

MECHANIKA

CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
MECHANICS

WYDAWNICTWO

POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1-M/2009

ZESZYT 3

ROK 106

ISSUE 3

YEAR 106

BARTŁOMIEJ WAŚNIEWSKI, JOANNA RYSZKOWSKA*

NANOKOMPOZYTY ETEROURETANOWE Z MODYFIKOWANĄ NANOKRZEMIONKĄ DO ZASTOSOWAŃ MEDYCZNYCH

NANOCOMPOSITES OF POLYURETHANES AND FILLERS IN THE FORM OF MODIFIED SiO_2 FOR THE MEDICAL APPLICATION

Streszczenie

Przedmiotem badań pracy były kompozyty z niebiodegradowalnych poliuretanów i napełniacza w postaci niemodyfikowanej SiO_2 oraz SiO_2 modyfikowanej grupami NH_2 . Z materiałów tych wykonano kompozyty o różnej zawartości napełniacza. W ramach pracy zbadano właściwości termiczne oraz wpływ modyfikacji napełniacza na budowę otrzymanych materiałów.

Słowa kluczowe: polieterouretan, nanokrzemionka, grupy aminowe, nanokompozyt

Abstract

The research work were composites of polyurethanes and fillers in the form of non modified SiO_2 and SiO_2 modified NH_2 groups. The composites made of these materials has different filler content. The effect of modifying fillers for the structure and properties of these materials were investigated.

Keywords: polyether urethane, nanosilica, amine groups, nanocomposite

* Mgr inż. Bartłomiej Waśniewski, dr inż. Joanna Ryszkowska, Zakład Materiałów Ceramicznych i Polimerowych, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska.

1. Wprowadzenie

Nanokompozyty organiczno-nieorganiczne dzięki swoim właściwościom wzbudzają w ostatnich latach duże zainteresowanie. Właściwości tych materiałów uzyskuje się dzięki połączeniu cech organicznej osnowy np. jej elastyczność i nieorganicznego napełniacza np.: o wysokiej sztywności, stabilności termicznej, wytrzymałości, twardości, czy wysokiemu współczynnikowi załamania światła [1]. W celu poprawy zdyspergowania napełniacza w osnowie polimerowej, jak również dla podniesienia jakości oddziaływań osnowy i napełniacza wprowadza się modyfikacje powierzchni cząstek nanonapełniaczy różnymi grupami funkcyjnymi takimi jak np. -COOH, -NH₂, -NCO, -OH [2]. Często stosowanymi jako osnowy nanokompozytów są poliuretany (PUR). Materiały te charakteryzują się wyższą odpornością na zużycie ściernie czy rozrywanie niż wiele innych elastomerów. Stanowią istotną grupę polimerów ze względu na możliwość uzyskiwania materiałów o zróżnicowanych właściwościach [3]. Poliuretany (PUR) stosowane są jako elementy do wytwarzania sztucznych zastawek, komór serca, protez naczyniowych i innych [3]. Zaletą tych materiałów jest między innymi dobra kompatybilność z krwią. W przypadku zastosowań w/w materiałów na implanty stała istotną jest ich biogodność, wysoka odporność na degradację w środowisku pracy jak również hydrofobowość uniemożliwiająca narastanie komórek w obszarze wszczepienia.

Celem pracy było wytworzenie kompozytu polieteruretanowego z nanokrzemionką niemodyfikowaną oraz modyfikowaną grupami NH₂ oraz ocena wpływu modyfikacji napełniacza na właściwości materiału.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały i sposób wykonania próbek

Nanokompozyty poliuretanowe z nanokrzemionką otrzymano in situ z mieszaniny substratów w procesie syntezy prowadzonej metodą jednoetapową. Proces odwadniania glikolu polioksytetrametylenowego (PTMG) – Terathane ® 2000 o średnim ciężarze cząsteczkowym 2023 z nanokrzemionką prowadzono w temperaturze 120°C ±5°C pod ciśnieniem 2-5 hPa. Do odwodnionych substratów o temperaturze 70 ±3°C dodawano Glikol etylenowy (GE) oraz Glicerynę (G) i mieszano przez 5 min, następnie schładzano do temp 60 ±3°C i dodawano MDI. Tak przygotowana mieszanina służyła do kształtowania próbek metodą odlewania. Proces utwardzania nanokompozytów prowadzono przez 16 godzin w metalowych formach o temperaturze 110 ±5°C. Wytworzono poliuretan o stosunku molowym substratów PTMG:MDI:GE:GE równym 4:8:3:1 oraz dwie serie nanokompozytów. Jako napełniacza używano niemodyfikowaną SiO₂ i modyfikowaną grupami aminowymi.

