



**UTJECAJ NANO PUNILA NA FAZNE PRIJELAZE I BUBRENJE
EKSTRUDIRANIH POLIMERNIH MJEŠAVINA POLI(VINIL-
KLORID)/KLORIRANI POLIETILEN**

**INFLUENCE OF NANO FILLER ON PHASE TRANSITIONS AND
SWELLING OF EXTRUDED POLY(VINYL
CHLORIDE)/CHLORINATED POLYETHYLENE BLENDS**

Branka Andričić, Sanja Perinović, Ivana Karalić, Tonka Kovačić

Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10/V,
21000 Split, e-mail:sanja@ktf-split.hr

Sažetak: U ovom radu istraživana je utjecaj CaCO_3 , čestica nano dimenzija (nano punilo) na fazne prijelaze i bubrenje polimerne mješavine poli(vinil-klorid)/klorirani polietilen (PVC/CPE). Mješavine su pripravljene ekstruzijom na jednopužnom laboratorijskom ekstruderu pri 170°C i 180 o/min uz dodatak toplinskog stabilizatora (PbSO_4) za PVC i omekšavala (dioktil-ftalata, DOP) radi bolje preradljivosti. Uočeno je da CaCO_3 pospješuje toplinsku razgradnju mješavina, što se očituje promjenom boje od bijele do smeđe. Očito je da dodatak nano punila uzrokuje razgradnju ili PVC-a ili CPE-a ili oba polimera, a razlog je najvjerojatnije termomehanička razgradnja zbog smičnog naprezanja u ekstruderu. Uzorci PVC/CPE/ CaCO_3 analizirani su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) u svrhu istraživanja utjecaja dodatka CaCO_3 na talište i toplinu taljenja CPE-a, te staklište i specifični toplinski kapacitet PVC-a. Ustanovljeno je da nano punilo ne utječe na staklište PVC-a i talište CPE-a. S obzirom da je mješavina sastavljena od dva polimera, za određivanje značajki bubrenja odabrane su kapljevine u kojima se ni jedan polimer ne otapa (acetone, benzen, toluen). Stupanj bubrenja proporcionalan je dielektričnoj konstanti otapala, a konstanta bubrenja obrnuto proporcionalna dielektričnoj konstanti otapala.

Ključne riječi: PVC/CPE mješavine; CaCO_3 ; diferencijalna pretražna kalorimetrija; bubrenje

Abstract : In this work the influence of CaCO_3 , nano particles (nano filler) on phase transitions and swelling of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends (PVC/CPE) was investigated. The blends were prepared by extrusion on single-screw laboratory extruder. The heat stabilizer (PbSO_4) for PVC and plasticizer (dioctylphthalate, DOP) as a processing aid were added. The optimum rotation speed was 180 rpm and the optimum temperature was 170°C . Color changes from white to brown shows that CaCO_3 accelerate degradation of the blends. Addition of the nano filler causes degradation of PVC or CPE or both polymers, and most probably reason was thermomechanical degradation, due to the shear arising from the mixing of polymers and filler in extruder. On the basis of DSC measurements it has been established that the nano filler has no influence on T_g of PVC and T_m of CPE. Considering that the blend consists of two polymers, determinations of swelling properties were performed in nonsolvents for both polymers (acetone, benzene and toluene). The swelling degree is proportional to dielectric constant of selected liquids while the swelling constant is reciprocal to the dielectric constant.

Keywords: PVC/CPE blends; CaCO_3 ; differential scanning calorimetry; swelling

Uvod

Poli (vinil-klorid) u komercijalnoj je uporabi već 70 godina. Sam po sebi toplinski je nepostojan i krt. Toplinska razgradnja PVC-a započinje pri relativno niskim temperaturama, već iznad staklišta ($\approx 80\text{ }^{\circ}\text{C}$), pri čemu dolazi do njegove razgradnje uz nastajanje kloridne kiseline koja djeluje autokatalitički i polienskih struktura koje podliježu procesima oksidacije. Tijekom razgradnje poli(vinil-klorid) se obojava uz pogoršanje mehaničkih, fizikalnih, dielektričnih i drugih svojstava.

