

Smeri razvoja novih materialov na podlagi polimernih mešanic in zlitin

Future Trends of New Materials Based on Polymer Blends and Alloys

Musil Vojko, G. Radonjič, Inštitut za tehnologijo, EPF, Maribor

Polimerne mešanice in zlitine sodijo med najpomembnejša področja razvoja novih polimernih materialov. Obravnavani so novi koncepti in inovativne tehnologije priprave polimernih mešanic in zlitin s poudarkom na spinodalni dekompoziciji, uporabi dodatkov, polimernih mešanicah na podlagi tekočih (polimernih) kristalov ter pripravi polimernih mešanic in zlitin z reakcijskim mešanjem.

Ključne besede: novi materiali, polimerne mešanice in zlitine, razvoj

In the development of new polymeric materials polymer blends and alloys are gaining an increasing importance. New concepts and innovative technologies for the preparation of polymer blends and alloys are discussed. Emphasis is given on the spinodal decomposition, the use of the additives, polymer blends containing liquid crystals as well as the preparation of polymer blends and alloys by reactive processing.

Key words: new materials, polymer blends and alloys, development

1. Uvod

Prihodnji tehnično-tehnološki razvoj je v veliki meri odvisen od zagotavljanja ustreznih materialov v smislu visoke obstojnosti in življenjske dobe, kakor tudi določenih specifičnih funkcionalnih karakteristik. Razvoj novih materialov je usmerjen v proizvodnjo materialov z visokimi lastnostmi in visokofunkcionalnimi karakteristikami. Te karakteristike lahko dosežemo v proizvodnji novih keramičnih, kovinskih in polimernih materialov ter njihovih hibridnih proizvodov ali kompozitov. V tem prispevku želimo predstaviti nekatere vidike vpliva tehnološkega razvoja na inovacije proizvodov in tehnoloških procesov na področju polimernih materialov. Omejili se bomo na razvoj novih materialov na podlagi polimernih mešanic in zlitin, ki predstavljajo znaten potencial za oblikovanje visokozahtevnih proizvodov za sedanja in nova tržišča. Podatki kažejo, da je obseg tržišča polimernih mešanic in zlitin v svetovnem merilu okoli 800.000 t, medtem ko predvidevajo poprečne letne stopnje rasti njihove porabe na 6-7% do leta 1995 in 4,5-5% v obdobju od leta 1995 do leta 2000¹.

V prispevku obravnavamo nove koncepte in inovativne tehnologije priprave polimernih mešanic in zlitin s poudarkom na spinodalni dekompoziciji, uporabi dodatkov, polimernih mešanicah na podlagi tekočih kristalov ter pripravi polimernih mešanic in zlitin z reakcijskim mešanjem.

2. Novi koncepti in bodoči postopki priprave polimernih mešanic in zlitin

Pred predstavitvijo smeri razvoja novih polimernih materialov na podlagi polimernih mešanic in zlitin bomo opredelili nekatere osnovne pojme in prikazali klasifikacijo teh materialov v okviru tega strokovnega področja.

Polimerne mešanice definiramo kot mešanice kemijsko različnih polimerov in/ali kopolimerov, medtem ko so polimerne zlitine polimerne mešanice z modificiranimi lastnostmi mejnih površin in/ali modificirano morfologijo.

Pomemben je še pojem konstrukcijske (inženirske) polimerne mešanice ter se nanaša na polimerne mešanice in zlitine, ki odražajo lastnosti konstrukcijskih polimerov in/ali vsebujejo konstrukcijski polimer kot najmanj eno od sestavin mešanice.

Polimerne mešanice in zlitine lahko razvrstimo v dve glavni skupini, to je polimerne mešanice visokotonažnih polimerov in konstrukcijske polimerne mešanice. Drugo možnost predstavlja klasifikacija polimernih mešanic in zlitin glede na mešljivost in v tem primeru govorimo o mešljivih, delno mešljivih in nemešljivih polimernih mešanicah.

Čeprav predstavljajo polimerne mešanice in zlitine relativno mlado znanstveno in strokovno področje, je bil njihov razvoj v zadnjih dveh desetletjih skokovit. Obsežno raziskovalno in razvojno delo je podlaga za oblikovanje novih konceptov in bodočih postopkov priprave polimernih mešanic in zlitin z enotnimi, komercialno uporabnimi lastnostmi. Med njimi navajamo posebno:

- spinodalna dekompozicija mešanic,
- študij delno kristalinih sistemov,
- proučevanje ternarnih polimernih mešanic in zlitin,
- uporaba dodatkov v pripravi polimernih mešanic in zlitin,
- uporaba tekočih kristalov in tekočih polimernih kristalov,
- priprava polimernih mešanic in zlitin z reakcijskim mešanjem,
- uporaba polimernih mešanic in zlitin za pripravo penjenih materialov in kompozitov.

