

Vpliv dodatkov poliuretanskih ionomerov na vulkanizacijo matrik naravnega in akrilonitrilnega kavčuka ter vplivi matrike akrilonitrilnega vulkanizata na "in situ" poliadicije poliuretanskih ionomerov

Influence of Polyurethane Ionomers on Vulcanization of Natural and Nitrile Rubber Based Matrices and Influence of Nitrile Vulcanizates on "in situ" Polyaddition Reactions

Ilija Dimitrievski, Sava Kranj, Razvojno tehnološki institut, Škofjeloška 6, 64000 Kranj
Tatjana Malavašič, Kemijski institut, Hajdrihova 19, 61000 Ljubljana

Študirali smo vpliv poliuretanskih ionomerov na lastnosti mešanic in vulkanizatov z naravnim in akrilonitrilnim kavčukom, z ozirom na lastnosti, mešljivost in potek vulkanizacije. V delu eksperimentov smo poliuretanske ionomere sintetizirali "in situ" v matriki nitrilnega kavčuka.

Ključne besede: mešanice, vulkanizati, poliuretanski ionomeri, kavčuki, lastnosti, premreženje, poliadicija uretanov, NBR matrika

The blends of natural and nitrile rubber as well as their vulcanizates with polyurethane ionomers were prepared. In a series of experiments the polyurethane ionomers were synthesised "in situ" in the nitrile rubber matrix. The influence of the polyurethane ionomers on the properties and miscibility of the blends and on the course and kinetics of vulcanization were studied.

Key words: blends, vulcanizates, polyurethane ionomers, rubbers, properties, vulcanization, polyaddition of polyurethanes, NBR-matrix

1 Uvod

Raziskave na področju priprave novih polimernih materialov zelenih lastnosti z mešanjem in dodatno funkcionalizacijo obstoječih, so postale najbolj podprto področje razvoja polimerov in polimernih zlitin. Težišče raziskovalnega dela se je preusmerilo od iskanja parov mešljivih polimernih sistemov k iskanju poti, kako stabilizirati strukturo sicer med seboj najpogosteje nemešljivih sistemov. Uporaba "tretje" komponente, ki deluje kot kompatibilizator med dvema nemešljivima polimeroma, ki je v praksi že dolgo znana, s funkcionalizacijo osnovnih polimerov, dobiva nov pomen. Poliuretani in poliuretanski ionomeri, še posebej, če so premreženi, so poznani po dobri obstojnosti na olje in mehansko obrabo. Po strukturi so kompleksni materiali sestavljeni iz mehkih in trdih segmentov, ki so lahko liofilni ali liofobni, neionski, anionski ali kationski, ter kot taki predstavljajo potencialno tretjo komponento oz. gradnik za funkcionalizacijo masovnih polimerov npr. elastomerov. Zato smo se lotili sistematične priprave mešanic in vulkanizatov naravnega in akrilonitrilnega kavčuka z raztopinsko sintetiziranimi linearnimi poliuretanskimi ionomeri in študirali vplive na potek vulkanizacije. V naslednji stopnji smo pripravili mešanice akrilonitrilnega kavčuka s komponentami za sintezo poliuretanskih ionomerov "in situ".

2 Teoretske osnove

Uretanske reakcije

Linearni (termoplastični) poliuretani nastajajo z reakcijo med dioli in diizocianati:¹



uretanska skupina

Premrežene produkte dobimo z uporabo vsaj ene trifunkcionalne komponente ali z reakcijo med diizocianati in nastalo uretansko skupino ob tvorbi allofonatov. Po Carver-ju in Hollingworthu² je poliuretanska reakcija 2. reda.^{3,4}

Premreževanje elastomerov - vulkanizacija

Reakcije premreženja elastomerov so prvega reda⁵, zato velja zveza:

$$dX/dt = k(1 - X) \quad (2)$$

X predstavlja razmerje med številom nastalih vezi v času t in številom vseh vezi. Ker je strižni modul oz. navor na reometru premo sorazmeren nastalim vezem, enačbo (2) lahko zapišemo tudi:

$$dX/dt = (M_H - M_L)^{-1} dM/dt \quad (3)$$

Pri tem sta M_L najnižja in M_H najvišja vrednost navora.

