

Zlepšení adheze polymerů při vícekomponentním vstřikování

Tereza Černohorská

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tereza ČERNOHORSKÁ**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Zlepšení adheze polymerů při vícekomponentním
vstřikování**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma
2. Soustředte se na POM, PA a PP
3. Navrhněte a proveďte jednoduchý experiment k ověření teorie

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Dong Wang, Xu-Ming Xie. Novel strategy for ternary polymer blend compatibilization. *Polymer* 47, 2006, 7859-7863
2. Mei-Ling Xue, Yong-Liang Yu, Hoe H. Chuah c, John M. Rhee, Nam Hoon Kim, Joong Hee Lee. Miscibility and compatibilization of poly(trimethylene terephthalate)/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *European Polymer Journal* 43, 2007, 3826-3837.
3. Jeffrey A. Gallowaya, Hyun K. Jeonb, Joel R. Bell, Christopher W. Macosko. Block copolymer compatibilization of cocontinuous polymer blends. *Polymer* 46, 2005, 183-191.
4. G. Prasath Balamurugan, S.N. Maiti. Influence of microstructure and deformation behavior on toughening of reactively compatibilized polyamide 6 and poly(ethylene-co-butyl acrylate) blends. *European Polymer Journal* 43, 2007, 1786-1805.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Petr Svoboda, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2009**

Termín odevzdání bakalářské práce: **29. května 2009**

Ve Zlíně dne 11. února 2009

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Práce je zaměřená na zlepšení adheze polymerů při jejich vícekomponentním vstřikování. Jako způsob zlepšení adheze jsem si vybrala metodu kompatibilizace přidáním předem připraveného kompatibilizátoru. V první části popisuji technologii vstřikování a vícekomponentního vstřikování. Další část je zaměřená na mísitelnost, základy termodynamiky mísení a na samotné možnosti a způsoby kompatibilizace polymerů. V poslední části se zaměřuji na tři konkrétní skupiny polymerů (konkrétně polyoxymetylen, polyamidy a polypropylen) a samotnou kompatibilizaci směsi polyamid-polypropylen. Bohužel k provedení praktické části z dále v textu uvedených důvodů nedošlo.

Klíčová slova: Vstřikování termoplastů, vícekomponentní vstřikování termoplastů, polymerní směsi, spinodální dekompozice, kompatibilizace polymerů, polypropylen, polyoxymetylen, polyamid.

ABSTRACT

The bachelor thesis is focused on the improvement of polymer adhesion during multi-component injection molding. I have chosen the method of compatibilization of polymer blends by the addition of a premade compatibilizer as the way of adhesion improvement.

In the first part I describe the injection molding and multicomponent injection molding technology. Next part is focused on the polymer miscibility, thermodynamic principles of polymer blending and the ways of polymer compatibilization. The last part is focused on concrete polymer groups (polyoxymethylene, polyamides and polypropylene) and compatibilization of the polyamide-polypropylene blend. Unfortunately, I haven't done the experiment because of the reasons listed further in the text.

Keywords: Injection molding of the thermoplastics, multicomponent injection molding, polymer blends, spinodal decomposition, polymer compatibilization, polypropylene, polyoxymethylene, polyamide.

Děkuji všem, kteří mi věřili až do konce.

Motto: "Nikdy není tak zle, aby nemohlo být ještě hůř."

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledku, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně 29. 5. 2009

.....

Podpis

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 VÍCEKOMPONENTNÍ VSTŘIKOVÁNÍ TERMOPLASTŮ	10
1.1 VSTŘIKOVÁNÍ TERMOPLASTŮ	10
1.1.1 Uzavírací ústrojí	11
1.1.2 Vstřikovací jednotka	11
1.1.3 Vstřikovací forma.....	13
1.1.4 Uspořádání vstřikovacích strojů.....	14
1.2 VÍCEKOMPONENTNÍ VSTŘIKOVÁNÍ TERMOPLASTŮ	15
1.2.1 Těsný obštrik (Insert Molding)	16
1.2.2 Dvoubarevné vstřikování	16
1.2.3 Dekorace	16
1.2.4 Dvoufázové vstřikování	17
1.2.5 Zařízení pro vícekomponentní vstřikování	17
1.2.5.1 Technika "Core back"	18
1.2.5.2 Přemístění v jednom nástroji	18
1.2.5.3 Horizontální otáčení.....	19
2 MÍŠITELNOST A KOMPATIBILIZACE POLYMERŮ	20
2.1 MÍŠITELNÉ POLYMERNÍ SMĚSI	20
2.2 UCST A LCST (UPPER AND LOWER CRITICAL SOLUTION TEMPERATURE)	22
2.3 SPINODÁLNÍ DEKOMPOZICE (SD)	22
2.4 NEMÍŠITELNÉ POLYMERNÍ SMĚSI	25
2.5 KOMPATIBILIZACE POLYMERŮ	27
2.5.1 Kompatibilizace přidáním kompatibilizátoru	27
2.5.1.1 Krystalizace polymerních směsí	28
2.5.2 Reaktivní kompatibilizace.....	29
3 VLASTNOSTI, MÍŠENÍ A KOMPATIBILIZACE VYBRANÝCH MATERIÁLOVÝCH SKUPIN	35
3.1 POLYOXYMETYLEN (POM)	35
3.1.1 Možnosti kompatibilizace a míšení polyoxymetylenů.....	36
3.1.1.1 Směsi POMu se spotřebními plasty	36
3.1.1.2 Směsi POMu s technickými plasty	37
3.1.1.3 Směsi POMu se speciálními plasty.....	37
3.2 POLYAMIDY (PA).....	38
3.2.1 Možnosti kompatibilizace a míšení polyamidů.....	40
3.2.1.1 Kompatibilizace PA přidáním kompatibilizátoru	41
3.3 POLYPROPYLEN (PP).....	42
3.3.1 Možnosti kompatibilizace a míšení polypropylenu	42
3.3.1.1 Kompatibilizace PP přidáním kompatibilizátoru.....	43
4 KOMPATIBILIZACE SMĚSI PA A PP	44

5	NÁVRH EXPERIMENTŮ	45
5.1	DSC ANALÝZA A ANALÝZA FÁZOVÉ STRUKTURY SMĚSI PA/PP-MA/PP	45
5.2	MECHANICKÉ ZKOUŠKY DÍLŮ VYROBENÝCH DVOUKOMPONENTNÍM VSTŘIKOVÁNÍM PA A PP-MA	45
II	PRAKTICKÁ ČÁST	46
6	PRAKTICKÁ ČÁST	47
	ZÁVĚR	48
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	49
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	51
	SEZNAM OBRÁZKŮ	53
	SEZNAM CHEMICKÝCH VZORCŮ	54
	SEZNAM TABULEK.....	55

ÚVOD

Všeobecně se ve všech průmyslových odvětvích klade velký důraz na kvalitu, efektivitu práce a hlavně na ekonomickou výhodnost. Čím levnější je výroba kvalitních produktů, tím jsou dostupnější pro více lidí a roste odbyt a zisk firem a všichni se mají dobře.

Jelikož toto téma zpracovávám na žádost firmy Robert Bosch, spol. s.r.o. - České Budějovice (dále jen RBCB), která vyrábí komponenty pro výrobce automobilů, zaměřuji se svou prací zejména na automobilový průmysl.

Plasty se do automobilového průmyslu (když nepočítám vybavení interiérů automobilů) dostaly postupným nahrazováním původních kovových součástí. Oproti kovům mají výhodu v ceně materiálu, hmotnosti a snadném zpracování do konečné podoby. Je pravda, že plasty v mechanických vlastnostech kovy těžko předčí. Z toho důvodu se stále kovy používají tam, kde jsou jejich vynikající mechanické vlastnosti třeba. Avšak na mnohé součásti svými vlastnostmi vystačí právě plasty. V autech to jsou různá víka, kryty, palivové a jiné kapalinové systémy (od nádrží, přes palivová čerpadla až k hadicím), kde zase spíše kovy trpí korozi, zatímco různé plasty jsou vůči agresivním korozivním prostředím odolné.

Co se zpracování týká, mají obzvláště termoplasty oproti kovům velkou výhodu ve svém téměř jednokrokovém zpracování zejména metodou vstřikování. Kdy granulát od konečného tvaru dělí maximálně několik minut "pobytu" ve vstřikovacím stroji a formě. Není nutné další obrábění do konečné podoby.

I přes takovou jednoduchost výroby jsou stále místa, kde se dají výrobní časy ještě zkrátit například o montování jednotlivých součástí výrobku dohromady. A to tím, že pokud to design výrobku a naše možnosti dovolí (zkušené nástrojaři), vyrobíme díl již sestavený (velmi jednoduše řečeno). A hlavně k tomuto účelu se využívá vícekomponentního vstřikování.

I. TEORETICKÁ ČÁST

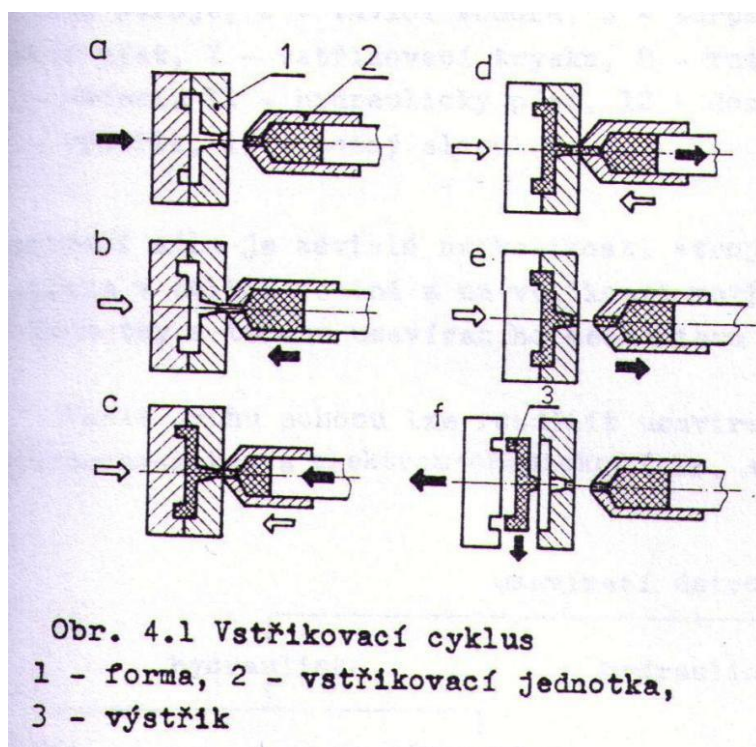
1 VÍCEKOMPONENTNÍ VSTŘIKOVÁNÍ TERMOPLASTŮ

1.1 Vstřikování termoplastů

Vstřikování je periodický proces. Existují také způsoby kontinuální výroby, ale periodický způsob je nejběžnější. Můžeme ho zjednodušeně rozdělit na tři základní operace:

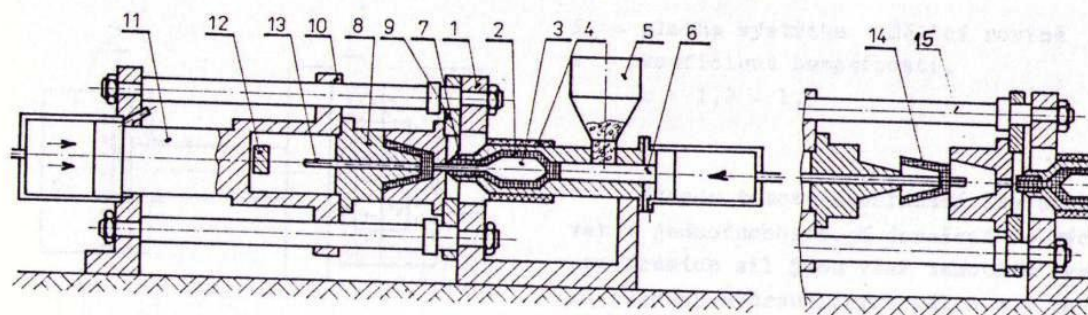
1. Ohřev, plastikace, homogenizace a doprava materiálu směrem k trysce
2. Vstříknutí taveniny do chladnější formy
3. Chlazení, tvarování, otevření formy a vyhození vylisku

Tavenina se připraví v tavicí komoře vstřikovací jednotky a je vstříknuta do formy, kde zatuhne. Celý cyklus je znázorněn na obrázku níže. Nejdříve dojde k uzavření vstřikovací formy (a), vstřikovací jednotka je ve výchozí poloze. Vstřikovací jednotka se poté přisune a dosedne na uzavřenou formu (b). Po dosednutí nastává vstřikování taveniny (c). Po naplnění dutiny formy taveninou nastává její tuhnutí, po čase pak postupné doplňování formy (d). Ve formě pokračuje tuhnutí bez tlaku. Následuje odsun vstřikovací jednotky do výchozí polohy (e). Po ztuhnutí nastává otevření formy (f) a vyhození výstřiku. Ve vstřikovací jednotce mezitím probíhá příprava taveniny. Forma i vstřikovací jednotka jsou ve výchozí poloze a celý cyklus se může opakovat. [1, 2]



Obrázek 1 Vstřikovací cyklus [1]

Celý vstříkovací cyklus je realizován pomocí vstříkovacího stroje. Tento musí mít uzavírací jednotku ovládající formu (uzavírání, otevírání, vyhozování výstříku) a vstříkovací jednotku zajišťující přípravu taveniny a její vstříknutí do uzavřené formy. Schéma vstříkovacího stroje ukazuje obrázek níže.



