

POLIMERNE ZMESI

Prednosti razvoja novih polimernih zmesi pred razvojem novih polimerov:

- Nižji stroški R&D
- Nižje investicije v “scale up” in komercializacijo produkta
- Hiter odziv na zahteve trga
- Edinstvene kombinacije (nezdružljivih) lastnosti

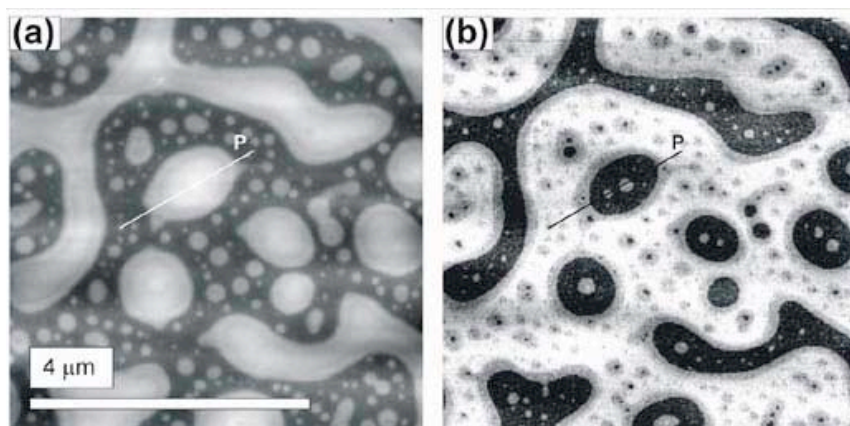
Primeri:

- gumena zmes je zmes več elastomerov (pnevmatika, jermen...)
- HIPS, ABS in drugi polimeri visoke žilavosti (naprave, avtomobili...)
- zmesi poliolefinov (filmi)

Polimerne zmesi so lahko mikrokompoziti, nanokompoziti, strukturirani nanomateriali... odvisno od velikosti faz, kristaliničnosti polimernih faz...

Vrste polimernih zmesi:

- Mešljive in nemešljive.
- Mešljivezmesi so lahko idealno mešljive in večfazne mešljive zmesi.
- Idealno mešljive zmesi so mešljive na molekularnem nivoju v vseh razmerjih. Imajo lastnosti značilne za enofazni material. V primeru idealno mešljive binarne zmesi 50:50 (masno razmerje) ima zmes vmesne lastnosti med obema polimeroma.
- Separacija faz je posledica slabe mehanske kompatibilnosti polimerov.
- Če polimera nista kompatibilna (nemešljiva zmes), ni interakcij na fazni meji.
- Mikroheterogene zmesi imajo domene čistih polimerov, ki so velike nekaj mikrometrov.

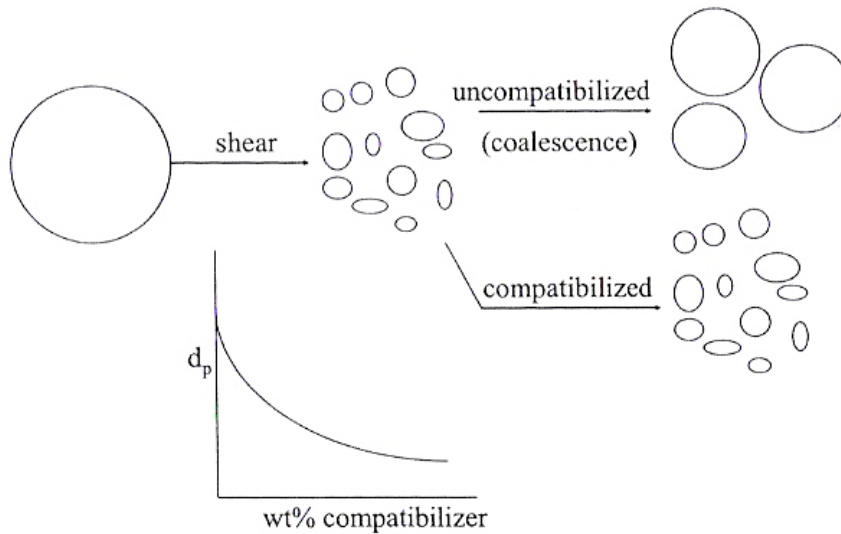


Slika: Primer binarne zmesi, ki ni idealno mešljiva. AFM posnetek.

