

Interakcije med polikloroprenom in poliuretanskimi kationomeri

Interactions between Chloropren Rubber and Polyurethane Cationomers

Dimitrievski I¹, Sava, Razvojno tehnološki inštitut, Kranj

Študirali smo interakcije med kloroprenskim elastomerom (CR) in poliuretanskim kationomerom (PUC) v mešanicah kot tudi na modelni mešanici CR/N-metildietanol amina (NMDEA). PUC je v mešanicah s CR nastajal in situ med mešanjem v Banbury mešalniku na osnovi poliadicije NMDEA, polikaprolaktondiola (PCLD), butandiola (BD) in 4,4'-difenilmetan diizocianata (MDI) v razmerju NCO/OH = 1.05/1.

Glavne besede: mešanice, polikloropren, poliuretanski kationomeri, lastnosti, vulkanizati, zamreženje, poliadicija, poliuretani, CR-matrika

The work presents a study of interactions of chloroprene rubber (CR) with polyurethane cationomer (PUC) in blends, as well as in model blend CR/N-methylethanolamine (NMDEA). In blends with CR, PUC were formed in situ during mixing in a Banbury-type mixer on the basis of polyaddition of NMDEA, polycaprolactondiol (PCLD), butanediol (BD) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) in proportion NCO/OH = 1.05/1.

Key words: blends, chloropren rubber, polyurethane cationomers, properties vulcanizates, vulcanization, polyaddition of polyurethanes, CR-matrix

1. Uvod

V delu predstavljamo nadaljevanje dosedaj predstavljenih del avtorja in sodelavcev⁽¹⁾ na mešanicah elastomerov s poliuretani, ki vsebujejo funkcionalne skupine za nastanek dipolnih interakcij ali inter- in intramolekularnih vodikovih vezi. Na osnovi opredelitve M. M. Coleman-a, S. F. Grafa in P. C. Painterja⁽²⁾, bi lahko opredelili interakcije med CR in PUC za šibke s premikom frekvence IR spektra za 10 - 50 cm⁻¹ in entalpijo interakcije ≈ 4 kJmol⁻¹. Omenjeni avtorji so razvili poenostavljen računalniški model za izračun območij mešljivosti para polimerov z različnim sestavom; z ali brez razredčevalnega gradnika funkcionalnih skupin. Ker nismo razpolagali s programskim računalniškim modelom, smo eksperimentalni program pripravili po Box Hitterjevi metodi načrtovanja poskusov v poljubno izbranih mejah dodatkov PUC v CR matriko.

2. Teoretske osnove

Razširjeno Flory Higgins-ovo enačbo za Gibbsovo prosto energijo mešanja G_m z vključitvijo člena G_H , ki vključuje zaradi prisotnosti vodikovih vezi intermolekularne asociacije, lahko zapišemo:

$$\frac{G_m}{RT} = \frac{\Phi_A}{M} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{M_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B X + \frac{G_H}{RT} \quad (1)$$

Kjer je

M_A ali M_B stopnja polimerizacije A ali B monomera in Φ_A, Φ_B njihove volumnske frakcije. Interakcijski parameter X pa z naraščanjem stopnje polimerizacije zaradi zveze

$$X_{(krit.)} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_A^{0.5}} + \frac{1}{M_B^{0.5}} \right)$$

limitira proti nič. Tako je razvidno, da prvi trije členi enačbe (1) zelo malo prispevajo k povečanju G_m . Ostane nam še možnost, da izboljšamo mešljivosti med polimeroma s povečanjem prispevka Gibbsove proste energije zaradi interakcij funkcionalnih skupin med polimeroma. Opisana enačba ne vključuje razlike v velikosti volumnov monomernih enot, spremembo prostega volumna in vsoto drugih šibkih interakcij. Coleman in omenjeni sodelavci⁽²⁾ so v svoj razmeroma preprost model vključili relativno razmerje monomernih enot in razvili t.i. "asociacijski model" v naslednji obliki:

¹ mag. Ilija DIMITRIEVSKI, dipl. inž. kem. tehn.
Sava, Razvojno tehnološki inštitut
Škofješka c. 6, 64000 Kranj

$$\frac{G_m}{RT} = \left[\frac{\Phi_A}{M_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{M_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \right] + \left[\Phi_B \ln \left(\frac{\Phi_{B1}}{\Phi_{B1}^0} \right) + \frac{\Phi_A}{r} \ln \Phi_{A1} + \Phi_B K_B (\Phi_{B1} - \Phi_{B1}^0) + \right. \\ \left. + (\Phi_{B1} - \Phi_{B1}^0) + \Phi_B (1 - K_B \Phi_{B1}) \frac{(K_A \Phi_{A1})}{(1 + \frac{K_A \Phi_{A1}}{r})} \right] - \left[\frac{\Phi_B}{n_0} \ln \Phi_B - \frac{\Phi_A}{r} \ln \Phi_A \right] \quad (2)$$

Členi v prvem oglatem oklepaju predstavljajo znano Flory Hugginsovo enačbo. Izrazi v drugem oglatem oklepaju predstavljajo spremembe proste energije kot posledica sprememb deleža asociiranih vodikovih vezi zaradi mešanja segmentov, ki ne tvorijo kovalentne polimerne vezi. Tretji oglati oklepaj sestavljajo izrazi, ki korigirajo prispevek iz drugega oklepaja, da pride med mešanjem tudi do kombinatorne entropije. V enačbi (2) predstavljajo

- r relativno razmerje molarnih volumnov ponavljajočih se A in B enot
- Φ_{A1} volumska frakcija z vodikovimi vezmi asociiranega A polimera
- Φ_{B1}^0 volumska frakcija samoasociiranih vodikovih vezi v polimeru B pred mešanjem
- K_A ravnotežna konstanta za linearno verižno samoasociacijo med enotami B
- n_0 številčno povprečje z vodikovimi vezmi povezanih členov samoasociiranih enot v sistem B.

3. Eksperimentalno delo

Pripravili smo serijo mešanic in vulkanizatorov CR s sestavo od 0 do 25 phr reaktivnih komponent za nastanek PUC in situ med mešanjem in nadaljno toplotno obdelavo - vulkanizacijo.

Eksperimentalni program in vrednotenje rezultatov smo pripravili v skladu z Box-Hunterjevo statistično shemo.

Mešanje smo izvedli v skladu z ASTM D 3190 iz l. 1986 v modificirani obliki s tem, da smo v Banbury mešalcu pripravili mešanico CR s 25 phr PUC in razredčevali s CR na laboratorijskem dvovaljčniku.

Vulkanizacijski sistem je bil izbran po sestavi 1A iz istimi surovinami s tem, da smo izključili stearinsko kislino zaradi možnih reakcij z MDI. Uporabili smo naslednje molsko razmerje za nastanek PUC "in situ":

- 1 mol PCLD z molsko maso 2000 (Capa 225, Interlox),
- 2 mola BD (BASF),
- 1,3 mola NMBEA (MERCK),
- 4,5 mola MDI (Desmodur MS 44, Bayer).

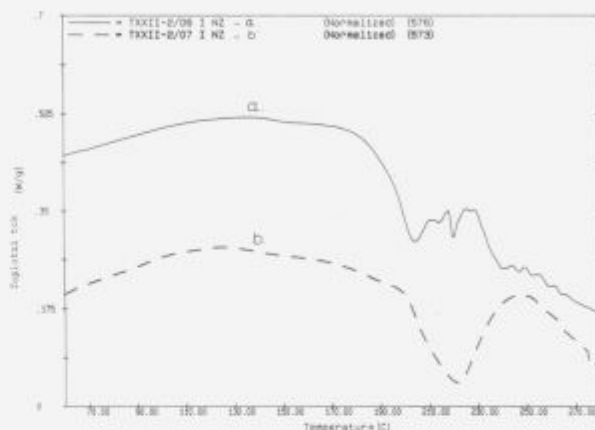
Po mešanju smo mešanice z in brez vulkanizacijskega sistema hranili na cca. 5°C v hladilniku do izvedbe meritev na diferenčnem dinamičnem kalorimetru (DSC7, Perkin Elmer). Viskoznosti smo merili na kapilarnem (Goettfert Rheograph 2001) in Mooneyevem viskozimetru (Monsanto tip 100). Kinetiko vulkanizacije smo ugotavljali s pomočjo reometra (Monsanto tip 2001), ter z mehanskim testiranjem, trgalnimi testi, meritvami viskoelastičnih lastnosti, merjenjem dinamičnega elastičnega modula, E' , (Elastodyn) ter nabreknenjem v bencinu. Fazno strukturo lomljenih vulkanizatorov smo ocenili iz elektronskih mikrofotografij.

