

Paulina JAKUBOWSKA, Arkadiusz KLOZIŃSKI

e-mail: paulina.jakubowska@put.poznan.pl

Zakład Polimerów, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Optymalizacja parametrów modyfikacji CaCO_3 stosowanego jako napełniacz polimerów termoplastycznych

Wstęp

Adhezja na granicy polimer – napełniacz stanowi istotny czynnik, od którego zależą fizyczne i mechaniczne właściwości kompozytu. Przez adhezję rozumiemy siły występujące między powierzchniami różnych ciał. Jest to zjawisko powierzchniowe polegające na oddziaływaniach typu fizycznego bądź chemicznego między fazami skondensowanymi przy ich kontakcie molekularnym, doprowadzające do utworzenia nowego niejednorodnego układu [1–5]. Adhezja jest więc rezultatem występowania sił oddziaływania molekularnego od dyspersyjnych pochodzącą, a na chemicznych kończąc. Najczęściej w zjawiskach adhezji na granicy faz występuje oddziaływanie *van der Waalsa*, reprezentowane przez siły orientacji, indukcyjne i dyspersyjne. Siły orientacji i indukcyjne występują przy oddziaływaniu polarnych cząsteczek i mogą być wyjaśnione w oparciu o klasyczną elektrostatykę. Siły dyfuzyjne natomiast wywołane są fluktuacjami struktur elektronowych i opisuje je mechanika kwantowa. Adhezja polimeru zależy od warunków jego adsorpcji na powierzchni napełniacza, zwilżalności ziaren napełniacza przez stop polimeru oraz ewentualnie tworzących się wiązań pomiędzy napełniaczem a polimerem.

Zwilżalność napełniaczy i ich dyspergowanie w osnowie polimerowej zależą m.in. od napięcia powierzchniowego polimeru i jego składowych, momentu dipolowego i polaryzowalności. Wartość napięcia powierzchniowego można zmienić w pewnym zakresie przez dodanie substancji powierzchniowo czynnych, które po wprowadzeniu do polimeru adsorbują się na granicy faz i pełnią rolę plastyfikatorów strukturalnych. Substancje powierzchniowo czynne zmniejszają także napięcie powierzchniowe napełniaczy, a adsorbując się na nich zapobiegają aglomeracji cząstek [5–7]. Do substancji tych zaliczyć można m.in. kwas stearynowy, sole cynkowe kwasów tłuszczowych, alkohole bądź glikole aromatyczne oraz mieszaniny żywic polarnych i niepolarnych.

Zjawisko zwilżalności napełniacza można poprawić poprzez modyfikację powierzchni, wprowadzając składnik wiążący się z nim chemicznie. Jest to konieczne przy stosowaniu m.in. włókien szklanych, węglowych, poliamidowych oraz wielu proszkowych napełniaczy nieorganicznych. Bardzo często przeprowadza się modyfikację napełniaczy roztworami chemicznymi (np. związki silanowe lub tytanoorganiczne), których działanie polega na sprzęganiu i tworzeniu mostków między powierzchnią napełniacza a polimerem – są to tzw. promotory adhezji (*coupling agents*), które umożliwiają równomierny rozkład napełniaczy w osnowie polimerowej [8–11]. Związki te tworzą monomolekularną warstwę na powierzchni napełniacza zwiększając jego hydrofobowość lub hydrofilowość. Zwilżalność napełniaczy proszkowych w znacznym stopniu poprawia również wprowadzenie do kompozytów wosków syntetycznych (małocząsteczkowe jonometry lub polarne kopolimery). Stają się one wówczas promotorami dyspergowania, które zwiększają liczbę i wielkość stref usztywnionych, zmniejszają ilość polimeru niezwiązanego z napełniaczem oraz zwiększają liczbę punktów styczności napełniacza z osnową. To z kolei zwiększa prawdopodobieństwo powstania wiązań chemicznych oraz liczbę wiązań fizycznych.

