

# Mikrofibrilárně vyztužené polymerní směsi

Zuzana Navrátilová

---

Bakalářská práce  
2007

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2006/2007

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Zuzana NAVRÁTILOVÁ**  
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**  
  
Téma práce: **Mikrofibrilárně vyztužené polymerní směsi**

Zásady pro vypracování:

**Bakalářská práce se bude zabývat literární rešerší v oblasti polymerních směsí s mikrofibrilární fázovou strukturou. Bude se skládat z pěti hlavních témat:**

**Obecný pohled na polymerní směsi.**

**Struktura polymerních směsí.**

**Vlastnosti polymerních směsí.**

**Tvorba mikrofibrilární fázové struktury v polymerních směsích .**

**Vzájemné vztahy mezi zpracováním, strukturou a vlastnostmi polymerních směsí s mikrofibrilární fázovou strukturou.**

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Utracki, LA. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology.** Munich: Hanser, 1989. ISBN 3446142002

Ehrenstein, GW. **Polymeric Materials.** Munich: Hanser, 2001. ISBN 1-569900-310-7

Utracki, LA. **Commercial Polymer Blends.** London: Chapman & Hall, 1998. ISBN 0412810204

Vedoucí bakalářské práce:

**Ing. Roman Čermák, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

**11. listopadu 2006**

Termín odevzdání bakalářské práce:

**21. května 2007**

Ve Zlíně dne 5. února 2007



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.  
*děkan*



prof. Ing. Milan Mládek, CSc.  
*ředitel ústavu*

## **ABSTRAKT**

Bakalářská práce je zaměřena na problematiku polymerních směsí obecně, zásady a důvody jejich produkce, jejich vlastnosti a použití. Dále je zaměřena na polymerní směsi s mikrofibrilární fázovou strukturou, jejich vlastnosti a vznik mikrofibrilární struktury. Popisuje vzájemné vztahy mezi zpracováním, strukturou a vlastnostmi směsí s mikrofibrilární fázovou strukturou.

Klíčová slova: polymer, polymerní směs, mikrofibrilární fázová struktura

## **ABSTRACT**

The thesis is focused on the polymer blends, reasons for their production, their properties and applications. Attention is paid to the polymer blends with microfibrillar phase morphology, its formation and properties. Interrelations between processing, structure, properties of polymer blends with microfibrillar-phase morphology are described.

Keywords: polymer, polymer blends, microfibrillar phase morphology

Ne to, co mám, ale to, co vím je mým bohatstvím.

Thomas Carlyle

Chtěla bych poděkovat za pomoc Ing. Romanu Čermákovi, Ph.D. ; za vstřícný přístup a pomoc, dále mé rodině za podporu psychickou i materiální, přáteli a kamarádům za rozptýlení a zajištění času pro odpočinek.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 21. 05. 2007

.....

Podpis

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>1 POLYMERNÍ SMĚSI</b> .....	<b>9</b>
1.1 PŘÍSADY DO POLYMERNÍCH SMĚSÍ .....	10
1.1.1 Kompatibilizátory .....	11
1.1.2 Ostatní přísady .....	11
1.2 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH SMĚSÍ .....	12
1.2.1 Míchání polymerních směsí .....	13
1.2.2 Granulace polymerních směsí .....	15
<b>2 STRUKTURA POLYMERNÍCH SMĚSÍ</b> .....	<b>16</b>
2.1 MÍŠITELNOST POLYMER/POLYMER A FÁZOVÁ ROVNOVÁHA .....	16
2.1.1 Mechanismus fázové separace .....	18
2.2 KRYSTALIZACE .....	22
2.2.1 Krystalizace v mísitelných polymerních směších .....	24
2.2.2 Vliv fázové separace na krystalizaci a strukturu.....	25
2.3 MEZIFÁZE A KOMPATIBILITA .....	25
2.3.1 Význam fázového rozhraní v polymerních směších .....	26
2.3.2 Metody kompatibilizace.....	26
<b>3 VLASTNOSTI POLYMERNÍCH SMĚSÍ</b> .....	<b>30</b>
3.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	30
3.2 MODEL CHOVÁNÍ POLYMERNÍCH SMĚSÍ .....	31
3.2.1 Model blokových kopolymerů .....	31
3.3 MORFOLOGIE VYTVOŘENÁ TOKEM .....	32
<b>4 TVORBA MIKROFIBRILÁRNÍ STRUKTURY</b> .....	<b>33</b>
4.1 IN SITU SMĚSI S KAPALNĚ KRYSTALICKÝMI POLYMERY .....	35
4.1.1 Reologie in situ směsí s LCP .....	38
<b>5 VZÁJEMNÉ VZTAHY MEZI ZPRACOVÁNÍM, STRUKTUROU A VLASTNOSTMI SMĚSÍ S MIKROFIBRILÁRNÍ STRUKTUROU</b> .....	<b>40</b>
5.1 DEMONSTRACE VZTAHŮ MEZI STRUKTUROU A ZPRACOVATELSKÝMI PODMÍNKAMI NA SMĚSI PP/PA-12.....	41
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>42</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>44</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>46</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>49</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>50</b>

## ÚVOD

Polymerní materiály jsou přírodní nebo syntetické látky v jejichž velké molekule se mnohonásobně opakuje monomerní jednotka. Představují chemickou stavebnici, která umožňuje neobyčejnou proměnlivost struktur i vlastností výsledných látek [1]. Technické a finanční důvody dělají z polymerních materiálů velmi atraktivní alternativu ve stále rostoucím počtu aplikací. Vývoj nových polymerních materiálů a jejich použití v polymerních směsích v posledních desetiletí rapidně vzrostl hlavně z důvodu užitných a zpracovatelských vlastností těchto materiálů. Významná je hlavně nízká hmotnost polymerů, nízká cena, snadná zpracovatelnost, odolnost korozi, u některých polymerů i odolnost povětrnostním podmínkám a chemickým činidlům, nevýhodou je vysoká hořlavost a vznik elektrostatického náboje na povrchu. Většina vlastností polymerů může být potlačena, hlavně hořlavost, vznik náboje a jiné vlastnosti, přidávkem různých látek k čistému polymeru. Stejně tak můžeme přidávkem různých látek více zlepšit již dobré vlastnosti polymerů. Tento přístup vede ke vzniku polymerních směsí.

Vývoj a velký objem produkce polymerů a jejich směsí je spojen hlavně se snahou nahradit dosavadní a drahé konstrukční materiály levnými a zpracovatelsky výhodnými materiály s přizpůsobitelnými vlastnostmi i pro speciální použití. Z tohoto hlediska je velmi výhodná tvorba polymerních směsí jež mohou zajistit i velmi specifické vlastnosti. Vhodné vlastnosti polymerních směsí jsou ovlivňovány hlavně mísitelností jednotlivých polymerů použitých ve směsi. Mísitelnost je tedy kritickým faktorem, který ovlivňuje vznik fázové struktury a celkové vlastnosti, zejména mechanické, tepelné a reologické chování.

Velmi výrazně ovlivňují vlastnosti polymerních směsí i různé přísady přidávané do směsi v určitých množstvích, které závisí na požadovaných vlastnostech. Proto pokud hovoříme o míchání polymerních směsí máme na mysli rovnoměrné rozptýlení přísad v základním zpracovávaném polymeru. Využíváme různé míchací postupy, které můžeme rozdělit podle energetické náročnosti nebo podle skupenství míchaných hmot.

Další významnou činností ve spojitosti se zpracováním polymerů je snaha o jejich modifikaci. Modifikace je velmi široký pojem, který zahrnuje velký počet způsobů fyzikálních a chemických přeměn polymerů. Modifikaci provádíme záměrně za účelem získání nového polymerního materiálu s odlišnými vlastnostmi. V zásadě lze říci, že úpravu vlastností polymeru lze provést přidávkem dalších látek, modifikací polymeru nebo vývojem zcela no-

vého materiálu. Z ekonomického hlediska je jednoznačné, že modifikace a tvorba polymerních směsí je finančně výhodnější.



## 1 POLYMERNÍ SMĚSI

Požadavky kladené na výrobky z polymerů jsou tak různorodé, že prakticky nepřichází v úvahu používání samotných, čistých polymerů, ale jen upravených dalšími látkami – přísadami, které spolu s polymerem tvoří polymerní směsi [1].

Míchání dosud existujících polymerů do směsí získává pozornost hlavně jako cesta k dosažení vhodných vlastností výsledného systému [2]. Tento přístup je většinou cenově výhodnějším přizpůsobováním vlastností materiálu než příprava zcela nového typu polymeru nebo modifikace známých polymerů.

Polymerní směsi jsou úžasné a složité samy o sobě. Čím více je studujeme, tím více jsou zřejmé jejich skryté potenciály a rozsah jejich použití. Není žádných pochyb, že největším důvodem pro tvorbu polymerních směsí je ekonomika. Pokud je materiál s požadovanými vlastnostmi vyroben za nízkou cenu zůstává výrobce konkurenceschopný.

Další důvody pro tvorbu směsí jsou:

- „Ředění“ konstrukčních polymerů levnějšími polymerem.
- Vývoj materiálů s velkým rozsahem žádoucích vlastností.
- Vytvoření směsi ze vzájemně se ovlivňujících polymerů.
- Přizpůsobení stavby směsi zákaznickým požadavkům
- Recyklace průmyslového a městského odpadu [2].

Výběr komponent směsi provádíme tak, že vybereme polymer jehož hlavní vlastnosti kompenzují nedostatky jiného polymeru [2].

Nejdůležitější vlastnosti požadované po polymerních směsích jsou uvedeny v tabulce 1, četnost požadavků na tuto vlastnost je uvedena v procentech.

Tabulka 1 – Nejdůležitější vlastnosti vyžadované po polymerních směsích

Vlastnost	Četnost [%]	Vlastnost	Četnost [%]
Vysoká rázová houževnatost	38	Odolnost rozpouštědlům	4
Zpracovatelnost	18	Tepelná stabilita	3
Pevnost v tahu	11	Rozměrová stabilita	3
Tuhost / modul	8	Protažení	2
Teplota deformace	8	Lesk, hladký povrch	2
Nehořlavost	4	Jiné	4

## 1.1 Přísady do polymerních směsí

Přídavkem různých organických i anorganických látek k čistému polymeru docílíme potlačení některých negativních vlastností. Tyto přídavné látky nazýváme přísady nebo složky polymerní směsi. Protože ve směsi několika polymerů se logicky projeví i negativní vlastnosti čistých složek, je zřejmé, že přísady si tyto složky „přinesou“ s sebou do směsi.

Některé látky pouze zlepšují vzhled výrobku nebo snižují jeho cenu, někdy je nutné přidat látky usnadňující nebo vůbec umožňující zpracování a užívání polymeru nebo směsi několika polymerů.

Nejdůležitější přísadou ve směsi tvořené dvěma nebo více polymery jsou kompatibilizátory. Ty přímo podmiňují zpracovatelnost takových systémů a jejich vlastnosti. Kompatibilizační metody budou podrobněji diskutovány v kapitole 2.3.2.

Mezi další nedostatky polymerů a jejich směsí kromě nemísitelnosti a velkého mezifázového napětí patří především malá odolnost degradaci, vysoká hořlavost, malá tuhost a houževnatost, vznik elektrostatického náboje na povrchu a malá tuhost za vyšších teplot [3].

Proto kromě kompatibilizátorů přidáváme další přísady – minoritní, které dělíme podle účinků. I když jsou tyto další přísady ve směsi obsaženy většinou v množství okolo 0,01 hm.% jsou pro úplnost níže v krátkosti zmíněny.

### 1.1.1 Kompatibilizátory

Nemísitelnost většiny termoplastů, která vede k hrubé fázové struktuře a špatné adhezi složek jsou příčinou nevyhovujících mechanických vlastností polymerních směsí. Pouhé míchání polymerů nestačí k přípravě směsí s dobrými užitnými vlastnostmi. Proto hledáme materiály, které při použití v polymerní směsi umožňují získat požadované vlastnosti směsi. Kompatibilizátor je v polymerní směsi stejně důležitý jako emulgátor při tvorbě emulzí. Kompatibilizátor může migrovat do fázového rozhraní a tam redukovat rozměry dispergovaných fází a stabilizovat strukturu směsi. Nejběžnějšími kompatibilizátory jsou blokové nebo roubované kopolymery [2].

