

Směsi polyolefinů

Marie Ševčíková

Bakalářská práce
2020

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Marie Ševčíková**
Osobní číslo: **T17035**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Směsi polyolefinů**

Zásady pro vypracování

V současné době je věnována stále větší pozornost polymerním směsím a to z důvodu možnosti dosažení výhodné kombinace vlastností jejich složek. Vlastnosti polymerních směsí nezávisí pouze na složení, ale i na jejich fázové struktuře, která vzniká při jejich přípravě a zpracování. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na dané téma.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Nwabunma, D., Kyu, T. *Polyolefin Blends*, Wiley: New Jersey, 2008, ISBN 978-0-471-79058-7.
2. Fortelný, I. Řízení fázové struktury polymerních směsí: možnosti a problémy. *Chemické listy*, 107, 2013, 791-797.
3. Horák, Z., Fortelný, I., Kolařík, J., Hlavatá, D., Sikora, A., v knize: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (Kroschwitz J., ed.), kap. Polymer Blends. Wiley ? Interscience, New York 2005.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Lenka Gajzlerová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 19. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou polyolefinových směsí, jejich vlastnostmi a přípravou. V této rešerši je zahrnuta také mísitelnost a termodynamika vzniku směsí, aditiva přidávaná do směsí a možná kompatibilizace směsí. Dále je součástí práce výběr některých konkrétních směsí polyethylenu, jakožto nejvýznamnějšího zástupce polyolefinů.

Klíčová slova: polyolefinová směs, polyolefin, polyetylen, mísitelnost

ABSTRACT

This Bachelor thesis is focused on the polyolefin blends, their properties and preparation. The work also includes miscibility and thermodynamics of the blends, the additives added to the blends and the possible compatibilization of the blends. Further part of, the thesis includes the selection of some specific blends of polyethylene, as the most important representative of polyolefins.

Keywords: polyolefin blend, polyolefin, polyethylene, miscibility

Ráda bych poděkovala vedoucí mé práce, Ing. Lence Gajzlerové, Ph.D., za její vedení a pomoc při psaní této práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	8
1 POLYOLEFINY	9
2 SMĚSI POLYOLEFINŮ	11
3 MÍŠITELNOST POLYOLEFINOVÝCH SMĚSÍ	12
4 TERMODYNAMIKA POLYOLEFINOVÝCH SMĚSÍ	14
4.1 ENTROPIE MÍŠENÍ	16
4.2 ENTALPIE MÍŠENÍ.....	17
5 ADITIVA DO POLYMERNÍCH SMĚSÍ	18
5.1 KOMPATIBILIZACE SMĚSÍ	18
5.1.1 Aditivní kompatibilizace	20
5.1.2 Reakční kompatibilizace	20
6 VLASTNOSTI POLYOLEFINOVÝCH SMĚSÍ	22
6.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	22
6.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ POLYMERŮ	22
6.2.1 Míchání polymerních směsí	23
6.2.2 Granulace polymerních směsí	24
7 VYBRANÉ SMĚSI POLYETYLENU	25
7.1 SMĚS LDPE/HDPE	27
7.2 SMĚS LDPE/LLDPE	29
7.3 SMĚSI PE/PP	30
7.3.1 Směs HDPE/PP	30
8 ZÁVĚR	34
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	36
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	40
SEZNAM OBRÁZKŮ	41
SEZNAM TABULEK	42

ÚVOD

Polyolefiny se řadí mezi syntetické polymery s největší spotřebou. Každoročně se po celém světě vyrobí a spotřebuje několik milionů tun, a to díky uspokojivým vlastnostem při relativně nízkých nákladech na výrobu a zpracování a v neposlední řadě využití v mnoho aplikacích [1].

Požadavky na materiálové vlastnosti stále vzrůstají, proto je vyvíjena větší snaha nalézt nové technologie zpracování a výroby různých směsí polymerů. Polymery jsou v oblibě především díky své nízké hmotnosti, cenové dostupnosti, snadnému zpracování, odolnosti vůči korozi atd. Existují u nich však i nedostatky jako vznik elektrostatického náboje na povřích a hořlavost. Těmto vlastnostem lze však předejít přidávkem vhodných aditiv [1,2].

Vývoj nových materiálů je ekonomicky náročný, tudíž se jeví jako vhodná alternativa kombinace doposud známých polymerů. Vývojem polymerních směsí lze dosáhnout požadovaných vlastností, čímž stoupá možnost nahrazování doposud používaných konstrukčních materiálů (kov, dřevo). Avšak hlavním úskalím v tvorbě polymerních směsí je vzájemná nemísitelnost jednotlivých polymerů. Mísitelnost je faktor ovlivňující vznik fázové struktury, ale především ovlivňuje souhrnné vlastnosti požadované směsi [3,4].

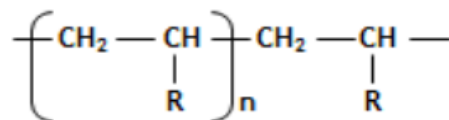
Samovolná mísitelnost polymerních párů není možná, proto se pro přípravu polymerních směsí využívají různé míchací postupy, které lze dělit dle jejich energetické náročnosti. Tyto postupy také umožňují míchání hmot o různých skupenstvích – v roztoku, v tavenině i ve formě latexu [4].

Mezi hlavní představitele polyolefinů je řazen polyetylen (PE), což je semikrystalický, nepolární termoplast odolávající vodě a polárním rozpouštědlům. Pro jeho výrobu se jako vstupní surovina používá etylen získaný z fosilních zdrojů, jako je ropa, zemní plyn nebo uhlí. Nachází uplatnění v širokém spektru aplikací, zejména pak v obalovém průmyslu. Směsi obsahující PE mohou být homopolymerní, tzn. obsahující jen jeden druh PE, případně binární, jež jsou složeny z více druhů PE [5,6–8].

1 POLYOLEFINY

Polyolefiny se řadí mezi skupinu synteticky vyráběných polymerů s největší spotřebou. Každoročně se po celém světě vyrobí a spotřebuje několik milionů tun polyolefinů. Výhodou těchto materiálů je jejich dobrá zpracovatelnost, cenová dostupnost vstupních surovin, uživatelské vlastnosti, nízká hmotnost a také vysoká chemická odolnost. Polyolefiny jsou recyklovatelné a díky směsným a kompozitním technologiím lze dosáhnout významného zlepšení vlastností [1,5,9].

Jedná se o polymery olefinů patřící mezi skupinu nenasycených uhlovodíků, která má obecný vzorec C_nH_{2n} , (Obrázek 1). Komerčně se nejvíce používají polyolefiny obsahující homopolymery olefinových monomerů: etylen, propylen, buten-1 a 4-methyl-1-penten. [1]



Obrázek 1: Obecný vzorec polyolefinů (5)

Polyolefiny je možno klasifikovat dle jejich monomerních jednotek a řetězových struktur na:

- polyolefiny na bázi etylenu (obsahující převážně etylenové jednotky),
- polyolefiny na bázi propylenu (obsahující hlavně propylenové jednotky),
- vyšší polyolefiny (obsahující vyšší olefinové jednotky),
- elastomery polyolefinů [1].

Polyolefiny, které jsou založeny na bázi etylenu se vyrábí buď za podmínek nízkého tlaku za účasti katalyzátorů na bázi přechodných kovů, což vede k převážně lineární řetězové struktuře nebo za podmínek tlaku vysokého s použitím iniciátorů kyslíku nebo peroxidu, vedoucí k převážně rozvětvené struktuře různých hustot a úrovní krystalinity [1].

Výroba polyolefinů na bázi propylenu je prováděna pomocí katalyzátorů přechodných kovů, což vede k lineární struktuře řetězce se stereospecifickým uspořádáním propylenových jednotek nebo speciálním stereoblokovým strukturám [1].

Výroba vyšších polyolefinů je taktéž jako u polyolefinů na bázi propylenu založena na použití katalyzátorů přechodných kovů, kdy vznikají lineární a stereospecifické řetězové struktury [1].

Elastomery polyolefinů založené na kombinaci etylenu a propylenu mohou být vyráběny za použití kovových nebo jednosložkových katalyzátorů, které mohou zahrnovat dieny (pro zesítní). Jedná se o amorfni polyolefiny s vysokou molekulovou hmotností, které jsou heterogenni ve fázových strukturách [1].

2 SMĚSI POLYOLEFINŮ

Polymerní směsi se stávají velmi významnou složkou polymerních materiálů. K výrobě polymerních směsí dochází v případě potřeby zlepšení mechanických, fyzikálních nebo chemických vlastností. Mezi další důvody se řadí i snížení ekonomických nákladů a technologické náročnosti na výrobu směsi, v porovnání s vývojem nového druhu homopolymeru s vlastnostmi, které jsou požadovány [1,3].

Polyolefinové směsi patří mezi podmnožinu polymerních směsí, kterou lze rozdělit do dvou skupin. Do první skupiny se řadí pouze polyolefiny. Druhou skupinu tvoří polyolefiny spolu s nepolyolefiny. Klasifikovat směs za polyolefinovou je možné pouze v případě, že obsahuje převážně polyolefinovou složku [1].

Mezi neolefinové termoplastické polymery, které je možné míchat s polyolefiny řadíme například polyamidy: polyamid 6 a polyamid 66, polyfenylsulfid (PPS), polyfenylenether (PPE) a polyfenylenoxid (PPO). Dále také polyestery – polyethyltereftalát (PET), polybutyltereftalát (PBT), polytrimethyltereftalát (PTT), polyetylnaftalát (PEN), polykarbonáty, polyethery a polyuretany. Vinylové polymery, jako je polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC), polymethylmetakrylát (PMMA) a etylen vinylacetátový kopolymer (EVA). Je zde možné zařadit i termosetové pryskyřice mísitelné s polyolefiny, mezi které patří – epoxidy, nenasycené polyestery, silikony, melaminformaldehyd, fenolformaldehyd, močovinoformaldehyd apod. [1].