Najbardziej rozpowszechnione poliolefiny, czyli polietylen oraz polipropylen, mają charakter hydrofobowy, podczas gdy węgiel wapnia jest napełniaczem hydrofilowym [12]. W celu uniknięcia powodowanego tym zjawiskiem efektu pogorszenia właściwości mechanicznych kompozytów, napełniacz w takim przypadku często odpowiednio modyfikuje się, zmieniając jego powierzchnię również na hydrofobową, co zwiększa adhezję modyfikowanego napełniacza do hydrofobowych

polimerów [12, 13]. Zazwyczaj jako środki hydrofobujące CaCO_3 stosuje się kwasy tłuszczowe (np. kwas stearynowy) [14].

Na przestrzeni lat opracowano i opatentowano szereg metod modyfikacji napełniaczy. Każda z opracowanych metod wymaga jednak szczegółowej optymalizacji w zależności od specyfiki stosowanego napełniacza oraz warunków, w jakich proces modyfikacji się przeprowadza. Optymalizacja parametrów modyfikacji CaCO_3 stosowanego jako napełniacz polimerów termoplastycznych oraz określenie pośrednich metod oceny stopnia przeprowadzonej modyfikacji stanowi cel niniejszej pracy.

Materiał badawczy

Do badań zastosowano węgiel wapnia niemodyfikowany (OMY-ACARB 2-VA firmy *Omya*; biały proszek o gęstości $2,7 \text{ g/cm}^3$, $d_{50} = 2 \mu\text{m}$) oraz kwas stearynowy (marki POCH, białe ciało stałe o gęstości $0,94 \text{ g/cm}^3$ i temperaturze topnienia 67°C).

Jako materiał odniesienia zastosowano handlowy węgiel wapnia modyfikowany kwasem stearynowym (OMYALITE 95T firmy *Omya*; biały proszek o gęstości $2,7 \text{ g/cm}^3$, $d_{50} = 1 \mu\text{m}$)

Aparatura badawcza

Modyfikacje węgla wapnia przeprowadzono zgodnie z metodą opisaną przez *prof. Ludwika Domkę z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu* (patent nr PL190802B1 z dnia 31.01.2006 r. [15]). Przeprowadzono 27 modyfikacji CaCO_3 . Optymalizację procesu modyfikacji przeprowadzono w oparciu o zmienny czas (30, 60 oraz 90 min), temperaturę prowadzenia procesu (otoczenia, 35 oraz 45°C), a także stosunek wagowy węgla wapnia/ kwas stearynowy (100:0,5; 100:1 oraz 100:1,5).

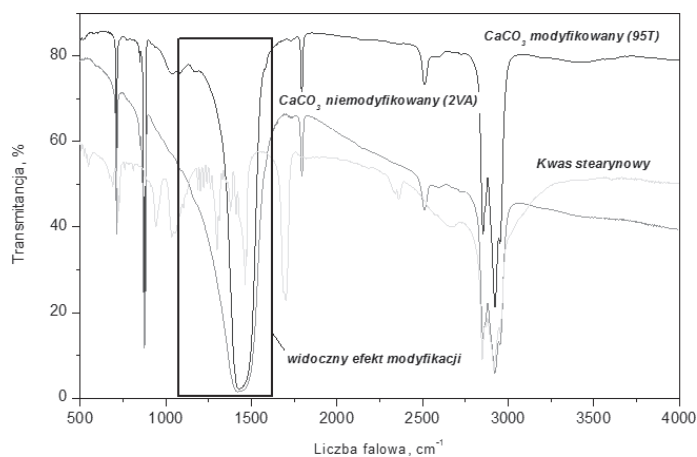
Do pośredniej oceny stopnia modyfikacji CaCO_3 zastosowano spektrometr FTIR *Nicole 5700* firmy *Thermo*, wagosuszkarkę *Precisa XM120* oraz tensjometr *Processor Tensiometr K100* firmy *KRUSS*.

