

Viskoznost raztopin poliuretanov (PU) in PU-ionomerov

Solution Viscosity of Polyurethanes (PU) and PU-ionomers

E. Žagar¹, M. Žigon, T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Raziskali smo viskoznost raztopin neionskega poliuretana (PU) in karboksilatnih PU-ionomerov v tetrahidrofuranu (THF) in N,N'-dimetilformamidu (DMF). Ugotovili smo, da viskoznost neionskega PU v THF in DMF lahko opišemo s Hugginsovo enačbo za nevtralne polimere. Za PU-ionomere so v manj polarnem THF pri nizkih koncentracijah značilne intramolekularne, pri višjih koncentracijah pa intermolekularne interakcije. Privlačne interakcije med ionskimi pari PU-ionomerov smo preprečili z dodatkom elektrolita CF_3COONa v THF. V bolj polarnem DMF kažejo PU-ionomeri polielektrolitski učinek. Moč vezave protiionov v karboksilatnih PU-ionomerih pada podobno kot v THF, v vrstnem redu $\text{Ca} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K}$. Polielektrolitski učinek PU-ionomerov v DMF smo preprečili z dovolj visoko koncentracijo soli (LiBr). Ugotovili smo, da dodatek LiBr v DMF vpliva tudi na viskoznost neionskega PU.

Ključne besede: poliuretani (PU), PU-ionomeri, viskoznost

Solution viscosity of non-ionic PU and carboxylated PU-ionomers in tetrahydrofuran (THF) and N,N'-dimethylformamide was investigated. It was found that viscosity of non-ionic PU in THF and in DMF can be described by the Huggins equation for neutral polymer solution. However, the aggregation of PU-ionomers in less polar THF was at low polymer concentrations intramolecular, while at higher concentrations intermolecular. In THF, interactions between ion pairs of PU-ionomers were prevented by the addition of electrolyte CF_3COONa . In polar DMF, ionomers showed a polyelectrolyte behaviour. The order of counterion binding of carboxylated PU-ionomers was found to be the same in DMF and in THF solution, i.e. $\text{Ca} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K}$. Polyelectrolyte effect of PU-ionomers in DMF was suppressed by the addition of a salt (LiBr). It was found out that the solution viscosity behaviour of non-ionic PU was influenced by the addition of LiBr in DMF, too.

Key words: polyurethanes (PU), PU-ionomers, viscosity

1 Uvod

Ionomeri so polimeri, ki v verigah vsebujejo 10-15 mol% ionskih skupin, nevtraliziranih s protiioni. Na koncentracijsko odvisnost reducirane viskoznosti (η_{red}) raztopin ionomerov zelo vpliva polarnost topila, ki je odločilna za vrsto elektrostatičnih interakcij med ionskimi pari. V nepolarnem mediju pride do elektrostatičnih interakcij med ionskimi pari, ki se združujejo v skupke; v bolj razredčenih raztopinah so verjetnejše intramolekularne, v bolj koncentriranih raztopinah pa intermolekularne interakcije. V polarnih topilih, ki ionske pare disociirajo, kažejo ionomeri polielektrolitski učinek, ki je posledica Coulombovih odbojev med istoimenskimi naboji poliiona^{1,2,3}.

Na elektrostatične interakcije med ionskimi pari vpliva tudi enostaven elektrolit, če ga dodamo v raztopino ionomera. V primeru raztopin ionomerov v nepolarnih in manj polarnih topilih prepreči dovolj visoka koncentracija dodanega elektrolita intra- in intermolekularne interakcije med ionskimi pari, v primeru raztopin ionomerov v polarnih topilih pa polielektrolitski učinek. Ioni elektrolita v prvem primeru ščitijo dipole ionskih parov, v drugem pa naboje ionskih skupin poliiona^{1,2,3}.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Poli(tetrametilen oksid) (PTMO) z molsko maso 1000 g/mol, BASF; 1,6-heksametilen diizocianat (HDI), Fluka; 2,2-bis(hidroksimetil)propionska kislina (DMPHA), Jansen; 2,2-dimetil-1,3-propandiol (NPG), Fluka; tetrahidrofuran (THF), Fluka; N,N'-dimetilformamid (DMF), Merck Alkaloid; metiletil keton (MEK), Merck Alkaloid; litijev bromid (LiBr), Aldrich; LiOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Kemika; NaOH, Chemapol.

