

# Smeri razvoja na področju polimernih materialov

## Advances in Polymer Materials

Tatjana Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

*Polimerni materiali so iz začetnih, manj kvalitetnih polimernih materialov za široko potrošnjo preko inženirskih in posebnih polimernih materialov, ki so imeli predvsem namen nadomestiti klasične embalažne in konstrukcijske materiale, prerasli v obdobje ustvarjanja popolnoma novih materialov s svojimi lastnostmi. Materiali s posebnimi optičnimi, električnimi in magnetnimi lastnostmi so postali nenadomestljivi v elektronski in električni industriji ter tehnologijah, ki bazirajo na optičnih metodah. Tekoča kristalnost omogoča izdelavo posebno kvalitetnih vlaken. Supramolekularna polimerna kemija izkorišča poti narave za sintezo kompleksnih molekularnih skupkov, ki so sposobni vnaprej predvidenih funkcij.*

*Ključne besede: inženirski polimerni materiali, visokomodularna polimerna vlakna, tekoče kristalni polimeri, polimeri s posebnimi optičnimi, električnimi in magnetnimi lastnostmi, supramolekularna arhitektura.*

*Polymer materials have been developed from lower quality commodity materials over engineering and specialty polymer materials used as a replacement for traditional packing and construction materials to the recent creation of entirely new materials with specific properties. The materials with unconventional optical, electrical and magnetic properties have become irreplaceable in electronics and in technologies that rely on optical methods. The liquid crystallinity enables the manufacture of high modular fibres. Supramolecular polymer chemistry imitates the ways of the nature to create organized molecular entities of high complexity which can be used as molecular devices.*

*Key words: engineering polymer materials, high modulus polymer fibres, liquid crystalline polymers, polymers with unconventional optical, electrical and magnetic properties, supramolecular architecture.*

### 1 Uvod

Naravni polimerni materiali, t.j. razne smole in naravni kavčuk, so poznani in se uporabljajo že več stoletij. Tudi nekateri sintetični polimeri ali modificirani naravni polimeri so bili odkriti, ne pa komercialno uporabljeni, že v prejšnjem stoletju. Fizikalne osnove polimerne kemije sta v letih 1920 do 30 postavila Stauminger in Carothers in s tem sprožila pravi plaz odkritij novih polimerov. Komercialni razvoj je pospešila druga svetovna vojna in po njej se je razcvetela uporaba polimernih materialov na vseh področjih človekovega ustvarjanja in življenja in ga tudi spremenila. Najprej so začeli uporabljati cenejše materiale z manjšimi zahtevami glede lastnosti, predvsem kot nadomestilo za naravne materiale. Kasneje pa so bili komercializirani tudi t.i. inženirski in posebni polimerni materiali z visokimi tehnično uporabnimi lastnostmi, delno kot nadomestni materiali, delno pa kot novi nepogrešljivi in nenadomestljivi tehnični materiali s popolnoma novimi lastnostmi. Prodor polimernih materialov je

pogojen z nizko ceno, lahko predelavo, širokimi možnostmi pri oblikovanju, velikim razmerjem med trdnostjo in težo, odpornostjo proti koroziji in lahkoto obarvanja. Problemi pri komercializaciji pa so dolg zamik med odkritjem in uporabo, kar zahteva velike začetne stroške v razmerju z lastnostmi, včasih pomanjkanje katere od zahtevanih uporabnih lastnosti, ki jo je potrebno izboljšati z dodatnimi raziskavami, zaradi velike konkurence podobnih materialov negotovost pri uveljavitvi na trgu. Danes je na trgu več kot 50 različnih polimerov z znanimi uporabnimi lastnostmi. Te polimere pa lahko v skoro neomejenem obsegu mešamo z barvili in pigmenti, ojačevali, antioksidanti, zaviralci gorenja, modifikatorji za izboljšanje udarne trdnosti, omejeno pa med seboj, ter s tem ustvarimo nove materiale, ki odgovarjajo najrazličnejšim zahtevam oz. potrebam industrije.

