

Ćwiczenie: „Sporządzanie mieszanin polimerowych”

1 Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z podstawowymi pojęciami związanymi z problemami mieszalności materiałów polimerowych oraz z metodami mieszania tworzyw polimerowych..

2 Określenie podstawowych zagadnień

W obecnych czasach w przemyśle stosowane są różnorodne materiały polimerowe, które nie zawsze mają zadowalające właściwości. Dlatego nowe dostosowane do określonych wymogów odbiorców właściwości otrzymuje się przez fizyczną i chemiczną modyfikację polimerów, reaktywne przetwórstwo bądź sporządzanie kompozycji polimerowych. Pod pojęciem modyfikacji fizycznej rozumiemy zmianę struktury polimeru spowodowanej wymuszoną orientacją, zmieszaniem polimeru – matrycy z modyfikatorami tworzeniem kompleksów polimerowych, zmianę stopnia zdyspersgowania poszczególnych faz oraz zmianę budowy i rozmiarów stref międzyfazowych. Modyfikacja fizyczna obejmuje także zmianę oddziaływań międzycząsteczkowych na granicy faz w wyniku dodania promotorów mieszalności, które oddziałują na mikrostrukturę matrycy i często uczestniczą w reakcji z innymi składnikami mieszaniny. Dlatego też często trudno rozgraniczyć jest metodę fizyczną i chemiczną modyfikacji polimerów, gdzie chemiczna obejmuje kopolimeryzację blokową, statystyczną oraz szczepioną, jak i zmianę rozkładu ciężaru cząsteczkowego oraz budowy makrocząsteczek, sieciowaniem i tworzeniem wzajemnie przenikających się sieci.

Mieszaniny polimerowe można podzielić na mieszaniny fizyczne, kopolimery szczepione i blokowe oraz układy o wzajemnie przenikających się sieciach. Wspólną cechą wszystkich mieszanin polimerowych jest występowanie polimerowego ośrodka dyspersyjnego w którym rozproszone są pozostałe składniki.

Właściwości mieszanin polimerowych zależą od składu mieszaniny, sposobu jej wykonania oraz wzajemnego oddziaływania składników. Wszystkie te czynniki decydują o strukturze otrzymanej mieszaniny. W zależności od stopnia zdyspersgowania składników mieszaniny oraz od właściwości fizykochemicznych mogą powstać roztwory rzeczywiste lub układy koloidalne. Przyczynami niejednorodności właściwości mieszaniny polimerowej może być niemieszalność termodynamiczna oraz znaczna różnica lepkości, która blokuje możliwość uformowania jednorodnej struktury mieszaniny nawet w przypadku mieszalności termodynamicznej.

Termodynamiczną miarą mieszalności polimerów jest zmniejszenie energii swobodnej układu przy niezminionej jego objętości ($\Delta F < 0$), lub przy stałym ciśnieniu zmniejszenie entalpii swobodnej ($\Delta G_m < 0$). Stanowi to warunek konieczny, jednak dla uzyskania jednofazowej mieszaniny musi być spełniony następujący warunek:

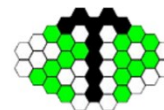
$$\left(\frac{d^2 \Delta G_m}{dx^2} \right)_{p,T} > 0$$

Gdzie x jest ułamkiem objętościowym składnika mieszaniny.

Zmian ΔG_m entalpii swobodnej układu określa się przez zmianę entalpii ΔH_m i entropii ΔS_m zgodnie z równaniem:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

Zmiana entropii układu będąca wynikiem zdyspersgowania w matrycy polimerowej innego składnika mieszaniny przyjmuje wartości dodatnie. Sprzyja to powstaniu roztworu, ale człon entropowy w temperaturze otoczenia jest niewielki. Większe znacznie dla mieszalności układów polimerowych ma entalpia. Zmiana entalpii jest uzależniona od oddziaływań składników mieszaniny. Jeśli podczas sporządzania mieszaniny bez doprowadzania energii z zewnątrz wydziela się ciepło, to takie polimery są mieszalne w pełnym zakresie stężeń. Dla większości polimerów efekt cieplny mieszania jest ujemny lub



bliski zeru.

