

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Václav Dobiáš

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Změkčování polymerů  
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2020/2021

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Václav Dobiáš**  
Osobní číslo: **C18008**  
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**  
Téma práce: **Změkčování polymerů**  
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

### Zásady pro vypracování

1. Z dostupných literárních pramenů vypracujte literární rešerši na téma změkčování polymerů. Charakterizujte základní způsoby změkčování polymerů.
2. V literární rešerši se věnujte také hydroplastifikaci emulzních polymerů.
3. Zabývejte se souvislostí mezi změkčováním, popř. hydroplastifikací polymerů a teplotou skelného přechodu.
4. Získané informace předložte formou bakalářské práce.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jana Machotová, Ph.D.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních  
látek

Datum zadání bakalářské práce: **18. prosince 2020**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**doc. Ing. David Veselý, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Práci s názvem Změkčování polymerů jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 13.6.2021

Václav Dobiáš

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval mojí vedoucí bakalářské práce Ing. Janě Machotové, Ph.D. za ochotu, trpělivost a cenné rady, bez kterých by tato práce nikdy nevznikla. Za podporu nejenom při studiu děkuji hlavně i mé rodině.

## **ANOTACE**

Hlavním cílem bakalářské práce je zevrubně popsat problematiku změkčování polymerů a také jednotlivé způsoby laboratorního a průmyslového provedení změkčování polymerních materiálů. Jsou tu uvedena různá aditiva, se zaměřením na typická změkčovadla, a rovněž jsou popsány změny v chemické nebo nadmolekulární struktuře polymeru využívané pro modifikaci a výrobu změkčených polymerních materiálů. Důraz je také kladen na souvislost mezi změkčováním a teplotou skelného přechodu. Představeny jsou zde metody vhodné pro stanovení této teploty, pomocí níž lze vyjádřit rozsah a účinnost změkčení polymeru. V této práci je popsán i jev hydroplastifikace, který značně ovlivňuje fyzikálně-chemické vlastnosti polymerů. V případě latexových polymerů používaných v oblasti nátěrových hmot lze tento způsob změkčování s výhodou využít pro zajištění příznivých filmotvorných vlastností bez nutnosti přídavku koalescentů, které patří do skupiny těkavých organických látek nebezpečných pro lidské zdraví i životní prostředí.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

aditivum, polymer, změkčovadlo, změkčování, teplota skelného přechodu, hydroplastifikace

## **TITLE**

Plasticization of polymers

## **ANNOTATION**

The main goal of the bachelor thesis is to describe in detail the problematics of polymer plasticization and individual methods of laboratory and industrial plasticization of polymers. The various additives, in particular plasticizers, required for this method of preparing polymeric materials, are listed here. Emphasis is also placed on the relationship between plasticization and the glass transition temperature. Some methods of measuring of this temperature are presented here. The work also describes the phenomenon of hydroplasticization which significantly affects the physico-chemical properties of emulsion polymers. There are also some measurements that indicate that the method of polymer plasticization could one day replace many volatile organic compounds used in the preparation of paints.

## **KEYWORDS**

additive, polymer, plasticizer, plasticization, glass transition temperature, hydroplasticization

# OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ .....	9
SEZNAM TABULEK.....	11
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK .....	12
ÚVOD .....	13
1 PŘÍSAKY DO POLYMERŮ .....	14
1.1 Zpracovatelské přísady.....	14
1.1.1 Změkčovadla.....	14
1.1.2 Plastikační činidla .....	14
1.1.3 Maziva.....	15
1.1.4 Separační činidla .....	15
1.1.5 Pomocné zpracovatelské prostředky .....	16
1.1.6 Tepelné stabilizátory .....	16
1.2 Další přísady do polymerů .....	16
2 ZMĚKČOVÁNÍ POLYMERŮ .....	18
2.1 Vnitřní změkčování (flexibilizace) .....	18
2.1.1 Vnitřní změkčování kopolymerací.....	20
2.1.2 Vnitřní změkčování reaktoplastů .....	21
2.2 Vnější změkčování a změkčovadla .....	23
2.2.1 Teorie mechanismu změkčování.....	24
2.2.2 Dělení vnějších změkčovadel.....	27
2.2.3 Anti-plastifikační efekt .....	29
2.2.4 Nevýhody a toxicita změkčovadel .....	30
2.2.5 Praktická využití změkčovadel .....	31
3 CHARAKTERIZACE ZMĚKČOVÁNÍ .....	37
3.1 Teplota skelného přechodu .....	37
3.1.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie .....	38



3.1.2	Dynamická mechanická analýza.....	39
3.1.3	Termomechanická analýza.....	39
3.1.4	Diferenční termická analýza .....	39
3.1.5	Dilatometrie .....	40
3.2	Teplota křehnutí .....	40
3.3	Modul pružnosti .....	41
3.4	Účinnost vnějších změkčovadel.....	42
4	HYDROPLASTIFIKACE.....	45
4.1	Stanovení $T_g$ hydroplastifikovaného polymeru.....	45
4.2	Tvorba filmů z vodných polymerních disperzí .....	49
4.3	Pozorování hydroplastifikace metodou DSC a dočasné hydroplastifikátory..	52
4.4	Pozorování hydroplastifikace metodou GARField $^1\text{H}$ NMR relaxometrie.....	53
	ZÁVĚR .....	55
	POUŽITÁ LITERATURA .....	56

## SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1: Chemická struktura plastikačních činidel: a) Peptazin BAFD, b) Peptazin BFT ..	15
Obrázek 2: Vliv počtu atomů v postranním nerozvětveném řetězci polyakrylátů a polymethakrylátů na $T_g$ .....	19
Obrázek 3: Závislost $T_g$ na složení kopolymeru vinylacetát/vinylester rozvětvených mastných kyselin (VTP).....	21
Obrázek 4: Porovnání struktury některých rozpouštědel, změkčovadel a maziv .....	23
Obrázek 5: Změkčení polyvinylchloridu (PVC) založené na teorii lubrikační .....	25
Obrázek 6: Změkčení polymeru založené na gelové teorii.....	26
Obrázek 7: Znázornění vzájemné polarity a flexibility molekul změkčovadla a PVC .....	28
Obrázek 8: Zalomená část řetězce PVC, která brání v pohybu a snižuje jinak dobrou rázovou houževnatost polymeru .....	30
Obrázek 9: Strukturální vzorec bis(2-ethylhexyl)ftalátu .....	31
Obrázek 10: $T_g$ PVC s různým obsahem změkčovadla. Vlivem solvatace dochází ke zvýšení volného objemu v polymeru. ....	32
Obrázek 11: Tvorba pasty a proces želatinace PVC: a – připravená změkčovadla, b – botnání zrn PVC, c – postupné nabotnání zrn PVC, d – útvar po zahřátí, e – výsledná spojitá fáze ....	33
Obrázek 12: Schéma formování obalového filmu z vodné disperze polymerů: a, b, c – nanášení vodné disperze polymeru a vznik souvislé vrstvy vlhkého obalu, d – odpařování vody a přibližování částic polymeru při sušení, e – koalescence částic polymeru při sušení, f – suchý obal s póry, g – vznik celistvého obalu po ošetření při vhodné teplotě a vlhkosti .....	35
Obrázek 13: Schématické znázornění stavů močoviny ve změkčeném škrobu s různým obsahem močoviny jako změkčovadla .....	36
Obrázek 14: Charakteristické průběhy DSC termogramů .....	39
Obrázek 15: Idealizovaná křivka DTA .....	40
Obrázek 16: Závislost napětí při porušení $\sigma$ na teplotě $T$ . Při zvýšení meze kluzu se průsečík teplotních závislostí meze kluzu a napětí při křehkém lomu posune k vyšším teplotám. V důsledku toho vzroste $T_b$ , materiál křehne a poklesne příslušná hodnota kritického napětí $\sigma_{krit}$ . ....	41
Obrázek 17: Závislost modulu pružnosti amorfního polymeru na teplotě .....	42
Obrázek 18: Srovnání účinnosti změkčování polyvinylacetátu dibutylftalátem jako vnějším změkčovadlem a dibutylmaleinátem jako vnitřním změkčovadlem.....	43

Obrázek 19: Porovnání snášlivosti, těkavosti a teplotní rozpustnosti vyjádřené počtem atomů uhlíku v řetězci s alkoholovými skupinami esterů ftalátů .....	44
Obrázek 20: Predikce hydroplastifikace, když hodnota $T_g$ vody je při $-136\text{ }^\circ\text{C}$ .....	46
Obrázek 21: Barrieho princip aditivity lineárních skupin: počet molů vody, které mohou být vázány určitou skupinou (nalevo) a funkční skupiny přítomné v běžných akrylových monomerech (napravo) .....	47
Obrázek 22: Schéma Vanderhoffova modelu koalescence dvou částic: a – dvě polymerní částice v kapce vody, b – v okamžiku dotyku ochranných vrstev vytváří mezifáze voda-vzduch válec obsahující obě částice, c – odpařováním vody dochází ke zakřivení poloměrů částic ( $r_1$ a $r_2$ ), d – vlivem tlaku je překonána ochranná vrstva a dochází ke přímému styku dvou polymerních částic .....	50
Obrázek 23: Změna struktury latexu po odpaření změkčující vody .....	51
Obrázek 24: Měření velikosti kapek vody pro referenční latex (REF), PEGMA a ITA během sušení pomocí DSC. Menší velikosti kapek vody (při 10 % obsahu vody) se shodují s nižší MFT (pro ITA latex) .....	53
Obrázek 25: Distribuce vodíku v latexu obsahující 2% MAA (a) a 20% MAA (b) během sušení při $23\text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti $79 \pm 1\%$ . Změna barvy profilů z červené na zelenou označuje profily od prvního do posledního měření .....	54

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Rozdělení ostatních aditiv do skupin podle jejich vlastností.....	17
Tabulka 2: Vliv dipólového momentu ( $\mu$ ) na $T_g$ lineárních polymerů.....	19
Tabulka 3: Příklady ovlivňování hodnot $T_g$ kopolymerací.....	20
Tabulka 4: Závislost vlastností vytvrzených UP na obsahu maleinanhydridu v navážce (obsah styrenu je 30 hmotn. %).....	22
Tabulka 5: Světová spotřeba změkčovadel v roce 2008.....	24
Tabulka 6: Světová produkce změkčovadel.....	28
Tabulka 7: Požadavky kladené na vnější změkčovadla.....	29
Tabulka 8: Vliv stupně krystalinity na $T_g$ polyethyltereftalátu.....	38
Tabulka 9: Vliv vnějších změkčovadel na $T_g$ kopolymeru vinylchlorid-vinylacetát.....	43
Tabulka 10: Vypočítané hodnoty obsahu vázané vody a mokré $T_g$ pro běžné homopolymery. Hodnoty pro suché $T_g$ byly stanoveny experimentálně.....	48

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

- <sup>1</sup>H NMR Protonová nukleární magnetická rezonance (Proton nuclear magnetic resonance)
- DEHP Bis(2-ethylhexyl)ftalát (Bis(2-ethylhexyl)phthalate)
- DMA Dynamická mechanická analýza (Dynamic Mechanical Analysis)
- DSC Diferenciální skenovací kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
- dsp X dílů na sto dílů polymeru (phr Parts per hundred of rubber/resin)
- DTA Diferenční termická analýza (Differential Thermal Analysis)
- ITA Kyselina itakonová (Itaconic acid)
- LD Letální dávka (Lethal dose)
- MAA Kyselina methakrylová (Methacrylic acid)
- MFT Minimální filmotvorná teplota (Minimal film forming temperature)
- PEGMA Polyethylenglykol methakrylát (Polyethyleneglycol methacrylate)
- PVC Polyvinylchlorid (Polyvinyl chloride)
- REF Referenční latex (Reference latex)
- $T_b$  Teplota tání (Melting Point)
- $T_g$  Teplota skelného přechodu (Glass transition temperature)
- $T_m$  Teplota tání krystalického podílu (Melting temperature)
- TMA Termomechanická analýza (Thermomechanical analysis)
- UP Nenasycené polyesterové pryskyřice (Unsaturated polyester resins)
- VOC Těkavá organická látka (Volatile organic compound)
- VTP Vinylacetát/vinylester rozvětvených mastných kyselin (Vinyl acetate/vinyl ester of branched fatty acids)

# ÚVOD

Poptávka po polymerních materiálech se každým rokem zvyšuje a s tím narůstají i nároky na jejich výrobu. Jsou žádány materiály s nejrozmanitějšími vlastnostmi pro různá odvětví průmyslu. V dnešní době je téměř nemožné vyrábět polymery bez přídavku pomocných látek, tzv. aditiv. Existuje jich nespočetné množství, avšak zvláštní pozornost bude v této práci věnována změkčovadlům. Zejména díky nim se stávají polymerní materiály flexibilní a pružné. V tomto případě hraje důležitou roli právě změkčování.

Proces změkčování je nedílnou součástí výrobního postupu pro mnohé polymery, zejména nachází uplatnění u polyvinylchloridu a jeho kopolymerů. Změkčené polymery se stávají při nižších teplotách houževnatější a méně křehčí. Sníží se jejich tuhost a nabývají elasticity. V této práci jsou uvedeny základní druhy změkčujících aditiv, používaných v laboratorní praxi i průmyslu. Jsou zde také představeny možné způsoby, jakými lze charakterizovat změkčování polymerů a jaké metody se k tomu využívají. Změkčování zásadně ovlivňuje teplotu skelného přechodu polymeru. Popsáno je zde i změkčování z hlediska možného technologického provedení a jsou také uvedeny příklady, kde se změkčování v praxi používá.

Konečná část této práce je věnována problematice hydroplastifikace, tedy změkčování polymerů vodou. Poslední desetiletí se kladou čím dál tím větší nároky na ochranu přírodního prostředí a důraz je rovněž kladen na zdravotní nezávadnost látek a bezpečnou manipulaci během výrobního procesu. Z tohoto důvodu se hledají alternativní možnosti změkčování polymerních materiálů. Výhodným řešením je využití vody jako změkčovadla, které může nejen způsobit dosažení požadovaných technologických, aplikačních a užitných vlastností polymerních materiálů, v tomto případě hlavně nátěrových hmot a výrobků jim podobným, ale i snížit nadměrné používání těkavých organických látek.

Cílem této bakalářské práce je přehledně charakterizovat problematiku změkčování polymerů včetně toho, jaké metody jsou vhodné pro určení rozsahu změkčení, kde se běžně změkčování polymerů uplatňuje a jaká jsou typická změkčovadla používaná v laboratorní praxi i v plastikářském průmyslu. Záměrem bakalářské práce bylo rovněž popsat proces hydroplastifikace a jak určit hodnotu teploty skelného přechodu u takto změkčených polymerů. Tato práce tedy slouží jako zevrubný přehled o procesu změkčování polymerních materiálů a o jevu zvaném hydroplastifikace. Zejména sumarizuje současné znalosti a poskytuje čtenářům komplexní informace o tomto rozsáhlém tématu.

# 1 PŘÍŠADY DO POLYMERŮ

V současné době je prakticky nemožné vyrábět pouze čisté polymery bez jakýchkoliv přísad (neboli aditiv) či úprav. Buď by dané výrobky dlouhodobě nevydržely vystaveným podmínkám (např. slunečnímu záření) nebo by bez různých přísad ani nešly vyrobit. Typickým příkladem aditiv do polymerů jsou právě změkčovadla nebo také maziva, která mají velmi podobný účinek. Aditiva jsou obecně látky, které se přidávají do jiných látek nebo směsí s cílem upravit jejich vlastnosti. Koncentraci aditiv v polymerní směsi lze obvykle vyjádřit ve hmotnostních dílech přísady připadajících na 100 hmotnostních dílů polymeru a označuje se zkratkou dsp (x hmotn. dílů na sto dílů polymeru), v případě kaučukových směsí dsk (díků na sto kaučuku). V anglosaské literatuře se se používá ekvivalent českého dsk, tj. phr (angl. parts per hundred of rubber, popřípadě parts per hundred of resin). [1] V následujícím textu budou představeny různé druhy průmyslově důležitých aditiv, které zajišťují vhodné zpracovatelské a užité vlastnosti polymerů a které fungují na obdobném principu jako změkčovadla, a proto může docházet k jejich záměně nebo chybnému zařazení.

## 1.1 Zpracovatelské přísady

Jsou to přísady, které buď usnadňují, nebo přímo umožňují připravit a zpracovávat polymerní směsi. V podstatě každá přísada také ovlivňuje výsledné vlastnosti polymerní směsi a konečného výrobku. Mnohdy bez těchto přísad nelze polymer vyrobit. [1] V této kapitole jsou vedle změkčovadel uvedeny nejvýznamnější typy aditiv fungujících na podobném principu jako změkčovadla.

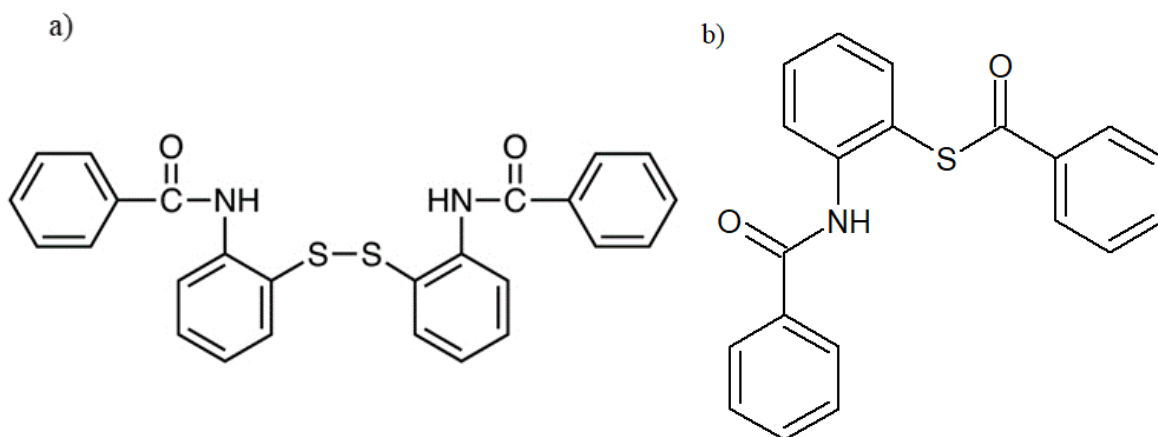
### 1.1.1 Změkčovadla

Změkčovadla by se dala zařadit jak mezi zpracovatelské přísady, tak i mezi pomocné zpracovatelské prostředky. Obecně se jedná o těžké organické látky, které dodávají polymerům tvárnost, ohebnost a snižují viskozitu a  $T_g$ . Podrobněji bude tato skupina aditiv popsána v kapitole 2.2.