3 MÍŠITELNOST POLYOLEFINOVÝCH SMĚSÍ

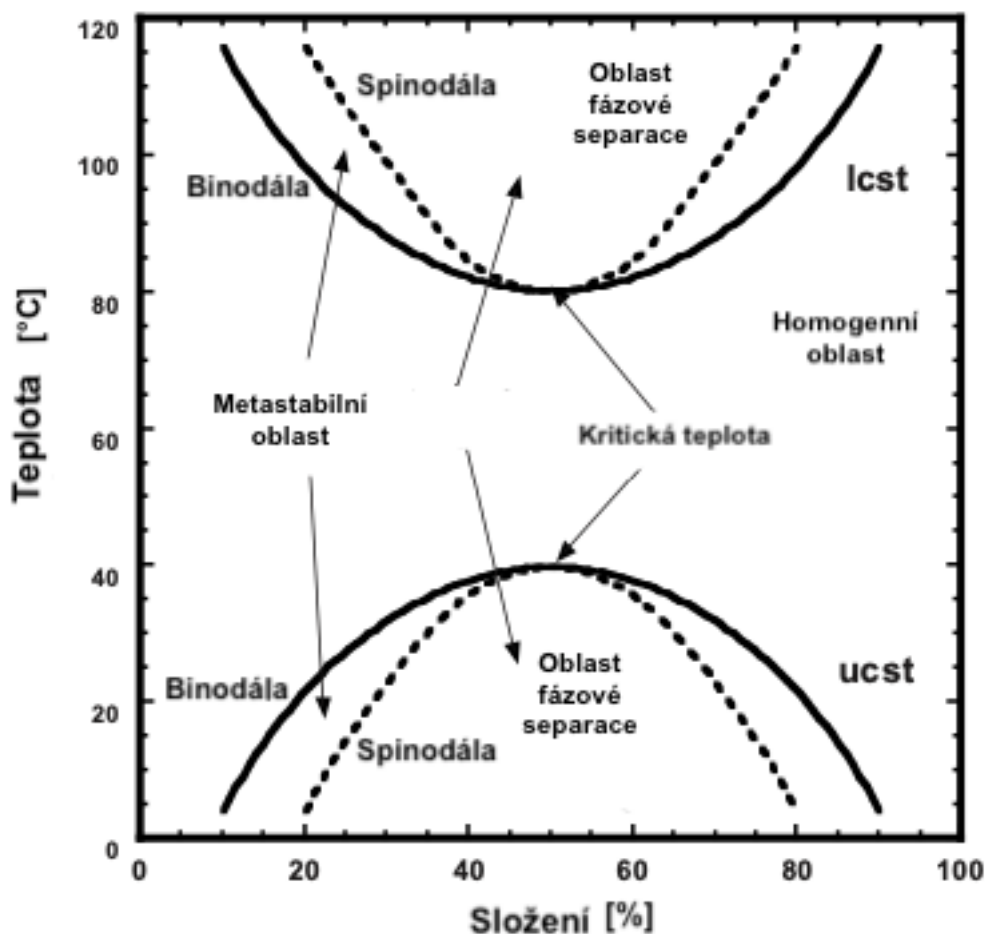
Polymerní směsi obecně lze dělit i dle jejich mísitelnosti, a to na mísitelné (homogenní) a nemísitelné (heterogenní) směsi. Typickou vlastností homogenních směsí je jen jedna teplota skelného přechodu, a to díky kompletnímu promíchání fází na molekulární úrovni, kdy dochází ke vzniku synergismu vlastností složek. Oproti homogenním směsím dochází u heterogenních nemísitelných směsí ke vzniku oddělených fází. Důsledkem tohoto jevu je výskyt více teplot skelného přechodu [1,3].

Mísitelnost je závislá na molekulární struktuře, složení směsi a v neposlední řadě na teplotě míchání. Pro samotné mísení polyolefinů je potřeba znát v závislosti na podílu jednotlivých složek mísitelnost a krystalinitu směsi. V důsledku malého entropického příspěvku ke Gibbsově energii mísení dochází k nemísitelnosti u většiny polymerních látek, což lze považovat za odlišnost od látek nízkomolekulárních. Při charakterizaci mísitelnosti je potřeba fázový diagram, který popisuje závislost složení směsi na teplotě (Obrázek 2) [1,4,10,11].

Fázová separace

Binární systémy lze rozdělit na tři oblasti fázové separace: mísitelná, metastabilní (neboli částečně mísitelná) a nemísitelná (Obrázek 2). V metastabilních a nemísitelných oblastech dochází k fázové separaci. Metastabilní systémy vyžadují aktivaci fázové separace, oproti tomu v systémech nemísitelných není žádná aktivace nutná – samostatně se oddělující fáze [12].

U polymerních směsí byla pozorována spodní kritická rozpouštěcí teplota (*lcst*) a horní kritická rozpouštěcí teplota (*ucst*) [11].



Obrázek 2 Fázový diagram závislosti složení polymerní směsi na teplotě (7)

Fázová separace nastává v důsledku změny teploty, tlaku nebo složení směsi. Pokud k takové změně dojde, nastane přeměna v podmínkách homogenity směsi. Ve fázovém diagramu dochází k fázové separaci, a to konkrétně na binodální křivce. Této křivce náleží teplota *lcst*, jež odpovídá jejímu minimu. Pokud dojde vlivem rostoucí teploty k překročení binodální křivky, směs se přesune do metastabilní oblasti. V této oblasti existuje možnost prudké fázové separace v důsledku malé fluktuace teploty či koncentrace. Jestliže teplota roztoku dál stoupá, směs se dostane až k tzv. *spinodále*. V ten moment se ve směsi vyskytují dvě fáze [13].

4 TERMODYNAMIKA POLYOLEFINOVÝCH SMĚSÍ

Je známo, že většina polymerních látek je nemísitelných. Aby bylo možné dosáhnout opaku, je potřeba splnit předpoklad záporné změny Gibbsovy energie míšení ($\Delta G_{mix} < 0$). Je možné vycházet ze základní *Gibbsovy rovnice míšení* (1), která předpovídá mísitelnost směsi.

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

Kde ΔG_M představuje změnu Gibbsovy energie míšení, ΔH_M značí směšovací entalpii, ΔS_M je směšovací entropie a T teplota v Kelvinech [3,14,15].

Entalpie ΔH je závislá na přitažlivosti, respektive odpudivosti mezi dvěma polymery (na rozdíl od molekul se vzájemně odpuzují), takže ji lze považovat za kladnou, což je nepříznivé pro míšení. Entropie ΔS je výsledkem randomizace, která je důsledkem míchání; malé molekuly rozpouštědla způsobují velkou randomizaci, takže většina rozpouštědel je mísitelná, oproti tomu větší polymerní molekuly vytváří při míchání velmi nízkou randomizaci, což není dostačující k překonání odpudivosti mezi odlišnými molekulami ($+\Delta H$). Z toho tedy plyne, že většina polymerních směsí nemá termodynamickou mísitelnost, takže se dělí na dvě nebo více mikrofází [16].

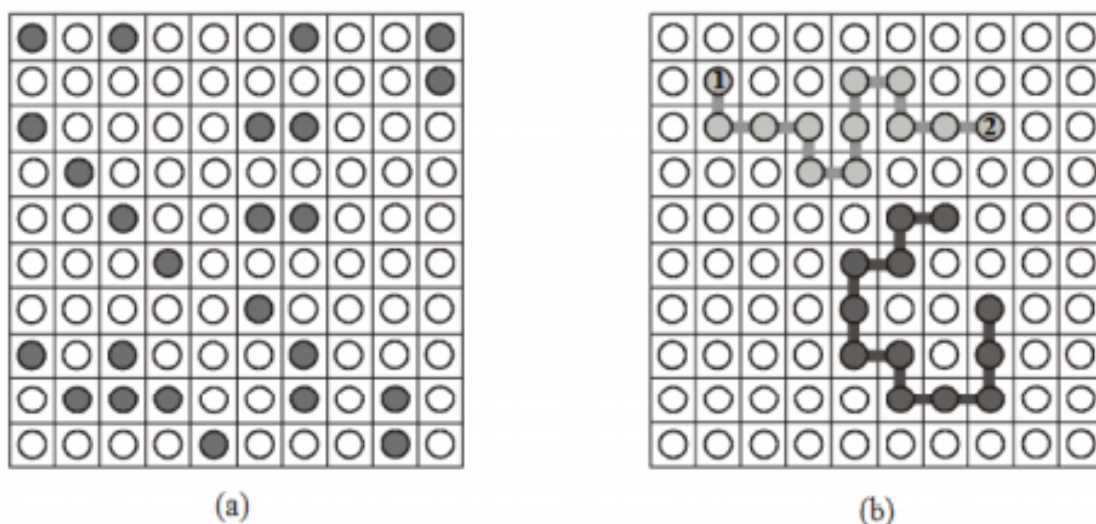
Mimo tento obecný princip existuje několik faktorů, které mohou ovlivňovat termodynamickou mísitelnost ve specifických polymerních směsích:

- a) polarita – pokud mají dva polymery velmi podobné polarity, snižuje se mezi nimi vzájemná odpudivost (ΔH) a to umožňuje randomizaci (ΔS), čímž se zvýhodní termodynamická mísitelnost,
- b) molekulová hmotnost – jelikož je randomizace při míšení inverzní k molekulové hmotnosti, lze předpokládat, že polymery s nízkou molekulovou hmotností by měly být vzájemně termodynamicky mísitelné.
- c) kokrytalizace – polymery které jsou krystalizované mohou být termodynamicky mísitelné a také mísitelné v tavenině, avšak při chlazení dochází k oddělení polymerů a vytvoření jedinečné krystalové struktury [16].