2.2 Sinteza

PU smo sintetizirali iz poliola PTMO, diizocianata HDI in verižnih podaljševal NPG in/ali DMPHA v raztopini DMF (ca. 40 mas.%) v suhi dušikovi atmosferi v dveh stopnjah. Molsko razmerje diol : diizocianat : verižno podaljševalo je bilo 1:3:2. Molski delež DMPHA v zmesi verižnih podaljševal je bil 50 mol%. Reakcijske produkte smo oborili v destilirani vodi in sušili v ventilacijskem in vakuumskem sušilniku pri 50°C več dni. PU-ionomere smo pripravili iz suhega, delno karboksiliranega PU z nevtralizacijo karboksilnih skupin z ekvivalentno količino alkalijskega hidroksida (LiOH, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) v raztopini MEK-a. Neionski PU smo označili z D0, PU-ionomere pa z oznako D50-M, kjer 50 označuje delež DMPHA v mol% v mešanici DMPHA in NPG, M pa vrsto nevtralizacijskega kationa.

¹ Ema ŽAGAR, dipl.inž.kem.
Kemijski inštitut
1115 Ljubljana, Hajdrihova 19

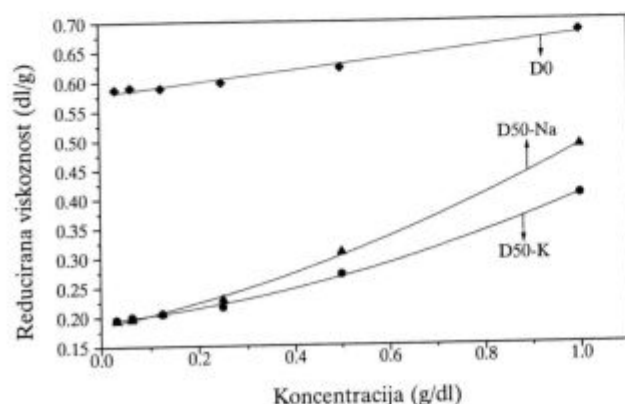
2.3 Metode

Odvisnost reducirane viskoznosti raztopin, η_{red} , od koncentracije smo merili z Ubbelohdejevim viskozimetrom v topilih THF, THF s CF_3COONa , DMF in DMF z LiBr pri $25 \pm 0,05^\circ C$ v termostatirani vodni kopeli. Viskoznost raztopin v THF in THF s CF_3COONa smo merili z 0c, v DMF in DMF z LiBr pa z 0a viskozimetrom. Lastno viskoznost (η) smo določili z ekstrapolacijo η_{red} na koncentracijo nič. Raztopine smo pripravili tako, da smo osušeni PU v suhi komori raztopili v ustreznem topilu pri sobni temperaturi. S postopnim razredčevanjem smo pripravili šest raztopin različne koncentracije. Raztopine smo filtrirali skozi $0,2 \mu m$ PTFE filter. Na odprtine viskozimetra smo namestili cevko s $CaCl_2$, da smo preprečili absorpcijo vlage med termostatiranjem (15 min). Merili smo iztočne čase raztopin iz kapilare med dvema značkama tako, da je bila relativna napaka petih meritev manjša od 0,1%.

3 Rezultati in diskusija

3.1 Koncentracijska odvisnost η_{red} PU v THF in v THF s CF_3COONa

Koncentracijska odvisnost η_{red} neionskega PU v THF je linearna in jo opišemo s Hugginsovo enačbo za nevtralne polimere. PU-ionomeri ne kažejo linearne odvisnosti η_{red}/c . Oblika krivulj η_{red}/c je odvisna od vrste protiiona, kar si lahko razlagamo z razlikami intenzitete elektrostatičnih interakcij med ionskimi pari. V bolj razredčenih raztopinah so verjetnejše intramolekularne privlačne sile med ionskimi pari, ki ionomerni klobčič skrečijo, da postane bolj kompakten, z manjšim hidrodinamičnim volumnom. To se izraža v η_{red} in (η) PU-ionomerov, ki so zato mnogo manjše od vrednosti η_{red} pri višjih koncentracijah, kjer so bolj verjetne intermolekularne interakcije (slika 1). Nekoliko drugačno odvisnost η_{red}/c Na in K-ionomera pripisujemo različni ja-



Slika 1: Reducirana viskoznost, η_{red} , neionskega PU (D0) in PU-ionomerov (D50-M; M=Na, K) v odvisnosti od koncentracije polimera v THF

Figure 1: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for non-ionic PU (D0) and PU-ionomers (D50-M; M=Na, K) in THF

kosti vezi med ionskimi skupinami in protiioni, kar vpliva na intenziteto interakcij med ionskimi pari.