Rozlišujeme kompatibilizaci aditivní a reaktivní. Aditivní kompatibilizace vyžaduje náročnou chemii a rozsáhlý výzkum [2]. Kompatibilizace reaktivní se provádí reakcí funkčních skupin při míchání směsí, naopak aditivní kompatibilizace se provádí přidávkem blokových nebo roubovaných kopolymerů s bloky mísitelnými se složkami směsi [2].

Kompatibilizátory při vhodné koncentraci a chemické struktuře zlepšují mezifázovou adhezi a dispergaci složek a tím umožňují libovolné kombinace výchozích polymerů. Kompatibilizátor zjemňuje fázovou strukturu, snižuje mezifázové napětí a tím zlepšuje mechanické vlastnosti směsí [4]. Ve srovnání reaktivní kompatibilizace s aditivní není stupeň optimalizace u reaktivní kompatibilizace tak velký a často je potřeba větší množství kompatibilizátoru [2].

### 1.1.2 Ostatní přísady

Jak bylo zmíněno v úvodu této kapitoly, jsou tyto přísady do směsi přineseny s čistým polymerem a jsou obsaženy ve velmi nízkých koncentracích. Můžeme je rozdělit do několika skupin:

- Zpracovatelské přísady (maziva, plastikační činidla, separační činidla, změkčovadla a tepelné stabilizátory);
- Antidegradanty (světelné stabilizátory, antioxidanty, antiozonanty);
- Síťovací prostředky;
- Písady ovlivňující fyzikální vlastnosti (v některých případech změkčovadla, plniva organická i anorganická, nadouvadla, pigmenty a barviva, opticky zjasňující látky);

- Zvláštní přísady (antistatika, retardéry hoření).

## 1.2 Příprava polymerních směsí

Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole polymerní směs je systém složený z polymeru nebo několika polymerů a celé řady různých přísad. Při zpracování polymerních směsí na konkrétní výrobky se setkáváme s celou řadou operací. Některé operace umožňují přímo zpracování polymerních směsí, jiné zvyšují produktivitu zpracovatelského procesu. Příprava polymerních směsí může být uskutečněna:

- Mechanickým mícháním.
- Rozpuštěním v ko-rozpouštědle.
- Směšováním latexů.
- Mícháním prášků.
- Použitím monomeru jako rozpouštědla pro jinou složku směsi a následnou polymerací [2].

Kvůli náročnosti vytváření polymerních směsí a případně pro ušetření času stráveného výzkumem vhodnosti jednotlivých složek byl vytvořen obecný krokový diagram jak vytvořit polymerní směs:

1. Definovat fyzikální a chemické vlastnosti jaké by měla ideální směs mít.
2. Z velkého výběru polymerů vybrat ty, které mohou zprostředkovat požadované chování.
3. Zvážit výhody a nevýhody vybraných komponent, je vhodné mít alternativní materiály s požadovanými vlastnostmi.
4. Vybrat nejvhodnější sestavu materiálů, která zajistí vyhovující doplnění vlastností směsi.
5. Stanovit mísitelnost vybraných materiálů a metody kompatibilizace.
6. Zvážit ekonomickou náročnost výroby, cenu materiálů, kompatibilizátorů a míchání, životnost, údržbu apod. Pokud je cena vysoká nebo nemožná, vrátíme se zpět ke kroku 4 a vybereme jiný set vhodných materiálů.

7. Definovat ideální strukturu, která umožní dokonalé provedení finálního výrobku.
8. Vybrat reologické vlastnosti komponent (molekulová hmotnost, parametry míchání apod.), koncentraci komponent, množství kompatibilizátoru, typ a velikost deformace pro dosažení požadované struktury.
9. Stanovit metody stabilizace struktury např. kontrolovaným chlazením, krystalizací, chemickou reakcí.
10. Vybrat optimální výrobní metodu, která vytvoří konečnou strukturu. Pokud struktura neodpovídá požadované vrátíme se pro optimalizaci ke kroku 8.

Kroky osm až deset jsou rozhodující pro vytvoření kvalitní a ekonomicky přijatelné směsi [2].

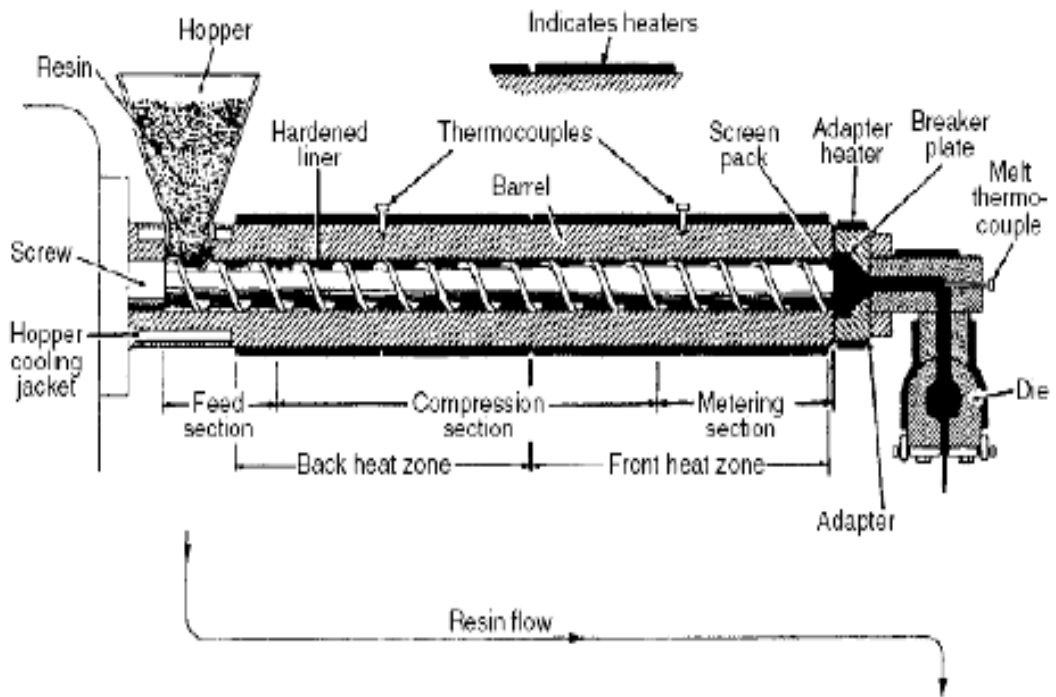
### 1.2.1 Míchání polymerních směsí

Míchání provádíme, abychom v základním zpracovávaném polymeru rovnoměrně rozptýlili přísady. Míchání je nejdokonalejší, když se při něm uplatňují velké smykové síly. Míchací postupy můžeme rozdělit podle energetické náročnosti nebo podle skupenství. K míchání sypkých hmot používáme bubnové nebo sudové míchačky. Pokud je polymerní hmota vysoce viskózní musíme k míchání použít stroje daleko těžší konstrukce, jsou to především válcové stroje nebo hnětače různé konstrukce [1]. Požadavky na ideální míchač polymerních směsí jsou:

- Rovnoměrnost smykových a elongačních napětových polí.
- Kontrola stabilní teploty, tlaku a času.
- Schopnost homogenizovat kapaliny s velkými rozdíly v reologických vlastnostech.
- Efektivní homogenizace před začátkem degradace.
- Změna parametrů míchání [2].

Navzdory tomu, že požadavky na míchače či hnětiče jsou prosté je jejich splnění obtížné a konstrukce těchto strojů je náročná. Nejčastěji používáme jednošnekový stroj (extruder). Ve standardním uspořádání je to v podstatě obyčejný hnětič, neadekvátní k míchání polymerních směsí. Existuje však velké množství tvarů šneků, válců a přidavných nehybných míhacích prvků, které napomáhají lepšímu zamíchání složek zejména pokud směs obsa-

huje velké množství kompatibilizátoru. Z důvodu přítomnosti tzv. mrtvých míst nejsou jednošnekové extrudery vhodné pro reaktivní míchání [2].



Obrázek 1 – Jednošnekový extruder pro míchání směsí

Dražší, ale výhodnější pro dosažení požadovaného stupně zamíchání jsou dvoušnekové extrudery. Hlavně díky přítomnosti různých prvků, plnicích různé úlohy mohou být dvoušnekové extrudery přizpůsobeny různým typům směsí. Materiál je v těchto strojích roztaven třením mezi šnekem a stěnami válce, přičemž konec šneku funguje jako píst a dopravuje taveninu ven ze stroje. Stupeň distributivního nebo disperzního míchání může být regulován a tím je toto míchání více vyhovující [2]. V tabulce 1 jsou uvedeny výhody s nevýhody vybraných zařízení pro míchání směsí.

Tabulka 2 – Výhody a nevýhody některých zařízení pro míchání směsí

Zařízení	Výhody	Nevýhody
<b>Dvoušnekový extruder</b>	Vysoké smykové namáhání, krátké časy míchání, samočištění, flexibilita a snadná změna	Vysoká cena
<b>Jednošnekový extruder</b>	Nízká cena, dostupnost, flexibilita změny šneku a přídatných zařízení	Nízká kontrola, nízký stupeň smykového namáhání, dlouhý čas setrvání, mrtvá místa
<b>Hnětič</b>	Jednotnost historie mechanického napětí, kontrola	Vysoké pořizovací a provozní náklady, dlouhý cyklus, složitá změna dávky
<b>Vícetupňový systém</b>	Flexibilita, jednotnost, kontrola	Vysoká cena

### 1.2.2 Granulace polymerních směsí

Granulace je konečným stupněm přípravy většiny polymerních směsí, zejména termoplastických. Touto operací převádíme polymerní směsi na granulát. Granulemi nazýváme stejnoměrné oblé nebo hranaté částice o velikosti většinou několika milimetrů. Principem většiny granulačních zařízení je vytlačování materiálu ve formě struny a její sekání na stejnoměrné kousky [1].

## 2 STRUKTURA POLYMERNÍCH SMĚSÍ

Je dobře známé, že chování polymerní směsi bude záviset hlavně na morfologii směsi, velikosti a tvaru dispergované fáze a na povaze rozhraní mezi dvěma fázemi. A dále také může struktura být určena parametry komponentů jako je mezifázové napětí a relativní viskozita a zpracovatelskými parametry (smykový tok a/nebo elongační, zpracovatelské teploty). Například vysoká viskozita matrice, nízké povrchové napětí a vysoký smykový poměr zvětší deformaci a lépe rozptýlí kapičky.

Proto se v této kapitole budu věnovat problematice fázového rozhraní, mísitelností polymerů a metodám ovlivnění mísitelnosti.

### 2.1 Mísitelnost polymer/polymer a fázová rovnováha

Hlavním důvodem pro znalost rozsahu mísitelnosti dvojic polymerů není pouze potřeba produkovat polymerní směsi, ale také snaha sestavit takové metody modifikace směsi, kterými zlepšíme vlastnosti jako odolnost nárazům, modul pružnosti atd.

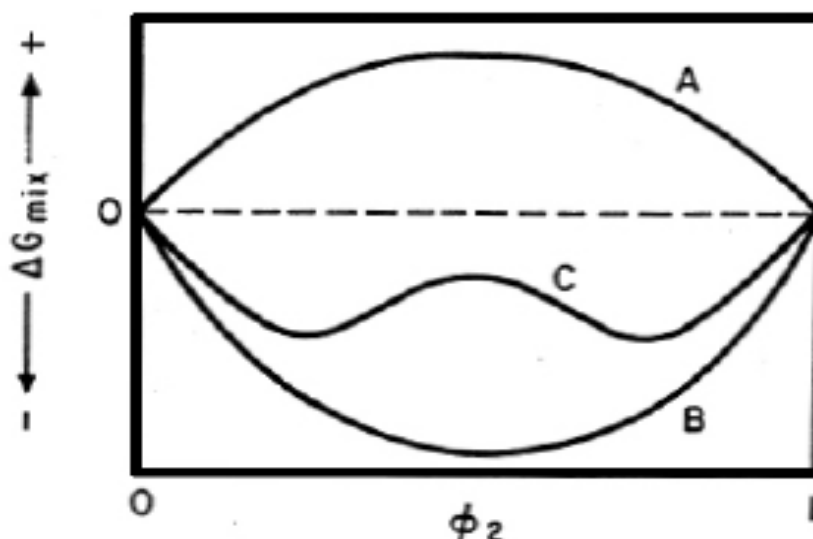
Mísitelnost poskytuje jednodušší možnosti tvorby směsi než jiné kompatibilizační metody. Pro zjištění zda je dvojice polymerů mísitelná musíme určit podmínky mísitelnosti a studovat fázovou rovnováhu. V systémech, ve kterých nastane fázová separace v dosažitelném rozmezí teploty, tlaku, můžeme při zpracování s patřičným důrazem na mísitelnost dosáhnout produktu s výbornými vlastnostmi [2].

