

Mehanske lastnosti prepletenih polimernih mrež

Mechanical Properties of Interpenetrating Polymer Networks

Anžlovar A¹, I. Anžur, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Raziskali smo vpliv koncentracije funkcionalnih skupin poliuretanskih (PU) in polimetakrilnih (PM) predpolimerov, razmerja med njima in vpliv povprečja njihove molske mase na mehanske lastnosti IPN.

Ključne besede: prepletene polimerne mreže (IPN), poliuretanski in polimetakrilni predpolimeri, funkcionalne skupine, mehanske lastnosti

The influence of the concentration of functional groups in polyurethane (PU) and polymethacrylate (PM) prepolymers as well as the influence of their mass ratio and average molecular weight on mechanical properties were investigated.

Key words: interpenetrating polymer networks (IPN), polyurethane and polymethacrylate prepolymers, functional groups, mechanical properties

1. Uvod

Prepletene polimerne mreže (IPN) so zmesi (blendi) zamreženih polimerov¹⁻³. Pravi IPN so heterogeni sistemi z zelo fino morfologijo. Prepletena polimerizacija omogoča mešanje kemijsko in po fizikalnih lastnostih različnih polimerov, dobljeni materiali pa imajo zanimive kombinacije lastnosti. Tako lahko kombiniramo polimere, ki so npr. ionski ali elektronski vodniki, s polimeri, ki imajo dobre mehanske lastnosti^{4,5}. Prav tako lahko mešamo plastomere in elastomere ter pripravimo materiale z različnimi kombinacijami mehanskih lastnosti⁶.

Obstaja več različnih postopkov priprave oziroma sinteze IPN (simultana, sekvenčna polimerizacija itd.). Za uporabo v premazih je iz naravovarstvenih razlogov zelo primeren postopek sinteze iz nizko-hlapnih predpolimerov. Nekompatibilnost predpolimerov oziroma polimernih komponent izboljšamo z vgraditvijo funkcionalnih skupin. Dodatne interakcije med funkcionalnimi skupinami lahko izboljšajo mešljivost predpolimerov^{7,8}.

Namen našega dela je bil sintetizirati IPN na osnovi funkcionalnih predpolimerov, določiti njihovo morfologijo ter vplive koncentracije funkcionalnih skupin, razmerja med predpolimeroma in povprečij molske mase predpolimerov na mehanske lastnosti IPN.

2. Eksperimentalno delo

Materiali in postopki

Sintetizirali smo poliuretanske (PU) predpolimere z vgrajenimi karboksilnimi skupinami in metakrilne (PM) kopolimere z vgrajenimi terciarnimi amskimi

skupinami. Podatki o sintezah in pripravi filmov so v literaturi⁹.

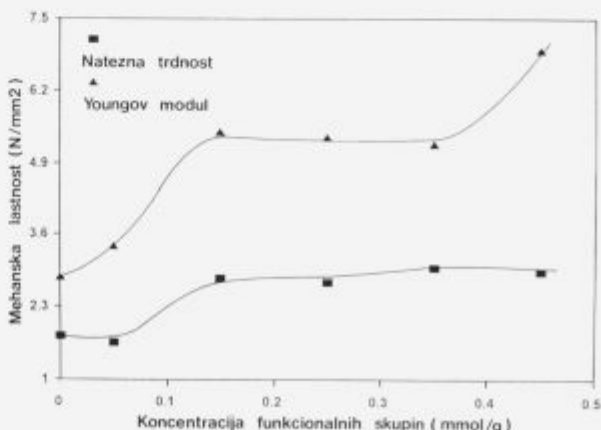
Mehanske lastnosti: ASTM D 882-75b

- dinamometer Instron 1022 (hitrosti 1mm/min, začetni razmak čeljusti 100 mm)
- preizkušanci: trakovi dolžine 150 mm in širine 10 mm, kondicionirani 48h pri 20°C in 60%-ni zračni vlagi.