### 1.1.2 Plastikační činidla

Pro usnadnění první operace zpracování kaučuků, tzv. plastikaci, tj. úpravu intenzivním hnětením, se používají plastikační činidla (neboli peptizační činidla či peptizátory). Zvyšují účinnost a rychlost plastikace, protože dojde ke snadnějšímu štěpení makromolekul kaučuku, které je způsobené hnětením, stabilizací přechodně vzniklých radikálů. Jako příklady těchto

látek lze uvést Peptazin BAFD, což je bis(o-benzamidofenyl)disulfid, nebo Peptazin BFT, s chemickým názvem N,S-dibenzoyl-o-aminothiolenol (viz Obr. 1). [1]



**Obrázek 1:** Chemická struktura plastikačních činidel: a) Peptazin BAFD, b) Peptazin BFT

### 1.1.3 Maziva

Maziva (neboli lubrikační činidla) usnadňují zpracování hlavně obtížně zpracovatelných plastů, např. polyvinylchloridu, polystyrenu, polytetrafluorethylenu aj., ale také zlepšují mnohé vlastnosti finálních polymerních výrobků, např. vzhled povrchu, tepelnou a světelnou stabilitu, odolnost vůči povětrnosti. Dle chemického složení lze maziva dělit na uhlovodíky, mastné kyseliny, vosky, těžké alkoholy a vícesytné alkoholy. [2] Podle účinku lze maziva rozdělit na dvě základní skupiny:

- maziva s vnějším účinkem – což jsou obvykle málo rozpustné látky v polymeru, které difundují na povrch polymerního materiálu a vytvářejí na něm vrstvu, jež usnadní oddělení výrobku od pracovního povrchu zpracovatelského zařízení;
- maziva s vnitřním účinkem – která jsou naopak dobře rozpustná v polymeru, a proto snižují viskozitu jeho taveniny a navíc zmenšují množství tepla vznikajícího třením při zpracování směsi. [1]

### 1.1.4 Separační činidla

Separační činidla se používají k usnadnění vyjímání výrobků z forem, přispívají tak ke zvýšení produktivity tvářecího zařízení (lisu, vstřikovacího stroje). Jako příklad lze uvést silikonové oleje, polytetrafluorethylenové disperze ve formě nátěru nebo nástřiku tvářecích ploch a separační fólie z celofánu nebo polyvinylalkoholu. [1]



### **1.1.5 Pomocné zpracovatelské prostředky**

Jedná se výhradně o látky, které se v relativně nízkých koncentracích přidávají do polymerní směsi a zlepšují její zpracovatelnost (snižují viskozitu) bez negativního ovlivnění užitných vlastností výsledného výrobku. Nižší viskozita směsi umožňuje kratší míchání směsi, což vede k úspoře energie a vyšší produktivitě výroby. [1] Tento typ aditiv je využíván zejména při zpracování kaučuků, kde je podle chemického složení dělíme na mastné kyseliny a jejich deriváty (slouží jako aktivátory sírné vulkanizace) a na pryskyřičné produkty (pro lepší mísitelnost kaučuků s různou polaritou). [2]

### **1.1.6 Tepelné stabilizátory**

Tyto látky umožňují zpracování za tepla a tváření polymerů, jejichž teploty měknutí a rozkladu leží v úzkém rozmezí. Důležité jsou hlavně pro homopolymery a kopolymery vinylchloridu. Tepelný stabilizátor by měl zamezit odštěpování chlorovodíku (nebo odštěpený chlorovodík alespoň odstraňovat a zabraňovat tím korozi zpracovatelských zařízení), zabraňovat vzniku barevných struktur (nebo tyto struktury vzniklé tepelnou destrukcí alespoň rozrušovat), být snášenlivý s polymerem (čili nevyluhovat se s vodou a dalšími obvyklými rozpouštědly), nezhoršovat mechanické a elektroizolační vlastnosti polymeru a být netoxický. Tepelné stabilizátory můžeme rozdělit na stabilizátory založené na solích anorganických i organických kyselin (hlavně organocínicité stabilizátory) a na stabilizátory organické (např. epoxidové sloučeniny). [1]

## **1.2 Další přísady do polymerů**

Ostatní aditiva používaná pro přípravu a výrobu polymerů však nemají mnoho společných vlastností se změkčovadly. Proto je zde pro celkový přehled uvedeno pouze jejich rozdělení (viz Tab. 1).

**Tabulka 1:** Rozdělení ostatních aditiv do skupin podle jejich vlastností

<b>Typ aditiva</b>	<b>Rozdělení aditiv</b>		
Antidegradant	Světelné stabilizátory	Antioxidanty	Antiozonanty
Sítovací prostředek	Sítovací činidla	Aktivátory sítování	Urychlovače sítování
Příspěvek ovlivňující další fyzikální vlastnosti	Plniva	Vyztužovač	Opticky zjasňující látky
	Pigmenty	Nadouvadla	
Zvláštní přísada	Antistatické prostředky	Adhezní prostředky	Brusné prostředky
	Faktisy	Prostředky snižující hořlavost	Výbušniny a paliva

## 2

## 2 ZMĚKČOVÁNÍ POLYMERŮ

Změkčování polymerů je dosaženo snížením mezimolekulových kohezních sil polymeru. Obecně se změkčování provádí zavedením atomových skupin nebo molekul, které zvětší odstup jednotlivých polymerních řetězců a odstíní polární skupiny do polymeru. Změkčování se provádí dvěma způsoby. Buď se jedná o vnitřní změkčování, tzv. flexibilizaci, kde změkčující atomové skupiny, které do jisté míry nakyprují strukturu, jsou vázány na polymer hlavními valencemi. Naopak je-li změkčující molekula vázána na polymer pouze vazbami vedlejšími (změkčujícího efektu se dosáhne přidávkem cizích látek), mluvíme o vnějším změkčování, tzv. plastifikaci, a přimísenou cizí látku označujeme jako změkčovadlo neboli plastifikátor. [3]

### 2.1 Vnitřní změkčování (flexibilizace)

Povaha a velikost intermolekulárních a intramolekulárních sil polymerních molekul (zejména jejich polarita) určují rozsah jejich účinnosti. Tyto síly jsou jednoznačně podmíněny strukturou daného polymeru. [3]

Nepolární postranní skupiny v řetězci (např. alkyl skupiny) mohou buď snížit, nebo zvýšit vláčnost polymeru podle toho, zda převládá změkčující vliv postranních skupin, které sousední řetězce oddalují a díky tomu zmenšují síly působící mezi nimi. Nebo zde mohou převažovat skupiny se ztužujícím efektem, které zabrání volné rotaci segmentu hlavního řetězce tím, že jsou příliš objemné, než aby po sobě vzájemně klouzaly. Jednoduchým příkladem může být polyisobutylene ( $T_g = -65$  až  $-77$  °C) a polystyren ( $T_g = 100$  °C). Benzenové jádro v případě polystyrenu zabraňuje svou velikostí volné otáčivosti hlavního řetězce. [3]

Oproti tomu zavedení polárních substituentů do uhlíkové řetězce polymeru obecně vede k zvýšení tuhosti a  $T_g$ , jelikož se vytvoří mezi segmenty jednotlivých řetězců silné dipólové intermolekulární nebo intramolekulární vazby. V případě přítomnosti polárních substituentů lze změkčení dosáhnout kompenzací parciálních dipólů. Jednoduše spolu můžeme porovnat polyvinylchlorid s  $T_g = 70$  °C a polyvinylidenchlorid s  $T_g = -18$  °C. U polyvinylidenchloridu dochází ke kompenzaci parciálních dipólů. U lineárních polymerů se stejným počtem polárních skupin hodnota  $T_g$  vzrůstá s dipólovým momentem těchto skupin. [3]

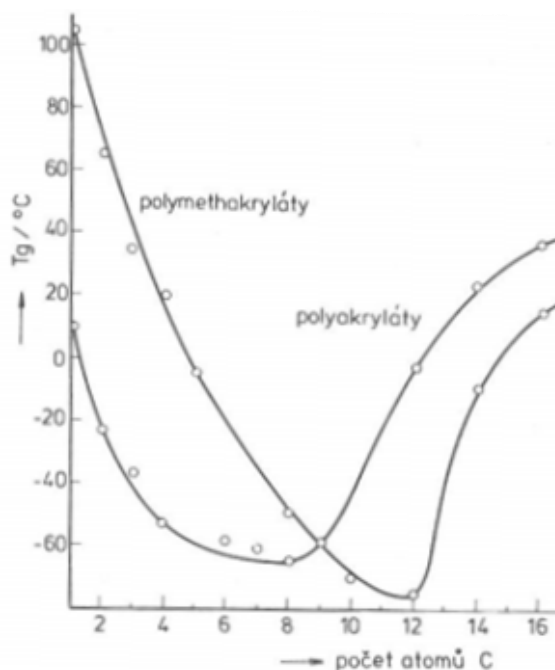
Vliv má i sterický efekt rozdílně velkých postranních skupin a s tím spojený vliv dipólového momentu ( $\mu$ ). Pokud se zamění polární skupina skupinou méně polární, dospěje se

ke změkčení polymeru. Změkčující účinek esterových skupin je patrný při srovnání polyvinylchloridu ( $T_g = 70$  až  $77$  °C) a polyvinylacetátu ( $T_g = 28$  až  $31$  °C) (viz Tab. 2). [3]

**Tabulka 2:** Vliv dipólového momentu ( $\mu$ ) na  $T_g$  lineárních polymerů [3]

Polymer	$\mu$ [aC pm]	$T_g$ [°C]
polyisobutylen	0	-65
polyvinylmethylether	4,0	-20
polymethylakrylát	5,7	3 až 8
polyvinylacetát	5,7	28 až 31
polyvinylchlorid	6,7	70 až 77
polyakrylonitril	11,3	100

Vliv postranních řetězců na hodnoty  $T_g$  a  $T_b$  je patrný na příkladu polyakrylátů a polymethakrylátů (viz Obr. 2). Do 8, resp. 10 atomů uhlíku dominuje polymerní řetězec nad postranní skupinou a substituent oddaluje řetězce, což vede ke snížení mezimolekulových sil. Při vyšším obsahu atomů uhlíku se polymer podobá vysoce rozvětvenému polymernímu alkanu a tvoří zapleteniny a to způsobí zvýšení mezimolekulových sil a zamezení rotace segmentů hlavního řetězce. [3]



**Obrázek 2:** Vliv počtu atomů v postranním nerozvětveném řetězci polyakrylátů a polymethakrylátů na  $T_g$  [3]

### 2.1.1 Vnitřní změkčování kopolymerací

Vnitřní změkčování se typicky uplatňuje při kopolymeraci. Díky tomu lze dostat stejnoměrnou stavbu řetězce, přičemž cílem je snížit sklon ke krystalizaci a zmenšit mezimolekulové kohezní síly. Obvykle je vnitřním změkčovadlem monomer, jehož polymer má nízkou hodnotu  $T_g$ . [3,4]

Z Tab. 3 lze vyčíst, že se stoupajícím množstvím změkčujícího komonomeru dochází k plynulému poklesu  $T_g$ . Pro polymery s velmi vysokou hodnotou  $T_g$  (třeba polystyren) může sloužit jako změkčující komonomer např. butadien, izobutylen, butylakrylát aj. [3]

**Tabulka 3:** Příklady ovlivňování hodnot  $T_g$  kopolymerací [3]

monomer	$T_g$ [°C]	kopolymer	poměr	$T_g$ [°C]
polystyren	100	styren/ methakrylát	95/5	60
polymethylakrylát	8			
polyvinylchlorid	82	vinylchlorid/vinylacetát	85/15	63
polyvinylacetát	30		vinylchlorid/vinylidenchlorid	15/85
polyvinylidenchlorid	-18			
polyakrylonitril	105	akrylonitril/butadien	25/75	-50
polybutadien	-68			

Pro stanovení  $T_g$  amorfních kopolymerů na základě obsahu různých monomerů lze použít Gordon-Taylorovu rovnici (1):

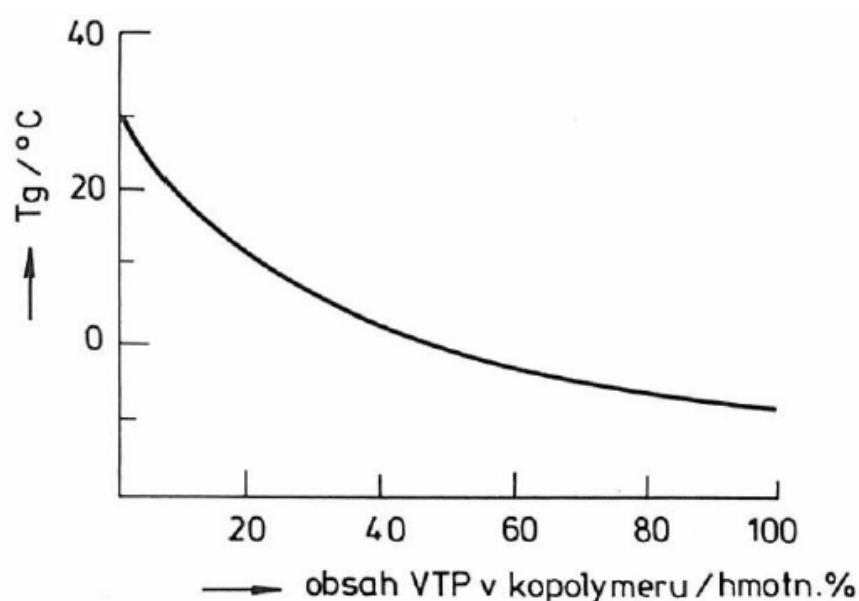
$$(T_g - T_{gA})C_A + k(T_g - T_{gB})C_B = 0 \quad (1)$$

kde konstanta  $k$  je definována jako poměr koeficientu objemové roztažnosti nad a pod  $T_g$  kopolymeru  $B$  ku změně koeficientu objemové roztažnosti nad a pod  $T_g$  kopolymeru  $A$  a její hodnotu lze získat vnesením experimentálně zjištěných hodnot  $T_g$  proti hodnotám  $(T_g - T_{gA}) \frac{C_A}{C_B}$ ;  $C_A$  a  $C_B$  představují hmotnostní podíly monomerů  $A$  a  $B$  v kopolymeru;  $T_g$  je teplota skleného přechodu kopolymeru;  $T_{gA}$  a  $T_{gB}$  jsou teploty skelného přechodu homopolymeru  $A$  a homopolymeru  $B$ . [3,5]

Přibližně lze množství komonomeru potřebné k dosažení žádoucího změkčení vypočítat ze zjednodušené Floryho-Foxovy rovnice (2):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{C_A}{T_{gA}} + \frac{C_B}{T_{gB}} \quad (2)$$

Změkčování kopolymerací se zejména využívá u polymerů připravených ve formě vodných disperzí neboli latexů. Zde je obvykle potřeba, aby jednotlivé polymerní částice byly schopny koalescence i při nízkých teplotách. Např. u kopolymerů na bázi polyvinylacetátu je změkčování prováděno kopolymerací s vinylestery rozvětvených mastných kyselin, aby během běžné nebo i snížené teploty docházelo ke koalescenci latexového filmu (viz Obr. 3). [3,5]



**Obrázek 3:** Závislost  $T_g$  na složení kopolymeru vinylacetát/vinylester rozvětvených mastných kyselin (VTP) [3]

### 2.1.2 Vnitřní změkčování reaktoplastů

Další oblastí vhodnou pro využití vnitřního změkčování jsou zesíťované reaktoplasty. Jen málo druhů reaktoplastů snáší vnější změkčovadla. Vnitřní změkčování se provádí většinou záměnou tuhých strukturních segmentů ohebnými (např. u polyesterů záměnou kyseliny ftalové kyselinou adipovou) a snížením hustoty prostorové sítě, čili vsunutím delších alifatických řetězců mezi místa zesíťování nebo zabudováním takových řetězců jako postranních skupin. Díky tomu se vylepší odolnost materiálu proti mechanickým a tepelným nárazům, vláčnost lakových filmů apod. [3]

Vnitřní změkčení trojrozměrně zesíťovaných reaktoplastů snížením hustoty polymerní sítě je dobře patrné na příkladu nenasyčených polyesterových pryskyřic (UP). Zde poměr maleinanhydridu ve výchozí směsi s ftalanhydridem je prvním ukazatelem pro rozsah síťování polyesterových řetězců při reakci se styrenem (viz Tab. 4). Lze zde pozorovat, že Youngův modul pružnosti, tvrdost i rázová houževnatost zpočátku stoupají se zmenšujícím se obsahem maleinanhydridu, ale po dosažení optimální hodnoty nastává jejich poměrně rychlý pokles, což odpovídá nižší hustotě polymerní sítě. Vnitřního změkčení u zesíťovaných nenasyčených polyesterových pryskyřic můžeme také dosáhnout např. záměnou modifikující aromatické dikarboxylové kyseliny kyselinou s ohebným řetězcem. [3]

**Tabulka 4:** Závislost vlastností vytvrzených UP na obsahu maleinanhydridu v navázce (obsah styrenu je 30 hmotn. %) [3]

<b>Molární poměr ftalanhydrid/maleinanhydrid</b>	<b>Youngův modul pružnosti [MPa]</b>	<b>Tvrdost podle Brinella po 10 s [MPa]</b>	<b>Rázová houževnatost [kJ.cm<sup>-2</sup>]</b>
0,5	3511	95	0,21
1	4278	98	0,22
1,5	3276	102	0,27
2	3200	95	0,23
2,5	3000	58	0,15
3	2950	55	0,11
3,5	2633	48	0,10
4	2046	44	0,09

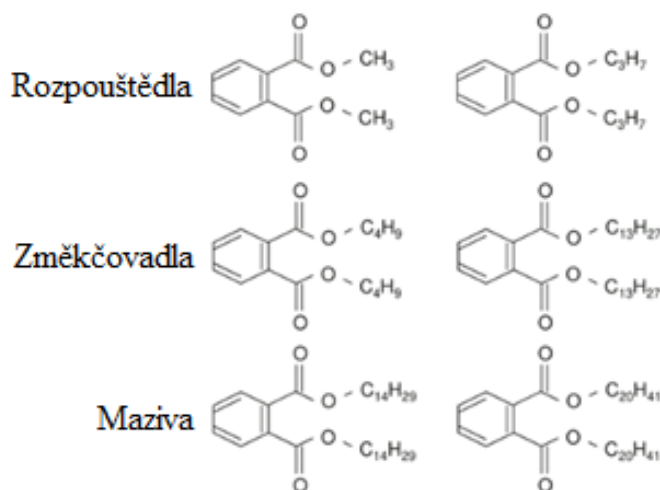
U epoxidových pryskyřic lze hustotu sítě snížit např. přidávkem sloučenin s jednou nebo dvěma epoxidovými skupinami nebo lze použít změkčující tvrdidla. Fenolické rezoly lze změkčit esterifikací methylolových skupin butanolem a následnou reakcí s triglyceridy. [3]