Mísitelnost znamená, že systém se jeví homogenní. Metody užívané ke studiu mísitelnosti můžeme rozdělit do tří skupin: metody fázové rovnováhy, měření interakčního parametru  $\chi_{ij}$  a nepřímé testy snášenlivosti polymerů. Metody jako je neutronový rozptyl nebo fluorescence vykazují preciznost, spolehlivost a všestrannost při určování mísitelnosti. Mezi metody určování fázové rovnováhy patří: měření turbidity, rozptylu světla, fluorescence nebo ultrazvukové rychlosti. Pro určení interakčního parametru  $\chi_{ij}$  můžeme použít přímé nebo nepřímé metody. Nepřímé metody jsou založeny na měření teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) nebo využívají magnetickou resonanci. Nejvýznamnější metody z této skupiny jsou infračervená spektroskopie a elektronová mikroskopie [2].

Termodynamika je klíčem k pochopení chování a vlastností polymerních směsí. Mísitelnost ovlivňuje tokové chování a orientaci. Kvůli nízké hodnotě difúzního koeficientu pro makromolekuly je obtížné dosáhnout podmínek termodynamické rovnováhy. Mísitelnost



polymer/polymer je dána křehkou rovnováhou mezi entalpickými a entropickými silami. V dnešní době je známo několik teorií jak popsat mísitelnost a fázovou rovnováhu. Můžeme použít teorii Flory-Hugginse, nebo teorii stavové rovnice, plynový mřížkový model, Simhovu teorii děr, model silných interakcí, vztah s teplem mísení nebo teorii směsí homopolymer-blokový kopolymer [2].



Obrázek 2 – Diagram volné energie mísení pro binární systémy

Nejpoužívanější je teorie Flory-Hugginsova. Zde pro mísitelnost polymerů platí Flory-Hugginsova rovnice, která říká, že entropie se musí blížit k nule [2].

Často je k vysvětlení mísitelnosti a fázové rovnováhy používána i teorie tepla mísení  $\Delta H_m$ , ta využívá adiabatické kalorimetrie v předpovídání mísitelnosti polymerů z měření tepla mísení nízkomolekulárních analogů. Tato metoda je velmi jednoduchá a rychlá a lze ji použít pro široký rozsah teplot a tlaků. Kalorimetrie nemůže vzít v úvahu efekty molekulární hmotnosti a její distribuce, krátké a dlouhé rozvětvené řetězce, stereoizomerii a distribuci izomerních sekvencí [2].

Teorie byla rozšířena na ternární polymerní směsi. Každý kontakt dvou polymerů je charakterizován dvěma parametry, tabulace těchto parametrů usnadňuje předvídání mísitelnosti polymer/polymer. Parametr mísitelnosti  $\chi_{ij}$  je v této teorii prezentován jako nezávislý na koncentraci, tlaku, makromolekulární struktuře, molekulové hmotnosti a její distribuci.

Tato metoda není správná při tvorbě fázových diagramů, ale pro odhadování mísitelnosti polymerů funguje dobře [2].

Mřížkový model dobře vysvětluje fázovou strukturu ve vícesložkových systémech. Výhodou této metody je neodmyslitelně schopnost považovat systémy za polydisperzní [2].

Vliv tlaku na fázovou separaci je méně znám. Pro bezvodé systémy s  $\Delta H_m < 0$  data ukazovala zvýšení mísitelnosti s tlakem a logicky pro systémy s  $\Delta H_m > 0$  pokles. Bylo zjištěno, že fázová separace je doprovázena objemovou roztažností [2].

Použitím empirických kritérií je zřejmé, že žádná z teorií nezahrnuje všechny z nich, ale lze říci, že nejuvěrnější je mřížkový model. V něm je explicitně daná koncentrační závislost a teplotní a tlakové vlivy jsou zahrnuty v  $\chi_{ij}$  zjistitelném ze stavové rovnice čistých složek [2].

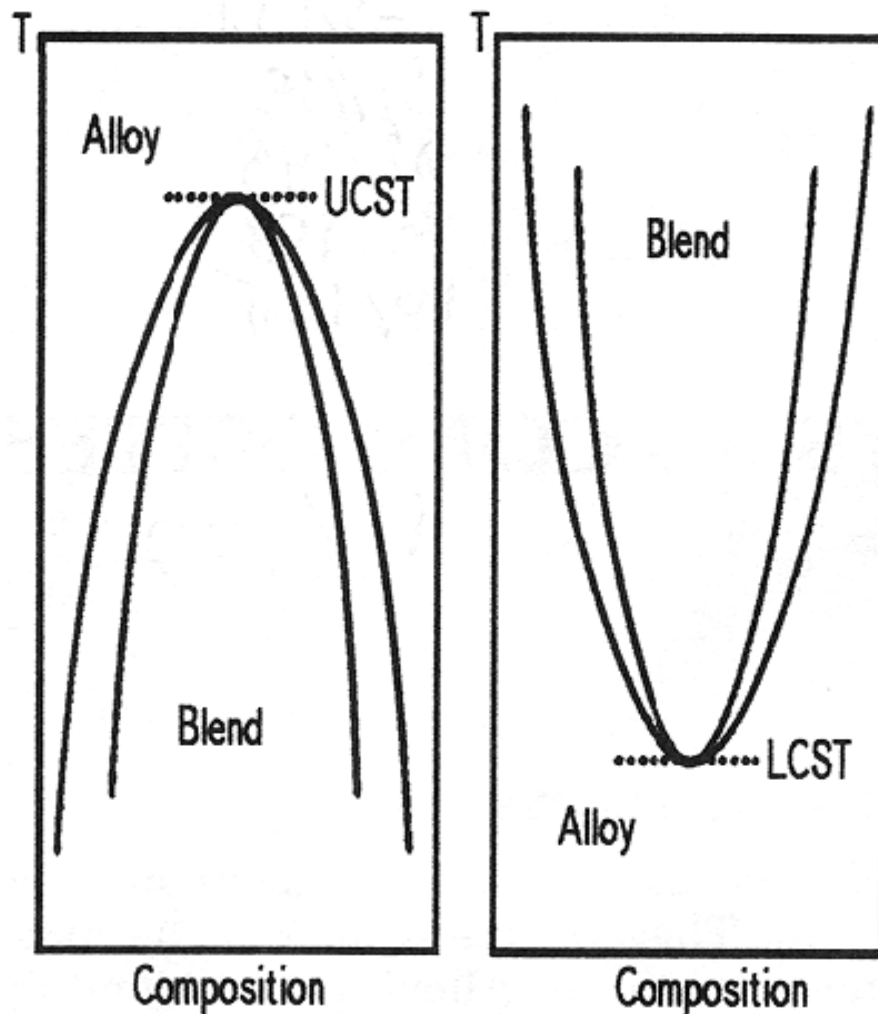
Protože termodynamická rovnováha nebere v úvahu dynamiku disperze ani velikost fází, musíme pro odhadnutí efektu působení kompatibilizátoru zavést předpoklad, že kompatibilizátor zaujme polohu napříč mezifází. Pak můžeme vypočítat celkovou plochu mezifáze. Tento postup ale pro polymerní kompatibilizátory většinou není použitelný, protože tato metoda zřídka kdy funguje. Je k tomu hned několik důvodů. Především jsou všechny složky směsi polydisperzní, to znamená, že mají různé distribuce molárních hmotností. To zásadně ovlivňuje mísitelnost kompatibilizátoru. Dále růst micel se často odehrává uvnitř jedné z fází a ne na povrchu a rovnováha se ustaluje velmi pomalu ve srovnání s nízkomolekulárními smáčedly jako je například emulgátor používaný při tvorbě emulzí [2].

### 2.1.1 Mechanismus fázové separace

V rozhraní polymer/polymer existuje mezifáze, která termodynamicky ovlivňuje strukturu a vlastnosti směsí. Doposud ale neexistuje žádná jednoznačná teorie tvorby mezifáze. Proto zde zmíním několik teorií vytvoření mezifáze založené na termodynamice, které vychází z fázových diagramů. Je známo, že nejvýhodnější způsob přípravy polymerních směsí je míchání v tavenině převzaté ze zpracování slitin kovů. Pro lineární polymery existují dva typy fázových diagramů: s horní (UCST) a dolní kritickou teplotou (LCST) [5].

Jedna teorie tvorby mezifáze vychází z toho, že slitiny polymerů jsou vícesložkové systémy, které pokud jsou smíchány v tavenině nachází se v oblasti fázového diagramu odpovídající vzájemné mísitelnosti. To znamená, že systém je termodynamicky stabilní

v tavenině. Chlazením taveniny vznikne struktura, která termodynamicky závisí na dané teplotě. Jestli chlazením systém s UCST vstoupí do nestabilního regionu ve fázových diagramech, nastává nemísitelnost nebo termodynamická nestabilita. Tato nestabilita způsobí vznik dvou fází určených podmínkami fázové separace. Složení obou fází bude určeno kinetikami a mechanismy fázové separace. Struktura závisí na stupni fázové separace a na jejím mechanismu (nukleační růst nebo spinodální rozklad). Pro systémy s UCST by mělo být míchání vedeno nad spinodálou. Pro systémy s LCST pod spinodálou, protože jen tak zachováme kompatibilní systém [5].



Obrázek 3 – Fázové diagramy vícesložkových systémů

Druhá teorie říká, že vícesložkové systémy netvoří jednofázový systém jak je tomu v případě slitin. Proto je struktura směsi definovaná stupněm dispergace jednoho polymeru v druhém, dosaženého mícháním v tavenině. Hlavním rysem polymerních slitin je neúplná

fázová separace. Neúplná fázová separace způsobuje vývoj mikrofázově oddělených regionů a systém pak není v rovnováze. Protože v polymerních slitinách nastává neúplná fázová separace můžeme je považovat za samovyztužené směsi nebo také za kompozity, protože mají mnoho společných rysů s kompozity vyztuženými různými vlákny a částicemi. Tyto rysy jsou: dvoufázová struktura a mezifázová vrstva. Jsou známy dva mechanismy fázové separace: nukleační růst a spinodální rozklad. Jsou považovány za základní, protože řídí fázovou strukturu směsi polymer/polymer a formují mezifázi [5].

Mechanismus nukleace probíhá v souladu s Gibbsovou termodynamickou podmínkou. Nejprve dochází k vytvoření tzv. dceřiných regionů, které se s časem nemění a rozhraní mezi nimi zůstane jasně ohraničené. Z termodynamického hlediska může být tvorba dceřiných regionů způsobena obrovským kolísáním složení. Fázová separace vzniklá mechanismem nukleačního růstu postupuje ve fázovém diagramu blízko binodály. Pro polymerní slitiny toto odpovídá systémům s nízkou koncentrací jedné ze složek. Pro mnoho vícesložkových systémů s různými typy fázových rovnováh bylo zjištěno, že struktura mezifáze závisí na vzdálenosti systému od rovnovážného stavu [5].

Rozlišujeme tři oblasti fázové separace v binárních systémech: mísitelnou, částečně mísitelnou (metastabilní) a nemísitelnou. V částečně mísitelných a nemísitelných systémech nastane fázová separace různými mechanismy. V metastabilních systémech musí být fázová separace nějakým způsobem aktivována. V nemísitelných systémech není podobných spouštěcích mechanismů třeba – fáze se oddělí samovolně. Kvůli kolísání hustoty v metastabilní oblasti tvoří spinodála rozptýlenou hranici a potřeba aktivace rychle mizí jak se mění spinodála v binodálu [2].

Snižování teploty shora binodály do metastabilního regionu poskytne pro první typ rychlé chlazení. Zde se počáteční vývoj fázové separace uskutečňuje lokalizovaným kolísáním koncentrace nebo hustoty a mechanismus odpovědný za fázovou separaci je známý jako tvoření zárodků (nukleace) a růst. Ve spinodální oblasti je koncentrační kolísání vedoucí k velké spontánní fázové separaci odstraněno, tím co je známé jako mechanismus spinodálního rozkladu. Teorie pole je postačující pro popis fázové dynamiky nízkomolekulárních kapalin, zvláště blízko kritického bodu. Nicméně, kvůli velké délce řetězců a malé difúzní rychlosti makromolekul je teorie docela úspěšná v popisování fázové separace v polymerních směsích. Linearizovaná teorie byla nedávno rozšířena pro polydisperzní systémy [2].

