

Ignacy Jakubowicz
Anders Gustavsson
Jonas Stray

Bestämning av sammansättning hos kloroprengummi m.h.a. termogravi- metrisk analys (TGA)

Abstract

Thermogravimetical analysis (TGA) is a common method to determine the composition of many rubbers. TGA means weighing of the sample while exposing it to different atmospheres and temperatures. TGA, however works poorly with chloroprene rubber (CR), due to the chlorine content of the rubber.

The chlorine causes a carburization of the polymer chain at temperature between 200 and 300 °C. As a result of this phenomenon an increase in the detection of carbon black occurs. The greatest consequence of the carburization is that the industry is unable to use TGA as a means of analysis of chloroprene rubber. The primary objective of this investigation was to gain more knowledge about thermal degradation processes in CR as well as to attempt to ameliorate the accuracy in the quantitative determination of various contents in CR by TGA.

Experiments consisted of optimising the temperatures and atmospheres, mixing the rubber with chemicals and exposing the rubbers to ultra violet radiation. The performed experiments unveil extreme difficulties when trying to decrease the detected amount of carbon black. The experiments showed that there are very slim chances of ever successfully using TGA for the analysis of chloroprene rubbers or similar materials.

Sveriges Provnings- och
Forskningsinstitut
SP Rapport 1999:16
ISBN 91-7848-773-0
ISSN 0284-5178
Borås 1998

Swedish National Testing and
Research Institute
SP Report 1999:16

Postal adress:
Box 857, S - 501 15 BORÅS
Telephone +46 33 16 50 00
Telefax +46 33 13 55 02
<http://www.sp.se>

Innehållsförteckning

Abstract	2
Innehållsförteckning	3
Förord	4
1 Bakgrund	5
2 Experimentellt	6
2.1 Nyttjade gummiblandningar och provpreparering	6
2.2 Termogravimetrisk analys - TGA	7
2.3 Experimentella försök	8
3 Resultat & diskussion	8
3.1 Optimering av temperatur-/atmosfärsprogram	8
3.2 Optimering med inblandning av reagens	10
3.3 Optimering med UV-exponerat material	11
4 Slutsatser	12
5 Referenser	13

Förord

Författarna vill tacka NORDTEST för finansiellt stöd. Vi vill även tacka Dr. Lars Cedheim för hjälp med val av reagens och Dr. Kenneth Möller för hjälpen vid FTIR-analyserna.

1 Bakgrund

Termogravimetrisk analys (TGA) används frekvent i den regelbundna kvalitetskontrollen inom gummiindustrin. Med hjälp av TGA kan halten mjukgörare, polymer, kimirök och aska bestämmas snabbt. Rätt sammansättning hos gummimaterial är av avgörande betydelse för den färdiga produktens egenskaper, funktion och livslängd varför metodens tillförlitlighet är mycket viktig.

I ett halogenfritt gummi bestäms ofta halten av mjukgörare, polymer, kimirök och aska genom en TGA analys där mjukgörare avgår vid en temperatur av ca 200 °C, polymeren pyrolyseras vid ca 600 °C och därefter oxideras kimirök vid samma temperatur. Däremot vid nedbrytningen av kloropregummi (CR) är bestämningen av de olika beståndsdelarna mycket svår. Detta beror på materialets kemiska struktur enligt följande strukturformel $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$. Eftersom klorret medför att kolvätekedjorna inte pyrolyserar utan avspaltar väte och klor leder ett standardförfarande vid TGA-analyser till bildning av koks dvs högmolekylära kolhaltiga nedbrytningsprodukter och följaktligen felaktiga resultat. Vid nedbrytningen av kloropregummi börjar materialet med att lämna ifrån sig flyktiga ämnen och genomgår samtidigt en initial nedbrytning av polymerkedjan. Omkring 380 °C sker den största delen av dehydrokloreringen och en stor del av kedjedebrytningen. Vid ca 440 °C är dehydrokloreringen avslutad medan nedbrytningen inte är fullbordad förrän vid ca 550 °C.

