

Heterogén polimerrendszerek elméleti jellemzése és összeférhetőségének vizsgálata termoanalitikai módszerekkel

Kollár Mariann¹, Zsoldos Gabriella¹, Kállai Imre¹

¹-Miskolci Egyetem, Kerámia és Poliomermérnöki Intézet, Poliomermérnöki Tanszék, Miskolc Egyetemváros, 3515

Tárgyszavak: PE-HD; PE-LD; PE-UHMW; PVC; PMMA. polimerkeverékek; üvegesedési hőmérséklet; kristályosság; összeférhetőség; oldhatósági paraméter; kölcsönhatási paraméter; DSC.

A műanyagipar fejlődésével és a műanyagok mennyiségének növekedésével párhuzamosan a műanyagok felhasználási területei is egyre bővülnek, és alkalmazásuk mindinkább specializálódik. A polimerkeverékek fejlődése követte az alappolimereket, és ez a folyamat az elmúlt évtizedekben rendkívül látványos volt. Számos új termék jelent meg a piacon és a gyártott keverékek mennyisége is jelentősen nőtt. A feldolgozhatóság, a mechanikai jellemzők, az ütésállóság javítása, hulladékok visszadolgozására vagy az ár csökkentése érdekében gyakran alkalmaznak polimerkeverékeket. *A polimerkeverékek (polimerblendek) és a töltőanyagot tartalmazó polimerek vagy más néven a heterogén polimerrendszerek nagy előnye, hogy a komponensek és az összetétel megfelelő megválasztásával a rendszer tulajdonságai széles határok között változtathatók.* A keverékek tulajdonságai nagyban függenek a komponensek között kialakuló kölcsönhatás minőségétől és az előállítás körülményeitől, ezen paraméterek egyúttal meghatározzák a kialakuló morfológiát is. Elmondható, hogy a keverékkészítés hatására az alappolimerekre jellemző tulajdonságok különböző irányban változnak, és általában az összetételtől is függenek. Annak megállapítása, hogy melyik keverék elégíti ki egy konkrét alkalmazási terület igényeit, csak kísérleti úton lehetséges, de egyre nagyobb igény mutatkozik a várható tulajdonságok elméleti előrejelzésére. Ennek okán számos kutatás foglalkozik a keverékek vizsgálatával, amelyeknek fő célja az elegyíthetőség, a szerkezet és a tulajdonságok közötti kapcsolatok feltárása.

A polimerkeverékek várható tulajdonságai meghatározásának elméleti módszere és a valós tulajdonságok meghatározása az üvegesedési hőmérséklet (T_g) változásából

Az elegyíthetőség vizsgálatára és előrejelzésére leggyakrabban a *Flory-Huggins* rácselméletet használják. Az elméletet egymástól függetlenül *Flory* és *Huggins* dol-

gozta ki polimeroldatok és keverékek termodinamikai jellemzésére. *Az elmélet kitér mind az elegyítési entalpia, mind az entrópia meghatározására.* Az elmélet alapja egy rács feltételezése, amelynek pontjaiban a makromolekulák elemei helyezkednek el. Az elhelyezkedés módja az entrópiát, a rácselemek közti kölcsönhatás pedig az entalpia mértékét határozza meg, illetve ezek mennyiségi megváltozását. Egy makromolekula nem csak egy, hanem több rácselemet foglal el, ezek szoros kapcsolatban vannak egymással, ami korlátozza a lehetséges elrendezések számát.

A mérések elvégzése és az eredmények értékelése előtt az oldhatósági paraméterek segítségével megbecsülhető a keverékek komponensei között várható kölcsönhatás erőssége. Az oldhatósági paramétert először *Hildebrand* alkalmazta egyszerű folyadékok kölcsönhatásának leírására. Hasznosságát számos kísérleti eredmény igazolta, ezért polimeroldatokra és keverékekre is alkalmazták. Az oldhatósági paraméter az 1 térfogategységnyi anyag elpárologtatásához szükséges energia négyzetgyöke:

$$\delta = \left[\frac{\Delta E_p}{V} \right]^{1/2} \text{ és } \delta^2 = \text{CED}$$

ahol ΔE_p a párolgáshő, CED a kohéziós energiasűrűség.