Entalpia mieszania wyrażana jest za pomocą różnicy energii oddziaływań makrocząsteczek dwóch różnych polimerowych składników A i B w stosunku do energii oddziaływań pomiędzy makrocząsteczkami tych samych polimerów. W literaturze najczęściej spotykanym sposobem charakteryzacji oddziaływań międzycząsteczkowych są parametry rozpuszczalności Hildebranda (δ) lub współczynnik Flory'ego-Hugginsa (χ_{AB}):

$$\Delta H_m = V_m (\delta_A - \delta_B)^2 \psi_A \psi_B$$

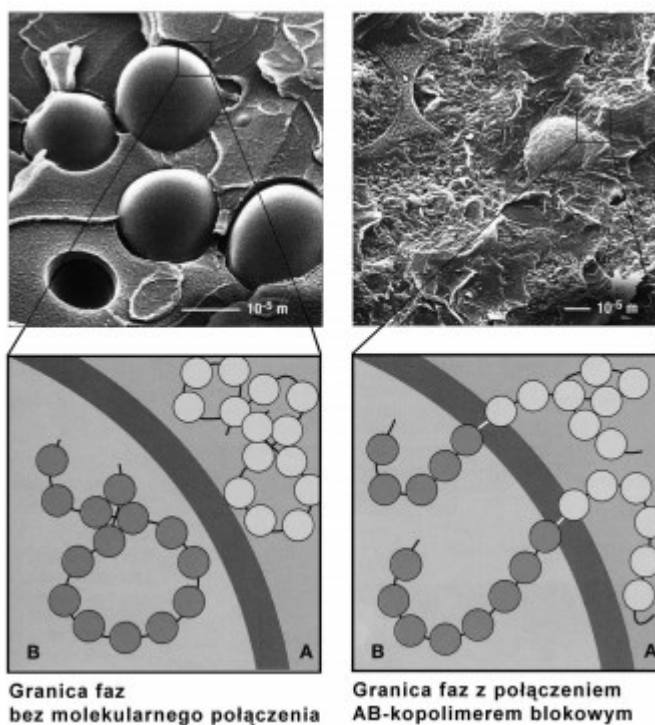
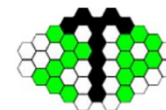
Lub

$$\Delta H_m = RT \psi_A \psi_B \chi_{AB}$$

gdzie: V_m – objętość mieszaniny, δ_A, δ_B – parametry rozpuszczalności składników mieszaniny, równe pierwiastkowi kwadratowemu z gęstości energii kohezji, ψ_A, ψ_B – ułamki objętościowe składników mieszaniny, χ_{AB} – parametr charakteryzujący entalpię oddziaływań składników mieszaniny, który można w przybliżeniu określić zależnością:

$$\chi_{AB} = \frac{V_r}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2$$

Dla spełnienia termodynamicznego warunku mieszalności określa się krytyczne parametry mieszaniny, których przekroczenie zawsze prowadzi do rozdziału faz. Krytyczny parametr oddziaływania powiązany jest także bezpośrednio z krytyczną temperaturą, której przekroczenie uniemożliwia uzyskanie jednorodnej mieszaniny. O całkowitej mieszalności polimerów można mówić gdy $\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2 \leq 0,7 - 1$ MJ/m², częściowa mieszalność występuje dla $\beta = 1-3$ MJ/m². Natomiast o braku mieszalności samorzutnej mówimy przy $\beta \geq 3$ MJ/m². Stabilność rozproszenia składników mieszaniny w matrycy polimerowej (niezależnie od tego, czy są one mieszalne czy nie) tłumaczy się wzrastaniem entropii układu, która zależy od szybkości dyfuzji składników mieszaniny. W układach polimerowych ze względu na znaczne lepkości procesy dyfuzyjne zachodzą dość wolno. Duża część polimerów jest termodynamicznie niemieszalna. Dlatego po mechanicznym zmieszaniu tworzą układy mikroheterogeniczne, co oznacza że w matrycy (ośrodku, fazie ciągłej) zdyspergowana jest, najczęściej w postaci drobnych cząstek (domen), druga faza polimerowa. Rozmiary i kształt domen nie są jednak stabilne. W stanie stopionym bez oddziaływań sił ścinających istnieje tendencja do separacji fazowej. Zjawisko takie zachodzi w procesach przetwórstwa podczas chłodzenia materiału. Zatem niemieszalne układy polimerowe są bardzo czułe na kolejne cykle przetwórcze. Aby otrzymać dobry materiał polimerowy, należy zadbać nie tylko o dobre zdyspergowanie jednego składnika w drugim, ale także o ustabilizowanie tego stopnia dyspersji. Jednym ze sposobów stabilizacji struktury fazowej jest poprawa oddziaływań międzycząsteczkowych, które można uzyskać przez: wykonywanie kompozycji polimerowych ze składników małowcząsteczkowych czynnych międzyfazowo, dodatek trzeciego składnika polimerowego utrudniającego proces wymiany masy w stopionym układzie, tworzenie chemicznych połączeń międzyfazowych w procesie technologicznym, tworzenie wzajemnie przenikających się sieci. Di- i triblokowe kopolimery znalazły szerokie zastosowanie jako kompatybilizatory, gdzie każdy z bloków wykazuje dobrą mieszalność z innym składnikiem układu (Rysunek 1). Dochodzi do zwiększenia się udziału łańcuchów przenikających z jednej fazy do drugiej, które wchodzą także w skład stosunkowo stabilnej fazy pośredniej. Innym sposobem otrzymywania kompatybilizatorów jest częściowe szczepienie jednego składnika na drugim, często prowadzone w trakcie procesu mieszania (in-situ).



