

Študij morfologije prepletenih polimernih mrež z vrstično elektronsko mikroskopijo

The Morphology of Interpenetrating Polymer Networks Studied by Scanning Electron Microscopy

A. Anžlovar¹, I. Anžur, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) smo študirali vplive koncentracije funkcionalnih skupin in molske mase polimernih komponent na morfologijo prepletenih polimernih mrež. Ugotovitve smo primerjali z rezultati diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC).

Ključne besede: prepletene polimerne mreže (IPN), funkcionalne skupine, vrstična elektronska mikroskopija - SEM

The influence of the concentration of functional groups and of the average molecular weight of polymer component on the morphology of IPN were studied by scanning electron microscopy (SEM). Findings were correlated with the results of differential scanning calorimetry (DSC).

Key words: interpenetrating polymer networks (IPN), functional groups, scanning electron microscopy - SEM

1 Uvod

Prepletene polimerne mreže (IPN) so zmesi dveh ali več različnih zamreženih polimerov z omejenim ločevanjem faz in brez kovalentnih vezi med njimi^{1,2}. Prepletana polimerizacija omogoča mešanje sicer nemešljivih polimerov in na ta način omogoča pripravo novih materialov z zanimivimi kombinacijami lastnosti^{3,4}. Prepletene polimerne mreže, sintetizirane po uveljavljenih postopkih (zaporedna ali vzporedna polimerizacija), zaradi prisotnosti hlapnih monomerov niso primerne za premazna sredstva. Kot alternativo omenjenim postopkom lahko IPN pripravimo iz predpolimerov z nizko molsko maso in se s tem izognemo lahkolapnim monomerom. Termodinamično nekompatibilnost predpolimerov lahko izboljšamo z vgraditvijo funkcionalnih skupin v polimerne verige⁵⁻⁸. V našem primeru smo v ta namen vgradili v poliuretanski (PU) predpolimer karboksilne, v metakrilni (PM) kopolimer pa terciarne aminske skupine⁵.

Morfologija prepletenih polimernih mrež je zelo pomembna, ker so od nje odvisne ostale lastnosti IPN. Poleg modulov in steklastega prehoda, lahko za študij morfologije uporabimo tudi vrstično oz. presežno elektronsko mikroskopijo^{9,10}. Ker elektronska mikroskopija nazorno prikaže porazdelitve faz in tako daje pomembne podatke o morfologiji¹⁰, smo jo tudi mi uporabili za študij morfologije prepletenih polimernih mrež na osnovi funkcionalnih predpolimerov.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali:

- PU predpolimeri z vgrajenimi karboksilnimi skupinami
- PM kopolimeri z vgrajenimi terciarnimi aaminskimi skupinami

Sinteze polimernih komponent in postopek priprave plasti prepletenih polimernih mrež so opisani v literaturi¹¹.

2.2 Določevanje morfologije

Temperature steklastega prehoda (T_g) in spremembe specifične toplote (ΔC_p) smo ugotovili iz DSC krivulj, ki smo jih posneli s kalorimetrom Perkin-Elmer DSC-7 s hitrostjo segrevanja 20°C/min. Primerjali smo T_g čistih komponent in prepletenih mrež ter na osnovi njihovih razlik sklepali na porazdelitev faz v IPN.

Vzorci, pretrgane na dinamometru smo napršili z zlatom in posneli elektronske mikrofografije na vrstičnem elektronskem mikroskopu JEOL JSM T-220 pri pospeševalni napetosti 10 oz. 15 kV ter tisočkratni povečavi z detektorjem za sekundarne elektrone.

Po drugem postopku smo vzorce IPN prerezali z britvico, jih kontrastirali z OsO₄ in naparili z ogljikom. Mikrofografije smo posneli na vrstičnem elektronskem mikroskopu JEOL JSM 840 A v tehniki odbitih elektronov pri pospeševalni napetosti 15 kV^{12,13}.

3 Rezultati

Temperature steklastega prehoda za vzorce IPN z različnimi koncentracijami funkcionalnih skupin (M_n je v območju od 9000 do 12000) so zbrane v tabeli 1, mikrofografije njihovih pretrgov pa so prikazane na slikah 1a-

¹ Dr. Alojz ANŽLOVAR, dipl.inž.kem.tehn.
Kemijski inštitut, Ljubljana
Hajdrihova 19, 1115 Ljubljana, Slovenija

d. Rezultati meritev z DSC so že bili objavljeni¹¹, vendar pa jih zaradi primerjave z mikrofografijami in boljše preglednosti navajamo še enkrat.

