

**Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální a makromolekulární chemie
Charles University in Prague, Faculty of Science
Department of Physical and Macromolecular Chemistry**

Doktorský studijní program: Makromolekulární chemie
Ph.D. study program: Macromolecular Chemistry

Autoreferát disertační práce
Summary of the Ph.D. Thesis



Vícesložkové polyurethanové systémy s cílenými vlastnostmi. Příprava a charakterizace.

Multicomponential polyurethane systems with targeted properties. Preparation and characterization.

Mgr. Ing. Magdalena Serkis-Rodzeń

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i.
Oddělení nanostrukturovaných polymeru a kompozitu

Institute of Macromolecular Chemistry, AS CR, v.v.i.
Department of Nanostructured Polymers and Composites

Školitel/Supervisor: Ing. Milena Špírková, CSc

Praha, 2017

Abstract

Thermoplastic polyurethanes (PU) have been widely used for many applications due to their excellent functional properties, recycling included. PUs prepared in this Thesis are based on polycarbonate macrodiols and other bifunctional components, leading to linear solely aliphatic polymer materials.

The main part of this study is focused on synthesis and analysis of polyurethane water dispersions (PUDs) and PUD-based films. The novelty of presented herein research involves ecofriendly method for preparation of thermoplastic PUs based on polycarbonates. The PU nanoparticles dispersed in water were measured by scattering methods, whereas the final films were characterized for their morphology and mechanical, thermal and water resistance. A balance between hydrophilic and hydrophobic parts of PUs for the particles stability and the films properties was investigated as well.

The PUDs were blended with two types of colloidal silica for improve of the PUD-based films resistances with simultaneous preserving of their thermoplastic character. More significant enhancement was observed for the organic-inorganic nanocomposites containing silica with smaller particles, due to creation of higher physical crosslinking density between the nanofiller and PU matrix.

We modified the acetone process of PUDs preparation by elimination of the chain extension step and using of water both as a medium and a crosslinker, leading to more ecological, simpler and cheaper method. We proposed the mechanism of linear and water-crosslinked PU nanoparticles self-assemblies in acetone and in water in two steps of the synthesis.

The second part of this Thesis consists of hydrolytic degradation study of PU elastomers under conditions mimicking the physiological environment. Biostable and biodegradable PUs with or without the degradable unit in PU backbone were investigated for their microstructure by atomic force microscopy and scanning electron microscopy.

Key words: polyurethane water dispersion, thermoplastic polyurethane, polycarbonate macrodiol, organic-inorganic nanocomposite, self-assembly

Abstrakt

Termoplastické polyuretany (PU) jsou široce používány v mnoha aplikacích díky svým vynikajícím funkčním vlastnostem, včetně možností recyklace. PU uvedené v této disertační práci jsou připraveny z polykarbonátových makrodiolů a dalších dvojfunkčních složek vedoucích k tvorbě lineárních alifatických polymerních materiálů.

Hlavní část této studie je zaměřena na syntézu a analýzu polyuretanových vodných disperzí (PUD) a filmů připravených z PUD. Originalita předkládaného výzkumu zahrnuje ekologicky způsob přípravy termoplastických PU na bázi polykarbonátů. PU nanočástice dispergované ve vodě byly měřeny pomocí rozptylových metod, zatímco finální filmy byly charakterizovány z hlediska morfologie, mechanických a tepelných vlastností a odolnosti proti vodě. Dále byla zkoumána rovnováha mezi hydrofilní a hydrofobní částí PU, jež je důležitá pro stabilitu částic i vlastnosti filmů.

PUD byly dále smíchány se dvěma typy koloidní siliky. Cílem bylo zlepšení vlastností nanokompozitních filmů připravených z PUD, při současném zachování jejich termoplastického charakteru. Výraznějších výsledků (v důsledku vyšší hustoty síťování fyzikálního charakteru mezi nanoplínivem a PU maticí) bylo dosaženo pro organicko-anorganické nanokompozity s menšími částicemi siliky.

Dále jsme modifikovali acetonový proces přípravy PUD eliminací kroku, používající nízkomolekulární diol nebo diamin jako prodlužovač řetězce. Tato syntéza PUD, v našem případě pouze dvoustupňová, je ekologičtější, jednodušší a levnější v porovnání s klasickým acetonovým procesem. Voda byla použita jednak jako medium, jednak jako síťovadlo. Navrhli jsme mechanismus samspořádaní jak lineárních tak zesíťovaných PU nanočástic v acetonu a ve vodě.

Druhá část této práce se týká hydrolytické studie PU elastomerů degradujících za podmínek modelujících fyziologické prostředí. Mikrostruktura hydrolyticky stabilních a biodegradabilních PU (lišících se obsahem biodegradabilní jednotky v PU řetězci) byla studována mikroskopií atomárních sil a elektronovou mikroskopií.

Klíčová slova: polyuretanová vodní disperze, termoplastický polyurethan, polykarbonátový macrodiol, organicko-anorganický nanokompozit, samspořádaní

Contents

1. Introduction	1
2. Aims of the study	2
3. Results and discussion.....	3
3.1. Waterborne polyurethanes (PUDs) and PUD-based films	3
3.1.1. Waterborne thermoplastic polyurethanes	3
3.1.2. Organic-inorganic PUD-colloidal silica nanocomposites	6
3.1.3. Water-borne PUDs without chain extender.....	10
3.2. Biostable and biodegradable polyurethane elastomers	12
4. Conclusions	13

Obsah

1. Úvod.....	14
2. Cíle práce.....	15
3. Výsledky a diskuse.....	16
3.1. Vodné polyurethany (PUD) a PUD-filmy.....	17
3.1.1. Vodné termoplastické polyurethany.....	17
3.1.2. Organicko-anorganické PUD-koloidní silika nanokompozity.....	19
3.1.3. Vodné PUD připravené bez prodlužovače řetězce.....	23
3.2. Biologicky stabilní a biodegradovatelné polyurethanové elastomery.....	25
4. Závěry.....	26

1. Introduction

Polyurethanes (PU) are polymers containing urethane groups (-NHCO-O-) on the macromolecular chain. Thus, under this name, beside urethane linkages, other functional groups may be incorporated into the polymer structure. As a consequence, PUs with targeted properties, varying from rigid hard thermosets to soft elastomers, may be prepared.

Since PU elastomers are formed by the reaction of a diisocyanate with a long-chain diol and a small molecule chain extender, they may be considered as segmental copolymers. The soft segment (SS) is usually formed from polyether, polyalkyldiol or polyester of molecular weight between 400 and 5000 g·mol⁻¹ with low glass transition temperature (T_g). The SSs constitute amorphous domains, which impart rubber-like behavior and elastomeric properties of PUs. On the other hand, hard segments (HSs) are the reaction products of a diisocyanate with a chain extender. The HSs are either glassy or crystalline domains with a high T_g or a high melting temperature (T_m) and act as filler particles, reinforcing the SS matrix. Although there is some degree of mixing between SSs and HSs, the segments segregate to form a pseudo-two-phase structure.

Thermoplastic polyurethane elastomers (TPUs) are linear, block copolymers combining semi-crystalline or glassy thermoplastic character and soft rubber elasticity. At room temperature, TPUs possess crosslinked rubber behavior, due to incompatibility of HS and SS, leading to the microphase separation. However, at temperature above T_g of the HS, the polymer viscous melt is formed, which enables the melt-processing of TPUs. The re-cooling of the melt results in subsequent segregation of HSs into SSs.

Polyurethane water dispersion (PUD) is a colloid system, where PU nanoparticles are dispersed in an aqueous medium. Since environmental concerns tend to production of non-solvent materials and reduction of VOCs (volatile organic compounds), PUD market is still growing. The advantages of new water-borne PUDs are their performance similar to some solvent-borne systems and possibility of processing with similar equipment.

Conventional polyurethanes are hydrophobic and immiscible in water. Thus, incorporation of salt forming or hydrophilic groups into the PU backbone is necessary to make them self-dispersible. PUDs can be classified according to their charge, as ionomers, containing ionic groups anchored in PU backbone via covalent bonds, or non-ionic PUDs. In the case of ionomer, the ionic groups act as internal emulsifier.

Formation of anionic PUDs and PUD-based films includes neutralization of carboxylic groups leading to formation of ionic pairs, water addition causing re-arrangement of HSs and

SSs during the phase inversion, organic solvent removal giving waterborne PUs, water evaporation leading to increasing of PU concentration in the dispersion, deformation of soft PU particles, their coalescence and inter-diffusion and finally, continuous PU film obtainment.

Nanocomposites are polymer-matrix composites containing components with at least one dimension lower than 100 nm. This class of materials covers the group between organic polymers and inorganic glass. Among inorganic fillers, silica nanoparticles feature relatively low reflective index, high hardness and commercial availability. Due to silanol groups present on the silica surface, the nanoparticles may interact with HS and SS of PUs, giving improvement of the polymer materials. PU-nanosilica nanocomposites can be prepared by blending method or *in situ* polymerization.

Biostable versus biodegradable PUs are polymers with opposite properties belonging to the versatile class of PU materials. Long-term biomedical devices require biostable PUs, because biodegradation comes with loosing of the material shape and mechanical properties. Although PUs are widely applied in biomedical devices, toxic pre-cursors used for their synthesis may lead to release of carcinogenic substances inside the human body. Due to these problems, the interest in resorbable and biodegradable PUs has been increasing in recent years. In contrast to biostable PUs, biodegradable PUs are used as short-term materials.

2. Aims of the study

The main objective of this dissertation is preparation and characterization of polyurethane (PU) films formed after drying of polyurethane water dispersions (PUDs) based on polycarbonate macrodiol (PCD).

The reason for a great interest in waterborne polyurethanes is elimination of volatile organic compounds and hazardous air pollutants evaporation to the atmosphere, inevitable in the production of solvent-borne PUs. Incorporation of hydrophilic groups, providing dispersity in water, deteriorates PUD-based film properties. Therefore, PUDs need to be modified to obtain materials comparable to traditional solvent-based PUs.

In the present study, we focus on optimization of the HS and SS ratio leading to a proper balance between hydrophilicity and hydrophobicity of the PUDs. The novelty of the firstly synthesized PUDs is that they are based on linear solely aliphatic components, leading to thermoplastic PUD-based films after water evaporation from the dispersions. Thus, beside the fact that the PUs are prepared by environmentally friendly technique, they can be re-processed. The thermoplasts are further improved by blending of the PUDs with two types of

colloidal silica, giving the nanocomposite films. Finally, we modify the acetone process of PUDs preparation by elimination of any commercial chain extender addition and by using of water both as a dispersity medium and for crosslinking of PUs. As a result we obtain cheaper, simpler and more ecofriendly technique for PUDs synthesis.

The additional part of this work is aimed for hydrolytic stability and degradation study of aliphatic PU elastomers, tested under conditions mimicking the physiological environment. The stable PU films are prepared from traditional linear components, whereas the degradable PUs incorporate additionally the degradable unit D,L-lactide-based oligomeric diol (DLL) in their backbone. The first class of PUs can be used for example as durable topcoat, while degradable PUs are promising short-term materials. The analysis of the stability/degradation is focused mostly on the morphology investigation carried out by microscopic techniques.

3. Results and discussion

PUs included in this Thesis were prepared from linear solely aliphatic components. In the all cases 1,6-diisocyanatohexane (HDI) and PCD were used for the synthesis.

