

Mehanske in morfološke lastnosti mešanic termoplastičnega poliuretana s stiren-akrilonitrili

Mechanical and Morphological Properties of Blends of Thermoplastic Polyurethane with Styrene-acrylonitrile

B. Žerjal, Univerza v Mariboru, EPF, Inštitut za tehnologijo

Študirali smo mehanske lastnosti in morfologijo mešanic termoplastičnega poliuretana (TPU) s stiren-akrilonitrili (SAN). Vzorce smo pripravili z ekstruzijo in gnetenjem. Za določanje adhezije med TPU in SAN smo uporabili paralelni model s prazninami. Vrednosti adhezijskega parametra so za vse mešanice manjše od 1, zato je adhezija med termoplastičnim poliuretanom in stiren-akrilonitriлом šibka.

Ključne besede: mešanice polimerov, termoplastični poliuretan, stiren-akrilonitril, morfologija, mehanske lastnosti, adhezija

The mechanical properties and morphology of blends of thermoplastic polyurethane (TPU) with styrene-acrylonitrile (SAN) were studied. The samples were prepared by extrusion and moulding. The parallel voids model for determination the adhesion between TPU and SAN were used. The adhesion parameters for all blends are less than 1, therefore the adhesion between thermoplastic polyurethane and styrene-acrylonitrile is weak.

Key words: polymer blends, thermoplastic polyurethane, styrene-acrylonitrile, morphology, mechanical properties, adhesion

1 Uvod

Lastnosti večfaznih mešanic polimerov na osnovi inženirskih termoplastov so odvisne od morfologije polimera in narave interfaz med posameznimi polimeri.

V delu so prikazane mehanske lastnosti mešanic termoplastičnega poliuretana (TPU) s stiren-akrilonitrili (SAN). Proučevali smo vpliv količine akrilonitrila v SAN in načina priprave vzorcev na mehanske lastnosti ter morfologijo mešanic TPU/SAN. S paralelnim modelom s prazninami za večkomponentne sisteme smo izračunali parameter, ki opredeljuje adhezijo med TPU in SAN.

2 Teoretični del

V literaturi je opisanih več modelov za opis in napovedovanje mehanskih lastnosti mešanic polimerov.

Paralelni in serijski model¹⁻³ sta uporabna za oceno zgornjih in spodnjih mej modulov elastičnosti. Kernerjeva enačba^{4,6} omogoča napovedovanje modulov elastičnosti kopolimerov, mešanic polimerov in kompozitov.

Halpin in sodelavci^{4,6} so modificirali Kernerjevo enačbo za sisteme, kjer je modul elastičnosti matrike večji

kot modul elastičnosti disperzne faze ter obratno.

Hashin⁷ je razvil model, v katerem predpostavlja, da so disperzni delci sferični in enakomerno distribuirani brez interakcij.

Najmlajši je paralelni model s prazninami⁸ (parallel voids model), ki je tudi najbolj uporaben za mešanice polimerov. Model je bil razvit iz suspenzijskega modela v naslednjo obliko:

$$E = \lambda_R v E_1 + (1 - v) E_2$$

V enačbi pomeni E modul elastičnosti (E modul elastičnosti mešanice, E_1 modul elastičnosti ojačitvenega materiala, E_2 modul elastičnosti matrike), v volumski delež ojačitvenega materiala, λ_R pa parameter, ki predstavlja adhezijo na fazni meji za dvokomponentno mešanico. Vrednost $\lambda_R = 1$ pomeni, da med faznimi mejami ni praznin in disperzni delci so dobro povezani z matriko, $\lambda_R < 1$ pove, da je adhezija med fazami šibka in da so med njimi praznine, $\lambda_R > 1$ pa ponazarja, da je razpoložljiv volumen disperznih delcev velik, ki skupaj z matriko tvori interfeze. V zadnjem primeru je mogoče izračunati debelino interfeze ob predpostavki, da so delci sferični.

3 Eksperimentalni del

3.1 Materiali

Za pripravo mešanic TPU/SAN34 in TPU/SAN24 so bili uporabljeni naslednji polimerni materiali:

- komercialni termoplastični poliestrski poliuretan, Elastollan C 90 A, BASF,
- komercialna kopolimera stiren-akrilonitril,
- SAN34, Luran 388 S, z 32,9% akrilonitrila, BASF in
- SAN24, Luran 368 R, s 23,6 % akrilonitrila, BASF.

Komercialni TPU je bil analiziran s ^{13}C NMR spektroskopijo in ugotovljeno je bilo, da je trdi segment iz 4,4' diizocianato-difenil metana (MDI) in 1,4-butan diola (BD), mehki segment pa tvori poliester iz adipinske kisline in 1,6-heksan diola.

3.2 Priprava vzorcev

Vzorci granulotov so bili pred uporabo sušeni 24 ur pri 60°C. Mešanice polimerov TPU/SAN34 in TPU/SAN24 različnih masnih razmerij so bile pripravljene z ekstrudiranjem in gnetenjem.