Uspješna uporaba PVC-a ne bi bila moguća bez različitih dodataka kao što su toplinski i svjetlosni stabilizatori, omekšavala, poboljšavala preradljivosti i toplinske postojanosti oblika te različita punila. Svi navedeni dodatci stalno se unaprjeđuju i uvode se novi. Tako npr. otrovni kadmijevi stabilizatori su izbačeni iz uporabe i koriste se novi Ca/Zn organski stabilizatorski sustavi; niskomolekulna omekšavala zamjenjuju se polimernima, neaktivna punila se modificiraju kako bi se poboljšala svojstva materijala, a ne samo snizila cijena koštanja itd.

Klorirani polietilen je kemijski modificiran PE sa statističkom raspodjelom klora uzduž lanca. Ovisno o stupnju kloriranja CPE polimeri mogu imati elastomerna ili termoplastična svojstva, te biti vrlo kompatibilni s nizom drugih polimera. Na svojstva CPE-a pored sadržaja klora utječu molekularna masa PE-a upotrebljenog za kloriranje, struktura lanca, te metoda kloriranja, a sve to ima značajan utjecaj na miješanje polimera i morfologiju mješavine.

CPE je modifikator žilavosti PVC-a. Takva mješavina mikroskopski je heterogena, a konačnim svojstvima doprinosi svaka komponenta mješavine. Modificiranjem PVC-a kloriranim polietilenom dobije se materijal prikladan za izradu geomembrana, fleksibilnih folija niske propustljivosti za kapljevine i paru koje se upotrebljavaju za oblaganje različitih spremnika, dna akumulacijskih jezera pitke vode, za otpadne vode, za vanjsku krovnu izolaciju itd.^{1,2}

Precipitirani CaCO_3 jedan je od najčešćih sfernih nano punila koji se koristi za pripremu nanokompozita. Istraživanja PVC/ CaCO_3 nanokompozita pokazuju da se dodatkom CaCO_3 povisuje staklišta PVC-a³, udarna žilavost po Izodu, produljenje pri lomu i Youngov modul elastičnosti.⁴ Dodatkom CaCO_3 poboljšava se površinski sjaj izradaka od PVC-a što je važno kada se upotrebljavaju Ca/Zn stabilizatorski sustavi koji inače reduciraju površinski sjaj.⁵ Dosadašnja istraživanja mehaničkih svojstava ternarnih mješavina PVC/CPE/nano CaCO_3 pokazuju da se udarna žilavost po Izodu, produljenje pri lomu i Youngov modul elastičnosti također povećavaju s porastom udjela nano punila.⁴

U ovom radu istraživana je mješavina PVC-a i CPE-a s različitim udjelima nano punila CaCO_3 . Mješavine su pripremljene postupkom ekstruzije. Određen je utjecaj nano punila na fazne prijelaze polimera u mješavinama te na značajke bubrenja mješavina u acetonu, benzenu i toluenu.

Eksperimentalni dio

Za pripremu polimernih mješavina upotrijebljen je suspenzijski PVC prah (Ongrovil S-5064, Borsod Chem, Mađarska), praškasti CPE (Tyrin BH 9000, Dow, SAD) i precipitirani CaCO_3 (Socal U1, Solvay, Njemačka). Odnos PVC/CPE bio je 70/30. Maseni udio CaCO_3 bio je 2, 4, 6, 8, i 10% u odnosu na PVC. U svrhu bolje homogenizacije komponenata i lakše preradljivosti mješavine dodan je dioktil-ftalat, DOP (Vestinol AH, Chemische Werke Hüls AG, Njemačka) i to 10% u odnosu na PVC, a za sprječavanje toplinske razgradnje PVC-a dodan je toplinski stabilizator trobazni PbSO_4 (Ciba Geigy, Švicarska), 2 % u odnosu na