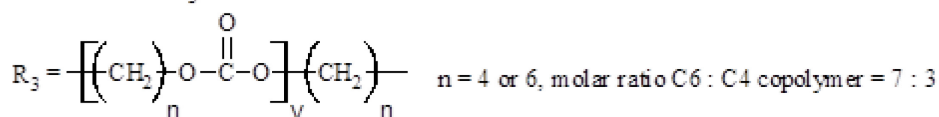
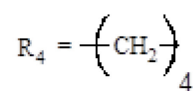
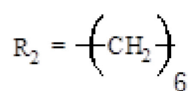
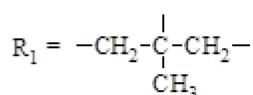
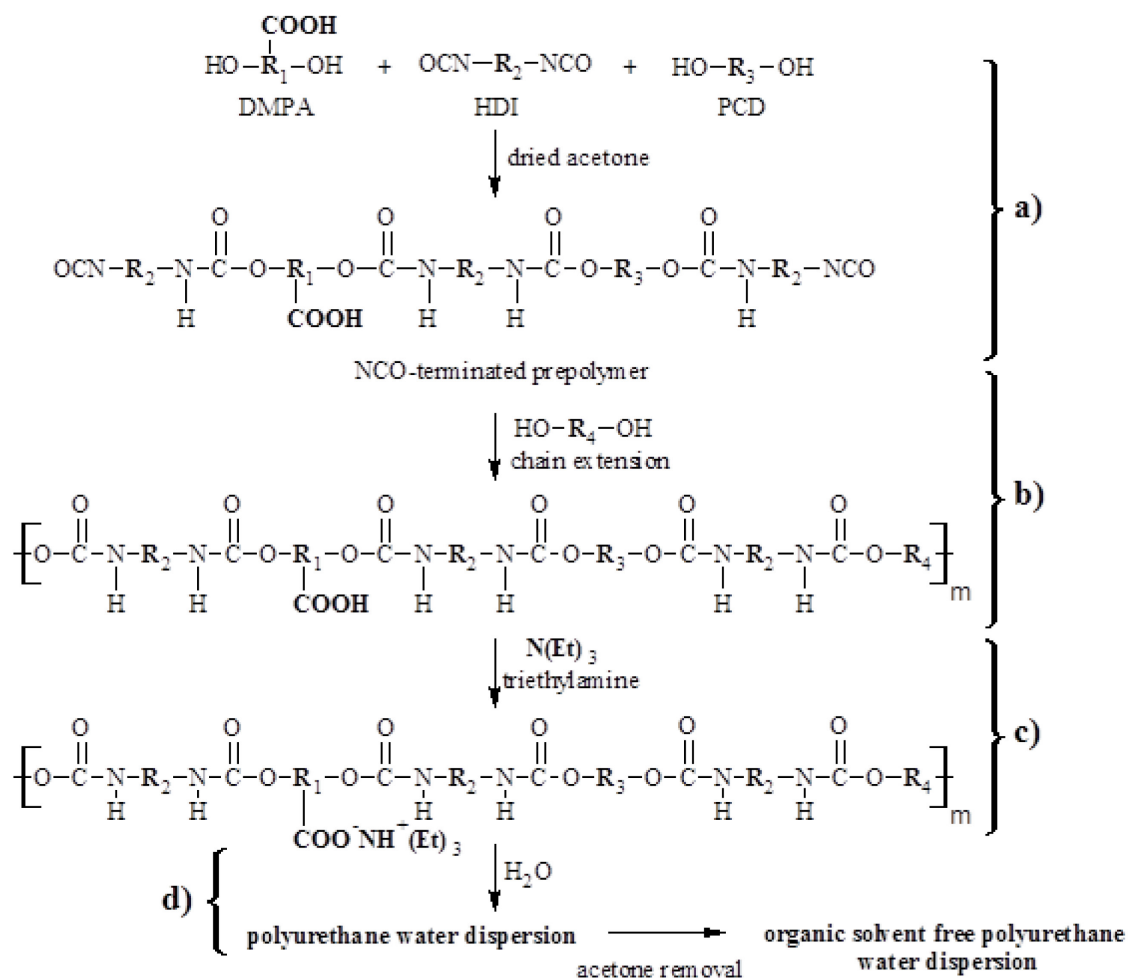
The main part of this work is focused on PUDs and PUD-based films. All PUDs were based on polycarbonate macrodiol (PCD) T4672 building SSs, 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA) providing water solubility and neutralizing agent N,N-diethylethanamine (TEA). The control of the mixture viscosity was done by addition of acetone.

The second part of this dissertation describes aliphatic PU elastomers tested for hydrolytic degradation under conditions mimicking human body. The hydrolytically stable PUs were prepared from HDI, BD (butane-1,4-diol) and PCD. The elastomers unstable in the physiological environment contained in their structure also D,L-lactide-based oligomeric diol (DLL), accelerating the hydrolytic degradation.

3.1. Waterborne polyurethanes (PUDs) and PUD-based films

3.1.1. Waterborne thermoplastic polyurethanes

The first type of prepared PUDs incorporated in the PU backbone HDI, DMPA, BD and PCD, leading to TPU films. The steps of the reaction are shown in Schema 1. The modification of the PUD properties was given by changing of the OH-terminated monomer molar ratio, while keeping constant the isocyanate index ($[\text{NCO}]:[\text{OH}]_{\text{total}} = 1.05$). The PUD-based films were prepared by casting of the PUDs in Teflon molds.



Scheme 1. Preparation of PUDs: a) pre-polymer formation, b) chain extension, c) neutralization, d) water dispersion.

The antagonistic influence of DMPA and BD on PU particle size and stability in water was observed. It was found that increasing of DMPA amount forming higher number of ionic groups leads to smaller and more stable particles due to increasing of the electrostatic repulsion forces. In contrast, BD causes creation of larger and less stable particles.

The proper method of the films preparation was investigated by AFM measurements. For that reason, the same PUD was dried at different temperatures (Fig. 1). It was found that the best technique is combination of slow water evaporation at room temperature, followed by heating well above T_g (Fig. 1c)) providing high mobility of the polymer chains, resulted in the regular arrangement of HSS and thus the strongest films.

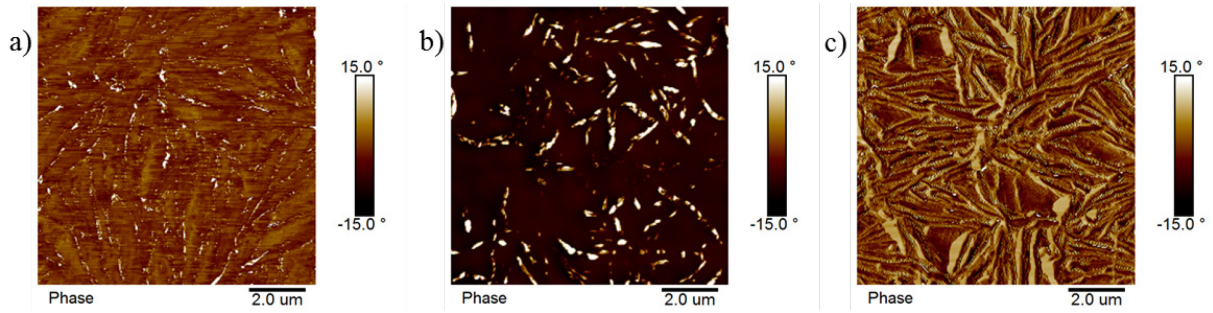


Figure 1. AFM phase images of PUD-based films prepared by drying: a) at 50 °C directly after casting of the PUD, b) at ambient temperature, c) at room temperature followed by drying at 50 °C.

The water uptake of the PU films was investigated by immersing of the samples in water and monitoring of the mass changes in time. It was noticed that the sample containing the highest BD amount was characterized by the lowest water uptake, due to creation of HSSs inhibiting water penetration into the films, whereas the highest DMPA concentration resulted in the highest degree of swelling, caused by the ionic groups formation.

Tensile testing showed that BD improves mechanical properties of the PUD-based films significantly (Fig. 3 a)), due to increasing of physical crosslinking density. In the case of DMPA (Fig. 3 b)), the deterioration of static mechanical properties was caused by negative influence of the ionic groups.

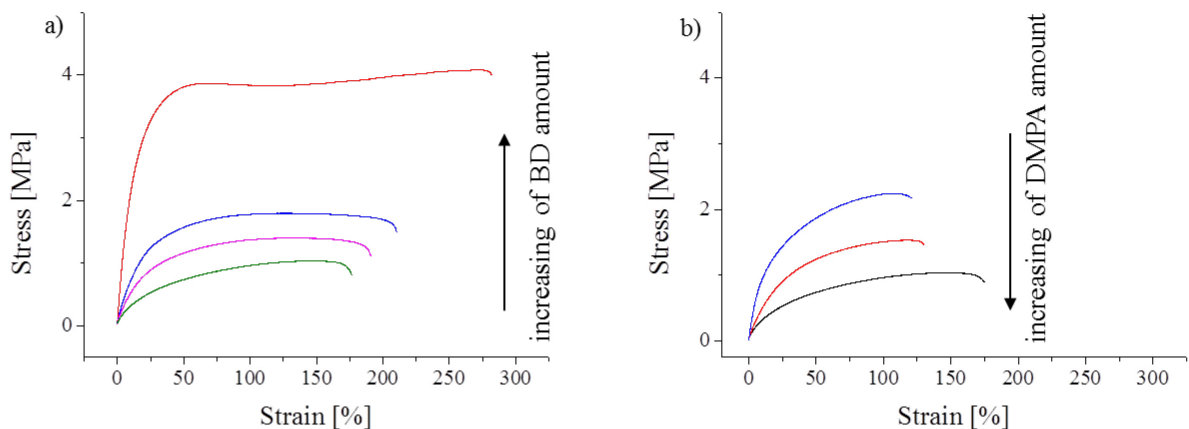


Figure 2. Tensile test curves of PUD-based films containing: a) various BD amount, b) various DMPA amount.

3.1.2. Organic-inorganic PUD-colloidal silica nanocomposites

The aim of organic-inorganic nanocomposite preparation was improvement of the PU films with simultaneous preserving of their thermoplastic character and thus their reusing and recycling. Colloidal silica aqueous sol was used as inorganic nanofiller and simply mixed with the PUD, forming new hydrogen bonds between the silica particles and the polymer matrix.

3.1.2.1. Investigation of a proper silica concentration in PUDs

Two types of commercially available colloidal silica: Ludox TMA and Ludox AS being a form of stable water dispersion were used for preparation of the nanocomposites. The main differences between them were used counterions, particle size and shape.

The initial study of the nanocomposites was aimed to find a proper concentration of colloidal silica to obtain the best improvement of the PUD-based films. Apart from the fact that the neat PU forms hydrogen bonds, incorporation of the silica nanoparticles between the polymer chains leads to formation of new physical crosslinks. The films contained various concentrations of Ludox TMA were classified to three groups: 1) PU filled with the nanofiller with up to 10 wt% of TMA, 2) bicontinuous intermediate systems composed of 25 and 32 wt% of silica and 3) silica matrix filled with the polymer contained 50 and 60 wt% of TMA.

Tensile test results revealed elastomeric-like behavior and slight improvement of the mechanical resistance after addition of up to 10 wt% of Ludox TMA compared with the matrix. The nanocomposites containing 25 and 32 wt% of the silica are plastic films, whereas 50 and 60 wt% of the nanofiller loading leads to ceramic-like materials.

The viscoelastic properties of the PUD-colloidal silica nanocomposites were investigated by DMTA analysis (Fig. 3). It was found that increasing of Ludox TMA concentration increases G' values in the rubbery plateau region (Fig. 3a)), indicating that silica acts as a physical crosslinker. Melting of all samples and increasing of their T_m after addition of the nanofiller means that Ludox TMA improves thermal resistance of the PUD-based films, with preserving their thermoplastic character. Moreover, the $\tan \delta$ versus temperature dependence (Fig. 3b)) showed the blocking effect of silica particles on the PU chains mobility, resulted in the chains releasing at higher temperatures.

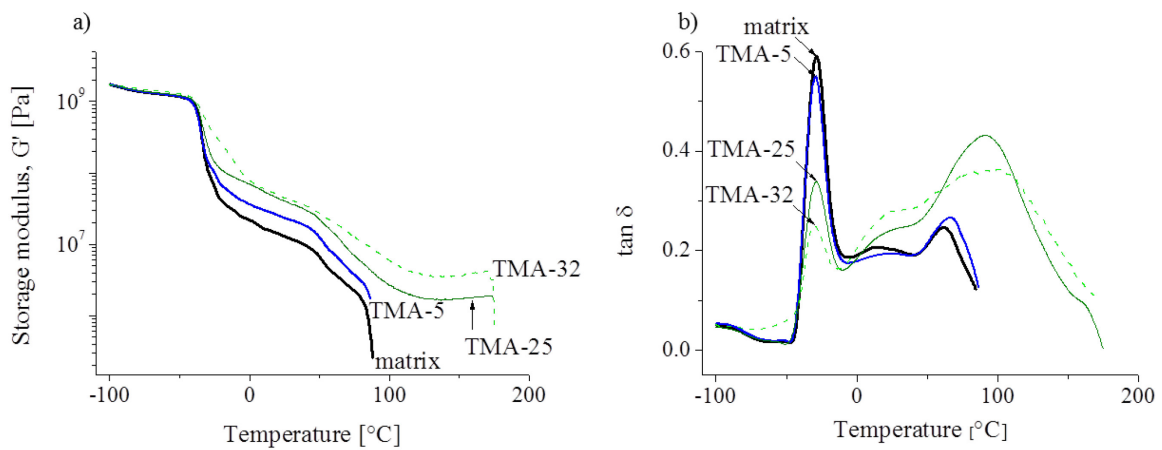


Figure 3. The temperature versus: a) storage modulus G' , b) $\tan \delta$ of the films containing various concentrations of Ludox TMA.

The improvement of the nanocomposite thermal resistances was confirmed also by shifting of the thermogravimetric curves maxima to higher temperatures with increasing Ludox TMA concentration.

The morphology of PUD-based films containing various amount of Ludox TMA was investigated by SEM, AFM and optical microscopy. The most visible differences between the sample appearances were visible while comparing the nanocomposites containing 5, 32 and 50 wt% of the nanofiller.