TABELL 1. Kloropregummits tre nedbrytningssteg

Steg	Temperaturintervall, (°C)	Nedbrytningsmekanism	Viktförlust, (%)
1	190-300	Dehydroklorering, initial nedbrytning av polymerkedjor	12,5
2	340-440	Dehydroklorering, nedbrytning av polymerkedjor	40,0
3	500-600	Nedbrytning av polymerkedjor	27,4

Det har gjorts många studier inom området termisk nedbrytning av kloropren tidigare. Ett interlabtest som utfördes 1995 [1], har visat att halten aska, kimirök och polymer inte går att avläsa eller beräknas för CR ur de kurvor som erhålls med den vedertagna standardmetoden som används för klorfria material, nämligen ISO 9924-1. Den metod som används inom industrin har i detta interlabtest visat sig inte heller vara användbar för CR. I studier av D. Jarozynska, T. Kleps och D. Godowska-Tutak [2], har det visat sig att HCl-avspjälkningen är fullbordad redan omkring 450 °C och den största koksbildningen har alltså redan skett när den huvudsakliga nedbrytningen av polymerkedjan sker.

Syftet med detta projekt var att ta fram mera kunskap om nedbrytningsmekanismer hos kloropregummi samt att undersöka olika möjligheter att utveckla/förbättra analysförfarandet för CR med TGA.

2 Experimentellt

2.1 Nyttjade gummiblandningar och provpreparering

I projektet användes fyra olika kloroprenblandningar som tillverkades på SP. Gummiblandningarnas sammansättning anges i tabell 2.

TABELL 2. De olika gummiblandningarnas sammansättning

Gummi-blandning	Polymer ¹ (%)	Stearin (%)	MgO (%)	ZnO (%)	CRV ² (%)	DPG ³ (%)	TMQ ⁴ (%)	SRF ⁵ (%)
1	90,3	0,5	3,6	4,5	0,9	0,2	-	-
2	88,7	0,4	3,6	4,4	0,9	0,3	1,7	-
3	84,9	0,4	3,4	4,2	0,8	0,3	1,7	4,3
4	81,4	0,4	3,3	4,1	0,8	0,2	1,6	8,2

1 Bayprene 110,

2 vulkaniseringsmedel, vulkacit (Bayer)

3 diphenylguanidine

4 skyddsmedel, trimetyldihydroquinoline

5 kimrök

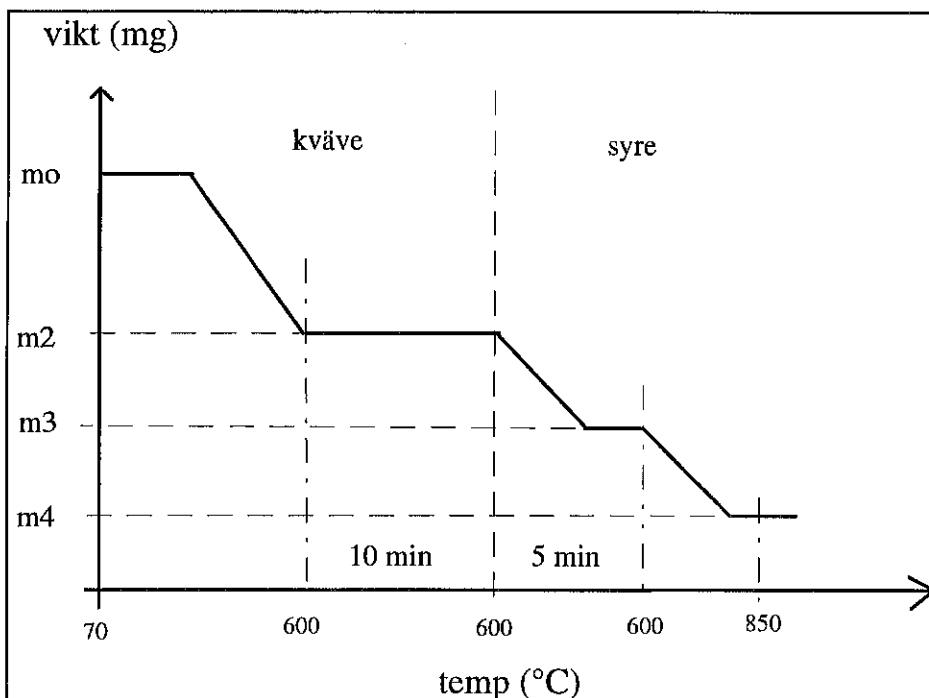
Vid TGA-körningar med endast gummi så krävs det att gummit delas upp i små bitar. Finfördelning av gummit ger något distinktare nedbrytning. Finfördelning kan göras med en vanlig skalpell eller slippapper. Provmängden som eftersträvas ligger kring 10-20 mg.