V raztopinah D50-Li in D50-Ca so interakcije med ionskimi pari različnih verig tako močne, da z ionskimi pari prepletena struktura v manj polarnem THF ni topna.

Privlačne sile med ionskimi pari ionomera lahko preprečimo, če v THF dodamo elektrolit (Na-trifluoracetat), ki senči dipole ionskih parov. Slika 2 prikazuje, da je pri dovolj visoki koncentraciji (0,1M) CF_3COONa odvisnost η_{red}/c , podobno kot za nevtralne polimere, linearna.

3.2 Koncentracijska odvisnost η_{red} PU v DMF

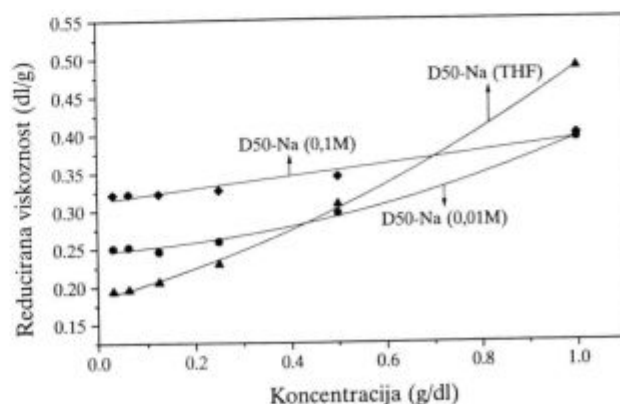
Koncentracijska odvisnost η_{red} neionskega PU v DMF je, podobno kot v THF, linearna; η_{red} narašča z naraščajočo koncentracijo. η_{red} PU-ionomerov v razredčenih raztopinah s padajočo koncentracijo močno narašča, kar imenujemo polielektrolitski učinek. Polielektrolitski učinek ionomerov je odvisen od vrste protiiona in pada od K, preko Na, do Li-ionomera, kar pripisujemo različni stopnji disociacije, ki je določena z jakostjo vezi med ionsko skupino ionomera in protiionom (slika 3). Jakost vezi monovalentnih protiionov smo opredelili tudi s Fuoss-Strauss-ovo enačbo (1), ki podaja odvisnost η_{red}^{-1} od $c^{1/2}$ (slika 4).

$$\eta = \frac{A}{1+B\sqrt{c}} + D \quad (1)$$

c - masna koncentracija ionomera (g/dl)

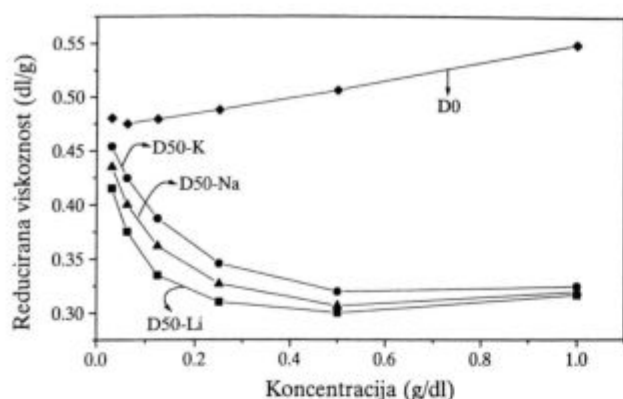
A, B, D - empirične konstante

Odvisnost $\eta_{red}^{-1}/c^{1/2}$ je v razredčenih raztopinah linearna. Iz naklona premice smo določili konstanto B, ki je merilo elektrostatičnih interakcij med ionskimi skupinami ionomera in protiioni. Iz primerjave vrednosti konstante B za različne ionomere dobimo vrstni red jakosti vezi, ki narašča, podobno kot v THF, v smeri $K < Na < Li$.



