

Marek GAŚIOREK, Stefan JERZYNIAK *

UKŁAD POLIMER – ADDYTYW NISKOCZĄSTECZKOWY JAKO POTENCJALNA BAZA DLA MATRYC POLIMEROWYCH SPECJALNEGO PRZEZNACZENIA

Streszczenie

Stosując metodę wylewania z roztworu oraz termiczną homogenizację uzyskano układy dwuskładnikowe typu: poliamid-12/kwas salicylowy. Zbadano zachowanie się quasi-podwójnego systemu: poliamid-12/kwas salicylowy podczas jego topnienia. Stwierdzono, że sublimacja kwasu salicylowego z układu poliamid-12/kwas salicylowy prowadzi do polimerowej, porowatej matrycy, opartej na poliamidzie-12

1. WSTĘP

Nieustanny rozwój techniki powoduje ciągle zapotrzebowanie na różnorodne, nowe materiały, charakteryzujące się ciekawymi i cennymi właściwościami. Należą do nich bezsprzecznie materiały elektretowe i piezoelektryczne. Wiadomo, że niektóre polimery (PVDF, PA-11) jak i układy polimerowo-ceramiczne (PET-PVDF/PZT, PET-PU/PZT) cechują się dobrymi właściwościami elektretowo-piezoelektrycznymi. Szczególnie interesującymi wydają się być polimerowe układy laminatowe lub kompozyty polimerowo-ceramiczne, oparte na takich polimerach jak: politereftalan etylenowy (PET), polifluorek winylidenu (PVDF), poliamid-11 (PA-11), poliamid-9 (PA-9), poliuretan (PU), polimetakrylan metylu (PMMA) oraz zawierające znaną ceramikę ferroelektryczną: cyrkoniano-tytanian ołowiu (PZT) [B. Hilczer (1992), G. A. Łuszczajkin (1984), E. W. Jacobs (1984), K. Mazur (1991), S. Jerzyniak (1995), M. Gaśiorek (1995, 1999)]. Kompozyty charakteryzują się pożądanymi właściwościami wtedy, gdy dokona się prawidłowego wyboru ich składników (jakościowego i ilościowego) oraz uzyska się właściwe połączenie wybranych faz [C. S. Lynch (1993), J. Kulek (1995)]. Często udaje się pogodzić dość odległe cechy, np. wysoką aktywność piezoelektryczną i stosunkowo niską gęstość materiału stosując odpowiednią ceramikę ferroelektryczną w specjalnej matrycy polimerowej [Bai Wei (1994)]. Matryca polimerowa może być wypełniona również fazą polimeru ferroelektrycznego, a także sama może posiadać właściwości ferroelektryczne. Układy takie, po procesie polaryzacji, gromadzą ładunek

elektryczny, w tym także na granicach poszczególnych faz. Wielkość i trwałość stanu spolaryzowania takich układów zależą m.in. od rodzaju i grubości stykających się warstw oraz ich wzajemnego, przestrzennego usytuowania, a także od ich właściwości elektrycznych. Można sądzić, iż wpływając na strukturę i morfologię matrycy polimerowej, można będzie wpływać na właściwości elektryczne i sprężyste takich kompozytów.

Zupełnie innym rodzajem materiałów są układy charakteryzujące się selektywnymi zdolnościami sorpcyjnymi (np. sita molekularne), które po odpowiedniej modyfikacji fizykochemicznej mogą dodatkowo wykazywać specyficzną aktywność katalityczną [R. B. Anderson (1968), D. W. Breck (1974), N. G. Polanski (1974)]. Wydaje się, iż podstawą do wytwarzania takich sorpcyjno-katalitycznych materiałów mogą być układy polimerowe w postaci specjalnych matryc, które winny charakteryzować się odpowiednią porowatością oraz powierzchnią, na której można w sposób trwały osadzić substancje chemiczne pełniące rolę aktywnych i selektywnych centrów katalitycznych.

