

Prepletene polimerne mreže iz poliuretanov in poliakrilatov

Interpenetrating Polymer Networks from Polyurethanes and Polyacrylates

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

Sintetizirali smo poliuretanske anionomere, poliakrilne kationomere in njihove prepletene mreže. Z IR spektroskopijo in DSC kalorimetrijo smo sledili zamreževanje, z DSC in SEM pa smo poskušali določiti morfologijo sintetiziranih polimernih mrež.

Ključne besede: prepletene polimerne mreže, poliuretanski anionomeri, poliakrilni kationomeri, zamreževanje, morfologija

Polyurethane anionomers, polyacrylic cationomers and their interpenetrating networks were synthesised. Crosslinking reactions were studied by IR spectroscopy and DSC calorimetry. An attempt was made to elucidate the morphology by DSC and SEM.

Key words: interpenetrating polymer network, polyurethane anionomers, polyacrylic cationomers, crosslinking, morphology

1 Uvod

Prepletene polimerne mreže (IPN) so zmes dveh ali več vrst zamreženih polimerov, od katerih je najmanj ena sintetizirana ali zamrežena v prisotnosti druge¹. Pri takih zmesih je ločevanje faz manj izrazito kot pri zmesih polimerov, pripravljenih z mehanskim mešanjem (blendi)². S spreminjanjem sestave, zamreženja in drugih parametrov lahko kontroliramo spreminjamo morfologijo in lastnosti nastalih materialov³.

Pri sintezi prepletenih polimernih mrež je največji problem termodinamična nekompatibilnost, oziroma nemešljivost različnih polimerov, ki je posledica le nezatnega povečanja entropije pri mešanju polimerov. Entalpije mešanja so običajno pozitivne oziroma blizu ničle, lahko pa so tudi negativne, če so prisotne dodatne interakcije⁴. Z vgrajevanjem ionskih skupin nasprotnega naboja v polimere, ki jih mešamo, izboljšamo mešljivost in zmanjšamo ločevanje faz, lastnosti takih materialov so boljše^{5,6}.

Namen našega dela je bil sintetizirati prepletene polimerne mreže na osnovi ionskih predpolimerov in raziskati vplive vgrajenih ionskih skupin na njihovo morfologijo.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

- Polimerne komponente:

PU anionomere-(PUa) (monomerna sestava: politetramilenoksid-PTMO, izoforondiizocian-IPDI, di-

metilolpropionska kislina-DMPK, butandiol-BD) smo sintetizirali po standardnem postopku⁷ preko predpolimera, akrilne kationomere-(PAk) (sestava: etil akrilat-EA, dimetilaminoetil akrilat-DMAEM) pa v raztopini po mehanizmu radikalne verižne polimerizacije. Določili smo jim suho snov in povprečna molskih mas. Podatki o sintetiziranih polimerih so v **tabeli 1**.

- Zamreževala:

1,3,5 - tris (izocianatoheksametil) izocianurat - Desmodur DA (DDA), tehnični, Bayer, Etilenglikoldimetakrilat (EGDMA), pract., Fluka

- Inicijator:

Azobisisobutironitril (AIBN), purum, Fluka

2.2 Postopki

Polimerne mešanice, pri katerih je bilo molsko razmerje med karboksilnimi skupinami poliuretanov in terciarnimi aminske skupinami poliakrilatov 1:1, smo mešali ročno (A) in z mešalom (B). Dodali smo preračunano količino zamreževala za PUa (DDA) in PAk (EGDMA) ter inicijator (AIBN). Filme smo vlili na silikonizirano polipropilensko folijo in na steklo in jih sušili na zraku najmanj en teden, nato smo jih sušili še v vakuumskem sušilniku pri tlaku 80 kPa 3,5 ure pri sobni temperaturi, da smo odstranili ostanke topila. Prepletene polimerne mreže smo pripravili s segrevanjem filmov v sušilniku pri temperaturi 75°C 3 ure. Med postopkom zamreževanja potekata istočasno dve reakciji, radikalna reakcija zamreževanja poliakrilata z EGDMA in adicija DDA na OH skupine poliuretana.