Hlavní výhodou vnitřního změkčování polymerů je zamezení odlučování (tzv. vypocování) změkčovadla z polymeru, popřípadě u vícevrstevných materiálů migrace změkčovadla z jedné vrstvy do druhé. Naopak nevýhodou vnitřního změkčování může být slabší změkčující efekt při nízkých teplotách, protože skupiny určující vnitřní změkčení jsou napevno spojeny s polymerem, a tím je ztíženo vyrovnání napětí. [3]

## 2.2 Vnější změkčování a změkčovadla

Lze říci, že vnější změkčovadlo neboli plastifikátor je látka, která se k polymeru přidává pro zlepšení jeho vláčnosti, rázové houževnatosti, tažnosti a zpracovatelnosti. Snižuje tavnou viskozitu polymeru, a to umožní jeho snazší zpracování a použití (hlavně při nižších teplotách). Vnější změkčovadla lze klasifikovat jako látky s nízkou tenzí par, které mohou (většinou za zvýšené teploty) díky příznivým rozpouštěcím a botnacím schopnostem vstupovat ve fyzikální interakce s polymery. Jsou schopny vytvářet s polymery homogenní systémy, které jsou stabilní v široké oblasti teplot a času. Změkčovadla účinně zvyšují pružnost a snižují tvrdost a  $T_g$  polymeru. [3,5]

Z chemického hlediska se dají vnější změkčovadla zařadit mezi maziva nebo rozpouštědla. To vyplývá hlavně z jejich chemické struktury (viz Obr. 4). [6] Pokud porovnáme rozpouštědla a vnější změkčovadla, tak jejich účinek je v podstatě stejný. Rozdíl je však v jejich těkavosti. Změkčovadla jsou obecně málo těkavé sloučeniny s nízkou extrahovatelností z polymeru, které jsou schopné migrovat v polymeru. Ve srovnání s běžnými organickými rozpouštědly mají vnější změkčovadla obecně vysoké molární hmotnosti, obvykle přesahující 300 g/mol. Molekuly změkčovadla se shromažďují kolem polárních skupin polymeru a oslabují původní pole sekundárních vazebných sil. Polymer ve směsi s nízkomolekulárním změkčovadlem tedy nepředstavuje staticky vyrovnaný systém. [3]



**Obrázek 4:** Porovnání struktury některých rozpouštědel, změkčovadel a maziv [6]

Kvůli vysoké molekulové hmotnosti difunduje změkčovadlo do polymeru při běžné laboratorní teplotě velmi pomalu. Aby se překonal tento problém, provádí se změkčování při zvýšených teplotách. To ale může způsobovat problémy u semikrystalických polymerů, protože teplota pro vnášení změkčovadla musí být nad hodnotou  $T_m$ , což v některých případech může



vést k tepelné degradaci daného polymeru. Možnou alternativou je změkčovadla smíchat s polymery za přítomnosti rozpouštědel s nižší molekulovou hmotností, která jsou těkavá a mohou být odstraněna v pozdější fázi zpracování. Rozpouštědlo tak lehce difunduje a nabobtnává polymer, které reaguje s daným změkčovadlem. Metoda je výhodná především z finančního hlediska, avšak může být časově náročná. [5]

Metoda vnějšího změkčování není příliš vhodná pro zesíťované polymery. Zejména kvůli silným sekundárním silovým polím a zesíťovaným makromolekulám nemohou molekuly změkčovadla proniknout do polymeru, takže se polymer nedá dobře změkčit. Nemají tedy možnost nabotnat polymer a působí do jisté míry pouze jako maziva mezi makromolekulami (např. foukaný ricinový olej, methylcyklohexylstearát a chlorparafín). [3]

Vnější změkčovadla jsou ceněna hlavně z komerčního hlediska, protože umožňují výrobcům zajistit u polymerních materiálů vyšší flexibilitu, než kdyby ke změkčování docházelo během polymeračního procesu. Nalézají uplatnění v nejrůznějších oblastech použití – pro nátěrové hmoty, lepidla, fólie apod. [3,4] Produkce vnějších změkčovadel se každým rokem zvyšuje, např. v roce 2008 činila světová spotřeba změkčovadel 5,6 milionů tun (viz Tab. 5), zatímco v roce 2011 jejich celková spotřeba dosahovala již 6,4 milionů tun. [6]

**Tabulka 5:** Světová spotřeba změkčovadel v roce 2008 [7]

Region	Spotřeba v milionech tun	Spotřeba vyjádřená v procentech [%]
Severní Amerika	0,8	14,4
Evropa	1,1	19,6
Čína	1,9	33,9
Ostatní asijské země	1,2	21,4
Další	0,6	10,7
Celkem	5,6	100

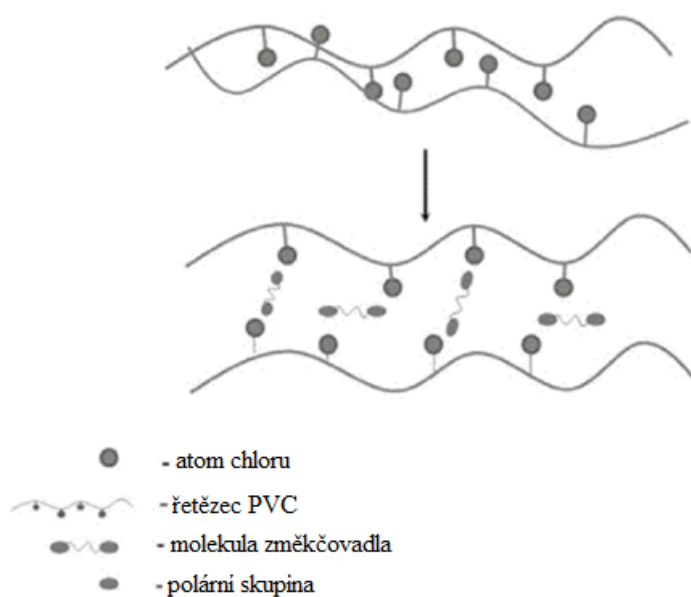
### 2.2.1 Teorie mechanismu změkčování

Navzdory tomu, že změkčovadla se začínala používat už v 19. století, první teorie popisující mechanismus změkčování se poprvé objevily až ve 30. letech 20. století. Existuje mnoho teorií a matematických vyjádření, podle kterých by se dal popsat tento mechanismus. Mezi nejvýznamnější teorie, které budou detailněji popsány v následujícím textu, patří:

- teorie lubrikační,
- teorie gelová,
- teorie volného objemu. [7]

### 2.2.1.1 Teorie lubrikační

Teorie lubrikační je jednou z prvních teorií popisujících mechanismus působení změkčovadel. Byla představena ve 40. letech 20. století Kilpatrickem, Clarkem, Houwinkem a kol. [8] Podle této teorie je funkcí změkčovadel snížit mezimolekulové tření mezi molekulami polymeru. Tvrdí, že změkčovadlo v polymeru působí jako molekulární mazivo, což umožňuje řetězcům polymeru se volně pohybovat přes sebe, když na změkčený polymer působí vnější síla. V tomto modelu je jeden segment změkčovadla silně připoután k polymeru, kdežto ostatní jsou volné. Čili jeden segment působí jako rozpouštědlo pro polymer, zatímco druhý funguje jako mazivo (viz Obr. 5). [7,8]

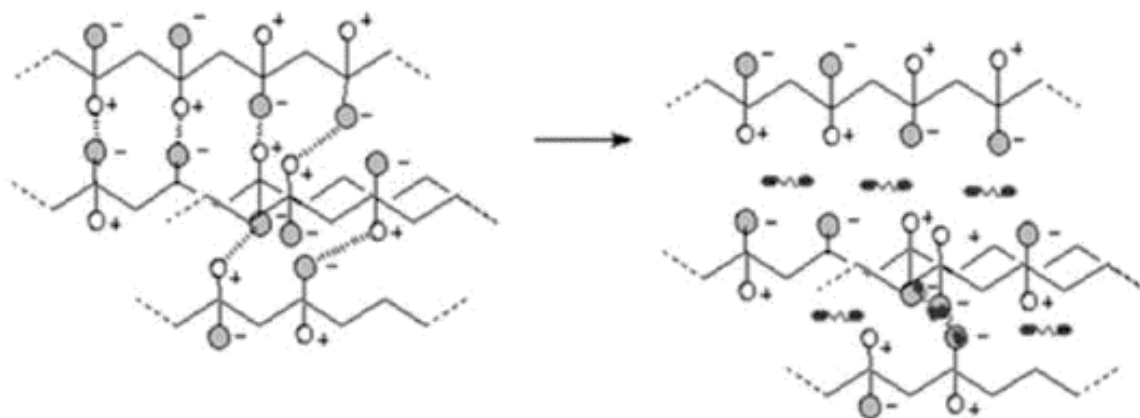


**Obrázek 5:** Změkčení polyvinylchloridu (PVC) založené na teorii lubrikační [8]

### 2.2.1.2 Teorie gelová

Gelová teorie rozšiřuje předešlou teorii lubrikační. Aiken a kol. [8] tvrdí, že funkcí změkčovadel je snížit počet spojení mezi polymerními řetězci, které vytvořily trojrozměrnou gelovou strukturu. Molekuly tohoto gelu, majícího síťovou strukturu fyzikální povahy, mohou být dohromady spojeny mezimolekulovými interakcemi, jako jsou např. van der Waalsovy síly. Změkčovadlo odděluje polymerní řetězce a umožňuje tak volnější pohyb molekul polymeru (viz Obr. 6). Dojde tedy ke snížení tuhosti gelové struktury, což vede ke zvýšení pružnosti gelu.

Kromě toho molekuly změkčovadla, které nejsou připojeny k řetězci polymeru, usnadňují pohyb molekul polymeru. To také vede ke zvýšení flexibility gelu. [8,9]



**Obrázek 6:** Změkčení polymeru založené na gelové teorii [8]

### 2.2.1.3 Teorie volného objemu

Teorie volného objemu dále rozšiřuje předešlé teorie a umožňuje kvantitativně zhodnotit proces změkčování. Volný objem můžeme definovat jako množství vnitřního prostoru dostupného uvnitř polymerní struktury (matrice) a lze jej definovat Kanigovou rovnicí (3): [7]

$$V_f = V_t - V_0 \quad (3)$$

kde  $V_f$  je volný objem,  $V_t$  je specifický objem při teplotě  $T$  a  $V_0$  je specifický objem při referenční teplotě (např. absolutní nule). Když se zvyšuje volný objem, zvýší se také volnost pohybu polymerních řetězců. Polymer ve sklovitém stavu má vnitřní strukturu s malým volným objemem a v důsledku toho se molekuly nemohou snadno pohybovat, takže materiál je tuhý a tvrdý. Zvýšení volného objemu v polymeru lze obvykle dosáhnout zvýšením počtu koncových skupin, prodloužením délky bočních řetězců, začleněním segmentů s nízkou mezimolekulární interakcí do hlavního řetězce nebo zvýšením teploty. Když se přidají malé molekuly změkčovadla do polymeru a tento polymer se zahřeje nad  $T_g$ , dojde ke zvýšení tepelné energie, řetězce polymeru se oddělí a vytvoří další volný objem. [7,8]

### 2.2.1.4 Matematické modely

Po uveřejnění výše jmenovaných teorií se již neobjevily další relevantní studie, které by mechanismus změkčování dále doplnily a podrobněji popsaly. Navíc žádná z dostupných teorií

sama o sobě uspokojivě nevystihuje celý princip změkčování. Vznikly proto různé matematické modely, které z velké části vycházejí z teorie volného objemu. Tyto modely se snaží navzájem spojit  $T_g$  změkčeného polymerního systému s  $T_g$  čistého polymeru a  $T_g$  změkčovadla. Do jaké míry je změkčovadlo schopné snížit  $T_g$  změkčeného polymeru, udává účinnost změkčování. Ke zjištění  $T_g$  změkčeného polymerního systému lze použít již zmíněnou Gordon-Taylorovu rovnici (1) nebo Floryho-Foxovu rovnici (2). DiMarzio a Gibbs [10] navrhli model snažící se propojit  $T_g$  se změkčeným systémem. Zaměřili se na intramolekulární interakce mezi polymerem a změkčovadlem pomocí izoentropického modelu. V tomto modelu  $T_g$  nastává při teplotě, kdy je tzv. konfigurační entropie systému rovna nule. V dalším modelu Mauritz a Storey [7] navrhli teorii, která predikuje difuzní koeficienty změkčovadel s minimální potřebou znalosti experimentálních parametrů. [7]

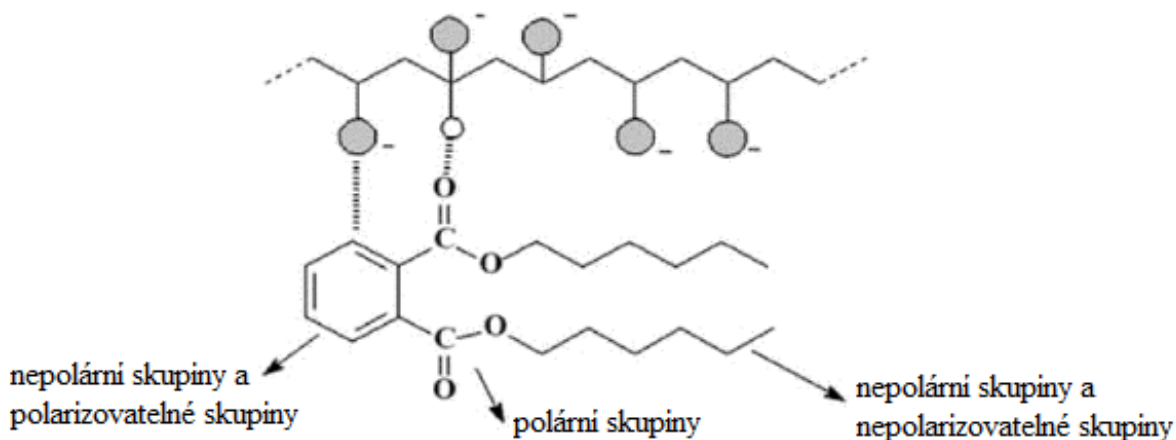
### 2.2.2 Dělení vnějších změkčovadel

Změkčovadla lze dělit na rozpouštějící a nerozpouštějící. U amorfního polymeru je rozpouštějící změkčovadlo schopné za vhodných podmínek polymer úplně rozpustit. U krystalických nebo semikrystalických polymerů rozpouštějící změkčovadla vstupují do oblastí amorfních i do uspořádaných krystalických segmentů. Taková změkčovadla označujeme zpravidla jako primární (neboli pravá či želatinující). Pakliže je změkčovadlo schopné se dostat pouze do amorfních oblastí, jde o změkčovadlo sekundární (neboli nerozpouštějící, neželatinující). [3]

Mezimolekulové síly v polymeru a jejich charakter určují použitelný druh změkčovadla. Např. uhlovodíky mohou sloužit jako vnější změkčovadla pro polymery ethylenu nebo butadienu. U polymerů se silnými mezimolekulovými silovými poli, jako jsou vinylové polymery či deriváty celulózy, je zapotřebí změkčovadel s polárním charakterem, např. esterů, etherů nebo amidů. V některých případech, jako u polyamidů, je zapotřebí použít tzv. zvláštní změkčovadla. Kupříkladu jsou to fenolické sloučeniny a sulfonamidy. [3]

Změkčovadla, která mají polární aromatické skupiny, např. estery kyseliny ftalové, jsou charakterizovány přítomností polarizovatelného aromatického kruhu, jehož chování je podobné dipolárním molekulám. Změkčovadla patřící do této skupiny se snadno zavádějí do polymerní matrice. Plastifikátory obsahující polární alifatické skupiny, např. alifatické alkoholy, interagují s polárními místy molekul polymeru. Na druhou stranu alifatická část změkčovadla může tzv. zastínit polární části polymerního řetězce a snížit tím rozsah intermolekulárních interakcí mezi dvěma sousedními makromolekulárními řetězci (viz Obr. 7). Také bylo zjištěno, že pokud se

alifatická část změkčovadla prodlužuje, dochází ke snížení schopnosti solvatace, účinnosti, těkavosti a vzájemné kompatibility. [8]



**Obrázek 7:** Znázornění vzájemné polarity a flexibility molekul změkčovadla a PVC [8]

Ze změkčovadel jsou nejvýznamnější různé estery kyseliny ftalové (tyto jsou ze všech nejrozšířenější), fosforečné, adipové, sebakové, trimellitové, citronové, estery různých mastných kyselin, chlorované parafíny a nízemolekulární polyesteru (viz Tab. 6). [3,5]

**Tabulka 6:** Světová produkce změkčovadel [3]

Typ změkčovadla	Podíl na světové produkci [%]
ftaláty	67,09
- z toho estery alifatických alkoholů C <sub>8</sub>	33,00
epoxidové estery mastných kyselin	6,73
fosfáty	6,10
adipáty	3,85
estery kyseliny benzoové, toluensulfonamid aj.	2,97
polyesterová změkčovadla	2,68
estery mastných kyselin (oleáty, stearáty)	1,90
trimellitáty	1,52
sebakáty	0,25
ostatní (estery kyseliny azelaové, citronové, myristové, ricinolejové, pelargonové, různé estery glycerolu a glykolů)	6,91

Velký počet používaných změkčovadel je dán příslušnými surovinovými zdroji nebo speciálními požadavky firem. Jen málokdy splňuje nějaké změkčovadlo všechny požadavky zpracovatele (viz Tab. 7) a často je nutné různá změkčovadla kombinovat. Z jednotlivých typů mají:

