

Krystalizace v polymerních směsích

Michal Řezáč

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: **Michal ŘEZÁČ**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Krystalizace v polymerních směsích**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma
2. Analyzujte současný stav krystalizace v polymerních směsích
3. Zhodnoťte vliv podmínek na průběh krystalizace

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

D.R. Paul, C.B. Bucknall : Polymer Blends, 2000

L.A. Utracki : Polymer Blend Handbook, 2002

Sato,T., Takahashi,M. : J. Appl. Polym. Sc. 13, 1969, 2665

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Dana Hnidáková

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 se zabývá problematikou polymerních směsí, jejich přípravou a vlastnostmi. Je zaměřena na mísitelnost dvojic polymerů a jejich krystalizaci. Popisuje vzájemné vztahy mezi mísitelností, krystalizací a morfologií. Její součástí je také výběr některých dvojic směsí polymerů a jejich vlastností.

Klíčová slova: Polymerní směsi, morfologie, krystalizace

ABSTRACT

This work deals with problems of polymer blends, their preparation and properties. The aim of this work is miscibility of polymers and their crystallization. It describes relations between miscibility, crystallization and morphology. The part of the work shows some examples of concrete polymer blends and their properties.

Keywords: Polymer blends, morphology, crystallization

Děkuji vedoucí bakalářské práce Ing. Daně Hnidákové za odborné vedení, poskytnuté konzultace, cenné rady, připomínky při zpracování bakalářské práce a vlídný přístup.

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 24.8. 2007

.....

Podpis

OBSAH

ÚVOD	7
1 POLYMERNÍ SMĚSI	8
1.1 PŘÍSADY (ADITIVA) DO POLYMERŮ.....	9
1.1.1 Ostatní přísady	10
1.1.2 Kompatibilizátory	10
1.2 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH SMĚSÍ	11
1.2.1 Míchání polymerních směsí	11
2 STRUKTURA A KRYSTALIZACE POLYMERŮ	13
2.1 MORFOLOGIE A KRYSTALIZACE.....	13
2.1.1 Základní morfologické útvary	17
2.1.2 Modely krystalické struktury	18
2.2 STRUKTURNÍ A TERMODYNAMICKÉ PŘEDPOKLADY KRYSTALIZACE	20
2.3 METODY STUDIA STRUKTURY POLYMERŮ	21
2.3.1 Diferenciální snímací kalorimetrie.....	21
2.3.2 Rentgenografie	23
2.4 PRAKTICKÉ DŮSLEDKY STRUKTURY POLYMERŮ	25
3 MÍŠITELNOST DVOJIC POLYMERŮ A JEJICH KRYSTALIZACE	28
3.1 MÍŠITELNOST	28
3.1.1 Teorie míšitelnosti.....	28
3.1.2 Fázová separace	29
3.1.3 Vliv fázové separace na krystalizaci a strukturu.....	31
3.2 KRYSTALIZACE	32
3.2.1 Krystalizace v míšitelných polymerních směsích.....	33
3.2.2 Krystalizace ve směsi krystalický/amorfní polymer.....	34
3.2.3 Krystalizace ve směsi krystalický/krystalický polymer.....	35
3.2.4 Sfěrolitický růst v míšitelných směsích	35
4 VYBRANÉ POLYMERNÍ SMĚSI	39
4.1 SMĚSI PP/PE	39
4.2 SMĚS PP/PC A JEJICH KRYSTALIZACE POD TLAKEM	40
ZÁVĚR	44
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	45
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	46
SEZNAM OBRÁZKŮ	48
SEZNAM TABULEK	49

ÚVOD

Polymery jsou chemické látky neobvyklé šíře vlastností. Ve svých obrovských molekulách většinou obsahují atomy uhlíku, vodíku a kyslíku, často dusíku, chloru i jiných prvků. Polymery jsou ve formě výrobku prakticky v tuhém stavu, ale v určitém stádiu zpracování ve stavu v podstatě kapalném, dovolujícím, většinou za zvýšené teploty a tlaku, udělit budoucímu výrobku nejrůznější tvar. Historicky prvními polymery, kterých začal člověk průmyslově využívat, byly polymery přírodní, tj. kaučuk. Dnes však patří velká většina polymerů ze světové produkce mezi syntetické.

Světová spotřeba polymerů roste rok od roku. Odhaduje se, že v roce 2010 bude průměrná roční spotřeba polymerů na osobu činit asi 40 kg, přičemž by však obyvatelé Severní Ameriky měli v roce 2010 spotřebovat 133 kg. Evropané 126 kg a Japonci 105 kg.

Mezi hlavní důvody nárůstu světové spotřeby polymerních materiálů je především cena, nízká hmotnost polymerů, snadná zpracovatelnost, odolnost korozi, u některých polymerů i odolnost povětrnostním podmínkám a chemickým činidlům. V současné době se s nimi lidé snaží nahradit téměř vše. Za zmínku stojí především oblasti jako jsou polymery pro lékařské aplikace, materiály pro přenos, zpracování a uchování informací, inteligentní materiály a konstrukční materiály.

Míchání dosud existujících polymerů do směsí získává pozornost hlavně jako cesta k dosažení námi požadovaných vlastností výsledného polymeru respektive polymerní směsi. Tento přístup je většinou cenově výhodnějším přizpůsobováním vlastností materiálu než příprava zcela nového typu polymeru nebo modifikace známých polymerů. Největším důvodem pro jejich přípravu však stále zůstává ekonomické hledisko. Pokud požadovanou směs nebo výrobek dokážeme vyrobit s co nejnižšími náklady, máme velkou šanci na dobré uplatnění se na trhu.

Cílem bakalářské práce je proto analyzovat současný stav polymerních směsí, jejich krystalizaci a morfologii, vzájemné ovlivňování polymerů a zhodnocení vlivu podmínek na průběh krystalizace.

1 POLYMERNÍ SMĚSI

Polymerní směsi jsou systémy obsahující polymer a přísady. Některé z nich dodávají výrobku požadované užité vlastnosti, které samotný polymer nemá, jiné usnadňují jeho zpracování, další jen zlepšují jeho vzhled, nebo snižují jeho cenu [1].

Míchání dosud existujících polymerů do směsí získává pozornost hlavně jako cesta k dosažení vhodných vlastností výsledného systému [1].

Tento přístup je většinou cenově výhodnějším přizpůsobováním vlastností materiálu než příprava zcela nového typu polymeru nebo modifikace známých polymerů. Největším důvodem pro jejich přípravu však stále zůstává ekonomické hledisko. Pokud požadovanou směs nebo výrobek dokážeme vyrobit s co nejnižšími náklady, máme velkou šanci na dobré uplatnění se na trhu.

Polymerní chemie a fyzika dnes studuje a dále zlepšuje klasické polymery, současně však připravuje materiály zcela nové. Za zmínku stojí především 3 oblasti: polymery pro lékařské aplikace, materiály pro přenos, zpracování a uchování informací a inteligentní materiály [2].

Další důvody pro tvorbu směsí jsou:

- přizpůsobení směsi zákazníkům a jejich požadavkům,
- vytvoření směsi ze vzájemně se ovlivňujících polymerů,
- vývoj materiálů s velkým rozsahem žádoucích vlastností,
- recyklace odpadu.

Výběr komponent směsi provádíme tak, že vybereme polymer, jehož hlavní vlastnosti kompenzují nedostatky jiného polymeru [3].

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

Tab. 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 (aditiva) do polymerů

Aditiva používaná do polymerů odstraňují jejich nedostatky nebo zlepšují jejich zpracovatelnost. Mezi tyto nedostatky patří zejména jejich malá odolnost vůči degradaci (je nutno přidávat tepelné a světelné stabilizátory, antiozonanty, antioxidanty), značná hořlavost, vznik elektrostatického náboje na povrchu, malá houževnatost a tvrdost, omezená odolnost vůči chemikáliím nebo malá tvrdost za tepla. Podle účinku lze aditiva dělit na přísady modifikující fyzikální vlastnosti plastů nebo přísady s ochranným účinkem vůči degradaci.

Na aditiva jsou kladeny následující požadavky:

- zajišťovat stabilitu plastu při provozních podmínkách,
- dostatečná účinnost,
- nesmí mít nežádoucí účinky na vlastnosti polymerů.

Podle požadovaného efektu přísady dělíme na plniva, stabilizátory, změkčovadla a plastifikátory, mazadla a přísady zvyšující tekutost, retardéry hoření, barviva a pigmenty, nadouvadla, atd. Ve směsích jsou obsaženy jen ve velmi malých koncentracích [2].

Nejdůležitější přísadou ve směsi tvořené dvěma nebo více polymery jsou kompatibilizátory. Ty přímo podmiňují zpracovatelnost takových systémů a jejich vlastnosti [1].

1.1.1 Ostatní přísady

Můžeme je rozdělit do několika skupin:

- zpracovatelské přísady (maziva, plastikační činidla, separační činidla, změkčovadla a tepelné stabilizátory),
- antidegradanty (světelné stabilizátory, antioxidanty, antiozonanty),
- síťovací prostředky (síťovací činidla, aktivátory síťování, urychlovače síťování),
- aditiva ovlivňující fyzikální vlastnosti (plniva, vystužovadla, nadouvadla, pigmenty a barviva, opticky zjasňující látky),
- zvláštní přísady (antistatické prostředky, adhezni prostředky, retardéry hoření, výbušniny, paliva) [3].

1.1.2 Kompatibilizátory

Kompatibilizátory se používají hlavně z toho důvodu, že pouhým mícháním polymerů dohromady nepřipravíme směs s dobrými vlastnostmi. Nemísitelnost většiny polymerů, která vede k hrubé fázové struktuře a špatné adhezi složek je příčinou nevyhovujících vlastností polymerních směsí. Proto hledáme materiály, které při použití v polymerní směsi umožňují získat požadované vlastnosti směsi. Kompatibilizátor je v polymerní směsi stejně důležitý jako například 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 [4].

Kompatibilizaci rozlišujeme:

- aditivní (tato kompatibilizace se provádí přidavkem blokových nebo roubovaných kopolymerů s bloky mísitelnými se složkami směsi),
- reaktivní (provádí se reakcí funkčních skupin při míchání směsi) [4].

Kompatibilizátory nám 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].

1.2 Příprava polymerních směsí

Při zpracování polymerních směsí na konkrétní výrobky se setkáváme s řadou operací s nimi. Některé vůbec umožňují přípravu polymerních směsí (plastikace), jiné zvyšují produktivitu vlastního zpracovatelského procesu (granulace, tabletování, aglomerace), další jsou konečnou fází jejich zpracování (želatinace, vulkanizace) [3].

