

Lastnosti razredčenih raztopin poliuretanskih ionomerov

Dilute Solution Properties of Polyurethane Ionomers

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

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

Z izključitveno kromatografijo in odvisnostjo reducirane viskoznosti od koncentracije smo študirali vpliv polarnosti topila in deleža ionskih skupin na lastnosti razredčenih raztopin karboksiliranih poliuretanov (PU) in PU ionomerov. Ugotovili smo, da v manj polarnem tetrahidrofuranu (THF) povprečja molskih mas padajo z deležem karboksilnih skupin in z nevtralizacijo. V polarnem N,N-dimetilformamidu (DMF) so molske mase večje zaradi polielektrolitskega učinka, porazdelitev molske mase pa je multimodalna zaradi različne porazdelitve -COOH oz. ionskih skupin v makromolekulah. Po dodatku litijevega bromida (0,05 M ali več) dobijo kromatogrami simetrično obliko, molske mase pa se zmanjšajo. Tudi meritve viskoznosti so pokazale, da dodatek LiBr prepreči polielektrolitski učinek.

Ključne besede: poliuretani (PU), ionomeri, izključitvena kromatografija po velikosti (SEC), viskoznost

Dilute solution properties of carboxylated PU and PU ionomers, which are strongly influenced by the polarity of the solvents and by the content of ionic groups, were investigated by SEC and viscosity. It was found out that the molar mass averages measured in THF decrease with the degree of carboxylation and ionization. Anomalous SEC behavior in DMF (higher molar weight and multimodal peak distribution) is ascribed to the polyelectrolyte effect and to different charge distribution in the polymer chains. With the addition of LiBr to DMF in concentration 0.05 M or more, the shape of chromatograms of ionomers and carboxylated PU become symmetrical and much smaller molar weights are obtained. The measurements of reduced viscosity as a function of concentration confirmed that the polyelectrolyte effect is suppressed by the addition of LiBr.

Key words: polyurethanes (PU), ionomers, size exclusion chromatography (SEC), viscosity

1 Uvod

Na lastnosti razredčenih raztopin polimernih ionomerov vplivajo polarnost topila, vrsta in vsebnost ionskih skupin, molska masa in koncentracija ionomera ter temperatura. Nepolarna topila solvativirajo ionske pare in nastanejo asociati molekul. Bolj polarna topila ionske skupine ionizirajo, zaradi odbojnih sil med ioni pa makromolekule zavzamejo raztegnjeno obliko. Ta fenomen je poznan kot 'polielektrolitski učinek', ki ga lahko zmanjšamo ali preprečimo z dodatkom elektrolitov kot so LiBr, LiCl, LiNO₃ itd.

Zaradi svojstvenega obnašanja polimernih ionomerov v razredčenih raztopinah organskih topil je določevanje povprečij molskih mas in njihove porazdelitve z izključitveno kromatografijo težavno, ker izključitev po velikosti molekul ni edini mehanizem ločbe na kolonah. Upoštevati moramo tudi sekundarne mehanizme kot so: adsorpcija, interakcije med

makromolekulami, med polimerom in topilom ter med polimerom in polnilom kolone.

Namen našega dela je bil študij vpliva polarnosti topila, deleža karboksilnih (-COOH) skupin in vrste nevtralizacijskega kationa na lastnosti razredčenih raztopin poliuretanov z izključitveno kromatografijo in viskoznostjo.

2 Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Poli(tetrametilen oksid) (PTMO) z molsko maso 1000, BASF; 1,6-heksametilen diizocianat (HDI), Fluka; 2,2-bis(hidroksimetil)propionska kislina (DMPHA), Jansen; 2,2-dimetil-1,3-propandiol (NPG), Fluka; N,N-dimetilformamid (DMF), Merck Alkaloid; tetrahidrofuran (THF), Fluka; metil etil keton (MEK), Merck Alkaloid; litijev bromid (LiBr), Aldrich; trietilamin (TEA), Merck Alkaloid; LiOH, KOH, Ca(OH)₂, Kemika, NaOH, Chemapol; CsOH, Fluka.