Kompatibilizacija polimernih zmesi:

- Pripravo uporabnih polimernih zmesi iz nekompatibilnih polimerov lahko dosežemo z ustrežno metodo kompatibilizacije

- Navadno se pri kompatibilizaciji uporablja MEDFAZNO SREDSTVO.
- Deluje med fazama oziroma komponentama tako, da zniža površinsko napetost na fazni meji.
- Rezultat njegove uporabe je bolj uniformna zmes z manjšo velikostjo delcev dispergirane faze.
- Medfazno sredstvo izboljša mehansko kompatibilnost zaradi izboljšane adhezije med fazama.
- Je lahko polimerni surfaktant, ki se nahaja na fazni meji in stabilizira morfologijo zmesi. Stabilizacija preprečuje koalescenco.



Slika: Generalizirana ilustracija vpliva kompatibilizacije na velikost delcev (domen faz)

DODATKI ZA POLIMERE

Lastnosti polimerov lahko modficiramo s kemijskimi reakcijami (kopolimerizacija), fizikalnimi postopki (vpliv toplote, ultrazvoka, tlaka, električnega polja, magnetnega polja,..) ali z dodatki.

Uporabljamo dodatke:

- za spreminjanje mehanskih lastnosti,
- za izboljšanje obstojnosti,
- za lažjo predelavo,
- za spreminjanje optičnih lastnosti,
- za spreminjanje površinskih lastnosti,
- za zmanjšanje gorljivosti,
- drugi dodatki: penilci, biocidi,...

Dodatki za spreminjanje mehanskih lastnosti

Mehčala

Se dodajajo za zmehčanje polimerov in njihovo lažjo predelavo.

Mehčala znižajo jakost interakcij med molekulami in povečajo prosti volumen med polimernimi verigami, zato se poveča gibljivost makromolekul in elastičnost materiala (modul materiala se zmanjša).

Mehčala znižajo T_g , znižajo trdoto materiala, poslabšajo obstojnost na toploto in topila.

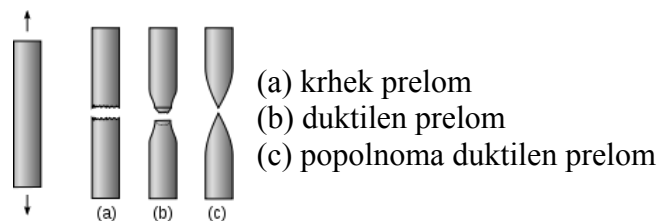
Poznamo nizkomolekularna (npr.: estri dikarboksilnih kislin – ftalati) in polimerna mehčala (npr.: poliestri iz adipinske kisline in propilenglikola)

Dodatki za povečanje žilavosti

Plastomerom dodajamo elastomerno komponento za izboljšanje žilavosti, pa tudi duktilnosti in fleksibilnosti. Duktilnost je mehanska lastnost materiala, ki pove do kakšne mere se lahko material plasično deformira, ne da bi se pri tem prelomil.

Dodatki za povečanje žilavosti preprečujejo nastajanje razpok v materialu.

Uporabljajo se različni kopolimeri z butadienom, kopolimeri akrilatov,...



Slika: Prelomi materiala

Polnila

To so organski in anorganski nevtralni dodatki, ki so fino dispergirani po polimerni matrici. Poznamo praškasta ali vlaknasta polnila.

Uporaba polnil polimernim izdelkom znižuje ceno in lahko izboljšuje lastnosti, kot so trdota, žilavost, tečenje, električna in toplotna prevodnost, trdnost.