Obr. 4.2 Vstříkovací stroj

a - vstříkování, b - vyhození výstříku

1 - rám stroje, 2 - tavicí komora, 3 - torpédo, 4 - topení, 5 - násypka, 6 - vstříkovací píst, 7 - vstříkovací tryska, 8 - vstříkovací forma, 9 - upínací desky, 10 - vedení, 11 - hydraulický píst, 12 - doraz vyhazovače, 13 - vyhazovač, 14 - výstřík, 15 - nosný sloup

Obrázek 2 Vstříkovací stroj [1]

1.1.1 Uzavírací ústrojí

Otevření a uzavření formy zajišťuje uzavírací ústrojí. Potřebná uzavírací síla je závislá na velikosti stroje, nebo na velikosti plochy průřezu výstříku v dělicí rovině a na velikosti vstříkovacího tlaku. Uspořádání uzavírací jednotky a tuhost uzavíracího mechanismu má rozhodující vliv na těsnost formy.

1.1.2 Vstříkovací jednotka

Vstříkovací jednotka musí zajistit dokonalou plastikaci a homogenizaci taveniny a dostatečně vysoký vstříkovací tlak. Vstříkovací jednotky se obvykle dělí podle způsobu plastikace:

- a) Bez předplastikace
 - plastikace v tavicí komoře a vstříkování pístem
 - plastikace a vstříkování šnekem
- b) S předplastikací
 - předplastikace v tavicí komoře a vstříkování pístem
 - předplastikace šnekem a vstříkování pístem

Při **pístové plastikaci** se dávkuje zpracováváný materiál dávkovacím zařízením do tavicí komory. Tam se materiál roztaví a tavenina se vstříkne vstříkovacím pístem do formy. Teplo potřebné k ohřátí materiálu na teplotu vstříkování dodávají pásová topná tělesa. Doba setrvání materiálu v tavicí komoře musí být dostatečně dlouhá, aby došlo k dokonalé plastikaci zpracováváného materiálu.

Výhodou vstříkovacích jednotek s pístovou plastikací je jednoduchá konstrukce a snadné docílení poměrně vysokých vstříkovacích tlaků (přes 100 MPa). Nevýhodou je však horší homogenizace taveniny.

U vstříkovací jednotky se **šnekovou plastikací** vstupuje zpracováváný materiál z násypky do pracovního válce. V pracovním válci se šnekem plastikuje, homogenizuje a dopravuje před špicí šneku. Šnek se otáčí a posouvá směrem dozadu, čímž vytváří prostor pro taveninu. Po zplastikování potřebného množství se materiál axiálním pohybem šneku vstříkne přes vstříkovací trysku do formy. Pracovní válec je opatřen topením. Přímočarý i rotační pohon šneku zajišťuje přímočarý a rotační hydromotor. Aby byl umožněn axiální pohyb, je hnací kolo i hřídel šneku opatřen drážkováním.

U nízkoviskózních materiálů má tavenina tendenci vracet se do šnekového kanálu. Proto je na čele šneku zabudován zpětný uzávěr. Zpětné ventily umožňují dosažení vysokých vstříkovacích tlaků a zaručují dostatečnou dobu setrvání materiálu ve šnekovém kanálu. Šneková plastikace dává větší výkony než pístová. Také rovnoměrnost prohřevu a homogenizace taveniny je lepší.

Zajištění dostatečného plastikačního výkonu a dokonalé homogenizace taveniny vedly k rozdělení vstříkovací jednotky na část plastikační a část vstříkovací. Zpracováváný materiál se plastikuje v oddělené plastikační jednotce a takto připravená tavenina se dopravuje do vstříkovacího válce, odkud se pak vstříkne pístem do formy.

Plastikace může probíhat v plastikační komoře (**pístová plastikace**) nebo v pracovním válci (**šneková plastikace**). Vstříkování je v obou případech zajištěno vstříkovacím pístem.

1.1.3 Vstřikovací forma

Je významnou součástí uzavírací jednotky. Její funkcí je dát tavenině konečný tvar výrobku a v této podobě ji ochladit do stavu, kdy již nemůže dojít k deformacím.

Vstřikovací formy jsou často velmi složitá zařízení, která musí odolávat vysokým tlakům, musí umožňovat výrobu vysoce přesných a tvarově složitých výrobků, snadné vyjímání výstřiků a automatický provoz. Konstrukce a výroba vstřikovacích forem je velmi náročná a finančně nákladná. Volba materiálu formy je ovlivňována řadou kritérií jako počet plánovaných výrobků, jejich členitost, požadovaná přesnost a životnost formy. [1, 2, 3]

Vstřikovací forma se skládá minimálně ze dvou základních částí. Ze statické desky, která se nehýbe a je umístěna u ústí plastikační jednotky. Obsahuje také vtokový kanál, jádro formy a část kavity formy. Druhou částí je pohyblivá deska spojená s uzavírací jednotkou. Tato část obsahuje kavitu (dutinu) formy, jádro a vyhazovací zařízení. Existují také třideskové formy. První deska je stacionární a ústí do ní tryska a obsahuje polovinu vtokového kanálku. Střední deska obsahuje druhou polovinu vtokového kanálu a jeho ústí a může se pohnout nebo oddálit, když je forma otevřená. Třetí je pohyblivá deska, která obsahuje výstřik a vyhazovací zařízení. Když se lis začne otevírat, střední deska a pohyblivá deska se pohybují společně. Takto dojde k oddělení vtokového systému od výstřiku. [2]

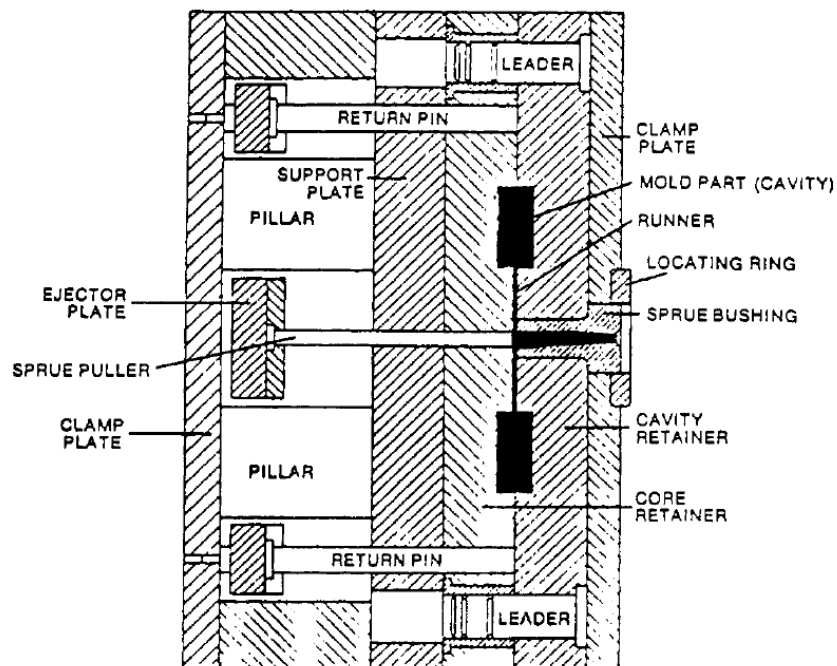
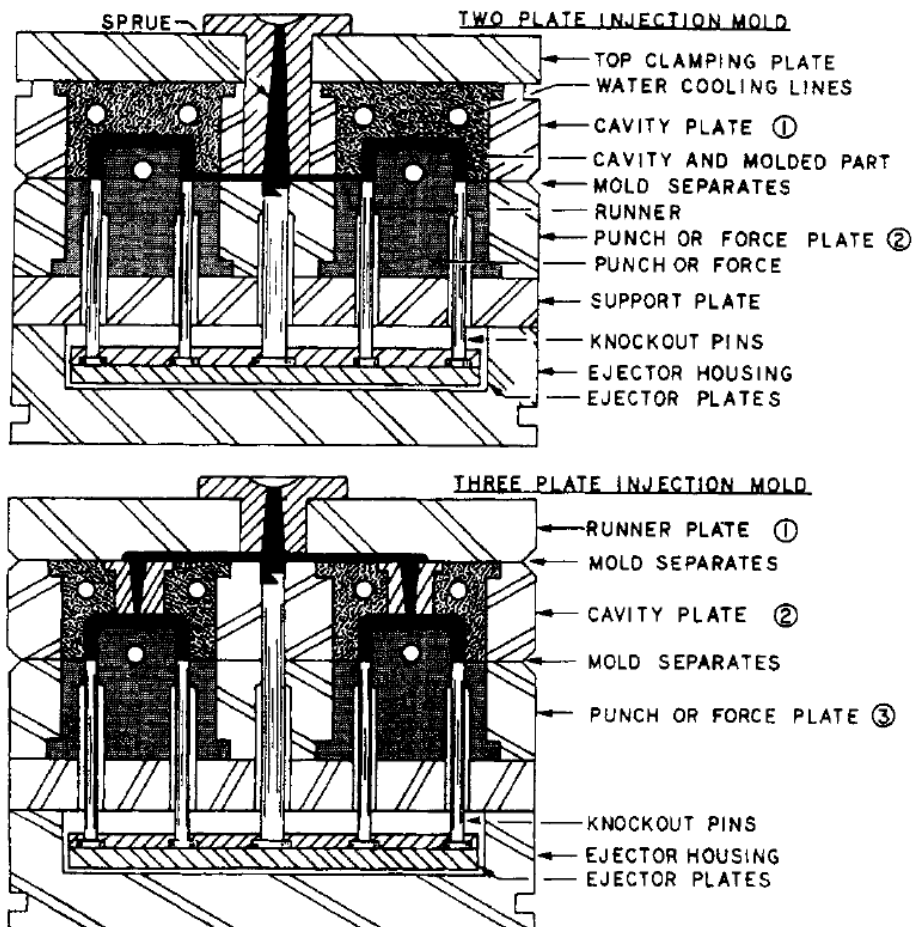


Fig. 4-10 General configuration of a mold.

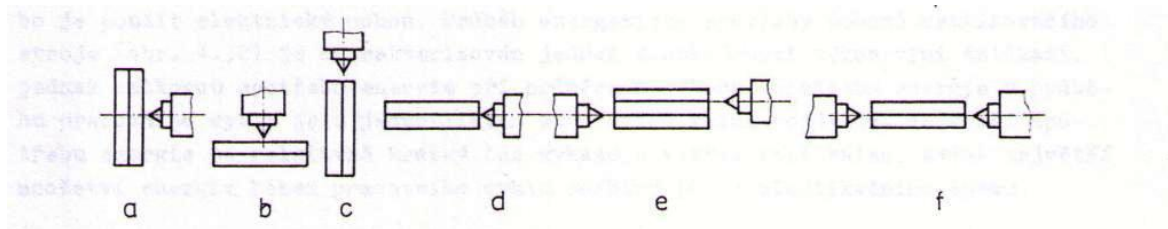
Obrázek 3 Všeobecné uspořádání vstřikovací formy [2]



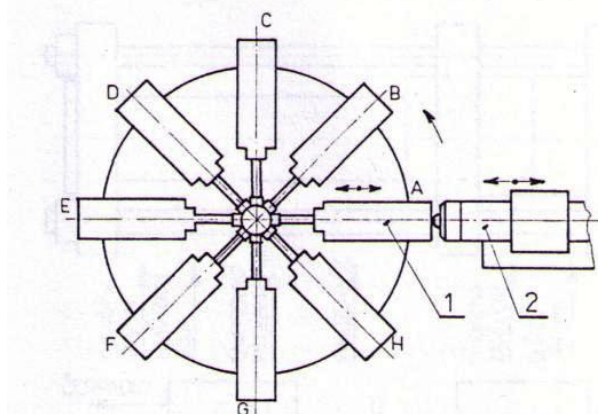
Obrázek 4 Dvou a třídesková vstřikovací forma [2]

1.1.4 Uspořádání vstřikovacích strojů

Vstřikovací stroje mohou mít různě uspořádané uzavírací a vstřikovací jednotky. Nejběžnější varianty jsou na obrázku níže. Pro lepší využití výkonu plastikační jednotky se používá karuselového uspořádání vstřikovacích forem. Formy s uzavírací jednotkou se pohybují přerušovaně po kruhové dráze. V poloze A se přisune vstřikovací jednotka k formě a forma se naplní. V poloze B až F probíhá chlazení výstřiku. V poloze G se forma otevírá a výstřik je vyhozen. V poloze H se forma připravuje na další cyklus a uzavírá se. Složitější než při statickém uspořádání je rozvod temperačního média k jednotlivým formám. [1]



Obr. 4.30 Uspořádání uzavírací a vstřikovací jednotky
a - horizontální, b - vertikální, c - f - úhlové



Obr. 4.31 Karuselový vstřikovací stroj
1 - uzavírací jednotka s formou
2 - vstřikovací jednotka

Obrázek 5 Uspořádání uzavírací a vstřikovací jednotky a Karuselový vstřikovací stroj [1]

1.2 Vícekomponentní vstřikování termoplastů

Jedná se o technologii vstřikování termoplastů, kdy se ve více krocích v jednom stroji a v jednom nástroji (upraveném pro vícekomponentní vstřikování) vyrobí díl sestávající z více součástí, barev nebo různých materiálů. [4]

Tento postup, kdy se vystříkne jedna komponenta a poté se dostříkne zbylá část, která má jinou barvu nebo funkci a proto je z jiného materiálu nebo je ze stejného materiálu, ale nesmí dojít ke spojení atd., je do určité míry velmi výhodný. Zkracuje výrobní časy, protože odpadá časově náročná montáž jednotlivých dílů dohromady. Nejběžnější je vstřikování dvou (2K) a tří komponent (3K).

