

**OPTIMIRANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA MJEŠAVINE
POLIURETANA I POLI(VINIL-ACETATA) DODATKOM PUNILA
SMJESE NEOBRAĐENOG I PREDOBRAĐENOG KALCIJEVOG
KARBONATA**

**OPTIMIZATION OF PUR/PVAC MECHANICAL PROPERTIES BY
ADDITION OF MIXTURE OF UNTREATED AND PRETREATED
CaCO₃ FILLER**

Domagoj VRSALJKO, Mirela LESKOVAC, Zrinka BUHIN,
Sanja LUČIĆ BLAGOJEVIĆ i Vera KOVAČEVIĆ
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Abstract: Polyurethane (PUR) and poly(vinyl acetate) (PVAC) are partially miscible polymers. The aim of this study was to investigate the influence of untreated and stearic acid surface pretreated calcium carbonate (CaCO₃) nanofiller on the properties of PUR/PVAC polymer blends. A set of filler mixtures which have diverse values of surface free energy have been prepared by mixing of two commercial nanofillers (U1 – untreated CaCO₃ and U1S2 – stearic acid pre-treated CaCO₃) in different ratios. Surface properties of PUR, PVAC, U1 and U1S2 have been defined by determination of surface free energy. Adhesion between filler and polymer in the polymer blend, as well as filler position (in regard to the polymer phases) are predicted on the basis of calculated adhesion parameters (interfacial free energy - γ , spreading coefficient - S and work of adhesion - W) and wetting coefficient ω_a . Thermal and mechanical properties are determined by DSC and tensile tests.

Ključne riječi: polimerna mješavina, kontakti kut, faktor kvašenja, predobrada površine punila
Keywords: polymer blend, contact angle, wetting coefficient, filler surface pre-treatment

Uvod

Umješavanje polimera je jeftiniji i brži način pravljenja novih polimernih materijala u odnosu na razvoj novih monomernih jedinica ili novih polimerizacijskih procesa.

Polimerne mješavine mogu biti: potpuno mješljive - one su rijetke i karakterizira ih samo jedno staklište djelomično mješljive - pokazuju dva staklišta od kojih je staklište jedne faze pomaknuta prema staklištu druge faze čistog polimera, te nemješljive mješavine - pokazuju dva staklišta čije vrijednosti odgovaraju vrijednostima čistih polimernih komponenti. Karakteristika djelomično mješljivih mješavina je fina morfologija, dobra adhezija i široka međufaza dok se kod nemješljivih mješavina javlja gruba morfologija, loša adhezija i oštra međufazna granica te su neupotrebljive bez dodatka kompatibilizatora.

Kompatibilizacija se provodi s ciljem postizanja bolje mješljivosti, promjene i poboljšanja temeljnih svojstava polimernih materijala. Nakon kompatibilizacije gruba morfologija postaje finija, a postiže se i bolja adhezija između faza što izravno rezultira boljim mehaničkim svojstvima. Kompatibilizatori su makromolekule koje pokazuju međufaznu aktivnost kod nemješljivih polimernih mješavina. Uglavnom su to blok-kopolimeri ili cijeljeni kopolimeri.^{1,2} Alternativni pristup kompatibilizaciji je korištenje anorganskog punila u svrhu poboljšanja mješljivosti nemješljivih polimera. Poliuretanski (PUR) i poli(vinil-acetatni) (PVAC) polimeri se obično rabe kao adhezivi, ali njihova upotreba je vrlo raznolika. PUR/PVAC polimerne mješavine se mogu koristiti kao adhezivi ili brtvila.³

Cilj istraživanja bio je definirati utjecaj dodatka neobrađenog i stearinskom kiselinom predobrađenog kalcij-karbonatnog (CaCO₃) nanopunila na svojstva PUR/PVAC polimernih mješavina.