The surface microstructure was monitored by combination of SEM and AFM (Fig. 4). It was observed, that fibril-like matrix structure becomes smoother after addition of 5 wt% of TMA (Fig. 4a) and b)) as a result of incorporation of small silica nanoparticles between PU chains. Increasing of the nanofiller loading caused rougher surface and separation of the rods (Fig. 4c)) due to high blocking of the polymer chains by Ludox TMA. The nanocomposite filled with 50 wt% of the nanofiller showed highly porous structure (Fig. 4d)), characteristic for ceramic materials.

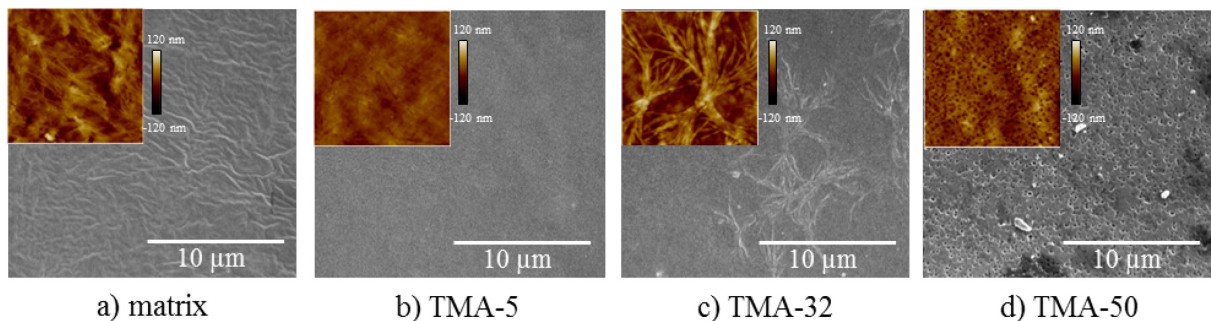


Figure 4. The surface SEM and AFM (upper left corner) analysis of: a) neat PU matrix, b) nanocomposites with 5 wt % Ludox TMA, c) 32 wt% TMA, d) 50 wt% TMA.

The samples were broken in liquid nitrogen and the cross-section analyses were evaluated by AFM phase images (Fig. 5) to investigate the nanofiller dispersity in the polymer matrix. Quite good dispersity of TMA, with PU layer separating the particles from each other, was observed for samples containing up to 32 wt% of the nanofiller (Fig. 5a) and b)), explaining their polymer-like behavior. This means that in these cases of the blocking effect of the silica particles is not strong enough to dominate over the PU matrix influence. However, the sample containing 50 wt% of the nanofiller shows high aggregation of silica with only small areas of dark fields corresponding to the polymer (Fig. 5c)), confirming ceramic-like mechanical properties of this film.

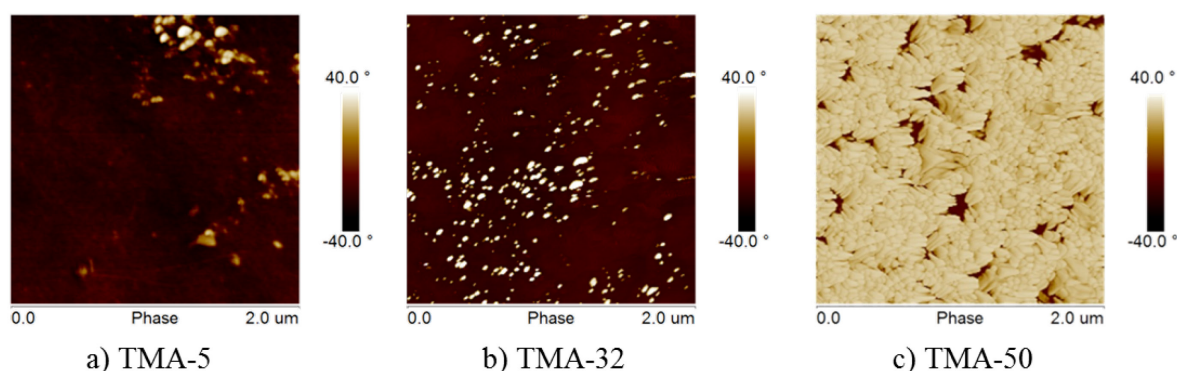


Figure 5. Cross-section AFM images of the PUD-based films containing various amount of Ludox TMA: a) 5 wt%, b) 32 wt%, c) 50 wt%.

The water uptake of the PU matrix corresponds to DMPA incorporated in the PU backbone. The experiments of water resistance revealed that despite the fact that colloidal silica has hydrophilic nature, the addition of 5 or 10 wt% of the nanofiller leads to decreasing of the nanocomposite water swelling. This can be understood as less vacates possible for water molecules penetration, already occupied by silica nanoparticles. Further increasing of Ludox TMA concentration led to decreasing of the nanocomposite water resistance caused by increasing of hydrophilic silica influence and creation of porous films.

3.1.2.2. The influence of colloidal silica type on PUD-based films

In the next step of our research, we used two types of colloidal silica, Ludox TMA and Ludox AS for preparation of the nanocomposites. It was expected, that Ludox AS will provide better improvement of the samples due to its smaller particles and thus higher possibility for formation of physical crosslinking with PU matrix. Basing on the previous information, the nanocomposites containing 5, 32 and 50 wt% of Ludox TMA and Ludox AS were prepared by the same technique and compared.

The surface SEM and AFM analyses showed that addition of 5 wt% of TMA smoothes the film in the higher degree than incorporation of 5 wt% of AS due to slightly lower influence of Ludox AS containing smaller particles on the PUD-based samples. The comparison of the nanocomposites containing 32 wt% of the nanofiller revealed that addition of Ludox AS does not perturb the PU matrix enough to deteriorate its fibril-like morphology, whereas Ludox TMA leads to separated fibrils. Thus, it can be concluded that silica AS is more compatible with the PU matrix than TMA. The nanocomposites with 50 wt% of the nanofiller loading showed protruding of silica particles above the films surfaces.

The cross-section analysis of the nanocomposites showed similar results for both silica types with loading up to 32 wt%. The significant difference was observed in the films containing 50 wt% of the nanofiller (Fig. 6). The sample with Ludox AS was characterized by highly packed silica particles and very small amount of PU between them (Fig. 6a)). For comparison, in the case of using TMA, despite the fact that the nanofiller forms high aggregates, the polymer matrix possess higher areas (Fig. 6b)). This observation suggests that PU chains are blocked in lower degree by TMA than AS in the cases of the highest silica concentration.

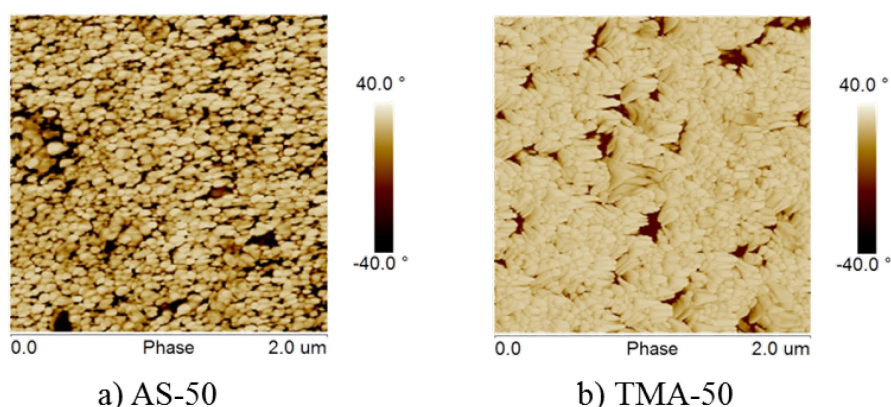


Figure 6. Cross-section AFM phase images of the nanocomposites containing 50 wt% of : a) Ludox AS, b) Ludox TMA.

The slightly better improvement of static mechanical properties after addition of 5 wt% silica was observed while using Ludox AS than Ludox TMA (Fig. 7a)), due to larger contact area between PU matrix and smaller AS particles, enabling higher physical crosslinking density. The significant enhancement of the film containing 32 wt% AS (Fig. 7a)) was caused by its unperturbed fibril-like structure characteristic for the matrix. In contrast, the deterioration of mechanical properties in the sample with 32 wt% TMA was a result of too high blocking of PU chains by the silica particles, resulting in separated rods (Fig. 4c)). Both samples filled with 50 wt% of the nanofiller were brittle materials (Fig. 7b)).

However, more ceramic-like features for the nanocomposite with Ludox AS can be explained by bigger agglomerates and larger matrix areas, sufficient to influence of the film properties.

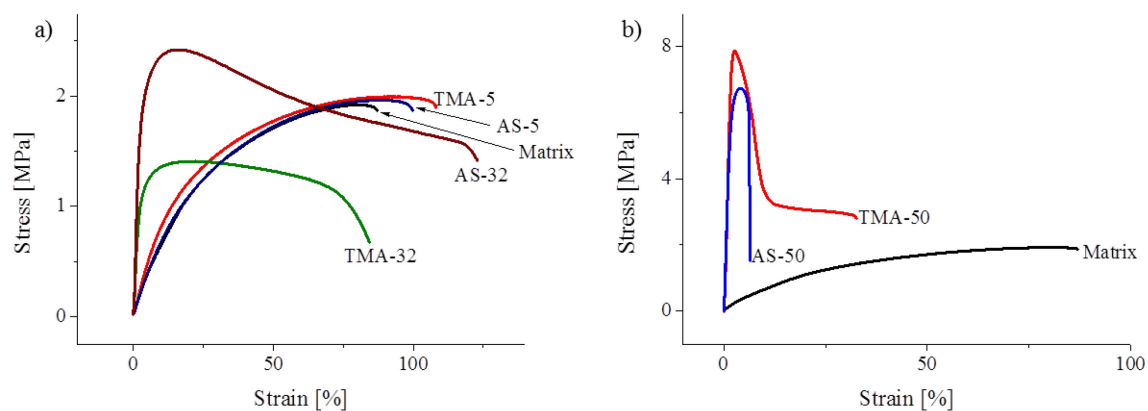


Figure 7. Stress-strain curves of neat PU and the nanocomposites containing: a) up to 32 wt% of silica, b) 50 wt% of the nanofiller.

The DMTA analysis confirmed that both silica types act as physical crosslinkers and the all nanocomposites are thermoplastic materials. The thermal resistance of the films was detected from G' versus temperature curves as increasing of T_m and from TG analysis as shifting of degradation steps to higher temperatures. The both techniques revealed greater influence of Ludox AS than Ludox TMA, confirming its better compatibility with the PU matrix. This conclusion was confirmed also by water uptake experiments. It was found that the best improvement of water resistance revealed sample containing 5 wt% of AS, indicating the best balance between its hydrophilicity and creation of new hydrogen bonds with PU.

3.1.3. Water-borne PUDs without chain extender

3.1.3.1. Modification of the acetone process

The PUDs were synthesized via modified acetone process. In this new technique the chain extension step (Scheme 1b)) was eliminated. This innovation led to reduction of the reaction time, manufacturing costs and toxicity.

Different DMPA:PCD molar ratios was used for control of the HS and SS amount. Moreover, the ratio $[NCO]:[OH]_{total}$ (isocyanate index) was set either 1.05 or 1.5. The small amount of NCO excess (1.05) was used for recompense of inevitable reaction between HDI and water present in the environment, thus led to linear PUs, whereas 1.5 NCO excess formed water-crosslinked systems. The self-assembly of PUs was investigated in two reaction steps:

1) after PU formation in acetone and neutralization of COOH groups (Scheme 1b)); and 2) final PUDs after acetone removal (Scheme 1d)).