Mešljivost

Osnovno enačbo za Gibbsovo prosto energijo mešanja lahko zapišemo tudi drugače⁶:

$$\frac{\Delta G_M}{kT} = \frac{V}{V_r} v_1 v_2 \chi_{12} \left(1 - \frac{2}{z}\right) + N_c \left[v_1 \ln v_1 + v_2 \ln v_2 \right] \quad (4)$$

V enačbi (4) V predstavlja volumen vzorca - običajno vzamemo 1 cm^3 , V_r - referenčni volumen ene celice v prostorski matriki, z koordinacijsko število (6 do 12) in N_c število celic monomernih enot na 1 cm^3 . V slučaju polimerne mešanice dveh polimerov gre interakcijski parameter $\chi_{12} \rightarrow 0$ in velja zveza:

$$\chi_{int} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{x_1^{0.5}} + \frac{1}{x_2^{0.5}} \right]^2,$$

pri čemer x pomeni stopnjo polimerizacije. Drugi člen desne strani enačbe (4) je vedno negativen, dočim prvi predstavlja toploto mešanja ΔH_M , ki je lahko pozitivna ali negativna, odvisno od predznaka χ_{12} . Za polimerne sisteme je χ_{mes} vedno zelo majhna vrednost. Iz tega sledi, da je le zelo omejeno število mešanic termodinamsko stabilnih. Obenem enačba (4) predpostavlja, da ne pride do volumskih sprememb oz. gostote, ter zanemarljive velike razlike volumnov celic v matriki. To pomankljivost sta skušala popraviti Flory ter Sanchez s teorijo o tečenju z uporabo reduciranih parametrov.

Fazno ločevanje in kinetika

Polimerne mešanice so v večini primerov stabilne le v omejenih intervalih sestave - temperatura. Oba člena v enačbi (4) sta zelo majhna. Zadošča le majhna sprememba enega ali drugega, da pride do spremembe faznega diagrama. Poznamo dva osnovna mehanizma, po katerih se komponenti v nestabilnem sistemu začeta fazno ločevati:

- NG (nucleation and growth) je običajni mehanizem faznega ločevanja nasičenih raztopin. Nastajajoče okrogle domene rastejo s časom t .
- SD (spinodal decomposition) do katerega pride že pri zelo majhnih potencialnih razlikah, ob pozitivnem difuzijskem koeficientu. Izločena faza se ureja v cilindrični obliki.

Oba pojava sta lahko istočasna. Za začetno stanje izločanja sta Cahn in Hilliard predlagala naslednjo difuzijsko enačbo⁶:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = M \left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \Phi^2} \right) \nabla^2 \Phi - 2K \nabla^4 \Phi \right] \quad (5)$$

Φ predstavlja izločeno frakcijo, G prosto energijo, M gibljivostni koeficient, K koeficient energijskega gradienta sestave in proste energije.

3 Eksperimentalno delo

Pripravili smo tri serije mešanic in vulkanizatov iz naravnega kavčuka (NR), polibutadien-akrilo-nitrilnega kavčuka (NBR) in poliuretanskih ionomerov (PUI) in sicer:

- A. binarne mešanice in vulkanizate NR ali NBR z 0 - 43 phr PUI
- B. ternarne mešanice z razmerjem NR/NBR od 0 do 100 % in 10 phr PUI in
- C. reaktivne mešanice komponent PUI v matriki NBR z vulkanizacijskim sistemom

Uporabljeni materiali in postopki priprave za seriji A in B so natančneje opisani drugje^{7,8}. Kot osnova za pripravo vulkanizacijske zmesi sta izbrani standardizirani zmesi po ASTM D 3184-80 za NR in ASTM D 3185-82 za NBR brez polnil.

Reaktivne mešanice NBR in PUI različne sestave (serija C) za reakcijo "in situ", smo pripravili po Box - Hunterjevi statistični shemi. Pri PUI komponenti smo spreminjali razmerja med mehkiimi in trdimi segmenti, kot tudi količino in tip ionskih podaljševal verige in sicer:

- 0 do 2 mola polioksidtetrametilen diola (POTMD, m.t. 650, BASF)
- 0 do 2 mola 2,2 (dihidroksimetil) propionske kisline (PA, Janssen) za kationomer (PUC)
- 0 do 2 mola N-metildietanol amina (NMDEA, Merck) za anionomer (PUA)

(Skupna količina PA in NMDEA v sistemu je bila konstantna - 1 mol.)

