

Utjecaj vrste i udjela diizocijanata na toplinska i mehanička svojstva mješavina poliuretana i polikarbonata

E. Govorčin Bajsic* i A. Peršić

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

Sažetak

U ovom radu istražen je utjecaj vrste i udjela diizocijanata u poliuretanskim elastomerima (PU) na njegovu mješljivost s polikarbonatom (PC) te je dobivena korelacija između sastava mješavina, vrste i udjela diizocijanata u PU-u, toplinskih i reoloških svojstva važnih za primjenu te mehaničkih svojstva. Mješavine PU/PC pripravljene su miješanjem elastomera PU na osnovi polieterskog tipa poliola uz aromatski (MDI) i cikloalifatski (H_{12} MDI) diizocijanat, različitih udjela diizocijanata ($NCO/OH = 2/1$ i $4/1$) i PC-a u Brabender mikseru.

Rezultati mjerenja DSC-om pokazali su kristalnu strukturu PU-a na osnovi tipa diizocijanata MDI u odnosu na PU s H_{12} MDI tipom diizocijanata, koji ima amorfnu strukturu. Rezultati mjerenja DMA-om ukazuju na djelomičnu mješljivost mješavina PU/PC. Bolja mješljivost postignuta je kod mješavina PU/PC s tipom diizocijanata H_{12} MDI i uz veći udjel tvrdog segmenta u odnosu na tip diizocijanata MDI.

Ključne riječi

Poliuretan (PU), polikarbonat (PC), mješavine, aromatski diizocijanat (MDI), cikloalifatski diizocijanat (H_{12} MDI)

1. Uvod

Otkriće, razvoj i uporaba materijala oduvijek je bila vrlo bitan čimbenik razvoja ljudske civilizacije. Živimo u svijetu brzog razvoja tehnologije, gdje je konstantno prisutna potreba za poboljšanjem postojećih i stvaranjem novih materijala koji nalaze svoju primjenu u proizvodnji. Poliuretan je jedinstven materijal, koji nudi elastičnost gume u kombinaciji s čvrstoćom i trajnosti metala.^{1,2,3} U odnosu na ostale polimere, poliuretani pokazuju veliku otpornost na udar i trošenje. Svoju primjenu nalaze u građevini i arhitekturi, strojarstvu, elektronici, tekstilnoj industriji, medicini, itd. Poliuretani (PU) su linearno segmentirani kopolimeri koji se sastoje od naizmjeničnih tvrdih (HS) i mekih segmenata (SS).^{4,5} Tvrdi segment sastoji se od diizocijanata i kratkih molekula produživača lanca, kao što su dioli ili diamini koji su kruti i visokopolarni. Zbog prisutnosti vodikovih veza u tvrdom segmentu dolazi do međumolekulnih interakcija između skupina uretan-urea. Vodikove veze unutar tvrdih segmenata u PU-u djeluju kao ojačanje za slabu matricu mekog segmenta. S druge strane, meki segmenti su dugolančani dioli ili polioli, koji su fleksibilni i slabo polarni. Molekule poliuretana izgrađene su od segmenata blok-kopolimera sastavljenih od relativno dugih i savitljivih polieterskih ili polieterskih segmenata koji predstavljaju meke segmente, koji su kovalentno povezani sa segmentima uretanskih blokova i predstavljaju tvrde segmente. U PU-u dolazi do odvajanja faza zbog termodinamičke nemješljivosti između tvrdog i mekog segmenta.^{6,7} Termoplastični polikarbonat (PC) je amorfni polimer, koji se često upotrebljava kao polimerni materijal, zbog njegove izvanredne kombinacije uporabnih svojstava i niske cijene, kao i zbog njegove strukture koja se jednostavno modificira. Odluke

PC-a su velika krutost, čvrstoća i žilavost te svoju primjenu nalazi u arhitekturi (staklo, zaštita od korozije, podovi), medicini (medicinska oprema, leće, zubne ispune), autoindustriji (auto-prevlake, dijelovi interijera), elektronici (CD, DVD, mobilna kućišta) i mnogim drugim područjima. Važno svojstvo na kojem se temelji primjena u medicini je biokompatibilnost, što znači da je PC osnovni, esencijalni element za dijelove koji su u izravnom i neizravnom kontaktu s pacijentom. Međutim primjena polikarbonata (PC) u mješavinama s drugim polimerima ograničena je zbog visoke temperature prerade PC-a, na kojima može doći do njihove toplinske razgradnje.^{8,9} Ti problemi mogu se djelomično riješiti miješanjem amorfnih i termoplastičnih materijala, kao što su polikarbonat i termoplastični poliuretan, pri čemu se dobivaju mješavine dobrih mehaničkih, toplinskih i reoloških svojstava.^{10,11}

Cilj ovoga rada je istražiti utjecaj vrste elastomera PU na njegovu mješljivost s PC-om i dobiti korelaciju između sastava mješavina, vrste i udjela pojedinih faza u mješavinama te utjecaj vrste elastomera PU na morfološku strukturu, mehanička, toplinska i reološka svojstva važna za primjenu. U tu svrhu sintetizirani su elastomeri PU s masenim udjelom tvrdog segmenta od 35 i 52 % uz aromatski (MDI) i cikloalifatski (H_{12} MDI) diizocijanat.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Materijali

Priredene su četiri serije elastomera PU na osnovi polieterskog tipa poliola uz aromatski (MDI) i cikloalifatski (H_{12} MDI) diizocijanat te različite udjele tvrdog segmenta, odnosno različite odnose skupina NCO/OH u prepolimeru ($2/1$ i $4/1$).

* Autor za dopisivanje: prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsic
e-pošta: egovor@fkit.hr

2.2.2. Priprava mješavina PU/PC

Mješavine PU/PC, kao i čiste komponente priređene su u laboratorijskom mikseru Brabender, uz brzinu miješanja od 60 min^{-1} , PC je miješan na $190 \text{ }^\circ\text{C}$, PU na $180 \text{ }^\circ\text{C}$, a mješavine PU/PC na $190 \text{ }^\circ\text{C}$. Ispitna tijela dobivena su prešanjem granula u kalupu pri temperaturi od $220 \text{ }^\circ\text{C}$ na preši Dake Model 44-226.

