

KRZYSZTOF LESZKOWSKI<sup>\*1)</sup>, MICHAŁ STRANKOWSKI<sup>1)</sup>,  
ANDRZEJ MISZCZYK<sup>2)</sup>, JÓZEF T. HAPONIUK<sup>1)</sup>

## Właściwości mechaniczne oraz przewodnictwo stałych elektrolitów poliuretanowych w zależności od metody ich otrzymywania i zawartości $\text{LiClO}_4$ jako domieszki

**Streszczenie** — Elastomery poliuretanowe, stanowiące polimerową matrycę badanych układów, syntetyzowano w dwu różnych wariantach z wykorzystaniem jako surowców 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI), oligo(oksytetrametyleno)diolu (PTMG) i 1,4-butanodiolu (BDO). Domieszkę stanowiącą  $\text{LiClO}_4$  dodawano w ilości do 3 % mas. podczas przedłużania łańcuchów prepolimeru za pomocą BDO (*in situ*, wariant A) lub, w wariacie B, wprowadzano do uplastycznionego poliuretanu za pomocą laboratoryjnej wyłaczarki dwuślimakowej. Tak otrzymane stałe elektrolity poliuretanowe scharakteryzowano metodą spektroskopii FTIR-ATR oraz zbadano ich statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne a także gęstość. Przewodnictwo jonowe wyznaczono za pomocą spektroskopii impedancyjnej wykorzystując metodę zmiennoprądową (AC). Wartość tego przewodnictwa zależała od wariantu otrzymywania oraz ilości  $\text{LiClO}_4$ . Maksymalne przewodnictwo wynoszące  $1,04 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$  wykazywał produkt z wariantu B zawierający 3 % mas. domieszki.

**Słowa kluczowe:** poliuretany, przewodnictwo jonowe, polimery przewodzące, stałe elektrolity poliuretanowe, sole litu.

THE MECHANICAL PROPERTIES AND CONDUCTION OF SOLID POLYURETHANE ELECTROLYTES DEPENDING ON THE METHODS OF SYNTHESIS AND  $\text{LiClO}_4$  CONTENT AS ADDITION

**Summary** — Two methods for the synthesis of polyurethane elastomers as polymeric matrix for the studied systems using as raw materials 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), oligo(oxytetramethylene)diol (PTMG) and 1,4-butanediol (BDO) have been presented. In the first method (variant A), lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ) was added *in situ* during the elongation of the prepolymer chain with BDO, while in the second (variant B) the lithium salt was added to the plasticized polyurethane in a twin-screw laboratory extruder. The obtained solid polyurethane electrolytes were characterized with FTIR-ATR spectroscopy (Fig. 1), their static and dynamic mechanical properties evaluated and density determined (Table 1, Figs. 2–8). The alternating current (AC) impedance spectroscopy method was used to determine the ionic conductivity of the products (Figs. 9–14). Conductivity values were found to depend on the adopted synthesis variant and the amount of doped  $\text{LiClO}_4$ . The highest value of  $1.04 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$  was observed for the product synthesized according to variant B containing 3 wt. % of the doped lithium salt.

**Keywords:** polyurethanes, ionic conductivity, conducting polymers, solid polyurethane electrolytes, lithium salts.

Materiały polimerowe, podobnie jak inne substancje organiczne, wykazują dobre właściwości elektroizolacyjne. Wynika to z faktu, iż zarówno generowanie swobod-

nych nośników ładunku, jak i ich transport są w tych układach bardzo mało efektywne. Dlatego też polimery były od niedawna stosowane w elektronice przede wszystkim jako izolatory i elementy konstrukcyjne. Uwzględniając jednak liczne inne ich korzystne właściwości użytkowe, zaczęto poszukiwać metod wytwarzania również polimerowych układów półprzewodzących i przewodzących.

Polimery przewodzące stały się obecnie bardzo interesującymi tworzywami znajdującymi zastosowanie w produkcji ogniw paliwowych, baterii, akumulatorów

<sup>1)</sup> Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Polimerów, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk.

<sup>2)</sup> Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk.

<sup>\*</sup> Autor do korespondencji; e-mail: k.leszkowski@wp.pl

i sensorów elektrochemicznych. Są to bowiem nowoczesne materiały charakteryzujące się znacznym przewodnictwem jonowym w połączeniu z dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz dużą stabilnością termiczną. Można je otrzymywać wykorzystując znane, tradycyjne polimery, do których wprowadza się kompleksy soli nieorganicznych. Takie ich domieszkowanie dodatkami zwiększającymi przewodnictwo wymaga jednak stosowania dużych ilości domieszki (ok. 30 % mas.), co z reguły wpływa na pogorszenie szeregu właściwości użytkowych powstającego materiału.

W ciągu kilku ostatnich lat opracowano nowe metody syntezy, modyfikacji lub domieszkowania, które pozwoliły na uzyskanie polimerów przewodzących o znacznie polepszonych właściwościach przetwórczych i użytkowych. Metody te prowadzą do powstawania materiałów przewodzących zawierających zaledwie 0,5–3 % mas. domieszki, co nie powoduje jeszcze istotnego pogorszenia właściwości mechanicznych i cieplnych otrzymywanych produktów a ponadto pozwala na wytworzenie materiałów przezroczystych [1–5].