2.3 Instrumentalne metode

- **Gelska izključitvena kromatografija (SEC)**
Določevali smo povprečja molskih mas (M_w , M_n) sintetiziranih polimerov.
- **Infrardeča spektroskopija (IR)**
Spremljali smo potek sinteze in sledili reakcije zamreževanja posameznih polimernih komponent (aparati Perkin Elmer 1420) Zamreženje polimernih mešanic smo spremljali v visokotemperaturni celici (aparati Perkin Elmer FTIR 1725X).
- **Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)**
Sledili smo zamreževanje PAK in določali morfologijo prepletenih polimernih mrež. T_g polimernih komponent, polimernih zmesi in prepletenih polimernih mrež smo določali na aparatu Perkin Elmer DSC-7 (temperaturno območje od - 80°C do 100°C, hitrost segrevanja 20°C/min).
- **Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)**
Morfologijo smo opredeljevali tudi z vrstično elektronsko mikroskopijo (aparati Bausch & Lomb NanoLab 2100). Filme smo ohladili v tekočem dušiku in jih prelomili. Lomljene površine smo metalizirali z zlitino zlata in paladija.
- **Jedrsko magnetna resonanca (NMR)**
Interakcije med PUa in PAK smo določali z 1H in ^{13}C NMR analizo polimernih komponent in njihovih zmesi (aparati Varian VXR - 300).

3 Rezultati

Podatki o sintetiziranih PUa in PAK so v **tabeli 1**, v **tabeli 2** pa so navedene sestave polimernih mešanic ter količine zamreževal in iniciatorja. Filmi polimernih mešanic in

prepletenih polimernih mrež so neprozorni, lepljivi, zelo raztegljivi in izredno mehki. Lepljivost je posledica neustrezne monomerne sestave PAK.

Primerjava 1H NMR spektrov polimernih komponent PUa-8 in PAK-9 ter njune zmesi pokaže, da se signal $-N-(CH_2)_2$ skupine dimetilaminoetil metakrilata pri 2,3 ppm v spektru zmesi razširi in zniža. Primerjava ^{13}C NMR spektrov komponent in njune zmesi pokaže, da v spektru zmesi izgine signal pri 41,3 ppm, ki pripada navedeni skupini v PAK. To kaže, da v zmesi potече reakcija izmenjave protona med COOH skupinami PUa in terciarnimi amskimi skupinami PAK, posledica so interakcije med PUa in PAK.

Zamreženju PUa smo sledili z določanjem relativnih intenzitet NCO traku in ugotovili najvišjo stopnjo zamreženja pri segrevanju filma 90 min pri 50°C (**Tabela 3**).

Zamreženje PAK smo proučevali s sledenjem intenzitete signalov dvojnih vezi pri valovnem številu 1640 cm^{-1} in 950 cm^{-1} . **Slika 1** kaže IR spektre PAK-6, ki smo ga zamreževali pod različnimi pogoji. Po segrevanju 3 ure na 85°C trakova dvojnih vezi izgineta.

DSC analiza poteka zamreženja PAK-6 z 10% EGDMA pri 70°C in 80°C je pokazala, da zamreženje pri 80°C potече že v 1 uri (**slika 2**).

Zamreženje polimernih mešanic v temperaturni celici pri 70°C smo sledili s FTIR (**slika 3**). Intenziteta NCO traku se s časom segrevanja zmanjšuje, po 2,5 urah se ne spreminja več. NCO trak ne izgine popolnoma zaradi presežne količine dodanega DDA.

Tabela 1: Sinteza poliuretanskih anionomerov (PUa) in kationskih akrilnih kopolimerov (PAk)

Table 1: Synthesis of polyurethane anionomers (PUa) and polyacrylic cationomers (PAk)