Nabízí výhody při řešení nároků na mechanické vlastnosti dílu, ochranné a dekorativní prvky, snížení ceny výrobku a povrchovou úpravu (aplikace dekorativních štítků, barvení, tisk, laminace, tvorba textury, pokovení a další...). Procesy vícekomponentního vstřikování zahrnují několik technik obstřikování jako například dvoubarevné vstřikování, dekorace, vstřikování za nízkých tlaků, obstřikování insertů, dvoufázové vstřikování, obstřikování kompatibilních plastů bez spojení. [2, 3, 4]

1.2.1 Těsný obstřík (Insert Molding)

Jedná se o proces, kdy jsou zastříkovány piny, čepy, svorky, různá zařízení (např. elektrické senzory) a tak jsou napevno spojeny s dílem, do kterého by jinak musely být montovány. K tomuto účelu se používá různých procesů jako vertikální vstřikování, lisování, zalévání. V termoplastech dochází k pnutí. To může být eliminováno pomalým chlazením během tváření a/nebo po dokončení tváření temperováním dílu. [2]

1.2.2 Dvoubarevné vstřikování

Také se mu někdy říká dvojnásobné vstřikování. Jeden vstřikovací stroj se používá k výrobě dvoubarevných dílů. První se nastříkne tzv. obal nebo skořápka a poté se vloží do další formy, kde se použije jako insert a dojde k dostříknutí zbylé části. Takto se vyrábí například tlačítka na různých zařízeních (počítač, telefon, kávovar, ...). [2]

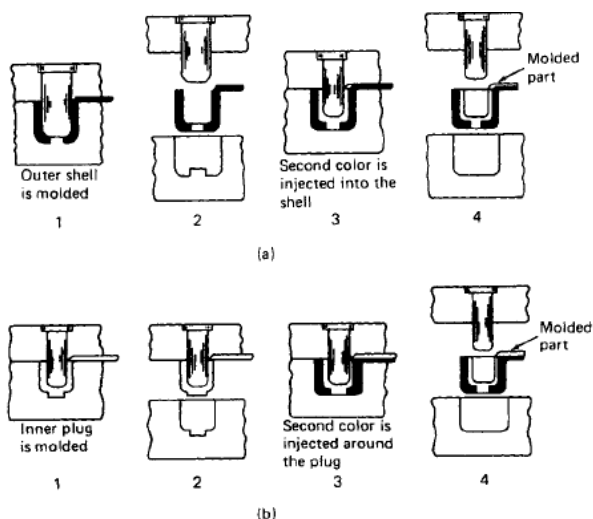


Fig. 15-41 Two methods for fabricating two-color molded products.

Obrázek 6 Příklad zpracování dvoubarevných vstřikovaných dílů [2]

1.2.3 Dekorace

K dekoraci dochází během procesu vstřikování. Dekorace zahrnuje štítky, tištěné filmy/tenké vrstvy nebo fólie, které jsou vkládány do formy ručně nebo automaticky. Dekorace ve formě je levnější než jiné následné povrchové úpravy jako přímý tisk nebo štítkování za tepla. [2]

1.2.4 Dvoufázové vstřikování

Říká se mu také obstřikování. Touto technikou jsou vstřikovány dva materiály tak, že předvstřík z prvního kroku je obstříknut v druhém kroku. Díl z prvního kroku je umístěn tak, aby v druhém kroku materiál mohl proudit kolem, přes nebo skrz. Dva materiály mohou být stejné nebo různé a mohou být při vstřikování pevně spojeny nebo také nemusí. Proces, případně i výrobek si můžete představit jako pevnou, drahou, nosnou kostru obstříknutou levným materiálem s dostatečnými povrchovými vlastnostmi. [2]

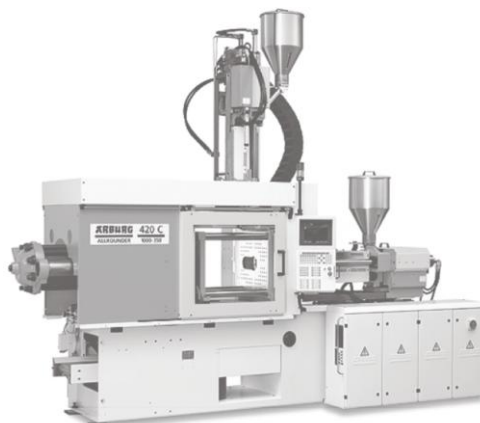
Pokud je žádoucí, aby materiály nebyly kompatibilní, očekáváme, že nedojde k materiálovému spojení částí a vhodným tvarem dosáhneme pouze tvarového (někdy i pohyblivého) spojení.

Opakem tohoto případu je žádoucí kompatibilita, kdy dojde k materiálovému spojení na jejich rozhraní. Avšak je jen málo plastů, které by se samy o sobě spojovaly s jinými plasty na materiálové (molekulární/mezimolekulární) úrovni. Proto se využívá možnosti kompatibilizace materiálů, kdy se do směsi jinak nemísitelných materiálů přidá (nejčastěji kopolymerací na jeden nebo druhý materiál) látka, která je mísitelná s oběma polymery a dojde tak ke vzniku dvoufázového disperzního systému o menších doménách, který vykazuje podobné vlastnosti, jako kdyby byly složky mísitelné.

Je tu ještě možnost třetí, kdy nemáme kompatibilní materiály, ale potřebujeme pevný spoj. Pak se dá využít silového pevného spoje, kdy se využije tření nebo všeobecně hrubá síla. Ale u plastů si musíme dát velký pozor na relaxaci a degradaci za napětí. To by mohlo vést k povolení spoje. [4]

1.2.5 Zařízení pro vícekomponentní vstřikování

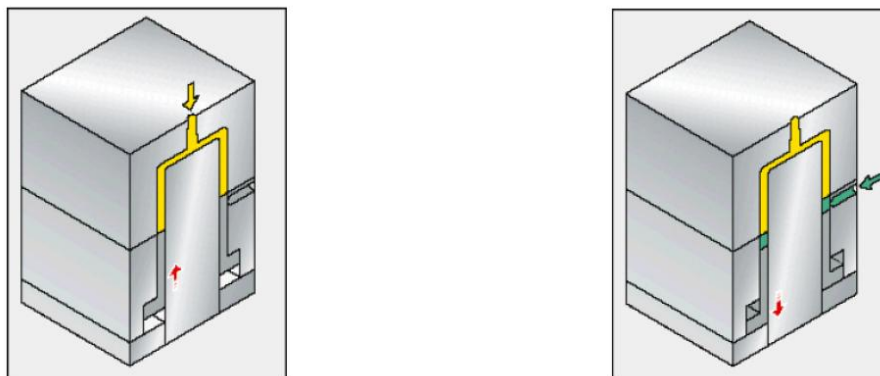
K vícekomponentnímu vstřikování se používají dvou a víceválcové stroje, které zpracovávají dva a více materiálů a poté je vstřikují do speciálně upravených forem. Rozdíl mezi zařízením pro jednoduché vstřikování a vstřikování vícekomponentní nebo vícekrokové je ten, že forma se skládá z několika stejných jader a z různých kavit. [3]



Obrázek 7 Příklad zařízení pro dvoukomponentní vstřikování [4]

1.2.5.1 Technika "Core back"

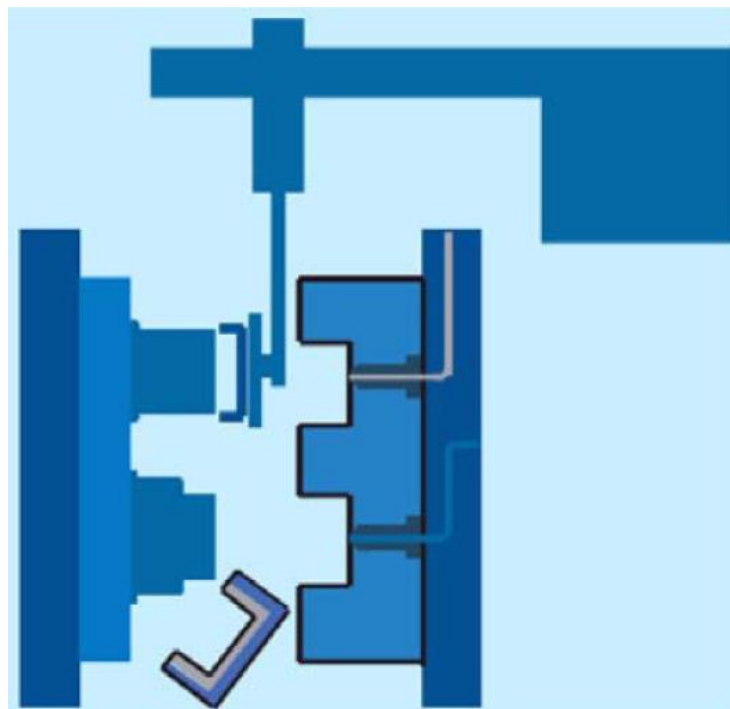
Je nejjednodušším a nejlevnějším způsobem dvoukomponentního vstřikování. Spočívá v nastříknutí předvstříku do formy a následném mechanickém vysunutí jádra formy a dostříknutí zbylé části dílu.



Obrázek 8 Příklad metody "Core back" [4]

1.2.5.2 Přemístění v jednom nástroji

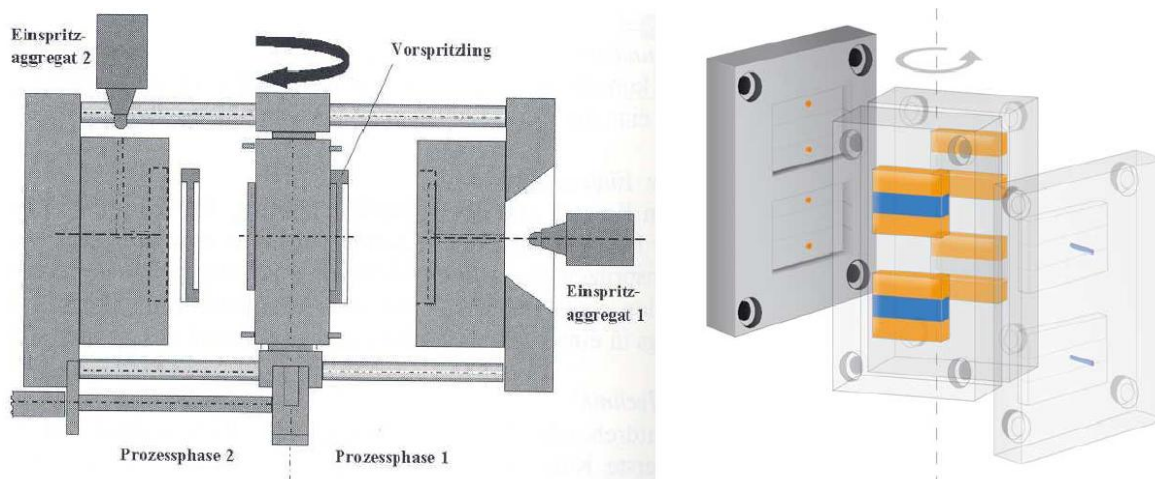
Výstřik z první kavity se založí ručně nebo robotem do druhé kavity téže formy a dostříkne se zbylá část.



Obrázek 9 Příklad přemístění v jednom nástroji [4]

1.2.5.3 Horizontální otáčení

Takzvaný Würfel. Jde o případ, kdy je jádro formy pohyblivé a zároveň se otáčí i kolem vlastní osy o 180°. V tomto případě jsou stacionárníavity formy.



Obrázek 10 Stavba a princip otočných nástrojů [4]

2 MÍSITELNOST A KOMPATIBILIZACE POLYMERŮ

Aby mohlo dojít při vícekomponentním vstřikování ke kvalitnímu materiálovému až molekulárnímu spojení, musí být tyto materiály mísitelné nebo alespoň kompatibilní.

Termodynamika mísitelnost popisuje pomocí změny Gibbsovy volné energie ΔG a tvrdí, že systém je mísitelný, je-li změna Gibbsovy volné energie záporná.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1)$$

Kde ΔH_M a ΔS_M jsou směšovací entalpie a entropie. [5, 6]

Binární polymerní směs popisuje Flory-Hugginsův vztah, a jeho úprava, pro molární Gibbsovu volnou energii:

$$\frac{\Delta G_M}{RTV} = \frac{\varphi_1}{V_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2} \ln \varphi_2 + \frac{\chi_{12}}{V_1} \varphi_1 \varphi_2$$
$$\Delta G_M = RTV \left(\frac{\varphi_1}{V_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2} \ln \varphi_2 \right) + B \varphi_1 \varphi_2$$

$$\frac{\chi_{12}}{V_1} = \acute{\chi}_{12} ; B \equiv \chi_{12} RTV / V_1 \quad (2)$$

Kde index $i = 1$ a 2 , přičemž index 1 se používá pro rozpouštědlo a index 2 pro polymer. φ_i je objemový zlomek složky i , V_i je molární objem složky i , B je binární interakční parametr. První dva členy rovnice vyjadřují kombinační směšovací entropii, zatímco třetí člen vyjadřuje směšovací entalpii. U polymerních systémů je V_i obrovské. To znamená, že po dosazení nabyde entropická složka zanedbatelně malých hodnot a proto rozhodujícím faktorem pro mísitelnost nebo nemísitelnost systému se stává entalpická složka, respektive třetí člen Flory-Hugginsovy rovnice. [5, 6, 7]

Flory-Hugginsův model však trpí nedostatkem v neschopnosti vysvětlit obecnou vlastnost polymerních roztoků, jakou je fázová separace při zahřívání. K vysvětlení tohoto problému se momentálně využívá modelů stavové rovnice (=Equation of State model = EoS). [6]

2.1 Mísitelné polymerní směsi

Tvoří jednofázový systém, polymery jsou promíseny na segmentální úrovni. To určuje závislost ΔG_M na φ_2 . Mísitelné polymery dělíme na dva druhy. Na neomezeně mísitelné polymery, které se mísí v celém rozsahu složení, a na omezeně mísitelné polymery, které se mísí jen do určité koncentrace minoritní složky. Fyzikální vlastnosti těchto směsí se sice nesčítají, ale alespoň odpovídají průměru vlastností složek. Mísitelnost směsí polymer-

polymer se vyskytuje velmi zřídka. Je známo dohromady asi jen 1000 případů, ale tyto směsi a podmínky jejich mísitelnosti jsou výjimečné, proto se s většinou z nich tak často nesetkáváme. Pro představu některé mísitelné materiály uvádí tabulka níže. [5, 8]

Table 4.1. Some examples of miscible polymers

Potential co-solvent	Polymers miscible with the potential co-solvent
PEEK	PEK, PEI, PES, ...
PEG	Phenoxy, PVC, TPU, EP, PAA, PES, EVAc, PVP, poly(meth)acrylates,...
Phenoxy	PES, PMMA, PVME, PVP, TPU, PBT, PET, ...
PMMA	PC, MSAN, EPA, poly(meth)acrylates, PF, NC, PPG, PVAc, PVC, PVC-VAc, CPVC, PVDF,...
PPE	PS, CPS, SMA, P(α -MeS), SBS, SAN, ABS, ...
PS	PC(TM-BPA), PPE, CHMA, PVME, ...
PVAc	PVDF, halogenated-PMMA,...
PVC	PCL, EVAc, PVAc, PBT, poly(meth)acrylates,...
SAN	PCL, PVC, PPE, co-polymethacrylates,...
SMA	PCL, PVME, methacrylates, vinyl butyral,...
Co-polyacrylic acid	PVP, PA's, PEG,...
Epichlorohydrin	SAN, (meth-)acrylates, PVAc
NBR	Chloroprene, NC, PVC, PVCAc,...
PAr	Phenoxy, PET, PBT, PARA, PVC,...
PARA	PA's, PET, PBT, PAr
PB	EPDM, PI,...
PBT, PET	PEST, Phenoxy, PVC, PVDC-VAc, LCP..
PC	Carbonates, adipates, (co-)polyesters, PCL, PMMA, SMA, ...
PCL	Phenoxy, PC, PVC, PVB, CPE, NC, c-PP, PVDC-VAc, EPI, ...