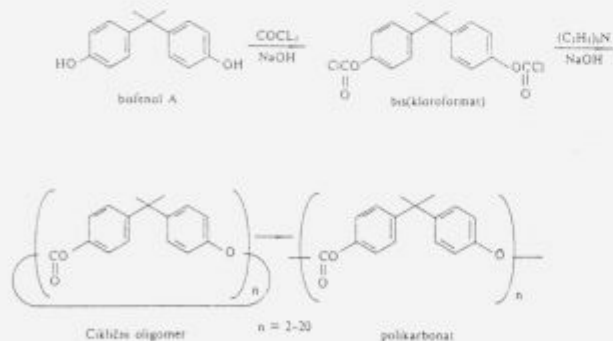
Za tehnično uporabo so polimeri za široko potrošnjo, ki se uporabljajo predvsem za embalažo in manj zahtevne izdelke, manj zanimivi. Pomembni so predvsem inženirski in posebni polimeri. Po ceni izmed številnih definicij v

literaturi so to plastomeri, ki obdržijo dimenzijsko stabilnost in večino mehanskih lastnosti nad 100°C in pod 0°C in jih predelujemo z injekcijskimi in ekstruzijskimi postopki. Ta definicija zajema polimerne materiale, ki jih lahko oblikujemo v funkcionalne dele, ki lahko nosijo obremenitve, so odporni proti obrabi in spremembam temperature okolice ter nadomeščajo tradicionalne inženirske materiale les, kovine, steklo in keramiko. Prednost polimernih materialov je, da iz njih lahko z eno hitro in enostavno operacijo (npr. brizganje) v zelo kratkem času izdelamo dele najzaprtenejših oblik. Poleg tega gibljivih delov kot zobnikov, glavnikov, zagozd in drugih komponent ni potrebno mazati. K inženirskim materialom nekateri, predvsem starejši avtorji prištevajo tudi nekatere duromere. Vendar pa gre razvoj v smeri uporabe plastomerov, ki jih je mogoče enostavneje predelovati in reciklirati.

## 2 Polimerizacija makrocikličnih oligomerov

Termične in mehanske lastnosti polimerov izboljšamo z vgradnjo aromatskih struktur v polimerno verigo. Pri tem zvišamo temperaturo tališča in/ali temperaturo steklastega prehoda. Takih polimerov ni več mogoče predelovati z običajnimi postopki brizganja, ker je temperatura, potrebna za predelavo, že v območju termičnega razkroja. Problem je uspelo rešiti s spremembo mehanizma polimerizacije, stopenjsko polimerizacijo nadomestimo s polimerizacijo z odpiranjem obroča oligomerov, ali pri polimerih z ustrezno strukturo z izrabo tekoče kristalne mezofaze.

Polimerizacija z odpiranjem obroča je mehanizem, ki se že dalj časa uporablja za sintezo nekaterih polimerov, npr. poliamidov, poliestrov, polietrov, silikonov. V zadnjem času pa so to metodo uspešno uporabili tudi za polimerizacijo cikličnih oligomerov z 20 do 60 monomernimi enotami<sup>1,2</sup>. Metoda je bila najprej razvita za sintezo polikarbonatov.



Slika 1: Sinteza polikarbonata preko cikličnih oligomerov<sup>2</sup>.

Figure 1: Synthesis of a polycarbonate via cyclic oligomers<sup>2</sup>.

Jedro problema je v sintezi mešanice cikličnih oligomerov z dovolj nizkim tališčem. Mešanica ima namreč precej nižje tališče kot čisti trimer ali tetramer. Polimerizacijo sprožimo z anionskimi iniciatorji. Reakcija ni eksotermna in je uravnavana s porastom entropije. V ravnotežni zmesi je le malo oligomerov, zato je porazdelitev molske mase polimera ozka in se približuje 2. Reakcija je hitra, zato v praksi

oligomere lahko polimeriziramo po RIM (reakcijsko injekcijsko brizganje) postopku ali z oligomeri impregniramo vlakna, oz. tkanino, za izdelavo laminatov. Postopek je bil do sedaj uporabljen še za sintezo cikličnih aromatskih estrov, eter in tioeter imidov, sulfonov, ketonov.