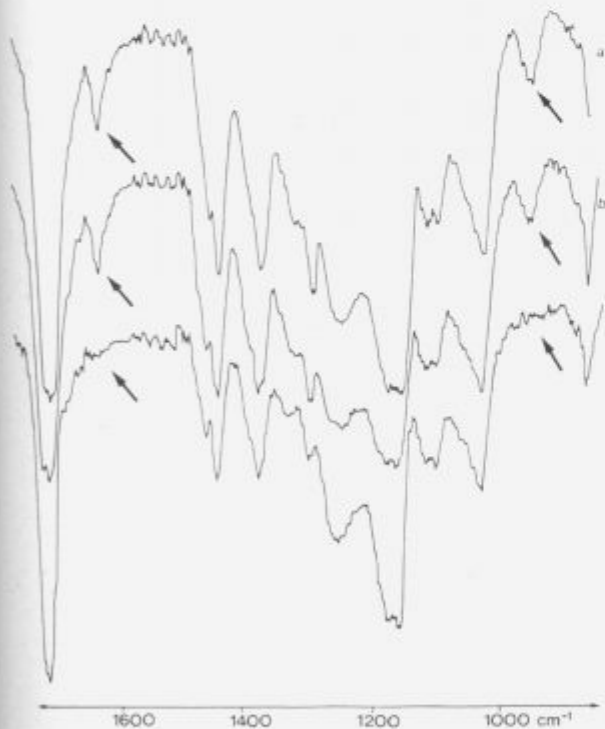
Oznaka sinteze	Delež ionskih skupin mekv/100g polim.	Suha snov %	Povprečja molskih mas g/mol		
			M_w	M_n	M_w/M_n
PUa-1	0	50,1	30700	9700	3,2
PUa-2	5	51,0	25800	8300	3,1
PUa-3	15	54,1	24200	7900	3,1
PUa-4	25	55,3	21300	7100	3,0
PUa-5	25	54,1	25100	7900	3,2
PUa-6	35	55,1	22200	7000	3,2
PUa-7	45	52,0	18000	5900	3,1
PUa-8	45	52,1	21300	6800	3,1
PAk-1	0	49,4	365000	136000	2,7
PAk-2	5,0	42,6	96000	6000	16,0
PAk-3	5,0	53,5	110000	9700	11,3
PAk-4	13,7	56,6	98100	6000	16,3
PAk-5	22,6	41,7	30200	3100	9,8
PAk-6	22,6	47,5	69400	4300	16,3
PAk-7	24,8	39,6	88700	8200	10,8
PAk-8	31,8	53,6	71500	4700	15,1
PAk-9	41,0	49,2	54800	3700	14,7

Tabela 2: Sestava polimernih zmesi
Table 2: The composition of polymer mixtures

Oznaka prepletene polimerne mreže	Oznaka PUa	Oznaka PAk	Polimerna komponenta		Zamreževalo		Iniciator AIBN m. %
			PUa m. %	PAk m. %	DDA m. %	EGDMA m. %	
IPN-1A	PUa-1	PAk-1	47,3	48,0	0,009	0,03	0,015
IPN-2A	PUa-3	PAk-4	45,1	49,0	0,008	0,03	0,017
IPN-3A	PUa-5	PAk-5	37,6	58,8	0,004	0,02	0,010
IPN-4A	PUa-7	PAk-9	42,0	52,2	0,009	0,03	0,016
IPN-5B	PUa-5	PAk-7	38,0	57,3	0,007	0,026	0,013
IPN-6B	PUa-4	PAk-6	41,8	53,8	0,024	0,0125	0,006
IPN-7B	PUa-4	PAk-5	39,4	57,4	0,0135	0,012	0,006
IPN-8B	PUa-7	PAk-9	42,9	53,8	0,015	0,012	0,006

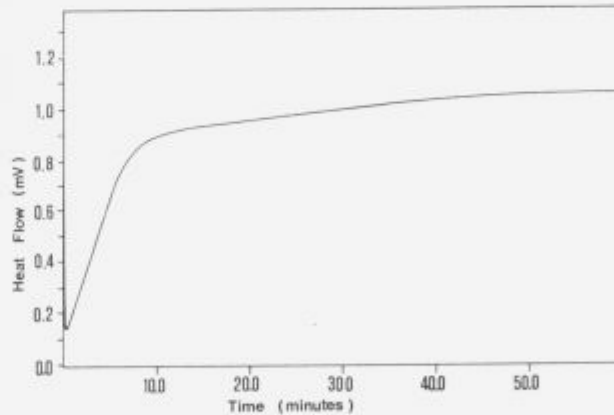
Tabela 3: Sprememba razmerja NCO trak/etrski trak med zamreževanjem vzorca PUa-5

potek zamreženja	razmerje NCO / etrski trak
takoj po vmešanju zamreževala	0,36
20 ur na sobni temperaturi	0,20
segrevanje pri 50°C 90 min.	0,125



Slika 1: IR spektri pri zamreževanju poliakrilnega kationomera PAK-6 z 10% EGDMA: a) takoj po mešanju, b) po 24h na sobni temperaturi, c) po 3 urnem segrevanju pri 85 °C

Figure 1: IR spectra during crosslinking of polyacrylic cationomer PAK-6 with 10% EGDMA: a) immediately after mixing, b) after 24h at room temperature, c) after 3 hours at 85 °C