Obrázek 11 Některé příklady mísitelných polymerů [14]

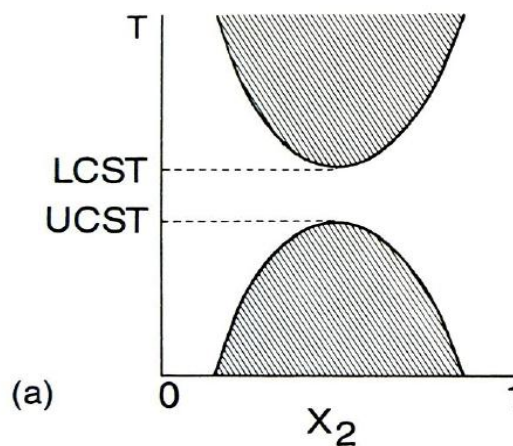
I mísitelné polymery se rozpouštějí velmi pomalu. Je to dáno jejich velkou viskozitou. Proto je nutné mícháním získat domény s rozměry řádově v mikrometrech nebo rozpustit složky ve společném rozpouštědle. To se ale po rozpuštění a smísení musí ze směsi zase odstranit. [8]

Zajímavostí v oblasti mísitelných směsí je fázová separace vyvolaná změnou teploty, tlaku nebo složení směsi. Dva hlavní druhy fázové změny jsou fázová změna kapalina - pevná látka a kapalina - kapalina. Příkladem první změny může být zesklenní nebo krystalizace vedené nukleací a růstem krystalů. Ve druhém případě závisí konečný stav systému na společných termodynamických účincích daného systému (velikost, umístění a podstata okna mísitelnosti v závislosti chování na teplotě a složení) a také tokovými vlastnostmi systému v případech, kdy k fázové změně dochází za toku. V systémech kapalina - kapalina převládá spinodální dekompozice, i když rozklad iniciovaný nukleací a růstem se vyskytuje také. V závislosti složení směsi na teplotě při fázové změně kapalina - kapalina byly vyznačeny dvě kritické teploty. Jsou jimi LCST (lower critical solution temperature =

dolní kritická rozpouštěcí teplota) a UCST (upper critical solution temperature = horní kritická rozpouštěcí teplota). [5]

2.2 UCST a LCST (upper and lower critical solution temperature)

Jak již bylo řečeno, mísitelné polymery mají sklony k fázové separaci při zvýšených teplotách. Toto LCST chování je pro mísitelné směsi typické. LCST chování je interpretované ve smyslu EoS [6] (stavové rovnice = Equation of State) příspěvku volného objemu. U některých směsí dochází také k fázové separaci za nízkých teplot. UCST chování látek o vysoké molární hmotnosti (makromolekulární látky) se původně považovalo za neobvyklé a nepředpokládalo se. Časem bylo zjištěno, že se UCST chování polymerních látek vyskytuje celkem běžně. Prvně bylo UCST chování pozorováno v roce 1985 (viz. článek [9]). [9, 10]



Obrázek 12 Schematické znázornění UCST a LCST. Vyšrafovaná oblast znázorňuje oblast o dvou fázích. [5]

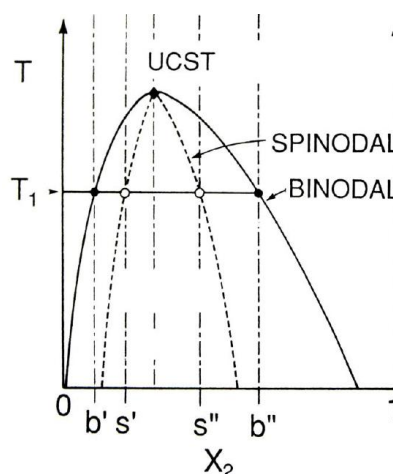
2.3 Spinodální dekompozice (SD)

Je to proces, při kterém se termodynamicky nestabilní, virtuálně homogenní roztok přemění v rámci mezery mísitelnosti na směs o dvou fázích, jejichž složení se blíží rovnovážnému složení směsi. Protože ke spinodální dekompozici (dále jen SD) dochází při termodynamické nerovnováze, nepotřebuje žádná nukleační činidla; přesněji řečeno stabilní fáze kontinuálně difundují v roztoku. [11, 12]

Na Obrázku 13 je znázorněn rovnovážný diagram binárního systému obsahujícího mezeru v mísitelnosti, ve které koexistují dvě fáze. SD se může objevit v chemické spinodální ob-

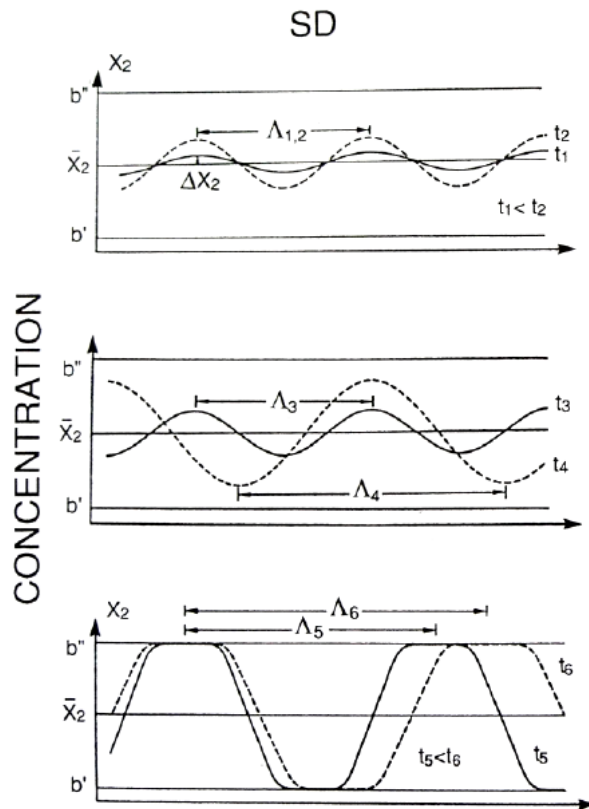
lasti při absenci koherentní deformační práce. Ta totiž redukuje velikost spinodální oblasti na oblast definovanou koherentní spinodálou. [11, 12]

Když snížíme teplotu směsi, která se momentálně nachází kdekoliv na binodále (koexistenční křivka, mísitelná oblast), dostane se směs do metastabilní oblasti mezi binodálou a chemickou spinodálou a dalším snížením teploty dojde k posunu stavu směsi do oblasti nemísitelné a při tomto přechodu dochází ke spontánní SD. Jsou dva způsoby docílení SD. První probíhá pomalým ochlazováním přes metastabilní oblast. SD probíhá za nukleace a růstu. Druhým způsobem je rychlé prudké zchlazení směsi. Takto se směs vyhne stavu v metastabilní oblasti a k SD dochází kolísáním koncentrace (hustoty) směsi (viz. Obrázek 13). [5, 11, 12]

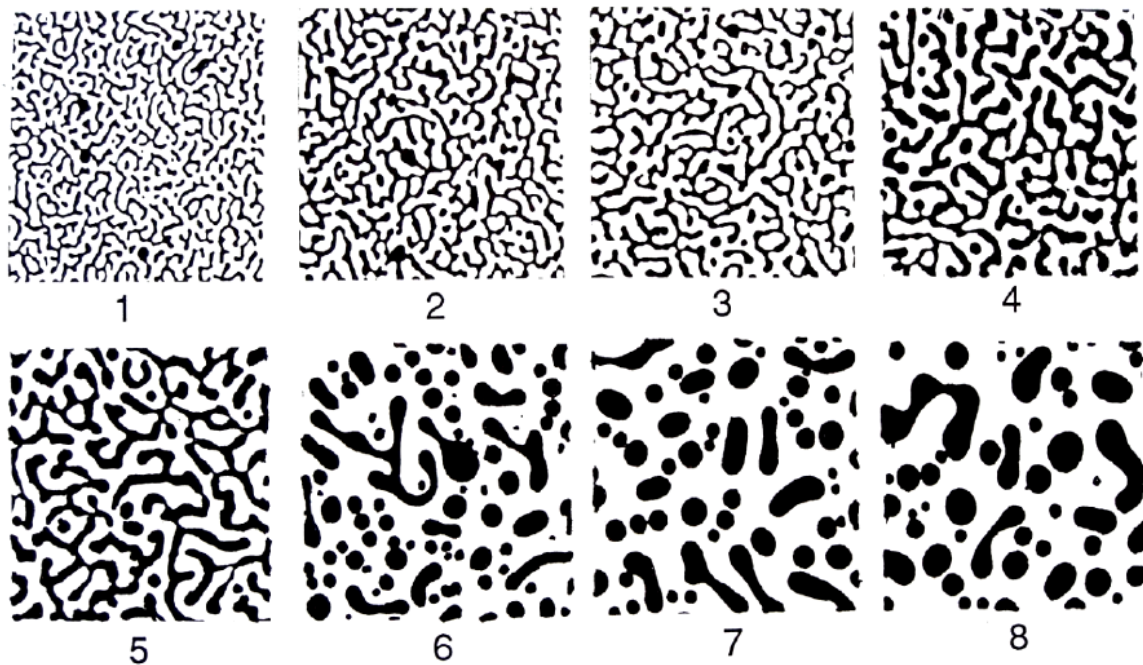


Obrázek 13 Izobarický fázový diagram binární směsi s UCST [5]

SD probíhá ve třech fázích. V první fázi dochází k fluktuaci koncentrace směsi, ale vzdálenost mezi doménami zůstává stejná. Ve druhé fázi SD se zvyšuje koncentrační fluktuace a přidává se i zvětšování vzdálenosti domén. Ve třetí, poslední, fázi SD se koncentrace ustálí a pokračuje už jen oddalování jader, dokud nedojde k úplnému odmísení fází. Průběh tohoto děje znázorňuje Obrázek 14.



Obrázek 14 Tři fáze SD (na ose x je znázorněna vzdálenost) [5]



Obrázek 15 Příklad vývoje morfologie během SD [23]

SD se v praxi běžně využívá k výrobě mikroporézních materiálů. Není totiž jevem pozorovaným pouze u plastů, ale i u slitin kovů a vícesložkových skel. Příkladem komerčního produktu vyráběného pomocí SD je sklo Vycor. Jde v podstatě o dvousložkové sklo, které

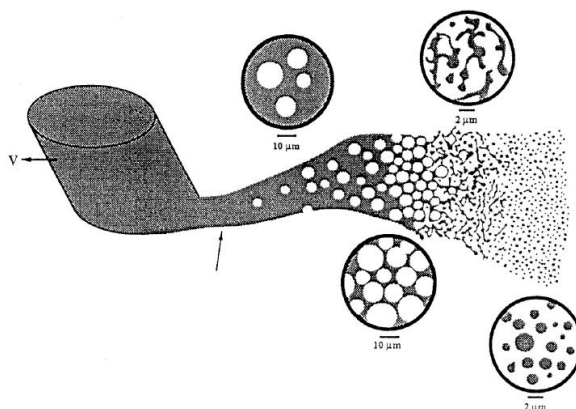
se vyrobí standardním postupem a vytvaruje se. Poté se znovu zahřeje na teplotu SD a směs se nechá částečně odmísit, až vytvoří kokontinuální strukturu. Výrobek se opět zchladí a v kyselém prostředí se za vyšších teplot promývá. Takto se odstraní složka směsi, až zbude porézní výrobek z téměř čistého křemičitého skla. Pokud nechceme, aby byl výrobek porézní, můžeme ho ještě slinovat.