Samotné polymerní směsi pak můžeme připravit následujícími způsoby:

- mechanickým mícháním,
- rozpouštěním v ko-rozpouštědle,
- směšováním latexů,
- mícháním prášků,
- použitím monomeru jako rozpouštědla pro jinou složku směsi a následnou polymerací [1].

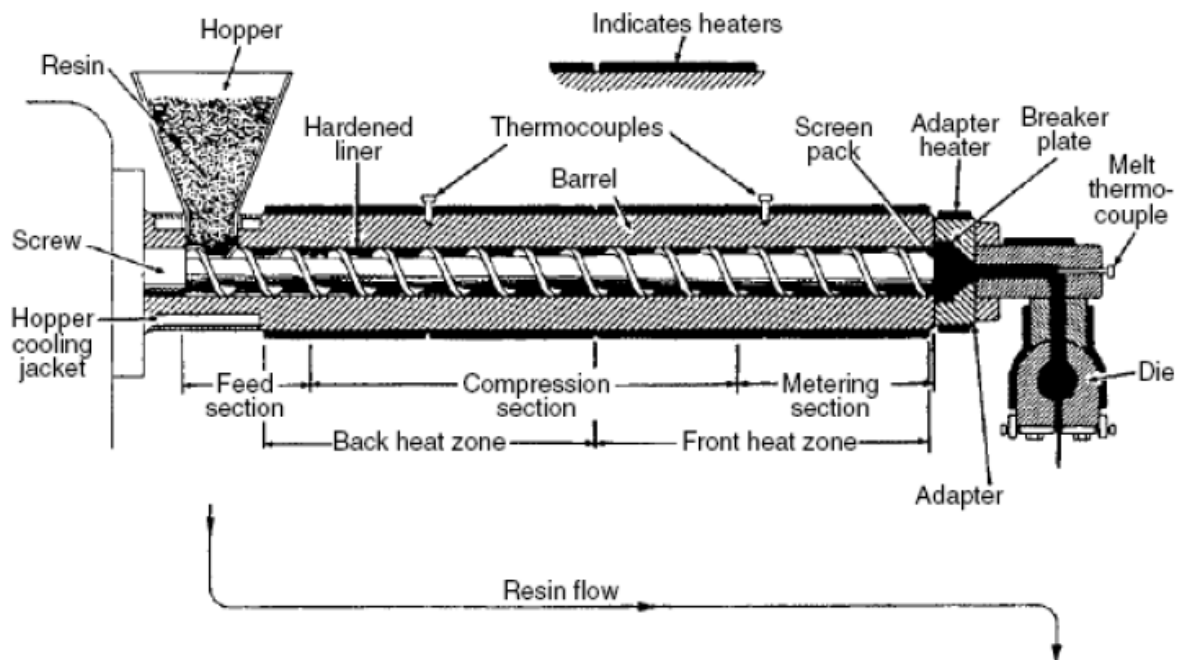
1.2.1 Míchání polymerních směsí

Mícháním směsí máme na mysli rovnoměrné rozptýlení přísad v základním zpracovávaném polymeru. Je nejdokonalejší, když se při něm uplatňují velké smykové síly, tj. je-li materiál tuhý, míchá-li se v malém objemu a nevznikají-li v míchacím prostoru mrtvá místa. To jsou místa s malou účinností míchacího procesu [3].

Míchací postupy lze rozdělit buď podle skupenství míchaných hmot na suché a kapalné, nebo racionálněji podle spotřeby energie. Ta je nejmenší při míchání sypkých hmot, roztoků, latexových směsí a past [3].

K míchání sypkých hmot se používají bubnové nebo sudové míchačky, v nichž míchací se nádoba otáčí kolem své osy, která není rovnoběžná s těžnicí.

Nejčastěji však používáme jednošnekový stroj, extruder (obr.1). Ve standardním uspořádání je to v podstatě obyčejný hnětič, neadekvátní k míchání polymerních směsí. Existuje však velké množství tvarů šneků, válců a přidavných nehybných míchacích prvků, které napomáhají lepšímu zamíchání složek zejména pokud směs obsahuje velké množství kompatibilizátoru. Z důvodu přítomnosti tzv. mrtvých míst nejsou jednošnekové extrudery vhodné pro reaktivní míchání [1].



Obr. 1 – Jednošnekový extruder [5].

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 [1].

2 STRUKTURA A KRYSTALIZACE POLYMERŮ

Nadmolekulární struktura plastů, tj. jejich uspořádanost na nadmolekulární úrovni, v přeneseném slova smyslu označovaná také jako morfologie, zahrnuje faktory, jako je stupeň krystalizace, tvar krystalitů, jejich velikost, orientace, apod.

V této kapitole se proto budu především věnovat morfologii a krystalizaci.

2.1 Morfologie a krystalizace

Krystalizace polymerů se skládá ze čtyř stádií:

- tání,
- tvorba zárodků,
- růst lamel,
- agregační růst.

V závislosti na podmínkách krystalizace, např. na mechanismu tvorby zárodků, mohou vzniknout různé typy struktury, lamely, axiality, dendrity, protažené řetězce, fibrily nebo epitaxialy. Mimo to, v některých polymerech v závislosti na podmínkách (tlak, složení nebo napětí) může být vytvořen více než jeden typ krystalické struktury. Celkový stupeň krystalizace 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 [1].

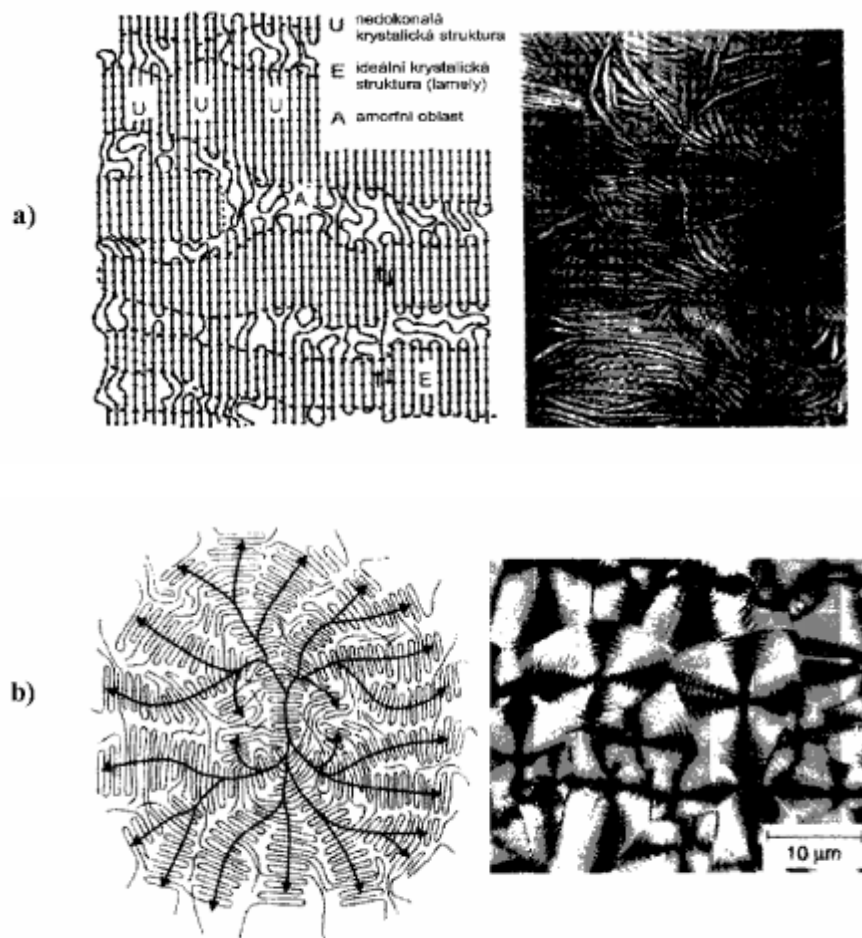
Hlavním předpokladem krystalizace lineárních řetězců je chemická i sterická pravidelnost (stereoregularita) dostatečně dlouhých úseků řetězců. Polymery, převážně izotaktické nebo syndiotaktické, snadno krystalizují. Ataktické polymery a statistické kopolymery jsou amorfní polymery, obdobně jako polymery zesíťované nebo s rozvětvenými řetězci [2].

Aby lineární polymery mohly krystalizovat, musí být řetězce schopny „hustého“ uložení v pravidelném paralelním uspořádání a musí být dostatečně ohebné. Vlastnosti semikrystalického polymeru závisí na podílu krystalické a amorfní složky, který se vyjadřuje jako stupeň krystaliniky [2].

Při krystalizaci lineárních řetězců se úseky řetězců skládají do útvarů zvaných krystality s prostorově pravidelnou vnitřní strukturou. Délka makromolekulárních řetězců je tak velká, že týž řetězec může procházet krystalitem, vstoupit do neuspořádané oblasti mezi krystality a znovu vstoupit do jiného krystalitu. Krystalické polymery obsahují neuspořádané (amorfní) oblasti spojující a oddělující krystalické oblasti [2].

Různé defekty, zauzlení, zaklesnutí řetězců a jejich konce, objemné substituenty, polarita skupin atd. nedovolují úplnou krystalizaci polymerů a proto všechny reálné polymery jsou jen částečně krystalické (semikrystalické) [2].

Morfologie krystalických útvarů v semikrystalických polymerech je demonstrována na schematických strukturách na snímcích z mikroskopu uvedených na obrázku 2.



Obr. 2 – Morfologie útvarů v semikrystalických polymerech: a) laménární uspořádání krystalitů ve vysokohustotním polyethylenu (PE), b) sférolitická struktura v nízkohustotním PE [2].

Je patrné, že části polymerního řetězce jsou v krystalické části uspořádány ve formě lamel nebo sférolitů.

Polymery obvykle krystalizují v méně symetrických krystalických soustavách. U některých krystalických polymerů existuje dokonce soustav více. Tak například v krystalické fázi PE byly zjištěny útvary odpovídající kosočtverečné a jednoklonné soustavě [2].