A kölcsönhatási paraméter meghatározása kismolekulájú anyagoknál egyszerű, a párolgáshő kalorimetrikusan mérhető. Polimerekre ez a módszer természetesen nem alkalmazható, ezért más módszereket kellett kifejleszteni. *Small* egy viszonylag egyszerű módszert javasolt, amely a polimerek ismétlődő egységeihez additív csoportjárulékot rendelt. Ezek összegzésével minden mérés nélkül meghatározható a kölcsönhatási paraméter:

$$\delta = \frac{\rho \sum F_i}{M}$$

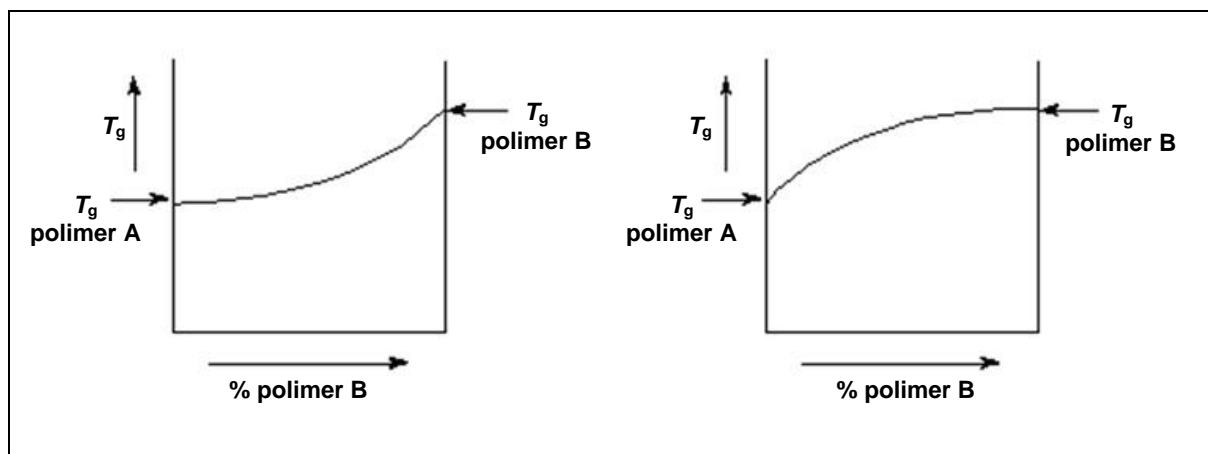
ahol ρ a polimer sűrűsége, F_i a csoportjárulék, M a monomer molekulatömege.

Az oldhatósági paraméterek segítségével a következő összefüggésből határozható meg a *Florry-Huggins* kölcsönhatási paraméter:

$$\chi = [V_r (\delta_1 - \delta_2)^2] / RT$$

ahol: R az egyetemes gázállandó, δ_1 és δ_2 a komponensek oldhatósági paramétere, V_r egy referenciatérfogat, amelynek megválasztása önkényes.

Az elmélet szerint két komponens között akkor megfelelő a kölcsönhatás, ha az oldhatósági paramétereik közötti különbség kicsi. A módszer, amely egyszerűsége miatt mindenképpen hasznos, specifikus kölcsönhatások esetén mégis hamis eredményeket adhat. A polimerek elegyíthetőségéhez pedig éppen erre van szükség. Összességében ez egy jól használható eljárás, amely közelítő felvilágosítást ad polimeroldatok és -keverékek komponenseinek kölcsönhatásaira és a fázisviszonyokra vonatkozóan.