2.4 Nemísitelné polymerní směsi

Do této skupiny patří většina dvojic polymerů. Tyto směsi mají dvě oddělené fáze. V rovnovážném stavu dochází k jejich úplnému odmísení. Používají-li se, pak s tzv. zamrzlou strukturou, kdy se domény jednoho polymeru o velikosti 0,1-10 μm rychlým zchlazením "uzamknou" do matrice druhého polymeru. Fázová struktura těchto směsí se dá řídit podmínkami přípravy. Všeobecně by se dalo říci, že čím menší jsou dispergované částice a čím vyšší je stupeň disperze, tím lepšího, ač mechanického, promísení nemísitelných polymerů jsme dosáhli. [8]

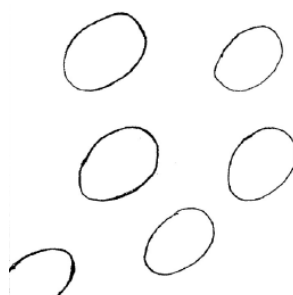
Velikost částice a stupeň dispergace ovlivňuje několik faktorů. Hlavním faktorem je výkon mlýnu, který nám mletím zmenšuje částice, jež chceme posléze dispergovat, a schopnosti míchacího zařízení, které dispergaci provede. Avšak tato zařízení mohou být sebelepší, ale pokud nepřekonají mezimolekulární síly a povrchové napětí, je nám to k ničemu. Dalším vlivem jsou mezimolekulární síly a povrchové napětí dispergovaných částic, které je drží pohromadě i v agregátu ("hroudě") po rozemletí. Velmi malé částice v dvoufázovém systému mají tendenci zaujímat co nejmenší povrch, a proto se shlukují do větších celků (agregují). To platí zejména u systémů s pevnou fází. [8,13, 19]

Kapalné polymerní směsi se míchají ztěžka, jelikož polymerní taveniny a roztoky mají díky dlouhým řetězcům makromolekul (vysoké molární hmotnosti) velkou viskozitu (odpor vůči tečení). Při těchto postupech musí napětí v toku překonat mezifázové napětí, které brání deformaci domén. Je-li napětí v toku menší, než mezifázové napětí, je rychlost dispergovaných částic malá, a při srážce dvou částic dochází ke koalescenci (spojování) a zvětšení domény, místo k jejímu rozpadu a zmenšení. [8, 13, 19]

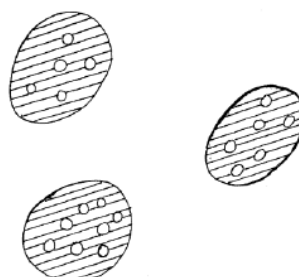


Obrázek 16 Změna velikosti a tvaru částic během míchání [8]

Rozlišujeme tři hlavní typy fázové struktury. Doménovou, salámovou a kokontinuální.



Obrázek 17 Doménová fázová struktura [8]



Obrázek 18 Salámová fázová struktura [8]



Obrázek 19 Kokontinuální fázová struktura [8]

2.5 Kompatibilizace polymerů

Chceme-li docílit dobrého promísení nemísitelných materiálů, je třeba zajistit kompatibilitu těchto materiálů. V podstatě stačí zajistit kompatibilitu na rozhraní fází. Kompatibilizace snižuje mezifázové napětí. Tím zabraňuje koalescenci částic a přispívá ke zjemnění struktury systému a tím i k jeho větší soudržnosti a propojení. [14, 15]

Při kompatibilizaci se používají různé postupy, jako například:

- a) Přidání malého množství látky, třetí komponenty, která je buď mísitelná s oběma fázemi (společné rozpouštědlo), nebo jde o přesně definovaný kopolymer, jehož jedna část je mísitelná s jednou fází a druhá část je mísitelná s druhou fází (0,5-2 hm. %, obvykle blokový kopolymer, méně často roubovaný).
- b) Přidání velkého množství, až 35 %, kopolymeru typu "jádro-slupka", který se chová jako kompatibilizátor a rázový modifikátor v jednom.
- c) Reaktivní kompatibilizace, navržená k ovlivnění interakcí domén a vytvoření jemnější struktury realizací chemických vazeb mezi dvěma homopolymery během procesu polymerace, respektive kopolymerace nebo během procesu tváření. [14, 15]

2.5.1 Kompatibilizace přidáním kompatibilizátoru

Experimentálně bylo prokázáno, že diblokové kopolymery, jako blokový kopolymer polystyrenu a hydrogenovaného polybutadienu, (P (S-b-HB)), vykazují vyšší mezifázovou aktivitu než kopolymery triblokové nebo roubované. Diblokové kopolymery snáze reagují s homopolymerními fázemi. Vytvořením vhodných zapletenin způsobí snížení mezifázového napětí v tavenině a zvýší tak adhezi v pevném stavu. Pokud vybereme správný kompatibilizátor a přidáme ho v optimálním množství, můžeme takto omezit smykovou degradaci během namáhavého zpracování. [14]

Kompatibilizace binárních polymerních směsí přidáním kopolymeru redukuje velikost dispergovaných částic a mezifázové napětí. Efekt přidání kompatibilizátoru je podobný emulzifikaci klasických emulzí. [14]

Účinnost blokového kopolymeru je omezená tvorbou micel při větších množstvích kopolymeru a kinetickými faktory. Z toho vyplývá, že blokový kopolymer používaný jako kompatibilizátor by měl být už navržen s ohledem na termodynamické a kinetické parametry žádaného systému pro dosažení požadovaných účinků. [14]

Tento způsob kompatibilizace má několik nevýhod. Zaprvé vyžaduje syntézu nového materiálu (kopolymeru, kompatibilizátoru), což znamená velké náklady. Dalším a výraznějším problémem je, že přidání kopolymeru do směsi vyžaduje difúzi kopolymeru do fázového rozhraní, aby mohl fungovat jako kompatibilizátor. Difúze do fázového rozhraní pravděpodobně neproběhne dostatečně během procesu míchání ve vytlačovacím stroji, který běžně trvá 2-5 minut. Jak již bylo řečeno, vysoké koncentrace kopolymeru nepomohou, spíše naopak vedou k tvorbě micel namísto efektu kompatibilizace. Třetí nevýhodou může být ten, že pro optimální interakci na rozhraní fází musí mít kopolymer připravený odděleně pečlivě kontrolované délky segmentů, aby nejlépe zapadal do potřebné fáze, se kterou se musí spojit. [15]

2.5.1.1 Krystalizace polymerních směsí

Dalším důležitým aspektem kompatibilizace je její vliv na krystalickou strukturu a na krystalinitu. Teplotní rozmezí krystalizace je shora omezeno teplotou tání a zdola teplotou skelného přechodu (T_g). Krystalizační chování velmi závisí na mísitelnosti a také na povaze ostatních složek směsi. V mísitelných směsích je teplota T_g monotónní funkcí T_g složek ostatních. Je-li druhá složka amorfnní, může buď zvýšit, nebo snížit schopnost krystalizace složky první. Proces krystalizace závisí na vlivech mísení na T_g a na pohyblivost řetězců (tzv. efekt volného objemu). Je-li T_g amorfnní složky nižší, než složky semikrystalické, zvětší se tak prostor pro krystalizaci a ta je takto usnadněna. Takovéto směsi podněcují krystalizaci polymerů, které se běžně vyskytují v amorfnním stavu, např. polykarbonát (PC). V opačném případě, přidáním amorfnní složky zvyšující T_g směsi, se zmenší prostor pro krystalizaci a toto ji znemožní, nebo alespoň omezí. [14]

Když jsou směsi v tavenině nemísitelné, krystalinita je o to komplexnější funkcí vlastností přísad, metody kompatibilizace, zpracovatelských parametrů a dodatečných úprav. Nejzákladnějšími faktory mohou být např.:

- a) Molekulární konstituce a molární hmotnost složek
- b) Stavba
- c) Typ fázové struktury a stupeň disperze
- d) Mezifází, jakožto interakce mezi fázemi, povaha mezifázového rozhraní, atd.
- e) Teplotní historie, konkrétně doba, po kterou byly polymery vystaveny teplotám vyšším než teplota tání
- f) Podmínky krystalizace, teplota krystalizace, chlazení, temperace, atd.

- g) Fyzikální podmínky krystalizace, nukleační nečistoty, nesouvislosti, např. bublinky plynu, částice plniva, uvěznění roztavené, krystalické nebo skelné fáze, atd.

Helfand a Tagami předpověděli, že mezifází je prostor vhodný pro nízkomolekulární nečistoty, u kterých se ukázaly nukleační vlastnosti (např. směsi polystyrenu a polypropylenu). [14]

Na jednu stranu přidání kompatibilizátoru zvětší prostor fázového rozhraní, a tím zvýší míru nukleace. Avšak kompatibilizace tloušťku fázového rozhraní může také zmenšit, a tím omezit difúzi nukleačního činidla do krystalizaceschopné fáze. [14]

2.5.2 Reaktivní kompatibilizace

Proti kompatibilizaci přidáním odděleně vyrobeného kopolymeru do směsi nemísitelných polymerů, se všeobecně zdá být reaktivní kompatibilizace efektivnější a ekonomicky výhodnější. Spočívá ve vytvoření kopolymeru *in situ* chemickou reakcí ve vytlačovacím stroji přímo při mísení dvou nemísitelných polymerů. Jde o kontinuální extruzi s dobou setrvání materiálu ve válci obvykle 1-5 minut. Reaktivní kompatibilizace zahrnuje heterogenní reakci napříč fázovým rozhraním. Nejčastěji se využívají dvoušnekové vytlačovací stroje. Šneky jsou navrženy tak, aby zprostředkovávaly velké mezifázové prostory pro požadovanou chemickou reakci k tvorbě kopolymeru. [15]

Existuje pět základních procesů vedoucích k docílení meziřetězcového spojení dvou polymerů pomocí kopolymeru vzniklého během reaktivní kompatibilizace ve vytlačovacím stroji. Tabulky níže přibližují tyto procesy. Z každého procesu vychází specifický typ kopolymeru (kompatibilizačního činidla) jako produkt specifických chemických reakcí. [15]

1 Redistribuce ("Trans reakce")

- reaktivní koncové skupiny jednoho polymeru napadají hlavní řetězec polymeru druhého
- štěpením nebo rekombinací řetězce zahrnující oba polymery [15]

1	Redistribution ("Transreaction")	Block + Random
1a	by reactive end-groups of one polymer attacking main chain of second polymer	AAAAAABBBBB + AABBBBBAAA + AABBAABBB, etc.
1b	by chain cleavage/recombination involving each polymer	(same as from process a)

Characteristics:

- In theory, all chains of each polymer participate in the redistribution reaction. The reacting polymers can be diluted with different, non-reactive polymers. In process 1a the extent of reaction depends on concentration of reactive end-groups.
- In processes 1a and 1b the initial reaction product is a block copolymer, which often is an effective compatibilizer. Further reaction leads to random copolymer with loss of phase separation and loss of properties associated with uniform sequence distribution of each polymer (*e.g.*, crystallinity).
- The reaction may be catalyzed. Preferably, the catalyst may be easily quenched or thermally degraded before a significant amount of the random copolymer is formed.

Tabulka 1 Redistribuce [15]

2 Vytvoření roubovaného kopolymeru

- přímou reakcí koncových skupin prvního polymeru se zavěšenými skupinami druhého polymeru
- reakcí koncových skupin prvního polymeru se zavěšenými skupinami druhého polymeru v přítomnosti kondenzačního činidla
- reakcí koncových skupin prvního polymeru se zavěšenými skupinami druhého polymeru v přítomnosti spojovacího činidla ("c")
- reakcí koncových skupin prvního polymeru se zavěšenými skupinami druhého polymeru při degradačním procesu [15]

2 Graft Copolymer Formation		Graft	
2a	by <u>direct reaction</u> of end-group of the 1st polymer with pendent groups of the 2nd polymer	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{BBBBB} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array}$	$+ \begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{BBBBB} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{BBBBB} \\ \\ \text{A} \end{array} \quad \text{etc}$
2b	by reaction of end-group of the 1st polymer with pendent group of the 2nd polymer in the presence of a condensing agent	(same as from process a)	
2c	by reaction of end-group of the 1st polymer with pendent group of the 2nd polymer in the presence of a coupling agent ("c")	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{c- BBBBB} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array}$	$+ \begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{c- BBBBB} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{c- BBBBB} \\ \\ \text{A} \end{array}$
2d	by reaction of pendent groups of the 1st polymer with main chain of the 2nd polymer in a degradative process	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{BBB} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array}$	$+ \begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{BBB} \\ \\ \text{A} + \text{BBB} + \text{BB} \\ \\ \text{A} - \text{BB} \\ \\ \text{A} \end{array} \quad \text{etc}$

Characteristics:

- Only chains bearing reactive functionality participate in the copolymer-forming reactions. A small amount of crosslinked copolymer may be formed when the end-group functionalized polymer has functional groups at both ends
- Graft copolymer formation between two polymers, each with different functionality, may occur either by direct reaction (e.g., A-acid end-group + B-pendent epoxy group), or by addition of a condensing agent that activates functionality of one polymer for reaction with functionality of the second polymer (e.g., A-acid + B-alcohol + triaryl phosphite).
- Graft copolymer formation between two polymers, each with the same type of functionality, may be obtained using a coupling agent that links the two groups (e.g., A-acid + B-acid + di-epoxide). The reaction may be inefficient if the coupling agent segregates into one phase, instead of concentrating at the interface. Most examples in this class have appeared in the patent literature. The coupling agent is incorporated into the final copolymer as a linking group.
- Graft copolymer formation may occur by a degradative process through reaction between a pendent functionality on one polymer and main chain linkages on the second polymer. Small amounts of crosslinked copolymer may be formed if degradable segments of the graft copolymer react further.