Termoplastyczne poliuretany (TPUR) stanowią grupę polimerów o dużej wytrzymałości mechanicznej, dobrej elastyczności i możliwym do uzyskania niskim stopniu krystaliczności. Ponadto, właściwości te są łatwe do modyfikowania dzięki wprowadzaniu różnych dodatkowych substancji do matrycy polimerowej. Otrzymanie stałego elektrolitu poliuretanowego polega z reguły na dodaniu do TPUR jonów soli nieorganicznych w celu poprawy właściwości przewodzących tak utworzonego nowego materiału [6–8].

Jak już wspomnieliśmy, na przewodnictwo jonowe elektrolitów poliuretanowych wpływa ich stopień krystaliczności. Przewodnictwo to zależy również od gęstości wiązań wodorowych, stopnia dysocjacji soli oraz temperatury zeszklenia.

Celem przedstawionej poniżej pracy było uzyskanie przewodzących jonowo układów poliuretanowych o dobrych właściwościach mechanicznych. W celu poprawy przewodnictwa jonowego zastosowaliśmy przy tym nadchlorań litu ( $\text{LiClO}_4$ ). Zawarte w nim jony litu charakteryzują się małymi rozmiarami i dlatego łatwo dyfundują pomiędzy łańcuchami poliuretanu<sup>\*</sup>.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

W syntezie stałych elektrolitów poliuretanowych wykorzystano: 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI, firmy Borsodchem, Węgry), oligo(oksytetrametyleno)diol (PTMG firmy DuPont) oraz 1,4-butanodiol (1,4-BDO, firmy BAFS, Niemcy). PTMG i 1,4-BDO wstępnie odrębnie suszono w temp. 100 °C pod zmniejszonym ciśnieniem, natomiast MDI stopniowo w temp. 50 °C w celu usunięcia postaci dimerycznych. Bezwodny nad-

chlorań litu [chlorań litu(VII),  $\text{LiClO}_4$ ] pochodzi z firmy Sigma Aldrich.

### Synteza stałych elektrolitów poliuretanowych

TPUR, z których następnie otrzymano stałe elektrolity poliuretanowe (SE TPUR) uzyskiwano w syntezie dwuetapowej realizowanej w dwóch wariantach.

Na pierwszym wspólnym etapie syntetyzowano z MDI i PTMG 1000 prepolimer uretanowy zawierający 8 % mas. niezwiązanych grup izocyjanianowych. Następnie, w wariantcie *in situ* (A), ciekły prepolimer w temp. 60 °C domieszkowano poprawiającym przewodnictwo nadchlorańem litu w odpowiedniej ilości, przedłużano go za pomocą butanodiolu i wreszcie całość ujednorodniano w homogenizatorze (Omni Macro Homogenizer). Gotowy produkt kondycjonowano przez 24 h w temp. 100 °C. W drugim wariantcie (B) otrzymany prepolimer najpierw przedłużano butanodiolem, granulowano i następnie osuszano. Dopiero wówczas do granulatu wprowadzano w temp. 200 °C bezwodny  $\text{LiClO}_4$  za pomocą wytlaczarki dwuślimakowej (PTW 16/25D firmy Thermohaake).

Warto przy tym podkreślić, że wysoka, wynosząca 195 °C temperatura przetwórstwa poliuretanu utrudnia chłonięcie wilgoci z powietrza przez domieszkującą sól oraz przetwarzane tworzywo [11]. Natomiast w przypadku metody *in situ* sama synteza PUR wymaga starannego usunięcia wilgoci, aby nie reagowały z nią niezwiązane grupy NCO. Dodatkowo, otrzymane materiały kondycjonowano w temp. 100 °C w ciągu 24 h.

### Metodyka badań

– Pomiary wytrzymałości na rozciąganie prowadzono z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020 (szybkość rozciągania 50 mm/min).

– Pomiary impedancji wykonywano za pomocą analizatora transmitancji Schlumberger SI 1255 z buforem impedancyjnym ATLAS 9181. Zakres częstotliwości wynosił od 1 mHz do 1 MHz, amplituda sygnału pobudzającego 200 mV.

– Twardość stałych elektrolitów PUR zmierzono za pomocą twardościomierza firmy Zwick/Roell.

– Gęstość zbadano wykorzystując wagę Westphala-Mohra.

– Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonano techniką ATR przy użyciu spektrometru FT-IR

<sup>\*</sup> Nadchlorań litu, mimo pewnej wybuchowości, jest dość często stosowany w wielu badaniach prowadzonych na całym świecie (np. [9, 10]). W naszych pracach nie przekraczaliśmy ilości 3 % mas., a w jego karcie charakterystyki nie znaleźliśmy wartości dolnej oraz górnej granicy wybuchowości. W przypadku kontynuowania tych prac już na skalę techniczną warto zastosować inną sól litową, z anionem bardziej rozbudowanym niż anion nadchlorańowy.