Pro dosažení předpokladu záporné změny Gibbsovy energie míšení by měla entropie vzrůstat a vnitřní energie klesat. K poklesu vnitřní energie směsi dochází kupříkladu při exotermním míšení. U entropie dochází ke vzrůstu například při míšení nepolárních látek. V takovém případě narůstá neuspořádanost systému, tudíž člen ($-T \cdot \Delta S_M$) z rovnice (1) tvoří zápornou hodnotu změny Gibbsovy energie míšení (ΔG_M). Ve většině případů je však

nutnost teplo do reakce dodávat. U smíšených molekul složek nacházíme vyšší vnitřní energii, než je to u složek oddělených. Nastává tedy situace, kdy je zvýšená hodnota entalpie a vnitřní energie. Stane-li se, že hodnota ΔH_M přesáhne element $(-T \cdot \Delta S_M)$, tak nemůže dojít k míšení [3,14–16].

Existuje tzv. *mřížkový model* (Obrázek 3), který je příhodným východiskem sloužící k určení Gibbsovy směšovací energie koncentrovaných roztoků polymerů (na základě molekulárních vlastností), a také k definici vlastností roztoku. Tento model je založen na představě mřížky existující v krystalu. Kapalnou fázi však popisuje velice nepřesně, ale při výpočtech změn termodynamických veličin neboli rozdílu mezi konečným a počátečním stavem, se nepřesnosti zavedené použitím tohoto modelu při výpočtu změny částečně ruší [3,14,15,17].



Obrázek 3 Mřížkový model a) směsi dvou nízkomolekulárních látek, b) směs polymeru.

(17)

Zobrazené uzly mřížky jsou obsazeny buď molekulami rozpouštědla, nebo segmenty makromolekul (Obrázek 3). V prvním případě a) se jedná o směs složenou ze dvou nízkomolekulárních látek, kdy první složka představuje prázdné kroužky a složka druhá kroužky plné. V případě druhém b) se jedná o polymerní směs, která je zobrazena pomocí plných kroužků spojených do řetězce, prázdnými spojenými kroužky je vyobrazeno rozpouštědlo [3,14,15,17–19].

4.1 Entropie míšení

Pokud se při vzniku směsi z čistých složek nemění celková energie mezimolekulárního působení tzv. *kohezní energie*, tak bývá taková směs označována jako *atermální*. Tento stav se projeví nulovou entalpií míšení:

$$\Delta H_M = 0 \quad (2)$$

Ze vztahu (2) je patrné, že dochází pouze ke změně entropie. K jejímu výpočtu slouží *Bolzmannova rovnice*:

$$S = k_B \cdot W \quad (3)$$

kde W označuje počet mikrostavů, které odpovídá danému makrostavu systému a k_B představuje Boltzmannovu konstantu [4,13].

Počet mikrostavů W lze vypočítat z výše zobrazeného mřížkového modelu pro dvě nízkomolekulární látky (Obrázek 3b). Tento počet mikrostavů je určen počtem možných způsobů usazení na mřížku molekulami složky 1 (N_1) a molekulami složky 2 na (N_2), jestliže se v mřížce nachází počet neobsazených míst ($N = N_1 + N_2$) [3,17].

Počet mikrostavů, neboli způsobů jak N prvky rozdělit do dvou skupin, ze kterých jedna obsahuje N_1 prvků a druhá N_2 , lze vypočítat pomocí vzorce:

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!} \quad (4)$$

Pokud dojde k míšení polymeru s nízkomolekulární látkou, dojde k pomyslnému rozdělení řetězce na segmenty mající stejnou velikost, stejně tak jako molekuly nízkomolekulární látky. V porovnání s míšením nízkomolekulárních látek zde existuje menší počet mikrostavů, ve kterých se může systém nacházet. Kombinatorickou entropii míšení polymeru s nízkomolekulární látkou lze vyjádřit zjednodušenou rovnicí:

$$\Delta S_M = -k_B \cdot (N_1 \cdot \ln \varphi_1 + N_2 \cdot \ln \varphi_2) \quad (5)$$

$$\Delta S_M = -R \cdot (n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2) \quad (6)$$

kde n_1 a n_2 značí látková množství látek, φ_1 a φ_2 představují objemové zlomky nízkomolekulární látky (rozpouštědlo) a polymeru, které splňují podmínku ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$).

Při stanoveném n_1 a φ_2 dochází ke klesání členu $(-R \cdot n_2 \cdot \ln\varphi_2)$, s nárůstem molekulové hmotnosti polymeru klesá i směšovací energie. Mísením dvou polymerů je entropický nárůst malý, a proto u vysokých hodnot molárních hmotností se kombinatorická entropie přibližuje nule.

Kombinatorická entropie slouží jako ukazatel možností rozmístění molekul v polymerní směsi. Mísením složek dochází k nárůstu kombinatorické entropie a dá se považovat za samovolné, pokud se ke změně Gibbsovy energie nepřipojí žádný jiný příspěvek [3,17–19].

4.2 Entalpie míšení

Proces míšení je většinou provázen změnou kohezních energií, což má za následek změnu entalpie a výměnu tepla s okolním prostředím.

Proto pro entalpii platí vztah:

$$\Delta H_M = R \cdot T \cdot \chi \cdot n_1 \cdot \varphi_2 \quad (7)$$

kde χ značí tzv. *interakční parametr* molekuly v mřížce a lze ho definovat jako:

$$\chi = \frac{z \cdot \Delta \varepsilon}{2 \cdot k_B \cdot T} \quad (8)$$

kde z znázorňuje koordinační číslo mřížky a $\Delta \varepsilon$ je změna energie kontaktu mezi dvěma složkami [17].

Ve vztahu (5) součin $(R \cdot T \cdot \chi)$ udává interakční entalpii jednoho molu složky 1 tehdy, jestliže by každá molekula zmíněné složky byla plně obstoupena segmenty polymeru.

Mimo energetický člen obsahuje interakční parametr také člen entropický. Pokud dojde ke spojení vztahů (1), (7) a (8) získá se tím *Floryho-Hugginsova rovnice*, vyjadřující změnu Gibbsovy směšovací energie [3,14,18,19].:

$$\Delta G_M = R \cdot T \cdot (n_1 \cdot \ln\varphi_1 + n_2 \cdot \ln\varphi_2 + \chi \cdot n_1 \cdot \varphi_2) \quad (9)$$

V mřížce molekuly udává interakční parametr jakost daného rozpouštědla pro polymer. Jako dobré rozpouštědlo se jeví takové, které má interakční parametr $\chi \leq 0,35$. Pokud je hodnota parametru přesazena nebo rovna 0,5, pak se jedná o rozpouštědlo špatné [3,14,15,17,19].

5 ADITIVA DO POLYMERNÍCH SMĚSÍ

Pro odstranění nedostatků či zlepšení zpracovatelnosti jsou do polymerů přidávána aditiva. Mezi nejčastější nedostatky řadíme například malou odolnost vůči degradaci, proto je nutný přídavek tepelných a světelných stabilizátorů, antiozonantů případně antioxidantů. Mezi další vady patří hořlavost, malá tvrdost za tepla, nízká houževnatost a tvrdost, vznik elektrostatického náboje, omezená odolnost chemikáliím [2,12,20].

Dle účinku může dojít k dělení aditiv na přísady, které upravují fyzikální vlastnosti plastů anebo jako přísady mající ochranný účinek proti degradaci.

Na tyto přísady jsou kladeny určité požadavky, které musí splňovat jako např.:

- zajištění stability plastu při provozních podmínkách,
- dostatečná účinnost,
- žádné nežádoucí účinky na vlastnosti polymeru [2,20].

Dochází zde i k dělení aditiv podle toho, jaký od nich čekáme výsledný požadovaný efekt:

- aditiva ovlivňující fyzikální vlastnosti – plniva, vyztužovadla, nadouvadla, pigmenty a barviva, opticky zjasňující látky
- zpracovatelské přísady – maziva, plastikační činidla, separační činidla, tepelné stabilizátory, změkčovadla
- antidegradanty – světelné stabilizátory, antiozonanty, antioxidanty
- síťovací prostředky – síťovací činidla, aktivátory a urychlovače síťování
- zvláštní přísady – adhezní prostředky, retardéry hoření, paliva, výbušniny, antistatické prostředky [2].

5.1 Kompatibilizace směsí

Ve směsi, která je tvořena dvěma nebo více polymery patří k nejdůležitějším přísadám tzv. kompatibilizátory, které přímo ovlivňují zpracovatelnost a vlastnosti právě zmíněných systémů [2,18].

Pokud je polymerní směs termodynamicky nemísitelná, dochází k jejímu rozdělení na dvě nebo více fází, což následně vede ke špatným praktickým vlastnostem. V těchto případech platí předpoklad, že buď není optimální velikost dispergovaných domén, nebo nemísitelnost

obou fází způsobuje slabá rozhraní, což následně vede k snadnému selhání směsi při namáhání [18,22].

K přípravě směsí polymerů s přínosnými vlastnostmi nestačí pouhé míchaní. Tento zmíněný problém se nejčastěji řeší tím způsobem, že se do směsi přidá třetí složka, a to právě kompatibilizátor. Ten má možnost migrace do fázového rozhraní, kde redukuje rozměry dispergovaných fází a tím ustaluje strukturu směsi. V některých vzácných případech vytváří kompatibilizátor termodynamickou mísitelnost. Ovšem ve většině případů působí jednoduše jako aktivní látka ke snížení velikosti domény nebo jako adhezivum pro posílení rozhraní mezi dvěma nemísitelnými polymerními fázemi. Úspěch je posuzován dle zlepšení různých praktických vlastností. Mezi nejpoužívanější kompatibilizátory řadíme blokové nebo roubované kopolymery [2,12,22].