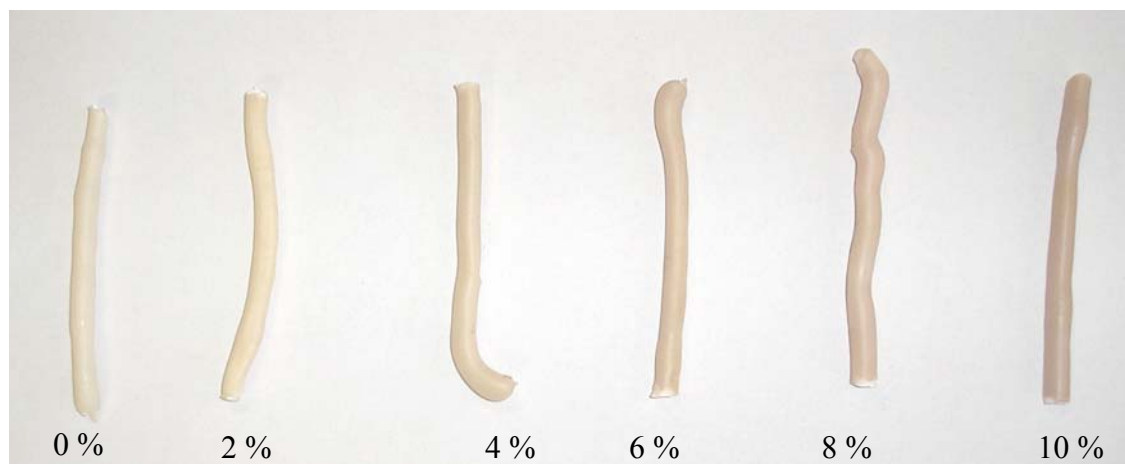
PVC. Priprema polimernih mješavina ekstruzijom provodena je na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu (Dynisco, Qualitest North America).

Određivanje temperatura faznih prijelaza pripremljenih uzoraka, tj. staklišta PVC-a (T_g) i tališta CPE-a (T_m) izvršeno je pomoću Perkin-Elmerovog diferencijalnog pretražnog kalorimetra (DSC – 4). Uzorci su zagrijani od 30 do 150 °C (RUN 1), ohlađeni na početnu temperaturu i ponovo zagrijani na 150 °C (RUN 2) sa brzinom zagrijavanja/hlađenja od 10 °Cmin⁻¹. Talište je određeno iz prvog zagrijavanja (RUN 1), a staklište iz drugog zagrijavanja (RUN 2).

Određivanje značajki bubrenja, ravnotežnog stupnja bubrenja (α_∞) i konstante A , u acetonu, benzenu (Kemika, Zagreb) i toluenu (Alkaloid, Skopje) provedeno je pomoću uređaja za volumetrijsko određivanje stupnja bubrenja na temelju dva mjerenja.⁶

Rezultati i rasprava

Usporedi li se boja uzoraka nakon ekstruzije, vidljivo je da se boja uzorka mijenja od bijele do smeđe s povećanjem sadržaja CaCO₃, slika 1. Očito je da dodatak CaCO₃ uzrokuje razgradnju ili PVC-a ili CPE-a ili oba polimera, a razlog je najvjerojatnije termomehanička razgradnja zbog smičnog naprezanja u ekstruderu. Razgradnja tijekom prerade je primijećena i kod pripreme drugih nanokompozita ekstruzijom.⁷



Slika 1. Obojenost uzoraka ovisno o sadržaju nano punila.

DSC krivulje mješavina PVC/CPE pokazuju dva prijelaza, od kojih je prvi (pri nižoj temperaturi) staklište PVC-a, a drugi talište CPE-a. Staklište PVC-a (79°C)⁸ je sniženo zbog dodatka omekšavala, ali dodatak nano punila nema utjecaja na staklište PVC-a (tablica 1). Staklište PVC-a bez punila je 65,6 °C, a uz dodatak 2 do 10 % CaCO₃ više, 66,9±0,4 °C. Također, znatnije se ne mijenja ni vrijednost ΔC_p u staklištu. Nano punilo CaCO₃ nema utjecaja na talište CPE-a, čije vrijednosti su, bez obzira na sadržaj punila, 107±0,4 °C.

Tablica 1. Rezultati DSC analize.