### **Nukleace a růst**

Nukleaci zahájí lokální kolísání hustoty. Aktivační energie tvorby zárodků závisí na hodnotě mezifázové energie požadované pro vytvoření zárodku. Následně zárodek roste difúzí makromolekul do jaderných domén. Difúzní růst zárodků je následován jejich zhrubnutím a koalescencí, určenou mezifázovou energetickou rovnováhou. Stabilizace nukleovaného systému určí velikost „kapičky“ (zárodku), ale neurčí formu fázové separace. Jak bylo zmíněno dříve, závisí tvorba zárodků na místním kolísání hustoty, které může být vyjádřeno v rámci energetických nebo koncentračních křivek. Rozkmit těchto kolísání závisí na vzdálenosti od kritických stavů. Proto blízko spinodály dochází k rozptýlení mezi částečně mísitelnými a nemísitelnými oblastmi a fázová separace se projevuje buď tvořením zárodků a jejich růstem nebo spinodálním rozkladem [2].

### **Spinodální rozklad**

Mechanismus počátku fázové separace je u spinodálního rozkladu odlišný než v případě nukleace a růstu. Zatímco u nukleace je složení domén konstantní a velikost zárodků a jejich distribuce je závislá na čase, v případě spinodálního rozkladu závisí na čase složení i velikost. Časová závislost může být stanovena přímo digitální obrazovou analýzou. U spinodálního rozkladu mohou být definovány tři stadia rozměrového růstu: difúze, tok a koalescence. Očekáváme, že distribuční funkce je v průběhu difúze Gausovská, ztrácí svou pravidelnost v oblasti toku a stává se bimodální v průběhu koalescence [2].

V krátkosti, Cahn-Hilliardův popis poskytne kvalitativně správný popis spinodálního rozkladu. Nicméně, to příliš zdůrazňuje rozdíl mezi mechanismem fázové separace ve spinodální hranici. Nekonečně malá změna koncentrace nebo teploty způsobí změnu znaménka ve výrazu  $(\partial^2 G_m / \partial \phi^2) \equiv D$  a tím způsobí dramatickou změnu chování – pro  $D > 0$  nenastane fázová separace (přinejmenším ne mechanismem spinodálního rozkladu), zatímco pro  $D < 0$  se systém spontánně rozloží. V přírodě můžeme takovou nesouvislost chování pozorovat jen zřídka. V případě polymerních směsí je „rozptýlenost“ dobře známá. Může pocházet z polydisperzity a/nebo kolísání teplot [2].

Nejčastěji používané metody studia fázové separace zahrnující čas jsou rozptylové techniky, buď světelné nebo neutronové. Jak je demonstrováno v několika publikacích, poskytnou Cahn-Hilliardovy vztahy dobrý popis v počátečním stadiu fázové separace a pro malé hodnoty a jsou jednoduché pro určení molekulových parametrů rozmanitých polymerních

systemů. Podobné závěry byly učiněny dříve na základě Monte Carlo simulace. Autor tvrdil, že počátek nelinearity závisí na koncentraci. Teorie ale selže v blízkosti spinodály. Všeobecná zásada počátečního chování spinodálního rozkladu pro slitiny, anorganické sklo, nízkomolekulární systémy a polymerní směsi byla pozorována Snedlerem a Meakinem. Rozdíly ve spinodálním rozkladu u roubovaných, blokových a náhodných kopolymérů byly demonstrovány numericky [2].

Když jsou polymerní směsi připraveny z běžného rozpouštědla, pak typ rozpouštědla, koncentrace a teplota může silně ovlivnit strukturu směsi a její konečné zpracování. Bylo dokázáno, že propojená struktura spinodálního rozkladu vede k vysokým modulům, typickým pro jednu složku a vysokému prodloužení při přetržení charakteristickému pro druhou složku. Spinodální rozklad vede ke kontinuální struktuře polymerních směsí a můžeme jím vysvětlit chemickou odolnost a výborné mechanické vlastnosti. V podstatě každá proměnná, která způsobí změnu fázového diagramu může být použita pro vytvoření takové struktury. Kompatibilizace pomocí ko-rozpouštědla poskytuje další možnost. Jsou zde ale tři základní rozdíly mezi těmito dvěma mechanismy: spinodální rozklad vznikne z homogenního, mísitelného systému při ochlazení, zatímco naopak se morfologie změní na nemísitelnou směs. Nebo spinodální rozklad nastane v určité koncentraci zatímco naopak je obvykle omezený na vyšší rozsah. Spinodální rozklad tvoří pěknou strukturu, zpočátku velikosti nanometrů, zatímco fázová inverze vede k mnohem hrubší struktuře v řádech od 0,1 do 10  $\mu\text{m}$  [2].

Spinodální rozklad poskytuje lepší kontrolu vlastností ve větších koncentracích než inverze, ale je omezen na systémy, které mohou být mísitelné. Na druhé straně je fázová inverze hlavním jevem v nemísitelných směsích, obvykle se vyskytuje u větších koncentrací. Zhouževnatování termoplastů přidávkem kompatibilního elastomeru bylo známo od jeho prvního začlenění do polystyrenu začátkem čtyřicátých let minulého století. Takto modifikované materiály vykazují vynikající houževnatost, chemickou odolnost a odolnost vůči víceosému namáhání [2].

## 2.2 Krystalizace

Je známo, že většina hmot krystalizuje čistá. Přísady jsou vytlačeny z rostoucího krystalu. Pro směsi toto mnohdy znamená, že nezávisle na mísitelnosti v kapalném stavu nastává při teplotě krystalizace fázová segregace. Na předchozích stranách byla diskutována fázová

rovnováha. Dá se očekávat, že všechny faktory ovlivňující distribuci molárních hmotností mohou mít vážný účinek na fázovou separaci v polymerních směsích, např. degradace, větvení, síťování, oxidace atd.[2].

Nemísitelnost nastane častěji než mísitelnost, proto mísitelnost považujeme za výjimku, pozorovanou jen při přesně definovaných podmínkách. Jedním z nejvážnějších problémů při výrobě polymerních směsí je stabilizace požadovaných vlastností při podmínkách normálního použití vyrobené součásti [2].

V amorfních směsích můžeme mísitelnost uvažovat pouze v rámci jedné fáze: kapalné nebo pevné. Vzhledem k celé řadě experimentálních podmínek může být směs amorf-ní/amorfni polymer mísitelná, částečně mísitelná, nebo mísitelná při určitých podmínkách stejně jako nemísitelná při jiných. Při zpracování nad skelným přechodem amorfního polymeru a nad bodem tání krystalického musíme při chlazení uvažovat jak krystalizaci tak fázovou rovnováhu. Pak je při zpracovatelské teplotě systém buď mísitelný nebo nemísitelný. Přechlazení dovolí o směsi amorfni/semikrystalický uvažovat jako o amorf-ní/amorfni a pak mohou existovat tři možnosti: systém je mísitelný, nemísitelný nebo částečně mísitelný. Tyto úvahy mohou být pohotově rozšířeny na směsi tvořené dvěma semi-krystalickými polymery. Vzhledem k tomu, že nukleace a růst nebo mechanismus spinodálního rozkladu fázové separace může vést k různým strukturám směsi je zřejmé, že fázová separace v binárních směsích může být dost komplikovaná. V průmyslových aplikacích je situace dále komplikovaná nejen kvůli mnohosložkové povaze průmyslových směsí, ale také protože teplota zpracování může být pod teplotou tání ( $T_m$ ) a rovnovážné termodynamické podmínky se nikdy nedosáhne. Nedávné vývojové trendy v krystalizaci mísitelných polymerních směsí budou projednány v další kapitole [2].

Závěry o krystalizaci čistých polymerů mohou být přímo aplikovány na nemísitelné polymerní směsi, kde se krystalizace uskutečňuje uvnitř domény, velkou měrou neovlivněna přítomností dalších makromolekul. Studium způsobů krystalizace může poskytnout cenné informace o mísitelnosti, vzájemných interakcích mezi přísadami a dokonce o stupni dispergace. Krystalizace z taveniny nastává při ochlazení pod bod tání. Existují tři mechanismy: spontánní stejnorodé tvoření zárodků které nastane zřídka v přechlazené homogenní tavenině, orientační nukleace způsobená narovnáním makromolekul a samovolná krystalizace nebo heterogenní nukleace na povrchu cizí fáze. Při přípravě termoplastických směsí jsou nejdůležitější první a třetí mechanismus [2].

Krystalizace má čtyři stadia: tání, tvorba zárodků, růst lamel, růst sférolitů a agregační růst. V závislosti na podmínkách krystalizace např. na mechanismu tvorby zárodků, mohou vzniknout různé typy struktury, třeba lamely, axiality, dendrity, protažené řetězce, fibrily nebo epitaxially. Mimoto v některých polymerech v závislosti na podmínkách (tlak, složení nebo napětí) může být vytvořen více než jeden typ krystalické struktury. Celkový stupeň krystalinity je úměrný rychlosti tvorby zárodků a tempu jejich růstu. Krystalizace generuje strukturu nejen v krystalických oblastech, ale také v amorfních. To souvisí se změnou hustoty v amorfních oblastech [2].

### 2.2.1 Krystalizace v mísitelných polymerních směsích

Kinetika krystalizace čistého polymeru, jak byla diskutovaná v předcházející části, je platná pro krystalizaci nemísitelných směsí. Nyní budeme uvažovat případy mísitelných směsí. Na počátku je jednofázová tavenina ze které vykrystalizuje ven jeden komponent. Budeme vycházet z podmínek: krystaly jsou v rovnováze, tavení je vedené těsně pod podmínkami rovnováhy, přítomnost druhé součásti nepřivodí změnu v krystalické soustavě, jeho vzdálenosti, nebo lamelární tloušťce, a druhá součást nepodstoupí fázový přechod během zkoumaného rozsahu proměnných. Vliv přidaného polymeru na morfologii prvního polymeru můžeme předpokládat ze známých efektů po přidavku nízkomolekulární látky. Paul a Barlow identifikoval pět vzorů vývoje krystalinity v závislosti na přidavku krystalizujícího rozpouštědla (ředidla):

- Ředidlo nemá vliv na krystalizaci;
- Ředidlo zpomalí krystalizaci;
- Ředidlo zabrání krystalizaci;
- Ředidlo urychlí krystalizaci;
- Ředidlo způsobí dostatečnou pohyblivost a tím krystalizaci normálně nekystalizujícího polymeru [2].

Jak je známo může přítomnost druhé složky ovlivnit hodnotu  $T_g$  a/nebo  $T_m$ . Krystalizace a výsledná morfologie silně závisí na podmínkách krystalizace. Izomorfní polymerní směsi jsou mísitelné jak v tavenině, tak i v krystalických stavech, a proto ukážou jedinou teplotu skelného přechodu a jediný bod tání. Složení izomorfní krystalické fáze určí  $T_m$  směsi. Je jasné, že v semikrystalických směsích jsou kinetika, fázová rovnováha, krystalizace a



struktura více komplexní, to znamená, že výklad výsledků je těžký. Na druhé straně složitost, mnohonásobná parametrová závislost struktury a z ní vyplývajících vlastností poskytne větší flexibilitu pro konstruktéra [2].

### 2.2.2 Vliv fázové separace na krystalizaci a strukturu

Kinetika krystalizace makroskopicky oddělené taveniny polymerní směsi může být popsána v rámci teorií vyvinutých pro čisté polymery. Morfologie často závisí na uspořádání taveniny. Krystalizace mísitelného systému byla diskutována v předchozí části. Morfologie směsi chlazené z určité teploty na  $T_c$  bude záviset na koncentraci stejně jako na míře a rychlosti chlazení. Nejvíce zajímavá je struktura a vlastnosti směsí chlazených během nukleace a růstu nebo spinodálního rozkladu. Pokud byl systém před krystalizací separován mechanismem spinodálního rozkladu, tuhnutí uchová kapalnou strukturu s periodicitou  $\Lambda$ . Během tohoto procesu byl druhý polymer vyhnán z rostoucího sférolitu do okolních vrstev. Protože průměr sférolitu  $D_s$  nezávisí na době fázové separace ale na  $\Lambda$  ano, jsou možné dva typy struktury:  $D_s \leq \Lambda$  a krystalizace následuje spojitě křivky složení;  $D_s > \Lambda$  kde je spinodální struktura začleněná do sférolitu [2].

