

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Polimerów

Rozprawa doktorska

**SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI JONOWOPRZEWODZĄCYCH MATERIAŁÓW
POLIURETANOWYCH.**

mgr inż. Krzysztof Leszkowski

Promotor: dr hab. inż. Józef Haponiuk, prof. nadzw. PG

Gdańsk 2010



Chciałbym złożyć podziękowania:

Promotorowi, **dr hab. inż. Józefowi Haponiukowi, prof. nadzw. PG**, za cenne uwagi i pomoc, jaką służył mi przy tworzeniu tej pracy, dr inż. Michałowi Strankowskiemu, za nieocenioną pomoc w trakcie trwania doktoratu, oraz wszystkim współpracownikom, koleżankom i kolegom za cenne wskazówki i życzliwość.

Spis treści:

	Spis skrótów i symboli	5
1.	Wstęp	7
2.	Cel i zakres pracy	9
3.	Część literaturowa	11
3.1.	Elastomery poliuretanowe	12
3.1.1.	Monomery do otrzymywania elastomerów poliuretanowych	12
3.1.1.1.	Izocyjaniany	12
3.1.1.2.	Oligomerole	13
3.1.1.3.	Małocząsteczkowe przedłużacze łańcuchów	16
3.1.2.	Otrzymywanie i właściwości elastomerów poliuretanowych	16
3.2.	Nanokompozyty poliuretanowe	19
3.3.	Polimery przewodzące	23
3.3.1.	Układy polimerowe elektroprzewodzące	23
3.3.2.	Podstawowe polimery przewodzące	25
3.3.3.	Zastosowania polimerów przewodzących	30
3.3.4.	Charakterystyka stałych przewodzących układów poliuretanowych	31
4.	Badania własne	55
4.1.	Surowce i odczynniki chemiczne wykorzystywane w badaniach laboratoryjnych	56
4.2.	Synteza przewodzących kompozytów poliuretanowych	62
4.2.1.	Synteza przewodzących kompozytów poliuretanowych metodą in situ	62
4.2.2.	Otrzymywanie przewodzących kompozytów poliuretanowych za pomocą wyciarki dwuślimakowej	64
4.3.	Metodyka badań	64
4.3.1.	Oznaczanie zawartości wolnych grup izocyjanianowych metodą acydymetryczną	64
4.3.2.	Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie	65
4.3.3.	Oznaczanie twardości metodą Shore'a	65
4.3.4.	Pomiar gęstości	66
4.3.5.	Badania metodą absorpcji w podczerwieni	66
4.3.6.	Pomiar właściwości elektrycznych za pomocą spektroskopii impedancyjnej ..	67

4.3.7.	Oznaczanie dynamicznych właściwości mechanicznych w funkcji temperatury (DMA)	68
4.3.8.	Oznaczanie chłonności wody na podstawie zmiany masy	69
4.3.9.	Badania metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)	69
4.4.	Wyniki badań i dyskusja	70
4.4.1.	Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych jonowoprzewodzących elastomerów poliuretanowych	70
4.4.2.	Wpływ budowy chemicznej i metody otrzymywania jonowoprzewodzących elastomerów poliuretanowych na zależność odkształcenia przy zerwaniu od naprężenia rozciągającego	76
4.4.3.	Twardość Shore'a jonowoprzewodzących kompozytów poliuretanowych	83
4.4.4.	Gęstość jonowoprzewodzących kompozytów poliuretanowych	87
4.4.5.	Absorpcja w podczerwieni jonowoprzewodzących kompozytów poliuretanowych	88
4.4.6.	Spektroskopia impedancyjna jonowoprzewodzących kompozytów poliuretanowych	92
4.4.7.	Przewodnictwo jonowe na podstawie spektroskopii impedancyjnej	96
4.4.8.	Dynamiczne właściwości mechaniczne w funkcji temperatury (DMA)	98
4.4.9.	Chłonność wody na podstawie zmiany masy	101
4.4.10.	Wyniki badań uzyskane przy użyciu dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD)	105
5.	Podsumowanie i wnioski	108
6.	Literatura	111
7.	Publikacje własne opracowane w ramach pracy doktorskiej.....	115

Spis skrótów i symboli

2-HEMA	metakrylan 2-hydroksyetylowy
AFM	mikroskopia sił atomowych
ATR	spektroskopia osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni
BDO	1,4-butanodiol
CCPU	usieciowany poliuretan
CHDI	diizocyjanian 1,4 – transcyклоheksanu
CV	cykliczna woltamperometria
DMA	N,N'-dimetyloacetamid
DMA	analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych
DSC	różnicowa kalorymetria skaningowa
EC	węglan etylenu
EDA	etylenodiamina
EPUR	elastomer poliuretanowy
FT-IR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouiera
HMDI	diizocyjanian dicykloheksylenometanu
ISE	elektrody jonoselektywne
LHPU	rozgałęziony poliuretan
LPU	liniowy poliuretan
LSV	woltamperometria z liniowo zmieniającym się potencjałem
MDI	4,4'-diizocyjanian difenylometanu
MMMT	modyfikowany (organofilowy) montmorylonit
MMT	montmorylonit
MWNTs	nanorurki węglowe
NCO	grupa izocyjanianowa
NDI	diizocyjanian naftalenu
PA6	poliamid 6
PC	węglan propylenu
PCL	polikaprolaktonodiol
PDXL	polidioksan
PEG	oligo(oksyetyleno)diol

PEG-UA	poliuretan akrylowy modyfikowany PEG
PEO	poli(tlenek etylenu)
PPG	oligo(oksypromyleno)diol
PPY	polipirol
PS	polistyren
PT	politiofen
PTMG	oligo(oksytetrametyleno)diol
PUA	poliuretanoakrylan
PUR	poliuretan
PVC	poli(chlorek winylu)
PVME	poliwinyloetanol
RIM	Odlewanie i wtrysk reaktywny PUR
ROKOPOL D-2002	oligo(oksypromyleno)diol – nazwa handlowa
SPU	sulfonowany poliuretan
TDI	diizocyanianu toluilenu
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa
T _g	temperatura zeszklenia
TGA	termogravimetria
THF	tetrahydrofuran
TPU	Termoplastyczny poliuretan
XRD	dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
Z'	składowa rzeczywista impedancji
Z''	składowa urojona impedancji

1. Wstęp

Materiały polimerowe, podobnie jak inne związki organiczne, stanowią grupę substancji wykazujących dobre właściwości elektroizolacyjne. Wynika to z faktu, iż zarówno generacja swobodnych nośników ładunku, jak i ich transport, są w tych układach bardzo mało efektywne. W związku z tym polimery były do niedawna stosowane w elektronice głównie jako izolatory i elementy konstrukcyjne.

Mając na uwadze korzystne właściwości użytkowe materiałów polimerowych zaczęto poszukiwać metod wytwarzania również polimerowych układów półprzewodzących i przewodzących.

Polimery przewodzące są obecnie coraz bardziej powszechnymi tworzywami znajdującymi zastosowanie w produkcji ogniw paliwowych, baterii, akumulatorów i sensorów elektrochemicznych. To nowoczesne materiały charakteryzujące się wysokim przewodnictwem jonowym, dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz dobrą stabilnością termiczną. Można je otrzymywać wykorzystując tradycyjne polimery, do których zostaną wprowadzone kompleksy soli nieorganicznych.

Jednym z typów polimerów przewodzących są pobudzone polem elektrycznym polimery elektroaktywne (w skrócie EAP, z ang.: Electroactive Polymers), które wzbudzają coraz większe zainteresowanie naukowe i aplikacyjne. Są to polimery, które pod wpływem napięcia elektrycznego zmieniają swój kształt lub rozmiar. Polimery te wykorzystywane są w różnych dziedzinach, a szczególnie w robotyce i medycynie. Ze względu na ich zasadę działania zyskały one miano sztucznych mięśni [5].

Przenośne urządzenia elektroniczne stały się nieodzownym elementem życia każdego człowieka w krajach rozwiniętych lub rozwijających się. Wszystkie te urządzenia jak np. telefony komórkowe, aparaty i kamery cyfrowe oraz komputery przenośne potrzebują sprawnego źródła energii o dużej pojemności. W nowoczesnych urządzeniach coraz częściej stosuje się akumulatory litowo – polimerowe, ponieważ posiadają one liczne zalety takie jak wysoka żywotność oraz sprawność, duża ilość energii z jednostki masy oraz niskie samorozładowanie.

Od stałych elektrolitów polimerowych, stosowanych w akumulatorach oczekuje się wysokiego przewodnictwa jonowego, wysokiej wytrzymałości mechanicznej, stabilności termicznej oraz łatwego przetwarzania. Wysoka wytrzymałość mechaniczna jest konieczna z uwagi na to, że ogniwa są coraz cieńsze oraz są często zarazem elementami obudowy urządzeń elektronicznych np. tylnej pokrywy telefonu komórkowego. Jako stały elektrolit do

tej pory najczęściej stosowano modyfikowany poli(tlenek etylenu). Modyfikacja najczęściej polegała na wprowadzeniu soli litu w celu zwiększenia przewodnictwa, a ponadto na sieciowaniu i dodawaniu plastyfikatora w celu obniżenia stopnia krystaliczności. Niższy stopień krystaliczności zapewnia lepszy transport jonów w matrycy polimeru i wyższe przewodnictwo jonowe.

Tradycyjne polimery domieszkowane dodatkami zwiększającymi przewodnictwo wymagają stosowania dużych ilości tych substancji (ok. 30% wag.), co może wpływać na pogorszenie właściwości użytkowych takiego materiału.

W ciągu kilku ostatnich lat opracowano nowe metody syntezy, modyfikacji lub domieszkowania, które pozwoliły na uzyskanie polimerów przewodzących o znacznie lepszych właściwościach przetwórczych i użytkowych. Metody te pozwalają uzyskać materiały przewodzące zawierające zaledwie 0,5 – 3% wag. domieszki, co powoduje małą zmianę właściwości mechanicznych i cieplnych otrzymanego polimeru oraz pozwala uzyskać materiały przezroczyste [1 – 7].

Polimerami, które mają dużą wytrzymałość mechaniczną, dobrą elastyczność i ewentualnie niski stopień krystaliczności są termoplastyczne poliuretany. Aby zmniejszyć stopień krystaliczności oraz spowodować przewodnictwo jonowe, do matrycy tych polimerów może zostać domieszkowana sól oraz wprowadzony nanonapełniacz w postaci glinokrzemianu warstwowego. Nanonapełniacz nieorganiczny zmienia także inne właściwości polimeru jak np. wytrzymałość mechaniczną oraz stabilność termiczną. Takie modyfikacje materiałów polimerowych są coraz częściej spotykane oraz stosowane dzięki szybkiemu rozwojowi nanotechnologii [8 – 10].

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy było opracowanie przewodzących materiałów poliuretanowych o dobrych właściwościach wytrzymałościowych.

Podstawowe działania służące realizacji przyjętego celu pracy obejmowały :

- a) dobór matrycy o odpowiednich właściwościach wytrzymałościowych oraz reologicznych;
- b) dobór soli kompleksującej oraz nanonapełniacza i opracowanie sposobu ich wprowadzania;
- c) wykonanie badań strukturalnych, wytrzymałościowych i scharakteryzowanie właściwości przewodzących.

W celu wykonania odpowiednich badań, otrzymano kompozyty poliuretanowe różniących się budową chemiczną łańcuchów, zawartością nanonapełniacza oraz rodzajem i zawartością domieszkowanej soli.

W przedstawionej pracy otrzymano poliuretany przewodzące oparte na poniżej przedstawionych prepolimerach:

- prepolimer uretanowy otrzymany z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) oraz oligo(oksytetrametyleno)diolu (PTMG 1000),
- prepolimer uretanowy otrzymany z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) oraz oligo(oksytetrametyleno)diolu (PTMG 2000),
- prepolimer uretanowy otrzymany z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) oraz oligo(oksypropyleno)diolu (Rokopol D2002).

Jako przedłużacz łańcuchów stosowano 1,4-butanodiol (BDO).

W celu uzyskania przewodnictwa do poliuretanu wprowadzono:

- domieszkę soli LiClO_4 w ilości od 1 do 3% masy polimeru;
- domieszkę soli LiCl w ilości od 1 do 3% masy polimeru;
- domieszkę soli LiClO_4 w ilości od 1 do 3% masy polimeru oraz dodatkowo wprowadzono nanonapełniacz (montmorylonit).

Domieszkowanie soli oraz nanonapełniacza prowadzono następującymi metodami:

- in situ;

- z użyciem wycłaczarki dwuślimakowej.

Otrzymane kompozyty poliuretanowe scharakteryzowano wykorzystując następujące metody badawcze i techniki pomiarowe:

- spektroskopia w podczerwieni przy użyciu przystawki pozwalającej na rejestrowanie widm promieniowania odbitego (metoda ATR);
- spektroskopia impedancyjna;
- analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych (DMA);
- pomiary statycznych właściwości mechanicznych;
- pomiary gęstości;
- oznaczanie chłonności wody na podstawie zmiany masy;
- pomiary twardości.

3. CZĘŚĆ LITERATUROWA

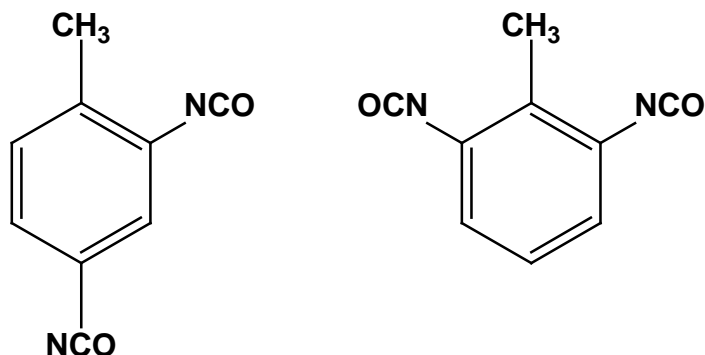
3.1. Elastomery poliuretanowe.

3.1.1. Monomery do otrzymywania prepolimerów uretanowych.

Podstawowymi składnikami do otrzymania prepolimerów uretanowych są dwufunkcyjne izocyjaniany i oligomerole.

3.1.1.1. Izocyjaniany.

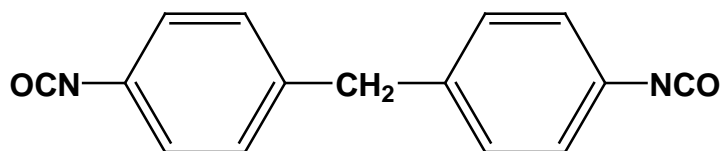
Najszerzej stosowanym w przemyśle izocyjanianem jest diizocyjanian toluilenu (TDI).



Rys. 1. Wzór strukturalny izomerów diizocyjanianu toluilenu (TDI).

Występuje on w postaci mieszaniny izomerów 2,4- i 2,6- Większość handlowego TDI zawiera 80% izomeru 2,4- i 20% izomeru 2,6- (TDI-80).

Drugim ważnym izocyjanianem jest 4,4- diizocyjanian difenylenometanu (MDI).

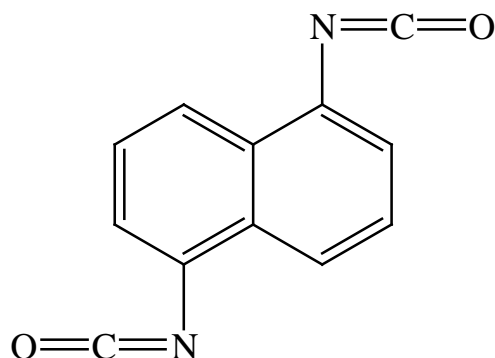


Rys. 2. Wzór strukturalny 4,4- diizocyjanianu difenylenometanu (MDI).

Jest on znacznie mniej lotny od TDI. Techniczny MDI jest substancją stałą o temperaturze topnienia 38 – 39°C. Przechowywany, nawet w postaci stałej, powoli dimeryzuje. Dimer MDI jest źle rozpuszczalny w czystym MDI, dlatego wytrąca się i powoduje zmętnienie czystego MDI; osad ten można oddzielić przez odsączenie. Ze względu na pewne trudności związane z przechowywaniem MDI (niska temperatura, brak dostępu wilgoci) wytwarza się prepolimery uretanowe otrzymywane w reakcji wieloizocyjanianów z alkoholami wielowodorotlenowymi, np. z glikolami małowcząsteczkowymi lub oligomerolami. Korzystnie jest, gdy prepolimery są ciekłe w temperaturze pokojowej oraz stabilne chemicznie podczas przechowywania.

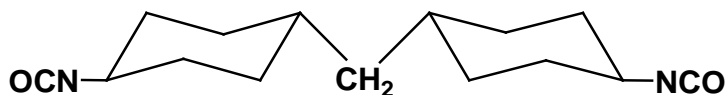
Inne rzadziej stosowane izocyjaniany:

- 1,5 – diizocyjaniian naftalenu [NDI]



Rys. 3. Wzór strukturalny 1,5 – diizocyjaniianu naftalenu [NDI]

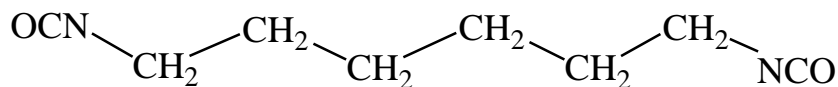
- 4,4' – diizocyjaniian dicykloheksylenometanu [HMDI]



Rys. 4. Wzór strukturalny 4,4– diizocyjaniianu dicykloheksylenometanu [HMDI].

Spośród izocyjaniianów alifatycznych jest on najszerszej stosowany, HMDI jest mieszaniną trzech stereoizomerów. Otrzymuje się go z uwodornionego 4,4 – diaminodifenylometanu.

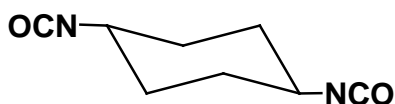
- 1,6 – diizocyjaniian heksametylenu [HDI]



Rys. 5. Wzór strukturalny 1,6 – diizocyjaniianu heksametylenu [HDI].

Jest on nieco bardziej lotny i toksyczny niż TDI

- diizocyjaniian 1,4 – transcykloheksanu [CHDI]



Rys. 6. Wzór strukturalny diizocyjaniianu 1,4 – transcykloheksanu [CHDI].

3.1.1.2. Oligomerole.

Oligomerole wykorzystywane do otrzymania prepolimerów są zazwyczaj związkami o długich, elastycznych łańcuchach, masie cząsteczkowej od 1000 do 6000 (najkorzystniej ok. 2000), zakończone co najmniej dwoma grupami hydroksylowymi. W przedłużonych

prepolimerach oligomerole odpowiedzialne są między innymi za elastyczność i odporność na niskie temperatury polimerów uretanowych.

Oligoeterole stosowane do wytwarzania prepolimerów są oligomerami tlenków alkilenowych polimeryzowanych na glikolach, alkoholach o większej liczbie grup hydroksylowych lub rzadziej na aminach. Reakcje prowadzi się w temperaturze 80-200°C pod ciśnieniem od 0,1 do 1 MPa w obecności katalizatorów anionowych, kationowych lub metaloorganicznych. Oligoeterole są cieczami bezbarwnymi, nielotnymi i nierozpuszczalnymi w wodzie o lepkości rzędu 300 –500 mPa·s w temperaturze pokojowej. Rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych: alkohole ketony estry węglowodory. Są one odporne na hydrolizę, a mało odporne na utlenianie. Do stosowanych oligoeteroli w syntezie prepolimerów uretanowych należą: glikol polioksybutylenowy oligooksypropylenole i ich kopolimery.

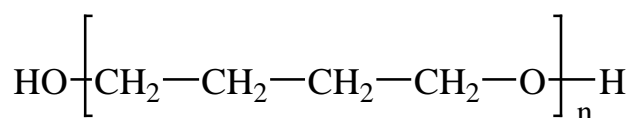
➤ Oligomerole zawierające grupy eterowe

Większość oligoeteroli stosowanych do wyrobu prepolimerów otrzymuje się z tlenku propylenu lub kopolimerów tlenku propylenu i tlenku etylenu. Mechanizm polimeryzacji tlenku wpływa na właściwości oligoeterolu, a przez to na strukturę i właściwości otrzymanego potem poliuretanu.

Poliuretany otrzymane na bazie oligoeteroli charakteryzują się dużym zakresem możliwych twardości oraz są odporne na hydrolizę.

Poniżej zamieszczono krótką charakterystykę dwóch ważnych oligoeteroli:

Oligo(oksytetrametyleno)diol (PTMG),

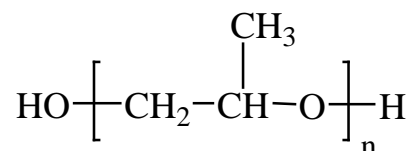


Rys. 7. Wzór strukturalny oligo(oksytetrametyleno)diolu (PTMG).

PTMG otrzymuje się w wyniku polimeryzacji THF wobec kwasów Lewisa (np. FSO₃H). Prepolimery z PTMG nadają później otrzymanym z nich poliuretanom dużą wytrzymałość. Wynika to z regularnej budowy glikolu polioksybutylenowego. Poliuretan wykonany na bazie prepolimeru z PTMG jest elastyczny, odporny na hydrolizę, ale drogi,

ponieważ PTMG jest trzykrotnie droższy od polioksypropylenoli. Najczęściej jest używany oligoeterol liniowy o masie cząsteczkowej 1000 [17].

Oligooksypropylenole (PPG),



Rys. 8. Wzór strukturalny oligo(oksypropyleno)diolu (POP).

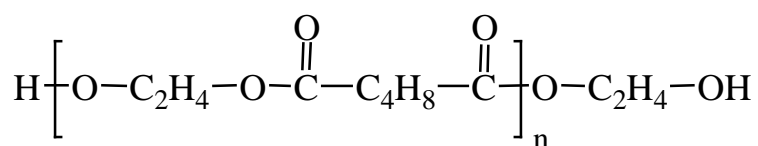
Oligooksypropylenole są najtańszymi i najbardziej rozpowszechnionymi składnikami prepolimerów uretanowych. Masa cząsteczkowa dostępnych w handlu związków wynosi 1000 – 6000. Otrzymujemy się je przez polimeryzację tlenku propylenu wobec alkoholi wielowodorotlenowych katalizowaną zasadami (np. KOH) [17].

➤ Oligomerole zawierające grupy estrowe

Do syntezy prepolimerów stosuje się przeważnie oligoestrole nasycone, najczęściej oligoadypiniany glikoli: etylenowego, 1,2-propylenowego, 1,3- i 1,4-butylenowego oraz glikolu dietylenowego. Składnikami kwasowymi mogą być też bezwodnik ftalowy, sebacynowy i azelainowy. Oligoestrole rozgałęzione otrzymuje się na bazie gliceryny, trimetylopropanu, trimetyloetanu, heksanotriolu i cukrów. W celu obniżenia temperatury zeszklenia stosuje się mieszaninę dioli lub wbudowuje do oligoestrolu segmenty e-kaprolaktonu. Masa cząsteczkowa oligoestrolu wynosi od 1000 do 3000 (najkorzystniej ok. 2000) i ma ona mniejszy wpływ na reaktywność grup OH niż w przypadku oligoeterolu. Oligoestrole są zwykle ciałami stałymi o konsystencji woskowej lub cieczami o dużej lepkości od około 500 do około 1100 mPa·s w temperaturze 75°C [17].

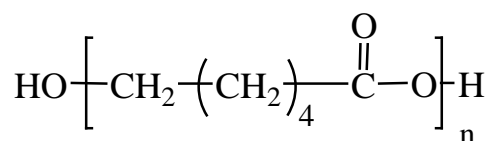
Ważne oligoestrole:

➤ Oligo (adypinian etylowy) diol,



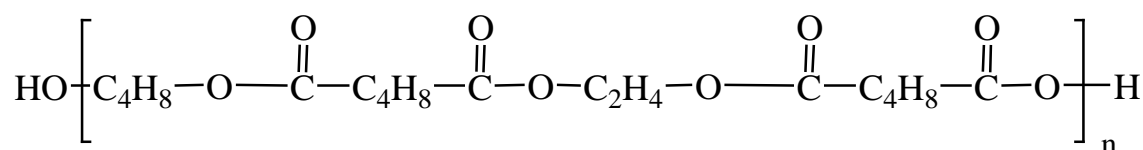
Rys. 9. Wzór strukturalny oligo (adypinianu etylowego) diolu.

- Oligo (ε-kaprolaktano) diol,



Rys. 10. Wzór strukturalny Oligo (ε-kaprolaktano) diolu.

- Oligo (adypinian etylenowo-butylenowy) diol



Rys. 11. Wzór strukturalny oligo (adypinian etylenowo-butylenowy) diolu.

3.1.1.3. Małocząsteczkowe przedłużacze łańcuchów.

Jako przedłużacze łańcucha stosuje się najczęściej małocząsteczkowe związki zawierające co najmniej dwie grupy hydroksylowe lub aminowe, np: diole i diaminy.

Przedłużacze łańcucha pełnią bardzo istotną rolę w procesie syntezy poliuretanu – łącząc ze sobą segmenty sztywne zwiększają ich wielkość, a tym samym gęstość wiązań wodorowych oraz ciężar cząsteczkowy polimeru. Typowymi przedłużaczami łańcucha są glikole (etylenowy i butylenowy) oraz diaminy aromatyczne.

Poliuretany o budowie liniowej przedłużane glikolem etylenowym mają skłonność do krystalizacji i mętnienia w temperaturze pokojowej. Poliuretany przedłużane glikolami są bardziej elastyczne i mniej wytrzymałe niż te przedłużane diaminami. 1,4-Butanodiol jest najlepszym przedłużaczem spośród glikoli alifatycznych [17].

3.1.2. Otrzymywanie i właściwości elastomerów poliuretanowych.

Większość poliuretanów występuje w stanie elastycznym w warunkach normalnych. Elastomery poliuretanowe (EPUR) występują przede wszystkim w postaci litej, odznaczają się one najlepszymi właściwościami fizycznymi spośród elastomerów, takimi jak duży moduł sprężystości podłużnej, duży moduł rozdzierania, duży moduł ściśliwości, odpornością na zadrapania i ścieranie, dobrymi właściwościami sprężystymi. Mają one dobrą odporność na starzenie, działanie czynników atmosferycznych, typowe rozpuszczalniki i oleje. Ich

wytrzymałość na rozciąganie wynosi do 60 MPa, a wydłużenie przy zerwaniu 600 – 900% i więcej. Elementy z PUR wzmocnionego włóknem szklanym są równie wytrzymałe jak metalowe, a dwukrotnie od nich lżejsze.

Im większa jest zawartość segmentów sztywnych w elastomerze poliuretanowym, tym większe są: moduł sprężystości, twardość, wytrzymałość na ścieranie i maksymalna temperatura użytkowania. Natomiast, gdy coraz większa jest zawartość segmentów elastycznych, wzrasta elastyczność, wydłużenie przy zerwaniu oraz odporność elastomeru na niskie temperatury, ale zmniejsza się twardość, moduł sprężystości oraz odporność na ścieranie i zadrapanie.

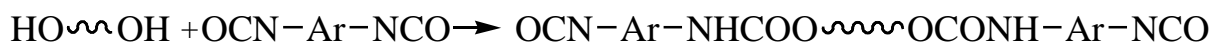
Elastomery poliuretanowe można podzielić, stosując jako kryterium sposób przetwarzania, na trzy grupy:

- Elastomery lane
- Elastomery walcowane
- Elastomery termoplastyczne.

Lane elastomery poliuretanowe

Elastomery te otrzymuje się przy stosunku grup izocyjanianowych do grup wodorotlenowych (lub aminowych) zbliżonym do stechiometrycznego. Zapewnia to największą masę cząsteczkową liniowego PUR i najlepsze właściwości fizyczne.

Lane PUR wytwarzane są metodami prepolimerową i jednoetapową. W metodzie prepolimerowej z oligomerolu i nadmiaru diizocyjanianu, otrzymuje się prepolimer zakończony grupami izocyjanowymi:



Prepolimer zawiera nie związany diizocyjanian w ilości zależnej od stosowanego jego nadmiaru. Prepolimer ten jest stabilny od kilku godzin w podwyższonej temperaturze do tygodnia w temperaturze bliskiej 0°C. Im dłuższy jest czas oddziaływania wyższej temperatury na prepolimer, tym właściwości otrzymanego lanego elastomeru są gorsze.

Do prepolimeru wprowadza się przedłużacz wraz z katalizatorem intensywnie mieszając układ, co prowadzi do otrzymania elastomeru poliuretanowego.

W procesie utwardzania możemy wyróżnić trzy fazy:

- Czas żelowania do chwili osiągnięcia stabilności kształtu i umożliwienia odformowania wyrobu,
- Czas utwardzania w temperaturze podwyższonej (ok. 120°C),
- Czas dojrzewania, wciągu którego ustala się struktura fazowa elastomeru co trwa kilka godzin w temperaturze pokojowej.

W metodzie jednoetapowej oligomero-diol miesza się w odpowiedniej temperaturze z przedłużaczem i katalizatorem, oraz z izocyjanianem (MDI, TDI) i taki skład dozuje się do formy. Dalsze postępowanie jest takie samo jak w metodzie prepolimerowej. Bardzo ważne jest odpowiednie zbilansowanie szybkości reakcji wszystkich składników, niezależnie od ich reaktywności własnej, przez dobór odpowiednich katalizatorów reakcji.

W metodzie tej całe ciepło reakcji wydziela się w formie, co powoduje znaczny wzrost temperatury wyrobu, w metodzie prepolimerowej zaś około połowy ciepła reakcji wydziela się podczas otrzymywania ciekłego prepolimeru i może być usunięte przez chłodzenie.

Lane elastomery można formować różnymi technikami:

- Odlewanie grawitacyjne za pomocą odlewarek,
- Odlewanie rotacyjne, na ściankach formy,
- Formowanie techniką RIM,
- Metoda reaktywnego powlekania podłoża.

Folie z lanych elastomerów otrzymuje się przez odlewanie w poziomym bębnie wirówki, regulując grubość folii ilością wprowadzonej ciekłej mieszanki PUR. Arkusze elastomerowe bez ograniczeń długości, o grubości 1 –3 mm, otrzymuje się ścinając spiralnie warstwy z litego walca EPUR. Elastomer poliuretanowy można formować także metodą prasowania tłocznego lub przetłocznego. W tej metodzie prepolimer miesza się z przedłużaczem, po czym szybko chłodzi na tacach w nieobecności wilgoci do temperatury pokojowej w celu zatrzymania reakcji. Półprodukt taki granuluje się i przetwarza w formach ogrzewanych w temperaturze ok. 120°C metodami typowymi dla tworzyw termoutwardzalnych. Gdy EPUR ma zbyt wysoką twardość to prasowanie jest już zbyt trudne.

Metoda reaktywnego powlekania podłoża polega na wymieszaniu dwóch składników i naniesieniu ich bezpośrednio na powlekane podłoże lub warstwę pośrednią. Żywotność

mieszanki w temperaturze pokojowej wynosi od ośmiu do szesnastu godzin, a utwardzanie zachodzi w ciągu dwóch minut w temperaturze 150°C [17] - [19].

3.2. Nanokompozyty poliuretanowe

Nanokompozyty polimerowe to dyspersje cząstek stałych o rozmiarach rzędu nanometrów w matrycy polimerowej. Ogólnie nanododatki możemy podzielić na:

- metale i związki metali;
- fulereny, nanorurki węglowe;
- ceramikę (krzemionka, hydroksyapatyt, krzemiany warstwowe).

Ze względu na rozmiar nanododatków i ich niezwykle rozwiniętą powierzchnię, powstają efekty, które nie są obserwowane w tradycyjnych kompozytach. Już niewielki dodatek nanonapełniacza, w ilości od 3 do 5% mas. często wystarcza do osiągnięcia oczekiwanych właściwości nanokompozytu. Nanododatki powodują zmianę właściwości mechanicznych (zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie), termicznych (zwiększenie wytrzymałości termicznej), optycznych, elektrycznych i innych.

W zależności od tego, ile wymiarów cząstek zdyspergowanych w polimerze jest rzędu nanometrów, wyróżniamy trzy typy nanocząstek:

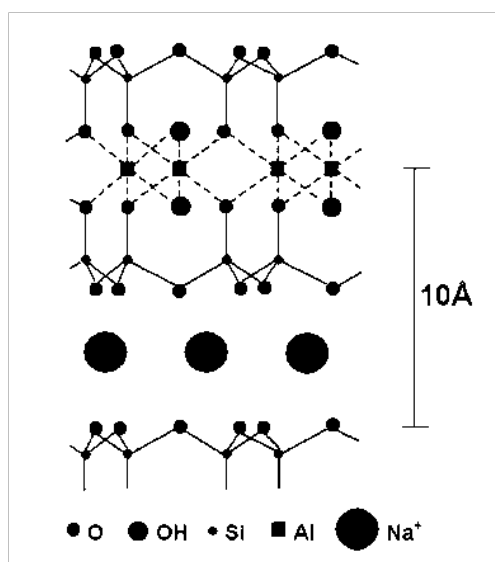
- jeśli wszystkie wymiary cząstek napełniacza są rzędu nanometrów to mamy wówczas do czynienia z izowymiarowymi nanocząstkami, takimi jak krzemionka;
- jeśli dwa wymiary są rzędu nanometrów a trzeci jest większy to tworzą się struktury wydłużone, jak na przykład nanorurki węglowe;
- jeśli tylko jeden wymiar jest w zakresie nanometrów to napełniacze mogą występować w postaci warstw o grubości od jednego do kilku nanometrów i długości od setek do tysięcy nanometrów.

Tabela 1. Rozmiary cząstek i wzory chemiczne przykładowych krzemianów trójwarstwowych [20].

Typ krzemianu warstwowego	Wzór chemiczny	Rozmiar cząstek [nm]
Montmorylonit	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	100÷150
Hektorit	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	200÷300
Saponit	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	50÷60

Przykładami tej ostatniej grupy są krzemiany warstwowe, które są najczęściej wykorzystywane do otrzymywania nanokompozytów. Przykładami tych krzemianów są takie minerały jak: montmorylonit, hektorit lub saponit. Ich wzory chemiczne i charakterystyczne parametry przedstawione zostały w tabeli 1.

Są one zbudowane z pakietów trójwarstwowych zawierających jedną warstwę oktaedryczną, umieszczoną pomiędzy dwiema warstwami tetraedrycznymi. Warstwa oktaedryczna jest zbudowana z tlenku glinu lub magnezu i połączona z dwiema zewnętrznymi, krzemowymi warstwami (tetraedrycznymi) poprzez wspólne atomy tlenu. Grubość pakietu wynosi ok. 1 nm a wymiary boczne mogą wahać się od 30 nm do kilku mikrometrów, zależnie od rodzaju krzemianu. Pakiety organizują się w stopy z regularnymi przestrzeniami między nimi (Rys. 12). Przestrzenie te nazywane są w literaturze „galerią”. Pomiedzy pakietami występują tzw. kationy międzypakietowe (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , $(\text{NH}_4)^+$). Poprzez wymianę jonową zastępuje się pierwotnie występujące w krzemianach kationy nieorganiczne przez organiczne kationy amoniowe lub fosfoniowe. W ten sposób nadaje się powierzchni krzemianów warstwowych charakter hydrofobowy i zwiększa się powinowactwo do polimeru. Jednocześnie zwiększa się odległość między warstwami np. z około 1 nm dla naturalnego montmorylonitu do 2÷3 nm w przypadku modyfikowanego związkami organicznymi.



Rys. 12. Schemat struktury montmorylonitu sodowego [21].

Jako matryce polimerowe w nanokompozytach z warstwowymi krzemianami wykorzystuje się zarówno polimery termoplastyczne jak i termoutwardzalne. Wśród termoplastycznych najczęściej poliolefiny, poliamidy (głównie PA6) i polistyren, natomiast

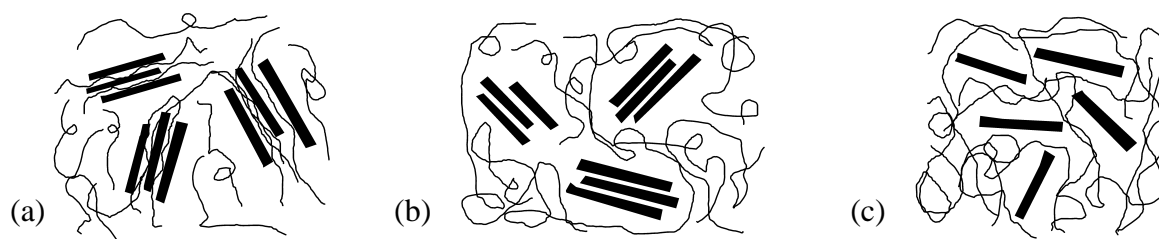
wśród termoutwardzalnych wykorzystuje się najczęściej żywice epoksydowe, poliuretany, polisiloksany i nienasycone żywice poliestrowe.

Nanokompozyty polimerowe można otrzymać jedną z trzech podstawowych metod [22]:

- zmieszanie stopionego polimeru z nanonapełniaczem (metoda w stopie);
- zmieszanie rozpuszczonego polimeru w rozpuszczalniku z nanonapełniaczem, a następnie odparowanie rozpuszczalnika (metoda rozpuszczalnikowa);
- zmieszanie nanonapełniacza z monomerami, a następnie zainicjowanie reakcji polimeryzacji (zwana metodą *in situ*).