Zarówno w przypadku materiałów elektretowo-piezoelektrycznych, jak i materiałów sorpcyjno-katalitycznych matrycę polimerową powinien tworzyć polimer o dobrych właściwościach mechanicznych i termicznych. Wydaje się, że założenia te spełnia poliamid-12. Polimer ten topi się w stosunkowo wąskim przedziale temperaturowym 20-25 K, przy czym maksimum na krzywej topnienia, w zależności od stopnia krystaliczności, można zaobserwować nawet powyżej 473K [S. Gogolewski (1980)]. Poliamid-12 jest polimerem polarnym, dającym się rozpuszczać w takich polarnych rozpuszczalnikach jak kwas mrówkowy, czy też dwumetyloformamid, co w znacznym stopniu ułatwia preparatykę kompozytów zawierających ten polimer. Ponadto cechuje się on bardzo małą zdolnością do pochłaniania wilgoci, co jest pozytywną cechą z uwagi na stabilność ładunku elektrycznego, gromadzonego w kompozytach zawierających poliamid-12. Wydaje się, iż uzyskanie matrycy polimerowej opartej na tym polimerze będzie możliwe, jeśli przygotuje się układ poliamid-12/addytyw niskocząsteczkowy, z którego następnie usunie się substancję niskocząsteczkową. Według danych literaturowych, znane są tego typu dwuskładnikowe układy polimer/addytyw niskocząsteczkowy, charakteryzujące się nawet obecnością fazy eutektycznej, z których po usunięciu substancji niskocząsteczkowej otrzymywano wysoce porowaty materiał polimerowy. Jego morfologia w znacznym stopniu zależała od składu ilościowego układu wyjściowego [R.J.M.Zwiers (1983), C.C.Gryte (1979)]. Rolę addytywu niskocząsteczkowego zwykle spełniała substancja organiczna, wykazująca znaczną zdolność do sublimacji. W naszych badaniach postanowiono zastosować kwas salicylowy. Opierając się na publikacjach światowych ośrodków naukowych, oraz wynikach prac własnych przyjęto, iż celem niniejszej pracy będzie:

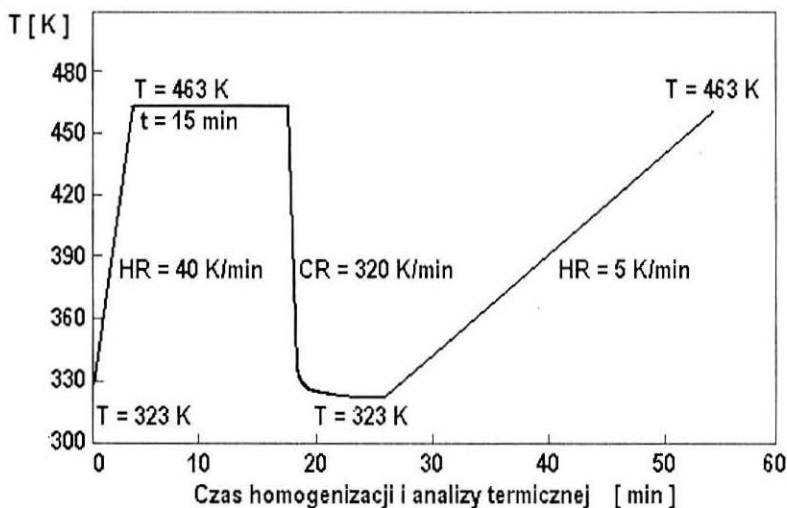
- poszukanie sposobu otrzymywania możliwie jednorodnych fizycznie układów poliamid-12/kwas salicylowy,
- zbadanie mieszanin: poliamid-12/kwas salicylowy pod względem ewentualnego powstawania układu pseudoeutektycznego,
- sprawdzenie możliwości usuwania addytywu niskocząsteczkowego z układu: poliamid-12/kwas salicylowy.

2. WARUNKI EKSPERYMENTU

Mieszanki poliamidu-12 i kwasu salicylowego przygotowywano w oparciu o następujące materiały:

- handlowy, granulowany poliamid-12 (PA-12) produkowany przez firmę Chemische Werke Hüls A.G., RFN,
- kwas salicylowy cz.d.a. (KS) produkowany przez firmę Int.Eng.Ltd., Anglia.