Ještě více komplikovaná struktura může být vytvořena (a stabilizovaná krystalizací) využitím kinetiky fázové separace při různých teplotách. Když se směs fázově oddělí a zhrubne při 200°C, pak zahřátím až na 210°C a okamžitým zchlazením pod  $T_m$  vznikne sekundární fázová separace uvnitř fáze a domény vytvoří strukturu stabilizovanou krystalizací [2].

## 2.3 Mezifáze a kompatibilita

Z komerčního hlediska musí být vlastnosti předmětů vyráběných z polymerů stabilní. Proměnlivost morfologie s podmínkami zpracování je charakteristickým rysem heterogenní směsi, který brání širšímu proniknutí směsí na trh. Proto výrobci a zpracovatelé hledají směsi, které snesou proměnlivost procesu, manipulaci a uskladnění. Zkrátka materiál, který se bude chovat jako homopolymer. Mimoto, z praktického hlediska jsou fázové systémy výhodné, protože rozptýlená fáze zlepšuje houževnatost křehkých polymerů. Stručně řečeno, je výhodné produkovat heterogenní směsi které budou stejně stabilní a schopné produkce jako homopolymery. Způsoby jak získat takový systém jsou: stabilizace nebo kompatibilizace.

Stabilizaci můžeme provést chemickým nebo fyzikálním síťováním, jak je zvykem v gumárenském průmyslu. Dosáhneme toho např. blokovou kopolymerací nebo zapletením polymerních sítí [2]. Metodám kompatibilizace se budu věnovat v samostatné kapitole.

### 2.3.1 Význam fázového rozhraní v polymerních směsích

Při analýze složení v nemísitelných směsích bylo zjištěno, že mezi doménou polymeru A a polymeru B existuje mezifázová vrstva finální tloušťky. Proto o mezifázi uvažujeme jako o třetí fázi v nemísitelných směsích s jejími vlastními charakteristickými vlastnostmi. Tloušťka mezifázové vrstvy závisí na vzájemných termodynamických vlivech, velikosti makromolekulárních segmentů, koncentraci a fázových podmínkách. Následkem toho není mezifáze stejnorodá vrstva, ale komplexní entita s mikro- a makro-nejstejnorodostí v kolmých směrech. Existují dva důležité parametry, které charakterizují mezifázi: koeficient mezifázového napětí a doménová soudržnost. Soudržnost se zvyšuje s velikostí mezifáze [2].

### 2.3.2 Metody kompatibilizace

Cílem kompatibilizace je získat stabilní a reprodukovatelnou disperzi, která by měla požadovanou morfologii a vlastnosti a dále plnila tyto funkce:

- Snižuje povrchové napětí a tím umožňuje lepší dispergaci;
- Zajišťuje, že vygenerovaná struktura nebude zničena vysokým tlakem a namáháním během zpracování;
- Zvyšuje adhezi mezi fázemi a tím zlepšuje mechanické vlastnosti výrobků z polymerních směsí [6].

Kompatibilizace může být provedena :

- Přídavkem lineárního nebo hvězdicovitého blokového polymeru
- Přídavkem roubovaných nebo náhodných polymerů a kopolymerů
- Reakcí uvnitř směsi a tím vytvoření in-situ polymerů
- Použitím technologie vzájemně se pronikajících polymerních sítí (IPN)
- Sesíťováním složek směsi

- Modifikací homopolymerů např. začleněním kyselých nebo zásaditých skupin, vodíkových vazeb, komplexů, atd.
- Přídavkem rozpouštědla, které se mísí s oběma složkami
- Vysokým smykovým namáháním
- Jinými způsoby [2].

Různé metody kompatibilizace logicky vedou ke směsím s různým souborem vlastností. V mnoha studiích kompatibilizace směsí byly zkoušeny dvou i tří blokové kopolymery, dvoublokové jsou účinnější v redukci součinitele mezifázového napětí, ale tříblokové zase více zlepšují mechanické vlastnosti [6].

I když první funkce kompatibilizátoru – snížení povrchového napětí, je jednoduše realizovatelná, další dvě – udržení struktury a zvýšení adheze mezi fázemi, už nejsou tak snadno dosažitelné. Proto je výhodnější používat kombinaci kompatibilizátorů, které zajistí všechny tři požadavky nebo jeden univerzální [6].

Použití blokových polymerů stejné chemické povahy jako dvou homopolymerů je jasná volba která, jakmile je optimalizovaná, vede k povznesení vlastností. Nevýhodou použití blokových polymerů jako kompatibilizátorů je jejich nepřístupnost a cena, nedostatek flexibility v naladění vlastností ke specifickým aplikacím [2].

Jejich užitečnost se mění od systému k systému, nejen jako funkce efektivity kompatibilizace, ale také s ohledem na celkové provedení konečného výrobku. Termodynamika může znovu sloužit jako rozhodující faktor [2].

Paul a Barlow považovali makromolekulární řetězec polymeru nebo kopolymeru za sekvence ovlivňujících se částí charakterizovaných hodnotou interakčního parametru  $\chi_{ij}$  [2].

Mísitelnost ve dvoukomponentním systému byla předpokládána jako výsledek komplexní rovnováhy interakčních sil. Koncept je užitečný v jemném doladování mísitelnosti polymerních směsí nepatrnou obměnou složení kopolymeru nebo stupně reakce během reaktivního zpracování [2].



Obrázek 4 – Schéma binární směsi bez (a) a s kompatibilizátorem (b)

V některých komerčních směsích jsou také užívány modifikátory jako kompatibilizátory. Modifikátor je obvykle kopolymer obsahující kaučukovitý komponent. Ty mají dvojí úlohu, zajišťují mísitelnost a ztužování směsi. Z tohoto důvodu jsou užívány v mnohem vyšší koncentraci než čistokrevné kompatibilizátory, 20–40% modifikátoru může být potřebné.

Nejčastěji jsou používány akrylové polymery, chlorované polyolefiny, ethylenpropylenový kaučuk aj.

Ko-reakce směsi byla po desetiletí praktikována v gumárenském průmyslu. Při vysokém smykovém namáhání v hnětičích jsou některé řetězce v kaučuku zprerhány a znovu se zformují volným radikálovým mechanismem. Podobný fenomén nastane během intenzivního míchání polyolefinů [2].

Kompatibilizace pomocí vzájemně se pronikajících polymerních sítí (IPN technologie) je nejrychleji se rozvíjející odvětví polymerních technologií. Princip kombinuje dva polymery do stabilní sítě. Alespoň jeden z těchto polymerů je sesítovaný v přítomnosti druhého. Sesítování termoplastických sítí může být fyzikální povahy.

Většina IPN metod je klasifikována jako metoda pro kompatibilizaci nemísitelných směsí. Řízení kinetiky fázové separace během tvorby IPN poskytuje požadované vlastnosti směsi. Hlavní nevýhodou polymerních sítí je jejich nerecyklovatelnost [2].

Sítování ozářením nahrazuje vulkanizaci. Radiační sítování je proces, kterého se účastní volné radikály a tvoří podobnou strukturu jako chemická reakce (vulkanizace). Cílem procesu je nejdříve vytvořit kompatibilizační kopolymer (in situ), který pak zprostředkuje požadované vlastnosti (jako u reaktivního zpracování nebo reaktivní kompatibilizace).

Zpevnění zářením zlepšuje mechanickou odolnost, tepelnou stabilitu, potlačí křehkost při nízkých teplotách, zvýší maximální napětí v lomu a odolnost rozpouštědly. Řízeným sítováním můžeme získat recyklovatelné produkty [2].

Kompatibilizace pomocí rozpouštědla je také dost rozšířená. Často dva mísitelné polymery tvoří v běžném rozpouštědle pravé roztoky. Po jeho odstranění odpařením nebo vymražením je mezifáze tak velká, že dokonce velmi slabé interakce polymer/polymer dostatečně stabilizují takovou pseudohomogenní strukturu. Tato metoda funguje velmi dobře v systémech se slabými vodíkovými vazbami [2].

Pomocí vysokého smykového namáhání v extruderu bylo provedeno zamíchání nemísitelných polymerů a překvapivě vznikla směs dvou spojitých fázových struktur [2].

Je zřejmé, že mísitelné systémy mohou poskytnout informace o dalších možných metodách kompatibilizace. Kromě mnoha jiných faktorů závisí mísitelnost také na takticitě a způsobu přípravy.

Tato diskuse o kompatibilizaci stěží vyčerpá všechny metody používané k dosažení tohoto cíle. Relativně stabilní struktura může být získána také jinými prostředky než je zde zmíněno například reaktivním zpracováním, kde můžeme očekávat rychlý technologický vývoj. Reaktivní kompatibilizací vzniká silnější mezifáze než ve směsích kde byla kompatibilizace provedena přidáním kopolymerů [6].

Sumarizace současných kompatibilizátorů a směsí polymerů, které kompatibilizují je uvedena v tabulce 3.

Tabulka 3 – Kompatibilizátory polymerních směsí

<b>Polymer 1</b>	<b>Polymer 2</b>	<b>Kompatibilizátor</b>
LDPE	PS	poly(styrene-b-ethylen)
LDPE	PS, nebo PVC, nebo PP	EPDM, NR, BR, ABS, SBS, CPE, ACS, HIPS, PU
PA 6,6	PET	katalýza amid-esterovou reakcí během extruze
PVC	PBA	IPN technologie
LDPE	PP	ozáření

### 3 VLASTNOSTI POLYMERNÍCH SMĚSÍ

Polymerní reologie je zatím na počátku vývoje. Pojem vícefázový systém může být vztažen nejen na polymerní směsi, ale také na kompozity, suspenze, emulze apod.

V první řadě bychom měli zjistit, jak dispergovaná fáze ovlivní kontinuální fázi; jak napětí ovlivní distribuci, tvar a orientaci dispergované fáze a jaký má účinek na fázové rozhraní. Tyto otázky lze zodpovědět jen ve velmi jednoduchých případech.

#### 3.1 Mechanické vlastnosti

Mechanické chování (hlavně rázová houževnatost) je pro směsi nejdůležitější. Technologie míchání směsí byla vlastně vytvořena přímo za účelem zlepšení vlastností, zejména zhouževnatování komerčně používaných polymerů. Postupem času obyčejné míchání polymerů zahrnuje i kompatibilizaci. Vztah mezi strukturou a vlastnostmi lze nazvat nepokrytou mapou s malými známými místy. Například pro maximalizaci houževnatosti křehkého polymeru stačí přidat 10 hm.% kaučuku, pro maximalizaci bariérových vlastností požadujeme lamelární strukturu.

Jsou důležité dva typy mechanického chování: při malých deformacích (tah, tlak nebo ohyb) a při rázech. Kompatibilizace ovlivní oba typy. Pokud je soudržnost mezi doménami malá, vinou špatné kompatibilizace, pak například v tahových zkouškách může být dramaticky nižší prodloužení při přetržení nebo maximální síla [6].

Tato malá adheze je odpovědná i za nízkou rázovou houževnatost – směsi jsou křehké. Bylo zjištěno, že houževnatost závisí na velikosti dispergovaných částic, na základní plastické deformační způsobilosti matrice a koncentraci částic elastomeru v matrici. Optimální velikost částic elastomeru závisí na hustotě zapletení matrice. Stanovení velikosti je ale nejednoznačné kvůli polydisperzitě a přítomnosti jiných makromolekulárních řetězců. Dále je zde problém s mezifází – tvorba stabilní struktury směsí vyžaduje co největší mezifáze z důvodu větší soudržnosti. My se musíme rozhodnout jak dalece budou částice elastomeru použitého ke zhouževnatění zasahovat do mezifáze [6].

Polymerní směsi lze rozdělit na křehké a tažné. Křehké směsi inklinují k praskání při namáhání, typickými příklady jsou PS, PMMA a SAN. Naopak tažné směsi podléhají do určité míry deformaci a tvoří jen malé povrchové praskliny, které se dále nešíří. Jsou také polymery a jejich směsi, které vykazují střední chování, např. POM a PVC [6].

