

Ionomery

Jakub Kadlčák

Bakalářská práce
2008

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub KADLČÁK**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Ionomery**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši zaměřenou na následující tři body:

1. Vlastnosti ionomerních materiálů
2. Použití ionomerních materiálů
3. Shrňte výhody a nevýhody ve srovnání s PE a dalšími kopolymery

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Harper, C.A. Handbook of Materials for Product Design. McGraw-Hill, c2001. ISBN 978-0-07-135406-6
2. Eisenberg, A., Kim, J. S. Introduction to Ionomers. 1 Edition, Wiley-Interscience, c1998. ISBN-10 0471246786, ISBN-13 978-0471246787.
3. Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, A., Bloch, D. R. Polymer Handbook. 4th Edition, John Wiley & Sons, c1999, 2005. ISBN 978-0-471-16628-3.
4. Krentsel, B. A. Polymers and Copolymers of Higher alfa-Olefins: Chemistry, Technology, Applications. Munich : Hanser, 1997. ISBN 3446181660
5. Dostupné elektronické database z Ústřední knihovny UTB ve Zlíně.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Petr Zádrapa

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2008

Termín odevzdání bakalářské práce:

30. května 2008

Ve Zlíně dne 11. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

V této bakalářské práci naleznete obecné seznámení s charakteristickou skupinou polymerů, které se nazývají ionomery. Jedná se o statistické kopolymery, složené z polymerního uhlovodíkového řetězce, na kterém jsou navázány skupiny organických kyselin, většinou karboxylových, které jsou úplně nebo jen zcela neutralizovány kovovými ionty. Ionty zde vytváří sítě a díky tomu získávají tyto kopolymery unikátní vlastnosti. Protože v současnosti existuje více druhů ionomerů, je v této studii vypracováno jejich rozdělení do základních skupin dle monomerů, na kterých jsou založeny. Každá skupina ionomerů je stručně charakterizována a podrobněji je potom pojednáváno o ionomerech na bázi polyethylenu a o ionomerech na bázi styrenu, u kterých je vypracován popis struktury, vlastností a aplikací a srovnání jejich vlastností s vlastnostmi běžných typů polyethylenu a polystyrenu.

Klíčová slova: polymer, kopolymer, ion, ionomer.

ABSTRACT

In this bachelor thesis you can find introduction to characteristic group of polymers called ionomers. Ionomers are statistic copolymers compounds of polymer hydrocarbon chains containing groups of organic acids, mostly carboxylic acids, which are neutralized by metal ions. Metal ions forms a networks here and that is a reason of unique properties of this copolymers. Because it is a lots of kinds of ionomers at present, in this study is described the parting of the ionomers to basic groups, which is based on their monomers. Every of group is briefly characterized and closely are discussing ionomers based on polyethylene and ionomers based on styrene and is described their structure, properties and applications. Properties of polyethylene and styrene based ionomers are confronted with properties of basic types of polyethylene and polystyrene.

Keywords: polymer, copolymer, ion, ionomer.

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Zádrapovi za odborné vedení, konzultace, nezbytné připomínky a cenné rady, které mi poskytl během vypracovávání této práce.

Rád bych také poděkoval své rodině, za jejich trpělivost a toleranci.

Motto

„Non scholae, sed vitae discimus.“

Lucius Annaeus Seneca

(Neučíme se pro školu, ale pro život).

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....

OBSAH

ÚVOD	7
I TEORETICKÁ ČÁST	8
1 POLYMERY	9
2 KOPOLYMERY	11
3 ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE	13
4 IONOMERY	14
4.1 DEFINICE IONOMERŮ	14
4.2 PODSTATA IONOMERŮ	15
4.3 STAVBA IONOMERŮ	17
4.4 VLASTNOSTI IONOMERŮ	18
4.4.1 Vliv nejpoužívanějších kationtů na vybrané vlastnosti.....	19
4.4.2 Porovnání vlastností ionomerů.....	20
4.5 VÝHODY VYUŽITÍ IONOMERŮ	21
4.6 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ IONOMERŮ.....	22
4.6.1 Ionomery částečně krystalické	22
▪ Ionomery na bázi Polyethylenu.....	23
▪ Ionomery na bázi Polytetrafluorethylenu.....	29
▪ Ionomery na bázi Polypentenameru.....	30
4.6.2 Ionomery styrenové.....	32
4.6.3 Ionomery ostatní.....	37
▪ Ionomery na bázi Polyuretanu	37
▪ Elastomery na bázi Butadienu.....	38
▪ Terpolymery na bázi EPDM	39
▪ Ionomery akrylátové a methakrylátové.....	40
ZÁVĚR	41
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	42
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	46
SEZNAM OBRÁZKŮ	48
SEZNAM TABULEK	49
SEZNAM ROVNIC	50

ÚVOD

Většina z dosud vyrobených ionomerů, založených ať už na polyethylen, styrenu, butadienu, polyuretanu nebo dalších materiálech už bylo úspěšně užito v průmyslových aplikacích. Většina aplikací ionomerů je na membrány, tenké filmy, obalové materiály, palivové články, adheziva, apod.