Eksperimentalni dio

Materijali

Elastomerni poliuretani (PUR) - Desmocoll 176 (poliesterski poliuretani, gustoće 1,2 g/cm³, $M_w=100 \cdot 10^3$ g/mol) Bayer, Njemačka, i vinil-acetat homopolimer (PVAC) - Vinnapas B 60 sp (gustoće 1,18 g/cm³, $M_w=90 \cdot 10^3$) Wacker Polymers, Njemačka, su upotrijebljeni polimeri u ovom istraživanju.

Precipitirani kalcijev karbonat Socal U1 (U1) (veličina primarne čestice 80 nm, specifična površina 20 m²/g, gustoća 2,7 g/cm³) i stearinskom kiselinom predobrađeni precipitirani kalcijev karbonat Socal U1S2 (veličina primarne čestice 80 nm, specifična površina 20 m²/g, gustoća 2,7 g/cm³) Solvay, Njemačka su upotrijebljena punila. Smjese punila U1/U1S2 su napravljene u omjerima 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 i 100/0 tresenjem na tresilici 20 minuta.

Priprema polimernih mješavina

Pripremljene su PUR/PVAC mješavine 10/90 mas. % s 6 i 18 mas. % svake pojedine smjese punila. Sve mješavine su pripremane na Brabender gnjetilici pri 140 °C; 5-7 min pri frekvenciji vrtnje 45 min⁻¹.

Dobivene mješavine su nakon granuliranja prešane pri 110 °C pod tlakom od 11 MPa, na Dake preši. Vrijeme prešanja je od 5-7 min.

Karakterizacija punila i polimernih mješavina

Slobodna površinska energija je određivana mjerenjem kontaktnih kutova koristeći DataPhysics Instruments OCA 20 goniometar. Izmjereni kontaktni kutovi navedeni u tablicama su aritmetička sredina dobivena mjerenjem na 5 ispitaka. Mjerenja su rađena pri 23 °C uporabom deionizirane vode ($\kappa=2,0$ mS/cm), formamid (p.a. 99,5 %, Fluka), dijodomethan (99 %, Aldrich) volumen kapi je bio 2 µl. Slobodne energije PUR, PVAC polimera i CaCO₃ punila su računane Wuovom jednadžbom⁴:

$$\gamma_1(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_s^d\gamma_1^d}{\gamma_s^d + \gamma_1^d} + \frac{4\gamma_s^p\gamma_1^p}{\gamma_s^p + \gamma_1^p} \quad (1)$$

Staklište polimera je određeno Mettler Toledo DSC 823e uređajem tijekom drugog kruga zagrijavanja pri brzini zagrijavanja 10 °C/min. Rastezna svojstva su određena na mehaničkoj kitalici Zwick 1445, pri 23 °C, brzini rastezanja 25 mm/min i razmaku čeljusti 40 mm. Prikazani rezultati su aritmetička sredina dobivena mjerenjem na 5 ispitaka.

Rezultati i rasprava

Svojstva polimernih mješavina osim o sastavu, svojstvima i strukturi pojedinih komponenata, ovise i o međupovršinskim interakcijama.⁵ Svojstva čestica punila koje imaju značajan utjecaj na svojstva kompozita su oblik i veličina, specifična površina, slaganje, površinska aktivnost, raspodjela veličina i interakcije s matricom.⁶ Najveći utjecaj na međupovršinske interakcije ima veličina međupovršine, koja je proporcionalna specifičnoj površini punila, i jačina interakcija između punila i matrice koja ovise o kemijskom sastavu polimera i površine punila.

Parametri adhezije i faktor kvašenja

Kontaktni kutovi i slobodne energije čistih punila i njihovih smjesa, te PUR i PVAC polimera navedene su u tablici 1. Iz rezultata je vidljivo da se miješanjem dviju vrsta precipitiranog punila mogu dobiti smjese punila koje će imati široki raspon slobodne površinske energije s time da smjesama s udjelom stearinskom kiselinom predobrađenog punila većim od 50 % polarna komponenta slobodne površinske energije biti jednaka nuli. Prilikom određivanja slobodne površinske energije smjesa punila osim Wuovog modela provjereno je još nekoliko načina određivanja (po Zismanu, korištenjem Owens-Wendtovog modela i kiselo-baznog modela), međutim jedino je Wuov model pokazivao racionalne rezultate.