Poprzez wprowadzenie glinokrzemianu warstwowego do matrycy polimerowej możemy otrzymać, w zależności od zastosowanej techniki, trzy typy układów:

- mikrokompozyt;
- nanokompozyt interkalowany;
- nanokompozyt eksfoliowany.



Rys. 13. Schemat trzech możliwych struktur układu polimer/glinokrzemian warstwowy: (a) struktura interkalowana, (b) mikrokompozyt (c) struktura eksfoliowana.

Jeżeli polimer nie wnika pomiędzy pakiety krzemianu (nie zachodzi interkalacja), a cząstki napełniacza są jedynie zdyspergowane w matrycy polimeru, otrzymany produkt jest mikrokompozytem (rys. 13 c).

Interkalowane struktury (rys. 13 b) powstają gdy niektóre łańcuchy polimerowe są uwiecznione między warstwami glinokrzemianu. Interkalacji towarzyszy niewielkie rozsuniecie się tych warstw.

Do eksfoliacji, czyli do całkowitego rozwarstwienia pakietów krzemianu (rys. 13 a) dochodzi pod wpływem czynnika interkalującego znacznych rozmiarów, który łatwo wnika między pakiety minerału. Wnikanie organofilowego polimeru jest ułatwione, gdy nanododatek jest modyfikowany przez zastąpienie występujących kationów międzypakietowych (najczęściej Na^+) na kationy alkiloamoniowe. Duże siły ścinające

podczas otrzymywania nanokompozytów np. przy użyciu wycłaczarki wieloślismakowej (metoda otrzymywania nanokompozytu ze stopu) sprzyjają eksfoliacji napełniacza warstwowego.

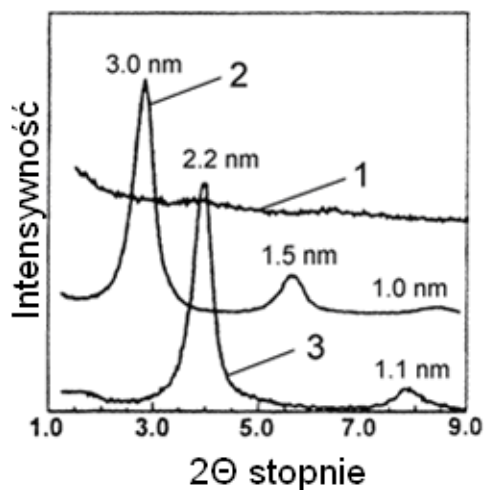
Struktura eksfoliowana cieszy się szczególnym zainteresowaniem z powodu maksymalnego wzajemnego oddziaływania między polimerem a napełniaczem. Cała powierzchnia warstw minerału jest dostępna dla łańcuchów polimeru. Skutkuje to najistotniejszą zmianą właściwości mechanicznych i fizycznych [20 – 24].

Najczęściej używaną i skuteczną techniką badania struktury postaci nanonapełniacza w nanokompozytach polimerowych jest dyfrakcja promieni X (XRD). Dyfrakcja promieni X pozwala na określenie odstępów pomiędzy strukturalnymi warstwami krzemianu, wykorzystując równanie Braggów:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

gdzie:

- n – rząd ugięcia, liczba całkowita, ale nie dość duża, ze względu na to, że $\sin \theta < 1$;
- λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego, taka że: $\lambda \leq 2d$;
- d – odległość międzypłaszczyznowa – odległość między płaszczyznami na których zachodzi rozproszenie;
- θ – kąt padania definiowany jako kąt między wiązką promieni pierwotnych, a płaszczyzną kryształu.



Rys. 14. Widma rentgenowskie nanokompozytów [23]: 1 - eksfoliowanego, 2- interkalowanego, 3 - z napełniaczem niekompatybilnym.

Wnikanie polimeru pomiędzy warstwy glinokrzemianu i jego rozwarstwianie powoduje poszerzenie galerii. Utworzenie nanokompozytu interkalowanego sygnalizuje zwiększenie wzajemnej odległości warstw. Struktury eksfoliowane nie wykazują pików w badaniach dyfrakcji promieni X. Za pomocą tego badania, przez wyznaczenie pików

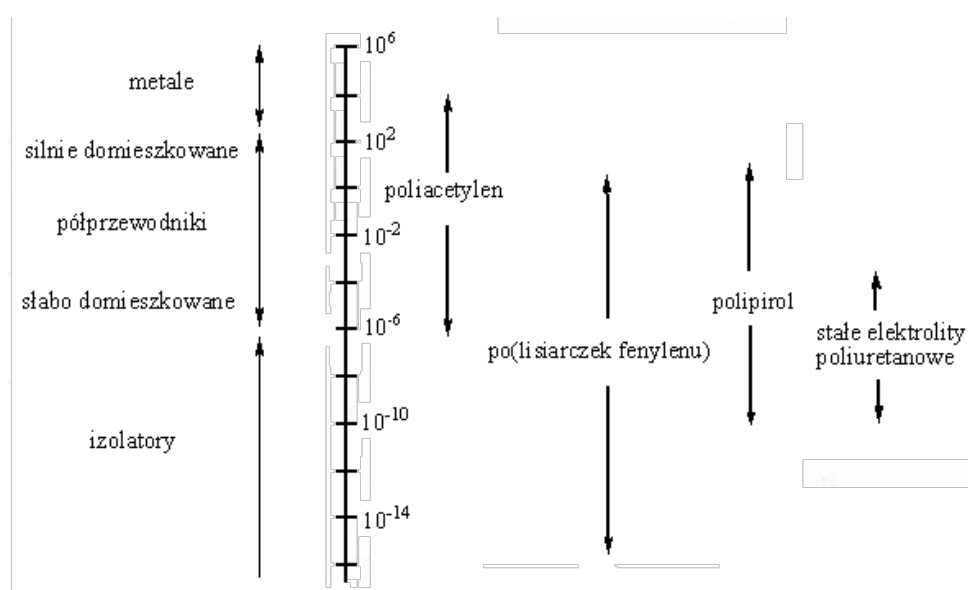
dyfrakcji rentgenowskiej, określa się rozstęp między warstwami krzemianowymi struktur interkalowanych. Brak pików wskazuje na całkowitą eksfoliację (rys.14) [23].

3.3. Polimery przewodzące.

3.3.1 Układy polimerowe elektroprzewodzące.

Większość polimerów organicznych jest dielektrykami o przewodności wynoszącej od 10^{-13} do 10^{-16} S/cm.

Przedstawiony poniżej rysunek 15 przedstawia orientacyjny podział materiałów na przewodzące, półprzewodzące i izolatory, w zależności od przewodnictwa elektrycznego.



Rys. 15. Przewodnictwo elektryczne różnych materiałów[11].

Przedstawicielami polimerów przewodzących, posiadających wiązania podwójne typu π w łańcuchu głównym, są poliacetylen, polifenylene, polipirol, polifenylenewinylene, politiofen i polianilina. Łańcuchy zawierające wiązania podwójne w wymienionych polimerach zapewniają dużą ruchliwość elektronów wewnątrz cząsteczki, łatwość usunięcia lub dostarczenia dodatkowego elektronu, czyli powstania nośnika ładunku.

Niestety polimery wymienione powyżej charakteryzują się małym przewodnictwem elektrycznym w ciemności mającym wartości rzędu 10^{-6} – 10^{-9} S/cm. Dopiero domieszkowanie takimi substancjami jak np. AsF_5 , SbF_3 , $AlCl_3$, $ZrCl_4$, $MoCl_5$ powoduje wzrost przewodnictwa o wiele rzędów wartości, osiągając w niektórych przypadkach poziom charakterystyczny dla metali. W wyniku domieszkowania powstają kompleksy z przenośnym ładunkiem elektrycznym, które wykazują niezależność przewodnictwa od temperatury lub

podobnie do metali, wzrost przewodnictwa z obniżeniem temperatury, dlatego technologia otrzymywania takich układów składa się z etapu syntezy odpowiedniego monomeru i domieszkowania polimeru.

Od lat 70 XX wieku są prowadzone prace, których celem jest uzyskanie większego przewodnictwa elektrycznego znanych polimerów, lub otrzymanie nowych elektroprzewodzących polimerów. Prace te koncentrują się głównie na syntezie polimerów przewodzących, posiadających układ sprzężonych wiązań podwójnych w łańcuchu głównym, bądź na modyfikacji znanych nieprzewodzących polimerów przez wprowadzenie do nich materiałów przewodzących (np. sadzy, proszku metalicznego lub soli nieorganicznych).

Polimery zawierające sprzężone wiązania podwójne są nierozpuszczalne i nietopliwe stąd wymagane jest domieszkowanie i przetwarzanie w stanie stałym. Pierwsze przewodzące polimery były one także nietrwałe na powietrzu i ich przewodnictwo elektryczne na powietrzu malało.

Opracowano już metody syntezy, modyfikacji lub domieszkowania, które pozwoliły na uzyskanie polimerów przewodzących o znacznie lepszych właściwościach przetwórczych i użytkowych. Metody te pozwoliły uzyskać materiały przewodzące zawierające zaledwie 0,5 – 3% domieszki, co nie powoduje jeszcze dużego pogorszenia właściwości mechanicznych i cieplnych otrzymanego polimeru i pozwala jeszcze uzyskać materiały przezroczyste.

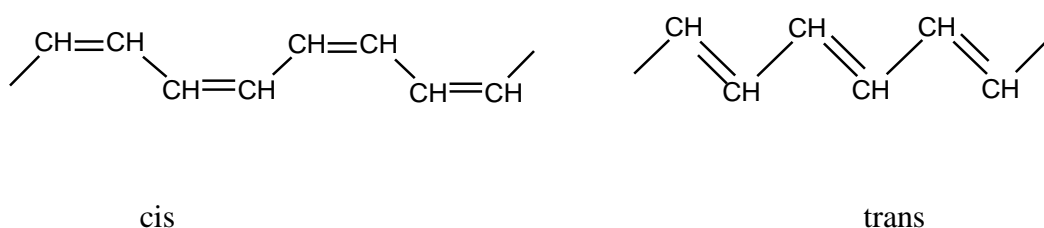
Polimerowe układy przewodzące można podzielić na następujące podgrupy [14]:

- Polimery zawierające układy sprzężonych wiązań podwójnych w łańcuchach głównych;
- Polimery z atomami metalu w łańcuchach głównych;
- Polimery zawierające układy wiązań sprzężonych otrzymane w wyniku reakcji na gotowych polimerach;
- Polimery zawierające heteroatomy sprzężone z innymi atomami w łańcuchu głównym
- Mieszaniny (kompozyty) polimerów z metalami;
- Biologiczne polimery półprzewodnikowe.

3.3.2. Podstawowe polimery przewodzące

3.3.2.1. Poliacetylen

Poliacetylen znany jest od dawna, jednak dopiero w drugiej połowie lat siedemdziesiątych XX wieku udało się otrzymać z niego dobrej jakości folie. Znanych jest wiele metod otrzymywania tego polimeru, jednak najczęściej otrzymuje się go prowadząc polimeryzację acetylenu wobec katalizatorów Zieglera – Natty (np. $\text{Ti}(\text{Obu})_4\text{-AlEt}_3$, 1:4). Gdy proces ten przebiega w niskiej temperaturze (-78°C) otrzymywany jest w większości izomer *cis*, natomiast w temperaturze podwyższonej (100°C) struktury *trans*.



Rys. 16. Wzory strukturalne izomerów poliacetyleny.

Izomer *trans* jest postacią termodynamicznie trwałą i bardziej interesującą z punktu widzenia właściwości elektrycznych.

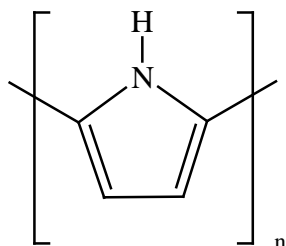
W celu poprawy przewodnictwa stosuje się domieszkowanie poliacetyleny na drodze umieszczenia w gotowej folii domieszki, lub umieszczając go w roztworze zawierającym odpowiednie jony albo jonorodniki. Jako dodatki można zastosować domieszki utleniające, jak chlorowce lub halogenki metali (np. I_2 , AsF_5 , FeCl_3 , BF_3), lub redukujące, jak metale alkaliczne i ich związki.

Przewodnictwo czystego poliacetyleny wynosi 10^{-4} S/cm (76% postaci *trans*) do 10^{-9} S/cm (75% postaci *cis*). Po domieszkowaniu przewodnictwo wzrasta do $10 - 10^3$ S/cm, a nawet w przypadku folii orientowanych może wynosić 10^5 S/cm, czyli jest wyższe niż dla wielu metali(np. $\text{Cu}=8 \times 10^5$ S/cm).

Istnieje możliwość zastosowania poliacetyleny w układach zamkniętych, jak np. akumulatory lub baterie, albo w elementach elektronicznych jak np. fotoogniwa. Przeszkodą w szerszym zastosowaniu tego tworzywa jest jego niestabilność w normalnych warunkach atmosferycznych.

3.3.2.2. Polipirol

Polipirol (PPY) jest jednym z najważniejszych polimerów przewodzących, charakteryzujący się znaczną trwałością, odpornością na warunki atmosferyczne i biokompatybilnością.



Rys. 17. Wzór strukturalny polipirolu.

Metodą otrzymywania polipirolu, o największym znaczeniu jest elektrochemiczna polimeryzacja, którą prowadzi się zwykle na elektrodzie platynowej, w roztworze odpowiedniego przeciwjonu.

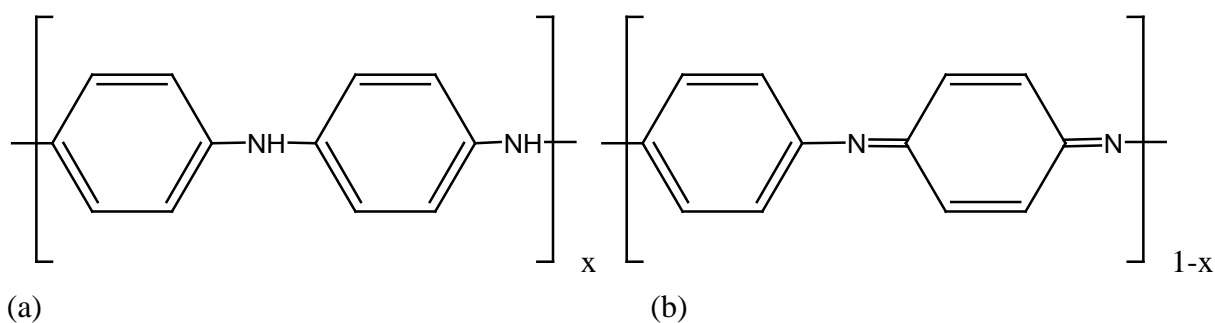
Otrzymane na elektrodzie folie mogą być również przeprowadzone na drodze elektrochemicznej ze stanu nieprzewodzącego (obojętnego) w przewodzący (utleniony) i odwrotnie.

Przewodzącym polipirolelem można modyfikować powierzchniowo inne polimery, jak np. folie otrzymane z PS, PVC i inne. W zależności od grubości warstwy naniesionego materiału przewodzącego otrzymane folie mogą być przezroczyste i antyelektrostatyczne. Proszek polipirolowy może być wykorzystany jako napelniacz przewodzący do innych polimerów.

Polimer ten wykazuje dużą trwałość, dlatego czysty polipirol jak i jego kopolimery są stosowane do otrzymywania kompozytów przewodzących z innymi polimerami. Kompozyty te, w przeciwieństwie do czystego polipirolu, mogą być przetwarzane tradycyjnymi metodami.

3.3.2.3. Polianilina

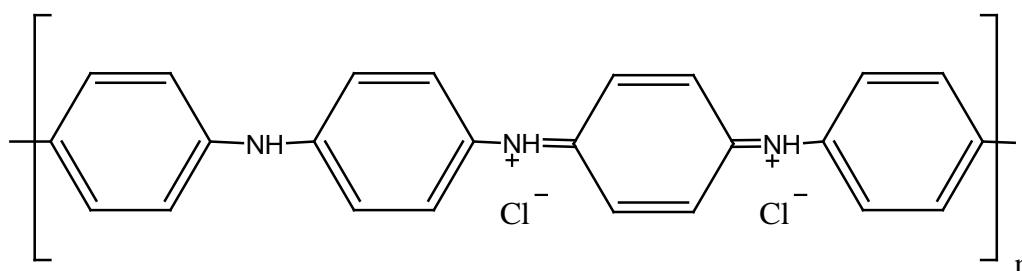
Polianilina (zwana również czernią anilinową) jest znana od XIX wieku jako barwnik, ale podobnie jak poliacetylen, badana od końca lat siedemdziesiątych ze względu na jej przewodność. Jest to jeden z najbardziej interesujących polimerów przewodzących ze względu na różnorodność form i przemian. Schematycznie przedstawia się ten polimer jako kombinację struktur utlenionych i zredukowanych.



Rys. 18. Struktura zredukowana (a) i utleniona (b) polianiliny.

gdy $x = 1$ mamy formę całkowicie zredukowaną, zwaną leukoemeraldyną, gdy $x = 0$, mamy formę całkowicie utlenioną zwaną penigraliną.

Najciekawsza jest jednak forma o $x = 0,5$, zwana emeraldyną. Jest ona izolatorem, jej przewodnictwo wynosi 10^{-10} S/cm ale może być protonowana i deprotonowana przez działanie odpowiednimi kwasami, dając polimer przewodzący. Na przykład działanie jednomolowym roztworem HCl przeprowadza ją w chlorowoderek emeraldyny posiadający przewodnictwo wynoszące 5 S/cm.

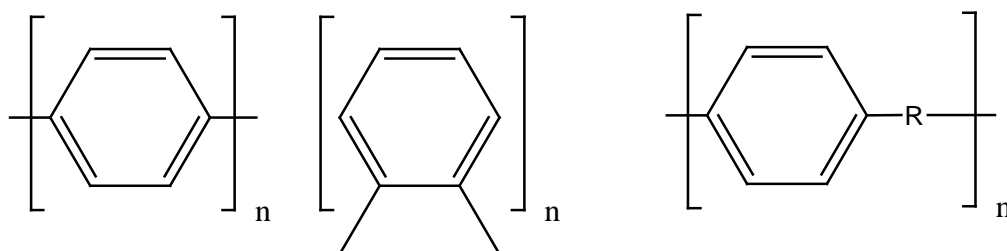


Rys. 19. Wzór strukturalny izomerów polianiliny w formie zwanej emeraldyną.

W odróżnieniu od innych polimerów, protonowaniu polianiliny, co powoduje wzrost przewodnictwa nie towarzyszy zmiana liczby elektronów w łańcuchu polimeru. Polianilina może być również utleniana przez różne domieszki jak np. FeCl_3 , NOPF_6 , SnCl_4 , co prowadzi do przewodnictwa o wartości około 1 S/cm.

3.3.2.4. Polifenyleny

Polifenyleny i ich pochodne stanowią ważną grupę polimerów przewodzących



Rys. 20. Wzór strukturalny polifenyleny i jego pochodnych.

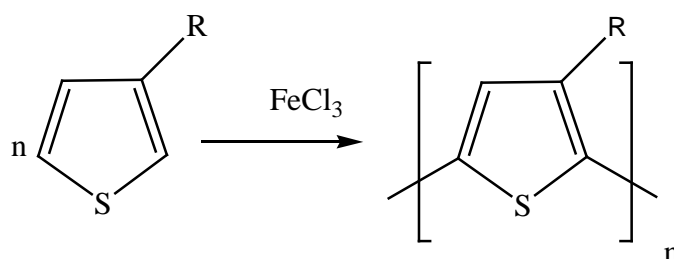
Poli(p-fenyleny) są polimerami liniowymi, sztywnymi i trudno rozpuszczalnymi. Przewodnictwo elektryczne tych materiałów wynosi od 10^{-15} do 5×10^2 S/cm. Przewodność czystego polimeru można zwiększyć domieszkując AsF_5 , SbF_3 , SbCl_3 lub Na, K i Li. W przeciwieństwie do poliacetylenu dodatek jodu i bromu nie poprawia przewodnictwa tego polimeru. Większe możliwości zastosowania użytkowego dają pochodne polifenylenów, jak np. poli(p-fenylenowinylen) (PPV), co wynika nie tylko z jego przewodnictwa elektrycznego, lecz z silnej elektroluminescencji i nieliniowych właściwości optycznych w połączeniu z dużymi możliwościami modyfikacji tych właściwości przez dobór odpowiednich podstawników pierścienia aromatycznego.

Dobrej jakości folie z poli(p-fenylenowinylen) otrzymuje się najczęściej w wyniku przemiany polimerowych prekursorów. Wiele podstawionych pochodnych tego polimeru jest rozpuszczalna i można je uzyskać oraz przetwarzać tradycyjnymi metodami.

3.3.2.5. Politiofeny

Politiofen (PT) i jego pochodne należą do grupy polimerów elektroprzewodzących, w tym szczególnie po domieszkowaniu. Charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną, niezłą trwałością chemiczną oraz rozpuszczalnością.

Otrzymuje się je podobnie jak polipirol, czyli na drodze elektrochemicznej lub chemicznej, między innymi z zastosowaniem halogenków metali przejściowych, np.:



Rys. 21. Wzór strukturalny politiofenu.

Czysty politiofen wykazuje przewodnictwo poniżej 10^{-9} S/cm, a po domieszkaniu, np. FeCl_4 , osiąga 10^2 S/cm. Do najważniejszych jego pochodnych należą poli(3-alkilotiofeny). Są one rozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach organicznych, zarówno w formie nie domieszkowanej jak i domieszkowanej [6],[11].

3.3.2.6. Polimery przewodzące jonowo .

Polimery tego typu przewodzą prąd dzięki ruchowi jonów w matrycy polimerowej, podobnie jak to ma miejsce w roztworach elektrolitów, i dlatego są nazywane elektrolitami stałymi. Posiadają one grupy jonowymienne (np. sulfonową, przykładem takiego polimeru jest Nafion®, jest to kopolimer kwasu nadfluoro-3,6-diokso-4-metylo-7-oktenosulfonowego i politetrafluoroetyleny) lub grupy elektrodonorowe, zdolne do wiązania kationów (tu przykładem jest poli(glikol etylenowy), zawierający w łańcuchu atomy tlenu, posiadający dwie wolne pary elektronowe).

W większości polimerów przewodzących jonowo elementem odpowiedzialnym za przewodnictwo jest kation, poruszający się skokowo pomiędzy grupami elektronodonorowymi. Temu ruchowi ładunku towarzyszy, zgodnie z zasadą zachowania elektroobojętności, ruch anionu w przeciwną stronę. Stąd wynika logiczna zależność pomiędzy przewodnictwem tych polimerów, a temperaturą. Wyższa temperatura zmniejsza lepkość polimeru, zwiększa ruchliwość jonów, a zatem poprawia przewodnictwo. Wpływ na przewodnictwo polimeru ma też stężenie soli, będącej elektrolitem, podobnie jak w klasycznych roztworach elektrolitów. Najszersze możliwości zastosowania tych polimerów wiążą się z wykorzystaniem ich w chemicznych źródłach energii zamiast elektrolitów ciekłych. Podobnie jak roztwory elektrolitów, polimery jonowe są charakteryzowane przez liczbę jonową i ruchliwość jonową. Im wyższe są te parametry i wynikające z nich przewodnictwo, tym lepsze są parametry ogniw, w których te elektrolity pracują. Typowe wartości przewodnictwa tych polimerów nie są wysokie, jeśli przewodnictwo jest wyższe od $10^{-2} - 10^{-3}$ S/m mówimy o przewodnikach superjonowych .

Polimery przewodzące jonowo są otrzymywane na drodze chemicznej syntezy (np. przez polikondensacje dioli) i przewodnictwo uzyskują w kontakcie z elektrolitem, np. solą litu.

Są one stosowane przede wszystkim jako elektrolit. Ich wysoka lepkość powoduje, że w wielu zastosowaniach sprawdzają się lepiej niż elektrolity oparte na tradycyjnie stosowanych rozpuszczalnikach. Szczególnie jest to istotne w ogniwach litowych, gdzie oprócz parametrów elektrochemicznych w znacznym stopniu liczy się bezpieczeństwo użytkowania, w tym możliwość eksplozji czy wycieku. Stosuje się wtedy np. poli(glikol etylenowy).

3.3.3. Zastosowania polimerów przewodzących.

Polimer przewodzący może znaleźć wiele zastosowań jako przewodniki i półprzewodniki w przemyśle elektrycznym i elektrotechnicznym oraz w optoelektronice. np. do budowy baterii i kondensatorów. Można będzie wykonać z nich powłoki przewodzące. Właściwości przewodzącego nanokompozytu poliuretanowego mogą zostać wykorzystane w filtrach oczyszczających powietrze, czujnikach wilgotności, w konstrukcji komputerów, drukarek.

Bardzo obiecująca jest perspektywa budowy plastycznych baterii i kondensatorów, gdzie będzie można wykorzystać procesy utleniania i redukcji polimerów (domieszkowanie oraz proces w stosunku do niego odwrotny) [55].

Przewodnictwo polielektrolitów osiąga wartości z zakresu 10^{-4} - 10^{-5} S/cm (zakres typowy dla półprzewodników), dzięki czemu mogły znaleźć zastosowanie jako elektrolity stałe w ogniwach elektrochemicznych oraz jako membrany półprzewodzące. Polielektrolity stosowane są także jako wymiennicze jonowe. Mogą zostać wykorzystane w filtrach oczyszczających powietrze, czujnikach wilgotności, w konstrukcji komputerów, drukarek. Znajdują także zastosowanie w podeszwach obuwia przewodzącego i antyelektrostatycznego. Polimery przewodzące jonowo, po związaniu w nich substancji selektywnie kompleksujących jony, mogą też być stosowane jako membrany znajdujące zastosowanie np. w elektrodach jonoselektywnych (ISE) czy też wykorzystywane do selektywnej ekstrakcji jonów z roztworów (np. w celu odzysku jonów cennych metali z odpadów lub w celu ochrony środowiska). Ponadto niektóre polimery przewodzące jonowo(np. Nafion®)można stosować w ogniwach paliwowych w roli membrany oddzielającej przestrzeń katodową od anodowej (z zapewnionym transportem jonów) bądź w roli elektrolitu [25].

Polimery, których przewodność elektryczna zmienia się pod wpływem oświetlenia - polimery fotoprzewodzące - są powszechnie stosowane jako fotoreceptory w kserografach. W kserografach przewodzące polimery zastąpiły używany dawniej mało skuteczny selen, którego pyłki były szkodliwe dla zdrowia. Zależność przewodności elektrycznej od temperatury umożliwia wykorzystanie przewodzących polimerów do budowy termometrów. Cienkie lub porowate warstwy niektórych polimerów przewodzących mogą zmieniać swoją przewodność elektryczną pod wpływem atomów osiadających na ich powierzchni. Jest to spowodowane uwalnianiem lub wiązaniem nośników prądu przez te atomy. Takie warstwy stosowane są jako czujniki wykrywające różne gazy. Tego typu czujniki sprzężone z komputerem, wyposażonym w odpowiednie oprogramowanie, potrafią wykrywać minimalne ilości niebezpiecznych gazów, a nawet rozróżniać zapachy. Zbudowane zostały

również akumulatory, ogniwa słoneczne i tranzystory, w których zastosowano przewodzące polimery. Duże nadzieje wiąże się z budową diod wysyłających światło, w których element świecący stanowi warstwa przewodzącego polimeru umieszczona między elektrodami połączonymi ze źródłem zasilania. Matryce złożone z milionów takich diod mogą w niedalekiej przyszłości stanowić naprawdę płaskie i elastyczne ekrany odbiorników telewizyjnych i komputerów. Ekrany te z łatwością można by zawieszać na ścianie, a po użyciu bezpiecznie zwinąć w rolkę.

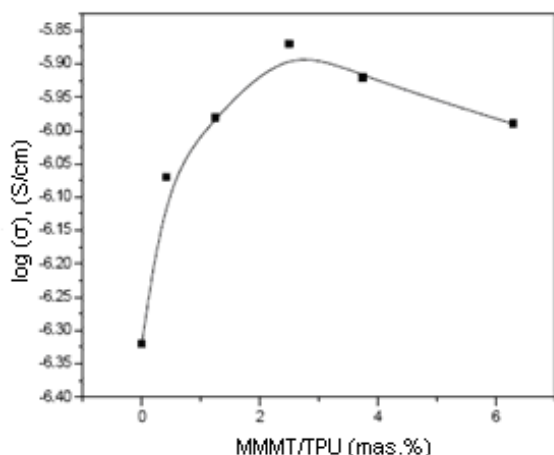
3.3.4. Charakterystyka znanych stałych przewodzących układów poliuretanowych.

W tym podrozdziale przedstawione zostaną sposoby syntezy przewodzących poliuretanów, struktura oraz ich właściwości mechaniczne i termiczne jakie zostały przedstawione w literaturze naukowej.

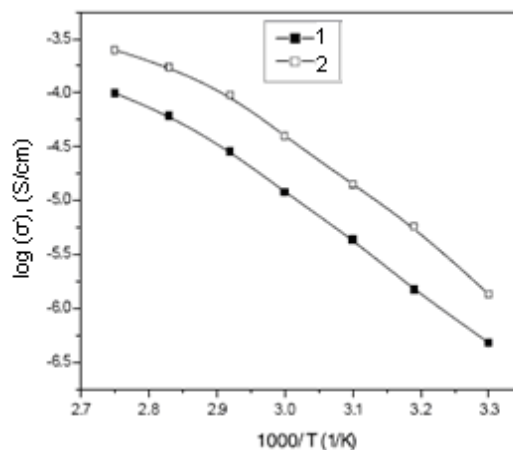
W pracy zespołu badaczy z Chin [24] otrzymano i zbadano właściwości stałych przewodzących kompozytów poliuretanowych oraz żelowych przewodzących kompozytów poliuretanowych. W strukturę usieciowanego poliuretanu zawierającego grupy eterowe otrzymanego z izocyjanianu zawierającego 3 grupy NCO (TMP-TDI) oraz glikolu polietylenowego (PEG), wprowadzono modyfikowany montmorylonit (MMMT) i sól LiClO_4 .

Na rysunku 21 przedstawiono uzyskane wyniki przewodnictwa jonowego w temperaturze 30°C . Przewodnictwo jonowe stałego elektrolitu poliuretanowego zawierającego jony Li wynosiło $4,8 \times 10^{-7}\text{S/cm}$. Po wprowadzeniu MMMT do układu taki kompozyt na bazie stałego elektrolitu polimerowego charakteryzował się przewodnictwem jonowym wynoszącym $1,6 \times 10^{-6}\text{S/cm}$, gdzie zawartość MMMT wynosiła 2,5%mas.

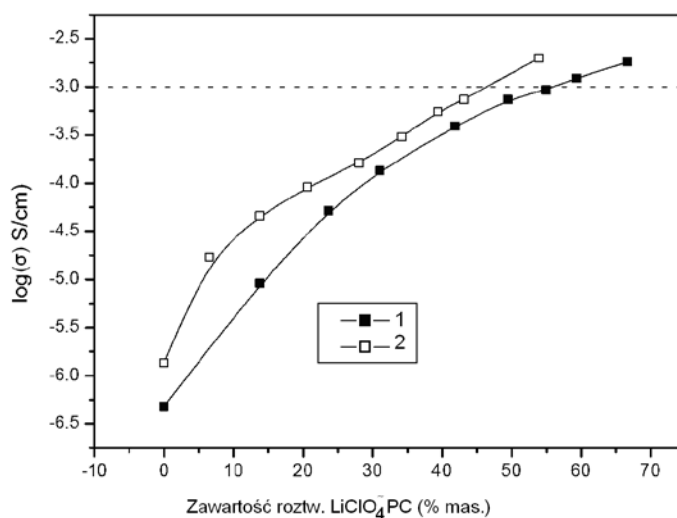
Wyniki przewodnictwa jonowego w temperaturze 30°C dla żelowych elektrolitów poliuretanowych oraz dla żelowych przewodzących kompozytów poliuretanowych przedstawia rysunek 23. Największą wartość przewodnictwa jonowego wynoszącą 10^{-3}S/cm zanotowano dla kompozytu żelowego uzyskanego z mniejszej ilości PC kiedy wprowadzono MMMT [24].



Rys. 21. Zmiana przewodnictwa jonowego dla układu TPU/ MMT/LiClO₄ w 30°C dla zawartości MMT w TPU wynoszącym 2,5% [24].



Rys. 22. Zmiana przewodnictwa jonowego dla stałych elektrolitów poliuretanowych (1) (TPU/LiClO₄) oraz stałych przewodzących kompozytów poliuretanowych (2) (TPU/ MMT/LiClO₄) o zawartości MMT w TPU wynoszącym 2,5% w zależności od temperatury [24].



Rys. 23. Zmiana przewodnictwa jonowego dla żelowych elektrolitów poliuretanowych (1) (TPU/ LiClO₄) oraz żelowych przewodzących kompozytów poliuretanowych (2) (TPU/ MMT/LiClO₄) o zawartości MMT w TPU wynoszącym 2,5% w zależności od zawartości 1,5 M LiClO₄ w roztworze PC [24].

W jednej z prac [29] otrzymano kompozyty elektrolitów polimerowych składające się z reszt metyleno bis(cykloheksaizocyanianu) (H₁₂MDI) oraz glikolu polietylenowego. Reakcję prowadzono w rozpuszczalniku (DMF), a następnie po wylaniu roztworu do szklanego naczynia odparowywano rozpuszczalnik otrzymując błony z elastomeru. Podobnie jak

w poprzedniej pracy elastomer domieszkowano jonami litu, które wprowadzano poprzez pęcznienie polimeru w roztworze 1M LiClO₄ w węglanie propylenu (PC) i następnie jego osuszenie. Spęczniany polimer zawierał 35% elastomeru i 65% LiClO₄/PC. Polarny rozpuszczalnik w tym przypadku polepsza ruchliwość jonów i ich wymieszanie z elastomerem oraz jest zarazem plastyfikatorem polimeru, ale dodatek jego pogarsza właściwości mechaniczne tworzywa [29].

X. Huang, T. Ren, X. Tang [30] otrzymali przewodzące poliuretanoakrylany (PUA) nową metodą – polimeryzacji emulsyjnej. Polimer ten otrzymano z 2,4-diizocyjanianu toluilenu (TDI), oligo(oksypropyleno)diolu (PPG), 2-hydroksyetylometakrylanu (2-HEMA) i oligo(oksyetyleno)diolu (PEG) oraz dibutylołaurynianu cyny. Jony litu wprowadzono poprzez zanurzenie polimeru w roztworze 1M LiClO₄ w PC (węglanie propylenu)[30].

W jednej z prac dotyczących przewodzących poliuretanów przedstawiono właściwości elektrolitów polimerowych otrzymanych z termoplastycznego poliuretanu (TPU – PEG2000 i TPU – PEG400) zmieszanych z poli(tlenkiem etylenu) i z roztworem LiClO₄ w PC oraz PC/EC. Jonomery te poddano badaniom przewodnictwa jonowego oraz elektrochemicznej stabilności elektrolitu. Uzyskane przewodnictwa jonowe tych układów zawierały się w przedziale od 10⁻⁴ do 10⁻³ S/cm w temperaturze pokojowej. Najlepszy wynik uzyskany wynosił 1,6 · 10⁻³ S/cm w temperaturze pokojowej dla układu TPU/PEO - LiClO₄ w PC. Za pomocą woltamperometrii z liniowo zmieniającym się potencjałem (LSV) i cyklicznej woltamperometrii (CV) stwierdzono, że te kompozyty mają dobrą stabilność elektrochemiczną pracując przy napięciu 5,5V i dobrą odwracalność kinetyczną Li [31].

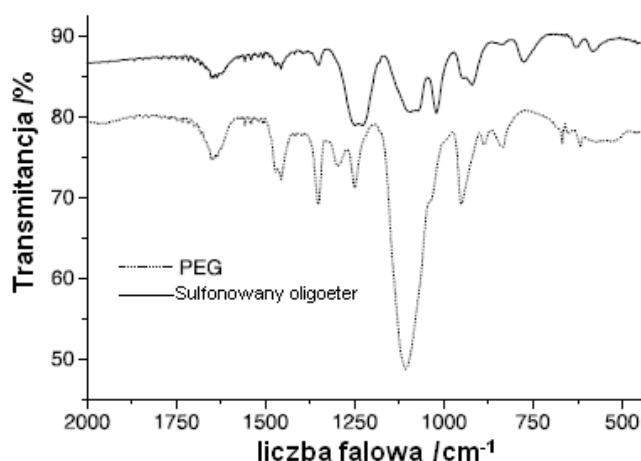
W innej pracy [32] badano przewodnictwo jonowe dla kompleksu poliuretan/sulfonowany oligoeter. Potrzebny do badanego układu poliuretan otrzymano przeprowadzając syntezę z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) oraz glikolu polietylenowego (PEG) o ciężarze cząsteczkowym 1000. Jako przedłużacz łańcuchów zastosowano butanodiol (BDO). Stosunek molowy tych komponentów (PEG:MDI:BDO) wynosił 1:3:2, PEG dodano do MDI (obydwa substraty stosowano jako roztwór w N,N'-dimetyloacetamidzie (DMA)). Układ ten mieszano w temperaturze 75°C przez 4 godziny. Następnie dodano butanodiol rozpuszczony w DMA i prowadzono reakcję w roztworze przez 30 minut. Tak otrzymany materiał suszono pod próżnią przez 48 godzin w temperaturze 60°C.