Trdota: po Koenigu (DIN 53157), steklena podlaga, nanos 120 µm.

3. Rezultati in diskusija

Izmerjene mehanske lastnosti v odvisnosti od koncentracije funkcionalnih skupin so v tabeli 1. S povečevanjem koncentracije naraščata natezna trdnost (150%) in Youngov modul (250%), raztezek pa se zmanjšuje (70%). Spremembe so prikazane tudi na sliki 1.



Slika 1: Natezna trdnost in Youngov modul v odvisnosti od koncentracije funkcionalnih skupin
Figure 1: Tensile strength and Young's modulus vs. concentration of functional groups

¹ Mag. Alojz AMŽLOVAR, dipl. inž.
Kemijski inštitut
61000 Ljubljana, Hajdrihova 19

Spremembe natezne trdnosti, raztezka in Youngovega modula so podobne kot so jih dobili avtorji¹⁰⁻¹⁴, ki so raziskovali vplive deleža vgrajenih ionskih skupin na mehanske lastnosti ionomerov. Porast natezne trdnosti in modula elastičnosti ter znižanje raztezka pripisujejo interakcijam med ionskimi skupinami oziroma fizikalnemu zamreženju, ki je posledica tvorbe ionskih skupkov (clusters)^{10,14}. V raziskovanem sistemu pride do podobnega povečanja Youngovega modula pri koncentraciji nad 0,35 mmol funkcionalnih skupin/g polimera, iz česar sklepamo, da se tudi pri naših vzorcih pri višjih koncentracijah polarnih funkcionalnih skupin tvorijo skupki.

Tabela 1: Odvisnost mehanskih lastnosti od koncentracije funkcionalnih skupin (M_n PU komponente med 8000 in 12000, M_n PM komponente med 10000 in 12000)

Table 1: The dependence of mechanical properties on the concentration of functional groups (M_n of PU component are 8000 to 12000, M_n of PM component are 10000 to 12000)

Količina vgrajenih skupin mmol/g	Natezna trdnost N/mm ²	Raztezek %	Youngov modul N/mm ²
0,0	1,77 ± 0,33	1,26 ± 0,26	2,83 ± 0,41
0,05	1,65 ± 0,27	1,03 ± 0,31	3,38 ± 0,79
0,15	2,80 ± 0,22	0,75 ± 0,05	5,47 ± 0,40
0,25	2,73 ± 0,20	0,60 ± 0,06	5,38 ± 0,46
0,35	3,00 ± 0,42	0,59 ± 0,08	5,26 ± 0,20
0,45	2,93 ± 0,46	0,43 ± 0,06	6,96 ± 0,72

Rezultati v **tabeli 2** prikazujejo odvisnost mehanskih lastnosti IPN od sestave za polimerne komponente z 0,35 mmol ionskih skupin/g. Mehanskih lastnosti ni bilo možno meriti v celotnem razponu sestav, ker so vzorci z velikimi masnimi deleži polimetakrilne komponente prekrhki za pripravo epruvet.

Tabela 2: Mehanske lastnosti IPN v odvisnosti od sestave IPN (0,35 mmol/g funkcionalnih skupin, M_n PU komp. = 8600, M_n PM komp. = 10300)

Table 2: Mechanical properties vs. composition of IPN (0,35 mmol/g of functional groups, M_n of PU component = 8600, M_n of PM component = 10300)

Masno razmerje PU/PM	Natezna trdnost Nmm ²	Raztezek %	Youngov modul N/mm ²	Trdota s ⁻¹
100/0	4,47 ± 0,44	348 ± 48	1,27 ± 0,07	18 ± 1,5
90/10	5,07 ± 0,40	253 ± 21	1,38 ± 0,10	20 ± 0,6
75/25	4,17 ± 0,53	157 ± 28	1,60 ± 0,17	23 ± 1,1
60/40	4,31 ± 0,60	88 ± 19	2,18 ± 0,30	32 ± 0,6
50/50	3,00 ± 0,42	0,59 ± 0,08	5,26 ± 0,20	-
40/60	4,58 ± 0,36	0,49 ± 0,04	9,42 ± 0,50	69 ± 8,4
25/75	-	-	-	85 ± 1,0
10/90	-	-	-	97 ± 3,1
0/100	-	-	-	107 ± 8,5

