



Reološke in termične lastnosti poliizobutilena-PIB

Urška Gradišar Centa¹, Aleš Kralj², Miroslav Halilović¹, Matjaž Žnidaršič² in Lidija Slemenik Perše¹

Rheological and thermal properties of polyisobutylene-PIB

Povzetek. V prispevku je predstavljeno reološko vedenje dveh polimernih materialov poliizobutilena (PIB 1 in PIB 2) iz industrije izolacijskih stekel v širokem temperaturnem območju. S pomočjo diferenčne dinamične kalorimetrije je bila določena temperatura steklastega prehoda, ki je za PIB 1 znašala -65 °C , za PIB 2 pa -66.8 °C . Rezultati reoloških meritev so pokazali, da materiala izkazuje viskoelastično vedenje tako v širokem frekvenčnem ($0.01\text{--}100\text{ Hz}$), kot tudi v temperaturnem območju od -20 °C do 60 °C . Pri temperaturah, višjih od 60 °C materiala postane reološko-termodinamsko nestabilna, zato je pred uporabo potrebno doseči stabilizacijo. Termična analiza je pokazala, da je stabilizacija obeh PIB materialov dosežena s segrevanjem do temperature 180 °C .

Abstract. In this paper, we present the rheological behaviour of two IGU industry polyisobutylene polymers (PIB 1 and PIB 2) over a wide temperature range. Differential dynamic calorimetry was used to determine the glass transition temperature which was for PIB 1 determined at -65 °C and -66.8 °C for PIB 2. The rheological tests showed that both materials exhibited viscoelastic behaviour in a wide frequency range ($0.01\text{--}100\text{ Hz}$) as well as over a temperature range from -20 °C to 60 °C . At higher temperatures, however, the materials became rheologically and thermodynamically unstable, therefore a stabilization of the material is necessary before the application. Thermal analysis showed that the stabilization of both PIB materials is achieved by heating the materials to a temperature of 180 °C .

1 Uvod

Poliizobutilen (PIB) je material, ki se na svetovni ravni uporablja na številnih industrijskih področjih, zaradi česar se je njegova poraba do leta 2017 povečala za kar 40 % [8]. Trenutno se tega materiala največ proizvede in porabi na območju Evrope, sledita ji Severna Amerika in Azijsko-Pacifiško področje [9]. Na svetovnem trgu predstavlja proizvodnja pnevmatik največje področje uporabe poliizobutilena, poleg tega pa se uporablja tudi za proizvodnjo maziv,

¹ Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo

² Reflex Gornja Radgona d.o.o.

lepil, tesnil, kot dodatek za gorivo ter raztegljive folije. Silikonska guma je dobro tesnilo, vendar je zelo prepustna za vodno paro [4], medtem ko PIB ni idealno tesnilo, a ga v primerjavi s silikonsko gumo odlikuje kar 400 krat manjša vodoprepustnost [10]. Kombinacijo obeh materialov so že uporabili kot dvojno tesnilo pri izdelavi stavbnih izolacijskih stekel, a so v tem primeru zaznali defekte oziroma premike izven mesta prvotne lege poliizobutilena [7]. Edinstvena lastnost PIB-a, da je za plin edina neprepustna sintetična guma oziroma elastomer, ga postavlja na pomembno mesto pri uporabi v tesnilnih sistemih zastekljenih površin modernih stanovanjskih, trgovskih in poslovnih prostorov. V skladu s svetovnim trajnostnim razvojem oziroma kazalnikoma št. 11 in 13 (trajnostna mesta in skupnosti ter podnebni ukrepi) [5], je pomemben družbeni cilj minimiziranje porabe energije in posledično zmanjšanje ogljičnega odtisa ter doseganje vedno višje energetske učinkovitosti stavb. V ta namen se oblikujejo že več kot troslojne steklene izolacijske enote [1], za katere pa je za doseganje visoke kakovosti ključno učinkovito tesnenje na robovih [6].