Tabulka 2 Vytvoření roubovaného kopolymeru [15]

3 Vytvoření blokového kopolymeru

- přímou reakcí koncové skupiny prvního polymeru s koncovou skupinou druhého polymeru
- reakcí koncové skupiny prvního polymeru s koncovou skupinou druhého polymeru v přítomnosti kondenzačního činidla
- reakcí koncové skupiny prvního polymeru s koncovou skupinou druhého polymeru v přítomnosti spojovacího činidla ("c")
- reakcí koncové skupiny prvního polymeru s hlavním řetězcem druhého polymeru při degradačním procesu [15]

3	Block Copolymer Formation	Block
3a	by direct reaction of end-group of the 1st polymer with end-group of the 2nd polymer	AAAAA-BBBBB
3b	by reaction of end-group of the 1st polymer with end-group of the 2nd polymer in the presence of a condensing agent	(same as from process a)
3c	by reaction of end-group of the 1st polymer with end-group of the 2nd polymer in the presence of a coupling agent ("c")	AAAAA-c-BBBBB
3d	by reaction of end-group of the 1st polymer with main chain of the 2nd polymer in a degradative process	AAAAA-BBB + BB

Characteristics:

- Only chains that bear reactive functionality participate in the copolymer-forming reaction. A-B-A block copolymer may result from the reaction if at least one polymer is functional at both ends.
- Block copolymer formation between two polymers, each with different functionality, may occur either by direct reaction (e.g., A-acid end-group + B-epoxy end-group), or by addition of a condensing agent that activates functionality on one polymer for efficient reaction with functionality on the second polymer (e.g., A-acid + B-alcohol + triaryl phosphite).
- Block copolymer formation between two polymers, each with the same type of functionality, may occur by adding a coupling agent capable of linking the two end-groups (e.g., A-acid + B-acid + di-epoxide). The method may be inefficient if the coupling agent segregates to one phase instead of concentrating at the interface. The coupling agent is incorporated into the final copolymer as a linking group.
- Block copolymer formation may occur by a degradative process through reaction between end-group functionality on one polymer and main chain linkages in the second polymer.

Tabulka 3 Vytvoření blokového kopolymery [15]

4 Vytvoření síťovaného kopolymery

- kovalentní síťování přímou reakcí zavěšené funkční skupiny prvního polymeru se zavěšenou funkční skupinou druhého polymeru
 - kovalentní síťování reakcí zavěšené funkční skupiny prvního polymeru se zavěšenou funkční skupinou druhého polymeru v přítomnosti kondenzačního činidla
 - hlavní řetězec prvního polymeru reaguje s hlavním řetězcem druhého polymeru v přítomnosti radikálového iniciátoru
 - kovalentní síťování reakcí zavěšené funkční skupiny prvního polymeru se zavěšenou funkční skupinou druhého polymeru v přítomnosti spojovacího činidla ("c")
- [15]

4 Crosslinked Copolymer Formation		Crosslinked	
4a	covalent crosslinking by direct reaction of pendent functionality of 1st polymer with pendent functionality of 2nd polymer	$\begin{array}{c} A & & B \\ & & \\ A & - & B \\ & & \\ A & & B \\ & & \\ A & - & B \\ & & \\ A & & B \end{array}$	or $\begin{array}{c} A & & B & & A \\ & & & & \\ A & & B & - - - & A \\ & & & & \\ A & & B & & A \\ & & & & \\ A & & B & & A \end{array}$
4b	covalent crosslinking by reaction of a pendent functionality of the 1st polymer with pendent functionality of the 2nd polymer in the presence of a condensing agent	(same as from process a)	
4c	main chain of the 1st polymer reacts with main chain of the 2nd polymer in the presence of a radical initiator	(same as from process a)	
4d	covalent crosslinking by reaction of pendent functionality of the 1st polymer with pendent functionality of the 2nd polymer in the presence of a coupling agent ("c")	$\begin{array}{c} A & & B \\ & & \\ A & - c - & B \\ & & \\ A & & B \\ & & \\ A & - c - & B \\ & & \\ A & & B \end{array}$	or $\begin{array}{c} A & & B & & A \\ & & & & \\ A & - c - & B & & A \\ & & & & \\ A & & B & & A \\ & & & & \\ A & & B & - c - & A \\ & & & & \\ A & & B & & A \end{array}$

Characteristics:

- Only chains bearing reactive functionality participate in copolymer-forming reactions.
- Crosslinked copolymer formation between two polymers, each with different functionality, may occur either by direct reaction (e.g., A-pendent acid + B-pendent epoxide), or by addition of a condensing agent that activates functionality on one polymer for efficient reaction with functionality on the second polymer (e.g., A-pendent acid + B-pendent alcohol + triaryl phosphite) (Process 4a and 4b).
- Crosslinked copolymer formation may also occur via direct reaction of mechano-chemically-generated free radicals of each polymer in the absence of added radical initiator, or through radical trapping by a reactive site, such as olefin or acetylene groups in the second polymer (Process 4a). Alternatively, a radical initiator may be added to generate radical sites on one or both polymers (Process 4c). A crosslinked copolymer will be formed if the involved polymers are not degraded.
- Crosslinked copolymer formation between two polymers, each with the same type of functionality, may occur by adding a coupling agent capable of linking the two pendent-groups (e.g., A-pendent acid + B-pendent acid + di-epoxide) (Process 4d). The method may be inefficient if the coupling agent segregates to one phase instead of concentrating at the interface. The coupling agent is incorporated into the final copolymer as a linking group.
- In all the above cases the initial copolymer formed is a graft copolymer but this product may react further to form crosslinked copolymer as additional functionalities of one or both of the two segments of the copolymer react.

Tabulka 4 Vytvoření síťovaného kopolymeru [15]

5 Vytvoření iontové vazby

- asociace iont-iont zprostředkovaná kovovými kationty jako spojovacími činidly
- asociace iont-neutrální donorová skupina zprostředkovaná kovovými kationty
- asociace iont-iont zprostředkovaná meziřetězcovou protonací zásaditého polymeru kyselým polymerem [15]

5 Ionic Bond Formation		Block, Graft or Crosslinked			
5a	ion-ion association mediated by metal cations as linking agents ("c")	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{c} - \text{B} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{c} - \text{B} \\ \\ \text{A} \end{array}$	or	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{c} - \text{B} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{B} \\ \\ \text{B} \\ \\ \text{B} \\ \\ \text{B} - \text{c} - \text{A} \\ \\ \text{B} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array}$
5b	ion-neutral donor group association mediated by metal cations	(similar to structure from process 5a)			
5c	ion-ion association mediated by interchain protonation of a basic polymer by an acidic polymer	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - - \text{B} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} - - \text{B} \\ \\ \text{A} \end{array}$	or	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{B} \\ \\ \text{B} \\ \\ \text{B} \\ \\ \text{B} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array}$	

Characteristics:

- Only chains bearing reactive functionality participate in copolymer-forming reactions.
- In theory, it is possible to form block, graft, or crosslinked copolymers by ionic associations. However, in practice, telechelic polymers with ionic functionality at the chain ends are uncommon. Therefore, the majority of reported examples involve crosslinked copolymer formation between two immiscible polymers bearing pendent ionic groups.
- Ionic groups include carboxylic, sulfonic, and (less frequently) phosphonic acid groups. The acidic groups may be at least partially neutralized with either monovalent, divalent, or trivalent metal cations, *e.g.*, Na⁺¹, Zn⁺², Al⁺³. Ionic crosslinking of immiscible polymers bearing acidic groups may be mediated by such metal cations or by low molecular weight di-basic molecules such as diamines. Both these agents may link ions of different polymers.
- Masked ionomeric groups may also be used. They generate ions during melt processing. Examples include phosphonate esters that form phosphonic acid salt in the melt by transesterification with a salt, *e.g.*, zinc stearate.

Tabulka 5 Vytvoření iontové vazby [15]

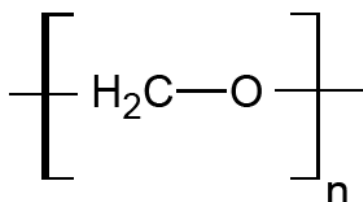
Zřejmou výhodou tohoto postupu je fakt, že je vyrobeno jen takové množství kopolymeru, jaké je potřeba a není nutné vyvíjet oddělený proces na výrobu kopolymeru. Další výhodou je ta, že kopolymer vzniká přímo na rozhraní fází, kde slouží jako kompatibilizátor, a nemusí se brát ohledy na difúzi, která závisí na době setrvání ve vytlačovacím stroji. Třetí výhodou je, že kopolymer má automaticky molární hmotnost segmentů podobnou průměrné molární hmotnosti většiny fáze, se kterou se segmenty musí spojit, což by mělo zprostředkovat optimální interakce mezi kopolymerem a fázemi. Toto také usnadňuje komercializaci sérií směsí obsahujících polymery rozdílné molární hmotnosti, jelikož kopolymer vytvořený *in situ* má ideální molární hmotnosti jednotlivých segmentů. Nicméně nevýhodou vytváření kopolymeru *in situ* je, že vyžaduje, aby každý z nemísitelných polymerů nesl funkční skupinu pro reakci v tavenině. [15]

3 VLASTNOSTI, MÍSENÍ A KOMPATIBILIZACE VYBRANÝCH MATERIÁLOVÝCH SKUPIN

Pro aplikaci při vícekomponentním vstřikování se kompatibilizace dá využít ke zlepšení adheze za předpokladu, že v místě spojení dvou materiálů vzniká vrstva směsi obou polymerů. Proto se v dalších částech zabývám hlavně oblastí polymerních směsí.

V oblasti kompatibilizace se ale zaměřuji zejména na kompatibilizaci přidáním již připraveného kompatibilizátoru, jelikož je tento postup nejvhodnější pro využití při vícekomponentním vstřikování. Nechceme vyrábět směsi polymerů, ani modifikovat jejich vlastnosti, ale pouze dosáhnout lepšího spojení při zpracování dvou různých materiálů.

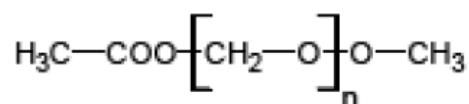
3.1 Polyoxymetylen (POM)



Chemický vzorec 1 Polyoxymetylen [22]

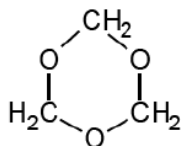
Je lineární, vysoce krystalický. Má velmi dobré mechanické vlastnosti (rázová houževnatost do $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$), teplota tání je $164\text{-}172\text{ }^{\circ}\text{C}$, teplota krystalizace je $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, krystalinita těles je $85\text{-}90\%$, fólií $70\text{-}80\%$, vedle polyamidu má nejvyšší odolnost vůči oděru, nad $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ je rozpustný v chlorfenolech, dimethylformamidu, ketonech a halogenuhlovodících, v organických rozpouštědlech trpí korozí za napětí, při pH $4\text{-}9$ je povrch hydrolyticky naleptáván. Vyrábí se iontovou, roztokovou-srážecí polymerací. [22, 17, 16, 18]

- a) Z formaldehydu (CH_2O), který se připravuje čerstvý pyrolýzou paraformaldehydu propraného vodou a vysušeného. Produkt pak vypadá takto:



Chemický vzorec 2 Polyoxymetylen získaný polymerací formaldehydu [22]

- b) Z trioxanu blokovou nebo roztokovou polymerací. Tento produkt se stabilizuje proti "zipové depolymeraci" kopolymerací s $2\text{-}4\%$ etylenoxidu. Takto vzniklý polymer je více nepravidelný, méně krystalický a má horší mechanické vlastnosti.



Chemický vzorec 3 Trioxan [22]

POM se používá na výrobu technických dílců, jako jsou ozubená kola, rázem namáhané západky, ložiska, tlakové nádoby, čerpadla, atd... Zpracovává se vstřikováním, vytlačováním, vyfukováním. Je svařitelný, pokovatelný a ve formě prášku se dá fluidně nanášet na kovy. [22, 17, 16, 18]

3.1.1 Možnosti kompatibilizace a mísení polyoxymetylenů

POM se běžně vyskytuje jako homopolymer a kopolymer. Jako krystalická látka je POM pevný, křehký, chemicky nereagující a s jinými polymery nemísitelný. Tudiž nejběžnějším typem směsi polyoxymetylenů je směs POM/POM, např. homologická směs POM/POM s různou molekulární strukturou, molárními hmotnostmi nebo koncovými skupinami. Právě koncové skupiny určují kompatibilizovatelnost s jinými polymerními materiály. Nejběžnější komerční směsí POMu je směs s polyester-uretanovým termoplastickým elastomerem (TPU). POMy se také modifikují akrylátovými kaučuky typu "jádro-slupka", kterými je např. polymethylmetakrylát roubovaný butadien-styrenovým kopolymerem. Komerčně dostupné jsou i směsi POMu s polyestery (např. polybutadientereftalát=PBT). [16, 18]

POM našel široké uplatnění jako technický plast pro své vynikající mechanické, elektrické a chemické vlastnosti. Avšak, i přes to všechno je jeho použitelnost ovlivněna jeho nízkou rázovou houževnatostí v porovnání s ostatními technickými plasty. Kvůli tomu a také kvůli jeho nemísitelnosti se vývoj POM směsí zaměřuje hlavně na jeho zpevnování. Od 60. let se objevily modifikátory rázové houževnatosti typu polyetylen (PE), etylen-propylenový kaučuk (EPR) nebo polypropylen (PP), polyvinylacetát (PVAc), polyoxyetylen (POE), styrenové kopolymery, polyuretany a další. [16]

3.1.1.1 Směsi POMu se spotřebními plasty

POM/akryláty

Hlavním důvodem pro toto spojení je zpevnění POMu a zvětšení jeho rázové houževnatosti. V některých případech dochází i ke zlepšení jiných vlastností, jako například zpracovatelnosti nebo kvality povrchu (lesk). [16]