Kot smo že omenili v uvodu, bomo v gradivu obravnavali samo nekatere zglede novejših konceptov in bodočih postopkov priprave polimernih mešanic.

3. Spinodalna dekompozicija

Ravnotežno stanje katerekoli mešanice določa prosta energija mešanja ($\Delta G_{\text{meš}}$). Če je $\Delta G_{\text{meš}}$ negativna pri katerikoli sestavi, bo prišlo vsaj do delnega mešanja in sistem bo delno mešljiv. Da bi bil sistem popolnoma mešljiv, mora biti izpolnjena še ena zahteva pri vseh sestavah mešanice:

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_{\text{meš}}}{\delta \phi^2} \right)_{T, p} > 0$$

kjer sta ϕ katerokoli merilo za koncentracijo in p tlak.

Polimerne mešanice, ki so mešljive pri enih pogojih, lahko postanejo nemešljive in tvorijo več faz pri drugih pogojih. Spremembe npr. temperature, tlaka in strižne napetosti lahko povzročijo ločevanje faz^{2,3}. Kinetika ločevanja faz in morfologija novo nastale polimerne mešanice sta odvisni od obstojnosti homogene mešanice in novih pogojev, kar določa $\Delta G_{\text{meš}}$ v odvisnosti od sestave mešanice pri novih pogojih. Če je sestava mešanice pri novih pogojih blizu lokalnega minimuma $\Delta G_{\text{meš}}$, je polimerna mešanica v metastabilnem stanju in prišlo bo do ločevanja faz z mehanizmom nukleacije in rasti. Če je v diagramu proste energije sestava mešanice blizu lokalnega maksimuma, je mešanica nestabilna in prišlo bo do spontanega ločevanja faz v procesu, ki je znan kot spinodalna dekompozicija.

V razvoju novih polimernih mešanic je povečan interes za spinodalno dekompozicijo. Ko polimerne mešanice ulivamo iz skupnega topila, lahko tip topila, koncentracija raztopine, temperatura in metoda ulivanja pomembno vplivajo na njihovo morfologijo in uporabo. Spinodalna dekompozicija vodi k trodimenzionalni kokontinuirni morfologiji, ki je odgovorna za odlične sinergistične lastnosti polimernih mešanic, kot so na primer kemijska odpornost ali mehanske lastnosti⁴.

4. Uporaba dodatkov

S spreminjanjem deleža posameznih sestavin v polimernih mešanicah lahko sicer pripravimo mešanice s širokim spektrom fizikalnih lastnosti, vendar je za nadaljnjo diverzifikacijo različnih tipov mešanice pomembna še uporaba dodatkov (aditivov), ki omogočajo pripravo materialov z izboljšanimi predelovalnimi in uporabnimi lastnostmi. V ta namen so pomembni zlasti dodatki kot so mineralna polnila, zaviralci gorljivosti, toplotni in svetlobni stabilizatorji.

S teoretičnega in z aplikativnega vidika so pomembni ternarni sistemi plastomer/elastomer/polnilo. Za zgled navajamo ternarni kompozit polipropilen/elastomer/polnilo. Nizko udarno žilavost izotaktičnega polipropilena pri temperaturi pod T_g lahko izboljšamo z dodatkom od 5 do 20 prostorninskih odstotkov elastomera. Elastomerni vključki delujejo kot koncentradorji napetosti in sprejmejo mehansko energijo brez nadaljevanja rasti makroskopskih razpok. K plastomeru jih dodajamo zaradi zmanjšanja togosti, povečanja udarne žilavosti in odpornosti na lom. Te spremembe lahko delno uskladimo z dodatkom delcev polnil (npr. kalcijev karbonat, kalcijev silikat) ali polnil v obliki kratkih vlaken^{5,6,7}.

V dostopni literaturi je na voljo le malo raziskav o gorljivosti polimernih mešan⁸, medtem ko je bistveno več del objavljenih o toplotni in svetlobni degradaciji^{9,10,11}.

Tudi če ne obstajajo kemijske interakcije med sestavinami mešanice, je možno, da je gorljivost mešanice bistveno drugačna kot tista, ki bi jo pričakovali na podlagi principa aditivnosti. Učinkovitost zaviralcev gorljivosti je tudi močno odvisna od morfologije polimerne mešanice. V odvisnosti od sistema je toplotna stabilnost boljša ali slabša glede na tisto, ki bi jo predvidevali na podlagi masnega deleža sestavin mešanice. Obnašanje mešanice je odvisno predvsem od kemijskih lastnosti

polimerov in mehanizmov njihove degradacije. Interakcije med polimeri lahko stabilizirajo bolj nestabilni polimer, ali povečajo degradacijo bolj stabilne sestavine.