Primeri: saje, kalcijev karbonat, silicijev dioksid,...

V novejšem času potekajo intenzivne raziskave na področju **NANOKOMPOZITOV**, ki se tudi že uporabljajo. Za izdelavo nanokompozitov uporabljamo nanopolnila, ki **imajo vsaj eno dimenzijo v nano območju**.

Za nanokompozite se pogosto uporabljajo gline – plastoviti alumosilikati, debelina ene plasti je okoli 1 nm. Uporabljajo se še delci kovin ali kovinskih oksidov, ogljikove nanocevke, ipd..

Ker so delci nanopolnil majhni, je zagotovljena velika stična površina med polnilom in polimerno matrico. Posledica so drastično izboljšane mehanske in termične lastnosti materialov, njihova prepustnost za pline je manjša. Izboljšanje lastnosti dosežemo že pri uporabi majhnih količin nanopolnil (pod 1 % ali nekaj %).

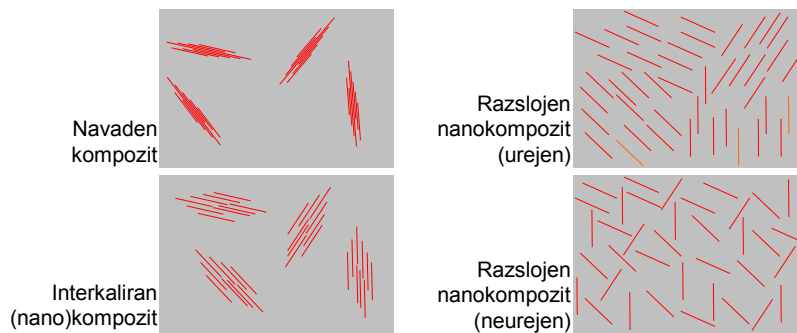
Nanokompoziti se lahko pripravijo na različne načine. Lahko se pripravijo z vmešavanjem nanopolnila v staljen polimer pri povišani temperaturi, z vmešavanjem nanopolnila v raztopljen polimer ali pa z vodenjem polimerizacije v prisotnosti gline. Nanokompoziti se pripravljajo s polimerizacijo v masi, raztopini, suspenziji in emulziji.

Glina v kompozitih:

V navadnih kompozitih so glinene plasti združene v aglomerate (taktoidi). Kompoziti so bolj togi od polimera. Natezna trdnost, raztezek in žilavost pa so pogosto poslabšani.

Pravi (razslojeni oz. eksfolirani) nanokompoziti imajo razslojene glinene plasti enakomerno razporejene po polimerni matrici. Imajo bistveno izboljšane mehanske lastnosti, manjšo prepustnost plinov, manj nabrekajo v topilih, izboljšano termično obstojnost in so slabše gorljivi.

Da lahko se lahko hidrofilne glinene plasti razslojijo v polimerni matrici, ki je navadno hidrofobna, je potrebna predhodna modifikacija gline. Navadno se površina gline modificira tako, da se kationi kovin zamenjajo s kationi kvarternih amonijevih soli. Na takšen način postane površina glinenih plasti hidrofobna.

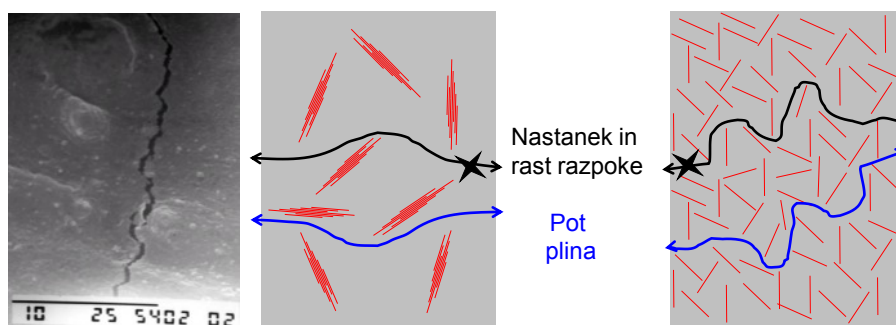


Slika: Glina v kompozitih

Popolna disperzija glinenih nanoplasti v gumeni matrici poveča število razpoložljivih ojačitvenih elementov, kar omogoča izboljšane lastnosti kompozita.

