwagę poświęcono bezpośrednim metodom obserwacji mikro- i nanostruktur w segmentowych polimerach, mianowicie mikroskopii elektronowej, mikroskopii sił atomowych i spektroskopii Ramana. Podkreślono istotny problem towarzyszący badaniom w transmisyjnym mikroskopie elektronowym polegający na niszczeniu radiacyjnym poliuretanowych próbek podczas ich analizy metodą TEM.

Słowa kluczowe: poliuretany, struktura nadcząsteczkowa, morfologia, mikroskopia elektronowa, mikroskopia sił atomowych, spektroskopia Ramana.

PROGRESS IN THE STUDIES OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF SEGMENTED POLYURETHANES

Summary — A broad review of the literature related to the most important research in the structure of supermolecular segmented polyurethanes has been presented. The structural elements of segmented polyurethanes as well as direct and indirect experimental methods applied in their evaluation have also been described (Figs. 1, 2). Particular attention has been paid to the indirect investigation methods such as electron microscopy, atomic force microscopy and Raman spectroscopy used in the determination of the micro- and nanostructures of segmented polyurethanes (Figs. 3–12). The fact that nanometric structures also known as domains, global and spherulite micrometer structures depend on the type of polyurethane was established. The structural domains can be spherical, ellipsoidal, cylindrical or lamellar in shape. In the case of the presence of micrometric scale structures, nanometric internal lamellae can be found to exist on their internal space while amorphous domains are located on the external side in the regions between spherulites and globules. The important issue of the destructive effect of Transmission Electron Microscopy on the polyurethane samples occurring during analysis has been emphasized.

Key words: polyurethanes, morphology, supermolecular structure, electron microscopy, atomic force microscopy, Raman spectroscopy.



Rys. 1. Budowa blokowych (segmentowych) poliuretanów zawierających segmenty giętkie i sztywne
 Fig. 1. Scheme of segmented polyurethanes with soft and hard segments

Segmentowe poliuretany (PUR) to grupa polimerów zawierających w łańcuchu głównym, obok silnie polarnych ugrupowań uretanowych, grupy estrowe, eterowe, biuretowe i inne. Segmentowe PUR otrzymuje się w reakcji stopniowego wzrostu łańcucha makrocząsteczek (kopolimacji), z trzech podstawowych komponentów: makrodiolu, diizocyjanianu i małowcząsteczkowego przedłużacza łańcuchów (małowcząsteczkowego diolu, diaminy lub mocznika). W polimerach tych wyróżniamy chemicznie połączone segmenty sztywne ($A_n = HS$) i segmenty giętkie ($B_m = SS$) (rys. 1). Segmenty sztywne stanowią produkt reakcji diizocyjanianów i małowcząsteczkowych dioli, a segmenty giętkie powstają najczęściej w reakcji diizocyjanianów z makrodiolami typu poliostrodioli, polieterodioli lub poliestro-eterodioli. W konsekwencji otrzymujemy poli(estro-uretany), poli(etero-uretany) lub poli(estro-etero-uretany). Obok małowcząsteczkowych dioli (małowcząsteczkowych przedłużaczy łańcuchów) stosuje się również diaminy i pochodne mocznika, które prowadzą do otrzymania, odpowiednio, poli(uretano-moczników) i poli(uretano-biuretów). Przykładem handlowych segmentowych poliuretanów są włókna poli(eterowo-uretano-mocznikowe) otrzymane z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, α,ω -dihydroksy poli(oksytetrametyleny) i etylenodiaminy, o powszechnie znanej nazwie handlowej Lycra, wprowadzone do produkcji przez firmę Du Pont w 1958 roku [1].

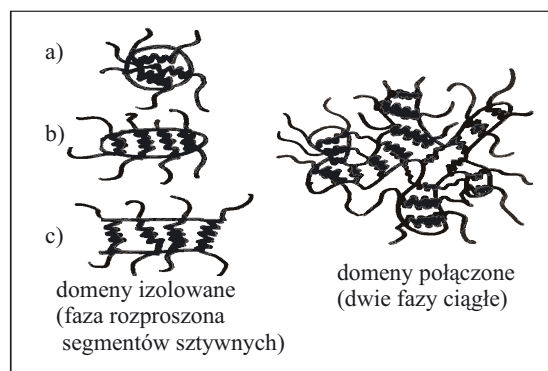
METODY BADAŃ STRUKTUR NADCZĄSTECZKOWYCH PUR

Postępy w dziedzinie struktur nadcząsteczkowych segmentowych poliuretanów (PUR) obejmują zarówno rozwój, wykorzystanie nowych metod i technik badawczych, jak i analizę nowych zagadnień związanych z budową tych polimerów. W badaniach struktur nadcząsteczkowych PUR wykorzystano szereg metod mikroskopowych, takich jak mikroskopia optyczna (MO) [2–7], transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) [2, 6–20], skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) [21, 22] bądź też dynamicznie rozwijająca się mikroskopia sił atomowych (AFM) [2, 3, 23–34]. Ponadto w analizie struktur nadcząsteczkowych i separacji fazowej PUR zastosowano małowcząsteczkowe rozpraszanie promieniowania rentge-

nowskiego (SAXS) [35–43], szerokokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (WAXS) [41–44], magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) [45–48], spektroskopię w podczerwieni (IR) [49, 50], różnicową skaningową kalorymetrię (DSC) [2, 47–61], analizę termiczną dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) [4, 62, 63], analizę właściwości dielektrycznych (DEA) [64] oraz małowcząsteczkowe rozpraszanie światła laserowego (SALS) [65–67].

STRUKTURA DOMENOWA W PUR AMORFICZNYCH

W przypadku PUR amorficznych (badania najczęściej dotyczyły odmian segmentowych PUR typu termoplastycznych elastomerów uretanowych), ustalono, że głównym elementem budowy są nanodomeny, czyli wyodrębnione z całej objętości polimeru obszary bogate w jeden typ segmentów (rys. 2). W zależności od procentowej zawartości poszczególnych segmentów domeny te są izolowane [68] lub połączone [69, 70]. Kształt domen izolowanych może być sferyczny [71–73], elipsoidalny [74–77], cylindryczny [78, 79] lub lamelarny [80–83], w modelu domen połączonych stanowią one natomiast strukturę dwu faz ciągłych (ang. *co-continuous phases*).



Rys. 2. Schemat domen izolowanych i połączonych w poliuretanach segmentowych: a – domeny sferyczne, b – domeny elipsoidalne, c – domeny cylindryczne
 Fig. 2. Scheme of isolated and connected domains in segmented polyurethanes: a – spherical domains, b – ellipsoidal domains, c – cylindrical domains

Średnica lub wymiar poprzeczny domen amorficznych w PUR zawiera się w przedziale kilku do kilkunastu nanometrów [10, 84].

Rodzaj domen wywiera istotny wpływ na właściwości użytkowe poliuretanów. Na przykład, duża wytrzymałość mechaniczna i duża odporność na lepkie płynięcie, wg Smith'a [68], jest uwarunkowana obecnością w PUR domen izolowanych (rozproszonych). Domeny połączone zaś, wg Paik-Sunga [69, 70], prowadzą do większej histerezy i mniejszego wydłużenia przy zerwaniu. Bonart [85] podaje natomiast, że obecność domen przeplatających się wzajemnie stwarza warunki do plastycznych deformacji domen sztywnych, korzystniejsze niż w przypadku, gdy domeny te są „wyspami” rozrzuconymi w matrycy segmentów giętkich.