5. Polimerne mešanice na podlagi tekočih kristalov

Razvoj na tem področju zajema predvsem dve skupini polimernih mešan¹². Prva skupina se nanaša na polimerne mešanice, ki vsebujejo tekoče kristale nizke molske mase, druga skupina pa na tekoče polimerne kristale (TPK).

V zadnjih letih so raziskave polimernih mešan¹³ s tekočimi kristali nizke molske mase usmerjene predvsem na termodinamske vidike s poudarkom na faznem ravnotežju in praktični uporabi. Tekoče kristale uporabljajo predvsem kot plastifikatorje za plastomere (npr. p-etoksibenziliden-butanolin za polistiren), pomembni pa so tudi v optoelektroniki in tehnologiji membran¹².

Tekoče polimerne kristale so sprva uporabljali kot sredstva za izboljšanje sposobnosti predelave in za lastno ojačevanje materialov. Proučevali so mešljivost teh mešan¹⁴, npr. poli(etilen-tereftalata) (PET) / parahidroksibenzojeve kisline (PHB) s poli(butilen-tereftalatom) (PBT)¹⁵ in mešanice polistirena oziroma polikarbonata s PET/PHB različnih masnih razmerij¹⁴. Prednost mešanja plastomerov s tekočimi polimernimi kristali temelji na dejstvu, da so pri razteznem tečenju področja tekočih polimernih kristalov orientirana v smeri tečenja, kar znižuje viskoznost taline. Z uporabo takšnih materialov lahko zmanjšamo porabo energije in zmanjšamo degradacijo polimerov, ki so sicer občutljivi na visoke temperature. Oblika, velikost in porazdelitev TPK faze so odvisni od več faktorjev, kot so sestava, predelovalni pogoji, viskoznostno razmerje polimernih sestavin in reološke karakteristike matričnega polimera. Žal pa imajo TPK slabe adhezivne lastnosti glede na polimerno (kontinuirno) fazo, kar povzroča slabšanje mehanskih lastnosti mešanice.

6. Priprava polimernih mešan¹⁶ in zlitin z reakcijskim mešanjem

Reakcijsko mešanje med pripravo in oblikovanjem omogoča izboljševanje kompatibilnosti s kemijskimi reakcijami med sestavinami mešanice ter proizvodnjo polimernih mešan¹⁷ s kontrolirano strukturo in morfologijo. Reakcijsko mešanje ne odpira samo novih možnosti za že znane proizvode, temveč omogoča tudi pripravo mešan¹⁸ in zlitin, ki jih doslej ni bilo možno gospodarno proizvajati. Razen tega zagotavlja nekaterim enostavnim plastomerom večjo atraktivnost za mešanje.

Kompatibilizacijske reakcije v kontinuirni procesni opremi (na primer v ekstruderjih) vključujejo običajno zelo reaktivne funkcionalne skupine, ki so stabilne v predelovalnih okoliščinah. Takšne reakcije morajo biti hitre in nepovratne. V splošnem obstajajo trije načini reakcijske kompatibilizacije:

- uporaba funkcionaliziranih sestavin polimerne mešanice,
- vključitev polimernih kompatibilizatorjev,
- dodatek spojin nizke molske mase.

V prvem primeru nastajajo kompatibilizatorji med reakcijo in imajo segmente, ki so kemijsko identični tistim v nezreagiranih homopolimerih. Poznamo večje število polimernih mešan¹⁹, pripravljenih z reakcijskim mešanjem. Mešanica polipropilena (PP) in poliamida (PA) je zgled nemešljivega sistema. PP odlikujejo dobre mehanske lastnosti, medtem ko sta za PA karakteristični termična in kemijska stabilnost. Z reakcijskim mešanjem lahko pripravimo kompatibilizirano PP/PA mešanico z izboljšanimi lastnostmi¹⁵.

Na **sliki 1** je shematski prikaz reakcijskega ekstrudiranja, ki ga lahko uporabimo za pripravo funkcionaliziranih polimernih mešan²⁰.