2.3. Karakterizacija

2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Istraživanja su provedena na instrumentu Mettler Toledo DSC 822^e. Brzina zagrijavanja i hlađenja bila je $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Mjerenja su provedena u području temperature od $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ do $250 \text{ }^\circ\text{C}$, uz težinu uzorka do 10 mg . Proveden je dvostruki ciklus zagrijavanja i hlađenja i karakteristične vrijednosti određene su iz drugog ciklusa. Hlađenje na niske temperature postignuto je tekućim dušikom.

2.3.2. Dinamičko mehanička analiza (DMA)

Dinamičko mehanički analizator DMA 983, proizvođač TA instruments, upotrijebljen je za mjerenje primarnih viskoelastičnih funkcija, modula gubitka E'' i modula pohrane E' . Mjerenja su provedena pri konstantnoj frekvenciji od 1 Hz , pri amplitudi od $0,35 \text{ mm}$ i uz brzinu zagrijavanja od $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Temperaturno područje mjerenja bilo je od $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ do $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Dimenzije uzorka bile su $20,00 \times 13,00 \times 1,00 \text{ mm}$. Tekući dušik upotrijebljen je za hlađenje na niske temperature.

2.3.3. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva određena su na univerzalnom uređaju za mehanička ispitivanja Zwick 1445 na sobnoj temperaturi i uz brzinu ispitivanja od $10,0 \text{ mm min}^{-1}$. Ispitano je pet ispitnih tijela za svaki uzorak izmjera $80,0 \text{ mm} \times 15,0 \text{ mm} \times 1,0 \text{ mm}$.

3. Rezultati i rasprava

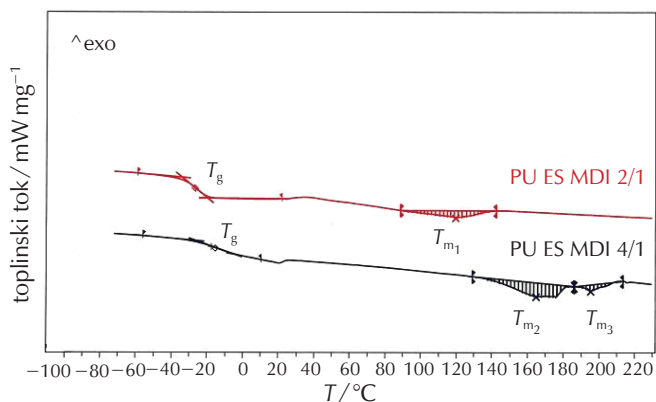
3.1. Mješavine PU i PC na osnovi aromatskog diizocijanata

3.1.1. Karakterizacija mješavina PU/PC DSC tehnikom

Na slici 2 prikazane su DSC krivulje čistog elastomera PU na osnovi aromatskog diizocijanata i esterskog tipa poliola uz različite udjele diizocijanata (NCO/OH 2/1 i 4/1). Na DSC krivulji elastomera PU s manjim udjelom diizocijanata (PU ES MDI 2/1) vidljiva je pojava staklišta (T_g) na $-27,1 \text{ }^\circ\text{C}$, a na višim temperaturama vidljiva je pojava širokog endoternog prijelaza na $119,6 \text{ }^\circ\text{C}$ koji odgovara talištu tvrdog segmenta.^{12,13}

Stupanj kristalnosti elastomera PU (χ_c) izračunat je na osnovi vrijednosti ΔH_m dobivenih iz mjerenja DSC preko izraza (1):

$$\chi_c = \Delta H_m^\circ / \Delta H_m^{100} \quad (1)$$

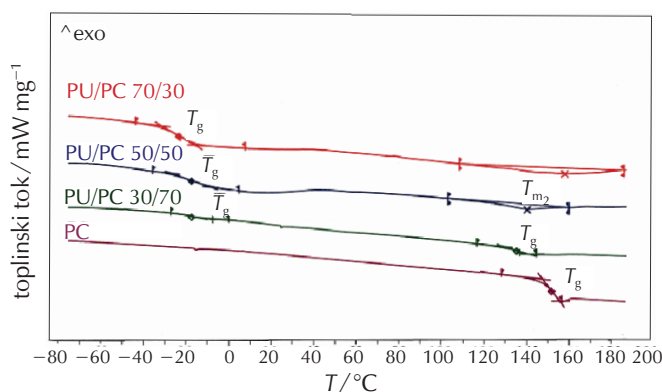


Slika 2 – Krivulje DSC elastomera PU na osnovi aromatskog diizocijanata uz omjer NCO/OH 2/1 i 4/1

Fig. 2 – DSC curves of PU elastomers based on aromatic diisocyanate with NCO/OH content of 2/1 i 4/1

gdje ΔH_m° (J g^{-1}) predstavlja vrijednosti dobivene mjerenjem DSC, a ΔH_m^{100} (J g^{-1}) odgovara 100 % kristalnom PU-u i iznosi $24,393 \text{ J g}^{-1}$.¹⁴ Stupanj kristalnosti elastomera PU iznosi 18,03 %, povećanjem udjela diizocijanata kristalnost se povećava (tablica 2). Povećanjem udjela tvrdog segmenta staklište (T_g) pomiče se na višu temperaturu kao posljedica smanjene pokretljivosti mekog segmenta u elastomeru PU.

Krivulje DSC mješavina PU/PC s manjim udjelom diizocijanata (NCO/OH 2/1) prikazane su na slici 3. Vidljiva je pojava T_g na nižim temperaturama vezanog za meku polietersku fazu PU. Kod masenih udjela PC-a od 30 i 50 % dobiveno je talište (T_m) tvrde poliuretanske faze koje se preklapa s T_g PC-a, dok se kod masenog udjela od 70 % PC-a javlja T_g PC-a koje je pomaknuto na niže temperature u odnosu na čisti PC ($140,1 \text{ }^\circ\text{C}$). U prve dvije mješavine (PU/PC 70/30 i PU/PC 50/50) PC je dobro dispergirano u poliuretanskoj matrici, na višim temperaturama dobiveni su endotermi vezani za talište (T_m) tvrde faze PU-a. Amorfna struktura PC-a utječe na razrušavanje kristalne strukture tvrde faze PU-a, T_m je pomaknu-



Slika 3 – Krivulje DSC mješavina PU/PC na osnovi aromatskog diizocijanata (MDI) uz udjel NCO/OH 2/1