Tabela 1: T_g komponente PM v odvisnosti od koncentracije funkcionalnih skupin pred mešanjem in po njem

Table 1: T_g of PM component as a function of the concentration of functional groups before and after mixing

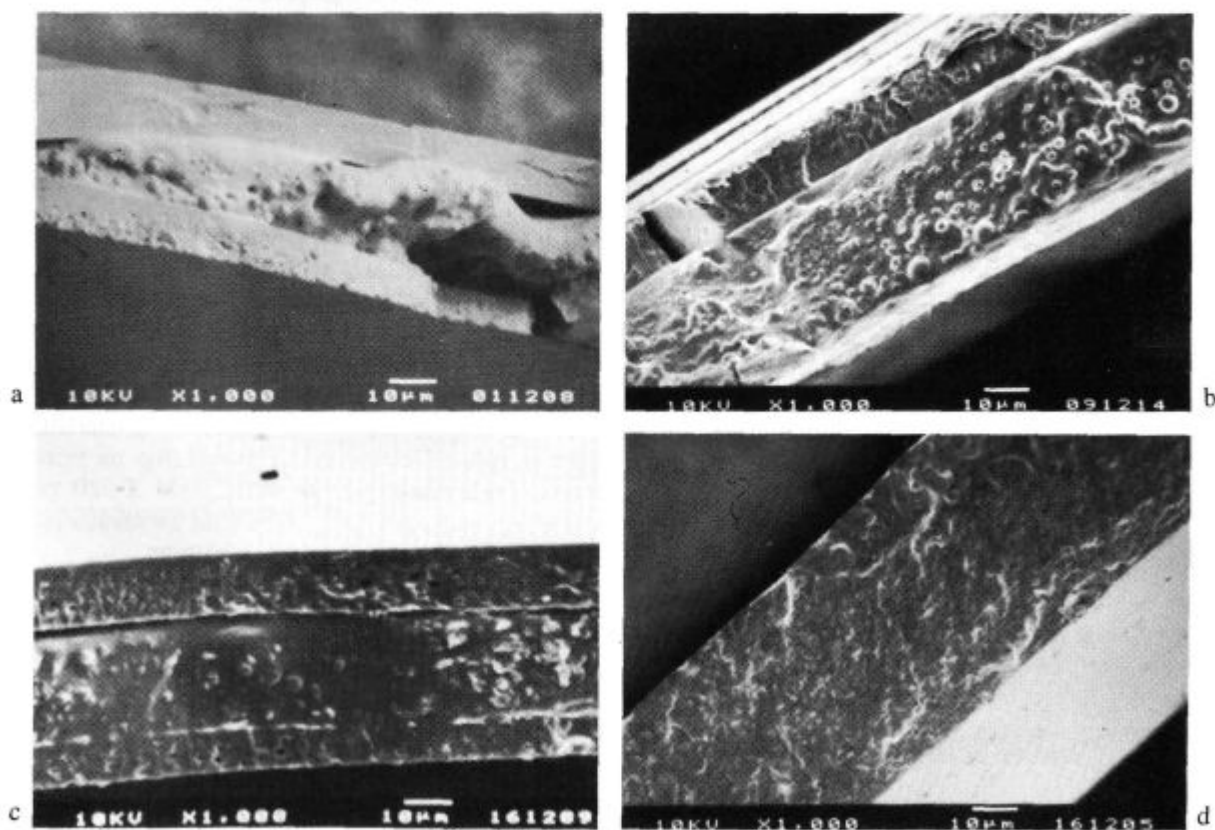
Koncentracija funkcionalnih skupin (mmol/g)	T_g polimetakrilne komponente pred mešanjem ($^{\circ}\text{C}$)	T_g polimetakrilne komponente v IPN ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)
0	94	96	2
0,05	94	96	2
0,15	94	90	-4
0,25	94	78	-16
0,35	94	80	-12
0,45	94	81	-13

S povečevanjem koncentracije funkcionalnih skupin se znižuje T_g komponente PM, kar pripisujemo mešanju s trdimi segmenti PU¹¹. Tudi primerjava elektronskih mikrofografij (slika 1a-d) kaže, da se s povečevanjem koncentracije funkcionalnih skupin zmanjšuje ločevanje faz. Vzorec IPN, sintetiziran iz predpolimerov brez funkcionalnih skupin, (slika 1a) se celo popolnoma razsloji. Na sliki je jasno viden ločen elastični poliuretanski srednji sloj in bolj krhki zunanji plasti, v katerih prevladuje

polimetakrilna (PM) komponenta. Te ugotovitve so v skladu z rezultati analize DSC (tabela 1).