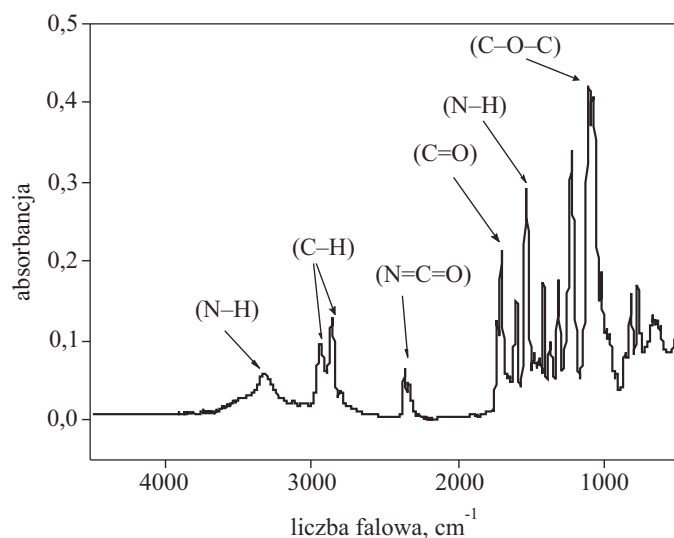
Nicolet 8700 firmy ThermoElectron Corporation, używając jednoodbiciowej przystawki Specac Golden Gate II z diamentowym elementem optycznym i grzaniem (do 200 °C) stolikiem pomiarowym.

Wszystkie powyżej przedstawione pomiary właściwości SE PUR wykonano w temperaturze pokojowej.

— Charakterystykę SE PUR metodą dynamicznej analizy mechanicznej (DMA) zrealizowano przy użyciu aparatu DMA Q800 TA Instruments. Próbki o wymiarach 37 × 12 × 2 mm zginano w trybie Single Cantilever w zakresie temperatury od -80 °C do 100 °C, w warunkach szybkości ogrzewania 3 °C/min oraz częstotliwości 10 Hz.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 1 przedstawia przykład widma IR-ATR stałego elektrolitu poliuretanowego. Widoczne jest tu pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy N=C=O przy liczbie falowej ok. 2272 cm<sup>-1</sup> a także charakterystyczne pasmo pojawiające się w widmach badanych prepolimerów w zakresie od 1106 do 1109 cm<sup>-1</sup> pochodzące

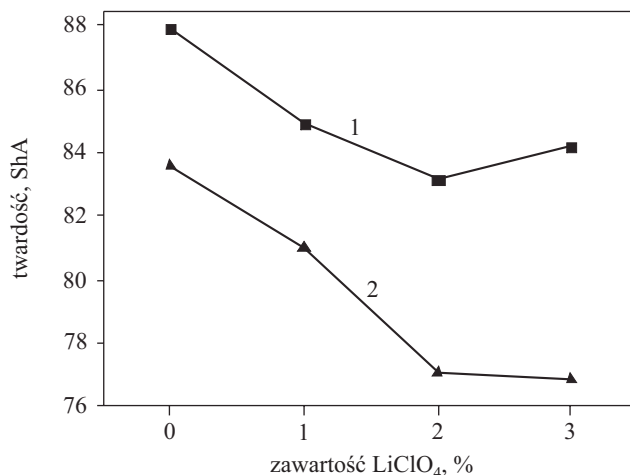


Rys. 1. Widmo IR-ATR stałego elektrolitu poliuretanowego (SE PUR) domieszkowanego LiClO<sub>4</sub>

Fig. 1. IR-ATR spectra of solid electrolyte polyurethane (SE PUR) doped with LiClO<sub>4</sub>

od drgań rozciągających wiązania C-O-C. Wiązanie to związane jest z występowaniem w układzie ugrupowań eterowych w oligoeterolach. Potwierdzeniem obecności tych ugrupowań jest obecność pasm absorpcji w przedziale 3297–3303 cm<sup>-1</sup> pochodzących od drgań rozciągających wiązania N-H. Z występowania ugrupowań uretanowych wynika pasmo absorpcji pojawiające się przy liczbie falowej od 1728 cm<sup>-1</sup> do 1729 cm<sup>-1</sup>, będące wynikiem drgań rozciągających wiązania C=O — jest to I pasmo amidowe. II pasmo amidowe pojawiające się w zakre-

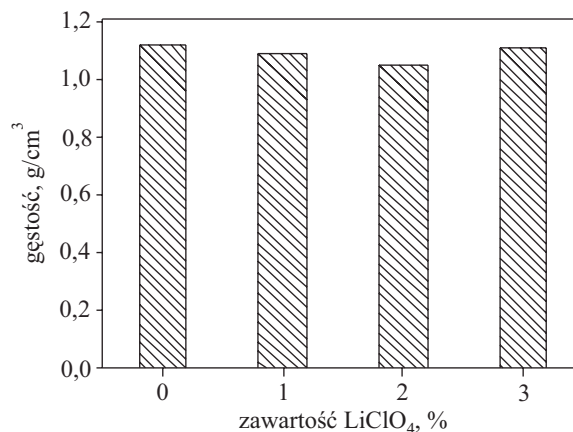
sie 1528–1530 cm<sup>-1</sup> charakterystyczne jest dla drgań deformacyjnych N-H. Pasma absorpcyjne w przedziałach 2860–2940 cm<sup>-1</sup> oraz 1370–1460 cm<sup>-1</sup> wskazują na obecność ugrupowań -CH<sub>2</sub>- i -CH<sub>3</sub> w segmentach polieterolowych badanych elektrolitów. Występowanie złożonego pasma w zakresie 1000–1150 cm<sup>-1</sup>, świadczy o częściowym oddziaływaniu grup eterowych z kationami litu.



