

# Interakcije v mešanicah polimerov na osnovi poliestereuretanov

## Interactions in Polymer Blends Based on Polyesterurethanes

Ulčnik M<sup>1</sup>, FKKT Maribor  
B. Žerjal, EPF, Inštitut za tehnologijo Maribor  
T. Malavašič, Kemijski inštitut Ljubljana

*Iz sintetiziranega termoplastičnega poliuretana (TPU) in kloriranega termoplastičnega poliuretana (CTPU) smo s stiren/akrilonitriloma (SAN34, SAN24) z različnima deležema akrilonitrila pripravili mešanice z dodatkom 25% SAN. Vzorci so bili pripravljene v raztopini dimetilformamida (DMF). Z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) smo proučevali interakcije med polimeroma ter vpliv vsebnosti akrilonitrila v SAN in strukture poliuretana v mešanicah TPU/SAN in CTPU/SAN.*

*Ključne besede: termoplastični poliuretan, klorirani termoplastični poliuretan, mešanice, diferenčna dinamična kalorimetrija, interakcije, termične lastnosti*

*Synthesised thermoplastic polyurethane (TPU) and chlorinated thermoplastic polyurethane (CTPU) were blended with 25 wt. % of styrene/acrylonitriles with different amount of acrylonitrile (SAN34, SAN24). The samples were prepared in solution of dimethylformamide (DMF). The interactions between polymers, the effect of amount of acrylonitrile in SAN and the structure of polyurethane in TPU/SAN and CTPU/SAN blends were studied by differential scanning calorimetry (DSC).*

*Key words: thermoplastic polyurethane, chlorinated thermoplastic polyurethane, blends, differential scanning calorimetry, interactions, thermal properties*

### 1. Uvod

Možnost enostavnega spreminjanja lastnosti polimerov in kopolimerov s fizikalnim mešanjem omogoča hiter razvoj novih polimernih materialov. V preteklosti so bile raziskave najpogosteje namenjene določevanju odnosov in povezav med sestavo, morfologijo ter reološkimi, kemijskimi in fizikalnimi lastnostmi polimerov. Razvoj novih polimernih materialov v povezavi z lastnostmi in možnostmi karakterizacije prikazuje slika 1.

Fizikalne in kemijske lastnosti termoplastičnega poliuretana (TPU) so odvisne od strukture t.j. deležev trdih in mehkih segmentov, ki jih lahko uravnavamo z načinom sinteze. Kadar TPU uporabljamo v mešanicah z drugimi polimeri, moramo upoštevati, da lahko na fazno separacijo vplivajo stopnja kristaliničnosti posameznih domen, specifične interakcije zaradi vodikovih vezi ter možnost zamreževanja med trdimi in mehki segmenti v TPU.

Na področju sinteze in karakterizacije poliuretana so bile izvedene številne raziskave<sup>1-5</sup>. Ho<sup>6</sup> in Yoon<sup>7</sup> sta proučevala lastnosti halogeniranih TPU. Objavljeni so rezultati raziskav lastnosti mešanic TPU s kloriranimi polimeri<sup>8,9,10</sup>, medtem ko so dela s področja mešanic termoplastičnega poliuretana s stiren/akrilonitrilom (SAN) razmeroma redka<sup>11,14</sup>.

V delu bosta prikazani sintezi poliuretana na osnovi polikaprolaktona (CAPA) in 4,4'-metilendifenildizocianata (MDI), kjer smo kot verižno podaljševalo uporabili 1,2-propandiol (PD) oz. 3-kloro-1,2-propandiol (CPD). Iz sintetiziranih poliuretana smo pripravili mešanice s SAN. Termične lastnosti čistega TPU in kloriranega termoplastičnega poliuretana (CTPU) ter njihovih mešanic s SAN smo določili z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Na osnovi dobljenih rezultatov smo opisali fazne separacije trdih in mehkih segmentov ter interakcije v mešanicah polimerov.