Kompatibilizátory jsou makromolekulární látky, které plní požadovaný záměr v heterogenní směsi polymerů. Jejich řetězce mají zpravidla objemnou strukturu, kdy jedna část je mísitelná s jedním a druhá část s druhým komponentem polymerní směsi. Následkem toho vznikají tzv. blokové struktury, které mohou být přidávány do nemísitelných polymerních směsí. Eventuálně je jejich vznik možný *in-situ* přímo během procesu míšení. Efektivita kompatibilizátorů je podmíněna jejich koncentrací ve směsi, jejich strukturou a hmotnostním poměru [12, 18].

Uplatňují se dvě metody kompatibilizace, a to:

- aditivní (předem připravené blokové nebo roubované kopolymery přidávány do směsi),
- reakční (reaktivní polymer vytvářející svou reakcí s funkčními skupinami požadovaný kopolymer v mezifázi) [2,12].

Pokud dojde ke srovnání aditivní a reaktivní kompatibilizace, tak u reaktivní kompatibilizace není stupeň optimalizace tak velký, proto je potřeba většího množství kompatibilizátoru [12].

Využívá se také reakce směsi, která má za cíl vznik *in-situ* kopolymerů nebo interagujících polymerů. Ostatní způsoby zahrnují využití modifikace homopolymerů (např. spojením skupin s vodíkovými vazbami, iontovými skupinami atd.) nebo sesíťování složek směsi [18].

5.1.1 Aditivní kompatibilizace

Aditivní (fyzikální) kompatibilizace funguje na principu adice roubovaného nebo blokového kopolymeru s bloky nemísitelnými se složkami polymerní směsi. Kopolymer zde hraje roli povrchově aktivní látky snižující mezifázové napětí složek [14].

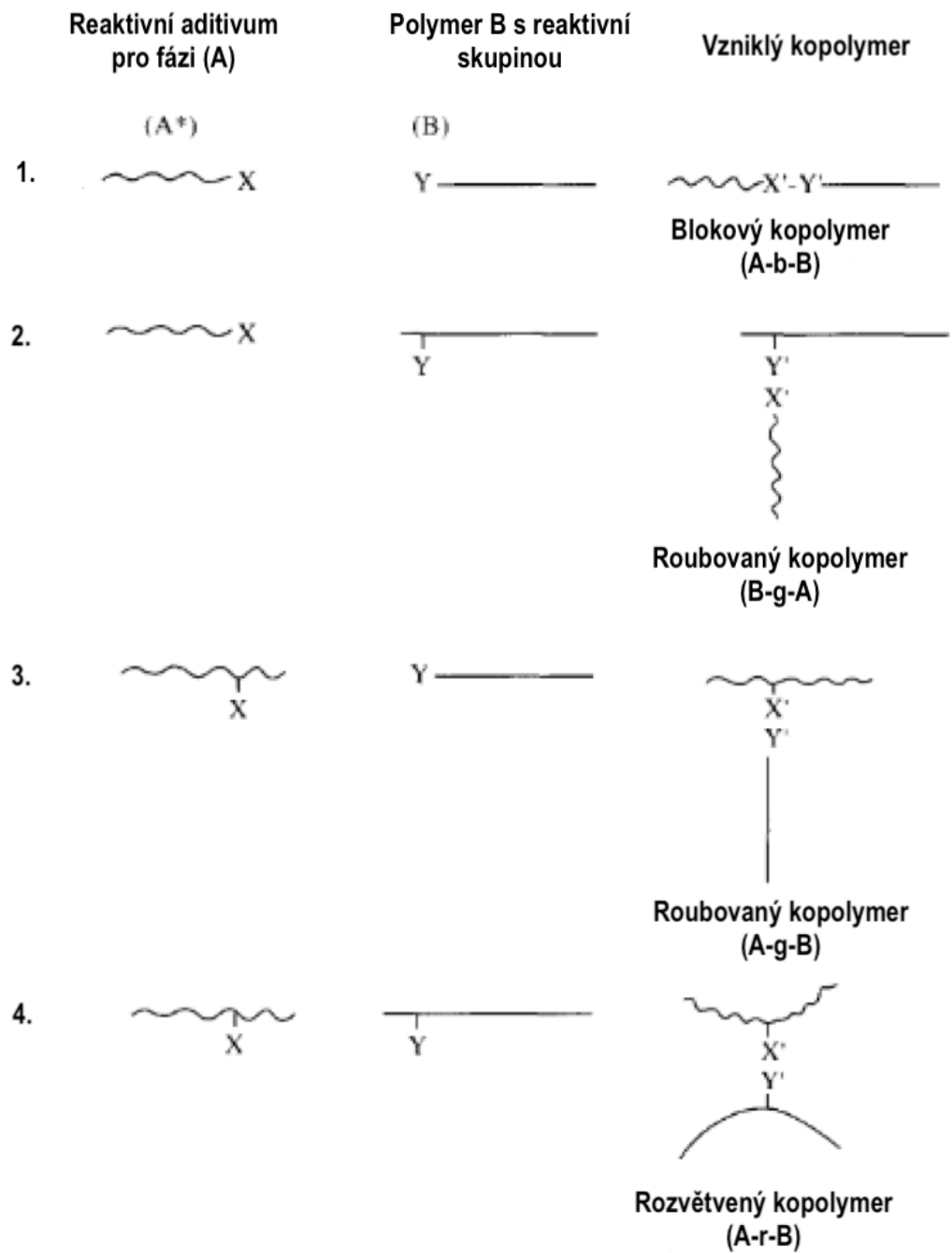
5.1.2 Reakční kompatibilizace

Koncept reakční kompatibilizace zahrnuje zavedení reaktivního polymeru, který je mísitelný s jednou složkou směsi a schopný reagovat s druhou polymerní složkou [7].

Výsledný blokový nebo roubovaný kopolymer se uplatňuje na mezifázovém rozhraní, kde snižuje mezifázové napětí, což vede ke zlepšené disperzi, zmenšení velikosti domény a zlepšeným mechanickým vlastnostem binární směsi [7].

Předpřipravené kopolymery u aditivní kompatibilizace mají v porovnání s taveninou reaktivního polymeru vyšší viskozitu. Oproti aditivní kompatibilizaci je možné u reakční kompatibilizace docílit vzniku kopolymeru na cílených místech mezifázového rozhraní. Touto metodou se také sníží pravděpodobnost přesáhnutí kritické koncentrace micel, které vznikají po přidání kopolymerů nebo při jejich smíchání [4,12].

Na Obrázku 3 jsou uvedeny typy výchozích složek a kopolymery vznikající během reakční kompatibilizace.



Obrázek 4 Výchozích složky a kopolymery vznikající reakční kompatibilizací (23)

6 VLASTNOSTI POLYOLEFINOVÝCH SMĚSÍ

Vlastnosti směsí jsou závislé na složení a fázové struktuře. U většiny polymerních směsí je fázová struktura nerovnovážná a k její fixaci dochází přecházením složek do skelného nebo krystalického stavu. Je podmíněna zpracováním a přípravou [1,3,24].

6.1 Mechanické vlastnosti

Výrobní technologie míchání směsí je navržena tak, aby došlo ke zlepšení vlastností polymerů, a to především v rámci jejich rázové houževnatosti. Do tohoto procesu se později zařadila i samotná kompatibilizace.

Existují dva typy důležitých mechanických chování, a to:

- při malých deformacích (tah, ohyb anebo tlak),
- při rázech.

V obou případech dochází k ovlivnění mechanického chování kompatibilizátory. Ovšem zvolení nevhodné kompatibilizace může vyvolat malou soudržnost mezi doménami. Důsledky špatné kompatibilizace se mohou projevit např. u tahových zkoušek, kdy nastane snížení prodloužení při přetržení či zmenšení nejvyšší možné síly [1,3,23].

6.2 Příprava směsí polymerů

Jelikož je většina polymerních párů nemísitelná, netvoří se jejich směsí samovolně. Jak již bylo zmíněno, tak fázová struktura směsí není rovnovážná a je závislá na postupu přípravy. Pro přípravu polymerních směsí se využívá pěti metod:

1. míchání v tavenině,
2. mícháním prášků,
3. míchání v roztoku,
4. míchání latexů,
5. částečná roubovací nebo bloková kopolymerace [4,24].

6.2.1 Míchání polymerních směsí

Při míchání směsí dochází k rovnoměrnému rozptýlení přísad v základním zpracovávaném polymeru. Pro nejdokonalejší míchání je použito velkých smykových sil. Jestliže se jedná o tuhé těleso a míchání probíhá v malém objemu, nedochází ke vzniku mrtvých míst v míchacích prostorech. Jedná se o místa s nízkou účinností míchacího procesu [2,4,20].

Míchání v tavenině

Míchání taveniny je v praxi nejrozšířenější metodou přípravy polymerní směsi. Složky směsi (v tavenině) se mísí ve vytlačovacích strojích či násadových hnětačích [4].

Předností této metody je schopnost dobře vymezit složky směsi spolu s univerzalitou míchacích zařízení, jež mohou být použity pro rozsáhlou řadu systémů. Ke zpracování a tavení se využívá zařízení zahrnující extrudéry a zařízení pro regulaci teploty. Extrudéry zprostředkovávají dokonalé rozmělnění vstupních surovin a tím zajišťují jednotnost směsi. Teplota se reguluje tak, aby došlo k roztavení všech přidaných materiálů [4,24].

Vlastnosti finální směsi jsou ovlivněny jednak složením, ale i podmínkami procesu (doba míchání, provozní teplota a tlak). Mezi hlavní nedostatky této metody patří vysoká energetická náročnost a možnost nežádoucích chemických změn, např. štěpení a síťování řetězců u komponentů směsi [4,24].

Míchání v roztoku

Dalším způsobem přípravy je míchání směsí v roztoku. Tato metoda je využívána převážně při laboratorní přípravě polymerních směsí. Složky směsi se rozpustí ve zvoleném rozpouštědle a následně se intenzivně míchají. Následuje oddělení směsi srážením nebo odpařením rozpouštědla. Vzniklá fázová struktura směsi je ovlivněna složením směsi, typem rozpouštědla a parametry interakcí složek směsi. Je však nutné najít vhodné rozpouštědlo, které bude společné pro všechny složky směsi. Průmyslově nachází uplatnění při zpracovávání tenkých membrán, nátěrových hmot nebo povrchových hmot [4,24].