Ekstrudirane vzorce smo pripravili na ekstruderju Ktron-soder AG 5702, Niederlenz pri $T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = 220^\circ\text{C}$ in $T_5 = 213^\circ\text{C}$ ter številu vrtljajev 30 min^{-1} . Ekstrudat je bil stisnjen na stiskalnici Temp z vodnim hlajenjem. Vzorci so bili 5 minut predgreti, stiskani pri temperaturi 210°C in tlaku 173 barov 10 minut ter ohlajeni do sobne temperature.

Gnetene vzorce smo pripravili v Brabenderjevem gnetilniku. Vzorce smo mešali pri 195°C 10 minut in vrtilni frekvenci rotorjev 50 min^{-1} . Nato smo jih zmleli in stiskali na laboratorijski stiskalnici Schwabenthan pri tlaku 150 barov in temperaturi 220°C.

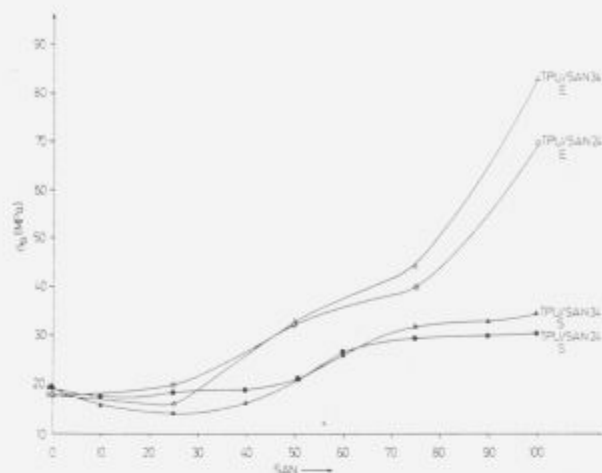
3.3 Metode preiskav

Mehanske lastnosti za ekstrudirane vzorce smo izmerili na dinamometru Schenck, za gnetene vzorce pa na dinamometru Adamic Lhormargy D 420 na preizkušancih v obliki filmov po standardu DIN 53455. Morfologijo mešanic smo opredelili s SEM na mikroskopu JEOL 840 A pri pospeševalni napetosti 10 kV. Lomljene površine smo jedkali z metil etil ketonom.

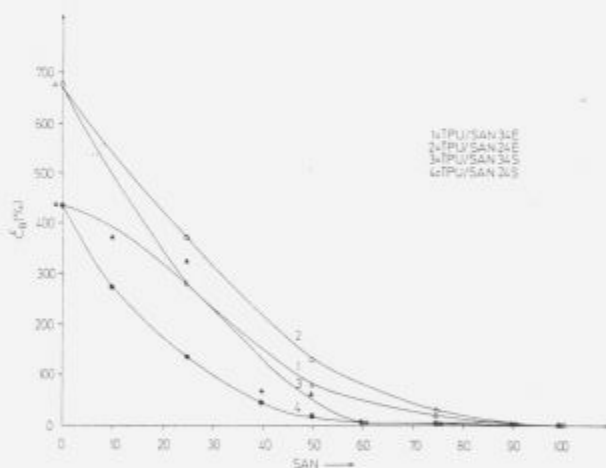
4 Rezultati in diskusija

Rezultat meritev pretržne trdnosti, raztezka pri pretrgu in modulov elastičnosti v odvisnosti od sestave mešanice prikazujejo **slika 1 in 2** ter **tabela 1**. Sigmoidalni potek krivulj pretržne trdnosti v odvisnosti od sestave (**slika 1**) kaže na nemešljivost mešanic TPU/SAN34 in TPU/SAN24 v celotnem koncentracijskem območju⁹. Prevojnica točka med kontinuirno in diskontinuirno fazo se nahaja pri 50% SAN v mešanici. Ordinatni razpon S krivulje je večji pri mešanici TPU/SAN34 kot pri TPU/SAN24, kar kaže, da je interakcijsko delovanje v mešanici, ki vsebuje več akrilonitrila večje.

Minimum na krivuljah pretržne trdnosti v odvisnosti od sestave pri sestavi TPU/SAN 75/25 pripisujemo ločitvi



Slika 1: Pretržna trdnost v odvisnosti od sestave mešanic TPU/SAN za ekstrudirane vzorce (E) in gnetene vzorce (S)
Figure 1: Tensile strength at break vs. composition of TPU/SAN blends for extruded (E) and moulded (S) samples



Slika 2: Raztezek pri pretrgu v odvisnosti od sestave mešanic TPU/SAN za ekstrudirane vzorce (E) in gnetene vzorce (S)
Figure 2: Elongation at break vs. composition of TPU/SAN blends for extruded (E) and moulded (S) samples

trdih in mehkih segmentov v TPU in dejstvu, da delci SAN delujejo kot napake.