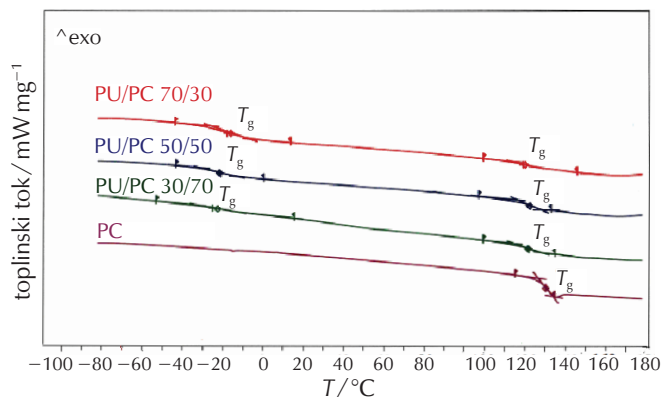
Fig. 3 – DSC curves of PU/PC blends based on aromatic diisocyanate (MDI) with NCO/OH 2/1

Tablica 2 – Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem DSC
Table 2 – Results obtained by DSC measurements

Uzorak Sample	$T_{g(PC)}/^{\circ}C$	$T_{g(PU)}/^{\circ}C$	$T_{m1,2,3}/^{\circ}C$	$\Delta H_m^{\circ}/Jg^{-1}$	$\chi_c/\%$
PUES MDI 2/1	–	–27,0	119,4 –	4,40	18,03
PUES MDI 4/1	–	–15,8	164,4 – 194,7	10,32	42,29
PC 100	140,1	–	–	–	–
PUES MDI 2/1 ; PU/PC 70/30	–	–23,2	–	3,48	14,27
PU/PC 50/50	–	–17,3	158,0	1,67	6,85
PU/PC 30/70	135,5	–17,1	140,2 –	–	–
PUES MDI 4/1 ; PU/PC 70/30	130,1	–16,3	–	–	–
PU/PC 50/50	132,0	–22,1	–	–	–
PU/PC 30/70	131,5	–22,6	–	–	–

ta na nižu temperaturu i smanjen je stupanj kristalnosti tvrde faze (tablica 2). Staklište meke faze PU-a dodatkom PC-a ($w(PC)=70\%$) pomiče se na više temperature, a PC-a na niže, što ukazuje na djelomičnu mješljivost PU-a i PC-a kod ovog omjera PU/PC.

Na slici 4 prikazane su krivulje DSC mješavina PU/PC s većim udjelom diizocijanata (NCO/OH 4/1). Povećanjem udjela diizocijanata postignuta je mješljivost kod masenog udjela PC-a od 30 mas %, T_g meke amorfnе faze PU-a i PC-a pomaknuto je na višu temperaturu uslijed smanjenja pokretljivosti lanaca mekog segmenta dodatkom većeg udjela kristalnog diizocijanata. Kod masenih udjela PC-a od 50 i 70 mas %, T_g je pomaknuto na niže temperature, što ukazuje na mješljivost amorfnе meke faze PU-a i amorfnе faze PC-a koja utječe na povećanje pokretljivosti amorfnе faze.

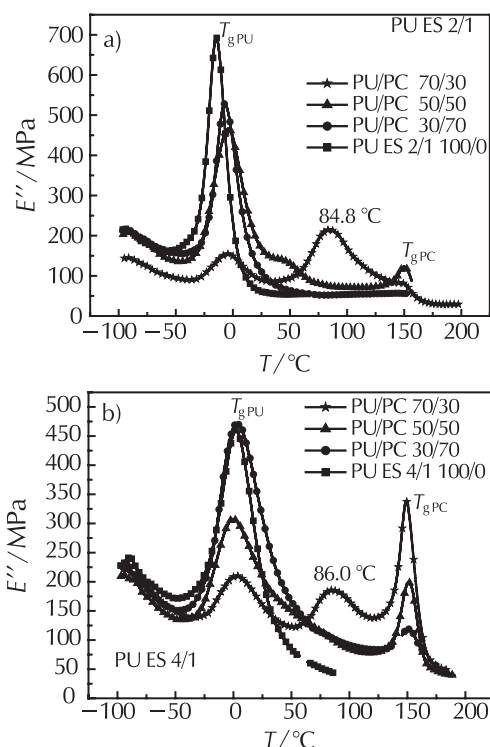


Slika 4 – Krivulje DSC mješavina PU/PC na osnovi aromatskog diizocijanata (MDI) uz udjel NCO/OH 4/1

Fig. 4 – DSC curves of PU/PC blends based on aromatic diisocyanate (MDI) with NCO/OH 4/1

3.1.2. Analiza DMA mješavina PU/PC

Na slikama 5 a) i 5 b) prikazane su krivulje modula gubitka o temperaturi za mješavine PU/PC s manjim udjelom diizocijanata (NCO/OH = 2/1) odnosno s većim udjelom diizocijanata (NCO/OH = 4/1).

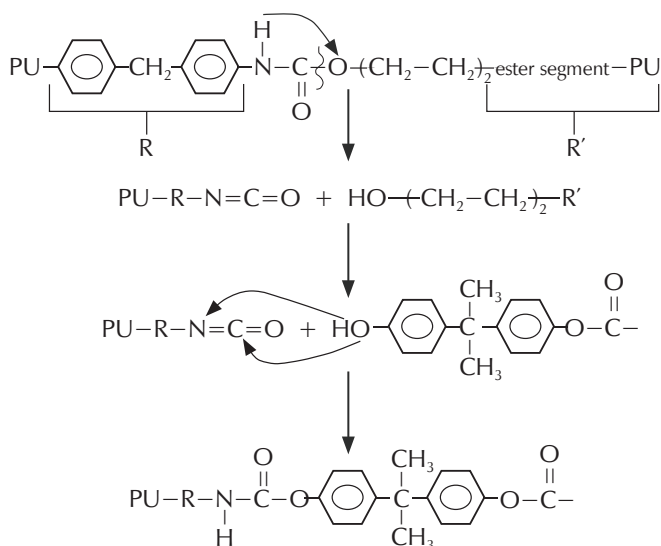


Slika 5 – Modul gubitka (E'') u ovisnosti o temperaturi za mješavine PU/PC uz a) NCO/OH 2/1 i b) NCO/OH 4/1

Fig. 5 – Loss modulus (E'') for PU/PC blends with a) NCO/OH 2/1, and b) NCO/OH 4/1 as a function of temperature

Na svim krivuljama mješavina PU/PC javljaju se dva relaksacijska maksimuma vezana za T_g PU-a na nižim temperaturama,¹⁵ odnosno T_g PC-a na višim temperaturama.¹⁶ Relaksacijski maksimum koji predstavlja T_g amorfne poliestereske faze PU-a dodatkom PC-a pomiče se na više temperature, proširuje se i smanjuje mu se intenzivnost, što ukazuje na djelomičnu mješljivost PU-a i PC-a (isti rezultat dobiven je i mjerenjem DSC). *Ahn* i ostali autori u svojim su istraživanjima mješljivosti TPU-a na osnovi poliestereskog tipa poliola i PC-a dokazali da je TPU na osnovi poliester poliola mješljiv s PC-om, dok tvrdi segment nije mješljiv s PC-om.¹⁶ Povećanjem udjela tvrdog segmenta maksimumi se više proširuju, snižava im se intenzivnost i pomiču se na više temperature kao posljedica povećanja mješljivosti PU-a i PC-a.