Sulfonowany oligoeter (SPEG) otrzymano dodając kwas chlorosulfonowy do PEG w stosunku molowym 2,3:1. Substraty te rozpuszczono w chloroformie, PEG miał ciężar cząsteczkowy 400 lub 600. Związki te mieszano przez 2 godziny w temperaturze pokojowej,

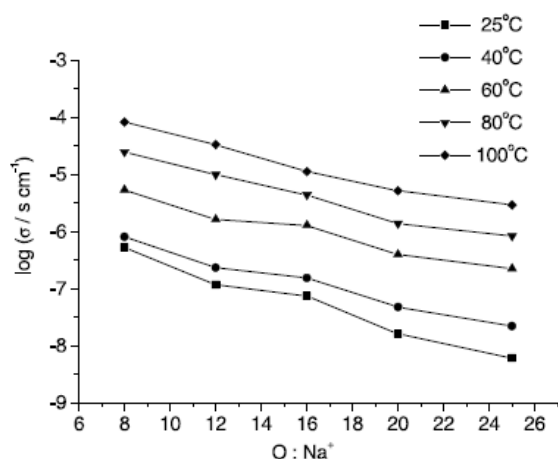
następnie ochłodzono do 5°C i dodano do mieszaniny bezwodny alkohol. Roztwór nasycono NaOH aż do zobojętnienia roztworu. Z układu usunięto rozpuszczalnik pod próżnią.

Następnie sulfonowany oligoeter i prepolimer uretanowy rozpuszczono w odpowiednich ilościach w DMA zmieszano i wylano na płytkach teflonowych aby otrzymać gotowe próbki sulfonowanego poliuretanu (SPU). Rozpuszczalnik odparowywano w 60°C przez 24 godziny przy obniżonym ciśnieniu, a następnie wygrzewano w 70°C przez 48 godzin.

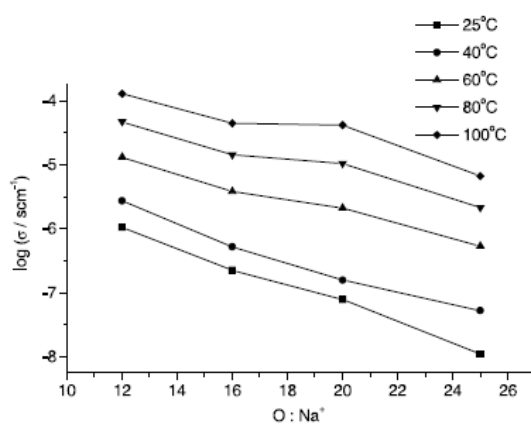
Strukturę sulfonowanego oligoeteru zbadano za pomocą spektroskopii FT-IR. Otrzymane widma przedstawia rysunek 24. W otrzymanych widmach zaobserwowano drgania rozciągające pochodzące od grupy S-O-C przy częstotliwości 1020 cm^{-1} oraz od grupy O-SO₂-O przy 1235 cm^{-1} . Te ugrupowania powstały w wyniku sulfonowania glikolu polietylenowego przy pomocy HClSO₃.



Rys. 24. Widmo FTIR dla PEG i sulfonowanego oligoeteru [32].



Rys. 25. Wpływ stosunku O:Na⁺ na przewodnictwo jonowe w różnych temperaturach w przypadku serii SPU- 400 [32].



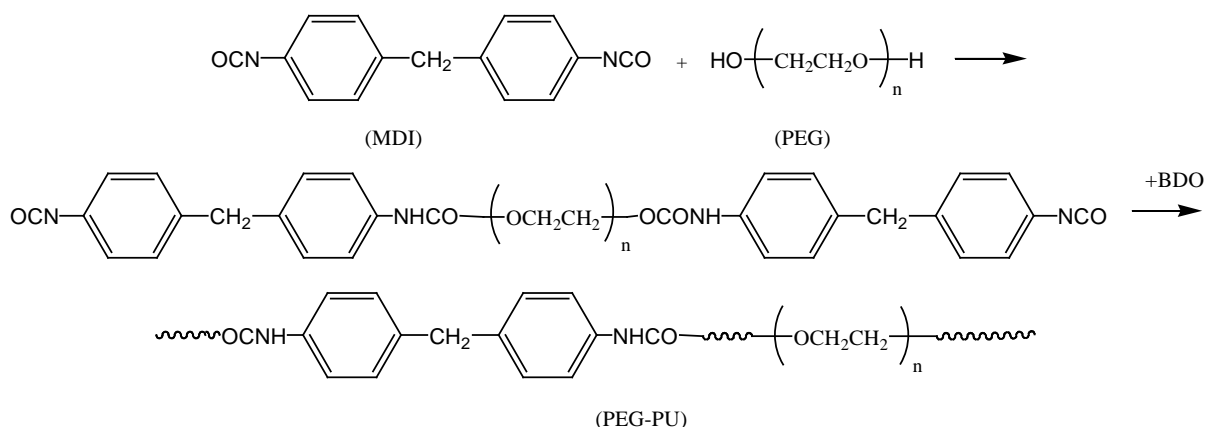
Rys. 26. Wpływ stosunku O:Na⁺ na przewodnictwo jonowe w różnych temperaturach w przypadku serii SPU- 600 [32].

Rysunki 25 oraz 26 przedstawiają wpływ stosunku O:Na⁺ na przewodnictwo jonowe serii SPU-400 i SPU-600 w różnych temperaturach. Zaobserwowano, że przewodnictwo jonowe rośnie wraz ze zmniejszeniem stosunku O:Na⁺, oraz wraz ze wzrostem temperatury. Wartości przewodnictwa są rzędu 10⁻⁶ S/cm w temperaturze pokojowej do 10⁻⁵ S/cm w temperaturze 60°C [32].

W publikacji [33] M. Digar, Ten-Chin Wen przedstawili elektrolity polimerowe otrzymane z mieszanin polimerowych oraz LiClO₄ i węgla propylenu (PC). Mieszaniny te zawierały LiClO₄ w odpowiedniej ilości. Mieszanina polimerowa składała się z termoplastycznego poliuretanu (TPU) oraz poliwinylometyloeteru (PVME) i dodanego do tego układu węgla propylenu. TPU otrzymano z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) oraz z mieszaniny glikolu polipropylenowego (PPG) i glikolu politetrametylenowego (PTMG) w stosunku 1:1. poliuretan ten usieciowano etylenodiaminą (EDA). Przewodnictwo jonowe dla układu TPU/PVME zmieszanego w stosunku 4:1 zawierającego 1,5 mmol/g LiClO₄ oraz 40%PC jest rzędu 10⁻⁴ S/cm.[33].

W publikacji [34] przedstawiono wpływ struktury poliuretanu na morfologię i przewodnictwo jonowe badanego stałego elektrolitu. Do otrzymania poliuretanu wykorzystano 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI) oraz glikol polietylenowy (PEG) o ciężarze cząsteczkowym 1000. Jako przedłużacz łańcuchów zastosowano butanodiol (BDO).

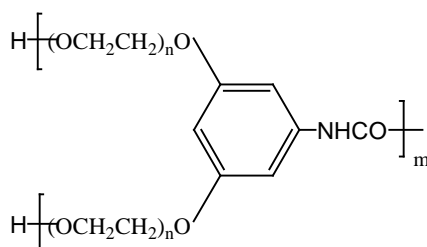
Liniowy poliuretan otrzymano za pomocą dwuetapowej syntezy zgodnie z poniższym schematem przedstawionym na rysunku 27:



Rys. 27. Schemat syntezy liniowego poliuretanu (LPU) [34].

Prepolimer ten charakteryzował się ciężarem cząsteczkowym wynoszącym 4500g/mol. Otrzymany poliuretan liniowy charakteryzował się temperaturą zeszklenia temperaturą zeszklenia T_g mającą wartość około 88°C.

Badano również poliuretany rozgałęzione. Strukturę rozgałęzionego poliuretanu przedstawia rysunek 28.



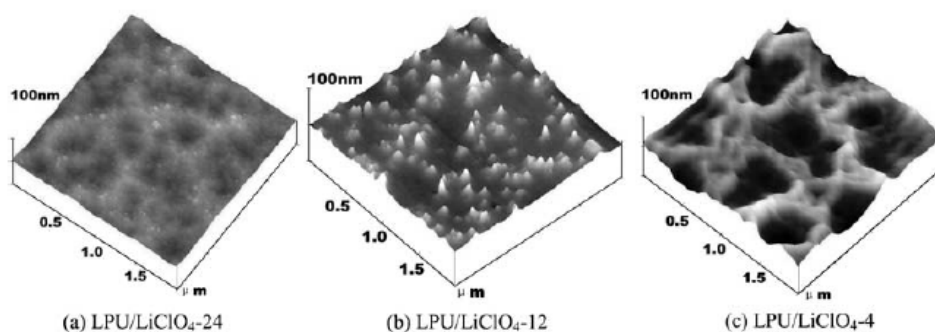
Rys. 28. Struktura rozgałęzionego poliuretanu [34].

Otrzymany prepolimer posiadał ciężar cząsteczkowy o wartości 7800g/mol, a otrzymany poliuretan rozgałęziony charakteryzował się temperaturą zeszklenia wynoszącą 42°C.

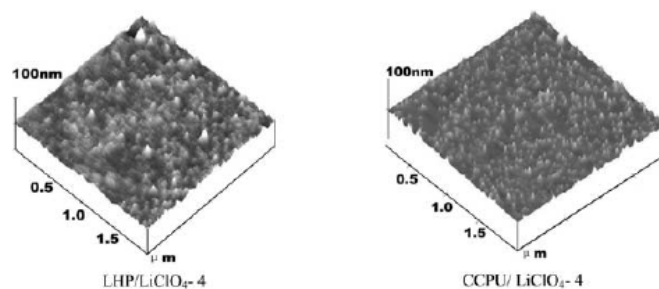
Usieciowany poliuretan zsyntezowano z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) i glikolu polietylenowego (PEG), oraz metakrylanu 2-hydroksyetylenowego (2-HEMA) w trójstopniowym procesie. Ciężar cząsteczkowy otrzymanego prepolimeru miał wartość 3000g/mol a otrzymany poliuretan charakteryzował się temperaturą zeszklenia wynoszącą 60°C.

W celu otrzymania stałego elektrolitu polimerowego liniowy poliuretan lub mieszaninę liniowego (30%mas.) i rozgałęzionego (70%) poliuretanu oraz LiClO₄ rozpuszczono w węglanie propylenu (PC) i następnie odlano błony elektrolitu poliuretanowego. Liniowy poliuretan oznaczono jako LPU, a mieszaninę liniowego z rozgałęzionym oznaczonym jako LHPU. W przypadku usieciowanego polimeru, który się nie rozpuszcza w PC, zanurzono błony tego poliuretanu w roztworze LiClO₄ w PC, a następnie odparowano z nich rozpuszczalnik. Dla tego typu elektrolitu polimerowego zastosowano oznaczenie CCPU [34].

Otrzymane układy poddano badaniom mikroskopii sił atomowych (AFM). Poliuretan wykonany z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) oraz glikolu polietylenowego (PEG) o ciężarze cząsteczkowym 1000. Jako przedłużacz łańcuchów zastosowano butanodiol (BDO). Polimer ten był domieszkowany LiClO₄.



Rys. 29. Trójwymiarowy obraz AFM dla układu LPU/LiClO₄ [34].

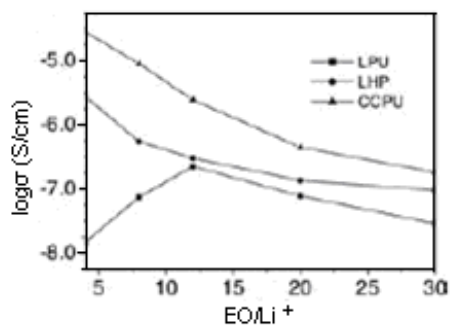


Rys. 30. Trójwymiarowy obraz AFM dla układu LHPU/LiClO₄ oraz CCPU/LiClO₄ [34].

Mikroskopie tą wykorzystano do analizy morfologii poliuretanu z różną zawartością soli. Na rysunku 29 przedstawiono obraz AFM kompleksów LPU/LiClO₄ o różnej zawartości soli. Rysunek 29a przedstawia typową morfologię dla układu LPU/LiClO₄-24. Liczba ta oznacza stosunek tlenu eterowego do litu (EO/Li⁺). Widoczne na zdjęciu jasne agregaty pochodzą od sztywnych segmentów i są rozproszone w miękkich segmentach (czarne na zdjęciu) wraz ze wzrostem stężenia soli zaobserwowano istotne zmiany w morfologii powierzchni. Wzrost stężenia soli spowodował początkowo obniżenie zawartości segmentów sztywnych najniższa dla układu LPU/LiClO₄-12(rys. 29b), a następnie zaczęły się pojawiać różnorodne rodzaje agregatów (rys. 29c). Na rysunku 30 przedstawiono obraz powierzchni dla układów LHPU i CCPU. Zawierają one mniej segmentów sztywnych w porównaniu do liniowego poliuretanu. Zawartość tych segmentów wpłynęła na uzyskane wartości przewodnictwa, które spada wraz ze wzrostem zawartości segmentów sztywnych w polimerze.

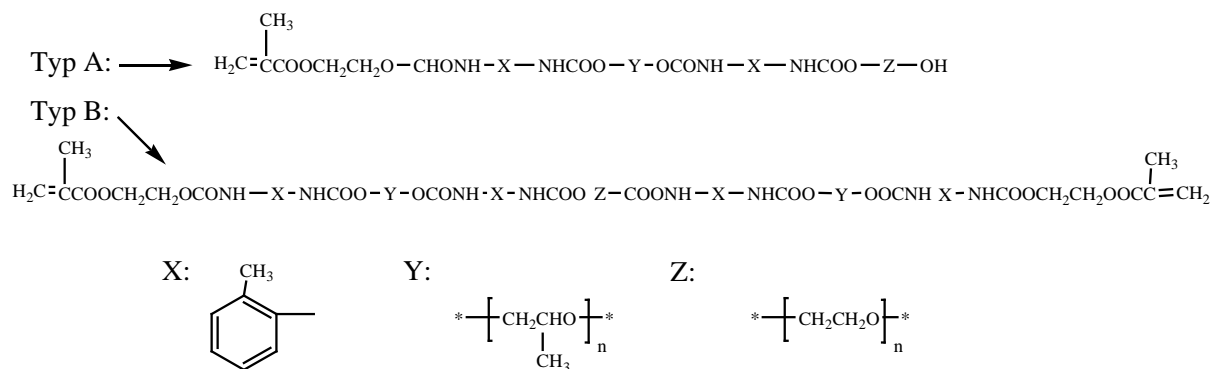
W przypadku układu elektrolitu, którego matryca zawierała liniowy poliuretan najlepsze przewodnictwo miała próbka o oznaczeniu LPU/LiClO₄-12 i wynosiło ono $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$, gdzie stosunek tlenu eterowego do litu (EO/Li⁺) wynosił 12. W przypadku układu zawierającego mieszaninę liniowego PU z rozgałęzionym o symbolu LHPU oraz usieciowanego polimeru (CCPU) uzyskano najwyższą wartość przewodnictwa wynoszącą odpowiednio $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ i $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ dla EO/Li⁺ wynoszącego 5 [34].

Zostały także przeprowadzone badania spektroskopii impedancyjnej. Uzyskane wyniki przedstawia wykres 31.



Rys. 31. Wpływ stosunku molowego EO/Li⁺ na przewodnictwo jonowe systemu poliuretan/LiClO₄ [34].

W innym doniesieniu literaturowym [35] przedstawiono wpływ stężenia domieszkowanej soli w poliuretanie na jego właściwości. Poliuretan zsyntezowano z 4,4'-diizocyjanianu toluilenu (TDI) i glikolu polipropylenowego (PPG), oraz metakrylanu 2-hydroksyetylenowego (2-HEMA) w trzystopniowym procesie. Jako pierwszą przeprowadzono reakcję dwóch moli TDI z jednym molem PPG otrzymując łańcuchy zakończone grupami izocyjanianowymi. Następnie dodano jeden mol metakrylanu 2-hydroksyetylenowego (2-HEMA). W ostatnim etapie dodawano glikol polietylenowy (PEG) aż do zniknięcia piku pochodzącego od grup NCO (2270cm^{-1}) w spektroskopii IR. Uzyskano dwie struktury PEG-UA (poliuretanu akrylowego modyfikowanego PEG) przedstawione na rysunku 32.



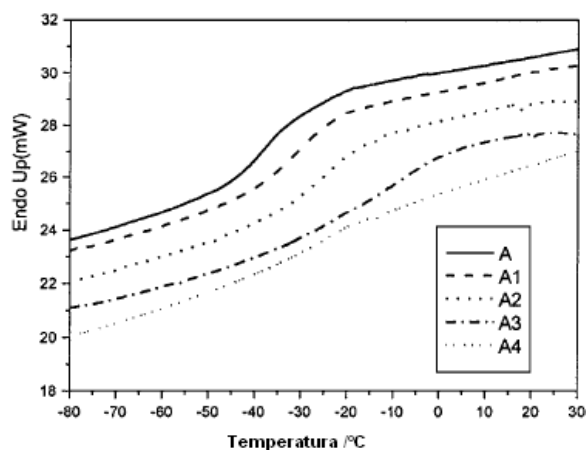
Rys. 32. Struktura molekularna PEG-UA [35].

Następnie otrzymano elektrolity polimerowe poprzez zanurzenie błon usieciowanego poliuretanu w roztworze LiClO_4 w dimetyloformamidzie o składach przedstawionych w tabeli 2.

Tabela 2. Stężenie soli w różnych próbkach [35].

Próbka	Stężenie LiClO_4 [%]	O:Li LiClO_4^+	T_g °C
A	0	-	-36.901
A1	4,2	35:1	-30.492
A2	8,1	20:1	-23.688
A3	15	8,8:1	-15.405
A4	21,6	5,7:1	-26.488
A5	26	4,4:1	-

Badania różnicowej kalorymetrii skaningowej otrzymanych poliuretanów przedstawia rysunek 34 i tabela 2. Temperatura zeszklenia (T_g) próbki A4 jest niższa niż próbki A3. Wpływ na T_g ma zawartość segmentów miękkich i soli w polimerze. Początkowo jony soli występują w postaci wolnej koordynowane przez tlen eterowy, co obniża temperaturę zeszklenia. W przypadku próbki A4 (zawartość soli wynosi 22%mas.) tlen koordynujący kationy został wyczerpany i wtedy kationy tworzą pary jonowe, co powoduje usztywnienie segmentów miękkich [35].



Rys. 33. Krzywe DSC dla elektrolitów PU o różnej zawartości soli [35].

W innej z prac [36] do otrzymania poliuretanu wykorzystano 4,4'-diizocyanian difenylometanu (MDI) oraz polikaprolaktonodiol (PCL), jako przedłużacz łańcuchów zastosowano 1,4-butanodiol (BDO). Składniki dodano w stosunku molowy wynoszącym 5:1:4 dla MDI:PCL:BDO. Zawartość segmentów sztywnych wynosiła 30% mas. Zastosowano trzy rodzaje dodatków: wielowarstwowe nanorurki węglowe, polipirol (PPY) i PPY pokryty nanorurek węglowych pokrytych polipirolem. Otrzymywano błony kompozytów nanorurki-PU (oznaczonych PM1, PM2 i PM5), polipirol - PU (oznaczone PP5), nanorurki pokryte polipirolem - PU (PPM5) i nanorurki – polipirol - PU (PMP22). Dodatki te zostały rozproszone w roztworze DMF poprzez mieszanie ultradźwiękowe w ciągu jednej godziny. Następnie dodano poliuretan i mieszano mieszaninę w reaktorze w ciągu godziny. Błony otrzymano poprzez odlanie ich na płytkach Petriego i odparowanie rozpuszczalnika. Próbkę nanorurki–polipirol-PU (PMPC22*) otrzymano poprzez polimeryzację in-situ pirolu na powierzchni kompozytu nanorurki - PU (PM2), zastosowano tu proces chemicznej utleniającej polimeryzacji [36].

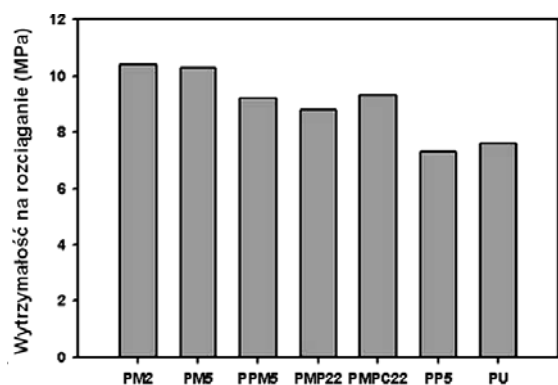
Wykonane zostały widma FT-IR dla układów zawierających: modyfikowane chemicznie nanorurki węglowe, polipirol i mieszaniny nanorurki – polipirol . Stwierdzono obecność

charakterystycznych pasm dla grup występujących w tych kompozytach. Zaobserwowano pasma przy 3440 cm^{-1} (OH rozciągające), 1637 cm^{-1} (C=O rozciągające) i 1182 cm^{-1} (C-C-O rozciągające) pochodzące od modyfikowanych nanorurek węglowych. Charakterystyczne pasma dla polipirolu to drgania płaskie grup C-H, i rozciągające C-N przy częstotliwościach 1546 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} i 1045 cm^{-1} oraz 1184 cm^{-1} .

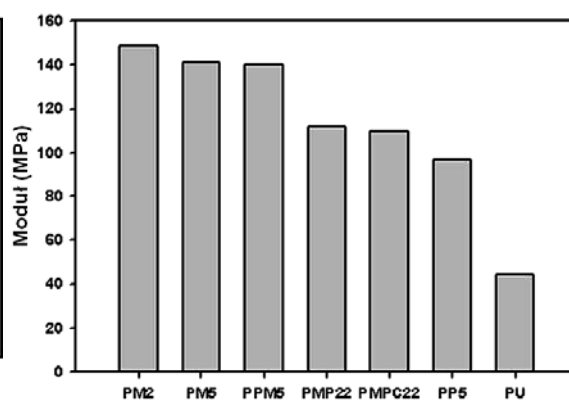
Tabela 3. Otrzymane próbki [36].

Nazwa próbki	PM2	PM5	PMP22	PP5	PPM5	PMPC22*
PU (%mas,)	97,5	95	95	95	95	95
nanorurki węglowe (%mas,)	2,5	5	2,5	-	-	2,5
Polipirol (%mas,)	-	-	2,5	5	-	2,5
Polipirol : nanorurki węglowe (2:1) (%mas,)	-	-	-	-	5	-

Otrzymane próbki poddano badaniom wytrzymałościowym w temperaturze pokojowej. Wymiary próbek wynosiły $60 \times 2,9 \times 0,44\text{ mm}$. Długość odcinka pomiarowego wynosiła 10 mm , natomiast prędkość rozciągania 20 mm/min . Uzyskane wyniki przedstawiają rysunki od 34 do 36.



Rys. 35. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów PU z dodatkiem różnorodnych MWNT i PPY [36].

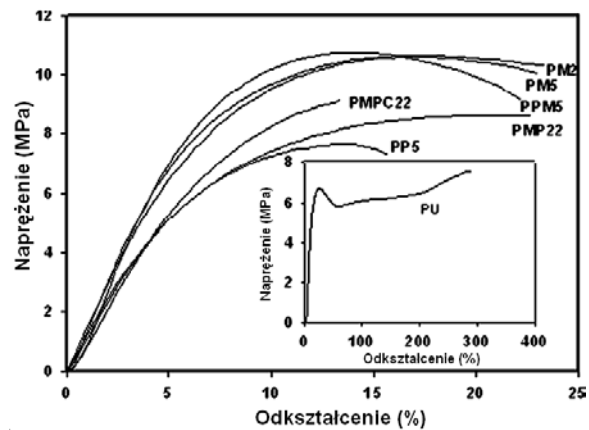


Rys. 34. Moduł sprężystości kompozytów PU z dodatkiem różnorodnych nanorurek węglowych i PPY [36].

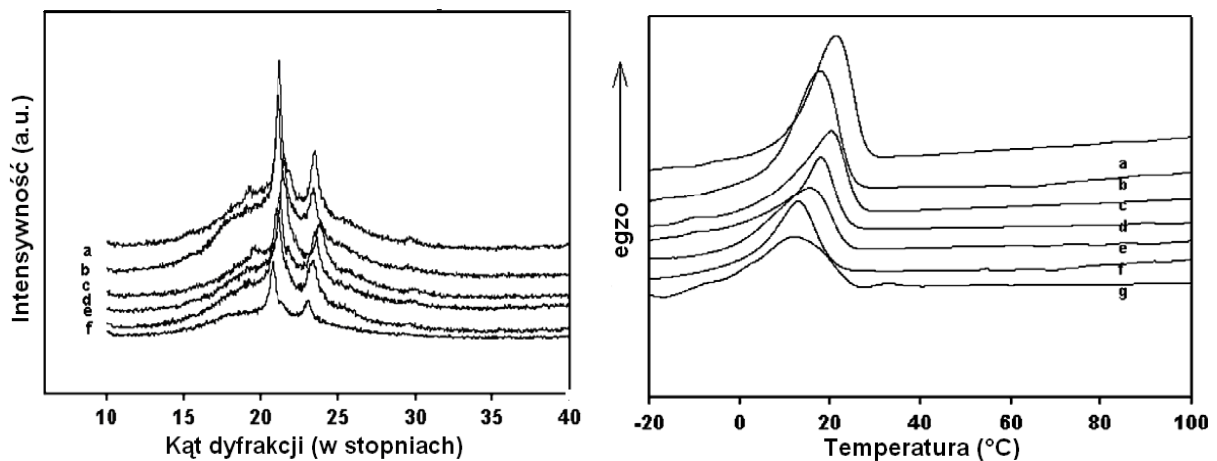
Najlepsze właściwości mechaniczne uzyskano dla kompozytu PM2 otrzymanego z nanorurek węglowych i matrycy poliuretanowej [36].

Zostały także przeprowadzone badania otrzymanych nanokompozytów poliuretanowych metodami dyfrakcji rentgenowskiej i różnicowej kalorymetrii skaningowej. Badania metodą DSC prowadzono w zakresie temperatur od -50°C do 250°C z szybkością ogrzewania 10°C/min w środowisku gazu obojętnego – azotu. Otrzymane wyniki przedstawiają rysunki

od 37 do 39 oraz tabela 4. W tabeli tej podano dla poszczególnych próbek wartości temperatury krystalizacji T_c , temperatury topnienia T_t , ciepła krystalizacji ΔH_c i topnienia ΔH_f . Najwyższą temperaturę krystalizacji i topnienia oraz najwyższy stopień krystaliczności uzyskano dla próbki PM2 wykonanej z MWNTs-PU, natomiast najniższą T_c dla czystego poliuretanu, a najniższą T_t i najniższy stopień krystaliczności dla błony oznaczonej PP5 wykonanej z polipirolu PPY i poliuretanu.

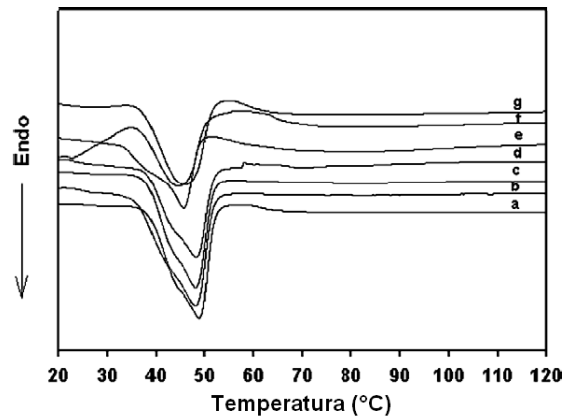


Rys. 36. Zależność napężenia od odkształcenia dla kompozytów PU z dodatkiem różnorodnych MWNT i PPY [36].



Rys. 38. Dyfrakcja rentgenowska dla kompozytów: a) PM2, b) PM5, c) PMP22. d) PMPC22, e) PPM5, f) PP5 [36].

Rys. 37. Widmo DSC dla kompozytów PU (przebieg chłodzenia): a) PM2, b) PM5, c) PMP22. d) PMPC22, e) PPM5, f) PP5 [36].



Rys. 39. Widmo DSC dla kompozytów PU (przebieg ogrzewania): a) PM2, b) PM5, c) PMP22, d) PMPC22, e) PPM5, f) PP5 [36].

Tabela 4. Właściwości termiczne badanych materiałów otrzymane w pomiarach DSC [36].

próbka	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	T_i (°C)	ΔH_f (J/g)	Krystaliczność (%)
PM2	20	21,1	49	23,2	14,7
PM5	19,9	17,7	48,1	22,5	14,6
PMP22	18,1	20,3	48,1	21,4	13,3
PPM5	15,3	13	48,2	17	11,2
PP5	12,7	17,8	45,1	15,1	9,3
PMPC22	16,1	15,1	45,6	15,6	11,8
PU	15,1	12,1	46	16,1	11,1

Dla otrzymanych kompozytów poliuretanowych w pracy [36] przeprowadzono badania przewodnictwa elektrycznego., Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej. Uzyskany wynik dla próbek PM2 i PM5 wynosił odpowiednio $3,5 \cdot 10^{-4}$ S/cm i $5,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Dla układu PP5 zawierającego 5%mas polipirolu, przewodnictwo wyniosło $4,2 \cdot 10^{-10}$ S/cm, natomiast dla PMP5 uzyskano wynik $5,4 \cdot 10^{-4}$ S/cm, było ono wyższe niż dla powłok PP5 i PM5, co wynika ze sprzężenia się przewodnictwa nanorurek i polipirolu. Najlepszą wartość wynoszącą 0,098 S/cm uzyskano dla próbki PMPC22, którą otrzymano inną metodą [36].

Inny zespół otrzymał nanokompozytowe elektrolity polimerowe (PECs) na bazie PEO i organicznie modyfikowanego montmorylonitu [37].

Do przygotowania mieszaniny elektrolitu polimerowego użyto PEO, EC, LiClO_4 i Na-montmorylonit. Organicznie modyfikowany MMTs przygotowano przez reakcję wymiany kationu. PEO i LiClO_4 suszone były przez 24h kolejno w 50°C i 120°C . W celu przygotowania warstwy elektrolitu polimerowego (PECs) najpierw otrzymano dyspersję

rozpuszczonego PEO w acetonitrylu, a następnie dodano EC. Rozpuszczenie nastąpiło po 3h w 40°C co przyczyniło się do całkowitego wymieszania się PEO i EC. Proporcja EC i PEO wynosiła 1:2. Następnie do roztworu dodano LiClO₄. Po 1h mieszania Na⁺-MMT lub organiczny MMT został dodany do mieszaniny i ponownie zaczęto mieszać przez 24h w temp 50°C. Mieszaninę wylano na teflonową płytkę i powoli odparowywano w 40°C w piecu próżniowym dzięki czemu ostatecznie otrzymano PECs [37].

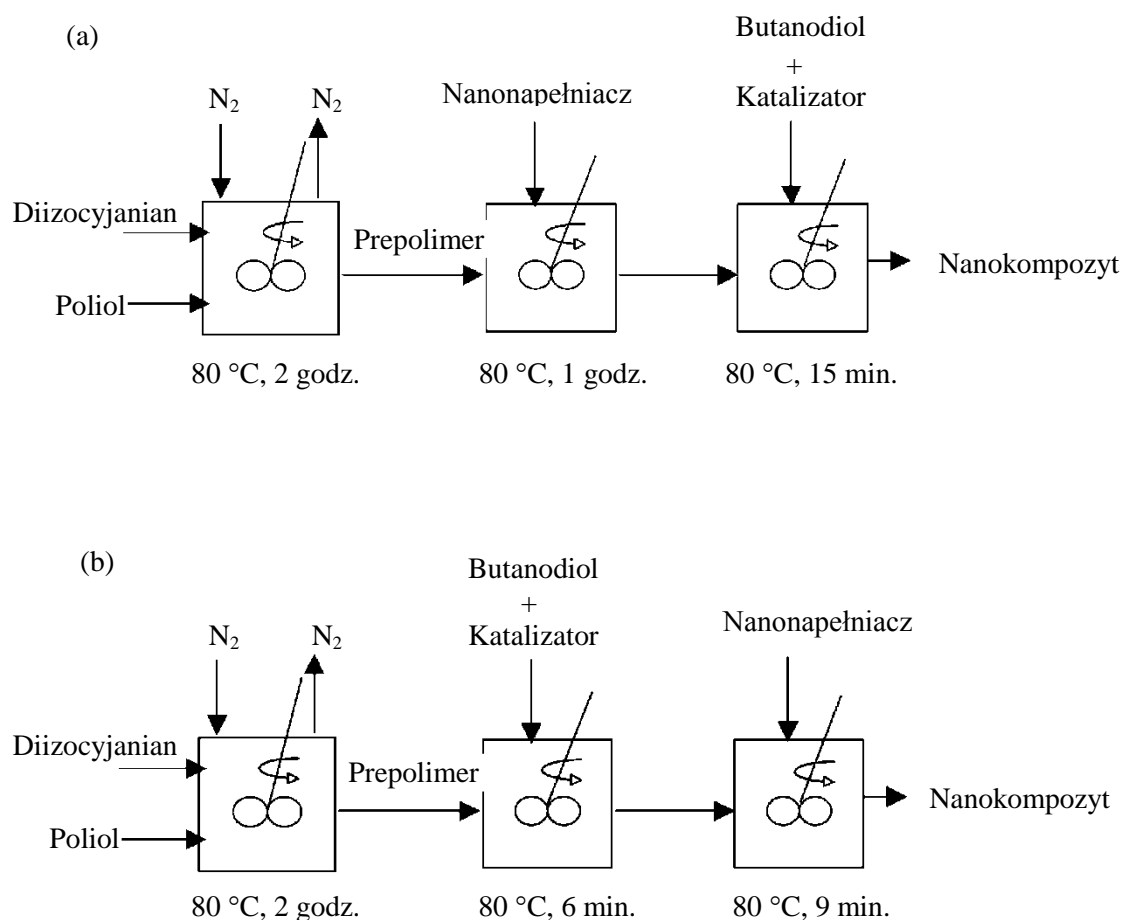
W pracy [38] Asim Pattanayak oraz Sadhan C. Jana opisali wpływ sposobu otrzymywania nanokompozytów poliuretanowych oraz rodzaju użytego napelniacza na szereg właściwości, w tym na transparentność otrzymanych materiałów, właściwości termiczne lub właściwości mechaniczne. Nanododatki wprowadzane były do matrycy termoplastycznego poliuretanu podczas jego syntezy. Użyto trzech różnych nanonapelniaczy:

- Cloisite[®] Na⁺ – naturalny, niemodyfikowany montmorylonit;
- Cloisite[®] 30B – naturalny montmorylonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową o strukturze kationów przedstawionej na Rys. 40;
- Nanonapelniacz otrzymany przez autorów z Cloisite[®] Na⁺ przez wymianę kationów Na⁺ na kationy alkiloamoniowe za pomocą chlorku heksadecylo amoniowego.

Zastosowano dwie metody syntezy nanokompozytu (rys. 40). W pierwszej (metoda I) krzemian warstwowy był dodawany do prepolimeru, z którym był następnie mieszany przez godzinę. W drugiej (metoda II) najpierw do prepolimeru został dodany butanodiol wraz z katalizatorem w celu przedłużenia jego łańcucha. Po 6 minutach reakcji został dodany nanonapelniacz. Reakcja biegła przez dalsze 9 minut.

W przypadku kompozytu z Cloisite[®] 30B ilość butanodiolu wprowadzana do mieszaniny reakcyjnej była zmniejszona odpowiednio do ilości wprowadzonych razem z nanonapelniaczem grup hydroksylowych, aby niezwiązane grupy –NCO mogły przereagować z grupami –OH pochodzącymi od nanonapelniacza i w ten sposób utworzyć trwałe połączenie między nim a polimerem.

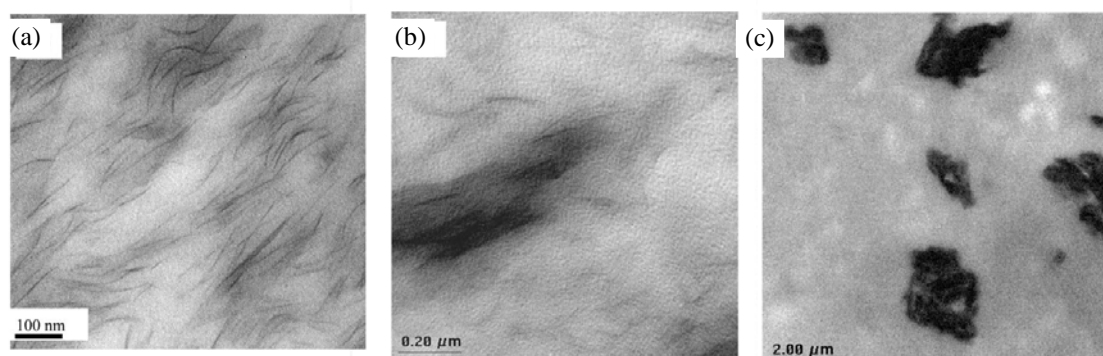
Został wytworzony także materiał kontrolny, w którym dzięki nie bilansowaniu grup –OH wprowadzonych z Cloisite[®] 30B, uniemożliwiono im reakcję z grupami –NCO. Został on wytworzony niemal w tym samych warunkach temperatury i lepkości co materiał wytworzony metodą II, lecz bez możliwości utworzenia trwałego połączenia polimer–nanonapelniacz.