Do nedavnega so se med stekla nameščali aluminijasti distančniki, preko katerih se je ustvarjal znaten toplotni most v robnem tesnilu, kar pa povzroča nastajanje notranjih napetosti in defektov v materialu ter posledično večje toplotne izgube. Zaradi tega kovinske distančnike nadomeščajo s polimernimi, s čimer se zmanjšajo inducirane napetosti znotraj tesnila, a mora biti tesnilo prav tako dolgoročno odporno na različne vremenske spremembe, kot so temperaturni gradient, vlaga in UV svetloba. Poliizobutilen ima nizko temperaturo steklastega prehoda ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), kar pomeni, da ostaja prožen material tudi pri nizkih temperaturah, ki jim je izpostavljen v zastekljenih izolacijskih enotah predvsem v zimskem času.

Poliizobutilen je kot primarno termoplastično tesnilo izpostavljeno fizikalnim (tlak, temperatura, vlažnost) in kemijskim spremembam, zaradi katerih se spremeni njegovo reološko in mehansko vedenje. Ena od ključnih lastnosti poliizobutilena, ki jih potrebujemo v omenjenih aplikacijah, je torej njegova termična stabilnost, saj je potrjen različnim okoljskim dejavnikom, ki lahko povzročijo njegovo degradacijo (razgradnjo).

2 Materiali in karakterizacijske metode

Pri eksperimentu sta bila uporabljena dva komercialna poliizobutilena različnih proizvajalcev, ki sta v nadaljevanju označena s PIB 1 in PIB 2, katerih sestava in molekulska masa nista javno dostopna podatka.

Termične lastnosti vzorcev so bile analizirane z uporabo metode diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC) na napravi DSC Q2500 (TA Instruments, USA) z avtomatsko menjavo vzorcev. Vzorci so bili ročno oblikovani v granulno primerne mase (7-9 mg) in hermetično zaprti v aluminijast lonček. Meritve so bile izvedene v inertni atmosferi s pretokom inertnega plina - dušika 50 ml/min. V meritvah je bilo zajeto temperaturno območje med $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, hitrosti segrevanja in ohlajanja sta bili $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Protokol meritve je bil sledeč: vzorec je bil najprej ohlajen na temperaturo $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, na kateri smo ga zadrževali 5 minut, nato ga segreli do temperature 100 pri prvi analizi oziroma do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri drugi ter ga tudi na najvišji temperaturi zadrževali 5 minut, sledilo je ohlajanje do temperature $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, nato pa ponovno segrevanje pod enakimi pogoji. Za analizo termičnih prehodov je bil vselej uporabljen drugi cikel segrevanja ter računalniški program TRIOS.

Reološke meritve so bile opravljene v inertni dušikovi atmosferi z rotacijskim reometrom MCR 302 (Anton Paar) in senzorskim sistemom plošča-plošča s premerom 25 mm ter pri konstantni medploščni razdalji 1 mm (PP25/1 mm). Območje linearne viskoelastične odziva je bilo določeno pri temperaturah $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ z amplitudnim testom v območju

strižnih napetosti τ od 10 do 20 000 Pa pri temperaturi 60 °C ter od 10 do 3 000 Pa pri temperaturi 180 °C, v obeh primerih s konstantno frekvenco oscilacije 1 Hz.