## 3 Visokomodularna polimerna vlakna

Poseben razred tehnično zelo uporabnih polimernih materialov so polimeri z visokim modulom v obliki vlaken. To so močno anizotropni polimeri, kjer visok modul dosežemo z molekularno orientacijo. Lastnosti pravokotno na molekularno os pa so nekaj velikostnih redov slabše kot v njeni smeri, kar se odraža v slabših stisljivostnih in/ali strižnih lastnostih. To pomanjkljivost odpravimo s formiranjem kompozitov.

Natezni modul polimerov je odvisen od vrste faktorjev: kemijske sestave in vezi v verigi, konformacije verige, orientacije verige z ozirom na os meritve, gostote zlaganja molekularnih verig v trdnem stanju. Za dani polimer pomeni kristalna struktura največjo gostoto zlaganja.

Toga oz. paličasta struktura molekularne verige poviša natezni modul. Take molekule namreč lažje orientiramo in povečamo gostoto molekularnih verig, oz. njihovo število na presek. Pri polimerih je struktura v trdnem stanju močno odvisna od predzgodovine vzorca, to je postopka pri predelavi. Tako lahko iz istega polimera z različno predelavo dobimo material s popolnoma različnimi lastnostmi. Z drugimi besedami, material z visokim modulom lahko naredimo le s skrbno predelavo v čim bolj urejeno strukturo. Teoretična meja nateznega modula je vrednost popolnega monokristala polimera, merjena paralelno z osjo molekularne verige. Seveda pa maksimalnih vrednosti v praksi ni mogoče doseči. Nekaj vrednosti za različne materiale je podanih v tabeli 1<sup>3</sup>.

Najvišje module imajo polimeri z mikrofibrilarno morfologijo, kjer pride do prenosa napetosti z drsenjem molekularnih verig ene ob drugi. Pri polimerih pa sta pomembna in odločilna dodatna kriterija temperatura oz. bližina temperaturnih prehodov.

Visokomodularna polimerna vlakna izdelujemo z raznimi, posebej v ta namen razvitimi postopki: predenjem gela, ekstruzijo v trdnem stanju, vlečenjem... Ti postopki so posebno uspešni pri polimerih s tekoče kristalnimi lastnostmi. V primeru polimerov z zelo visokim tališčem (aromatski poliamidi, kopoliestri), ki je blizu degradaciji, je predelava in orientiranje makromolekul pri izdelavi visokomodularnih vlaken v stanju tekoče kristalnosti sploh edini možni način.

## 4 Polimeri s posebnimi optičnimi, električnimi in magnetnimi lastnostmi

Tekoče kristalne lastnosti so mnogokrat tudi osnova za izdelavo polimernih materialov s posebnimi lastnostmi, ki jih lahko uporabljamo za hranjenje optičnih podatkov, za senzorje, prevodne polimere, kromatografsko ločbo... Mezojene enote v polimeru orientiramo npr. v magnetnem polju. Za razliko od majhnih molekul ostanejo mezojene enote orientirane, tudi ko magnetno polje izk-

**Tabela 1:** Maksimalne in realne vrednosti nateznih modulov nekaterih materialov.**Table 1:** Tensile moduli, maximal and real values of some materials.