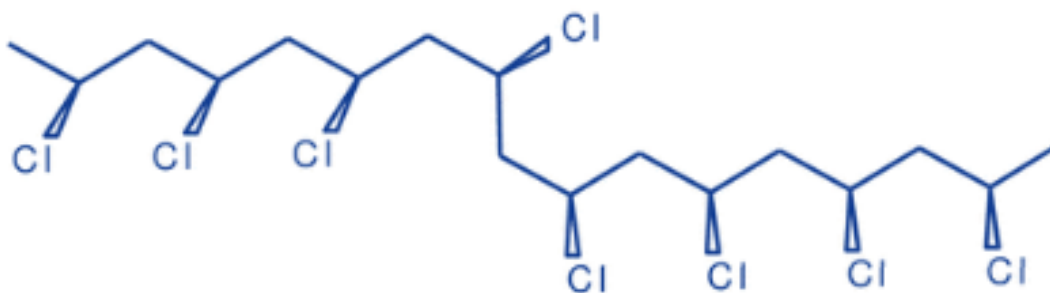
- ftaláty dobrou snášenlivost,
- fosfáty nízkou hořlavost,
- adipáty a sebakáty dobré vlastnosti za mrazu,
- chlorované parafíny nehořlavost a nezmýdelnitelnost,
- epoxidovaná změkčovadla stabilizační účinky u PVC,
- polyestery nepatrnou těkavost, odolnost proti migraci, olejům a benzínu. [3]

**Tabulka 7:** Požadavky kladené na vnější změkčovadla [3,6]

Pro běžné účely		Pro speciální účely	
bezbarvost	neutrální reakce	snížená hořlavost	nezmýdelnitelnost
bez zápachu	stálost proti vodě	fyziologická nezávadnost	nízká rozpustnost v olejích, tucích, benzínu a naftě
stálost při nízkých teplotách	nízká těkavost	rozpustnost v obvyklých organických rozpouštědlech	snášenlivost s pigmenty a s plnivý
dlouhá trvanlivost	snadná aplikace		

### 2.2.3 Anti-plastifikační efekt

Většina změkčovadel vykazuje tzv. anti-plastifikační efekt, pokud je použijeme ve velmi nízkých dávkách (pod 10 dsp). Při tomto množství nedojde k požadovanému změkčení, ale naopak polymer zůstane tuhý, a navíc ještě bude o něco křehčí. Tento jev lze vysvětlit tak, že změkčovadlo primárně vyplňuje mezimolekulové volné objemy polymeru. Řetězcům brání v jejich otáčivosti a tedy i snížení rázového napětí volným otáčením řetězců. Příkladem může být např. inhibice rotace segmentů makromolekulárního řetězce PVC (viz Obr. 8), kdy dojde k tzv. zalomení řetězce (dochází přibližně k 1 zalomení na 100 atomů uhlíku), a z makroskopického hlediska se daná část polymeru jeví křehčí. [6]



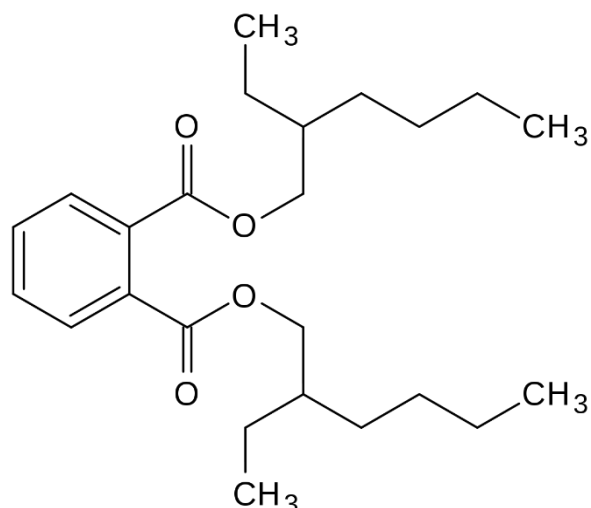
**Obrázek 8:** Zalomená část řetězce PVC, která brání v pohybu a snižuje jinak dobrou rázovou houževnatost polymeru [6]

#### 2.2.4 Nevýhody a toxicita změkčovadel

Polymerní výrobky jsou látky prakticky netoxické. Avšak právě monomery, ze kterých jsou tyto polymery vyráběné, jsou mnohdy velmi jedovaté. Např. monomer akrylonitril je toxický při orálním použití, inhalací páry či průchodem přes kůži. Letální dávka  $LP_{50}$  u krys činí cca 100 mg/kg. Příčinou netoxicity polymerů je skutečnost, že většina syntetických polymerů je prakticky nerozpustná ve vodě a pokud ano, dlouhé polymerní řetězce se většinou jen obtížně dostávají do organismu, kde by mohly narušit metabolismus a činnost cévní a nervové soustavy. Většina syntetických polymerů je také v organismu jen minimálně odbourávána, čili nehrozí vznik nebezpečných metabolitů. [11]

Nebezpečné problémy ale mohou nastat u produktů, které se uvolňují při degradaci polymerů nebo při uvolňování aditiv. Typickým příkladem může být postupné uvolňování formaldehydu z melaminoformaldehydových a močovinoformaldehydových polymerů nebo ftalátů z PVC za zvýšených teplot při depolymerizaci a degradaci, které se v tomto plastru používají jako změkčovadla. Obě zmíněné sloučeniny jsou klasifikovány jako toxické. [11]

Existuje mnoho studií zkoumajících karcinogenní účinky často používaných změkčovadel, jako např. DEHP (bis(2-ethylhexyl)ftalátu) pro PVC (viz Obr. 9). Avšak mnoho výsledků vyvrátilo jejich možné karcinogenní účinky a tyto látky jsou nadále používány ve všech oblastech průmyslu (díly automobilů, dětské hračky atd.). [12,13]



**Obrázek 9:** Strukturální vzorec bis(2-ethylhexyl)ftalátu

## 2.2.5 Praktická využití změkčovadel

### 2.2.5.1 Změkčování polyvinylchloridu

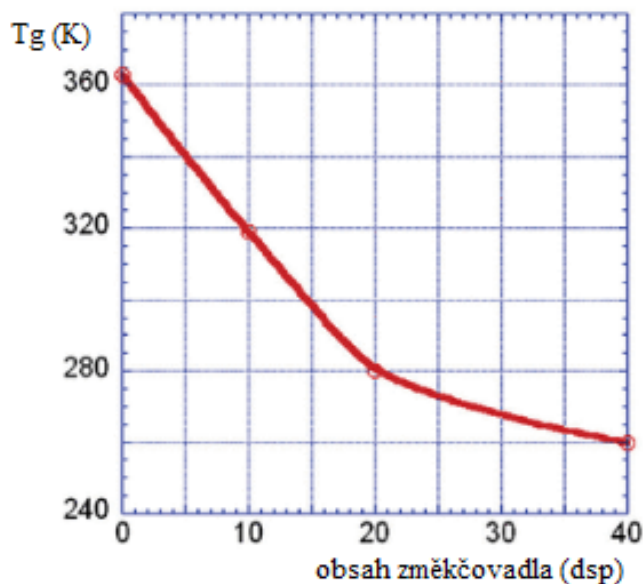
Polyvinylchlorid patří mezi nejdůležitější a průmyslově nejvíce vyráběné termoplasty (ve světové produkci je na 4. místě). Populární je především díky relativně nízké ceně a mnoha výhodným vlastnostem. Lze ho velmi dobře modifikovat změkčovadly, což umožňuje výrobu všestranných výrobků, jako např. tvrdé trubky a profily s obsahem do 12 hmotn. % změkčovadla nebo měkké folie s obsahem 30–70 hmotn. dílů změkčovadla na 100 hmotn. dílů PVC. [14]

Monomer vinylchlorid polymeruje snadno za různých podmínek radikálovým nebo aniontovým mechanismem nejčastěji v autoklávech. V průmyslu se využívá radikálového mechanismu a technik suspenzní (80 %), emulzní (10 %) a blokové (10 %) polymerace. [14] Vyrobený PVC můžeme charakterizovat pomocí hodnoty K, odvozené od Fikentscherovy rovnice. [15] Pro neměkčené výrobky (tzv. novodur) se používá polymer s hodnotou K = 55 až 65, pro měkčené (tzv. novoplast) s hodnotou K = 70 až 80. Se zvyšující se hodnotou K se PVC zpracovává obtížněji a je zapotřebí vynaložit více energie na jeho zpracování. Proto je nutné od vyšší hodnoty K přidávat k PVC změkčovadla. [3,6]

Změkčovadla, která mají dobrou snášenlivost s PVC, se označují jako změkčovadla primární, a ta se špatnou snášenlivostí jako změkčovadla sekundární. Primární změkčovadla solvují makromolekuly a snižují počet kontaktů polymer-polymer. Tím se docílí



požadovaného snížení  $T_g$  (viz Obr. 10) a lze dosáhnout vyšší plasticity za nižších teplot. Aby byla změkčovadla schopná solvatovat molekuly PVC, musí mít polární skupiny. Ke změkčení PVC dochází procesem želatinace. [3]



**Obrázek 10:**  $T_g$  PVC s různým obsahem změkčovadla. Vlivem solvatace dochází ke zvýšení volného objemu v polymeru. [6]

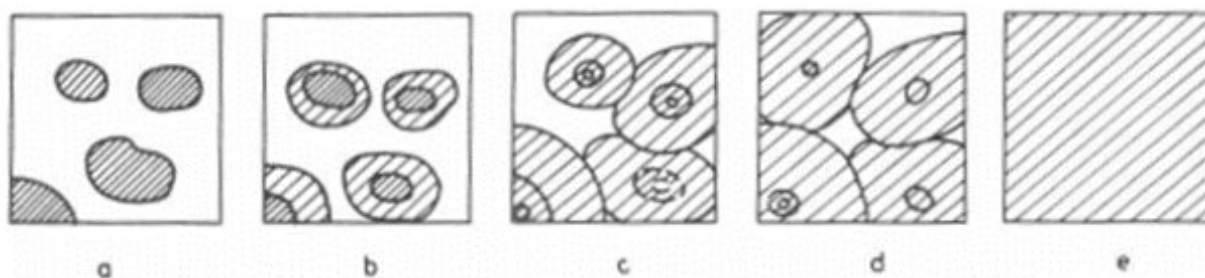
Želatinace je děj, při kterém se směs polymeru (nejčastěji termoplastu) a změkčovadla převádí působením tepla v homogenní gel. Gel je v tomto případě síťová struktura fyzikálního charakteru vznikající agregací částic solu. Závisí na mnoha výrobních faktorech. S rostoucí teplotou se polymer ve změkčovadle rozpouští, avšak vždy se musí pohybovat pod teplotou rozkladu daného polymeru. Při této tzv. želatinační teplotě se po určité době rozpustí prakticky veškerý polymer ve změkčovadle. [3,16]

Ve zředěném roztoku jsou makromolekulární řetězce schopné měnit tvar, aniž by se příliš navzájem ovlivňovaly. Avšak s rostoucí koncentrací přibývá více makromolekul, které se dostávají do vzájemného styku, jejich řetězce se proplétají a tvoří se tzv. styčné body, ve kterých jsou makromolekuly k sobě poutány soudržnými silami polymeru. Vzniká labilní struktura, která slouží jako přechodné stádium mezi solem a gelem. Po dalším zvýšení koncentrace rozpuštěného polymeru se nadále zmenšuje možnost pohybu makromolekul, kdy už nemohou měnit tvar svých řetězců ani jiné postavení v systému. Tím se zvyšuje možnost vzniku dalších styčných bodů. Když je jejich počet a stabilita dostatečná následkem vysoké koncentrace polymeru v roztoku nebo snížené teploty a tepelný pohyb makromolekul nepřevyšuje mezimolekulové síly, dojde ke vzniku struktury gelu. [3]

Správné dodržování optimálních podmínek želatinace značně ovlivňuje vlastnosti konečného produktu a musí se při zpracovávání různých polymerů zachovat. Na správně provedené želatinaci závisí mechanické vlastnosti, jako je např. pevnost, elasticita, lepivost a do jisté míry i migrace a vypocování změkčovadel. Proces želatinace je typický např. pro výrobu PVC směsí nebo tvorbu škrobu. [3,16]

Měkčený PVC tedy obsahuje přibližně 30 až 70 hmotn. dílů změkčovadla na 100 dílů PVC, které mimo jiné zlepšuje zpracovatelnost během výroby. Směs PVC s aditivy se zahřívá na teplotu 160 až 180 °C, kdy dochází k želatinaci. Typickými výrobky jsou např. fólie, desky a nejrůznější drobné předměty. Možnou alternativou je zpracování PVC ve formě past. Tyto tzv. plastisoly jsou disperze prášku PVC nebo kopolymerů vinylchloridu ve změkčovadle. Pasta může být tekutá nebo kašovitá a její viskozita je předurčena množstvím a druhem změkčovadla a dalších přidaných aditiv. Pasty PVC se nejčastěji používají pro natírání textilních podkladových tkanin, máčení nebo lití a musí mít tzv. pastotvorné vlastnosti. Pasta má tedy být tvořena jemnými (reaktivními) zrny s dostatečně velkým povrchem, která by za tepla rychle zbotnala a rozpouštěla se ve změkčovadle. Vedle plastisolů se z prášku PVC připravují i tzv. organosoly, které obsahují přídavek těkavých rozpouštědel (s teplotou varu vyšší, než je želatinační teplota) pro snížení viskozity. [3]

Pochody probíhající při tvorbě past znázorňuje Obr. 11. Čerstvě připravená pasta z PVC a změkčovadla vytváří lehce pohyblivý systém (a). Pasta uchovávaná za normální teploty se stává viskóznější, protože změkčovadlo vniká do zrn PVC, která botnají a stávají se méně pohyblivými; ubývá volné nízkoviskózní změkčovadlo (b). Malý podíl PVC se ve změkčovadle rozpouští, čímž zvyšuje jeho viskozitu. Při dalším nabotnění (c) vymizí z větší části volné změkčovadlo, pasta zhoustne do konzistence tmelu a nedá se dobře zpracovat. Zahříváním vzniká (d) konečná spojitá fáze – dochází k želatinaci (e). Po ochlazení vzniká tuhá vrstva gelu. [3]



**Obrázek 11:** Tvorba pasty a proces želatinace PVC: a – připravená změkčovadla, b – botnění zrn PVC, c – postupné nabotnění zrn PVC, d – útvar po zahřátí, e – výsledná spojitá fáze [3]

### **2.2.5.2 Měkčené epoxidové pryskyřice**

Kromě populárního PVC se samozřejmě změkčují i další polymery, jako jsou epoxidové pryskyřice (EP). Měkčené EP se používají především v situacích, kde materiály mají být značně elastické a zároveň odolávat vysokým teplotním změnám bez vzniku trhlin. Měkčené EP se dají vyrábět vnějším změkčováním, ale častěji se upřednostňuje změkčování vnitřní. K vnitřnímu změkčování se používá přídavek glycidyletherů (např. ethylenglykoldiglycidylether) nebo se dají použít tvrdidla se změkčujícím účinkem, např. polyaminoamidy. [3]

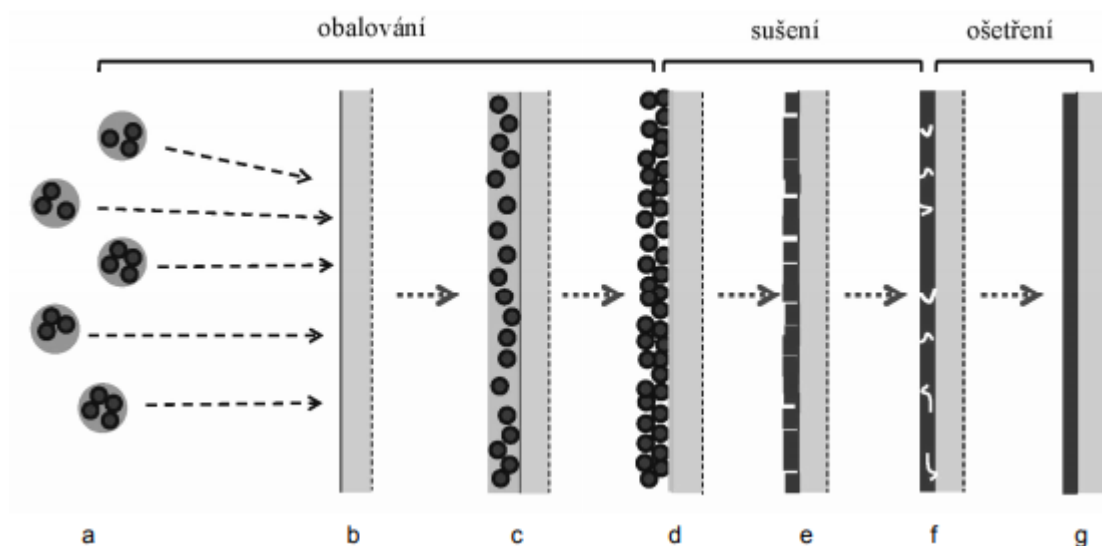
### **2.2.5.3 Změkčování latexových syntetických polymerů**

V polymerních disperzích mají změkčovadla za úkol zejména zvýšit pružnost výsledných polymerních materiálů a urychlit formování vznikajícího filmu v případě filmotvorných aplikací. Proces změkčování polymerů dispergovaných ve vodě probíhá tak, že změkčovadla jsou v disperzním vodním prostředí rozptýlena ve formě emulgovaných kapének. Difundují vodnou fází a jsou absorbována polymerem. Rychlost celého procesu závisí na rychlosti absorpce změkčovadla polymerem. Tento proces lze urychlit přídatkem malých množství rozpouštědel, která nabotnají polymerní strukturu a urychlují difúzi. [17]

Změkčovadla se do disperzí přidávají pro zlepšení mechanických vlastností nátěrových filmů, lepených spojů apod. Zvyšují hlavně pružnost, pevnost, tažnost a plasticitu polymerního filmu. Snižují bod měknutí polymeru a minimální filmotvornou teplotu, čímž zlepšují koalescenci polymerních částic a integritu polymerního filmu, a zvyšují odolnost nátěrových filmů k vodě. [17]

### **2.2.5.4 Změkčování obalů léčiv**

U obalů léčiv je především důležité, aby bylo změkčovadlo schopné setrvat v polymeru po celou dobu, co se léčivo skladuje. Nevhodné změkčovadlo či jeho nedostatečné množství může způsobit trhliny obalu a poškození léčiva. Změkčovadla zde zejména usnadňují koalescenci jednotlivých dispergovaných částic filmotvorného polymeru (viz Obr. 12). [18]



**Obrázek 12:** Schéma formování obalového filmu z vodné disperze polymerů: a, b, c – nanášení vodné disperze polymeru a vznik souvislé vrstvy vlhkého obalu, d – odpařování vody a přibližování částic polymeru při sušení, e – koalescence částic polymeru při sušení, f – suchý obal s póry, g – vznik celistvého obalu po ošetření při vhodné teplotě a vlhkosti [18]