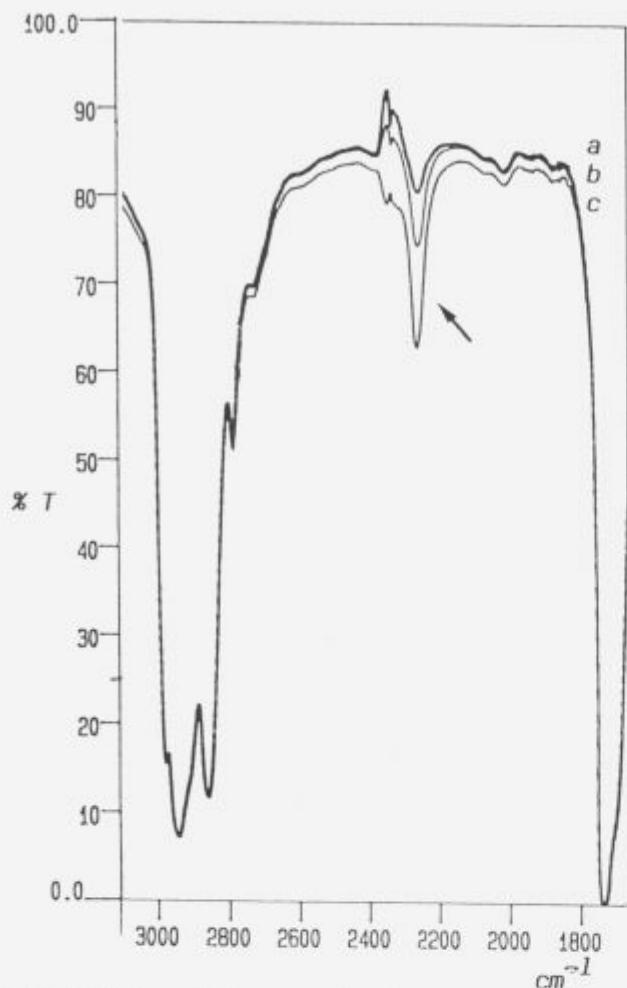


Slika 2: DSC krivulja zamreževanja poliakrilnega kationomera PAK-6 z 10% EGDMA pri 80°C

Figure 2: DSC curve of crosslinking reaction of polyacrylic cationomer PAK-6 with 10% EGDMA at 80°C

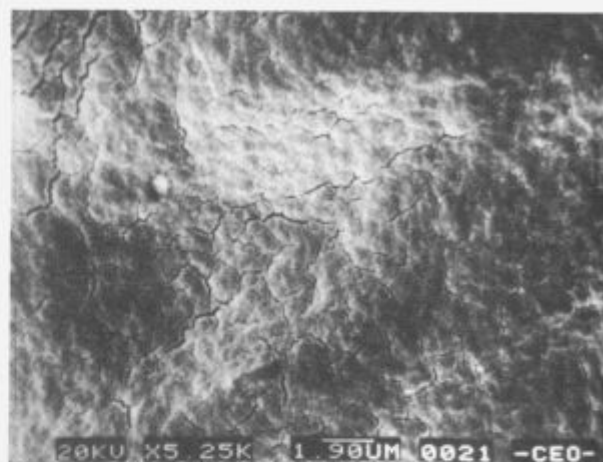
Na osnovi IR in DSC meritev smo ugotovili, da zamreženje v temperaturnem območju 70 - 80°C poteče že v treh urah.

Z DSC izmerjene T_g posameznih polimernih komponent, polimernih mešanic in prepletene polimerne mreže so v tabeli 4. Z izjemo IPN-2A in IPN-7B smo mešanicam in



Slika 3: FTIR spektri pri zamreževanju polimerne mešanice IPN-3A pri 70 °C: a) 10 min po mešanju, b) po 70 min segrevanja, c) po 140 min segrevanja

Figure 3: FTIR spectra during crosslinking reaction of polymer mixture IPN-3A at 70 °C: a) 10 min after mixing, b) after 70 min at 70 °C, c) after 140 min at 70 °C



Slika 4: SEM mikrografija vzorca IPN-7B (povečava 5000×)