- 1 mol trimetilol propana (TMP, p.a. Fluka) je bil konstanten in
- 4,4' diizocianato-difenil metan (MDI, Desmodur MS 44, Bayer) v 5 mol % prebitni količini glede na količino hidroksilnih skupin.

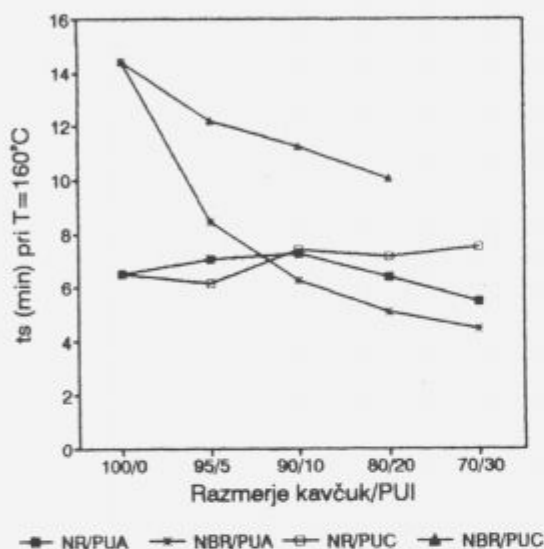
Pospeševalec iz serije A in B, N-terc-butil-2-benzothioazolsulfenamid (TBBS, Santocure NS, Monsanto), ki vsebuje aktivni vodik, smo nadomestili z dicikloheksilbenzotiazol sulfenamidom (DCBS, Santocure DCBS, Monsanto) z isto molsko koncentracijo. Prvo stopnjo priprave mešanic, vmešavanje PUI komponent v NBR matriko, smo izvedli na laboratorijskem dvovaljčniku pri 70°C. Mešanice smo karakterizirali z merjenjem viskoznosti na kapilarnem (Goettfert Rheograph 2001) in Mooney viskozimetru (tip 100), ter določili reakcijsko kinetiko za PUI s pomočjo diferenčne dinamične kalorimetrije - DSC (Perkin - Elmer DSC 7). Dodajanje vulkanizacijskega sistema (druga stopnja), smo izvedli skladno z ASTM D 3187-81a na laboratorijskem dvovaljčniku pri 50°C. V vmesnem času smo vzorce hranili v PE-foliji pri temperaturi do +5°C. Potek reakcije vulkanizacije NBR in poliadicije PUI smo spremljali s pomočjo reometra (Monsanto, tip 2001) pri 180°C in kalorimetrično s programiranim segrevanjem v DSC. Fazno strukturo lomljenih vulkanizatov smo ocenili iz elektronskih mikrofotografij.^{9,10}

4 Rezultati in diskusija

Vpliv PUI na kinetiko vulkanizacije

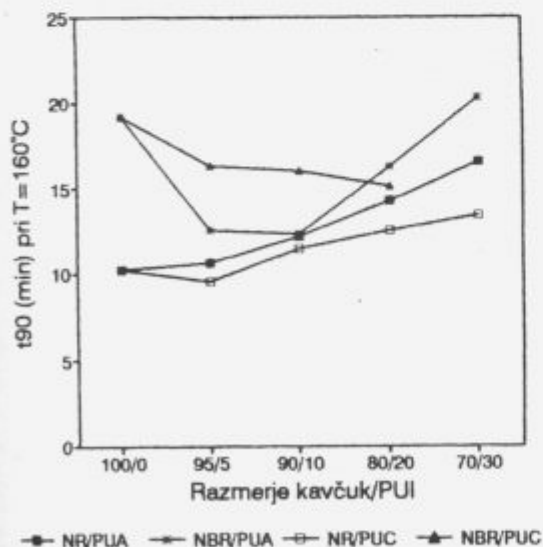
Na vulkanizacijske začetke - t_s in čas doseganja 90 % vulkanizacije - t_{90} pri izbrani temperaturi vpliva dodatek PUI, pri večjih dodatkih je opazen predvsem učinek razredčenja.