Všechny tyto aplikace jsou charakteristické nejrůznějšími náročnými požadavky na materiály, které ionomery, díky obsahu iontových skupin v řetězci, dokáží plně uspokojovat. Přídavek iontů v běžném polymeru, totiž zlepšuje fyzikální vlastnosti a má výrazný vliv na teplotu skelného přechodu, moduly, viskozitu a optické vlastnosti plynoucí z mechanického a fyzikálního chování.

Druhým výrazným činitelem působícím v ionomerech jsou coulombické interakce, které díky obsahu iontových skupin pozitivně působí na vlastnosti jako je např. vysoká tepelná odolnost, tuhost a ohebnost a díky kterým se ionomery užívají také jako modifikátory pro zvýšení mísitelnosti zdánlivě nemísitelných polymerů.

Oblast problematiky ionomerů je zkoumána již více než 30 let a přesto, že již bylo porozuměno velmi podstatným vlastnostem, stále zůstává spousta otázek týkajících se vlastností nerozluštěna. Mezi nejvýznamnější otázky, které dosud nebyly zodpovězeny se určitě řadí změny vlastností materiálu, po přidání iontových agregátů, morfologie iontových agregátů a jejich fyzikální chování a určení vztahu mezi chemickou strukturou, morfologií a fyzikálními vlastnostmi. Vyřešení těchto otázek je výzvou do budoucna pro vědce jak z oblasti akademické, tak z oblasti průmyslové [1].

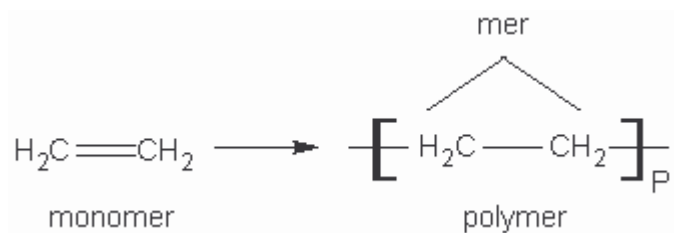
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

Polymery jsou látky, které se na světě objevují od prvopočátku. Materiály jako celulóza, kaučuk, škrob, aj., všechny vykazují polymerní vlastnosti. Jsou to materiály, charakteristické obsahem velkých molekul. Většinou jsou v nich obsaženy atomy vodíku, uhlíku, kyslíku, často také dusíku, chloru a jiných prvků.

Relativní molekulová hmotnost polymerů je velmi vysoká a pohybuje se od desítek tisíc až do milionů, a je o mnoho řádů větší než je u jiných, nízkomolekulárních látek. Synonymem ke slovu polymer je pojem makromolekulární látka a od tohoto je také odvozen název základní stavební částice polymeru, kterou nazýváme makromolekula.

Makromolekula vzniká spojením velkého počtu molekul nízkomolekulárních látek, které se nazývají mery a v makromolekule se po sobě pravidelně opakují. Děj spojování merů, se nazývá reakce a vzniká tak chemická vazba. Příklad vzniku polymeru je zobrazen na Obr. 1 [2,3]:



Obr. 1: Zobrazení vzniku polymeru, P – polymerační stupeň, určující počet merů v řetězci [3]

Výroba

Polymery se průmyslově vyrábějí několika metodami. Nejjednodušší je polymerace samotného monomeru, označována jako polymerace v monomerní fázi. Přidáním vhodného rozpouštědla k monomeru vznikne roztok polymeru – roztoková polymerace. Častěji než polymerace samotného monomeru nebo polymerace roztoková je však využívána polymerace suspenzní a jí podobná emulzní. Tyto polymerace probíhají radikálovým mechanismem v disperzním prostředí, kterým je voda. Emulzní polymerace je od suspenzní odlišná přítomností iniciátoru ve vodné fázi a skutečností, že každá částice obalená emulgátorem, se při polymeraci mění v samostatnou makromolekulu polymeru.

Zpracování

Zpracování polymerů se provádí několika způsoby. Jde o zpracování tvářením, tvarováním, zvlákňováním, zpracování na lehčené hmoty a zpracováním v kapalném stavu.

Nejrozšířenějším způsobem zpracování polymerů je zpracování tvářením, kdy se zpracovává polymer v plastickém stavu. Pod tento způsob zpracování patří operace jako jsou lisování, válcování, vstřikování, vyfukování, apod..

Druhým nejvyužívanějším způsobem je zpracování tvarováním. Tvarování se provádí buď za běžné (pokojoyé) teploty, kdy je polymer v tuhém stavu a nebo za zvýšené teploty, kdy je polymer ve stavu kaučukovitém [2].