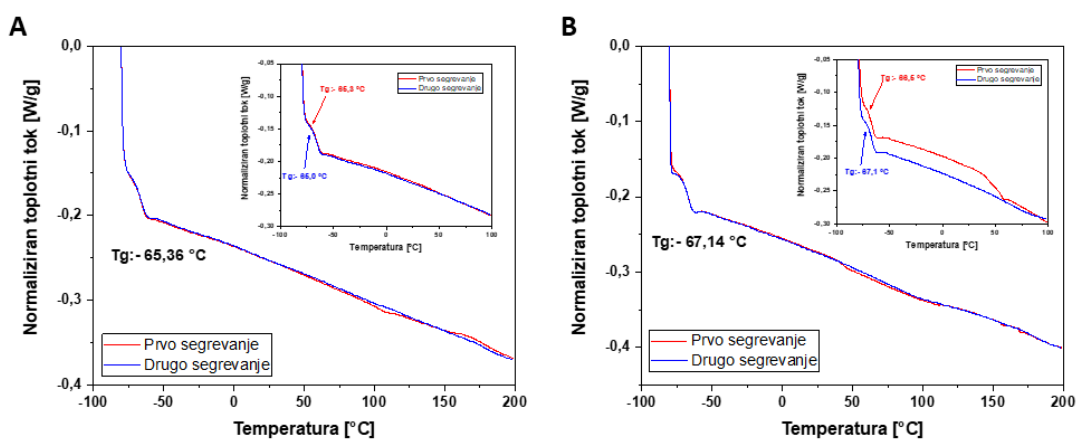
Za nadaljnjo frekvenčno in temperaturno odvisno reološko karakterizacijo materialov so bili izvedeni oscilacijski frekvenčni testi. Pri frekvenčnem testu smo spremljali odvisnost dinamičnih modulov G' in G'' od frekvence v območju med 0,01 in 100 Hz pri stalni temperaturi 60 °C in konstantno strižno napetostjo v območju linearnega viskoelastičnega odziva. Pri temperaturnih testih smo pri konstantni frekvenci 1 Hz in strižni napetosti 1000 Pa spreminjali temperaturo s hitrostjo 3°/min v temperaturnem območju med -20 °C in 60 °C, pri čemer je bil vzorec razbremenjen (normalna sila je bila nastavljena na 0 N pri variabilni višini reže). Test reološke stabilnosti materiala je bil izveden pri temperaturi 60 °C, strižni napetosti τ 400 Pa ter frekvenci 1 Hz. Ciklična temperaturna testa z večkratnim segrevanjem in ohlajanjem istega vzorca pa sta bila narejena pri frekvenci 1 Hz ter strižni napetosti 200 Pa (PIB 1) in 250 Pa (PIB 2) v temperaturnem območju med 15 in 180 °C. Pri vseh meritvah je bil zunanji rob vzorca v senzorskem sistemu obdan s silikonskim oljem Sil 180, s čimer je bilo preprečeno izsuševanje vzorca in hlapljenje posameznih komponent vzorca med meritvijo.

3 Rezultati

3.1 Termične lastnosti

Termogrami vzorcev, ki so bili rezultat dinamične diferenčne kalorimetrije (DSC) so prikazani na sliki 1. Neposredno izmerjen toplotni tok skozi vzorec glede na referenco je normaliziran z maso vzorca (ordinatna os na sliki 1 v enotah W/g), saj je nastali toplotni tok odvisen tako od hitrosti segrevanja in absolutne temperature kot tudi od mase in specifične toplote vzorca. Vidimo lahko, da sta oba vzorca izkazovala skoraj enako temperaturo steklastega prehoda, ki je za PIB 1 znašala -65.4 °C, za PIB 2 pa -67.1 °C. Vstavljena grafa na sliki 1A in 1B prikazujeta termograma obeh vzorcev, posnetih do nižje temperature, to je bilo do temperature 100 °C. Iz teh rezultatov je razvidno, da je v tem temperaturnem območju vzorec PIB 2 bolj nestabilen, saj je med prvim in drugim segrevanjem prišlo do znatne spremembe toplotnega toka skozi vzorec. Za razjasnitev termične stabilizacije materiala smo nato pripravili nova vzorca in termograma posneli do temperature 200 °C (slika 1A in 1B).