1. ábra A T_g változása az alappolimerek között fellépő kölcsönhatások alapján (az alappolimerek között fellépő kölcsönhatás erős: bal oldali ábra; az alappolimerek között fellépő kölcsönhatás gyenge: jobb oldali ábra)

Az üvegesedési hőmérséklet a polimerek fontos jellemzője. Az amorf polimerek ridegek, törékenyek és kemények T_g alatti hőmérsékleten. Azonban T_g felett rugalmassá válnak, majd megömlenek, a molekulák méretétől illetve az esetleges térháló jelenlététől függően. A polimerek esetében a T_g az olvadáspont alatt található, és a hőmérséklet csökkenésével egyre ridegebbé válnak. Az üvegesedési hőmérséklet azonban nem csak egy polimerek jellemzésére szolgáló adat, hanem a T_g mérése az egyik leggyakoribb módszer a polimerek összeférhetőségének meghatározására. A korlátlanul elegyedő polimerek egyfázisú, molekuláris szinten homogén rendszerek. Az ilyen keverékek egyetlen T_g -vel rendelkeznek, amely a két polimer T_g -je között található, az összetételnek megfelelően. A heterogén polimerkeverékek ezzel szemben két T_g -vel rendelkeznek. Ebben az esetben a T_g -k vagy teljesen megegyeznek a tiszta polimerek T_g -jével, függetlenül az összetételtől, vagy némi összetételfüggést mutatnak. *Kim* és *Burns* módszert dolgozott ki részlegesen elegyíthető keverékek kölcsönhatási paraméterének meghatározására a T_g összetételfüggéséből. A T_g meghatározására alkalmas módszerek, a kalorimetria (DSC), a mechanikai spektroszkópia (DMTA), a dielektromos depolarizációs spektroszkópia (TSD) és a dilatometria.

Poli(vinil-klorid) (PVC) és polietilén (PE) heterogén rendszer jellemzése

A PVC és a PE összeférhetetlen, heterogén rendszert alkot, amelyet az alkotó monomerek oldatósági paramétereiből az alábbi *Small* féle összefüggéssel határozhatunk meg:

$$\delta = \frac{\rho \sum F_i}{M}$$

ahol a δ -az oldhatósági paraméter, az F_i - atomcsoportokhoz tartozó járulékok ($10^3 \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{3/2}$), ρ -sűrűség (g/cm^3), M -a monomer tömege (g/mol).

1. táblázat

Oldhatósági paraméterek PVC és PE és CPE esetében (*Small*).

Polimer	Oldhatósági paraméter- δ (cal/cm^3) ^{1/2}	Oldhatósági paraméter- δ (J/m^3) ^{1/2} × 10 ³
PVC	9,56	19,5
PE	7,9	16,1
CPE (36% Cl)*	8,74	17,8

*A számolást egy jellemzően heterogén, de a komponensek között erős kölcsönhatással rendelkező polimerkeverékre is elvégeztük (PVC/CPE ütésálló keverék).

A *Flory-Huggins* kölcsönhatási paramétert az alábbi összefüggés alapján határozhatjuk meg:

$$\chi = \left[V_i (\delta_A - \delta_B)^2 / R \cdot T \right]$$

ahol R az egyetemes gázállandó, δ_1 és δ_2 a komponensek oldhatósági paramétere, V_i egy referenciatérfogat, amelynek megválasztása önkényes (100 cm^3), T -a vizsgálati hőmérséklet ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

2. táblázat

Kölcsönhatási paraméter PVC/PE, valamint PVC/CPE keverék esetében (*Flory-Huggins*).