Rys. 40. Schemat przygotowania kompozytu metodą I (a) oraz metodą II (b) [38].

W badaniach przeprowadzonych w pracy [38] nad wpływem sposobu otrzymywania nanokompozytów poliuretanowych oraz rodzaju użytego napełniacza na szereg właściwości wykonano także badania rentgenograficzne oraz mikroskopowe transmisyjnym mikroskopem elektronowym (TEM). Dostarczyły one danych na temat struktury otrzymanych kompozytów. Okazuje się, że zarówno sposób syntezy jak i rodzaj zastosowanego krzemianu determinowały strukturę uzyskanych układów. Spośród wszystkich otrzymanych materiałów, tylko w zawierającym Cloisite[®] 30B i otrzymanym metodą II, nanonapełniacz uległ eksfoliacji (rys. 41 a). Stało się tak dzięki obecności dużej siły ścinających (4500 Pa·s), podczas sporządzania kompozytu, dobrej kompatybilności polimeru z organofilowym nanonapełniaczem oraz silnemu związaniu ze sobą tych ostatnich. W materiale kontrolnym, pomimo podobnych warunków oraz tych samych substratów, nie zaszła eksfoliacja ponieważ uniemożliwiono trwałe połączenie się polimeru i nanonapełniacza. Kompozyt ten (rys. 41 b), podobnie jak zawierające Cloisite[®] Na⁺ oraz Cloisite[®] 30B otrzymane metodą II, charakteryzował się obecnością struktur interkalowanych.

W przypadku metody I, z powodu zbyt słabych sił ścinających (500 Pa·s), otrzymano jedynie mikrokompozyty ze słabą dyspersją cząstek nanonapełniacza (rys. 41 c). Nie pozostało to bez wpływu na inne właściwości tych materiałów [38].



Rys. 41. Obraz TEM nanokompozytów: (a) minerał 2 – metoda II, (b) materiał kontrolny, (c) minerał 2 – metoda I [38].

Tabela 5. Wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie [38].

Materiał	Zawartość minerału (% mas.)	Maksymalne naprężenie (MPa)	Wydłużenie przy zerwaniu (%)
PU	0	4,7	2100
Metoda II, Cloisite® Na ⁺	1	5,2	2800
	3	4,9	2500
	5	3,6	2000
Metoda II, modyfikowany Cloisite® Na ⁺	1	7,2	2850
	3	7,6	2700
	5	5,1	2500
Metoda II, Cloisite® 30B	1	9,7	2500
	3	11,2	2000
	5	12,8	1800
Materiał kontrolny, Cloisite® 30B	5	3,4	1100
Metoda I, Cloisite® 30B	1	2,6	2200
	3	1,0	2300
	5	0,5	4600

Badania prezentowane w publikacji [38] dotyczącej sposobu otrzymywania nanokompozytów poliuretanowych oraz rodzaju użytego napełniacza zawierały także wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie, które są przedstawione w tabeli 5. Zgodnie z oczekiwaniami, kompozyty otrzymane metodą I posiadały znacznie mniejszą wytrzymałość niż niemodyfikowany poliuretan. Zupełnie inaczej jest z materiałem otrzymanym metodą II zawierającym Cloisite® 30B. Ten wykazuje wzrost, nawet o ponad 170%, wytrzymałości na

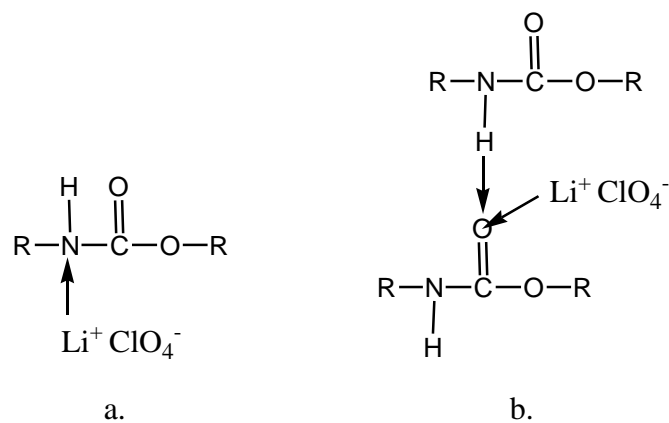
rozciąganie ze wzrostem zawartości napelnacza dla 5% zawartości krzemianu w porównaniu do czystego polimeru. Fakt ten potwierdzają także wyniki badań rentgenograficznych i TEM.

W pracy T. C. Wen, Y. L. Du, M. Digar [39] zostały otrzymane cztery rodzaje termoplastycznych poliuretanów (TPU), które zsyntezowano z glikolu polietylenowego (PEG), 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), 1,4-butanodiolu (BDO) różniącymi się stosunkiem BDO do PEG, (otrzymano cztery termoplastyczne poliuretany). Otrzymane cienkie folie polimerów poddano spęcznianiu w 1 M roztworze chloranu (VII) litu w węglanie propylenu (PC).

Tabela 6. Pasma absorpcji w widmach FTIR dla TPU czystego oraz domieszkowanego [39].

próbka	Zawartość soli [mmol LiClO ₄ /g]	Numer pików [cm ⁻¹]			
		1	2	3	4
TPU – A	0.0	3505	3424	3305	3254
	0.5	3535	3449	3330	3251
	1.5	3546	3479	3383	3252
TPU – B	0.0	3505	3426	3318	3256
	0.5	3535	3445	3324	3250
	1.5	3532	3452	3346	3250
TPU – C	0.0	3500	3420	3324	3259
	0.5	3528	3430	3324	3255
	1.5	3533	3453	3343	3250
TPU – D	0.0	3500	3407	3325	3266
	0.5	3518	3420	3326	3261
	1.5	3524	3423	3325	3253

Na uzyskanych dla tych układów widmach FTIR zaobserwowano zmiany pasm absorpcji pochodzących od wiązania N – H w zależności od zawartości jonów litu. Wartości pasm absorpcji widoczne są w tabeli 1, natomiast oddziaływania jonu litu z poliuretanem przedstawia poniższy schemat:



Rys. 42. Oddziaływania jonów litu a. z atomem azotu w wolnej grupie N – H, b. z grupą karbonylową tworzącą wiązania wodorowe [39].

W pracy [39] poddano badaniom DSC poliuretany (TPU), które domieszkowano LiClO₄. Za pomocą DSC wyznaczono temperaturę zeszklenia T_g. Wraz ze zwiększaniem się ilości twardych segmentów w łańcuchu elastomeru lub wzrostem zawartości domieszki jonów litu temperatura zeszklenia polimeru podwyższa się. Potwierdzają to wyniki przedstawione w tabeli 7.

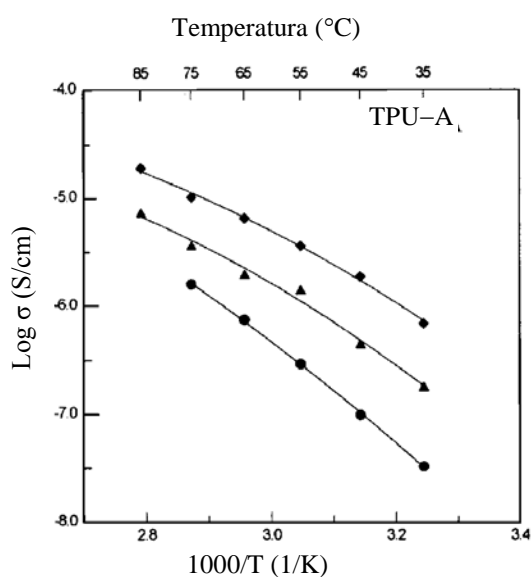
Tabela 7. Temperatura zeszklenia dla TPU czystego oraz domieszkowanego [39].

próbka	Zawartość soli [mmol LiClO ₄ /g]	T _g [°C]
TPU – A	0.0	- 41.85
	0.5	- 29.87
	1.0	- 24.01
	1.5	- 20.44
TPU – B	0.0	- 39.32
	0.5	- 25.05
	1.0	- 17.17
	1.5	- 9.04
TPU – C	0.0	- 36.95
	0.5	- 18.29
	1.0	- 14.60
	1.5	- 6.46
TPU – D	0.0	- 30.83
	0.5	- 22.14
	1.0	- 11.71
	1.4	- 0.07

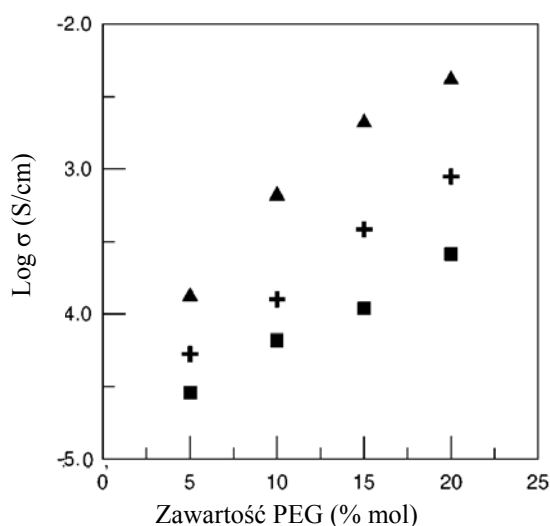
Badania przewodnictwa jonowego dostarczyły informacji na temat jego zależności od zawartości soli oraz ilości segmentów giętkich w poliuretanie.

Rysunek 43 przedstawia zależność przewodnictwa jonowego od temperatury dla TPU-A zawierającego różne ilości chloranu (VII) litu. W zbadanym zakresie, przewodnictwo jonowe maleje ze wzrostem zawartości soli (jest to wynik przeciwny do opisywanych przez innych autorów). Autorzy wyjaśniają ten efekt tworzeniem się nietrwałych wiązań poprzecznych pomiędzy grupami eterowymi, skutkujące zmniejszeniem się ruchliwości łańcuchów polimerowych i zmniejszeniem przewodnictwa.

Przewodnictwo jonowe rośnie ze wzrostem zawartości segmentów giętkich (rys. 44) ponieważ zwiększa to ruchliwość łańcuchów polimerowych i ułatwia transport jonów.



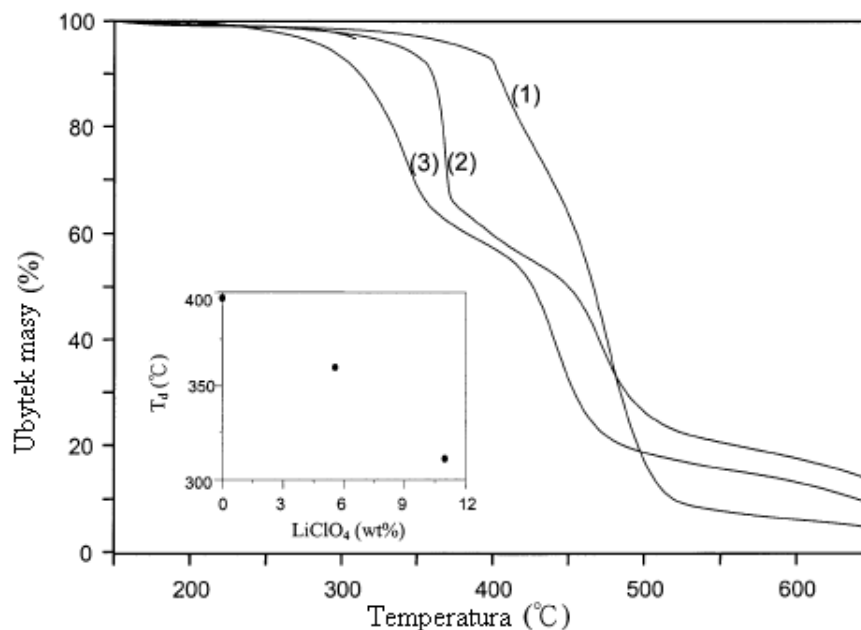
Rys. 44. Zależność przewodnictwa jonowego od temperatury dla TPU-A zawierającego (◆) 0,5; (▲) 1,0 oraz (●) 1,5 mmol LiClO_4/g TPU [39].



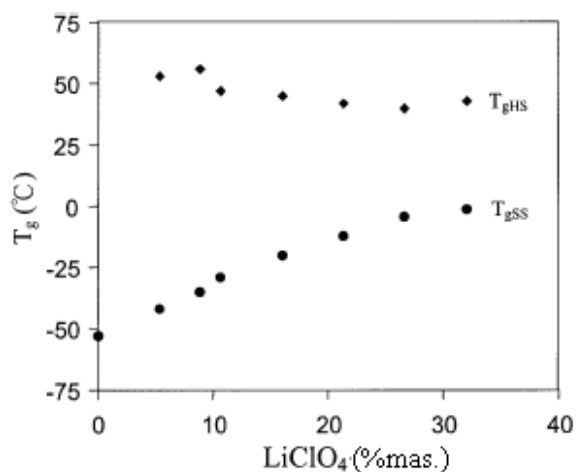
Rys. 43. Zależność przewodnictwa jonowego od ilości segmentów giętkich [39].

W pracy M. Digar, S.L. Hung, H.L. Wang, T.C. Wen i A. Gopalan [40] przedstawiono syntezę i właściwości usieciowanych elektrolitów poliuretanowo – akrylowych (PUA). Do którego wprowadzono jony litu w postaci roztworu chloranu litu (LiClO_4) w DMF. Za pomocą TGA wyznaczono stabilność termiczną elektrolitu, którą przedstawia rysunek 45. Wykorzystując skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) wyznaczono temperatury zeszczenia segmentów twardych i miękkich w zależności od zawartości jonów Li, przedstawia to rysunek 46. otrzymany układ charakteryzuje się wzrostem przewodnictwa wraz ze

wzrostem stężenia soli. Maksymalną wartość przewodnictwa jonowego wynoszącą $1 \cdot 10^{-6}$ S/cm dla domieszki soli wynoszącej 12%mas. LiClO_4 w temperaturze 25°C . [40].

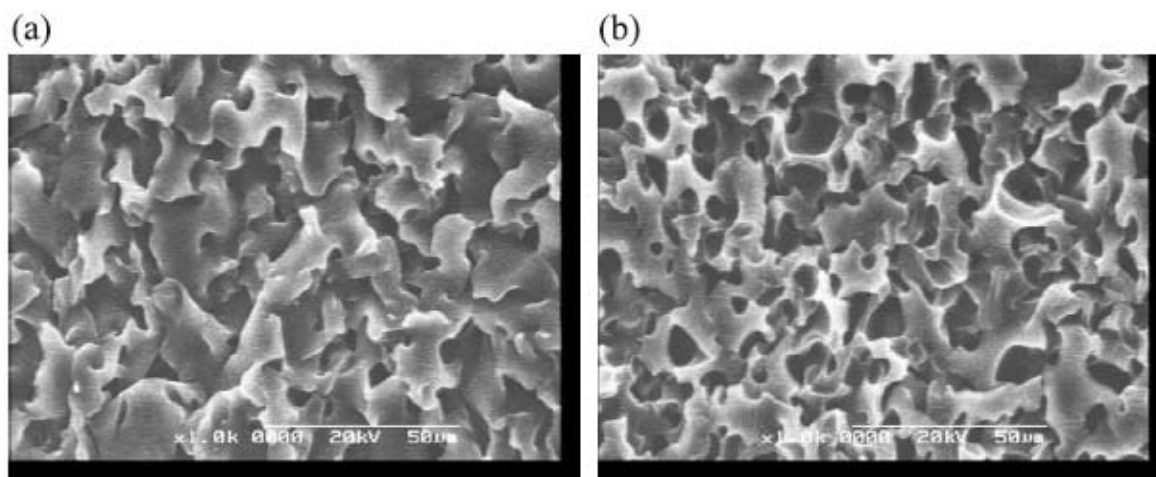


Rys. 45. Przebieg rozkładu termicznego PUA zawierającego różną zawartość LiClO_4 , 1 – 0% mas., 2 – 5,2% mas., 3 – 10,6% mas., 4 – 21,0% mas. Wewnątrz: Zmiana temperatury rozpadu T_d w zależności od zawartości LiClO_4 [40].



Rys. 46. Zależność T_g segmentów twardych i miękkich od zawartości LiClO_4 [40].

X. Huang, T. Ren, X. Tang [41] w swojej pracy otrzymali poliuretanoakrylany (PUA) nową metodą – polimeryzacji emulsyjnej. Jony litu wprowadzono poprzez zanurzenie polimeru w roztworze LiClO_4 w PC (węglanie propylenu). Przeprowadzono badania struktury za pomocą mikroskopii elektronowej. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopii elektronowej przedstawia rysunek 47. Elektrolit polimerowy zawierający 30% rozpuszczalnika ma bardziej zwartą warstwę oraz niską kawitację [41].



Rys. 47. Mikrostruktura różnych porowatych żelowych elektrolitowych membran o różnym stosunku elektrolit:rozpuszczalnik, a – 70:30, b – 35:65 [41].

W innym opracowaniu [42] znajduje się uzupełnienie badań próbek materiałów otrzymanych metodą II opisanych w publikacji [38] między innymi wyniki badań właściwości reologicznych, DMA, TGA, odporność na ścieranie oraz odporność na rozdzielanie.

Tabela 8. Wyniki badań TGA [42].

Materiał	Zawartość minerału (% mas.)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)
PU	0	290	367
Metoda II, Cloisite® Na ⁺	1	287	352
	3	292	364
	5	293	381
Metoda II, Cloisite® 30B	1	286	370
	3	288	386
	5	290	390
Metoda II, modyfikowany Cloisite® Na ⁺	1	285	377
	3	286	385
	5	286	388
Materiał kontrolny, Cloisite® 30B	5	279	390

T₁ – Temperatura, w której nastąpił 5% ubytek masy próbki

T₂ – Wartość temperatury odpowiadającej maksimum na pochodnej ubytku masy w funkcji temperatury

Wyniki badań termograwimetrycznych przedstawione są w tabeli 8. Pomiary zostały wykonane w atmosferze azotu. Temperatura, w której nastąpił 5% ubytek masy (T₁) dla kompozytów była podobna jak dla czystego poliuretanu. Jedynie w przypadku materiału kontrolnego nastąpiło obniżenie tej temperatury o 11 °C w stosunku do czystego polimeru. Wartość temperatury (T₂), odpowiadającej maksimum na pochodnej ubytku masy w funkcji

temperatury, kompozytu z minerałem 2, kompozytu z minerałem 3 oraz materiału kontrolnego jest o około 20 °C wyższa niż ta sama wartość dla czystego poliuretanu i kompozytu z minerałem 1. Jest to dowodem na to, że reakcja polimer–minerał nie miała prawie żadnego wpływu na wytrzymałość termiczną.

Przeprowadzono badania DMA i na podstawie tangensa kąta stratności mechanicznej ($\tan \delta$) wyznaczono temperatury zeszklenia badanych kompozytów oraz czystego poliuretanu. Wyniki tych badań przedstawione są w tabeli 9.

Tabela 9. Temperatura zeszklenia (T_g) na podstawie badań DMA [42].

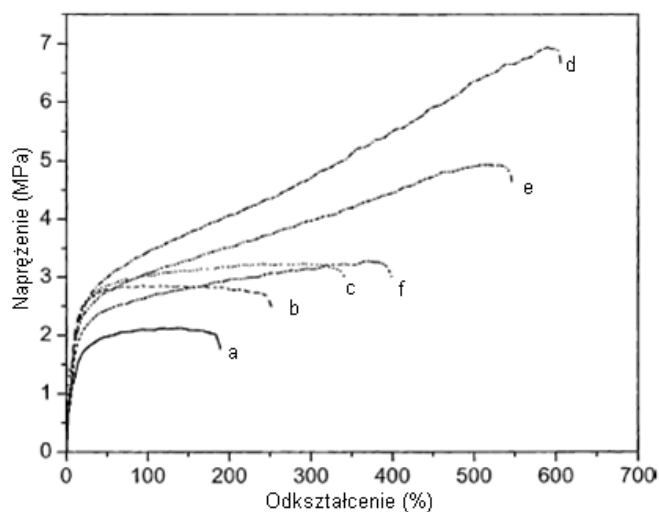
Materiał	Zawartość minerału (% mas.)	T_g (°C)
PU	0	0,8
Metoda II, Cloisite® Na ⁺	1	-12
	3	-10
	5	-10
Metoda II, Cloisite® 30B	1	1,5
	3	3,0
	5	3,4
Metoda II, modyfikowany Cloisite® Na ⁺	1	-10
	3	-4
	5	1
Materiał kontrolny, Cloisite® 30B	5	-6

Wartość T_g materiału zawierającego Cloisite® 30B wzrosła w porównaniu do czystego poliuretanu, natomiast pozostałe 2 kompozyty oraz materiał kontrolny wykazywały niższą temperaturę zeszklenia. Zwiększenie T_g w przypadku kompozytu z Cloisite® 30B jest efektem występowania silnych oddziaływań pomiędzy polimerem i napełniaczem, które nie występowały w reszcie materiałów, i zmniejszenia ruchliwości łańcuchów polimerowych [42].

W pracy Hsun-Tsing Lee, Li-Huei Lin [43] zbadano wpływ nanonapełniacza i jego międzywarstwowych jonów na morfologię i fizyczne oraz elektryczne właściwości nanokompozytu PUR otrzymywanego z dyspersji wodnej/nanonapełniacz. Na rys. 48 zostały przedstawione zależności naprężenia od odkształcenia. Wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego przy zerwaniu przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu nanokompozytów poliuretanowych o różnej zawartości nanonapełniacza [43].

Zawartość nanonapełniacza (wagowo,%)	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]
0	2,12	189
1	2,86	252
2	3,24	343
3	6,93	606
4	4,94	546
5	3,28	398



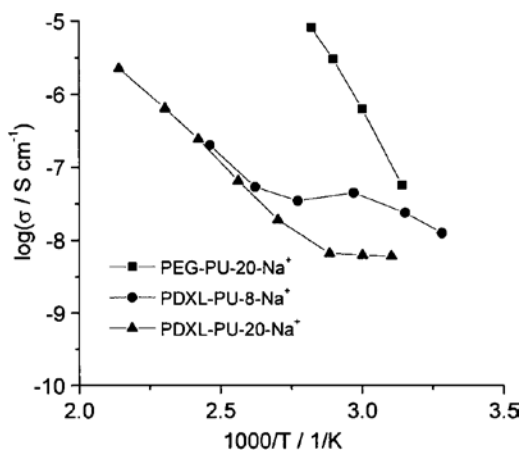
Rys. 48. Krzywe naprężenie-odkształcenie dla WPU/nanonapełniacza o różnej zawartości nanonapełniacza: (a)0, (b)1, (c)2, (d)3, (e)4 oraz (f)5% wagowo [43].

Zawartość nanonapełniacza ma duży wpływ na właściwości wytrzymałościowe. Domieszka nawet małej ilości montmorylonitu może znacząco poprawić wytrzymałość na rozciąganie. W kompozycie 1%mas. nanonapełniacza powoduje, że wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie względne przy zerwaniu jest wyższe niż w przypadku poliuretanu nie domieszkowanego, a przy zawartości 3%mas. nanonapełniacza wartości te są trzy razy wyższe. W przeciwieństwie do tradycyjnie napełnianych polimerów, wzrost wytrzymałości nie odbywa się kosztem wydłużenia względnego. Obie te właściwości kompozytu ulegają polepszeniu wraz ze wzrostem zawartości montmorylonitu w zakresie od 0 do 3%mas. Maksymalne wartości osiągnęte są dla 3%mas. zawartości nanonapełniacza. Powyżej 3%mas. zawartości nanonapełniacza właściwości te nieznacznie spadają. Spowodowane jest to prawdopodobnie jakimś stopniem agregacji eksfoliowanych płytek montmorylonitu. Odpowiedzialne za poprawę tych właściwości mogą być min.:

(1) oddziaływanie jonowe pomiędzy poliuretanem, a nanonapełniaczem, które może wzmocnić poliuretan, (2) nanonapełniacz może pełnić funkcję miejsca nukleacji dla elastycznych segmentów podczas odkształcania, (3) montmorylonit może pełnić funkcję fizycznej modyfikacji w celu wzmocnienia wytrzymałości kompozytów oraz (4) nanonapełniacz może zmienić odkształcenie mikrofazy poliuretanu poprawiając wytrzymałość [43].

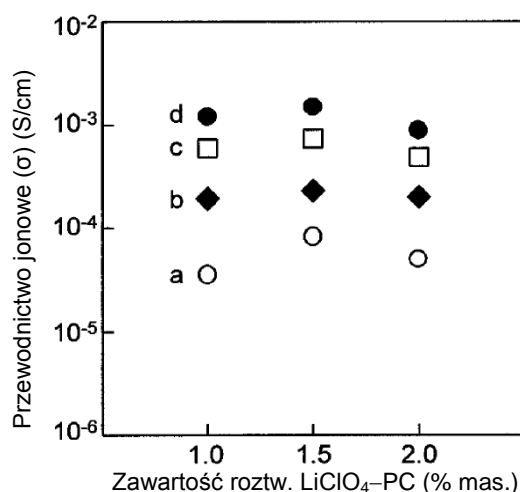
W pracy W. Zhu, X. Wang, B. Yang i innych [44] opisano syntezę jonomeru PDXL-PU. Syntezowano sodowe oraz sulfonowane poliuretanowe jonomery, w których giętkie segmenty pochodziły od polidioskсанu należącego do grupy oligoeteroli. Substratami wyjściowymi były 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI), glikol polietylenowy (PEG m.c. 1000), polidioskсан (PDXL), 1,4- butanodiol (BDO), N,N'-dimetyloacetamid jako rozpuszczalnik, wodorek sodu (NaH) oraz 1,3-propanosulton. Przygotowano kilka układów polimerowych różniących się komponentem odpowiedzialnym za segment giętki (PDXL, PEG).

Badanie przewodnictwa jonowego wykazało znaczny jego wzrost wraz ze wzrostem temperatury. Jest to związane ze wzrostem mobilności łańcuchów polimerowych. Ponadto zaobserwowano, iż stopień jonizacji ma wpływ na przewodnictwo jonowe jonomerów PDXL-PU w temperaturze pokojowej, natomiast w temperaturze przekraczającej 90 wartości przewodnictwa jonowego dla próbek o różnej jonizacji są zbliżone. Zauważono, iż przewodnictwo jonowe sporządzonych jonomerów PDXL-PU jest niższe od przewodnictwa PEG-PU. Wysznięto wnioski, że na wartość przewodnictwa jonowego wpływ ma temperatura, substancja budująca giętki segment PU oraz stopień jonizacji jonomeru.



Rys. 49. Wpływ temperatury na przewodnictwo jonowe jonomerów PDXL-PU [44].

Autorzy publikacji [45] otrzymali elektrolity polimerowe w postaci filmów żelowych otrzymanych na bazie poliuretanu (zawierał on poli (tlenek etylenu)), sole litowe (LiClO₄ lub LiPF₆) domieszkowanych w postaci roztworu w węglanie propyleny (PC).



Rys. 50. Przewodnictwo jonowe dla żelów polimerowych w temperaturze 60°C w zależności od stężenia LiClO₄ w roztworze PC: (a) 20 % mas.; (b) 30 % mas.; (c) 40 % mas.; (d) 50 % mas. [45].

Zbadano wpływ soli (rodzaju anionu) na przewodnictwo jonowe otrzymanych układów poliuretanowych. Podobnie jak w przypadku kompleksów zawierających LiClO₄/PC, przewodnictwo jonowe dla układów zawierających LiPF₆/PC wzrosło wraz ze wzrostem zawartości wprowadzonej soli. Jednak przewodnictwo jonowe żeli zawierających LiClO₄/PC było zwykle wyższe w porównaniu do żelu domieszkowanego LiPF₆/PC. Rysunek 50 przedstawia przewodnictwo jonowe żelu polimerowego w zależności od stężenia LiClO₄ w roztworze PC. Najwyższą przewodność obserwowano dla kompleksów polimerowych zawierających 1,5 mol·dm⁻³ soli, bez względu na zawartość masy składnika płynnego w żelu. W przypadku ciekłej fazy LiClO₄/PC, zauważono, że gdy stężenie soli jest wyższe niż 1,0 mol·dm⁻³ w otrzymanym układzie, przewodnictwo jonowe obniża się wraz ze wzrostem stężenia soli. Wynika to głównie ze wzrostu lepkości i powstających oddziaływań jonowych w tak stężonym roztworze. Z drugiej strony, nie tylko PC, ale także rozpuszczalnik PEO działa jako medium w powstawaniu systemu żelowego. Oznacza to, że matryca polimerowa ma także wpływ razem z dysocjacją jonową w transporcie jonów w systemie żelowym. Stwierdzono, że przewodnictwo jonowego zależy od zawartości składnika płynnego, LiX / PC. Najwyższe przewodnictwo jonowe jakie uzyskano to 1,51·10⁻³ Scm⁻¹ w 60°C, i uzyskano je dla układu zawierającego do 50% mas. dodatku 1,5 mol·dm⁻³ LiClO₄/PC [45].

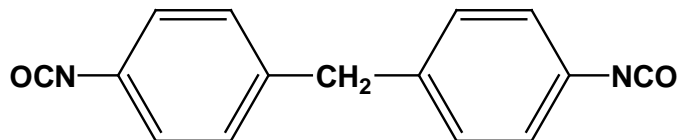
Przedstawione powyżej kierunki prowadzonych badań w celu otrzymania stałych przewodzących jonowo materiałów poliuretanowych uzasadniają potrzebę dalszych badań nad tymi materiałami.

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Surowce i odczynniki chemiczne wykorzystywane w badaniach laboratoryjnych.

➤ *4,4'*-diizocyjanian difenylenometanu (MDI).

Jest to diizocyjanian aromatyczny o masie molowej 250,25 g/mol. Jego wzór strukturalny przedstawia rysunek 51.



Rys. 51. Wzór strukturalny 4,4'-diizocyjanianu difenylenometanu (MDI).

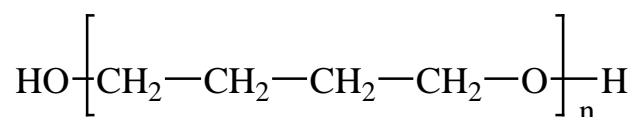
MDI w temperaturze pokojowej jest stałą substancją tworzącą białe kryształy. Po stopieniu otrzymuje się bezbarwną ciecz. Przechowywany, nawet w postaci stałej powoli dimeryzuje. Dimer MDI jest źle rozpuszczalny w czystym MDI, dlatego wytrąca się i powoduje zmętnienie czystego MDI, osad ten można oddzielić przez odsączenie lub dekantację. MDI należy do substancji niebezpiecznych. W posługiwaniu się nim należy zachować ostrożność. Należy unikać kontaktu tego izocyjanianu z wodą oraz wilgocią. Nie wdychać oparów. MDI działa drażniąco na skórę i oczy.

W pracy stosowano produkt handlowy BorsodChem ONGRONAT® 3000 o następującej charakterystyce:

- Zawartość grup NCO: min. 33,4% mas.,
- Czystość: min. 99,5%,
- Gęstość (w 43 °C): 1,18 g/cm³,
- Lepkość (w 43 °C): 5 mPa·s,
- Temp. topnienia: 38,8 °C.

➤ *oligo(oksytetrametyleno)diol (PTMG – 1000)*

Należy on do grupy oligoestrolu. Jego wzór strukturalny przedstawiony jest na rysunku poniżej:



Rys. 52. Wzór strukturalny oligo(oksytetrametyleno)diolu (PTMG).

W pracy stosowano produkt handlowy BASF PolyTHF® 1000 o następującej charakterystyce:

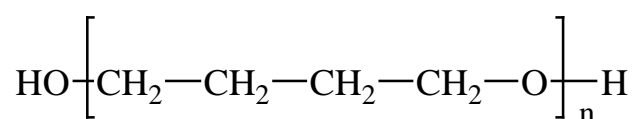
- Masa molowa ~1000 g/mol,

- Gęstość (w 25 °C): 0,974 g/cm³,
- Temp. topnienia: 25÷33 °C,
- Liczba hydroksylowa: 112,05 mg KOH/g.

PTMG w temperaturze pokojowej jest substancją stałą o woskowej konsystencji. PTMG jest nietoksyczny oraz nie wykazuje drażniącego działania względem skóry i oczu.

➤ *oligo(oksytetrametyleno)diol (PTMG – 2000)*

Należy on do grupy oligoestrolu. Jego wzór strukturalny przedstawiony jest na poniższym rysunku:



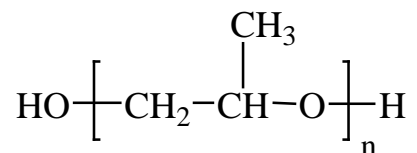
Rys. 53. Wzór strukturalny oligo(oksytetrametyleno)diolu (PTMG).

W pracy stosowano produkt handlowy BASF PolyTHF® 2000 o następującej charakterystyce:

- Masa molowa: ~2000 g/mol,
- Liczba hydroksylowa: 56 mg KOH/g,
- Gęstość w temp. 25°C: 0,972 g/cm³,
- Temp. topnienia: 28-40°C.

➤ *oligo(oksypropyleno)diol (ROKOPOL D-2002)*

Należy on do grupy oligoestrolu. Jego wzór strukturalny przedstawiana poniższy rysunek:



Rys. 54. Wzór strukturalny oligo(oksypropyleno)diolu

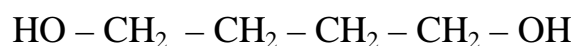
W pracy stosowano produkt handlowy (producent Rokita – Brzeg Dolny) Rokopol D - 2002 o następującej charakterystyce:

- Postać (25°C), ciecz o jasnożółtym zabarwieniu
- Masa molowa ~2000 g/mol,

- Liczba kwasowa: maks. 0,1 mg KOH/g oligomerolu,
- Liczba hydroksylowa: maks. 55 mg KOH/g oligomerolu.

➤ **1,4 butanodiol**

Jego wzór strukturalny przedstawiony jest na rys. 55.



Rys. 55. Wzór strukturalny 1,4 butanodiolu.

BDO w temperaturze pokojowej jest bezbarwną, bezwoną cieczą. Miesza się z wodą w każdych proporcjach oraz jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych. 1,4 butanodiol jest niebezpieczny w przypadku połknięcia. Nie podrażnia oczu oraz skóry. Nie wchłania się przez drogi oddechowe.

W pracy stosowano produkt handlowy BASF 1,4-Butanodiol o następującej charakterystyce:

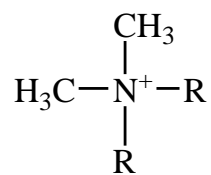
- Masa molowa: 90,1 g/mol,
- Zawartość wody: <0,05%,
- Gęstość (w 40 °C): 1,0169 g/cm³,
- Temp. topnienia: 20 °C,
- Temp. wrzenia: 230 °C,

➤ **Cloisite® 20A**

Cloisite® 20A wyprodukowany przez Southern Clay Products jest to naturalny montmorylonit modyfikowany czwartorzędową solą amoniową. Struktura kationu między pakietowego przedstawiona jest na rys. 56.

Cloisite® 20A ma postać proszku o kolorze zbliżonym do białego posiadający następujące właściwości:

- Zawartość wilgoci: <2%,
- Gęstość (w 40 °C): 1,77 g/cm³,
- Wielkość cząstek: <2 μm (10% obj.),
<6 μm (50% obj.),
<13 μm (90% obj.),
- Odległość między galeriami w strukturze montmorylonitu (d₀₀₁): 2,42·10⁻⁹ m,



R – grupa alkilowa (~ 65% C18, ~ 30% C16, ~ 5% C14)

Rys. 56. Struktura kationu międzypakietowego montmorylonitu Cloisite® 20A [46].

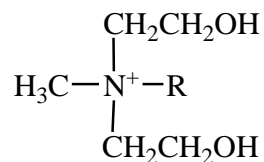
Cloisite® 20A jest substancją niebezpieczną. W powietrzu może tworzyć mieszaniny wybuchowe. W kontakcie z oczami może je podrażnić lub poważnie uszkodzić. Wdychany może powodować podrażnienie układu oddechowego. Długotrwała ekspozycja powoduje chroniczny efekt. Jest kancerogeny.

Montmorylonit Cloisite® 20A został poddany modyfikacji polegającej na częściowej wymianie, za pomocą chlorku litu, kationów alkiloamoniowych, znajdujących się pomiędzy jego warstwami, na kationy Li⁺. W tym celu 60 g Cloisite® 20A mieszano za pomocą homogenizera z 150 ml nasyconego wodnego roztworu LiCl przez 3 godziny.

Następnie zmodyfikowany montmorylonit został odfiltrowany pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyty wodą destylowaną, oraz ponownie odfiltrowany. MMT był następnie suszony w temperaturze 100 °C do momentu uzyskania stałej masy. W wyniku tej modyfikacji odstęp między galeriami oznaczony metodą XRD uległ zmianie od wartości 2,48 nm do wartości 1,6 nm.