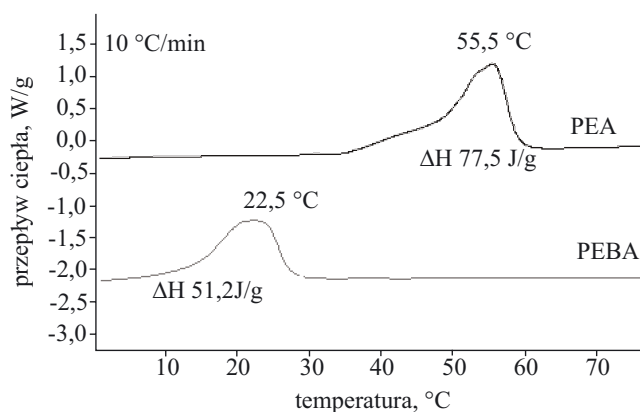
Król i współpr. [32], metodą AFM, badali struktury domenowe w jonowych poliuretanach syntetyzowanych z 2,4- i 2,6-diizocyjanianotoluenu, poli(kaprolaktono)diolu oraz monomerów jonogenicznych, odpowiednio, *N*-metylodietanoloaminy lub kwasu 2,2-bis(hydroksymetylopropionowego) oraz przedłużanych w środowisku wodnym za pomocą 1,6-heksametylenodiaminy. W takich PUR stwierdzili oni obecność struktur domenowych złożonych ze sztywnych i giętkich segmentów tworzących łańcuch poliuretanowy. Większą różnorodność strukturalną zaobserwowano w PUR otrzymanych z kationomerów. Wyjaśniono to zwiększoną polarnością ich powierzchni wynikającą z dodatkowych możliwości tworzenia wiązań wodorowych i występowania oddziaływań jonowych.

W sieciach poliuretanowo-poliestrowych typu IPN [22] stwierdzono, z kolei za pomocą badań SEM, budowę dwufazową, w której matrycę stanowi żywica poliestrowa, natomiast fazę rozproszoną – mieszanina tej żywicy i PUR. Obserwowana morfologia jest efektem przebiegających równocześnie na etapie sieciowania żywicy konkurujących ze sobą procesów separacji fazowej i reakcji polimeryzacji.

STRUKTURY NADCZĄSTECZKOWE PUR KRYSTALICZNYCH

W PUR wykazano także obecność elementów morfologicznych przekraczających swoimi wymiarami domeny [2–5, 8, 10, 12, 14, 30, 86–95], występujących zwłaszcza w segmentowych poliuretanach otrzymywanych wg technologii reaktywnego odlewania próbek, czyli tzw. poliuretanach lanych (LPUR). W tego typu technologii formowanie wyrobu przebiega jednocześnie z reakcją syntezy. Po zakończonej syntezy wyrób nie jest poddawany dalszemu przetwarzaniu i homogenizacji jak ma to miejsce w przypadku termoplastycznych poliuretanów (TPUR). W LPUR obok domen występują zróżnicowane struktury nadcząsteczkowe typu globul i sferolitów, o różnej budowie zależnej od procentowej zawartości segmentów sztywnych (HS), temperatury na poszczególnych etapach technologicznych (np. temperatury prepo-

limeryzacji, temperatury formy, temperatury wygrzewania) oraz ilości i rodzaju dodanego katalizatora a także czasu, jaki upłynął od syntezy do chwili badania [87, 90, 93, 96]. Kwestia czasu jest istotna wówczas, gdy przedmiot badania stanowią poliuretany, w których segment giętki krystalizuje bardzo wolno [93, 96]. Temperatura topnienia segmentów giętkich jest różna (od -15 °C do 58 °C), w zależności od użytych do syntezy oligodioli i nie przekracza 60 °C [8, 93, 97]. Krystalizacja segmentów giętkich przyczynia się do wzrostu histerezy naprężeń, zmiany modułu w niższej temperaturze [87] i jest niepożądanym zjawiskiem w syntezie LPUR. Ogranicza się ją stosując oligodiolo o mniejszych masach molowych lub mniej regularnej budowie, charakteryzujące się znacznie niższą temperaturą topnienia i słabą podatno-



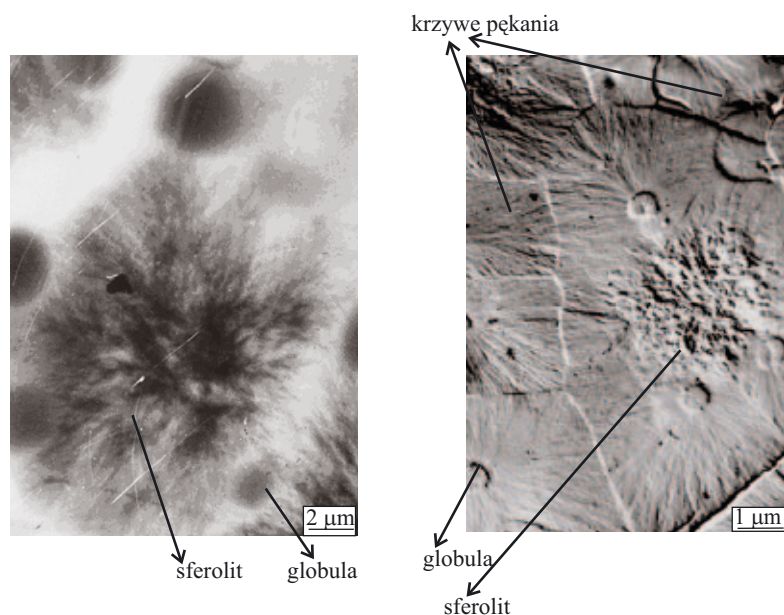
Rys. 3. Termogram DSC α,ω -dihydroksy poli(adypinianu etylowego) (PEA) i α,ω -dihydroksy poli(adypinianu etyloowo-butylenowego) (PEBA)

Fig. 3. DSC profiles for α,ω -dihydroxy poly(ethylene adipate) [PEA] and α,ω -poly(ethylene-butylene adipate) [PEBA]

cią na krystalizację (rys. 3), albo nie krystalizujące w ogóle. Zwiększone zainteresowanie morfologią PUR obserwowano w latach 1975–1995. Badania dotyczyły przede wszystkim poliuretanów, w których segmenty sztywne (HS) były zbudowane z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) i 1,4-butanodiolu (BDO). W LPUR zawierających segmenty sztywne MDI-BDO, stwierdzono obecność dwóch rodzajów agregacji w postaci sferolitów oraz globul, które można wizualizować różnymi technikami (rys. 4). Obraz mikroskopowy jest różny w zależności od zastosowanej techniki badań. Sferolity są zbudowane z wyraźnych fibryl promieniście rozchodzących się od środka sferolitu (rys. 4a). Fibryle zaś składają się z lamel [18, 88, 90, 96] pochodzących od krystalicznych segmentów sztywnych przedzielonych obszarem amorficznych segmentów giętkich. Aby uwidocznic lamele należy zastosować odpowiednią technikę kontrastowania w TEM (rys. 5).

Istotnym postępowaniem w badaniach struktur krystalicznych poliuretanów segmentowych było wykazanie



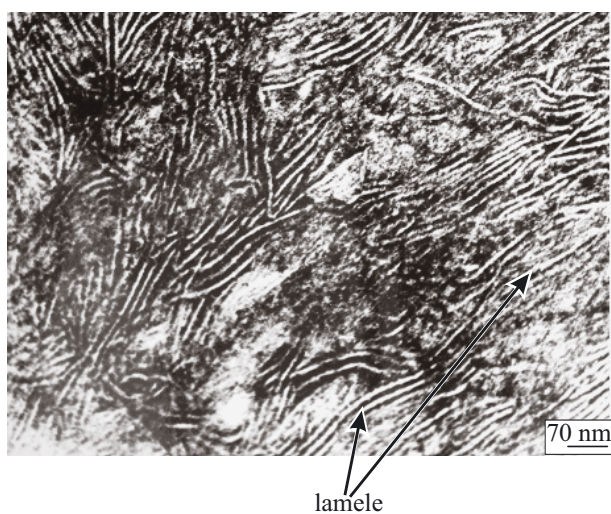


Rys. 4. Obraz globul i sferolitu w LPUR: a – HVEM (wysokonapięciowa mikroskopia elektronowa) – ultracienki skrawek, b – TEM (transmisyjna mikroskopia elektronowa) – preparat przygotowany techniką replik dwustopniowych z kruchych przełamów