Material	Modul (GPa)	
	maksimalni	realni
polietilen	240	0,6 - 170
polipropilen	42	0,5 - 25
polistiren	12	2,8
poliformaldehid	53	3 - 30
polietilentereftalat	137	6 - 18
poli-p-fenilentereftalamid	200	62 - 124
poli-p-fenilenbenzobistiazol	>300	47 - 282
termotropni aromatski kopolierster	200	14 - 124
aluminij	69	
jeklo	208	
steklo	69 - 183	
ogljikova vlakna	285 - 980	

ljučimo, ker je viskoznost polimera v stanju tekoče kristalnosti velika. Če nato orientiran trden polimer mestoma segrejemo z laserskim žarkom dovolj visoko, se na teh mestih orientacija izgubi in prozoren, urejen polimer postane mlečen.

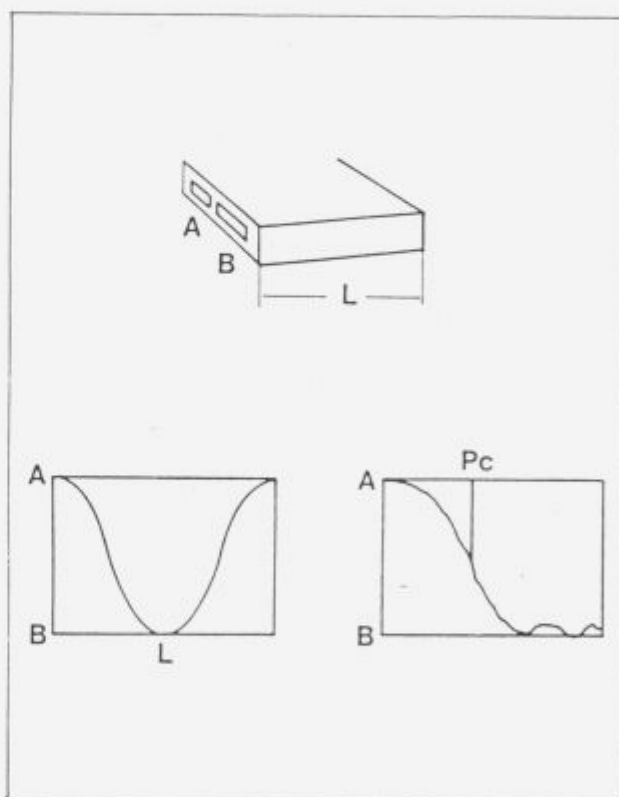
Polimerni materiali s posebnimi optičnimi lastnostmi se vedno bolj uveljavljajo v tehnologijah, ki bazirajo na optičnih metodah. Te spodrivajo elektroniko pri prenosu informacij (optična vlakna, stikala). Metoda bazira na izrabi nelinearnih optičnih lastnosti (NLO), to pomeni, da so lomni količniki materialov odvisni od intenzitete svetlobe<sup>4</sup>:

$$n = n_0 + n_2 I$$

kjer je  $n$  lomni količnik pri intenziteti  $I$ ,  $n_0$  lomni količnik pri intenziteti 0 in  $n_2$  koeficient lomnega količnika, ki je odvisen od intenzitete. Za večino materialov je indeks nelinearnosti majhen in iščejo nove materiale z večjim indeksom. Do sedaj so največji indeks nelinearnosti ugotovili pri konjugiranih polimerih in ker ti izpolnjujejo še druge pomembne zahteve kot optična čistost, velika odpornost proti optičnim poškodbam, termična stabilnost, primerna zmožnost predelave, jih že uspešno uporabljajo za izdelavo NLO naprav (slika 2).

Zelo uspešna je uporaba polimerov tudi v litografiji in pri izdelavi elektronskih komponent, npr. čipov. Pri tem izkoriščamo zmožnost polimerov, da jih z zamreženjem prevedemo iz topnega in taljivega stanja v netopno in netaljivo stanje in to, da v polimer, v glavno ali v stransko verigo, lahko vgradimo komponente, ki so občutljive na določeno sevanje. Tako lahko npr. s fotoobčutljivim poliimidom (slika 3, slika 4) zelo pocenostavljeno izdelamo razne elektronske komponente<sup>5</sup>.