Z hlediska schopnosti krystalizace polymerního řetězce lze polymery rozdělit:

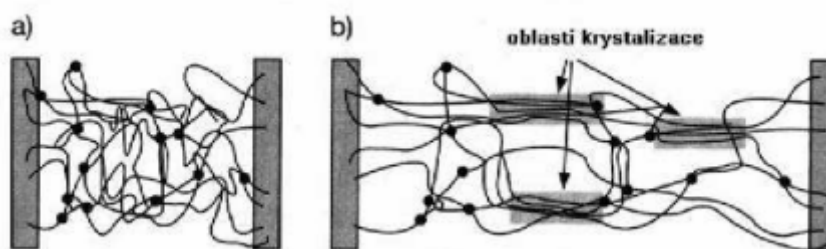
- Polymery se sklonem k samovolné krystalizaci.

Jsou obvykle termoplastické, vláknotvorné a filmotvorné, s vysokou pevností a houževnatostí, elastické, často špatně rozpustné nebo nerozpustné v běžných organických

rozpouštědlech. Obvykle rychle přecházejí z tuhé fáze do taveniny. Z tohoto důvodu se převážná většina z nich dobře nehodí ke zpracování válcováním, vytlačováním a podobně, ale naopak pro postupy vyžadující rychlé roztavení, jako je vstřikování, zvlákňování atd. Příkladem mohou být, polyamidy, polyformaldehyd, polyethylen, polypropylen [3].

- Polymery, které nekrytalizují samovolně.

Tyto polymery krytalizují teprve až se změnou (snížením) teploty, nebo pod napětím (za působení deformační síly), mají obvykle za běžných podmínek kaučukovitý charakter, jsou termoplastické, elastické a dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Typickými způsoby zpracování jsou pro ně válcování, vytlačování a lisování. Jako příklady lze uvést přírodní kaučuk, syntetický izoprenový kaučuk, polyizobutylen, butylkaučuk nebo chloroprenový kaučuk. Schematicky orientační krytalizaci polymerních řetězců díky působení vnější síly, popisuje obrázek 3 [3].



Obr. 3 – Částečná krytalizace při prodloužení pryže: a) výchozí stav, b) stav po působení vnější síly [2].

- Polymery nekrytalizující za žádných okolností.

To jsou většinou křehké, transparentní, velmi dobře rozpustné v řadě organických rozpouštědel. V této skupině nalezneme termoplasty i reaktoplasty. Zpracovatelné jsou téměř všemi známými technologiemi s výjimkou zvlákňování (amorfní charakter polymeru neposkytuje vláknům z něj připraveným dostatečnou pevnost při praktickém použití). Příkladem mohou být polystyren, polymethylmethakrylát, polyvinylchlorid, nevytvrzené rezolové pryskyřice [3].

2.1.1 Základní morfologické útvary

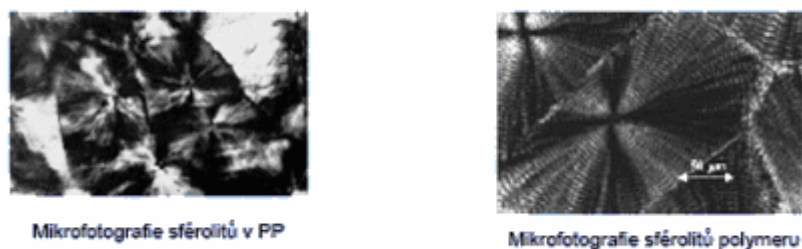
Základním morfologickým útvarem amorfních polymerů jsou globuly (klubíčka) o velikosti 10 , 30 nm, které jsou vytvořeny z chaoticky stočených makromolekul. Mohou se sice uspořádat vůči sobě navzájem do pravidelnějších útvarů, avšak každá globula si zachovává individuální charakter. Při působení vnějších sil dochází k orientaci makromolekul, které mohou vytvářet vyšší formu uspořádanosti, tj. rozvinuté a paralelně sdružené svazky, které jeví náznaky krystalizace a připomínají nepravé krystality [6].

Základním morfologickým útvarem krystalických polymerů (monokrystalů), jež lze připravit krystalizací ze zředěných roztoků, jsou tzv. lamely (destičkovité útvary) o tloušťce 10 nm, které mohou být pyramidálně prohnuté. Elektronovou difrakcí bylo zjištěno, že řetězce v monokrystalu jsou uloženy téměř kolmo na rovinu lamel. Protože jsou řetězce mnohonásobně delší než tloušťka lamel, musí řetězec na jejich povrchu tvořit ohyb o 180°, následně se pak vrací antiparalelně do lamely, což se mnohokrát opakuje. Je-li roztok při krystalizaci vystaven smykovému namáhání, vznikají útvary vláknité, tzv. fibrily. V krajním případě řetězce netvoří ohyby a jsou napřímené [6].

Při krystalizaci z roztoku se současným působením smykového pole mohou vzniknout kombinované útvary zvané šiš-kebab. Jádru (šiš) struktury je vláknité a obsahuje značný podíl napřímených řetězců. Na jádru jsou pak epitaxiálně narostlé lamely (kebab) tvořené skládanými řetězci [6].

Při krystalizaci z taveniny plastu nejsou podmínky pro vznik lamel příznivé. Přesto se však řetězce polymerů při krystalizaci v jistém stupni skládají a vytvářejí lamelární útvary. Krystalické lamely vzniklé ze společného zárodku se rozrůstají v polykrystalickém útvaru, tzv. sférolitu - morfologickém útvaru semikrystalických polymerů o rozměru od několika mikrometrů až do velikostí milimetrů [7].

Při zkoumání sféroliticky zkrystalizovaného polymeru polarizačním mikroskopem byly zjištěny charakteristické obrazce tvaru maltézských křížů, které můžeme vidět na následujícím obrázku.

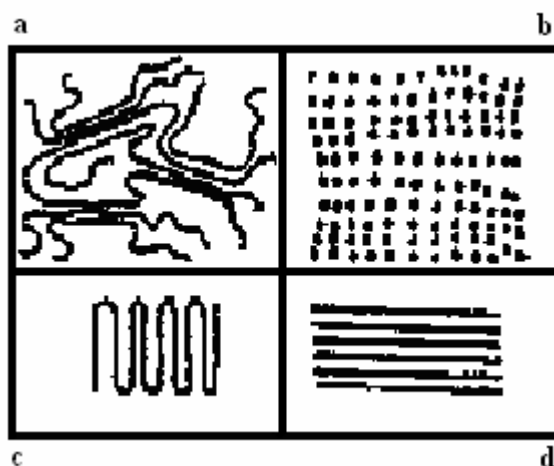


Obr. 4 – Charakteristické obrazce tvaru maltézských křížů.

Při rychlé krystalizaci jsou pak sférolity dendritické.

2.1.2 Modely krystalické struktury

Na obrázku 5 jsou schématicky znázorněny různé modely krystalické struktury. Model úsekové krystalizace (a), zvaný též model „roztřepených micel“, je nejstarší a až do padesátých let, kdy byly prostudovány monokrystaly, byl považován za jediné možné vysvětlení struktury semikrystalických polymerů. V tomto modelu daný řetězec prochází postupně několika krystalickými a amorfními oblastmi [6].

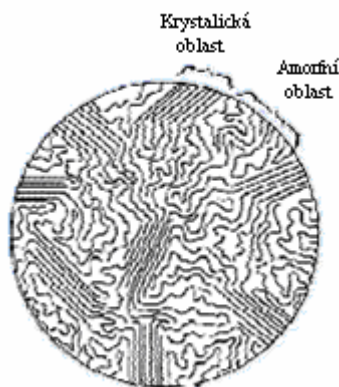


Obr. 5 – Modely krystalických struktur [6].

Model parakrystalické struktury (b) navrhl Hoseman. Parakrystalická struktura vykazuje uspořádanost na malé vzdálenosti v malých oblastech, ale při prodlužování vzdálenosti uspořádanost klesá. Hoseman se opíral o argument, že pozorovaný difúzní rozptyl rentgenového záření může být způsoben nejen přítomností amorfní fáze, ale také přítomností

defektů v jinak zcela krystalické fázi. Podle extrémního hlediska by tedy bylo možno polymer, který označujeme jako semikrystalický, považovat za parakrystal, který neobsahuje žádnou amorfni fázi, ale pouze defekty uvnitř krystalické fáze a na jejím povrchu. Tomuto modelu by se mohla blížit struktura vysoce krystalických polymerů, jako jsou polyformaldehyd a polyethylen zkrystalované za vysokých tlaků, avšak většina semikrystalických polymerních materiálů má v izotropním stavu strukturu, kterou nejlépe vystihuje dvoufázový model (obr.6). Krystalické oblasti v něm mají konečné, tj. poměrně malé rozměry, amorfni oblasti jsou také malé a mohou mít i jistou uspořádanost. Morfologie zcela napřímených řetězců (c), ve které tloušťka krystalu odpovídá délce napřímeného řetězce, se považuje za rovnovážnou stabilní konformaci pro polyethylen (frakce polyethylenu) i jiné homopolymery. Podle tohoto hlediska vedou skládané konformace (c) ke vzniku jen metastabilních krystalů [6].

Podle některých elektronově mikroskopických studií však i polymery dosud běžně označované jako zcela amorfni (polystyren, polymethylmethakrylát, polyiso-butylen) obsahují v malém rozsahu též uspořádané oblasti. Tyto oblasti o rozměrech asi dvaceti uhlíkových atomů ve směru řetězce a asi pěti uhlíkových atomů ve směru kolmém na osu řetězce se označují názvem noduly nebo tak zvané balíčky [6].



Obr. 6 – Micelární (dvoufázový) model [6].

2.2 Strukturní a termodynamické předpoklady krystalizace

Mezi hlavní předpoklady patří:

- Struktura, tvar a konformační děje makromolekul
- Velikost mezimolekulárních sil (*disperzní, indukované, dipólové, vodíkový můstek*)
- Kinetické podmínky – teplota a čas

Krystalická struktura vzniká snadněji, má-li makromolekula symetrickou stavbu, pravidelný, hladký řetězec, a lineární tvar. Předpokladem je rovněž jejich dostatečná pohyblivost (*konformace*). Polymery s nepravidelnými makromolekulami v důsledku bočních substituentů, statistické kopolymery stéricky rozdílných monomerů nekrytalizují vůbec (*ABS, PS*). Zesíťované polymery v důsledku nepohyblivosti řetězců také nekrytalizují [2].

Krystalizace polymerů (*nukleace*) probíhá znatelnou rychlostí teprve při značném podchlazení taveniny na teplotu mnohem nižší, než teplotu tání (T_m). Obdobnou závislost vykazuje i rychlost růstu krystalitů. Při pomalém ochlazování se vytvoří malé množství zárodků hrubé krystality. K dosažení jemnozrné struktury, musí krystalizace probíhat při teplotě, kdy vzniká velké množství zárodků [2].