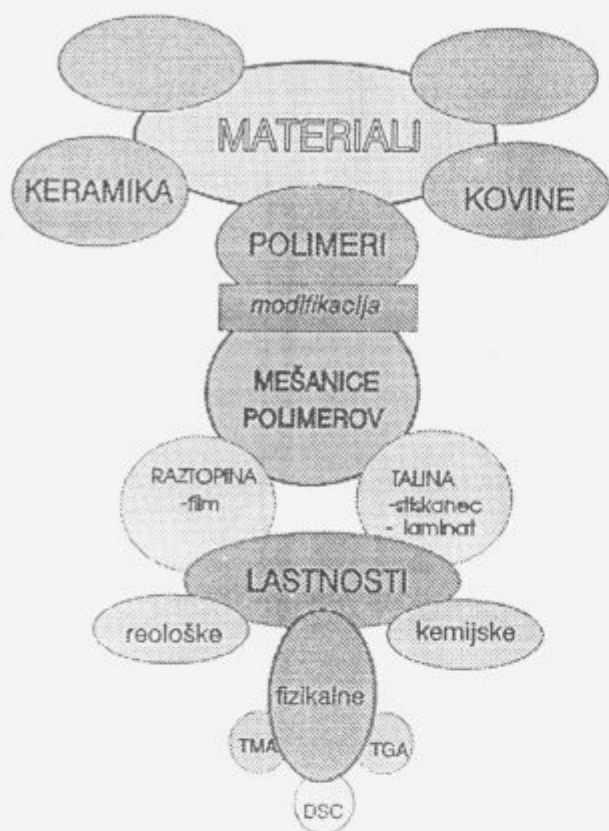
### 2. Eksperimentalni del

#### 2.1 Sinteza

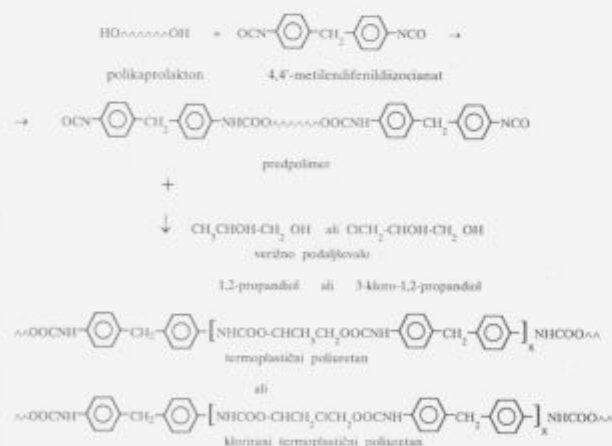
TPU in CTPU smo sintetizirali iz CAPA ( $M_n=2000$ ) in MDI po standardnem predpolimernem postopku ter kot verižno podaljševalo uporabili PD oz. CPD (slika 2).

Polikaprolakton smo 60 min vakuumirali pri 393 K in ohlajenemu na 323 K dodali predestilirani MDI. Potek sinteze predpolimera pri 343 K smo spremljali z določanjem nezreagiranih-NCO skupin med reakcijo s titracijo (po metodi dodatka prebitnega n-butilamina) s klorovodikovo kislino, v prisotnosti indikatorja bromfenol modrega (ASTM D 1638-74). Po dodatku verižnega podaljševala pri 303 K, smo reakcijsko zmes postopoma segreti na 363 K in obseg reakcije zasledovali z IR spektroskopijo z opazovanjem izginevanja traku za prosto -NCO skupino pri 2260  $\text{cm}^{-1}$ . Razmerje NCO:OH je bilo 1:1.

<sup>1</sup> Manica ULČNIK, dipl. inž. kem. tehn.  
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo  
Smetanova 17, 62000 Maribor



Slika 1: Razvoj novih polimernih materialov  
Figure 1: Development of new polymer materials



Slika 2: Reakcije dvostopenjske sinteze poliuretana  
Figure 2: Reactions of two-step synthesis of polyurethane

2.2 Priprava mešanic

Iz sintetiziranih TPU in CTPU smo pripravili mešanice s SAN. Uporabili smo dva komercialna SAN:

- SAN34, Luran 388 S, s 32,9% akrilonitrila, BASF in
- SAN24, Luran 368 R, s 23,6% akrilonitrila, BASF.

Povprečja molskih mas polimerov smo določili z gelsko porazdelitveno kromatografijo (GPC), primerjalno glede na polistirenske standarde (Tabela 1).