Tabulka 4 – Nejdůležitější vlastnosti maticí a jejich modifikující polymery

Vlastnost	Polymerní matrice	Modifikující polymer
Rázová houževnatost	PVC, PP, PE, PC, PA, PPE, TPE	ABS, ASA, SBS, EPR, EPDM, PBR, SAN, SMA, HIPS, PO
Tuhost	PC, PA, ABS, SAN	TPE, PEI, PPE, PC, PSO
Nehořlavost	ABS, PA, PC, Akrylové polymery	PVC, CPE, aromatické PA, PSO
Odolnost rozpouštědlům	PC, PA, PPE	TPE,
Bariérové vlastnosti	Polyolefiny	PA, EVOH, PVC <sub>2</sub>
Zpracovatelnost	PPE, PET, PA, PC, PVC, PSO, PO	PE, PBR, MBS, EVOH, CPE, PTFE, PA, SI, LCP, TPU, Styrenové a akrylové polymery

### 3.2 Modely chování polymerních směsí

Tokové vlastnosti a chování směsí je značně komplikované. Je ovlivněno termodynamickou rovnováhou, fázovou separací, strukturou a velkým množstvím dalších nezávislých proměnných. Pro porozumění vlastnostem polymerních směsí se musíme dívat z perspektivy známých systémů. Jak bylo vysvětleno v části 2, můžeme směsi z hlediska termodynamiky třídit na mísitelné a nemísitelné. Pro mísitelné směsi můžeme použít dva modely: směsi nízkomolekulárních kapalin a směsi polymerních frakcí (polymerních homologů). Systémy (suspenze, emulze, blokové kopolymery) lze použít jako modely nemísitelných směsí. Suspenze pro směsi s nízkou koncentrací více viskosního polymeru, emulze pro směsi s dispergovanou strukturou a blokové kopolymery pro dobře kompatibilizované polymerní směsi [2].

#### 3.2.1 Model blokových kopolymerů

Velmi zřídka jsou blokové kopolymery (BC) rozpustné v sobě navzájem. Model BC je úmyslně navržen jako dvoufázový systém s tuhými a měkkými doménami. Koncentrace a molekulové hmotnosti jsou vybrány tak, aby poskytly spojení mezi doménami. Existence

dispergované fáze v elastomerní matrici je odpovědná za elastomerní chování modelu. Uvažujme, že v systému je dispergovaná fáze s teplotou skelného přechodu  $T_{gd}$  a kontinuální s teplotou skelného přechodu  $T_{gc}$ . Vzhledem k toku BC obvykle předpokládáme, že zkušební teplota  $T$  je větší než  $T_{gc}$ . Při  $T_{gc} < T < T_{gd}$  se systém chová jako sesít'ovaná pryž se silným viskoelastickým charakterem. Při  $T > T_{gd}$  je viskozita mnohem vyšší než bychom čekali na základě celkové molekulové hmotnosti a složení. Důvodem pro toto chování je potřeba deformovat doménovou strukturu a táhnout vlákna jednoho polymeru skrz domény druhého. Zvýšení viskozity s nemísitelností BC komponent je podobné zvýšení způsobenému zvýšením součinitele povrchového napětí v koncentrovaných emulzích [2].

### 3.3 Morfologie vytvořená tokem

Při zpracování polymerních směsí dochází k velkému počtu morfologických změn. Pro porozumění těmto změnám je výhodné studovat morfologii vytvořenou při dobře kontrolovaném napěťovém poli. Většina prací zabývajících se tokem polymerních směsí předpokládá, že studovaný systém se skládá z rozptýlené a kontinuální fáze, tok je stacionární, napětí je jednotné, časové účinky na reologii a termodynamické parametry mohou být zanedbány a deformace jsou prosty poruch jinými faktory.

Existuje několik typů struktury vytvořené tokem: tokové opouzdření, formace vláken nebo destiček, smykem způsobená koalescence, mezivrstva řízená spinodálním rozkladem nebo nukleací a růstem aj. Morfologie polymerní směsi silně závisí na metodě počáteční přípravy, mechanické nebo roztokové míchání může vést k velmi různým typům směsí. Stejná směs připravená různými způsoby může být mísitelná nebo i nemísitelná. Mechanické míchání můžeme uskutečnit pomocí mnoha strojů. V každém z nich převažuje různá intenzita elongačního a smykového napětí. Následkem toho musíme očekávat různé stupně zapletenin a různou strukturu vyplývající z míchání za stejnou dobu, se stejnými přísadami. Je jasné, že nekompatibilizované směsi budou vykazovat velmi odlišné struktury pro vzorky zpracované různými metodami. Nejnáchylnější k tokové orientaci jsou směsi obsahující kapalně-krytalické polymery. Pro interpretaci morfologických změn během míchání často používáme koncept relativní viskozity [2].



## 4 TVORBA MIKROFIBRILÁRNÍ STRUKTURY

Porozumění vztahům mezi vlastnostmi a morfologií polymerů je důležité pro rozvoj polymerních systémů s vyšší houževnatostí, protože houževnatost je základním kritériem výběru pro většinu aplikací. Houževnatost obecně odráží stupeň pohlcené síly od začátku mechanického zatížení až po zlomení [7].

V nemísitelných polymerních směsích v podstatě morfologie a od ní se odvíjející se vlastnosti směsi závisí na těchto faktorech: zpracovatelské podmínky, složení směsi, interakce na mezifázi a relativní viskozita složek. Přičemž relativní viskozita složek zůstává již od ranných let polymerního průmyslu v popředí zájmu o objasnění tvorby fibrilární struktury. Přejít od kulovitých domén na vlákna byl vyšetřován již v mnoha pracích a bylo zjištěno, že pokud je relativní viskozita jednotná, interakce na mezifázi a smykové napětí je vysoké, vznikne vlákno. Tvorbu vláken můžeme také připsat efektu mezifázového napětí – vysoké mezifázové napětí vede k diskrétním fázím. Z experimentálních dat, ale můžeme konstatovat, že například rozptýlené částice elastomeru zlepšují houževnatost daleko více než fibrily. Rozdíl ve zpevnění lze definovat i na základě charakteru fibril – dlouhé a měkké vlákna nevykazují tak velké ztužující účinky jako krátká a tuhá, ale zase lépe přenášejí napětí. Délka vláken ovlivňuje také soudržnost, ta může být v případě krátkých vláken snadno narušena vytahováním vláken ze struktury, toto vytahování může být navíc významně zvýšeno špatnou adhezí na mezifázi a vysokým mezifázovým napětím. Vytahování vláken ze struktury směsi negativně ovlivňuje pevnost v tahu, proto samozřejmě řešíme způsoby zlepšení kompatibilizace a tím zvýšení pevnosti v tahu. Konce vláken působí jako zdroje napětí, je tedy logické, že pro krátká vlákna je tato hodnota vyšší než pro kompozity s dlouhými vlákny, ale stále jsou hodnoty tohoto napětí nižší než u kompozitů s kulovitými dispergovanými částicemi [7].

Mikrofibrilární strukturu můžeme získat různými způsoby. Především využíváme vytvoření fibril in situ současně při vstřikování nebo dloužení polymerních tavenin. Poměrem sil ve vstřikovací hlavě stroje se nejdříve utváří cylindrická a lamelární struktura dispergovaných částic, ta je ale nepříznivá kvůli velké povrchové energii a proto se také tyto útvary následně rozpadají. Fibrilární strukturu (FM) směsi vytvoříme působením extrémních zpracovatelských podmínek [8].

Formování FM je ovlivněno několika faktory: složením směsi, charakteristickými rysy použitých složek (viskozita, povrchové napětí), tepelnou a mechanickou historií směsi bě-

hem tvorby FM (smykové napětí, rychlost toku taveniny). U většiny zkoušených směsí bylo prokázáno, že FM se vytvoří pokud je relativní viskozita složek blízká jedné. Pokud je viskozita složek větší než jedna může být FM vytvořena jen při velmi vysokých napětích [8].

Obecně podle procesu navrhaného Evstatievem a kol. lze FM vytvořit:

- Vytlačováním nebo vstřikováním při zpracovatelské teplotě odpovídající teplotě tání komponentu s vyšší teplotou tání;
- Orientací při dloužení za studena;
- Temperací při teplotě, která se nachází mezi teplotami tání obou složek pro izotropizaci menšinové složky [9].

Při zkoumání podmínek pro vytvoření FM byly nejdříve zkoumány jednoduché Newtonské systémy. Protože chování polymerních směsí je velmi složité a ne-Newtonské lze na ně aplikovat pouze některé poznatky z těchto výzkumů.

FM vytvořená tradičními způsoby zpracování vykazuje sice oproti nevyztuženým směsím zvýšení houževnatosti, ale technikou vytvořenou Ehrensteinem nazvanou „samovyztužovací technika“ lze dosáhnout ještě vyšších hodnot. Principem této techniky je míchání polymerních složek v těle vstřikovacího stroje a následné vstřikování přes speciálně vyvinutý vtokový kanál se sbíhavým profilem. V zúženém kanálu je tok taveniny zrychlený a tím dochází k jejímu protažení a orientaci polymerních řetězců ve směru toku. Další rozdíl oproti konvenčnímu zpracování je nejen ve zpracovatelské teplotě, ale i v rychlosti vstřikování, tlaku, době dotlaku a chlazení. Zpracovatelská teplota by se v případě samovyztužující metody měla pohybovat mezi teplotami tání složek. Kdežto u konvenčního způsobu je vyšší. Naopak nižší je vstřikovací tlak a to až o polovinu a doba dotlaku může být přibližně stejná nebo maličko delší a doba chlazení je také přibližně stejná nebo delší [8].

Při konvenčním vstřikování může být FM utvořena náhodně a v místech s vyšším napětím, které může být způsobeno např. tvarem formy, která tím může v některých místech urychlovat tok taveniny a tak také způsobit její protažení. To samozřejmě také zvýší pevnost výrobku, ale ne na takové hodnoty jaké vykazují směsi zpracované Ehrensteinovou metodou [8].

FM může být vytvořena v převážné části produktu nebo jen v určitých místech, např. v místech vystavených vysokému mechanickému zatížení. Je známo, že malé částice se ob-

tízněji deformují, proto vytvořením mnoha míst s malými fibrilami neboli mikrofibrilami ve směsi dosáhneme výrazného ztužení směsi. Zejména výrazné zvýšení rázové houževnatosti, ohybových modulů a jiných mechanických vlastností. Fibrilární strukturou ve směsi můžeme mimo jiné zlepšit bariérové vlastnosti – jsou lepší s rostoucím počtem fibril. Proces fibrilace se uskutečňuje protahováním vláken ve směru prodloužení (toku) a je doprovázen jejich koalescencí, která je nezbytná pro produkci jednotných nepřetržitých vláken. Zjednodušeně můžeme říci, že v některých směsích jsou vlákna tím delší, čím je větší poměr protažení. Vlákna nejsou stejně dlouhá. Deformace fibril může být charakterizovaná jako poměr délky a průměru fibrily. Podmínky pro vytvoření fibril jsou náročnější než pro vytvoření malých kapiček a jejich dispergaci. Obecně lze říci, že pokud je relativní viskozita nízká tvoří se fibrily, zatímco s jejím růstem se častěji tvoří domény jiného tvaru [10].

Dále byly zkoumány vlivy teploty vstřikovacího stroje, rychlosti vstřikování, rychlosti otáčení šneku a vlivu rychlosti ochlazení. Za předpokladu, že nejdříve jsou dispergované částice kulovitěho tvaru, bylo u širokého průřezu trysky a malých tokových rychlostí bylo zjištěno, že při vyšších otáčkách šneků se více tvoří vlákna na úkor obsahu ostatních agregátů. Jak bylo zmíněno výše tvorba fibril je podporována zvýšenou rychlostí toku taveniny skrz vstřikovací kanál. Také natahování za horka je velmi výhodné pro dosažení mikrofibrilární struktury. Nižší teplota vstřikovacího stroje produkuje více vláken než kulovitých částic. Rychlé ochlazení taveniny podporuje fixaci vláknité struktury a potlačuje koalescenci do velkých kulovitých částic. Vysokou rychlostí vstřikování můžeme ovlivnit délku a průřez vláken [11].

#### 4.1 In situ směsi s kapalně krystalickými polymery

V posledních dvou dekadách přitahovalo značnou pozornost použití kapalně krystalických polymerů (LCP) jako minoritní složky do polymerních směsí. LCP totiž vykazují jedinečné fyzikální, mechanické, reologické a tepelné vlastnosti a zlepšují zpracovatelnost (hlavně u termoplastů). Při vhodných zpracovatelských podmínkách inklinují k deformaci do dlouhých vláken (fibril) a tím efektivně vyztuží termoplastickou matici. Ztužující účinek vyplývá ze zlepšené kompatibility mezi maticí a dispergovanou fází. LCP používáme hlavně do tzv. inženýrských směsí pro vrcholové aplikace, protože se vyznačují velkou pevností, rozměrovou stálostí, vysokou chemickou odolností a nízkým koeficientem tepelné roztažnosti. Jsou tvořeny kapalně krystalickými skupinami začleněnými v hlavním nebo vedlej-

ším řetězci. Tyto skupiny jsou velmi anizotropní v rámci optických, elektrických a magnetických vlastností. LCP napomáhají snazšímu zpracování snižováním viskozity termoplastické matrice a pod vhodnými zpracovatelskými podmínkami tvoří orientaci ve směru toku fibrily (tokem indukovaná struktura), které mají ztužující efekt podobný jako kompozity s krátkými skleněnými vlákny, ale na rozdíl od nich se snadněji zpracovávají [12].