¹ Ema ŽAGAR, dipl.inž.kem.
Kemijski inštitut
1000 Ljubljana, Hajdrihova 19

2.2 Sinteza

Poliuretane (PU) smo sintetizirali iz PTMO, HDI in verižnih podaljševal DMPHA in/ali NPG v raztopini DMF (ca. 40 ut.%) v inertni dušikovi atmosferi. Reakcija z verižnim podaljševalom DMPHA je potekala 24 ur pri temperaturi 90°C in nato še z NPG 48 ur pri 75°C. Reakcijske produkte smo oborili z vodo in sušili v vakuumskem sušilniku pri temperaturi 50°C. Molsko razmerje PTMO: HDI: verižno podaljševalo je bilo 1:3:2. Oznaka D-X prikazuje delež verižnega podaljševala DMPHA v mol % v mešanici DMPHA in NPG. PU ionomere smo pripravili z nevtralizacijo karboksilnih skupin z alkaliskimi hidroksidi in s TEA v MEK-u pri 60°C 3 ure. PU ionomere smo označili D-X-Y, kjer Y označuje vrsto nevtralizacijskega kationa.

2.3 Metode

Povprečja molskih mas sintetiziranih produktov smo določili z izključitveno kromatografijo (SEC). Povprečja molskih mas smo računali le za meritve s THF (z upoštevanjem polistirenske umeritvene krivulje), medtem ko za meritve z DMF in DMF-LiBr navajamo le elucijske volumne, V_{el} , ker zaradi razlike v polarnosti med polistirenom (PS), DMF in polnilom v koloni nastanejo interakcije, umeritev s PS standardi ne daje smiselnih vrednosti⁷. Uporabili smo tekočinski kromatograf Perkin Elmer z diferenčnim refraktometrom LC-30 in kolono PLGel 5 μ m Mixed D s predkolono, proizvajalec Polymer Laboratories. Topila so bila THF, DMF, DMF-LiBr s hitrostjo pretoka 1,0 ml/min. Koncentracija raztopin ionomerov

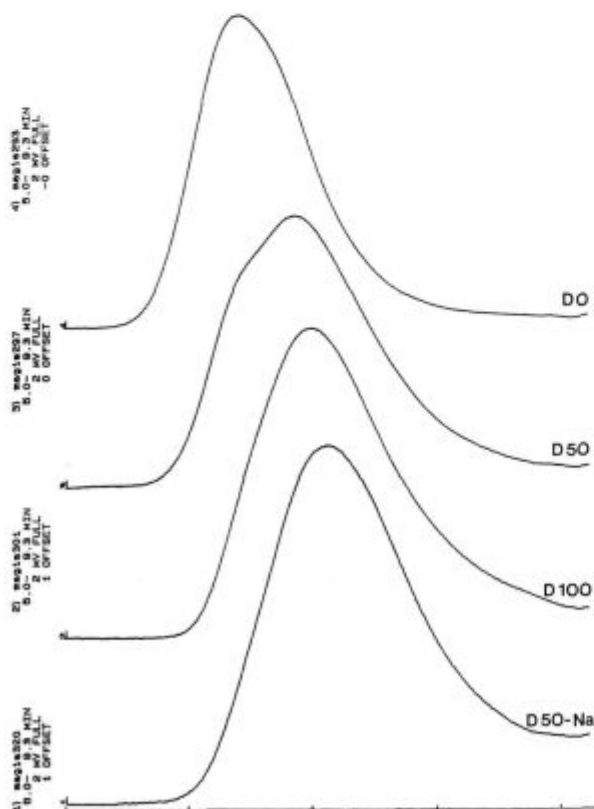
je bila 1,0% (w/v), injicirali smo po 20 μ l raztopine. Merili smo pri sobni temperaturi.

Viskoznost smo merili z Ubbelohdejevim viskozimetrom pri $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ v termostatisani vodni kopeli. Suhe vzorce smo raztopili med mešanjem pri sobni temperaturi in raztopine filtrirali skozi 0,2 μ m PTFE filter. Da smo preprečili absorpcijo vlage v času termostatisiranja, smo na cevko viskozimetra namestili cevko s CaCl_2 . Relativna napaka meritev iztočnih časov je bila manjša od 0,1%.