Polimer	χ Kölcsönhatási paraméter
PVC/PE	1,573
PVC/CPE	0,114

Ha χ kis pozitív szám vagy nulla közeli érték, akkor a komponensek elegyíthetőek. Az elegyíthetőség pontosabb meghatározása a χ_{cr} érték számításával lehetséges:

$$(\chi_{12})_{cr} = 0,5(N_1^{-1/2} + N_2^{-1/2})^2$$

ahol az N_1 és N_2 az alappolimerek polimerizációs foka. Ha $\chi_{12} < (\chi_{12})_{cr}$ akkor a polimerkeverék homogén, ellenkező esetben heterogén rendszerre következtethetünk.

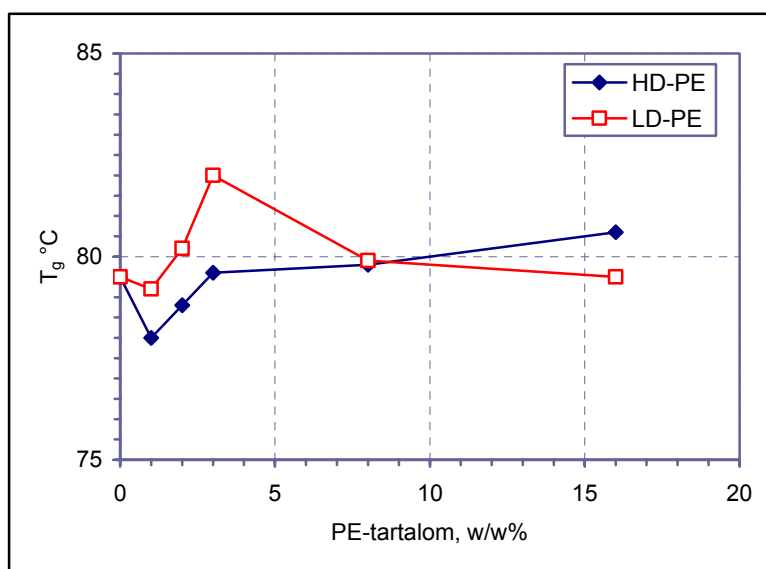
Kölcsönhatási paraméterek számított értékei (*Flory-Huggins*)

Polimer	χ_{12}	χ_{cr}
PVC/PE	1,573	0,0030
PVC/CPE	0,114	0,0027

A fenti számítások elvégzése után a tervezett PVC/PE keverékről elmondható, hogy a keletkező kétkomponensű keverék heterogén szerkezetű lesz, a monomerek nem elegyednek, a közöttük létrejövő kölcsönhatás gyenge, ami a mechanikai tulajdonságok (pl. ütésállóság) romlását idézheti elő. Ahhoz azonban, hogy a számítások alapján kapott eredményeket alátámasszuk, meg kell vizsgálni a keverékek és az alappolimer üvegesedési hőmérsékletértékeinek változását.

Poli(vinil-klorid) (PVC) és polietilén (PE) heterogén rendszer vizsgálata termoanalitikai módszerrel

A DSC vizsgálatokkal követhetők a műanyagokban lejátszódó különböző termodinamikai és relaxációs átmenetek. Blendek esetében a DSC vizsgálattal meghatározhatjuk az üvegesedési hőmérséklet vizsgálatával, hogy a komponensek között fellép-e elegyedés. A vizsgálati próbatestek *Ongrovil S-5258 PVC*-ből készültek, melyhez PE-HD-t (4009 MFN 1325; **Solvay**), illetve PE-LD-t (Tipolen FA 2210; **TVK**) kevertünk, mindkét polietilén esetében 1, 2, 4, 8 és 16 súlyrészben.



2. ábra Az üvegesedési hőmérséklet változása különböző PE tartalmú PVC keverékekben

Az olvadási görbék felvételét *EVO 131* típusú (**Setaram**) készülékkel végeztük. A vizsgálathoz 1 mm vastag préslapokból kivágott mintákat használtunk. A lapokból 4 mm átmérőjű korongokat szúrtunk ki, melyek tömege 2–3 mg volt. A felfűtés sebessége: 10°C/perc, a fűtés kezdő hőmérséklete 30 °C, a fűtés véghőmérséklete 220 °C volt.