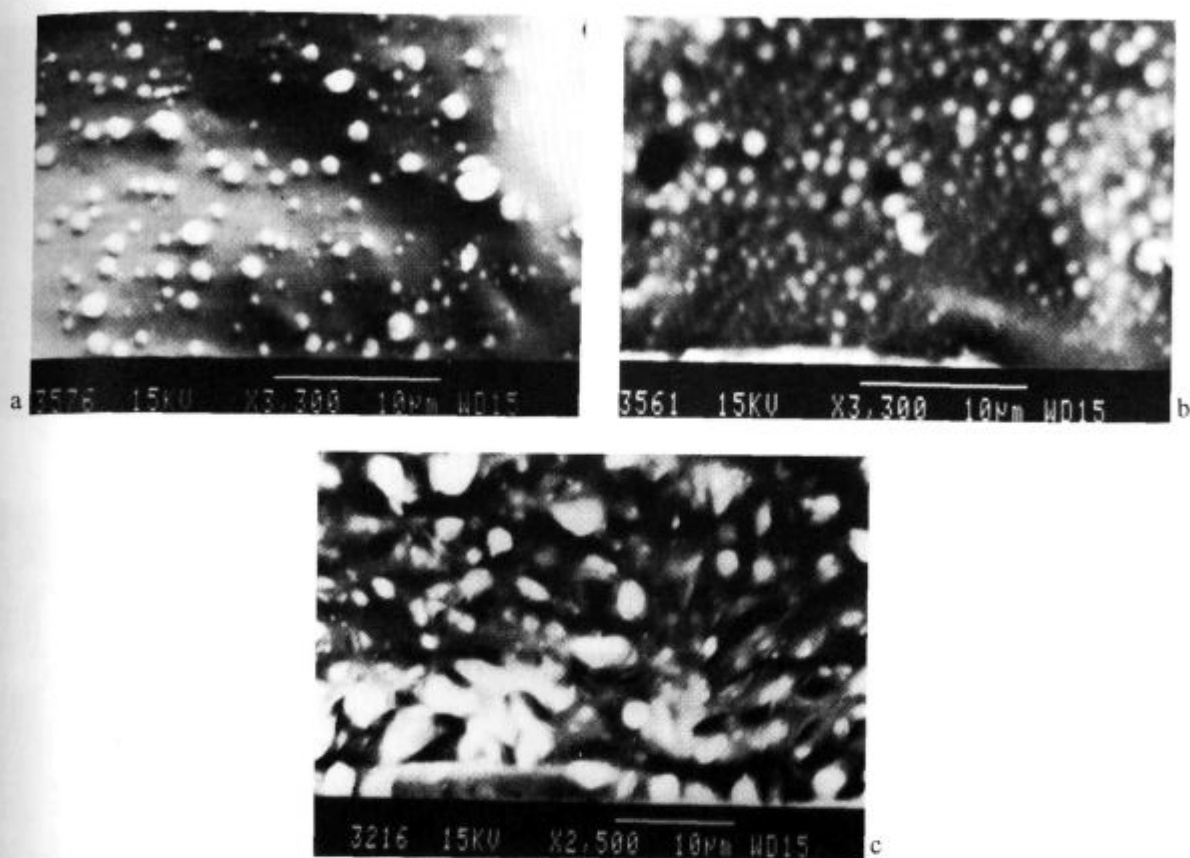
Mikrofografije prereзов IPN, kontrastiranih z OsO_4 , ki se veže na uretansko skupino komponente PU in ne na polimetakrilat¹⁴, kažejo svetlejša področja, kjer je visoka koncentracija OsO_4 oziroma uretanskih skupin, kot porazdelitev uretanskih skupin v vzorcu. Primerjava mikrofografij z OsO_4 kontrastiranih prereзов (slika 2b) in pretrgov (slika 2a) pokaže, da lahko iz prvih dobimo tudi informacijo o velikosti delcev. Primerjava mikrofografij vzorcev z 0,25 (slika 2c) in 0,35 (slika 2b) mmol funkcionalnih skupin na gram polimera pokaže, da je slednji precej bolj homogen kar je v skladu z drugimi rezultati.