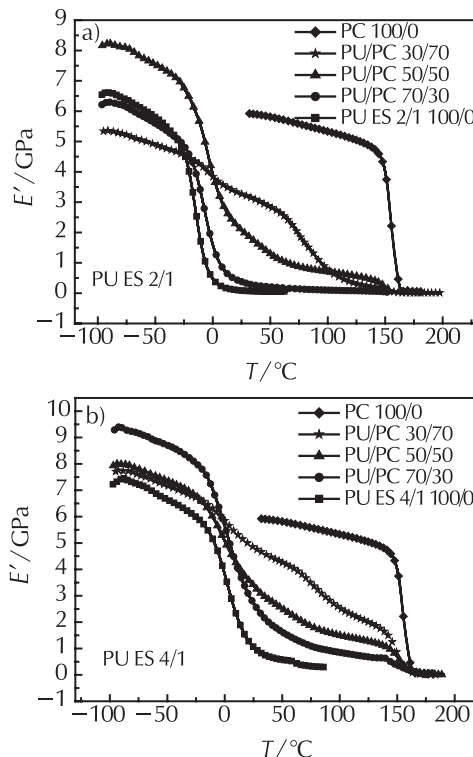
Kod mješavina s masenim udjelom PC-a od 70 mas % uočava se pojava novog relaksacijskog maksimuma na oko 80 °C. Taj relaksacijski maksimum vezan je za nastajanje kopolimera PU-PC reakcijom hidroksidne skupine iz PC-a i uretanske skupine iz PU-a, kao što je pokazano na slici 6.



Slika 6 – Reakcija nastajanja PU/PC kopolimera
Fig. 6 – Reaction of PU/PC copolymer formation

Taj kopolimer djeluje kao kompatibilizator tako da poboljšava kompatibilnost PU-a i PC-a.

Na slikama 7 a) i 7 b) prikazana je ovisnost modula pohrane (E') o temperaturi za sve mješavine PU/PC s manjim i većim udjelom diizocijanata.



Slika 7 – Modul pohrane (E') u ovisnosti o temperaturi za mješavine PU/PC uz a) NCO/OH 2/1 i b) NCO/OH 4/1
Fig. 7 – Storage modulus (E') for PU/PC blends with a) NCO/OH 2/1, and b) NCO/OH 4/1 as a function of temperature

Povećanjem udjela PC-a kao i udjela diizocijanata, krivulje modula pohrane pomiču se prema višim temperaturama u odnosu na čiste polimere i nalaze se između krivulja čistog

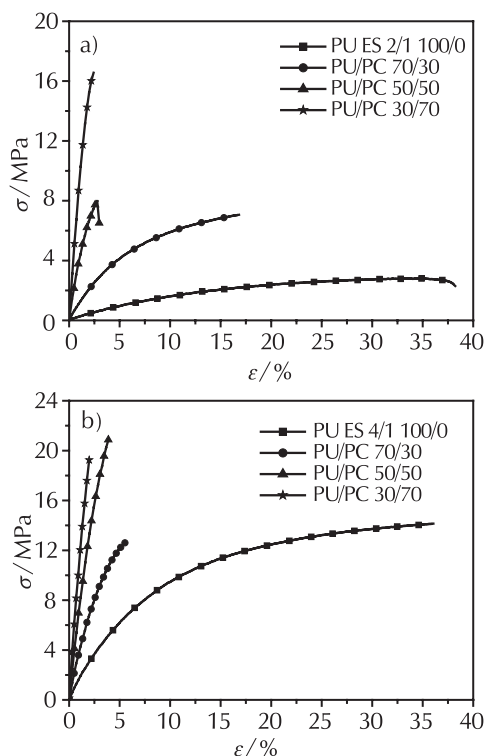
Tablica 3 – Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem DMA
Table 3 – Results obtained by DMA measurements

Uzorak Sample	$T_{g(PC)}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g(PU)}/^{\circ}\text{C}$	$I_{E'PC}/\text{MPa}$	$I_{E'PU}/\text{MPa}$	$E'_{25^{\circ}\text{C}}/\text{GPa}$
PU ES MDI 2/1		-14,6		693,1	0,090
PU ES MDI 4/1		2,2		459,8	1,050
PC 100	154,4		1001		5,921
PU ES MDI 2/1 :					
PU/PC 70/30	147,5	-7,1	56,7	527,3	0,374
PU/PC 50/50	150,1	-4,0	121,9	465,8	2,067
PU/PC 30/70	148,3	-4,2	154,4	214,4	3,260
PU ES MDI 4/1 :					
PU/PC 70/30	151,4	3,4	118,7	471,0	2,731
PU/PC 50/50	151,2	0,0	198,4	307,3	3,398
PU/PC 30/70	149,1	3,1	209,5	333,1	4,833

PU-a i PC-a, što ukazuje na djelomičnu mješljivost PU-a i PC-a te povećanje krutosti dodatkom PC-a i većeg udjela diizocijanata.