Wyniki badań

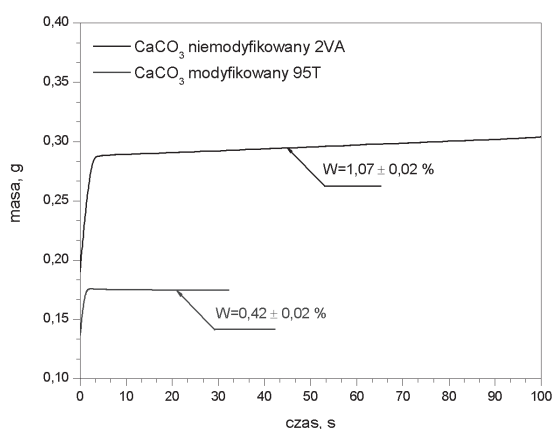
Przed przystąpieniem do modyfikacji węgla wapnia dla materiałów wejściowych oraz odniesienia wykonano widma FTIR (Rys. 1), określono ich procentową zawartość wilgoci oraz wyznaczono krzywe sorpcji wody (Rys. 2).

Analizując otrzymane wyniki zaobserwowano wyraźny efekt modyfikacji węgla wapnia przejawiający się zwężeniem pasma FTIR w zakresie ok. $(1100\text{--}1600) \text{ cm}^{-1}$, dla CaCO_3 modyfikowanego w stosunku do niemodyfikowanego oraz oczekiwaną zdecydowanie niższą zdolność sorpcji wody, a także zawartości wilgoci węgla wapnia modyfikowanego kwasem stearynowym. Metody spektroskopii FTIR, pomiaru sorpcji wody oraz zawartości wilgoci zastosowano w dalszym etapie badań do oceny stopnia modyfikacji CaCO_3 , a tym samym optymalizacji parametrów prowadzenia procesu modyfikacji tj. czasu (30, 60, 90 min) oraz temperatury (otoczenia, 35 , 45°C).

Interpretując otrzymane widma FTIR CaCO_3 po modyfikacji (27 prób) (Tab. 1) zaobserwowano, że dla wszystkich badanych stosunków wagowych węgla wapnia/kwas stearynowy największy stopień modyfikacji uzyskano każdorazowo dla czasu mieszania wynoszącego 60 min oraz temperatury procesu równej 35°C . Warunki te uznano zatem



Rys. 1. Widma FTIR substancji referencyjnych w zaznaczonym wyraźnym pasmie efektu modyfikacji



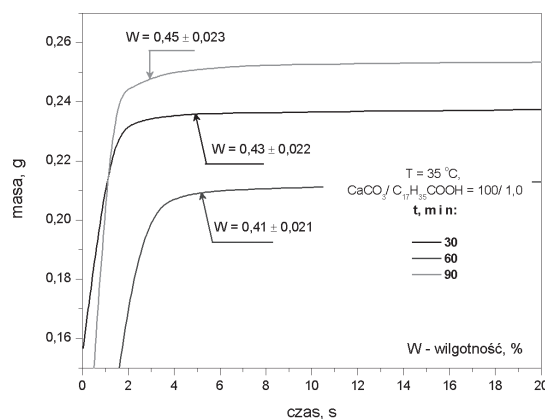
Rys. 2. Krzywe sorpcji substancji referencyjnych z naniesioną zawartością wilgotności

jako optymalne do prowadzenia procesu modyfikacji w warunkach laboratoryjnych oraz zgodnie z procedurą opisaną w [15]. Pasma pików występującego w zakresie 1100–1600 cm^{-1} zgodnie z oczekiwaniem uległo zmniejszeniu również wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora napelniaacza.

Tab. 1. Parametry prowadzenia procesu mieszania CaCO_3 z $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, dla których odnotowano największy stopień modyfikacji (analiza widm FTIR)

stałe warunki	temp. otoczenia	35°C	45°C
100/0,5	60 min	60 min	90 min
100/1,0	90 min	60 min	30 min
100/1,5	30 min	60 min	60 min
stałe warunki	30 min	60 min	90 min
temp. otoczenia	100/1,5	100/1,5	100/1,0
35°C	100/1,0	100/1,5	100/1,5
45°C	100/1,0	100/1,5	100/1,5
stałe warunki	100/0,5	100/1,0	100/1,5
30 min	45°C	35°C	45°C
60 min	35°C	35°C	35°C
90 min	45°C	35°C	35°C