Vlastnosti

Nároky na vlastnosti polymerů rok od roku rostou. Již od šedesátých let se vědci věnují modifikaci známých polymerů na úkor výzkumu polymerů nových. Dnes již víme, že směr, kterým se vydali byl správný, protože modifikace již zavedených polymerů je mnohem méně finančně nákladná a většinou bývá také jedinou cestou, jak materiály o požadovaných vlastnostech získat. Z tohoto důvodu vznikaly modifikace různých druhů polymerů, mezi něž patří i kopolymery ethylenu s názvem ionomery, kterými se podrobně zabývá tato práce [4].

2 KOPOLYMERY

Kopolymery nebo taky heteropolymery jsou polymery, vznikající reakcí dvou nebo více druhů monomerů. Kopolymery skládající se z konstitučních jednotek (jednotek, které se nemění a jsou pevnou součástí řetězce), můžeme dělit do několika skupin na základě způsobu přípravy a kopolymeračních parametrů:

- Alternující kopolymery
- Statistické kopolymery
- Blokované kopolymery
- Roubované kopolymery

- **Alternující kopolymery**

Monomerní jednotky (A, B) se zde pravidelně střídají. Vzhled alternujícího kopolymeru je zobrazen na Obr. 2:



Obr. 2: Vzhled alternujícího kopolymeru

Vlastnosti takového kopolymeru jsou většinou váženým průměrem z vlastností homopolymeru A a homopolymeru B. Vzniklý kopolymer je schopný krystalizace, pokud dojde k vhodnému uspořádání jednotek A a B.

- **Statistické kopolymery**

Jednotlivé monomerní jednotky jsou v řetězci uloženy v různě dlouhých sekvencích, jejichž délka je závislá na kopolymeračních parametrech a obsahu monomeru v reakční směsi.

Statistický kopolymer je zobrazen na Obr. 3:



Obr. 3: Vzhled statistického kopolymeru

3 ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Vypracujte literární rešerši na téma Ionomery se zaměřením na:

- Vlastnosti ionomerních materiálů – obecný popis ionomerů jako skupiny kopolymerů.
- Použití ionomerních materiálů – seznámení s komerčně využívanými materiály.
- Shrnutí výhod a nevýhod ve srovnání s PE a dalšími kopolymery – porovnání vlastností získaných u ionomerů, s vlastnostmi běžných typů materiálů na nichž jsou popisované ionomery založeny.

4 IONOMERY

Oblast problematiky ionomerů je stará již více než třicet let. Navzdory tomuto faktu jsou tyto materiály i přes jejich schopnost řešit velmi široký okruh problémů v průmyslu, stále velmi málo využívány. Malé množství výzkumů, které bylo ve srovnání s polyethylenem a ostatními běžnými polymery doposud skutečně naznačuje, že potenciál využití a aplikací ionomerů je obrovský. I přesto však stále jen malé množství průmyslových aplikací ionomerní materiály zahrnuje. Některé z těchto aplikací se ukázaly jako velmi úspěšné, a to i přes skutečnost, že se na počátku jejich používání ještě zcela nerozumělo jejich základním aspektům. Toto naznačuje, že dokonalé pochopení podstaty vazby mezi chemickou strukturou, morfologií a fyzikálními vlastnostmi ionomerů může způsobit rozšíření využití této zajímavé a slibné třídy materiálů v ještě mnohem širší míře průmyslových aplikací.

4.1 Definice ionomerů

O definici slova ionomer, existovalo v minulosti mnoho dohadů. Z prvopočátku, byl jako ionomer označován materiál složený z olefinových polymerů obsahujících relativně malé procento iontových skupin, ve kterých silné iontové mezivazebné síly dominantně ovlivňovaly konečné vlastnosti polymeru. V průběhu několika let byla definice rozšířena o další základní typy polymerů. Ohledně této definice se vyskytly opět dohady, protože v širokém okruhu podmínek se ionomery a speciálně ionomery s vyšším obsahem iontů, můžou chovat jako polyelektrolyty, obzvláště potom v rozpouštědlech s relativně vysokou dielektrickou konstantou. Hranice mezi ionomery a polyelektrolyty tedy nebyla pevně ustanovena.

Proto v roce 1990 proběhla konference, ze které vzešla definice navržená Eisenbergem a Rinaudem [7], která říká, že ionomer je polymer, ve kterém je převážná většina výsledných vlastností řízena iontovými interakcemi v oddělených oblastech materiálu, tedy iontových agregátech. Chování ionomerů je tedy vázáno spíše na vlastnosti než na složení. Za hlavní a nejdůležitější součást ionomerů jsou považovány iontové agregáty.