Rys. 2. Twardość Shore'a SE PUR w zależności od stężenia LiClO<sub>4</sub>: 1 — wariant in situ (wariant A), 2 — wykorzystanie wyciączarki (wariant B)

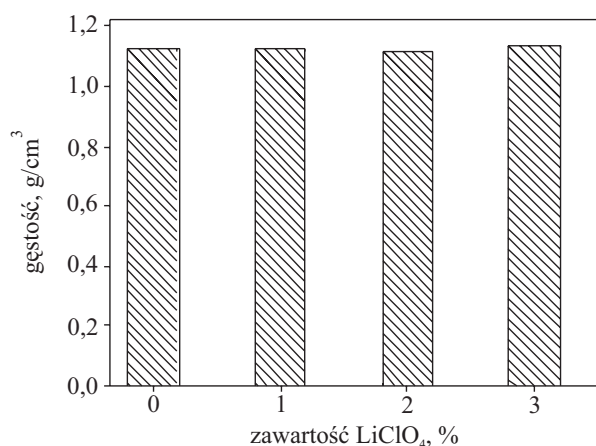
Fig. 2. Influence of concentration of LiClO<sub>4</sub> on the Shore hardness of the studied SE PUR: 1 — in situ synthesis (variant A), 2 — by extrusion (variant B)

Rysunek 2 ilustruje wyniki badań twardości omawianych SE PUR zawierających różne ilości soli. Zauważono, że w przypadku TPUR, do których LiClO<sub>4</sub> wprowadzono metodą wyciączania (wariant B, krzywa 2) wraz ze wzrostem zawartości soli w elektrolicie twardość bada-



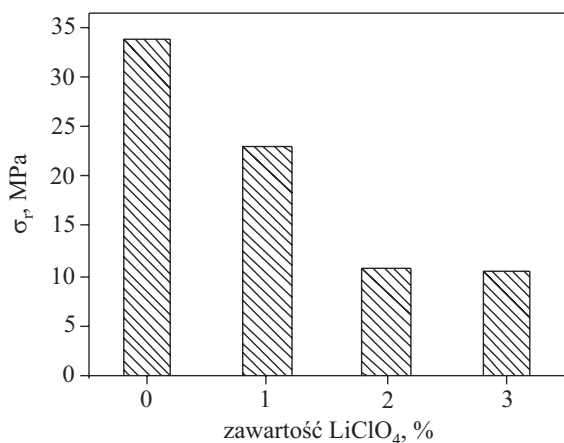
Rys. 3. Gęstość SE PUR w wariantie A w zależności od stężenia LiClO<sub>4</sub>

Fig. 3. Influence of concentration of LiClO<sub>4</sub> on the density of the SE PUR obtained according to variant A



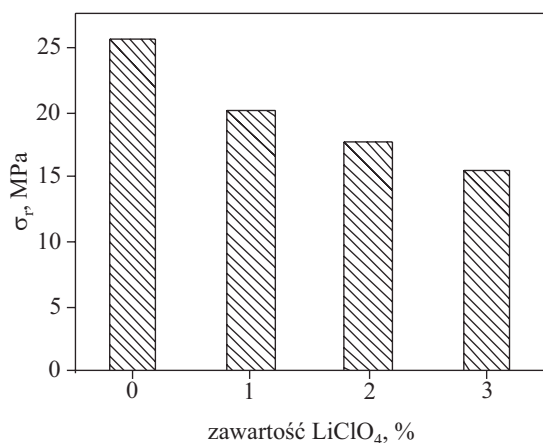
Rys. 4. Gęstość SE PUR w wariacie B w zależności od stężenia LiClO<sub>4</sub>

Fig. 4. Influence of concentration of LiClO<sub>4</sub> on the density of the SE PUR obtained according to variant B



Rys. 5. Wytrzymałość na rozciąganie (σ<sub>r</sub>) SE PUR w wariacie A w zależności od stężenia LiClO<sub>4</sub>

Fig. 5. Influence of concentration of LiClO<sub>4</sub> on the tensile strength (σ<sub>r</sub>) of the SE PUR obtained according to variant A



Rys. 6. Wytrzymałość na rozciąganie (σ<sub>r</sub>) SE PUR w wariacie B w zależności od stężenia LiClO<sub>4</sub>

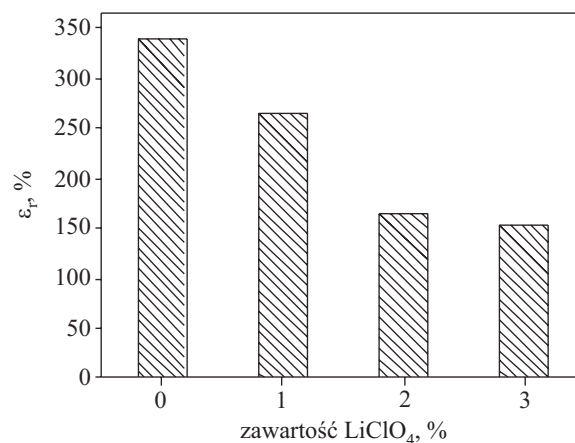
Fig. 6. Influence of concentration of LiClO<sub>4</sub> on the tensile strength (σ<sub>r</sub>) of the SE PUR obtained according to variant B

nego elektrolitu ulega zmniejszeniu. Podobne zjawisko występuje również w układach z dodawaniem *in situ* (wariant A, krzywa 1), ale tu twardość produktów jest wyraźnie większa w porównaniu z twardością polimeru przetwarzanego z użyciem wyciarki.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono zależność gęstości elektrolitów od ilości domieszki. Ilość ta w obydwu wariantach nie wpływa, praktycznie biorąc, na gęstość badanych materiałów.