POM/TPU

Toto spojení je nejstarším způsobem zpevnování POMu termoplastickým polyuretanem (TPU). Tyto směsi jsou výrazně odolnější vůči rázovému namáhání, deformaci za napětí a vynikají dobrou tvarovou pamětí. Tyto vlastnosti jsou závislé na vzájemném poměru obou složek. [16]

POM/PE

POM lze smísit také s polyetylenem (PE) přidáním etylen vinylacetátu (EVAc) jako kompatibilizátoru. [14]

3.1.1.2 Směsi POMu s technickými plasty

POM/POM

Vzájemné mísení POMu o různých molárních hmotnostech (s POMem o nižší molární hmotnosti) vedlo ke zlepšení zpracovatelnosti. Je důležité podotknout, že tento jev se vyskytuje téměř u všech polymerů. Podobného výsledku se dá dosáhnout také smísením lineárního a rozvětveného POMu. [16]

POM/polyfenyleneter (PPE)

Tato směs se nevyskytuje moc často. Smísením POMu s 5 až 50 % PPE nebo polysulfonu (PSF) se dosáhne zvýšení teplotní odolnosti až o 20 °C. Přidáním 0,01 až 5 phr (parts per hundred) POMu a 0,05 až 5 phr Lewisovy kyseliny do směsi PPE/polyamid (PA), která obsahuje 15 až 75 hm. % PPE a 85 až 25 hm. % PA 6, PA 66 nebo amorfního PA dojde ke zlepšení kompatibility směsi a umožní výbornou teplotní odolnost a rázovou houževnatost. Nové směsi se užívají při výrobě autodílů, jako jsou nárazníky a dveřní panely. Tyto díly vykazují výborný vzhled a barevnost i po zpracování při vysokých teplotách. [16]

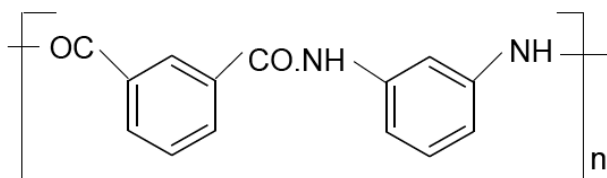
3.1.1.3 Směsi POMu se speciálními plasty

Ve směsích se speciálními plasty se POM využívá zejména ke zlepšení jejich oděruvzdornosti. [16]

3.2 Polyamidy (PA)

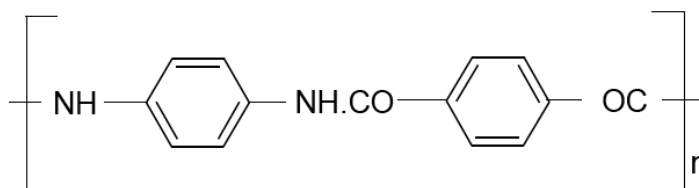
Jsou jak alifatické, tak aromatické.

Mezi **aromatické polyamidy** patří například poly (m-fenylen isoftalamid) pod obchodním označením firmy Du Pont jako "Nonex". Je trvale použitelný nad 180 °C, krátkodobě až do 300 °C, je rozpustný v kyselině sírové (H₂SO₄). [22]



Chemický vzorec 4 Poly (m-fenylen isoftalamid) [22]

Dalším zástupcem aromatických polyamidů je poly (p-fenylen tereftalamid) pod obchodním označením firmy Du Pont jako "Kewlar". Ten je trvale použitelný při 260 °C, kde má téměř stejnou pevnost jako při laboratorní teplotě. [22]

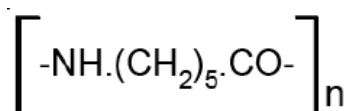


Chemický vzorec 5 Poly (p-fenylen tereftalamid) [22]

Alifatické polyamidy jsou lineární polymery, které obsahují amidovou skupinu -CONH- v hlavním řetězci. Vyrábí se polykondenzací dikarboxylových kyselin a diaminů, polykondenzací ε-aminokarboxylových kyselin, polymerací cyklických laktamů a polykondenzací dichloridů aromatických dikarboxylových kyselin s aromatickými diaminy. [22, 17, 21]

Dělí se podle počtu uhlíků v monomerní jednotce:

polyamid 6 (PA 6)



Chemický vzorec 6 PA 6 [22]

Vyrábí se z kyseliny 6-aminokapronové.

Produkt hydrolytické polymerace je tvrdý, světle žlutý, použitelný v rozmezí -30 °C až +100 °C dlouhodobě, houževnatý, odolný vůči oděru, rozpustný ve fenolech, kyselině mravenčí a bezvodé kyselině octové, neodolává anorganickým kyselinám a oxidačním činidlům, je navlhavý. Vyrábí se z něj textilní vlákna, ložiska, ozubená kola a ovládací elementy, nejčastěji se mísí s 30 % skleněných vláken. [22, 17, 21]

Produkt alkalické polymerace má vysoký polymerační stupeň, krystalinitu 40 až 50 %, nízký obsah nízkomolekulárních látek, je vysoce houževnatý a odolný vůči oděru. Používá se na výrobu kluzných pouzder, ozubených kol, vaček, řemenic, kladek, kalousových desek, zásobníků. Vše se vyrábí polymerací ve formě. [22, 17, 21]

polyamid 66 (PA 66)



Chemický vzorec 7 PA 66 [22]

Vyrábí se z hexametylendiaminu kyseliny adipové. Má nižší navlhavost než PA 6, je dlouhodobě použitelný v rozsahu -30 °C až +120 °C, středně houževnatý. Z PA 66 se vyrábí vlákna a fólie. Patří mezi obecné plasty. [22, 17]

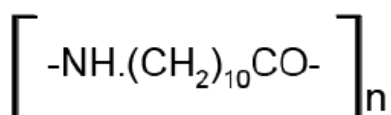
polyamid 610 (PA 610)



Chemický vzorec 8 PA 610 [22]

Vyrábí se z hexametylendiaminu a kyseliny sebakové. Je hydrofobnější než PA 66, a proto má vyšší tuhost za mokra. Je trvale použitelný do +120 °C, používá se převážně k výrobě štětín pro kartáčnictví. [22, 17]

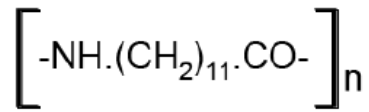
polyamid 11 (PA 11)



Chemický vzorec 9 PA 11 [22]

Vyrábí se z kyseliny aminoundekanové. Trvale použitelný do +120 °C, je málo navlhavý. Používá se na výrobu technických dílců, ale hlavně na antikorozi povlaky kovů. [22, 17]

polyamid 12 (PA 12)



Chemický vzorec 10 PA 12 [22]

Vyrábí se z lauryllaktamu. Je velmi houževnatý, použitelný trvale do 70 °C. Vyrábí se z něj technické součástky s vyšší houževnatostí a odolností vůči korozi za napětí. [22, 17]

3.2.1 Možnosti kompatibilizace a mísení polyamidů

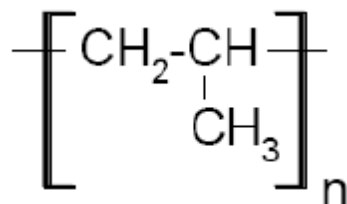
Vzhledem k reaktivitě polyamidů s Lewisovými kyselinami, jsou tyto materiály snadnými kandidáty pro mísení. Polyamidy se dají mísit se všemi materiály patřícími do skupiny spotřebních, technických a speciálních polymerů. Existuje spousta směsí PA s elastomery, termoplasty a méně často s reaktoplasty. Mísením PA s elastomery, dokonce, i když PA je ve směsi minoritně zastoupený, se dosahuje zpevnění. Většina směsí PA s reaktoplasty byla vyvinuta pro snížení viskozity a tím zlepšení zpracovatelnosti PA. Zvýšení modulu a/nebo rázové houževnatosti bylo spíše na druhém místě. [16, 18]

3.2.1.1 Kompatibilizace PA přidáním kompatibilizátoru

Kompatibilizace PA přidáním kompatibilizátoru		
SMĚS	KOMPATIBILIZÁTOR	POZNÁMKY
PA 6/EPR	EPR-g-SA	Kompatibilizátor je silným nukleačním činidlem, zmenšuje sférolity a zvětšuje vzájemnou adhezi mezi fázemi; EPR = etylenpropylenový elastomer; SA = styren akrylonitril; -g- = roubovaný kopolymer
PP/PA 6	maleinanhydridem modifikovaný PP (PP-MA)	
PE/PA 6	maleinanhydridem modifikovaný SEBS (SEBS-MA), do 10 hm. %	snižuje mezifázové napětí, zvyšuje adhezi
PA/ABS	SAN-MA	SAN = styren akrylonitril; MA = maleinanhydrid; ABS = akrylonitril butadien styren
PPE/PA	SBR-MA; styren-butadien radiální kopolymer s kyselinou citronovou nebo chloroepoxytriazinem; kuželovitý blokový kopolymer	SBR = styrenbutadienový elastomer; MA = maleinanhydrid
PP/PA	PP nebo SEBS roubovaný kyselinou maleinovou, fumarovou, akrylovou nebo metakrylovou	SEBS = styrenetylen/butylenstyren
PA/PEST nebo PA/Par	kopolymer PA a PAr	PAr = polyaryl; PEST = polyester

Tabulka 6 Kompatibilizace PA přidáním kompatibilizátoru [14]

3.3 Polypropylen (PP)



Chemický vzorec 11 Polypropylen (PP) [22]

Je druhým nejvýznamnějším polyolefinem. Pod bodem mrazu je křehký, má dobré tokové vlastnosti, krystalinita je 60 až 70 %, krátkodobě jej lze používat až do 135 °C, má vyšší pevnost a tvrdost, odolnost vůči trhlinám, ochotně fotooxiduje. Vlastnosti kolísají s krystalinitou a ta závisí na zpracování. Je použitelný, může sloužit i k výrobě vláken. Zpracovává se vstřikováním, vytlačováním, lisováním, modifikované typy se mohou válcovat. Je svařitelný a po speciální úpravě i lepitelný. Vyrábí se z něj trubky, fólie, desky, předměty domácí spotřeby s vyšší tuhostí a tepelnou odolností, orientované pásy, vlákna, další aplikace v podobě kompozitů se skelnými vlákny. [22, 17]

3.3.1 Možnosti kompatibilizace a mísení polypropylenů

Poněvadž je PP křehký, obzvláště již od 0 °C, první věc, která se začala řešit po vynalezení PP, bylo zvýšení jeho houževnatosti. To vedlo k prvním pokusům o mísení a modifikaci tohoto materiálu. Prvními pokusy bylo mísení PP s polyetyleny nebo elastomery, pak kopolymerace s etyleny a dieny na EPR a EPDM, směs s PIB. Brzy následovaly směsi PP s PE, EVAc, PC a dalšími polymery. Dalším důvodem tvorby PP směsí bylo zlepšení jejich zpracovatelnosti, ale také houževnatosti a elastické odezvy. Následující rané modifikace zahrnovaly roubování monomerů kyselin. Přítomnost kyselinových skupin zlepšovala adhezi ke kovům a polárním polymerům a usnadňovala barvení a potiskování povrchů. Po neutralizaci kyselinových skupin připravila přítomnost iontových skupin teplotně citlivou sesíťovanou strukturu, tato vylepšila houževnatost a maximální napětí při přetržení. Avšak nejdůležitějším z toho všeho je, že modifikací PP je možné vytvářet jeho směsi s polárními polymery jako PA, PC a PEST. [16, 18]

3.3.1.1 Kompatibilizace PP přidáním kompatibilizátoru

Kompatibilizace PP přidáním kompatibilizátoru		
SMĚS	KOMPATIBILIZÁTOR	POZNÁMKY
PS/PP, 1:1	do 5 hm. % nízkomol. SEBS	SEBS = styren-etylen/butylen-styren
PP + 0-30 hm. % PC	5, 10 a 20 hm. % SEBS	SEBS = styren-etylen/butylen-styren
PE/PP	EPR	EPR = etylenpropylenový elastomer
PP/PC	SEBS-Kraton G	Kraton G = SEBS nebo SEPS = hydrogenovaný blokový kopolymer styrenetylen/butylenstyren nebo styren-etylen/propylenstyren
PS/PP	PSiS	PSiS = polydimethylsilylene-co-phenylmethylsilylene
PP/PA 6	maleinanhydridem modifikovaný PP (PP-MA)	
PP/PS	blokový kopolymer polystyrenu (PS) a polypropylenu (PP)	
PP/PS	SBS	SBS = styren butadien styren
PP/HIPS	SB	SB = styren butadien
PP/PA	PP nebo SEBS roubovaný kyselinou maleinovou, fumarovou, akrylovou nebo metakrylovou	SEBS = styren-etylen/butylen-styren
PE/PP	EPR	EPR = etylenpropylenový elastomer
PP/SBR	styrenem roubovaný PP	
PP/PC	EVAc	EVAc = etylen vinylacetát kopolymer
PP s PET nebo PBT	polyolefin-polyester roubovaný kopolymer	
PP/LCP	PP-MA	maleinanhydridem modifikovaný PP (PP-MA)
PS/PP	SB blokový kopolymer	SB = styren butadien

Tabulka 7 Kompatibilizace PP přidáním kompatibilizátoru [14]

4 KOMPATIBILIZACE SMĚSI PA A PP

Nejčastěji používanou metodou přípravy kompatibilizátoru je maleace PP za přítomnosti peroxidů. Mimo kyseliny maleinové a maleinanhydridu se mohou použít i jiné kyseliny nebo jejich anhydridy, např. kyselina fumarová, akrylová nebo metakrylová. Dále se ke kompatibilizaci používají také PP-MA vosk, SBS-MA, SEBS-MA, EPR-MA, EPDM-MA, etylenester kyseliny akrylové-maleinanhydrid-glycidylmetakrylát nebo adukt vytvořený reakcí kyselinového kopolymeru s oligoamidem. [16]

Kompatibilizace směsi PA/PP přidáním kompatibilizátoru		
SMĚS	KOMPATIBILIZÁTOR	POZNÁMKY
PP/PA 6	maleinanhydridem modifikovaný PP (PP-MA)	
PP/PA	PP nebo SEBS roubovaný kyselinou maleinovou, fumarovou, akrylovou nebo metakrylovou	SEBS = styren-etylen/butylen-styren

Tabulka 8 Kompatibilizace směsi PA/PP přidáním kompatibilizátoru [14]

5 NÁVRH EXPERIMENTŮ

5.1 DSC analýza a analýza fázové struktury směsi PA/PP-MA/PP

Nejprve si připravím cca čtyři směsi o různém obsahu maleinanhydridu, přičemž jedna ze směsí nebude obsahovat žádný maleinanhydrid.