Tablica 1. Kontaktni kutovi (θ) ispitnih kapljevina (voda, formamid i dijodometan), slobodne površinske energije (γ), i njihove disperzijske (γ^d) i polarne (γ^p) komponente smjesa CaCO₃ punila te poliuretana i poli(vinil-acetata)

Omjeri U1/U1S2	Kontaktne kutovi θ , °			Slobodna površinska energija		
	Voda	Formamid	DIM	γ , mJm ⁻²	γ^d , mJm ⁻²	γ^p , mJm ⁻²
0/100	137,4	123,0	74,6	23,5	23,5	0,0
10/90	130,4	119,9	59,5	30,7	30,7	0,0
20/80	130,1	111,4	54,7	33,1	33,1	0,0
30/70	120,1	90,5	50,9	35,2	35,2	0,0
40/60	102,8	74,8	47,1	36,3	36,3	0,0
50/50	86,1	62,3	45,7	40,7	35,4	5,4
60/40	58,4	60,0	40,3	48,5	32,1	16,4
70/30	49,0	53,7	39,2	53,6	32,3	21,4
80/20	33,1	42,3	31,9	63,2	34,7	28,5
90/10	27,1	34,3	25,0	67,7	37,3	30,4
100/0	19,8	24,7	19,8	71,9	39,3	32,6
PUR	83,3	65,4	53,3	38,2	31,2	7,0
PVAC	64,9	31,2	44,8	52,4	36,9	15,6

Parametri adhezije bitni za predviđanje interakcija na međupovršini punilo/polimer su slobodna međupovršinska energija - $\gamma_{\text{matrica/punilo}}$, adhezijski rad - $W_{\text{matrica/punilo}}$ i razljevljivost - $S_{\text{matrica/punilo}}$ koji se računaju prema jednadžbama:

$$\gamma_{m/p} = \gamma_p + \gamma_m - \frac{4\gamma_p^d \gamma_m^d}{\gamma_p^d + \gamma_m^d} - \frac{4\gamma_p^p \gamma_m^p}{\gamma_p^p + \gamma_m^p} \quad (2)$$

$$W_{\text{matrica/punilo}} = \gamma_{\text{punilo}} + \gamma_{\text{matrica}} - \gamma_{\text{matrica/punilo}} \quad (3)$$

$$S_{\text{matrica/punilo}} = \gamma_{\text{punilo}} - \gamma_{\text{matrica}} - \gamma_{\text{matrica/punilo}} \quad (4)$$

Istraživanja su pokazala da se za optimalnu adheziju traži da je slobodna međupovršinska energija minimalna (teži nuli), adhezijski rad maksimalan, a razljevljivost veća od nule.⁷ Proračun parametara adhezije omogućuje predviđanje interakcija na međupovršini punilo/matrica i korelaciju s mehaničkim svojstvima kompozita. Rezultati u tablici 2 prikazuju parametre adhezije smjesa punila i pojedinih polimera.

Tablica 2. Parametri adhezije punila i pojedinog polimera: slobodna međupovršinska energija - γ , adhezijski rad - W i razljevljivost - S

U1/U1S2	$\gamma_{\text{PUR/punilo}}$	$W_{\text{PUR/punilo}}$	$S_{\text{PUR/punilo}}$	$\gamma_{\text{PVAC/punilo}}$	$W_{\text{PVAC/punilo}}$	$S_{\text{PVAC/punilo}}$
0/100	8,1	53,6	-22,8	18,5	57,4	-47,5
10/90	7,0	61,9	-14,5	16,1	67,0	-37,9
20/80	7,1	64,2	-12,2	15,8	69,8	-35,1
30/70	7,2	66,2	-10,2	15,6	72,0	-32,8
40/60	7,4	67,1	-9,3	15,6	73,2	-31,7
50/50	0,4	78,5	2,1	4,9	88,3	-16,6
60/40	3,8	82,9	6,5	0,4	100,6	-4,3
70/30	7,2	84,6	8,2	1,1	104,9	0,0
80/20	13,2	88,2	11,8	3,9	111,8	6,9
90/10	15,2	90,7	14,3	4,8	115,3	10,5
100/0	17,5	92,6	16,2	6,1	118,2	13,4

