

REOLOŠKE LASTNOSTI AKRILATNO-POLIURETANSKIH HIBRIDNIH DISPERZIJ

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ACRYLIC-POLYURETHANE HYBRID DISPERSIONS

Dolores Kukanja, Matjaž Krajnc

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, p.p. 537, 1001 Ljubljana, Slovenija
dolores.kukanja@mitol.si

Prejem rokopisa - received: 2000-09-26; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-11-26

Namen dela je bil preučevanje reoloških lastnosti akrilatno-poliuretanskih hibridnih disperzij z različnimi razmerji med akrilatno in poliuretansko komponento v strukturi. Hibridne disperzije smo pripravili s polšaržno emulzijsko polimerizacijo mešanice akrilatnih monomerov (butil akrilata-BA, metil metakrilata-MMA in akrilne kisline-AA) v poliuretanski disperziji. Pri hibridnih disperzijah smo določali viskoznost s pomočjo tokovnih krivulj, viskoelastične lastnosti pa z dinamičnimi oz. oscilatornimi meritvami pri nedestruktivnih strižnih razmerah na reometru z nastavlljivo strižno napetostjo. Preučevali smo tudi odvisnost relativne viskoznosti hibridnih disperzij od volumskega deleža dispergirane faze in ujemanje eksperimentalnih podatkov z različnimi modeli. Reološke lastnosti hibridnih disperzij so bile v veliki meri odvisne od razmerja med akrilatno in poliuretansko komponento. Hibridne disperzije z masnim deležem akrilatne komponente od 0 do 0,5 so bile newtonske, tiste z višjimi deleži pa psevdoplastične.

Ključne besede: reologija, vodne disperzije, akrilati, poliuretani, hibridne disperzije

The objective of this work was to investigate the rheological properties of acrylic-polyurethane hybrid dispersions. Aqueous acrylic-polyurethane hybrid dispersions were prepared by semi-batch emulsion polymerization of a mixture of acrylic monomers (butyl acrylate-BA, methyl methacrylate-MMA and acrylic acid-AA) in the presence of a polyurethane dispersion. The rheological properties were studied under small and large deformations by applying different measuring procedures: stress and frequency sweeps, stress ramps and multi-step sequences. Also, the influence of the solid volume fraction, Φ , on the latex viscosity was investigated and the results were compared with different model predictions. The rheological properties of the acrylic-polyurethane hybrid dispersions were dependent on the concentration of the acrylic component. The hybrids are Newtonian only for the weight fractions of the acrylic component from 0 to 0.5. At higher ratios, the hybrids are pseudoplastic.

Key words: rheological properties, acrylic, polyurethane, hybrid dispersions

1 UVOD

V industriji barv in premazov zaradi naraščajoče ekološke problematike zamenjujejo premaze na osnovi topil z vodnimi sistemi. Ena od smeri razvoja polimerne znanosti in polimernih materialov je predvsem modifikacija že obstoječih polimerov z namenom pridobivanja materialov specifičnih, kombiniranih lastnosti.

Obstaja več načinov mešanja poliuretanskih disperzij in akrilatnih emulzij. Najbolj enostavna metoda je priprava fizikalnih mešanic. Drugi način je sinteza kopolimerov, pri čemer nastajajo prave kemijske vezi med funkcionalnimi skupinami poliuretanske in akrilatne komponente. V zadnjem času pa se pojavlja nov način modificiranja poliuretanov z akrilati, in sicer polimerizacija akrilatov v poliuretanski disperziji in priprava t. i. hibridnih disperzij. Ta tehnologija polšaržne polimerizacije daje delce različnih strukturiranih oblik, kot so: core-shell, inverzna oblika core-shell in druge. Akrilatno-poliuretanske hibridne disperzije so pomembno področje raziskav, zlasti zaradi ugodnega razmerja med ekonomskimi in kakovostnimi zahtevami. V predhodnih objavah^(1,2) je bil opisan vpliv razmerja med akrilatno (AC) in poliuretansko (PU) komponento na lastnosti akrilatno-poliuretanskih hibridnih disperzij (APD). Rezultati raziskav so potrdili izboljšane fizikalno-kemij-

ske in mehanske lastnosti hibridov v primerjavi s fizikalnimi mešanicami.