Míchání latexů

Míchání latexů umožňuje dosažení heterogenity směsí v řádech desítek mikrometrů, a to bez nutnosti spotřeby velké energie a organických rozpouštědel. Jako výhodný se jeví i po započtení energie, která je potřebná pro separaci vody a při nutnosti dosažení jemnější

struktury mícháním taveniny. Rozšíření této metody v průmyslové praxi je však omezeno nedostupností syntetických polymerů v podobě latexu [4,24].

Částečná roubovací nebo bloková kopolymerace

Primárními produkty této metody kopolymerace jsou homopolymery. Vzniká však také určité množství kopolymerů, dostačující pro dosažení dobré přilnavosti (adheze) mezi nemísitelnými fázemi.

Výhodou této metody je příprava materiálu s lepšími vlastnostmi než u materiálu vytvořeného pomocí mísení homopolymerů v tavenině. Avšak i tato metoda má své nevýhody, mezi které patří především vysoké náklady na samotné spuštění výroby v porovnání např. s mícháním v tavenině [4].

6.2.2 Granulace polymerních směsí

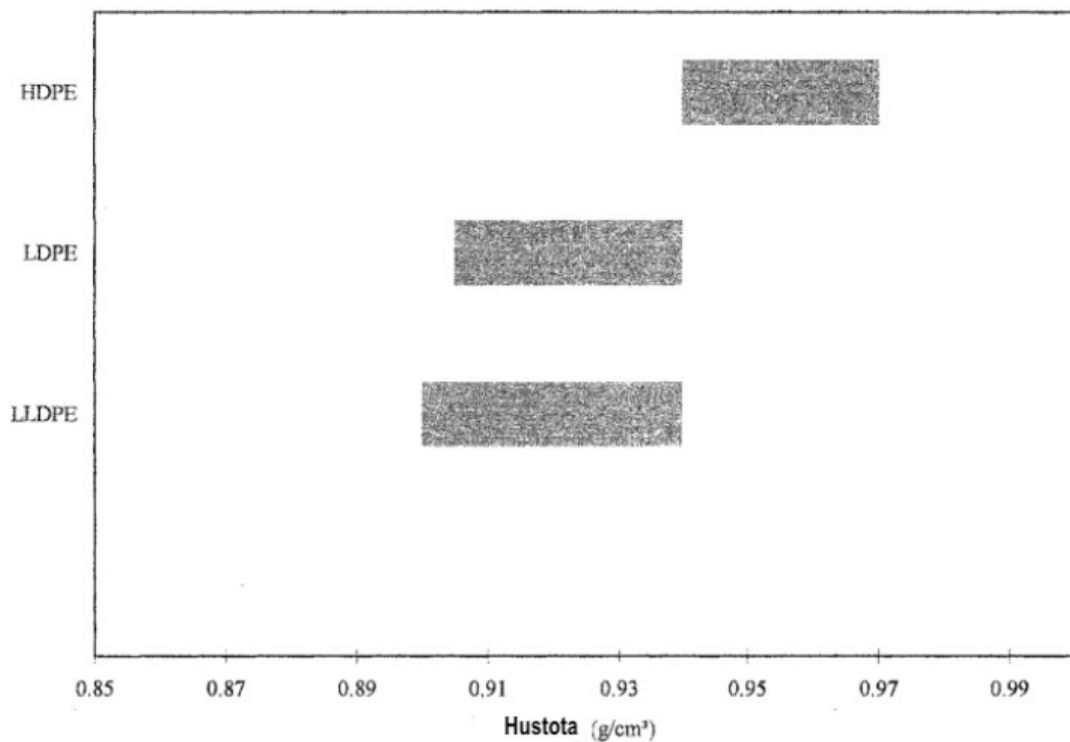
Příprava polymerních směsí (především termoplastických) obvykle končí granulací. Tímto procesem dochází k přeměně směsi polymeru na granulát. Jedná se o granule, které jsou obvykle oblé či hranaté mající velikost v řádech milimetrů. Granulační zařízení pracují na principu vytlačování materiálů v podobě struny a následného sekání na kousky o stejné velikosti [12].

7 VYBRANÉ SMĚSI POLYETYLENU

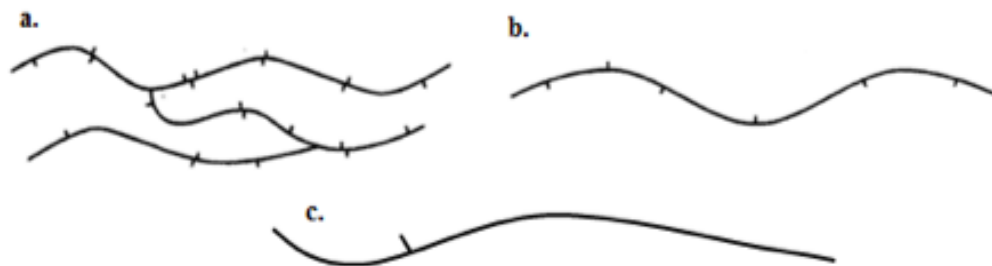
Hlavním představitelem polyolefinů je polyetylen (PE), který se celosvětově řadí mezi nejvíce využívaný termoplast [7].

Vstupní surovinou pro výrobu jakéhokoliv typu polyetylenu je etylen, C_2H_4 . Za normálních podmínek se jedná o bezbarvý, lehce nasládlé páchnoucí plyn. Pro samotnou výrobu etylenu je nejdůležitějším zdrojem ropa, mezi dalšími zdroji jsou zemní plyn a uhlí [5,8].

Je známo několik typů polyetylenů lišící se např. rozvětvením makromolekul. Mezi nejpoužívanější PE patří: lineární vysoko-hustotní polyetylen (HDPE), rozvětvený nízko-hustotní polyetylen (LDPE), lineární nízko-hustotní polyetylen (LLDPE). Na Obrázku 5 lze porovnat jejich hustoty. Jejich struktura je zobrazena na Obrázku 6 [25].



Obrázek 5 Rozmezí hustot u jednotlivých typů PE (7)



Obrázek 6 Struktura druhů PE a) LDPE, b) LLDPE, c) HDPE (7)

Polyetylen je semikrystalický, nepolární termoplast, který při běžných teplotách odolává vodě, polárním rozpouštědlům, neoxidujícím chemikáliím (kyseliny, zásady a soli jejich roztoků). Za předpokladu normálních podmínek se jedná o bílý a v tenké vrstvě průhledný materiál. Jeho průhlednost roste s rozvětvením molekul a jejich molekulovou hmotností [5,6].

Pro polyetyleny je typické měknutí při zahřívání, kdy následně dochází k přechodu do plastického stavu, při kterém je možné tváření. Nad teplotou tání při zahřívání přechází PE volně do oblasti taveniny, avšak pomocí zpětného ochlazení pod tuto teplotu přechází opět do stavu tuhého. Nedochozí u něj však k žádným chemickým reakcím při procesu zahřívání [7].

V polyetyleny se nenachází žádné silné intermolekulární síly. Veškerá pevnost je způsobena skutečností, že v důsledku krystalizace dochází k velmi blízkému molekulárnímu shlukování [26].

Nejběžnější použití nachází PE jako obalový materiál, dále také při výrobě spotřebního zboží a pro technické výrobky, jako např. trubky, izolační pláště kabelů, folie, tašky, pytle. Ohebná víka (LDPE), kanystry, nádržky na brzdovou kapalinu nebo na tekutinu pro ostříkovače do aut (HDPE), nádrže na dešťovou vodu z (LLDPE). Na Obrázku 7 jsou zobrazeny příklady zmíněných aplikací [27].



Obrázek 7 Příklady výrobků z různých typů polyetylenů (6)

7.1 Směs LDPE/HDPE

Bylo provedeno velké množství studií zabývajících se mísením polyetylenů [28–30], např. byly zkoumány mechanické vlastnosti směsi HDPE spolu s LDPE. Pomocí techniky míchání v tavenině v extrudéru (podmínky 200 °C a 90 ot./min) byly připraveny čtyři směsi HDPE/LDPE s různým poměrem složení (80/20, 60/40, 40/60 a 20/80) (Tabulka 1).

Vzorek	% HDPE	% LDPE
HDPE	100	0
SMĚS 1	80	20
SMĚS 2	60	40
SMĚS 3	40	60
SMĚS 4	20	80
LDPE	0	100

Tabulka 1 Poměry složení směsi HDPE/LDPE (28)

Pro možnost posouzení chování těchto směsí byly provedeny charakterizační testy, včetně zkoušek pevnosti v tahu, rázové houževnatosti a tvrdosti. Mechanické vlastnosti se mění dle obsahu LDPE. Směsi bohaté na LDPE vykazují nižší pevnost a tvrdost, ale zároveň i vyšší prodloužení, rázovou houževnatost, tažnost a houževnatost než směsi bohaté na HDPE. Směs v poměrném zastoupení 40 % HDPE a 60 % LDPE vykazuje v porovnání s ostatními celkově lepší mechanické vlastnosti [28,29].

Směs	Pevnost v tahu [MPa]	Tažnost [%]	Rázová houževnatost [KJ/m ²]	Tvrдость	Tuhost [MPa]
HDPE	27,93	213,1	247,2	91	1,89
SMĚS 1	16,37	214,3	461,1	85	1,22
SMĚS 2	15,01	219,7	1314	83,3	1,29
SMĚS 3	16,04	263,0	1421	81,9	1,92
SMĚS 4	14,09	314,5	1264	80	2,47
LDPE	9,93	349,0	1134	72	6,06

Tabulka 2 Mechanické vlastnosti HDPE, LDPE a jejich směsí (28)

Výsledky v Tabulce 2 ukazují, že by směsi mohly nést zatížení 14–16 MPa s tažností v rozmezí od 214–315 %. Lze také poznamenat, že směs 1 vydržela největší zatížení ve srovnání s ostatními směsmi. Je zde také viditelné, že čisté HDPE má vyšší hodnotu pevnosti v tahu než čisté LDPE [28].