Z namenom, da bi izboljšali kompatibilnost komponent PU in PM, smo spreminjali tudi povprečja molske mase ene in druge komponente. Temperature steklastega prehoda (tabela 2) IPN, pripravljenih iz polimernih komponent z 0,25 mmol funkcionalnih skupin na gram polimera, ne kažejo večjih sprememb. To pomeni, da zmanjšanje povprečij molske mase predpolimerov ne izboljša mešljivosti. Elektronske mikrofografije teh vzorcev IPN so prikazane na slikah 3a-d. Mikrofografije pretrgov in z OsO_4 kontrastiranih prereзов kažejo močnejše ločevanje faz kot pri vzorcih IPN iz predpolimerov z višjimi povprečji molskih mas (slika 1d in 2c), kar potrjuje zaključke na osnovi izmerjenih sprememb T_g . Tudi v



Slika 1: Elektronske mikrofografije pretrgov vzorcev IPN z različnimi koncentracijami funkcionalnih skupin (povečava 1000x): a) 0,0 mmol/g, b) 0,15 mmol/g, c) 0,25 mmol/g, d) 0,45 mmol/g

Figure 1: Electron micrographs of IPN samples with different concentrations of functional groups (magnification 1000x): a) 0,0 mmol/g, b) 0,15 mmol/g, c) 0,25 mmol/g, d) 0,45 mmol/g



Slika 2: Elektronske mikrofografije prerezov vzorcev IPN; različne tehnike priprave in snemanja: a) IPN vzorec, napršen z Au (sekundarni elektroni, 0,35 mmol funkc. sk./g); b) IPN vzorec napršen z C (odbiti elektroni, 0,35 mmol funkc. sk./g); c) IPN vzorec napršen z C (odbiti elektroni, 0,25 mmol funkc. sk./g)

Figure 2: Electron micrographies of cross-sections of IPN samples with different techniques of preparation: a) IPN sample, coated with Au (secondary electrons, 0,35 mmol of funct. groups/g); b) IPN sample, coated with C (backscattered electrons, 0,35 mmol of funct. groups/g); c) IPN sample, coated with C (backscattered electrons, 0,25 mmol of funct. groups/g)

tem primeru dajejo mikrofografije prerezov, kontrastiranih z OsO_4 (slike 3b, d, f), jasnejšo sliko o ločevanju faz in velikosti delcev.

Tabela 2: T_g polimetakrilne komponente v IPN v odvisnosti od številčnega povprečja molske mase (M_n) komponent PU in PM (0,25 mmol funkcionalnih skupin / g polimera)

Table 2: T_g of acrylic component in IPN as a function of the number average molecular weight (M_n) of PU and of PM component (0,25 mmol of functional groups / g polymer)

M_n polimetakrilne komponente ^a g/mol	T_g pred mešanjem °C	T_g v IPN °C	ΔT_g °C
4600	76	78	2
7100	88	88	0
10100	94	90	-4
20000	98	99	1
M_n polimetakrilne komponente ^b g/mol	T_g pred mešanjem °C	T_g v IPN °C	ΔT_g °C
3700	76	78	2
6600	76	77	1
9700	76	78,5	2,5

^a: M_n poliuretanskega predpolimera = 3700

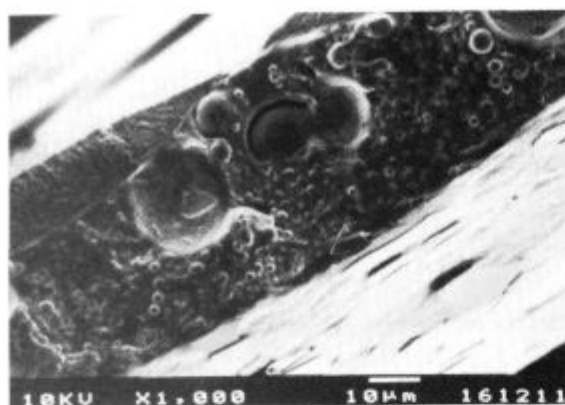
^b: M_n polimetakrilnega kopolimera = 4600

