

Termogravimetrija - metoda za opredeljevanje lastnosti mešanic polimerov

Thermogravimetry - a Method for Characterization of Polymer Blends

M.Uličnik, B.Žerjal, EPF, Institut za tehnologijo, Maribor, Slovenija

I.Ban, TF, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Maribor, Slovenija

S termogravimetrično analizo je bila proučevana termična stabilnost čistega termoplastičnega poliuretana, stiren-akrilonitrilov ter njihovih mešanic v določenih razmerjih za vzorce, pripravljene iz raztopine in iz taline.

Ključne besede: mešanice, termoplastični poliuretan, stiren-akrilonitril, filmi, termogravimetrična analiza

Thermal stability of pure thermoplastic polyurethane, styrene-acrylonitrile and their blends prepared from solution and melt has been investigated using thermogravimetric analysis.

Key words: blends, thermoplastic polyurethane, styrene-acrylonitrile, films, thermogravimetric analysis

1 Uvod

Študije razvoja polimerov kažejo, da so raziskave polimerov usmerjene v modifikacije obstoječih polimerov. Zaradi velikega tehnološkega pomena membranske separacijske tehnike je velik del raziskav s področja polimerov usmerjen na področje razvoja filmov, katerih efektivna debelina je do 250 μm ¹. V praksi so ti materiali pogosto izpostavljeni visokim tlakom in temperaturam, zato sta struktura filmov in termična stabilnost pomembni.

S termogravimetrično analizo lahko proučujemo stabilnost ter vpliv strukture na degradacijske procese kopolimerov in njihovih mešanic².

V delu so proučevani filmi iz mešanice termoplastičnega poliuretana (TPU) s kopolimeri stiren-akrilonitrila (SAN) z različnimi vsebnostmi akrilonitrila, pripravljene z dvema različnima metodama, stopnje razpada in temperature pričetka razpada posameznih polimerov v mešanicah ter dane korelacije med vzorci, pripravljenimi iz raztopine in iz taline.

2 Teoretični del

S termičnimi metodami lahko merimo fizikalne lastnosti vzorca kot funkcijo temperature ali časa^{2,3,4}. Najpogosteje uporabljene metode so: diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), termomehanska analiza (TMA) in termogravimetrična analiza (TGA).

Pri TGA običajno merimo spremembo mase vzorca kot funkcijo temperature. Meritve se pa lahko izvedemo tudi izotermno, kjer opazujemo maso vzorca kot funkcijo časa pri konstantni temperaturi. Termogravimetrično analizo lahko uporabimo za določevanje relativne termične stabilnosti, proučevanje vplivov na termično stabilnost, spremljanje vse-

nosti vlage in aditivov, študije kinetike degradacije, direktne kvantitativne analize različnih sistemov kopolimerov, določevanje oksidacijske stabilnosti kopolimerov idr.

Za izračun relativnega termičnega obnašanja polimerov pri enakih testnih pogojih poznamo več zvez (slika 1)⁵. Izgubo mase (m_{L1}) prve stopnje razpada lahko izrazimo:

$$m_{L1} = \frac{m_{B1} - m_{A1}}{m_0} \cdot 100$$

kjer je

m_{B1} masa vzorca pred prvo izgubo mase,
 m_{A1} masa vzorca po prvi izgubi mase in
 m_0 začetna masa

Izguba mase (m_{L2}) druge stopnje razpada pa je podana:

$$m_{L2} = \frac{m_{B2} - m_{A2}}{m_0} \cdot 100$$

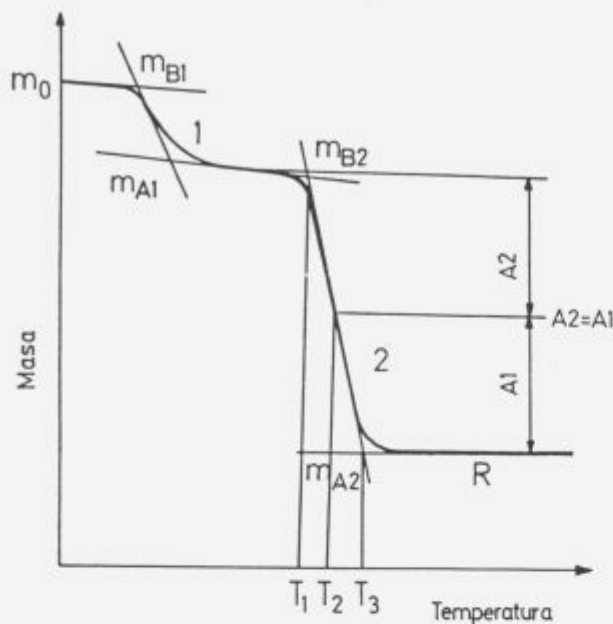
kjer je

m_{B2} masa vzorca pred drugo izgubo mase,
 m_{A2} masa vzorca po drugi izgubi mase.

Ostanek (R) pa določimo z enačbo

$$R = \frac{m_A}{m_0} \cdot 100$$

kjer velja $m_A = m_{A1} + m_{A2}$.



Slika 1: Sprememba mase v odvisnosti od temperature
Figure 1: Weight loss vs. temperature

3 Eksperimentalni del

3.1 Uporabljeni materiali

Za pripravo mešanic TPU/SAN34 in TPU/SAN24 so bili uporabljeni naslednji polimerni materiali:

- komercialni termoplastični poliestrski poliuretani, Elastolan C90 A, BASF;
- komercialna kopolimera stiren-akrilonitril:
 - SAN34, Luran 338 S, z 32,9 % akrilonitrila, BASF in
 - SAN24, Luran 368 R, s 23,6 % akrilonitrila, BASF.

Komercialni TPU je bil predhodno analiziran s ^{13}C NMR spektroskopijo in ugotovljeno je bilo, da je trdi segment iz 4,4'-diizocianato-difenil metana (MDI) in 1,4-butan diola (BD), mehki segment pa tvori poliester iz adipinske kisline in 1,6-heksan diola ⁶.

Povprečne molske mase, izmerjene z gelsko kromatografijo (GPC) relativno na polistirenske standarde, znašajo za TPU 170.000, SAN34 130.000 in SAN24 160.000 ⁶.

3.2 Priprava vzorcev

Vzorci mešanic TPU/SAN34 in TPU/SAN24 masnih razmerij 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 in 0/100 so bili pripravljene iz raztopine in iz taline. 10% raztopine mešanic v dimetilformamidu so bile nanesene v tanki plasti (nominalna debelina nanosa 300 μm) na površino stekla in sušene 24 ur v vakuumskem sušilniku pri 40°C.

Granulati so bili sušeni 24 ur pri 60°C, mešanice pa pripravljene z ekstrudiranjem na ekstruderju Ktron-soder AG 5702, Niederlenz pri temperaturah $T_1 = T_2 = T_3 = T_4 = 220^\circ\text{C}$ in $T_5 = 213^\circ\text{C}$ ter številu vrtljajev 30 min^{-1} . Ekstrudat je bil stisnjen na stiskalnici Temp z vodnim hlajenjem. Vzorci so bili 5 minut predgreti, stiskani pri temperaturi 210°C in tlaku 173 barov 10 minut ter ohlajeni do sobne temperature. ^{6,7}

3.3 Metoda preiskav

Termogravimetrična analiza vzorcev je bila opravljena na aparatu Mettler TA 3000 System. Termotehniko (TG 50) sestavljajo mikrotehniko in peč s temperaturnim območjem od 25°C do 1000°C ter termoanalitski procesor. Meritve so bile izvedene pri naslednjih pogojih: zatehta vzorca 5 do 10 mg, hitrost segrevanja 10°C min^{-1} in temperaturno območje od 150°C do 500°C.