V následující tabulce pak můžeme vidět rychlost růstu sférolitů u vybraných polymerů.

Tab. 2 – Rychlost růstu sférolitů.

polymer	max. rychlost růstu krystalů	teplotní oblast nej- rychlejšího růstu $T_{r \max}$	největší dosažený stupeň krystalizace
PE	2000 $\mu\text{m}/\text{min}$	20 °C	80 %
PA 6.6	1200 $\mu\text{m}/\text{min}$	150 °C	70 %
POM	400 $\mu\text{m}/\text{min}$		90 %
PA 6	200 $\mu\text{m}/\text{min}$	140 °C	35 %
PP (izotaktický)	20 $\mu\text{m}/\text{min}$		63 %
PET	7 $\mu\text{m}/\text{min}$	185 °C	50 %
PS (izotaktický)	0,25 $\mu\text{m}/\text{min}$	175 °C	

2.3 Metody studia struktury polymerů

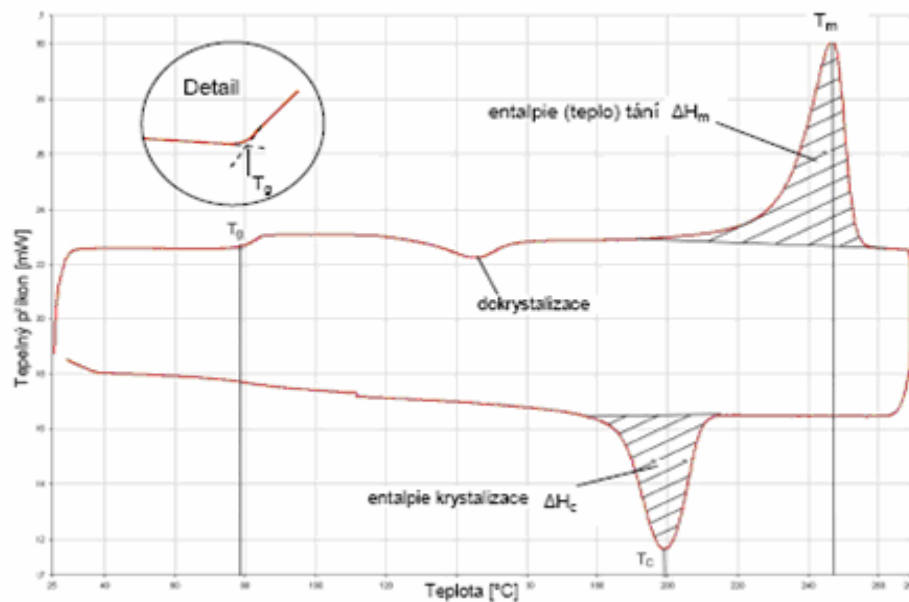
Přímé metody studia morfologie termoplastů spočívají v hodnocení především stupně krystalizace (míry uspořádanosti makromolekul), tvaru krystalitů, jejich velikosti, orientace, apod. Nepřímými metodami zjišťujeme vlastnosti polymerů, z nichž lze usuzovat na strukturní stav polymeru. Nejčastějšími metodami jsou pak stanovení hustoty (měrné hmotnosti), termické analýzy (metod je několik, metodicky nejvýhodnější je pak DSC), polarizační mikroskopie, rentgenografie (difrakce záření X)

2.3.1 Diferenciální snímací kalorimetrie

Termická analýza je experimentální metodika posuzující změny fyzikálně chemických vlastností látek v závislosti na čase nebo na teplotě, při jejich ohřevu. Metody termických analýz jsou založeny na indikaci změn entalpie studovaného materiálu. Základní stavovou funkcí kalorimetrických měření je tepelná kapacita, tedy teplo „Q“ absorbované uzavřeným systémem při změně teploty o 1K [8].

Podstatou metody DSC je ohřev vzorku a referenční látky (standardu) konstantní rychlostí, registrace rozdílu tepelného příkonu pro vzorek a pro standard $d\Delta H/dt$ [J/s], potřebný k udržení nulového teplotního rozdílu, tedy závislost $d\Delta H/dt = f(T)$, která dává informace o teplotě skelného přechodu T_g , teplotě krystalizace T_c , tání T_m , rozkladu T_r , závislosti c_p na teplotě a kvantitativní údaje o teplech fázových změn (plocha pod maximem) [8].

Na následujícím obrázku 7 pak vidíme graf, který nám metoda DSC poskytne.



Obr. 7 – Termogram PET [8].

Vidíme, že u pomalu krystalizujících polymerů, které byly při zpracování rychle ochlazeny, se může při pomalém ohřevu objevit také exotermní minimum způsobené dodatečnou dokrystalizací nad teplotou skelného přechodu (T_g). Podmínkou dokrystalizace je uvolnění pohyblivosti segmentů makromolekul zaujímajících nahodilé konformace. Proto k dodatečné krystalizaci dochází v oblasti mezi T_g a T_m [8].

Díky grafu a získaným hodnotám pak následným porovnáním výsledné entalpie tání částečně krystalického polymeru zkoušeného vzorku ΔH_m s teoretickou entalpií tání plně krystalického polymeru ΔH_m^* získáme hmotnostní podíl krystalitů ve výchozím vzorku X_{cm} [8].

$$X_{cm} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^*} \quad (1)$$

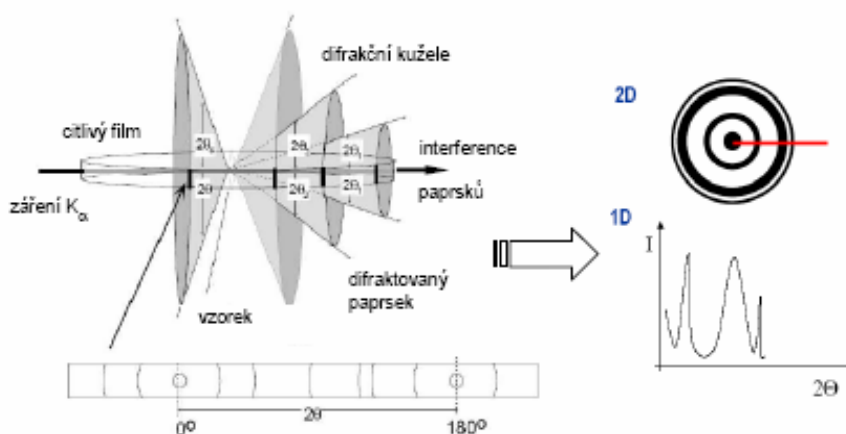
Základní faktory ovlivňující měření:

- faktory instrumentálního charakteru (způsob ohřevu, rychlost a citlivost zařízení, apod.),
- faktory metodické (rychlost ohřevu, velikost a úprava vzorku, atd.),
- vlastnosti zpracovávaných látek (fyzikální a chemické vlastnosti vzorku).

U srovnávacího vzorku nesmí ve sledovaném teplotním intervalu docházet k žádným změnám standardu [8].

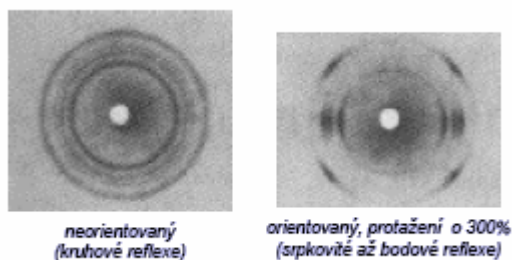
2.3.2 Rentgenografie

Při širokoúhlé RTG analýze (WAXS, Wide Angle X-ray Scattering) se používá Debye – Schererova metoda (práškový difraktometr). Difraktované záření se zachytí na citlivý film (2D) nebo se přímo vyhodnocuje intenzita záření pomocí detektoru (1D) jak můžeme vidět na obrázku 8 [9].



Obr. 8 – Princip vzniku difrakčního obrazu (Debye – Schererova metoda) [9].

Difrakcí rentgenového záření na částečně krystalických polymerech vznikají ostrá difrakční maxima od krystalické fáze a široké maximum od amorfní fáze (tzv. amorfní halo). Na následujícím obrázku 9 pak můžeme vidět jak takový rentgenogram vypadá [9].



Obr. 9 – Rentgenogram izotaktického polypropylenu (PP) [9].

Na obrázku vidíme neorientovaný semikrystalický polymer obsahuje nahodile orientované krystalické oblasti a chová se jako práškový krystal. Jeho difraktogram se skládá ze soustředných kružnic, z jejichž poloměru a ze vzdálenosti fotografického papíru od objektu lze vypočítat úhel 2Θ . Kromě toho obsahuje difraktogram difuzní amorfni rozptyl, jehož intenzita klesá úměrně s klesajícím obsahem amorfni složky [9].

Z difrakce záření X v oblasti velkých úhlů lze získat tyto informace:

- obsah krystalického podílu X_c (z intenzity krystalických a amorfni reflexí),
- uložení atomů v základní krystalické buňce a její rozměry (z poloh reflexních stop),
- hustotu krystalické fáze (z rozměrů základní krystalické jednotky),
- velikost krystalitů (z rozšíření reflexních čar), resp. jejich odhad,
- stupeň orientace (ze způsobu rozložení intenzity rozptýleného záření po obvodu reflexních kruhů) [9].

Při maloúhlové difrakci (SAXS, Small Angle X-ray Scattering) se využívá rozptyl v oblasti malých úhlů $2\Theta < 2^\circ$ vyvolávaný střídáním oblastí s různou elektronovou hustotou, jako jsou oblasti krystalické a amorfni.

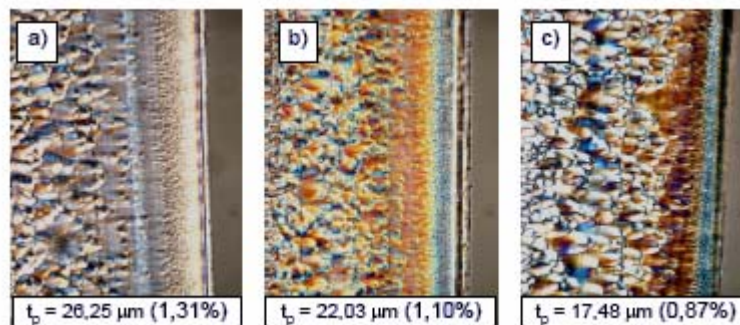
Jako zařízení používáme buď Krátkého maloúhlovou kameru se štěrbinovou kolimací nebo Kiessigovu kameru s bodovou kolimací.