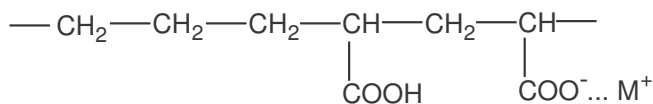
Tento pohled odděluje materiály od polyelektrolytů, které jsou definovány jako materiály, u kterých jsou vlastnosti roztoku v rozpouštědlech vysokých dielektrických konstant řízeny elektrostatickými interakcemi v rozměrech větších než jsou typické molekulární rozměry [1,6].

4.2 Podstata ionomerů

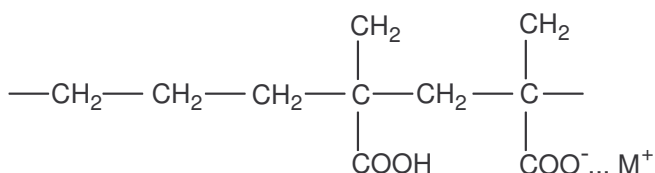
Ionomery jsou statistické kopolymery skládající se z polymerního uhlovodíkového řetězce, na kterém jsou navázány skupiny organických kyselin. Většinou jde o karboxylové skupiny (obsah 1-15 hm.%), které jsou úplně nebo jen z části neutralizovány (obvykle 10 až 50 % z celkového množství karboxylových skupin) kovovými ionty, a to ionty zinku, sodíku, lithia, hořčíku, olova a dalšími a následně vytváří anorganické soli. Vzniknuvší interakce mezi iontovými skupinami v polymerní matrici upravují a zesilují mezimolekulární síly a vedou ke vzniku příčných vazeb tohoto typu (iontových).

Nejčastěji se při výrobě ionomerů využívá neutralizace kyseliny akrylové nebo methakrylové. Nejvyužívanějšími ionty jsou sodné a zinečnaté [1,5,6].

Příklad ionomeru na bázi polyethylenu je uveden na Obr. 6 a Obr. 7. První je kovovým prvkem neutralizovaný kopolymer ethylenu a kyseliny akrylové (E/AA) a druhý je kopolymer ethylenu a kyseliny methakrylové (E/MAA):



Obr. 6: Schematické zobrazení ionomeru typu E/AA [5]



Obr. 7: Schematické zobrazení ionomeru typu E/MAA [8]

Ionomery v závislosti na typu použitého základního polymeru, se v pevném stavu mohou skládat ze tří fází, jmenovitě amorfní, krystalické a iontové, jak je zobrazeno na Obr. 8 a):