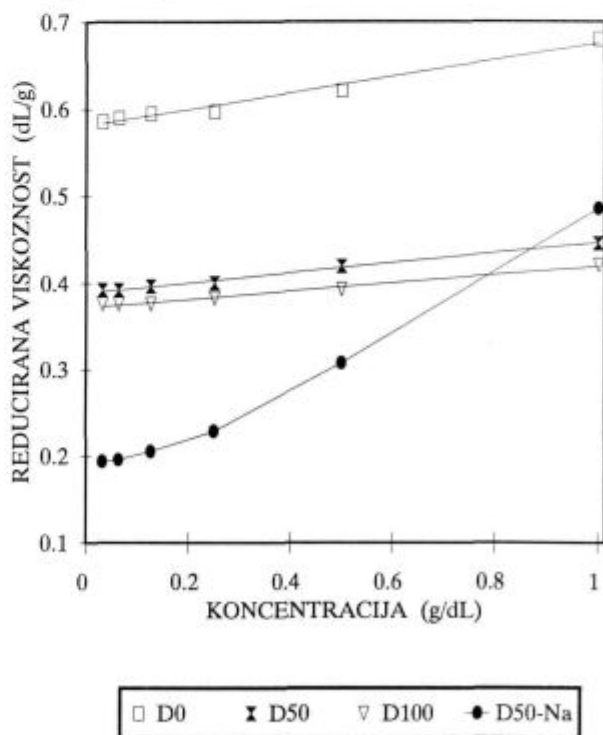
3 Rezultati in diskusija

Iz rezultatov SEC meritev sintetiziranih PU in PU ionomerov v THF, DMF in DMF-LiBr (Tabeli 1 in 2) je razvidno, da stopnja karboksilacije in nevtralizacija vplivata na hidrodinamični volumen makromolekul.

V THF povprečja molskih mas padajo (V_{el} narašča) z naraščajočim deležem karboksilnih skupin. Še nižja povprečja molskih mas imajo PU ionomeri, kar si razlagamo s tem, da so klobčiči ionomerov v manj polarnem THF zaradi intramolekularnih interakcij^{1,3} med ionskimi pari bolj kompaktni (Slika 1). To nakazujejo tudi odvisnosti reducirane viskoznosti raztopin od koncentracije (Slika 2). Tudi lastna viskoznost, (η) , PU pada z naraščajočim številom karboksilnih skupin $-\text{COOH}$ in je najnižja za ionomere: $(\eta)_{D0} > (\eta)_{D50} > (\eta)_{D100} > (\eta)_{D50-\text{Na}}$. Manj polarni THF slabo solvira polarne $(-\text{COOH})$ in ionske skupine, tako da nastanejo stabilni ionski agregati zaradi privlakov med ionskimi pari (intramolekularna asociacija) in makromolekularni klobčiči se skrčijo. Pri višjih koncentracijah polimera je reducirana viskoznost, η_{red} , ionomera višja od η_{red} karboksilirane PU zaradi dominantnih intermolekularnih asociacij ionskih parov^{1,2,4,5,6}.



Slika 1: SEC kromatogrami D0, D50, D100, D50-Na v THF
Figure 1: SEC chromatograms of D0, D50, D100, D50-Na in THF



Slika 2: Reducirana viskoznost, η_{red} , D0, D50, D100, D50-Na v odvisnosti od koncentracije polimera v THF
Figure 2: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for D0, D50, D100, D50-Na in THF

V DMF so elucijski volumni karboksiliranih PU in PU ionomerov manjši kot bi pričakovali glede na mehanizem izključitve po velikosti. Nenavadno SEC obnašanje je posledica polielektrolitskega učinka². Zaradi različne porazdelitve -COOH in -COO⁻ skupin v verigah makromolekul pride do multimodalne porazdelitve molskih mas² (Slika 3).