Tahové vlastnosti jsou závislé na schopnosti polymeru krystalizovat. Polymerní řetězce v HDPE jsou lineární, se skládají blíže k sobě, což vede k větším mezimolekulárním silám a struktuře s vyšší krystalinitou. Na rozdíl od toho jsou molekulární řetězce v LDPE rozvětvené, tudíž jsou od sebe vzdálenější, což způsobuje nižší stupeň krystalinity a nižší vazebné síly mezi řetězci, což vede k nižší pevnosti [28,30].

Při zvýšení obsahu LDPE je prokázáno významné snížení pevnosti v tahu. To by mohlo být způsobeno snížením krystalinity, ke kterému dochází přidáním LDPE. Podobných výsledků bylo dosaženo i v dalších studiích. Přidání LDPE by mohlo způsobovat snížení velikosti krystalitů obou homopolymerů ve směsích HDPE s LDPE [28].

V Tabulce 2 jsou také uvedeny hodnoty tažnosti (prodloužení při přetržení) pro HDPE, LDPE a jejich směsi. Ve srovnání s HDPE má LDPE velmi vysokou tažnost. To by mohlo být přičítáno rozdílu krystalinity mezi těmito dvěma polymery, jak již bylo zmíněno dříve. To značí fakt, že rychlost deformace se mění dle obsahu LDPE, tzn. čím vyšší je obsah LDPE, tím vyšší je rychlost deformace [28].

Z Tabulky 2 bylo také dále zjištěno, že rázová houževnatost roste se zvyšováním obsahu LDPE. Směs 3 má nejvyšší hodnotu rázové houževnatosti (1421 kJ/m^2). I v případě směsí 2 a 4 byly hodnoty rázové houževnatosti (1314 a 1264 kJ/m^2) vyšší než u čistých polymerů. Na druhé straně, nejnižší hodnota rázové houževnatosti byla získána pro směs 1 ($461,16 \text{ kJ/m}^2$) [28].

V Tabulce 2 se nachází i hodnoty tvrdosti, což je odolnost materiálu vůči deformaci. Je z ní patrné, že nejvyšší hodnota tvrdosti byla zaznamenána pro čisté HDPE a nejnižší pro čisté LDPE. Je to proto, že HDPE má vyšší obsah krystalinity než LDPE. Hodnoty tvrdosti se zmenšovaly v důsledku zvyšujícího se obsahu LDPE [28].

Lze říci, že zvyšování obsahu LDPE ve směsích s HDPE způsobilo změnu v chování těchto směsí. Mechanické vlastnosti se měnily podle obsahu LDPE ve směsi. Směsi s vyšším obsahem LDPE (80-60 %) vykazovaly nižší pevnost a tvrdost, ale také vyšší tažnost a rázovou houževnatost než směsi s vyšším obsahem HDPE. Směs tvořená 40 % HDPE a 60 % LDPE vykazovala lepší mechanické vlastnosti než čisté polymery a jiné směsi [28,30].

7.2 Směs LDPE/LLDPE

Jedná se o nejdůležitější směs polyolefinů, a to z hlediska její celkové spotřeby. Pro zlepšení zpracovatelnosti LLDPE se tvoří směs obsahující LDPE. Tyto směsi mají široké uplatnění v obalových aplikacích [31,32].

Termoreologické vlastnosti a zpracování jsou ovlivněny molekulárními parametry, které zahrnují:

- a) větvení dlouhého řetězce (počet dlouhých větví obsahující více než 13 atomů uhlíku),
- b) kompoziční distribuce (počet a délka větví dlouhého řetězce pro danou makromolekulu nebo množství a typ komonomeru v případě LLDPE – např. hexenový komonomer způsobuje nemísitelnost, zatímco oktenový komonomer mísitelnost podporuje),
- c) molekulová hmotnost – LLDPE s nízkou molekulovou hmotností podporuje mísitelnost lépe než LLDPE mající vysokou molekulovou hmotnost,
- d) distribuce molekulové hmotnosti [31].

Oba polymery jsou vzájemně nemísitelné a každý vykazuje svou teplotu tání. Mísitelnost nastává, vyskytuje-li se malý obsah LDPE ve směsi. Ke vzniku fázového rozhraní dochází

v případě zvyšující se teploty a obsahu LDPE. LLDPE způsobuje krystalinitu a zákal, což se řeší přidáním vyššího množství LDPE, který zvyšuje průhlednost směsi [31,32].

Přidáním 20 % LDPE k LLDPE se docílí zvýšené pevnosti taveniny ve vyfukované folii a také zlepšení prodloužení toku taveniny pro vyfukování filmů a povrchové úpravě drátů. Stabilizuje se tím i tvorba vznikajících bublin v lehčených strukturách. Ve srovnání s malým přídavkem LLDPE k LDPE, jež způsobuje zlepšení lesku i zákalu, zvýšení plastičnosti a elasticity výsledné folie. Nejběžnějším poměrem pro výrobu folií je 10–50 % LDPE k LLDPE [31,32].

7.3 Směsi PE/PP

Polypropylen (PP) patří stejně jako polyetylen k nejpoužívanějším polyolefinům. Má dobré mechanické vlastnosti, výbornou tepelnou odolnost a je plně recyklovatelný. Jeho největší nevýhodou je však nízká rázová pevnost, kterou lze zlepšit zpevňovacími modifikacemi. Pro toto zpevnění se jako modifikátory používají další termoplasty nebo elastomery, čímž se docílí zvýšení houževnatosti PP [33–35].

Polyetylen se ve směsích používá pro snížení celkové krystalinity směsi, modifikaci fyzikálního a mechanického chování polypropylenem (PP). Naopak přidáním PP do PE zlepšuje odolnost PE proti trhlinám vlivem okolí. Používají se následující typy PE: nízko-hustotní polyetylen, vysoko-hustotní polyetylen, lineární nízko-hustotní polyetylen, velmi nízko-hustotní polyetylen (VLDPE) [33–35].

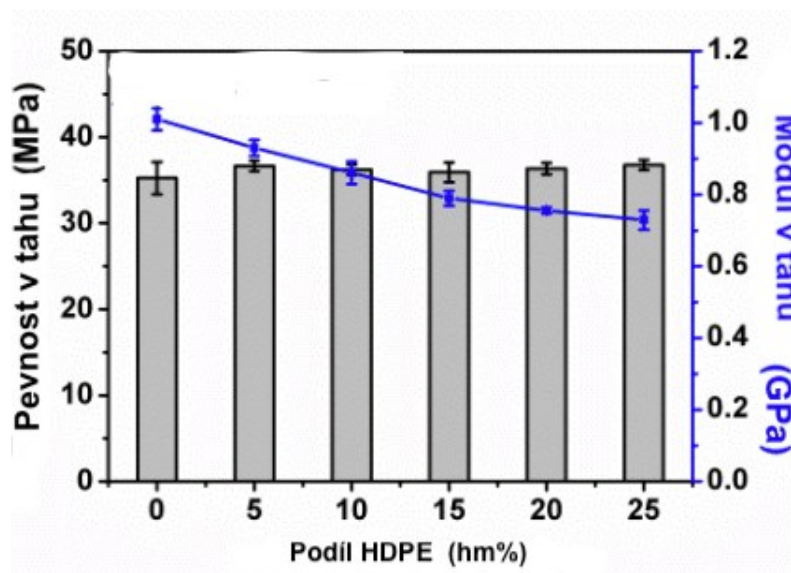
Směsi tvořené PP a PE jsou nemísitelné a jejich vlastnosti jsou částečně ovlivněny strukturou směsi vytvořené během zpracování. Dvojice polymerů PE a PP má tendenci rozdělovat se na dvě kapalně fáze. Avšak i navzdory těmto faktům je možné zpracovávat směsi PE/PP s vysokou rázovou pevností [33–35].

7.3.1 Směs HDPE/PP

Byly provedeny studie [34–36], které srovnávaly mechanické vlastnosti HDPE spolu s PP (HDPE/PP) a také směsi LDPE s PP (LDPE/PP).

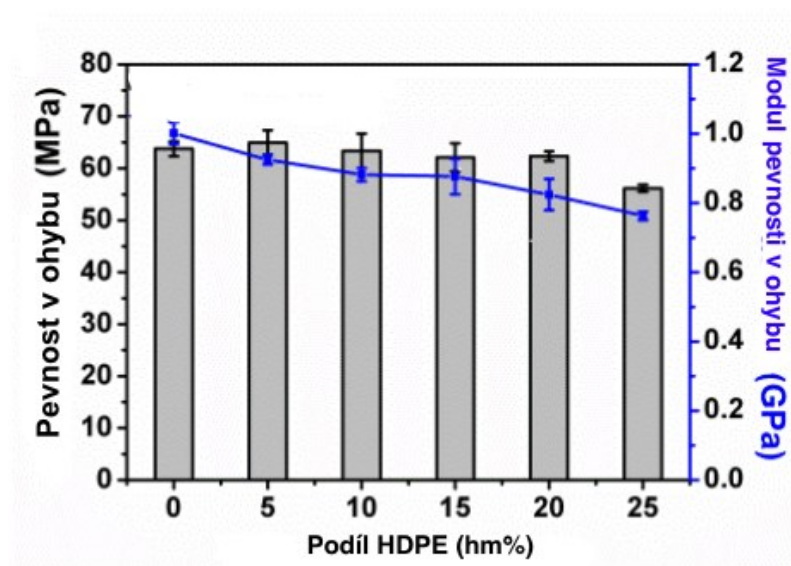
Při výrobě polyolefinové směsi tvořené z HDPE a PP se používá teplo, elektronové paprsky nebo dikumyl–peroxid. Tyto faktory způsobují sesítování PE a degradaci PP. Z toho vyplývá, že pevnost a tepelná odolnost závisí na obsahu PE [16].

