

Morfologija prepletenih polimernih mrež v odvisnosti od vgrajenih ionskih skupin

The Dependence of the Morphology of Interpenetrating Polymer Networks on the Ionic Groups Incorporated in the Polymer Backbone

Anžlovar A.¹, I. Anžur, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Na osnovi anionskih poliuretanskih in kationskih akrilnih predpolimerov z različnimi deleži vgrajenih ionskih skupin smo sintetizirali prepletene polimerne mreže, katerih morfologijo smo določali z diferenčno dinamično kalorimetrijo.

Ključne besede: ionske prepletene polimerne mreže, morfologija, diferenčna dinamična kalorimetrija

Interpenetrating polymer networks were synthesised from anionic polyurethane and cationic acrylic prepolymers with different amounts of incorporated ionic groups. Their morphology was determined by differential scanning calorimetry.

Key words: ionic interpenetrating polymer networks, morphology, differential scanning calorimetry

1. Uvod

Prepletene polimerne mreže (IPN) so kombinacije oziroma zmesi dveh ali več vrst zamreženih polimerov^{1,2}. Namen prepletene polimerizacije je dobiti zmesi, pri katerih ločevanje faz ni tako izrazito kot pri zmesih polimerov, pripravljenih z mehan-
skim mešanjem.

Največji problem pri njihovi pripravi je termodinamična nekompatibilnost oziroma nemešljivost polimerov, ki jih mešamo. Mešljivost velikih molekul je zagotovljena le, če je ΔH negativen. Ta pogoj je izpolnjen v primeru, če so v sistemu prisotne dodatne interakcije, to pa so lahko tudi interakcije med nasprotno nabitimi ioni³.

Ena najpomembnejših karakteristik mešanic in prepletenih polimernih mrež je njihova morfologija, od katere so odvisne tudi ostale lastnosti. Povezana je s fizikalnimi lastnostmi kot sta modul in temperatura steklastega prehoda, ki zato omogočata njeno proučevanje⁴. Za študij morfologije pa se veliko uporablja tudi elektronska mikroskopija⁵.

Namen našega dela je bil raziskati morfologijo laboratorijsko pripravljenih ionskih prepletenih polimernih mrež na podlagi sprememb temperature steklastega prehoda.

2. Eksperimentalno delo

Materiali:

Poliuretanski (PU) predpolimer (sestava: izoforondiizocianat-IPDI, politetrametilen oksid-PTMO ($M_w = 2000$), butan-

diol-BD in dimetilpropionska kislina-DMPK) smo sintetizirali po standardnem postopku⁶, akrilni predpolimer (sestava: metil metakrilat-MMA, N,N-dimetilaminoetil metakrilat-DMAEM, hidroksietil metakrilat-HEM) pa v raztopini po mehanizmu radikalske verižne polimerizacije. Spreminjali smo delež vgrajene DMPK v PU predpolimeru in delež DMAEM v akrilnem predpolimeru. Določili smo jim povprečna molskih mas in suho snov.

Zamreževalo: 1,3,5-izocianatoheksametilen diizocianat-Desmodur-DA (DDA), Bayer, tehnični.

Postopki:

V zaprti stekleno posodo, preprihavano s sušenim dušikom, smo zatehtali obe komponenti v molskem razmerju ionskih skupin 1:1, mešali smo dve minuti in pustili stati preko noči. Nato smo k zmesi zatehtali zamreževalo (preračunano kot 100% presežek), mešali 1,5 min in nato z nožem za nanašanje filmov z režo 250 mm potegnili film na silikonizirano folijo, segreti na 60°C. Po 15 minutah smo film prenesli v sušilnik, sušen z molekulskimi siti, ga najprej dve uri sušili pri 60°C in nato šestnajst ur zamreževali pri 85°C. Zamreženje NCO skupin smo spremljali z infrardečo spektroskopijo (IR).

Določanje morfologije

Temperaturo steklastega prehoda posameznih komponent in IPN smo določali z metodo diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC). DSC krivulje smo posneli na aparatu Perkin-Elmer DSC-7 v temperaturnem območju od -120°C do 0°C in od 25°C do 130°C s hitrostjo 20°C/min. Iz krivulj smo izračunali temperature steklastega prehoda (T_g) in spremembe specifičnih toplot (ΔC_p). Primerjali smo T_g posameznih komponent in T_g prepletenih polimernih mrež.