Rysunek 1. Model rozmieszczenia łańcuchów polimerowych na granicy faz.

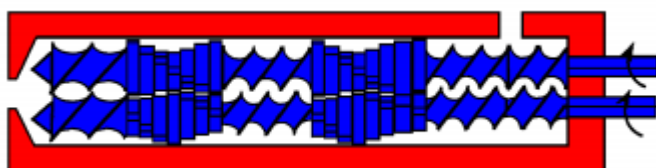
Chemiczna reakcja wymiany pomiędzy makrocząsteczkami różnych polimerów wchodzących w skład mieszaniny mogą prowadzić nawet do otrzymywania statystycznych kopolimerów multiblokowych. Odmianą takiej modyfikacji jest częściowa reakcja pomiędzy końcami różnych łańcuchów polimerowych (endlinking). Jednym z przykładów stabilizacji struktury fazowej na skutek oddziaływań międzycząsteczkowych są kopolimery blokowe. W wyniku chemicznego powiązania pomiędzy segmentami kopolimeru i wytworzonymi z nich mikrofazami, tworzą one układy polimerowe charakteryzujące się dużą stabilnością struktury przy powtarzających się cyklach przetwórczych. Stopień separacji fazowej i rozmiar domen zależy przede wszystkim od rodzaju, długości i udziału poszczególnych segmentów w kopolimerze, natomiast stosunkowo mało zależy od warunków technologicznych chłodzenia lub stapiania.

3 Metody

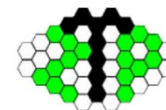
Istnieje wiele sposobów sporządzania mieszanin polimerowych, najbardziej rozpowszechnione jest mieszanie polimerów w stanie stałym powyżej temperatury plastyczności. Ze względu na specyfikę prowadzonego procesu. Mieszanie w stanie plastycznym można prowadzić metodami ciągłymi i okresowymi.

3.1 Metoda ciągła sporządzania mieszanin polimerowych w stanie plastycznym

Wiele mieszanin polimerowych ze względu na konieczność zapewnienia dużych sił ścinających w ciągu krótkiego czasu w celu otrzymaniażądanego rozkładu fazowego układu stosuje się wylączarki mieszające (Rysunek 2).



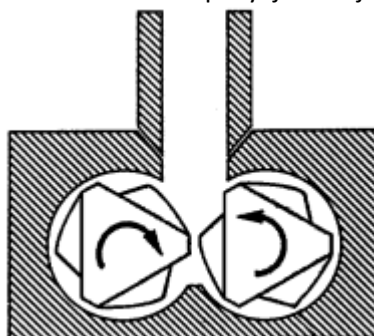
Rysunek 2. Schemat wylączarki dwuślimakowej.