Fig. 4. The images of globules and spherulites in a segmented polyurethane cast obtained by: a – High-Voltage Electron Microscopy (HVEM) – ultrathin section, b – Transmission Electron Microscopy (TEM) – two-step replica from cryogenically fractured sample

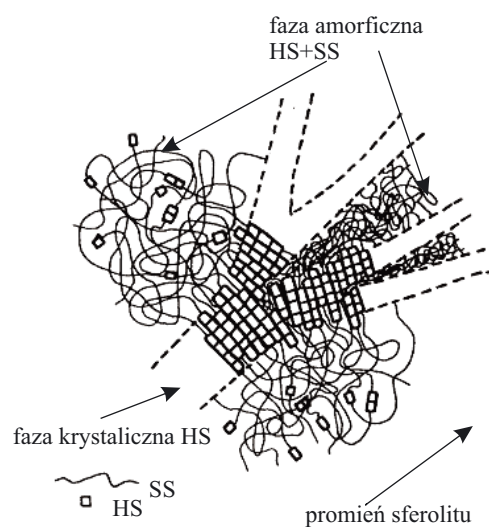
fałdowania łańcuchów segmentów sztywnych (rys. 6) podczas ich krystalizacji [11, 18], co tłumaczy fakt, że wymiary lamel (domen lamelarnych) nie są ograniczone długością segmentów sztywnych, jak to postulowali wcześniej Estes [81] lub Bonart [77]. Fałdowanie łańcuchów może prowadzić do utworzenia domen lamelarnych o mniejszej szerokości niż miałyby to miejsce w przypadku tworzenia domen w modelu miceli frędzlowej. Badając różne PUR stwierdzono, że długość lamel wynosi 50–1500 nm, a ich przekrój 7–150 nm [18, 88, 90]. Wymiary sferolitów mieszczą się w zakresie 1–20 μm. Globule w PUR są natomiast znacznie mniejsze od sferolitów (wymiar rzędu 0,5–2 μm) otrzymywanych w takich samych warunkach syntezy. W budowie globul ani metodą TEM ani AFM nie zaobserwowano żadnych

charakterystycznych elementów ich wewnętrznej struktury [2, 98]. W roku 2003 opublikowano prace wyjaśniające naturę globul przy użyciu metody łączącej mikroskopię optyczną i spektrometrię Ramana [3] zwanej spektrometrią mikro-ramanowską (μ -Raman). Metoda ta coraz częściej jest wykorzystywana w badaniach polimerów, w tym także PUR. Spektrometria Ramana początkowo była stosowana w badaniach powłok PUR [99–101] oraz oddziaływań polimer-sól w elektrolitach poliuretanowych [102–107], natomiast spektrometria mikro-ramanowska do badania rozmieszczenia przestrzennego składników mieszanin polimerowych [108–113] lub polimorfizmu w mieszaninach polimerowych typu poli(flourek winylidenu/poli(metakrylan metylu)) [110].



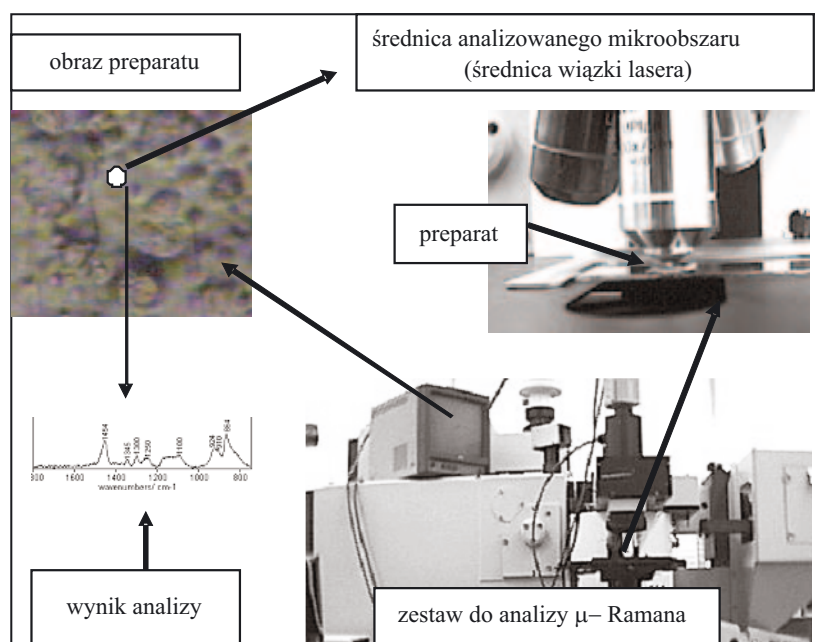
Rys. 5. Przykładowy obraz lamel (jasne, cienkie pasemka) budujących sferolity w poliuretanach segmentowych (PEA/MDI/BD)

Fig. 5. An example of spherulite-building lamellae (thin bright bands) in segmented polyurethanes (PEA/MDI/BD)



Rys. 6. Model Fridmana ułożenia segmentów giętkich i sztywnych w przypadku tworzenia agregatów krystalicznych w poliuretanach segmentowych

Fig. 6. Fridman's model of arrangement of hard and soft segments in the formation of crystalline aggregates in segmented polyurethanes

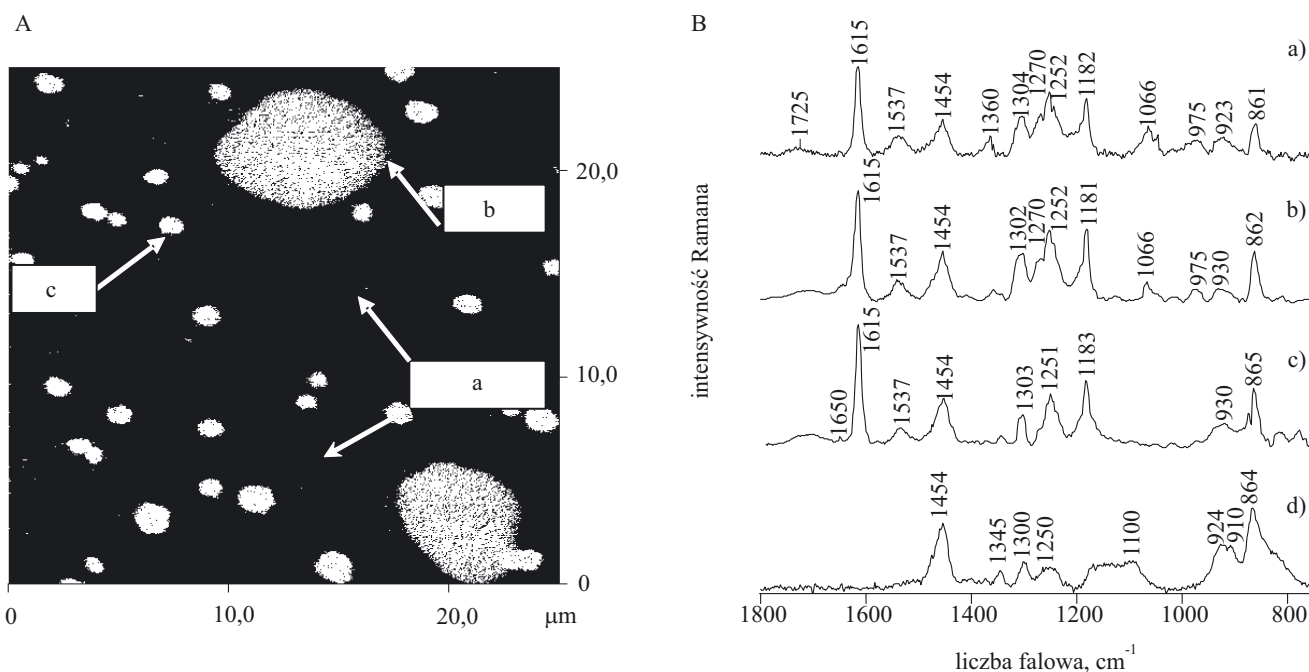


Rys. 7. Schemat analizy powierzchni poliuretanów za pomocą spektrometrii μ -Ramana