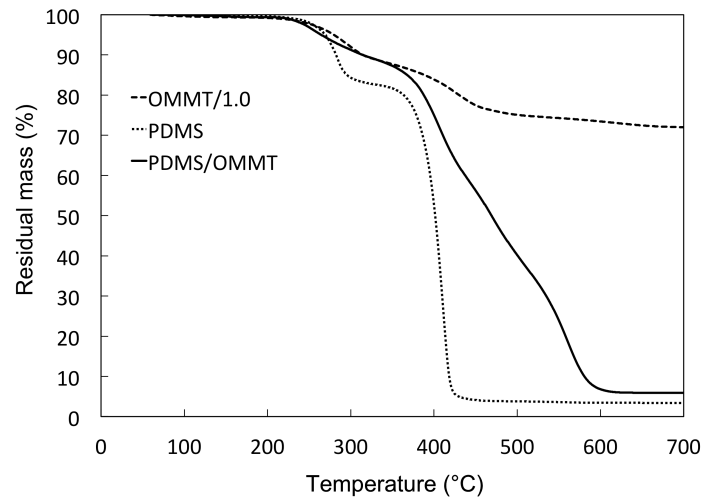
Velika stična površina med glinenimi plastmi in polimerno matrico omogoča prenos napetosti iz matrice na ojačitveno fazo.

Rast razpoke in difuzija plina v pravem nanokompozitu sta omejeni.



Slika: Nastanek in rast razpoke ter difuzija plina v navadnem kompozitu in v nanokompozitu

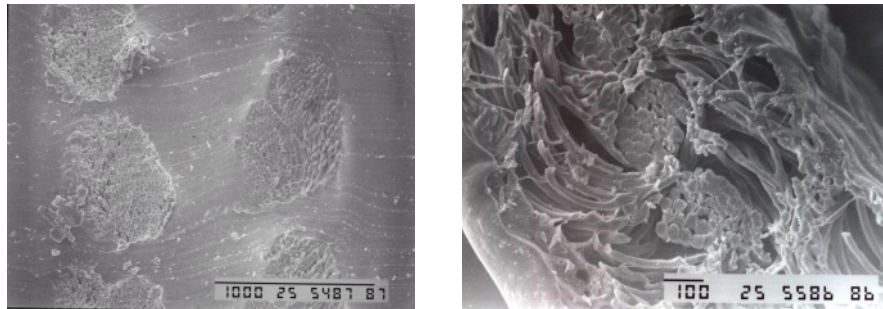
Nanokompozit ima lahko izboljšane termične lastnosti.



Slika: Termična stabilnost modificirane gline (OMMT), silikona (PDMS), nanokompozita PDMS/OMMT

Ojačevala (armature)

To so različna vlakna, tekstilije, tkanine, žice..., ki jih vgrajujemo v polimerno matrico. Uporabljajo se za konstrukcijske materiale (gumene cevi, pogonski jermeni, pnevmatike,...). Poznana so predvsem steklena vlakna, ogljikova vlakna, poliamidna vlakna in tkanine, poliestrska vlakna in tkanine, bombažne tkanine,...



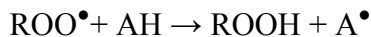
Slika: Poliamidna vlakna in niti v gumenih kompozitih.

Dodatki za izboljšanje obstojnosti

Toplotni stabilizatorji

Toplotni stabilizatorji omejujejo oksidacijo polimerov pri predelavi, ki sicer vpliva na obarvanje izdelka, znižanje molske mase in spremembo strukture.

