

Raziskave mešanic polietrni termoplastični poliuretan/kopolimer stiren-akrilonitril

The Study of Thermoplastic Polyetherurethane/Poly (Styrene-Co-Acrylonitrile) Blends

Topolovec Ksenija, ÖMV-Mapetrol Maribor, Musil V., Inštitut za tehnologijo, EPF Maribor Malavašič T., Kemijski inštitut Ljubljana

Raziskovali smo vpliv etrne funkcionalne skupine v termoplastičnem poliuretanu (TPU) v mešanicah s kopolimerom stiren-akrilonitrila (SAN). Uporabili smo dva tipa polietrnega TPU različnih trdot in dva tipa SAN z različno vsebnostjo akrilonitrila. Z dodajanjem elastomerne komponente TPU k togi matrici SAN smo želeli povečati udarno žilavost polimernega materiala in določiti interakcije ter mešljivost mešanice. Na osnovi pregleda rezultatov meritev konstantnega torzijskega momenta mešanic, termičnih lastnosti, spektroskopskih meritev in opazovanja morfologije smo ugotovili, da je večina preučevanih sistemov mešanic TPU/SAN nemešljivih. Do manjših interakcij med TPU in SAN prihaja le, če je enega polimera precej več v mešanici kot drugega.

Ključne besede: mešanice polimerov, polietrni termoplastični poliuretan, kopolimer stiren-akrilonitril, fizikalne lastnosti, mešljivost

The effect of the ether functional group of the thermoplastic polyetherurethane (TPU) in blends with poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) was investigated. Two types of TPU with different hardness and two types of SAN with different amount of acrylonitrile were used. With adding the elastomeric component to the nonelastic SAN matrix better impact strength of the blends was expected. The interactions and miscibility of TPU/SAN blends were investigated. From the measured steady state torque, thermal properties, spectroscopic measurements and observation of the morphology of the blends it appears that almost all TPU/SAN blends were immiscible. Only if there was much more of one polymer in the blend than the other small interactions between TPU and SAN and partially miscibility of TPU/SAN blends were observed.

Key words: polymerblends, thermoplastic polyetherurethane, poly (styrene-co-acrylonitrile), physical properties, miscibility

1. Uvod

V zadnjih letih se povečuje zanimanje za študij polimernih mešanic s termoplastičnim poliuretanom (TPU). Mešanice TPU s stiren-akrilonitrilom (SAN) predstavljajo značilen primer mešanja elastomerov s termoplasti, s čimer lahko dosežemo zadovoljive lastnosti novega materiala za zmerno ceno.

Raziskovali smo vpliv etrne funkcionalne skupine v TPU v mešanicah s SAN. Uporabili smo dva tipa polietrnega TPU različnih trdot in dva tipa SAN z različno vsebnostjo akrilonitrila. Z dodajanjem elastomerne komponente TPU k togi matrici SAN smo želeli povečati udarno žilavost polimernega materiala in določiti interakcije ter mešljivost mešanice.

2. Eksperimentalno

2.1 Materiali in priprava vzorcev

Za pripravo štirih sistemov mešanic TPU/SAN (TPU-1/SAN-1, TPU-1/SAN-2, TPU-2/SAN-1 in TPU-2/SAN-2) v

celotnem obsegu masnih razmerij smo uporabili naslednje polimerne materiale:

– komercialna polietrna termoplastična poliuretana:

* TPU-1, Elastollan 1180 A, BASF

* TPU-2, Elastollan 1190 A, BASF

– komercialna kopolimera stiren-akrilonitril:

* SAN-1, Luran 388 S, BASF s 34% akrilonitrila

* SAN-2, Luran 368 R, BASF s 24% akrilonitrila

TPU-1 in TPU-2 smo analizirali s ^{13}C in ^1H NMR spektroskopijo in ugotovili, da je trdi segment obeh tipov TPU iz 4,4'-diizocianato-difenilmetana (MDI) in 1,4-butandiola, mehki segment pa iz politetrahidrofurana.

Z elementno analizo¹ je bilo ugotovljeno, da vsebuje SAN-1 32,9% akrilonitrila, SAN-2 pa 23,6% akrilonitrila.