2.2. Metodyka badań

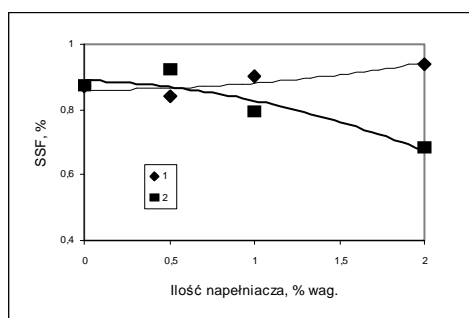
Budowę chemiczną poliuretanów i nanokompozytów analizowano na podstawie widm w podczerwieni. Widma w podczerwieni uzyskano z użyciem spektrometru NICOLET 6700 firmy Thermo Scientific stosując technikę ATR. Każde widmo otrzymywano w wyniku 64-krotnego skanowania przy rozdzielczości 4 cm⁻¹. Obserwacje struktury poliuretanu

i nanokompozytów prowadzono z zastosowaniem HRSEM. Analizę termiczną przeprowadzono z użyciem termograwimetru Q500 oraz kalorymetru Q1000 firmy TA Instruments. W przypadku termograwimetrii próbki o masie 10 ± 3 mg podgrzewano do temperatury 600°C z prędkością $20^\circ/\text{min}$, podczas analizy kalorymetrycznej próbki o masie 10 ± 3 mg analizowano w zakresie temperatur od -100°C do 200°C z prędkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Badania prowadzono w atmosferze azotu. Statyczny kąt zwilżania wodą badano z zastosowaniem goniometru PGX (Fibro System AB). Twardość (H) oznaczano z zastosowaniem twardościomierza Shore'a A zgodnie z normą ASTM D2240-75.

3. Wyniki badań

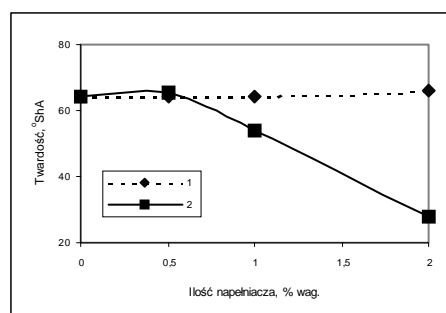
W trakcie syntezy nanokompozytów wytworzono osnowę oraz dwie serie materiałów zawierających od 0,5 do 2% wag. napelnacza. Materiał 1 to kompozyt zawierający niemodyfikowaną nanokrzemionkę, materiał 2 to kompozyt napełniony nanokrzemionką modyfikowaną grupami NH_2 .

Analiza budowy chemicznej wykazała, że we wszystkich widmach IR przy liczbie falowej 3440 cm^{-1} występują pasma związane z grupami uretanowymi pochodzące od niezwiązanych wiązań wodorowymi grup N-H i pasma przy 3350 cm^{-1} od N-H związanych wiązań wodorowymi, 1735 cm^{-1} (C=O w grupie uretanowej), 1550 cm^{-1} (N-H związane) i 1535 cm^{-1} (C-N). Pojawiają się też pasma C-O-C grupy eterowej przy 1100 cm^{-1} . Nanokompozyty zawierają pasma przy 811 cm^{-1} (Si-OH, Si-OC i Si-O-Si). Oceniono stopień separacji fazowej (SSF). Zmiany stopnia separacji fazowej w badanych materiałach oceniono korzystając z zależności [4] i przedstawiono na rys. 1. Wzrost zawartości nanokrzemionki niemodyfikowanej nieznacznie podnosi stopień separacji fazowej. Natomiast wprowadzenie nanokrzemionki modyfikowanej powoduje znaczny spadek stopnia separacji fazowej, im więcej tej nanokrzemionki tym spadek separacji fazowej większy. Zmiana stopnia separacji fazowej w nanokompozycie zawierającym modyfikowaną nanokrzemionkę skutkuje znacznym spadkiem twardości tego materiału (rys. 2). Im większa zawartość tego napelnacza tym większy spadek twardości nanokompozytu. Nanokrzemionka niemodyfikowana nieznacznie zmienia twardość kompozytu.