To so antioksidanti (substituirani fenoli, Pb soli – za PVC), ki reagirajo s polimernimi alkilnimi ali peroksidnimi radikali, nastanejo novi, neaktivni radikali:



Svetlobni stabilizatorji

Svetlobni stabilizatorji ščitijo polimer pred UV žarki, ki povzročajo degradacijo (sprememba barve, pojav razpok, poslabšanje mehanskih lastnosti, električnih in drugih lastnosti). To so spojine, ki absorbirajo velik del energije UV žarkov: estri salicilne kisline, ... Saje se uporabljajo v primerih, ko prozornost oz obarvanost materiala ni pomembna.

Dodatki za lažjo predelavo

Toplotni stabilizatorji tudi spadajo med dodatke za lažjo predelavo.

Maziva

Maziva zmanjšajo trenje pri predelavi. Zunanja maziva se ne mešajo s polimerom (parafini, poliolefini, organski fosfati, maščobne kisline,...). Notranja maziva se umešajo v polimer pri povišani temperaturi (Zn-stearat, glicerol-monostearat,..)

Ločilna sredstva

Ločilna sredstva preprečujejo lepljenje polimera na kovinsko površino kalupa (voski, stearati, silikonsko olje,...)

Regulatorji viskoznosti in tiksotropnosti

Regulatorji viskoznosti (η) in tiksotropnosti se uporabljajo za doseganje optimalnega tečenja polimera pri predelavi in tudi pri uporabi (premazi). Uporabljamo silicijev dioksid (Aerosil), bentonit,..

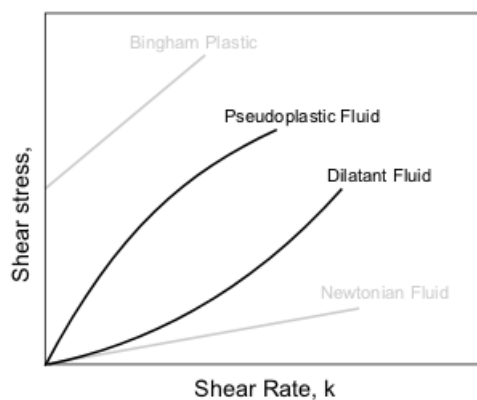
$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

τ je strižna napetost in $\dot{\gamma}$ je strižna hitrost.

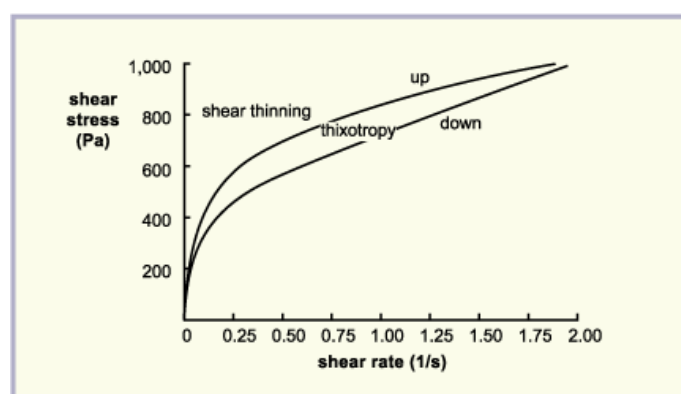
$\eta = \textit{konst.}$ za newtonske tekočine

$\eta = f(\dot{\gamma}, t)$ za ne-newtonske tekočine, ki niso časovno neodvisne

$\eta = f(\dot{\gamma}, t)$ za ne-newtonske tekočine, ki so časovno neodvisne



Slika: Obnašanje tekočin



Slika: Tiksotropna zanka: Odvisnost strižne napetosti od strižne hitrosti pri povečevanju in nato zniževanju strižne hitrosti

Zamreževala

Zamreževala kemijsko povezujejo makromolekule, nastanejo zamreženi produkti. Uporabljajo se:

- peroksidni iniciatorji, aktivatorji so kovinske soli ali terciarni amini (za zamreževanje nenasičenih poliestrov v hladnem),
- spojine z aktivnim vodikom,
- heksametilentetramin za zamreževanje novolaka.

