

Termodinamika mešanic polimerov v raztopini

Thermodynamics of Polymer Blends in Solution

M. Ulčnik-Krump¹, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor
T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

Teoretično smo proučevali termodinamsko stanje raztopin mešanic sintetiziranega termoplastičnega poliuretana (TPU) in kloriranega termoplastičnega poliuretana (CTPU) s stiren/akrilonitrili (SAN) z različnimi vsebnostmi akrilonitrila. Na osnovi modificirane Flory-Hugginsove teorije raztopin smo izračunali interakcijski parameter (χ_{12}) mešanic različnih sestav.

Ključne besede: mešanice polimerov, termoplastični poliuretan, klorirani termoplastični poliuretan, stiren/akrilonitril, termodinamika, interakcijski parameter

Thermodynamics of polymer blends of synthesized thermoplastic polyurethane (TPU) as well as chlorinated thermoplastic polyurethane (CTPU) with styrene/acrylonitriles (SANs) with different amount of acrylonitriles was investigated theoretically. Based on the modified Flory-Huggins theory, the interaction parameter (χ_{12}) of polymer blends of different compositions was calculated.

Key words: polymer blends, thermoplastic polyurethane, chlorinated thermoplastic polyurethane, styrene/acrylonitrile, thermodynamics, interaction parameter

1 Uvod

Mešanje polimerov omogoča enostavno spreminjanje lastnosti polimernih materialov. Priprava mešanic polimerov je omejena z mešljivostjo polimerov, ki mešanico sestavljajo. Število mešljivih polimerov je majhno, zato so mnoge mešanice polimerov večfazne. Mešljivost določajo interakcije med polimeroma. Termodinamsko stanje je osnova za določanje interakcij v mešanicah polimerov¹⁻⁴.

Raziskave termodinamskih stanj sistemov polimer-polimer-topilo so številne^{5,6,7}, vendar je objav s področja teoretičnega proučevanja mešljivosti mešanic poliuretana z drugimi polimeri malo. Rätzsh⁸, Mitzner⁹, Iskandar¹⁰ in Žerjal¹¹⁻¹⁵ so na osnovi mehanskih, termičnih ter strukturnih lastnosti določili interakcije v mešanicah TPU/SAN. Valensky je proučeval kriterije mikrofazne ločitve segmentiranih TPU¹⁶.

V delu so prikazani rezultati teoretičnega proučevanja termodinamskega stanja raztopin mešanic sintetiziranega termoplastičnega poliuretana (TPU) oz. kloriranega termoplastičnega poliuretana (CTPU) s stiren/akrilonitrili (SAN) z različno vsebnostjo akrilonitrila. Na osnovi modela, izpeljanega iz Flory-Hugginsove teorije raztopin, smo izračunali interakcijski parameter (χ_{12}) mešanic različnih sestav.

2 Teoretični del

Mešanica polimerov je v ravnovesnem stanju lahko enofazni sistem dobro mešljivih polimerov ali večfazni sistem, kjer posamezno fazo sestavljajo komponente enakih polimerov. Flory-Hugginsova teorija raztopin polimerov je kljub novejšim

teorijam, ki so izpeljane na osnovi prostega volumna, še vedno temelj termodinamike mešanic polimerov⁵.

Zaradi običajno visoke molske mase polimerov in močnih interakcij med njimi je pri uporabi Flory-Hugginsove teorije potrebno upoštevati, da so interakcijske sile med enakimi in različnimi molekulami podobnih velikosti in oblik pri naključnem mešanju, enake. Prosti volumen molekul je zanemarljiv⁴.

V mešanicah polimerov prosto energijo mešanja izračunamo z enačbo¹⁻⁴:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

V enačbi (1) so:

ΔH_m - entalpija mešanja,

ΔS_m - entropija mešanja in

T - temperatura.

Polimeri so mešljivi samo, če je prosta energija mešanja negativna. Pri mešanju je sprememba entropije, ki je odvisna od števila molekul na enoto volumna zelo majhna in jo lahko zanemarimo.

Enačba (1) dobi obliko:

$$\Delta G_m = \Delta H_m \quad (2)$$

Negativno entalpijo mešanja povzročajo močne privlačne sile med molekulami. V večini primerov je mešanje polimerov endotermno in mešljivost polimerov visokih molskih mas je izjemna.