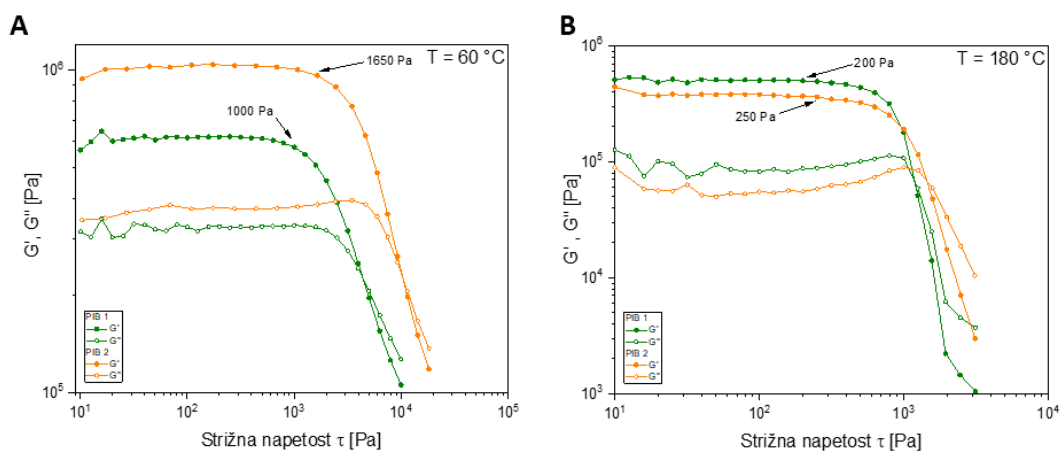
Toplotni tok skozi vzorec PIB 1 se tekom obeh segrevanj nekoliko razlikuje tudi pri temperaturah nad 100 °C, kar kaže na slabšo termično stabilnost vzorca, pri vzorcu PIB 2 pa sta obe krivulji v višjem temperaturnem območju enaki.



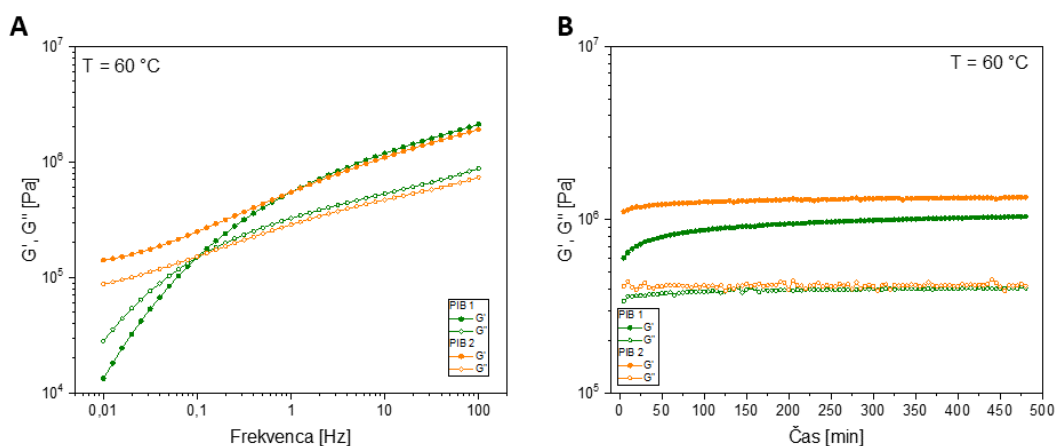
Slika 1: DSC termogrami A) PIB 1 do temperature 200 °C, B) PIB 2 do temperature 200 °C.

3.2 Reološke lastnosti

Amplitudna testa na obeh vzorcih smo izvedli pri temperaturah 60 °C (slika 2A) in 180 °C (slika 2B). Na podlagi teh meritev so bile določene najvišje vrednosti strižne napetosti v območju linearnega viskoelastičnega odziva (LVO) pri obeh temperaturah, ki sta pri 60 °C znašali 1000 Pa za PIB 1 in 1650 Pa za PIB 2; pri temperaturi 180 °C pa 200 Pa za PIB 1 in 250 Pa za PIB 2. Pri obeh temperaturah sta oba PIB polimera izkazovala točko izenačenja dinamičnih modulov, pri kateri pride do spremembe reološkega vedenja iz stabilne strukture trdnega telesa v strukturo tekočini podobnega materiala. Pri temperaturi 60 °C je PIB 1 izkazoval točko izenačenja modulov pri strižni napetosti 4382 Pa, PIB 2 pa pri 10332 Pa, medtem ko se je ta točka pri temperaturi 180 °C nahajala pri nižjih napetosti, in sicer 1191 Pa za PIB 1 in 1443 Pa za PIB 2.