4 Rezultati

Rezultati meritev s termogravimetrično analizo (tabela 1) kažejo, da čisti TPU razpade v eni stopnji. Temperatura pričetka razpada TPU je 202°C za vzorec, pripravljen iz raztopine, ter 246°C za vzorec, pripravljen iz taline ⁷. Rezultati kažejo na relativno veliko temperaturno obstojnost TPU, ki je posledica aromatske strukture termoplastičnega poliuretana. Vzorci, pripravljene iz raztopine, razpadejo v temperaturnem območju od 150°C do 500°C 76%, vzorci, pripravljene iz taline, pa 85%.

Oba stiren-akrilonitrila (SAN34 in SAN24) razpadeta v eni stopnji ne glede na način priprave vzorcev. SAN z višjo vsebnostjo akrilonitrila (SAN34), pripravljene iz raztopine, razpade v temperaturnem območju od 216°C do 442°C 87,8%, iz taline pa 94,4% v temperaturnem območju od 302°C do 442°C. SAN z nižjo vsebnostjo akrilonitrila (SAN24) razpade 93% v temperaturnem območju od 231°C do 451°C, pripravljene iz raztopine, ter v temperaturnem območju od 295°C do 443°C 98% za vzorec, pripravljene iz taline.

Mešanice TPU/SAN34 in TPU/SAN24 razpadejo v dveh stopnjah v temperaturnem območju od 150°C do 500°C. Mešanice vzorcev, pripravljene iz raztopin, razpadejo 79-88% ter vzorcev, pripravljene iz talin, 88-94% neaditivno glede na čiste komponente.

Temperaturna območja razpadov, maksimalne temperature razpadov in izgube mas v posameznih stopnjah so prikazane v tabeli 1. Začetna temperatura razpada TPU se z dodatkom SAN34 oz. SAN24 zviša, vendar neaditivno glede na sestavo. Začetne temperature razpada SAN34 oz. SAN24 v mešanicah s TPU za vzorce, pripravljene iz taline in raztopine, so višje kot za čisti SAN. Iz slik 2 in 3 je razvidno, da termična stabilnost mešanic z naraščanjem vsebnosti SAN-a narašča ter da se z naraščanjem temperature od 150°C do 500°C postopno večja tudi izguba mase. Podobne rezultate so za sistem polietersulfon/poliamid dobili K.Liang in sodelavci. ⁸

Začetne temperature razpada mešanic TPU/SAN, pripravljene iz raztopin, so nižje kot temperature mešanic, pripravljene iz talin. Iz slike 4 je razvidno, da je izguba mase za mešanice, pripravljene iz raztopin manjša kot za mešanice, pripravljene iz talin. Povečano temperaturno obstojnost obravnavanega čistega TPU ter mešanic TPU s SAN-i pripisujemo načinu priprave vzorcev, ki ima tudi velik vpliv na fazno ločitev mehkih in trdih segmentov v poliuretanu in s tem na morfologijo ločenih faz ⁹.

Dobljeni rezultati kažejo, da imajo mešanice blok-kopolimerov TPU/SAN višjo temperaturno obstojnost kot čiste komponente ter da so mešanice, pripravljene iz raztopin, temperaturno manj obstojne kot mešanice, pripravljene iz talin, kar potrjuje teorija o filmih, izdelanih iz poliuretanov. ^{8,9}

Tabela 1: Temperaturna območja razpadov in izgube mas za mešanice TPU/SAN34 in TPU/SAN24 pripravljene iz raztopine in taline
Table 1: Temperature ranges and weight losses for blends of TPU/SAN34 and TPU/SAN24 prepared from solution and melt