Specifične interakcije lahko mešljivost polimerov izboljšajo⁴. V raztopinah mešanic polimerov običajno določamo interakcije med posameznimi segmenti molekul. Energija interakcij je posledica privlačnih in odbojnih sil med segmenti. V splošnem lahko interakcije med segmenti molekul opredelimo kot fizikalne in kemijske (slika 1). Fizikalne interakcije v

¹ Mag. Manica ULČNIK-KRUMP
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
62000 Maribor, Smetanova 17

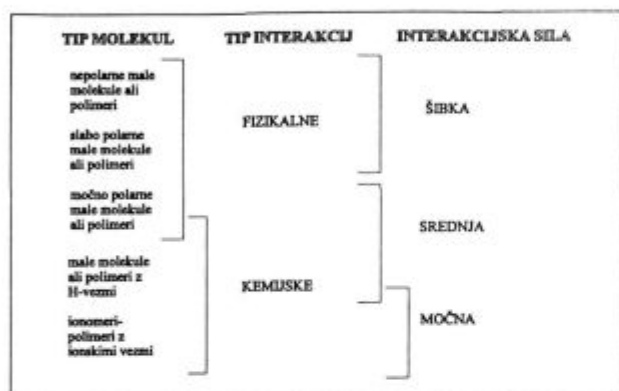
Posvečeno spominu na doc. dr. Bredo Žerjal

mešanicah polimerov so šibke in so posledica Londonovih disperzijskih sil med nepolarnimi ali šibko polarnimi segmenti molekul. Kemijske interakcije so močne in orientacijsko odvisne; v mešanicah polimerov so posledica sil med segmenti molekul z močnimi dipoli, H-vezmi ali ionomeri.

Scott in Tompa sta Flory-Hugginsovo teorijo raztopin priredila za določanje interakcijskega parametra (χ_{12}) mešanic polimerov v raztopini^{6,7}:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 (m_1 n_1 + m_2 n_2) \quad (3)$$

Indeksa 1 in 2 označujeta prvi in drugi polimer. V enačbi (3) je n_i število molov polimera 1 v mešanici polimerov in $m_i = M_{n,i}/\rho_i$ (ρ_i je gostota polimera 1, $M_{n,i}$ je molska masa polimera 1). Volumska frakcija polimera 1 je $\phi_1 = m_1 n_1 / (m_1 n_1 + m_2 n_2)$.



Slika 1: Prikaz interakcij v mešanicah polimerov⁴

Figure 1: Interactions in polymer blends⁴

V ravnotežju lahko χ_{12} delno mešljivih in nemešljivih mešanic polimerov izračunamo z enačbama^{6,7}:

$$\chi_{12}^* = \frac{\ln \frac{\phi_1''}{\phi_1'} + (1 - \frac{m_1}{m_2})(\phi_2'' - \phi_2')}{m_1(\phi_2'^2 - \phi_2''^2)} \quad (4)$$

$$\chi_{12}^{**} = \frac{\ln \frac{\phi_2''}{\phi_2'} + (1 - \frac{m_2}{m_1})(\phi_1'' - \phi_1')}{m_2(\phi_1'^2 - \phi_1''^2)} \quad (5)$$

V enačbah (4) in (5) predstavlja ϕ_1' volumsko frakcijo polimera 1 v s polimerom 1 bogati fazi in ϕ_1'' volumsko frakcijo polimera 1 v s polimerom 1 revni fazi. Velja $\phi_1' + \phi_1'' = 1$ oz. $\phi_2' + \phi_2'' = 1$. Teoretično vrednost χ_{12} dobimo z izračunom povprečne vrednosti χ_{12}^* in χ_{12}^{**} , dobljenih iz enačb (4) in (5).

Na osnovi enostavnega termodinamskega modela, izpeljanega iz Flory-Hugginsove teorije raztopin, lahko napovemo, da je za mešljivost polimerov potreben negativen χ_{12} .

Mejo prehoda nemešljive ali delno mešljive mešanice polimerov iz stabilnega v metastabilno stanje je Krause opredelil na osnovi Scottove enačbe, s katero izračunamo kritični interakcijski parameter $(\chi_{12})_{kr}$ ^{16,17}:

$$(\chi_{12})_{kr} = \frac{(x_1^{-1/2} + x_2^{-1/2})^2}{2} \quad (6)$$

$(\chi_{12})_{kr}$ je odvisen od molske mase polimera, ki je določena s stopnjo polimerizacije (x_1 oz. x_2).