V območju sestav od 100/0 do 40/60 se natezna trdnost praktično ne spreminja, nižjo vrednost smo izmerili le pri sestavi 50/50. Modul elastičnosti se pri sestavi 50/50 več kot dvakrat poveča glede na modul posameznih polimernih komponent. Povečanje je posledica interakcij med polimeroma, ki so najbolj intenzivne prav pri izoelektričnem razmerju funkcionalnih skupin. Interakcije med polimernima komponentama vplivajo predvsem na modul elastičnosti, manj na natezno trdnost, raztezek pa je odvisen le od deleža PU predpolimera oziroma deleža mehkih segmentov.

Odvisnost trdote od sestave zmesi je prikazana na **sliki 2**. Diagram trdota-sestava zmesi kaže izrazito sigmoidalno krivuljo. Sigmoidalna ali stopničasta odvisnost vsake lastnosti od sestave zmesi pomeni prisotnost dveh ločenih faz, porazdeljenih druga v drugi, s fazno inverzijo v območju strmega dela krivulje¹⁵. Sklepamo, da je vzorec IPN z razmeroma visoko koncentracijo funkcionalnih skupin (0,35 mmol/g) dvofazen, kar kažejo tudi izmerjene temperature steklastih prehodov⁹.

V **tabeli 3** so zbrane mehanske lastnosti vzorcev IPN z 0,25 mmol/g funkcionalnih skupin, pri katerih smo spreminjali molsko maso (molska masa je podana s številčnim povprečjem - M_n) ene ali druge komponente. Z zmanjševanjem M_n ene od komponent se izgublja njen vpliv na mehanske lastnosti materiala. PM komponenta z nizkim M_n očitno deluje le kot polnilo, PU komponenta pa kot mehčalo.

Tabela 3: Mehanske lastnosti IPN v odvisnosti od M_n PU ali PM komponente (0,25 mmol funkcionalnih skupin / g polimera)

Table 3: The dependence of mechanical properties of IPNs on M_n of PU or PM component (0,25 mmol of functional groups / g of polymer)

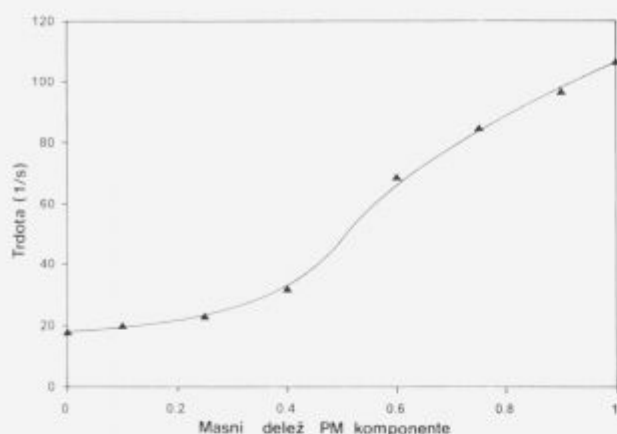
M_n akrilne komponente ^a g/mol	Natezna trdnost N/mm ²	Raztezek %	Youngov modul N/mm ²
4600	1,5 ± 0,06	56,4 ± 14,4	0,84 ± 0,18
7100	2,4 ± 0,24	0,7 ± 0,09	2,5 ± 0,29
10100	3,5 ± 0,13	0,58 ± 0,06	3,2 ± 0,15
20000	9,2 ± 0,76	1,6 ± 0,16	3,1 ± 0,08

M_n uretanske komponente ^b g/mol	Natezna trdnost N/mm ²	Raztezek %	Youngov modul N/mm ²
3700	1,5 ± 0,06	56,4 ± 14,4	0,84 ± 0,18
6600	3,92 ± 0,52	24,3 ± 6,7	0,77 ± 0,13
9700	3,98 ± 0,19	30,3 ± 3,4	0,68 ± 0,18

a: M_n PU predpolimera je 3700 g/mol

b: M_n PM komponente je 4600 g/mol

V primeru višje molske mase (20000) PM kopolimera se natezna trdnost IPN močno poveča.