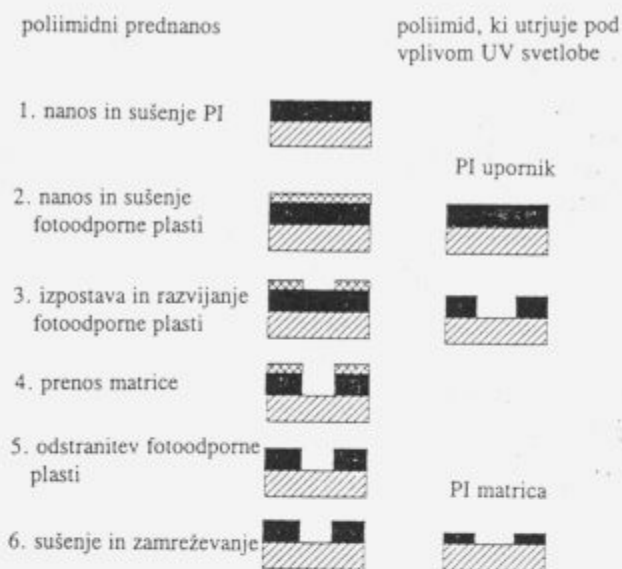
Področje, ki nudi neslutene možnosti, so tudi prevodni polimeri, ki so bili razviti v zadnjih petnajstih letih. Polimeri vsebujejo  $\pi$  konjugirani sistem in delokalizacija te vezi s kemično oksidacijo ali redukcijo, t.i. dopiranje, daje materialom elektronske in magnetne lastnosti kovin ob istočasno obdržanih mehanskih in fizikalnih lastnostih



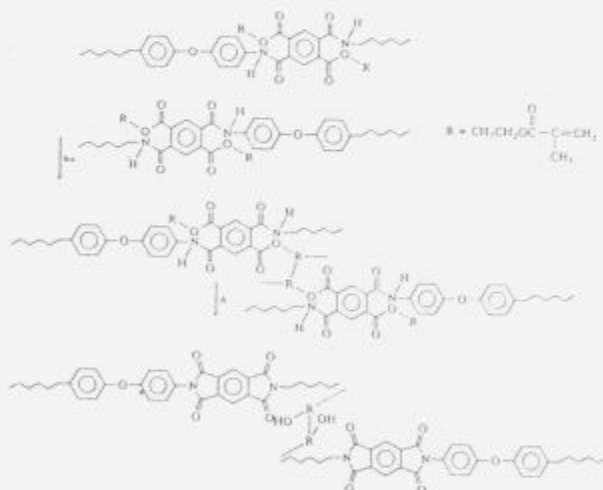
**Slika 2:** Linearni smerni "coupler": Moč, ki pride v vodnik A se periodično prenaša v vodnik B po dolžini vodnikov (levo). Pri kritični napetosti za prekinjanje,  $p_c$ , svetloba, ki normalno prehaja iz vodnika A, izhaja iz vodnika B (desno)<sup>4</sup>.

**Figure 2:** A linear directional coupler: Power injected into guide A is transferred periodically from guide A to guide B over the length of the guides (left). At the critical power to switching,  $p_c$ , light normally emanating from guide A instead exits guide B (right)<sup>4</sup>.

polimerov. Prevodnost so najprej odkrili na poliacetilenu, dopiranjem z jodom. Vendar je tak material netopen, krhek in neobstojen na zraku, zato je njegova tehnološka uporaba omejena. Kasneje so bili razviti novi, stabilnejši prevodni



**Slika 3:** Stopnje postopka, potrebne za izdelavo čipov, z običajnim poliimidom in poliimidom, ki zamrežuje pod vplivom UV svetlobe<sup>5</sup>.  
**Figure 3:** Process steps in the manufacture of a chip with a polyimide and a photocrosslinkable polyimide<sup>5</sup>.