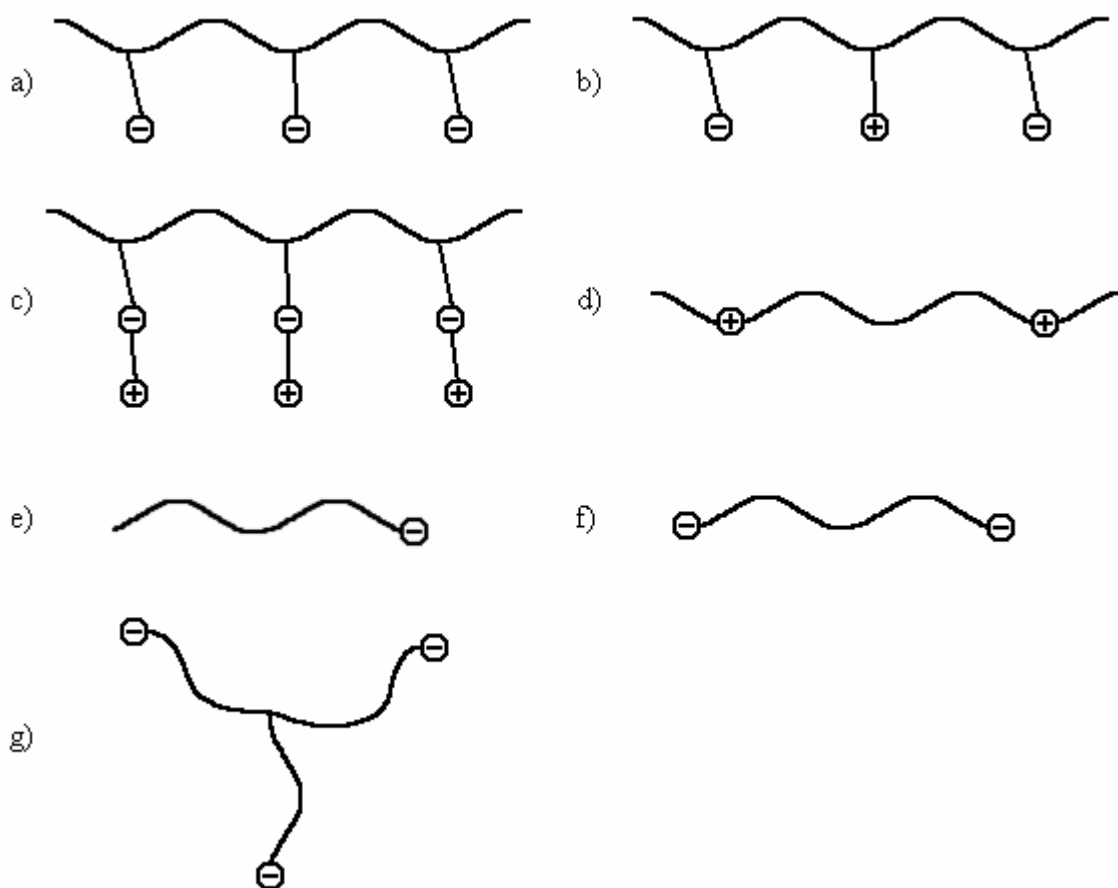


Obr. 8: a) Zobrazení struktury ionomeru v pevném stavu; 1-iontová oblast, 2- amorfní domény, 3- krystalické domény. b) Zobrazení struktury ionomeru v tavenině, bez krystalických domén, které se teplem rozkládají; 1- iontová oblast, 2- amorfní domény [5]

4.3 Stavba ionomerů

Struktura ionomerů může být velmi různá a rozmanitá. Je to dáno mnoha možnými variantami základních částí ionomerů. Těmito variantami je myšleno např. vzhled základních řetězců, kterými mohou být homopolymery, alternující nebo blokové kopolymery, dále iontové agregáty, např. karboxylové, sulfonové, aj. a v neposlední řadě párové ionty, kterými mohou být protony, jednomocné nebo vícemocné ionty [1, 9].

Základní rozdělení stavby ionomerů je zobrazeno na Obr. 9:



Obr. 9: Vzhled stavby ionomerů: a) simple ionic, b) ampholytes, c) betaines, d) ione-nes, e) monochelic, f) telechelic, g) telechelic star [1]

4.4 Vlastnosti ionomerů

Vlastnosti ionomerů jsou ovlivňovány mnoha parametry, ke kterým se řadí molekulární hmotnost, index toku, obsah karboxylových skupin a další. Jedním z nejdůležitějších parametrů, který ovlivňuje vlastnosti ionomerů je však povaha kationtu využitého k neutralizaci karboxylových skupin. Mnohé rozdíly ve fyzikálních a reologických vlastnostech jsou potom závislé na elektronové konfiguraci kationtu, který řídí stupeň kovalentních vazeb v ionomeru [10].

Ionty v ionomerech vytvářejí agregáty (iontové shluky) a ty vzájemnými mezimolekulárními vazbami působí jako síť, která výrazně ztužuje kopolymer a zvyšuje jeho pevnost. Jelikož jsou iontové agregáty schopny způsobit vznik příčných vazeb, tedy sítě, tak tím přímo ovlivňují charakteristické viskoelastické chování ionomerů. Výsledná síť potom způsobuje výrazné změny mechanických vlastností, např. pevnosti, v porovnání s běžnými polymery bez obsahu iontových agregátů.

Zvýšené interakce mezi ionty v ionomeru způsobují vzrůstající hustotu zapletení vláken polymeru nebo snižování molekulární hmotnosti mezi zapleteninami. Je známo, že zapleteniny zlepšují některé mechanické vlastnosti polymerů, např. tuhost, jako tomu je u síťovaných polymerních matic.

Přítomnost iontových agregátů je tím nejcharakterističtější rysem ionomerů a je taky hlavní příčinou jejich netradičních fyzikálních vlastností. Útvary iontových agregátů mají obrovský vliv na fyzikální vlastnosti, jako jsou ohybový modul, pevnost v tahu, odolnost vůči rázům a viskozita.

Ionty jsou součástí různých typů polymerů a kopolymerů jako jsou amorfní polystyren, částečně krystalický polyethylen, kaučukovitý polybutadien a další.

Z popisu vyplývá, že iontové interakce mají pro ionomery opravdu zásadní význam a mohou způsobovat podstatné změny v morfologii a modifikacích fyzikálních vazeb v polymerních směsích [9].

Dalším významným parametrem, určujícím unikátní vlastnosti ionomerů jsou coulombické interakce mezi ionty. Ty jsou dány především typem kovového kationtu využitého k neutralizaci. Bylo provedeno mnoho studií týkajících se vlivu různých typů kovových kationtů na vlastnosti mnoha rozdílných ionomerů. Eisenberg [11] dokázal, že iontový potenciál je opravdu velmi důležitým parametrem a v podstatě odůvodňuje zvláštní chová-

ní ethylen-akrylových kopolymerů a ostatních ionomerů na podobném základu neutralizovaných kovovými kationty.

Energie coulombických přitažlivých sil mezi dvěma nabitými částicemi je úměrná vzniklému náboji a nepřímo úměrná vzdálenosti mezi danými částicemi.

$$E = -\frac{(Z^+Z^-)q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (1)$$

E... ..energie;

Z^+Z^-náboj kationtu respektive aniontu;

ϵ_0dielektrická konstanta;

q... ..elektrostatický náboj.