4. Rezultati in diskusija

Poliadicija komponent za nastanek PUC in situ v matriki CR poteka že med vmešavanjem MDI in med poznejšimi postopki razredčenja mešanice s CR in dodajanja sredstev za vulkanizacijo (ZnO in MgO).

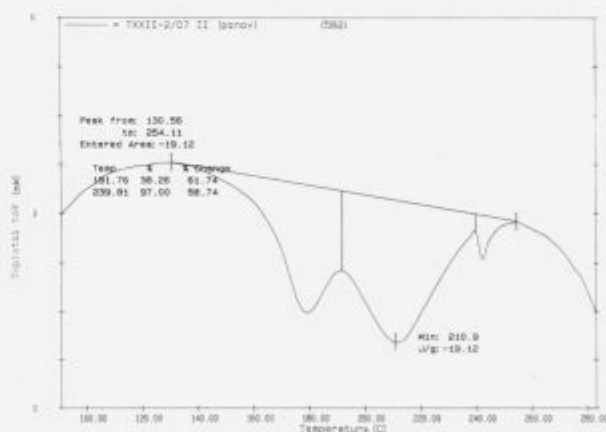
Nastanek PUC je približno reakcija prvega reda. Največji del komponent PUC zreagira pri temperaturi pod 100°C.

Uporabljeni CR (Baypren 611) je žvepleno modificirana vrsta kavčuka, ki se zaradi vgrajenega žvepla zamreži pri visokih temperaturah (nad 190°C) brez drugih dodatkov.



Slika 1: DSC krivulja samozamreževanja a) CR in b) CR/PUC z 25 phr PUC

Figure 1: DSC thermogram for selfcrosslinking of a) CR and b) CR/PUC at 25 phr PUC content



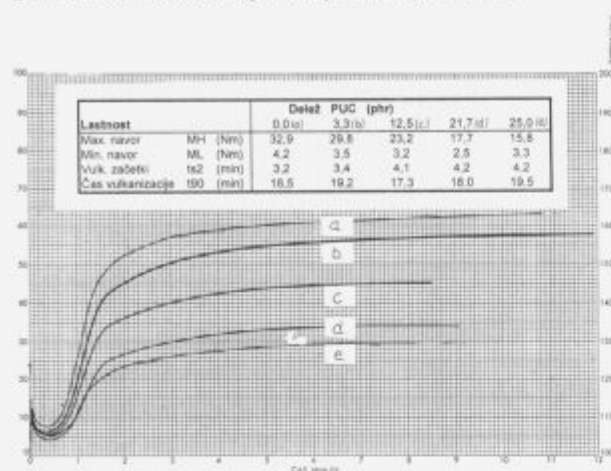
Slika 2: DSC krivulja zamreževanja mešanice CR/PUC - 25 phr PUC

Figure 2: DSC thermogram for crosslinking reaction in CR/PUC blend at 25 phr PUC content

Iz DSC termograma (slika 1) je razvidno, da je reakcija samozamreževanja pri Bayprenu 611 kompleksna in sestavljena iz več zaporednih reakcij. Dodatek PUC (25 phr) pospeši reakcije zamreženja in posamezne reakcije združi v enotno, ki je približno 1. reda ter premakne vrh k višjim temperaturam.