Pri dodajanju PUI v NR se oba učinka kompenzirata in v preizkušanih zmesih NR/PUI ni prišlo do sprememb t_s (slika 1).



Slika 1. Čas začetkov vulkanizacije - t_s NR/PUI in NBR/PUI mešanice v odvisnosti od vsebnosti PUI.

Figure 1. Scorch time - t_s of NR/PUI and NBR/PUI blends as a function of PUI content.



Slika 2. Čas 90 % vulkanizacije - t_{90} za NR/PUI in NBR/PUI mešanice v odvisnosti od vsebnosti PUI.

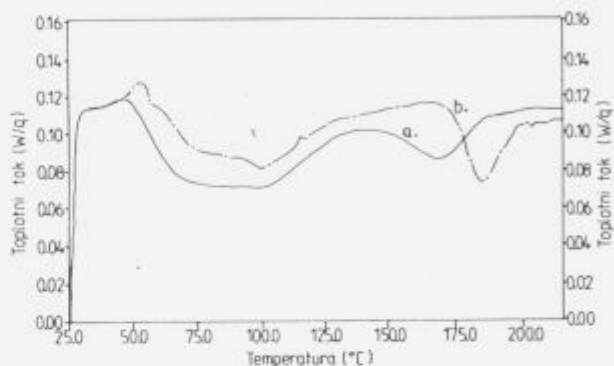
Figure 2. Time of 90 % vulcanization t_{90} yield of NR/PUI and NBR/PUI blends as a function of PUI content.

Znaten pospeševalni učinek imajo PUI in še posebej PUA v zmesih z NBR, ki je opazen še pri visokih deležih PUI.

Pospeševalni učinki so opazni tudi pri t_{90} (slika 2) v zmesih NBR/PUI, vendar le pri deležih PUI do 10 %. Pri večjih deležih se v vseh primerih časi vulkanizacije podaljšajo in prevladajo učinki razredčevanja vulkanizacijskega sistema.

Premreženje in kinetika izocianatnih reakcij

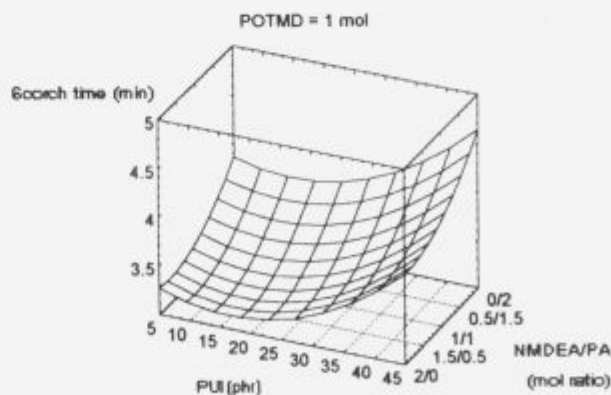
Poliadiacijska reakcija med hidroksilnimi spojinami (di in trioli) se prične že po vmešanju MDI. Kljub takojšnji ohladitvi mešanice smo dobili pri DSC meritvah nižje vrednosti za entalpijo polimerizacije kot običajno (cca 85 kJ/mol uretanskih skupin) (slika 3).



Slika 3. Premreženje in kinetika izocianatnih reakcij uretanske "in situ" reakcije NBR/PUI mešanice.

Figure 3. Differential scanning calorimetry of urethane in situ crosslinking reactions of NBR/PUI blends.

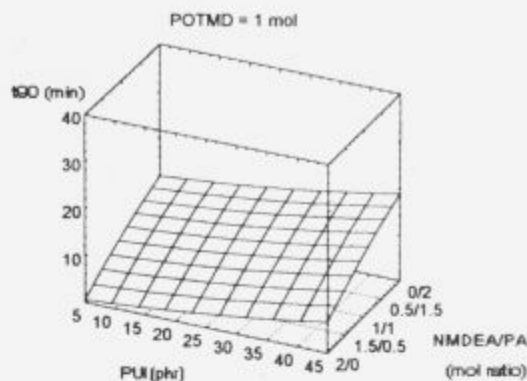
Za vse mešanice serije C smo ugotovili, da poteka reakcija prvega do drugega reda. Podaljšanje t_s in t_{90} z naraščanjem vsebnosti PA v PUI si lahko razlagamo z učinkom razredčenja vulkanizacijskega sistema in zaviralnim delovanjem PA, ki zniža učinkovitost DCBS-pospeševalca (sliki 4 in 5).