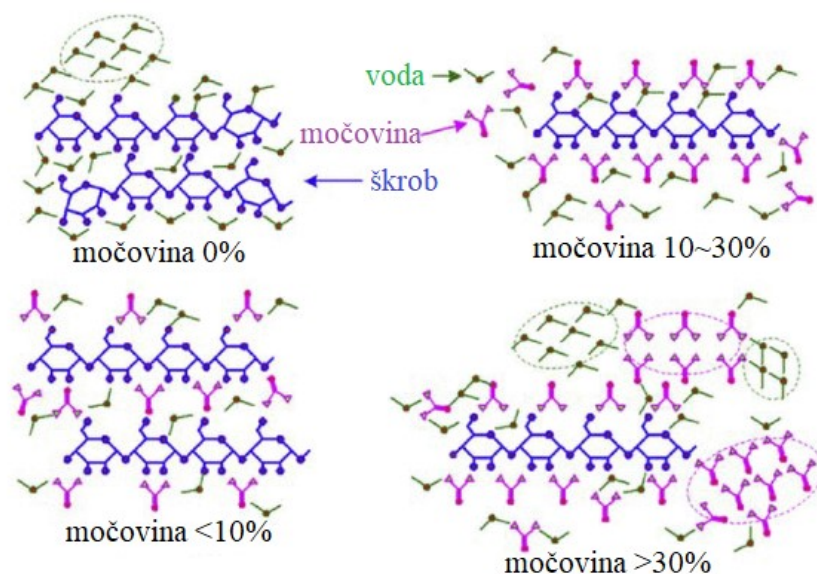
Po přidání do vodné polymerní disperze se změkčovadlo nejdříve rozpustí a/nebo disperguje ve vodné fázi (v závislosti na rozpustnosti a množství). Následně změkčovadlo difunduje do částic polymeru. Cílem je vždy vytvořit homogenní obal léčiva, protože při nesprávné dispergaci a distribuci změkčovadla a jiných pomocných látek může dojít k náhlému uvolnění léčiva. Je tedy velmi důležité, aby změkčovadlo ještě před vlastním procesem obalování dostatečně difundovalo do polymerních částic. [18]

Chemická povaha změkčovadla má zásadní vliv na proces uvolňování léčiva. Hydrofilní změkčovadla mohou být schopná difundovat při rozpuštění z obalů. Hydrofilní povaha změkčovadla také významně ovlivňuje absorpci vody do obalu, tvrdost obalu a jeho permeabilitu pro léčivo. Naopak hydrofobní změkčovadla mohou zůstat v obalu a zabezpečit jeho celistvost. Léčivo se díky tomu může uvolňovat např. trhlinami vyplněnými vodou. V mnoha případech se chová jako změkčovadlo i voda. [18]

### 2.2.5.5 Změkčování pro biopolymery na bázi polysacharidů

Samotné polysacharidy nevykazují termoplasticitu. Této nevýhodě se dá předejít díky změkčovadlům. Změkčovadla pro biopolymery na bázi polysacharidů lze rozdělit do dvou skupin. Do první skupiny patří polyoly včetně glycerolu, sorbitolu, sacharózy, vody apod., obsahující hydroxylové skupiny, a do druhé patří molekuly obsahující skupiny amidové,

zahrnující močovinu a aminokyseliny. Teoreticky nejlepším změkčovadlem je díky své malé velikosti voda, avšak kvůli hydrofilní povaze polysacharidů není obsah vody v polymerech stabilní a liší se podle relativní vlhkosti prostředí. Takže pokud se relativní vlhkost v prostředí zvyšuje, polysacharidy zachycují vodu z okolí. Z tohoto důvodu se např. glycerol stává čím dál tím více preferovaným změkčovadlem pro biopolymery na bázi polysacharidů. Zhang a Han [19,20] zkoumali účinky glycerolu na hrachovém škrobu. Zjistili, že glycerol zde nefungoval přímo jako změkčovadlo, ale místo toho působil jako prostředek zadržující vodu, čímž bylo využito změkčujícího účinku molekul vody. Voda, zadržovaná molekulami glycerolu, se dostala mezi molekuly škrobového polymeru a molekuly glycerolu, což vedlo ke zvýšené prostorové vzdálenosti mezi řetězci škrobu. Autoři předpokládali, že schopnost glycerolu vázat velké množství vody je dána vysokou polaritou molekul. Termochemická analýza prokázala, že glycerol snížil  $T_g$  filmu škrobu na  $-70\text{ °C}$  a je tedy velmi účinným změkčovadlem. Pushpadass a kol. [21] stanovili, že minimálně 20 hmotn. % glycerolu je potřeba pro optimální změkčení filmů na bázi škrobu. Ukázalo se, že i malé molekuly obsahující amidové skupiny jsou schopné působit jako změkčovadla. Wang a kol. [22] použili močovinu jako změkčovadlo pro tvorbu škrobového filmu. Zjistili, že pokud byl obsah močoviny mezi 10 až 30 hmotn. %, došlo ke změkčení. Pokud bylo množství menší jak 10 hmotn. %, tak došlo k antiplastifikačnímu efektu. Naopak pokud bylo množství močoviny více jak 30 hmotn. %, objevila se fázová separace. Na základě experimentálních výsledků navrhli schématické znázornění stavů močoviny ve škrobových filmech (viz Obr. 13). [23]



**Obrázek 13:** Schématické znázornění stavů močoviny ve změkčeném škrobu s různým obsahem močoviny jako změkčovadla [23]

### 3 CHARAKTERIZACE ZMĚKČOVÁNÍ

Změkčování má zásadní vliv na mechanické vlastnosti polymerů. Z tohoto důvodu je zapotřebí popsat, do jaké míry byl polymer změkčen. Rozsah a účinnost změkčování lze charakterizovat:

- poklesem teploty skelného přechodu ( $T_g$ ),
- poklesem teploty křehnutí ( $T_b$ ),
- poklesem modulu pružnosti ( $E$ ),
- popř. i poklesem teploty tání krystalů (krystalického podílu,  $T_m$ ), tato charakteristická teplota se však uvádí výjimečně.

#### 3.1 Teplota skelného přechodu

Teplota skelného přechodu (neboli teplota zesklnění) je jedním z hlavních způsobů, jakým můžeme charakterizovat rozsah a účinnost změkčování polymerů. Během správného změkčování dochází vždy k jejímu poklesu.

Skelný přechod je definován jako fyzikální změna v amorfním materiálu nebo v amorfních oblastech částečně krystalického materiálu. K přechodu ze stavu viskózního nebo kaučukovitého do stavu pevného sklovitého (lze brát i obráceně) dochází většinou v relativně úzkém rozsahu teploty a nastávají při něm rychlé změny tvrdosti, křehkosti, tepelné roztažnosti, specifického tepla apod. Můžeme tedy říci, že teplota skelného přechodu je střední teplota v teplotní oblasti, ve které ke skelnému přechodu dochází. [24]

Teplota skleného přechodu je velice závislá na mnoha faktorech, jako je chemická struktura polymeru a jeho složení. Nejdůležitější faktory ovlivňující hodnotu  $T_g$  polymeru jsou:

- ohebnost řetězce – se zmenšující ohebností řetězce se zvyšuje  $T_g$ ,
- tuhé a objemné postranní skupiny na polymerním řetězci – zhoršují ohebnost polymerního řetězce a navyšují  $T_g$ ,
- ohebné postranní skupiny – zvětšují volný objem a snižují  $T_g$ ,
- krystaly vyztužující polymer – zvyšují  $T_g$ ,
- molekulová hmotnost – v důsledku souvislosti s obsahem volných konců může ovlivnit  $T_g$ ,
- mezimolekulové vazby – např. vodíkové můstky zvyšují  $T_g$ ,
- síťování – zmenšuje volný objem a při vysokém zesílení je nemožné určit hodnotu  $T_g$ ,

- plastifikace – nízkomolekulární plastifikátory nebo rozpouštědla snižují  $T_g$ ,
- kopolymerace – u kopolymerů se hodnota  $T_g$  nachází mezi hodnotami  $T_g$  jednotlivých homopolymerů. [14]

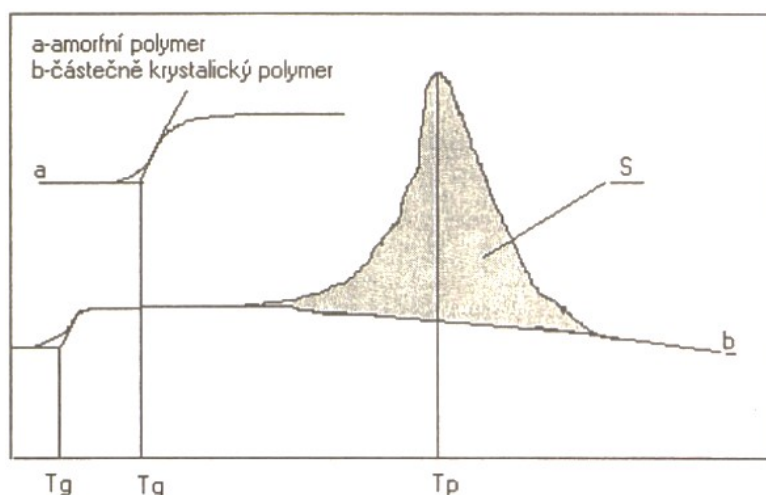
Přesnou hodnotu  $T_g$  polymerů lze stanovit řadou statických nebo dynamických metod, jako je např. dynamická mechanická analýza (DMA), měření dielektrické konstanty, termomechanická analýza (TMA), diferenční termická analýza (DTA), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), dilatometrie, refraktometrie nebo penetrometrie. Obecně jsou tyto metody založeny na mechanických, termomechanických nebo elektrických relaxacích v materiálu. Dvě různé metody stanovení nemusí vždy poskytnout identické hodnoty  $T_g$ . Hodnota  $T_g$  přitom nezávisí pouze na experimentálních podmínkách stanovení, ale i na tepelné historii měřeného vzorku, např. rychlosti chlazení nebo na stupni orientace a krystalinity (viz Tab. 8). Zejména metody DSC, DMA a TMA patří k převažujícím metodám stanovení hodnoty  $T_g$  a jsou tedy vhodné k možnému určení rozsahu změkčování. [3,5,14]

**Tabulka 8:** Vliv stupně orientace a krystalinity na  $T_g$  polyethyltereftalátu [3]

Polyethyltereftalát	Krystalinita [%]	$T_g$ [°C]
amorfní, neorientovaný	2	81
krystalický, neorientovaný	48	100
krystalický, orientovaný	65	125

### 3.1.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Díky DSC lze určit  $T_g$ , teplotu tání nebo krystalizace a tepelné zabarvení fázových přeměn probíhajících se změnou teploty v polymeru. Provádí se na vzorcích obvykle o hmotnosti 5–20 mg umístěných v měřicí cele v interní atmosféře při konstantním ohřevu nebo ochlazování. Metoda DSC slouží k poměrně rychlé identifikaci polymerů, vyhodnocení fázových změn kopolymerů a polymerních směsí nebo ke studiu nerovnovážných stavů a přeměn v makromolekulárních soustavách látek. Stupeň krystalizace můžeme určit na základě porovnání entalpie tání vzorku částečně krystalického polymeru, která je úměrná ploše S (viz Obr. 14) s teoreticky vypočítanou hodnotou entalpie téhož plně krystalického polymeru. [25]



**Obrázek 14:** Charakteristické průběhy DSC termogramů [25]

### 3.1.2 Dynamická mechanická analýza

Tato metoda sleduje odezvu materiálu na vybuzené kmity. Pomocí DMA je možné stanovit závislost modulu pružnosti a ztrátového činitele na teplotě. Napětí aplikované na vzorek během měření musí být v lineárním rozsahu definovaném Hookovým zákonem. Z těchto mechanických spekter lze zjišťovat  $T_g$  a další fázové přechody, také krystalinitu, síťování, atd. [26,27]

### 3.1.3 Termomechanická analýza

Pomocí metody TMA se měří deformace a rozměrové změny vzorku jako funkce teploty. V TMA je vzorek vystaven konstantní síle, rostoucí síle nebo tzv. modulované síle. V závislosti na režimu měření TMA umožňuje detekovat tepelné účinky z hlediska např. botnění, smrštění nebo změkčení polymeru. Dále umožňuje určit teploty, které charakterizují tepelný účinek, nebo měřit koeficienty teplotní roztažnosti. [27]

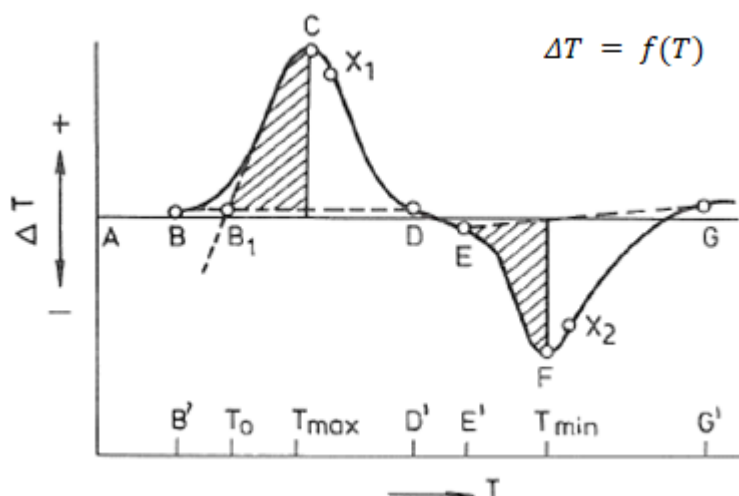
### 3.1.4 Diferenční termická analýza

DTA je dynamická, tepelně analytická metoda založená na měření rozdílů teplot v závislosti na teplotě mezi zkoušeným a inertním, standardním vzorkem, které jsou současně vyhřívány konstantní rychlostí v peci. [28]

Tepelně zabarvené reakce (viz Obr. 15) se projeví maximy, které odpovídají exotermním reakcím, a minimy, vyjadřujícími endotermní reakce. Výsledné teploty  $T_{max}$  a  $T_{min}$



jsou pro danou látku charakteristické, proto lze průběh DTA křivky použít k identifikaci polymeru nebo ke zjišťování struktury i dějů probíhajících během zahřívání. [3,28]



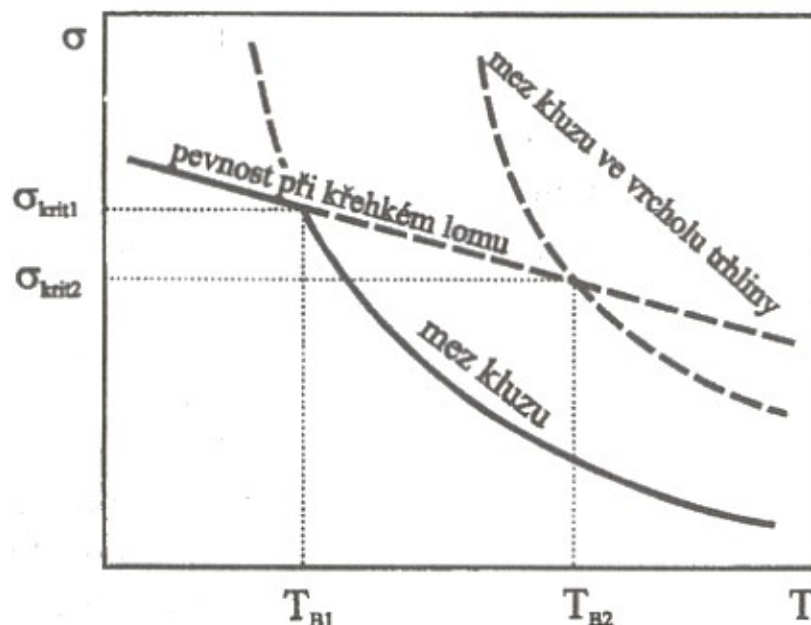
**Obrázek 15:** Idealizovaná křivka DTA [3]

### 3.1.5 Dilatometrie

Dilatometrie je termická metoda, která sleduje změny rozměrů látek při minimálním působení napětí na vzorek. Slouží k určení změn objemu – hustoty vzorku, a tedy i měrného objemu. Poněvadž změny objemu jsou sledovány velmi citlivě, umožňuje dilatometrie v polymerní chemii určení  $T_g$  a  $T_m$ , stupně krystalinity polymeru a rychlosti polymerace, případně krystalizace. [26]

## 3.2 Teplota křehnutí

Teplota křehnutí je teplota, při které se daným způsobem zatížený vzorek polymeru křehce láme a dochází k mechanické destrukci vzorku. [3] Platí, že hodnoty  $T_b$  leží pod hodnotami  $T_g$ , což je dáno rychlostí měření mechanické zkoušky. Obvykle se stanovuje rychlou rázovou zkouškou. Při teplotách nad  $T_b$  je lom tažný, pod  $T_b$  naopak křehký. Pokud pevnost v tahu při křehkém lomu a mez kluzu mají odlišnou závislost, pak průsečík těchto dvou závislostí určuje  $T_b$  (viz Obr. 16). Na Obr. 16 je znázorněn i efekt tzv. vrubu na křehký charakter lomu. Na vrcholu vrubu působí napětí, které potlačuje plasticitu. Proto zde vzroste mez kluzu nad úroveň křehké pevnosti a pro materiál je pak energeticky výhodnější se porušit křehkým lomem. [29]



**Obrázek 16:** Závislost napětí při porušení  $\sigma$  na teplotě  $T$ . Při zvýšení meze kluzu se průsečík teplotních závislostí meze kluzu a napětí při křehkém lomu posune k vyšším teplotám. V důsledku toho vzroste  $T_b$ , materiál křehne a poklesne příslušná hodnota kritického napětí  $\sigma_{krit}$ . [29]