Drugi način je vključitev polimernih kompatibilizatorjev. Gre za polimere s funkcionalnimi skupinami tipa A-C. Z njimi

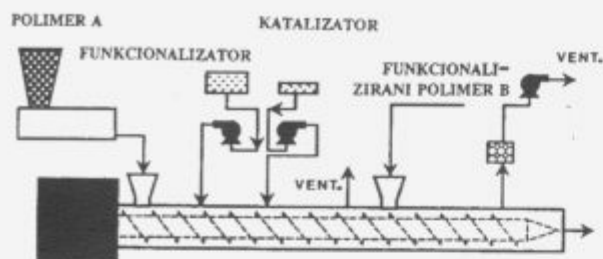
Slika 1. Shematski prikaz reakcijskega ekstrudiranja¹⁶

Figure 1. Schematic of a sequential functionalization blending operation in extrusion equipment¹⁶

lahko kompatibiliziramo polimera A in B, če je segment C zmožen kemijsko reagirati z B. Večina takšnih mešanic vključuje PA kot eno od komponent in kopolimer z anhidridnimi ali s karboksilnimi funkcionalnimi skupinami kot kompatibilizator¹⁶.

Dodajanje spojin nizke molske mase v polimerno mešanico lahko izboljša kompatibilnost z reakcijami zamreževanja ali cepjenja, kakor tudi z nastankom kopolimerov. Takšne spojine dodajamo v relativno nizkih koncentracijah, kar predstavlja z ekonomskega vidika prednost v primerjavi z uporabo polimernih kompatibilizatorjev.

Pri polimernih mešanicah iz plastomerov in elastomerov je znana tudi t.i. dinamična vulkanizacija, pri kateri se proces zamreževanja nanaša le na elastomerno komponento. Primera uporabe spojin nizke molske mase sta sistema PE/PP¹⁷ in PVC/PE¹⁸.

Potrebno je omeniti, da so nekateri kompatibilizatorji, tako polimerni kot nizkih molskih mas, učinkoviti tudi pri pripravi določenih vrst kompozitov.

Razvoj je realno pričakovati tudi pri računalniško podprtih procesih reakcijske predelave. Reakcijsko ekstrudiranje predstavlja eno najzanimivejših tehnologij, zahteva pa skupne napore kemikov, kemijskih tehnologov in strojnikov. Ekstruderje, ki jih v velikem obsegu uporabljamo v predelavi polimernih materialov, lahko modificiramo v kontinuirne kemijske reaktorje.

7. Zaključek

Mnoge nove polimerne mešanice in zlitine razvijajo z namenom doseči določene fizikalne lastnosti s kombinacijo novih ali že obstoječih polimerov. Ta pot razvoja novih materialov je učinkovita in relativno poceni. Razumevanje fazne separacije mešanic, modifikacija polimernih mešanic in zlitin z dodatki, uporaba tekočih (polimernih) kristalov in raznovrstnih inšitv reakcijskega mešanja omogočajo pripravo širokega spektra novih polimernih materialov, pomembnih za sedanja in nova tržišča.

8. Literatura

- Wark D. T., *SPE ANTEC Tech. Papers*, (1990), 1156–1161.
- Paul D. R., Newman S.: *Polymer Blends*, Vol. 1, Academic Press Inc., New York, (1978).
- Paul D. R. et al.: *Polymer Blends v Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd Edition*, John Wiley and Sons, New York, 12, (1988), 399–461.
- Utracki L. A.: *Polymer Alloys and Blends*, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, New York, (1990), 45–52.
- Pukanszky B., Tudos F., Kolarik J., Lednický F., *Polymer Composites*, 11, (1990), 2, 99–104.
- Chiang W. Y., Yang W. D., Pukanszky B., *Polym. Eng. Sci.*, 32, (1992), 10, 641–648.
- Musil V., Pregrad B., Žerjal B.: Modifikacija polimerov III. del; *Raziskovalna naloga za MRS Maribor*, Maribor, (1987).
- Weil E. D.: *Proceedings of Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Business Communications Company, Norwalk, (1990).
- Mc Neill I. C.: *Thermal Degradation of Polymers in the Presence of Additives v Polymer Yearbook 3*, R. A. Pethrick Ed., Harwood Academic Publishers, New York, (1986), 141–169.
- Grassie N., *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 35, (1979), 105–121.
- Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T.: *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press Inc., San Diego, (1979), 314–316.
- Dutta D., Fruitwalla H., Kohli A., Weiss R. A., *Polym. Eng. Sci.*, 30, (1990), 17, 1005–1018.
- Kimura M., Porter R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 22, (1984), 1697.
- Zhuang P., Kyu T., White J. L., *SPE ANTEC Tech. Papers*, 34, (1988), 1237.
- Lambla M., Yu R. X., Lorek S.: *Coreactive Polymer Alloys v Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, L. A. Weiss Ed., American Chemical Society, Washington, (1989), 67–83.
- Xanthos M., Dagli S. S., *Polym. Eng. Sci.*, 31, (1991), 13, 929–935.
- Yu D. W., Xanthos M., Gogos C. G., *SPE ANTEC Tech. Papers*, 36, (1990), 1917.
- Nakamura Y., Watanabe A., Mori K., Tamura K., Miyazaki H., *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Letters*, 25, (1987), 127.