Slika 2: Trdota v odvisnosti od sestave IPN
Figure 2: Hardness vs. composition of IPN

Vzrok za razmeroma nizke natezne trdnosti pripravljenih IPN je najverjetneje v prenizkih molskih masah PM komponente. Vpliv molske mase PM komponente je bolj izrazit, ker je v izbranem sistemu pri zamreženju udeležena predvsem PU komponenta, njena molska masa pa pri tem naraste do neskončnosti.

4. Ugotovitve

Mehanske lastnosti IPN se v odvisnosti od koncentracije funkcionalnih skupin spreminjajo podobno kot pri ionomerih: natezna trdnost in modul elastičnosti rasteta z naraščanjem koncentracije, raztezek pa pada. Fizikalne interakcije med funkcionalnimi skupinami vplivajo predvsem na modul elastičnosti. Natezna trdnost IPN je močno odvisna od povprečja molske mase PM komponente. Za doseganje boljših mehanskih lastnosti IPN, predvsem natezne trdnosti, bi bilo smiselno uporabljati PM komponente z višjimi povprečji molskih mas.

5. Zahvala

Delo je del projekta Polimeri in polimerne mreže v usnjarstvu, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvalujemo.

6. Literatura

- ¹ H. X. Xiao, K. C. Frisch, H. L. Frisch, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 21, 1983, 2547
- ² K. C. Frisch, D. Klempner, H. X. Xiao, E. Cassidy, H. L. Frisch, Polym. Eng. Sci., 25, 1985, 758
- ³ H. A. Al-Sallah, H. X. Xiao, J. A. McLean, K. C. Frisch, Polym. Int., 28, 1992, 323
- ⁴ C. K. Chiang, B. J. Bauer, R. M. Briber, G. T. Davis, Polym. Comm., 28, 1987, 34
- ⁵ H. Xie, X. Huang, G. Wang, Eur. Polym. J., 30, 1994, 1227
- ⁶ P. Heim, C. Wrotecki, M. Avenal, P. Gaillard, Polymer, 34, 1992, 1653
- ⁷ H. X. Xiao, K. C. Frisch, S. Al-Khatib, v knjigi: R. A. Dickie, S. S. Labana, R. S. Bauer, Crosslinked polymers, ACS Symposium Series 367, 1988, p. 311
- ⁸ E. F. Cassidy, H. X. Xiao, K. C. Frisch, H. L. Frisch, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 22, 1984, 1851
- ⁹ A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič, Kovine, zlitine, tehnologije, 29, 1995, 227
- ¹⁰ M. Hara, J. A. Sauer, J. M. S., Rev. Macromol. Chem. Phys., C34, 1994, 325
- ¹¹ R. W. Rees, v knjigi: Polyelectrolites, K. C. Frisch, D. Klempner, A. V. Patris, Technomic Publishing Co., Westport, Connecticut, 1976, p. 177
- ¹² E. Hirasawa, Y. Yamamoto, K. Tadano, S. Yano, Macromolecules, 22, 1989, 2776
- ¹³ M. Kohzaki, Y. Tsujita, A. Takizawa, T. Kinoshita, J. Appl. Polym. Sci., 33, 1987, 2393
- ¹⁴ A. Eisenberg, B. Hird, R. B. Moore, Macromolecules, 23, 1990, 4098
- ¹⁵ D. Fox, R. Allen, v knjigi: H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, Vol. 3, 1985, p. 767