När gummit blandades med kemikalier, maldes gummiproven ner till små korn. Detta för att kontaktytan mellan reagens och gummit skulle vara så stor som möjligt. Vid invägning av gummi och reagens eftersträvades en 50/50 blandning. Det krävs en mycket noggrann omblandning av gummit och reagenset. Provets storlek hölls runt 10-20 mg.

Innan materialet exponerades för UV-ljus finfördelades provet. Detta gjordes genom malning av gummit alternativt avspaltning av gummit i tunna filmer. Syftet med UV-exponeringen var att strålningen skulle initiera nedbrytning av materialet. Det finfördelade gummit spreds ut på ett urglas. Den malda provmängden hölls runt 200 mg.

2.2 Termogravimetrisk analys - TGA

TGA innebär förgasning av material samtidigt som vägning sker. Man erhåller en för materialet karakteristisk vikt-temperaturkurva. I figur 1 visas ett schematiskt TGA - diagram. Vid försöken användes en Mettler Toledo TA8000 TGA med provkoppen ME-24123, 70 μ l, Al_2O_3



Figur 1. TGA-diagram

I ett termogram från en TGA-analys av ett gummi-material finns det normalt tre olika steg i nedbrytningsprocessen av materialet:

1. Lättflyktiga och lågmolekylära ämnen avges, som t.ex. mjukgörare
2. Polymerkedjan bryts ner, förgasas och avges
3. När syrgas kopplas på oxideras kol och kimiröken detekteras

2.3 Experimentella försök

TGA-experimenten som utfördes delades upp i tre huvudgrupper:

- Optimering av temperatur-/atmosfärsprogram
- Optimering med inblandning av olika reagens
- Optimering med UV-exponerat material

Resultaten jämfördes med de teoretiska värdena för de olika gummiblandningarna.

3 Resultat & diskussion

3.1 Optimering av temperatur-/atmosfärsprogram

Resonemanget i den första huvudgruppen av experiment byggde på iden att höja temperaturen så snabbt att polymerkedjor skulle pyroliseras samtidigt som dehydroklorering sker. Detta skulle kunna fungera om HCl-avspjälkningen var en långsam process inom temperaturintervallet 300-450 °C, samtidigt som kedjenedbrytningen sker så snabbt vid 450 °C att koks inte hinner bildas i någon större utsträckning. De parametrar som varierades vid optimeringen var följande:

Olika atmosfärer (N₂, O₂, teknisk luft)
 Olika temperaturer och uppvärmninghastigheter
 Olika isoterma delar/segment

Försök 1 & 2

Den metod som användes i de inledande analyserna var "normal"-metoden [1] med följande parametrar:

Starttemperatur	70 °C i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet	40 K/min
Isotermt vid 600 °C	a) 10 minuter i kvävgasatmosfär b) 5 minuter i syrgasatmosfär
Sluttemperatur	850 °C

De gummiblandningar som analyserades var nummer 3 och 4.