Slika 2: Reducirana viskoznost, η_{red} , PU-ionomera D50-Na v odvisnosti od koncentracije polimera v različno koncentriranih raztopinah CF_3COONa v THF

Figure 2: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for PU-ionomer D50-Na in THF with 0,01M and 0,1M CF_3COONa



Slika 3: Reducirana viskoznost, η_{red} , neionskega PU (D0) in PU-ionomerov (D50-M; M=Li, Na, K) v odvisnosti od koncentracije polimera v DMF

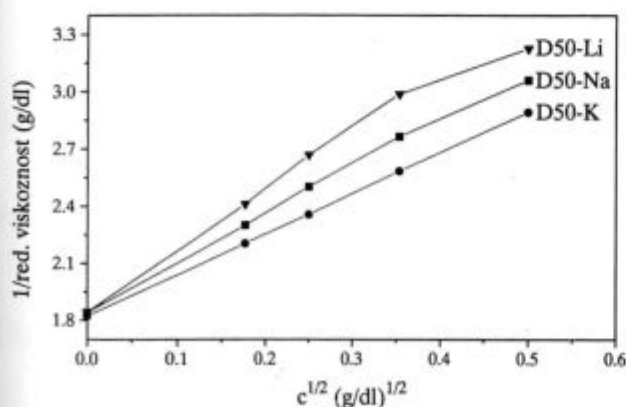
Figure 3: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for non-ionic PU (D0) and PU-ionomers (D50-M; M=Li, Na, K) in DMF

Elektrostatične interakcije v raztopini ionomera v DMF lahko preprečimo, enako kot v THF, z dodatkom elektrolita (LiBr). LiBr ščiti naboje poliona ter tako prepreči polielektrolitski učinek ionomerov v DMF.

3.3 Koncentracijska odvisnost η_{red} PU v DMF/LiBr

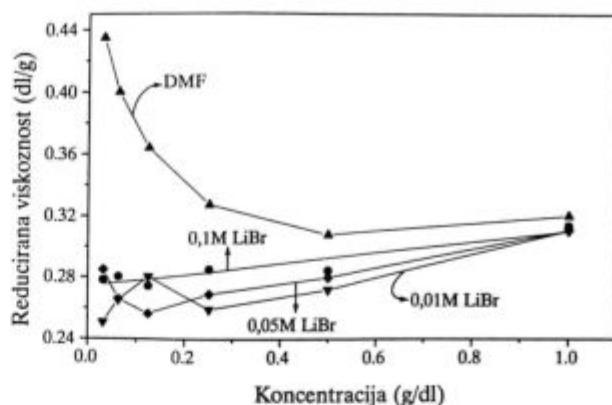
Koncentracijska odvisnost η_{red} PU ionomera D50-Na v različno koncentriranih raztopinah LiBr v DMF ni običajna za ionomere. V nasprotju sta naraščanje η_{red} z naraščajočo ionsko močjo in v zelo razredčenih raztopinah 0,05M LiBr naraščanje η_{red} s padajočo koncentracijo, kar je podobno kot pri polielektrolitskem učinku (slika 5).

Ker opisane krivulje η_{red}/c D50-Na v raztopinah različne ionske moči ne morejo biti le posledica vpliva LiBr na $-\text{COO}^-$ anione, smo raziskali tudi vpliv LiBr na koncentracijsko odvisnost η_{red} neionskega PU. Ker makromolekule neionskega PU ne vsebujejo $-\text{COO}^-$ anionov, smo pričakovali, da LiBr ne bo vplival na η_{red} raztopine



Slika 4: Fuoss-Strauss-ova odvisnost za PU ionomere D50-M; M=Li, Na, K, v DMF

Figure 4: Fuoss-Strauss plot for PU-ionomers D50-M; M=Li, Na, K, in DMF

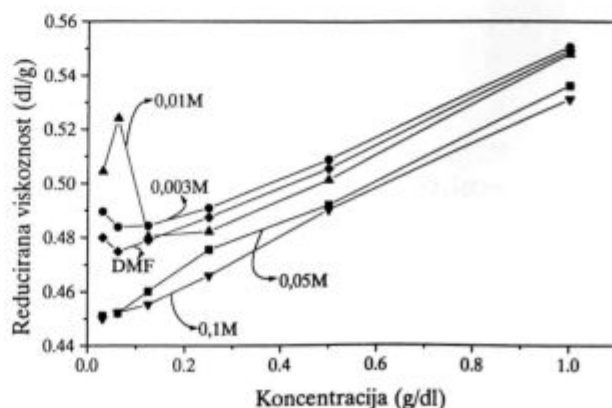


Slika 5: Reducirana viskoznost, η_{red} , PU-ionomera D50-Na v odvisnosti od koncentracije polimera v različno koncentriranih raztopinah LiBr v DMF

Figure 5: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for PU-ionomer D50-Na in DMF with various LiBr concentration