Sisteme mešanic TPU/SAN smo pripravili v talini v Brabenderjevem gnetilniku pri vrtilni frekvenci lopatic 50 min⁻¹, temperaturi 195°C in času 10 min. Po gnetenju smo vzorce

ohladi do sobne temperature in jih zmelili v Brabenderjevem mlinu. Meljave mešanic smo stisnili v plošče debeline 1 mm na laboratorijski stiskalnici Litostroj pri temperaturi 210°C in tlaku 160 bar.

2.2 Metode preiskav

Polimerne mešanice TPU/SAN smo karakterizirali s sodobnimi metodami za določevanje lastnosti polimernih materialov.

Konstantne torzijske momente mešanja smo določili iz diagramov poteka gnetenja v Brabenderjevem gnetilniku.

Termične lastnosti polimernih mešanic smo določili z diferencialno dinamično kalorimetrijo (DSC) na aparaturi DSC 7 Perkin Elmer. Merili smo T_g SAN in ΔC_p v območju T_g SAN. Vzorce smo segrevali od +25°C do +130°C.

Valenčna nihanja značilnih funkcionalnih skupin C=O, N-H in C≡N v mešanicah TPU/SAN smo opazovali na FTIR spektrometru Perkin Elmer pri ločljivosti 4 cm⁻¹, sobni temperaturi in številu ponovitev 15 posnetkov min⁻¹.

Morfologijo mešanic smo opazovali s "scanning" elektronsko mikroskopijo (SEM). Vzorce mešanic TPU/SAN smo ohladili v tekočem dušiku in jih nato prelomili. Polovico vzorcev smo jedkali z metil-etil-ketonom, ki je dobro topilo za SAN. Vzorce smo nato neparili za zlitino Au-Pd in jih posneli.

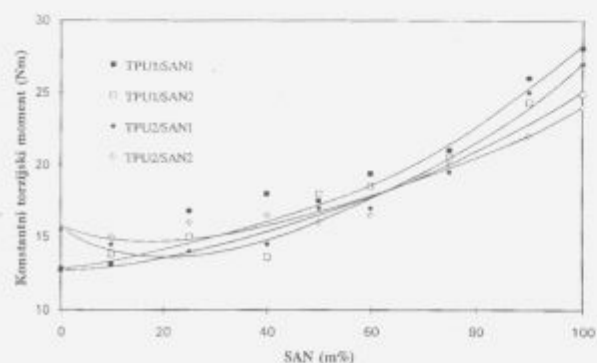
3. Rezultati in diskusija

3.1 Konstantni torzijski momenti mešanja

Torzijski momenti mešanic TPU/SAN so se po 10 min ustalili. S **slike 1** vidimo, da konstantni torzijski momenti vseh štirih sistemov mešanic TPU/SAN z večanjem vsebnosti SAN pretežno parabolno naraščajo. Bolj strmo naraščanje opazimo pri mešanicah TPU-1 oziroma TPU-2 s SAN-1, kot v mešanicah s SAN-2. SAN-1 vsebuje več akrilnitrila kot SAN-2 in povzroča zato večjo viskoznost mešanic SAN-1/TPU-1 oziroma SAN-1/TPU-2. V področju, kjer je kontinuirna faza TPU, se konstantni torzijski momenti mešanic najprej nekoliko znižajo. Pri tem se bolj znižajo pri mešanicah TPU-2 s SAN-1 oziroma s SAN-2, kot pri mešanicah TPU-1 s SAN-1 oziroma s SAN-2. Delna mešljivost lahko zmanjša medfazne napetosti med komponentami v polimeri mešanici, zaradi česar pride do znižanja viskoznosti in s tem zmanjšanja torzijskega momenta mešanic². Sklepamo torej lahko, da je delna mešljivost večja v mešanicah SAN s TPU-2, kot s TPU-1.

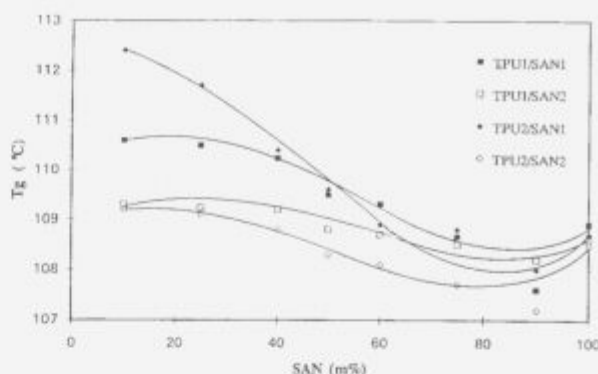
3.2 Termične lastnosti

Rezultati merjenj T_g SAN, ki so prikazani na **sliki 2**, kažejo, da so vrednosti T_g SAN-1 in T_g SAN-2 v mešanicah s TPU