➤ *Cloisite* ®30B

Cloisite 30B jest naturalnym krzemianem warstwowym modyfikowanym czwartorzędową solą amoniową. Strukturę soli użytej do modyfikacji w przypadku tego produktu przedstawia rysunek 57.



R- reszta alkilowa (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)

Rys. 57. Struktura kationu międzypakietowego montmorylonitu Cloisite® 30B [47].

Cloisite® 30B wyprodukowany przez Southern Clay Products ma postać proszku o kolorze zbliżonym do białego posiadający następujące właściwości:

- Temperatura zapłonu: brak dostępnych danych,
- Temperatura samozapłonu: brak dostępnych danych,
- Dolna granica wybuchowości: brak dostępnych danych,
- Górna granica wybuchowości: brak dostępnych danych,
- Gęstość 2,070 g/cm³,
- Rozpuszczalność w wodzie: rozpuszczalny.

Jego masa molowa to 42,4 g/mol, a wzór sumaryczny LiCl. Ma on postać drobnych białych kryształów [49].

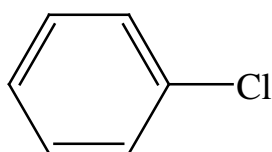
➤ *Dibutyloamina*



W pracy zastosowano dibutyloaminę (zakupioną w Sigma – Aldrich) o następującej charakterystyce:

- Postać: żółtawa ciecz ,
- Temperatura wrzenia: 158 – 159°C,
- Temperatura zapłonu: 40°C,
- Temperatura samozapłonu: 312°C,
- Masa molowa: 129,25 g/mol,
- Gęstość: 0,767 g/cm³.

➤ *Chlorobenzen*



W pracy zastosowano chlorobenzen (zakupiony w Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice) o następującej charakterystyce [50]:

- Postać: bezbarwna ciecz o intensywnym zapachu
- Masa molowa: 112,56 g/mol,
- Temperatura topnienia: -45°C,
- Temperatura wrzenia: 130 – 133°C,
- Temperatura zapłonu: 28°C,
- Temperatura samozapłonu: 590°C,
- Gęstość: 1,107 g/cm³.

4.2. Synteza przewodzących kompozytów poliuretanowych.

4.2.1 Synteza przewodzących kompozytów poliuretanowych metodą *in situ*.

W celu otrzymania przewodzących poliuretanów wykonane zostały następujące operacje i procesy:

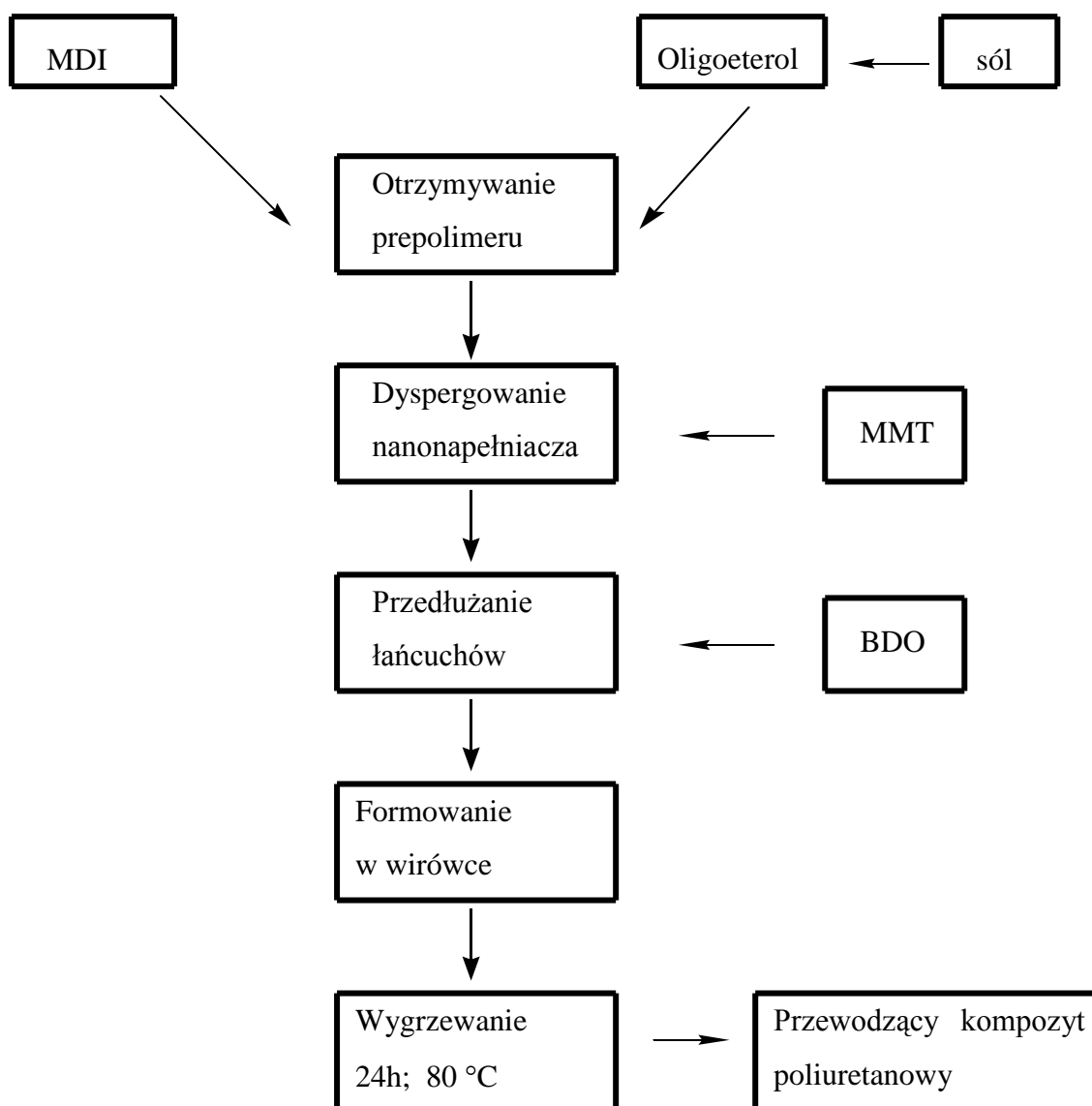
1. Przygotowanie substratów do syntezy poprzez:
 - a) Topienie MDI w temperaturze 50°C a następnie oddzielanie dimeru przez dekantację,
 - b) Osuszanie BDO w temperaturze 100°C pod zmniejszonym ciśnieniem,
 - c) Osuszanie oligoeterolu (jako oligoeterol zastosowano PTMG 1000, PTMG 2000 lub Rokopol D-2002) do temp. 90 °C w reaktorze szklanym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne oraz podłączonym do instalacji próżniowej.
2. Wprowadzenie chloranu (VII) litu w ilości 0÷3% masowych. Sól ta była wprowadzana w postaci nasyconego roztworu wodnego.
3. Powtórne osuszanie z mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 90 °C przez 5 godzin. W przypadku prepolimeru, do którego nie wprowadzano LiClO₄ w postaci roztworu wodnego, oligoeterol był suszony jedynie przez 2 godziny pod zmniejszonym ciśnieniem.
4. Dodanie MDI w obliczonej wcześniej ilości do oligoeterolu w celu uzyskania prepolimeru zawierającego ok. 8% niezwiązanych grup izocyjanianowych. Po zmieszaniu reagentów utrzymywano temperaturę 80°C przez 1 godzinę w celu dokładnego przereagowania substratów.
5. Dodanie po ok. 1 godz. od rozpoczęcia reakcji, niewielkiej ilości (0,3% mas.) kwasu fosforowego (V).
6. Oznaczanie zawartości procentowej niezwiązanych grup NCO w prepolimerze. Oznaczanie wykonano wg normy PN-EN 1242:2006.
7. Wprowadzenie montmorylonitu do prepolimeru uretanowego. W tym celu pobierano 200 g prepolimeru i następnie mieszano go z odpowiednią ilością montmorylonitu (0÷3% mas.) przy użyciu homogenizera (Omni Macro Homogenizer) przy 2 tyś obr/min przez 45 minut. Temperatura mieszaniny była utrzymywana przy użyciu łaźni wodnej na poziomie ok. 60 °C. W przypadku syntezy polimeru bez zawartości MMT, etap ten był pomijany.
8. Wprowadzenie przedłużacza łańcuchów (BDO) do prepolimeru w odpowiedniej ilości wyliczonej na podstawie rzeczywistej zawartości niezwiązanych grup NCO (przy

założeniu nadmiaru grup NCO w stosunku do grup OH w polimerze wynoszącym 1,05), a następnie wymieszanie mechaniczne mieszaniny przez 40 sekund.

9. Formowanie poliuretanu poprzez wylanie mieszaniny na obracający się i rozgrzany do temp. 80°C bęben wirówki. Wprowadzoną mieszaninę wirowano do czasu uzyskania stałej postaci polimeru.

10. Wygrzewanie otrzymanego poliuretanu przez 24 godziny w temperaturze 80 °C.

W wyniku powyższych działań otrzymano materiały w postaci zamkniętych wstęg, które po przecięciu miały formę taśmy o grubości ok. 2 mm i szerokości 10cm.



Rys. 58. Schemat otrzymywania przewodzących kompozytów poliuretanowych.

4.2.2 Otrzymywanie przewodzących kompozytów poliuretanowych za pomocą wylączarki dwuślimakowej.

Elastomery poliuretanowe, które posłużyły do otrzymania przewodzących kompozytów poliuretanowych, uzyskano w syntezie dwuetapowej, podobnie jak w metodzie in situ..

1. Wykonano prepolimery uretanowe z 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) oraz oligoeterolu (jako oligoeterol zastosowano PTMG 1000 lub Rokopol D-2002) o stężeniu niezwiązanych grup izocyjanianowych wynoszącym 8%.
2. Jako przedłużacz łańcuchów zastosowano 1,4-butanodiol (BDO).
3. Lany elastomer poliuretanowy (TPU) poddano granulacji.
4. W warunkach mieszania w stopie dodawano w ilości od 1 do 3% masy polimeru sole (LiClO_4 oraz LiCl) oraz nanonapełniacz mające wprowadzić przewodnictwo jonowe, zastosowano wylączarkę dwuślimakową typu PTW 16/25D firmy ThermoHaake (Niemcy). Średnica ślimaków wynosiła 16 mm. Temperatury stref wylączarki w procesie mieszania wynosiły odpowiednio od 150°C w strefie zasypu do 210°C w strefie dozowania, temperatura głowicy około 210°C . Zastosowana wylączarka posiadała budowę segmentową, ślimaki w niej pracują w sposób współbieżny, prędkość obrotowa ślimaków wynosiła 150 obr/min.
5. Proces formowania otrzymanego stałego elektrolitu polimerowego prowadzono metodą wtrysku wykorzystując wtryskarke laboratoryjną firmy DSM Research (Holandia), w którym otrzymano próbki w kształcie wiosełek.

4.3 Metodyka badań.

4.3.1. Oznaczanie zawartości wolnych grup izocyjanianowych metodą acydymetryczną.

Stężenie niezwiązanych grup izocyjanianowych w otrzymanym prepolimerze oznaczenie niezwiązanych grup NCO wykonano po upływie 24h od momentu zakończenia jego syntezy.

Do kolby stożkowej o pojemności 250 cm^3 odważano ok. 0,5g prepolimeru i rozpuszczano w 4 cm^3 0,5N roztworze dibutyloaminy w chlorobenzenie. Dibutyloamina reaguje z niezwiązanymi grupami $-\text{NCO}$ tworząc odpowiednią pochodną mocznika. Następnie odmiareczkowano nieprzereagowaną aminę 0,1 M roztworem HCl. Jako indykator zastosowano błękit bromofenylowy (zmiana pH przy wartości 3,0 – 4,6 przejście z koloru niebieskiego w żółty).

Zawartość procentową niezwiązanych grup izocyjanianowych obliczono stosując poniższy wzór:

$$\% \text{NCO} = \frac{0,42 \times (V_0 - V_1)}{m}$$

Gdzie:

V_0 , V_1 – objętości roztworu HCl użytego do miareczkowania odpowiednio ślepej i badanej próby [cm^3]

m – naważka prepolimeru [g].

4.3.2. Oznaczanie wytrzymałości na rozciąganie.

Pomiary wytrzymałości na rozciąganie prowadzono przy wykorzystaniu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 według normy PN-EN ISO 527-1:1998 przy szybkości rozciągania 50mm/min w temperaturze pokojowej, na próbkach w kształcie wiosełek [51].



Rys. 59. Maszyna wytrzymałościowa Zwick/Roell Z020.

4.3.3. Oznaczanie twardości metodą Shore'a.

Oznaczanie twardości metodą Shore'a wykonano wg normy PN-C-04206:1993. Oznaczenie to polega na pomiarze zagłębienia iglicy w badanej próbce. Opór mierzy się za pomocą znajdującej się w aparacie sprężyny płaskiej lub śrubowej o znanej charakterystyce. Wartość oznaczoną wyrażano w jednostkach Sh A (stopnie Shore'a A) [52].

Pomiar twardości Shore'a A został wykonany przy pomocy twardościomierza cyfrowego firmy Zwick/Roell (rys. 60).



Rys. 60. Twardościomierz Shore A firmy Zwick/Roell.

4.3.4. Pomiar gęstości.

Pomiary gęstości wykonano przy użyciu wagi elektronicznej firmy RADWAG zaopatrzonej w przystawkę do pomiaru gęstości zgodnie z normą PN-ISO 2781:1996 [53]. Przystawka składała się z dwóch szalek, z których jedna pozostawała w powietrzu, natomiast druga była zanurzona w cieczy imersyjnej. Pomiar polegał na oznaczeniu masy próbki kolejno w powietrzu oraz w cieczy immersyjnej, którą była woda zdemineralizowana. Do obliczenia gęstości posłużono się wzorem:

$$\rho = \frac{m - m_0}{m - m_1} \rho_{IL}$$

gdzie: ρ – gęstość próbki, [g/cm³]

m_0 – tara (masa potrzebna do zrównoważenia wagi nieobciążonej), [g]

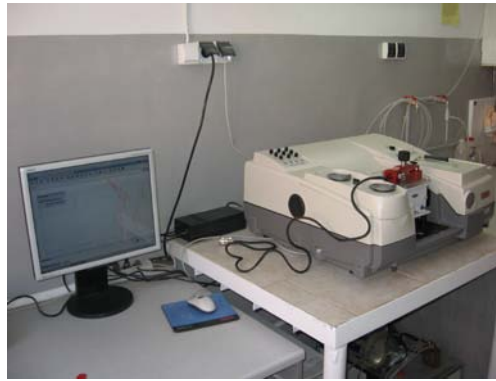
m – masa próbki w powietrzu, [g]

m_1 – masa próbki w cieczy, [g]

ρ_{IL} – gęstość cieczy imersyjnej, [g/cm³]

4.3.5. Badanie metodą absorpcji w podczerwieni.

W celu zbadania struktury i oddziaływań występujących w próbkach otrzymanych materiałów polimerowych wykonano analizę w podczerwieni FT-IR. Badania te przeprowadzono w Katedrze Chemii Fizycznej Politechniki Gdańskiej przy użyciu Spektrofotometru Nicolet 8700 (rys. 61) stosując jednodbiciową przystawkę Specac Golden Gate zaopatrzoną w diamentowy element optyczny oraz grzany stolik pomiarowy.



Rys. 61. Spektrofotometr podczerwieni FT-IR Nicolett 8700 firmy Thermo Electron Corporation.

4.3.6. Pomiar właściwości elektrycznych za pomocą spektroskopii impedancyjnej.

Badania przewodnictwa jonowego otrzymanych materiałów polimerowych wykonano w Katedrze Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej. Przewodnictwo uzyskanych stałych elektrolitów poliuretanowych badano na Analizatorze Transmitancji Schlumberger SI 1255 z wysokoimpedancyjną przystawką ATLAS 9181. Zakres częstotliwości wynosił od 1 mHz do 1 MHz, amplituda sygnału pobudzającego wynosiła 200 mV. Powierzchnia elektrody wynosiła 1 cm². Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

Po wykonaniu pomiaru wykreślano widmo impedancyjne kontrolując poprawność wykonania pomiaru i następnie korzystając z programu komputerowego Imp_1255 wyznaczano wartości oporu R i pojemności kondensatora zastępczego C. Konduktywność polimeru ρ wyznaczano korzystając ze wzoru:

$$\rho = d / R S,$$

gdzie: d – grubość próbki,

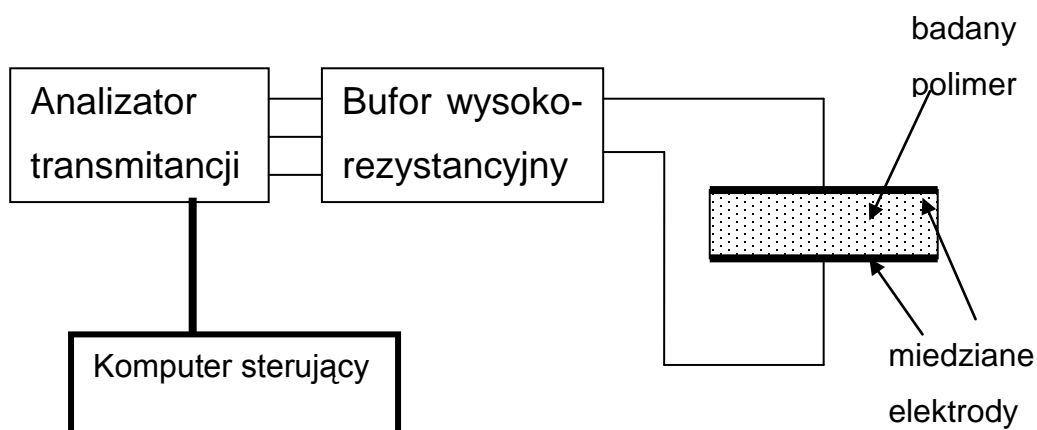
ρ - konduktywność polimeru

S - powierzchnia elektrody (1 cm²).



Rys. 62. Analizator Transmitancji Schlumberger SI 1255 z wysokoimpedancyjną przystawką ATLAS 9181.

Poniżej przedstawiono schemat wg którego prowadzono pomiary:

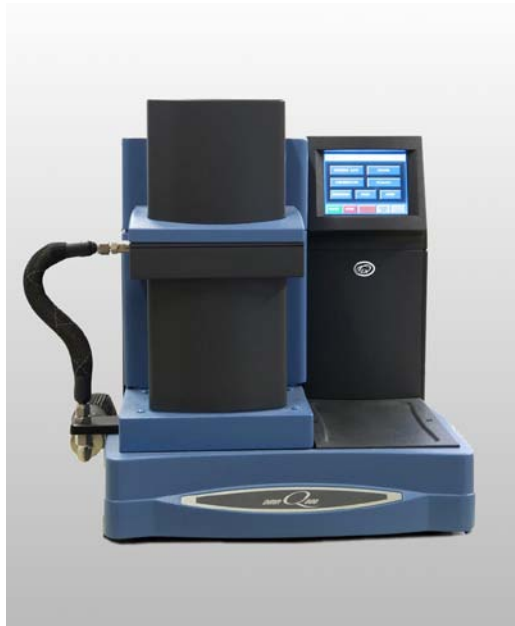


Rys. 63. Układ pomiarowy wykorzystywany do wyznaczania przewodnictwa stałych elektrolitów poliuretanowych.

4.3.7. *Oznaczanie dynamicznych właściwości mechanicznych w funkcji temperatury (DMA)*

Analizę termiczną dynamicznych właściwości mechanicznych wykonano w celu wyznaczenia zależności temperaturowych dynamicznego modułu zachowawczego oraz dynamicznego modułu stratności.

Pomiary wykonano przy użyciu aparatu DMA Q800 TA Instruments. (rys. 64). Próbki o wymiarach 37×12×2 mm poddawano cyklicznemu, jednostronnemu zginaniu z częstotliwością 10 Hz w zakresie temperatur -80÷100 °C. Szybkość zmiany temperatury wynosiła 4 °C/min.



Rys. 64. Dynamiczny analizator termomechaniczny TA Instruments Q800 DMA.

Temperaturę zeszklenia próbki przypisywano maksimum pików uzyskanego dla zależności temperaturowej kąta stratności $\tan \delta$.

4.3.8. Oznaczanie chłonności wody na podstawie zmiany masy.

Zasada badania polega na określeniu zmian masy próbki poddanej działaniu cieczy w określonej temperaturze przez ustalony czas. Próbki o objętości 1–3 cm³ (zaleca się, aby próbki miały kształt płytek o wymiarach 50x25 mm i grubości 2 ±0,2 mm) waży się w powietrzu przed i po działaniu cieczy o danej temperaturze przez określony czas i oblicza się zmianę masy wg wzoru:

$$\Delta m = (m_2 - m_1)/m_1 \times 100, \quad \%$$

gdzie: m_1 — masa próbki w powietrzu przed zanurzeniem w cieczy, g; m_2 — masa próbki w powietrzu po wyjęciu z cieczy, g.

Badania wykonano zgodnie z normą PN-ISO 1817:2001 [54].

4.3.9. Badania metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Pomiary dyfrakcji promieni rentgenowskich zostały wykonane w Katedrze Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej. Kształtki o wymiarach: 2mm × 5mm × 10 mm badano w warunkach normalnych. Wszystkie pomiary wykonano przy użyciu dyfraktometru Bragg'a-Brentano X'PERT

PHILIPS. Próbki były skanowane w zakresie kątów $2\theta = 0,5\div 55^\circ$ przy prędkości skanowania $0,25^\circ/\text{s}$ i zastosowanym źródle promieniowania (40 kV, 30 mA) $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=0,1546$ nm).

4.4. Wyniki badań i dyskusja.

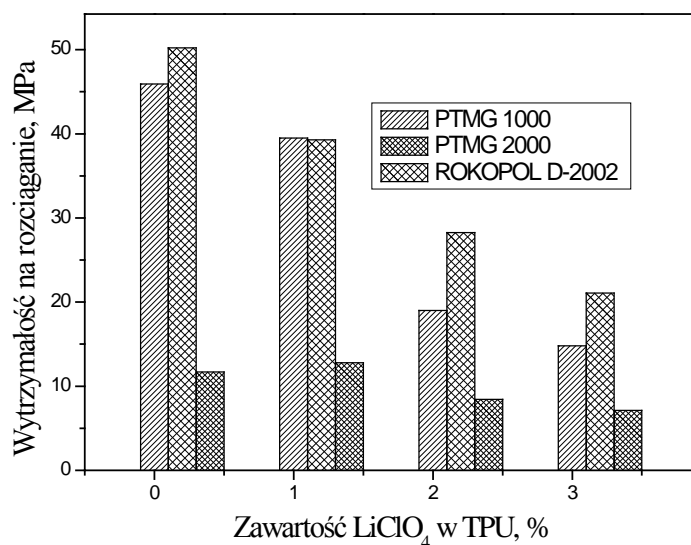
4.4.1. Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych jonowoprzewodzących elastomerów poliuretanowych.

Kompozyty poliuretanowe poddano badaniu statycznych właściwości mechanicznych przy użyciu maszyny wytrzymałościowej. Pomiarom statycznych właściwości mechanicznych poddane zostały próbki w temperaturze pokojowej które po syntezie zostały wygrzewane w temperaturze 80°C przez okres 24h.

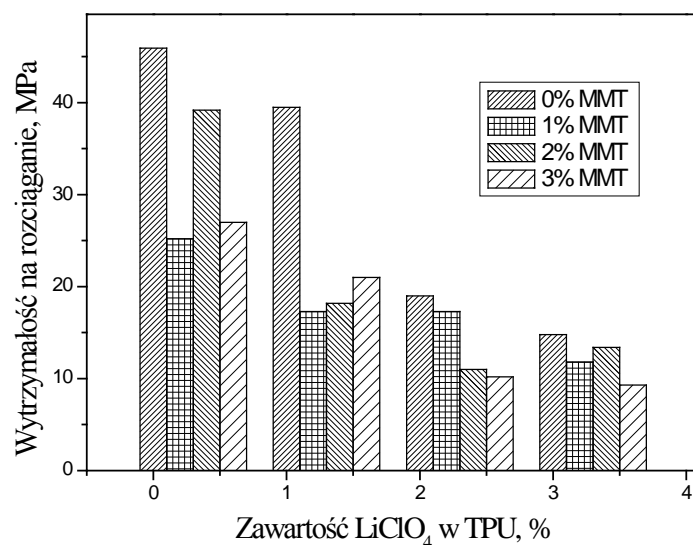
4.4.1.1. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów poliuretanowych otrzymanych metodą *in situ*.

Pierwszą grupą kompozytów poliuretanowych poddanych badaniom wytrzymałości na rozciąganie były PU domieszkowane solą podczas syntezy, wyniki tych badań przedstawia rys. 65.

Stwierdzono, że dla układów w których budowie segmenty elastyczne pochodziły od oligo(oksytetrametyleno)diolu (PTMG – 2000) uzyskano najwyższą wytrzymałość mechaniczną wynoszącą 50 MPa, natomiast najniższą wartość wytrzymałości na rozciąganie wynoszącą 12 MPa prezentowały układy zawierające w swojej budowie łańcuchy pochodzące od oligo(oksypropyleno)diolu (Rokopolu D-2002). Wraz ze wzrostem zawartości chloranu VII litu w matrycy polimerowej obserwowano zmniejszanie się wytrzymałości na rozciąganie otrzymanych przewodzących kompozytów poliuretanowych, niezależnie od użytego w syntezie oligoeterolu. Dla układu zbudowanego na podstawie PTMG 2000 zawierającego 3% mas. domieszkę soli uzyskano wytrzymałość na rozciąganie, wynoszącą ok. 50% wartości uzyskanej dla czystego poliuretanu. Układy zawierające tą samą ilość soli, a posiadające łańcuchy pochodzące od dwóch pozostałych oligomeroli wykazywały jeszcze większe różnice wytrzymałości na rozciąganie w odniesieniu do czystego niedomieszkowanego poliuretanu. W przypadku dodatku soli wynoszącego 1% mas. zaobserwowano nieznaczną różnicę naprężenia zrywającego w porównaniu do materiałów niedomieszkowanych.



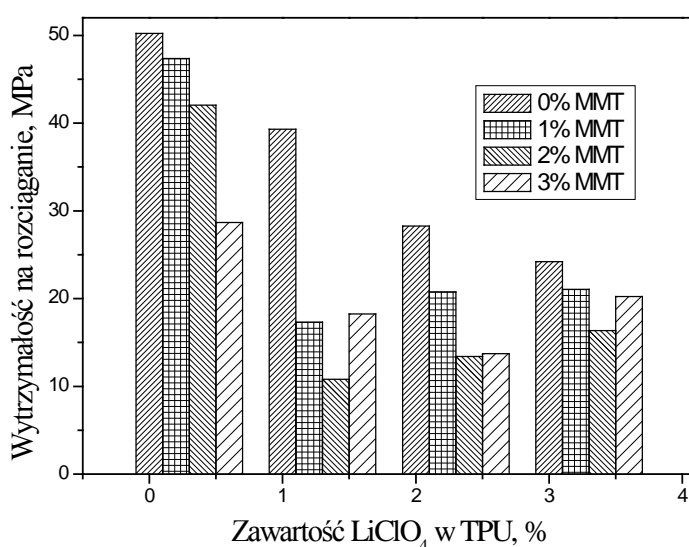
Rys. 65. Wytrzymałość na rozciąganie w zależności od zawartości LiClO₄ w poliuretanach zawierających w swojej budowie różne oligoeterole.



Rys. 66. Wytrzymałość na rozciąganie w zależności od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 1000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu .

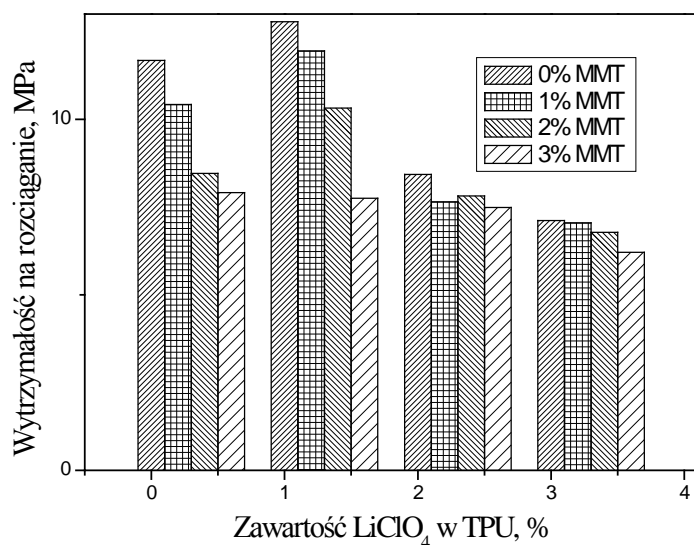
Wytrzymałość na rozciąganie otrzymanych materiałów w których segmenty elastyczne pochodzą od oligo(oksytetrametyleno)diolu (PTMG – 1000) wyraźnie maleje zarówno ze wzrostem zawartości soli jak i ze wzrostem zawartości nanonapełniacza. Bardzo dobrze obrazuje to wykres przedstawiony na rys. 66. Największą wytrzymałością na rozciąganie

charakteryzuje się poliuretan bez dodatków (46 MPa), natomiast najmniejszą kompozyt o zawartości 3% Closite 20A oraz 3% LiClO_4 , który jest od tego pierwszego prawie pięciokrotnie słabszy. Duże obniżenie wytrzymałości na rozciąganie można zaobserwować po wprowadzeniu dwóch procent masowych soli do polimeru, ale dalsze zwiększenie zawartości soli już w niewielkim stopniu zmienia te właściwości. Wynika to prawdopodobnie z powstałych zmian w strukturze nadcząsteczkowej polimeru w wyniku wprowadzenia soli do układu, wzrasta nieuporządkowanie łańcuchów polimerowych, następuje większa amorfizacja oraz powstawanie mikropęknięć.



Rys. 67. Wytrzymałość na rozciąganie w zależności od zawartości LiClO_4 w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 2000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.

W przypadku uzyskanych kompozytów opartych o PTMG – 2000 zaobserwowano obniżenie się wytrzymałości na rozciąganie po wprowadzeniu Closite 30B do polimeru. Domieszkowanie LiClO_4 również spowodowało dalsze obniżenie wytrzymałości na rozciąganie. Dla układu zawierającego 3%mas. chloranu VII litu, a nie zawierającego MMT widoczny jest spadek wytrzymałości do wartości ok. 20 MPa stanowiącej ok. 50% wartości uzyskanej dla niedomieszkowanego poliuretanu.

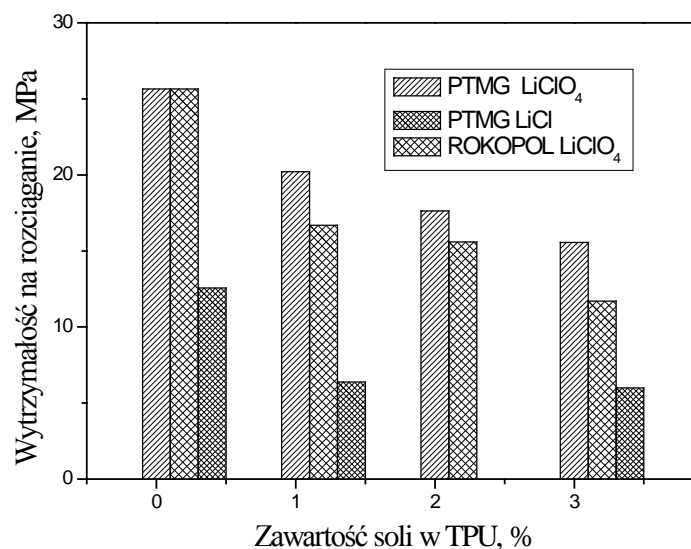


Rys. 68. Wytrzymałość na rozciąganie w zależności od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z Rokopolu D-2002 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu

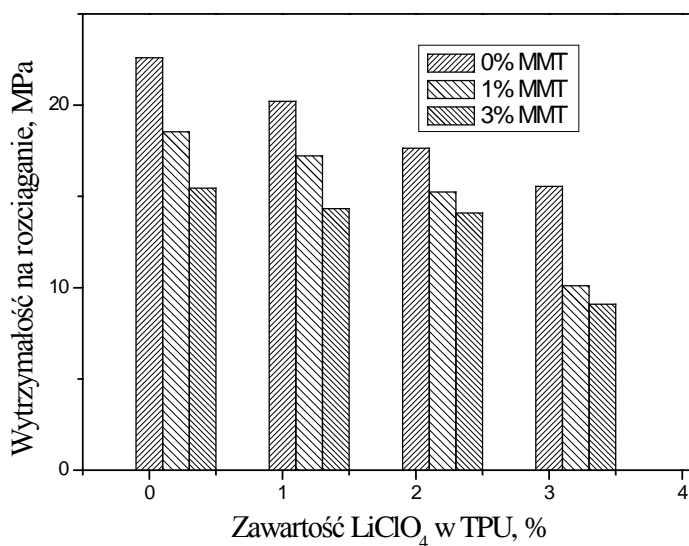
Kompozyty, w których do syntezy jako oligoterol zastosowano Rokopol D-2002 charakteryzowały się najniższymi wartościami wytrzymałości na rozciąganie (rys. 68) w porównaniu do dwóch pozostałych grup kompozytów opartych na PTMG. W przypadku domieszki 3% mas. soli widoczny jest spadek naprężenia zrywającego do wartości ok. 7 MPa co stanowi ok. 60% wartości otrzymanej dla układu niedomieszkowanego solą.

4.4.1.2. Wytrzymałość na rozciąganie kompozytów poliuretanowych domieszkowanych stopie z wykorzystaniem wylączarki dwuślimakowej.

W przypadku kompozytów, do których domieszkę soli wprowadzono w stanie uplastycznionym, zaobserwowano również spadek wytrzymałości na rozciąganie wraz ze wzrostem zawartości wprowadzonej soli (rys. 69). Wyższymi wartościami naprężenia przy zerwaniu charakteryzowały się układy oparte o PTMG 1000 od wykonanych z Rokopolu D-2002. W przypadku układów wykonanych z PTMG dodatek chlorku litu do polimeru bardziej obniża ich wytrzymałość na rozciąganie w porównaniu do polimeru zawierającego chloran(VII) litu.



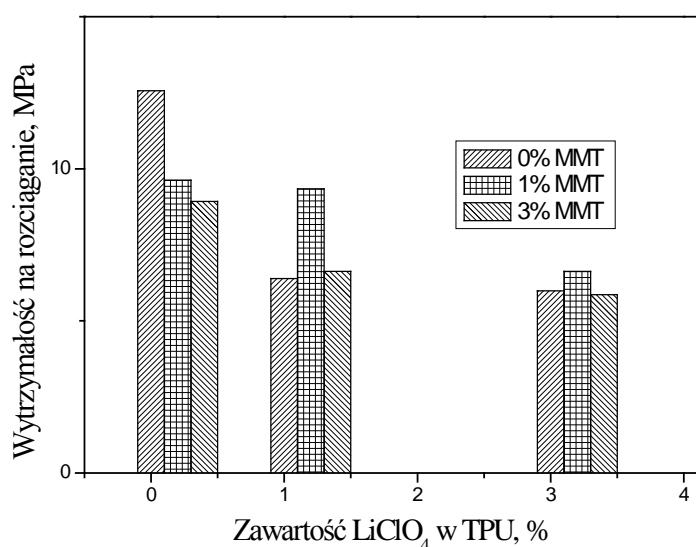
Rys. 69. Wytrzymałość na rozciąganie w zależności od zawartości soli w poliuretanach zawierających w swojej budowie różne oligoeterole.



Rys. 70. Wytrzymałość na rozciąganie w zależności od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 1000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości soli w przewodzącym kompozycie poliuretanowym posiadającym segmenty elastyczne pochodzące od PTMG 1000 ulega obniżeniu wytrzymałość na rozciąganie, od 26 MPa dla niemodyfikowanego poliuretanu do

16 MPa dla układu zawierającego 3%mas. LiClO_4 , ponieważ dodatek soli powoduje wzrost nieuporządkowana łańcuchów w badanym układzie, następuje obniżenie zawartości segmentów sztywnych co wpływa na obniżenie wytrzymałości na rozciąganie. Dodatek nanonapełniacza do polimeru powoduje, że wytrzymałość na rozciąganie tak zmodyfikowanego materiału nie ulega tak dużemu obniżeniu wraz z wzrostem zawartości soli, jak w przypadku układów zawierających tylko chloran(VII) litu.



Rys. 71. Wytrzymałość na rozciąganie w zależności od zawartości LiClO_4 w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z z Rokopolu D-2002 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.