Tabela 1: Povprečja molskih mas polimerov  
Table 1: Averaged molar masses of polymers

	SAN34	SAN24	TPU	CTPU
$M_n$	307500	321600	131900	148400
$M_w$	187500	191700	88600	91600

Mešanice TPU/SAN in CTPU/SAN smo pripravili v masnem razmerju 75/25 iz 15% raztopine dimetilformamida (DMF), nanesli na površino stekla (nominalna debelina nanosa 300  $\mu\text{m}$ ) in 6 ur sušili pri 313 K v vakuumskem sušilniku. Efektivna debelina filmov je bila 30  $\mu\text{m}$ .

2.3 Metoda preiskav

Termične lastnosti sintetiziranih polimerov in njihovih mešanic s SAN smo določili z diferencialno dinamično kalorimetrijo na aparatu DSC-7 Perkin Elmer. Hitrost segrevanja vzorcev je bila 20 K/min. Analizo smo izvedli v nizkotemperaturnem območju (od 203 K do 298 K) za določitev temperature steklastega prehoda mehkih segmentov TPU oz. CTPU, in v visokotemperaturnem območju (od 298 K do 503 K) za določitev temperature steklastega prehoda SAN in trdih segmentov TPU oz. CTPU ter tališča trdih in mehkih segmentov TPU oz. CTPU.

3. Rezultati

V tabeli 2 prikazujemo temperature steklastega prehoda ( $T_g$ ) in tališča mehkih segmentov ( $T_m$ ) TPU oz. CTPU ter njihovih mešanic s SAN34 in SAN24.

Tabela 2: Temperature steklastega prehoda in tališča mehkih segmentov TPU, CTPU ter mešanic s SAN34 in SAN24

Table 2: Glass transition temperatures and melting temperatures of soft segment of TPU, CTPU and of blends with SAN34 and SAN24

	TPU	TPU/SAN34	TPU/SAN24	CTPU	CTPU/SAN34	CTPU/SAN24
		75/25	75/25		75/25	75/25
$T_g$ [K]	242	242	245	242	242	245
$T_m$ [K]	313	312	311	313	312	311

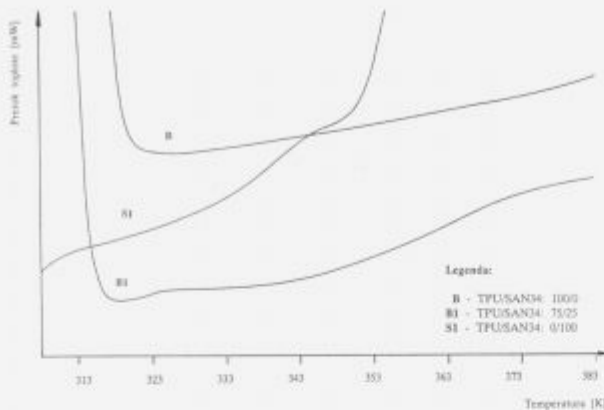
Rezultati kažejo, da ima CTPU enako  $T_g$  kot TPU ter, da dodatek 25% SAN24 k TPU in CTPU le-to zvišuje. 25% dodatek SAN34 ne povzroča spremembe  $T_g$  TPU in CTPU.

Tališče mehkega segmenta čistega TPU in CTPU ( $T_m$ ) ustreza tališču polikaprolaktonskih segmentov pri 313 K. Dodatek SAN to temperaturo minimalno zniža; dodatek SAN24 bolj kot dodatek SAN34.

Pri proučevanju termičnih lastnosti v visokotemperaturnem območju (slike 3, 4, 5 in 6) je mogoče iz krivulj B in C ugotoviti, da čista TPU in CTPU nimata steklastega prehoda trdih segmentov ( $T_{g2}$ ). Dodatek SAN34 oz. SAN24 k TPU (krivulji B1 in B2) oz. k CTPU (krivulji C1 in C2) povzroči močno separacijo trdih in mehkih segmentov TPU oz. CTPU. DSC krivulje kažejo novi steklasti prehod, katerega temperaturno območje ustreza temperaturi steklastega prehoda trdih segmentov. Mešanice TPU/SAN24 in CTPU/SAN24 imajo nižje  $T_{g2}$  TPU oz. CTPU, kot mešanice TPU/SAN34 oz. CTPU/SAN34.