Az előző pontban elvégzett számítások eredményei alapján a PVC és a PE termodinamikailag összeférhetetlen, a DSC vizsgálatok eredményei azonban kismértékű elegyedésre utalnak.

Az üvegesedési hőmérséklet változásából megállapítható hogy a PE-t tartalmazó PVC keverékek üvegesedési hőmérséklete eltolódik a tiszta PVC-hez képest. A T_g a PE mennyiségének növelésével együtt növekszik, azaz egyre több energia szükséges a szegmensmozgás beindításához. Ennek oka a kismértékű elegyedés. *Sombatsompop, Sungsanit és Thongpin* szerint a feldolgozás során a PVC láncra ráójtódik a PE és ez okozza az üvegesedési hőmérséklet változását úgy, hogy megváltozik a PVC lánc mozgékonyága. Ugyanis a PVC degradációja során kettős kötással rendelkező polién csoportok keletkeznek. A poliéncsoportokat a jelenlevő oxigén karbonilcsoportokká oxidálhatja. A polietilén oxidatív degradációja során karbonilcsoportok keletkeznek, amelyek reakcióba léphetnek a PVC poliénrészeivel, így mennyiségük csökken, vagyis a PVC bomlásakor keletkező kettős kötésekre ráépülnek a polietilén degradációjakor keletkező csoportok még az oxigén beépülése előtt.

Polietilén (PE) és poli(metil-metakrilát) (PMMA) rendszerek jellemzése

A vizsgálatok során különböző polietiléntípusokat (PE-HD, PE-LD, PE-UHMW) és metakrilát monomert kevertünk össze, hogy összetett rendszert hozzunk létre harmadik komponens hozzáadása nélkül. *A cél az volt, hogy a metakrilát monomerből és a polietilénből egy heterogén rendszert hozzunk létre.* A polietilén és a metakrilát keverékében kialakuló szerkezetet befolyásolja a polimerek elegyíthetősége. Elegyíthetőségről viszont csak abban az esetben beszélhetünk, amikor a keverékekben tökéletesen homogén szerkezet alakul ki, és a keveredés molekuláris szinten is végbemegy. A nem elegyedő polimerek heterogén szerkezetet alakítanak ki. Az oldhatósági paraméter alapján ebben az esetben is következtethetünk a kialakuló szerkezetre.

4. táblázat

Oldhatósági paraméter (*Small*)

Polimer	Oldhatósági paraméter δ (cal/cm ³) ^{1/2}	Oldhatósági paraméter δ (J/m ³) ^{1/2} × 10 ³
PE-HD	7,93	16,2
PE-LD	8,03	16,1
PE-UHMW	8,1	16,5
PMMA	9,45	19,3
MMA	8,6	17,5

Az oldhatósági paraméterek közötti különbség a PE-UHMW/PMMA esetben nagyobb, mint a PE-UHMW/MMA keveréknél, vagyis a metakrilát monomer jelenlétében kialakuló kölcsönhatás nagyobb.

A *Flory-Huggins* kölcsönhatási paraméter (A és B komponensek között) a következő képlettel számítható ki az oldhatósági paraméterből .

$$\chi = \left[V_r (\delta_A - \delta_B)^2 / R \cdot T \right]$$

ahol V_r a referenciatérfogat (100 cm^3), T - a vizsgálat hőmérséklete ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). A PVC/PE keverékek esetében tapasztalt feltevések itt is érvényesek: ha χ kis pozitív szám vagy 0, a komponensek elegyíthetők.