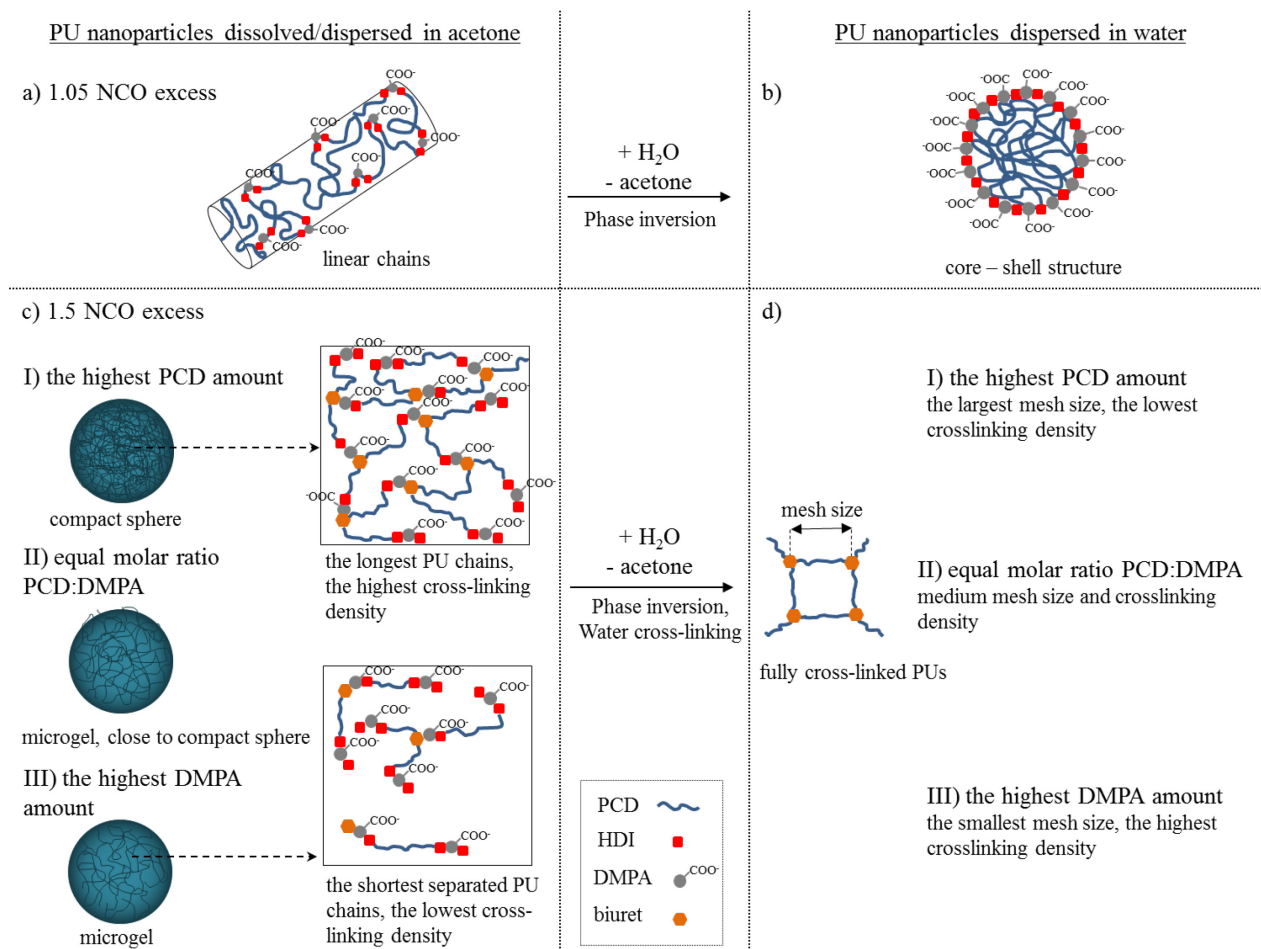
3.1.3.2. Self-assembly study of PU nanoparticles

The initial monitoring of PU formation was carried out by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). It was found that samples containing 1.5 NCO excess are partially crosslinked in acetone and after water addition the final crosslinking by biuret groups formation occurs. On the other hand, the using of 1.05 NCO excess leads to linear PUs in the both reaction steps.

The PU nanoparticles were further analyzed by light scattering methods (SLS and DLS). It was concluded that PUs containing 1.05 NCO excess feature rod-like morphology in the first step of the reaction. In turn, the samples with 1.5 NCO excess and the highest and medium PCD amount are characterized by the R_g/R_H ratio typical for compact spheres, whereas the nanoparticles containing the highest DMPA concentration create microgel.

The self-assembly of PUs in the second step of synthesis, after water addition and acetone removal, was monitored by DLS measurements of the aqueous dispersions. Since PUs contain hydrophilic and hydrophobic parts, in the second step the nanoparticles create core-shell structures as a result of the phase inversion.

The above results allowed purposing of a structural model of the PUs self-assembly (Scheme 2). It was concluded, that all PU nanoparticles with 1.05 NCO excess contain randomly located HS and SS (Scheme 2a)) due to possibility of dissolution of both hydrophilic and hydrophobic PU parts in the organic solvent. After water addition, the nanoparticles self-assemble into core-shell structure (Scheme 2b)). The chain lengths of used components, taking into account the molar ratios between them, allowed estimating of the final PU chain lengths. On this basis, the confirmation of the longest PU chains in the series with 1.05 NCO excess was estimated for sample containing the highest PCD amount. When 1.5 NCO excess was used, the nanoparticles were initially crosslinked in the first step of reaction (Scheme 2c)). The highest crosslinking density in these cases was observed while using the highest PCD concentration, due to the lowest distance between long polymer chains. The water addition caused the phase inversion and crosslinking. Since water reacts with NCO groups present at the ends of the chains to give biuret junction points, the mesh sizes can be estimated from the lengths of proper linear PU chains. Thus, the largest mesh sizes and thereby the lowest crosslinking density feature the sample containing the highest PCD amount (Scheme 2d)).



Scheme 2. The self-assembly model of: a) PU with 1.05 NCO excess in acetone and b) in water; c) PU containing 1.5 NCO excess in acetone and d) in water.

3.2. Biostable and biodegradable polyurethane elastomers

Biostable and biodegradable PUs were tested by monitoring of changes in their microstructure and properties after immersing in phosphate-buffered saline at temperature 37°C and pH 7.4, mimicking the physiological environment.

The PU elastomers were prepared from HDI, BD and PCD. No changes in their morphology measured by AFM and SEM were observed during the testing. The same results were obtained from other analytic methods, confirming hydrolytic stability of these materials.

The PUs containing additionally the degradable unit (DLL) found to be biodegradable. This observation was noticed by loosing of the films resistances after the immersing. However, no morphological changes during the testing indicated that the degradation takes a place in SS phase, hard to detect by the microscopic methods.

4. Conclusions

A new ecofriendly method of PUD-based films preparation from polycarbonate macrodiol (PCD), butane-1,4-diol (BD), 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA) and 1,6-diisocyanatohexane (HDI), leading to thermoplastic materials soluble in organic solvents and possible to re-processing, was introduced.

It was found that the particle size of obtained PUDs strongly depend on the ionic species provided by DMPA. Increasing of DMPA amount contributed to smaller PU nanoparticles and their better stability in water, whereas higher concentration of BD caused formation of bigger and less stable particles. The highest improvement of water resistance and mechanical properties of PUD-based films was observed for sample containing the highest BD amount, whereas the PU film with the highest DMPA concentration was the most water sensitive and mechanically the weakest. The optimum balance between hydrophobic and hydrophilic segments of the PUDs allows designing them as starting materials for preparation of thermoplastic polymers possible to use in many areas, for example as biodegradable PUs.

The functional properties of the thermoplastic PUD-based films were improved by addition of colloidal silica to PUDs, followed by drying. It was observed that addition of the nanofiller causes better mechanical, thermal and water resistances compared to the neat matrix. Moreover, silica Ludox AS containing smaller particles turned out to be more compatible with the polymer than silica Ludox TMA, due to formation of higher physical crosslinking density with PU. However, all the organic-inorganic PUD-colloidal silica nanocomposites preserved thermoplastic character of the PUs.

The synthesis of PUDs was modified by elimination of the chain extension step and water-crosslinking of the PU nanoparticles. The mechanism of linear (containing 1.05 NCO excess) and crosslinked PU nanoparticles (with 1.5 NCO excess) self-assemblies were determined after two steps of the reaction, in acetone and in water. The linear PU nanoparticles found to be rod-like shaped in acetone and spherical after water addition, whereas using of 1.5 NCO excess led to formation of partially crosslinked particles in water.

The biostability and biodegradability of PU elastomers with or without the degradable unit were tested under conditions mimicking the physiological environment for the films morphology, measured by SEM and AFM. It was found that PUs are biodegradable only if a biodegradable unit is incorporated into the PU backbone. However, no morphological changes during the testing indicated that the degradation takes a place in SS phase, hard to detect by

the microscopic methods. The biodegradable PU elastomers can be used as promising organic matrices for number of nanofillers, to obtain new materials for wide area of applications.

1. Úvod

Polyuretany (PU) jsou polymery, obsahující v makromolekulárních řetězcích urethanové skupiny (-NHCO-O-). Kromě urethanových vazeb i další funkční skupiny mohou být začleněny do polymerní struktury, takže lze připravit PUs s cílenými vlastnostmi - od tuhých pevných termosetů až po měkké elastomery.

PU elastomery jsou obvykle tvořeny reakcí diisokyanátu s diolem o delším řetězci (makrodiol) a s nízkomolekulárním prodlužovačem řetězce. Tyto materiály mohou být považovány za segmentové kopolymery. Měkký segment (SS) je obvykle tvořen z polyetheru, polyalkyldiolu nebo polyesteru s molekulovou hmotností mezi 400 a 5000 g·mol⁻¹ a nízkou teplotou skelného přechodu (T_g). Měkké segmenty tvoří v PU amorfní domény, charakteristické kaučukovitým chováním a elastomerními vlastnostmi. Tvrdé segmenty (HS) jsou produkty reakce diisokyanátu s prodlužovačem řetězce; segmenty jsou buď sklovité nebo krystalické domény s vysokým T_g nebo teplotu tání (T_m) a působí jako částice plniva, vyztužující SS matici. I když existuje určitý stupeň smísení SS a HS, oba typy segmentů se převážně vzájemně separují a dochází ke vzniku pseudo-dvoufázové struktury.

Termoplastické polyuretanové elastomery (TPU) jsou lineární, blokové kopolymery kombinující semikrystalický nebo sklovitě termoplastický charakter s měkkou kaučukovou elasticitou. Při pokojové teplotě se TPU chovají jako zesíťovaný kaučuk, z důvodu nekompatibility mezi HS a SS, vedoucí k mikrofázové separaci. Nicméně, při teplotě nad T_g tvrdých segmentů nebo nad T_m se vytvoří viskózní tavenina polymeru, což umožňuje tepelné zpracování TPU. Zpětné chlazení této taveniny vede k následujícímu přeuspořádání HS v SS.

Vodní polyuretanová disperze (PUD) je koloidní systém, kde jsou PU nanočástice dispergované ve vodném prostředí. Protože cílem ekologických firem je výroba materiálů neobsahující organická rozpouštědla a snížení VOC (těkavých organických látek), trh produkující PUD stále roste. Výhodou nových PUD jsou podobné vlastnosti a možnost výroby a zpracování na podobných zařízeních jako u některých systémů s organickými rozpouštědly.

Klasické polyuretany jsou hydrofobní, a tudíž jsou nemísitelné s vodou. Proto je nutné do PU řetězce zavést skupiny tvořících soli nebo hydrofilní skupiny, aby PU byly ve vodě dispergovatelné. PUD mohou být klasifikovány podle jejich náboje, jako ionomery,

obsahující iontové skupiny připojené k PU řetězci přes kovalentní vazby, nebo jako neiontové PUD. V případě ionomeru, iontové skupiny působí jako vnitřní emulgátor.

Tvorba aniontových PUD a filmů z těchto PUD zahrnuje následující kroky: neutralizaci karboxylových skupin a tvorbu iontových párů; přidání vody vede k opětovnému uspořádání HS a SS při inverzi fází. Následuje odstranění organického rozpouštědla a vznik vodné PUD. Vznik filmu je spojen s odpařováním vody, což vede k zvýšení PU koncentrace v disperzi; následuje deformace měkkých polyuretanových částic, jejich koalescence a vzájemná difúze, a finálně vzniká pevný PU film.

Nanokompozity jsou polymerní materiály obsahující složku plniva o rozměrech menší než 100 nm alespoň v jedné dimenzi. Studovaný druh materiálů se týká skupiny mezi organickými polymery a anorganickým sklem. Mezi anorganickými plnivými, nanočástice siliky mají relativně nízký reflexní index, vysokou tvrdost a jsou běžně komerčně dostupné. Vzhledem k silanolovým skupinám přítomným na povrchu siliky, nanočástice mohou interagovat s HS a SS polyuretanů, a tímto způsobem lze zlepšovat vlastnosti polymerních materiálů. PU-nanosilika nanokompozity mohou být připravené metodou vzájemného smísení obou složek nebo *in situ* polymerací.

Biostabilní versus biodegradovatelné polyuretany jsou polymery s vlastnostmi, které patří do třídy speciálních PU materiálů. Dlouhodobá biomedicínská zařízení vyžadují biologicky stabilní PU, protože biodegradace je spojena se ztrátou tvaru a mechanických vlastností materiálu. Přestože PU jsou široce používány v biomedicínských aplikacích, toxické prekurzory používané pro jejich syntézu mohou vést k uvolňování karcinogenních látek v lidském těle. Vzhledem k těmto problémům, zájem o nové resorbovatelné a biodegradovatelné PU v posledních letech roste. Na rozdíl od biologicky stabilních PU, biodegradovatelné PU se používají jako materiály s omezenou dobou použitelnosti.

2. Cíle práce

Hlavním cílem této práce je příprava a charakterizace polyuretanových (PU) filmů vytvořených odpařováním vodních polyuretanových disperzí (PUD) syntetizovaných z polykarbonátového makrodiolu (PCD).