Dodatki za spreminjanje optičnih lastnosti

Barvila in pigmenti

Barvila so topna v organskih topilih. Mešajo se s polimeri, izjema je polietilen, pri katerem uporabljamo barvne koncentrate.

Pigmenti so anorganske (kovinski oksidi) in organske spojine.

Sredstva za povečanje prosojnosti

Omogočajo nastajanje velikega števila kristalizacijskih jeder v kristaliničnih polimerih in posledično sferulitov manjših dimenzij.

Dodatki za spreminjanje površinskih lastnosti

Zunanja maziva

Antistatiki

Antistatiki povečajo električno prevodnost površine in tako preprečijo nastanek elektrostatičnega naboja: poznamo ionsko prevodne (amini, amidi) in elektronsko prevodne (kovine, saje, grafit) antistatike. Ločimo zunanje in notranje antistatike. Notranji se vmešajo v polimer. Zunanji antistatik je tudi tanka plast vlage na površini.

Sredstva za izboljšanje oprijema

Sredstva za izboljšanje oprijema (Al, Si, Ti alkoksidi) povečajo adhezijo med polimerom in polnili, ojačevali, podlago,...

Dodatki za zmanjšanje gorljivosti

Polimeri so pretežno organske spojine in pri povišanih temperaturah gorijo in razpadajo na nizkomolekularne spojine, tekoče ali plinaste, ki so lahko tudi toksične.

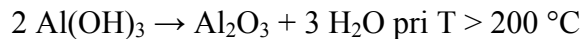
Gorljivost določamo po ASTM in ISO standardih. Mejni indeks kisika (LOI) je najmanjša količina kisika v zmesi z dušikom (N₂), pri kateri polimer gori. Polimeri z LOI do 21 so gorljivi, od 21 do 27 so samougasljivi in slabo gorljivi, LOI nad 40 imajo polimeri s halogenimi elementi, ki zavirajo gorenje.

Gorenje poteka po mehanizmu verižnih reakcij s prostimi radikali. Gorljivost materiala zmanjšamo z dodatki, ki inhibirajo te reakcije.

Halogeni elementi delujejo v plinski fazi. Pri gorenju nastajajo kisline, ki ga zavirajo. Učinkovitost halogenov pada po vrstnem redu $J > Br > Cl > F$. Halogene spojine se uporabljajo v kombinaciji s fosforjevimi spojinami ali Sb₂O₃.

Fosforjeve spojine delujejo v kondenzni ali plinski fazi. Uporabljamo jih v obliki anorganskih soli ali organskih fosfitov, lahko pa uporabljamo tudi elementarni rdeči fosfor. Obstaja sinergizem s halogenimi elementi.

Anorganski hidroksidi in karbonati: Al(OH)₃, Mg(OH)₂, CaCO₃,...



Voda, ki se sprošča pri visokih temperaturah in prehaja v paro, znižuje temperaturo.

Spojine, s katerimi nastaja penast, karboniziran sloj: to so zmesi anorganskih kislin (fosforjeva, žveplova, ...) ali soli (fosfati, sulfati, ...), večfunkcionalne hidroksilne spojine (škrob, fenol-formeldehidne smole, metilolmelamin, ...) in organski amidi ali amini (sečnina, melamin, sečninske smole, ...

Drugi dodatki

Biocidi

Preprečujejo rast mikroorganizmov.

Penilci

Uporabljamo jih za izdelavo polimernih pen.

Poznamo fizikalne in kemijske penilce.

Fizikalni penilci so tekočine z nizkim vreliščem (npr. pentan) ali plini.

Kemijski penilci so spojine, ki razpadejo pri višjih temperaturah, pri čemer nastanejo plini.