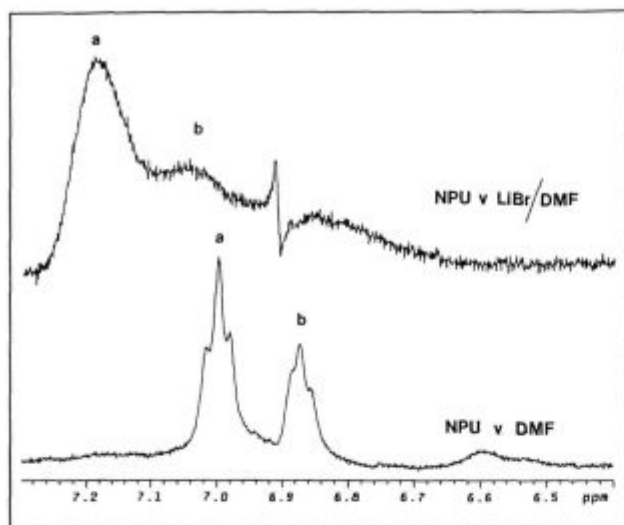
neionskega PU, vendar pa so meritve pokazale drugače, saj ima LiBr velik vpliv na $[\eta]$ in koncentracijsko odvisnost η_{red} oz. na hidrodinamični volumen neionskega PU (slika 6).

Da bi ugotovili, med katerimi skupinami PU in LiBr so interakcije, smo posneli ^1H in ^{13}C NMR spektre DMF, LiBr v DMF ter neionskega PU, PU-ionomera D50-Na in modelnega PU iz HDI in DMPHA v DMF in v LiBr/DMF. Ugotovili smo, da LiBr z DMF tvori kompleks s sestavo $[\text{Li}(\text{DMF})_n]^+\text{Br}^-$, kar navaja tudi literatura^{4,5,6}. Iz primerjave ^1H NMR spektrov neionskega PU, PU-ionomera D50-Na in modelnega PU v DMF in v LiBr/DMF pa smo ugotovili, da se ^1H signala uretanskih skupin, ki nastanejo iz HDI in PTMO ali NPG in ^1H signal amidnih skupin, ki nastanejo s stransko reakcijo med izocianatnimi skupinami HDI in karboksilnimi skupinami DMPHA, pomaknejo v nižje polje oz. k višjim ppm, kar kaže na interakcije uretanskih in amidnih skupin s kompleksom LiBr/DMF (slika 7). Ker LiBr



Slika 6: Reducirana viskoznost, η_{red} , neionskega PU D0 v odvisnosti od koncentracije polimera v različno koncentriranih raztopinah LiBr v DMF

Figure 6: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for non-ionic PU D0 in DMF with various LiBr concentration



a = uretanske skupine, ki nastanejo iz funkcionalnih skupin HDI in NPG
b = uretanske skupine, ki nastanejo iz funkcionalnih skupin HDI in PTMO

Slika 7: Kemijski premiki ^1H signalov uretanskih skupin v ^1H NMR spektrih neionskega PU D0 v DMF in v raztopini LiBr/DMF

Figure 7: Effect of LiBr on chemical shift of urethane and amide protons in DMF

nima vpliva na kemijski premik ^{13}C atomov uretanskih in amidnih skupin smo sklepali, da interakcij med karbonilno skupino uretanskih in amidnih skupin ter LiBr ni, in da Li^+ ioni ostanejo vezani na karbonilno skupino DMF.

Iz teh rezultatov smo predpostavili, da nastane H-vez med $>\text{NH}$ skupino uretanskih in amidnih skupin in Br^- ioni elektrolita, zaradi česar imajo makromolekule neionskega PU negativni naboj, protiioni pa so kompleksni kationi $[\text{Li}(\text{DMF})_n]^+$ (slika 8). Tako predpostavljamo, da je neionski PU v topilnem sistemu LiBr/DMF

ionomer. Njegova koncentracijska odvisnost η_{red} v nizkih koncentracijah LiBr v DMF kaže polielektrolitski učinek. Iz enakega razloga imajo tudi PU-ionomeri v raztopini LiBr/DMF večjo gostoto naboja v verigah kot sami PU-ionomeri, kar razloži neobičajne krivulje η_{red}/c D50-Na v raztopinah različne ionske moči.