### 3.3 Modul pružnosti

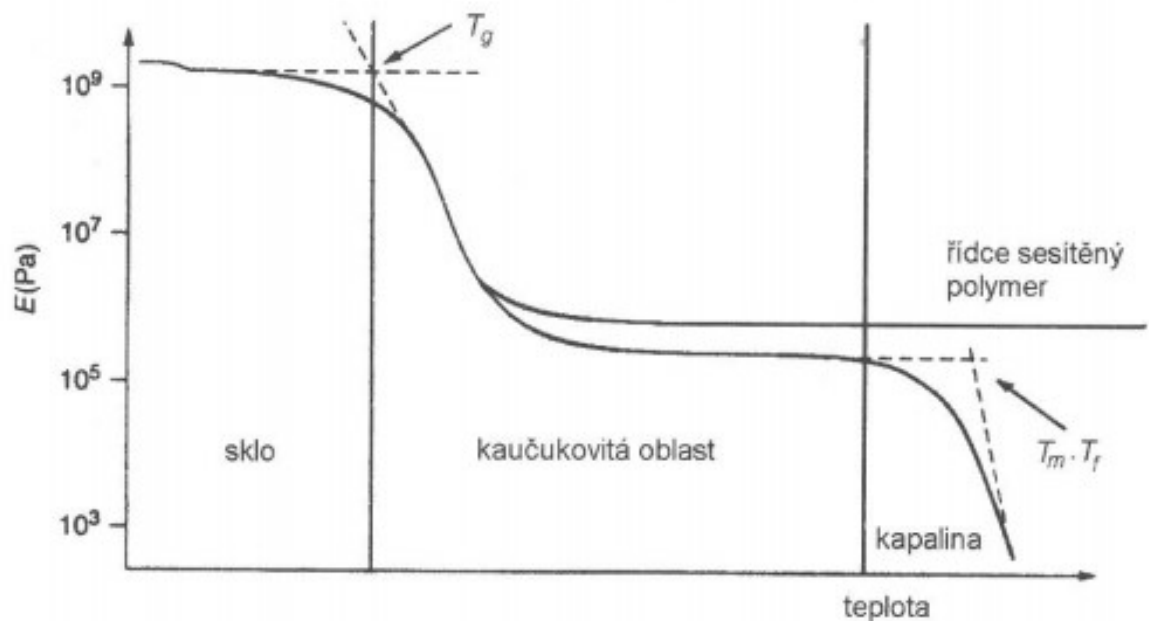
Modul pružnosti je vyjádřen vztahem mezi napětím a jím vyvolanou pružnou deformací. Značně závisí na teplotě a se stoupající teplotou se snižuje. Počítá se pomocí Hookova zákona (4):

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (4)$$

kde  $\sigma$  (MPa) je působící napětí v tahu (resp. tlaku, ohybu),  $E$  (MPa) je modul pružnosti v tahu (resp. tlaku, ohybu) a  $\varepsilon$  (-) je poměrná pružná deformace. [30]

Hookova zákona lze využít pro experimentální stanovení modulu pružnosti metodami statickými. V tomto případě se jedná o tzv. statický modul pružnosti. Alternativní možností, jak vyjádřit modul pružnosti, může být pomocí rychlosti šíření podélných zvukových vln ve hmotě. Modulem pružnosti můžeme jednoduše rozeznat materiály tuhé od měkkých. Pro měkké a vláčné materiály dosahujeme vždy nízkých hodnot modulu pružnosti. Změnu modulu pružnosti amorfního materiálu během rostoucí teploty znázorňuje Obr. 17. K určení modulu pružnosti statickou metodou je zapotřebí získat změnu napětí a pro tuto změnu určit příslušnou hodnotu poměrné pružné deformace. Tedy závislost napětí na deformaci při určitém zatížení. Během

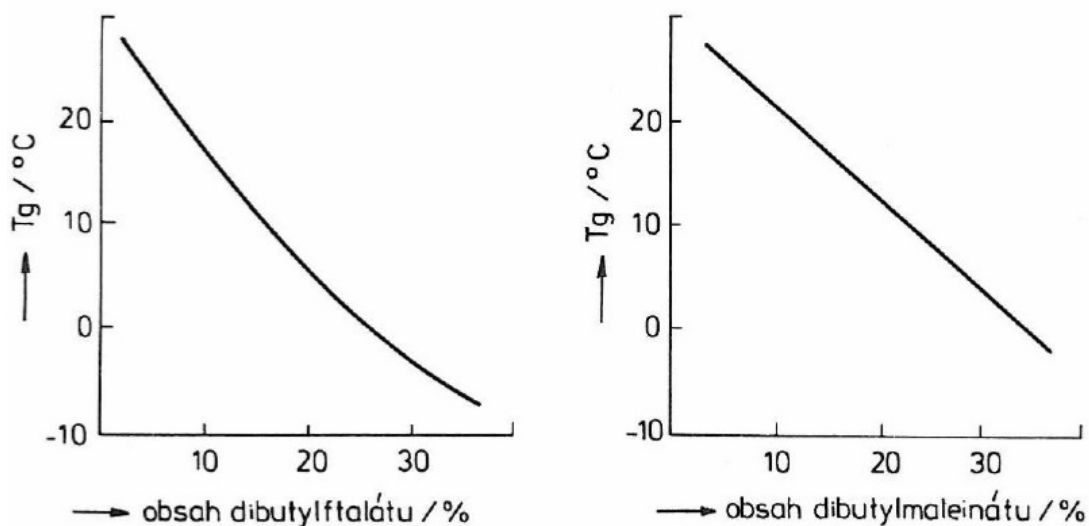
zatížení, doprovázeného nárůstem napětí, dochází k deformaci. Zmenší-li se zatížení až na hodnotu základního zatížení, nedojde k zániku celé deformace, ale pouze její pružné části. Tento jev nazýváme jako elastická deformace, která se vyskytuje většinou při nízkých hodnotách napětí. Tu část celkové deformace, která se projeví i po odlehčení, poté nazýváme trvalou (plastickou) deformací. Trvalé deformace je dosaženo při vyšších napětích. [30]



**Obrázek 17:** Závislost modulu pružnosti amorfního polymeru na teplotě [14]

### 3.4 Účinnost vnějších změkčovadel

Účinnost daného vnějšího změkčovadla je závislá na jeho chemickém složení (konstitučních předpokladech) (viz Obr. 18). Ceněná změkčovadla jsou v technickém průmyslu schopna se navázat na makromolekulární řetězce vedlejšími vazebnými silami. Příkladem mohou být primární změkčovadla pro PVC, jako jsou ftaláty a fosfáty. Sekundárními změkčovadly pro PVC jsou např. adipáty a sebakáty, které jsou schopné se jen částečně rozpustit v tomto polymeru. Vytvářejí s polymerem dvoufázový systém, ve kterém vedle sebe existují fáze nepatrně nabotnalého PVC a fáze obohacená o změkčovadlo. Z toho vyplývá, že použití sekundárních změkčovadel je značně omezené a doporučuje se pouze v kombinaci se změkčovadly primárními. Nejhorším typem změkčovadel jsou tzv. nastavovadla (extendery), které slouží spíše jako úspora primárních změkčovadel. [3]



**Obrázek 18:** Srovnání účinnosti změkčování polyvinylacetátu dibutylfthalátem jako vnějším změkčovadlem a dibutylmaleinátem jako vnitřním změkčovadlem [3]

Účinnost vnějšího změkčovadla můžeme zpravidla vyjádřit pomocí hodnoty  $\Delta T_g$ , což je změna  $T_g$  vyvolaná přidávkem vnějšího změkčovadla. Zaznamenává se nejen změna  $T_g$ , ale i změna mechanických nebo elektrických relaxačních jevů spojených s  $T_g$ , popř. změna nějaké aplikační vlastnosti. Srovnává se zpravidla účinnost různých změkčovadel při stejných hmotnostních koncentracích (viz Tab. 9). Při nízkých koncentracích změkčovadla stoupá účinnost lineárně s koncentrací změkčovadla, což můžeme vyjádřit rovnicí (5):

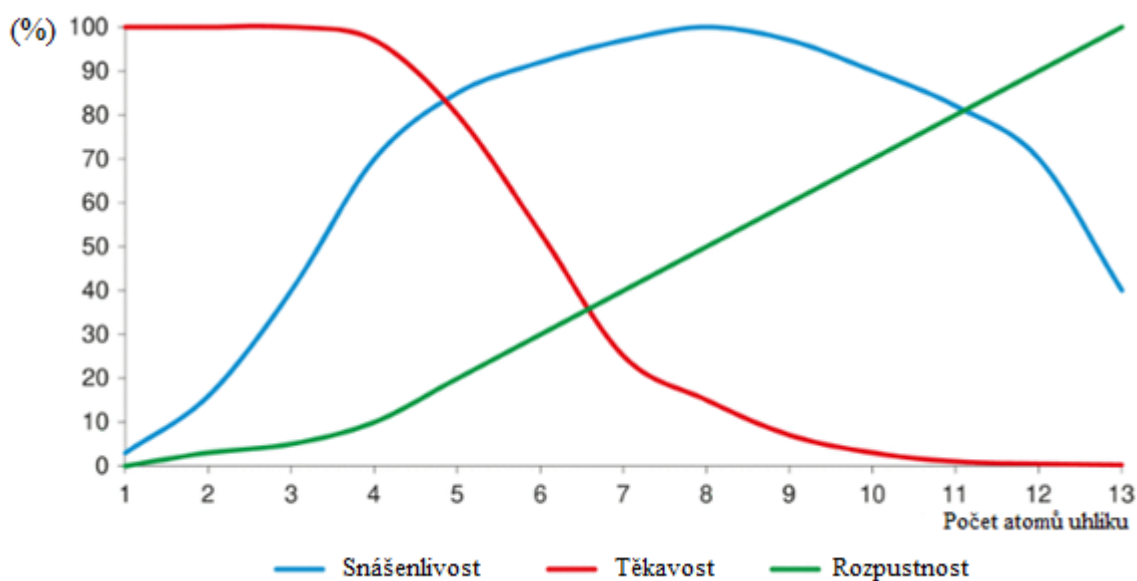
$$\Delta T_g = k \cdot c \quad (5)$$

kde  $\Delta T_g$  je změna  $T_g$  vyvolaná přidávkem vnějšího změkčovadla,  $k$  je konstanta a  $c$  je koncentrace změkčovadla. [3]

**Tabulka 9:** Vliv vnějších změkčovadel na  $T_g$  kopolymeru vinylchlorid-vinylacetát [3]

Obsah změkčovadla ve 100 hmotn. dílech produktu	$T_g$ [°C] při použití		
	dioktylfthalátu	dibutylsebakátu	trikresylfosfátu
0	63,2	63,2	63,2
10	39,3	39,1	44,2
20	10,4	2,1	20,1
30	-3,7	-24,0	6,3

U změkčovadel s vysokou účinností se setkáváme s vysokou pohyblivostí jednotlivých molekul změkčovadla v polymerním systému, vysokou extrahovatelností a se silným sklonem k migraci. Např. u PVC vykazují estery alifatických dikarboxylových kyselin (při stejné molární koncentraci) největší změkčující účinek. V jiných případech mají vysoce účinná změkčovadla pro polymer malou rozpouštěcí schopnost, např. ftaláty (viz Obr. 19) mají pro PVC lepší rozpouštěcí schopnost než adipáty nebo sebakáty, které účinněji snižují  $T_g$ . Takže jak již bylo řečeno, v praxi je nutné volit kompromis, aby se alespoň částečně splnily požadavky kladené na vnější změkčovadla. [3]



**Obrázek 19:** Porovnání snášelnivosti, těkavosti a rozpustnosti v závislosti na počtu atomů uhlíku v alkoholovém řetězci esterů ftalátů [6]

## 4 HYDROPLASTIFIKACE

Tvorba filmů z latexů představuje jednu z ekologických výzev v případě polymerů s hodnotou  $T_g$ , která převyšuje aplikační teplotu (tj. teplotu, při níž je prováděno nanášení nátěrového povlaku). Latexové polymery s vysokou  $T_g$  poskytují tvrdé a odolné nátěrové filmy, které se však netvoří při běžných (nízkých) teplotách. Tento problém je zpravidla řešen přidáním změkčovadel, tzv. koalescentů, s cílem snížit  $T_g$  polymeru během tvorby filmu, přičemž se koalescent následně uvolní do atmosféry. Hlavním problémem koalescentů je ale jejich těkavá organická povaha, která má velký negativní dopad na životní prostředí. Jedním ze způsobů, jak se vyhnout těmto látkám, je právě hydroplastifikace neboli změkčování molekulami vody. Voda, hojná zejména v latexech, může působit jako změkčovadlo pro určité typy polymerů, např. akrylátové kopolymery. [31]

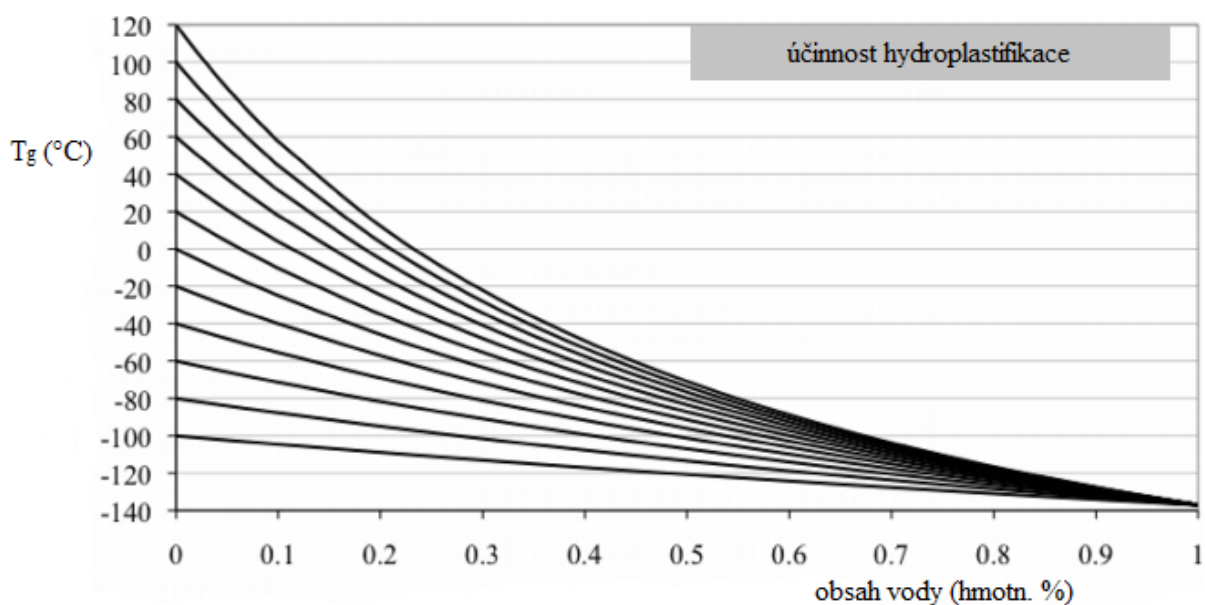
Stavební bloky monomeru, které jsou začleněny do polymerních řetězců, interagují s vodou, což znamená, že mohou buď vázat vodu, například prostřednictvím vazeb vodíkovým můstkem, nebo odpuzovat vodu kvůli hydrofobní povaze monomerů. [32] K porozumění, jakým způsobem hydroplastifikace probíhá, tedy jak voda interaguje s řetězcem polymeru, může posloužit metoda DSC. Pokud se nachází polymer v přítomnosti vody, lze tuto vodu rozdělit do dvou kategorií, a to na tzv. vodu volnou a vodu molekulárně vázanou. Volná voda je nevázaná voda a do DSC vysílá stejné signály jako voda čistá. Naopak vázaná voda je voda omezená polymerním řetězcem a vykazuje v DSC nižší teplotu tání (krystalizační teplotu, přeneseně také  $T_g$ ) než voda čistá. Samotnou vodu vázanou lze rozdělit do dalších dvou kategorií. A to tzv. mrznoucí a nemrznoucí vodu. Mrznoucí vázaná voda má velký vliv na reorganizaci polymerních řetězců, zatímco množství nemrznoucí vody závisí na chemické struktuře polymerní matrice. Molekulárně vázaná voda je hlavně zodpovědná za hydroplastifikační účinek, přičemž v některých případech se může zdát, že nemrznoucí vázaná voda má v tomto procesu větší vliv. Podle DSC lze volnou vodu a vázanou mrznoucí vodu přítomnou ve vlhkém vzorku polymeru odlišit podle jejich krystalizační teploty, která také poskytne informace o velikosti jejich domén, protože se tyto dva typy mrznoucí vody tzv. podchlazují při různých teplotách v závislosti na velikosti jejich domén a hydrofilitě polymeru. [31]

### 4.1 Stanovení $T_g$ hydroplastifikovaného polymeru

Voda podporuje mobilitu polymeru dvěma způsoby. Zaprvé přispívá k volnému objemu polymeru kvůli nízké hodnotě  $T_g$  hydroplastifikující (vázané) vody při 137 K (-136 °C). [31] Při této naměřené teplotě nedochází ke krystalizaci a může dojít ke změkčení polymeru. [33]

Zadruhé vlivem navázání se na hydrofilní skupiny v polymerním řetězci, zejména pokud jsou povahy organické kyseliny. Hydrofilní skupiny mají za úkol distribuovat a zadržovat určité množství vody až do konečné fáze vzniku filmu. Avšak příliš vody může narušit mechanické vlastnosti a chemickou odolnost výsledného polymerního filmu. Vliv vody na  $T_g$  polymeru je tedy důležitým fyzikálním faktorem, který je zapotřebí předpovědět. [31]

Z naměřených výsledků v Obr. 20 vyplývá, že účinnost hydroplastifikace (znázorněna tvarem křivky) je tím vyšší, čím větší je rozdíl mezi hodnotami  $T_g$  daného polymeru v suchém stavu a vázané vody. Např. při stejném obsahu hydroplastifikující vody 0,1 hmotn. %,  $T_g$  polymethylmethakrylátu (v suchém stavu 120 °C) kleslo přibližně o 70 °C, zatímco  $T_g$  polymethylakrylátu (v suchém stavu 9 °C) se snížilo pouze o cca 25 °C. [33]