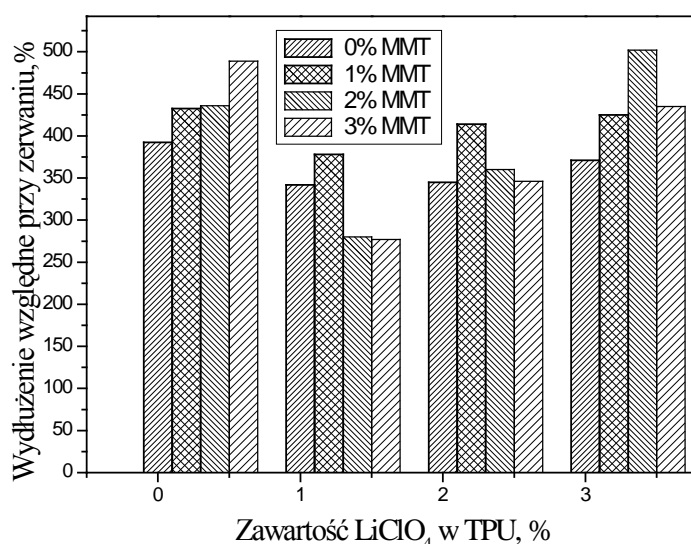
Zależność pomiędzy wytrzymałością na rozciąganie a zawartością soli w nanokompozycie poliuretanowym wykonanym na bazie Rokopolu, zawierającym różne ilości MMT jest przedstawiona na rysunku 71. Stwierdzono, że wytrzymałość na rozciąganie zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości soli w stałym elektrolicie PU. Dodatek montmorylonitu powoduje poprawę wytrzymałości na rozciąganie w układach zawierających domieszkę soli. Układy zawierające 3%mas. soli i nie zawierającym glinokrzemianu oraz układy zawierające glinokrzemian charakteryzują się niższą wytrzymałością wynoszącą 6 MPa w porównaniu do poliuretanu niemodyfikowanego posiadającego reszty łańcuchów pochodzące od Rokopolu D2002, który wykazywał wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą 13MPa.

Pomimo pewnej ilości prac dotyczących stałych elektrolitów poliuretanowych [28 – 35], dane dotyczące ich właściwości wytrzymałościowe na rozciąganie nie były publikowane. Przedstawiono takie dane jedynie dla kompozytu poliuretanowego zawierającego nanorurki węglowe, gdzie uzyskano wytrzymałość wynoszącą ok. 10MPa. Uzyskanie wyniku wytrzymałości na rozciąganie dla nanokompozytów przewodzących zawierające 3% mas. soli oraz nanonapełniacza prezentowane w tej pracy są porównywalne, z wynikami uzyskanymi dla przewodzących nanokompozytów poliuretanowych zawierających nanorurki węglowe.

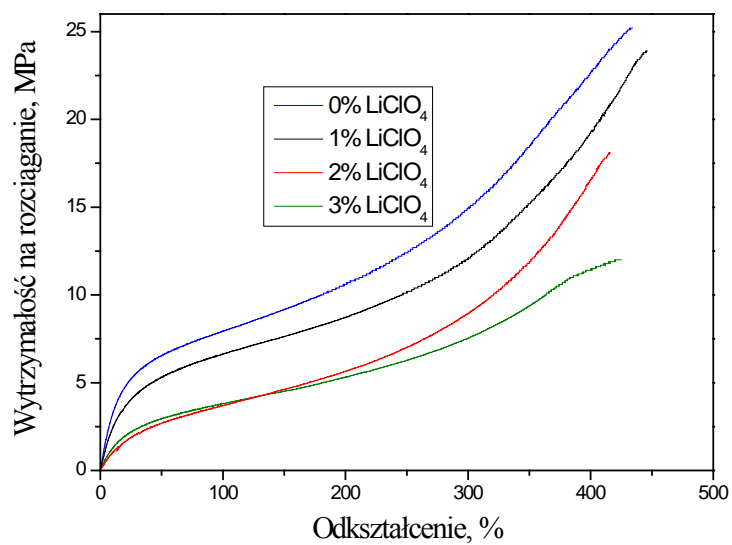
4.4.2. Wpływ budowy chemicznej i metody otrzymania jonoprzewodzących elastomerów poliuretanowych na zależność odkształcenia przy zerwaniu od naprężenia rozciągającego

4.4.2.1. Wydłużenie względne przy zerwaniu kompozytów poliuretanowych domieszkowanych podczas syntezy poliuretanu.

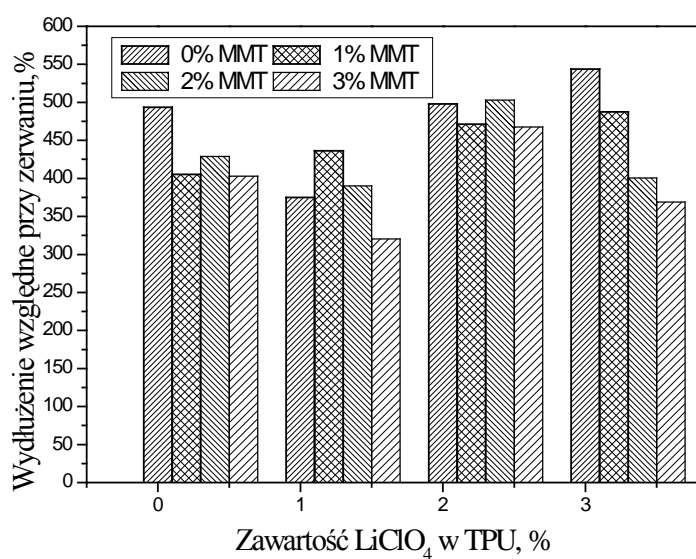
Na rysunku 72 przedstawiono zależność wydłużenia względnego przy zerwaniu od zawartości soli oraz nanonapełniacza w poliuretanie. Dodatek montmorylonitu do układu powoduje, że obserwujemy wzrost wydłużenia wraz ze wzrostem zawartości domieszkowanej soli w porównaniu do układów zawierających tylko domieszkę LiClO_4 . Wzrost domieszki chloranu VII litu nie powoduje większych zmian wydłużenia względnego przy zerwaniu.



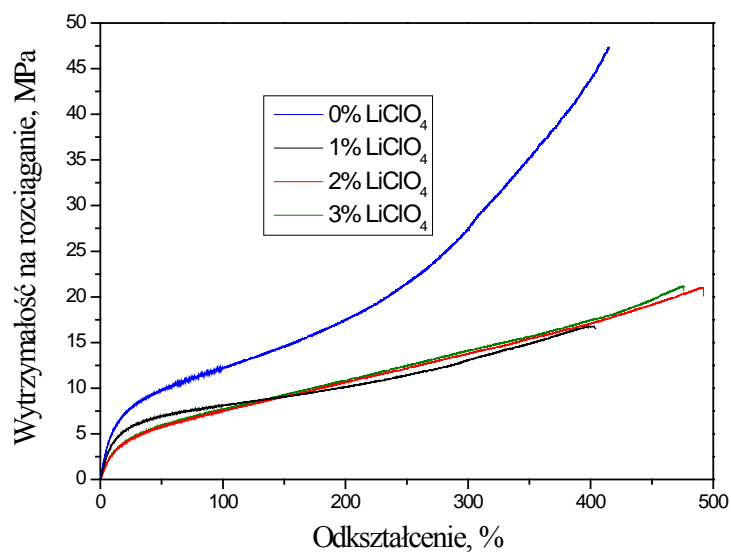
Rys. 72. Wydłużenie przy zerwaniu w zależności od zawartości LiClO_4 w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 1000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



Rys. 73. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od odkształcenia dla układu domieszkowanego LiClO₄ otrzymanego z PTMG 1000 zawierającego 1% nanonapełniacza.



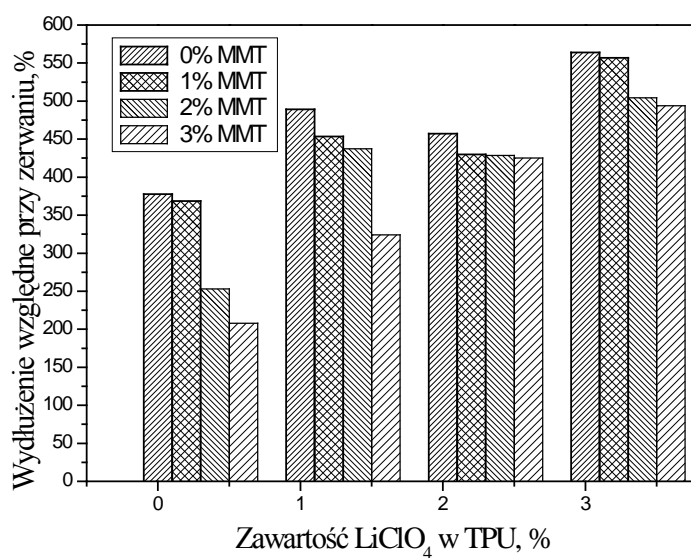
Rys. 74. Wydłużenie przy zerwaniu w zależności od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 2000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



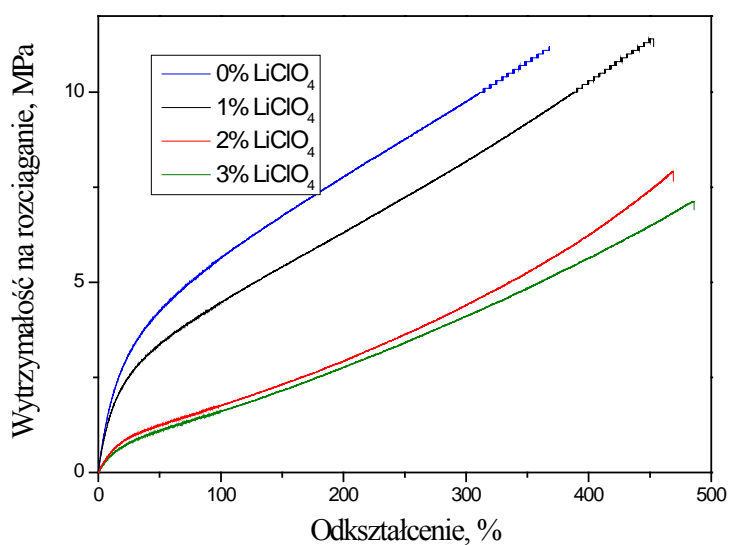
Rys. 75. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od odkształcenia dla układu domieszkowanego LiClO₄ otrzymanego z PTMG 2000 zawierającego 1% nanonapełniacza.

Rysunek 74 przedstawia wydłużenie przy zerwaniu dla układu, którego segmenty elastyczne uzyskano z PTMG 2000. Widoczny jest wyraźny wzrost wydłużenia wraz z zawartością soli, oraz jego obniżenie spowodowane wprowadzeniem nanonapełniacza.

Na rysunku 76 przedstawiono zależność wydłużenia przy zerwaniu od zawartości soli oraz nanonapełniacza w poliuretanie zbudowanym na bazie Rokopolu D2002. Dodatek montmorylonitu do kompozytu powoduje, że obserwujemy spadek wydłużenia wraz ze wzrostem zawartości domieszkowanej soli w porównaniu do układów zawierających tylko domieszkę LiClO₄. Wzrost domieszki chloranu VII litu powoduje wzrost wydłużenia względnego przy zerwaniu aż do wartości 560%.



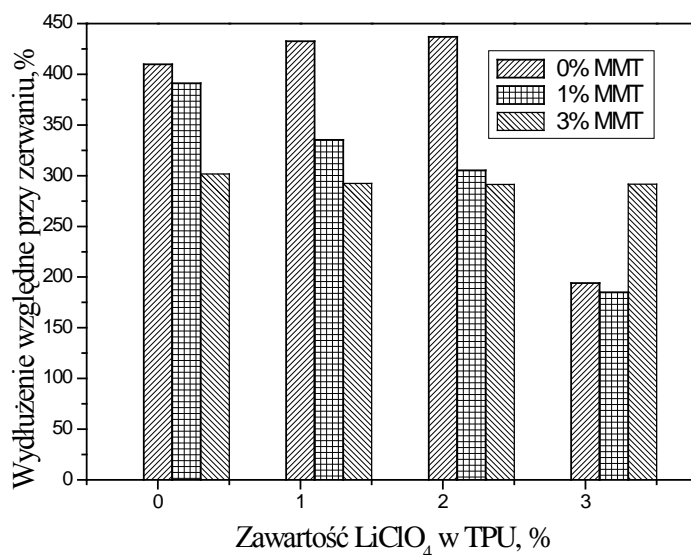
Rys. 76. Wydluzenie przy zerwaniu w zalezności od zawartosci LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z Rokopolu D-2002 zawierajacym rózna ilosc modyfikowanego montmorylonitu.



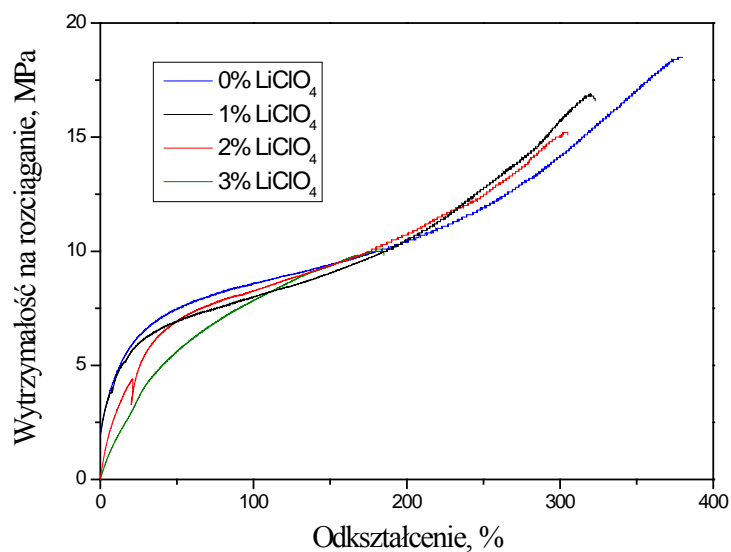
Rys. 77. Zalezność wytrzymalosci na rozciaganie od odsztalcenia dla ukladu domieszkowanego LiClO₄ otrzymanego z Rokopolu D-2002 zawierajacego 1% nanonapełniacza.

4.4.2.2. Wydłużenie względne przy zerwaniu kompozytów poliuretanowych domieszkowanych w stanie plastycznym..

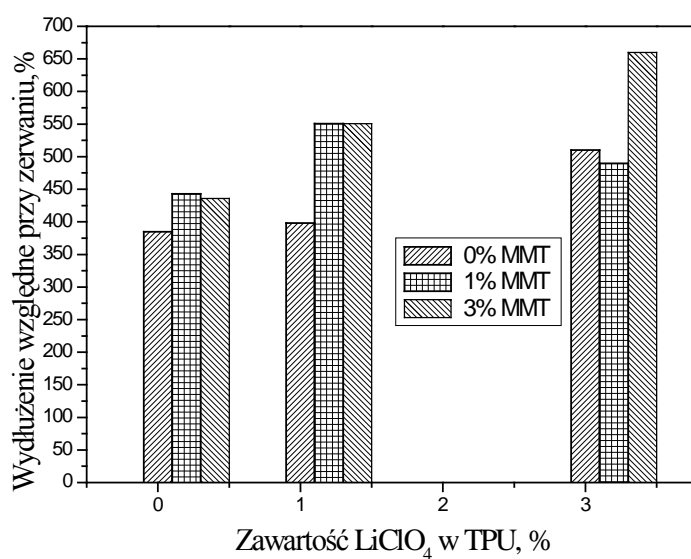
Na rysunku 78 przedstawiono zależność wydłużenia względnego przy zerwaniu od zawartości soli w poliuretanie wykonanym z PTMG 1000. Zaobserwowano, że znaczne pogorszenie tego parametru jest zauważalne dopiero przy zawartości soli w polimerze wynoszącej 3% mas. Domieszka montmorylonitu do układu powoduje, że występują mniejsze zmiany wydłużenia wraz ze wzrostem zawartości domieszkowanej soli w porównaniu do układów zawierających tylko domieszkę LiClO_4 . w przypadku dodatku 3%mas. nanonapełniacza wydłużenie praktycznie nie zmienia się wraz z zawartością soli.



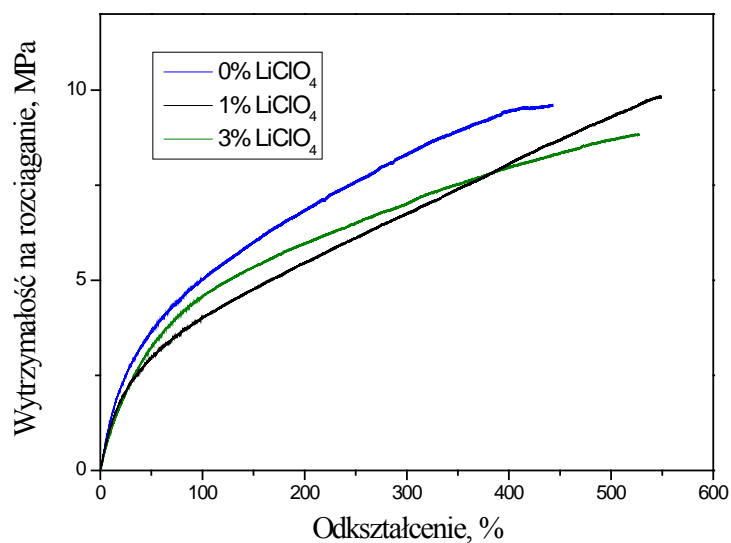
Rys. 78. Wydłużenie przy zerwaniu w zależności od zawartości LiClO_4 w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 1000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



Rys. 79. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od odkształcenia dla układu domieszkowanego LiClO₄ otrzymanego z PTMG 1000 zawierającego 1% nanonapełniacza.

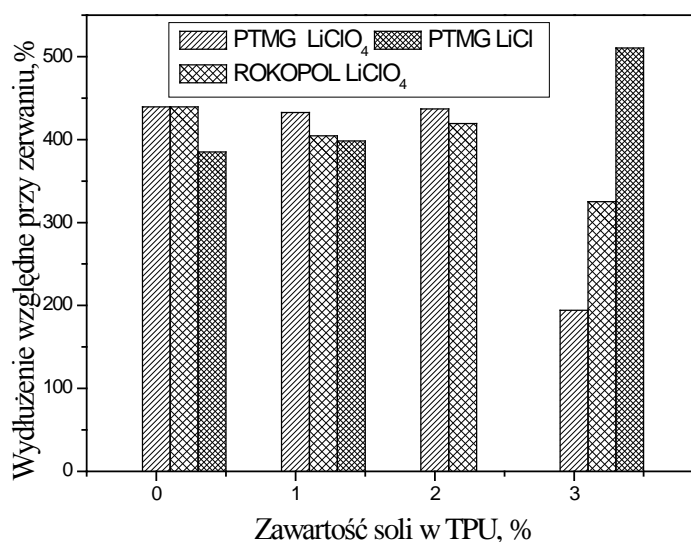


Rys. 80. Wydłużenie przy zerwaniu w zależności od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z Rokpolu D-2002 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



Rys. 81. Zależność wytrzymałości na rozciąganie od odkształcenia dla układu domieszkowanego LiClO₄ otrzymanego z Rokopolu D-2002 zawierającego 1% nanonapełniacza.

W przypadku nanokompozytu poliuretanowego zbudowanego na bazie Rokopolu D- 2002 zaobserwowano wzrost wydłużenia względnego przy zerwaniu wraz ze wzrostem zawartości soli oraz ze wzrostem zawartości montmorylonitu w matrycy polimerowej.



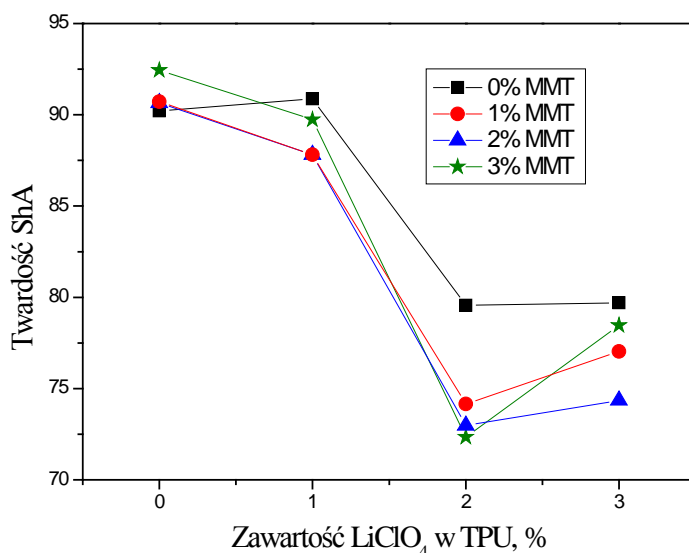
Rys. 82. Wydłużenie przy zerwaniu w zależności od zawartości soli domieszkowanej do poliuretanu zawierającego w swojej budowie różny oligoeterol oraz sól.

W kompozytach do których domieszkę soli wprowadzono do uplastycznionego poliuretanu zaobserwowano spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu wraz ze wzrostem zawartości wprowadzonego MMT (rys. 82). Spadek wydłużenia przy zerwaniu w otrzymanych układach zawierających w swojej budowie PTMG 1000 niezależnie od długości jego segmentów zaobserwowano dopiero przy domieszce 3%mas. soli, natomiast dla układów opartych o Rokopol nastąpił wzrost tego parametru.

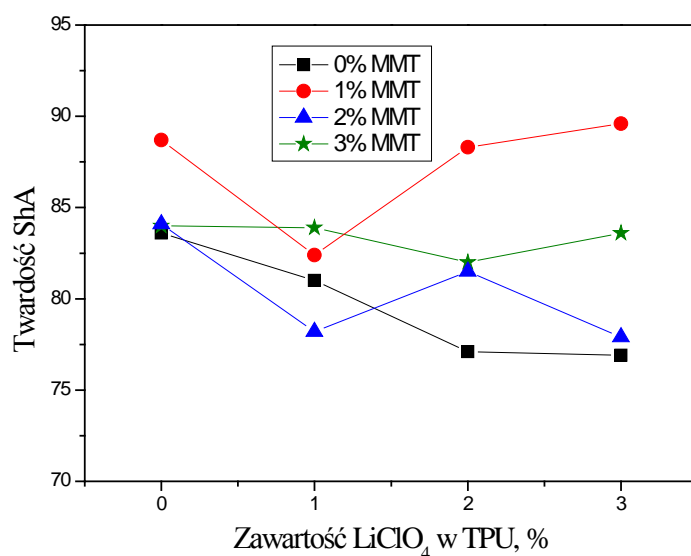
4.4.3. Twardość Shore'a jonowoprzewodzących kompozytów poliuretanowych.

4.4.3.1. Twardość Shore'a kompozytów poliuretanowych domieszkowanych w trakcie syntezy.

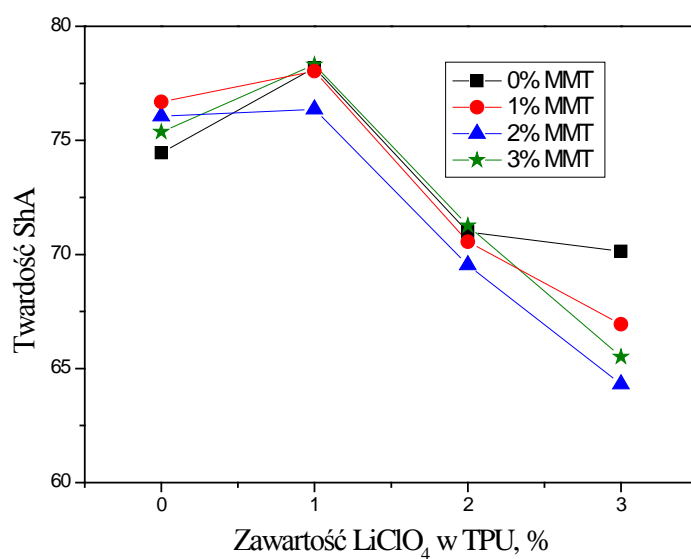
Na rysunku 83 przedstawiono wyniki badań twardości otrzymanych kompozytów poliuretanowych. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości soli w kompozycie ulega obniżeniu twardość badanego elastomeru. Wprowadzenie modyfikowanego MMT do poliuretanu powoduje obniżenie wartości twardości polimeru w porównaniu do takiego samego układu nie zawierającego nanonapełniacza.



Rys. 83. Twardość w skali Shore'a A od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 1000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



Rys. 84. Twardość w skali Shore'a A od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 2000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



Rys. 85. Twardość w skali Shore'a A od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z Rokpolu D-2002 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.

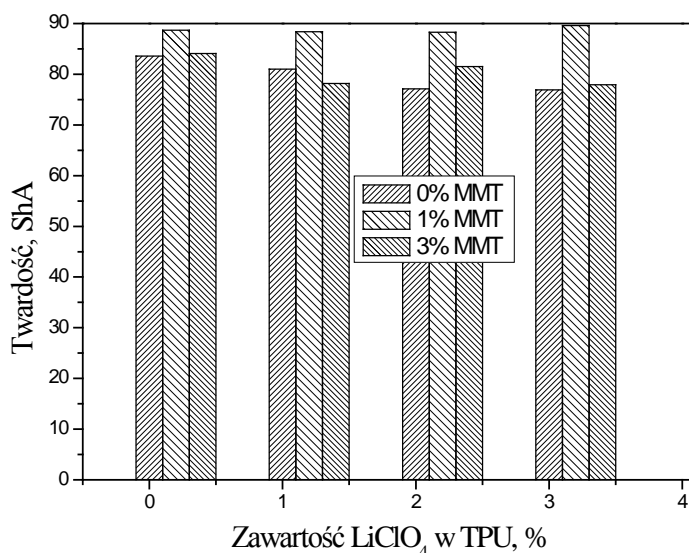
W przypadku układów opartych o PTMG 2000 zauważono, że wraz ze wzrostem zawartości soli w nanokompozycie twardość jego nie ulega większym zmianom. Wprowadzenie modyfikowanego montmorylonitu do elektrolitu powoduje obniżenie wartości

twierdoci polimeru w porównaniu do takiego samego układu nie zawierającego nanonapełniacza (rys. 84).

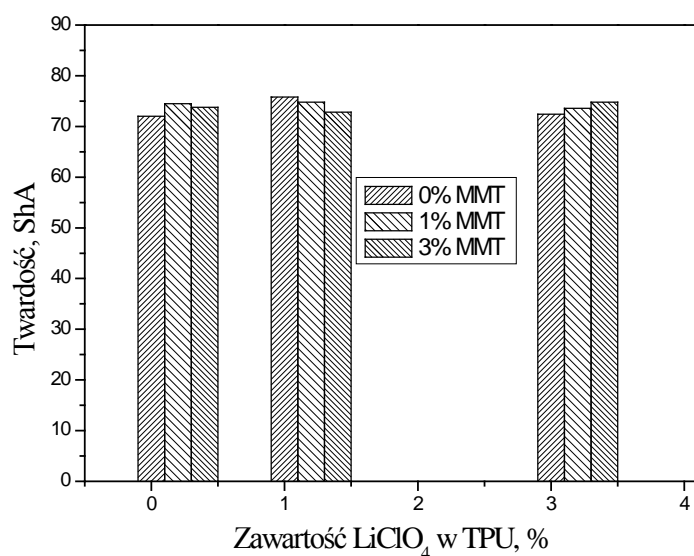
Na rysunku 85 przedstawiono twierdoci kompozytów zawierających w strukturze reszty oligo(oksypromyleno)diolu. Dodatek nanonapełniacza nie miał znacznego wpływu na zmianę twierdoci badanych polielektrolitów. Zauważalny jest spadek twierdoci wraz ze zwiększającą się ilością LiClO_4 .

4.4.3.2. Twierdoci Shore'a kompozytów poliuretanowych domieszkowanych w stanie uplastycznionym.

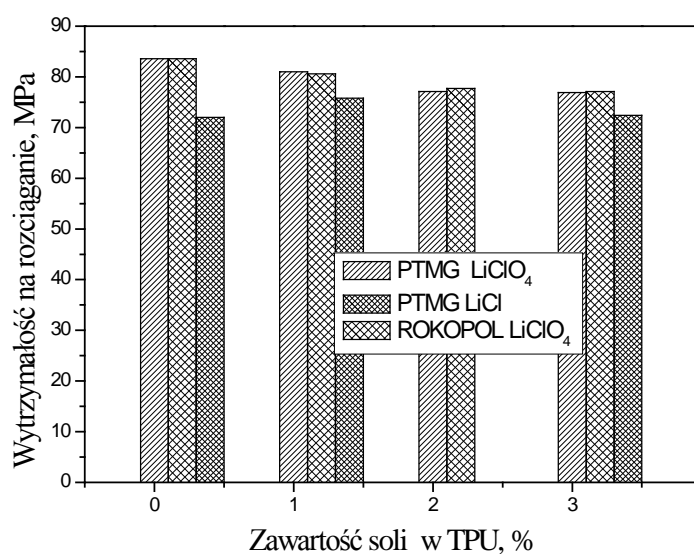
Na poniższym wykresie (rys. 86) przedstawiono uzyskane wyniki twierdoci dla nanokompozytów uzyskanych metodą mieszania w stopie posiadających segmenty elastyczne pochodzące od oligo(oksytetrametyleno)diolu. Najwyższą twierdocią (ok. 88,5 ShA) charakteryzowały się kompozyty zawierające 1% mas. nanonapełniacza. Domieszka soli nie wpłynęła znacznie na zmianę wartości tej właściwości. W przypadku nanokompozytów wykonanych z oligo(oksypromyleno)diolu nie zaobserwowano znacznego wpływu na wartości twierdoci dodatku nanonapełniacza i domieszki chloranu VII litu.



Rys. 86. Twierdoci w skali Shore'a A od zawartości LiClO_4 w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 1000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



Rys. 87. Twardość w skali Shore'a A od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z Rokopolu D-2002 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



Rys. 88. Twardość Shore'a w skali A w zależności od zawartości soli domieszkowanego do poliuretanu zawierającego w swojej budowie różne oligoeterol oraz sól.

Najniższe wartości twardości uzyskał kompozyt wykonany z użyciem Rokopolu (rys. 88), natomiast w przypadku elektrolitów opartych na PTMG 1000 wartości tego parametru są zbliżone niezależnie od rodzaju domieszkowanej soli. Wraz ze wzrostem domieszki soli twardość badanych elektrolitów ulegała obniżeniu.

4.4.4. Gęstość jonowoprzewodzących kompozytów poliuretanowych.

Uzyskane wyniki badań gęstości dla przewodzących nanokompozytów przedstawia poniższa tabela 11.

Zawartość montmorylonitu nie ma praktycznie wpływu na gęstość kompozytów. Natomiast dodatek chloranu (VII) litu powoduje niewielki wzrost gęstości. Ta tendencja jest szczególnie zaznaczona przy braku nanonapełniacza. Uzyskane kompozyty charakteryzowały się gęstością znajdującą się w przedziale od 1,11 do 1,14 g/cm³.

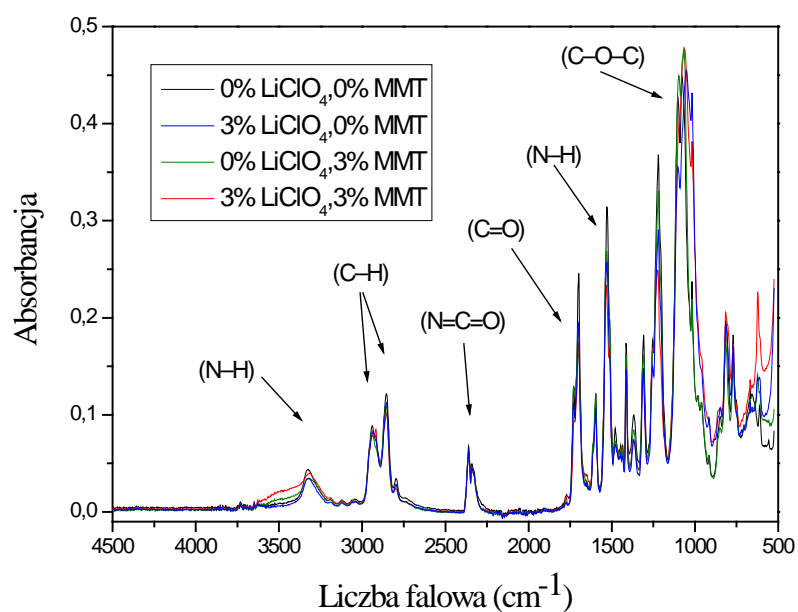
Tabela 11. Wyniki pomiarów gęstości dla otrzymanych nanokompozytów poliuretanowych.

Zawartość dodatku (%mas.)		Gęstość przewodzącego kompozytu PUR otrzymanego metodą in situ (g/cm ³)			Gęstość przewodzącego kompozytu PUR otrzymanego z wykorzystaniem wylączarki (g/cm ³)		
sól	MMT	PTMG 1000 (LiClO ₄)	PTMG 2000 (LiClO ₄)	Rokopol D-2002 (LiClO ₄)	PTMG 1000 (LiClO ₄)	PTMG 1000 (LiCl)	Rokopol D-2002 (LiClO ₄)
0%	0%	1,12	1,08	1,14	1,12	1,12	1,13
0%	1%	1,12	1,1	1,13	1,13	-	1,12
0%	2%	1,13	1,1	1,13	1,12	-	-
0%	3%	1,12	1,11	1,11	1,11	-	1,13
1%	0%	1,13	1,1	1,12	1,12	1,12	1,13
1%	1%	1,13	-	1,13	1,13	-	1,12
1%	2%	-	1,11	1,13	-	-	-
1%	3%	1,12	1,1	1,13	1,13	-	1,13
2%	0%	1,13	1,1	1,13	1,12	1,12	-
2%	1%	1,14	-	1,12	1,11	-	-
2%	2%	1,14	-	1,15	-	-	-
2%	3%	1,14	1,11	1,15	1,12	-	-
3%	0%	1,14	1,12	1,15	1,13	1,13	1,13
3%	1%	1,14	1,11	1,15	1,12	-	1,13
3%	2%	1,14	1,12	1,15	-	-	-
3%	3%	1,13	-	1,16	1,13	-	1,14

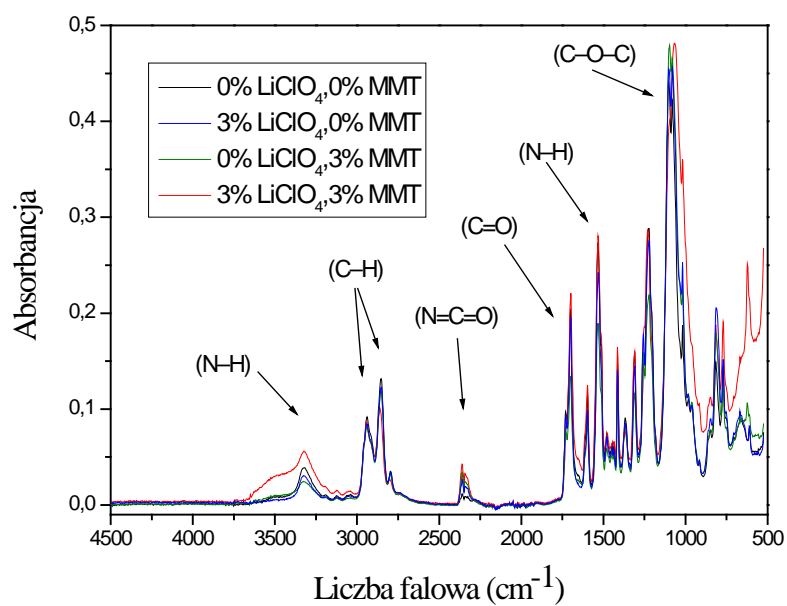
4.4.5. Absorpcja w podczerwieni jonowoprzewodzących kompozytów poliuretanowych.

W celu dokładnego przebadania struktury zsyntezowanych próbek, wykonano pomiary spektroskopii w podczerwieni dla poliuretanów otrzymywanych dwoma sposobami.

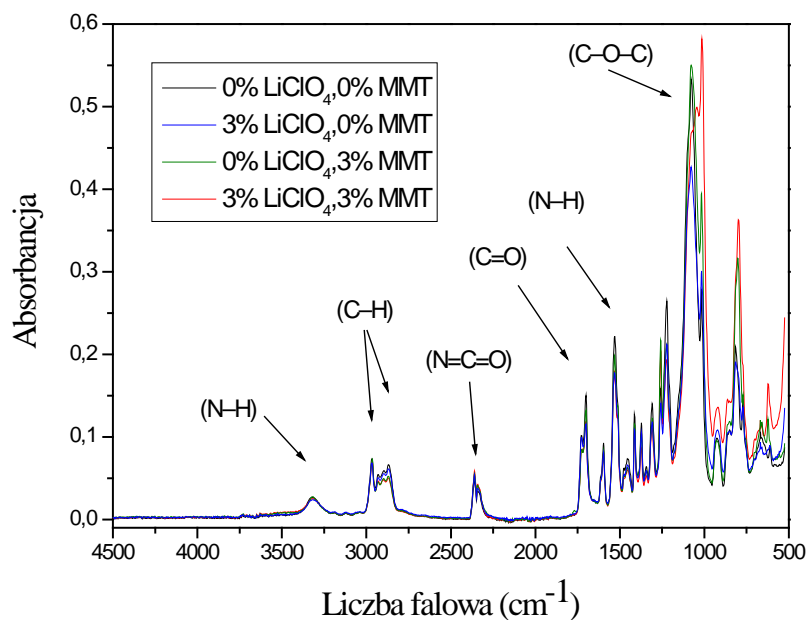
Na rysunkach 89 - 91 przedstawiono widma kompozytów poliuretanowych domieszkowanych solą oraz nanonapełniaczem podczas syntezy polimeru.