Některé LCP jsou s termoplasty mísitelné, ale většinou tomu tak není. Proto můžeme zaznamenat menší pevnost než v teoretických kalkulacích, způsobenou malou soudržností na mezifázi. Morfologie směsi s LCP je silně závislá na zpracovatelských podmínkách a tvar dispergovaných částic se v důsledku toho může pohybovat v rozmezí od kulovitých agregátů až po dlouhá vlákna [12].

Vývoj in situ kompozitů s LCP je komplikovaný mimo jiné také kvůli vysoké teplotě tání. Teploty mohou být až tak vysoké, že způsobují značné zpracovatelské problémy z důvodu tepelné degradace komoditních polymerů [12].

Protože LCP jsou pro většinu použití příliš drahé používají se v kombinaci s velmi levnými komoditními polymery. Struktura komoditních polymerů se ale při zpracování v tavenině uvolní a z toho důvodu je obtížné dosáhnout dobré molekulové orientace. Za účelem překonat tento problém byl vyvinut nový způsob zpracování – mikrofibrilární samovyztužené směsi. Technologicky nastává přechod k mikrofibrilární struktuře během zpracování směsi při vstřikování i jiném tváření. Zpracovatelské teploty je nutné udržovat dost daleko od  $T_m$  mikrofibril jinak dochází k jejich tání a návratu ke kulovitému tvaru. K mechanickým vlastnostem samovyztužených in situ směsí přispívají dva hlavní faktory: vysoký charakteristický poměr a dobrá soudržnost mezi maticí a dispergovanou fází [13].

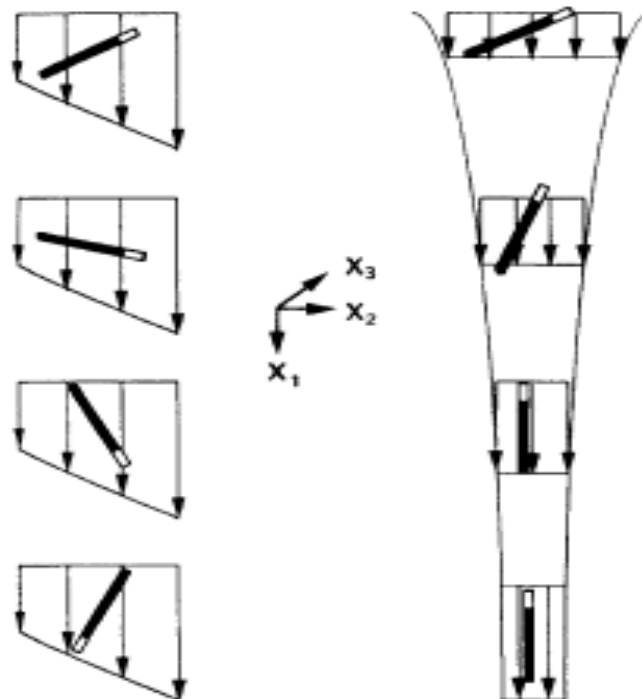
Tvorbu fibril mimo jiné ovlivňuje samozřejmě obsah LCP, povrchové napětí a zpracovatelská teplota. Je velmi dobře zdokumentováno, že zvláknění LCP nenastává při jeho velmi malém obsahu ve směsi (méně než 10%). To je způsobeno tím, že kapičky LCP musí podléhat koalescencím a tak vytvořit fibrily [12].

Nejčastěji se na trhu vyskytují binární LCP směsi, ale lze připravit i vícesložkové in situ LCP směsi. Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole jsou LCP velmi atraktivní pro zajištění vyztužení termoplastických matic a to hlavně kvůli:

- Snižování viskozity taveniny;
- Snadné orientaci a tvorbě vláken;

- Nízkému nárůstu objemu za vytlačovací tryskou a malému smrštění [12].

Navíc jejich dlouhé relaxační časy usnadňují fixaci vzniklých struktur a tím napomáhají formaci mikrofibrilární fázové struktury. Mikrofibrilární struktura vzniká ochotně při toku taveniny. Molekulová orientace tuhých mesogeních oblastí při prostém smyku a elongačním toku je zobrazena na obrázku 5. Pro jednoduchý smykový tok rozdíl mezi rychlostmi vytváří rotační pohyb, který neprodukuje žádnou stálou orientaci. V elongačním tokovém poli rychlostní spád ve směru proudění způsobuje orientaci ve směru toku. Toto prodloužení je v první řadě odpovědné za vytváření mikrofibrilární struktury během zpracování v tavenině. Elongační tok se objevuje v zúženém prostoru vytlačovací hlavy při vytlačování taveniny [12].

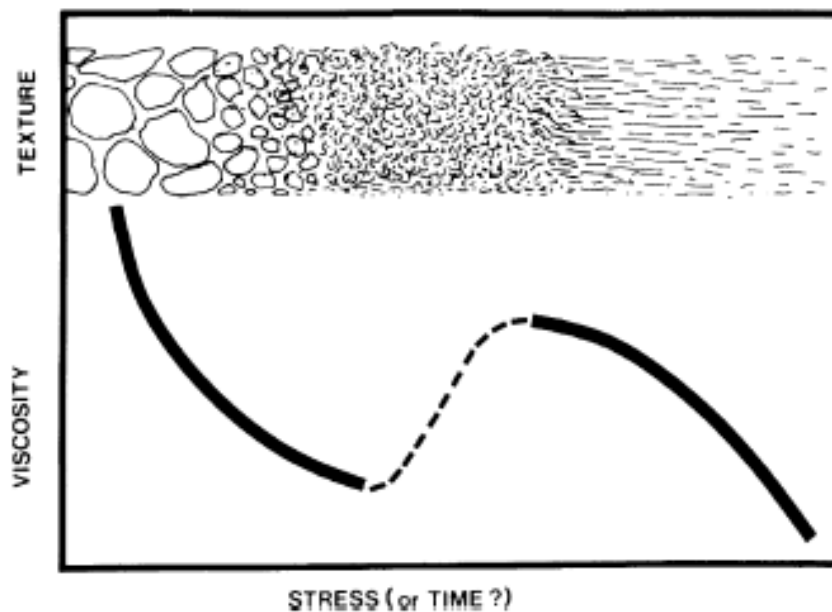


Obrázek 5 – Smykový a elongační tok taveniny

Během vytlačování vytvoří LCP vysoce orientovanou strukturu, kterou pokud chceme zachovat musíme velmi rychle ochladit a to hned poté, co tavenina opustí vytlačovací hlavu. Polymery míchané do směsí při něm podléhají smykovým a elongačním tokům. Tokové chování směsí je proto velmi složité. V centru taveniny převládá smykový tok, proto zde lze nalézt méně orientovanou strukturu [12].

#### 4.1.1 Reologie in situ směsí s LCP

Studium reologických vlastností směsí LCP/komoditní termoplast má zvláštní význam, protože souvisí s zpracováním těchto směsí a jejich mechanickými vlastnostmi. Tokové chování LCP je komplexní a vykazuje nelineární viskoelasticitu. Tavenina LCP obsahuje více domén a jsou víc viskózní. Struktura LCP má zpočátku velký odpor k tečení. Proto pro překročení doménové struktury musí být vyvinuta určitá úroveň napětí. Jakmile materiál začne téct, progresivní smykové ztenčování bude převládat i při nízkém napětí (obr. 6). Po tomto teče materiál s vyšší viskozitou, protože domény jsou rozbité na malé a mají větší povrch [12].



Obrázek 6 – Vztah mezi reologií a strukturou LCP

V případě směsí LCP/komoditní termoplast ovlivňují tvorbu fibrilární struktury a distribuci LCP v matrici zpracovatelské podmínky a také další faktory jako relativní viskozita složek a mezifázová adheze mezi složkami. Také reologické rysy matrice hrají důležitou roli při fibrilaci [12].

Taylor zkoumal efekty různých parametrů na prodloužení a poté rozpadu v různých suspenzích. Ukázal, že deformace nebo rozpad kulovitých kapiček v prostém smyku nebo elongačním toku Newtonských kapalin souvisí s viskozitou kapalin a dispergovaných částic. Fibrilární struktura vznikne když výraz  $f(\eta_d/\eta_m) \leq 1$  z rovnice (1), protože to je nezbytná podmínka pro fibrilaci. Zdá se že relativní viskozita  $\eta \leq 1$  a spolupůsobící efekty

(smyková rychlost, povrchové napětí, kompatibilita, zpracovatelská teplota) jsou rozhodující pro tvorbu fibrilární fázové struktury [12].

$$\frac{L-B}{L+B} = \left( \frac{d\eta_m \dot{\gamma}}{2\sigma} \right) f \left( \frac{\eta_d}{\eta_m} \right) \quad (1)$$

Kde L a B je hlavní a vedlejší osa elipsovité kapičky, d je průměr kapičky,  $\sigma$  je povrchové napětí,  $\eta_m$  je viskozita disperzního prostředí a  $\eta_d$  je viskozita dispergované fáze,  $\dot{\gamma}$  je použitá smyková rychlost.

Některé práce tvrdily, že mnohem menší relativní viskozita je nutná pro tvorbu mikrofibril tj.  $\eta \ll 1$ . Pro vzorky směsi 10/90 LCP/polysulfon to bylo potvrzeno, ale naopak také bylo dokázáno, že pro směsi LCP/PP a LCP/PA6 je optimální vysoká relativní viskozita pro dosažení fibrilární struktury. Proto je nutné podotknout, že relativní viskozita nemůže být jediným kritériem dosažení mikrofibrilární struktury, ale je nezbytné zahrnout také faktory zmíněné výše. Zejména povrchové napětí má velký vliv, protože u nemísitelných polymerů je vysoké a má za následek vznik dvoufázové struktury s velkými kulovitými kapičkami s ostrým fázovým rozhraním. To ovšem lze ovlivnit přidáním vhodného kompatibilizátoru, jak bylo diskutováno dříve [12].

## 5 VZÁJEMNÉ VZTAHY MEZI ZPRACOVÁNÍM, STRUKTUROU A VLASTNOSTMI SMĚSÍ S MIKROFIBRILÁRNÍ STRUKTUROU

Za účelem určit a optimalizovat vztahy mezi strukturou a vlastnostmi je nutná základní znalost mikroskopické struktury a mechanických vlastností. K řízení struktury a tím logicky i vlastností polymerních směsí lze efektivně využít proměnlivé vlastnosti a strukturu základních surovin a proměnlivost zpracovatelských podmínek a technologií. Protože nejčastěji k přípravě směsí používáme míchání v tavenině je nasnadě využít tokem indukovaných struktur. K tomu je potřeba znát jaké síly se při toku taveniny nejvíce uplatňují – jsou to především elongační a smykový tok. Podmínky zpracování ve vytlačovacích strojích přímo ovlivňují stupeň zvláknění např. LCP v termoplastické matrici [10].

Polyolefiny, hlavně polyethylen (PE) a polypropylen (PP), jsou nejvýznamnější polymerní materiály budoucnosti se zřetelem k jejich působivému nárůstu objemu v minulých letech. Nicméně, v technických použitích musejí být polyolefiny vyztuženy, aby vyhovovaly vysokým požadavkům na tuhost a mez pevnosti. Pro vyztužení můžeme použít různá vlákna. Mezi vlákna, která jsou užívaná, studia o polyolefinech naplněných skelnými vlákny jsou nejběžnější. Nicméně, vzhledem k recyklovatelnosti, skelná vlákna mohou způsobit problémy životního prostředí, hlavně v mechanické a tepelné recyklaci (zpopelnění) [10].