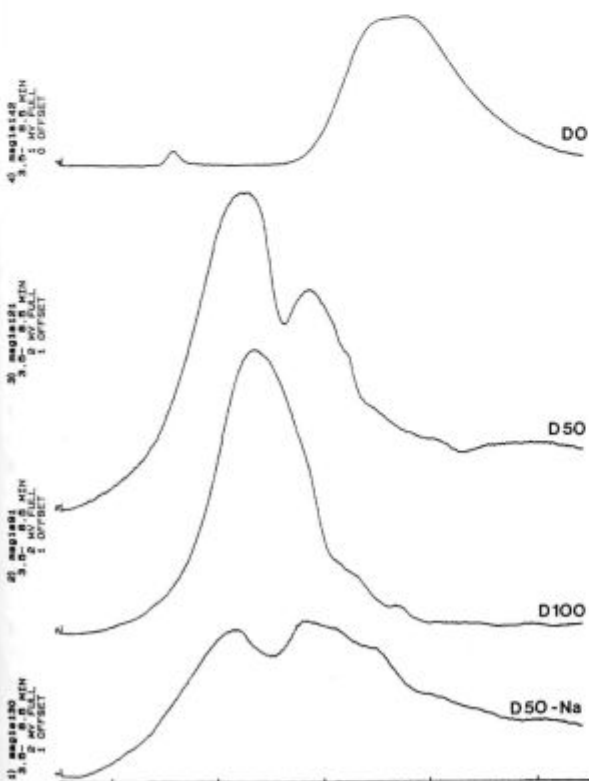
Z dodatkom LiBr v DMF se elucijski volumni karboksiliranih PU in PU ionomerov povečajo, oblika vrhov v kromatogramih pa postane simetrična. V_{el} se ustali pri koncentraciji 0,05 M LiBr, kar pomeni, da so ionski naboji na polimernih verigah pri tej koncentraciji LiBr učinkovito zasenčeni (Slika 4)⁸⁻¹³.

To dokazujejo tudi meritve viskoznosti. Karboksilirani PU in PU ionomeri kažejo v DMF značilno polielektrolitsko obnašanje: s padajočo koncentracijo močno naraste reducirana viskoznost, $(\eta)_{red}$. V razredčeni raztopini se anionske (-COO⁻) skupine v makromolekuli med seboj odbijajo tako, da se molekula raztegne, kar prispeva k višji $(\eta)_{red}$ (Slika 5). Polielektrolitski učinek smo preprečili z dodatkom elektrolita LiBr. V 0,05 M in 0,1 M LiBr je odvisnost $(\eta)_{red}$ karboksiliranih PU in PU ionomerov od koncentracije linearna (Slika 6)¹⁻⁶.

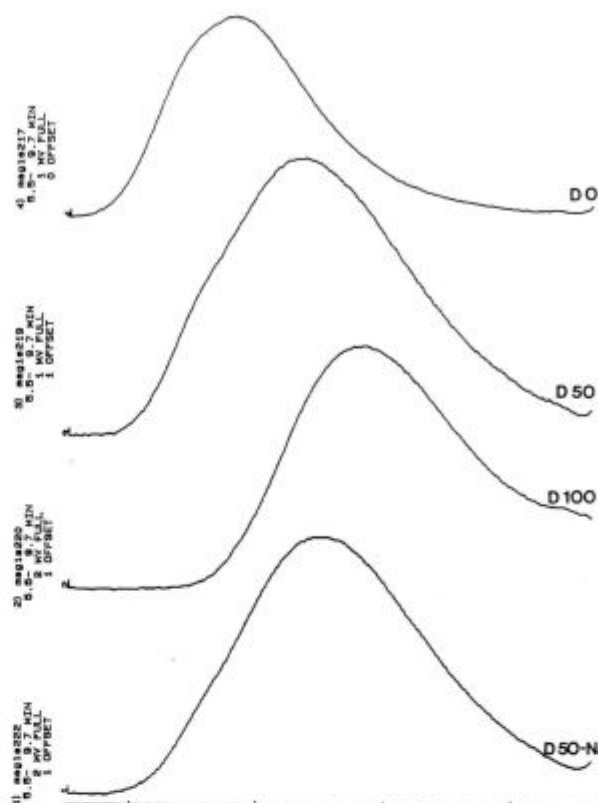
4 Sklepi

V THF povprečja molskih mas padajo (V_{el} narašča) z naraščajočim deležem karboksilnih skupin in z nevtralizacijo. Ti rezultati se ujema z vrednostmi lastne viskoznosti: $(\eta)_{D0} > (\eta)_{D50} > (\eta)_{D100} > (\eta)_{D50-Na}$.