Odpowiednie ilości PA-12 i KS rozpuszczano w 99,7 % wag. cz.d.a. kwasie mrówkowym w taki sposób, by 100 cm³ uzyskanego roztworu zawierało łącznie 300 mg rozpuszczonych substancji. Tak otrzymane roztwory wylewano do krystalizatorów i pozostawiano do odparowania w temperaturze pokojowej. W ten sposób uzyskano mieszanki PA-12/KS, które zawierały zmienną ilość poliamidu-12 w stosunku do kwasu salicylowego (od 12,5 % wag. do 88,2 % wag. PA-12). Mieszanki te proszkowano, odważano w odpowiednich ilościach i umieszczano w specjalnych naczyniach aluminiowych, wytrzymujących podwyższone ciśnienie par sublimatu.



Rys.1. Zmiany temperatury próbki PA-12/KS podczas jej homogenizacji i analizy metodą DSC.

Otrzymane preparaty PA-12/KS homogenizowano i analizowano przy pomocy różnicowego mikrokalorymetru dynamicznego DSC-2 firmy Perkin-Elmer w następujących warunkach (rys.1):

- homogenizacja: ogrzewanie preparatu z szybkością $HR = 40 \text{ K/min}$ od temperatury 323 K do 463 K w celu jej stopienia, wygrzewanie stopu w temperaturze 463 K w ciągu 15 min., schładzanie stopu do temperatury 323 K z szybkością $CR = 320 \text{ K/min}$,

- analiza termiczna (rejestracja endoterm topnienia): temperaturę próbki podnoszono z szybkością $HR = 5 \text{ K/min}$ w przedziale $323 - 463 \text{ K}$, przy czułości DSC równej $8,38 \text{ mJ/s}$. Wzorcem, względem którego określano położenie maksimumów temperaturowych na krzywych topnienia był ind, którego temperatura topnienia wynosiła $429,79 \text{ K}$.

W celu usunięcia addytywu niskocząsteczkowego tzn. kwasu salicylowego z matrycy polimerowej PA-12, preparaty PA-12/KS przemywano acetonem ekstrahując większość kwasu salicylowego, a następnie wygrzewano w układzie próżniowym 3 godziny, w temperaturze 363 K , pod zmniejszonym ciśnieniem ($p=1,33 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$).

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Wstępne badania dotyczące preparatyki mieszanin polimerów z addytywami niskocząsteczkowymi wykazały, że takie polimery jak poliamid-12 i poliamid-6 tworzą z niektórymi związkami organicznymi (kwas salicyłowy, antracen, 1,3,5-trójbromobenzen i inne) układy, z których różnymi sposobami można usunąć substancję niskocząsteczkową i w efekcie końcowym uzyskać matrycę polimerową. Ostatecznie, ze względów przedstawionych we wstępie zdecydowano się na dokładniejsze przebadanie układu PA-12/KS. Poliamid-12 w porównaniu z poliamidem-6 jest polimerem wystarczająco stabilnym termicznie oraz charakteryzującym się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi. Ponadto PA-12, przeciwnie niż PA-6, absorbuje wodę (wilgoć) jedynie w śladowych ilościach, co jest bardzo istotne, jeśli zakłada się wykorzystanie matrycy PA-12 do otrzymywania trwałych i stabilnych elektretów.

Mieszaniny PA-12/KS, których preparatykę ograniczono początkowo do ich wylewania z roztworu kwasu mrówkowego, nie charakteryzowały się wysoką jednorodnością. W zależności od stosunku ilościowego PA-12 do KS można było zaobserwować płytki polimerowe i zespoły krystaliczne kwasu salicylowego. Stąd konieczność dokładnego proszkowania uzyskanych mieszanin w młynku kulowym i dalszej ich homogenizacji na drodze stapiania. Topienie próbek i ich dalszą analizę termiczną prowadzono techniką DSC, przy czym zastosowano specjalne naczynka aluminiowe, wytrzymujące wzrastające ciśnienie par sublimującego kwasu salicylowego w miarę wzrostu temperatury. Krzywe DSC charakteryzowały się zwykle dwoma "rozmytymi" maksimumami endotermicznymi. Jedynie w przypadku próbki czystego kwasu salicylowego, oraz dla mieszanin PA-12/KS, które charakteryzowały się niewielką zawartością poliamidu-12, zaobserwowano względnie „ostre” maksima endotermiczne odpowiadające procesowi topnienia addytywu niskocząsteczkowego. Położenie maksimum oraz temperaturowy przedział topnienia danej fazy uzależnione były od składu ilościowego mieszaniny PA-12/KS. Wartości temperaturowe przy których, na krzywych topnienia występują poszczególne maksima endotermiczne (T_m) przedstawiono w tabeli (Tab.1). Dane te zebrano dla różnych próbek PA-12/KS, charakteryzujących się różną zawartością fazy polimerowej w stosunku do zawartości fazy addytywu niskocząsteczkowego, a zatem i zmiennymi wartościami ułamka wagowego poliamidu-12 (X_{PA-12}).