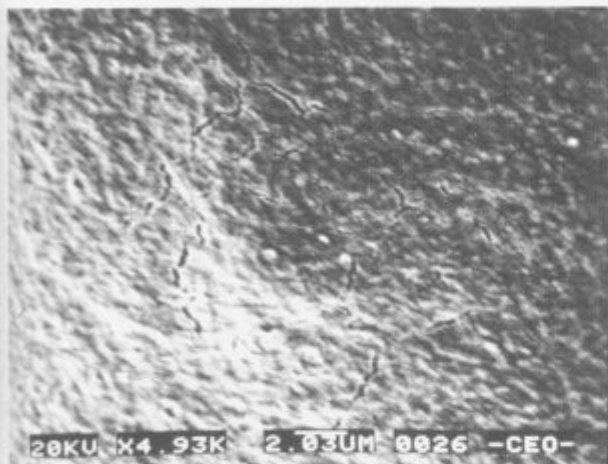
Figure 4: SEM micrography of sample IPN-7B (magnification 5000×)

mrežam določili po dva T_g , ki sta enaka T_g polimernih komponent, kar kaže na slabo kompatibilnost uporabljenih polimerov. Pri polimernih mrežah s fino morfologijo dobimo namreč en sam T_g , ki ga lahko predhodno izračunamo po enačbi: $1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$, (w_1 in w_2 sta masna deleža polimernih komponent, T_{g1} in T_{g2} pa njuna T_g).

Elektronski mikrografiji prepleteneh polimernih mrež vzorcev IPN-7B in IPN-8B pri povečavi 5000× sta na slikah 4 in 5. Morfologija prepleteneh polimernih mrež ni jasno vidna. Ocenjujemo pa, da je velikost delcev v strukturi prepleteneh mrež od 1 do 10 μ .

Tabela 4: T_g polimernih komponent, polimernih mešanic in prepleteneh polimernih mrež
Table 4: T_g of polymer components, polymer mixtures and interpenetrating polymer networks

Prepletene polimerne mreže	Oznaka PUa	Oznaka PAK	T_{g2} PUa K	T_{g1} PAK K	T_g polimernih mešanic		T_g prepleteneh polimernih mrež	
					T_{g1} K	T_{g2} K	T_{g1} K	T_{g2} K
IPN-1A	PUa-1	PAk-1	270.8	259.6			253.1	258.4
IPN-2A	PUa-3	PAk-4	285.4	261.4			249.5	-
IPN-3A	PUa-5	PAk-5	-	260.1			257.0	293.1
IPN-4A	PUa-7	PAk-9	295.2	260.6			256.9	287.5
IPN-5B	PUa-5	PAk-7	-	258.2			257.0	298.5
IPN-6B	PUa-4	PAk-6	285.1	259.7	257.9	295.3	260.3	283.1
IPN-7B	PUa-4	PAk-5	285.1	260.1	254.7	287.8	258.7	-
IPN-8B	PUa-7	PAk-9	295.2	260.6	257.5	285.4	256.8	288.5



Slika 5: SEM mikrografija vzorca IPN-8B (povečava 5000x)

Figure 5: SEM micrograph of sample IPN-8B (magnification 5000x)

- ⁶ E.F.Cassidy, H.X.Xiao, K.C.Frisch, H.L.Frisch, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22 (1984) 1851
- ⁷ R.E.Tirpak, P.H.Markusch, J. Coat. Technol., 58 (1986) 49
- ⁸ D.Klempner, 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, 1985, Vol. 8, 298

5 Zaključki

Izmerjene temperature steklastega prehoda in mikrografije prepletenih polimernih mrež kažejo, da je kljub visokim koncentracijam ionskih skupin in dokazanim interakcijam med polimeroma, kompatibilnost izbranih polimernih komponent slaba. Ker je za dobro mešljivost pomembna tudi molska masa polimernih komponent, domnevamo, da je ta pri izbranih polimerih, posebno poliakrilatih, previsoka. Raziskave nadaljujemo z uvedbo poliakrilatov spremenjene sestave in vrednotenjem lastnosti prepletenih polimernih mrež.

6 Zahvala

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

7 Literatura

- ¹ L.H.Sperling, Source - Based Nomenclature for Polymer Blends, IPNs and Related Materials, Division of Polymer Chemistry Nomenclature Committee Document, 1984
- ² D.Klempner, 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, 1985 Vol. 8, 279
- ³ A.J.Curtis, M.J.Covitch, D.A.Thomas, L.H.Sperling, Polym. Eng. Sci. 12 (1972) 101
- ⁴ A.Patsis, H.X.Xiao, K.C.Frisch, S.Al-Khatib, J. Coat. Technol. 58 (743) (1986) 41
- ⁵ H.X.Xiao, K.C.Frisch, H.L.Frisch, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 22 (1984) 1035