Reološke lastnosti so eden od zelo pomembnih kriterijev pri izbiri disperzij za različne namene. V novjšem času so raziskave s področja reologije lateksov usmerjene predvsem k preučevanju viskoelastičnega vedenja disperzij. Zato je bil namen predstavljenega dela študij reologije akrilatno-poliuretanskih hibridnih disperzij pri različnih sestavah oz. razmerjih med akrilatno in poliuretansko komponento.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Kot akrilno komponento smo uporabljali mešanico butil akrilata (BA; BASF), metil metakrilata (MMA; BASF) in akrilne kisline (AA; BASF). Iniciator je bil vodotopni kalijev persulfat (Peroxide Chemie), emulgator pa amonijev alkilfenoksiolietoksi sulfat (Union Carbide). Komercialna poliuretanska vodna disperzija (PU) je bila na osnovi poliestrskega karbonata (Industrial Copolymers).

Serijsko akrilatno-poliuretanskih hibridnih disperzij z različnimi razmerji med akrilatno in poliuretansko komponento (**tabela 1**) smo pripravili s polšaržno emulzijsko polimerizacijo akrilatnih monomerov v poliure-

tanski disperziji. Kot akrilatno komponento smo uporabljali mešanico MMA in BA v razmerju 1:1 in določeno količino AA (0,15 % glede na celotno maso MMA in BA). Predemulzijo smo pripravili tako, da smo vodni raztopini emulgatorja postopoma dodajali mešanico MMA, BA in AA. Koncentracija emulgatorja je bila pri vseh sintezah konstantna, in sicer 1,5% glede na maso akrilatnih monomerov. Reaktor 2-L smo napolnili z začetno količino poliuretanske disperzije (velikosti delcev 43,0 nm), 10 % pripravljene akrilatne predemulzije in 10 % iniciatorske raztopine kalijevega persulfata (KPS). Koncentracija iniciatorja je bila 0,4 % glede na maso akrilatne komponente. Reakcijo smo vodili pri 70 °C. Po 30 minutah reakcije smo še 4 ure ločeno dokapavali ostalo predemulzijo in raztopino iniciatorja. Po končanem dokapavanju predemulzije in raztopine KPS smo dodali še redoks iniciatorski sistem (t-butil hidroperoksid in Na-formaldehid sulfoksilat), da bi zniževali preostali, nezreagirani monomer. Reakcijo smo vodili še približno pol ure in nato pričeli ohlajanje.

Tabela 1: Masni % akrilatne komponente v posamezni hibridni disperziji

Table 1: Weight % of Acrylic Component in Hybrid Dispersions

Oznaka	PU	APD 1	APD 2	APD 3	APD 4	APD 5	APD 6	APD 7	AC
% akrilata	0	20	40	50	60	70	80	90	100

Akrilatno emulzijo (AC) smo pripravili po postopku, objavljenem v predhodni publikaciji.¹

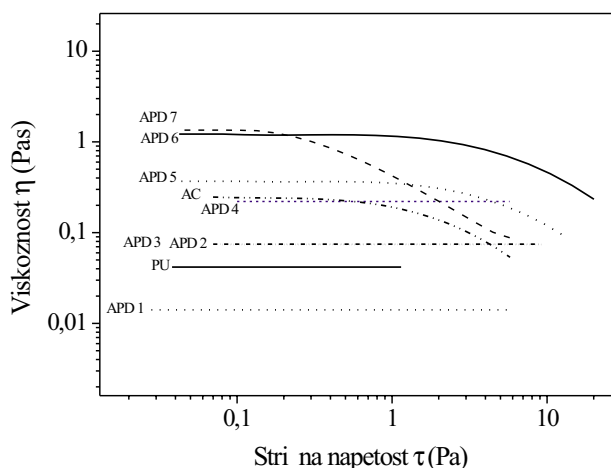
Pri omenjenih disperzijah smo določali reološke lastnosti z reometrom Haake, Rheo Stress RS 150, opremljenem z merilnim sistemom dvojnega stožca (DC 6/°4).

Pri hibridnih disperzijah smo določili viskoznost iz tokovnih krivulj. Viskoelastične lastnosti smo preučevali z dinamičnimi oz. oscilatornimi preskusi v nedestruktivnih strižnih pogojih na reometru z nastavljivo strižno napetostjo. S preskusi pri konstantni frekvenci oscilacije (preskusi "strain sweep") smo najprej določili območje linearnosti. Pri teh meritvah smo spreminjali amplitudo strižne napetosti pri konstantni frekvenci oscilacije. Po določitvi območja linearnega viskoelastičnega odziva smo v tem območju merili še frekvenčno odvisnost dinamičnih količin (preskusi "frequency sweep") v razmerah, ko se struktura preiskovane snovi ne spreminja. Rezultati meritev so dinamične količine: elastični modul (G'), viskozni modul (G'') in fazni zamik (δ).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Viskoznosti APD-disperzij