Směsi tvořené z PP a PE jsou nemísitelné jak v amorfní, tak i v krystalické fázi. Smícháním HDPE s PP se docílí zlepšení mechanických vlastností jako je např. zlepšení modulu nebo meze pevnosti v tahu. Avšak toto použití HDPE vyžaduje přítomnost kompatibilizátoru např. 5% etylen-propylenové pryže (EPM) [16].



Obrázek 8 Tahové vlastnosti směsi PP/HDPE (36)

Obrázek 8 ukazuje, že pevnost PP v tahu je 35 MPa a pevnost v tahu směsi s 25 hm% HDPE je též 35 MPa. Výsledek tedy značí, že nedošlo k žádnému ovlivnění po přidání HDPE [36].

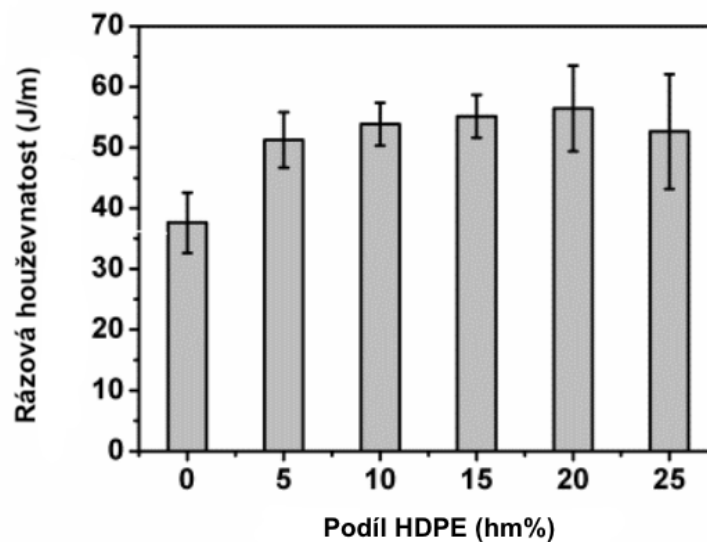


Obrázek 9 Flexibilní vlastnosti PP/HDPE směsi (36)

V Obrázku 9 je možné vidět, že pevnost v ohybu samostatného PP je 63 MPa a pevnost směsi PP/HDPE s 20 hm% HDPE je 60 MPa. Pokud je podíl zastoupení HDPE zvýšen na

25 hm%, ohybová pevnost klesá. Tento výsledek je způsoben měkkostí a houževnatostí HDPE, jež ovlivňují pevnost PP matric v ohybu [36].

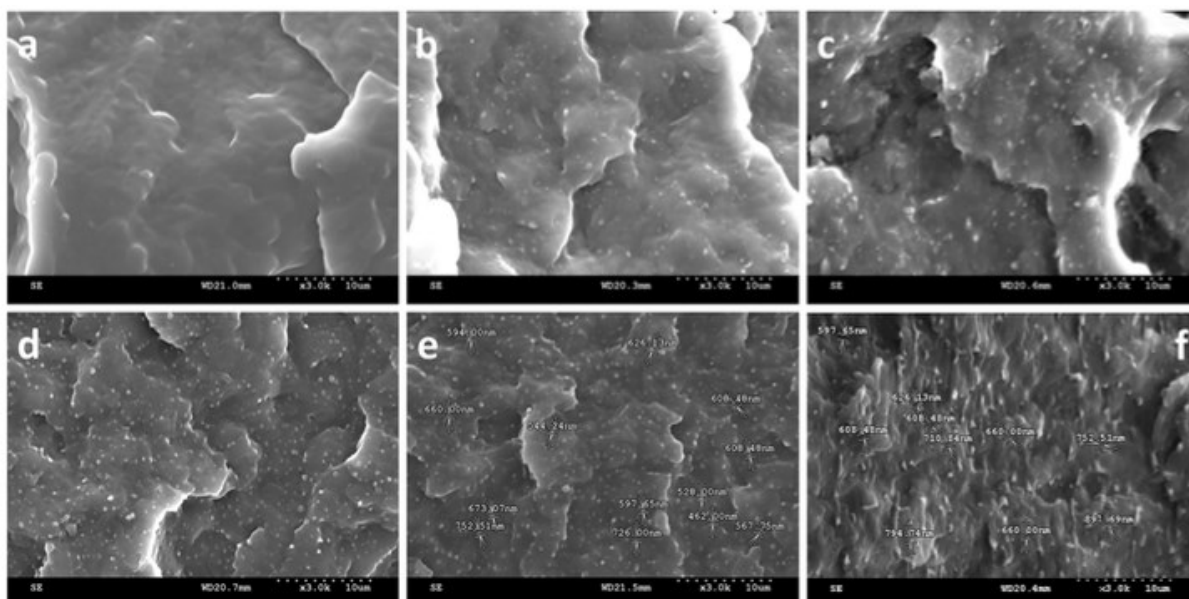
Obrázek 8 a Obrázek 9 ukazuje, že vysoký obsah HDPE způsobuje snížení modulu v tahu a modulu pružnosti v ohybu, což je připisováno dvěma důvodům. Jedním z nich je fázová separace HDPE, jež vede ke vzniku částic sloužících jako nukleační činidlo pro PP. Dalším důvodem je nižší modul pevnosti v tahu a modul pružnosti v ohybu HDPE ve srovnání s PP [36].



Obrázek 10 Rázová houževnatost PP/HDPE směsi (36)

Rázová houževnatost se řadí mezi rozhodující faktory při výběru materiálu, jelikož nárazová zkouška měří schopnost polymeru vydržet zatížení způsobené nárazem objektu vysokou rychlostí. Jedná se tedy o míru energie potřebné k šíření trhliny vzorkem [36].

Obrázek 10 ukazuje, že rázová houževnatost PP matrice bez přídavku HDPE je 38 J/m a v kombinaci s 20 hm% HDPE dochází k jejímu navýšení na 56 J/m. Dochází zde k distribuci částic HDPE v PP maticích (Obrázek 11). Tyto částice začnou v důsledku rázové síly vykazovat plastickou deformaci (aby rozptýlily rázovou energii), čímž se posílí rázová houževnatost směsi. Z Obrázku 10 vyplývá, že rázová houževnatost materiálu se zvyšuje v důsledku obsahu HDPE [36].



Obrázek 11 Snímky ze snímací elektronové mikroskopie (SEM) a) matrice PP a PP/HDPE směs s b) 5 hm% c) 10 hm% d) 15 hm% e) 20 hm% f) 25 hm% HDPE (36).

8 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo vypracovat rešerši zabývající se problematikou polyolefinových směsí, jejich charakterizací, vlastnostmi a přípravou.

Polyolefinové směsi, které jsou významné v rámci možnosti modifikace mechanických, fyzikálních nebo chemických vlastností jsou tvořeny ze synteticky vyráběných polyolefinů, jež se díky své cenové dostupnosti řadí mezi nejvíce průmyslově zpracovávané polymery. Hlavními představiteli jsou etylen, propylen, buten-1 a 4-methyl-1-penten, což jsou homopolymery tvořené z olefinových monomerů.

Výroba polymerních směsí může být komplikovaná, a to zejména kvůli vzájemné nemísitelnosti polymerních párů. Hlavní předpoklad pro mísitelnost směsí vychází z Gibbsovy rovnice míšení, kde změna Gibbsovy energie musí být záporná. Mísitelnost a fázová separace nejenže značně ovlivňují samotnou přípravu směsí, ale zároveň mají vliv na celkové chování a vlastnosti směsí. Mísitelnost lze také upravit různými přísadami, zejména pak kompatibilizátory. Ty ve směsích slouží jako aktivní látky snižující velikost domén či jako adheziva posilující rozhraní mezi nemísitelnými polymerními fázemi.

Vlastnosti polyolefinových směsí jsou dány především jejich zpracováním a přípravou, jež je založena na jejich vzájemném míchání v různých skupenstvích. Mícháním se docílí rovnoměrného rozptýlení přísad ve zpracovávaném polymeru. Míchání v tavenině je nejpoužívanější, avšak energeticky velmi náročná metoda, která je nejčastěji prováděna ve vytlačovacích strojích. Jako energeticky výhodná se jeví metoda míchání latexů, která je však omezena kvůli nedostatečnému množství polymerů v této formě.

Mezi nejpoužívanější, ale energeticky nejnáročnější metodu patří míchání v tavenině prováděné nejčastěji ve vytlačovacích strojích. Existuje také míchání v roztoku, které se používá pro laboratorní přípravu směsí a dále také míchání latexů, jež je limitováno nedostupností polymerů v této formě. Směsi lze také připravit částečně roubovací nebo blokovou kopolymerací, při které vznikají materiály s lepšími vlastnostmi v porovnání s metodou míchání v tavenině.

Hlavním představitelem polyolefinů je polyetylen, jež se díky své cenové dostupnosti řadí mezi komerčně nejvíce používané polymery. Směsi různých typů polyetylenů jsou velmi žádané. Jejich mechanickými vlastnostmi se zabývalo několik studií [28–36]. Bylo zjištěno, že ve směsi LDPE/HDPE má obsah LDPE vliv na mechanické vlastnosti směsi jako jsou např. nižší pevnost a tvrdost a zároveň vyšší tažnost či rázová houževnatost. Jako nejlepší se

jevila směs obsahující 40 % HDPE a 60 % LDPE. Směsi tvořené z LDPE/LLDPE patří mezi nejpoužívanější. Přídavkem vyššího množství LDPE k LLDPE se dá předejít možnému zákalu směsi, avšak pokud je jeho obsah příliš vysoký, může docházet až k nemísitelnosti směsi. LDPE má také vliv např. i na pevnost taveniny a stabilizuje vznik bublin u lehčených struktur. Směsi tvořené z PP a PE jsou nemísitelné, tudíž mají tendenci se rozdělovat na dvě fáze. Smícháním HDPE s PP dochází ke zlepšení mechanických vlastností jako např. zlepšení meze pevnosti v tahu. Kvůli přítomnosti HDPE je nutné do směsi přidat kompatibilizátor, např. EPM. Vyšší zastoupení HDPE ve směsi má díky své charakteristické měkkosti a houževnatosti vliv na klesající ohybovou pevnost. Naproti tomu rázová houževnatost se zvyšuje se zvyšujícím se obsahem HDPE [16,28–36].