Čím vyšší bude iontový potenciál kationtu, tím silněji bude přitahován aniontem [10, 12].

4.4.1 Vliv nepoužívanějších kationtů na vybrané vlastnosti

Při výrobě ionomerů se používají nejčastěji tři základní druhy kationtů. Jsou to sodné, zinečnaté a litné. Vlastnosti ionomerů se potom mění v závislosti na množství a hmotnostních procentech kationtů obsažených v ionomeru. Přičemž přidávání iontových funkčních skupin má vliv na různé vlastnosti, jako jsou teplota skelného přechodu, velikost distribuce a morfologie dispergovaných domén v polymerní matrici, mísitelnost polymerů, reologické vlastnosti a mechanické vlastnosti.

V následujících bodech je popsán vliv některých iontů:

- Sodné kationty - ovlivňují především vlastnosti optické, mají oproti ostatním kationtům vyšší vliv na odolnost vůči olejům, tuhost a zlepšují svařitelnost za horka. Způsobují také vyšší pohltivost vody než je tomu u ionomerů neutralizovaných zinečnatými ionty.

- Zinečnaté kationty - mají vliv na adhezi k polyamidům, snižují navlhavost ionomerů, zvyšují odolnost vůči alkoholickým roztokům a zvyšují pevnost sváru. V porovnání se sodnými ionty způsobují mnohem výraznější změnu indexu toku taveniny.
- Litné kationty – při použití litných kationtů mají ionomery menší viskozitu, než u sodných a zinečnatých. Taky mají při smíchání s organicky modifikovanými jíly nižší stupeň exfoliace jílu v matrici, než je tomu u Zn^+ a Na^+ kationtů [5, 9, 13].

4.4.2 Porovnání vlastností ionomerů

Při srovnávání ionomerů s běžnými typy polyethylenu, jako je např. LD-PE nebo kopolymer E/VAC vykazují polyethylenové ionomery lepší výsledky u mnoha vlastností:

- mechanické vlastnosti – ionomery mají lepší pevnost v tahu, jsou to materiály s lepší tuhostí pro další úpravy, jsou odolnější vůči opotřeбенí a jejich houževnatost je mnohem lépe modifikovatelná;
- reologické vlastnosti – ionomery v kapalném stavu vykazují lepší pevnost a současně taky nižší viskozitu, tudíž lépe tečou;
- optické vlastnosti – ionomery se od PE nejvíce liší v jejich transparentnosti, což je pro ně charakteristická vlastnost, vykazují také vyšší lesk;
- chemické vlastnosti – ionomery vynikají výbornou adhezí k polárním povrchům a jsou velmi dobře odolné vůči olejům a alkoholům;
- tepelné vlastnosti – vynikají poměrně vysokou hodnotou měrného tepla a také jeho dobrým šířením;
- svařitelnost – při spojování svařováním vzniká u ionomerů poměrně vysoká pevnost sváru, je také snazší je svařovat, než PE.

Další velmi užitečnou vlastností ionomerů, pro které jsou velmi často vyhledávány je to, že se dlouhodobě nemění jejich struktura a to znamená, že stárnutí ionomerů je velmi výrazně zpomaleno. Při zkoumání tuhosti bylo po několika měsících stárnutí polymeru pozorováno dokonce její mírné zvýšení [5, 14].

4.5 Výhody využití ionomerů

Zájem o oblast ionomerů je velký a stále se zvyšuje. Ionomery nabízí širokou škálu výzev a možností jak pro pracovníky v průmyslových odvětvích, tak pro pracovníky na poli vědeckém.

Zájem průmyslu je hlavně z důvodu iontových interakcí umožňujících kontrolu fyzikálních vlastností polymerů, a to dokonce i za velmi nízké koncentrace iontů. Moduly, teplotu skelného přechodu, viskozitu, teplotu tání, únavu a spoustu dalších vlastností je možné iontovým začleněním značně ovlivňovat.

Ještě důležitější význam pro průmysl mají coulombické interakce. Díky těmto interakcím můžeme ionomery používat například jako aditiva v kompozitech. Tady slouží jako vazné spojení mezi dvěma rozdílnými vrstvami polymeru tím, že zvýší jejich mísitelnost a upraví zaprvé jejich mechanické vlastnosti (pevnost v tahu, tuhost, houževnatost, aj.) a za druhé jejich vlastnosti reologické (viskozitní tok, aj.). V neposlední řadě přítomnost iontů v materiálu zvětšuje jeho vodivost nad bodem teploty skelného přechodu .

Z vědeckého hlediska je primární zájem o vztah mezi chemickou strukturou, morfologií a fyzikálními vlastnostmi materiálů. Ionty mají tendenci se shlukovat v prostředí nízkých dielektrických konstant do iontových shluků, které jsou pro ionomery tak významné a charakteristické [6].