5. táblázat

Kölcsönhatási paraméter PMMA és PE keverék esetében (*Flory-Huggins*)

Polimer	Kölcsönhatási paraméter, χ
PE-HD/PMMA	1,42
PE-LD/PMMA	1,24
PE-UHMW/PMMA	1,12
PE-UHMW/MMA	0,48

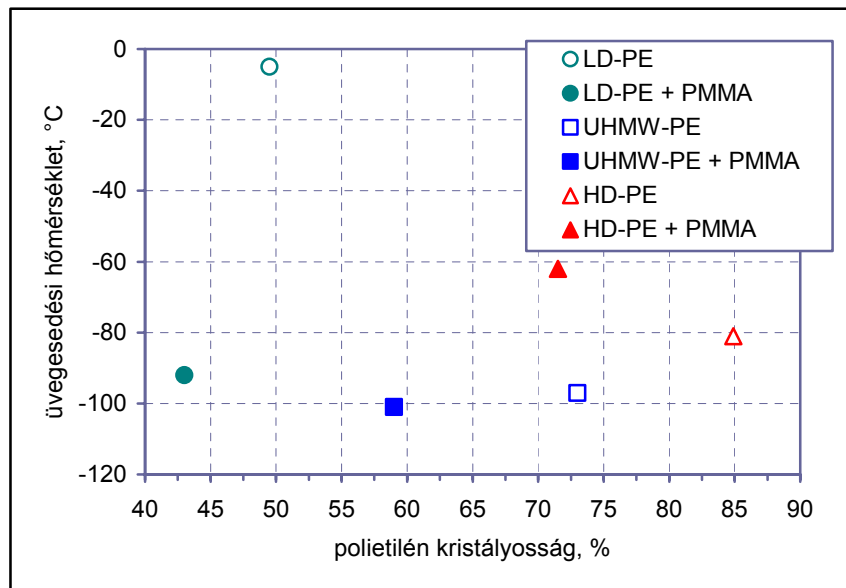
A kapott értékekből arra következtethetünk, hogy az előállított polimerkeverékek heterogén rendszert alkotnak, valamint a legjobban a MMA monomer elegyedik a PE-UHMW-vel. Az elvégzett számítások azt mutatják, hogy a polietilén és a metakrilát monomer összeférhető rendszert alkot, így a keverés során a monomer nem válik ki. A metakrilát monomer polimerizálása után azonban a kölcsönhatás az alapanyagok között csökken, így a tulajdonságok (pl. kopásállóság) romlása várható, amennyiben a komponensek szételegyedése megvalósul.

Polietilén (PE) és poli(metil-metakrilát) (PMMA) rendszerek vizsgálata termoanalitikai módszerrel

A termoanalitikai vizsgálatokhoz a polimerkeverékeket a különböző típusú polietilénekből *Lupolen 1800* típusú PE-LD (**BASF**); *Eltex 4009 MFN 1325* típusú PE-HD (INEOS Polyolefins Europe); GUR 4120 típusú PE-UHMW (TICONA) és 20 %(m/m) metakrilát monomerből (*Norsocryl MAM Arkema*) állítottuk elő. A porokat szobahőmérsékleten elegyítettük, majd UV szekrényben előpolimerizáltuk. A por anyagokból $175 \text{ }^\circ\text{C}$ -on préslapokat készítettünk a további vizsgálatokhoz.

Az első kezelés egy UV besugárzással történő előpolimerizálás volt, melynek során a polietilénben oldott metakrilát részlegesen polimerizálódott. A fenti módszerrel elkészített keverékeket γ forrással sugároztuk be. A sugárzás beállításával megtalálha-

tó az optimum a molekulatömeg-csökkenés és a térhálósodás között. A polietilén kezelése γ és plazmasugárzással módosítja annak felszínét, és hidrofil csoportokat hoz létre. Az használt sugárforrás Co_{60} volt, a kezelést 20 kGy dózissal végeztük.