Celem potwierdzenia wyżej przedstawionych wniosków płynących z uzyskanych widm FTIR dla wszystkich węglanów wapnia po procesie modyfikacji wyznaczono krzywe sorpcji wody oraz określono dla nich procentową zawartość wilgoci. Analiza otrzymanych wyników badań (przykład rys. 3) potwierdziła, że najwyższy stopień modyfikacji charakteryzuje próbki otrzymane w procesie modyfikacji prowadzonym w czasie mieszania wynoszącym 60 min i temperaturze 35°C (najniższe, spośród otrzymanych, krzywe sorpcji wody oraz najniższa % zawartość wilgoci). Odnotowano również oczekiwane obniżanie się



Rys. 3. Krzywe sorpcji modyfikowanego CaCO_3 w funkcji czasu prowadzenia procesu

krzywych sorpcji wraz ze wzrostem zawartości wagowej modyfikatora (kwasu stearynowego) w badanych próbkach.

Podsumowanie

Dokonaną w ramach niniejszej pracy modyfikację węgla wapnia przy użyciu kwasu stearynowego przeprowadzono według opisu patentowego PL190802B1 [15] sterując czasem mieszania, temperaturą procesu oraz ilością wagową modyfikatora.

Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że optymalnymi, dla procesu modyfikacji prowadzonej zgodnie z opisaną w pracy procedurą, parametrami są czas 60 min oraz temperatura 35°C. Odnotowano również brak prostoliniowej zależności między czasem mieszania a temperaturą w jakiej prowadzono proces modyfikacji węgla wapnia.

Ponadto wykazano, że metody spektroskopii FTIR, sorpcji wody oraz procentowej oceny zawartości wilgoci w próbkach są pośrednimi metodami analizy, które z powodzeniem można zastosować do porównawczej oceny stopnia modyfikacji.

Otrzymane wyniki badań zwracają uwagę również na wspomniany we wprowadzeniu fakt, iż każda z opracowanych już metod modyfikacji napelniaacza wymaga szczegółowej optymalizacji parametrów prowadzenia reakcji w zależności od specyfiki stosowanego materiału wejściowego oraz warunków w jakich proces modyfikacji się przeprowadza.

LITERATURA

- [1] A. Adamom: Chemia fizyczna powierzchni, PWN, Warszawa 1963.
- [2] B. Jurkowski, B. Jurkowska: Sporządzanie kompozycji polimerowych. Elementy teorii i praktyki, WNT, Warszawa 1995.
- [3] W. Jańczak: Zeszyty Naukowe nr 65, Wydawnictwo Uczelniane ATR w Bydgoszczy, Bydgoszcz (1979).
- [4] W. Przygodzki, A. Włochowicz: Fizyka polimerów. Wybrane zagadnienia, PWN, Warszawa 2001
- [5] M. Żenkiewicz: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielko-cząsteczkowych, WNT, Warszawa 2000.
- [6] A. Kopczyńska, G. W. Ehbstein: Polimery **52**, nr 9, 666 (2007).
- [7] M. Żenkiewicz: Polimery **52**, nr 10, 760 (2007).
- [8] J. Gonzalez, F. Albano, M. Ichazo, B. Diaz: Eur. Polym. J., **38**, nr 12, 2465 (2001).
- [9] M. Gościński, H. Maciejewski, J. Guliński, H. Leda: Polimery, **49**, nr 1, 15 (2004).
- [10] W. Szlezzyngier: Tworzywa sztuczne. Tom 2, WPR, Rzeszów 1996.
- [11] D. Zuchowska: Polimery konstrukcyjne, WNT, Warszawa 2000.
- [12] H. J. Huang: J. Appl. Polym. Sci. **74**, nr 7, 1459 (1999).
- [13] C. J. Renger, S. J. Burrows, R. H. Shanks: J Appl Polym Sci. **82**, nr 12, 3091 (2001).
- [14] B. Haworth, S. Jumba, N. A. Miller: Polym Test **19**, nr 4, 459 (2000).
- [15] PL 190802 B1 Opis patentowy.

Autorzy składają serdeczne podziękowania panu inż. Michałowi Nowakowi za pomoc w realizacji badań przedstawionych w niniejszej publikacji.

Praca finansowana z grantu 1068/B/H03/2009/37.