Rys. 89. Widmo IR-ATR uzyskane dla kompozytu poliuretanowego otrzymanego z PTMG 1000 zawierającego różną ilość montmorylonitu oraz domieszkowanego LiClO_4 .

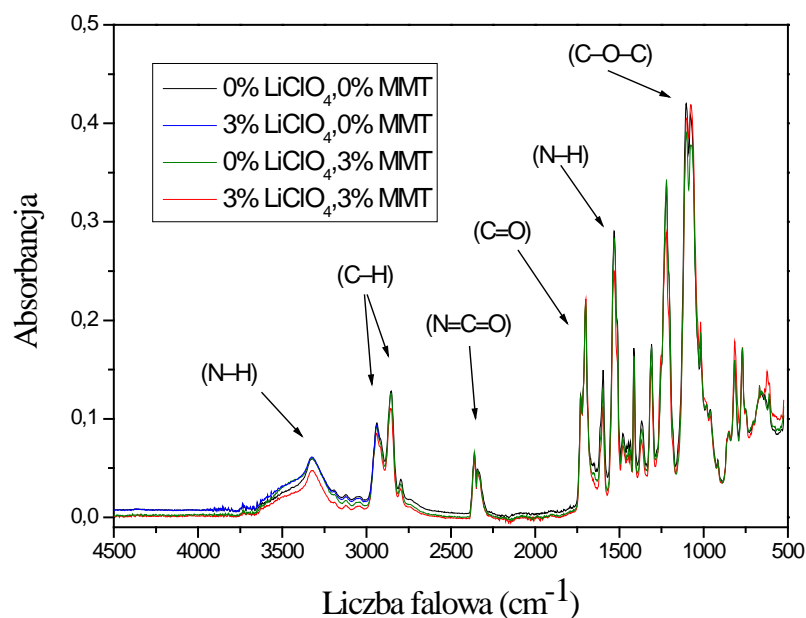


Rys. 90. Widmo IR-ATR uzyskane dla kompozytu poliuretanowego otrzymanego z PTMG 2000 zawierającego różną ilość montmorylonitu oraz domieszkowanego LiClO_4 .

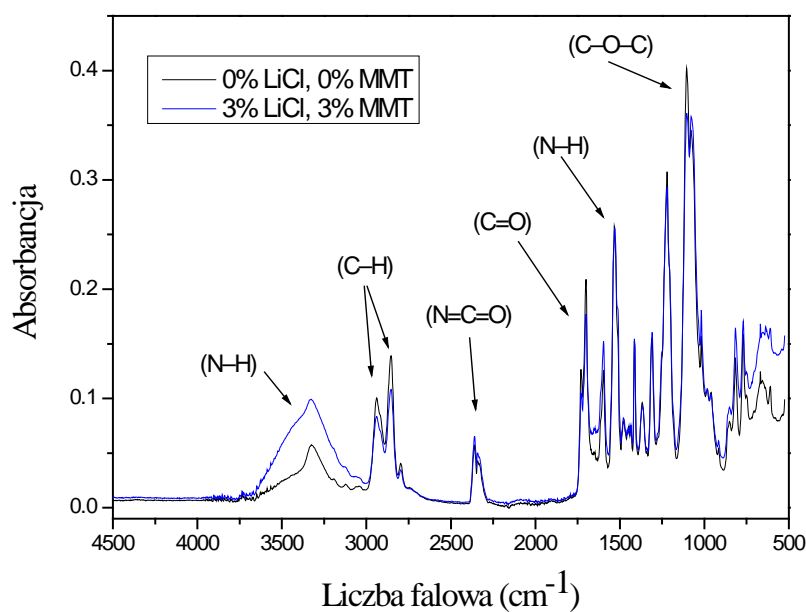


Rys. 91. Widmo IR-ATR uzyskane dla kompozytu poliuretanowego otrzymanego z Rokpolu D-2002 zawierającego różną ilość montmorylonitu oraz domieszkowanego LiClO_4 .

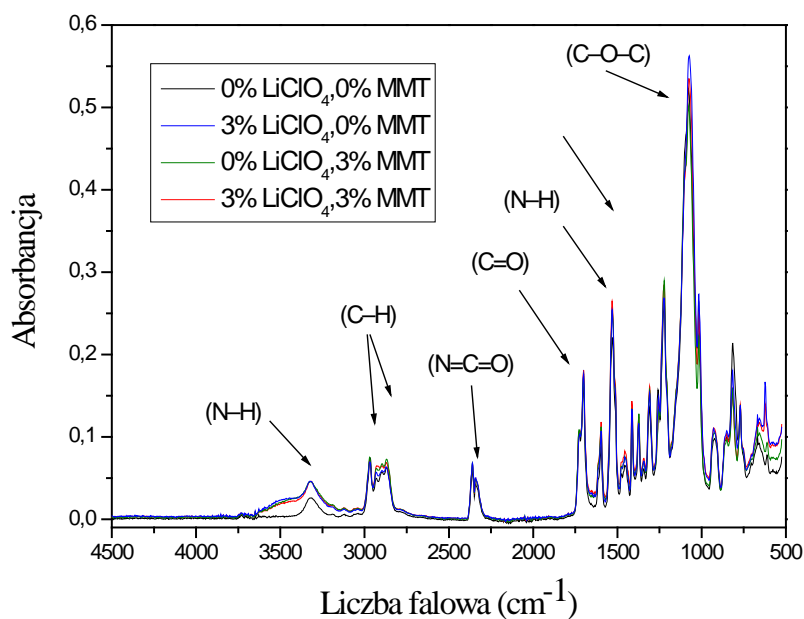
Na poniższych rysunkach od 92 do 94 przedstawiono widma kompozytów poliuretanowych domieszkowanych solą oraz nanonapełniaczem podczas procesu uplastycznienia polimeru w wytłaczarce dwuślimakowej.



Rys. 92. Widmo IR-ATR uzyskane dla kompozytu poliuretanowego otrzymanego z PTMG 1000 zawierającego różną ilość montmorylonitu oraz domieszkowanego LiClO_4 .



Rys. 93. Widmo IR-ATR uzyskane dla kompozytu poliuretanowego otrzymanego z PTMG 1000 zawierającego różną ilość montmorylonitu oraz domieszkowanego LiCl .



Rys. 94. Widmo IR-ATR uzyskane dla kompozytu poliuretanowego otrzymanego z Rokpolu D-2002 zawierającego różną ilość montmorylonitu oraz domieszkowanego LiClO_4 .

Zaobserwowano niezbyt intensywne pasmo pochodzące od drgań rozciągających $\text{C}=\text{O}$ pochodzącego od grupy NCO przy częstotliwości ok. 2272 cm^{-1} . Nie jest wykluczone, że wprowadzone sole hamują reakcje sieciowania w fazie stałej nadmiarowych grup NCO prowadzące zwykle do powstania wiązań allofanianowych i biuretowych. Kolejnym charakterystycznym i intensywnym pasmem które pojawia się w widmach badanych prepolimerów w zakresie od 1106 do 1109 cm^{-1} jest pasmo pochodzące od drgań rozciągających wiązania $\text{C}-\text{O}$ grupy eterowej. Potwierdzeniem obecności tych ugrupowań jest obecność pasm absorpcji w zakresie od 3297 do 3303 cm^{-1} od drgań rozciągających wiązania $\text{N}-\text{H}$. Z obecności ugrupowań uretanowych wynika pasmo absorpcji pojawiające się przy częstotliwościach od 1728 do 1729 cm^{-1} , będące wynikiem drgań rozciągających wiązania $\text{C}=\text{O}$, jest to I pasmo amidowe, II pasmo amidowe pojawiające się od 1528 do 1530 cm^{-1} charakterystyczne dla drgań deformacyjnych $\text{N}-\text{H}$. Pasma absorpcyjne w zakresie 2860 cm^{-1} do 2940 cm^{-1} , a także od 1370 do 1460 cm^{-1} wskazują na obecność ugrupowań $-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$ w segmentach polieterolowych badanych elektrolitów. Występowanie złożonego pasma w zakresie $1000 - 1150 \text{ cm}^{-1}$, świadczy o częściowym oddziaływaniu grup eterowych z kationami litu.

4.4.6. Spektroskopia impedancyjna jonowoprzewodzących kompozytów poliuretanowych.

Do badań konduktywności próbek wykorzystano technikę spektroskopii impedancyjnej. Polega ona na pobudzaniu badanego układu elektrycznym sinusoidalnym sygnałem napięciowym $E(\omega)$ o określonej częstotliwości $\omega = 2\pi f$ i rejestrowaniu odpowiedzi prądowej układu $I(\omega)$. Impedancję badanego układu dla częstotliwości ω uzyskuje się jako iloraz:

$$Z(\omega) = E(\omega) / I(\omega), \quad (1)$$

I najczęściej przedstawia się ją w postaci zespolonej:

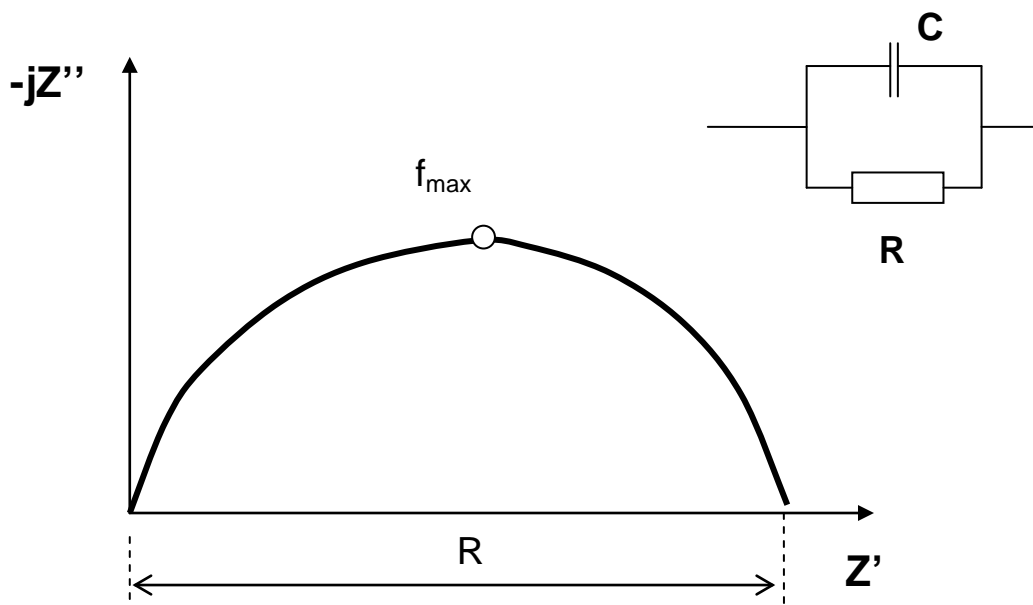
$$Z(\omega) = Z' - jZ'', \quad (2)$$

gdzie Z' – część rzeczywista impedancji $Z(\omega)$,

Z'' – część urojona impedancji $Z(\omega)$.

Pomiar powinien być wykonany w zakresie liniowym układu, dlatego stosuje się możliwie jak najmniejsze napięcie pobudzające. Pomiar polega na sekwencyjnym pomiarze impedancji badanego układu w szerokim zakresie częstotliwości, zwykle od 1MHz do 0,001Hz. Umożliwia to poznanie struktury i parametrów badanego układu. Efektem pomiaru jest widmo impedancyjne, które jest zbiorem punktów przedstawiających impedancję układu przy różnych częstotliwościach na zespolonej płaszczyźnie impedancji (układ Nyquista). W tym układzie prezentacji każdy proces scharakteryzowany jest przez półokrąg, którego średnica wyznacza rezystancję R badanego układu, natomiast pojemność elektryczną wyznacza się z częstotliwości f_{\max} przy której Z'' osiąga maksymalną wartość zgodnie z wzorem:

$$f_{\max} = 1/2\pi RC \quad (3)$$

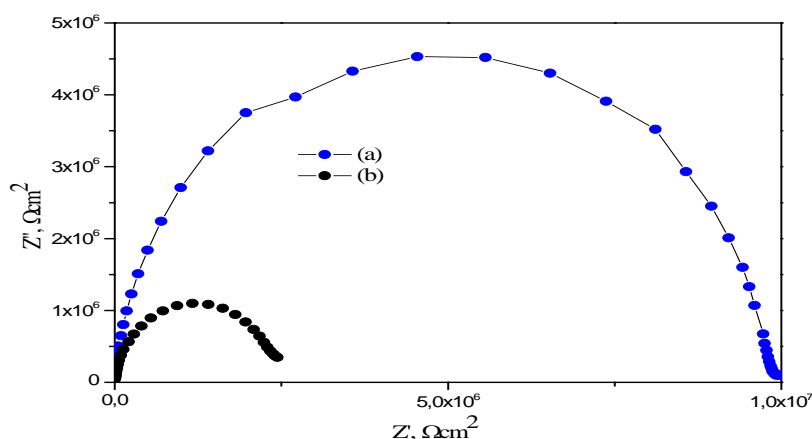


Rys. 95. Widmo impedancyjne w układzie Nyquista dla układu dwuelementowego RC.

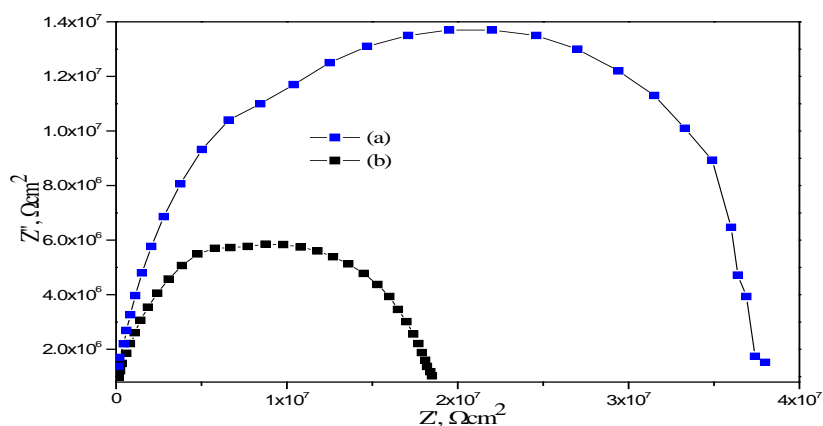
Wyniki badań spektroskopii impedancyjnej prezentują widma w układzie Nyquista dla stałych elektrolitów poliuretanowych, wykonane w temperaturze pokojowej.

4.4.6.1. Widma spektroskopii impedancyjnej dla kompozytów poliuretanowych domieszkowanych podczas syntezy.

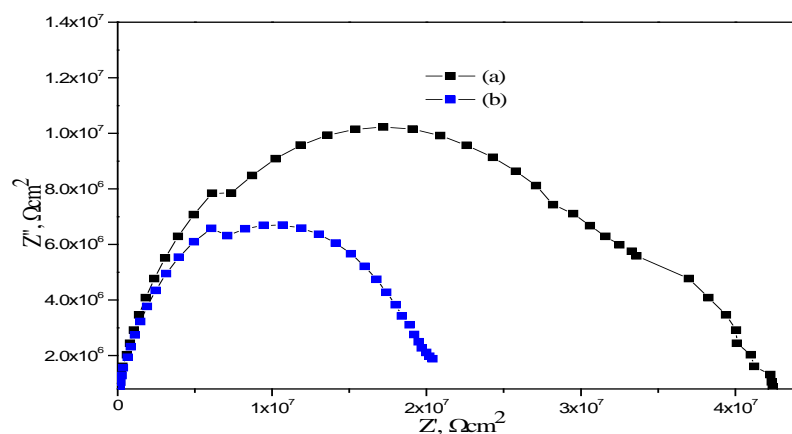
Poniżej przedstawiono wybrane widma w układzie Nyquista, które obrazują zmiany przewodnictwa wraz ze wzrostem dodatków w matrycy poliuretanowej dla układów domieszkowanych w trakcie syntezy.



Rys. 96. Widmo impedancyjne Nyquista dla stałych elektrolitów poliuretanowych otrzymanych z PTMG 1000: (a) –TPU bez domieszek, (b) –TPU zawierający 3%LiClO₄ oraz 3% MMT.



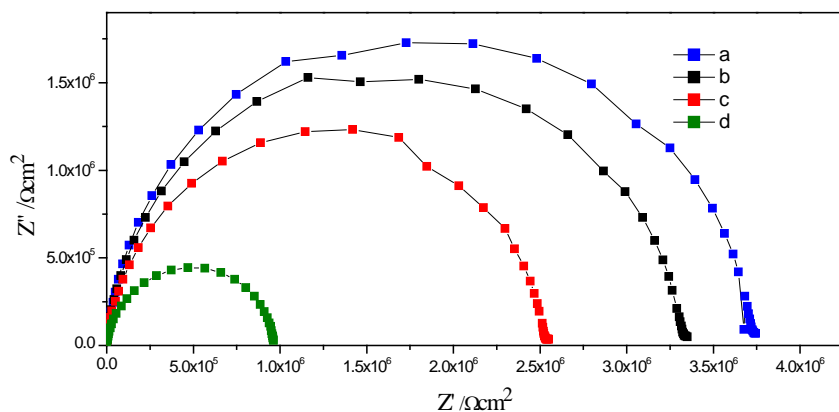
Rys. 97. Widmo impedancyjne Nyquista dla stałych elektrolitów poliuretanowych otrzymanych z PTMG 2000
 (a) – TPU zawierający 1% LiClO₄ oraz 3% MMT, (b) –TPU zawierający 3%LiClO₄ oraz 3% MMT.



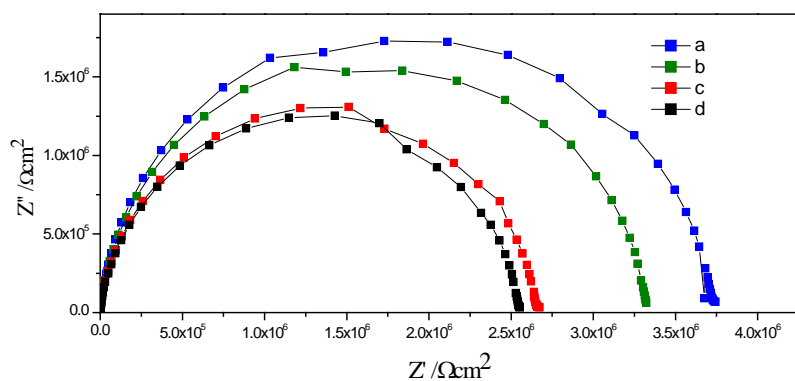
Rys. 98. Widmo impedancyjne Nyquista dla stałych elektrolitów poliuretanowych otrzymanych z Rokopolu (a)
 – TPU zawierający 1% LiClO₄ oraz 3% MMT, (b) –TPU zawierający 3%LiClO₄ oraz 3% MMT.

4.4.6.2. Widma spektroskopii impedancyjnej dla kompozytów poliuretanowych domieszkowanych w procesie z wykorzystaniem wycłaczarki.

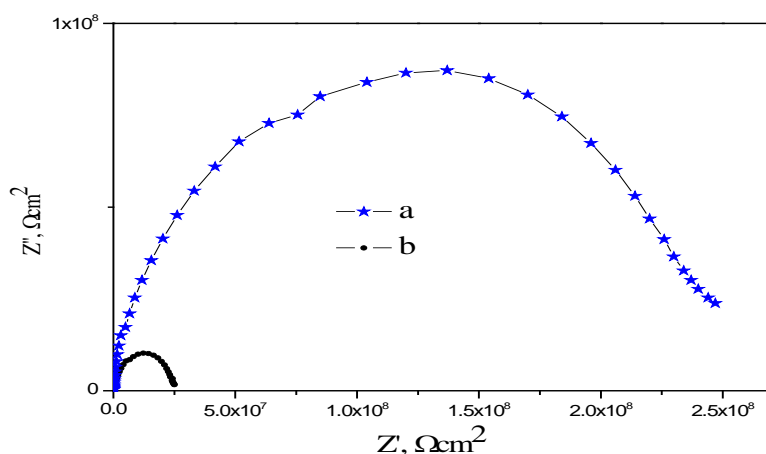
Poniższe wykresy przedstawiają widma w układzie Nyquista dla nanokompozytów poliuretanowych otrzymanych z PTMG 1000, które domieszkowano w stanie uplastycznionym.



Rys. 99. Widmo impedancyjne Nyquista dla stałych elektrolitów poliuretanowych domieszkowanych LiClO_4 , w pokojowej temperaturze, (a) – niedomieszkowany, (b) – 1% LiClO_4 w TPU, (c) – 2% LiClO_4 w TPU, (d) – 3% LiClO_4 w TPU.



Rys. 100. Widmo impedancyjne Nyquista dla stałych elektrolitów poliuretanowych domieszkowanych LiCl , w pokojowej temperaturze (a) – niedomieszkowany, (b) – 1% LiClO_4 w TPU, (c) – 2% LiClO_4 w TPU, (d) – 3% LiClO_4 w TPU.



Rys. 101. Przykładowe widmo impedancyjne Nyquista dla stałych elektrolitów poliuretanowych: (a) –TPU zawierający 2%LiClO₄ oraz 1% MMT, (b) –TPU zawierający 3%LiClO₄ oraz 1% MMT.

4.4.7. Przewodnictwo jonowe na podstawie spektroskopii impedancyjnej.

Uzyskane wyniki badań przewodnictwa jonowego dla przewodzących nanokompozytów przedstawia poniższa tabela 12.

Zawartość montmorylonitu nie ma dużego wpływu na przewodnictwo jonowe otrzymanych kompozytów. Natomiast dodatek chloranu (VII) litu powoduje dużą poprawę tego parametru wraz ze wzrostem zawartości soli w otrzymanych układach. Dodatek nanonapełniacza może wpływać na ilość i charakter fazy nieuporządkowanej poliuretanu, ułatwiając transport jonów w jego matrycy, tym samym zwiększając jego przewodnictwo jonowe. Jednak wpływ zawartości montmorylonitu nie jest aż tak istotny i jednoznaczny jak wpływ ilości chloranu (VII) litu domieszkowanego do matrycy poliuretanowej.

Domieszkowanie stałych elektrolitów poliuretanowych chloranem(VII) litu pozwoliło na uzyskanie znacznie wyższych wartości przewodnictwa jonowego w porównaniu do poliuretanu nie zawierającego domieszki soli. Dodatek soli spowodował zmianę właściwości otrzymanego kompozytu poliuretanowego z właściwości izolacyjnych do właściwości charakterystycznych dla półprzewodników elektrycznych.

Domieszkowanie stałych elektrolitów poliuretanowych chloranem(VII) litu pozwoliło na uzyskanie 10-krotnie wyższych wartości przewodnictwa jonowego w porównaniu do stałych elektrolitów poliuretanowych domieszkowanych chlorkiem litu. Badane polimery domieszkowane LiClO₄ uzyskały wartości przewodnictwa jonowego charakterystyczne dla półprzewodników, które wynosiło od 10⁻⁸ S/cm do 10⁻⁶ S/cm.

Tabela 12. Wyniki przewodnictwa jonowego dla otrzymanych nanokompozytów poliuretanowych.

Zawartość dodatku (%mas.)		Przewodnictwo jonowe przewodzącego kompozytu PUR otrzymanego metodą in situ (S/cm)			Przewodnictwo jonowe przewodzącego kompozytu PUR otrzymanego z wykorzystaniem wycłaczarki (S/cm)		
		Typ segmentu elastycznego			Typ segmentu elastycznego		
sól	MMT	PTMG 1000 (LiClO ₄)	PTMG 2000 (LiClO ₄)	Rokopol D-2002 (LiClO ₄)	PTMG 1000 (LiClO ₄)	PTMG 1000 (LiCl)	Rokopol D-2002 (LiClO ₄)
0%	0%	$3,15 \cdot 10^{-11}$	$1,28 \cdot 10^{-12}$	$1,84 \cdot 10^{-12}$	$2,71 \cdot 10^{-08}$	$2,71 \cdot 10^{-08}$	$9,71 \cdot 10^{-09}$
0%	1%	$1,02 \cdot 10^{-10}$	$1,01 \cdot 10^{-12}$	$1,35 \cdot 10^{-12}$	$5,00 \cdot 10^{-09}$	-	$3,47 \cdot 10^{-09}$
0%	2%	$5,15 \cdot 10^{-11}$	$1,75 \cdot 10^{-8}$	$1,13 \cdot 10^{-12}$	$2,27 \cdot 10^{-07}$	-	-
0%	3%	$6,49 \cdot 10^{-11}$	$1,00 \cdot 10^{-12}$	$1,07 \cdot 10^{-12}$	$9,09 \cdot 10^{-08}$	-	$1,43 \cdot 10^{-08}$
1%	0%	$7,14 \cdot 10^{-09}$	$9,17 \cdot 10^{-13}$	$1,30 \cdot 10^{-12}$	$3,04 \cdot 10^{-08}$	$3,04 \cdot 10^{-08}$	$2,01 \cdot 10^{-07}$
1%	1%	$2,50 \cdot 10^{-09}$	$2,90 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-12}$	$2,50 \cdot 10^{-08}$	-	$1,33 \cdot 10^{-07}$
1%	2%	$2,50 \cdot 10^{-09}$	$1,15 \cdot 10^{-09}$	$2,97 \cdot 10^{-9}$	-	-	-
1%	3%	$5,00 \cdot 10^{-09}$	$3,02 \cdot 10^{-09}$	$3,19 \cdot 10^{-9}$	$5,32 \cdot 10^{-07}$	-	$3,18 \cdot 10^{-07}$
2%	0%	$1,11 \cdot 10^{-08}$	$1,15 \cdot 10^{-09}$	$8,20 \cdot 10^{-9}$	$3,94 \cdot 10^{-08}$	$3,79 \cdot 10^{-08}$	-
2%	1%	$1,25 \cdot 10^{-08}$	$1,05 \cdot 10^{-08}$	$1,09 \cdot 10^{-8}$	$4,17 \cdot 10^{-08}$	-	-
2%	2%	$1,67 \cdot 10^{-09}$	$2,56 \cdot 10^{-09}$	$1,13 \cdot 10^{-8}$	-	-	-
2%	3%	$1,25 \cdot 10^{-08}$	$5,85 \cdot 10^{-09}$	$8,00 \cdot 10^{-9}$	$2,99 \cdot 10^{-06}$	-	-
3%	0%	$3,33 \cdot 10^{-08}$	$3,92 \cdot 10^{-09}$	$1,08 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-07}$	$3,95 \cdot 10^{-08}$	$5,46 \cdot 10^{-07}$
3%	1%	$2,00 \cdot 10^{-08}$	$1,24 \cdot 10^{-08}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$4,00 \cdot 10^{-07}$	-	$1,68 \cdot 10^{-07}$
3%	2%	$3,33 \cdot 10^{-08}$	$2,43 \cdot 10^{-08}$	$5,52 \cdot 10^{-9}$	-	-	-
3%	3%	$4,00 \cdot 10^{-08}$	$6,10 \cdot 10^{-09}$	$5,05 \cdot 10^{-9}$	$8,28 \cdot 10^{-06}$	-	$3,02 \cdot 10^{-07}$

Zaobserwowano, że na wartość przewodnictwa jonowego wpłynęła także budowa chemiczna łańcuchów matrycy poliuretanowej. Wyższe wartości przewodnictwa jonowego o rząd wielkości zarejestrowano dla układów posiadających segmenty elastyczne pochodzące od oligo(oksytetrametyleno)diolu w porównaniu do oligo(oksypropyleno)diolu. Na wysokość przewodnictwa nie miał wielkiego wpływu ciężar cząsteczkowy zastosowanego PTMG. Natomiast na wyraźną poprawę przewodnictwa jonowego miał wpływ sposób wprowadzania

soli i nanonapełniacza do matrycy polimerowej. Dużo lepsze efekty uzyskano dla układów które domieszkowano solą oraz montmorylonitem podczas procesu uplastycznienia poliuretanu za pomocą wyciarkarki dwuśliskowej.

Najwyższym przewodnictwem jonowym, które wynosiło $8,28 \cdot 10^{-6}$ S/cm w temperaturze pokojowej, charakteryzował się układ poliuretanowy posiadający segmenty elastyczne pochodzące od oligo(oksytetrametyleno)diolu (1000) domieszkowany podczas procesu uplastycznienia zawierający 3% mas. LiClO_4 oraz 3% mas. montmorylonitu.

Uzyskane wyniki przewodnictwa jonowego dla przewodzących nanokompozytów poliuretanowych prezentowane w najnowszych doniesieniach literaturowych wynoszą od 10^{-5} S/cm do 10^{-3} S/cm w temperaturze pokojowej [28 – 35]. Przykładowo przewodnictwo jonowe stałego poliuretanu zawierającego jony Li wynosiło $4,8 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Po wprowadzeniu MMMT do układu taki kompozyt miał przewodnictwo jonowe wynoszące $1,6 \cdot 10^{-6}$ S/cm, gdzie zawartość MMMT wynosiła 2,5% mas. Natomiast dla żelowych przewodzących kompozytów poliuretanowych uzyskano wartość przewodnictwa jonowego wynoszącą 10^{-3} S/cm. Badania przeprowadzono w jonowego w temperaturze 30°C [24].

4.4.8. Dynamiczne właściwości mechaniczne w funkcji temperatury (DMA).

Przy wykorzystaniu analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych określone zostały zależności temperaturowe dynamicznych modułów elastyczności: zachowawczego i stratności, otrzymanych próbek poliuretanowych. Temperaturę zeszklenia wyznaczono, przy częstotliwości 10Hz, w oparciu o zależność temperaturową tangensa kąta stratności.

Przeprowadzona analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych umożliwiła wyznaczenie temperatur przejścia szklistego czystych poliuretanów, jak również układów domieszkowanych chlorkiem(VII) litu lub chlorkiem litu oraz zawierających dodatek nanonapełniacza. Znaczące zmiany zarejestrowano w przypadku modułu sprężystości (E'), który dla układów zawierających domieszkę soli posiada wyższe wartości, z kolei w zakresie temperatur powyżej przejścia szklistego wartości tego modułu maleją.

Dla układów zawierających w swojej budowie PTMG 1000 oraz Rokopol domieszkowanych nadchlorkiem (VII) litu zarejestrowano przesunięcie maksimum tangensa kąta przesunięcia fazowego w stronę wyższych temperatur o 20°C w stosunku do rezultatu uzyskanego dla poliuretanu niemodyfikowanego. Zwiększenie stężenia domieszki soli w poliuretanie spowodowało podwyższenie się temperatury zeszklenia otrzymanego układu

polimerowego. Wprowadzenie do badanych układów dodatkowo także modyfikowanego montmorylonitu spowodowało obniżenie temperatury zeszklenia tych układów. Natomiast w przypadku układów wykonanych na bazie PTMG 2000 nie zaobserwowano znacznych zmian temperatury zeszklenia wraz ze wzrostem domieszki soli oraz nanonapełniacza. Wprowadzenie nanonapełniacza powoduje zmniejszenie stopnia uporządkowania badanego kompozytu co mogło wpływać na poprawę przewodnictwa jonowego. Nanokompozyty ulegały polepszeniu ze względu na wzmacniające oddziaływania MMT z matrycą polimerową.

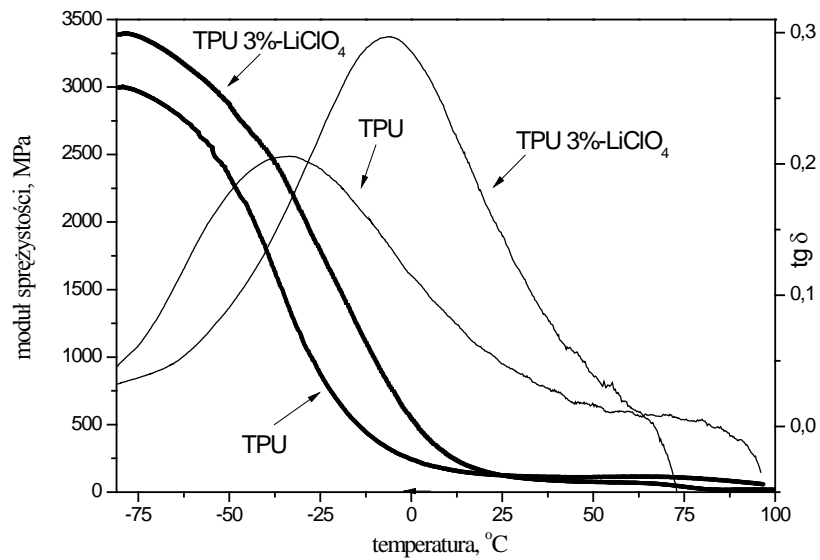
Przewodzące kompozyty poliuretanowe otrzymane obiema metodami (domieszkowanie podczas syntezy lub w stanie uplastycznionym) posiadały porównywalne temperatury zeszklenia dla odpowiadających sobie układów.

W tabeli 13 przedstawiono uzyskane wyniki badań dla nanokompozytów przewodzących.

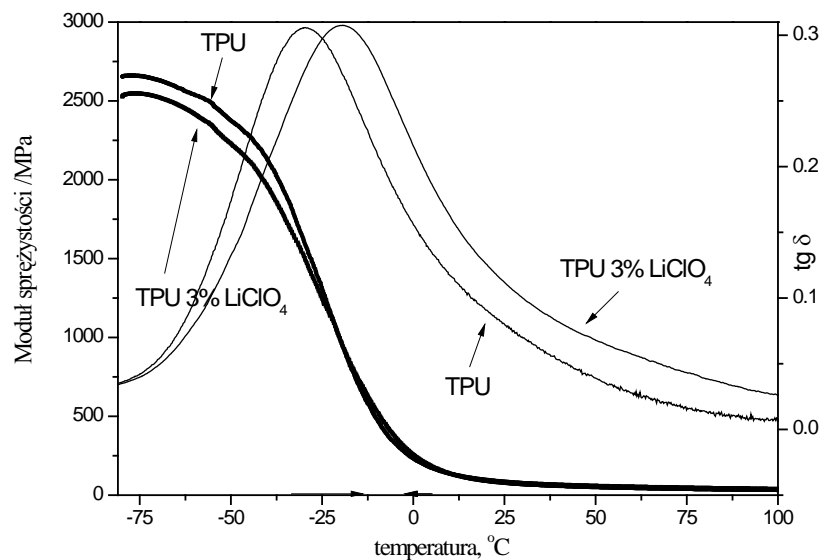
Tabela 13. Wyniki pomiarów temperatury zeszklenia na podstawie tangensa kąta przesunięcia fazowego ($T_{g;tg(\delta)}$) dla otrzymanych nanokompozytów poliuretanowych.

Zawartość dodatku (%mas.)		Temperatury zeszklenia przewodzącego kompozytu PUR domieszkowanego podczas syntezy (°C)			Temperatury zeszklenia przewodzącego kompozytu PUR domieszkowanego w stanie uplastycznionym (°C)		
sól	MMT	PTMG 1000 (LiClO ₄)	PTMG 2000 (LiClO ₄)	Rokopol D-2002 (LiClO ₄)	PTMG 1000 (LiClO ₄)	PTMG 1000 (LiCl)	Rokopol D-2002 (LiClO ₄)
0%	0%	-11	-45	-14	-11	-11	-20
0%	1%	-16	-47	-14	-15	-	-25
0%	3%	-17	-44	-9,8	-19	-	-27
1%	0%	1,0	-44	-6,2	-3,6	-8,5	-19
1%	1%	-3,6	-49	-8,6	-5,1	-	-19
1%	3%	-0,9	-37	-6,1	-6,2	-	-14
2%	0%	8	-39	-4,5	11,0	-	-
2%	1%	4,9	-45	-6,1	13	-	-
2%	3%	8,6	-38	-2,0	19	-	-
3%	0%	8,4	-34	-4,3	14	-14	-21
3%	1%	2,5	-39	2,4	18	-	-27
3%	3%	-1,4	-42	14	28	-	-6,1

Podwyższenie temperatury zeszklenia w przypadku domieszkowania solami pośrednio świadczy o oddziaływaniach pomiędzy jonami litu a tlenami eterowymi (efekt „quasi” sieciowania)



Rys. 102. Przebieg temperaturowych zależności modułu sprężystości (E'), tangensa kąta przesunięcia fazowego ($\text{tg}\delta$) dla TPU (PTMG 1000) domieszkowanego w stanie uplastycznionym.



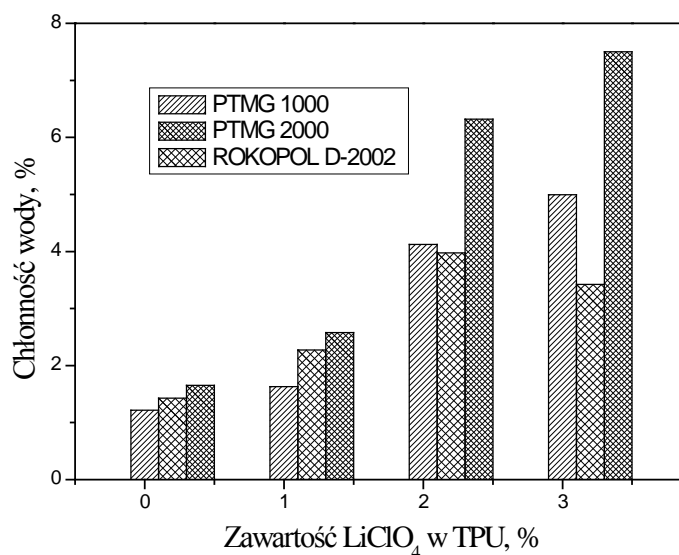
Rys. 103. Przebieg temperaturowych zależności dynamicznego modułu sprężystości (E'), tangensa kąta przesunięcia fazowego ($\text{tg}\delta$) dla TPU (PTMG 1000) domieszkowanego podczas syntezy polimeru.