3. ábra Üvegesedési hőmérséklet változása különböző típusú PE-ben, hozzáadott PMMA hatására

Feltevéseink szerint a PE/PMMA keverékekben reaktív kompaundálás megy végbe. A polietilénláncok a nagyenergiájú sugárzás hatására gerjesztődnek, esetleg felszakadnak, és a metakrilát ráépült. Ez az üvegesedési hőmérséklet változását okozza, mindhárom polietilén esetében. A metakrilát monomerrel készült próbatestek mellett tiszta polietilénből készült mintákat is besugároztunk, majd ezek üvegesedési hőmérsékletét is megvizsgáltuk, hogy kizárhassuk az esetleges térhálósodás és kémiai átalakulás okozta T_g változásokat.

Megfigyeltük továbbá a kristályosság hatását a keverékeinkben. Azok a polietilének melyekben több kristályos fázis található, kevésbé reagáltak a metakrilát monomerrel, ebből az következik, hogy a metakrilát csak az amorf láncszakaszokra képes rájojtani.

Összefoglalás

Annak ellenére, hogy már régóta vizsgálják a polimerkeverékeket, és az ezek szerkezetét, valamint tulajdonságait meghatározó tényezőket, a területen számos elmentmondás, tisztázatlan kérdés található. A heterogén polimerrendszerek tulajdonságait jelentősen befolyásolják a határfelületi kölcsönhatások és a kialakult szerkezet.

Direkt módszer nem létezik a kölcsönhatás erősségének meghatározására, általában modelleket használnak a becslésre.

Az elméleti számításokat és a kísérleteket különböző heterogén polimer-rendszereken végeztük el. Célul tűztük ki annak vizsgálatát, hogy az elmélet mennyiben támasztja alá a gyakorlatot. *Tapasztalataink szerint a polimerkeverékekben kialakuló szerkezet az oldhatósági paraméterből és a Flory-Huggins összefüggésből meghatározható.* A komponensek között kialakuló kölcsönhatás, azonban nem csak az alkotók kölcsönhatási paraméterétől függ, hanem az előállítás során fellépő hőhatások, sugárzások is nagyban befolyásolják azt. Ez abból adódhat, hogy a heterogén rendszerek nagyon érzékenyek a környezeti tényezőkre, a feldolgozás körülményeire, és a végleges tulajdonságokat nem csak a termodinamika, hanem a rendszer kinetikája is alapvetően befolyásolja.

Önmagában tehát a termodinamikán alapuló számítások elvégzésével nem lehet egy heterogén polimer rendszert pontosan leírni, szükséges a termoanalitikai vizsgálatok elvégzése is.

Munkánkat a TÁMOP 4.2.1.B-10/2/KONV-0001-2010 projekt támogatja.

Irodalom

Kim, W. N.; Burns, C. M.: Blends of polycarbonate and poly(methyl-metacrylate) and the determination of the polymer-polymer interaction parameter of two polymers = *Macromolecules*. 20. k. 1987. p. 1876-1882.

Kollár, M.; Zsoldos, G.: Investigating poly(vinylchloride)-polyethylene blends by thermal methods = *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2011. Doi: 10.1007/s10973-011-1939-1.

Small, P. A.: Some factors affecting the solubility of polymers = *Journal of Applied Chemistry*. 1953. DOI: 10.1002/jctb.5010030205.

Sombatsompop, N.; Sungsanit, N.; Thongpin, C.: Analysis of low-density polyethylene-g-poly(vinylchloride) copolymers formed in poly(vinyl chloride)/low-density polyethylene melt blends with gel permeation chromatography and solid-state ¹³C-NMR = *Journal of Applied Polymer Science*, 92. k. 2004. p. 3167–3172 .

Yang, D. H.; Yoon, G. H.; Shin, G. J.; Kim, S. H.; Rhee, J. M.; Khang, G.: Surface and chemical properties of surface-modified UHMWPE powder and mechanical and thermal properties of its impregnated PMMA bone cement = *Macromolecular Research*, 13. k. 2. sz. 2005. p. 120-127. doi:http://dx.doi.org/10.1163/1568562054798572