Kadar je $(\chi_{12})_{kr} = (\chi_{12})$, se mešanice polimerov nahajajo med stabilnim in metastabilnim stanjem. Ko je $\chi_{12} > (\chi_{12})_{kr}$, je mešanica nestabilna in se loči v faze, ko pa je $\chi_{12} < (\chi_{12})_{kr}$, je mešanica stabilna.

3 Eksperimentalni del

3.1 Uporabljeni materiali

- TPU oz. CTPU smo sintetizirali iz polikaprolaktona ($M_n = 2000$, Interox) 4,4'-metilendifenildiiocianata (Bayer) in 1,2-propandiola oz. 3-kloro-1,2-propandiola (Merck) po standardnem predpolimernem postopku;
- komercialna stiren/akrilonitrila:
 - SAN1, Luran 338 S, z 34 % akrilonitrila, BASF in
 - SAN2, Luran 368 R, z 24 % akrilonitrila, BASF.

3.2 Metodi preiskav

Molske mase (M_n) TPU, CTPU, SAN1 in SAN2 smo določili z gelsko izključitveno kromatografijo na aparatu Perkin-Elmer LC 250. Ločitev v 0,5 % raztopinah vzorcev smo izvedli na koloni z oznako mixed, 7 mm 4 30 cm, z 20 μ l zanko, pri tlaku 2,62 MPa, primerjalno na polistirenski standard.

Gostote (ρ) TPU, CTPU, SAN1 in SAN2 smo izmerili v koloni za merjenje gostote po standardu ASTM D 1505¹⁸. Kolono smo pripravili iz vodne raztopine kalcijevega nitrata z gostoto 1020 kg/m³ in 1245 kg/m³ pri temperaturi 296 K.

4 Rezultati in diskusija

Rezultati meritev M_n in ρ TPU, CTPU, SAN1 in SAN2 so zbrani v tabeli 1.

Tabela 1: Povprečne molske mase in gostote polimerov
Table 1: Average molar masses and densities of polymers

polimer	TPU	CTPU	SAN1	SAN2
M_n (g/mol)	88600	91600	187500	191700
ρ (kg/m ³)	1196	1185	1080	1073

Rezultati izračuna χ_{12} mešanic (enačbe 1-4) TPU oz. CTPU s SAN1 oz. SAN2 v odvisnosti od sestave so zbrani v tabeli 2.

Tabela 2: Povprečni χ_{12} mešanic TPU/SAN1, TPU/SAN2, CTPU/SAN1 in CTPU/SAN2

Table 2: Average χ_{12} of TPU/SAN1, TPU/SAN2, CTPU/SAN1 and CTPU/SAN2 blends

Sestava mešanice (g/g)	$\chi_{12}(10^{-5})$			
	TPU/SAN1	TPU/SAN2	CTPU/SAN1	CTPU/SAN2
90/10	2,21	2,18	2,14	2,14
75/25	1,94	1,93	1,87	1,87
60/40	1,93	1,95	1,88	1,89
50/50	2,04	2,03	1,95	1,97
40/60	2,17	2,17	2,08	2,09
25/75	2,50	2,42	2,38	2,41
10/90	3,29	3,22	3,08	3,10

χ_{12} mešaníc TPU s SAN1 in SAN2 so višji kot χ_{12} mešaníc CTPU s SAN1 in SAN2. χ_{12} mešaníc TPU/SAN1 so višji kot χ_{12} mešaníc TPU/SAN2 v celotnem območju sestav, razen za sestavo 40/60, kjer sta vrednosti enaki. χ_{12} mešaníc CTPU/SAN1 so približno enaki kot χ_{12} mešaníc CTPU/SAN2.

Predvidevamo, da so χ_{12} mešaníc odvisni od strukture TPU oz. CTPU. χ_{12} mešaníc TPU/SAN so odvisni od vsebnosti akrilonitrila v SAN. Podobne rezultate sta objavila tudi Vaneneste in Groeninckx¹⁷.