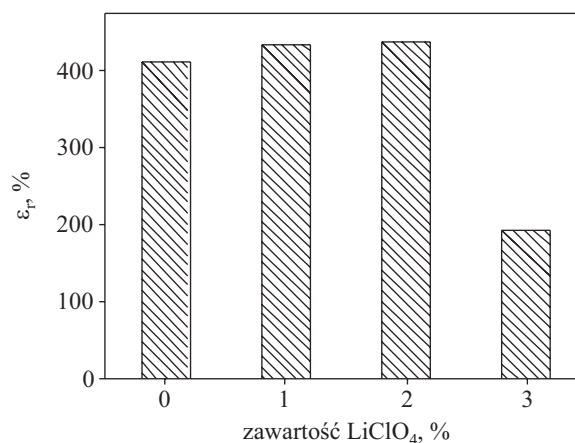
Na rysunkach 5 i 6 zaprezentowano wyniki badań wytrzymałości na rozciąganie (σ<sub>r</sub>) w zależności od zawartości LiClO<sub>4</sub> w elektrolicie. Tak więc, wzrost zawartości soli w badanym materiale powoduje zmniejszenie wartości σ<sub>r</sub> w porównaniu z niemodyfikowanym PUR, zwłaszcza wyraźne w wariacie A (rys. 5).

Rysunki 7 i 8 dotyczą takiej samej zależności w odniesieniu do wydłużenia przy zerwaniu (ε<sub>r</sub>). W wariacie B



Rys. 7. Wydłużenie przy zerwaniu (ε<sub>r</sub>) SE PUR w wariacie A w zależności od stężenia LiClO<sub>4</sub>

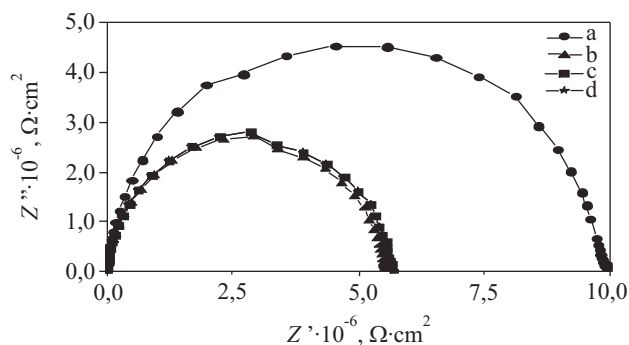
Fig. 7. Influence of concentration of LiClO<sub>4</sub> on elongation at break (ε<sub>r</sub>) of the SE PUR obtained according to variant A



Rys. 8. Wydłużenie przy zerwaniu (ε<sub>r</sub>) SE PUR w wariacie B w zależności od stężenia LiClO<sub>4</sub>

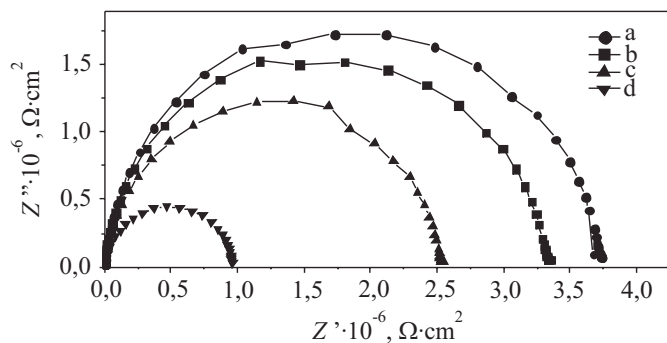
Fig. 8. Influence of concentration of LiClO<sub>4</sub> on elongation at break (ε<sub>r</sub>) of the SE PUR obtained according to variant B





Rys. 9. Widma impedancyjne Nyquista SE PUR w wariancie A w zależności od ilości domieszki, badania wykonane w temperaturze pokojowej: (a) – czysty PUR, (b) – 1 %  $\text{LiClO}_4$ , (c) – 2 %  $\text{LiClO}_4$ , (d) – 3 %  $\text{LiClO}_4$

Fig. 9. Impedance spectra (Nyquist plots) obtained at room temperature for pure SE PUR and doped with  $\text{LiClO}_4$  according to variant A: (a) – pure PUR, (b) – 1 %  $\text{LiClO}_4$ , (c) – 2 %  $\text{LiClO}_4$ , (d) – 3 %  $\text{LiClO}_4$



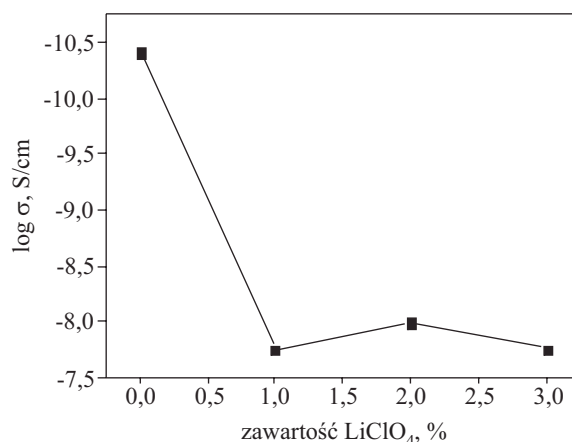
Rys. 10. Widma impedancyjne Nyquista SE PUR w wariancie B w zależności od ilości domieszki, badania wykonane w temperaturze pokojowej: symbole krzywych jak na rys. 9

Fig. 10. Impedance spectra (Nyquist plots) obtained at room temperature for pure SE PUR and doped with  $\text{LiClO}_4$  according to variant B: (a) – pure PUR, (b) – 1 %  $\text{LiClO}_4$ , (c) – 2 %  $\text{LiClO}_4$ , (d) – 3 %  $\text{LiClO}_4$

spadek  $\epsilon_r$  jest zauważalny dopiero w przypadku maksymalnej zawartości  $\text{LiClO}_4$  w polimerze wynoszącej 3 % mas. (rys. 8). Natomiast w układach A uzyskanych metodą *in situ* zjawisko to występuje już wówczas, gdy zawartość  $\text{LiClO}_4$  w polimerze wynosi zaledwie 1 % i wraz ze wzrostem domieszki soli pogłębia się (rys. 7).