Slika 1: Konstantni torzijski moment mešanic TPU/SAN v odvisnosti od sestave mešanice

Figure 1: Steady state torque as a function of the composition of TPU/SAN blends



Slika 2: T_g SAN v mešanicah TPU/SAN v odvisnosti od sestave mešanice

Figure 2: T_g of SAN as a function of the composition of TPU/SAN blends

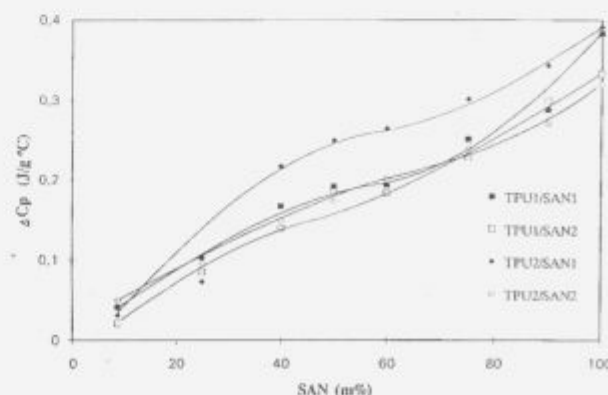
višje, kot sta T_g za čisti SAN-1 oziroma SAN-2, kar ni običajno. Vrednosti T_g SAN z večanjem vsebnosti SAN v mešanicah s TPU padajo s sigmoidalno obliko krivulj. Razpon krivulj je večji pri mešanicah TPU-1 oziroma TPU-2 s SAN-1 ko v mešanicah TPU-1 oziroma TPU-2 s SAN-2. Nižje T_g SAN v mešanicah s TPU od vrednosti T_g za čista SAN-1 oziroma SAN-2 so lahko posledica interakcij med TPU in SAN, zaradi česar lahko pride do nastanka nove fizikalno-kemijske faze okrog TPU³.

Vrednosti ΔC_p v področju T_g SAN z večanjem vsebnosti SAN v vseh štirih sistemih TPU/SAN naraščajo s sigmoidalno obliko krivulj, kot je prikazano na **sliki 3**. Razpon krivulj je pri mešanicah TPU-1/SAN-1 in TPU-2/SAN-1 večji kot pri mešanicah TPU-1/SAN-2 in TPU-2/SAN-2. Naraščanje ΔC_p v področju T_g SAN z večanjem deleža SAN lahko kaže na delno mešljivost med TPU in SAN⁴.

3.3 Spektroskopske meritve

V sistemih mešanic TPU/SAN lahko opazujemo valenčna nihanja prostih C=O, N-H in C≡N skupin ter z vodikovo vezjo vezanih C=O in N-H skupin. Za C=O skupino so značilna valenčna nihanja v območju valovnih števil 1800-1600 cm⁻¹, N-H skupino 3600-3000 cm⁻¹ in za C≡N skupino 2260-2200 cm⁻¹⁽⁵⁻⁹⁾.

Absorpcijski trakovi prostih C=O skupin, ki pripadajo uretanski skupini v TPU, so pri vseh štirih sistemih mešanic TPU/SAN pri 1731 cm⁻¹. Večanje vsebnosti SAN v mešanicah s TPU ne povzroča premikov teh trakov. Absorpcijski trakovi z vodikovo vezjo vezanih C=O skupin so pri mešanicah TPU-1 s



Slika 3: ΔC_p v območju T_g SAN v mešanicah TPU/SAN v odvisnosti od sestave mešanice

Figure 3: ΔC_p in the region of T_g SAN as a function of the composition of TPU/SAN blends

SAN-1 oziroma s SAN-2 pri 1703 cm^{-1} in ne opazimo premika v odvisnosti od vsebnosti SAN v mešanicah. Čisti TPU-2 ima absorpcijski trak vezane C=O skupine pri 1701 cm^{-1} in se pri mešanicah TPU-2 s SAN-1 oziroma s SAN-2 premakne na 1703 cm^{-1} v področju, kjer je kontinuirna faza SAN.