Wytłaczarki mieszające służą między innymi do mieszania plastomerów. Zwykle są to wytłaczarki z odpowiednio ukształtowanymi ślimakami a czasami także z profilowanym cylindrem. Zazwyczaj wzdłuż ślimaka rozróżnia się następujące strefy: zasilania, uplastyczniania, mieszania, odpowietrzania i generacji ciśnienia. Efektywność procesu mieszania w wytłaczarce zwiększy się gdy zwiększymy długość ślimaka, zmniejszymy głębokość kanału ślimaka a zwiększymy prześwit pomiędzy zwojem ślimaka a cylindrem. Na poprawę efektywności mieszania ma także wpływ zwiększenie oporów w głowicy oraz zwiększenie prędkości obrotowej ślimaka. W celu zwiększenia intensywności mieszania stosuje się specjalne ślimaki zaopatrzone w elementy konstrukcyjne, które intensyfikują ścinanie i homogenizowanie mieszaniny. Wykonanie kompozycji z udziałem wytłaczarki można podzielić na etapy: przygotowanie składników mieszaniny w stanie sypkim lub płynnym, homogenizowanie składników mieszaniny wraz z dodatkami, formowanie tyłki i granulowanie. Podczas operacji technologicznych należy ustalić takie parametry prowadzenia procesu mieszania aby nie doszło do degradacji makrocząsteczek polimerów oraz zminimalizować rozkład termiczny niestabilnych składników kompozycji a także prawidłowo zdyspergować składniki mieszaniny i optymalnie zhomogenizować. Do realizacji procesu sporządzania mieszanin polimerowych w sposób ciągły można użyć wytłaczarki jedno- lub dwu ślimakowej. Wytłaczarki dwuślimakowe w porównaniu z jednoślimakowymi mają następujące zalety: łatwiejsze pobieranie surowców, krótszy czas mieszania, lepsza regulacja temperatury plastycznego wsadu, duże i łatwo regulowane naprężenia ścinające, samoczyszczenie. Wadami są natomiast większy koszt zakupu i eksploatacji.

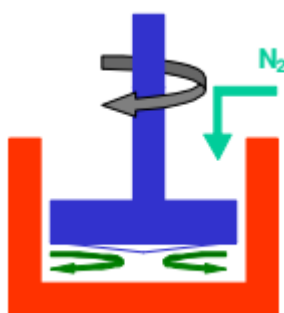
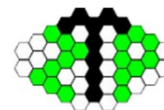
3.2 Metoda okresowa sporządzania mieszanin polimerowych w stanie uplastycznionym

Bazując na podstawach procesów technologicznych sporządzania mieszanek gumowych do sporządzania mieszanek polimerowych z plastomerów stosuje się podobne techniki. Często wykorzystywanym mieszalnikiem jest mieszalnik zamknięty, składający się z komory (Rysunek 3) z dwoma rotorami (gniotownikami) zamkniętej od góry stemplem poprawiającym efektywność mieszania. Dla ograniczenia procesów oksydacji składników kompozycji stosuje się atmosferę ochronną.



Rysunek 3. Schemat mieszalnika z rotorami.

Kształt i rozmiar rotorów decydują o wartościach sił ścinających oraz o intensywności przenikania się potoków wsadu wędrujących wewnątrz komory. Optymalny stopień wypełnienia komory, temperatura jak i sama szybkość dyspergowania jednego polimeru w drugim zależą od warunków prowadzonego procesu mieszania jak i od konstrukcji mieszalnika. W pracach laboratoryjnych w celu zminimalizowania poniesionych nakładów materiałowych mieszaniny polimerowe można wykonywać w układzie mieszającym płytka-stożek (Rysunek 4). Termostatowana komora mieszania wraz z wirującym stożkiem tworzą układ uplastyczniający. Intensywność procesu mieszania jak i jakość mieszaniki polimerowej jest zależna od prędkości obrotowej stożka jak i czasu przebywania wsadu w układzie mieszającym.



Rysunek 4. Schemat mieszalnika płytka-stożek.

Dla zmniejszenia skutków oksydacji stosuje się atmosferę ochronną.

4 Wykonanie mieszanek

Ćwiczenie obejmuje wykonanie dwuskładnikowej mieszaniny polimerowej na bazie niemieszalnych polimerów. Ćwiczenie składa się z następujących etapów: przygotowanie i zmieszanie składników mieszanki (dla mieszalnika zamkniętego około 50g masy całkowitej wsadu, dla mieszalnika płytka-stożek 10g), dobranie parametrów procesu mieszania, wykonanie mieszanki, wykonanie próbek do badań i poddanie ich dalszej analizie.

5 Literatura

1. Rostaniec Z., Układy polimerowe o właściwościach elastotermoplastycznych, Prace naukowe Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1993
2. Jurkowski B., Jurkowska B., Sporządzanie kompozycji polimerowych. Elementy teorii i praktyki, WNT Warszawa 1995