Fig. 7. μ -Raman profiles obtained in the polyurethane surface studies

Autorzy przytoczonych prac twierdzą, że jest to technika nieniszcząca, pozwalająca na bardzo precyzyjną strukturalną identyfikację materiałów polimerowych, w której sygnał zbierany z określonych objętości próbki po przetworzeniu dostarcza informacji o składzie che-

micznym badanego materiału. Warto odnotować rolę spektrometrii μ -Ramana w śledzeniu procesów deformacji włókien aramidowych [109], w badaniach wizualizacji przestrzennej procesów degradacji w układzie spieniony poliuretan/polichlorek winylu [111], w analizie degrada-



Rys. 8. Obraz otrzymany techniką AFM mikromorfologii polieteroureтанu (o zawartości 30% segmentów sztywnych) — A i wyniki analizy μ -Ramana — B, z trzech różnych obszarów morfologicznych (a, b, c) oraz z PPO: a — obszar pomiędzy sferulitami i globulami, b — sferulity, c — globule, d — PPO (ciężar cząsteczkowy 3000). Na rys. 8c nie ma sygnału przy 1066 lub 1110 cm^{-1} charakterystycznego dla eteru alifatycznego

Fig. 8. AFM images of micrometer scale morphology in the segmented polyetherurethanes (A) and (B) the μ -Raman profiles of: a — the area between the globules and spherulites, b — spherulites (no signal is observed neither at 1066 nor 1110 cm^{-1} — bands characteristic for aliphatic ethers), c — globules, d — PPO with molecular weight up to 3000

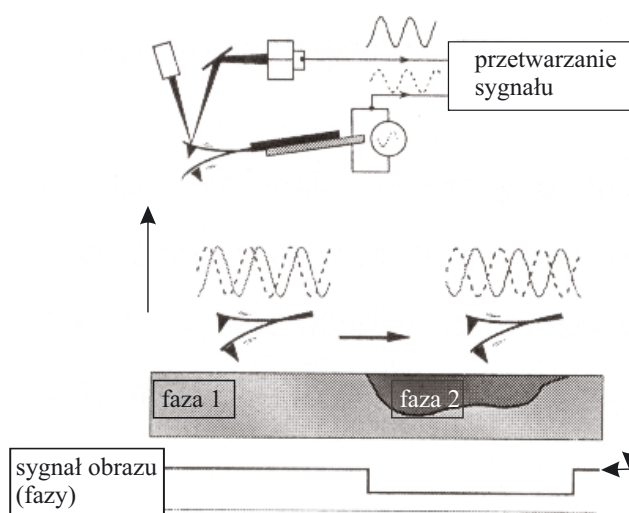
cji na poziomie molekularnym cienkich błon poliuretanowo-epoksydowych [112] a także w analizie wpływu mikrostruktury na przewodnictwo termoplastycznych polielektrolitów uretanowych [113].

W metodzie μ -Ramana, na ekranie monitora jest widoczny obraz mikroskopowy (w odpowiednim powiększeniu) zarówno badanej powierzchni preparatu, jak i średnicy penetrującej go wiązki lasera (rys. 7). Typowe urządzenie do przesuwania preparatu pod mikroskopem pozwala na wybranie odpowiedniego miejsca do analizy. Widma Ramana stanowią zarejestrowane linie (sygnały) o częstościach charakterystycznych dla określonych grup funkcyjnych i wiązań.

Za pomocą μ -Ramana wykazano, że skład chemiczny globul dalece odbiega od składu chemicznego sferolitów i obszarów pomiędzy sferolitami i globulami w PUR. W globulach nie stwierdzono obecności komponentu budującego segmenty giętkie (rys. 8). Badania te potwierdzają wcześniejsze przypuszczenia o niejednorodności chemicznej LPUR w mikroskali, nie wyjaśniają jednak jeszcze wszystkich zagadnień związanych ze strukturami nadcząsteczkowymi LPUR.

Poznanie struktur pomiędzy globulami i sferolitami było możliwe dopiero wraz z pojawieniem się nowych technik badawczych struktur nadcząsteczkowych polimerów, takich jak AFM.

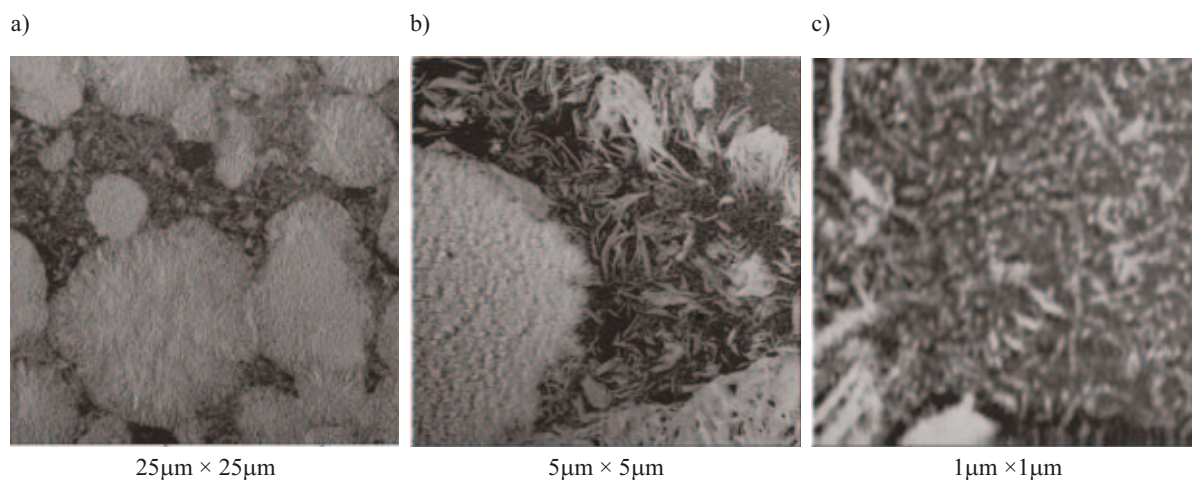
AFM stosuje się w strukturalnej analizie polimerów od 1989 roku [98, 114–123]. W roku 1997 ukazała się pierwsza krótka wzmianka o wykorzystaniu AFM do wizualizacji struktury domenowej PUR przez laboratorium badawcze firmy Bayer [124]. W większości przypadków doniesienia literaturowe dotyczyły wyników badań poliuretanów rozpuszczalnych [27, 28, 125–128] przygotowanych do analizy techniką odparowania rozpuszczalnika z próbki poddanej szybkim obrotom (ang. „*spin-casting*”) [129–132]. Tak przygotowana próbka ma wystarczająco gładką powierzchnię, by mogła być analizowana



Rys. 9. Schemat pracy mikroskopu sił atomowych (AFM) z ostrzem pracującym w sposób oscylacyjny

Fig. 9. The scheme of AFM analysis operated in tapping mode function

w AFM w skali nanometrycznej. W przypadku LPUR przygotowuje się dostatecznie gładką powierzchnię na drodze ścinania próbek (jeżeli chcemy wnikać w struktury nanometryczne), wzorując się na technikach ścinania cienkich skrawków do elektronomikroskopowych badań polimerów [2, 31, 133] w odpowiednich warunkach temperatury i szybkości ścinania oraz właściwej wielkości powierzchni ścinanej. Ścinanie PUR przeprowadza się na ultramikrotomie zamrożeniowym w temperaturze z przedziału $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ za pomocą noża diamentowego [2, 86, 126]. Tak przygotowane powierzchnie analizuje się w AFM wykorzystując oscylacyjny (ang. *tapping mode* – *TM*) sposób badania próbki (AFM-TM, rys. 9), skanując je w zakresie od $1\text{--}50\text{ }\mu\text{m}^2$, z różną częstotliwością i amplitudą [2, 3, 31, 134, 135].