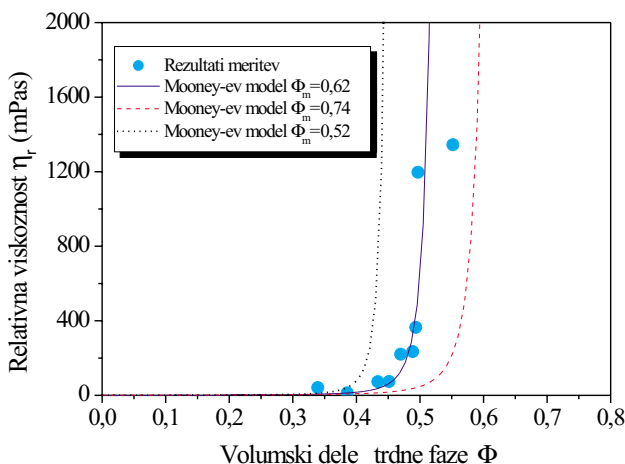
Iz tokovnih krivulj, prikazanih na **sliki 1**, lahko sklepamo na newtonsko vedenje PU-disperzije z viskoznostjo 41,8 mPas in psevdoplastične lastnosti druge komponente-akrilatne emulzije z viskoznostjo prvega newtonskega platoja $\eta_0 = 235,0$ mPas.



Slika 1: Tokovne krivulje akrilatno-poliuretanskih hibridnih disperzij APD 1 - APD 7, AC-emulzije in PU-disperzije

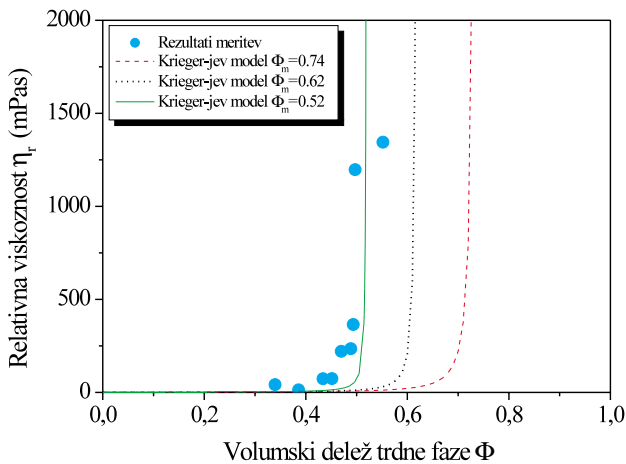
Figure 1: Flow curves of all acrylic-polyurethane hybrid dispersions APD 1 - APD 7, AC emulsion and PU dispersion

APD-disperzije so newtonske pri nižjih koncentracijah akrilatne komponente, in sicer od 0 do 50 % akrilata v hibridni disperziji. Viskoznost sicer narašča od 14,0 mPas (APD 1) do 74,0 mPas (APD 2) oz. 74,7 mPas (APD 3), vendar ni odmika od linearne odvisnosti viskoznosti od strižne napetosti. Molekularna struktura teh disperzij nima neposrednega vpliva na viskoznost. Med delci ni interakcij, kajti omenjene hibridne disperzije imajo delce še sorazmerno majhne, poleg tega pa so volumski deleži trdne substance nizki, kar se izraža v newtonskem vedenju. Pri višjih koncentracijah akrilata (>60 %) imajo APD-disperzije psevdoplastične tokovne lastnosti in viskoznost prvega newtonskega platoja drastično naraste od 220,8 (APD 4) do 1345,1 mPas (APD 7). S tem ko postaja količina akrilatne komponente v hibridih prevladujoča, izkazujejo le-ti nelinearno



Slika 2: Ujemanje meritev relativne viskoznosti hibridnih disperzij v odvisnosti od volumskega deleža dispergirane faze z Mooney-evim modelom pri različnih Φ_m

Figure 2: The comparison between relative viscosity of acrylic-polyurethane hybrid dispersions as a function of solid volume fraction and Mooney model predictions



Slika 3: Ujemanje meritev relativne viskoznosti hibridnih disperzij v odvisnosti od volumskega deleža dispergirane faze s Krieger-Dougherty-jevimi modelom pri različnih Φ_m

Figure 3: The comparison between relative viscosity of acrylic-polyurethane hybrid dispersions as a function of solid volume fraction and Krieger-Dougherty model predictions

naraščanje viskoznosti η_0 . Te disperzije imajo bolj urejeno notranjo strukturo kot posledico delovanja sekundarnih intermolekularnih sil med PU- in AC-komponento, kot tudi med samo AC komponento (npr. vodikove vezi, elektrostatske sile in Brownovo gibanje). Porušitev te notranje strukture pri višjih strižnih napetostih vodi do znižanja viskoznosti, ki se kaže v psevdoplastičnem vedenju hibridnih disperzij.