3.1.3. Mehanička svojstva

Rezultati mjerenja mehaničkih svojstava za mješavine PU/PC s različitim udjelom PC-a i diizocijanata prikazani su na slici 8 i u tablici 4. Iz rezultata je vidljivo da dolazi do porasta prekidne čvrstoće i pada prekidnog istežanja povećanjem udjela diizocijanata i PC-a. Taj rezultat može se pripisati



Slika 8 – Usporedne krivulje naprezanja-istežanja za mješavine PU/PC uz a) NCO/OH 2/1 i b) NCO/OH 4/1

Fig. 8 – Stress-strain curves for PU/PC blends with a) NCO/OH 2/1, and b) NCO/OH 4/1

Tablica 4 – Prikaz rezultata mehaničkih svojstava

Table 4 – Results of mechanical properties

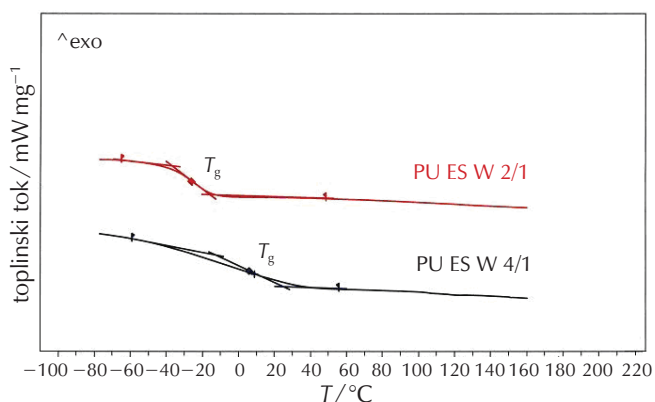
Uzorak Sample	σ /N mm ⁻²	ϵ /%	E/MPa
PU ES MDI 2/1	9,12	99,28	105,50
PU ES MDI 4/1	11,01	13,92	316,50
PC 100	28,3	2,00	1716,80
PU ES MDI 2/1 :			
PU/PC 70/30	8,37	58,68	136,08
PU/PC 50/50	11,20	12,12	321,00
PU/PC 30/70	16,56	2,42	809,00
PU ES MDI 4/1 :			
PU/PC 70/30	12,99	10,52	316,50
PU/PC 50/50	13,83	3,20	818,80
PU/PC 30/70	16,29	3,20	1089,30

povećanju krutosti mješavina dodatkom većeg udjela tvrde faze PU-a i PC-a koji ima znatno veću čvrstoću u odnosu na PU (tablica 4).

3.2. Mješavine PU/PC na osnovi cikloalifatskog diizocijanata

3.2.1. Karakterizacija mješavina PU/PC DSC tehnikom

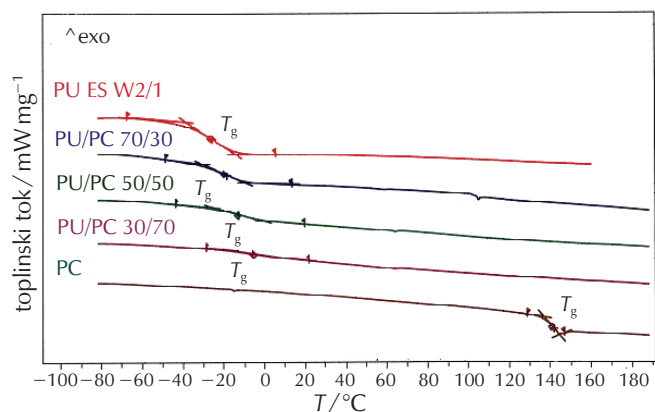
Krivulje elastomera PU na osnovi poliestera poliola i cikloalifatskog diizocijanata (H₁₂ MDI) dobivene DSC tehnikom prikazane su na slici 9. Na krivuljama elastomera PU uz oba udjela diizocijanata (PU ES W 2/1 i PU ES W 4/1) vidljivo je samo staklište (T_g) meke poliesterske faze što ukazuje na amorfnu strukturu u odnosu na elastomere PU na osnovi aromatskog izocijanata koji imaju semikristalnu strukturu.



Slika 9 – Krivulje DSC elastomera PU na osnovi cikloalifatskog diizocijanata uz omjer NCO/OH 2/1 i 4/1

Fig. 9 – DSC curves of PU elastomers based on cycloaliphatic diisocyanate with NCO/OH 2/1 and 4/1

Na slici 10 prikazane su krivulje DSC mješavina PU/PC s manjim udjelom diizocijanata (PUES W 2/1). Vidljiv je po-

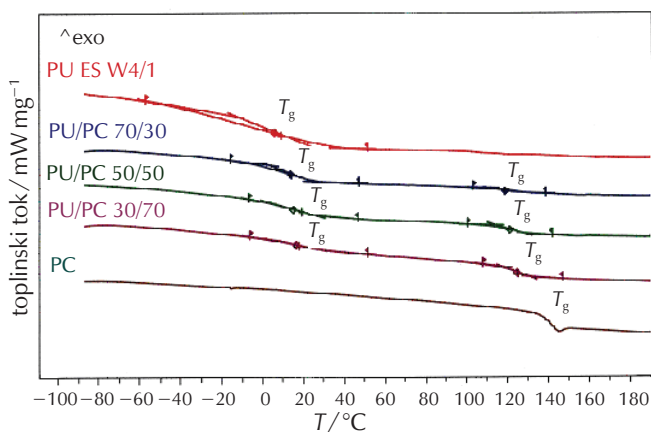


Slika 10 – Krivulje DSC mješavina PU/PC na osnovi cikloalifatskog diizocijanata (H₁₂ MDI) uz udjel NCO/OH 2/1

Fig. 10 – DSC curves of PU/PC blends based on cycloaliphatic diisocyanate (H₁₂ MDI) with NCO/OH 2/1

mak T_g poliesterske faze PU-a na više temperature dodatkom amornog PC-a, što ukazuje na djelomičnu mješljivost PU-a i PC-a. Staklište PC-a nije dobiveno, te se može pretpostaviti da je PC dispergirani u amorfnoj matrici esterske meke faze i uretanske tvrde faze.

Povećanjem udjela diizocijanata T_g meke faze PU-a pomaknuto je na znatno višu temperaturu u odnosu na PU s manjim udjelom tvrdog segmenta (razlika u temperaturi je oko 30 °C, tablica 5, slika 11. Na krivuljama je dobiveno T_g PC-a koje je pomaknuto na nižu temperaturu u odnosu na čisti PC, što nam također ukazuje na mješljivost PU-a i PC-a.