Najniže vrijednosti slobodne međupovršinske energije imaju smjese punila s omjerima 50/50 i 60/40. Najviše vrijednosti adhezijskog rada i razljevljivosti za oba polimera ima čisto neobrađeno CaCO₃ punilo. Veća vrijednost adhezijskog rada na međupovršini neobrađenog punila s PVAC-om u odnosu na međupovršinu s PUR-om ukazuju na činjenicu da će se punilo lakše vezati za PVAC polimer.

Premphet i Horanont⁸ su pokazali da se u nemješljivim polimernim mješavinama CaCO₃ selektivno smješta u polimer s kojim ima nižu međupovršinsku napetost. Sumita et al.⁹ su uveli faktor kvašenja ωa koji omogućuje predviđanje selektivnosti punila i njegove pozicije u odnosu na polimernu međupovršinu:

$$\omega a = \frac{\gamma_{\text{punilo-B}} - \gamma_{\text{punilo-A}}}{\gamma_{\text{A-B}}} \quad (5)$$

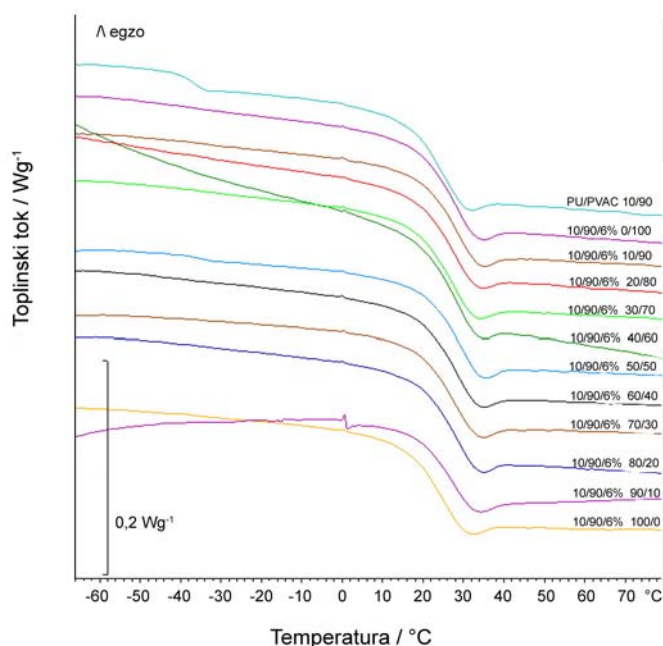
gdje su $\gamma_{\text{punilo-A}}$ i $\gamma_{\text{punilo-B}}$ međupovršinske napetosti između punila i polimera A ili B, a $\gamma_{\text{A-B}}$ je međupovršinska napetost između polimera A i B. Teoretska predviđanja su da ukoliko je $\omega a > 1$ punilo se smješta unutar polimera A, ukoliko je $-1 < \omega a < 1$ punilo se preferirano smješta na međupovršini, a ako je $\omega a < -1$ punilo se preferirano smješta unutar polimera B. Da bi punilo moglo uspješno zamijeniti polimerni kompatibilizator nužno je da se selektivno smješta na međupovršini što je ispunjeno (ili nije) ovisno o ravnoteži interakcija između punila i svakog polimera.^{5,10} Izračuni faktora kvašenja (tablica 3) predviđaju da će se potpuno obrađeno punilo i smjese s većim udjelom obrađenog punila preferirano smještati u PUR fazu, smjesa 60/40 bi se trebala preferirano smještati na međupovršini, dok bi se smjese s još većim udjelom neobrađenog punila trebale preferirano smještati u PVAC fazu.