Důvodem pro velký zájem o vodné PU je odstranění těkavých organických látek a nebezpečných látek znečišťujících ovzduší do atmosféry, které je nevyhnutelné při výrobě rozpouštědlových PU. Avšak zavedení hydrofilních skupin nutných pro dispergovatelnost PU ve vodě zhoršuje vlastnosti filmů vzniklých z PUD. Proto musí být příprava PUD

modifikována tak, aby se získaly produkty, jejichž finální vlastnosti jsou srovnatelné s vlastnostmi filmů vytvořených z tradičních PU disperzí na bázi organických rozpouštědel.

V této studii se zaměřuji na optimalizaci koeficientu HS a SS, vedoucímu k nalezení rovnováhy mezi hydrofilností a hydrofobností PUD. Originalita syntetizovaných PUD na bázi PCD je, že jsou tvořeny výhradně z lineárních alifatických komponentů, což vede po odpaření vody z disperzí k termoplastickým filmům. Tedy, kromě skutečnosti, že polyuretany jsou připravené ekologickou technikou, mohou být opětovně zpracovávány. Tyto termoplasty jsou dále modifikovány smícháním PUD se dvěma typy koloidní siliky za vzniku nanokompozitů. Nakonec jsme upravili a zjednodušili acetonový proces přípravy PUD eliminací jakéhokoli komerčního prodlužovače řetězce a s použitím vody jednak jako média, jednak jako dodatečného síťovadla polyuretanů. Touto technikou je možné získat levnější, jednodušší a ekologičtější PUD. Dle dostupných literárních zdrojů, tento zjednodušený postup přípravy dosud jinde popsán nebyl.

Další část práce je zaměřena na hydrolytickou stabilitu a studium degradace alifatických PU elastomerů, testovaných za podmínek modelujících fyziologické prostředí. Stabilní PU filmy se vyrábějí z tradičních lineárních komponentů (makrodiol, diisokyanát, butandiol); degradovatelné PU navíc obsahují degradovatelnou spojku na bázi D, L-laktidu navázanou v hlavním PU řetězci. Polyuretany první skupiny mohou být použity například jako odolné povrchové vrstvy, zatímco degradovatelné PU jsou slibné materiály pro krátkodobé využití. Analýza stability/degradace je v disertační práci zaměřena především na zkoumání morfologie filmů mikroskopickými technikami.

3. Výsledky a diskuse

PU v této práci byly připraveny z lineárních alifatických složek. Ve všech případech hexamethylen-1,6-diisokyanát (HDI) a PCD byly použity pro syntézu jak PU disperzí, tak degradovatelných i stabilních PU elastomerů.

Hlavní část této práce je zaměřena na PUD a filmy na bázi PUD. Všechny PUD byly připraveny z polykarbonátového makrodiolu (PCD) T4672 tvořící SS, 2,2-bis(hydroxymethyl) propionové kyseliny (DMPA) zajišťující dispergovatelnost částic ve vodě a neutralizačního činidla N,N-diethylethanamin (TEA). Viskozita směsi byla upravována přidáním příslušného množství acetonu.

Druhá část této práce popisuje alifatické polyuretanové elastomery testované hydrolyticky za podmínek modelující fyziologické prostředí. Hydrolyticky stabilní PU byly připraveny z HDI, BD (butan-1,4-diol) a PCD. Elastomery nestabilní ve fyziologickém

prostředí obsahovaly ve své struktuře i oligomerní diol na bázi D,L-laktidu (DLL), urychlující hydrolytickou degradaci.

3.1. Vodné polyurethany (PUD) a PUD-filmy

3.1.1. Vodné termoplastické polyurethany

První typ připravených PUD byl složen v hlavním polyuretanovém řetězci z HDI, DMPA, BD a PCD, ze kterého byly následně připraveny TPU filmy. Jednotlivé reakční kroky jsou uvedeny v Schématu 1. Vlastnosti PUD byly modifikovány změnou molárního poměru monomerů obsahujících OH skupiny, při zachování konstantního tzv. isokyanátového indexu ($[NCO]:[OH]_{\text{celkový}} = 1.05$). Filmy na bázi PUD byly připraveny odlitím PUD do teflonových forem.

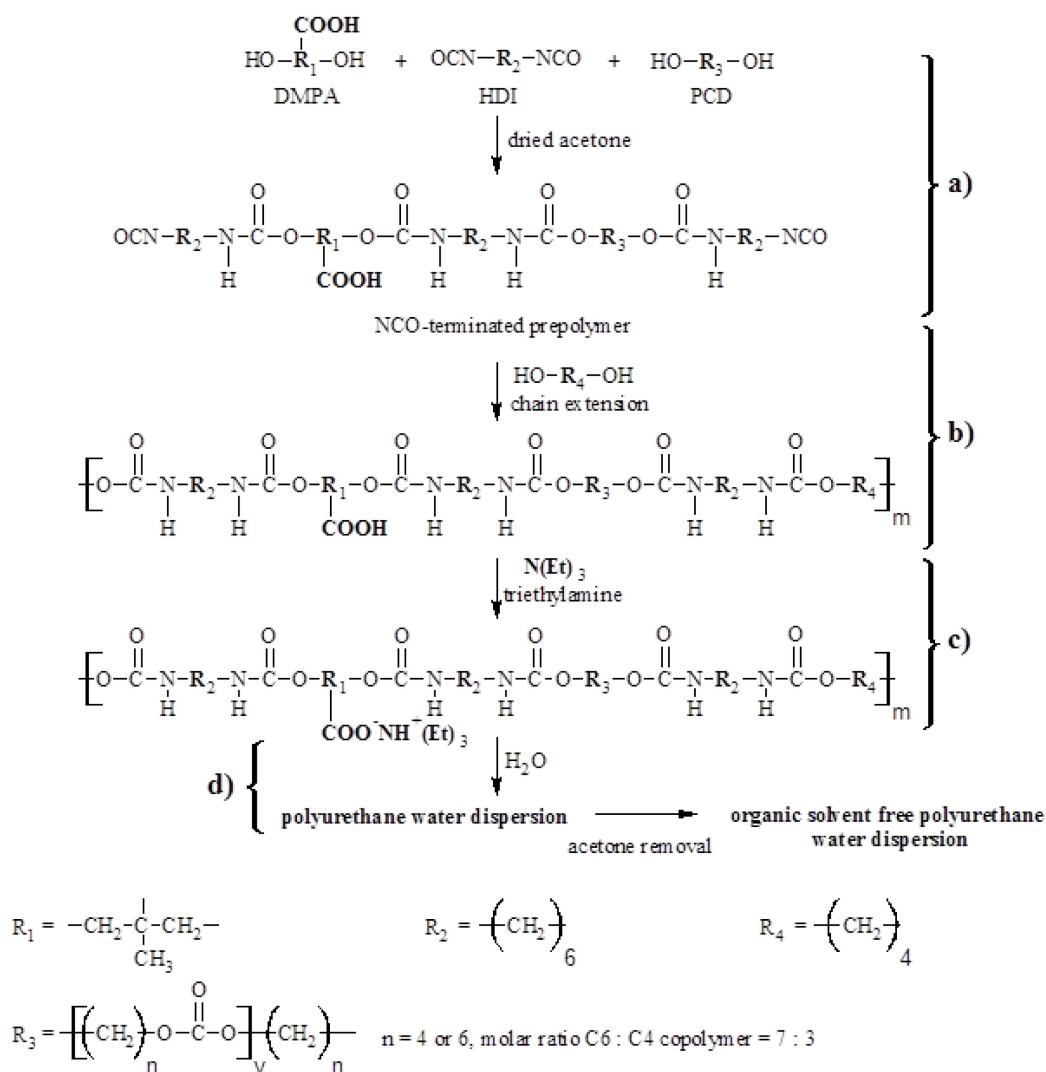
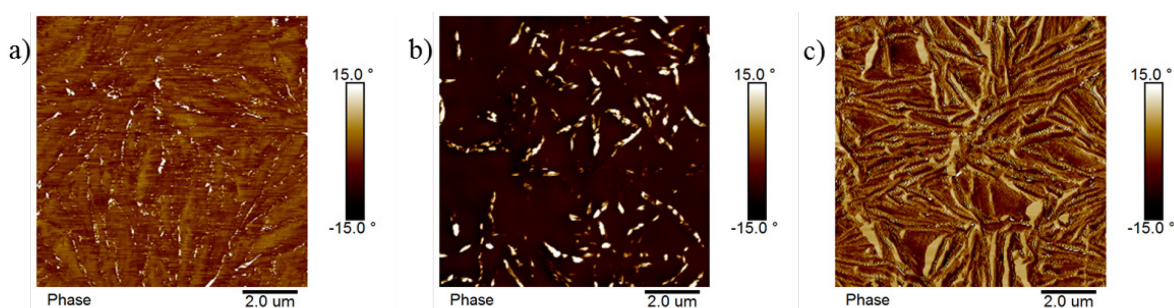


Schéma 1. Příprava PUD: a) tvorba pre-polymeru, b) prodloužení řetězce, c) neutralizace, d) disperze ve vodě.

Byl zjištěn protikladný vliv DMPA a BD na velikost částic PU a stabilitu ve vodě. Zvýšení množství DMPA vede k vyššímu počtu iontových skupin a k menším a stabilnějším částicím, v důsledku zvýšení elektrostatických odpuzivých sil; na rozdíl od BD, jenž ve zvýšeném množství poskytuje větší a méně stabilní částice.

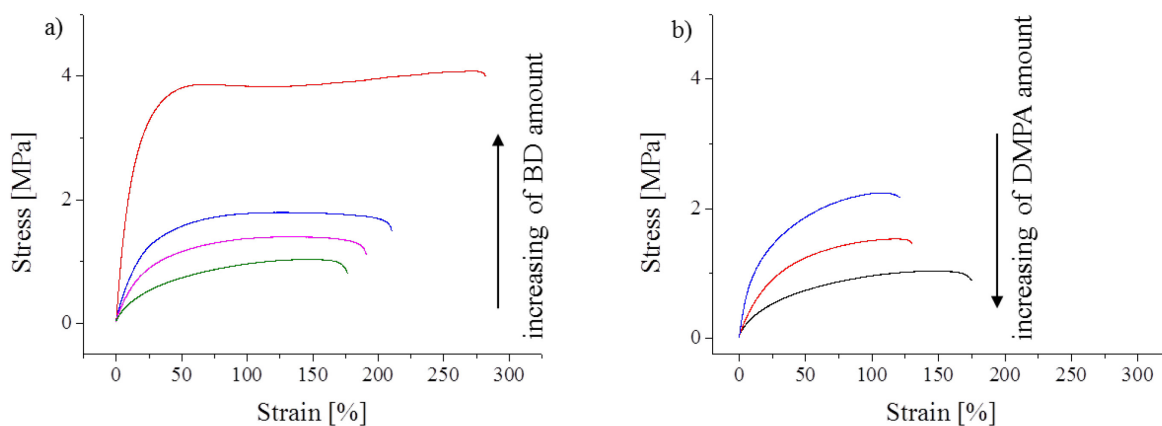
Optimalizace způsobu přípravy filmů byla studována pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Stejná PUD byla odpařována při různých teplotách (Obr. 1). Bylo zjištěno, že nejlepší postup kombinuje pomalé odpařování vody při pokojové teplotě, a následovaný ohřevem výrazně nad T_g (Obr. 1c)). Tímto způsobem byly získány filmy s pravidelným uspořádáním tvrdých segmentů v důsledku vysoké mobility polymerních řetězců.



Obr. 1. Obrázky AFM fáze filmů na bázi PUD připravených odpařováním: a) při 50 °C bezprostředně po odlití PUD, b) při pokojové teplotě, c) při pokojové teplotě a poté při 50 °C.

Absorpce vody v PU filmech byla sledována ponořením vzorků do vody a monitorováním hmotnostních změn v čase. Bylo zjištěno, že vzorek obsahující nejvíce BD se vyznačuje nejnižší absorpcí vody, v důsledku vytvoření HS inhibujících penetraci vody do filmů. Nejvyšší obsah DMPA naopak vedl k největšímu stupni bobtnání, způsobeného počtem iontových skupin.

Tahové zkoušky ukázaly, že BD významně zlepšuje mechanické vlastnosti PUD filmů (Obr. 3a)), v důsledku zvýšení hustoty sítě fyzikálními vazbami. V případě DMPA (Obr. 3 b)), zhoršení statických mechanických vlastností bylo způsobeno negativním vlivem iontových skupin.



Obr. 2. Tahové křivky PUD-filmů obsahujících: a) různé množství BD, b) různé množství DMPA.

3.1.2. Organicko-anorganické PUD-koloidní silika nanokompozity

Cílem přípravy organicko-anorganických nanokompozitů bylo zlepšení vlastností PU filmů a současné zachování jejich termoplastického charakteru, a tím i jejich možnosti opětovného použití a recyklace. Vodný sol koloidní siliky byl použit jako anorganické nanoplnivo, který byl smíchán s PUD, což po odpaření vody vedlo k tvorbě nových vodíkových vazeb mezi částicemi siliky a polymerní matrice.