**Obrázek 20:** Predikce hydroplastifikace, když hodnota  $T_g$  vody je při -136 °C [33]

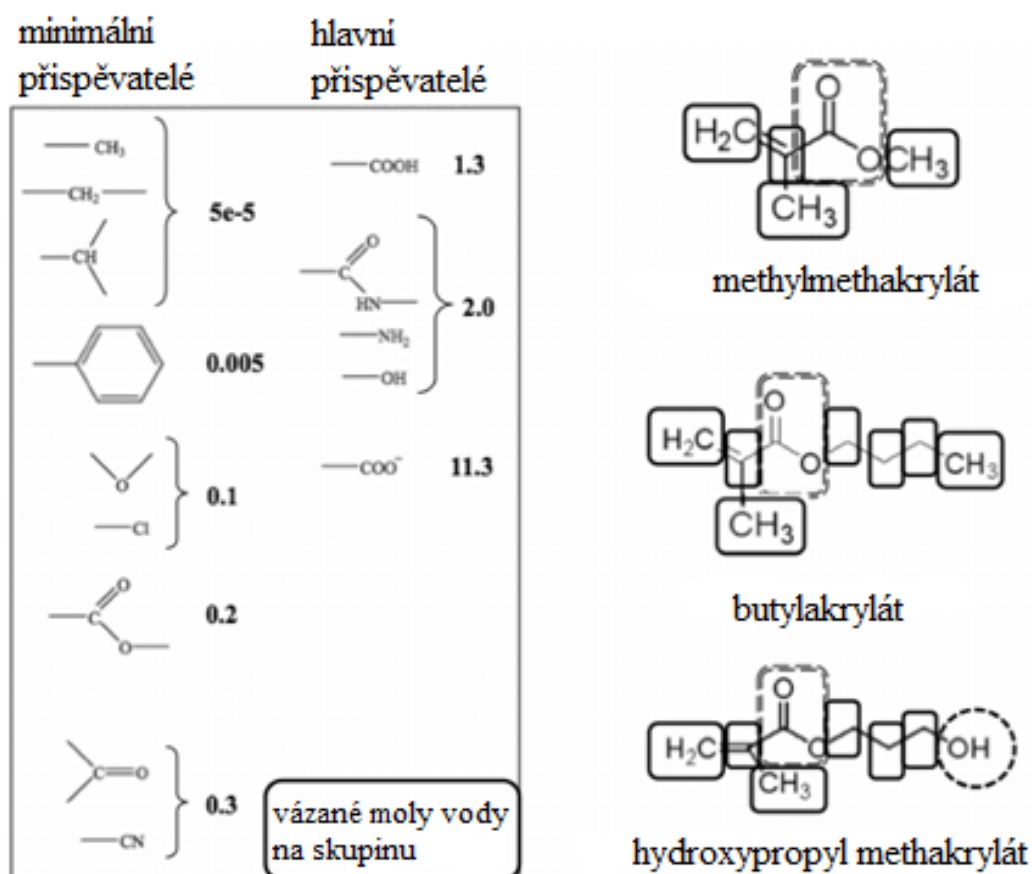
Pro určení  $T_g$  hydroplastifikovaného polymeru je nutné znát hmotnosti suchého polymeru, vázané vody a jejich  $T_g$ . Hodnoty  $T_g$  hydroplastifikující vody i řady běžných polymerů v suchém stavu jsou již tabelovány, popř. je lze pro různé kopolymery snadno experimentálně stanovit pomocí DSC nebo vypočítat pomocí Floryho-Foxovy rovnice (7). Hlavní neznámou je však koncentrace vázané vody ve zbotnalém polymeru. Touto problematikou se zabývali Tsavalas a kol. [33]

Pro zjištění obsahu hydroplastifikující vody uplatnili tzv. Barrieho princip aditivity lineárních skupin. [34] Pro výpočet hmotnosti frakce vody vázané na specifické skupině v monomerní jednotce lze použít Barrieho rovnici (6):

$$x_{vody} = \frac{MW_{vody}}{MW_{monomeru}} \cdot \sum \text{molů vody na monomerní jednotku} \quad (6)$$

kde  $x_{vody}$  je obsah hydroplastifikující vody, molekulárně vázané vody uvnitř monomerní jednotky, v hmotn. %, který je závislý na přítomnosti a typu funkčních skupin a je vyjádřen jako podíl součinu molární hmotnosti vody ( $MW_{vody}$ ) a počtu molů absorbované vody funkční skupinou uvnitř monomerní jednotky ku molární hmotnosti dané monomerní jednotky ( $MW_{monomeru}$ ). [33]

Z Obr. 21 lze usoudit, že polymery s polárními funkčními skupinami přijmou znatelně více molekulárně vázané vody než polymery bez polárních funkčních skupin. Mohou to být např. skupiny aminové, karboxylové nebo hydroxylové. Z toho vyplývá, že polymery s těmito skupinami mají výraznou schopnost hydroplastifikace. A to zejména platí pro polymery obsahující skupiny se schopností ionizace, např. disociované karboxylové skupiny při vysokém pH. [33]



**Obrázek 21:** Barrieho princip aditivity lineárních skupin: [34] počet molů vody, které mohou být vázány určitou skupinou (nalevo) a funkční skupiny přítomné v běžných akrylových monomerech (napravo) [33]



Tsavalas a kol. na základě experimentálně stanovených hodnot  $T_g$  suchých homopolymerů a vypočítaných hodnot obsahu molekulárně vázané hydroplastifikující vody s použitím Floryho-Foxovy rovnice (7) vypočítali  $T_g$  odpovídajících hydroplastifikovaných homopolymerů (viz Tab. 10):

$$\frac{1}{T_g} = \left( \frac{x_{vody}}{T_{g_{vody}}} + \frac{x_{polymeru}}{T_{g_{polymeru}}} \right) \quad (7)$$

kde platí, že  $x$  jsou hmotnostní zlomky molekulárně vázané vody a suchého polymeru a  $T_g$  jsou teploty skelného přechodu molekulárně vázané vody a suchého polymeru v Kelvinech. [33]

**Tabulka 10:** Vypočítané hodnoty obsahu hydroplastifikující vody a  $T_g$  pro běžné homopolymery v suchém a mokřém (hydroplastifikovaném) stavu. Hodnoty  $T_g$  pro suché homopolymery byly stanoveny experimentálně [33]

Homopolymer	$T_g$ suchého homopolymeru [°C]	Obsah vody [hmotn. %]	$T_g$ mokřého homopolymeru [°C]
2-hydroxyethylakrylát	-15	34,14	-75
2-hydroxypropylakrylát	-7	30,43	-67
4-hydroxybutylakrylát	-65	27,47	-91
kys. akrylová (pH < 3)	103	33,00	-34
kys. akrylová (pH > 10)	103	288,26	-98
akrylonitril	105	9,99	48
butadien	-80	0,00	-80
butylakrylát	-40	2,81	-45
butylmethakrylát	35	2,53	25
ethylakrylát	-8	3,60	-17
ethylmethakrylát	65	3,15	50
ethylhexylakrylát	-60	1,95	-62
kyselina fumarová	157	40,32	-43
hexylmethakrylát	-3	2,11	-9
hydroxyethylmethakrylát	55	30,46	-44
hydroxypropylmethakrylát	73	27,50	-30
isodecylmethakrylát	-41	1,59	-44
laurylmethakrylát	-65	1,36	-66
kys. methakrylová (pH < 3)	185	28,00	6
kys. methakrylová (pH > 10)	103	240,82	-80
methylakrylát	9,85	4,18	-2
methylmethakrylát	119	3,60	94
polyvinylchlorid	88	2,88	72
stearylmethakrylát	38	1,10	34
styren	103,85	0,09	103
terc-butylmethakrylát	120	2,53	102
vinylacetát	34,8	4,18	19

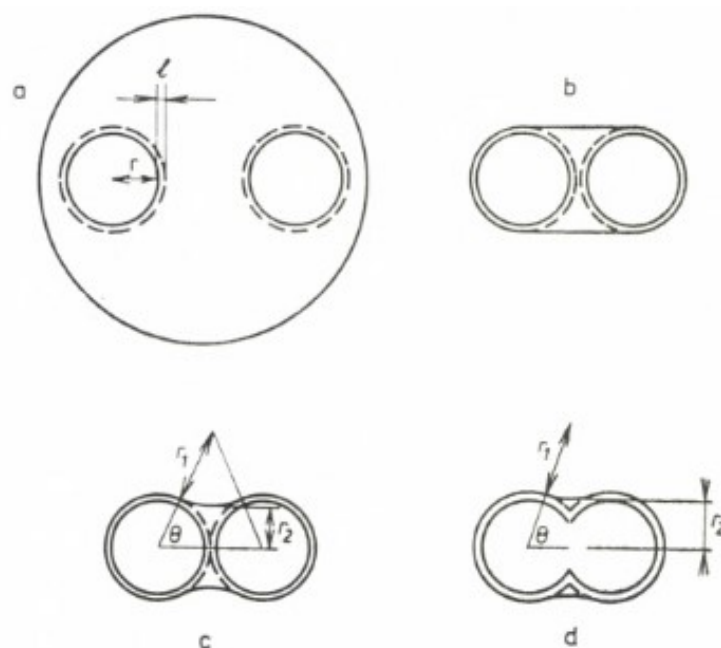
## 4.2 Tvorba filmů z vodných polymerních disperzí

Charakteristickou vlastností vodných disperzí polymerů je jejich schopnost vytvářet za vhodných podmínek čiré homogenní filmy. Toho se využívá při většině aplikací, zejména při použití disperzí jako pojiv vodou ředitelných barev, při povrchových úpravách papíru, v lepidlech i při různých textilních aplikacích. [17]

Proces tvorby latexového filmu, který je zpravidla doprovázen i jevem hydroplastifikace, lze rozdělit do tří fází:

1. voda se odpaří z vodné disperze, což vede ke zvýšené koncentraci polymerních částic a překonání jejich koloidní stability,
2. částice se začnou deformovat v důsledku kapilárních sil a začínají vytvářet těsné polyedrické struktury,
3. řetězce polymeru difundují přes hranice částic díky procesu interdifúze, což má za následek vznik soudržného povlaku. [32]

Během vysychání disperze se polymerní částice postupně přibližují k sobě a po překročení určité mezní vzdálenosti nastává spontánní flokulace, která je v případě vhodných fyzikálně mechanických vlastností polymeru následována koalescencí za vzniku transparentního homogenního filmu. Existuje několik teorií mechanismu koalescence částic při vysychání disperze. Vanderhoff rozšířil původní teorii Dillona-Mathesona-Bradforda, kde tvrdí, že koalescence částic je dána účinkem povrchového napětí, a teorii Browna, kde koalescence je způsobena účinkem kapilárních sil. Vanderhoff naopak předpokládá, že povrchové napětí a kapilární síly jsou při formulaci filmu pouze doplňkové. Navrhl tedy jiný model koalescence, který zahrnuje i stabilizaci částic (viz Obr. 22). [17]

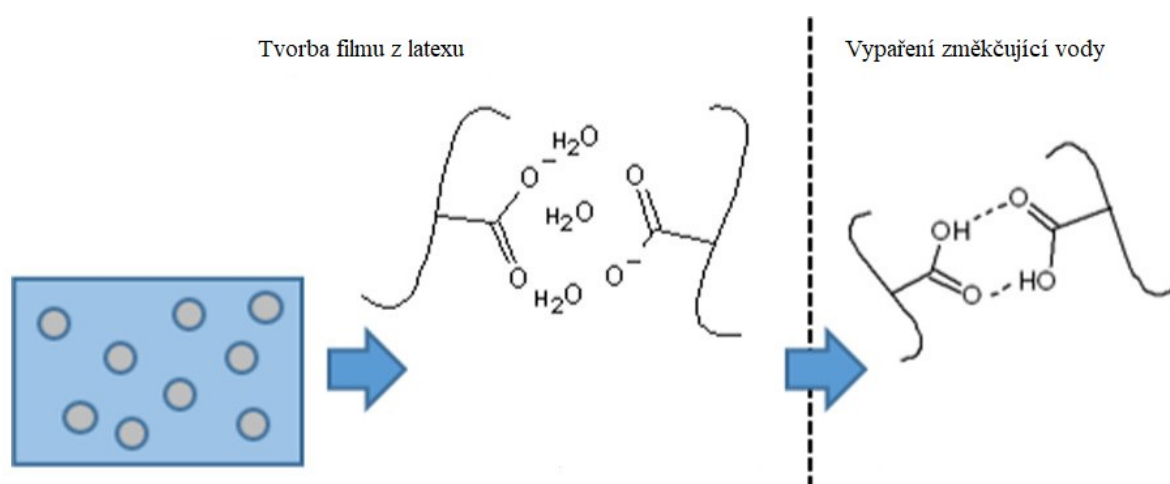


**Obrázek 22:** Schéma Vanderhoffova modelu koalescence dvou částic: a – dvě polymerní částice v kapce vody, b – v okamžiku dotyku ochranných vrstev vytváří mezifáze voda-vzduch válec obsahující obě částice, c – odpařováním vody dochází k zakřivení poloměrů částic ( $r_1$  a  $r_2$ ), d – vlivem tlaku je překonána ochranná vrstva a dochází ke přímému styku dvou polymerních částic [17]

Pro každou disperzi existuje určitá optimální teplota s nejvýhodnějším poměrem mezi rychlostí odpařování vody a tvrdostí polymeru. Ke koalescenci částic může dojít jen u polymerů, které jsou ve viskoelastickém stavu. Důležitý je proto vztah mezi teplotou, při níž vzniká film, a  $T_g$  polymeru. Při teplotách nižších než  $T_g$  je polymer ve sklovitém stavu, což znemožňuje koalescenci částic. Proto je velmi úzká souvislost mezi hodnotou  $T_g$  a tzv. minimální filmotvornou teplotou (MFT). MFT je nejnižší teplota, při níž ještě z disperze vzniká čirý film. Za nižších teplot vzniká film rozpraskaný, bíle zakalený, a dále jen vrstva polymerních částic ve formě prášku. Hodnoty MFT leží zpravidla blízko hodnot  $T_g$ . [17]

U polárních polymerů je hodnota MFT často pod  $T_g$ , protože tyto polymery jsou ve fázi koalescence změkčovány vodou a ze stejného důvodu mohou být i hodnoty MFT nižší než odpovídající hodnoty  $T_g$  nalezené u vyschlých filmů. V praxi se často MFT disperzí snižuje přidávkem koalescentů [17], jako je např. 2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiol monoisobutyryát, který je také známý pod obchodním názvem Texanol. [35] Nevýhodou použití koalescentů u vodných disperzích polymerů může být jeho přebytek, který zapříčiní značnou lepkavost a zhoršení mechanických vlastností. Některé koalescenty mohou také podporovat žloutnutí filmů. [17]

Na proces tvorby filmu v závislosti na složení polymeru se často pohlíží z hlediska MFT. Dle výzkumů Fenga a Winnika [36] se zjistilo, že interakce voda-polymer hraje klíčovou roli při vzájemné koalescenci polymerních částic. Podle výsledků se dá usoudit, že začlenění hydrofilních monomerů do polymerního řetězce podpoří tzv. interdifúzi polymeru. Čili zvýšením polaritu polymeru vnesením polárních skupin lze podpořit interakci s vodou. Polární skupiny, které jsou součástí polymerních řetězců, interagují s vodou, což znamená, že mohou molekulárně vázat vodu (vodíkovým můstkem). Kopolymery akrylátů a methakrylátů připravené emulzní polymerací jsou typickými příklady, kde se hydroplastifikace uplatňuje. U akrylových kopolymerů jsou nejvíce používány jako vysoce hydrofilní monomery kyselina akrylová a kyselina methakrylová. Tyto monomery mohou vázat velké množství vody pomocí vodíkových vazeb vycházející z karboxylových skupin, což zajišťuje hydroplastifikaci kopolymerů a snižuje jejich  $T_g$ . Hydroplastifikované latexové částice jsou schopny vytvořit film i za teplot pod  $T_g$  odpovídající suchému polymeru a po odpaření hydroplastifikující vody si zachovat tvrdost odpovídající polymeru s vyšší hodnotou  $T_g$  (viz Obr. 23). [32]



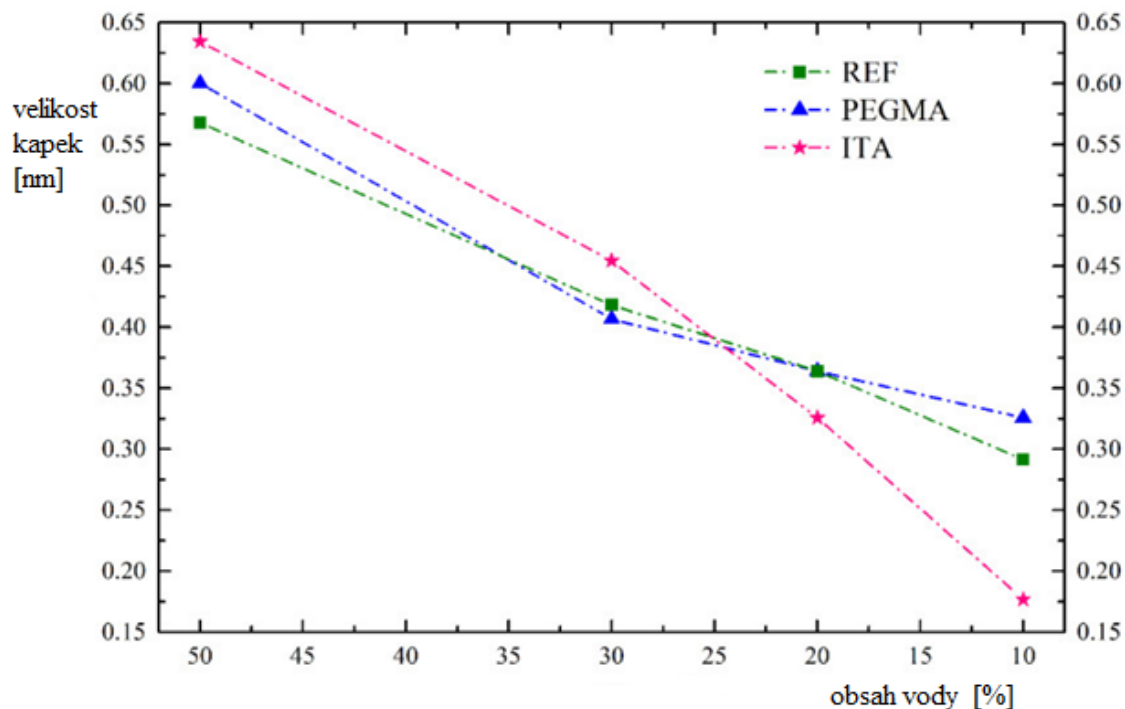
**Obrázek 23:** Změna struktury latexu po odpaření změkčující vody [32]

Rozsah hydroplastifikace nezávisí pouze na obsahu a původu disociovaných karboxylových skupin, ale i na stavbě polymerního řetězce, zejména jeho polaritě a ohebnosti. Se zvýšenou polaritou řetězců se zlepšuje schopnost disociovaných karboxylových skupin snížit MFT. V latexech, používaných jako pojiva ve vodou ředitelných nátěrových hmotách, funkční skupiny, jakou jsou karboxylové a hydroxylové, mohou sloužit jako místo pro síťování. U většiny průmyslových latexových pojiv nátěrových hmot však nebývá využito síťování. Karboxylové skupiny a hydroxylové zpravidla slouží zejména ke stabilizaci disperze. [37]

### 4.3 Pozorování hydroplastifikace metodou DSC a dočasné hydroplastifikátory

Existují sloučeniny schopné vázat vodu na polymerní matici a podporovat tak hydroplastifikaci během procesu tvorby filmu. Jsou to tzv. dočasné hydroplastifikátory, které mají schopnost snížit MFT a neovlivnit přitom vlastnosti filmu. Dle provedených měření např. přidavek kyseliny itakonové (ITA) snížil MFT až o  $14 \pm 2$  °C, aniž by se změnila hodnota  $T_g$  a došlo k výrazným změnám vlastností suchého filmu při nízkých teplotách sušení. Čili se správnou funkční skupinou a za správných podmínek je možné vyrobit vynikající film bez použití VOC. [31]