Tablica 3. Izračunati faktori kvašenja - ωa i predviđena preferirana lokacija punila u mješavini

Udio punila U1/U1S2	Slobodna međupovršinska energija			ωa	Smještanje punila u mješavini
	$\gamma_{\text{PUR/punilo}}$	$\gamma_{\text{PVAC/punilo}}$	$\gamma_{\text{PUR/PVAC}}$		
0/100	8,1	18,5	3,7	2,8	u PUR fazi
10/90	7,0	16,1	3,7	2,5	u PUR fazi
20/80	7,1	15,8	3,7	2,4	u PUR fazi
30/70	7,2	15,6	3,7	2,3	u PUR fazi
40/60	7,4	15,6	3,7	2,2	u PUR fazi
50/50	0,4	4,9	3,7	1,2	u PUR fazi
60/40	3,8	0,4	3,7	-0,9	na međupovršini
70/30	7,2	1,1	3,7	-1,7	u PVAC fazi
80/20	13,2	3,9	3,7	-2,5	u PVAC fazi
90/10	15,2	4,8	3,7	-2,8	u PVAC fazi
100/0	17,5	6,1	3,7	-3,1	u PVAC fazi

DSC i mehanička svojstva

Na slici 1 prikazane su DSC krivulje drugog kruga zagrijavanja ispitka. Drugi krug zagrijavanja se koristio za određivanje staklišta da bi se izbjegao utjecaj toplinske prošlosti ispitka prisutan kod prvog zagrijavanja. Rezultati mjerenja staklišta PVAC faze u polimernim mješavinama sa 6 % punila i 18 % punila (tablica 3 i slika 2) prikazuju da se staklišta PVAC faze polako snižava povećanjem udjela neobrađenog punila. To bi moglo ukazivati na činjenicu da ta smjesa punila ima jači efekt kompatibilizacije (staklišta PUR-a i PVAC-a se teoretski približavaju), ili na činjenicu da se (kako je bilo i predviđeno računanjem parametara adhezije i faktora kvašenja) neobrađeno punilo i smjese punila u kojima je ono dominantno preferirano smještaju u PVAC fazi, te je upravo to razlog jače promjene staklišta PVAC faze.