3.1.2.1. Zjišťování optimální koncentrace siliky v PUD nanokompozitech

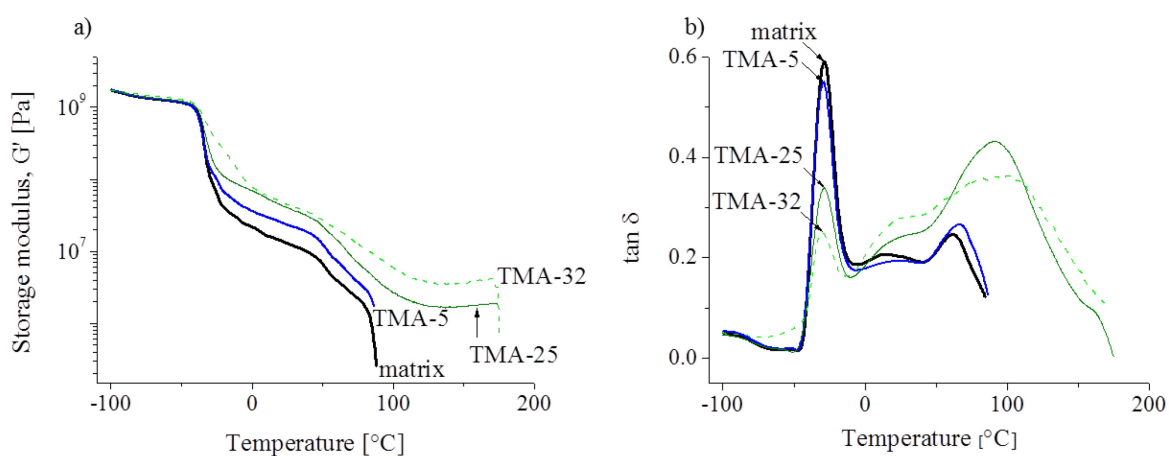
Pro přípravu nanokompozitů byly použity dva typy komerčně dostupné koloidní siliky: Ludox TMA a Ludox AS, obě ve formě stabilních vodných disperzí. Vzájemně se lišily použitými protioionty, velikostí a tvarem částic.

Úvodní studie nanokompozitů byla zaměřena na nalezení vhodné koncentrace siliky k největšímu zlepšení finálních vlastností PUD-filmů. Kromě skutečnosti, že se vodíkové vazby tvoří v samotném PU, zabudování nanočástic siliky mezi polymerní řetězce vede k tvorbě nových fyzikálních příčných vazeb. Filmy obsahující různé koncentrace Ludox TMA byly rozděleny do tří skupin: 1) PU obsahující nanoplnivo do 10 hm% TMA, 2) bikontinuální systémy složené z 25 a 32 hm% siliky, 3) anorganická matrice tvořena silikou, s polyuretanovým plnivem, obsahující 50 až 60 hm% TMA.

Přidávkem malého množství Ludox TMA, do 10 hm%, dojde k mírnému zlepšení mechanické odolnosti ve srovnání s PU matricí, při zachování elastomerního chování.

Nanokompozity, které obsahují 25 a 32 hm% siliky se chovají jako plasty, zatímco 50 a 60 hm% nanoplniva vede k produktům, jež jsou podobné keramickému materiálu.

Viskoelastické vlastnosti těchto nanokompozitů byly studovány DMTA analýzou (Obr. 3). Bylo zjištěno, že zvýšení koncentrace Ludox TMA zvyšuje hodnoty G' v oblasti kaučukovitého plata (obr. 3a); silika tudíž působí jako aktivní složka pro fyzikální síťování. Zvýšení hodnot T_m po přidání nanoplniva znamená, že Ludox TMA zlepšuje tepelnou odolnost PUD-filmů, se zachováním jejich termoplastického charakteru. Teplotní závislost $\tan \delta$ ukázala, že částice siliky imobilizují řetězce PU; v důsledku čehož dochází v nanokompozitech k uvolňování polymerních řetězců při vyšších teplotách ve srovnání s PU (viz obr. 3b)).

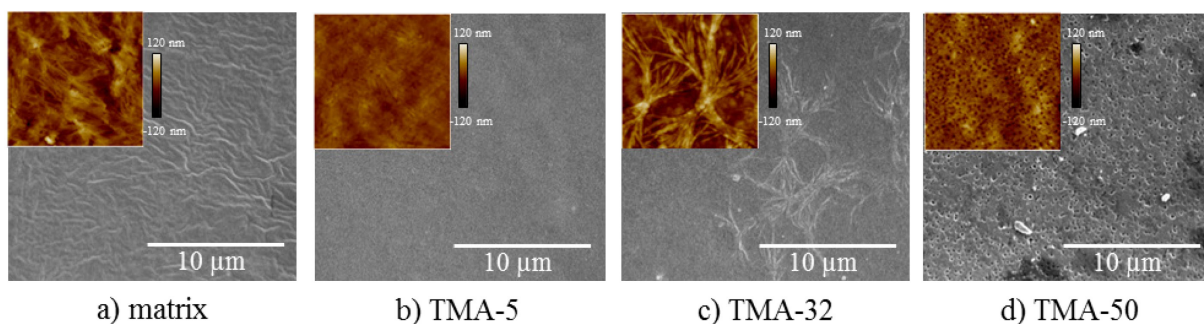


Obr. 3. Teplota vs.: a) smykový modul G' , b) $\tan \delta$ filmů obsahují různé koncentrace Ludox TMA.

Zvýšení tepelné stability nanokompozitů s rostoucí koncentrací Ludox TMA bylo potvrzeno posunem maxim k vyšším teplotám na termogravimetrických křivkách.

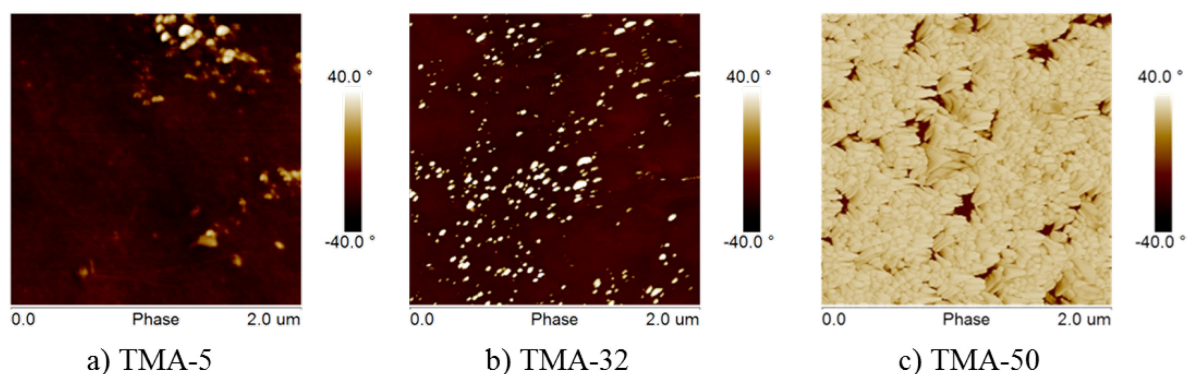
Morfologie PUD-filmů obsahující různá množství Ludox TMA byla sledována pomocí SEM, AFM a optické mikroskopie. Největší rozdíly mezi vzorky byly při srovnávání nanokompozitů obsahujících 5, 32 a 50 hm% nanoplniva.

Povrchová mikrostruktura byla sledována kombinací SEM a AFM (obr. 4). Bylo zjištěno, že fibrilární struktura matrice je hladší po přidání 5 hm% TMA (obr. 4a) a b)) v důsledku zabudování malých nanočástic siliky mezi PU řetězce. Zvyšování koncentrace nanoplniva má za následek drsnější povrch a separaci tyčinek (obr. 4c)), v důsledku účinného zablokování pohybu polymerních řetězců Ludoxem TMA. Nanokompozity s 50 hm% plniva jsou vysoce porézní (obr. 4d)); tato struktura je charakteristická pro keramické materiály.



Obr. 4. Povrchová SEM a AFM (horní levý roh) analýza: a) čistá PU matrice, b) nanokompozity s 5 hm% Ludox TMA, c) 32 hm% TMA, d) 50 hm% TMA.

K určení uspořádání nanoplňiva v polymerní matrici byl použit následující postup: Vzorky byly přelomeny v kapalném dusíku a povrch lomových ploch byl měřen pomocí AFM (fázový režim; obr. 5). Částice siliky jsou v souvislé polymerní matrici v nanokompozitech do 32 hm% plniva uspořádány pravidelně (obr. 5a) a b)), čímž lze vysvětlit, že se materiál chová jako polymer. Obrázek 5c) se liší od předchozích dvou tím, že v tomto případě dochází k silné agregaci částic siliky, a oblasti polymeru (na obrázku tmavé části) jsou separovány. Tímto je mj. potvrzeno, proč je materiál svým chováním podobný keramice.



Obr. 5. AFM analýza PUD-filmů, které obsahují různé množství Ludox TMA: a) 5 hm%, b) 32 hm%, c) 50 hm%.

Absorpce vody závisí na obsahu DMPA v hlavním PU řetězci. Přestože koloidní silika má hydrofilní charakter, zabudování 5 nebo 10 hmot% siliky vede ke snížení bobtnavosti nanokompozitu oproti samotnému PU. Tuto skutečnost je možné vysvětlit tím, že v nanokompozitu je méně míst přístupných průniku vody, protože ta jsou již obsazena částicemi siliky. Nicméně dalším zvyšováním obsahu Ludox TMA se odolnost vůči vodě snižuje, neboť nejprve dochází k zvýšení hydrofilního charakteru materiálu a u nejvyšších obsahů TMA vznikají porézní filmy.

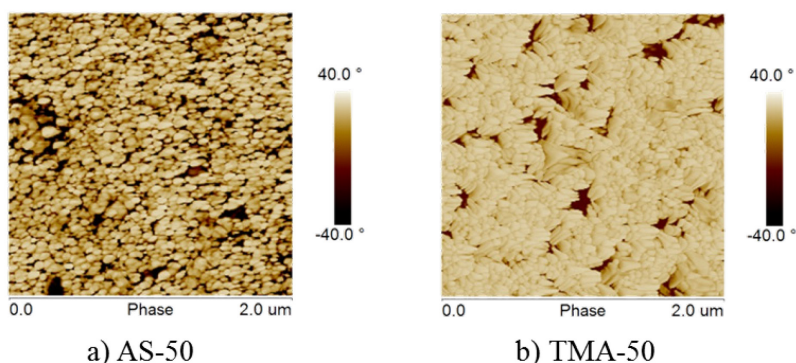
3.1.2.2. Vliv typu koloidní siliky na PUD-filmy

V dalším kroku našeho výzkumu byly použity dva typy koloidní siliky, Ludox TMA a Ludox AS pro přípravu nanokompozitů. Očekávalo se, že Ludox AS bude poskytovat výraznější zlepšení vlastností. Důvodem jsou menší částice AS oproti TMA, a tím pro daný obsah plniva existuje i větší možnost vzniku fyzikálních sítí interakcemi plniva s PU matricí.

Byly využity výsledky ze studia s Ludox TMA, takže stejnou technikou byly připraveny nanokompozity obsahující 5, 32 a 50 hm% Ludox TMA a Ludox AS a jejich vlastnosti byly porovnány.

Povrchové SEM a AFM analýzy ukázaly, že povrch PUD-filmu se přidáním 5 hm% TMA vyhlazuje více než přidáním 5 hm% AS, což je zřejmě důsledek rozdílné velikosti částic siliky. Menší částice Ludox AS mají menší vliv na povrchovou topografii než větší částice Ludox TMA. Srovnáním nanokompozitů s obsahem 32 hm% nanoplňiva se ukázalo, že přidáním Ludox AS se zachovává fibrilární morfologie PU matrice, zatímco Ludox TMA vede k separaci fibril. Lze tedy učinit závěr, že silika AS je víc kompatibilní s PU matricí než TMA. Oba nanokompozity s 50 hm% plniva detekovaly zabudované částice siliky vystupující na povrchu filmů.