V topilu DMF imajo karboksilirani PU in PU ionomeri zaradi polielektrolitskega učinka majhne elucijske volumne glede na ne-ionski PU, multimodalna porazdelitev molskih mas



Slika 3: SEC kromatogrami D0, D50, D100, D50-Na v DMF
Figure 3: SEC chromatograms of D0, D50, D100, D50-Na in DMF



Slika 4: SEC kromatogrami D0, D50, D100, D50-Na v DMF, ki vsebuje 0.05 M LiBr

Figure 4: SEC chromatograms of D0, D50, D100, D50-Na in DMF containing 0.05 M LiBr

Tabela 1: Povprečja molskih mas, indeks polidisperznosti in lastne viskoznosti sintetiziranih PU in PU ionomera v THF

Table 1: Average molar weights, polydispersity index and intrinsic viscosity of the synthesized PU and PU ionomer in THF

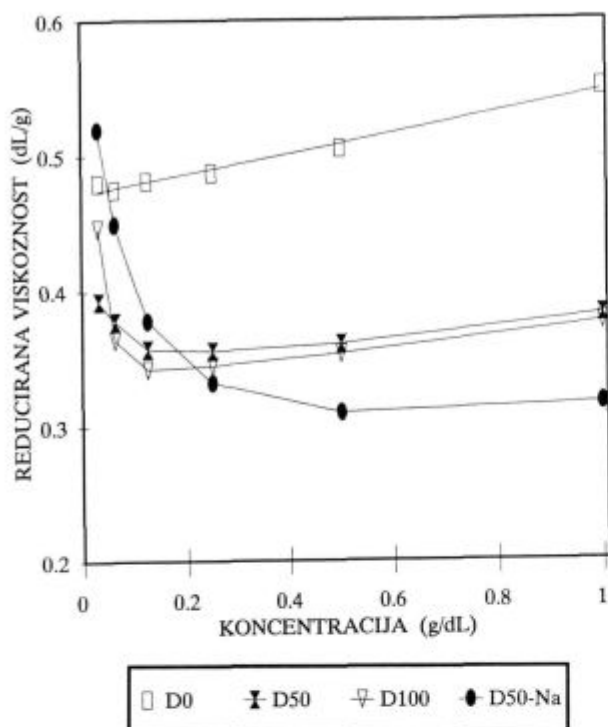
PU	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	V_{el} (mL)	(η) (dL/g)
D0	57,000	29,000	2.0	6.42	0.5833
D50	32,000	14,000	2.2	6.87	0.3888
D100	22,000	10,000	2.2	7.01	0.3717
D50-Na	19,000	10,000	1.9	7.15	0.1888

Tabela 2: Elucijski volumni (ml) sintetiziranih PU in PU ionomera v DMF and DMF+LiBr

Table 2: Elution volumes (ml) of the synthesized PU and PU ionomers in DMF and DMF+LiBr

PU	DMF	0.01M LiBr	0.05M LiBr	0.1M LiBr
D0	6.82	6.81	6.84	6.86
D50	*	7.76	7.37	7.34
D100	5.34	8.51	7.80	7.74
D50-Na	*	7.87	7.45	7.49
D50-Li	*	-	7.53	-
D50-K	*	-	7.55	-
D50-Cs	*	-	7.98	-
D50-Ca	*	-	8.53	-
D50-TEA	*	-	7.34	-

* multimodalna porazdelitev molske mase



Slika 5: Reducirana viskoznost, η_{red} , D0, D50, D100, D50-Na v odvisnosti od koncentracije polimera v DMF

Figure 5: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for D0, D50, D100, D50-Na in DMF

pa je posledica različne porazdelitve karboksilnih in ionskih skupin v verigah makromolekul.

Po dodatku elektrolita LiBr v DMF se povečajo elucijski volumni, kromatogrami pa kažejo simetrično obliko. V_{el} se ustalila pri koncentraciji 0.05 M LiBr, ker so ionski naboji na polimernih verigah učinkovito zasenčeni.