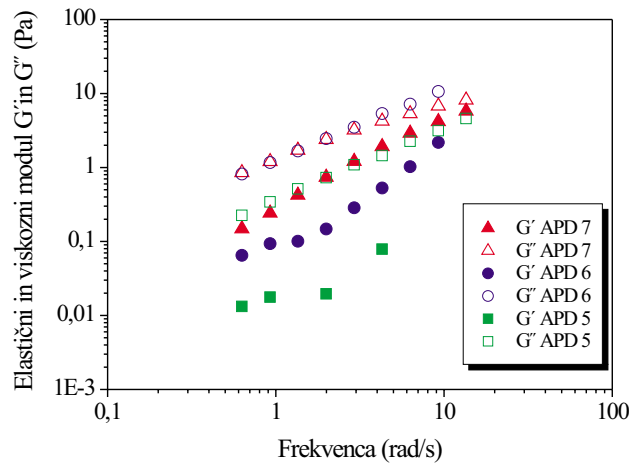
Če rišemo relativno viskoznost η_r (definirano kot razmerje med viskoznostjo disperzije η in viskoznostjo kontinuirne faze η_0)³ kot funkcijo volumskega deleža trdne faze Φ , le-ta asimptotično narašča proti limitni vrednosti Φ_m . Na slikah 2 in 3 so prikazani rezultati meritev relativne viskoznosti v odvisnosti od Φ in ujemanje le-teh z Mooney-evim (enačba 1) in Krieger-Dougherty-jevimi (enačba 2)^{3,4} modelom.

$$\eta_r = \exp\left[\frac{2,5\Phi}{1-\Phi/\Phi_m}\right] \quad (1)$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-2,5\Phi_m} \quad (2)$$

Pri primerjanju eksperimentalnih podatkov z omenjenima modeloma smo za maksimalno vrednost volumskega deleža dispergirane faze Φ_m povzeli podatke iz literature⁵. Pri pravilnem heksagonalnem zlaganju popolnoma okroglih delcev je vrednost $\Phi_m = 0,74$, pri kubičnem pa 0,52.

Rezultati meritev relativne viskoznosti v odvisnosti od volumskega deleža dispergirane faze se najbolj ujemajo po Mooney-evemu modelu pri vrednosti $\Phi_m = 0,62$, ki je značilna za naključno zlaganje okroglih delcev.



Slika 4: Frekvenčna odvisnost elastičnega modula G' in viskoznega modula G'' za posamezne hibridne disperzije. Meritve vzorcev so bile izvedene pri konstantni strižni napetosti 0,04 Pa

Figure 4: Loss and storage modulus of acrylic-polyurethane hybrid dispersions as a function of frequency

Po Krieger-Dougherty-jevemu modelu se eksperimentalni podatki približno ujemajo z modelnimi vrednostmi pri $\Phi_m = 0,52$ v območju volumskih deležev nad 0,5. V območju nižjih Φ pa se rezultati ne ujemajo z modelom. S slik 2 in 3 je razvidno boljše ujemanje eksperimentalnih podatkov z Mooneyevim modelom v celotnem območju merjenih relativnih viskoznosti kot pa s Krieger-Doughertyjevim, kjer se rezultati približajo modelu le v višjem območju volumskih deležev.

Viskoznost APD-disperzij je močno odvisna od koncentracije oz. volumskega deleža dispergirane faze. Pri hibridnih disperzijah (APD 1 do APD 3) z nižjim volumskim deležem trdne snovi se koncentracijska odvisnost relativne viskoznosti rahlo razlikuje od linearosti. V teh disperzijah so že interakcije med delci, vendar so to še vedno newtonske tekočine. Hibridne disperzije z višjimi Φ (nad 0,46) pa kažejo drastično povišanje relativne viskoznosti, kar je posledica višje koncentracije delcev in interakcij med njimi. Te disperzije so psevdoplastične.

3.2 Viskoelastične lastnosti APD-disperzij

PU-disperzija ni izkazovala viskoelastičnih lastnosti, prav tako tudi ne hibridne disperzije z vsebnostjo akrilatne komponente od 0 do 50 %.