Sadržaj CaCO ₃ / %	Staklište PVC-a / °C	$\Delta C_p / \text{Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$	Talište CPE-a / °C	$\Delta C_p / \text{Jg}^{-1}$
0	65,6	0,17	107,8	1,39
2	66,5	0,17	107,9	1,39
4	67,2	0,17	107,5	1,31
6	67,3	0,16	107,3	1,25
8	66,9	0,15	108,3	1,10
10	66,6	0,15	107,6	1,15

S obzirom da je mješavina sastavljena od dva polimera, za određivanje značajki bubrenja odabrane su kapljevine u kojima se ni jedan polimer ne otapa (acetone, benzen, toluen). Iz ovisnosti stupnja bubrenja o vremenu, te ovisnosti da/dt o α određene su značajke bubrenja: ravnotežni stupanj bubrenja (α_∞) i konstanta A , ovisna o prirodi polimera i otapala. Ravnotežni stupanj bubrenja mješavina opada u nizu acetone > toluen > benzen (osim mješavine s 2 % CaCO₃), tablica 2. U istom nizu opada i polarnost tj. dielektrična konstanta otapala.⁹

Tablica 2. Ravnotežni stupanj bubrenja (α_∞) uzoraka bubrenih u acetone, benzenu i toluenu

Sadržaj CaCO ₃ / %	acetone $\alpha_\infty / \text{mLg}^{-1}$	benzen $\alpha_\infty / \text{mLg}^{-1}$	toluen $\alpha_\infty / \text{mLg}^{-1}$
0	2,05	1,13	1,30
2	2,06	0,85	0,70
4	1,47	0,81	0,90
6	2,05	0,86	0,98
8	1,66	0,87	0,96
10	1,60	0,72	1,04

Ravnotežni stupanj bubrenja mješavina ima uglavnom najveću vrijednost u mješavinama bez CaCO₃. Vidljivo je da se α_∞ snižava ukoliko se doda CaCO₃, ali to sniženje nije proporcionalno sadržaju nano punila. Ova pojava vjerojatno je rezultat i nejednolikog sastava mješavine dobivene ekstruzije. Vrijednosti konstante A , tablica 3, koja daje uvid u brzinu bubrenja pokazuju da mješavine najbrže bubre u benzenu zatim u toluenu, a relativno sporo u acetone. Dakle, brzina bubrenja smanjuje se s povećanjem polarnosti otapala.

Tablica 3. Konstante A uzoraka bubrenih u acetone, benzenu i toluenu

Sadržaj CaCO ₃ / %	acetone A / min^{-1}	benzen A / min^{-1}	toluen A / min^{-1}
0	0,07	0,08	0,06
2	0,06	0,20	0,16
4	0,08	0,15	0,12
6	0,10	0,37	0,26
8	0,07	0,08	0,09
10	0,12	0,22	0,07

Zaključak

Mješavine PVC/CPE/nano punilo CaCO₃ pripremljene su ekstruzijom pri 170°C. Ekstrudat postaje tamniji porastom udjela nano punila što je rezultat termomehaničke razgradnje zbog povećanja smičnog naprezanja u sustavu koji sadrži čestice punila.

Podatci dobiveni DSC analizom pokazuju da nano punilo ne utječe na vrijednost staklišta PVC-a i tališta CPE-a.

Stupanj bubrenja mješavina, α_{∞} , snižava se dodatkom CaCO₃ i opada u nizu aceton > toluen > benzen, a konstanta bubrenja, A , opada u nizu benzen > toluen > aceton. Značajke bubrenja, dakle, ovise o polarnosti medija za bubrenje.

Literatura

1. A.J. Varma, S.V. Deshpade i P. Kondapalli, *Polym. Degrad. Stabil.* **63** (1999) 1
2. H.D. Sharma i S.P. Lewis, *Waste Containment Systems, Waste Stabilization and Landfill: Design and Evaluation*, John Wiley & Sons, N. York, 1994.
3. N. Chen, C. Van Y. Zhang and Y. Zhang, *Polym. Test.* **23**, (2004) 169-174
4. D. Wu, X. Wang, Y. Song and R. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, (2004) 2714-2723
5. M. Vučak i H.D. Stöver, *Kunststoffe*, **2**, (2005) 97-100
6. B. Pintarić, *Polimeri*, **6** (1985) 208
7. M.-A. Paul, M. Alexandre, M. Murariu i P. Dubois, *Biodegradable materials based on poly(L,L-lactide) and montmorillonite: Ageing and thermal degradation of poly(ethylene glycol)-plasticized nanocomposites*, poster, MODEST, Lyon, 2004.
8. B. Andričić, T. Kovačić i I. Klarić, *J. Appl. Polym. Sci.* **100**, (2006) 2158-2163
9. www.blazelabs.com/dielectric-chart.pdf, 30.11.2005.