Försök 3 & 4

Temperaturprogrammet som utvecklades med "normal-metoden" som grund kallas egen metod 1 och hade följande testparametrar:

Egen metod 1

Starttemperatur	50 °C i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet	40 K/min
Uppvärmningshastighet	20 K/min
Uppvärmningshastighet	40 K/min
Isotermt vid 600 °C	a) 10 minuter i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet till 800 °C	40 K/min i syrgasatmosfär
Sluttemperatur	800 °C

Gummiblandningarna 1 och 2 analyserades. Analyserna jämfördes sedan och skillnaden mellan de olika blandningarna bestämdes. Blandningarna innehöll ingen kimrök, så det var mycket tydligt när koksning har skett. Den enda skillnaden mellan blandningarna bestod i att blandning 2 innehöll 1,7 % skyddsmedel, trimetyldihydroquinoline.

TABELL 3. Resultat efter analyser enligt egen metod 1

Gummi- blandning nr	Halt organiskt (%)		Halt kimrök (%)		Halt aska (%)		
		referens	diff.		referens	referens	
1	74,0	91,0	17,0	24,5	0	1,5	9,0
2	68,8	91,1	22,2	28,4	0	2,8	8,9

De erhållna värdena tyder på att skyddsmedlet förhindrar pyrolisering av materialet och på det viset främjar kokningsprocessen. I tabell 3 kan man se att skillnaden i halt organiskt material mellan det uppmätta värdet och det teoretiska är 17 % för blandning utan skyddsmedel, medan en motsvarande skillnad för blandning med skyddsmedel är ca 22 %.

Försök 8 & 9

Askor från TGA körningar enligt normalmetoden, med gummiblandningarna 3 & 4 analyserades med hjälp av Fouriertransform-infraröd-spektroskopi (FTIR). Förbränningsresterna mortlades tillsammans med kaliumbromid och pressades till en provtablett som analyserades. FTIR analyser visade att resten bestod till största delen av oorganiskt material MgO och ZnO.

Försök 10-18

Tre olika testmetoder utformades baserade på kloroprenets nedbrytningskaraktäristika och kallas egen metod 1, 2, respektive 3.

Egen metod 2

Starttemperatur	50 °C i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet till 300 °C	20 K/min
Isotermt vid 300 °C	20 minuter i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet till 460 °C	10 K/min
Isotermt vid 460 °C	5 minuter i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet till 600 °C	20 K/min
Isotermt vid 600 °C	10 minuter i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet till 800 °C	40 K/min i syrgasatmosfär
Sluttemperatur	800 °C

Egen metod 3

Starttemperatur	50 °C i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet till 300 °C	20 K/min
Isotermt vid 300 °C	20 minuter i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet till 420 °C	10 K/min
Isotermt vid 420 °C	5 minuter i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet till 470 °C	10 K/min
Uppvärmningshastighet till 750 °C	100 K/min
Isotermt vid 750 °C	5 minuter i syrgasatmosfär
Sluttemperatur	750 °C

I alla försök med de tre olika egenmetoderna användes tre olika gummiblandningar; 2, 3 & 4. Gummiblandningarna skiljer sig med avseende på kimröksinnehållet. Blandning 2 innehåller ingen kimrök och blandning 3 & 4 innehåller kimrök i olika mängder: 4,3 % i blandning 3 och 8,2 % i blandning 4.

Resultatet efter försök 10, 11 & 12 visas i tabell 4.

TABELL 4. Resultat efter försöken 10, 11 & 12 (egen metod 1)

Gummi- blandning nr	Halt organiskt (%)		Halt kimrök (%)		Halt aska (%)		
	referens	diff.	referens	referens	referens	referens	
2	71,2	91,1	19,9	25,2	0	3,6	8,9
3	61,5	87,3	25,8	35,9	4,3	2,6	8,4
4	55,3	83,6	28,3	42,5	8,2	2,2	8,2

Resultaten i tabell 4 tyder på att även halten kimrök i materialet påverkar koksningprocessen. Med ökad halt kimrök i gummit minskar den uppmätta polymerhalten medan koks bildningen eller kolresten ökar.