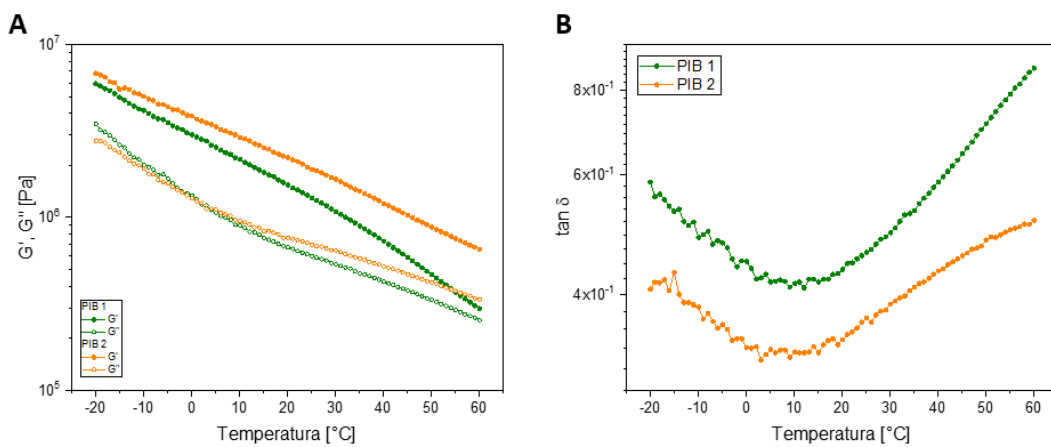


Slika 2: Elastični G' in viskozni G'' modul kot funkciji strižne napetosti pri konstantni temperaturi A) 60 °C in B) 180 °C.



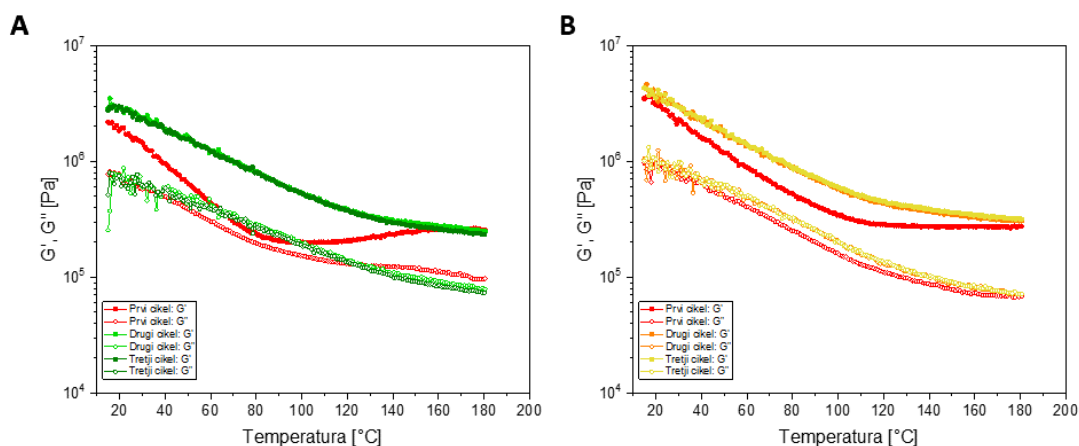
Slika 3: Elastični G' in viskozni G'' modul kot funkciji a) frekvenca pri temperaturi 60 °C, b) časa pri temperaturi 60 °C in strižni napetosti 400 Pa (test stabilnosti).