Slika 4. Čas začetkov vulkanizacije NBR/PUI mešanice v odvisnosti od deleža PUI in razmerja NMDEA/PA.

Figure 4. Scorch time of NBR/PUI blends as a function of PUI content and NMDEA/PA ratio.

Dokaz, da je prišlo do premreženja PUI, sta mikrofotografiji nejedkane a) in z DMF jedkane b) površine loma vulkanizata na sliki 6. DMF kot dobro topilo raztopi termoplastični PUI. Pri vzorcih iz serije A in B so ostali prazni prostori na mestih kjer je bil PUI.



Slika 5. Čas 90 % vulkanizacije NBR/PUI mešanic v odvisnosti od deleža PUI in razmerja NMDEA/PA.

Figure 5. Time of 90 % vulcanization yield of NBR/PUI blends as a function of PUI content and NMDEA/PA ratio.

Breknenje v bencinu

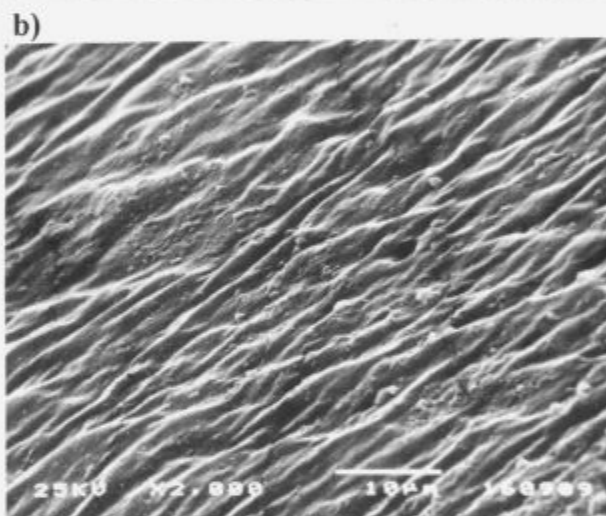
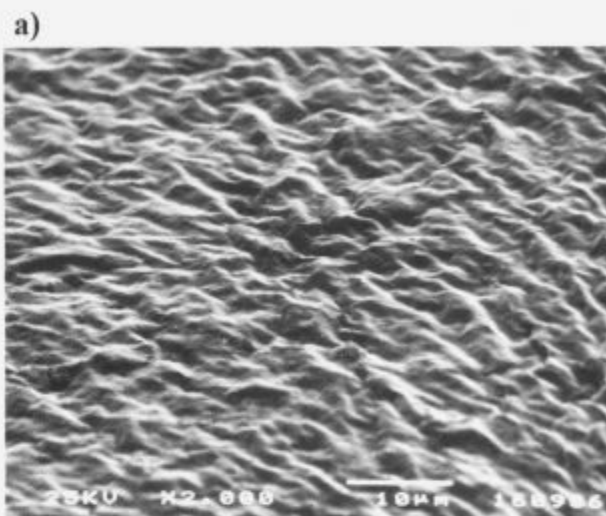
Pri vulkanizatih vseh NBR/PUI in NR/PUI mešanic se je znižala stopnja breknenja v bencinu. Učinek količine in vrste PUI na breknenje vulkanizatov iz serije C je razviden iz slike 7.