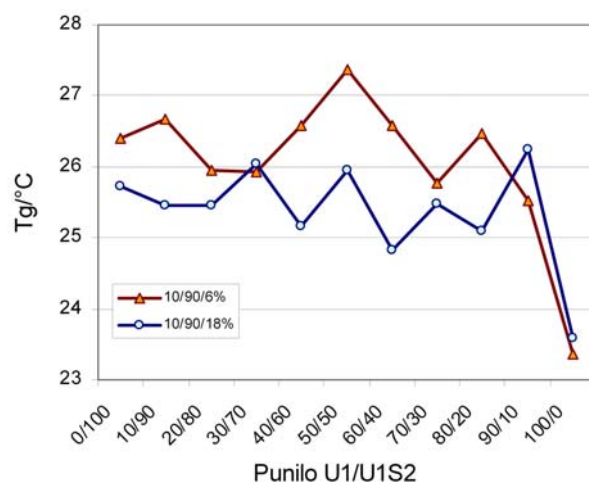


Slika 1. DSC krivulje polimernih mješavina sastava 10/90/6 %

Proračun faktora kvašenja predviđa da će smjesa punila 60/40 imati slobodnu površinsku energiju idealnu da bi se punilo smještavalo na međupovršini i tako uspješno djelovalo kao kompatibilizator (Tablica 3). Na slici 1 krivulji PU/PVAC 10/90 bez punila vidi se staklište PUR faze pri oko -30 °C, dok se staklište PVAC faze nalazi oko 27 °C. Kako dodatkom punila u polimernu mješavinu staklište PUR faze više nije vidljivo, DSC mjerenjima nije bilo moguće pratiti kretanje staklišta pojedine faze pa tako ni potvrditi kompatibilizacijski učinak približavanja staklišta pojedine faze. Dobro je poznato da će fino dispergirani elastomer efikasno popraviti žilavost polimera.¹¹ Kompatibilizacija u osnovi podrazumijeva poboljšanje mješljivosti i adhezije između faza s ciljem postizanja finije disperzije dispergirane faze koja onda omogućava lakši prijenos naprežanja kroz materijal. U slučaju kada dodatak kompatibilizatora toliko popravlja mješljivost faza da potpuno razrušava dvofaznu strukturu mješavine i stvara potpuno mješljivu polimernu mješavinu, realno je očekivati da se time uklanja upravo ona njena strukturna osobina koja je bila bitna za njena mehanička svojstva.

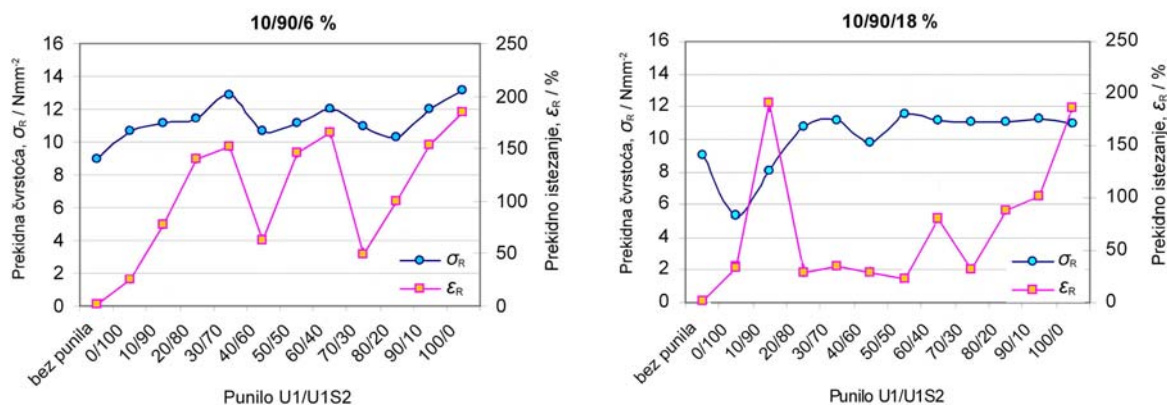
Tablica 3. Staklišta PVAC faze u polimernim mješavinama sa 6% i 18% punila

Udio punila U1/U1S2	Staklište (PVAC), °C	
	10/90/6 %	10/90/18 %
Bez punila	27,0	27,0
0/100	26,4	25,7
10/90	26,7	25,5
20/80	26,0	25,5
30/70	25,9	26,1
40/60	26,6	25,2
50/50	27,4	26,0
60/40	26,6	24,8
70/30	25,8	25,5
80/20	26,5	25,1
90/10	25,5	26,2
100/0	23,4	23,6



Slika 2. Grafički prikaz staklišta PVAC faze u polimernim mješavinama sa 6 % i 18 % punila

Proračun faktora kvašenja predviđa da će smjesa punila s većinskim udjelom neobrađenog punila imati idealnu slobodnu površinsku energiju da bi se punilo smještavalo u PVAC fazi što i je najvjerojatniji razlog sniženja staklišta PVAC faze (tablica 3 i slika 2). Na slici 3, koja prikazuje promjenu prekidne čvrstoće i prekidnog istežanja proučavanih polimernih mješavina, je upravo vidljivo da iako ova dva tipa punila (U1 i U1S2) imaju iste specifične površine i veličinu primarne čestice razlika u njihovoj površinskoj predobradi (pa tako i u slobodnoj površinskoj energiji) prouzrokuje velike razlike u mehaničkim svojstvima materijala. Mješavine s većinskim predobrađenim punilom su i 4 do 5 puta nižeg prekidnog istežanja i nešto niže prekidne čvrstoće od onih s većinskim neobrađenim punilom. Objašnjenje ovako velike razlike u mehaničkim svojstvima je vjerojatno činjenica da upravo neobrađeno punilo (U1) ima bolju adheziju i jače interakcije (kako je i izračunato teoretskim računom – Tablica 2) s polimerima u odnosu na obrađeno sterinskom kiselinom (U1S2), te zapravo predstavlja točke umreženja materijala i omogućuje homogeniji prijenos naprezanja kroz materijal omogućujući mu time puno bolja mehanička svojstva.