Viskoelastične lastnosti obeh proučevanih PIB materialov smo pri konstantni strižni napetosti 1000 Pa določali v frekvenčnem območju med 0.01 in 100 Hz (slika 3A). Pri vzorcu PIB 1 je elastični modul G' prevladoval nad viskozni modulom G'' vse do frekvence 0,1 Hz, kjer opazimo točko izenačenja dinamičnih modulov. Pri nižjih frekvencah se elastični modul bolj izrazito zmanjša in prevladujoča komponenta postane viskozni modul G'' , kar nakazuje na nestabilnost in tekočinski karakter materiala. Po drugi strani pa so rezultati pri PIB 2 pokazali prevladovanje elastičnega modula G' nad viskozni G'' v celotnem proučevanem frekvenčnem območju. V tem primeru točka izenačenja na grafu ni prisotna, kar kaže na to, da je PIB 2 v tem območju frekvenc bolj stabilen od PIB 1, višje vrednosti elastičnega modula G' pri vzorcu PIB 2 pa nakazujejo na višjo stopnjo prepletenosti molekul. Na sliki 3B je prikazana časovna odvisnost elastičnega G' in viskoznega G'' modula znotraj časovnega okvirja osmih ur pri konstantnih pogojih deformacije (strižna napetost 400 Pa, frekvenca 1 Hz, temperature 60 °C). Razvidno je, da se viskoelastične lastnosti pri obeh PIB polimerih spreminjajo bolj izrazito v začetku meritve, vzorca pa preideta v ustaljeno stanje po približno 400 minutah.



Slika 4: A) Elastični G' in viskozni G'' modul kot funkcija temperature do 60 °C, B) temperaturna odvisnost modula izgub ($\tan \delta$).

Slika 4A prikazuje temperaturno odvisnost dinamičnih modulov G' in G'' do temperature 60 °C. Iz rezultatov je razvidno, da je vzorec PIB 2 izkazoval višji elastični modul kot PIB 1 v celotnem temperaturnem območju, pri čemer je bila razlika bolj izrazita pri višjih temperaturah. Viskozna modula G'' obeh polimerov sta bila do temperature 10 °C približno enaka, nato pa je bila višja vrednost določena za vzorec PIB 2. Na sliki 4B sta prikazana modula izgub v enakem temperaturnem območju, iz katerih je razvidno, da je višjo vrednost, torej večji vpliv viskoznega dela viskoelastičnega vedenja izkazoval PIB 1. Razlika je bila še posebej izrazita pri višjih temperaturah.



Slika 5: Elastični G' in viskozni G'' modul kot funkciji temperature skozi pri treh ciklih segrevanja in ohlajanja: A) PIB 1, B) PIB 2.

Da bi proučili vpliv temperature na stabilnost viskoelastične strukture PIB polimerov, smo vzorce izpostavili več ciklom segrevanja in ohlajanja. Temperaturna odvisnost dinamičnih modulov G' in G'' od sobne temperature do temperature $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri treh zaporednih ciklih segrevanja in ohlajanja je prikazana na sliki 5. Rdeči krivulji predstavljata dinamična modula G' in G'' med prvim segrevanjem, medtem ko zelene in oranžno-rumene krivulje predstavljajo rezultate drugega oziroma tretjega segrevanja. Vzorec PIB 1 je pri prvem segrevanju izkazoval zmanjševanje dinamičnih modulov z naraščajočo temperaturo, pri čemer je elastični modul pri temperaturah okoli $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ izkazoval najnižje vrednosti, ki so nato z nadaljnjim naraščanjem temperature začele naraščati (slika 5A). Pri drugem in tretjem segrevanju vzorca so bile vrednosti elastičnega modula G' identične v celotnem temperaturnem območju, kar nakazuje, da se je material v prvem ciklu termično stabiliziral. To dodatno potrjujejo rezultati v območju nad temperaturo $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, kjer so bile vrednosti elastičnega modula G' praktično enake in neodvisne od števila cikla. Iz dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da je za termično stabilizacijo vzorec PIB 1 potrebno pregreti vsaj na $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri vzorcu PIB 2 opazimo podobno vedenje; elastični modul G' pada do temperature $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, nato pa se njegove vrednosti ustalijo. Opazimo pa lahko, da je razlika med krivuljo pri prvem segrevanju in naslednjih dveh segrevanjih bistveno manjša pri vzorcu PIB 2 kot pri PIB 1, kar nakazuje, da je vzorec PIB 2 izkazoval večjo stabilnost.