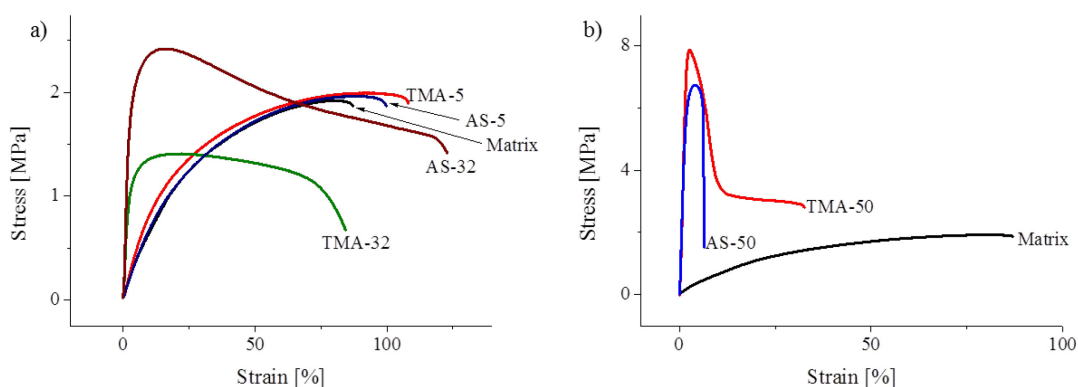
Analýza lomových ploch nanokompozitů ukázala podobné výsledky pro oba typy siliky při obsahu do 32 hm%. Významný rozdíl byl pozorován ve filmech, které obsahují 50 hm% nanoplňiva (Obr. 6). Vzorek s Ludox AS byl charakterizován částicemi siliky vzájemně oddělenými polymerní matricí (obr. 6a)). V případě použití TMA, nanočástice siliky tvoří agregáty, s izolovanými oblastmi polymerní matrice (obr. 6b)). Z analýzy vyplývá, že PU řetězce jsou imobilizovány v menší míře pomocí TMA, než použitím AS.



Obr. 6. Průřezové AFM fázové obrazy nanokompozitů s obsahem 50 hm%: a) Ludox AS, b) Ludox TMA.

Typem siliky byly ovlivněny i mechanické vlastnosti nanokompozitů. Přidáním 5 hm% Ludox AS dojde k progresivnějšímu zlepšení statických mechanických vlastností oproti

5 hm% TM (obr. 7a)). Rozdíl je způsoben větší kontaktní plochou mezi částicemi a matricí u menších částic, což vede k větší možnosti hustoty fyzikálního síťování. Výrazný rozdíl ve vlastnostech je u filmu obsahující 32 hm% plniva. Z mikrostruktury obou filmů vyplývá, že zatímco AS prakticky nenarušuje fibrilární strukturu matrice, u TMA dochází k separaci tyčinkovitých útvarů a k blokování řetězců částicemi siliky (obr. 4c)). Oba vzorky obsahující 50 hm% nanoplňiva byly křehkými materiály (obr. 7b)). Rozdíly ve vlastnostech lze vysvětlit rozdílnými velikostmi aglomerátů a typů kontaktů plnivo-matrice.



Obr. 7. Křivky napětí-deformace čistého PU a nanokompozitů obsahujících: a) až 32 hm% siliki, b) 50 hm% nanoplňiva.

DMTA analýza potvrdila, že oba typy siliky působí jako zdroj fyzikálních sítí a všechny nanokompozity jsou termoplastické materiály. Dále byla zjištěna vyšší tepelná stabilita nanokompozitů z teplotních závislostí G' a zvýšení T_m , a rovněž z TG analýzy, z posunu maxim degračních křivek k vyšším teplotám. Obě techniky potvrdily, že Ludox AS ovlivňuje dané vlastnosti více než Ludox TMA, což je dáno jeho lepší kompatibilitou s PU matricí. Tento závěr byl potvrzen i experimenty absorpce vody. Bylo zjištěno, že vzorek obsahující 5 hm% Ludox AS je nejvíce odolný proti vodě díky optimální rovnováze mezi jeho hydrofilitou a vytvářením nových vodíkových vazeb plniva s PU matricí.

3.1.3. Vodné PUD připravené bez prodlužovače řetězce

3.1.3.1. Modifikace acetonového procesu

Vodné PUD byly syntetizovány modifikovaným acetonovým procesem. V této nové technice byl eliminován krok prodloužení řetězce (Schéma 1 b)). Tato inovace vedla ke snížení doby přípravy disperzí, výrobních nákladů a toxicity.

Různé DMPA: PCD molární poměry byl použity pro úpravu poměru HS a SS. Kromě toho, poměr $[NCO]: [OH]_{\text{celkový}}$ (isokyanátový index) byl nastaveny buď 1.05 nebo 1.5. Malé množství přebytku NCO (1.05) bylo použito pro kompenzace reakce mezi HDI a vodou přítomnou v surovinách a v reakčním médiu, což vedlo k lineárním PU, zatímco 1.5 NCO přebytek tvořil systémy zesíťené vodou v závěrečné fázi syntézy. Samouspořádání PU bylo sledováno ve dvou reakčních stupních: 1) po vytvoření PU v acetonu a neutralizaci COOH skupin (Schéma 1 b)); 2) vodné PUDs po odstranění acetonu (Schéma 1 d)).

3.1.3.2. Studie samouspořádání PU částic

FTIR analýza byla použita ke sledování tvorby PU. Bylo zjištěno, že vzorky obsahující přebytek 1.5 NCO jsou po přidání vody do acetonu částečně zesíťené v důsledku tvorby biuretových skupin v této fázi. Na druhé straně, použití přebytku NCO 1.05 vede k lineárním PU v obou reakčních krocích, neboť veškeré izokyanátové skupiny jsou již zreagovány před přidáním vody do acetonu.

Připravené PU nanočástice byly analyzovány metodami rozptylu světla (SLS a DLS) pro určení jejich tvaru. Ty PU, které byly připraveny s přebytkem 1.05 NCO, jsou po prvním kroku reakce tyčinkovitého tvaru. PU vzorky připravené s přebytkem 1.5 NCO a vyšším obsahem PCD jsou charakterizovány poměrem R_g/R_H typickým pro kompaktní sféry, zatímco nanočástice, které obsahují nejvíce DMPA (a nejméně PCD), po prvním kroku vytváří mikrogel.

Samouspořádání PU v druhém kroku syntézy, tj. po přidání vody a odstranění acetonu, bylo studováno DLS analýzou vodných disperzí. Vzhledem k tomu, že PU obsahují hydrofilní a hydrofobní části, ve druhém kroku nanočástice vytvoří core-shell struktury v důsledku inverze fází.

Výše uvedené výsledky umožnily navrhnout strukturální model samouspořádání PU (Schéma 2). Byl učiněn závěr, že všechny PU nanočástice s přebytkem 1.05 NCO obsahují HS a SS náhodně umístěné, (Schéma 2a)) v důsledku možnosti rozpuštění hydrofilní a hydrofobní částí PU v organickém rozpouštědle. Po přidání vody se nanočástice samouspořádají do struktury core-shell (Schéma 2b)). Délka řetězce a molární poměry použitých komponent umožnilo odhadnout konečné délky PU řetězců. Tímto byly v sérii s přebytkem 1.05 NCO nalezeny nejdelší PU řetězce u vzorku obsahujícím nejvíce PCD. S použitím přebytku 1.5 NCO, nanočástice byly částečně zesíťené již v prvním kroku reakce (Schéma 2c)). Největší hustota zesíťování v těchto případech byla pozorována při použití nejvyšší koncentraci PCD, vzhledem k nejnižší vzdálenosti mezi dlouhými polymerními

řetězci. Přidání vody způsobilo inverzi fází a dodatečné zesítnění. Vzhledem k tomu, že voda reaguje s NCO-skupinami přítomnými na koncích řetězců, dochází ke vzniku biuretových spojovacích bodů, takže velikosti ok sítě mohou být odhadnuta z délky lineárních PU řetězců. To znamená, že největší velikost ok sítě a tím i nejmenší hustotu zesítnění má vzorek obsahující nejvyšší množství PCD (Schéma 2d)).

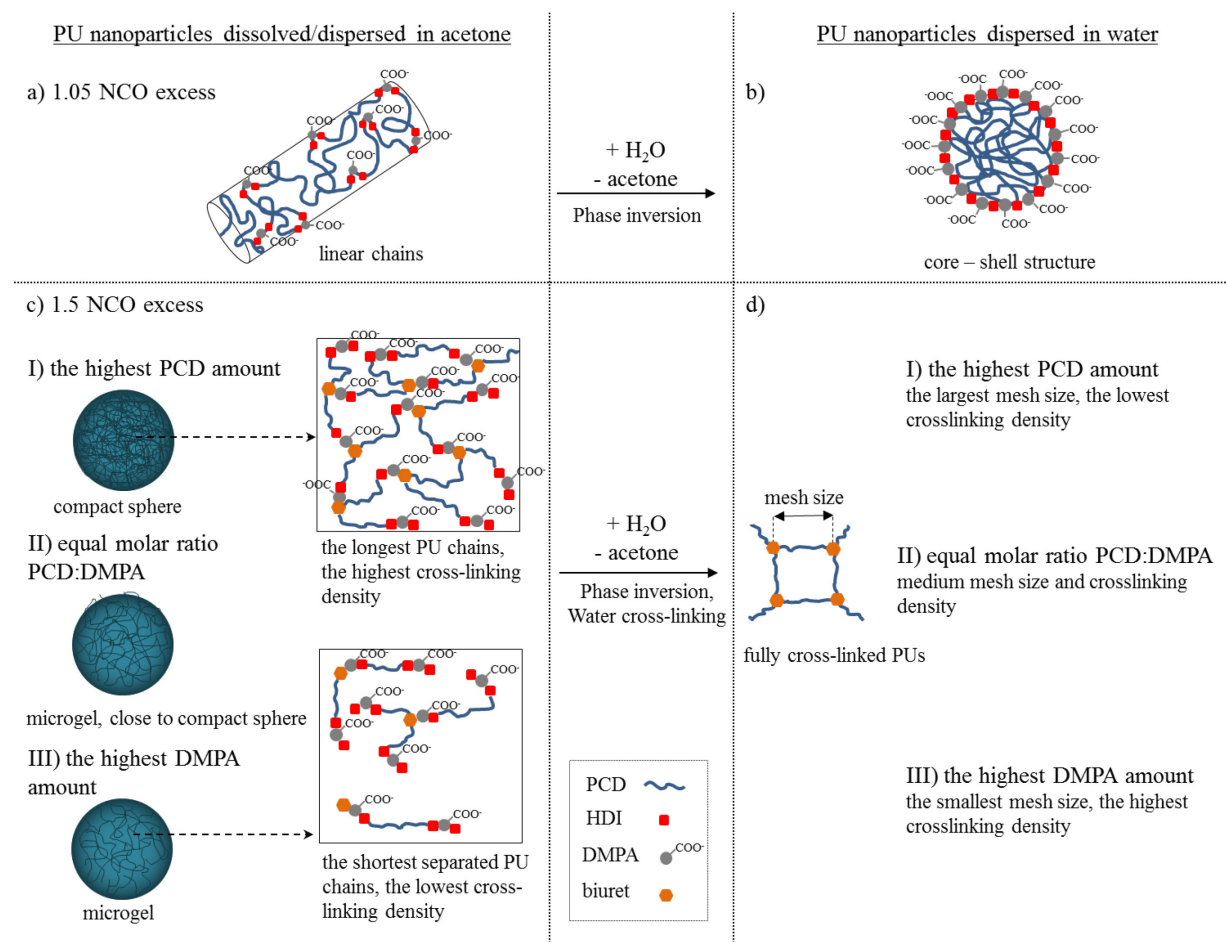


Schéma 2. Model samospořádání: a) PU s 1.05 NCO přebytkem v acetonu, b) ve vodě, c) PU s 1.5 NCO přebytkem v acetonu, d) ve vodě.

3.2. Biologicky stabilní a biodegradovatelné polyurethanové elastomery

Biostabilní a biodegradovatelné PU byly testovány sledováním změn v jejich mikrostruktuře a finálních vlastnostech za podmínek napodobujících fyziologické prostředí (dlouhodobé ponoření do fosfátového pufru při teplotě 37° C a pH 7.4).

PU elastomery byly připraveny z HDI, BD a PCD. Žádné změny v jejich morfológiích měřené pomocí AFM a SEM nebyly během testů pozorovány po dobu sledování 0 až 12 měsíců. Stejně výsledky byly získány i z jiných analytických metod, což potvrzuje hydrolytickou stabilitu připravených materiálů.

Ty PU filmy, které navíc obsahují v PU řetězci hydrolyticky rozložitelnou jednotku (v našem případě na bázi D,L-laktidu), jsou biodegradovatelné. Tato skutečnost byla ověřena mj. výrazným zhoršováním mechanických vlastností v průběhu degračních testů. Nicméně, žádné morfologické změny nebyly pozorovány, protože degradace probíhají převážně v oblastech měkkých segmentů, kde je jejich detekce pomocí mikroskopických metod obtížná.

4. Závěry

Byl použit nový ekologický způsob přípravy vodných PU disperzí z polykarbonátového makrodiolu (PCD), butan-1,4-diolu (BD), 2,2-bis (hydroxymethyl) propionové kyseliny (DMPA) a hexamethylen-1,6-diisokyanátu (HDI). Filmy, připravené z vodných PU disperzí jsou termoplastické materiály, rozpustné v organických rozpouštědlech, a tedy schopné recyklace.