4.6 Základní rozdělení ionomerů

- **Ionomery částečně krystalické**
 - Ionomery na bázi Polyethylenu
 - Ionomery na bázi Polytetrafluorethylenu
 - Ionomery na bázi Polypentenameru

- **Ionomery styrenové**

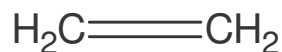
- **Ionomery ostatní**
 - Ionomery na bázi Polyurethanu
 - Elastomery na bázi Butadienu
 - Terpolymery na bázi EPDM
 - Ionomery akrylátové a metakrylátové

4.6.1 Ionomery částečně krystalické

Přítomnost krystalinity, zvláště potom její vysoký stupeň, v částečně krystalických ionomerech komplikuje přesné stanovení teploty skelného přechodu. Toto platí zejména u ethylenových ionomerů, ve kterých stupeň krystalinity výrazně ovlivňuje dynamicko-mechanické píky, udávající skelný přechod [6, 15].

▪ *Ionomery na bázi Polyethylenu*

Velkou výhodou ethylenu, který je zobrazen na Obr. 10, je schopnost kopolymerace s dalšími monomery. Díky tomu a jeho relativně nízké ceně se z něj stal jeden z nejpoužívanějších polymerů na světě. Ethylenové kopolymerity se dělí na několik skupin a jednou z nich jsou ionomery. Ty jsou založeny na kopolymeraci ethylenu a kyseliny akrylové nebo methakrylové. Ionomery na bázi ethylenu byli první, které zaznamenaly komerční úspěch [6].



Obr. 10: Etylen

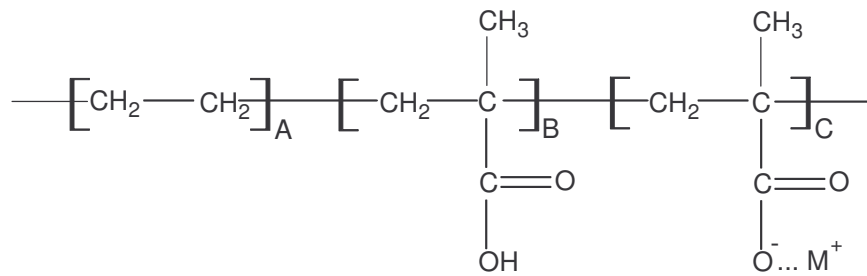
Jsou to polymery obsahující hydrofilní iontové agregáty závisle vázané na hydrofobním polyethylenovém řetězci. Nejtypičtější příklad je kopolymer ethylenu a kyseliny methakrylové, který je částečně neutralizován kovovými ionty. Iontové agregáty, indukované nad určitým stupněm neutralizace prostřednictvím rozdílů mezi hydrofilním a hydrofobním prostředím, sehrály hlavní roli při pochopení mimořádných mechanických vlastností ionomerů.

Ionomery na bázi polyethylenů rovněž představují velmi důležitou skupinu polymerů a také v této skupině ionomerů proběhlo velké množství výzkumů věnujících se studiu vlastností, převážně potom vlastností tepelných a mechanických. Výsledky dokazují, že změny ve struktuře a vlastnostech jsou výrazně závislé na typu a koncentraci iontových agregátů distribuovaných podél hlavního polymerního řetězce [9, 16].

Ethylenové ionomery jsou ionomery, které jsou nejvíce využívány ve výrobě na spoustu druhů výrobků a aplikací. Nejvýznamnější komerčně vyráběné ethylenové ionomery jsou Surlyn® a Elvaloy®.

- Surlyn®

Je to kopolymer ethylenu a kyseliny methakrylové (E/MAA), ve které je část kyseliny methakrylové neutralizována kovovými ionty. Jsou to ionty litné, sodné a nebo zinečnaté. Materiál byl uveden na trh firmou DuPont™ a je jedním z prvních komerčně vyráběných ionomerů. Struktura kopolymeru je na Obr. 11.



Obr. 11: Surlyn® [17]

Surlynové polymery jsou díky svým vlastnostem hojně využívány, zejména ke zvýšení adheze, ztužování, ke kompatibilizaci polymerů a to vše s funkčností ovlivněnou následujícími faktory:

- obsahem komonomeru;
- stupněm neutralizace kyseliny;
- typem kovového iontu;
- obsahem termonomeru.

Typ kovového iontu bude společně s obsahem kyselých skupin rozhodujícím faktorem při kompatibilizaci s technickými polymery. Můžeme říci, že ionomery neutralizované sodnými ionty budou lépe kompatibilizovatelné s polyestery a ionomery neutralizované zinečnatými ionty budou lépe využitelné při modifikacích polyamidů.