		Mešanica TPU/SAN iz raztopine			Mešanica TPU/SAN iz taline		
Sestava (g/g)	Temp.območje razpada (°C)	Temp.maks. razpada (°C)	Izguba mase (g)	Temp.območje razpada (°C)	Temp.maks. razpada (°C)	Izguba mase (g)	
TPU/SAN34							
100/0	202,0-481,5	383,0	76,6	246,5-486,5	354,0	85,0	
75/25	266,5-326,5	321,5	11,8	258,5-365,0	342,0	29,9	
	326,5-496,0	399,0	72,4	365,0-498,2	402,0	58,0	
50/50	213,0-435,0	379,0	77,4	265,5-338,0	335,0	9,2	
	435,0-446,0	496,0	7,5	338,0-467,0	406,0	80,5	
25/75	223,0-437,5	373,0	75,8	266,0-340,5	337,0	10,7	
	437,5-498,0	498,0	6,2	340,5-447,0	406,0	80,8	
0/100	216,5-442,5	396,0	87,8	302,0-442,0	407,0	97,4	
TPU/SAN24							
100/0	202,0-481,5	383,0	76,6	246,5-486,5	354,0	85,0	
75/25	235,0-346,5	332,0	19,4	258,0-363,0	337,0	37,8	
	346,5-480,0	391,0	59,8	363,0-476,0	396,5	51,2	
50/50	218,5-459,5	393,0	78,3	250,0-348,0	332,0	37,9	
	460,0-496,0	492,0	2,2	348,0-360,5	411,5	53,0	
25/75	215,5-448,0	390,0	3,3	276,0-371,0	354,0	16,6	
	448,5-496,0	496,0	84,5	371,0-455,0	410,0	77,5	
0/100	231,0-451,0	439,0	93,8	295,0-443,0	406,0	98,0	

5 Sklep

S termogravimetrično analizo so bile določene temperature pričetka razpada ter stopnje razpada za čisti TPU, SAN34, SAN24 ter za mešanice TPU/SAN34 in TPU/SAN24 v določenih razmerjih.

Vzorci so bili pripravljene iz 10% raztopine v dimetilformamidu, oz. z ekstrudiranjem mešanic granulatov določenih razmerij in nato stisnjeni v plošče.

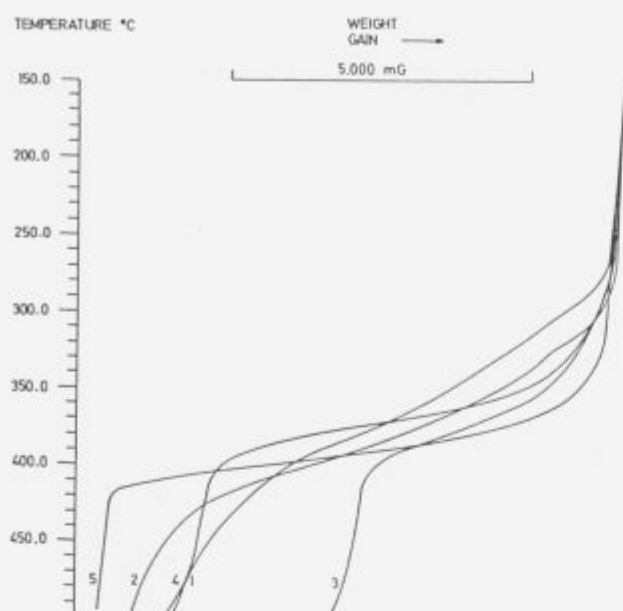
Temperatura pričetka razpada za čisti TPU znaša 202°C za vzorce, pripravljene iz raztopine, oz. 246°C za vzorce, pripravljene iz taline, in v temperaturnem območju od 150°C do 500°C razpade TPU 76% oz. 85%.

Vse mešanice TPU/SAN34 in TPU/SAN24 razpadejo v dveh stopnjah in njihova temperaturna obstojnost je višja kot obstojnost čistih komponent.