Rys. 10. Przykład struktur nadcząsteczkowych poliuretanu o zawartości 50 % segmentów sztywnych: a, b – struktury mikrometryczne, c – struktury nanometryczne

Fig. 10. Examples of morphology of segmented polyurethanes with 50 % hard segment content: a, b – on the micrometer scale, c – on the nanometer scale

Metoda AFM pozwoliła na rozstrzygnięcie, czy zachodzi zjawisko separacji fazowej w obszarach pomiędzy globulami i sferolitami. Krystalizacja segmentów sztywnych w postaci sferolitów pociąga za sobą agregację dłuższych segmentów. Do czasu otrzymania danych z AFM nie było jednoznacznej odpowiedzi na pytanie czy krótsze segmenty sztywne, obecne poza sferolitami, mieszają się z segmentami giętkimi czy też ulegają separacji fazowej. Szczegółowe badania metodą AFM jednoznacznie wykazały, że krótsze segmenty sztywne również nie mieszają się z segmentami giętkimi i w obszarach pomiędzy sferolitami i globulami obserwuje się nanodomeny sferyczne lub cylindryczne (rys. 10).

Kojio i wspłpr. [136] porównali morfologię poliuretanów formowanych w postaci błon o różnej grubości. Poliuretany te otrzymano metodą prepolimerową z MDI, PTMG oraz BDO. Badania metodami MO i AFM błon o grubości powyżej 200 nm wykazały, że PUR zawierające 34 % HS są w MO homogeniczne w odróżnieniu od PUR zawierających 45 % HS. W tych ostatnich stwierdzono obecność sferolitów oraz wtrąceń globularnych wewnątrz i na zewnątrz sferolitów. Zasadniczą różnicą obserwowaną w morfologii próbek PUR o różnej grubości była zmiana odległości międzydomenowej oraz wymiarów domen, które drastycznie malały w przypadku błon o grubości mniejszej niż 7 nm.

W ostatnich latach AFM wykorzystuje się do badania bardziej skomplikowanych układów poliuretanowych, w których do łańcucha głównego PUR wprowadzono fragmenty innych makrocząsteczek. Przykładem takich układów są poli(uretano-dimetakrylany) [poli(UDMA)], w których stwierdzono obecność obszarów uporządkowanych o różnych wymiarach zależnych od budowy chemicznej monomerów oraz stopnia konwersji wiązań podwójnych w procesie fotopolimeryzacji [34].

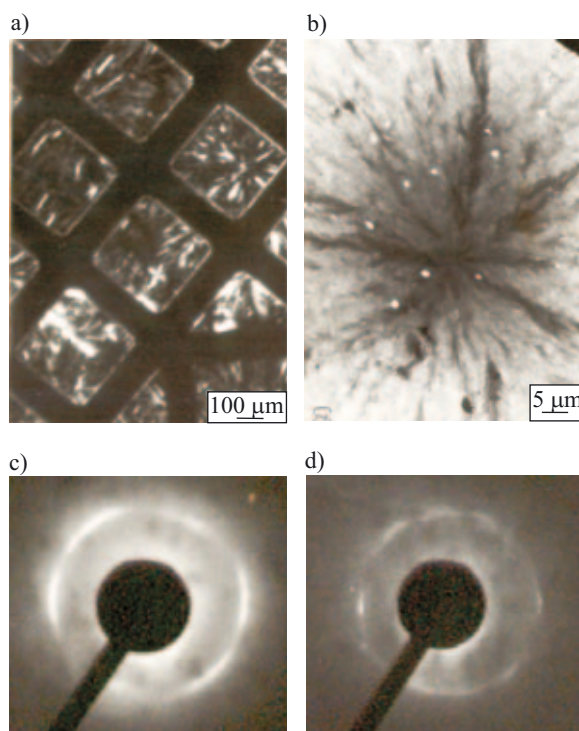
Kultys i wspłpr. [137] badali struktury nadcząsteczkowe termoplastycznych poli(węglano-uretanów) otrzymanych metodą jednostopniową, w której łańcuchy alifatyczne przedłużali diolem aromatyczno-alifatycznym. Przy użyciu AFM, dyfrakcji rentgenowskiej i DSC stwierdzili oni obecność semikrystalicznych nanodomen elipsoidalnych.

Z kolei Fang [138] ze wspłpr. za pomocą AFM i XPS analizowali morfologię powierzchni poli(uretano-silikonów). Wykazali zmiany stopnia separacji fazowej na powierzchni w zależności od ilości wprowadzonego polidimetylosiloksanu (PDMS), masy molowej poliglikolu etylenowego oraz sposobu rozmieszczenia bloków PDMS na powierzchni.

Sposób rozmieszczenia na powierzchni PUR różnych fragmentów jego łańcuchów był analizowany również w poli(fluoro-węglano-uretanach) przeznaczonych do zastosowań medycznych [139]. Stwierdzono obecność struktur dwuwarstwowych, przy czym w warstwie przypowierzchniowej znajdowały się końce fluorowanych łańcuchów (segmenty giętkie fluoro-węglanowe) pod nią zaś były usytuowane segmenty sztywne. Autorzy sugerują, że takie ułożenie łańcuchów w PUR powoduje wzrost jego biokompatybilności.

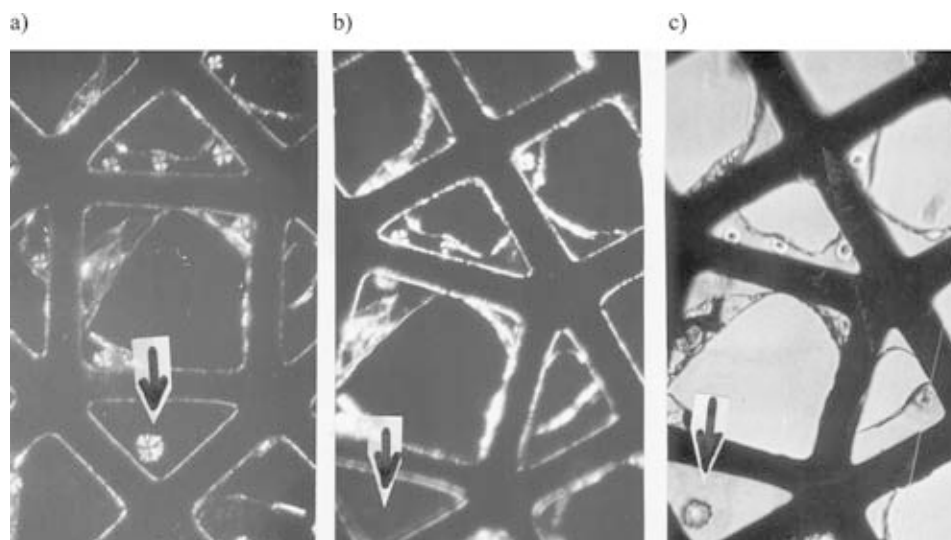
Zespół Runta [140] badał struktury nadcząsteczkowe poli(uretano-silikonów) i porównał je z PUR, w których zastosował inne niż PDMS segmenty giętkie (poliwęglanowe, z politlenku butylenu lub politlenku heksylenu). PUR otrzymane z udziałem bloków PDMS wykazywały trójfazowe struktury (typu *core-shell*) w odróżnieniu od pozostałych PUR z innymi segmentami giętkimi, w których obserwowano typowe struktury dwufazowe.