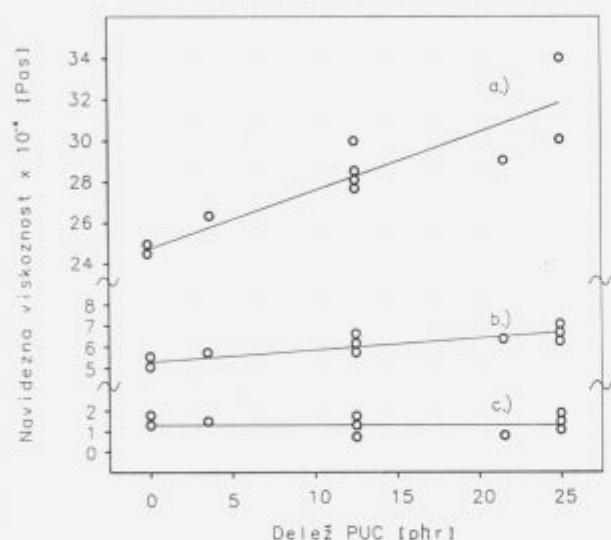
Z dodatkom sredstev za vulkanizacijo - se pojavi dodatna reakcija nastanka mreže Zn-mostičkov (slika 2), ki poteka pri temperaturah nad 130°C. Obe reakciji zamreženja sta približno 1. reda. Potekata zaporedno in se prekrivata.

Reometrične krivulje (slika 3) kažejo spremembo navora kot posledico obeh reakcij zamreženja. Iz iste slike je razvidno znižanja maksimalnega navora s povečanjem količine PUC. Začetni časi vulkanizacije, merjeni kot viskoznost po Mooneyu



Slika 3: Reometrične krivulje mešanic CR/PUC z a=0 phr PUC, b=3.3 phr PUC, c=12.5 phr PUC, d=21.7 phr PUC in e=25 phr PUC

Figure 3: Crosslinking rheograms for CR/PUC blends of a) 0 phr PUC, b) 3.3 phr PUC, c) 12.5 phr PUC, d) 21.7 phr PUC and e) 25 phr PUC content



Slika 4: Odvisnost navidezne viskoznosti od deleža PUC v mešanicah CR/PUC pri različnih strižnih hitrostih a=1 s⁻¹, b=10 s⁻¹ in c=100 s⁻¹

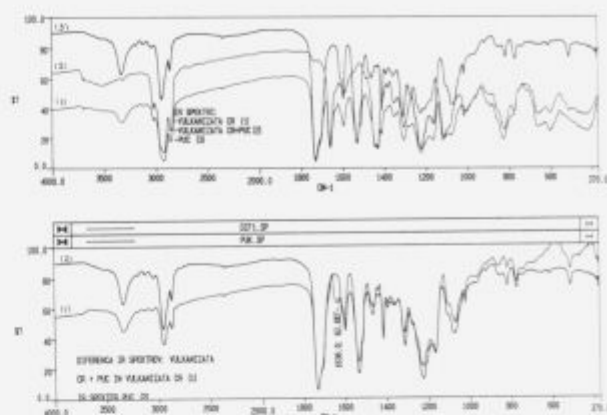
Figure 4: Dependence of apparent viscosity of CR/PUC blends on PUC content at shear rates a=1 s⁻¹, b=10 s⁻¹ and c=100 s⁻¹

ML (4+1) pri 130°C se podaljšujejo z večanjem deleža PUC, kot tudi ts₂ - začetni časi na reometru pri T = 160°C. Potreben čas za doseganje 90 % vulkanizacije se najprej krajša, nato pa podaljšuje.

Reološke lastnosti mešanic

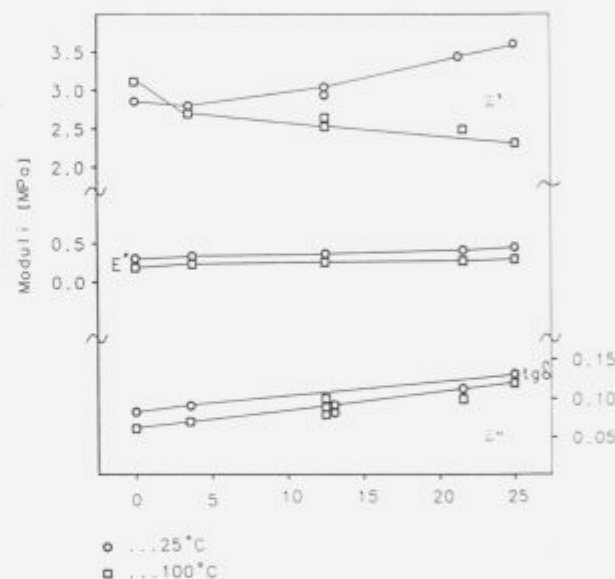
Meritve na kapilarnem viskozimetru smo izvedli pri T=50°C, da bi čim bolj zmanjšali vpliv poliadicije ob nastanku PUC. Na sliki 4 je razviden vpliv dodatka PUC na viskoznost mešanice CR/PUC pri treh strižnih hitrostih $\dot{\gamma} = 1, 10$ in 100 s^{-1} . PUC učinkuje kot aktivno polnilo v območju nizkih strižnih hitrosti. Učinek je za izbrano območje sorazmeren koncentraciji PUC.