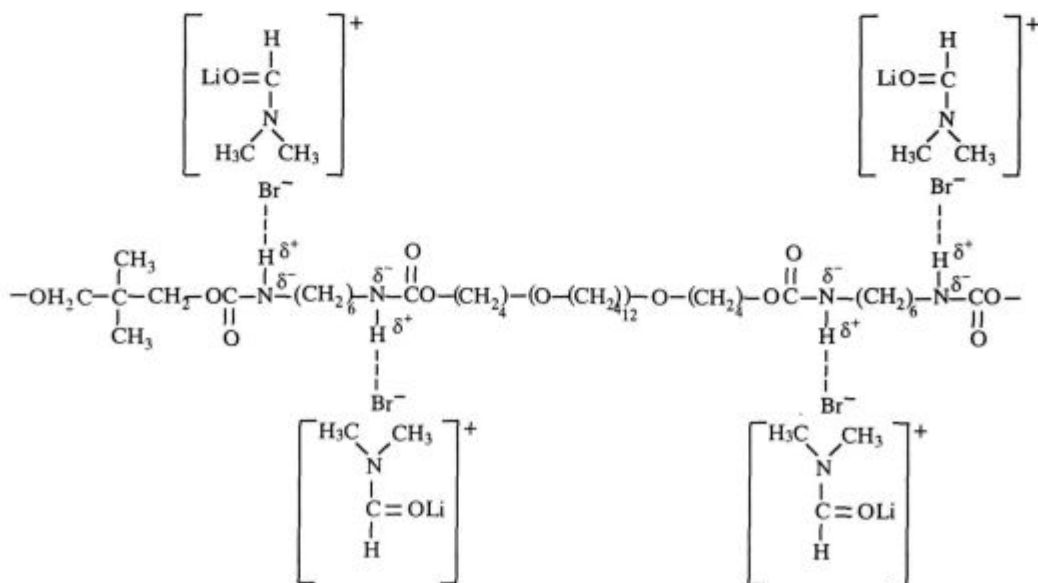
4 Sklepi

Koncentracijska odvisnost η_{red} neionskega PU v THF in v DMF je linearna in jo opišemo s Hugginsovo enačbo.

Zaradi intramolekularnih privlačnih sil med ionskimi pari so η_{red} PU-ionomerov v razredčenih raztopinah THF mnogo manjše od η_{red} v bolj koncentriranih raztopinah, kjer so interakcije na intermolekularnem nivoju. Jakost vezi med $-\text{COO}^-$ skupinami PU ionomera in protiioni narašča v smeri $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$. Z elektrolitom CF_3COONa lahko preprečimo privlačne sile med ionskimi pari in dobimo linearno odvisnost η_{red}/c , ki je značilna za nevtralne polimere.

PU-ionomeri v razredčenih raztopinah DMF kažejo polielektrolitski učinek. Jakost polielektrolitskega učinka narašča od Li, preko Na, do K-ionomera, kar pripisujemo padajoči jakosti vezi med $-\text{COO}^-$ skupinami in protiioni.

Z dodatkom dovolj visoke koncentracije elektrolita (LiBr) v DMF lahko preprečimo polielektrolitski učinek PU-ionomerov. Ugotovili smo, da LiBr ne ščiti le nabojev $-\text{COO}^-$ skupin ionomera, ampak se tudi veže na amidne in uretanske skupine, ki nastanejo iz HDI in PTMO ali NPG. Iz tega razloga ima LiBr v DMF tudi velik vpliv na viskoznost raztopine neionskega PU.



Slika 8: Predpostavljena struktura PU-ionomera D0 z LiBr/DMF

Figure 8: Proposed structure for PU-ionomer D0 with LiBr/DMF

Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

5 Literatura

¹ M. Hara, *Polyelectrolytes, Polyelectrolytes in Nonaqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1993, 193

² M. Hara, A. H. Lee, Solution Properties of Ionomers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 25, 1987, 1407

³ M. Hara, J. Wu, A. H. Lee, Solution Properties of Ionomers, *Macromolecules*, 22, 1989, 754

⁴ D. Balasubramanian, R. Shaikh, On the Interaction of Lithium Salts with Model Amides, *Biopolymers*, 12, 1973, 1639

⁵ J. Bello, D. Haas, H. R. Bello, Interactions of Protein-Denaturing Salts with Model Amides, *Biochemistry*, 5, 8, 1966, 2539

⁶ D. J. Haas, Interactions between Lithium Salts and a Model Peptide, *Nature*, 4914, 1964, 64

⁷ D. H. Harwood, Imposed Polyelectrolyte Behavior of Poly(m-phenylene-isophthalamide) in LiCl/Dimethylacetamide, J. F. Fellers, *Macromolecules*, 12, 1979, 693