Izrazitejšega ločevanja faz pri vzorcih IPN, sintetiziranih iz komponent z nižjim povprečjem molske mase,

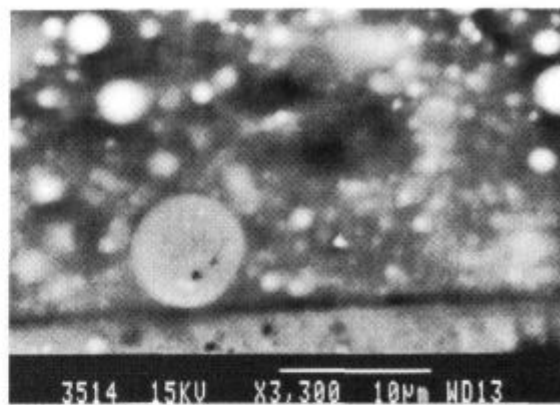
nismo pričakovali, je pa najverjetneje posledica večje gibljivosti polimernih molekul zaradi nižje viskoznosti. Zhou¹⁵ namreč pripisuje boljšo mešljivost polimernih komponent z višjim povprečjem molske mase prav zmanjšani gibljivosti molekul oziroma povečani viskoznosti.

4 Ugotovitve

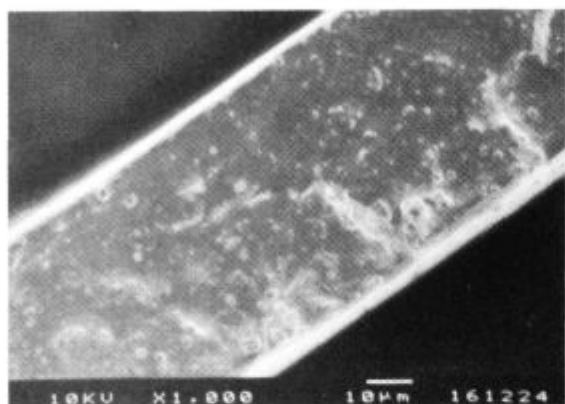
Morfologijo sintetiziranih prepletenih polimernih mrež smo študirali z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Iz primerjave elektronskih mikrofografij in sprememb temperature steklastega prehoda smo ugotovili, da je vrstična elektronska mikroskopija v povezavi z diferenčno dinamično kalorimetrijo primerna metoda za študij morfologije IPN. Mikrofografije prerezov, kontrastiranih z OsO_4 , dajejo več informacije o porazdelitvi faz in velikosti delcev glede na mikrofografije pretzgov, napršenih z zlatom. Elektronske mikrofografije kažejo tudi, da je po predlaganem postopku sinteze možno pripraviti IPN z velikostjo delcev nad 1 μ .