Slika 11 – Krivulje DSC mješavina PU/PC na osnovi cikloalifatskog diizocijanata (H_{12} MDI) uz udjel NCO/OH 4/1

Fig. 11 – DSC curves of PU / PC blends based on cycloaliphatic diisocyanate (H_{12} MDI) with NCO/OH 4/1

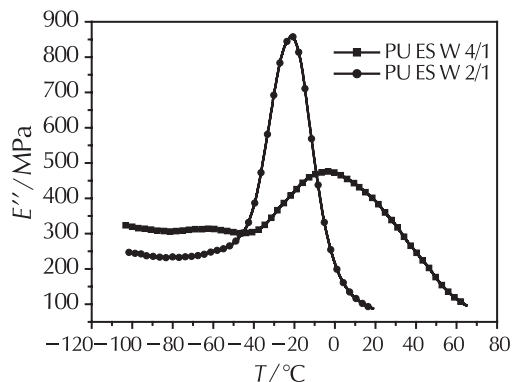
Tablica 5 – Prikaz rezultata DSC-a

Table 5 – DSC results

Uzorak Sample	$T_{g(PC)}/^{\circ}C$	$T_{g(PU)}/^{\circ}C$
PU ES MDI 2/1	–	–26,5
PU ES MDI 4/1	–	5,9
PC 100	140,1	–
PU ES MDI 2/1 :		
PU/PC 70/30	–	–20,0
PU/PC 50/50	–	–13,1
PU/PC 30/70	–	–5,2
PU ES MDI 4/1 :		
PU/PC 70/30	118,9	13,9
PU/PC 50/50	121,3	14,9
PU/PC 30/70	124,7	16,4

3.2.2. Analiza DMA mješavina PU/PC

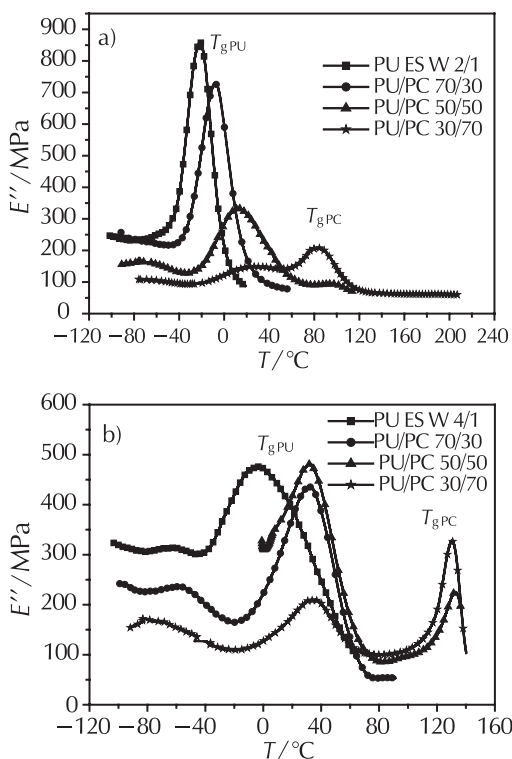
Krivulje modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za elastomere PU s udjelom NCO/OH od 2/1 i 4/1 prikazane su na slici 12. Vidljivo je da se T_g meke poliesterske faze pomiče na višu temperaturu dodatkom većeg udjela diizocijanata zbog njezine manje pokretljivosti dodatkom tvrde uretanske faze.



Slika 12 – Modul gubitka u ovisnosti o temperaturi za elastomere PU uz udjel NCO/OH 2/1 i 4/1

Fig. 12 – Loss modulus (E'') for PU elastomers with NCO/OH 2/1 and 4/1

Na krivuljama modula gubitka u ovisnosti o temperaturi za mješavine PU/PC s manjim (slika 13a)) i većim (slika 13b)) udjelom diizocijanata dobiveno je T_g PU-a meke faze na višoj temperaturi u odnosu na čisti elastomer PU, dok se staklište PC-a pomiče na niže temperature u odnosu na čisti PC zbog djelomične mješljivosti PU-a i PC-a, tablica 6. Povećanjem udjela diizocijanata i PC-a (slika 13b)) T_g PU-a i PC-a dobiveno je na višoj odnosno nižoj vrijednosti temperature u odnosu na elastomer PU i PC i udjele diizocijanata i PC-a, što ukazuje na poboljšanu mješljivi-



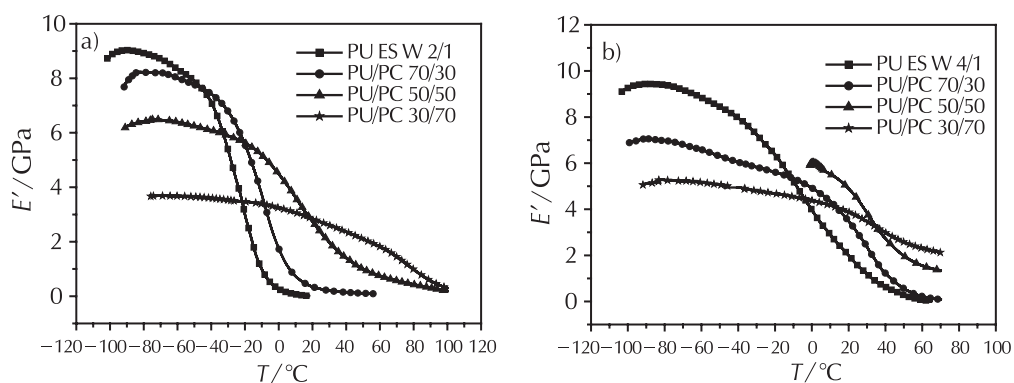
Slika 13 – Modul gubitka (E'') u ovisnosti o temperaturi za mješavine PU/PC u NCO/OH 2/1 (a) i NCO/OH 4/1 (b)

Fig. 13 – Loss modulus (E'') for PU/PC blends with a) NCO/OH 2/1, and b) NCO/OH 4/1 as a function of temperature

vost. Iz prethodno diskutiranih rezultata za mješavine PU/PC na osnovi aromatskog diizocijanata može se zaključiti da je mješljivost mješavina PU/PC s cikloalifatskim diizocijanatom bolja od mješljivosti mješavina PU/PC na osnovi aromatskog diizocijanata.

Krivulje modula pohrane ili krutosti u ovisnosti o temperaturi za mješavine PU/PC s manjim udjelom diizocijanata prikazane su na slici 14a) i većim udjelom diizocijanata na

slici 14b). Iz krivulja su očitane vrijednosti modula krutosti na temperaturi od 25 °C odnosno temperaturi primjene čije vrijednosti su unesene u tablicu 6. Vidljiv je pomak krivulja na više temperature povećanjem udjela PC-a. Povećanjem udjela diizocijanata i udjela PC-a krivulje se dodatno pomiču na više temperature u odnosu na mješavine PU/PC s manjim udjelom diizocijanata uslijed povećanja krutosti tih mješavina.