4.4.9. Chłonność wody na podstawie zmiany masy.

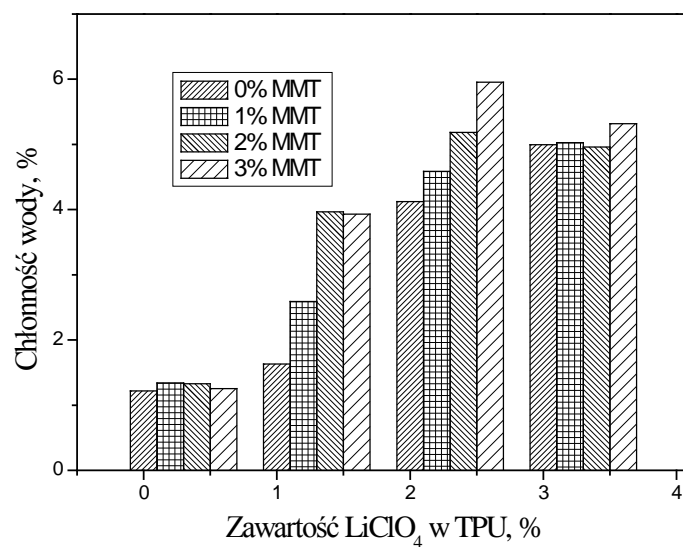
Dla otrzymanych nanokompozytów poliuretanowych przeprowadzono badania chłonności wody. Badane próbki po uprzednim wygrzaniu w suszarce w temperaturze 100°C umieszczono w wodzie gdzie kondycjonowały się przez 24 godziny zgodnie z normą PN-ISO 1817:2001.

4.4.9.1. Oznaczanie chłonności wody dla kompozytów poliuretanowych domieszkowanych podczas syntezy.

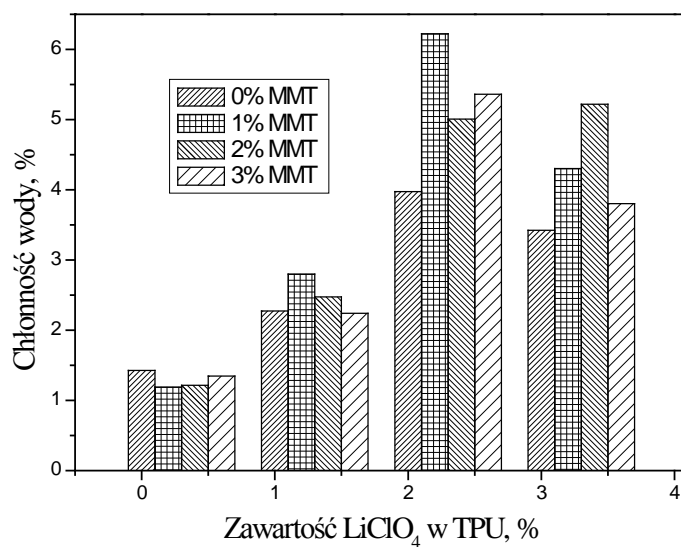
W przypadku nanokompozytów poliuretanowych domieszkowanych podczas procesu ich syntezy zaobserwowano znaczny wzrost chłonności wody wraz ze wzrostem domieszki soli, natomiast dodatek nanonapełniacza jak i wzrost jego zawartości nie powodował znacznych zmian chłonności wody. Najwyższą zawartością procentową wody wynoszącą od 1,65% dla poliuretanu niedomieszkowanego do 7,5% dla poliuretanu zawierającego 3%mas. soli po 24 godzinach od umieszczenia badanych układów w wodzie charakteryzowały się kompozyty zbudowane z Rokopolu D-2002. Natomiast w przypadku kompozytów uzyskanych z PTMG uzyskano podobne wartości chłonności wody, niezależnie od masy cząsteczkowej zastosowanego oligoeterolu, wynoszące od ok. 1,2% do 5% dla układu zawierającego 3%mas. soli.



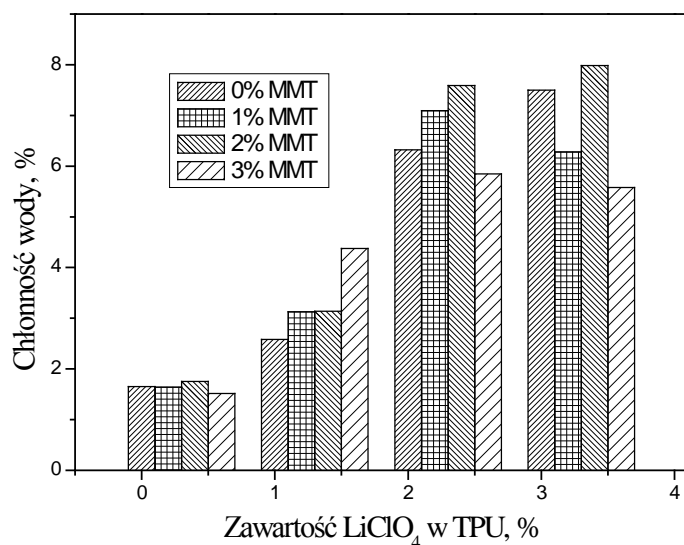
Rys. 104. Chłonność wody w zależności od zawartości LiClO₄ domieszkowanego do poliuretanu zawierającego w swojej budowie różne oligoeterole.



Rys. 105. Chłonność wody w zależności od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 1000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



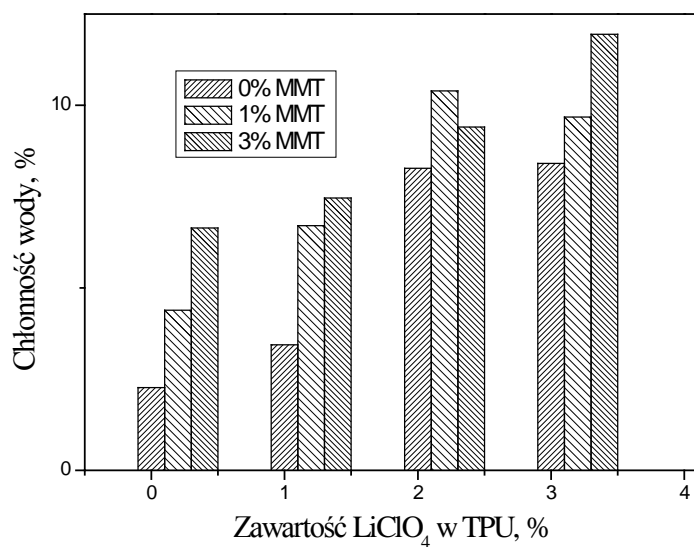
Rys. 106. Chłonność wody w zależności od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 2000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



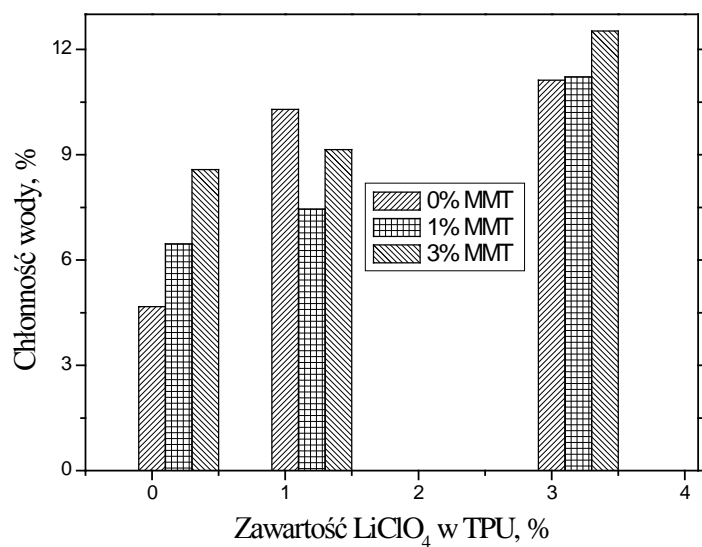
Rys. 107. Chłonność wody w zależności od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z Rokopolu D-2002 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.

4.4.9.2. Oznaczanie chłonności wody dla kompozytów poliuretanowych domieszkowanych z wykorzystaniem wytłaczarki.

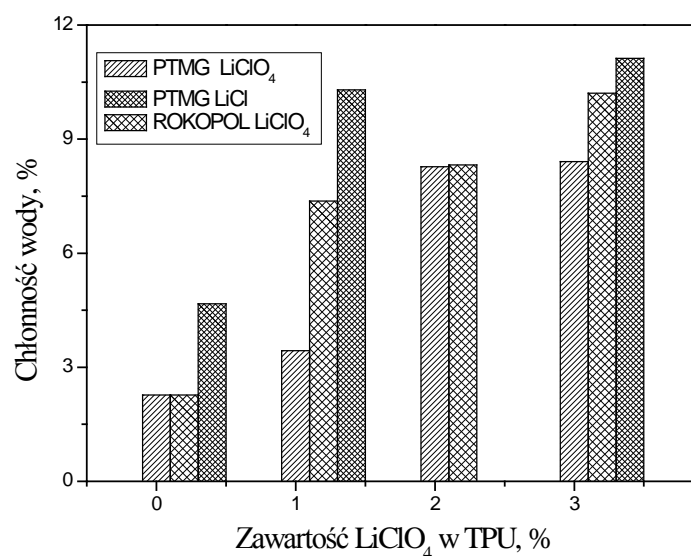
W przypadku nanokompozytów poliuretanowych domieszkowanych w stanie uplastycznionym zaobserwowano znaczny wzrost chłonności wody wraz ze wzrostem domieszki soli, natomiast dodatek nanonapełniacza jak i wzrost jego zawartości nie powodował znacznych zmian chłonności wody w przypadku układów zawierających Rokopol. W przypadku układów posiadających segmenty elastyczne pochodzące od PTMG obserwowano również wzrost chłonności wody wraz ze wzrostem zawartości montmorylonitu. Najwyższe wartości chłonności wody po 24 godzinach od umieszczenia badanych układów w wodzie posiadały kompozyty zbudowane z Rokopolu. Natomiast w przypadku kompozytów uzyskanych z PTMG gdzie zastosowano domieszki dwóch różnych soli (LiClO₄, LiCl) uzyskano wyższą chłonność w układach zawierających tą drugą sól przykładowo dla zawartości soli wynoszącej 3%mas otrzymano odpowiednio 8,4% oraz 10,2% chłonności wody.



Rys. 108. Chłonność wody w zależności od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z PTMG 1000 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



Rys. 109. Chłonność wody w zależności od zawartości LiClO₄ w kompozycie poliuretanowym otrzymanym z Rokopolu D-2002 zawierającym różną ilość modyfikowanego montmorylonitu.



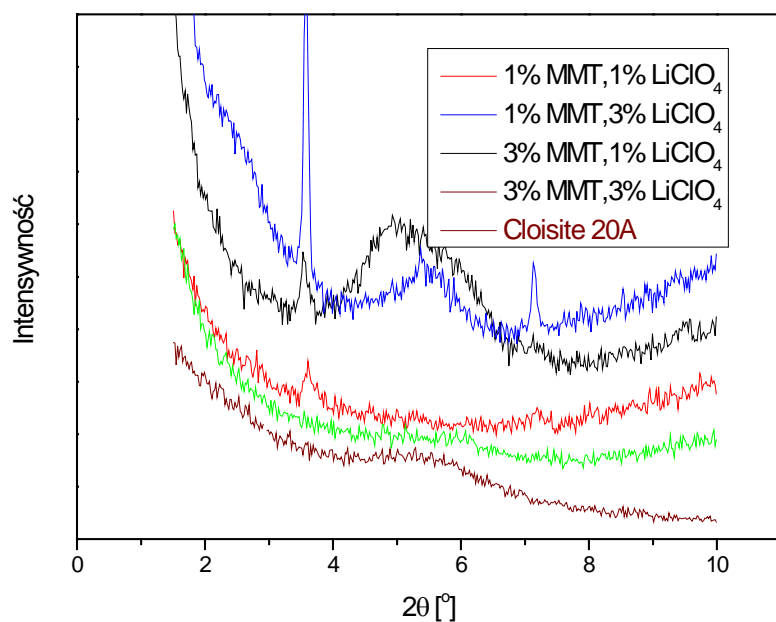
Rys. 110. Chłonność wody w zależności od zawartości soli domieszkowanej do poliuretanu zawierającego w swojej budowie różne oligoeterole oraz sól.

4.4.10. Wyniki badań uzyskane przy użyciu dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD).

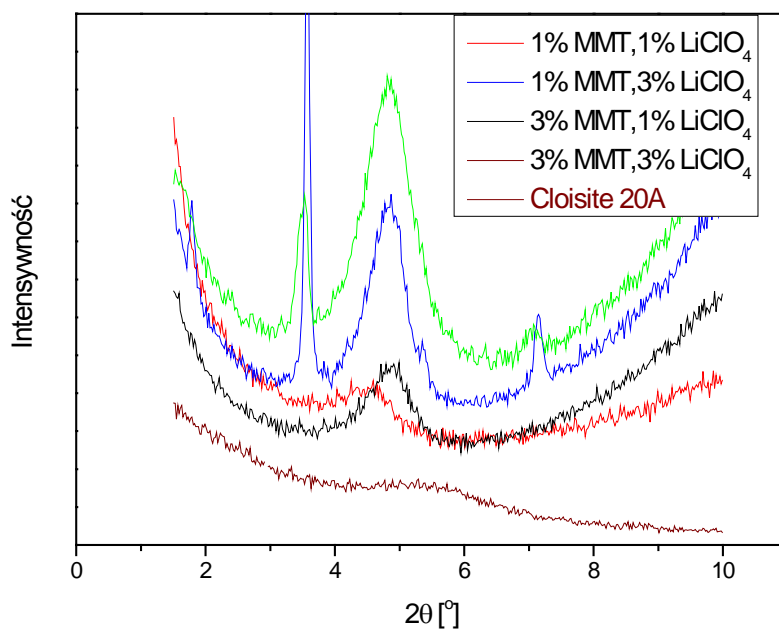
Przewodzące kompozyty poliuretanowe otrzymane przez dyspergowanie nanonapełniacza w stopie polimeru 2 układzie dwuślimakowym (wytłaczarka PTW 16/25) badano przy użyciu dyfrakcji promieni rentgenowskich.

W przypadku układów wykonanych na bazie PTMG 1000 zawierających 1% MMT oraz 1% LiClO₄ oraz 1% MMT oraz 3% LiClO₄ przedstawionych na rysunku 111 w zakresie kątów $2\theta = 1\div 10^\circ$ nie zaobserwowano maksimumów dyfrakcyjnych w zakresie badanych kątów. Brak widocznych maksimumów dyfrakcyjnych pozwala na wniosek, że otrzymane układy nanokompozytowe posiadają prawdopodobnie strukturę eksfoliowaną.

Zastosowanie podczas procesu przetwórstwa dyspergowania w stopie ze ślimakami segmentowymi ze strefami intensywnego ścinania i intensywnego mieszania, umożliwiło prawdopodobnie uzyskanie eksfoliowanych układów nanokompozytowych. W pozostałych dwóch układach otrzymano uzyskano tradycyjny mikrokompozyt o właściwościach typowych dla mikrokompozytów o strukturze rozdzielonych faz czyli bez efektu wzmocnienia matrycy polimerowej.



Rys. 111. Widma rentgenowskie dla otrzymanych przewodzących kompozytów poliuretanowych wykonanych na bazie PTMG 1000.



Rys. 112. Widma rentgenowskie dla otrzymanych przewodzących kompozytów poliuretanowych wykonanych na bazie Rokopolu D-2002.

W układach otrzymanych z Rokopolu D-2002 stwierdzono powstanie tradycyjnego mikrokompozytu o właściwościach typowych dla mikrokompozytów, widma XRD dla tych układów przedstawia rysunek 112. W tabeli 14 zestawiono wyniki badań XRD (maksyma dyfrakcyjne oraz odległości międzypłaszczyznowe) oraz właściwości przewodzące i wytrzymałościowe.

Tabela 14. Zestawienie maksimumów dyfrakcyjnych i odległości międzypłaszczyznowych oraz właściwości przewodzących i wytrzymałościowych dla przewodzących kompozytów poliuretanowych zawierających modyfikowany Cloisite 20A.

Próbka			2 θ [°]	d [nm]	Przewodnictwo jonowe (S/cm)	Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	Wydłużenie względne przy zerwaniu (%)
MMT (%mas.)	LiClO ₄ (%mas.)	oligomerol					
1	1	PTMG	B*		$2,50 \cdot 10^{-08}$	17,2	335
1	3	PTMG	B*		$4,00 \cdot 10^{-07}$	10,1	185
3	1	PTMG	5,47	1,62	$5,32 \cdot 10^{-07}$	14,3	292
3	3	PTMG	4,97	1,78	$8,28 \cdot 10^{-06}$	9,1	291
1	1	Rokopol	4,65	1,90	$1,33 \cdot 10^{-07}$	9,3	550
1	3	Rokopol	4,87	1,82	$1,68 \cdot 10^{-07}$	6,6	490
3	1	Rokopol	4,77	1,86	$3,18 \cdot 10^{-07}$	6,6	550
3	3	Rokopol	4,99	1,77	$3,02 \cdot 10^{-07}$	5,9	660
Cloisite 20A			5,53	1,60	-	-	-

B* - brak pików dyfrakcyjnych.

5. Podsumowanie i wnioski.

Przeprowadzone badania i uzyskane na ich podstawie wyniki pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Spektroskopia w podczerwieni (FTIR-ATR) wskazuje na oddziaływania jonów Li z tlenami eterowymi.
- W przypadku układów wykonanych na bazie PTMG 1000 zawierających 1% MMT oraz 1% LiClO₄ oraz 1% MMT oraz 3% w zakresie kątów $2\theta = 1\div 10^\circ$ nie zaobserwowano maksimów dyfrakcyjnych. Brak widocznych maksimów dyfrakcyjnych pozwała na wniosek, że otrzymane układy nanokompozytowe posiadają prawdopodobnie strukturę eksfoliowaną. W pozostałych układach otrzymanych metodą wytlaczania poddanych badaniu XRD uzyskano tradycyjny mikrokompozyt o właściwościach typowych dla mikrokompozytów o strukturze rozdzielonych faz.
- Najwyższą wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą 50 MPa (poliuretan nie zawierający domieszek) oraz 20 MPa (poliuretan zawierający domieszkę 3 % mas. soli oraz nanonapełniacza) uzyskano dla układów w których budowie segmenty elastyczne pochodziły od oligo(oksytetrametyleno)diolu (PTMG – 2000) , natomiast najniższe wartości wytrzymałości na rozciąganie prezentowały układy zawierające w swojej budowie łańcuchy pochodzące od oligo(oksypropyleno)diolu (Rokopolu D-2002). Wynosiły one ok. 12 MPa dla układu bez dodatków oraz 6MPa dla układu zawierającego 3% mas. wprowadzanych dodatków. Powyższe układy były wykonane metodą in situ. Wprowadzenie nanonapełniacza do układów zawierających 3% soli poprawiło wytrzymałość na rozciąganie ponad dwukrotnie w kompozycie uzyskanym w wyniku procesu mieszania w stopie i wytłaczania.
- W większości uzyskanych nanokompozytów, niezależnie od metody otrzymania oraz budowy chemicznej, zaobserwowano spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu wraz ze wzrostem zawartości wprowadzonego MMT, oraz wzrost tego parametru wraz ze wzrostem domieszki soli poprawiającej przewodnictwo jonowe.
- Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości soli w kompozycie domieszkowanym podczas syntezy ulega obniżeniu twardość badanego układu. Wprowadzenie modyfikowanego MMT do poliuretanu powoduje również obniżenie wartości twardości polimeru w porównaniu do analogicznego układu nie

zawierającego nanonapełniacza. W przypadku kompozytów przewodzących, uzyskanych w procesie mieszania w stopie i wytlaczania, wraz ze wzrostem domieszki soli twardość badanych układów ulegała niewielkiemu obniżeniu. Nie zaobserwowano w tych kompozytach większych zmian twardości, na które mógł wpłynąć rodzaj zastosowanej soli oraz dodatek nanonapełniacza

- Zawartość montmorylonitu nie miała istotnego wpływu na gęstość uzyskanych kompozytów, natomiast dodatek chloranu (VII) litu powodował niewielki wzrost gęstości. Ta tendencja jest szczególnie zaznaczona przy braku napełniacza. Uzyskane kompozyty charakteryzowały się gęstością znajdującą się w przedziale od 1,11 do 1,14 g/cm³.
- Zwiększanie stężenia domieszki soli w kompozycie powodowało podwyższenie temperatury zeszklenia. Wprowadzenie do domieszkowanych układów modyfikowanego montmorylonitu spowodowało obniżenie temperatury zeszklenia tych układów. Tylko w przypadku układów opartych o PTMG 2000 nie zaobserwowano znacznych zmian temperatury zeszklenia wraz ze wzrostem domieszki soli oraz nanonapełniacza.
- Dodatek chloranu (VII) litu pozwala na uzyskanie kompozytów poliuretanowych wykazujących przewodność w zakresie rzędu 10⁻⁶ S/cm w temperaturze pokojowej. Stwierdzono, że domieszkowanie chlorkiem litu wprowadza niższy poziom przewodnictwa w porównaniu do chloranu VII litu. Zawartość montmorylonitu nie miała większego wpływu na przewodnictwo jonowe otrzymanych kompozytów. Najwyższym przewodnictwem jonowym, które wynosiło 1,28 · 10⁻⁶ S/cm charakteryzował się układ poliuretanowy posiadający segmenty elastyczne pochodzące od oligo(oksytetrametyleno)diolu (1000), domieszkowany podczas procesu uplastycznienia i zawierający 3% mas. LiClO₄ oraz 3% mas. montmorylonitu. W przypadku układów domieszkowanych w procesie syntezy najlepsze przewodnictwo wynosiło 4 · 10⁻⁸ S/cm w temperaturze pokojowej dla kompozytu zawierającego MMT oraz domieszkę LiClO₄ wynoszącą 3%.

Podsumowując przeprowadzone badania nad otrzymaniem stałego przewodzącego kompozytu poliuretanowego można stwierdzić, że o poziomie przewodnictwa badanych przewodzących jonowo kompozytów poliuretanowych decydował rodzaj i ilość wprowadzonej soli litu oraz sposób domieszkowania, przy czym zdecydowanie

korzystniejszy efekt można uzyskać stosując mieszanie w stopie w układzie dwusłimkowym, zapewniającym dostatecznie wysoki stopień zdyspergowania.

Rodzaj struktury nanonapełniacza w kompozycie zależał od typu matrycy poliuretanowej i od sposobu dyspergowania. Ilość i rodzaj nanonapełniacza wpływał na wartości właściwości wytrzymałościowych. Nie obserwowano widocznego wpływu użytych nanonapełniaczy na przewodnictwo jonowe.

6. Literatura:

- [1] W. Chen, Q. Xu, R.Z. Yuan, "Effect on ionic conductivity of polymethylmethacrylate in poly(ethylene oxide)-layered silicate nanocomposites (PLSN)" *Material Science and Engineering*, 2000, B77, 15-18.
- [2] S. Kim, E.J. Hwang, Y. Jung, M. Han, S.J. Park, "Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and organo-clay materials" *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects*, 2008, 313-314, 216-219.
- [3] Y.H. Liang, C.C. Wang, C.Y. Chen, "Synthesis and characterization of a new network polymer electrolyte containing polyether in the main chains and side chains" *European Polymer Journal*, 2008, 44, 2376-2384.
- [4] M. Watanabe, T. Kato, M. Suzuki, Y. Hirako, H. Shirai, T. Hirai, "Control of Bending Electrostriction in Polyurethane Films by Doping with Salt" *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2001, Vol. 39, 1061–1069.
- [5] Y. Bar-Cohen, "Electroactive polymers as artificial muscles - capabilities, potentials and challenges" *Robotics 2000 and Space 2000*. Albuquerque, NM, USA, February 28 - March 2, 2000.
- [6] F.M.Gray, "Solid polymer electrolytes" Wiley-VCH Verlag GmbH, USA 1991.
- [7] M. Watanabe, T. Hirai, *Journal of Applied Polymer Science*, "Bending-Electrostrictive Response of Polyurethane Films", Subjected to a Reversed Electric Field, 2004, Vol. 92, 3644–3650.
- [8] S.P. Rwei, L. Wang, "Synthesis and electrical, rheological and thermal characterization of conductive polyurethane" *Colloid Polymer Science*, 2007, 285, 1313–1319.
- [9] H.S. Kim, G.Y Choi, S.I. Moon, S-P. Kim, "Electrochemical properties of Li ion polymer battery with gel polymer electrolyte based on polyurethane" *Jurnal of Applied Electrochemistry*, 2003, 33, 491-496.
- [10] S.M. Lee, C.Y. Chen, C.C. Wang, "The effect of the length of the oxyethylene chain on the conductivity of the polyurethaneurea electrolyte" *Electrochimica Acta* 2004, 49, 4907-4913.
- [11] Praca zbiorowa pod redakcją Z. Florianczyka, S. Penczka, „*Chemia polimerów*”, tom 3, Warszawa, OWPW 1998.
- [12] Praca zbiorowa pod redakcją Z. Florianczyka, S. Penczka, „*Chemia polimerów*”, tom 2, Warszawa, OWPW 2002.

- [13] Praca zbiorowa pod redakcją Z. Florianczyka, S. Penczka, „*Chemia polimerów*”, tom 1, Warszawa, OWPW 2001.
- [14] W. Szlezyngier, „*Tworzywa sztuczne*” tom1, Wyd. Oświatowe FOSZE, Rzeszów 1998.
- [15] T. Broniewski, J. Kapko, W. Płaczek, J. Thomalla, „*Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*”, WNT, Warszawa 2000.
- [16] W. Dzierża, T. Czerniawski, „*Właściwości mechaniczne i termiczne polimerów*”, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2000.
- [17] Z. Wirpsza, „*Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie*”, WNT, Warszawa 1991.
- [18] R. Sikora, „*Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych*” wydawnictwo edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1993.
- [19] D. Żuchowska, „*Polimery konstrukcyjne*” WNT, Warszawa 2000.
- [20] M. Olejnik, „*Nanokompozyty polimerowe – rola nanododatków*”, Techniczne Wyroby Włókiennicze, 2008, 1-2, 25 – 31.
- [21] M. Kurian, M. E. Galvin, P. E. Trapa, D. R. Sadoway, A. M. Mayes, “*Single-ion conducting polymer–silicate nanocomposite electrolytes for lithium battery applications*”, *Electrochimica Acta*, 2005, 50, 2125–2134.
- [22] M. Zaborski, „*Nanotechnologia i nanokompozyty polimerowe*”, *Przemysł Chemiczny*, 2003, 82, 544–547.
- [23] W. Królikowski, Z. Rosłaniec, „*Nanokompozyty polimerowe*”, *Kompozyty (Composites)*, 2004, 4, 3-16.
- [24] X. J. Wang, J. J. Kang, Y. P. Wu and S. B. Fang, “*Novel composite polymer electrolytes based on poly(ether-urethane) network polymer and modified montmorillonite*” *Electrochemistry Communications*, 2003, Vol 5, Is 12, 1025-1029.
- [25] S. Białłozór, A. Kuźniewska, „*Elektrochemia Stosowana w Zarysie*”, <http://www.elektro-chemia.yoyo.pl/> z dnia 15.09.2010r.
- [26] Adam Proń, „*Syntetyczne Metale*”, *Wiedza i życie*, 2/2001.
- [27] Q.Y. Soundararajaha, B.S.B. Karunaratnea, R.M.G. Rajapakse, “*Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties*”, *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113, 850–855.
- [28] T. C. Wen, S.S. Luo, C.H. Yang “*Ionic conductivity of polymer electrolytes derived from various diisocyanate-based waterborne polyurethanes*”, *Polymer*, 2000, 41, 6755–6764.
- [29] T. C. Wen, W.C. Chen, “*Gelled composite electrolyte comprising thermoplastic polyurethane and poly(ethylene oxide) for lithium batteries*”, *Journal of Power Sources*, 2001, 92, 139-148.

- [30] X. Huang, T. Ren, X. Tang, “*Porous polyurethane/acrylate polymer electrolytes prepared by emulsion polymerization*”, *Materials Letters*, 2003, 57, 4182–4186.
- [31] Y. Du, T. Wen “*The feasibility study of composite electrolytes comprising thermoplastic polyurethane and poly(ethylene oxide)*”, *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 71, 62–69.
- [32] B. Yang, W. Zhu, X. Wang, X. Tang, P. Zhu, “*Study on ionic conductive property of polyurethane oligo-ether sulfate complex*”, *European Polymer Journal*, 2001, 37, 1813 – 1819.
- [33] M. Digar, T. Wen, “*Role of PVME on the ionic conductivity and morphology of a TPU based electrolyte*”, *Polymer*, 2001, 42, 71–81.
- [34] X. Huang, T. Ren, L. Tian, L. Hong, W. Zhu, X. Tang, “*Morphology and ionic conductivity of solid polymer electrolytes based on polyurethanes with various topological structures*”, *Journal of Materials Science*, 2004, 39, 1221 – 1225.
- [35] T. Ren, X. Huang, X. Zhao, X. Tang, “*The effects of salt concentration on ion state and conductivity in comb cross-linked polymer electrolytes*”, *Journal of Materials Science*, 2003, 38, 3007 – 3011.
- [36] N.G, Sahoo, Y, Ch, Jung, H, J, Yoo, J, W, Cho, “*Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory properties of polyurethane nanocomposites*”, *Composites Science and Technology*, 2007, 67, 1920–1929.
- [37] S. Kim, E.J. Hwang, Y. Jung, M. Han, S.J. Park, “*Ionic conductivity of polymeric nanocomposite electrolytes based on poly(ethylene oxide) and organo-clay materials*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects*, 2008, 313-314, 216-219.
- [38] A. Pattanayak, S. C. Jana, “*Synthesis of thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive nanoclay by bulk polymerization methods*”, *Polymer*, 2005, 46, 3275–3288.
- [39] T. C. Wen, Y. L. Du, M. Digar, “*Compositional effect on the morphology and ionic conductivity of thermoplastic polyurethane based electrolytes*”, *European Polymer Journal*, 2002, 38, 1039–1048.
- [40] M. Digar, S.L. Hung, H.L. Wang, T.C. Wen, A. Gopalan, “*Study of ionic conductivity and microstructure of a cross – linked polyurethane acrylate electrolyte*”, *Polymer*, 2002, 43, 681 – 691.
- [41] X. Huang, T. Ren, X. Tang, “*Porous polyurethane/acrylate polymer electrolytes prepared by emulsion polymerization*”, *Materials Letters* 2003, 57, 4182–4186.

- [42] A. Pattanayak, S. C. Jana, “*Properties of bulk-polymerized thermoplastic polyurethane nanocomposites*”, *Polymer*, 2005, 46, 3394–3406.
- [43] H.T. Lee, L.H. Lin, “*Waterborne Polyurethane/Clay Nanocomposites: Novel Effects of the Clay and Its Interlayer Ions on the Morphology and Physical and Electrical Properties*” *Macromolecules*, 2006, 39, 6133-6141.
- [44] W. Zhu, X. Wang, B. Yang, L. Wang, X. Tang, “*Synthesis and characterization of polydioxolane polyurethane ionomer*”, *Journal of Materials Science* 36(2001) 5137-5141
- [45] N. Yoshimoto, H. Nomura, T. Shirai, M. Ishikawa, M. Morita, “*Ionic conductance of gel electrolyte using a polyurethane matrix for rechargeable lithium batteries*”, *Electrochimica Acta*, 2004, 50, 275–279.
- [46] [http://www.scprod.com/product_bulletins/PB Cloisite 20A.pdf](http://www.scprod.com/product_bulletins/PB_Cloisite_20A.pdf)
- [47] [http://www.scprod.com/product_bulletins/PB Cloisite 30B.pdf](http://www.scprod.com/product_bulletins/PB_Cloisite_30B.pdf)
- [48] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>
- [49] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>
- [50] <http://www.poch.com.pl/>
- [51] PN-EN ISO 527-1:1998 Tworzywa sztuczne – Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu.
- [52] PN-C-04206:1993 Guma – Oznaczanie twardości przez wgniecenie przy użyciu kieszonkowych twardościomierzy.
- [53] PN-ISO 2781:1996 Guma – Oznaczanie gęstości.
- [54] PN-ISO 1817:2001 Guma – Oznaczanie odporności na działanie cieczy.
- [55] P. Santhosh, T. Vasudevan, A. Gopalan, Kwang-Pill Lee, “*Preparation and properties of new cross-linked polyurethane acrylate electrolytes for lithium batteries*” *Journal of Power Sources*, 2006, 160, 609–620.
- [56] PN-EN 1242:2006 Kleje - Oznaczanie zawartości grup izocyjanianowych.

7. Publikacje własne opracowane w ramach pracy doktorskiej.

K. Leszkowski; *Tworzywa termoplastyczne powszechnego stosowania*, Poradnik: Tworzywa sztuczne w praktyce: wytwarzanie, zastosowanie, przetwarzanie, recykling / red. J.T. Haponiuk. - Warszawa: Verlag Dashofer Sp. z o.o., 2007, rozdz. 7.

K. Leszkowski; *Tworzywa termoplastyczne powszechnego stosowania*, Poradnik: Tworzywa sztuczne w praktyce: wytwarzanie, zastosowanie, przetwarzanie, recykling / red. J.T. Haponiuk. - Warszawa: Verlag Dashofer Sp. z o.o., 2008, rozdz. 7.5. Stan prawny: listopad 2008 r.

J. Datta, **K. Leszkowski**; *Badanie stabilności chemicznej prepolimerów etero-uretanowych*; Polimery. - Vol. 53, nr 2 (2008), 115.

Krzysztof Leszkowski, Michał Strankowski, Andrzej Miszczyk, Agnieszka Szczygielska, Józef T. Haponiuk; *The structure and conductivity of solid polyurethane electrolyte*; Polish Journal of Applied Chemistry, vol. LIII, no. 2, 141 - 146 (2009).

Krzysztof Leszkowski, Michał Żywczak, Michał Strankowski, Andrzej Miszczyk, Józef T. Haponiuk; *Charakterystyka stałych przewodzących kompozytów poliuretanowych*; Modyfikacja Polimerów. Stan i perspektywy w roku 2009. praca zbiorowa pod redakcją Ryszarda Stellera i Danuty Żuchowskiej – Wrocław 2009, s. 467-470.

Radziemska Ewa, Ostrowski Piotr, Janik Helena, **Leszkowski Krzysztof**, Sielicki Przemysław; *The research of physicochemical properties of EVA copolymer for recycling of photovoltaic module*; Central European Conference ECOpole'09 : [Chemical Substances in Environment], [Dokument elektroniczny], Piechowice 14-17.10.2009.

K. Leszkowski, M. Strankowski, A. Miszczyk, J. Haponiuk. "Charakterystyka właściwości mechanicznych oraz przewodzących stałych kompozytów poliuretanowych" „Materiały Polimerowe' 2010” wyd. ZUT Szczecin, 2010, s 395 – 398.

K. Leszkowski, M. Strankowski, A. Miszczyk, J.T. Haponiuk; *Charakterystyka właściwości mechanicznych oraz przewodzących stałych elektrolitów poliuretanowych w zależności od metody otrzymywania*; Polimery – obecnie w recenzji.

Udział w konferencjach:

K. Leszkowski, M. Strankowski, A. Miszczyk, J. Haponiuk. *Charakterystyka właściwości mechanicznych oraz przewodzących stałych przewodzących kompozytów poliuretanowych* Materiały Polimerowe Pomerania – Plast 2010, Kołobrzeg 8 – 11 czerwca 2010. poster.

K. Leszkowski, M. Strankowski, A. Miszczyk, J. Haponiuk. *Characteristics of the conductivity of polyurethane nanocomposite*, 13th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers „Advances in chemical and mechanical engineering, Gdańsk 20-22 maja 2010.

Krzysztof Leszkowski, Michał Żywczak, Michał Strankowski, Andrzej Miszczyk, Józef T. Haponiuk; *Charakterystyka stałych przewodzących kompozytów poliuretanowych*; Modyfikacja Polimerów; Wrocław 21-23.09.2009r. komunikat.

Józef T. Haponiuk, Michał Strankowski, **Krzysztof Leszkowski**; *Synthesis and properties of polyurethane nanocomposites and of conducting polyurethanes*. International Conference on Polymer Blends, Composites, IPNs, Membranes Polyelectrolytes and Gels: Macro to Nano Scales, Kottayam, Kerala, India, Wrzesień. 22-24, 2008. komunikat.

Krzysztof Leszkowski, Józef T. Haponiuk, Michał Strankowski, Andrzej Miszczyk, Agnieszka Szczygielska; *The structure and conductivity of solid polyurethane electrolyte*; International Polymer Seminar Gliwice, 26.06.2008. poster.