Petrovic [141] w swoich pracach nad poliuretanami otrzymanymi z wykorzystaniem petro-dioli stwierdza, że ich morfologia nie odbiega od morfologii poliureta-



Rys. 11. Obrazy morfologii (mikroskop polaryzacyjny i elektro-nowy) błony z poli(MDI/BD), formowanej z 2-proc. roztworu w DMF, w temp. 100 °C i zarejestrowane zmiany dyfrakcji elektronowej w czasie badań próbki w mikroskopie elektronowym, a – mikroskop polaryzacyjny (film umieszczony na siatce preparatywnej mikroskopu elektronowego): wyraźnie widoczne sferolity, b – mikroskop elektronowy, c, d – dyfrakcja elektronowa zarejestrowana w różnym czasie podczas obserwacji preparatu (osłabienie intensywności refleksów i zmniejszenie średnicy pierścienia dyfrakcyjnego o 20 %) [61, 88]

Fig. 11. The image of structures (optical and electron microscopy) in the poly(MDI/BD) solvent cast from DMF at 100°C and the registered electron diffraction changes during TEM measurements of the sample: a – observation in a polarized microscope before TEM measurements (film deposited on electron microscope grid showing clear spherulites), b – electron microscope – spherulite image after registration, c, d – electron microscope – electron diffraction taken at different times of observation showing fading and a 20 % decrease in the diameter of the rings [61, 88]



Rys. 12. Obrazy morfologii w mikroskopie polaryzacyjnym błony poliuretanu o zawartości 38 % segmentów sztywnych (formowanej w temp. 100 °C) przed (a) i po (c) rejestrowaniu dyfrakcji (b) w mikroskopie elektronowym [88]; a — wynik obserwacji w mikroskopie polaryzacyjnym (skrzyżowane polaryzatory) błony umieszczonej na siatce preparatywnej TEM przed ekspozycją w mikroskopie elektronowym: wyraźnie widoczny w mikroskopie polaryzacyjnym element dwójłomny w postaci sferulitu oznaczonego strzałką; b — wynik obserwacji w mikroskopie polaryzacyjnym (skrzyżowane polaryzatory) błony po ekspozycji w mikroskopie elektronowym: brak dwójłomności w miejscu oznaczonym strzałką; c — wynik obserwacji w mikroskopie polaryzacyjnym (polaryzatory równoległe) błony po ekspozycji w mikroskopie elektronowym: zachowany kształt obserwowanego elementu

Fig. 12. Polarized microscope images of polyesterurethane solvent cast film (with 38 % hard segment content) observed before (a), during (b) and after (c) exposition in transmission electron microscopy [88]: a — crosslinked polarizers — before exposition in TEM showing a clear strongly birefringent spherulites, b — crossed polarizers — after exposition in TEM with no visible birefringent spherulites, c — parallel polarizers — after exposition in TEM with traces of spherulite

nów uzyskanych z tradycyjnych dioli i również jest zależna od sposobu formowania wyrobu oraz zawartości segmentów sztywnych.

Na koniec należy odnotować prace wskazujące na ograniczenia i trudności jednej z najczęściej stosowanych metod badań morfologii poliuretanów, jaką jest TEM. Ograniczenia te opisują Roche [142], Li [143], Meuse [144] oraz Foks i Janik [116, 87–89]. Roche porusza zagadnienie natury fundamentalnej dotyczące badania za pomocą TEM nanomorfologii polimerów amorficznych, w tym też PUR. Wykazał, że nie można uzyskać jednoznacznych danych o nanomorfologii amorficznych poliuretanów, w szczególności w przypadku małej zawartości (mniej niż 30 %) segmentów sztywnych [142]. Wówczas to domeny są bardzo rozproszone i zbyt małe (kilka nm) w porównaniu z grubością całego preparatu (60–100 nm), by mogły wnieść wystarczający wkład w tworzenie odpowiedniego kontrastu, dlatego też nie mogą być jednoznacznie interpretowane w TEM. W pracy Li [143] natomiast wskazano na dodatkowe utrudnienie w badaniu nanomorfologii za pomocą TEM, wynikające z osłabienia kontrastu i ostrości podziału pomiędzy domenami segmentów sztywnych i giętkich. Wpływ na to zjawisko mają wiązania wodorowe obecne pomiędzy segmentami sztywnymi i giętkimi prowadzące do mieszania się tych segmentów na granicy faz.

Foks i Janik [87, 145] udokumentowali zróżnicowany stopień degradacji segmentów sztywnych i giętkich pod-

czas obserwacji LPUR w TEM, utrudniający badania i interpretację wyników (rys. 11, 12). O degradacji segmentów giętkich w PUR pod wpływem wiązki elektronowej w TEM donosi również Fridman [8]. W celu właściwej interpretacji obrazów elektronomikroskopowych wskazana jest zatem szczególna ostrożność i kontrolowanie zakresu zmian strukturalnych zachodzących podczas badania PUR w konwencjonalnym mikroskopie elektronowym (CTEM). Michler badał w mikroskopie elektronowym struktury krystaliczne polietylenu (PE) [146–148] i wykazał, że wiązka promieniowania elektronowego może prowadzić do dwóch typów reakcji chemicznych. Proces pierwotny wg Michlera to pękanie wiązań w łańcuchu głównym, wtórny zaś to sieciowanie makrocząstek w fazie amorficznej, pomiędzy lamelami krystalicznymi PE. Na przykładzie obserwacji w mikroskopie elektronowym typu STEM (skaningowo-prześwietleniowy mikroskop elektronowy) mieszaniny poli(metakrylanu metylu) (PMMA) z kopolimerem styrenowo-akrylonitrylowym (SAN) Thomas [149] udowodnił, że w trakcie badania następują zmiany kontrastu w takich wielofazowych preparatach polimerowych. Odnotował on zmiany grubości fazy PMMA podczas obserwacji mikroskopowych i przypisał je ubytkom masy PMMA pod wpływem promieniowania elektronowego.

Omówione procesy mogą przebiegać podczas badania morfologii w TEM, w różnych polimerach i z różną szybkością. Według Foks i Michler oraz Janik zachodzą

one również w poliuretanach segmentowych [18, 19, 150, 151]. Trwałość preparatu PUR w mikroskopie elektronowym można zwiększyć na drodze uprzedniego kontrastowania tlenkiem osmu(VIII) lub tlenkiem rutenu(VIII) [88, 133, 152].

PODSUMOWANIE

Morfologia poliuretanów segmentowych jest złożona. Należy ją zatem analizować w skali zarówno mikrometrycznej, jak i nanometrycznej oraz zachować niezwykłą ostrożność w interpretacji uzyskanych metodami badawczymi danych uśrednionych. Dzięki wykorzystaniu nowych metod analizy, takich jak AFM i μ -Raman poznano naturę globul oraz ustalono i opisano struktury nadcząsteczkowe występujące w obszarach pomiędzy globulami i sferolitami LPUR. Badania struktur nadcząsteczkowych stosuje się coraz częściej do analizy morfologicznej powierzchni (w celu wyjaśnienia różnych jej właściwości i oddziaływań) poliuretanów do zastosowań biomedycznych. Prace wykonane w ostatnich kilku latach pozwoliły także na wyjaśnienie charakteru zmian morfologicznych zachodzących w preparatach poliuretanowych podczas ich badania w TEM, bardzo istotnych w interpretacji uzyskanych wyników.

LITERATURA

[1] Legge N. R., Holden G., Schroeder H. E.: „Thermoplastic Elastomers. A Comprehensive Review”, Hanser Publishers, Munich—Vienna—New York 1987. [2] Tocha E., Janik H., Petrovic Z., Vancso J.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 2002, **B41**, 1291. [3] Janik H., Palys B., Petrovic Z.: *Macromol. Rapid Commun.* 2003, **24**, 265. [4] Clough S., Schneider N., King A.: *J. Macromol. Sci. — Phys.* 1968, **B2**, 353. [5] Clough S., Schneider N., King A.: *J. Macromol. Sci. — Phys.* 1968, **B2**, 641. [6] Foks J., Janik H., Potocki A.: „15th Czechoslovak Conference on Electron Microscopy”, Prague 1977, mat. konf. A, str. 491. [7] Foks J., Janik H.: „Proc. Europlastic Conference”, Paris 1982, str. V-9/1. [8] Fridman J. D., Thomas E. L.: *Polymer* 1980, **21**, 388. [9] Russo R., Thomas E. L.: *J. Macromol. Sci. — Phys.* 1983, **B-22/4**, 553. [10] Koutsky J. A., Hien N. V., Cooper S. L.: *J. Polym. Sci.* 1970, **B8**, 353.