Z difrakce záření X v oblasti malých úhlů lze získat tak zvanou dlouhou periodu, což představuje periodické střídání amorfni a krystalických oblastí, přičemž se stanoví střední hodnota této periody [9].

2.4 Praktické důsledky struktury polymerů

Sférolity vzniklé za různých podmínek se mohou podstatně lišit. Na jejich velikosti, dokonalosti a počtu závisí optické a zejména mechanické vlastnosti polymeru. Hrubozrný sférolitický materiál je křehký [10].

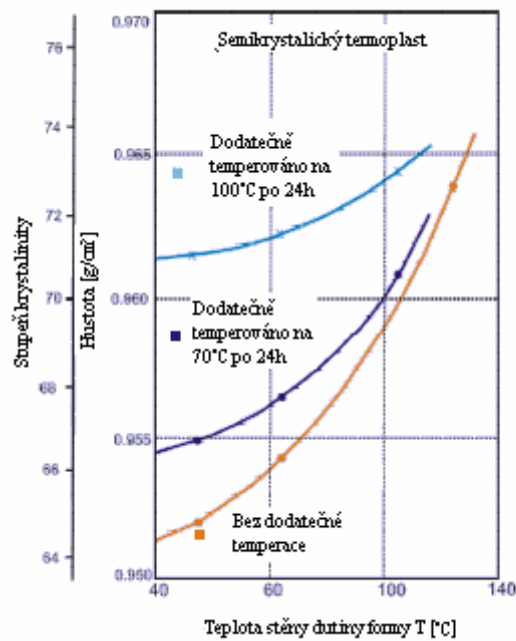
Na obrázku 10 potom můžeme vidět krystalickou strukturu výstřiku lineárního kopolymeru PE Liten MB 77 o tloušťce 2 mm při různých teplotách formy.



Obr. 10 – Krystalická struktura při teplotě temperace formy: a) 20°C, b) 40 °C, c) 80 °C s příslušnou tloušťkou povrchové vrstvy t_p [10].

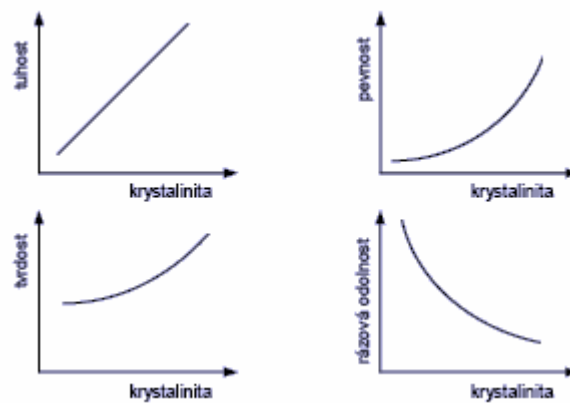
Tloušťka povrchové vrstvy výstřiku (při zachování konstantních technologických podmínek) klesá s rostoucí teplotou formy, ale i se zvyšující se tloušťkou stěny výstřiku (při shodné teplotě temperace formy), která rovněž ovlivňuje krystalickou strukturu polymeru a tím i jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti [10].

Na následujícím obrázku pak můžeme díky grafu sledovat vliv teploty temperace formy a následné temperace výstřiku na stupeň krystalizace a jeho hustotu.



Obr. 11 – Graf stupně krystalizace.

Polymery se zvyšujícím se stupněm krystalizace a jemnozrnnou strukturou vykazují větší tuhost, pevnost, tvrdost, ale menší tažnost a rázovou houževnatost jak můžeme vidět na obrázku 12 [10].



Obr. 12 – Vliv stupně krystalizace na mechanické vlastnosti polymerů.

Rovněž teplotní a tepelné vlastnosti plastů (např. tvarová stálost za tepla, teplota tání nebo tepelná vodivost) se zvyšují s rostoucím stupněm krystalizace. Při běžné teplotě je tepelná

vodivost krystalické fáze cca. 6x vyšší než tepelná vodivost amorfní fáze ve struktuře semikrystalického plastu, neboť souvisí s hustotami těchto fází [10].

Kromě primární krystalizace existuje také krystalizace sekundární (projevuje se ještě po dlouhé době – týdny, měsíce). Při sekundární krystalizaci dochází k uspořádání materiálu vypuzeného z primárních krystalů pro jeho špatnou krystalizační schopnost. Během sekundární krystalizace se pomalu začleňuje do existujících lamel, dochází k zvětšování jejich tloušťky a zdokonalování stavby krystalů [6].

3 MÍŠITELNOST DVOJIC POLYMERŮ A JEJICH KRYSTALIZACE

Jak je známo, vlastnosti a chování polymerních směsí závisí hlavně na struktuře (morfologii) jednotlivých polymerů, které mícháme. Záleží ovšem také na velikosti dispergovaných částic a na rozhraní mezi oběma fázemi.

Proto bych se v následující kapitole chtěl věnovat především výše zmíněným problémům a následné krystalizaci.

3.1 Míšitelnost

Míšitelnost patří mezi nejjednodušší metody možnosti tvorby polymerních směsí. Pro zjištění, zda je dvojice polymerů míšitelná, se musí určit především podmínky míšitelnosti a vlastnosti fázové rovnováhy. V systémech, ve kterých nastane separace jednotlivých fází v dosažitelném rozmezí teploty a tlaku, můžeme při zpracování s důrazem na míšitelnost dosáhnout produktu s velmi dobrými vlastnostmi [1].

Hlavním klíčem k pochopení chování a vlastností polymerních směsí je termodynamika. Míšitelnost dvojic polymerů je dána především velmi křehkou rovnováhou mezi entalpií a entropií [1].

Míšitelnost znamená, že systém se jeví homogenní. Existuje mnoho metod užívaných ke studiu míšitelnosti. Můžeme je rozdělit do tří skupin:

- metody fázové rovnováhy (měření turbidity, rozptylu světla)
- měření interakčního parametru χ_{ij} ,
- nepřímé testy snášenlivosti polymerů (měření teploty skelného přechodu, magnetická rezonance) [1].

3.1.1 Teorie míšitelnosti

V dnešní době je známo několik teorií jak popsat míšitelnost a fázovou rovnováhu. Můžeme použít teorii Flory-Hugginse, teorii stavové rovnice, plynový mřížkový model, Simhovu teorii děr, vztah s teplem mísení nebo teorii směsí homopolymer-blokový kopolymer [1].

Nejpoužívanější je teorie Flory-Hugginsova. U ní pro mísitelnost polymerů platí Flory-Hugginsova rovnice. Ta říká, že se entropie musí blížit k nule [1].

Často se k vysvětlení mísitelnosti a fázové rovnováhy používá i teorie tepla mísení ΔH_m . Ta využívá adiabatické kalorimetrie a předpovídá mísitelnost polymerů z měření tepla mísení nízkomolekulárních analogů. Metoda je jednoduchá a rychlá a lze ji použít pro široký rozsah tlaků a teplot. Kalorimetrie však nemůže vzít v úvahu efekty molekulární hmotnosti a její distribuce nebo krátké a dlouhé rozvětvené řetězce [1].

Tato teorie pak byla rozšířena na ternární polymerní směsi, kde každý kontakt dvou polymerů je charakterizován dvěma parametry, jež jsou tabelovány a tím usnadňují předvídatelnost mísitelnosti polymer/polymer. Parametr mísitelnosti χ_{ij} je zde 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 [1].

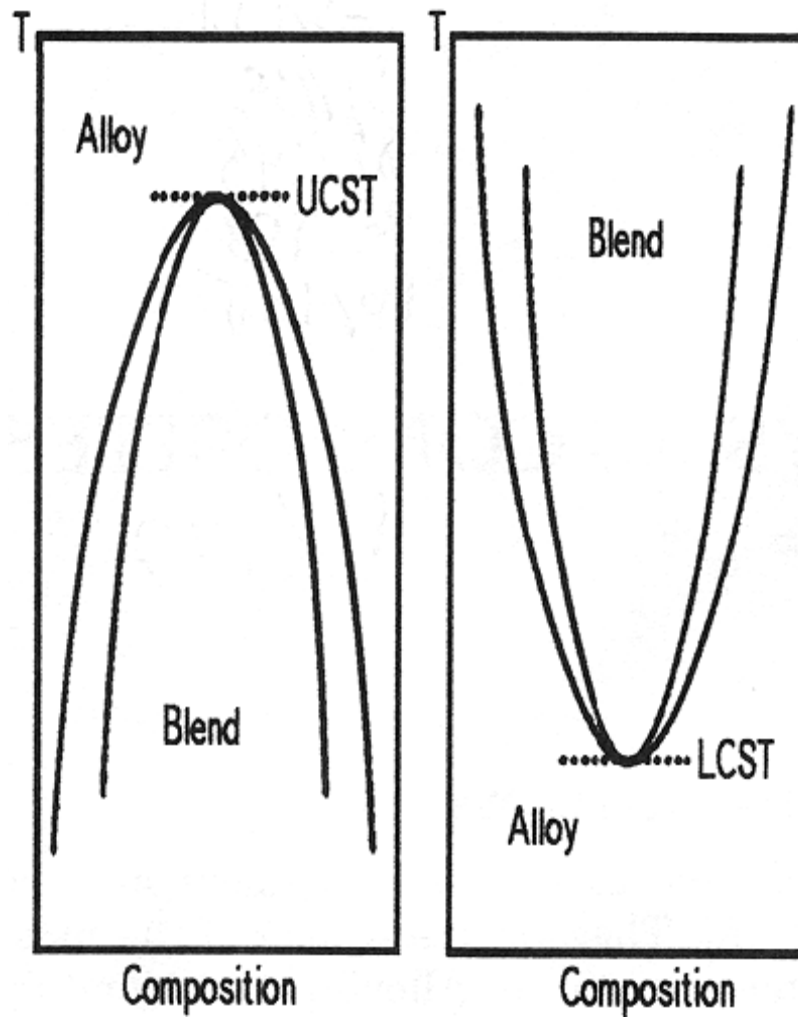
Mřížkový model dobře vysvětluje fázovou strukturu ve vícesložkových systémech. Výhodou této metody je neodmyslitelně schopnost považovat systémy za polydisperzní [1].

Jak je možno vyčíst z předchozích řádků, žádnou z uvedených teorií nezjistíme všechna potřebná kritéria. Proto je většinou v praxi kombinujeme.