Rys. 1. SSF w PUR i nanokompozytach

Fig. 1. SSF of PUR and nanocomposites



Rys. 2. Twardość PUR i nanokompozytach

Fig. 2. Hardness of PUR and nanocomposites

W osnowie z domen miękkich jest mniej domen twardych a więcej rozproszonych segmentów sztywnych. Segmenty te w mniejszym stopniu ograniczają mobilność makrocząsteczek aniżeli domeny twarde, co skutkuje spadkiem temperatury zeszklenia domen miękkich (T_{gSG}). Wyniki analizy termicznej DSC i TGA oraz oznaczenia kąta zwilżania zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Zestawienie wyników analizy termicznej wytworzonych nanokompozytów

Próbka	Ilość SiO ₂ [%]	T _{gSG} [°C]	T _{mST} [°C]	T _{5%} ubytku masy [°C]	Kąt zwilżania [°]
PUR	0	-65,3	202,1	286,4	102
1	0,5	-66,5	204,9	299,9	93
	1	-66,3	204,2	301,4	90
	2	-65,2	200,2	291,9	87
2	0,5	-65,5	201,1	292,9	88
	1	-65,6	201,7	295,2	85
	2	-67,6	208,9	302,5	85

Wzrost temperatury topnienia segmentów sztywnych (T_{mST}) wskazuje, że nanocząstki wbudowały się w segmenty sztywne ograniczając w ten sposób ich ruchliwość. Temperatura topnienia segmentów sztywnych nanokompozytów z SiO₂ niemodyfikowaną po początkowym wzroście spada co wskazuje, że im więcej tych nanocząstek tym łatwiej dochodzi do krystalizacji tych segmentów, bo nanocząstki nie ograniczają ruchu tych segmentów. Nanocząstki modyfikowane podwyższają temperaturę początku degradacji nanokompozytów, im ich więcej tym wyższa temperatura 5% ubytku masy ($T_{5\%}$). Charakter zmian początku degradacji w nanokompozytach z krzemionką niemodyfikowaną jest podobny do zmian temperatury topnienia domen twardych do 1% nanokrzemionki powoduje wzrost $T_{5\%}$ natomiast 2% powoduje znaczny spadek tej temperatury.

Napełniacz modyfikowany i niemodyfikowany powoduje obniżenie wartości kąta zwilżania a co za tym idzie do obniżenia hydrofobowości nanokompozytu, co jest niekorzystnie w przypadku kontaktu materiału z krwią.

4. Podsumowanie

W wyniku badań stwierdzono, że zastosowanie nanokrzemionki modyfikowanej grupami aminowymi wpływa na wzrost odporności termicznej wytworzonych materiałów. Niestety pozostałe właściwości użytkowe tych materiałów istotne w kontekście zastosowania jako materiału na implanty stałe spadają. W przypadku badanych poliuretanów wprowadzenie nanokrzemionki nie skutkuje zmianami właściwości obserwowanymi w bada-

niach innych polimerów, w których to uzyskiwano znaczące zmiany właściwości wytrzymałościowych.

*Niniejsza praca jest finansowana z Uczelnianego Projektu Badawczego
503S/1090/0452/009*

Autorzy pracy dziękują dr inż. Marii Zieleckiej z Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie za dostarczenie napętniacza.

Literatura

- [1] Yan C., Jude O.I., Chem. Mater. 1999, 11, 1218-1222.
- [2] Chen Y., Zhou S., Yang H., Gu G., Wu L., Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 279, 370–378.
- [3] Hepburn C., Polyurethane Elastomers, Elsev. Sci. Publ., London 1992.
- [4] Mascia L., Kioul A., Polymer, 1995, 36, 3649-3659.