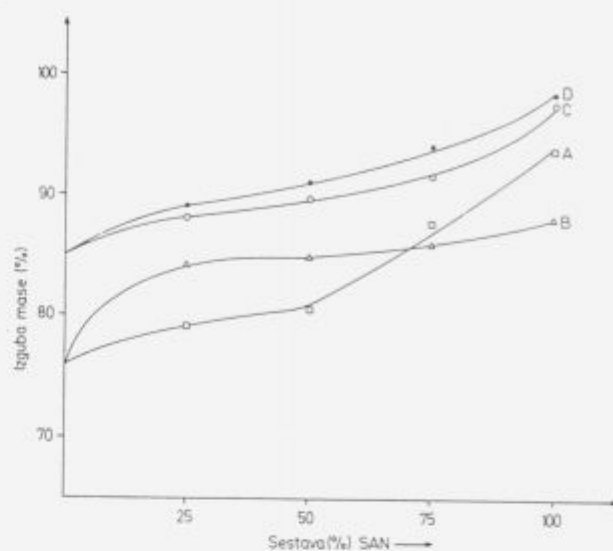
Vzorci, pripravljene iz raztopin, imajo nižje začetne temperature razpada, višje maksimalne temperature razpada ter nižje izgube mase kot vzorci, pripravljene iz talin.

6 Literatura

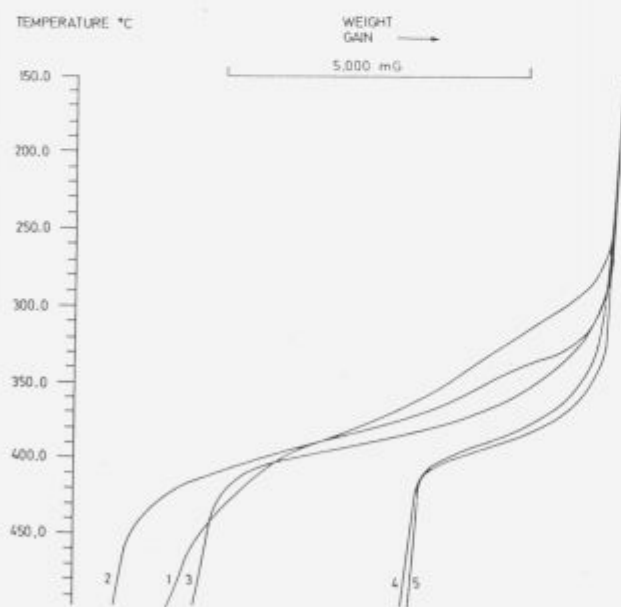
- Briston J.H.: Plastic Films, Longman Scientific & Technical, Essex, (1986), 1.
- Kämpf G.: Characterization of Plastics by Physical Methods, Hanser Publishers, Munchen, (1986), 177-196.
- Mendlandt WM.Weseley: Thermal Analysis, John Wiley and Sons, New York, (1986).
- Skoog D.A., Leary J.J.: Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, Orlando, (1992), 568-578.
- International Standard ISO 7111.
- Žerjal B.; Disertacija, FNT Ljubljana, (1990).
- Žerjal B., Ban I., Ulčnik M.; 11.Dani plastičara i gumaraca, Knjiga povzetkov, Zagreb, (1993), 26.
- Liang K., Wu L., Gabowicz J., Karasz F.E., MacKnight W.J.; Progress in Pacific Polymer Science, Springer Verlag, Berlin, (1991), 213-225.
- Foti S., Maravigna P., Montando G.; J.Poly.Sci.Poly.Chem., Ed.19, (1981), 161-169.
- Rek V.; 11.Dani plastičara i gumaraca, Knjiga povzetkov, Zagreb 1993, 5



Slika 2: TGA krivulje TPU/SAN34 mešanic iz raztopine
Figure 2: TGA curves of TPU/SAN34 blends prepared from solution



Slika 4: Izguba mase kot funkcija sestave za vzorce mešanic TPU/SAN
Figure 4: Weight-loss vs. composition for blends of TPU/SAN



Slika 3: TGA krivulje TPU/SAN24 mešanic iz raztopine
Figure 3: TGA curves of TPU/SAN24 blends prepared from solution