[11] Schneider N. S., Desper C. R., Illinger J. L. King A. O., Barr D.: *J. Macromol. Sci. — Phys.* 1975, **B-11**, 527. [12] Aggarwal S. L.: *Polymer* 1976, **17**, 938. [13] Chen C. H. Y., Briber R. M., Thomas E. L., Xu M., Mac Knight W. J.: *Polymer* 1983, **24**, 1333. [14] Janik H., Foks J.: *Polimery* 1980, **25**, 410. [15] Xu M., Mac Knight W. J., Chen C. H., Thomas E. L.: *Polymer* 1983, **24**, 1327. [16] Neff R., Adedeji A., Macosko C. W. i in.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1998, **36**, 573. [17] Rutkowska M., Jastrzębska M., Janik H.: *Compos. Sci. Technol.* 1997, **57**, 1155. [18] Foks J., Michler G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1986, **31**, 1281. [19] Foks J., Michler G., Nauman J.: *Polymer* 1987, **28**, 2195. [20] Eisenbach C. D., Ribbe A., Goldel A.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1996, **49**, 406.

[21] Takeichi T., Kawai T., Tsuchiya H.: *High Perform. Polym.* 2001, **13**, 159. [22] Król P., Wojturska J.: *Polimery* 2004, **49**, 790. [23] Vanlandingham M. R., McKnight S. H., Palmese G. R.: *J. Adhesion* 1997, **64**, 31. [24] Gupta T., De D., Adhikari B.: *Polym. Int.* 2003, **52**, 938. [25] Corneille S., Lan P. N., Schacht E.: *Polym. Int.* 1988, **46**, 251. [26] Karbach A., Drechsler D.: *Surf. Interface Anal.* 1999, **27**, 401. [27] Kaushiva B. D., Wilkes G. L.: *Polymer* 2000, **41**, 6981. [28] Garret J. T., Siedlecki C. A., Runt J.: *Macromolecules* 2001, **34**, 7066. [29] Garret J. T., Lin J. S., Runt J.: *Macromolecules* 2000, **33**, 6353. [30] O'Sickey M. J., Lawrey B. D., Wilkes G. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **84**, 229.

[31] Janik H., Vancso J.: *Polimery* 2005, **50**, 53. [32] Król P., Król B., Skrzypiec K.: *Polimery* 2005, **50**, 123. [33] Ryszkowska J., Zawadzak E., Hreniak D. i in.: *Polimery* 2007, **52**, 340. [34] Barszczewska-Rybarek I.: *Polimery* 2008, **53**, 190. [35] Stanford J. L., Still R. H., Wilkinson A. N.: *Polymer* 2003, **44**, 3985. [36] Bonart R., Muller E. H.: *J. Macromol. Sci.* 1974, **B10**, 177. [37] Bonart R., Muller E. H.: *J. Macromol. Sci.* 1974, **B10**, 345. [38] Ophir Z., Wilkes G. L.: *J. Polym. Sci.* 1980, **18**, 1469. [39] Van Bogart I. W., Gibson P. E., Cooper S. L.: *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* 1983, **21**, 65. [40] Bonart R., Meyer H.: *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1985, **71**, 103.

[41] Privalko V. P., Privalko E. G., Shtompel V. I.: *Polym. Eng. Sci.* 1999, **39**, 1534. [42] Savelyev Yu. V., Abranovich E. R., Grekov A. P.: *Polymer* 1998, **39**, 3425. [43] Koberstein J. T., Galambos A. F.: *Macromolecules* 1992, **25**, 5618. [44] Shirasaka H., Shin-ichi Inoune, Asai K., Okamoto H.: *Macromolecules* 2000, **33**, 2776. [45] Assink R. A.: *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* 1977, **15**, 59. [46] Nierzwicki W.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, **29**, 1203. [47] Ishida M., Yoshinga K., Horii F.: *Macromolecules* 1996, **29**, 8824. [48] Yoon P. J., Han C. D.: *Macromolecules* 2000, **33**, 2171. [49] Srichatrampinuk V. W., Cooper S. L.: *Macromol. Sci. Phys.* 1978, **15**, 267. [50] Paik Sung C. S., Smith T., Sung N. H.: *Macromolecules* 1980, **13**, 117.

[51] Allegrezza A. E. Jr., Seymour R. W., Ng H. N., Cooper S. L.: *Polymer* 1974, **15**, 433. [52] Samuels S. L., Wilkes G. L.: *J. Polym. Sci.* 1973, **A-2/11**, 807. [53] Wilkes G. L.: *J. Polym. Sci.* 1975, **13**, 321 [54] Zelener Yu. V.: *Vysokomol. Sojed.* 1978, **A-20**, 306. [55] Seefried C. G., Koleske J. V., Gritchfield F. E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1975, **19**, 2493. [56] Kwei T. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, **27**, 2891. [57] Work J. L.: *Macromolecules* 1976, **9**, 759. [58] Chen T. K., Shien T. S., Chui J. Y.: *Macromolecules* 1998, **31**, 1312. [59] Hong J. L., Lillya P., Chien J. C. W.: *Polymer* 1992, **33**, 4347. [60] Nakamae K., Nishino T., Asaoka S., Sudaryanto: *Int. J. Adhes. Adhes.* 1996, **16**, 233.

[61] Seymour R. W., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1973, **6**, 48. [62] Cooper S. L.: *Polym. Eng. Sci.* 1971, **11**, 369. [63] Petrovic Z., Javni I., Divjakovic V.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1998, **36**, 221. [64] Pissis P., Kanapitsas A., Savelyev Yu. V. i in.: *Polymer* 1998, **39**, 3431. [65] Samuels S. L., Wilkes G. L.: *Polym. Letter* 1971, **9**, 761. [66] Samuels S. L., Wilkes G. L.: *Polym. Preprints* 1971, **12**, 694. [67] Wilkes G. L., Samuels S. L., Crystal R.: *Macromol. Sci. Phys.* 1974, **B10**, 203. [68] Smith T. L.: *Polym. Prepr.* 1974, **15**, 58. [69]