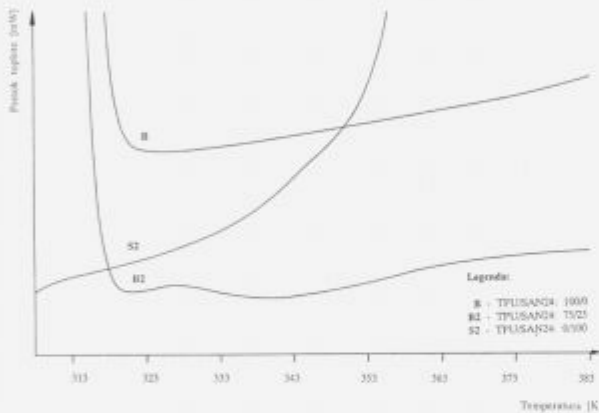
Krivulji S1 oz. S2 na slikah 3, 4, 5 in 6 prikazujeta temperaturo steklastega prehoda čistega SAN34 oz. SAN24 v visokotemperaturnem območju. ( $T_{gSAN34}$ =358 K,  $T_{gSAN24}$ =353 K) (krivulje B1, B2, C1 in C2). Mešanici CTPU z obema SAN imata nižji  $T_{gSAN}$ , kot mešanici s TPU.

Tališča trdih segmentov ( $T_{m2}$ ) se pojavljajo v temperaturnem območju od 483 K do 503 K.



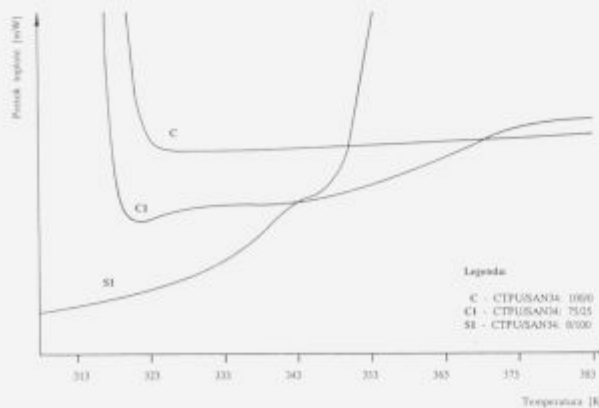
Slika 3: DSC krivulje mešanic TPU/SAN34 v visokotemperaturnem območju

Figure 3: DSC curves of TPU/SAN34 blends at high temperature range



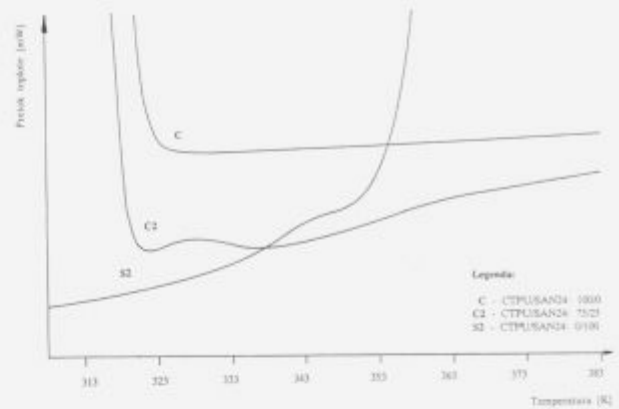
Slika 4: DSC krivulje mešanic TPU/SAN24 v visokotemperaturnem območju

Figure 4: DSC curves of TPU/SAN24 blends at high temperature range



Slika 5: DSC krivulje mešanic CTPU/SAN34 v visokotemperaturnem območju

Figure 5: DSC curves of CTPU/SAN34 blends at high temperature range



Slika 6: DSC krivulje mešanic CTPU/SAN24 v visokotemperaturnem območju

Figure 6: DSC curves of CTPU/SAN24 blends at high temperature range

#### 4. Zaključki

Z dvostopenjsko polimerizacijo v raztopini smo iz polikaprolaktona in 4,4'-metilendifenil-diizocianata z verižnim podaljševalom 1,2-propandiolom oz. 3-kloro-1,2-propandiolom sintetizirali TPU in CTPU.