Iz **slike 1** vidimo, da je potek krivulj pretržne trdnosti pri ekstrudiranih in gnetenih vzorcih do sestave 50/50 podoben, v območju kjer prevladuje SAN pa so vrednosti bistveno različne. Ocenjujemo, da elastomerni delci TPU v matriki SAN povzročajo lokalne deformacije, ki se različno obnašajo pri ekstrudiranju kot stiskanju. **Slika 2** prikazuje raztezek pri pretrgu v odvisnosti od sestave mešanice. Krivulje kažejo paraboličen padec, pri čemer so raztezki pri pretrgu za mešanice pripravljene z ekstrudiranjem veliko višji kot pri vzorcih pripravljenih z gnetenjem. Sklepati je mogoče na večjo degradacijo termoplastičnega poliuretana in s tem na znižanje raztezka pri pretrgu. Termogravimetrične meritve so potrdile predvidevanja¹¹⁻¹².

Tabela 1: Nekateri rezultati za mešanice TPU/SAN

Table 1: Some data for TPU/SAN blends

Konc. SAN (mas. %)	Modul elastičnosti (MPa)	Volumski delež SAN	λ_R
TPU / SAN34			
0	23	0	-
25	79	0,2694	0,1004
50	400	0,4747	0,3220
75	1175	0,7685	0,6617
100	2300	1	-
TPU / SAN24			
0	23	0	-
25	76	0,2712	0,1023
50	367	0,5275	0,3163
75	1090	0,7701	0,6600
100	2134	1	-

Tabela 1 kaže, da se moduli elastičnosti z dodatkom SAN bistveno povečujejo pri mešanicah TPU/SAN34 in TPU/SAN24.

Z uporabo paralelnega modela s prazninami smo iz modulov elastičnosti izračunali parameter, ki določa adhezijo med TPU in SAN. Rezultati v tabeli 1 kažejo, da je vrednost λ_R pri vseh sestavah mešanic TPU/SAN34 in TPU/SAN24 manjša od 1, pri čemer so te vrednosti večje pri mešanicah TPU/SAN34. Ugotavljamo, da je adhezija med TPU in SAN šibka zaradi praznin med SAN in TPU. Rezultati so primerljivi s Carrotijevimi¹³ za proučevane mešanice poliamidov z akrilonitril-butadien-stirenom.

Meritve SEM so pokazale, da je SAN homogeno porazdeljen v matriki TPU. Gostota SAN narašča s povečano koncentracijo SAN v mešanicah.

5 Zaključek

Proučevali smo mehanske lastnosti in morfologijo mešanic termoplastičnega poliuretana s stiren-akrilonitrili.

Na osnovi paralelnega modela s prazninami smo izračunali adhezijski parameter in ugotovili, da je ta pri vseh sestavah mešanic manjši od 1, zato je adhezija med TPU in SAN šibka in med polimeroma se nahajajo prazni prostori.

6 Literatura

- Nielsen, L.E.: Predicting the Properties of Polymer of Mixture: Mixture Rules in Science and Technology, Dekker, New York, (1978).
- Nielsen, L.E.: Mechanical Properties of Polymer and Composites, Marcel Dekker, New York, Vol.2, (1974), Chapter 7.
- Dickie, R.A.: in Polymer Blends Ed. by Paul, D.R. and Newman, S., Academic Press, New York, Vol.2, (1978),

Chapter 7.

- Zhao, J., Yang, M., Zheng, Y., Shen, Z., Polymer-supported rare earth catalysts for styrene polymerization, Chinese Journal of Polymer Science, 9, 1, (1991), 55.
- Kalfoglou, N.K., Property-Composition Dependence of Polyurethane-Poly(vinyl Chloride) Polyblends, J. Appl. Polym. Sci., 26, (1981), 823.
- Lewis, T.B., Nielsen, L.E., Dynamic Mechanical Properties of Particulate-Filled Composites, J. Appl. Polym. Sci., 14, (1970), 1449.
- Arridge, R.G.C., Polymer Blends and Alloys, Blackie Academic and Professional, London (1993), 126 - 162.
- Dobkowski, Z.: Polymer Blends, Vol. 2, Plenum Press New York, (1982).
- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John and Sons, Vol.12, (1985).
- Žerjal, B., Musil, V., Jelčić, Ž., Šmit, I., Malavašič, T., Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Blends and Copolymers of Styrene and Acrylonitrile, Intern. Polymer Processing VII (1992) 2.
- Žerjal, B., Ban, I., Ulčnik, M., Malavašič, T., Termogravimetrijsko proučevanje mješavina polimera, 11. dani društva plastičara i gumaraca, Knjiga povzetkov, Zagreb, (1993), 26.
- Ulčnik, M., Žerjal, B., Ban, I., Termogravimetrija - metoda za opredeljevanje lastnosti mešanic polimerov, v tisku.
- Carrot, C., Guillet J., May, J.F., Plastic, Rubber and Composites Processing and Applications 16 (1991), 61-66.