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] NWABUNMA, D., KYUT, T., *Polyolefin Blends*, Wiley, New Jersey, 2008, ISBN 987-0-471-79058-7.
- [2] ŘEZÁČ, M., *Krystalizace v polymerních směsích*, Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická, Zlín, 2007.
- [3] ZENZINGEROVÁ, S., *Polymerní směsi obsahující polybutylentereftalát (PBT) - reakční směšování*, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická, Zlín, 2019.
- [4] FORTELNÝ, Z., Řízení fázové struktury polymerních směsí: možnosti a problémy, *Chemické listy*, 2013, roč. 107, č. 10, s. 791-797.
- [5] NAVRÁTILOVÁ, J., *Makromolekulární chemie II– přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická, 2019.
- [6] BĚHÁLEK, L., *Termoplasty-základní druhy* [online], Code creator s.r.o., distribuce publi.cz, Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/18.html>
- [7] PEACOCK, A.J., *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*, Marcel Dekker, Inc, New York, 2000, ISBN 978-0-824-79546-7.
- [8] TOMIS, F., *Polyetylén*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 1961.
- [9] CARRAHER, C.H.E., CRAVER, C.D., *Applied Polymer Science: 21st Century: Polyolefins*, Elvise Science, 2000, ISBN 978-0-08-043417-9.
- [10] BORISV., *Flory Theory*. [online]. [cit. 2020-04-10].
Dostupné z: <http://borisv.lk.net/matsc597c-1997/phases/Lecture4/node2.html>
- [11] ROBERSON, L.M., *Polymer Blends: A Comprehensive Review*, Canada, Hanser Garden Publications, USA, 2007. ISBN 978-3-446-22569-5.
- [12] NAVRÁTILOVÁ, Z. *Mikrofibrilárně vyztužené polymerní směsi*, Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická, Zlín. 2007.
- [13] SPASOVOVÁ, M. *Teplotně citlivé funkční molekuly*. Bakalářská práce, Univerzita Karlova, Matematicko-Fyzikální fakulta, Praha, 2017.

- [14] ANDERSEN, B. *Investigations on Environmental Stress Cracking Resistance of LDPE/EVA Blends*, Dizertační práce, Universität Augsburg, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät, Německo, 2004.
- [15] SVOBODA, P., *Polymerní směsi– změna fází*, Teze habilitační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 2007
- [16] VASILE, C., *Handbook Of Polyolefins*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2000, ISBN 0-8247-8603-3.
- [17] POUCHLÝ, J., *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*, 3 vyd., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2008, ISBN 978-80-7080-674-6.
- [18] PETRUŠ, J., *Kompatibilizace směsí termoplastů s PLA*, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno, 2011.
- [19] SIKORA, A., HORÁK, Z., FORTELNÝ I., KOLAŘÍK, I., Polymerní směsi I, Termodynamika, *Plasty a kaučuk*, 2006, roč. 43, č. 1-2, s. 15-18.
- [20] DUCHÁČEK, V., *Polymery-výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 2. vyd., Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 2006, ISBN 80-7080-617-6.
- [21] UTRACKI, L.A., *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, Munich, 1990, Vol. 28. No. 12, pp. 356
- <https://doi.org/10.1002/pol.1990.140281208>
- [22] BHATTACHARYYA, D., FAKIROV, S., *Synthetic Polymer–Polymer Composites: Miscibility and Compatibility in Polymer Blends*, Hanser Publishers, 2012, ISBN 978-1-56990-510-4.
- [23] KONING, C., VAN DUIN, M., PAGNOULLE, CH., JEROME, R., Strategies for compatibilization of polymer blends, *Progress in Polymer Science*, 1998, Vol. 23, No. 4, pp. 707-757.
- [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00054-3)
- [24] KHAN, I., MANISHA, M., MAZUMNDER, M.A.J., *Functional Polymers*, Springer International Publishing, Cham, 2018, ISBN 978-3-319-92067-2.
- [25] MCKEEN, L., *The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers*, 4th ed, Elsevier, 2018, ISBN 978-0-12-814511-1.

- [26] GILBERT, M., *Brydson's Plastics Materials*, 8th ed., Elsevier, Amsterdam, 2017, ISBN 978-0-323-35824-8.
- [27] LEDERER, J., *Makromolekulární chemie-přednášky*, Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta přírodovědecká, 2015.
- [28] ANOUR, S., ABDALAH, K., RABEA, E., SHALH, A., HASSAN, E., The influence of LDPE Content on the Mechanical Properties of HDPE/LDPE Blend, *Res. Dev. Material Sci.*, 2018, Vol. 7, No. 5.
DOI: 10.31031/RDMS.2019.07.00672
- [29] SARKHEL, G., BANERJEE, A., BHATTACHARYA, P., Rheological and mechanical properties of LDPE/HDPE blends, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2006, Vol. 45, No. 6, pp. 713-718.
DOI: 10.1080/03602550600609663.
- [30] MINICK, J., MOET, A., BAER, E., Morphology of HDPE/LDPE blends with different thermal histories, *Polymer*, 1995, Vol. 36, No. 10, pp. 1923-1932.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)91434-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)91434-9).
- [31] HUSSEIN, I.A., MEZGHANI, K., HAMEED, T., ABU SHARK, B.F., Miscibility of hexene-LLDPE and LDPE blends: influence of branch content and composition distribution, *Polymer*, 2003, Vol. 44, No. 16, pp. 4665-4672.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00437-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00437-3)
- [32] DELGADILLO-VELÁZQUEZ, O.S., HATZIKIRIAKOS, G., SENTMANAT, M. Thermorheological properties of LLDPE/LDPE blends, *Rheologica Acta*, 2008, Vol. 47, No. 1, pp. 19-31.
DOI:10.1007/s00397-007-0193-8
- [33] POLÁŠKOVÁ, M., ČERMÁK, R., SEDLÁČEK, T., KALUS, J., OBADAL, M., SAHA, P., Extrusion of Polyethylene/Polypropylene Blends with Microfibrillar-Phase Morphology, *Polymer Composites*, 2010, Vol. 31, No. 8., pp. 1427-1433.
DOI: 10.1002/pc.20928.
- [34] MARTUSCELLI, E., PRACELLA, M., AVELLA, M., GRECO, R., RAGOSTA, R., Properties of Polyethylene-Polypropylene Blends: Crystallization Behaviour. *Die Makromolekulare Chemie*, 1980, Vol.181, No. 4, pp. 957-967.
DOI: 10.1002/macp.1980.021810417.

- [35] SHANKS, R.A., LI J., YU, L., Polypropylene–polyethylene blend morphology controlled by time–temperature–miscibility, *Polymer*, 2000, Vol. 41, No. 6, pp. 2133-2139.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00399-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00399-7)
- [36] SHANKS, J.H., PAN, Y.J., LIU, C.F., HUANG, C.L. Preparation and Compatibility Evaluation of Polypropylene/High Density Polyethylene Polyblends, *Materials*, 2015, Vol. 8, No. 12, pp. 8850-8859.
DOI: 10.3390/ma88125496

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	Polyetylen
PPS	Polyfenylsulfid
PPE	Polyfenylenether
PPO	Polyfenylenoxid
PET	Polyethyltereftalát
PBT	Polybutyltereftalát
PTT	Polytrimethyltereftalát
PEN	Polyetylnaftalát
PS	Polystyren
PVC	Polyvinylchlorid
PMMA	Polymethylmetakrylát
EVA	Etylen vinylacetátový kopolymer
l_{cs}	Spodní kritická rozpouštěcí teplota
u_{cs}	Horní kritická rozpouštěcí teplota
ΔG_M	Gibbsova energie míšení
ΔH_M	Směšovací entalpie
ΔS_M	Směšovací
W	Počet mikrostavů
k_B	Boltzmannova konstanta
χ	Interakční parametr
LDPE	Nízko-hustotní polyetylen
HDPE	Vysoko-hustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízko-hustotní polyetylen
VLDPE	Velmi nízko-hustotní polyetylen
PP	Polypropylen

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Obecný vzorec polyolefinu (5).....	9
Obrázek 2 Fázový diagram závislosti složení polymerní směsi na teplotě (7)	13
Obrázek 3 Mřížkový model (17)	15
Obrázek 4 Výchozí složky a kopolymery vznikající reakční kompatibilizací (23).....	21
Obrázek 5 Rozmezí hustot u jednotlivých typů PE (7).....	25
Obrázek 6 Struktura druhů PE a) LDPE, b) LLDPE, c) HDPE (7).....	26
Obrázek 7 Příklady výrobků z různých typů polyethylenu (6).....	27
Obrázek 8 Tahové vlastnosti směsi PP/HDPE směsi (36).....	31
Obrázek 9 Flexibilní vlastnosti PP/HDPE směsi (36).....	31
Obrázek 10 Rázová houževnatost PP/HDPE směsi (36).....	32
Obrázek 11 Snímky ze snímací elektronové mikroskopie (SEM) a) matrice PP a PP/HDPE směs s b) 5 hm% c) 10 hm% d) 15 hm% e) 20 hm% f) 25 hm% (36)	33

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Poměry složení směsí HDPE/LDPE (28).....	27
Tabulka 2 Mechanické vlastnosti HDPE, LDPE a jejich směsí (28).....	28