¹ mag. Alojz ANŽLOVAR, dipl. ing. kem.tehn.
Kemijski inštitut
Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana

Za računanje sestav zmesi smo uporabili preurejeno Couchmanovo⁷ enačbo (1):

$$\omega_1^* = \frac{\Delta c_{p2} (\ln T_{g2} - \ln T_g^*)}{\Delta c_{p1} (\ln T_g^* - \ln T_{g1}) + \Delta c_{p2} (\ln T_{g2} - \ln T_g^*)} \quad (1)$$

$$\omega_2^* = 1 - \omega_1^*$$

in preurejeno Foxovo⁸ enačbo (2):

$$\omega_1^* = \frac{T_{g1} (T_{g2} - T_g^*)}{T_g^* (T_{g2} - T_{g1})} \quad \omega_2^* = 1 - \omega_1^* \quad (2)$$

ω_1^* in ω_2^* sta masna deleža, T_{g1} in T_{g2} sta temperaturi steklastega prehoda, Δc_{p1} in Δc_{p2} pa spremembi toplotnih kapacitet polimernih komponent 1 in 2, T_g^* pa je temperatura steklastega prehoda zmesi ali IPN.

3. Rezultati

Glede na sestavo smo pričakovali, da se T_g akrilnih predpolimerov ne bodo bistveno razlikovali od T_g polimetilmetakrilata ($T_g=105^\circ\text{C}$), T_g PU predpolimerov pa ne od T_g politetrametilen oksida ($T_g=-84^\circ\text{C}$), ki v PU tvori mehke segmente. T_g smo zato določali v dveh temperaturnih območjih od -120 do 0°C in od 25 do 130°C . Rezultati so v tabeli 1.

Tabela 1: T_g poliuretanske in akrilne komponente pred in po mešanju in zamreževanju

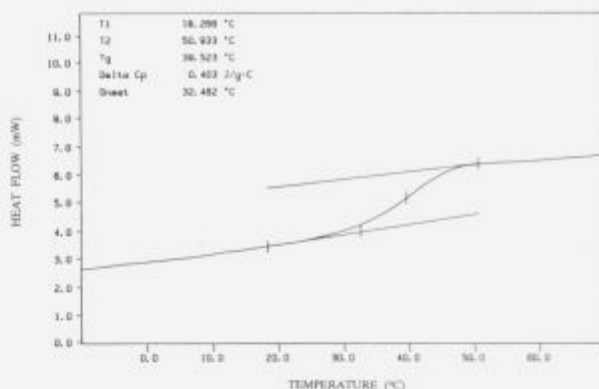
Table 1: Glass transition temperatures of polyurethane and acrylic components before and after the mixing and crosslinking

Koncentr. ionskih skupin mmol/g	T_g uretan. komp. pred mešanje $^\circ\text{C}$	T_g uretan. komponente v IPN $^\circ\text{C}$	ΔT_g $^\circ\text{C}$	T_g akrilne komp. pred mešanjem $^\circ\text{C}$	T_g akrilne komponente v IPN $^\circ\text{C}$	ΔT_g $^\circ\text{C}$
0,00	-75	-72	3	94	96	2
0,05	-76	-77	-1	94	96	2
0,15	-76	-76	0	94	90	-4
0,25	-75	-81	-6	95	78	-17
0,35	-78	-80	-2	93	80	-13
0,45	-75	-81	-6	93	81	-12

Primerjava rezultatov merjenja T_g mehkih segmentov poliuretanske komponente pred in po mešanju ne kaže bistvenih razlik, kajti napaka pri določanju T_g mehkih segmentov v IPN (po mešanju) je $\pm 5^\circ\text{C}$ zaradi slabo izraženih steklastih prehodov.

Primerjava izmerjenih T_g akrilne komponente pred in po mešanju pa kaže opazno znižanje pri vzorcih z večjimi količinami vgrajenih ionskih skupin. Ker se T_g mehkih segmentov poliuretana malo spreminjajo, sklepamo, da se akrilna komponenta meša s trdimi segmenti poliuretanske komponente. Trdi segmenti vsebujejo karboksilne skupine dimetilolpropionske kisline, ki zaradi interakcij s terciarnimi amskimi skupinami akrilne komponente omogočajo mešanje.

Da bi to potrdili, smo sintetizirali vzorec poliuretana brez mehkih segmentov in mu določili T_g (40°C) in Δc_p ($0,409 \text{ J/g}^\circ\text{C}$) (Slika 1). Določili smo tudi Δc_p akrilnih komponent. Izmerjene



Slika 1: DSC krivulja in T_g trdih segmentov poliuretana
Figure 1: DSC curve and glass transition temperature of polyurethane hard segments

vrednosti smo uporabili za izračunavanje sestav zmesi poliuretanskih trdih segmentov in akrilne komponente. Računali smo jih po enačbi (1) in (2). Rezultati so v tabeli 2.