Viskoznost po Mooneyu (4+1) smo izmerili pri 100°C brez in z dodatkom sredstev za vulkanizacijo in kaže smer padanja viskoznosti po dodatku PUC. To kaže na mehčalni učinek dodatka PUC v mešanicah CR/PUC.



Slika 5: FTIR spektri CR, PUC in mešanic CR/PUC s 25 phr PUC ter diferenčna FTIR spektra mešanice CR/PUC-CR in PUC

Figure 5: FTIR spectra of CR, PUC and CR/PUC blends of 25 phr PUC content and differential FTIR spectra of CR/PUC-CR and PUC



Slika 6: Odvisnost dinamičnih lastnosti (vključno s moduli E' modula izgub - E'' in tgδ = E'/E'') od deleža PUC v mešanicah CR/PUC

Figure 6: Dependence of dynamic functions, storage modulus E', loss modulus E'' and loss tangent tgδ = E'/E'' on PUC content in CR/PUC blends

Interakcije

Interakcije med CR in reaktivnimi komponentami za nastanek PUC (NMDEA) in nastajajoče uretanske skupine (-CO-NH-O-) smo spremljali s pomočjo Fourier transform infra-rdečo spektroskopijo. FTIR spektri v raztopini pripravljenih mešanic v ekvimolekularnem razmerju kloroprena in NMDEA in temperaturnem območju 50 do 100°C ne kažejo nobene interakcije. Vulkanizati mešanic CR/PUC kažejo spremembo intenzitete interakcij na -NH- skupino v smeri povečane stopnje asociacije (slika 5).

Mehanske lastnosti vulkanizatov

Dodatek PUC v vulkanizatih mešanic CR/PUC učinkuje kot aktivno polnilo pri sobni temperaturi (veča se dinamični elastični modul E') pri povišani temperaturi pa kot polimerno mehčalo.

Pri obeh temperaturah pa raste modul izgub E'' in $\tan \delta = E''/E'$ (slika 6).

Mehčalni učinek je razviden tudi iz drugih meritev z naraščanjem deleža PUC kot so: padec trgalne trdnosti, padec navora na rheometru MH in ML, povečane obrabe po Schopperju itd.

Zaključki

1. Poliadicija reaktivnih komponent za nastanek poliuretanskega kationomera (PUC) "in situ" poteka v matriki polikloroprena (z žveplom modificiran Baypren 611) že med procesom mešanja.

2. Nastali PUC deluje kot pospeševalec reakcij samozamreževanja CR pri 200°C. Z dodatkom vulkanizacijskega sistema

poteka dodatno premreženje pri nižjih temperaturah (160°C) in sta reakciji približno 1. reda.

3. Interakcije premika asocirane -NH- skupine s pomočjo FTIR je opaziti le pri vulkanizatih.

4. Dodatek PUC deluje kot aktivno polnilo pri sobni temperaturi, zviša elastični modul E' ter kot polimerno mehčalo pri višji temperaturi. V celem območju se povečajo moduli izgub E'' .

Literatura

- ¹ I. Dimitrievski, Z. Šušterič in T. Malavašič, *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology* (K. Finlayson Ed.), *Technomic Publ. Co.*, Lancaster-Basel, 4, 1993, 19-29
- ² M. M. Coleman, J. F. Graft in C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer blends*, *Technomic Publ. Co.*, Lancaster-Basel, 1991