Dočasné hydroplastifikátory mají schopnost zadržovat určité množství vody a distribuovat ji v polymerní matici s cílem podpořit formování filmu. Sledováním změn rozsahu krystalizace vlivem molekulárně vázané a nevázané vody v latexu pomocí metody DSC lze pochopit redistribuci domén vázané vody během procesu sušení. Metodou DSC byly pozorovány dva mechanismy. Prvním je rovnoměrný pohyb vody uvnitř polymerní matrice a zmenšování podílu domén vázané vody během sušení. To nastalo např. u latexu z polyethylenglykolmethakrylátu (PEGMA). U druhého mechanismu, za použití latexu s přídavkem ITA, došlo k rozdělení domén vázané vody během procesu sušení a to vedlo k lepší distribuci vody do polymerní matrice a k většímu snížení MFT (viz Obr. 24). K tomuto rozdělení došlo díky vysoké schopnosti vázat vodu skupinami ITA, což je zároveň schopnost, která zaručuje hydroplastifikační účinek během tvorby filmu a nižší hodnotu MFT. Ze získaných výsledků vyplývá, že koncept dočasných hydroplastifikátorů představuje slibnou alternativu VOC v nátěrových hmotách na bázi latexů. [31]

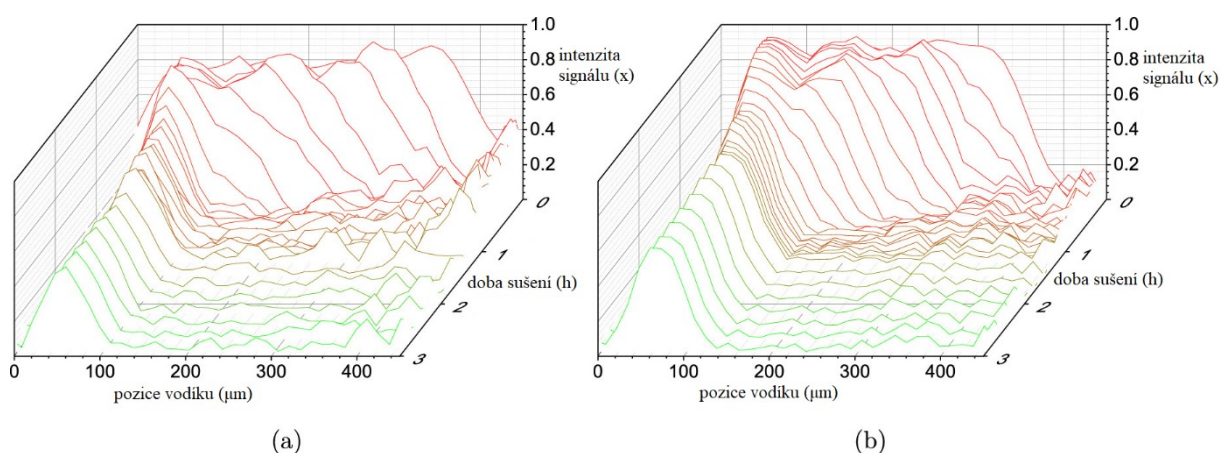


**Obrázek 24:** Měření velikosti kapek vody pro referenční latex (REF), PEGMA a latex obsahující ITA během sušení pomocí DSC. Menší velikosti kapek vody (při 10 % obsahu vody) se shodují s nižší MFT (pro ITA latex) [31]

#### 4.4 Pozorování hydroplastifikace metodou GARField $^1\text{H}$ NMR relaxometrie

Dle provedených měření metodou GARField protonové nukleární magnetické rezonance ( $^1\text{H}$  NMR) relaxometrie při rozdílných relativních vlhkostech vzduchu byl sledován vznik filmů z akrylátových latexových disperzí obsahujících rozdílná množství kyseliny methakrylové (MAA). Přítomné polymerní částice vykazující  $T_g$  od v rozmezí od 26 do 50 °C vytvářely homogenní slité filmy z důvodu hydroplastifikace. Zjistilo se, že za zvýšené rychlosti sušení, dané nižší relativní vlhkostí vzduchu, bylo odpařování vody ovlivněno obsahem kopolymerovaných monomerních jednotek MAA v daných latexech. Tento jev byl ještě patrnější ve druhé fázi sušení se zvyšujícím se obsahem MAA. Metodou  $^1\text{H}$  NMR relaxometrie, vhodnou pro sledování změny mobility vodíku během tvorby a vysychání filmů, se zjistilo, že samotná rychlost sušení neovlivňuje mobilitu vodíku v latexových filmech (měřeno za relaxační doby). Mobilita vodíku vody a mobilní polymerní fáze se snižují až poté, co se většina vody odpaří. To znamená, že tuhost polymerů se zvyšuje s odpařováním vody, která jinak změkčuje polymer díky svému navázání na skupiny karboxylových kyselin pomocí vodíkových

vazeb. Dále se ukázalo, že hustota pohyblivých vodíků se zvyšuje s obsahem kopolymerovaných jednotek MAA. Toho se docílí, pokud jsou pohyblivé protony obsažené ve skupinách MAA. Výsledky měření dále odhalily, že karboxylové skupiny byly příčinou nejen změkčování kopolymerů, ale i jejich vytvrzení díky propojování pomocí vodíkové vazby. Mobilita vodíku totiž klesá se zvyšujícím se obsahem MAA (viz Obr. 25) a předpokládá se, že je to zapříčiněno vznikem dimerů skupin karboxylových kyselin, které ještě zadržují vodu. Tyto strukturální elementy stále umožňují pohyblivost vodíku v polymeru na krátkou vzdálenost v důsledku hydroplastifikace, ale omezují pohyblivost polymeru kvůli interakcím mezi skupinami karboxylových kyselin. [32]



**Obrázek 25:** Distribuce vodíku v latexu obsahující 2% MAA (a) a 20% MAA (b) během sušení při 23 °C a relativní vlhkosti  $79 \pm 1\%$ . Změna barvy profilů z červené na zelenou označuje profily od prvního do posledního měření [32]

## ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo charakterizování procesu změkčování polymerních materiálů na základě literární rešerše. Změkčení polymeru je dosaženo snížením mezimolekulových vazebných sil v polymeru. Tohoto efektu lze dosáhnout pomocí vnitřních a vnějších změkčovadel. Hlavním rozdílem mezi těmito pomocnými látkami je, jakým způsobem se změkčující skupiny nebo molekuly váží na polymer. U vnitřního změkčování se skupiny váží na polymer primárními vazbami a tato technika se nejčastěji provádí kopolymerací – obvykle s monomery, jejichž homopolymery mají nízké hodnoty  $T_g$ . Naopak v případě vnějších změkčovadel (plastifikátorů) se molekuly změkčovadla váží na polymer vazbami sekundárními.

V dnešní době se většina vnějších změkčovadel používá zejména pro výrobu polyvinylchloridu. Mezi nejpobulárnější plastifikátory můžeme zařadit ftaláty, epoxidové estery mastných kyselin, fosfáty, adipáty nebo lineární nasycené polyestery dikarboxylových kyselin a diolů. Prakticky každý výrobek z polyvinylchloridu obsahuje alespoň malé množství změkčovadla. Ale ne vždy může přítomnost změkčovadla kladně ovlivnit vlastnosti měkčeného polymeru. V některých případech vzniká tzv. anti-plastifikační efekt, který má za následek zhoršení mechanických vlastností vlivem vyplnění volného objemu v polymeru molekulami změkčovadla, kdy je zabráněno makromolekulárním řetězcům v jejich otáčivosti a tím i znemožněno rychlé odvedení rázového napětí během mechanického namáhání. U změkčovadel se nesmí zapomínat i na jejich toxicitu. Např. u bis(2-ethylhexyl)ftalátu (DEHP) probíhaly studie celá desetiletí, než se rozhodlo, že není pro člověka karcinogenní.

Z dostupné literatury vyplývá, že změkčování polymeru úzce souvisí s jeho teplotou skelného přechodu ( $T_g$ ) a projeví se snížením hodnoty  $T_g$ . Pomocí této teploty lze jednoduše charakterizovat rozsah a účinnost dosaženého změkčení. Informace o efektivitě změkčení lze získat např. pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie.

Důraz byl v této práci také kladen na jev zvaný hydroplastifikace, neboli změkčování polymeru molekulami vody. Je to jeden ze způsobů, jak se vyhnout koalescentům, které patří do skupiny těkavých organických látek (VOC) a jsou běžně používány v oblasti vodou ředitelných nátěrových hmot. K hydroplastifikaci polymeru dochází v prostředích bohatých na vodu, např. v případě latexů obsahujících hydrofilní skupiny v polymerních řetězcích. Využití hydroplastifikace je vhodné zejména pro akrylátové latexové nátěrové hmoty, které obsahují značné množství polárních skupin v polymerním poživu.



## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití* [online]. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006 [cit. 2021-06-30]. ISBN 80-7080-617-6. Dostupné z: [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_isbn-80-7080-617-6/pages-img/001.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/001.html)
- [2] WEISS, Viktorie a Elena STŘIHAVKOVÁ. *Polymery* [online]. Vyd. 1. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně, Fakulta výrobních technologií a managementu, 2014 [cit. 2021-06-30]. ISBN 978-80-7414-738-8. Dostupné z: <https://ndk.cz/uuid/uuid:b1c296a0-0657-11e6-a611-005056827e51>
- [3] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [4] IMMERGUT, Edmund a Herman MARK. *Principles of Plasticization*. PLATZER, Norbert A. J., ed., Norbert PLATZER. *Plasticization and Plasticizer Processes* [online]. 1. WASHINGTON, D.C: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1965, s. 2 [cit. 2021-06-30]. *Advances in Chemistry*. ISBN 9780841200494. Dostupné z: doi:10.1021/ba-1965-0048.ch001
- [5] NICHOLSON, John W. *Chemistry of Polymers* [online]. 3rd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2006 [cit. 2021-06-30]. ISBN 978-0-85404-684-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BYVRB1/chemistry-polymers-3rd/glass-transition-temperature>
- [6] SCHILLER, Michael. *PVC Additives - Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability* [online]. Hanser Publishers, 2015 [cit. 2021-07-06]. ISBN 978-1-56990-543-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPVCAPCD1/pvc-additives-performance/pvc-additives-performance>
- [7] WYPYCH, George. *Handbook of Plasticizers* [online]. 3rd ed. ChemTec Publishing, 2017 [cit. 2021-07-06]. ISBN 978-1-895198-97-3. Dostupné z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHPE00024/viewerType:toc//root\\_slug:handbook-plasticizers/url\\_slug:plasticize-introduction?issue\\_id=kt01199ZD2&hierarchy=](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHPE00024/viewerType:toc//root_slug:handbook-plasticizers/url_slug:plasticize-introduction?issue_id=kt01199ZD2&hierarchy=)

- [8] LANGER, Ewa a Krzysztof BORTEL. *Plasticizers Derived from Post-Consumer PET: Research Trends and Potential Applications* [online]. Elsevier, 2020 [cit. 2021-07-06]. ISBN 978-0-3234-6200-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPDPCPET1/plasticizers-derived/plasticizers-derived>
- [9] HAN, Jung H. *Innovations in Food Packaging* [online]. Elsevier, 2005 [cit. 2021-07-06]. ISBN 978-0-12-311632-1. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIFP00001/innovations-in-food-packaging/innovations-in-food-packaging>
- [10] DIMARZIO, E.A. a J.H. GIBBS. *Molecular interpretation of glass temperature depression by plasticizers*. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* [online]. 1963, 1, 1417 [cit. 2021-07-06].
- [11] ZASPALOVÁ, Jana. *Polymery kolem nás: vzdělávací modul chemie : výukový a metodický text : Přírodní vědy a matematika na středních školách v Praze: aktivně, aktuálně a s aplikacemi - projekt OPPA* [online]. Vyd. 1. Praha: P3K, 2012 [cit. 2021-07-11]. ISBN 978-80-87186-76-3. Dostupné z: <https://ndk.cz/uuid/uuid:12f98ecb-ed29-4249-8ebd-cbb8f1039315>
- [12] MURPHY, John. *Additives for Plastics Handbook* [online]. 2nd ed. Elsevier, 2001 [cit. 2021-07-06]. ISBN 978-1-85617-370-4. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPHE0001/additives-plastics-handbook/additives-plastics-handbook>
- [13] Bis(2-ethylhexyl) phthalate. PubChem: Compound Summary for CID 8343 [online]. National Center for Biotechnology Information [cit. 2021-07-06].
- [14] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [15] WYPYCH, George. *PVC Degradation and Stabilization* [online]. 3rd ed. ChemTec Publishing, 2015, 9 s. [cit. 2021-07-06]. ISBN 978-1-895198-85-0. Dostupné z:

<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPVCDSE02/pvc-degradation-stabilization/pvc-degradation-stabilization>

- [16] DOLEŽAL, Vladimír. *Plastické hmoty* [online]. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://ndk.cz/uuid/uuid:65284ce0-d52e-11e5-9ce1-005056827e51>
- [17] ŠŇUPÁREK, Jaromír a Leopold FORMÁNEK. *Vodné disperze syntetických polymerů* [online]. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1979 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://ndk.cz/uuid/uuid:04078a20-5849-11e8-9d1d-5ef3fc9bb22f>
- [18] MALÁ, Radka a Johana JIRÁSKOVÁ. *Vodné disperze polymerů v obalech řídicích uvolňování léčiv*. Chemické listy. 2014, 108(11), 1047-1048. ISSN 1213-7103.
- [19] ZHANG, Y. a J.H. HAN. *Plasticization of Pea Starch Films with Monosaccharides and Polyols*. Journal of Food Science [online]. 2006, 71, 253-261 [cit. 2021-07-06]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00075.x>
- [20] ZHANG, Y. a J.H. HAN. *Mechanical and Thermal Characteristics of Pea Starch Films Plasticized with Monosaccharides and Polyols*. Journal of Food Science [online]. 2006, 71(109-118) [cit. 2021-07-06].
- [21] PUSHPADASS, H.A. *Effect of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films*. Starch [online]. 2008, 60, 527-538 [cit. 2021-07-06].
- [22] WANG, J.L. a F. CHENG. *Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents*. Carbohydrate Polymers [online]. 2014, 10, 1109-1115 [cit. 2021-07-06]. Dostupné z: [doi:10.1016/j.carbpol.2013.10.050](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.050)
- [23] ZHANG, Yachuan. *Processing and Development of Polysaccharide-Based Biopolymers for Packaging Applications* [online]. Elsevier, 2020 [cit. 2021-07-06]. ISBN 978-0-12-818795-1. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPDPBBPA1/processing-development/processing-development>

- [24] LOYDA, Miloslav. *Svařování termoplastů* [online]. Praha: UNO Praha, 2011 [cit. 2021-06-30]. ISBN 978-80-904949-9. Dostupné z: <https://ndk.cz/uuid/uuid:d0665bb0-a8ba-11e4-94a8-005056827e51>
- [25] MACEK, Karel. *Materiálové inženýrství: cvičení* [online]. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003 [cit. 2021-06-30]. ISBN 80-01-02659-0. Dostupné z: <https://ndk.cz/uuid/uuid:81916270-b0ee-11e2-b48c-001018b5eb5c>
- [26] VONDRÁČEK, Petr. *Metody studia a charakterizace struktury polymerů* [online]. Praha: Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991 [cit. 2021-06-30]. ISBN 80-7080-087-9. Dostupné z: <https://ndk.cz/uuid/uuid:1ed4e1f0-6176-11e3-ae93-001018b5eb5c>
- [27] WAGNER, Matthias. *Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects* [online]. Hanser Publishers, 2018 [cit. 2021-07-06]. ISBN 978-1-56990-643-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpTAPFA001/thermal-analysis-in-practice/thermal-analysis-in-practice>
- [28] ŠAŠEK, Ladislav. *Laboratorní metody v oboru silikátů* [online]. Praha: SNTL, 1981 [cit. 2021-06-30]. Dostupné z: <https://ndk.cz/uuid/uuid:4c7c269fd9db9b4184968689197bdfdb>
- [29] LAPČÍK, Lubomír a Miroslav RAAB. *Nauka o materiálech II* [online]. Vyd. 2., rozš. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2004 [cit. 2021-06-30]. ISBN 80-7318-229-7. Dostupné z: <https://ndk.cz/uuid/uuid:8ba82de0-269b-11e6-aec6-001018b5eb5c>
- [30] JIŘIČKOVÁ, Milena a Zbyšek PAVLÍK. *Materiálové inženýrství I* [online]. 2., přeprac. vyd. V Praze: České vysoké učení technické, 2011 [cit. 2021-06-30]. ISBN 978-80-01-04932-7. Dostupné z: <https://kramerius-vs.techlib.cz/uuid/uuid:4713dea4-47b3-11e4-a587-001b63bd97ba>
- [31] DRON, Sebastian a Maria PAULIS. *Tracking Hydroplasticization by DSC: Movement of Water Domains Bound to Poly(Meth)Acrylates during Latex Film Formation*. *Polymers* [online]. 2020, 12(11), 2500 [cit. 2021-07-06]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym12112500>

- [32] VOOGT, Benjamin a Hendrik HUIJINK. *Film Formation of High Tg Latex Using Hydroplasticization: Explanations from NMR Relaxometry*. Langmuir [online]. 2019, 35(38), 12418-12427 [cit. 2021-07-06]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.9b01353
- [33] TSAVALAS, John a Donald SUNDBERG. *Hydroplasticization of Polymers: Model Predictions and Application to Emulsion Polymers*. Langmuir [online]. 2010, 26(10), 6960-6966 [cit. 2021-07-06]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la904211e
- [34] VAN KREVELEN, D. *Properties of Polymers* [online]. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 1990, p 572 [cit. 2021-07-06].
- [35] BIELEMAN, Johan. *Coalescing Agents in Coatings*. SpecialChem: The material selection platform [online]. [cit. 2021-07-06]. Dostupné z: <https://coatings.specialchem.com/selection-guide/coalescing-agents-in-coatings>
- [36] FENG, J. a M. WINNIK. *Effect of water on polymer diffusion in latex films*. Macromolecules [online]. 1997, 9297, 4324-4331 [cit. 2021-07-06]. Dostupné z: doi:10.1021/ma970174+
- [37] ŠŇUPÁREK, Jaromír a Bohuslav KADRŇKA. *Hydroplasticization effect in structured latex particles film formation*. Macromolecular Symposia [online]. Weinheim, 2002, 187(1), 357-366 [cit. 2021-07-06]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200209\)187:1<357::AID-MASY357>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200209)187:1<357::AID-MASY357>3.0.CO;2-1)