Termične lastnosti mešanic TPU/SAN oz. CTPU/SAN kažejo, da dodatek SAN k TPU oz. CTPU povzroči močno fazno separacijo trdih in mehkih segmentov v TPU in CTPU. Čisti TPU in CTPU nimata steklastega prehoda trdih segmentov. Pri 25% dodatku SAN34 oz. SAN24 pa je steklasti prehod v temperaturnem območju steklastega prehoda trdih segmentov TPU oz. CTPU. Mešanice CTPU/SAN34 in CTPU/SAN24 imajo višjo temperaturo steklastega prehoda trdih segmentov TPU oz. CTPU in temperaturo steklastega prehoda SAN kot mešanice TPU/SAN34 in TPU/SAN24. Dodatek SAN24 vpliva na večje znižanje temperature steklastega prehoda mehkih segmentov in trdih segmentov v TPU oz. CTPU, temperature steklastega prehoda SAN ter tališč mehkih segmentov TPU oz. CTPU, kot dodatek SAN34.

#### 5. Literatura

- O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, Inc, London, 1984
- B. Bengtson, C. Feger, W. J. MacKnight, N. S. Schneider, Thermal and Mechanical Properties of Solution Polymerized Segmented Polyurethanes with Butadiene Soft Segments, *Polymer*, 26, 1985, 895-900
- X. Yuying, Z. Zhiping, W. Dening, Y. Shengkang, Hydrogen Bonding and Crystallization Behaviour of Segmented Polyurethane-urea: Effects of Hard Segment Concentration, *Polymer*, 33, 1992, 1335-1338
- T. O. Ahn, I. S. Choi, H. M. Jeong, K. Cho, Thermal and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers from Different Polymerization Methods, *Polym. Int.*, 31, 1993, 329-333
- C. Z. Yang, K. K. S. Hwang, S. L. Cooper, Morphology and Properties of Polybutadiene- and Polyether-Polyurethane Zwitterionomers, *Makromol. Chem.*, 184, 1993, 651-668
- T. Ho, K. J. Wynne, A New Fluorinated Polyurethane: Polymerization, Characterization, and Mechanical Properties, *Macromolecules*, 25, 1992, 3521-3527
- S. C. Yoon, Y. K. Sung, B. D. Ratner, Surface and Bulk Structure of Segmented Poly(ether urethanes) with Perfluoro Chain Extenders. 4. Role of Hydrogen Bonding on Thermal Transitions, *Macromolecules*, 23, 1990, 4351-4356

- <sup>9</sup> T. O. Ahn, K. T. Han, H. M. Jeong, S. W. Lee, Miscibility of Thermoplastic Polyurethane Elastomers with Chlorine-Containing Polymers, *Polym. Int.*, 29, 1990, 115-120
- <sup>10</sup> F. Xiao, D. Shen, X. Zhang, S. Hu, M. Xu, Studies on the Morphology of Blends of Poly(vinyl chloride) and Segmented Polyurethanes, *Polymer*, 28, 1987, 2335-2345
- <sup>11</sup> A. Koscielcka, Chlorinated Polyethylene as Modifier of Thermal Stability of Polyurethane, *Eur. Polym. J.*, 29, 1993, 23-26
- <sup>12</sup> M. Iskandar, C. Tran, J. E. McGrath, Thermal, Mechanical and Spectroscopic Studies of Linear Segmented Polyurethane Blends. 2. Blends of Polyester Urethanes with a Styrene/Acrylonitrile Copolymer, *Polym. Prepr.*, 24, 1983, 126-129
- <sup>13</sup> M. Rätzch, G. Haudel, G. Pompe, E. Meyer, Interactions Between Polymers, *J. Macromol. Sci.*, 27, 1990, 1631-1655
- <sup>14</sup> B. Žerjal, V. Musil, I. Šmit, Ž. Jelčić, T. Malavašič, Structure-Property Relationships in Polyurethane-Poly (styrene-co-acrylonitrile) Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1993, 719-727
- <sup>15</sup> B. Žerjal, V. Musil, Ž. Jelčić, I. Šmit, T. Malavašič, Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Blends and Copolymers of Styrene and Acrylonitrile, *Int. Polym. Proc. VII*, 2, 1992, 123-126