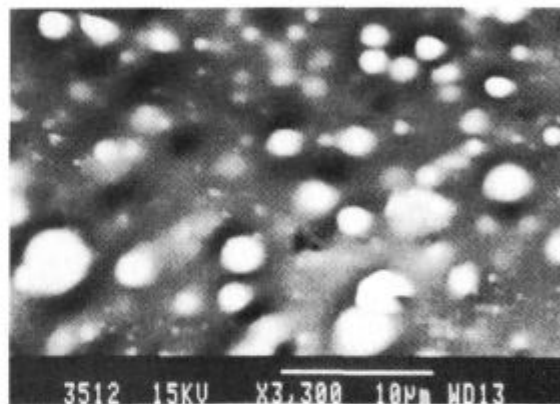
a) M_n PU = 3700, M_n PM = 4600



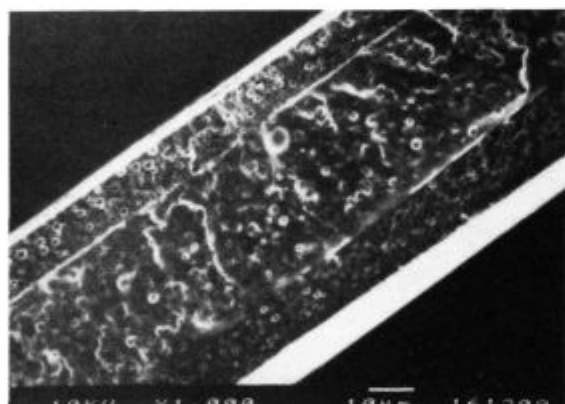
b) M_n PU = 3700, M_n PM = 4600



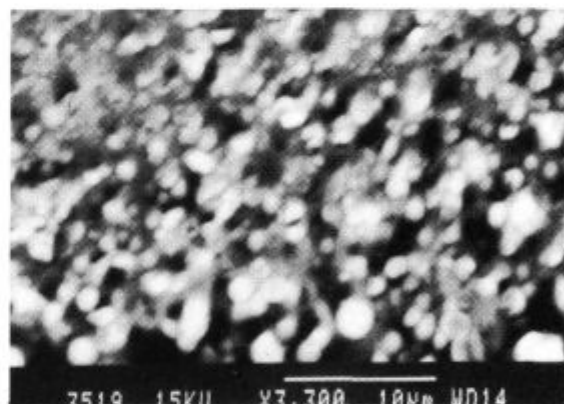
c) M_n PU = 9700, M_n PM = 4600



d) M_n PU = 9700, M_n PM = 4600



e) M_n PU = 3700, M_n PM = 10100



f) M_n PU = 3700, M_n PM = 10100

Slika 3: Elektronske mikrofografije pretrgov in prerezov vzorcev IPN - komponente z različnim številčnim povprečjem molske mase - M_n : a, c, e - pretrgi vzorci napršeni z zlatom; b, d, f - prerezani vzorci, kontrastirani z OsO_4 , naparjeni z ogljikom

Figure 3: Electron micrographies of ruptures and cross-sections of IPN samples - components with different number average molecular weight - M_n : a, c, e - ruptures, sputtered with gold; b, d, f - cross-sections, stained with OsO_4 , coated with carbon

Zahvala

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

5 Literatura

- ¹ H. L. Frisch, D. Klempner, K. C. Frisch, *Polym. Lett.*, 7, 1969, 775
- ² L. H. Sperling, D. W. Friedman, *J. Polym. Sci.*, A-2 7, 1969, 425
- ³ G. P. Belonovskaya, T. I. Borisova, L. S. Andrianova, J. D. Cheronova, Yu. V. Brestkin, L. V. Krasnev, E. V. Kruchnina, *Acta Polymerica*, 33, 1982, 246
- ⁴ S. Singh, H. L. Frisch, H. Ghiradella, *Macromolecules*, 23, 1990, 375
- ⁵ A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 497
- ⁶ D. Fox, R. Allen, Compatibility v: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges (Eds.), John Wiley & Sons, 3, 1985, 766
- ⁷ H. X. Xiao, K. C. Frisch, H. L. Frisch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21, 1983, 2547
- ⁸ S. Lu, E. M. Pearce, T. K. Kwei, *Polymer*, 36, 1995, 2435
- ⁹ D. Klempner, L. Berkowski, Interpenetrating Polymer Networks in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, H. F. Mark, N. M. Bikales, G. C. Overberger, G. Menges (Eds.), John Wiley & Sons, 8, 1985, 297
- ¹⁰ D. A. Thomas, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 60, 1974, 198
- ¹¹ A. Anžlovar, I. Anžur, T. Malavašič, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1994, 227
- ¹² I. Frischinger, S. Dirlikov, Two-Phase Interpenetrating Epoxy Thermosets That Contain Epoxidised Triglyceride Oils - Part I v: *Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klempner, L. H. Sperling, L. A. Utracki (eds.), ACS Symposium Series, 239, 1994, 517
- ¹³ I. Frischinger, S. Dirlikov, Two-Phase Interpenetrating Epoxy Thermosets That Contain Epoxidised Triglyceride Oils - Part II in *Interpenetrating Polymer Networks*, D. Klempner, L. H. Sperling, L. A. Utracki (eds.), ACS Symposium Series 239, 1994, 539
- ¹⁴ S. C. Kim, D. Klempner, K. C. Frisch, W. Radigan, H. L. Frisch, *Macromolecules*, 9, 1976, 259
- ¹⁵ P. Zhou, X. Chen, H. L. Frisch, Z. Zhou, J. Rider, G. E. Wnek, *Macromolecules*, 25, 1992, 7334