Nejlépe využitelný je pak mřížkový model. V něm je daná koncentrační závislost a teplotní a tlakové vlivy jsou zahrnuty v χ_{ij} zjistitelném ze stavové rovnice čistých složek [1].

3.1.2 Fázová separace

V polymerních směsích existují mezifáze, které ovlivňují jejich strukturu a vlastnosti. Do dnešní doby však není známa žádná jednoznačná teorie tvorby těchto mezifází. Více teorií pak vychází z fázových diagramů. Pro lineární polymery existují dva typy fázových diagramů: s horní (UCST) a dolní kritickou teplotou (LCST) které, můžeme vidět na obrázku 13 [1].



Obr. 13 – Fázové diagramy UCST a LCST [1].

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. Složení obou fází bude určeno kinetikou a mechanismy fázové separace. Struktura závisí na stupni fázové separace a na jejím mechanismu, což je nukleační růst nebo spinodální rozklad [1].

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 [1].

3.1.3 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 směsi chlazených během nukleace a růstu nebo spinodálního rozkladu. Pokud byl systém před krystalizací separován mechanismem spinodálního rozkladu, tuhnutí uchová kapalnou strukturu s periodicitou Λ . 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 Λ , 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 [1].

Ještě více komplikovaná struktura může být vytvořená a stabilizovaná krystalizací s 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 [1].

3.2 Krystalizace

Při míchání polymerních směsí mohou nastat pouze tři možnosti. Směsi mohou být:

- mísitelné,
- částečně mísitelné,
- nemísitelné.

Nemísitelnost v polymerních směsích však nastává častěji než mísitelnost, proto mísitelnost považujeme spíše za výjimku pozorovatelnou jen při přesně daných podmínkách. Jedním z největších problémů při výrobě polymerních směsí je dosažení požadovaných vlastností při podmínkách normálního použití vyrobené součásti [1].

V amorfních směsích můžeme mísitelnost uvažovat pouze v rámci jedné fáze: kapalně nebo pevně. Vzhledem k celé řadě experimentálních podmínek může být směs amorf-ní/amorfní polymer mísitelná, částečně mísitelná, nebo mísitelná při určitých podmínkách stejně jako nemísitelná při jiných. Při zpracování nad skelným přechodem amorf-ního polymeru a nad bodem tání krystalického polymeru musíme při chlazení uvažovat jak krystalizaci tak fázovou rovnováhu. Pak je při zpracovatelské teplotě systém buď mísitelný nebo nemísitelný. Přechlazení dovolí o směsi amorf-ní/semikrystalický uvažovat jako o amorf-ní/amorfní. Tyto úvahy pak mohou být rozšířeny na směsi semikrystalický/semikrystalický polymer. 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 průmyslové výrobě je situace ještě navíc komplikována především díky vícesložkové povaze průmyslových směsí, ale také protože teplota zpracování může být pod teplotou tání a rovnovážné termodynamické podmínky se nikdy nedosáhne [1].

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 ochlazování pod bod tání. Existují tři mechanismy:

- spontánní stejnorodé tvoření zárodků (nastává zřídka v přechlazené homogenní tavenině),
- orientační nukleace (je zapříčiněna narovnáním makromolekul),
- heterogenní nukleace na povrchu cizí fáze [1].

3.2.1 Krystalizace v mísitelných polymerních směsích

Na počátku krystalizace v mísitelných směsích je jednofázová tavenina, ze které vykristalizuje v jednu část. Při tom vycházíme 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,
- druhá součást nepodstoupí fázový přechod během zkoumaného rozsahu proměnných [1].

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):

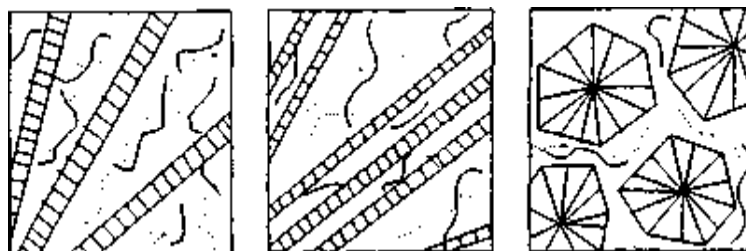
- Ředidlo nemá vliv na krystalizaci;
- Ředidlo zpomalí krystalizaci;
- Ředidlo zabrání krystalizaci;
- Ředidlo urychlí krystalizaci;
- Ředidlo způsobí dostatečnou pohyblivost a tím krystalizaci normálně nekrystalizujícího polymeru [1].

Je známo, že přítomnost druhé složky může ovlivnit hodnotu T_g nebo T_m . Výsledná morfologie připravované směsi pak silně závisí na podmínkách krystalizace.

3.2.2 Krystalizace ve směsi krystalický/amorfní polymer

Ve směsi krystalického polymeru s amorfním je do velké míry určena morfologie typem segregace amorfní komponenty. Krystalizace v mísitelné směsi zahrnuje dva druhy transportu polymeru: rozptyl krystalické části směrem k přední straně krystalizace a paralelní odmítnutí amorfní části. Tento úkaz je nazývaný segregací. Ta se může konat ve třech různých úrovních (obr. 14):

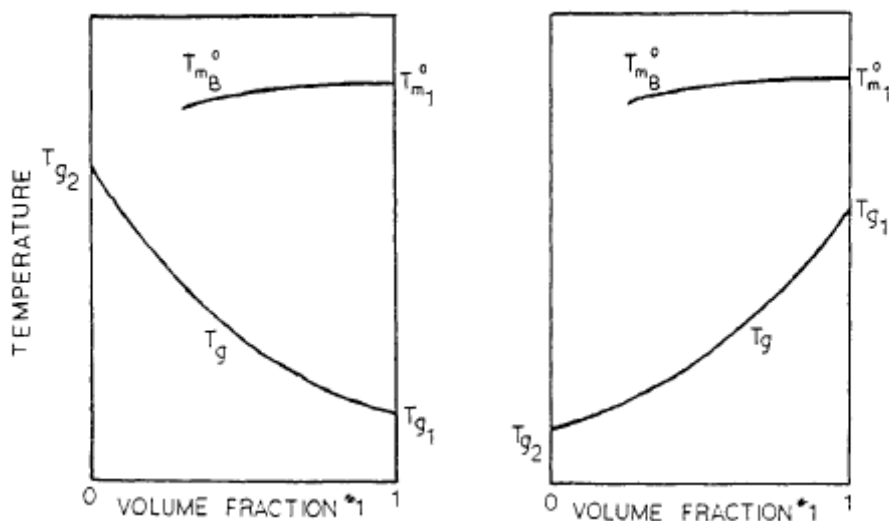
- intersférolitické,
- interfibrilární,
- interlamelární [1].



Obr. 14 – Typy segregací – a) intersférolitická, b) interfibrilární, c) interlamelární [1].

Koncept krystalického/amorfního rozhraní bylo poprvé zpracováno Florym v roce 1962 pro semikrystalické/amorfní směsi. Krystalická/amorfní mezifáze byla definována jako region ztráty krystalického uspořádání. Pánové Kumar a Yoon pak v roce 1991 zkoumali toto rozhraní a zjistili, že tloušťka tohoto přechodového pásma je v podstatě nezávislá na interakcích mezi dvěma polymery. Kvůli vyššímu stupni krystalické části v této zóně je průnik amorfní části omezený. Tato teorie pak byla potvrzená experimentálně. Směsi jako iPS a PS stejně jako HDPE/LDPE mají interakční parametr (χ_{12}) téměř nula, a proto tvoří smíšenou fázi na interlamelární úrovni [1].

Na následujícím obrázku pak můžeme vidět možné krystalizační teploty ve směsích krystalického a amorfního polymeru.



Obr. 15 – Teploty krystalizace ve směsích krystalický a amorfní polymer [1].

3.2.3 Krystalizace ve směsi krystalický/krystalický polymer

V těchto směsích může nastat několik případů krystalizace:

- oddělená krystalizace,
- souběžná krystalizace,
- ko-krystalizace.

Simultánní (souběžná) krystalizace se může vyskytovat jen když se rozsah teplot krystalizace obou polymerů překrývá a jestliže je krystalizace obou částí podobná. Ko-krystalizace je možná jen když jsou izomorfní součásti mísitelné v amorfni i krystalické fázi. Ko-krystalizace vyžaduje syntetickou kompatibilitu, shodu řetězců, souměrnost mřížky a její porovnatelných rozměr. Jako příklady můžu uvést směsi LDPE/LLDPE které jsou schopny jak souběžné a oddělené krystalizace [1].

3.2.4 Sfěrolitický růst v mísitelných směsích

Růst sférolitů krystalické části je v mísitelných směsích ovlivňovaný především typem a molekulární váhou amorfni složky, mezimolekulárními interakcemi [1].

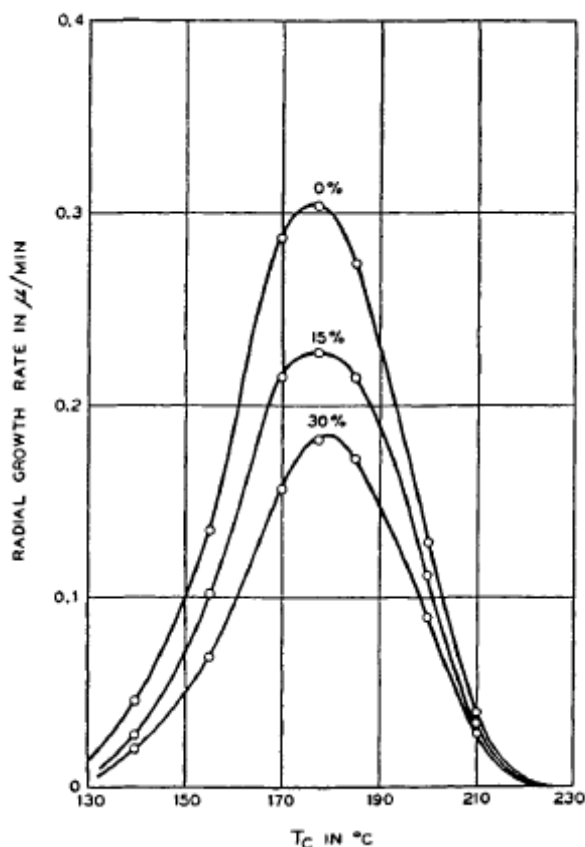
Pokud se zaměříme na krystalické směsi, které obsahují amorfni část, musíme zmínit, že je nejprve potřeba provést některé modifikace. Tyto modifikace navrhli pánové Alfonso a Russell v roce 1986 a to právě pro směsi, ve kterých je amorfni část oddělena od interlamelárního regionu [1].