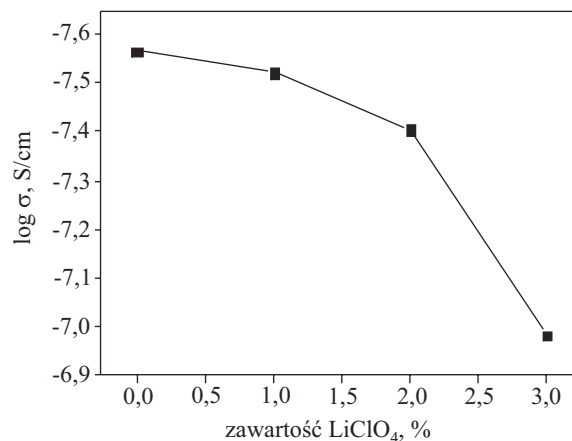
Widma w układzie Nyquista stałych elektrolitów poliuretanowych wykonane w temperaturze pokojowej (rys. 9 i 10) przedstawiają impedancję jako liczbę zespoloną, przy czym jej część urojona znajduje się na osi y ( $Z''$ ), a część rzeczywista ( $Z'$ ) – na osi odciętych. Średnica półokręgu odpowiada rezystancji badanej próbki.

Rysunki 11 oraz 12 ilustrują zależność przewodnictwa jonowego od zawartości domieszkowanej soli w polimerze. Otrzymywanie stałych elektrolitów poliuretanowych w wyniku domieszkowania chloranem(VII) litu polimeru w stanie uplastycznionym (wariant B, rys. 12)



Rys. 11. Przewodnictwo jonowe ( $\sigma$ ) SE PUR w wariancie A w zależności od ilości domieszki

Fig. 11. Influence of the concentration of the doped  $\text{LiClO}_4$  on the ionic conductivity ( $\sigma$ ) of SE PUR samples obtained according to variant A

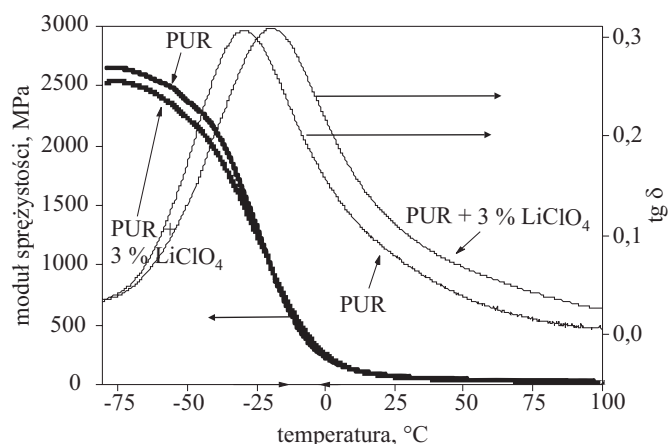


Rys. 12. Przewodnictwo jonowe ( $\sigma$ ) SE PUR w wariancie B w zależności od ilości domieszki

Fig. 12. Influence of the concentration of the doped  $\text{LiClO}_4$  on the ionic conductivity ( $\sigma$ ) of SE PUR samples obtained according to variant B

pozwoiliło więc ostatecznie na uzyskanie niemal dziesięciokrotnie większych wartości przewodnictwa jonowego w porównaniu z wariantem A (rys. 11). W tym drugim przypadku (wariant A), po początkowym znacznym spadku wartości  $\sigma$  pod wpływem 1 %  $\text{LiClO}_4$ , dalsze zwiększanie zawartości soli nie powodowało już poprawy przewodnictwa w przeciwieństwie do próbek otrzymanych za pomocą wytłaczarki (wariant B, rys. 12), gdzie wartość  $\sigma$  zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia soli w całym jego zbadanym przedziale. Największym przewodnictwem jonowym, wynoszącym  $1,04 \cdot 10^{-7}$  S/cm, charakteryzuje się tu układ zawierający 3 % mas.  $\text{LiClO}_4$ .