Pri prvem segrevanju se reološko vedenje obeh vzorcev sklada z vedenjem delno kristalnih polimerov. Med segrevanjem sta bila vzorca poliizobutilena podvržena degradaciji bodisi zaradi temperature ali mehanske obremenitve (oksidacijo smo izključili zaradi opravljanja meritev v inertni atmosferi). Omenjen proces pa ustvarja strukturne spremembe v vzorcu, kar se odraža v zniževanju povprečne molekulske mase PIB-a [2], iz česar izhaja tudi razlika v reološkem vedenju med prvim in nadaljnjimi segrevanji. Po degradaciji se krajše polimerne verige začnejo kemijsko prepletati s kovalentnimi vezmi, tako da se pri prvem segrevanju do temperature $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ material dokončno zamreži, ter v nadaljevanju ohranja svoje stabilno reološko vedenje.

4 Zaključki

Raziskava se je osredotočala na vprašanje ali sta polizobutilena (PIB 1 in PIB 2) reološko in termodinamsko stabilna materiala oziroma na kakšen način je mogoče doseči njuno stabilizacijo. Termogrami kažejo, da se temperatura steklastega prehoda obeh vzorcev bistveno ne razlikuje, pri vzorcu PIB 2 opazimo večjo spremembo toplotnega toka skozi vzorec med prvim in drugim segrevanjem, kar bi lahko pomenilo, da vsebuje večji delež komponente z nižjo molekularno maso.

V literaturi navajajo, da naj bi bila temperatura pri nanosu poliizobutilenske tesnilne mase približno 180 °C [3], kar kaže na to, da je potrebno ta material najprej termično obdelati, s čimer dosežemo stabilizacijo materiala pred aplikacijo oziroma desorpcijo plinov s površine za zagotavljanje boljšega oprijema na substrat. Rezultati predstavljene raziskave so pokazali, da po 5 minutni izpostavitvi PIB materiala temperaturi 180 °C le-ta postane reološko in termično stabilen, s čimer ga lahko uvrstimo v skupino termo-reološko enostavnih elastomerov.

5 Zahvala

Raziskavo je finančno podprla Javna agencija za raziskovalno dejavnost (ARRS) v okviru projekta št. L2-3172 in programa P2-0264.

6 Literatura

- [1] A. Kralj, M. Drev, M. Žnidaršič, B. Černe, J. Hafner, B. P. Jelle, *Investigations of 6-pane glazing: Properties and possibilities*, Energy and Buildings, 190, 61-68, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.02.033>
- [2] A. L. Iordanskii, S. V. Fomin, A. A. Burkov, Yu. N. Pankova, G.E. Zaikov, *Characterization of the structure and properties of the polymer blends based on poly-3-hydroxybutyrate and polyisobutylene*, Journal of Characterization and Development of Novel Materials, 7 (2), 2015
- [3] A.V. Pocius, 8.12 - *Adhesives and Sealants*, Polymer Science: A Comprehensive Reference, 305, 2012
- [4] E. L. Cussler, G. D. Moggridge, *Chemical Product Design*, Cambridge Series in Chemical Engineering, Cambridge University Press, Cambridge, 2001
- [5] <https://sdgs.un.org/goals>
- [6] J. Klosowski, A.T. Wolf, *Sealants in Construction*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2016
- [7] M. Cwyl, R. Michalczyk, S. Wierzbicki, *Polyisobutylene and Silicone in Warm Edge Glazing Systems—Evaluation of Long-Term Performance*, Materials, 14, 3594, 2021. <https://doi.org/10.3390/ma14133594>
- [8] Merchant Research and Consulting Ltd Polyisobutylene: 2012 World Market and Forecast up to 2017, Merchant Research and Consulting Ltd, 2012
- [9] Polyisobutylene: 2022 World Market Outlook and Forecast up to 2031, 2022
- [10] P. Thorlaksen J. Abildskov, G. M. Kontogeorgis, *Prediction of gas solubilities in elastomeric polymers for the design of thermopane windows*, Fluid Phase Equilibria, 211(1), 17-33, 2003, [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(03\)00113-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(03)00113-4)