Nejprve by měl být pozmeněn chemický potenciál kapalné fáze specifickými interakcemi, které jsou často odpovědné právě za mísitelnost polymerů. Takové interakce pak mohou změnit volnou energii potřebou k vytvoření kritického jádra stejně jako pohyblivost krystalické i amorfni části [1].

Za druhé, jak již bylo zmíněno v předcházejícím odstavci, amorfni část musí být odstraněna z rostoucí části plochy krystalu do interlamelárního regionu. Kinetika růstu krystalu pak závisí na segregaci amorfni části [1].

Za třetí se pak musí snižovat koncentrace krystalické části na rostoucí části krystalu a nakonec, teplota skelného přechodu a teplota tání může být ovlivněna přidáním amorfniho polymeru [1].

Na následujícím obrázku vidíme tempo růstu krystalů jako funkce teploty krystalizace. Jedná se o směs iPS/PS. Jak můžeme vidět, tempo růstu krystalů potlačeno právě přidáním nečistot (zde například amorfni PS).



Obr. 16 - tempo růstu krystalů iPS ve směsi iPS/PS (hodnoty představují procento ataktického PS přítomného ve směsi) [1].

Jak bylo možné vyčíst v předchozích kapitolách, krystalizace je v polymerních směsích daleko složitější než krystalizace čistého polymeru. Je mnoho faktorů, které míchání a krystalizaci ve směsích ovlivňují, jako jsou například molekulová hmotnost jak krystalické tak amorfni části. Patrně nejsložitější je popsat kinetiku krystalizace polymerních směsí. Složení směsi, druh krystalizace, míra mísitelnosti obou součástí, tvoření zárodků amorfni složky, to vše jsou důležité faktory s ohledem na kinetiku krystalizace [1].

Celková kinetika krystalizace bývá velmi často popisována Avramiho rovnicí.

$$\alpha = 1 - \exp\{-k \cdot t^n\}$$

V této rovnici je α váhový zlomek krystalinity, t je čas, n je Avramiho index, který závisí na typu nukleace a tvořených zárodků a k je Avramiho poměr krystalizace [1].

Avramiho teorie je však omezená izotermickými procesy. Protože zpracování většiny polymerů probíhá za neizotermických podmínek, byla teorie rozšířena pány Ziabicki a Oza-

wa. Jejich teorie je založená na tom, že každý neizotermický proces může být uvažován jako kombinace několika izotermických kroků krystalizace [1].

4 VYBRANÉ POLYMERNÍ SMĚSI

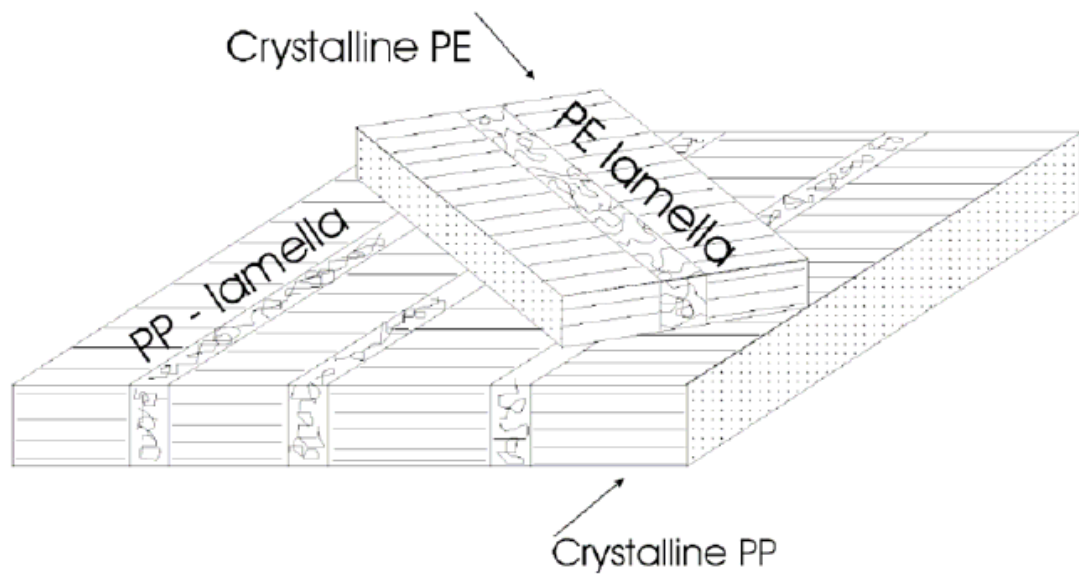
V závěrečné kapitole jsem vybral některé polymerní směsi a popsal jejich vlastnosti.

4.1 Směsi PP/PE

Je dobře známé že PE a PP jsou nemísitelné polymery. Termín "nemísitelný" míní, že Gibbsova energie míchání je pozitivní. Nemísitelnost PE a PP byla zjištěna přímým pozorováním makroseparace ve směsi PE a PP. Tenká vrstva smíchaného PE a PP je umístěna mezi dvěma zahřátými sklíčky a pozorovala se světelnou mikroskopií. Zde se ukázalo že zpočátku malé domény PE a PP inklinují ke sloučení ale nakonec vedou k makroseparaci obou polymerů. Navzdory nemísitelnosti mnoha polymerů je možné produkovat jejich směsi. Kvůli vysoké viskozitě polymerů proces makroseparace zabere dlouhé časové měřítko. Vytlačováním dvou nemísitelných roztavených součástí a následným rychlým ochlazením pod teplotu krystalizace nebo skelného bodu je možné chránit oba polymery od makroseparace. Je jasné, že vlastnosti směsi z dvou nemísitelných součástí silně závisí na jejich přípravě, například na rychlosti chladnutí. Obecně jsou nemísitelné polymery také nekompatibilní. Termín "nekompatibilní" znamená, že mechanické vlastnosti jako rázová pevnost, moduly pružnosti, napětí a prodloužení v napínacím limitu směsi jsou nižší než mechanické vlastnosti čistých součástí [11].

Navzdory nemísitelné povaze PE a PP je možné zpracovat směsi PE/PP s rázovou pevností, která je dvakrát vyšší než u čistých polymerů. Pro průmyslové aplikace je důležité, že smísením levných polymerů můžeme získat směsi se zlepšenou rázovou pevností. Směs PE a PP se zlepšenou rázovou pevností se zpracovává vytlačováním obou roztavených součástí a následným rychlým ochlazením. Mikroskopie směsi ukáže, že tyto podmínky přípravy vedou k mikrosepaci PE a PP, a z toho důvodu k zvětšení celkové mezifázové vrstvy mezi PE a PP v jejich směsi. Tato zvětšená mezifázová vrstva pak zlepšuje vlastnosti směsi [11].

Podle literatury pak lze předpokládat, že "křížová" morfologie PE a PP způsobená epitaxiální krystalizací PE na PP je odpovědná za zlepšené mechanické vlastnosti PE a PP směsí. Lamely PE rostou epitaxiálně asi v úhlu 50° s ohledem na orientaci PP lamel (obr.17). Proto PE lamely připojí lamely PP a naopak. To vede ke spojení PE/PP ve směs.

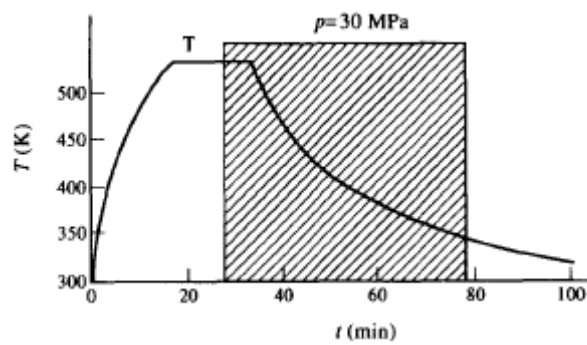


Obr. 17 - mechanismus epitaxiální krystalizace, vidíme jak lamely PE svírají úhel asi 50° s PP [11].

4.2 Směs PP/PC a jejich krystalizace pod tlakem

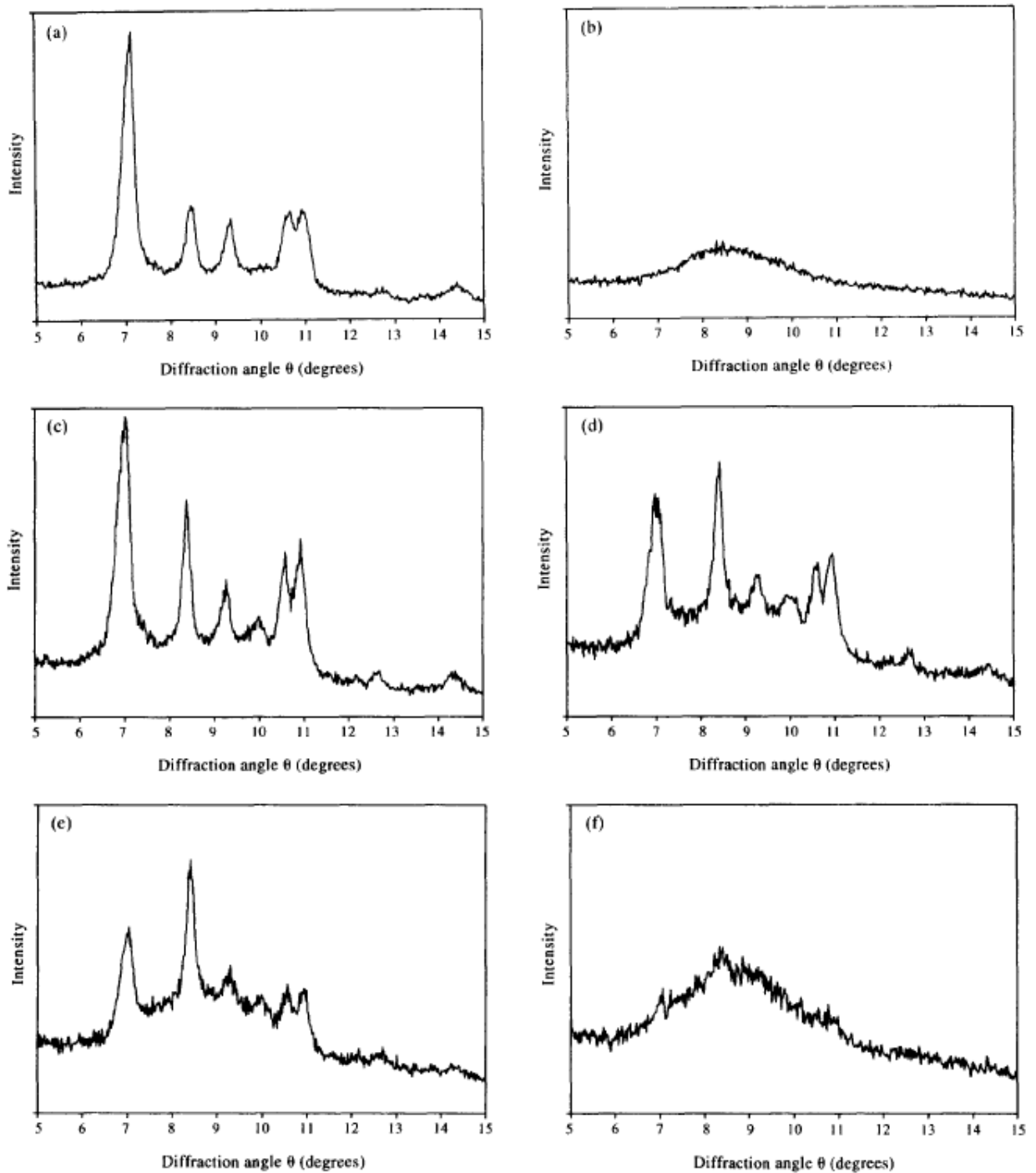
Jedná se o směs amorfního polykarbonátu a semikrystalického izotaktického polypropyleny, která krystalizuje pod tlakem. Struktura směsi byla vyšetřena metodou rentgenografie. Během analýzy bylo prozkoumáno množství specifických fází i míra krystalizace.