**Slika 4:** Potek reakcij pri UV zamreževanju poliimida: Poliaminsko kislino zaetrimo s fotoobčutljivo metakrilno spojino. To zamrežimo z UV svetlobo v netopen intermediet. V naslednji stopnji s segrevanjem odstranimo akrilne skupine in material imidizira<sup>5</sup>.

**Figure 4:** Reactions at the UV crosslinking of a polyimide: Polyamic acid is esterified with photosensitive methacrylic compound. This crosslinks upon irradiation to form an insoluble intermediate. Upon further heating, the acrylic functionalities will be removed and the material will imidize<sup>5</sup>.

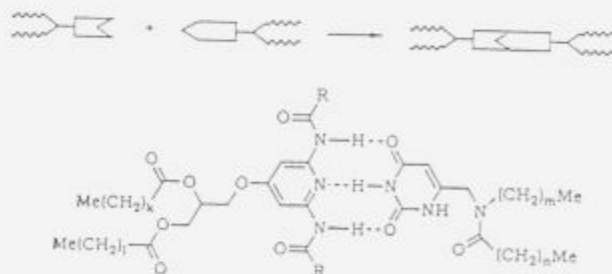
polimeri kot polianilin, polipirol, politiofen, polifenilenvinilen, ki jih danes že precej uporabljajo pri proizvodnji baterij, za elektromagnetno zaščito, za izdelavo plasti za

elektrostatsko razbremenitev in kot prevodne, na sevanje občutljive polimere. Nekateri materiali, npr. polianilin, pri protoniranju spremenijo barvo, zato jih lahko uporabljamo za zaslone in shranjevanje informacij. Iz polifenilenvinilena pa npr. lahko naredimo diodo, ki emitira svetlobo<sup>6</sup>. Nadaljnji razvoj na področju prevodnih polimerov je povezan z izboljšanjem postopka dopiranja in poglobljenim študijem vpliva kemične strukture na mehanizem prevodnosti.

### 5 Supramolekularna arhitektura

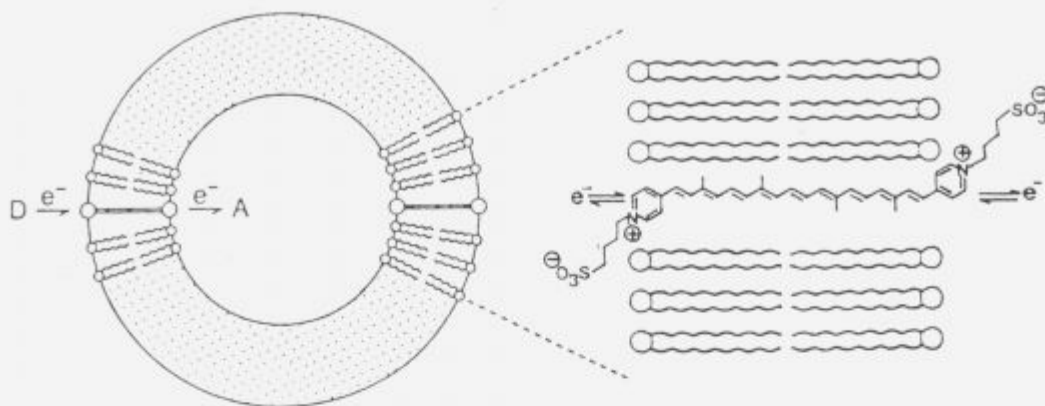
Supramolekularna kemija bazira na kompleksnih organiziranih skupkih, ki nastanejo z asociacijo dveh ali več kemijskih vrst, receptorjev in donorjev oz. substratov, preko intermolekularnih vezi (vodikova vez, elektrostatske interakcije, van der Waalove sile). Supramolekularna kemija v osnovi posnema naravne materiale kot so protein-protein kompleksi, antigen - protitelo asociacije, genetska koda, itd. Molekularne interakcije so osnova za selektivno prepoznavanje, za posebne reakcije, za prenos<sup>7</sup>.