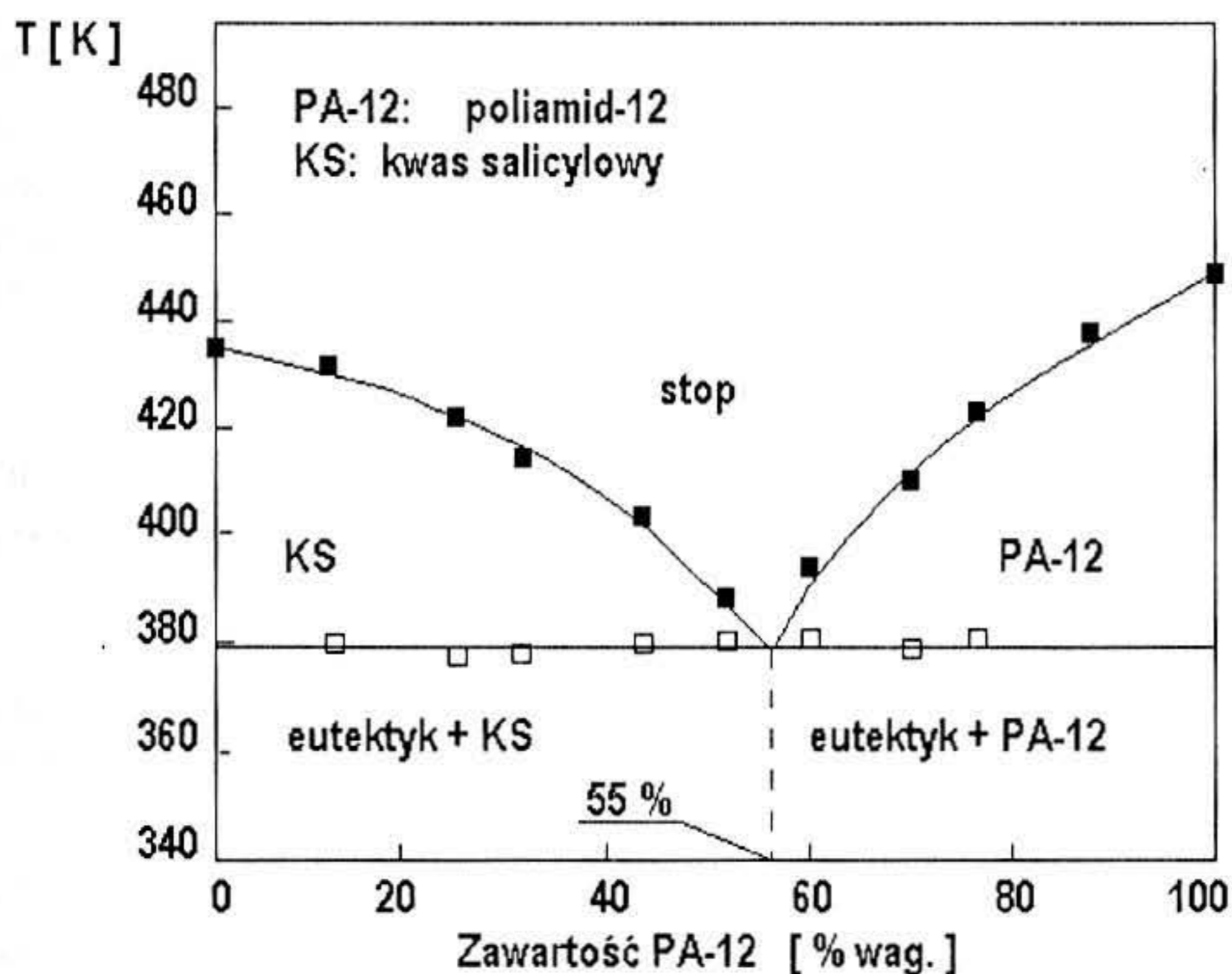
Okazało się, iż podczas topnienia dwuskładnikowego układu PA-12/KS, (dla dowolnej zawartości PA-12 w układzie PA-12/KS) niżej położone maksimum endotermiczne