- Paik-Sung C. S., Smith T. W., Sung N. H.: *Macromolecules* 1979, **12**, 538. [70] Paik-Sung C. S., Smith T. W., Sung N. H.: *Macromolecules* 1980, **13**, 117.
- [71] Cooper S. L., Tobolsky A. V.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1966, **10**, 1837. [72] Cooper S. L., Tobolsky A. V.: *Text. Res. J.* 1966, **36**, 800. [73] Cooper S. L., West J. C.: „Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, Supplement Nr 1, Wiley 1978. [74] Bonart R.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 1968, **B2(1)**, 115. [75] Bonart R., Morbitzer L., Hentze G.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 1969, **B3(2)**, 337. [76] Bonart R., Morbitzer L., Muller E. H.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 1974, **B9(3)**, 447. [77] Bonart R.: *Polymer* 1979, **20**, 1389. [78] Lee H. S., Yoo S. R., Seo S. W.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1999, **37**, 3233. [79] Wilkes S. L., Yusek C. S.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 1974, **B9**, 447. [80] Koberstein J. T., Stein R.: *J. Polym. Phys. Ed.* 1983, **21**, 1439.
- [81] Estes G. M., Seymour R. W., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1971, **4**, 452. [82] Lee H. S., Yoo S. R., Seo S. W.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1999, **37**, 3233. [83] Wilkes S. L., Yusek C. S.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 1974, **B9**, 447. [84] „Polyurethane Handbook” (red. Oertel G.), Hanser, New York 1985. [85] Bonart R.: *Die Angewandte Makromol. Chemie* 1977, **58/59**, 259. [86] Foks J., Janik H., Winiecki S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, **27**, 645. [87] Foks J., Janik H., Russo R.: *Eur. Polym. J.* 1990, **26**, 309. [88] Foks J., Janik H., Pohl M.: *Eur. Polym. J.* 1991, **27**, 729. [89] Janik H., Foks J.: *Prog. Coll. Polym. Sci.* 1992, **90**, 241. [90] Janik H., Foks J.: w pracy zbiorowej „Advances in Urethane Science & Technology” (red. Frisch K. C., Klempner D.); *Lancaster* 1992, **11**, 137.
- [91] Janik H.: *Elastomery* 1998, **3**, 3. [92] Janik H.: *Macromol. Symp.* 2001, **171**, 115. [93] Janik H., Foks J., Russo R., Winiecki S.: *Eur. Pol. J.* 1989, **25**, 31. [94] Foks J., Janik H.: *Polym. Eng. Sci.* 1989, **29**, 113. [95] Janik H.: *Macromol. Rapid. Commun.* 2004, **25**, 1167. [96] Janik H.: „Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej”, *Chemia* 53, Gdańsk 2005. [97] Chau K. W., Geil P. H.: *Polymer* 1985, **26**, 490. [98] Magonov S., Reneker D.: *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1997, **27**, 175. [99] Stanford J. L., Day R. J., Hu X., Young R. J.: *Prog. Org. Coat.* 1992, **20**, 425. [100] Claybourn M., Turner P. H.: *Adv. Chem. Series* 1993, **236**, 407.
- [101] Urban M. W.: *Prog. Org. Coat.* 2000, **40**, 195. [102] Wang H. L., Kao H. M., Digar M., Wen T. C.: *Macromolecules* 2001, **34**, 529. [103] Zhu W., Tian L., Ren T., Wang X., Tang X., Li G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **84**, 67. [104] Digar M. L., Hung S. L., Wen T. C., Goplan A.: *Polymer* 2002, **43**, 1615. [105] Ferry A., Jacobsson P., van Heumen J. D., Stevens J. R.: *Polymer* 1996, **37**, 737. [106] Myer Y. P., Chen Z. J., Frisch H. L.: *Polymer* 1997, **38**, 729. [107] Graft D. K., Wang H., Palmer R. A., Schoonover J. R.: *Macromolecules* 1999, **32**, 7147. [108] Nasdala L., Banerjee A., Hager T., Hofmeister W.: *Eur. Microsc. Anal.* 2001, **30**, 11. [109] Young R. J., Lu D., Day R. J.: *J. Mater. Sci.* 1992, **27**, 5431. [110] Centeno J. A., Kalasinsky V. F., Johnson F. B., Vinh T. N., O'Leary T. J.: *Lab. Invest.* 1992, **66**, 123.
- [111] Bowden M., Bradley J. W., Dix L. R., Gardiner D. J., Dixon N. M., Gerrard D. L.: *Polymer* 1994, **35**, 1654.
- [112] Kim H., Urban M. W.: *Langmuir* 2000, **16**, 5382. [113] Furtado C. A., Silva G. G., Machado J. C., Pimenta M. A., Silva R. A.: *J. Phys. Chem.* 1999, **103**, 7102. [114] Magonov S. N. i in.: *Surf. Sci.* 1997, **389**, 201. [115] Makarova N. N., Godovsky Yu. K.: *Progr. Polym. Sci.* 1997, **22**, 1001. [116] Hahm J., Lopes W. A., Jaeger H. M., Sibener S. J.: *J. Chem. Phys.* 1998, **109**, 10. [117] Żenkiewicz M., Polański J.: *Polimery* 1999, **44**, 520. [118] Kaczmarek H., Czajka R., Nowicki M., Ołdak D.: *Polimery* 2002, **47**, 775. [119] Żenkiewicz M.: *Polimery* 1999, **44**, 571. [120] Kaczmarek H., Bajzer K.: *Polimery* 2008, **53**, 631.
- [121] Żenkiewicz M., Rytlewski P., Tracz A. i in.: *Polimery* 2009, **54**, 639. [122] Fiedorowicz M., Kapuśniak J., Karolczyk-Kostuch S. i in.: *Polimery* 2006, **51**, 517. [123] Kozakiewicz J., Zielecka M., Koncka-Foland A. i in.: *Polimery* 2006, **51**, 124. [124] Karbach A.: *Urethanes Technol.* 1997, **10/11**, 9. [125] McLean R. S., Sauer B. B.: *Macromolecules* 1997, **30**, 8314. [126] Karbach A., Drechler D.: *Surf. Interface Anal.* 1999, **27**, 401. [127] Aneja A., Wilkes G. L.: *Polymer* 2002, **43**, 5551. [128] Kaushiwa B. D., Wilkes G. L.: *Polymer* 2000, **41**, 6981. [129] Meyerhofer D.: *J. Appl. Phys.* 1978, **49**, 3993. [130] Green R. J., Corneillie S., Davis J., Davies M. C., Roberts C. J., Scgacht E., Tendler J. B., Williams C. J.: *Langmuir* 2000, **16**, 2744.
- [131] Garton A., Batchelder D. N., Cheng C.: *Appl. Spectr.* 1993, **47**, 922. [132] Pitt G. D., Hayward I. P.: *Materials World* 1993, **1**, 8. [133] Sawyer L. C., Grubb D. T.: „Polymer Microscopy”, Chapman & Hall, New York 1987. [134] Tocha E., Janik H., Dębowski M., Vancso J.: „EPS European Conference on Macromol. Physics” „Morphology & Properties of Crystalline Polymers”, Eger 2001. [135] Janik H., Tocha E., Balas A., Vancso J.: „Proc. 6th Multinational Congress on Electron Microscopy”, Pula 2003. [136] Kojio K., Kugumiya S., Uchiba Y. i in.: *Polymer J.* 2009, **41**, 118. [137] Kultys A., Rogulska M., Pikus S. i in.: *Eur. Polym. J.* 2009, **45**, 2629. [138] Fang H. X., Feng L. B., Wu L. M.: *Chinese J. Polym. Sci.* 2009, **27**, 327. [139] Xie X. Y., Tan H., Li J. H. i in.: *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2008, **84A**, 30. [140] Xu L. C., Soman P., Runt J. i in.: *J. Biomed. Mater. Res. Polym. Ed.* 2007, **18**, 353.
- [141] Xu Y. J., Petrovic Z., Das S. i in.: *Polymer* 2008, **49**, 4248. [142] Roche E. J., Thomas E. L.: *Polymer* 1981, **22**, 333. [143] Li C., Cooper S. L.: *Polymer* 1990, **32**, 3. [144] Meuse C. W., Yang X., Yang D., Hsu S. I.: *Macromolecules* 1992, **25**, 925. [145] Janik H.: *Macromol. Rapid Commun.* 2004, **25**, 1167. [146] Michler G., Dietzsch Ch.: *Cryst. Res. Technol.* 1982, **17**, 1141. [147] Michler G., Tiersch B., Purz H. J.: *Acta Polym.* 1979, **30**, 529. [148] Michler G., Steinbach H., Gruber K.: *Acta Polym.* 1982, **33**, 550. [149] Thomas E., Talmon Y.: *Polymer* 1978, **19**, 225. [150] Janik H., Foks J., Mandecka M.: „VIII Konferencja Mikroskopii Elektronowej Ciała Stałego”, Wrocław—Szklarska Poręba, 1993, mat. konf., str. 361–364.
- [151] Janik H.: *Macromol. Symp.* 1998, **130**, 179. [152] Schrader S., Li F., Lin Y., Luo J., Xu D.: *Macromol. Rapid Commun.* 1988, **9**, 597.