Deleži uretanske komponente, ki smo jih izračunali po enačbi (1), so nižji od tistih izračunanih po enačbi (2), ker pri slednji niso upoštevane razlike v spremembi toplotne kapacitete (Δc_p trdih segmentov v poliuretanu je namreč enkrat večja kot Δc_p akrilne komponente).

Tabela 2: Izračunane sestave zmesi trdih segmentov poliuretana in akrilne komponente za različne koncentracije vgrajenih ionskih skupin (sestava v primeru popolnega mešanja: akrilna komponenta - 0,67, trdi uretanski segmenti - 0,34)

Table 2: Calculated compositions of mixtures of polyurethane hard segments and acrylic component for various concentrations of ionic groups (composition in the case of ideal mixing: acrylic component - 0,67, polyurethane hard segments - 0,34)

Koncentracija ionskih skup. mmol/g	delež ^a akrilne komponente	delež ^b trdih segmentov poliuretana	delež ^a akrilne komponente	delež ^b trdih segmentov poliuretana
0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
0,05	1,00	0,00	1,00	0,00
0,15	0,92	0,08	0,95	0,05
0,25	0,74	0,28	0,81	0,19
0,35	0,78	0,22	0,86	0,14
0,45	0,80	0,20	0,87	0,13

- a: deleži, izračunani po enačbi 2 v teoretičnem delu
- b: deleži, izračunani po enačbi 1 v teoretičnem delu

Na osnovi izmerjenih T_g in izračunanih sestav zmesi poliuretanske in akrilne komponente sklepamo, da v prepletenih polimernih mrežah na osnovi kationskih akrilnih kopolimerov in anionskih poliuretanov s koncentracijo ionskih skupin nad $0,25 \text{ mmol/g}$ poteče delno mešanje. Kljub delni mešljivosti še vedno obstajata dve fazi, prvo tvorijo mehki segmenti uretanske komponente, druga faza pa je zmes trdih segmentov uretanske komponente in akrilne komponente. Ločevanje faz je posledica dejstva, da mehki segmenti poliuretana ne vsebujejo ionskih skupin, ki omogočajo mešanje, in so tudi manj polarni od trdih segmentov.

Ugotovitve se ujemajo z rezultati, ki so jih dobili Eisenberg in sodelavci⁹. Pri določanju T_g polimernih mešanic kationskih

poliuretanov in anionskih stirenskih polimerov so namreč vedno opazili dva T_g , če so v poliuretan vgradili mehke segmente (PTMO) s povprečno molsko maso 2000. Pri poliuretanih s krajšimi mehki segmenti je porazdelitev ionskih skupin v poliuretanski verigi bolj enakomerna, kar v nekaterih primerih omogoča tudi mešanje mehke faze.

4. Ugotovitve

Na osnovi izmerjenih temperatur steklastega prehoda prepletenih polimernih mrež sklepamo, da vgrajene ionske skupine izboljšajo mešljivost polimernih komponent.

Kljub izboljšani mešljivosti zaradi vgrajenih ionskih skupin pa izmerjene temperature steklastega prehoda mehkih segmentov poliuretanske komponente kažejo, da sta pri vseh vzorcih prisotni dve fazi. Eno fazo tvorijo mehki segmenti poliuretanske komponente, druga pa je zmes akrilne in trdih segmentov uretanske komponente. Deleži akrilne komponente in trdih segmentov PU, izračunani na osnovi Couchmanove in Foxove enačbe, kažejo pri vzorcih z visoko vsebnostjo ionskih skupin dokaj intenzivno mešanje.

5. Zahvala

Delo je del projekta Polimeri in polimerne mreže v usnjarsstvu, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

6. Literatura

- ¹ H. L. Frisch, D. Klemper, K. C. Frisch, *Polym. Lett.*, 7, 1969, 775
- ² L. H. Sperling, D. W. Friedman, *J. Polym. Sci., A-2* 7, 1969, 425
- ³ D. Fox, R. Allen, Compatibility v knjigi: H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science*, John Wiley & Sons, 3, 1985, 766
- ⁴ D. Klemper, L. Berkowski, Interpenetrating Polymer Networks v knjigi: H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 8, 1985, 297
- ⁵ D. A. Thomas, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 60, 1974, 198
- ⁶ R. E. Tirpak, P. H. Markusch, *J. Coat. Technol.*, 58, 1986, 49
- ⁷ Z. Roslanec, *Polymer*, 34, 1993, 359
- ⁸ D. Fox, R. Allen, Compatibility v knjigi: H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 3, 1985, 768
- ⁹ R. Murali, A. Eisenberg, Glass Transition Temperatures in Styrene Ionomers and their Blends, v knjigi: M. Pineri, A. Eisenberg *Structure and Properties of Ionomers*, D. Reidel Publishing Company, 1987, 316