oscylowało w przedziale 376 - 481 K. Maksimum endotermiczne położone wyżej, w miarę wzrostu zawartości PA-12, początkowo przesunęło się w stronę niższych temperatur, a następnie w stronę temperatur wyższych. Maksimum to mieściło się między temperaturą topnienia kwasu salicylowego ($T_m=434,5\text{K}$), a temperaturą topnienia czystego PA-12 ($T_m=448,0\text{K}$).

TABELA 1.

Maksima endotermiczne (T_m) dla preparatów PA-12/KS
o różnej zawartości PA-12

$X_{\text{PA-12}}$	PA-12 T_m [K]	eutektyk T_m [K]	Ks T_m [K]
0,000	-	-	434,5
0,125	-	380,0	431,0
0,250	-	376,0	421,0
0,309	-	377,0	416,0
0,420	-	380,0	406,0
0,508	-	380,5	388,0
0,600	394,0	381,0	-
0,697	410,5	379,0	-
0,784	422,0	381,0	-
0,882	439,0	śląd	-
1,000	448,0	-	-



Rys.2. Diagram fazowy dla układu PA-12/KS.

Na rys. 2. przedstawiono graficznie położenia w/w maksimów endotermicznych w zależności od zawartości PA-12 w układzie PA-12/KS. Z analizy diagramu wynika

wyraźnie, iż mieszanina PA-12/KS tworzy układ quasi-eutektyczny, którego skład to 55 % wag. poliamidu-12 i 45 % wag. kwasu salicylowego. Eutektyk PA-12/KS osiąga maksimum na krzywej topnienia przy wartości 379 K. W przypadku gdy zawartość PA-12 jest niższa niż 55 % wag., eutektyk sąsiaduje z fazą kwasu salicylowego, którego temperatura topnienia rośnie w miarę spadku zawartości PA-12. Jeśli jednak zawartość PA-12 przewyższa 55 % wag., eutektyk współlistnieje z fazą poliamidu-12, którego temperatura topnienia rośnie w miarę wzrostu zawartości PA-12.

Wiadomo, że zastosowany w niniejszej pracy kwas salicylowy, pełniący rolę addytywu niskocząsteczkowego, charakteryzuje się dużą skłonnością do sublimacji i dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych. W celu usunięcia kwasu salicylowego z układu PA-12/KS zastosowano ekstrakcję acetonem oraz dodatkowo wygrzewanie w podwyższonej temperaturze i pod zmniejszonym ciśnieniem. Okazało się, iż ubytek masy tak potraktowanych próbek był bardzo zbliżony do wartości wynikających z zawartości kwasu salicylowego w preparatach PA-12/KS. A zatem można sądzić, że po przeprowadzeniu operacji mających na celu usunięcie kwasu salicylowego, faza poliamidu-12 pozostaje w postaci matrycy polimerowej. Można przypuszczać, że morfologia i struktura takiej matrycy silnie uzależniona będzie od składu ilościowego wyjściowego układu PA-12/KS. Wiadomo bowiem, iż w mieszaninach PA-12/KS, w których zawartość PA-12 nie przewyższa 55 % wag., poliamid-12 wchodzi w skład fazy eutektycznej. Jeśli jednak zawartość PA-12 przewyższa 55 % wag., poliamid-12 występuje w ramach fazy eutektycznej oraz współlistniejącej z nią czystej fazy polimerowej. Wybór odpowiedniej zawartości poliamidu-12 w wyjściowej mieszaninie PA-12/KS pozwoli zatem na uzyskanie dwuskładnikowego układu, w którym zawartość fazy eutektycznej będzie można dość łatwo zaprogramować. Ostatecznie wydaje się więc, że decydując o składzie ilościowym wyjściowego układu PA-12/KS będzie można wpływać na strukturę i morfologię matrycy polimerowej PA-12. Przypuszczenie to znalazło już potwierdzenie eksperymentalne w przypadku innych układów np. mieszaniny kwasu polimlekowego i sześciometylobenzenu [R. J. M. Zwiers (1983)]. Analizując powyższe dane, oraz uwzględniając doniesienia literaturowe [B. Hilczer (1992), R. J. M. Zwiers (1983), C. C. Gryte (1979)] można wyciągnąć następujące wnioski:

- substancja niskocząsteczkowa jaką jest kwas salicylowy może utworzyć w połączeniu z substancją makromolekularną taką jak poliamid-12 względnie jednorodną fizycznie mieszaninę, której stopień homogenizacji zależy w dużej mierze od odpowiednio przeprowadzonej preparatyki (wylewanie z roztworu polimerowego, homogenizacja termiczna itp.),
- mieszanina poliamidu-12 i kwasu salicylowego tworzy układ quasi-eutektyczny, który topi się w temperaturze 379 K, przy czym układ ten zawiera 55 % wag. poliamidu-12 i 45 % wag. kwasu salicylowego,
- usunięcie kwasu salicylowego z układu PA-12/KS (ekstrakcja acetonem, sublimacja pod zmniejszonym ciśnieniem) umożliwia uzyskanie matrycy polimerowej. Dane literaturowe skłaniają do przypuszczenia, iż tak uzyskana matryca polimerowa może być podstawą do preparatyki układów typu: PA-12/PVDF lub PA-12/PZT, charakteryzujących się dobrymi właściwościami elektretowo-piezoelektrycznymi. Wydaje się również, że w/w matryca poliamidowa, dysponując

odpowiednią porowatością i dobrymi właściwościami mechaniczno-termicznymi, może stanowić po odpowiednich modyfikacjach bazę do wytwarzania selektywnych sorbentów, a nawet specyficznym działającym katalizatorów.

4. LITERATURA

- [1] ANDERSON R.B.: *Experimental methods in catalytic research.*, Academic Press, New York, London (1968).
- [2] BAI WEI, Yang Daben.: *Ferroelectrics.*, 157, (1-4),427 (1994).
- [3] BRECK D.W.: *Zeolite molecular sieves.*, Wiley-Interscience Publ., New York, London, Sydney, Toronto (1974).
- [4] GAŚSIOREK M., Jerzyniak S.: *Zesz. Nauk. WSIInż.*, Zielona Góra, Ser.Fiz.Chem., 106,(6-7),73 (1994).
- [5] GAŚSIOREK M., Jerzyniak S.: Patent RP nr 178558 (2000) 11605 (1999).
- [6] GOGOLEWSKI S., Czerniawska K., Gaśsiorek M.: *Coll.Polym.Sci.*,258,1130 (1980).
- [7] GRYTE C.C., Berghmans H., Smets G.: *J. Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, 17,1295 (1979).
- [8] HILCZER B., Małecki J.: *Elektrety i piezopolimery*, PWN, Warszawa (1992).
- [9] JACOBS E.W., Hicks J.C.: *Appl. Phys. Lett.*, 44, 402 (1984).
- [10] JERZYNIAK S., Gaśsiorek M.: *Zesz. Nauk. WSIInż.*, Zielona Góra, Ser.Fiz.Chem., 109, (8),23 (1995).
- [11] KUŁEK J., Hilczer B., Kamba S., Petzelt J.: *J. Acta. Polym.*, 46,(2),152 (1995).
- [12] LYNCH C.S.: *Ferroelectrics.*,150,(3-4),331 (1993).
- [13] ŁUSZCZEJKIN G.A.: *Polimiernyje elektrety*, Izd. Chimija, Moskwa (1984).
- [14] MAZUR K.: *Proc. 7-th Int.Symp.Electrets.*, Berlin, pp 512-517 (1991).
- [15] POLANSKI N.G.: *Kataliz jonitami.*, Izd.Chimija., Moskwa (1973).
- [16] ZWIERS R.J.M., Gogolewski S., Pennings A.J.: *Polymer.*, 24,167 (1983).