Slika 14 – Modul pohrane (E') u ovisnosti o temperaturi za mješavine PU/PC uz a) NCO/OH 2/1 i (b) NCO/OH 4/1

Fig. 14 – Storage modulus (E') for PU/PC blends with a) NCO/OH 2/1, and (b) NCO/OH 4/1 as a function of temperature

Tablica 6 – Prikaz rezultata dobivenih mjerenjem DMA

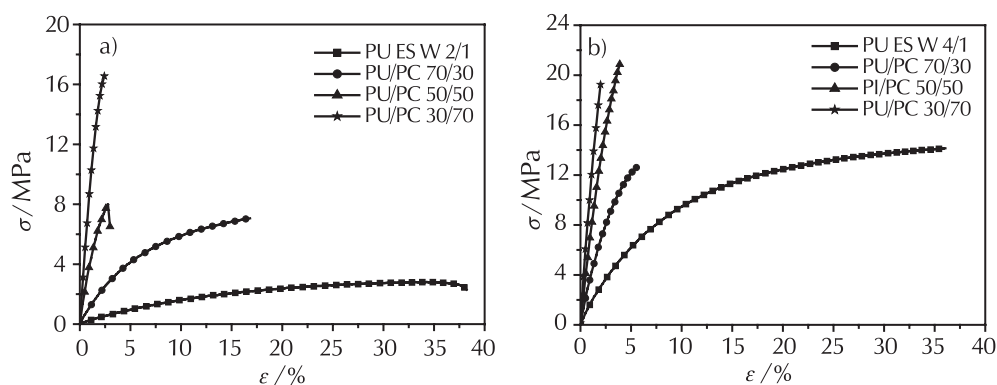
Table 6 – Results obtained by DMA measurements

Uzorak Sample	$T_{g(PC)}/^{\circ}C$	$T_{g(PU)}/^{\circ}C$	$I_{E'_{PC}}/MPa$	$I_{E'_{PU}}/MPa$	$E'_{25^{\circ}C}/GPa$
PU ES W 2/1		-25,1		695,1	0,137
PU ES W 4/1		-2,7		446,5	1,976
PC 100	154,4		1001,0		5,921
PU ES W 2/1					
PU/PC 70/30	-	-8,6	-	714,9	0,267
PU/PC 50/50	96,0	11,8	93,8	331,7	2,306
PU/PC 30/70	96,6	27,7	308,1	218,1	4,582
PU ES W 4/1					
PU/PC 70/30	-	31,3	-	433,5	2,891
PU/PC 50/50	131,9	31,3	218,6	478,3	4,379
PU/PC 30/70	129,7	33,9	318,3	208,9	3,679

3.2.3. Mehanička svojstva

Na slici 15 prikazane su usporedne krivulje napreznje-istezanje mješavina PU/PC s manjim udjelom diizocijanata (PU ES W 2/1, slika 15a) i većim udjelom diizocijanata (PU ES W 4/1, slika 15b)). Rezultati mjerenja dani su u tablici 7. Prekidna čvrstoća kao i prekidno istezanje rastu s povećanjem PC-a kao i udjela diizocijanata u PU-u.

Promjene su više izražene u sustavu s većim udjelom diizocijanata (slika 15b)) kao posljedica bolje mješljivosti u odnosu na mješavine s manjim udjelom diizocijanata, kao i zbog amorfne strukture diizocijanata i PC-a. Dobiveni rezultati pokazuju da mješavine PU-a i PC-a s cikloalifatskim diizocijanatom imaju bolja mehanička svojstva u odnosu na mješavine s aromatskim diizocijanatom, tablica 7.



Slika 15 – Krivulje naprezanja-istezanja za mješavine PU/PC a) NCO/OH 2/1 i b) NCO/OH 4/1
 Fig. 15 – Stress-strain curves for PU / PC blends a) NCO/OH 2/1, and b) NCO/OH 4/1

Tablica 7 – Prikaz rezultata mehaničkih svojstava
 Table 7 – Results of mechanical properties

Uzorak Sample	$\sigma / \text{N mm}^{-2}$	$\varepsilon / \%$
PUES MDI 2/1	2,66	230,76
PUES MDI 4/1	7,98	226,02
PC 100	28,30	2,00
PU ES MDI 2/1 :		
PU/PC 70/30	4,65	64,36
PU/PC 50/50	14,92	9,81
PU/PC 30/70	19,03	2,90
PU ES MDI 4/1 :		
PU/PC 70/30	15,43	215,26
PU/PC 50/50	16,02	6,96
PU/PC 30/70	28,60	5,22

Zaključci

- Poliuretanski elastomeri na osnovi aromatskog diizocijanata (MDI) pokazuju kristalnu strukturu u odnosu na poliuretane s cikloalifatskim tipom diizocijanata (H_{12} MDI), koji ima amorfnu strukturu.
- Povećanje udjela diizocijanata kao i polikarbonata doводи do pomicanja staklišta meke esterske faze na više temperature, odnosno polikarbonata na niže temperature, što ukazuje na djelomičnu mješljivost poliuretana i polikarbonata.
- Kod elastomera PU s većim udjelom diizocijanata (tvrde faze) T_g je pomaknuto na višu temperaturu uslijed smanjenja pokretljivosti meke faze.
- Bolja mješljivost postignuta je kod mješavina PU/PC s cikloalifatskim tipom diizocijanata zbog njegove amorfne strukture.
- Kod mješavina s aromatskim (MDI) tipom diizocijanata uz veći udjel polikarbonata javlja se novi relaksacijski maksimum na temperaturi od 80 °C kao posljedica interakcija na međupovršini PU-PC.
- Mehanička svojstva poboljšana su u odnosu na čisti PU i PC, prekidna čvrstoća povećava se porastom udjela PC-a i udjela diizocijanata, dok se prekidno istezanje smanjuje.

- Mješavine s cikloalifatskim diizocijanatom pokazuju bolja mehanička svojstva u odnosu na mješavine s aromatskim tipom diizocijanata.