Směs a specifické součásti byly krystalizovány pod tlakem ve zvláštní lici formě umístěné v hydraulickém lisu. Vzorky se pak zahřály až na teplotu 533 K a byly drženy v této teplotě po dobu 15 minut. Následně pak byly ochlazeny pomalu a pod tlakem až k pokojové teplotě. Působící tlak byl 30 MPa a byl držen stejný během krystalizace. Teplota a tlakový program úpravy vzorků je ukázán na následujícím obrázku [12].



Obr. 18 - Teplota a tlak během přípravy vzorku [12].

Na následujícím obrázku pak můžeme vidět zkoumané vzorky pomocí širokoúhlé RTG analýzy.



Obr. 19 - Zkoumané vzorky: a) PP, b) PC, a dále pak směsi PP/PC, c) PP10PC, d) PP40PC, e) PP60PC, f) PP90PC [12].

Během krystalizace směsi izotaktického polypropylenu/polykarbonátu nastává kromě jednoklonné α modifikace také trojklonná γ forma polypropylenu. Tato fáze se během krystalizace samotného polypropylenu při stejné teplotě a tlaku ztrácí. Krystalinita polypropyle-

nu ve směsi polypropylen/polykarbonát zůstává na stejné úrovni nezávisle na složení polymerní směsi. Získaná γ fáze polypropylenu mizí po překrytí v beztlakových podmínkách [12].

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo popsat polymerní směsi, jejich morfologii a krystalizaci. Pro jejich tvorbu je také ovšem důležité vymezit mísitelnost jednotlivých komponent. Při přípravě polymerních směsí mohou nastat pouze tři možnosti. Směsi jsou buď mísitelné, částečně mísitelné nebo nemísitelné. Nemísitelnost v polymerních směsích však nastává častěji než mísitelnost. Proto mísitelnost považujeme spíše za výjimku, pozorovatelnou jen při přesně daných podmínkách. Jedním z největších problémů při výrobě polymerních směsí je dosažení požadovaných vlastností při podmínkách normálního použití vyrobené součásti. Jednou z nejdůležitějších přísad při výrobě směsí jsou kompatibilizátory, které se do směsí přidávají z důvodu zlepšení adheze mezifáze mezi polymery. Díky kompatibilizátorům je možné mísit i polymery, které jsou bez jejich použití nemísitelné. Různé látky mohou mít vliv na různé vlastnosti, takže pro stejnou dvojici polymerů můžeme různým kompatibilizátorem docílit jiné struktury. To vše ovlivňuje konečné chování a vlastnosti polymerních směsí.

Na počátku krystalizace v mísitelných směsích je jednofázová tavenina, ze které vykryštalizuje jedna část. Při tom se vychází z podmínek, že 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. Růst sférolitů krystalické části je v mísitelných směsích ovlivňován především typem a molekulární vahou amorfni složky a mezimolekulárními interakcemi. Při mísení směsi ze dvou krystalických polymerů může nastat několik druhů krystalizace, jako například simultánní (souběžná) krystalizace, která se může vyskytovat jen když se rozsah teplot krystalizace obou polymerů překrývá a jestliže je krystalizace obou částí podobná. Ko-krystalizace je možná jen když jsou izomorfní součásti mísitelné v amorfni i krystalické fázi. Ko-krystalizace vyžaduje syntetickou kompatibilitu, shodu řetězců, souměrnost mřížky a jejich porovnatelných rozměrů.

Při přípravě polymerních směsí se pak může snadno stát, že náhodným smícháním dosud nevyzkoušených dvojic nebo trojic bude vytvořena polymerní směs s unikátními vlastnostmi a strukturou. V dnešní době je však stále nejdůležitější připravovat polymerní směsi a jejich výrobky co nejlevněji, díky čemuž máme dobré předpoklady k úspěchu na trhu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Utracki, L.A.: *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Munich: Hanser Publishers, 1989.
- [2] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D.: *Úvod do studia materiálů, 1. vyd.* Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005, ISBN 80-7080-568-4.
- [3] Ducháček V.: *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd.* Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [4] Utracki, L.A.: *Commercial polymer blends*, dostupná z WWW: www.knovel.com
- [5] Harper, Charles A.: *Modern plastics handbook / Modern Plastics*. New York: The McGraw-Hill, 2000.
- [6] Meissner, B. – Zilvar, V.: *Fyzika polymerů*. Praha : SNTL/ALFA, 1987. ISBN 04-634-87.
- [7] Zilvar, V. – Steidl, J. – Kořínek, Z.: *Plasty a kompozity*. Praha : ČVUT v Praze, 1990. ISBN 80-01-00270-5.
- [8] Vaníček, J.: *Metody termické analýzy*. Liberec : TU v Liberci. Elektronické studijní materiály.
- [9] Kraus, I.: *Úvod do strukturní rentgenografie*. Academia Praha, 1985
- [10] Běhálek, L.: *Temperace vstřikovacích forem s ohledem na vlastnosti a morfologii výstřiků*. In: Strojírenská technologie. Ročník X, zvláštní číslo/2005. s. 9-13, Ústí nad Labem : UTŘV, UJEP Ústí nad Labem. ISSN 1211-4162.
- [11] Severin, N., Doctoral Thesis: Molecular Dynamics Simulations of Polymers and Micelles at Interfaces. Humbolt-Universität zu Berlin. Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I, 1998.
- [12] Paukszta D., Garbarczyk J., Sterzyński T.: *Structure of polypropylene/polycarbonate blends crystallized under pressure*, Polymer Vol. 36, No. 6, pp. 1309-1313, 1995

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
ABS	Akrylobutadienstyren
PS	Polystyren
T_m	Teplota tání
PA	Polyamid
POM	Polyoxomethylen
PET	Polyetylentereftalát
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
T_g	Teplota skelného přechodu
RTG	Rentgen
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
χ_{12}	Interakční parametr
ΔH_m	Výsledná entalpie
UCST	Fázový diagram s horní kritickou teplotou
LCST	Fázový diagram s dolní kritickou teplotou
T_c	Teplota krystalizace
D_s	Průměr sférolitu
Λ	Periodicita
iPS	Izotaktický polystyren
HDPE	Vysokohustotní polyetylen
LDPE	Nízkohustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylen

α	váhový zlomek krystaliniky
t	čas
n	Avramiho index
k	Avramiho poměr krystalizace
PC	Polykarbonát

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 – Jednošnekový extruder</i>	12
<i>Obr. 2 – Morfologie útvarů v semikrystalických polymerech: a) laménární uspořádání krystalitů ve vysokohustotním polyethylenu (PE), b) sférolitická struktura v nízkohustotním PE</i>	15
<i>Obr. 3 – Částečná krystalizace při prodloužení pryže: a) výchozí stav, b) stav po působení vnější síly</i>	16
<i>Obr. 4 – Charakteristické obrazce tvaru maltézských křížů</i>	18
<i>Obr. 5 – Modely krystalických struktur</i>	18
<i>Obr. 6 – Micelární (dvoufázový) model</i>	19
<i>Obr. 7 – Termogram PET</i>	22
<i>Obr. 8 – Princip vzniku difrakčního obrazu (Debye – Schererova metoda)</i>	23
<i>Obr. 9 – Rentgenogram izotaktického polypropylenu (PP)</i>	24
<i>Obr. 10 – Krystalická struktura při teplotě temperace formy: a) 20°C, b) 40 °C, c) 80 °C s příslušnou tloušťkou povrchové vrstvy t_p</i>	25
<i>Obr. 11 – Graf stupně krystalizace</i>	26
<i>Obr. 12 – Vliv stupně krystalizace na mechanické vlastnosti polymerů</i>	26
<i>Obr. 13 – Fázové diagramy UCST a LCST</i>	30
<i>Obr. 14 – Typy segregací – a) intersférolitická, b) interfibrilární, c) interlamelární</i>	34
<i>Obr. 15 – Teploty krystalizace ve směsích krystalický a amorfni polymer</i>	35
<i>Obr. 16 - tempo růstu krystalů iPS ve směsi iPS/PS (hodnoty představují procento ataktického PS přítomného ve směsi)</i>	37
<i>Obr. 17 - mechanismus epitaxiální krystalizace, vidíme jak lamely PE svírají úhel asi 50° s PP</i>	40
<i>Obr. 18 - Teplota a tlak během přípravy vzorku</i>	41
<i>Obr. 19 - Zkoumané vzorky: a) PP, b) PC, a dále pak směsi PP/PC, c) PP10PC, d) PP40PC, e) PP60PC, f) PP90PC</i>	42

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 – Nejdůležitější vlastnosti vyžadované po polymerních směsích.....</i>	<i>9</i>
<i>Tab. 2 – Rychlost růstu sférolitů.....</i>	<i>21</i>