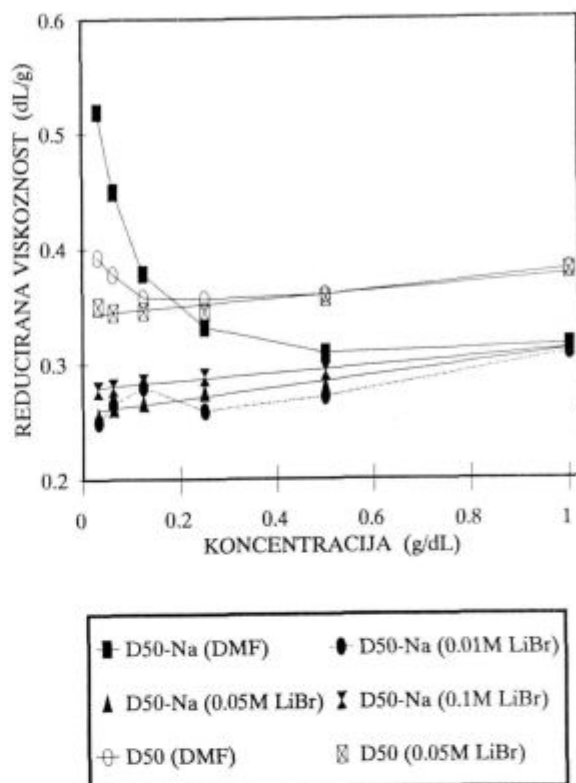
SEC rezultate v DMF in DMF+LiBr smo potrdili z merjenjem viskoznosti. η_{red} karboksiliranih PU in PU ionomerov v DMF z nižanjem koncentracije narašča zaradi polielektrolitskega učinka, zaradi česar se poveča tudi hidrodinamični volumen makromolekul. Ob dodatku LiBr v DMF dobimo za karboksilirane PU in PU ionomere linearno odvisnost η_{red} od koncentracije, ker LiBr prepreči polielektrolitski učinek.

5 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.

6 Literatura

- ¹ M. Hara, J. Wu, A. H. Lee, Solution Properties of Ionomers. 2. Simple salt effect, *Macromolecules*, 22, 1989, 754
- ² M. Hara, A. H. Lee, J. Wu, Solution Properties of Ionomers. 1. Counterion Effect, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 25, 1987, 1407
- ³ M. Hara, J. L. Wu, A. H. Lee, Effect of Intra- and Intermolecular Interactions on Solution Properties of Sulfonated Polystyrene Ionomers, *Macromolecules*, 21, 1988, 2214



Slika 6: Reducirana viskoznost, η_{red} , D0, D50, D100, D50-Na v odvisnosti od koncentracije polimera v DMF, ki vsebuje 0.01 M, 0.05 M in 0.1 M LiBr

Figure 6: Reduced viscosity, η_{red} , vs. polymer concentration for D0, D50, D100, D50-Na in DMF with various concentration of LiBr (0.01 M, 0.05 M, 0.1 M)

- ⁴ R. D. Lundberg, R.R. Phillips, Solution Behavior of Metal Sulfonate Ionomers. 2. Effects of Solvents, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 20, 1982, 1143
- ⁵ W. C. Chan, S. A. Chen, Conformations of polyurethane cationomers in organic solvents and in organic/water mixtures, *Polymer*, 34, 1993, 1265
- ⁶ J. Niezette, J. Vanderschueren, L. Aras, Dilute-Solution Behavior of n-Butyl Methacrylate Ionomers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 22, 1984, 1845
- ⁷ H. J. Mencer, Z. Grubisic-Gallot, Influence of Solvent Polarity on Elution Volume in the Case of Polar Polymers, *J. Liq. Chromatogr.*, 2, 1979, 649
- ⁸ T. Y. T. Chui, M. H. George, J. A. Barrie, Dilute-solution behavior of polyurethane ionomers, *Polymer*, 33, 1992, 5254
- ⁹ N. D. Hann, Effects of Lithium Bromide on the Gel-Permeation Chromatography of Polyester-Based Polyurethanes in Dimethylformamide, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 15, 1977, 1331
- ¹⁰ G. Coppola, P. Fabbri, B. Palesi, U. Bianchi, Salt Effect on Gel Permeation Chromatography of Partially Charged Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 1972, 2829
- ¹¹ Y. Mukoyama, N. Shimizu, T. I. Sakata, S. Mori, Elution behaviour of polyamic acid and polyamide-imide in size-exclusion chromatography, *J. Chromatogr.*, 588, 1991, 195
- ¹² Y. Mukoyama, H. Sugitani, S. Mori, Effects of the Addition of Lithium Bromide and Phosphoric Acid in Size-Exclusion chromatography of Polyamide-Imide and Polyamic Acid, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 52, 1993, 183
- ¹³ W. Siebourg, R. D. Lundberg, R. W. Lenz, Gel Permeation Chromatographic Characterization of Sulfonated Polystyrenes, *Macromolecules*, 13, 1980, 1013