5 Zaključki

1. Dodatki poliuretanskih ionomerov delujejo kot pospeševalo začetkov vulkanizacije t_s in časov doseganja 90 % vulkanizacije le v vulkanizacijskih mešanicah nitrilnega kavčuka. Pospeševalni učinek poliuretanskega anionomera je močnejši kot poliuretanskega kationomera, kar si razlagamo s prisotnostjo trietilamina kot sredstva za nevtralizacijo karboksilne skupine v poliuretanskem anionomeru in obratno s prisotnostjo kloridnega aniona za nevtralizacijo N-metildietanol amina v poliuretanskem kationomeru.
2. Z večanjem deleža poliuretanskih ionomerov prevlada učinek razredčenja in časi vulkanizacije se podaljšajo.
3. Reakcije nastajanja poliuretana "in situ" v matriki nitrilnega kavčuka so prvega in pretežno drugega reda. Pri opisanih pogojih mešanja potekajo že takoj ob vmešanju komponent v matriko.
4. Z večanjem deleža propionske kisline se podaljšujejo t_s in t_{90} , ker kislina nevtralizira pospeševalni učinek amskih pospeševalcev. Pri večjih deležih poliuretanskih ionomerov je prisoten razredčevalni učinek.
5. Zaradi prisotnosti trimetilolpropana je v matriki nitrilnega vulkanizata nastal premrežen poliuretanski ionomer, ki ni topen v DMF.
6. Z vgradnjo poliuretanskih ionomerov v matriko nitrilnega vulkanizata se zniža stopnja breknenja v bencinu, kar ima lahko praktičen pomen za izdelke odporne na bencin in organske ogljikovodike.

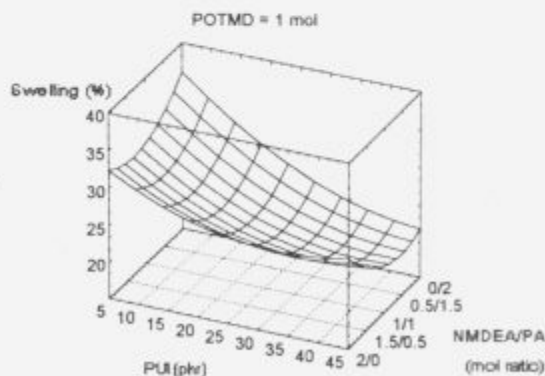
6 Literatura

1. G. Örtel, Editor Polyurethane Handbook, Hauser Publ., New York, 1985.
2. F. W. Carver in B. L. Hollingworth, Tech. Memo. 24/M/60, Explosives and Development Establishment, Ministry of Aviation, England.
3. J. W. Baker in Gaunt, J. Chem. Soc., 2, 19, 24, 27, 1949.



Slika 6. Elektronska mikroskopija kriogeno lomljene površine vulkanizata NBR/PUI mešanic: a) originalna in b) po jedkanju z DMF.

Figure 6. SEM of the cryogenically fractured surfaces of NBR/PUI blend vulcanizates: a) original and b) with DMF etched.



Slika 7. Breknenje vulkanizatov NBR/PUI mešanic v bencinu v odvisnosti od vsebnosti PUI in razmerja NMDEA/PA.

Figure 7. Swelling in gasoline of NBR/PUI blend vulcanizates as a function of PUI content and NMDEA/PA ratio.

- ⁴ D. J. Lyman, Polyurethanes, Step - Growth Polymerizations, D. H. Solomon - Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 100, 1972.
- ⁵ W. Hofman, Rubber Chem. and Technol., 37, 137, 1964.
- ⁶ L. H. Sperling, Introduction to physical polymer science, 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1992.
- ⁷ I. Dimitrievski, Z. Šušterič and T. Malavašič, Study of Some Elastomers and polyurethane ionomer blends, Advances in Polymer Blends and Alloys Technology (K. Finlayson Ed.), Vol. 4, 11-29, Technomic Publ. Co., 1993.
- ⁸ I. Dimitrievski, Z. Šušterič in T. Malavašič, Binarne mešanice NR, NBR s termoplastičnimi poliuretanskimi ionomeri, Obzornik 2, 1992.
- ⁹ I. Dimitrievski and T. Malavašič, In situ prepared IPN's from nitrile rubber and polyurethane ionomers, 4th EPF, Poster 41, Baden-Baden, 1992.
- ¹⁰ I. Dimitrievski, Z. Šušterič and T. Malavašič, Effect of macrodiol on the physical properties of in situ prepared IPN's from NBR and PUI, APM - 93, Poster, Dresden, 1993