Metodą analizy termicznej oceniliśmy również dynamiczne właściwości mechaniczne, wyznaczając wartości temperatury przejścia szklistego ( $T_g$ ) czystych PUR, jak



Rys. 13. Przebieg temperaturowych zależności dynamicznego modułu sprężystości ( $E'$ ) oraz tangensa kąta przesunięcia fazowego ( $\text{tg}\delta$ ) SE PUR w wariantcie A

Fig. 13. The influence of temperature on the elasticity modulus ( $E'$ ) and the loss tangent ( $\text{tg}\delta$ ) for SE PUR obtained according to variant A

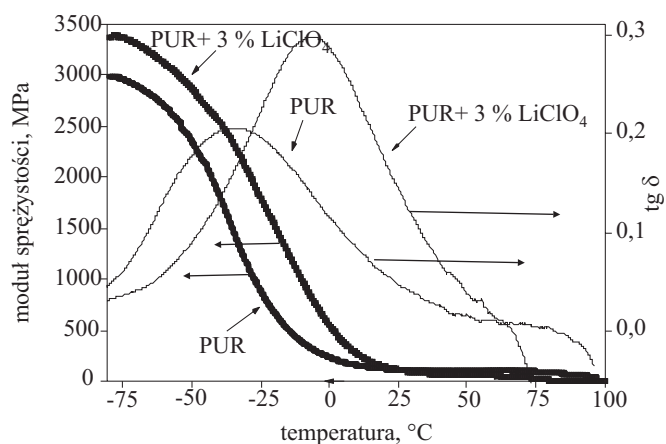
również układów domieszkowanych  $\text{LiClO}_4$  (tabela 1, rys. 13 i 14). Istotne zmiany (w przedziale temperatury od  $-30^\circ\text{C}$  do  $+30^\circ\text{C}$ ) zarejestrowano w przypadku modułu sprężystości ( $E'$ ). W odniesieniu do układów modyfikowanych zaobserwowano z reguły większe wartości poniżej temperatury zeszklenia (tj. w  $-30^\circ\text{C}$  lub w  $0^\circ\text{C}$ ), natomiast w przedziale temperatury przekraczającej temperaturę przejścia szklistego wartości tego modułu maleją.

Tabela 1. Zestawienie wartości temperatury odpowiadających wartościom maksimum pików na krzywych zależności  $T_g$  ( $\text{tg}\delta$ ) oraz wartości modułu sprężystości w temperaturze  $-30, 0, 30^\circ\text{C}$

T a b e l e 1. Values of  $T_g$  ( $\text{tg}\delta$ ) maximum peak temperatures and modulus of elasticity at  $-30, 0$  and  $30^\circ\text{C}$

Sposób wprowadzenia soli do poliuretanu	Stężenie $\text{LiClO}_4$ % mas.	$T_g$ ( $\text{tg}\delta$ ) $^\circ\text{C}$	Moduł sprężystości $E'$ MPa		
			$-30^\circ\text{C}$	$0^\circ\text{C}$	$30^\circ\text{C}$
Domieszkowanie podczas syntezy (wariant A)	0	-7,3	1435	194	72
	1	-2,2	1364	215	66
	3	1,0	1513	256	68
Domieszkowanie w stanie uplastycznionym (wariant B)	0	-11,0	1142	244	118
	1	-3,6	1359	326	128
	2	11,0	1457	288	64
	3	14,0	2061	555	104

Układ domieszkowany w stanie uplastycznionym (wariant B) zawierający maksymalną domieszkę soli w matrycy polimerowej (3%) wykazywał zmianę tangensa kąta przesunięcia fazowego w stronę temperatury wyższej o  $25^\circ\text{C}$  w stosunku do poliuretanu niemodyfikowanego. W przypadku natomiast odpowiedniego układu domieszkowanego podczas syntezy poliuretanu



Rys. 14. Przebieg temperaturowych zależności dynamicznego modułu sprężystości ( $E'$ ) oraz tangensa kąta przesunięcia fazowego ( $\text{tg}\delta$ ) SE PUR w wariantcie B

Fig. 14. The influence of temperature on the elasticity modulus ( $E'$ ) and the loss tangent ( $\text{tg}\delta$ ) for SE PUR obtained according to variant B

(wariant A) przesunięcie takie wyniosło ok.  $8^\circ\text{C}$  (od  $-7,3^\circ\text{C}$  do  $+1^\circ\text{C}$ ). W każdym z układów z wariantów A i B zwiększanie stężenia domieszki soli w poliuretanie powodowało podwyższenie temperatury zeszklenia.

## WNIOSKI

Wyniki badania metodą spektroskopii w podczerwieni (FTIR-ATR) wskazują na oddziaływania pochodzących z  $\text{LiClO}_4$  jonów  $\text{Li}^+$  z atomami tlenu występującymi w matrycy polimerowej stałych elektrolitów poliuretanowych.

Zastosowanie dwóch metod syntezy takich elektrolitów oraz zbadanie ich właściwości mechanicznych i przewodzących pozwoliło też na bardziej wszechstronne uchwycenie zmian wielu właściwości wywołanych domieszkowaniem PUR różnymi ilościami  $\text{LiClO}_4$ . Poniżej przedstawiono podsumowanie tych wyników.

– Największe uzyskane przewodnictwo jonowe w temperaturze pokojowej osiągnęło wartość  $1,04 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$  i dotyczyło poliuretanu zawierającego maksymalną użytą domieszkę  $\text{LiClO}_4$  (3% mas.) wprowadzoną z wykorzystaniem wyciarki, podczas gdy produkt ten domieszkowany *in situ* charakteryzował się przewodnictwem niemal 10-krotnie mniejszym.

– Twardość modyfikowanego poliuretanu zmniejszała się pod wpływem obecności  $\text{LiClO}_4$  w porównaniu z twardością polimeru niemodyfikowanego w przypadku obydwu wariantów modyfikacji.

– Wytrzymałość na rozciąganie stałych elektrolitów wyraźnie, o 40–60% pogarszała się ze wzrostem zawartości  $\text{LiClO}_4$ , zwłaszcza w odniesieniu do wariantu A. Drastycznie też zmalało wydłużenie przy zerwaniu w obszarze większej ilości domieszki.