Ett nytt försök gjordes med en modifierad metod. Skillnaden mellan egen metod 1 och 2, bestod i huvudsakligen en betydligt lägre uppvärmningshastighet. Resultatet framgår av tabell 5. En lägre uppvärmningshastighet favoriserade bildning av koks och resultatet blev att polymerhalten minskade dramatiskt medan koks bildningen ökade i motsvarande grad.

TABELL 5. Resultat efter försöken 13, 14 & 15 (egen metod 2)

Gummi- blandning nr	Halt organiskt (%)		Halt kimrök (%)		Halt aska (%)		
	referens	diff.	referens	referens	referens	referens	
2	59,1	91,1	40,0	36,5	0	4,4	8,9
3	51,4	87,3	35,9	44,1	4,3	4,5	8,4
4	51,5	83,6	32,1	47,1	8,2	1,4	8,2

Ytterligare försök gjordes med samma uppvärmningshastighet men med något modifierade temperaturgränser (egen metod 3). Som framgår av tabell 6 blev skillnaden marginal.

TABELL 6. Resultat efter försöken 16, 17 & 18 (egen metod 3)

Gummi- blandning nr	Halt organiskt (%)		Halt kimrök (%)		Halt aska (%)		
	referens	diff.	referens	referens	referens	referens	
2	60,0	91,1	31,1	35,5	0	4,5	8,9
3	56,7	87,3	30,6	39,4	4,3	3,9	8,4
4	51,6	83,6	32,0	47,3	8,2	1,1	8,2

3.2 Optimering med inblandning av reagens

Resonemanget i den andra huvudgruppen av experiment byggde på iden att blanda i ett lämpligt reagens i gummiprovet. Reagenset skulle antingen eliminera klor från polymerkedjan med en substitutionsreaktion under bildande av exempelvis metallklorider eller katalisera pyrolyseringsprocessen så att polymerkedjor skulle och förgasas innan kokset bildades. Anil K. Sircar [3] har visat i sitt arbete "Analysis of elastomer vulcanizate composition by TG-DTG techniques" att en tillsats av svavel vid tillverkning av gummit, ger en minskad koks bildning vid en TGA-analys.

I tabell 7 visas resultaten efter inblandning av olika reagens. Metoden som användes vid analyserna var egen metod 5 enligt nedan.

Egen metod 5

Starttemperatur	50 °C i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet till 300 °C	20 K/min
Isotermt vid 300 °C	20 minuter i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet till 600 °C	40 K/min
Isotermt vid 600 °C	20 minuter i kvävgasatmosfär
Uppvärmningshastighet till 800 °C	40 K/min i syrgasatmosfär
Isotermt vid 800 °C	3 minuter i syrgasatmosfär
Sluttemperatur	800 °C

TABELL 7. Resultat efter körning med reagens

Försök	Reagens	Halt polymer %	Halt kimrök %	Anmärkningar
19	Cu ₂ O	54,2	39,1	-
20	Li ₂ CO ₃	59,9	40	-
21	Mg(s)	53,0	-	Fungerar ej. Magnesium oxideras i syrgasatmosfären. Svårt att bestämma kimrökshalten
22	LiOH	63,7	-	Litium oxideras då syrgasatmosfär används
23	Cu(s)	-	-	Mycket fluktuerande viktskurva, stor resthalt
24	CaO	-	-	Svårtolkad nedbrytning av materialet. Halter obestämbara
25	NaBH ₄	35,2	-	Kraftigt avvikande nedbrytning
26	S ₈	51,7	39,8	-

Försöken som kördes med reagens var besvärliga och gav inga förbättrade mätresultat av de olika beståndsdelarna. Istället detekterades i de flesta fall en större halt kimrök.