Směšování polyolefinů s ostatními polymery, zvláště inženýrskými polymery jako polyethylentereftalát (PET), polykarbonát (PC), polyamid (PA), atd. je ukryta cesta dosažení cíle, protože mísicí technika strukturně různých polymerů může vygenerovat materiály s jedinečnými vlastnostmi. Zvláště, pevnost v tahu a houževnatost mohou být velmi zvýšeny regulováním velikosti a tvaru rozptýlené fáze a zpracovatelských parametrů. Bohužel, většina inženýrských polymerů a polyolefinů jsou termodynamicky nemísitelná a technologicky nekompatibilní a následkem toho vzniká vícefázový systém během zpracování, který může poškodit mechanické vlastnosti směsi, jak bylo demonstrováno v početných studiích. Typ a rozměry dispergovaných částic v těchto vícefázových strukturách, (hlavně koulí, elipsoidů, vláken) stejně jako kontinuální fáze, mohou být vygenerovány in situ během zpracování [9].



## 5.1 Demonstrace vztahů mezi strukturou a zpracovatelskými podmínkami na směsi PP/PA-12

V sériích experimentů byly zkoumány směsi PP/PA-12 s různým poměrem komponent. PP a PA jsou nemísitelné polymery – tvoří heterogenní směs. Jako PP byl použit komerční granulát Vestolen P9000 (Huls, Germany) a PA byl použit taktéž komerční granulát Vestamid L2140. Byly použity směsi s obsahem PA 2, 5, 10, 20 a 50 hm.%. Byl studován vliv rychlosti vstřikování a relativní viskozity složek na mechanické vlastnosti směsi. Rychlost vstřikování se měnila od 10 do 300 mm/s a byly použity tyto parametry zpracování: teplota taveniny 174°C, teplota formy 60°C, dotlak 190 MPa, doba dotlaku 25–30 s. Experimentální data ukazují, že byla získána mikrofibrilární struktura navzdory tomu, že je velký rozdíl v relativní viskozitě složek. Směsi byly zpracovány jak konvenčně tak výše zmíněnou Ehrensteinovou samovyztužující metodou. Směsi zpracované Ehrensteinovou metodou vykazovaly vyšší rázovou houževnatost v porovnání s konvenčně zpracovanými vzorky. Při pokojové teplotě se samovyztužené vzorky ohýbaly po celé délce bez jakéhokoli viditelného poškození. Při kryogenních teplotách jak samovyztužené vzorky, tak konvenčně zpracované vykazovaly křehký lom. Rázové zkoušky byly vykonány při teplotě –30°C, ale nemohla být stanovena hodnota celkové iniciační energie, protože vzorky se nerozbily úplně. Bylo zjištěno, že lze získat směsi s mikrofibrilární strukturou i konvenčním zpracováním, ale mikrofibrily jsou pouze v místech vystavených vyššímu napětí. Při zpracování vzorků Ehrensteinovou metodou byla vytvořena souvislejší mikrofibrilární struktura. Konvenčně zpracované vzorky vykazovaly také určité zpevnění, ale hodnoty samovyztužených vzorků byly téměř dvojnásobné a také tyto vzorky vykazovaly větší prodloužení při přetržení a vyšší moduly. Výsledky těchto srovnávání potvrdily, že na rozdíl od tvrzení uvedených v literatuře lze vyrobit směs s vysokou rázovou houževnatostí bez použití kompatibilizátorů [8].

## ZÁVĚR

Cílem této práce bylo popsat polymerní směsi s mikrofibrilární fázovou strukturou, která způsobuje vyztužení směsí. K tvorbě polymerních směsí je důležité vymezení mísitelnosti jednotlivých polymerů a dalších složek směsi zejména termodynamického hlediska a také fázová rovnováha mezi složkami. Mísitelnost a fázová rovnováha mezi polymery použitými ve směsi je kritickým faktorem, který ovlivňuje celkové vlastnosti a chování směsi. Je zřejmé, že polymerní směsi nabízejí širokou paletu prozatím skrytých možností a využití a také doposud neprobádané varianty kombinací různých složek. Takto se může snadno stát, že náhodným smícháním dosud nevyzkoušených dvojic nebo trojic polymerů bude vytvořena polymerní směs s unikátními vlastnostmi a strukturou.

Kromě kompatibilizátorů jsou důležité i další přísady, usnadňující například zpracovatelnost, zabraňující degradaci apod. Kompatibilizátory jsou nejdůležitější přísadou polymerních směsí, protože zlepšují adhezi na mezifázi mezi nemísitelnými polymery a jejich použitím lze zásadním způsobem ovlivnit vlastnosti směsí. Pro každou dvojici polymerů jsou typické problémy vyplývající z existence fázového rozhraní a proto také pro každou dvojici nebo trojici polymerů existuje nějaká látka (někdy i několik), která má schopnost zlepšit mísitelnost polymerních dvojic. Dokonce různé látky mohou mít vliv na různé vlastnosti, takže pro stejnou dvojici polymerů můžeme různým kompatibilizátorem docílit jiné struktury. Po vyřešení problémů s nemísitelností polymerů je ještě potřeba zajistit pokud možno jednotné vlastnosti v celém objemu směsi. Této problematice byla věnována kapitola přípravy směsí, ve které je zdůrazněn vliv dobré dispergace částic jednoho polymeru v polymerní matici. Od dobré dispergace je již jen krůček ke zjištění, že i velikost a tvar rozptýlených částic má vliv zejména na pevnost směsí. Žádoucí jsou logicky co největší moduly pevnosti a houževnatosti. Bylo zjištěno, že nejkratší cestou k dosažení ztužení směsí je vytvoření mikrofibrilární struktury in situ, přímo při zpracování směsí. To může být realizováno jak konvenčními způsoby, tak i novými metodami, které jsou stále z ekonomického hlediska výhodnější. Nejjednodušším způsobem vytvoření mikrofibrilární fázové struktury je klasické vstřikování, kdy určitý tvar formy způsobí protažení taveniny a tím v těchto místech vytvoří orientovaná vlákna ve směru toku taveniny. Tento způsob, ale bohužel indukuje mikrofibrilární strukturu pouze v místech vystavených vyššímu namáhání při toku taveniny. Výhodnější je nová metoda podle Ehrensteina, která vychází z klasického vstřikování, případně vytlačování. Docílení mikrofibrilární struktury na úkor

kulovitých domén a to téměř v celém objemu zpracovávané dávky je zajištěno taktéž protažením taveniny ve směru toku jednoduchou úpravou tvaru vstříkovací trysky. Tvorba mikrofibrilární struktury ve směsích třeba i komoditních polymerů může natolik zlepšit jejich pevnost a houževnatost, že není třeba vývoje nových materiálů. Z poznatků uvedených v této práci vyplývá, že tvorba směsí polymerů je snadnou cestou k modifikaci vlastností a struktury polymerů pro high-tech použití, zvláště zajistíme-li jejich adhezi na mezifázi, dobrou dispergaci v matrici a žádoucí tvar dispergovaných částic.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Ducháček V.: Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. Str. 123. ISBN 80-7080-617-6. Dostupný z WWW: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-617-6/pages-img/123.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/123.html)
- [2] Utracki, L.A., Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology. Munich: Hanser Publishers, 1989.
- [3] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D.: Úvod do studia materiálů, 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005, Str. 88, ISBN 80-7080-568-4. Dostupný z WWW: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-568-4/pages-img/088.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-568-4/pages-img/088.html)
- [4] Materiálová recyklace směsných odpadů plastů. Dostupná z WWW: [www.circ.cz/rdes/projekt/?id=496](http://www.circ.cz/rdes/projekt/?id=496)
- [5] Y. Lipatov – Polymer Alloys As Composites; Dostupná z WWW: [www.knovel.com](http://www.knovel.com)
- [6] Utracki, L.A. – Commercial polymer blends, dostupná z WWW: [www.knovel.com](http://www.knovel.com)
- [7] Fibrillar Morphology of Elastomer-Modified Polypropylene: Effect of Interface Adhesion and Processing Conditions :Ling Zhang, Rui Huang, Gang Wang, Liangbin Li, Haiying Ni, Xinyuan Zhang; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, 2085-2092 (2002), Wiley Periodicals Inc.
- [8] Polymer Blends With Fibrillar Phase Morphology Prepared By Self-Reinforcing Technique: J. Varga, A. Breining, G. W. Ehrenstein; International Polymer Processing XV (200) 1, Hanser Publishers, Munich
- [9] Morphology and nonisothermal crystallization of in situ microfibrillar PET/PP blends fabricated through slit extrusion, hot-stretched quenching: Zhong-Ming Li, Wei Yang, Liang-Bin Li, Bang-Hu Xie, Rui Huang, Ming-Bo Yang; Journal of polymer science, part B: Polymer Physics, Vol. 42, 374-385 (2004), Wiley Periodicals Inc.

- 
- [10] Effect of Fibrillar Morphology on Elastomer-Modified Polypropylene – Ling Zhang, Rui Huang, Li Liangbin, Wang Gang; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 83, 1870-1874 (2002), John Wiley and Sons Inc.
- [11] Study on PET/PP Microfibrillar Composites Morphological Development In Melt Extrusion: X. D. Lin, W. L. Cheung; Journal Of Applied Polymer Science, Vol. 88, 3100-3109 (2003), Wiley Periodicals Inc.
- [12] Structure, morphology, mechanical and thermal characteristics of the in situ composites based on liquid crystalline polymers and thermoplastics – S.C. Tjong ; Materials Science and Engineering R 41 (2003) 1–60, Elsevier
- [13] M. Evstatiev, S. Fakirov – Polymer 33, str. 877, 1992

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

$\eta$	relativní viskozita
$\Lambda$	periodicita
$\phi$	objemový zlomek
$\sigma$	povrchové napětí
$\gamma$	smyková rychlost
A	amorfní.
ABS	akrylonitrilbutadienstyren
ACS	akrylonitril-chlorovaný polyethylen-styren
ASA	akrylonitril-styren-akrylát
B	vedlejší osa elipsovité kapičky
BC	blokové kopolymery
BR	butyl kaučuk
C	krystalický.
CPE	chlorovaný polyethylen
D	difúzní koeficient
$D_s$	průměr sférolitu
EPDM	ethylen-propylendienový kaučuk
EPR	ethylen-propylenový kaučuk
EVOH	etylenvinylacetát
FM	fibrilární struktura
HIPS	high impact polystyren
IPN	vzájemně se pronikající polymerní síť
L	hlavní osa elipsovité kapičky
LCP	kapalně krystalické polymery

---

LCST	dolní kritická teplota
LDPE	nízkohustotní polyethylen
MBS	metylmetakrylát-butadien-styren
nm	nanometr.
NR	přírodní kaučuk
P	tlak
PA	polyamid
PBA	polybutylakrylát
PBR	butadienový kaučuk
PC	polykarbonát
PE	polyethylen
PEI	polyeterimid
PET	polyetylentereftalát
PMMA	polymethylmetakrylát
PO	polyolefiny
POM	polyoxomethylen
PP	Polypropylen
PPE	polyfenyleter
PSO	polysulfon
PTFE	polytetrafluorethylen
PU	polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVCl <sub>2</sub>	polyvinyldichlorid
SAN	styrenakrylonitril
SBS	styren-butadien-styren

---

SI	silikonový kaučuk
SMA	styrenmaleikanhydrid
T	teplota
$T_c$	teplota krystalizace
$T_g$	teplota skelného přechodu
$T_{gc}$	teplota skelného přechodu kontinuální fáze
$T_{gd}$	teplota skelného přechodu dispergované fáze
$t_h$	čas držení tlaku
$T_m$	teplota tání
$T_{mould}$	teplota formy
TPE	termoplastický elastomer
TPU	termoplastický polyuretan
$T_{tav}$	teplota taveniny
UCST	horní kritická teplota
UV	ultrafialové záření
$\Delta G_m$	Gibbsova volná energie míšení
$\Delta H_m$	Směšovací teplo
$\mu m$	mikrometr
$\chi_{ij}$	interakční parametr mezi složkou i a j



**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 – Jednošnekový extruder pro míchání směsí.....	14
Obrázek 2 – Diagram volné energie míšení pro binární systémy.....	17
Obrázek 3 – Fázové diagramy vícesložkových systémů .....	19
Obrázek 4 – Schéma binární směsi bez (a) a s kompatibilizátorem (b) .....	28
Obrázek 5 – Smykový a elongační tok taveniny .....	37
Obrázek 6 – Vztah mezi reologií a strukturou LCP .....	38

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 – Nejdůležitější vlastnosti vyžadované po polymerních směsích .....	10
Tabulka 2 – Výhody a nevýhody některých zařízení pro míchání směsí .....	15
Tabulka 3 – Kompatibilizátory polymerních směsí.....	29
Tabulka 4 – Nejdůležitější vlastnosti maticí a jejich modifikující polymery.....	31