– Analiza termiczna dynamicznych właściwości mechanicznych wykazała, że wraz ze wzrostem ilości



domieszki soli rośnie temperatura zeszklenia badanych produktów.

Najistotniejsze spośród powyższych wyników jest stwierdzenie, że o poziomie przewodnictwa omawianych elektrolitów decyduje ilość wprowadzonej soli litu oraz sposób domieszkiowania, przy czym zdecydowanie korzystniejszy efekt można uzyskać stosując mieszanie w fazie stopionej w układzie dwuślimakowym, zapewniającym dostatecznie wysoki stopień zdyspersji domieszki w matrycy poliuretanowej.

#### Podziękowania

Autorzy artykułu serdecznie dziękują Pani dr hab. inż. Ewie Rudnik z Zakładu Proekologicznej Modernizacji Technologii Instytutu Chemii Przemysłowej za możliwość wykonania układów poliuretanowych przy użyciu wylączarki dwuślimakowej.

#### LITERATURA

1. Chen W., Xu Q., Yuan R. Z.: *Mater. Sci. Eng.* 2000, **B77**, 15.
2. Kim S., Hwang E. J., Jung Y., Han M., Park S. J.: *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 2008, **313**–**314**, 216.
3. Liang Y. H., Wang C. C., Chen C. Y.: *Europ. Polym. J.* 2008, **44**, 2376.
4. Watanabe M., Kato T., Suzuki M., Hirako Y., Shirai H., Hirai T.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2001, **39**, 1061.
5. Watanabe M., Hirai T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **92**, 3644.
6. Rwei S. P., Wang L.: *Colloid Polym. Sci.* 2007, **285**, 1313.
7. Kim H. S., Choi G. Y., Moon S. I., Kim S.-P.: *J. Appl. Electrochem.* 2003, **33**, 491.
8. Lee S. M., Chen C. Y., Wang C. C.: *Electrochim. Acta* 2004, **49**, 4907.
9. Santhosh P., Vasudevan T., Gopalan A., Lee K.-P.: *J. Power Sources* 2006, **160**, 609.
10. Yoshimoto N., Nomura H., Shirai T., Ishikawa M., Morita M.: *Electrochim. Acta* 2004, **50**, 275.
11. Datta J., Leszkowski K.: *Polimery* 2008, **53**, 115.

Otrzymano 6 VII 2009 r.  
Wersja skorygowana 2 VI 2010 r.

Instytut Transportu Samochodowego, Warszawa  
Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. I. Mościckiego  
Polskie Stowarzyszenie Naukowe Recyklingu (PSNR)

zapraszają do udziału w

## Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej



**PROBLEMY  
RECYKLINGU  
2011**

Józefów k. Otwocka, 5–8 października 2011 r.

#### Współorganizatorzy:

Politechnika Warszawska, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Wojskowa Akademia Techniczna oraz Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników

#### Tematyka konferencji obejmuje:

- Zagadnienia prawno-organizacyjne i ekonomiczne
- Materiały polimerowe
- Materiały niemetalowe (w tym tkaniny, ceramika szkła i papier)
- Metale żelazne i nieżelazne oraz ich stopy
- Baterie i akumulatory
- Maszyny i urządzenia do recyklingu
- Biorecykling i biopaliwa
- Perspektywy, cele i strategię działania w obszarze recyklingu

#### Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego:

dr inż. Andrzej Wojciechowski

**Z-ca przewodniczącego:** mgr inż. Ryszard Michalski

**Sekretarz:** mgr inż. Ewa Kamińska

**Zgłoszenia prosimy przesyłać** na adres Sekretarza Konferencji: e-mail: ewa.kaminska@its.waw.pl lub Z-cy Przewodniczącego Komitetu Organizacyjnego: e-mail: ryszard.michalski@its.waw.pl

Streszczenia wszystkich wystąpień prezentowanych podczas Konferencji zostaną opublikowane w Materiałach Konferencyjnych. Wybrane referaty, po uzgodnieniu z autorami, zostaną opublikowane na łamach czasopism: „Polimery”, „Elastomery”, „Transport Samochodowy”, „Wieś Jutra” oraz w wybranych czasopismach zagranicznych z dziedziny ekologii i recyklingu

**Termin nadsyłania materiałów – 1 lipca 2011 r.**

**Opłata konferencyjna: do 31 maja 2011 r.**

- 1600 zł — pełne uczestnictwo
  - 1500 zł — doktoranci, studenci
  - 1200 zł — członkowie PSNR, Komitetu Naukowego, osoby towarzyszące
  - opłata po 31 maja 2011 r. — odpowiednio: 1800 zł, 1600 zł, 1300 zł
- Opłata konferencyjna obejmuje: zakwaterowanie, wyżywienie, materiały konferencyjne oraz imprezy towarzyszące

**Opłatę konferencyjną** należy wpłacić na poniższe konto (z podaniem imienia i nazwiska uczestnika/-ów wraz z nazwą instytucji):

Instytut Transportu Samochodowego  
03-301 Warszawa, ul. Jagiellońska 80  
Bank: BPH SA, Al. Pokoju 1, 31-548 Kraków,  
Nr konta 92 1060 0076 0000 3310 0015 3875 SWIFT BPHKPLPK,  
z dopiskiem: Konferencja „Problemy Recyklingu 2011”

[www.psnr.pl/konferencja.htm](http://www.psnr.pl/konferencja.htm)