Popis kratica i simbola

List of abbreviations and symbols

- PU – poliuretan
– polyurethane
- PC – polikarbonat
– polycarbonate
- MDI – 4,4'-difenilmetan-diizocijanat
– 4,4'-diphenylmethane diisocyanate
- H_{12} MDI – 4,4'-dicikloheksilmetan-diizocijanat
– dicyclohexylmethane diisocyanate
- PUES – poliuretan elastomer
– polyurethane elastomer
- PCL – polikaprolakton
– polycaprolactone
- DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija
– differential scanning calorimetry
- T_g – temperatura staklastog prijelaza
– glass transition temperature
- T_m – temperatura taljenja
– melting temperature
- χ_c – stupanj kristalnosti
– degree of crystallinity
- $T_{m1,2}$ – temperature taljenja nisko uređenih i visoko uređenih tvrdih domena u elastomeru PU
– melting temperature of lower and higher range of order of the hard domains
- ΔH_m° – entalpija taljenja 100 % kristalnog PU-a
– enthalpy of fusion of 100% crystalline PU
- E'' – modul gubitka
– storage modulus
- $I_{E''PC}$ – intenzivnost relaksacijskih maksimuma vezanih za PC
– intensity of the PC relaxation peaks
- $I_{E''PU}$ – intenzivnost relaksacijskih maksimuma vezanih za PU
– intensity of the PU relaxation peaks
- $E_{25^\circ C}$ – modul pohrane na 25 °C
– storage modulus at 25 °C
- σ_p – prekidna čvrstoća
– tensile strength
- ε_p – prekidno istezanje
– elongation at break

1. H. W. Engels, H. G. Pirkel, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges, *Angew. Chemie-Int.* **52** (2013) 9422–9441, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>.
2. X. Wang, X. Luo, X. Wang, Study on blends of thermoplastic polyurethane and aliphatic polyester: Morphology, rheology, and properties as moisture vapor permeable films, *Polym. Test.* **24** (2005) 18–24, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.08.003>.
3. Y. Di, M. Kang, Y. Zhao, S. Yan, X. Wang, Morphology and mechanical properties of blends of thermoplastic polyurethane and polyolefins, *J. Appl. Polym. Sci.* **99** (2006) 875–883, doi: <https://doi.org/10.1002/app.22809>.
4. W. Chen, K. C. Frish, S. Wong, The effect of soft segments on the morphology of polyurethane elastomers, u: K. C. Frisch and D. Klemmner (ur.), *Advances in Urethane Science and Technology*. Vol. 11, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA, 1992, str. 110–136.
5. D. Klemmner, K. C. Frish, C. L. Wang, Structure –property relationships and morphology of isocyanurate-containing urethane elastomers, u K. C. Frisch and D. Klemmner (ur.), *Advances in Urethane Science and Technology*. Vol. 9, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Pennsylvania, USA, 1984, str. 102–130.
6. D. Dieterich, H. Hesse, *Polyurethane Handbook*, G. Oertel, Ch. 2. Hanser, Munich, 1985.
7. J. A. Kornfield, H. W. Spiess, H. Nefzger, H. Hayen, C. D. Eisenbach, Deuteron NMR measurements of order and mobility in the hard segments of a model polyurethane, *Macromolecules* **24** (1991) 4787–4795, doi: <https://doi.org/10.1021/ma00017a009>.
8. T. S. Ellis, Phase behavior of blends of polyesters and polycarbonates, *Polymer* **39** (1998) 4741–4749, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00009-3).
9. M. Edge, N. S. Allen, J. H. He, M. Derham, Thermal and photooxidative stabilisation behaviour of 4-naphthyl esters of 2-hydroxybenzophenone and 3,5-di-tert-butylphenol in polyolefin films, *Polym. Degrad. Stab.* **44** (1994) 249–255, doi: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)90169-4](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90169-4).
10. P. Sivaraman, N. R. Manoj, S. Barman, L. Chandrasekhar, V. S. Mishra, A. B. Samui, B. C. Chakraborty, Thermoplastic copolyether ester elastomer toughened polycarbonate blends 2. Thermal and rheological studies, *Polymer Testing* **23** (2004) 645–649, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.01.012>.
11. K. J. Lee, J. M. Kum, J. M. Oh, u: Proceedings of the 1998 56th Annual Technica Conference, ANTEC Part 2 (of 3); Apr. 26–30 1998., Atlanta. GA, USA.
12. C.-C. Chang, K.-S. Chen, T. L. Yu, Y.-S. Chen, C.-L. Tsai, Y.-H. Tseng, Phase Segregation of Polyester Based-Polyurethanes, *Polymer Journal* **31** (1999) 1205–1210, doi: <https://doi.org/10.1295/polymj.31.1205>.
13. T. R. Hesketh, W. C. Van Bogart, L. Cooper, Differential scanning calorimetry analysis of morphological changes in segmented elastomers, *Polym. Eng. Sci.* **20** (1980) 190–197, doi: <https://doi.org/10.1002/pen.760200304>.
14. P. S. Archondouli, N. K. Kalfoglou, Compatibilization and properties of PBT/PU polymeric alloys, *Polymer* **42** (2001) 3489–3502, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00758-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00758-8).
15. L. Fambri, A. Penati, J. Kolarik, Modification of polycarbonate with miscible polyurethane elastomers, *Polymer* **38** (1997) 835, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00562-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00562-9).
16. T. O. Ahn, S. Jung, J. Lee, H. M. Jeong, Influence of interchange reactions on the miscibility of polyesterurethanes/polycarbonate binary blends, *J. Appl. Polym. Sci.* **64** (1997) 2363, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970620\)64:12<2363::AID-APP11>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970620)64:12<2363::AID-APP11>3.0.CO;2-2).

SUMMARY

Effect of Type and Content of Diisocyanate on the Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane/Polycarbonate Blends

Emi Govorčin Bajsić* and Ana Peršić

The miscibility of polyurethane/polycarbonate, PU/PC, blends prepared by mixing of PU elastomers based on polyester polyol as a soft segment and different type and content (NCO/OH = 2/1 and 4/1) of hard segments (aromatic (MDI) and cycloaliphatic (H₁₂MDI) diisocyanate) with PC was investigated. The correlation between the composition of the blends, different type and content of PU diisocyanate, thermal and rheological properties important for the application and the mechanical properties was obtained. The PU/PC blends of PU-elastomers and PC were prepared via melt mixing in a Brabender mixer. Differential scanning calorimetry (DSC) indicated that PU elastomers based on aromatic type of diisocyanate (MDI) had crystalline structure, while the PU elastomers based on cycloaliphatic type of diisocyanate (H₁₂MDI) were of amorphous structure.

The results obtained by dynamic mechanical analysis (DMA) indicated partial miscibility of PU/PC blends. The PU elastomers made from H₁₂MDI type of diisocyanate and with higher hard segment content had better miscibility with PC than the PU elastomers made from MDI type of diisocyanate.

Keywords

Polyurethane (PU), polycarbonate (PC), blends, aromatic diisocyanate (MDI), cycloaliphatic diisocyanate (H₁₂MDI)

University of Zagreb
Faculty of Chemical Engineering and Technology
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper
Received May 29, 2017
Accepted August 5, 2017