Bylo zjištěno, že velikost částic PUD silně závisí na iontových skupinách daných obsahem DMPA. Zvýšení množství DMPA vedlo k menším PU nanočásticím a jejich vyšší stabilitě ve vodě, zatímco vyšší obsah BD způsobil tvorbu větších a méně stabilních částic. Zvýšení odolnosti proti vodě a zlepšení mechanických vlastností PUD-filmů bylo u vzorku s největším obsahem BD. PU filmy s nejvyšším obsahem DMPA byly náchylné k absorpci vody, a jejich mechanické vlastnosti byly omezené. Syntéza vodných PUD s optimálním poměrem mezi hydrofobními a hydrofilními segmenty umožňuje připravit stabilní PU nanočástice jako výchozí materiály pro přípravu termoplastických polymerů využitelných v mnoha oblastech, například jako biodegradovatelné PU.

Funkční vlastnosti termoplastických PUD-filmů byly zlepšeny přidáním vodné disperze koloidní siliky do PUD, následované odpařením vody. Bylo pozorováno, že přidání nanoplniva vede ke zlepšení mechanických vlastností, tepelné stability a snížení stupně nabotnění ve vodě, ve srovnání s čistou PU matricí. Silika Ludox AS s menšími částicemi než Ludox TMA je více kompatibilní s polymerem díky vyšší hustotě zesílení fyzikálního charakteru. Všechny organické-anorganické nanokompozity mají termoplastický charakter, takže jsou plně recyklovatelné.

Syntéza PUD byla modifikována eliminací kroku spojená s prodloužením řetězce nízkomolekulárními sloučeninami. Mechanismus samouspořádání lineárních (obsahujících přebytek 1.05 NCO) a zesíťovaných polyuretanových nanočástic (přebytek 1.5 NCO) bylo stanovené po dvou krocích reakce, v acetonu a ve vodě. Zjistilo se, že lineární PU nanočástice

byly tyčinkovité v acetonu a sférické po přidání vody, zatímco použití přebytku 1.5 NCO vedlo k tvorbě částečně zesíťovaných částic ve vodě.

Biostabilita a biodegradabilita PU elastomerů bez anebo s hydrolyticky rozložitelnou jednotkou byly testovány za podmínek napodobující fyziologické prostředí. Morfologie filmů byla měřena pomocí SEM a AFM. Bylo zjištěno, že PU jsou biodegradovatelné pouze tehdy, když je biodegradovatelná jednotka začleněna do řetězce PU. Nicméně, žádné morfologické změny v průběhu testování naznačují, že degradace probíhá v SS fázi, obtížně detekovatelné mikroskopickými metodami. Biodegradovatelné PU elastomery se mohou použít jako organické matrice pro značný počet nanoplňiv a pro získání nových materiálů se širokou oblastí použití.

Curriculum Vitae

Magdalena Serkis-Rodzeń

Education

10. 2013 – till now	PhD in Macromolecular Chemistry at Charles University, Faculty of Science, Prague, Czech Republic
02.2011-07.2012	Master degree in Chemical Technology, Chemical Analysis, University of Technology , Rzeszów, Poland
10.2007-02.2011	Engineering degree in Chemical Technology, Chemical Analysis, University of Technology , Rzeszów, Poland

Trainings

10-22.06.2015	Study visit in Institute of Materials Research; Košice, Slovakia
8-12.09.2014	Training school on SEM, FIB and AFM; Sabanci University, Istanbul, Turkey
10.2012-07.2013	UNESCO/IUPAC Postgraduate Course in Polymer Science, Institute of Macromolecular Chemistry Academic of Science of the Czech Republic

Languages

English: upper intermediate - FCE certificate level B2
Czech: intermediate
German: basic
Polish: native

Conferences

1. Serkis-Rodzeń, M., Špírková, M.; *Organic-inorganic nanocomposites prepared from polyurethane and colloidal silica dispersions*; Fifteenth young researchers' conference; Materials science and engineering, Belgrade, Serbia, 7-9.12.2016.
2. Poreba, R., Serkis-Rodzeń, M., Hodan, J., Kredatusová, J., Kubies, D., Špírková, M.; *Hydrolytic stability of polyurethanes tested in physiologically simulated conditions*; Kathmandu Symposia on Advanced Materials, Pokhara, Nepal, 17.-24.10.2016.
3. Serkis-Rodzeń, M.; *Water-borne polyurethane dispersions (PUD) and PUD - colloidal silica nanocomposites. Preparation and characterization*; lecture in Institute of Materials Research; Košice, Slovakia; 21.09.2016.
4. Perchacz, M., Beneš, H., Donato R.K., Zhigunov, A., Serkis-Rodzeń, M., Pavlova, E., Ecorchard, P.; *Ionic liquids as multifunctional agents for epoxy - graphite and epoxy-silica hybrid materials*; International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Rome, Italy, 19.-21.9.2016.
5. Špírková, M., Hodan, J., Kotek, J., Machová, L., Serkis-Rodzeń, M.; *Vliv složení a vnějších experimentálních podmínek na stupeň hydrolytické degradace vícesložkových polyuretanových elastomerů*; Polyméry 2016. Stará Lesná, Slovensko, 8.-10.6.2016.
6. Špírková, M., Poreba, R., Serkis, M., Machová, L., Hodan, J., Kredatusová, J.; *Nanostructured hydrolytically stable and degradable polyurethane elastomers. Preparation and multiscale characterization*; Meeting on Polymer, Hong Kong, China, 12.-15.1.2016.
7. Špírková, M., Serkis, M., Poreba, R., Hodan, J., Kredatusová, J., Machová, L., Kubies, D.; *Stable and degradable all-aliphatic polyurethane elastomers*; International Conference on Structural Analysis of Advanced Materials, Porto, Portugal, 8.-11.9.2015.
8. Špírková, M., Serkis, M., Poreba, R., Kredatusová, J., Machová, L., Hodan, J.; *The effect of D,L-lactide-based linker on the hydrolytic stability of polyurethane films*; Annual Conference YUCOMAT, Herceg Novi, Černá Hora, 31.8.-4.9.2015.
9. Serkis, M., Špírková, M., Poreba, R.; *The morphology of films based on polyurethane water dispersions*; Multinational Congress on Microscopy, Eger, Hungary, 23.-28.8.2015.
10. Špírková, M., Serkis, M., Poreba, R., Machová, L., Hodan, J.; *Multiscale surface analyses of hydrolytic stable and degradable polyurethanes*; Functional Polymers at Bio-Material Interfaces - 79th Prague Meeting on Macromolecules. Prague, CR, 28.6.-2.7.2015.
11. Serkis, M., Špírková, M., Poreba, R.; *Polyurethane reinforced by silica and silica filled with polyurethane*; Workshop "Career in Polymers VII", Prague, CR, 3.7.2015 – best lecture award.
12. Serkis, M., Špírková, M., Poreba, R.; *Waterborne polycarbonate-based polyurethane dispersions and films*; Challenges in Science and Technology of Polymer Materials. Bansko, Bulgaria, 19.-23.5.2015.

13. Poreba, R., Machová, L., Serkis, M., Hodan, J., Kredatusová, J., Špírková, M.; *Hydrolytic studies in physiologically simulated conditions II. Degradable aliphatic polyurethanes*; Funkčné kompozitné materiály. Košice, Slovensko, 19.5.2015.
14. Špírková, M., Poreba, R., Serkis, M., Hodan, J., Kredatusová, J.; *Hydrolytic studies in physiologically simulated conditions I. Stable aliphatic polyurethanes*; Funkčné kompozitné materiály. Košice, Slovensko, 19.5.2015.
15. Serkis, M., Poreba, R., Špírková, M.; *The effect of hard segment content and colloidal silica amount on polyurethane water dispersions and films based on polycarbonate macrodiol*; Česko-slovenská konference POLYMERY 2014, Třešť, ČR, 6.-9.10.2014.
16. Špírková, M., Machová, L., Poreba, R., Hodan, J., Serkis, M.; *Vícesložkové termoplastické polyuretanové elastomery: příprava a charakterizace*; Česko-slovenská konference POLYMERY 2014, Třešť, ČR, 6.-9.10.2014.
17. Serkis, M., Poreba, R., Špírková, M.; *Aqueous polyurethane nanoparticles based on polycarbonate macrodiol*; Frontiers of Polymer Colloids: From Synthesis to Macro-Scale and Nano-Scale Applications. Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, 20-24.07.2014.
18. Serkis, M., Poreba, R., Špírková, M.; *Structure - property relationships of films based on polyurethane water dispersions*; Workshop "Career in Polymers VI", Prague, CR, 18.-19.7.2014.
19. Špírková, M., Machová, L., Poreba, R., Serkis, M., Hodan, J.; *Vysoce elastické polyurethany s degradovatelnými segmenty*; Funkčné kompozitné materiály. Košice, Slovensko, 29.4.2014.
20. Poreba R., Serkis M., Špírková M.; *Polycarbonate-based polyurethane dispersions reinforced by colloidal silica: preparation and characterization*; Funkčné kompozitné materiály. Košice, Slovensko, 29.4.2014.
21. Poreba R., Serkis M., Špírková M.; *Preparation and characterization of waterborne polyurethanes and films*; Twelfth Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, 11-13.12.2013, Belgrade, Serbia.
22. Serkis M., Poreba R., Špírková M.; *Waterborne polyurethanes and films modified by colloidal silica*; The Tenth Students' Meeting-SM-2013 and The Third ESR Workshop COST, 06-09.11.2013, Novi Sad, Serbia.
23. Poreba, R., Serkis, M., Špírková, M.; *Waterborne polyurethane dispersions: preparation and characterization*; Annual Conference YUCOMAT, Herceg Novi, Černá Hora, 2.-6.9.2013.
24. Serkis M., Poreba R., Špírková M.; *Preparation and characterization of novel waterborne polyurethane dispersions*; Workshop "Career in Polymers V", Prague, CR, 12.-13.7.2013.
25. Špírková, M., Poreba, R., Serkis, M.; *Multicomponental polyurethane nanocomposites and films*; International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Sorrento, Italy, 3.-7.3.2013.

26. Poreba, R., Serkis, M., Špírková, M.; *Novel waterborne polyurethane dispersions: preparation and characterization*; Funkčné kompozitné materiály, Košice, Slovensko, 17.5.2013.

27.

List of publications

1. M. Serkis-Rodzeń, M. Špírková, P. Matějčíček, M. Štěpánek, “Formation of linear and crosslinked polyurethane nanoparticles that self-assemble differently in acetone and in water”, *Prog. Org. Coat.*, **2017**, 106, 119-127.
2. M. Špírková, J. Hodan, L. Kobera, J. Kredatusová, D. Kubies, L. Machová, R. Poręba, M. Serkis, A. Zhigunov, J. Kotek, “The influence of the length on the degradable segment on the functional properties and hydrolytic stability of multi-component polyurethane elastomeric films“, *Polym. Degrad. Stabil.*, **2017**, 137, 216-228.
3. M. Perchacz, H. Beneš, A. Zhigunov, M. Serkis, E. Pavlova, “Differently-catalyzed silica-based precursors as functional additives for the epoxy-based hybrid materials”, *Polymer*, **2016**, 99, 434-446.
4. M. Serkis, M. Špírková, J. Hodan, J. Kredatusová, „Nanocomposites made from thermoplastic polyurethane and colloidal silica. The influence of nanosilica type on the functional properties“, *Prog. Org. Coat.*, **2016**, 110, 342-349.
5. M. Špírková, M. Serkis, R. Poręba, L. Machová, J. Hodan, J. Kredatusová, D. Kubies, A. Zhigunov, „Experimental study of the simulated process of degradation of polycarbonate- and D,L-lactide-based polyurethane elastomers under conditions mimicking the physiological environment“, *Polym. Degrad. Stabil.*, **2016**, 125, 115-128.
6. M. Serkis, M. Špírková, J. Kredatusová, J. Hodan, R. Bureš, „Organic-inorganic nanocomposite films made from polyurethane dispersions and colloidal silica particles“, *Compos. Interfaces*, **2016**, 23, 2, 157-173.
7. M. Serkis, M. Špírková, R. Poręba, J. Hodan, J. Kredatusová, D. Kubies, „Hydrolytic stability of polycarbonate-based polyurethane elastomers tested in physiologically simulated conditions“, *Polym. Degrad. Stabil.*, **2015**, 119, 23-34.
8. R. Poręba, J. Kredatusová, J. Hodan, M. Serkis, M. Špírková, “Thermal and mechanical properties of multiple-component aliphatic degradable polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132, 16, 41872.
9. M. Špírková, L. Machová, L. Kobera, R. Poręba, M. Serkis, A. Zhigunov, “Multiscale approach to the morphology, structure, and segmental dynamics of complex degradable aliphatic polyurethanes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132, 10, 41590.
10. M. Serkis, R. Poręba, J. Hodan, J. Kredatusová, M. Špírková, “Preparation and characterization of thermoplastic water-borne polycarbonate-based polyurethane dispersions and cast films”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132, 42, 42672.