3.3 Optimering med UV-exponerat material

Tanken med att exponera materialet för UV-ljus var att åstadkomma en initial nedbrytning av polymerkedjor. Då materialet bestrålas, bildas radikaler som i sin tur reagera med syre och bildar peroxider. På så sätt skapas lättnedbrytbara ställen i polymerkedjan. I tabell 8 visas en sammanställning av de två olika försöken. Två olika gummiblandningar användes, ett gummi utan kimrök och ett med kimrök, där gummit utan kimrök skulle fungera som en referens.

TABELL 8. Resultat efter analyser med bestrålat material

Gummi- blandning nr	Halt organiskt (%)		Halt kimrök (%)		Halt aska (%)		
		referens	diff.		referens		referens
2	56,1	91,1	35,0	36,4	0	7,5	8,9
4	50,8	83,6	32,8	45,0	8,2	4,2	8,2

Som framgår av tabell 8 gav inte exponering av materialen någon detekterbar effekt på nedbrytningen. Resultaten förblev oförändrade jämfört med tidigare försök.

4 Slutsatser

Syftet med detta projekt var att genom ökad förståelse om nedbrytningsmekanismer hos kloroprengummi (CR) undersöka olika möjligheter att utveckla/förbättra analysförfarandet för CR med TGA.

Resonemanget i den första huvudgruppen av experiment byggde på iden att höja temperaturen så snabbt att polymerkedjor skulle pyrolyseras samtidigt som dehydroklorering sker. Försöken visade också att en lägre uppvärmningshastighet favoriserade bildning av koks och resultatet blev att polymerhalten minskade dramatiskt medan koksbildningen ökade i motsvarande grad. Försöken visade dessutom att resultatet av TGA-analyser beror i hög grad av sammansättningen i materialet. De erhållna värdena tyder bland annat på att skyddsmedlet förhindrar pyrolysering av materialet och på det viset främjar kokningsprocessen. Även ökad halt kimirök i gummit minskar den uppmätta polymerhalten medan kolresthalten ökar.

Resonemanget i den andra huvudgruppen av experiment byggde på iden att blanda i ett lämpligt reagens i gummiprovet. Reagenset skulle antingen eliminera klor från polymerkedjan med en substitutionsreaktion under bildande av exempelvis metallklorider eller katalisera pyrolyseringsprocessen så att polymerkedjor bryts ner och förgasas innan kokset bildas. Försöken som kördes med reagens var besvärliga och gav inga förbättrade mätresultat av de olika beståndsdelarna. Istället detekterades i de flesta fall en större halt kimirök.

Tanken med att exponera materialet för UV-ljus var att åstadkomma en initial nedbrytning av polymerkedjor. Då materialet bestrålas, bildas radikaler som i sin tur reagera med syre och bildar peroxider. På så sätt skapas lättnedbrytbara ställen i polymerkedjan. Exponering av materialen gav dock inte någon mätbar effekt på nedbrytningen. TGA-resultaten förblev oförändrade jämfört med tidigare försök.

Sammanfattningsvis visade försöken att en minskning av koksmängden är mycket svår, om inte omöjlig att uppnå i TGA-analyser. Inte i något av försöken har en minskning kunnat detekteras. Den uppskattade koksmängden uppgår i bästa fall till omkring 17 % av materialet. Om ett gummi med en högre kimirökhalt användes, detekterades även högre mängd koks. Den slutsats som därför måste dras är att TGA-tekniken är olämplig att användas för kloroprengummi och liknande material.

5 Referenser

- [1] Ignacy Jakubowicz, Karin Nilsson, AnnSofie Lindgren, Interlabtest-Bestämning av sammansättning hos gummi material genom termogravimetrisk analys, SP-rapport 1995:66
- [2] D. Jarozynska, T. Kleps och D. Gdowska-Tutak Investigation of thermal degradation of polymers containing chlorine by thermogravimetry, 1979-09-30
- [3] Anil K. Sircar, Analysis of elastomer vulcanizate composition by TG-DTG techniques, 1991