Slika 3. Promjena prekidne čvrstoće (σ_R) i prekidnog istežanja (ϵ_R) polimerne mješavine 10/90/6 % i 10/90/18 % ovisno o sastavu dodanog punila

Zaključci

Miješanjem dviju vrsta precipitiranog punila dobivene su smjese punila koje imaju široki raspon slobodne površinske energije. Smjese s udjelom sterinskom kiselinom predobrađenog punila višim od 50 %, polarna komponenta slobodne površinske energije jednaka je nuli. U polimernim mješavinama staklišta PVAC faze se polako snižava povećanjem udjela neobrađenog punila. Proračun faktora kvašenja predviđa da će smjesa punila s većinskim udjelom neobrađenog punila imati slobodnu površinsku energiju idealnu da bi se punilo smještavalo u PVAC fazi što i je najvjerojatniji razlog sniženja staklišta PVAC faze. Iako ova dva punila (U1 i U1S2) imaju iste specifične površine i veličinu primarne čestice razlika u njihovoj površinskoj predobradi (pa tako i u slobodnoj površinskoj energiji) uzrokuje 4 do 5 puta niže prekidno istežanja i nešto niže prekidne čvrstoće od onih s većinskim neobrađenim punilom. Objašnjenje ovako velike razlike u mehaničkim

svojstvima je činjenica da upravo neobrađeno punilo ima bolju adheziju i jače interakcije s polimerima u odnosu na ono obrađeno sterinskom kiselinom.

Zahvala

Zahvaljujemo se Ministarstvu znanosti, obrazovanja i športa na financijskoj potpori u realizaciji rada.

Literatura

1. Mc Donel E.T. et al, *Elastomer Blends in Tires in Polymer Blends*, Vol. 2, Newman S. and Paul D.R., Eds., Academic Press, New York, 1978.
2. Fayt R. et al.: *Molecular design of multicomponent polymer systems. I. Emulsifying effect of poly(hydrogenated butadiene-*b*-styrene) copolymers in LDPE/PS blends*, J. Polym. Sci. Polym.Lett. Ed., 19 (1981) 79-84
3. Feldman D.: *Natural and accelerated weathering of some polyblends*, J. Appl. Polym. Sci., 26 (1981) 3493-3501
4. Wu S.: *Polar and nonpolar interactions in adhesion*, J. Adhesion, 5 (1973) 39-55
5. Vrsaljko D. et al.: *Interphase Phenomena in nanoparticulate filled polyurethane/poly(vinyl acetate) polymer systems*; Polym. Eng. Sci, 48 (2008) 1931-1938
6. Packham D.E.: *Engineering the interface in composites and bonded components*, J. Adhesion, 54 (1995) 133-143
7. Mittal K.L.: *Interfacial chemistry and adhesion: recent developments and prospects*, Pure and Appl. Chem. 52 (1980) 1295-1305
8. Premphet K. and Horanont P.: *Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites: Effect of elastomer polarity*, Polymer, 41 (2000) 9283-9290
9. Sumita M. et al.: *Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black*, Polym. Bull., 25 (1991) 265-271
10. Gubbels F. et al.: *Design of electrical composites: determining the role of the morphology on the electrical properties of carbon black filled polymer blends*, Macromolecules, 28 (1995) 1559-1566
11. Matsuda Y. et al.: *Effect of the compatibility on toughness of injection-molded polypropylene blended with EPR and SEBS*, Polym. Eng. Sci., 46 (2006) 29-38