Provedu DSC analýzu jednotlivých směsí, ze které zjistím teplotu skelného přechodu, teplotu tání a případně teplotu krystalizace jednotlivých směsí. Provedu srovnání a určím závislost těchto teplot na obsahu maleinanhydridu ve směsi.

Dále budu pozorovat pomocí transmisní elektronové mikroskopie fázovou strukturu jednotlivých směsí. Opět výsledky každé směsi porovnáám a určím závislost fázové struktury na obsahu maleinanhydridu ve směsi.

5.2 Mechanické zkoušky dílů vyrobených dvoukomponentním vstřikováním PA a PP-MA

Připravím si tři dávky PP o různém obsahu maleinanhydridu, přičemž opět jedna z nich je čistý PP bez maleinanhydridu. Na vstřikovacím stroji pro dvoukomponentní vstřikování vyrobím díly vhodné pro mechanické zkoušky ke zjištění vlivu obsahu maleinanhydridu na adhezi těchto dvou komponent. Dále provedu analýzu lomu, analýzu spojů komponent pomocí optické mikroskopie, případně pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

Výsledky jednotlivých zkoušek vyhodnotím v závislosti na obsahu maleinanhydridu.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 PRAKTICKÁ ČÁST

Z důvodu aktuální ekonomické krize a opatření s ní souvisejících, se bohužel firmě RBCB, která téma zadala, nepodařilo včas uvolnit prostředky a kapacity pro zajištění praktické části této práce.

Poněvadž je dané téma velmi rozsáhlé a firma RBCB o něj stále jeví zájem, chystám se v dané problematice pokračovat i případnou diplomovou prací.

ZÁVĚR

U vícekomponentního vstřikování hraje kompatibilizace polymerů klíčovou roli. Stejně jako existují různé způsoby kompatibilizace, z nichž pro vícekomponentní vstřikování je nejvhodnější kompatibilizace přidáním předem připraveného kompatibilizátoru, existují i různé druhy kompatibilizátorů pro jednotlivé materiálové skupiny. Kompatibilizátory jsou navrhovány tak, aby jedna část molekuly reagovala nebo se mísila s jedním polymerem a druhá část molekuly s druhým polymerem. Často se využívá i různých druhů kopolymerů (statistický, blokový, roubovaný). Použitím takto kompatibilních polymerů, dosáhneme zvýšení adheze mezi polymery.

Kompatibilizátorem pro spojení polyoxymetyleny (POM) s polyetylenem (PE) může být například etylenvinylacetát (EVAc kopolymer), pro spojení polypropylenu (PP) s polyamidem (PA) jde například o polypropylen (PP) roubovaný kyselinou maleinovou, fumarovou, akrylovou nebo metakrylovou, a například pro spojení polypropylenu (PP) s polyetylenem (PE) se dá použít etylenpropylenový elastomer (EPR).

V případě dílu vyrobeného vícekomponentním vstřikováním polypropylenu (PP) a polyamidu (PA), navrhuji následující řešení. Maleinanhydridem modifikovaný polypropylen (PP-MA) o známém obsahu maleinanhydridu smíchám s čistým polypropylenem (PP) a tuto směs použiju místo čistého polypropylenu (PP) pro výrobu daného dílu.

Použitím tohoto postupu očekávám vyšší pevnost fázového rozhraní.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] M. Mañas; Výrobní Stroje a Zařízení I. Stroje Gumárenské a Plastikářské I; Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně; 2007; 264 p.; ISBN 9788073185961; Zlín
- [2] D. V. Rosato, D. V. Rosato 2, M. G. Rosato; Injection Molding Handbook; Cluwer Academic Publishers; 2000; 1485 p.; ISBN 9781591247043; 3rd edition; Boston / Dodrecht / London
- [3] M. L. Berins; SPI Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc.; Kluwer Academic Publishers; 1991; 885 p.; ISBN 9781591241362; 5th edition; Boston / Dodrecht / London
- [4] J. Zachovalová; Dvoukomponentní Vstřikování "2K"; firemní literatura Robert Bosch České Budějovice; prezentováno 26. 6. 2006; České Budějovice
- [5] P. Svoboda; Polymer Blends Phase Transition; teze habilitační práce; Fakulta Technologická Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně; dostupné v univerzitní knihovně; 2007; 33 p.; ISBN 9788073185183; Zlín
- [6] L. A. Utracki; Thermodynamics of Polymer Blends; in: L. A. Utracki; Polymer Blends Handbook; Kluwer Academic Publishers; ISBN 1402011148; 2002; Dodrecht-Netherlands
- [7] L. Šimek, J. Hrnčířík; Fyzikální chemie II: Koloidní a Makromolekulární Systémy; učební texty Fakulty Technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; 2005; 94 p.; ISBN 8673183250; Zlín
- [8] I. Fortelný; Aplikovaná Makromolekulární Chemie – Struktura Polymerů a Její Zkoušení; cyklus přednášek stejnojmenného předmětu; Fakulta Technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; zimní semestr 2008-2009; Zlín
- [9] T. Ougizawa, T. Inoue, H. W. Kammer; UCST and LCST Behavior in Polymer Blends; Macromolecules; 1985; No. 18; p. 2089-2092; Vol. 10
- [10] H. W. Kammer et al.; Upper and Lower Critical Solution Temperature Behavior in Polymer Blends and its Thermodynamical Interpretation; Polymer; 1989; p. 888-892; Vol. 30
- [11] Encyclopedia of Materials-Science and Technology Vol. 1-11; in: K. H. J. Buschow et al.; Elsevier; 2001; 12066 p.; ISBN 9780080431529; Oxford

- [12] N. Clarke et al.; Phase behavior of polymer blends; in: Karl Freed; Phase behavior of polymer blends; Springer; 2005; 199 p.; ISBN 3540256806; Berlin/New York
- [13] L. Bartovská; Fyzikální Chemie Povrchů a Koloidních Soustav; Vysoká Škola Chemicko-Technologická v Praze; 2005; 244 p.; ISBN 807080579X; Praha
- [14] A. Ajji; Interphase and Compatibilization by Addition of a Compatibilizer; in: L. A. Utracki; Polymer Blends Handbook; Kluwer Academic Publishers; ISBN 1402011148; 2002; Dodrecht-Netherlands
- [15] S. B. Brown; Reactive Compatibilization of Polymer Blends; in: L. A. Utracki; Polymer Blends Handbook; Kluwer Academic Publishers; ISBN 1402011148; 2002; Dodrecht-Netherlands
- [16] L. A. Utracki; Commercial Polymer Blends; Chapman & Hall; 1998; 720 p.; ISBN 0412810204; 1st ed.; London
- [17] M. Mleziva, J. Šňupárek; Polymery-Výroba, Struktura, Vlastnosti a Použití; Sobotáles; 2000; 544 p.; ISBN 8085920727; 2nd ed.; Praha
- [18] M. K. Akkapeddi; Commercial Polymer Blends; in: L. A. Utracki; Polymer Blends Handbook; Kluwer Academic Publishers; ISBN 1402011148; 2002; Dodrecht-Netherlands
- [19] T. Inoue; Morphology of Polymer Blends; in: L. A. Utracki; Polymer Blends Handbook; Kluwer Academic Publishers; ISBN 1402011148; 2002; Dodrecht-Netherlands
- [20] C. W. Macosko; Compatibilizers for Melt Blending: Premade Block Copolymers; Macromolecules; 1996; No. 17; p. 5590-5598; Vol. 29
- [21] V. Ducháček; Polymery-Výroba, Vlastnosti a Použití; Vysoká Škola Chemicko-Technologická v Praze; 2006; 278 p.; ISBN 8070806176; Praha
- [22] K. Stoklasa; Makromolekulární Chemie II; cyklus přednášek stejnojmenného předmětu; Fakulta Technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; zimní semestr 2008-2009; Zlín
- [23] L. A. Utracki; Polymer Alloys and Blends; Hanser; 1990; Munich

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

2K	dvoukomponentní vstřikování
ABS	akrylonitril butadien styren
B	binární interakční parametr
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
EoS	stavová rovnice (= equation of state)
EPDM	etylen propylendienový monomer
EPDM-MA	maleinanhydridem modifikovaný etylen propylendienový monomer
EPR	etylen propylenový elastomer
EPR-MA	maleinanhydridem modifikovaný etylenpropylenový elastomer
EVAc	etylenvinylacetát
G_M	Gibbsova volná energie
HIPS	houževnatý polystyren (= high impact polystyrene)
H_M	směšovací entalpie
LCP	kapalně krystalický polymer (= liquid crystal polymer)
LCST	dolní kritická rozpouštěcí teplota (= lower critical solution temperature)
MA	maleinanhydrid
P (S-b-HB)	blokový kopolymer polystyrenu a hydrogenovaného polybutadienu
PA	polyamid
PAr	polyaryl
PBT	polybutadientereftalát
PC	polykarbonát
PE	polyetylen
PEST	polyester
PET	polyetylentereftalát
PIB	polyizobutylem
POE	polyoxyetylen
POM	polyoxymetylen
PP	polypropylen
PPE	polyfenyleneter
PP-MA	maleinanhydridem modifikovaný polypropylen
PS	polystyren
PSF	polysulfon
PSiS	polydimethylsilylene-co-phenylmethylsilylene
PVAc	polyvinylacetát
R	plynová konstanta
RBCB	firma Robert Bosch spol. s.r.o. - České Budějovice
SAN	styren akrylonitril
SBR	styrenbutadienový elastomer

SBS-MA	maleinanhydridem modifikovaný styren butadien styren
SD	spinodální dekompozice
SEBS	styren-etylen/butylen-styren
SEBS-MA	maleinanhydridem modifikovaný styren-etylen/butylen-styren
SEPS	styren-etylen/propylen-styren
S_M	směšovací entropie
T	termodynamická teplota
T_g	teplota skelného přechodu
TPU	termoplastický polyuretan
UCST	horní kritická rozpouštěcí teplota (= upper critical solution temperature)
V_i	molární objem i-té složky
ϕ_i	objemový zlomek i-té složky
χ_{12}	parametr reprezentující nekombinační vlivy Flory-Hugginsovy rovnice

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Vstřikovací cyklus [1]	10
Obrázek 2 Vstřikovací stroj [1]	11
Obrázek 3 Všeobecné uspořádání vstřikovací formy [2].....	13
Obrázek 4 Dvou a tříděsková vstřikovací forma [2].....	14
Obrázek 5 Uspořádání uzavírací a vstřikovací jednotky a Karuselový vstřikovací stroj [1]	15
Obrázek 6 Příklad zpracování dvoubarevných vstřikovaných dílů [2].....	16
Obrázek 7 Příklad zařízení pro dvoukomponentní vstřikování [4].....	18
Obrázek 8 Příklad metody "Core back" [4]	18
Obrázek 9 Příklad přemístění v jednom nástroji [4].....	19
Obrázek 10 Stavba a princip otočných nástrojů [4].....	19
Obrázek 11 Některé příklady mísitelných polymerů [14]	21
Obrázek 12 Schematické znázornění UCST a LCST. Vyšrafovaná oblast znázorňuje oblast o dvou fázích. [5]	22
Obrázek 13 Izobarický fázový diagram binární směsi s UCST [5].....	23
Obrázek 14 Tři fáze SD (na ose x je znázorněna vzdálenost) [5].....	24
Obrázek 15 Příklad vývoje morfologie během SD [23]	24
Obrázek 16 Změna velikosti a tvaru částic během míchání [8].....	26
Obrázek 17 Doménová fázová struktura [8].....	26
Obrázek 18 Salámová fázová struktura [8].....	26
Obrázek 19 Kokontinuální fázová struktura [8]	26

SEZNAM CHEMICKÝCH VZORCŮ

Chemický vzorec 1 Polyoxymetylen [22]	35
Chemický vzorec 2 Polyoxymetylen získaný polymerací formaldehydu [22].....	35
Chemický vzorec 3 Trioxan [22]	36
Chemický vzorec 4 Poly (m-fenylen isoftalamid) [22]	38
Chemický vzorec 5 Poly (p-fenylen tereftalamid) [22]	38
Chemický vzorec 6 PA 6 [22].....	38
Chemický vzorec 7 PA 66 [22].....	39
Chemický vzorec 8 PA 610 [22].....	39
Chemický vzorec 9 PA 11 [22].....	39
Chemický vzorec 10 PA 12 [22].....	40
Chemický vzorec 11 Polypropylen (PP) [22]	42

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Redistribuce [15]	30
Tabulka 2 Vytvoření roubovaného kopolymeru [15]	31
Tabulka 3 Vytvoření blokového kopolymeru [15]	32
Tabulka 4 Vytvoření síťovaného kopolymeru [15]	33
Tabulka 5 Vytvoření iontové vazby [15]	34
Tabulka 6 Kompatibilizace PA přidáním kompatibilizátoru [14]	41
Tabulka 7 Kompatibilizace PP přidáním kompatibilizátoru [14]	43
Tabulka 8 Kompatibilizace směsi PA/PP přidáním kompatibilizátoru [14]	44