Reološke lastnosti AC-emulzije smo preučevali z oscilatornimi meritvami pri nedestruktivnih strižnih razmerah in konstantni strižni napetosti 0,0342 Pa. Pri linearnem viskoelastičnem odzivu, ki smo ga ugotovili s preskusi "stress sweep", izkazuje AC-emulzija prevladujoč viskozni modul in zanemarljiv elastični modul ter frekvenčno neodvisnost dinamične viskoznosti. Preučevano območje frekvenc je bilo od 0,1 do 1 Hz. Fazni zamik δ , katerega tangens je razmerje viskoznega (G'') in elastičnega (G') modula,^{4,6} ima vrednosti od 90 do 87,9°.

Pri hibridnih disperzijah z vsebnostjo akrilatne komponente nad 60 % (APD 4 do APD 7) smo določali frekvenčno odvisnost dinamičnih količin v območju linearnega viskoelastičnega odziva pri konstantni strižni napetosti 0,04 Pa. Mehanske spektre hibridnih disperzij, ki so izkazovale viskoelastičnost, prikazuje **slika 4**. Hibridna disperzija APD 4 ima zanemarljiv elastični modul in velikost faznega zamika δ ima vrednosti od 90° do 87,8°. Elastični (akumulacijski) modul G' pomeni količino reverzibilno shranjene energije oz. elastični prispevek v strukturi.⁴ Drugi pomembni parameter je modul izgub oz. viskozni modul G'' , ki je mera za količino porabljene energije zaradi toplotnih izgub oz. viskozno vedenje snovi.⁴ S **slike 4** je razvidno, da viskozni modul prevladuje nad elastičnim pri vseh treh hibridnih disperzijah.

Najmanjša razlika med G' in G'' je opazna pri disperziji APD 7. Disperzija APD 5 z nižjo koncentracijo delcev ima skoraj zanemarljiv elastični modul. Fazni zamik δ je v območju od 90° do 86,6°. Naraščanje volumskega deleža dispergirane faze v disperzijah APD 6 in APD 7 vodi do interakcij med delci in povečanja elastičnega prispevka. Hibrid APD 7 z najvišjo vsebnostjo suhe polimerne substance ima najvišji elastični modul. Z naraščanjem frekvence v merilnem območju od 0,1 do 2,15 Hz fazni zamik δ omenjene disperzije pada in doseže vrednost 54,7°.

Hibridne disperzije z nižjimi volumskimi deleži trdne faze niso viskoelastične. Hibridi z nad 60 % akrilatne komponente v strukturi kažejo tako viskozne kot tudi elastične lastnosti. Te disperzije imajo bolj urejeno notranjo strukturo, ki je posledica intermolekularnih interakcij in interakcij med delci, kar se izraža v povišanju elastičnega modula.

4 SKLEPI

Rezultati reoloških meritev kažejo na newtonsko vedenje čiste PU-disperzije in psevdoplastičnost

AC-emulzije. Akrilatno poliuretanske hibridne disperzije z manj kot 50 mas. % akrilata v sestavi so newtonske. Pri koncentracijah akrilata nad 60 mas. % kažejo hibridne disperzije psevdoplastične lastnosti, viskoznost prvega newtonskega platoja pa nelinearno narašča.

Relativne viskoznosti APD-disperzij so v veliki meri odvisne od volumskega deleža dispergirane faze. Eksperimentalni rezultati se najbolj ujemajo z Mooney-evim modelom za napoved relativne viskoznosti v odvisnosti od volumskega deleža trdne faze, in sicer pri vrednosti $\Phi_m = 0,62$, ki velja za naključno zlaganje okroglih delcev.

APD-disperzije z več kot 70 % akrilata v sestavi, in sicer APD 5, APD 6 in APD 7, izkazujejo viskoelastične lastnosti z vrednostmi δ : 86,6°, 78,4° in 54,7°. Najvišji elastični modul ima disperzija APD 7.

ZAHVALA

Zahvaljujemo se zaposlenim v Tovarni lepil MITOL, d. d., Sežana, za podporo in pomoč pri izvajanju laboratorijskih in polindustrijskih sintez. Hvala tudi dr. Andreji Zupančič-Valant za pomoč pri reoloških meritvah.

5 LITERATURA

- ¹ D. Kukanja, J. Golob, A. Zupančič-Valant, M. Krajnc, *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000), 67-80
- ² D. Kukanja, J. Golob, Zbornik referatov s posvetovanja "Slovenski kemijski dnevi", Maribor 1999, 561
- ³ P. A. Lovell and M. S. El Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley&Sons, Chichester, 1997
- ⁴ E. I. Schaller, Proc. Pra. 29th Annual Short Course "Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology", Davos, 3 (1998)
- ⁵ L.E. Nielsen, *Polymer Rheology*, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1977
- ⁶ H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Rheology Series 3, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1989