Raziskave, predvsem substratov in receptorjev, ki so sposobni medsebojnega razpoznavanja, so poglobljeno izvedli na kompleksnih organskih molekulah. Organiziranje in samozdruževanje molekul v agregate kot so plasti, membrane, micelle, mezomorfne faze, t. i. supramolekularna arhitektura, pa je mnogo lažje in bolj definirano, če so molekule substrata polimerne. Poleg skupin, ki so odgovorne za organiziranje in razpoznavanje, lahko v substrat vgradimo še posebne funkcionalne skupine ali komponente (foto-, elektro-, iono-, magnetno-, termo-, mechano-kemično aktivne). Nastanejo funkcionalni skupki, ki so sposobni določenih operacij, kot prenos energije, elektronov ali ionov, hranjenje informacij in prenos signalov. Take sisteme lahko uporabljamo za izdelavo supramolekularnih naprav: fotokemičnih supramolekularnih naprav, elektronskih supramolekularnih naprav, ionskih supramolekularnih naprav. Karoviologi (dolge konjugirane poliolefinске verige s piridinijevimi skupinami na



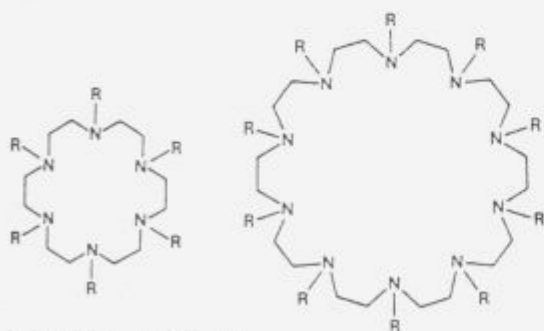
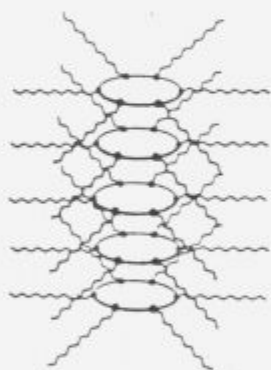
**Slika 7:** Nastanek mesogene supramolekule iz dveh komplementarnih komponent (U + P)<sup>8</sup>.

**Figure 7:** Formation of a mesogenic supramolecule from two complementary components (U+P)<sup>8</sup>.



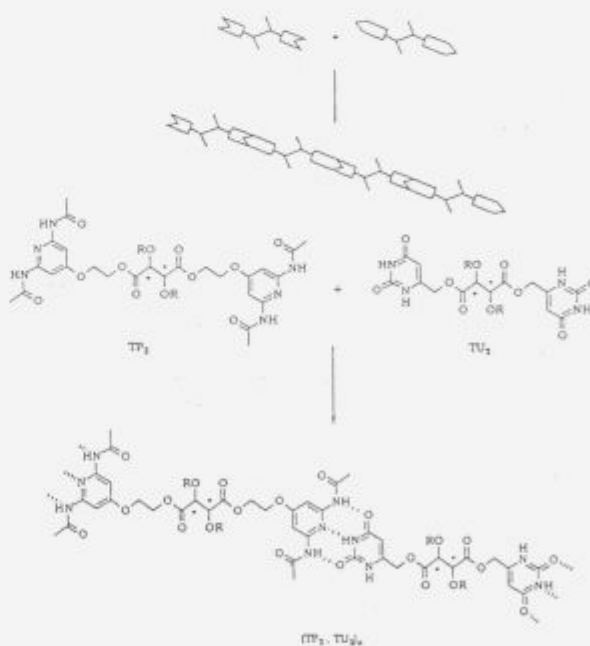
Slika 5: Shematski prikaz prenosa elektronov skozi membrano od reducenta k oksidantu preko karoviologena, vgrajenega v membrano<sup>8</sup>.

Figure 5: Schematic representation of transmembrane electron transfer from a reducing agent to an oxidizing agent by a caroviologen, incorporated in the membrane<sup>8</sup>.