Termodinamsko stanje mešaníc smo opredelili na osnovi Krausovega pogoja o termodinamskih prehodih mešaníc. $(\chi_{12})_{kr}$, izračunani z enačbo (6), so zbrani v tabeli 3.

Tabela 3: $(\chi_{12})_{kr}$ mešaníc TPU/SAN1, TPU/SAN2, CTPU/SAN1 in CTPU/SAN2

Table 3: $(\chi_{12})_{kr}$ of TPU/SAN1, TPU/SAN2, CTPU/SAN1 and CTPU/SAN2 blends

mešanica	TPU/ SAN1	TPU/ SAN2	CTPU/ SAN1	CTPU/ SAN2
$(\chi_{12})_{kr}(10^{-5})$	1,61	1,59	1,57	1,56

Primerjava vrednosti χ_{12} in $(\chi_{12})_{kr}$ kaže, da so χ_{12} mešaníc TPU oz. CTPU s SAN1 oz. SAN2 višji kot $(\chi_{12})_{kr}$. Sklepamo, da so mešanice v celotnem območju sestav nestabilne in se ločijo v faze.

5 Sklepi

Z modificirano Flory-Hugginsovo teorijo raztopin smo določili χ_{12} mešaníc različnih sestav. Ugotovili smo, da so χ_{12} mešaníc odvisni od strukture TPU oz. CTPU, χ_{12} mešaníc TPU s SAN1 oz. SAN2 pa tudi od vsebnosti akrilonitrila v SAN.

Na osnovi Krausovega pogoja o termodinamskih prehodih mešaníc iz stabilnega v metastabilno in nestabilno stanje sklepamo, da so mešanice TPU/SAN1, TPU/SAN2, CTPU/SAN1 in CTPU/SAN2 v celotnem območju sestav nestabilne ter se ločijo v faze.

Rezultati izračuna χ_{12} mešaníc so teoretični in temeljijo na eksperimentalno določenih M_n TPU, CTPU, SAN1 ter SAN2, ki so odvisne ne le od velikosti molekul vzorca temveč tudi od interakcij med molekulami vzorca s stacionarno in mobilno fazo, hitrosti toka mobilne faze ter difuzije molekul vzorca v pore stacionarne faze.

6 Literatura

- M. F. Herman, (Editor): *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 1, 12, 14, 16, John Wiley & Sons, 2nd Ed., New York, 1985-90
- L. A. Utracki: *Polymer Alloys and Blends*, Carl Hanser Verlag, München, 1989
- O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shan: *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, London, 1979
- M. M. Coleman, J. F. Gray, P. C. Painter: *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, 1991
- C. C. Hsu, J. M. Prausnitz, *Macromolecules*, 7, 1974, 320
- W. N. Kim, C. M. Burns, *Macromolecules*, 20, 1987, 1876
- J. Koolarik, F. Lednický, B. Pukanszky, M. Pegoraro, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1992, 886
- M. Rätzsch, G. Haudel, G. Pompe, E. Meyer, *J. Macromol. Sci. - Chem.*, 27, 1990, 1631
- E. Mitzner, H. Goering, R. Becker, *Angew. Makromol. Chem.*, 220, 1994, 177
- M. Iskandar, C. Tran, E. McGrath, *Thermal, Polym. Prep.*, 24, 1983, 126
- B. Žerjal, V. Musil, I. Šmit, Ž. Jelčič, T. Malavašič, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1993, 719
- B. Žerjal, V. Musil, Ž. Jelčič, I. Šmit, T. Malavašič, *Int. Polym. Process. VII*, 1992, 123
- M. Ulčnik, B. Žerjal, I. Ban, *Kovine, Zlitine, Tehnologije*, 28, 1994, 367
- M. Ulčnik, B. Žerjal, T. Malavašič, *Kovine, Zlitine, Tehnologije*, 29, 1995, 236
- M. Ulčnik, B. Žerjal, T. Malavašič, *Thermochimica Acta*, (v tisku)
- V. A. Vilenky, Y. S. Lipatov, *Polymer*, 35, 1994, 3069
- M. Vanneste, G. Groeninckx, *Polymer*, 35, 1994, 162
- ASTM D 1505, Density of Plastics by Density Gradient Technique, ASTM, Philadelphia, 1984