Glavni absorpcijski trakovi vezanih N-H skupin, ki pripadajo uretanskim skupinam v TPU, se nahajajo pri čistem TPU-1 pri 3327 cm^{-1} , pri čistem TPU-2 pa pri 3324 cm^{-1} . Položaji absorpcijskih trakov teh skupin se z večanjem vsebnosti SAN v mešanicah pomikajo k višjim vrednostim valovnega števila. Največji premik opazimo pri mešanicah TPU-1/SAN-1, to je od vrednosti 3327 cm^{-1} , ki velja za čisti TPU-1, do vrednosti 3330 cm^{-1} v področju, kjer je kontinuirna faza SAN-1. Pri mešanicah TPU-2 s SAN-1 oziroma SAN-2 ta premik skoraj ni opazen. Okoli valovnega števila 3400 cm^{-1} smo pri vseh štirih sistemih TPU/SAN opazili manjše absorpcijske trakove, ki pripadajo prostim N-H skupinam. Z nižanjem vsebnosti TPU intenziteta absorpcijskih trakov vezanih in prostih N-H skupin pri vseh štirih sistemih TPU/SAN pada, tako da so trakovi prostih N-H skupin komaj vidni. Pri vseh masnih razmerjih mešanic TPU/SAN lahko opazimo absorpcijske trakove C=N skupin pri 3327 cm^{-1} . Premika teh skupin nismo opazili.

Premiki značilnih skupin mešanic polimerov kažejo na manjše interakcije med komponentami mešanice. Pri preučevanih mešanicah TPU/SAN so ti premiki premajhni, da bi lahko interakcije natančneje opredelili. Opazimo pa lahko, da je premik absorpcijskega traku C=O skupin manj izrazit kot premik N-H skupin. Akceptorji protonov se običajno manj premaknejo kot protoni, ki so vezani na donor⁸.

3.4 Morfologija

Na SEM posnetkih čistih TPU-1 in TPU-2 lahko opazimo dvofazno strukturo obeh termoplastičnih elastomerov, za katere je značilna struktura iz mehkih in trdih segmentov. Na površini SAN-1 oziroma SAN-2 pa opazimo luske. Kontinuirna faza v vseh štirih sistemih mešanic TPU/SAN je pri sestavah 75/25 dobro vidna. Pri sestavah 50/50 pa se delci dispergirane faze

združujejo in najavlja se premena faz. Za vse štiri sisteme mešanic tudi velja, da so fazne meje bolj ostre, če je SAN dispergirano v matrici TPU, kot če je TPU dispergirano v SAN. Sklepamo lahko, da se TPU bolje raztaplja v kontinuirni fazi SAN, kot se SAN v kontinuirni fazi TPU².

Posnetki jedkanih vzorcev mešanic TPU/SAN kažejo, da smo pri pripravi vzorcev dosegli zadovoljivo porazdelitev enega polimera v drugem.

4. Zaključek

Na osnovi opravljenega eksperimentalnega dela in pregleda rezultatov ugotavljamo, da je večina preučevanih sistemov mešanic TPU/SAN nemešljivih. Do manjših interakcij med TPU in SAN prihaja le, če je enega polimera precej več v mešanici kot drugega.

Literatura

- ¹⁾ B. Žerjal, Disertacija, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo v Ljubljani, Maribor, 1990.
- ²⁾ H. J. Radsch, R. Hendrich, G. H. Michler, I. Neumann: *Angew. Makromol. Chem.* 194, (1982), 159-178.
- ³⁾ P. S. Theocaris, V. Kefalas: *J. of Appl. Polym. Sci.*, 42, (1991), 3059-3063.
- ⁴⁾ W. N. Kim, C. M. Burns: *Polym. Eng. Sci.*: Mid.-Sept., 28, No. 17, (1988), 1115-1125.
- ⁵⁾ M. Rätzsch, G. Haudel, G. Pompe, E. Mayer: *J. of Macromol. Sci. - Chem.*, A27 (13&14), (1990), 1631-1655.
- ⁶⁾ Z. S. Petrović, *Polimeri*, 10(3), (1989), 45-52.
- ⁷⁾ S. Sack, G. Handel: *Angew. Makromol. Chem.*, 180, (1990), 131-143.
- ⁸⁾ V. W. Srichatrapimuk, S. L. Cooper: *J. of Macromol. Sci. - Phys.*, B15 (2), (1978), 267-311.
- ⁹⁾ M. M. Coleman, D. J. Scrovanek, J. Hu, P. C. Painter, *Macromolecules*, 21, (1988), 59-65.