Slika 6: Macrociklični poliamini s primernimi stranskimi verigami se urejujejo v cevne mezofaze, ki bi jih bilo mogoče razviti v ionske prevodne kanale, odvisne od faze<sup>8</sup>.

Figure 6: Macrocyclic polyamines with suitable side chains form a tubular mesophase which may lead to the development of phase dependent ion conducting channels<sup>8</sup>.



Slika 8: Samourejevanje supramolekularnega tekoče kristalnega polimera na bazi molekularnega razpoznavanja (LP2 + LU2)<sup>8</sup>.

Figure 8: Self-assembly of a supramolecular liquid crystalline polymer based on molecular recognition (LP2 + LU2)<sup>8</sup>.

vsakem koncu), vgrajeni v membrano, delujejo npr. kot molekularni prevodniki (slika 5), valjasto urejeni makrociklični obroči pa kot ionski kanal (slika 6).

Za makromolekularnega kemika so posebno zanimivi sistemi, ki se na podlagi molekularnega razpoznavanja usmerjeno samoorganizirajo v supramolekularne strukture. Lehn<sup>7,8</sup> je tako sintetiziral supramolekularni tekoče kristalni polimer iz uracila (U) in 2,6-diaminopiridina (P), ki se urejuje preko treh vodikovih vezi (slika 7). Če po dve taki heterociklični skupini vezemo na derivat vinske kisline, ki je optično aktivna (D-, L-, meso) v dvofunkcionalna monomera (slika 8) in ta zmešamo v molskem razmerju 1:1 (npr. LP2 + LU2), nastane supramolekularna termotropna tekoče kristalna snov. Z rentgensko difrakcijo so ugotovili, da se L in D obliki urejata v superstrukturo trojne vijačnice, medtem ko se M oblika ureja v cik - cak konformacijo.

Supramolekularna kemija omogoča popoln nadzor nad molekulami, supermolekulami in materiali. Njen cilj mora biti izdelava strategije za sintezo materialov z določenimi lastnostmi in funkcionalnostjo. Odpira pot kemikom, biologom in fizikom, ne le v smislu odkrivanja, temveč predvsem v smislu ustvarjanja novega.

## 6 Literatura

- <sup>1</sup> D.J. Brunelle, T.L. Evans, Preparation and Polymerization of Macrocyclic Oligomers v: Contemporary Topics in Polymer Science, Vol. 7, Advances in New Materials, izdajatelj J.C. Salamone in J.S. Riffle, Plenum Press, New York 1992, str. 5
- <sup>2</sup> S. Stinson, New Polymerization Chemistry Expands Thermoplastics Technology, C&EN, Sept. 25, 35-37 (1989)
- <sup>3</sup> M. Jaffe, High Modulus Polymers v: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 7, izdajatelj H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J.I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York 1987, str. 699
- <sup>4</sup> G.L. Baker, NLO Device Structures from Polydiacetylenes v: Contemporary Topics in Polymer Science, Vol. 7, Advances in New Materials, izdajatelj J.C. Salamone in J.S. Riffle, Plenum Press, New York 1992, str. 269
- <sup>5</sup> J.M. Shaw, Overview of Polymers for Electronic and Photonic Applications, v: Polymers for Electronic and Photonic Applications, izdajatelj C.P. Wong, Academic Press, Boston 1993, str 51
- <sup>6</sup> J. Gmeiner, S. Karg, M. Meier, W. Riess, P. Strohrriegl, M. Schwoerer, Synthesis, Electrical Conductivity and Electroluminescence of Poly (p-phenylene vinylene) Prepared by the Precursor Route, Acta Polymer., 44, 201 (1993)
- <sup>7</sup> J.M. Lehn, Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives, Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture), Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 89 (1988)
- <sup>8</sup> J.M. Lehn, Perspectives in Supramolecular Chemistry-From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization, ibid., 29, 1304 (1990)