Díky vazbám, které v materiálu vytváří ionty, získáme v porovnání s běžným polyethylem tyto upravené vlastnosti a výhody:

- výbornou odolnost materiálu vůči oděru;
- transparentnost (průhlednost);
- vyšší odolnost vůči poškrábání a ošoupání;
- tvarovatelnost za tepla;
- vyšší odolnost vůči působení nízkých teplot;
- získáme schopnost adheze a kompatibilizace s kovy, polyamidy, polyestery a polyolefiny.

Surlyn® se využívá ve výrobě v mnoha průmyslových odvětvích. Existuje mnoho modifikací Surlynu®, a tak je jeho využití velmi různorodé.

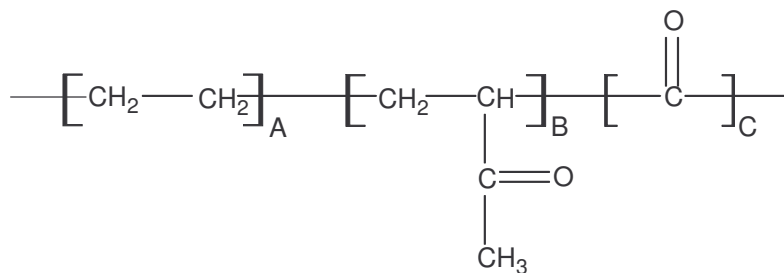
Mezi jeho nejznámější využití se řadí využití na sportovní potřeby, jako jsou např. golfové míčky, kde je využit jako „obalová“, svrchní vrstva míčku a kuželky, zobrazené na Obr. 12 a) a b). Jeho modifikace se využívají i ve výrobě různých obalů na potraviny a kosmetické výrobky, které jsou zobrazeny na Obr. 12 c) a d), kde se využívá transparentnosti a bariérových vlastností Surlynu®. Další využití je na výrobu tenkých filmů a ve výrobě solárních panelů, zobrazených na Obr. 12 e), kde se využívá jak jeho transparentnosti, tak odolnosti [17, 18, 19].



Obr. 12: Obrázek výrobků z materiálu Surlyn®: a) golfový míček, b) kuželky, c) obal potraviny, b) obal kosmetiky, e) solární panel [19]

- Elvaloy®

Je to materiál, uvedený na trh rovněž firmou DuPont™. Elvaloy® je kopolymery opět ethylenů a v tomto případě kyseliny akrylové, viz. Obr. 13. Tento materiál je využíván různými způsoby. Nejčastěji se však používá jako modifikátor polymerních systémů, upravující tuhost, flexibilitu a chemické interakce.



Obr. 13: Elvaloy® [20]

Materiál Elvaloy® má tři produktové řady, podle nichž se dělí následovně:

1. Elvaloy® a Elvaloy® HP, jsou to ethylen vinylacetát oxid uhličitý a ethylen butylakrylát oxid uhličitý. Tento typ se využívá většinou ve vysoce ohebných PVC, jako tuhé změkčovadla nahrazující změkčovadla tekuté.
2. Elvaloy® AC, jsou označeny ethylen butyl-, ethyl-, methyl- akrylátové kopolymery.

Tyto směsi mají charakteristické vlastnosti, mezi něž patří:

- vysoká tepelná stabilita a to až do 400°C;
- vysoký bod tání;
- vysoká polarita;
- neobsahuje reaktivní skupiny;
- ohebnost i za nízkých teplot.

V porovnání s běžným PE má Elvaloy® při použití tyto výhody:

- výborná stabilita při zpracování;
- kompatibilita, ne však reaktivita se širokým spektrem materiálů;
- redukuje viskozitu směsí a upravuje jejich vlastnosti tak, aby bylo možné je vstříkovat;
- snižuje tvrdost a zvyšuje ohebnost, dokonce i při jeho velmi nízkém obsahu;
- zvyšuje intenzitu tání.

3. Elvaloy® PTW, je ethylen butylakrylát glycid methakrylát. Díky obsahu vysokého stupně butylakrylátu, má tento typ výbornou ohebnost za nízkých teplot a je charakteristický svojí výjimečnou tepelnou stabilitou, která ho dělá vhodným modifikátorem pro polymery užívané v prostředí s vysokými teplotami. Zásadou reaktivních skupin také zvyšuje viskozitu výrobků.

Elvaloy® PTW se také využívá jako podporovatel adheze nebo kompatibilizátor mezi polárními a nepolárními polyolefíny.

Velmi zajímavé využití materiálu Elvaloy® je při výrobě asfaltu nazývaného PMA, který byl použit například při stavbě mostu v Sisaku v Chorvatsku, viz. Obr. 14. Asfalt s přídavkem Elvaloy® modifikátorů má větší trvanlivost a je stabilnější, než je tomu u běžného typu.



Obr. 14: PMA využitý na mostu v Chorvatsku [21]

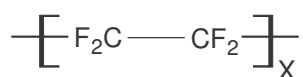
Dále se Elvaloy® díky jeho pružnosti a příjemnému omaku používá na různé spotřebitelské zboží a při výrobě různých druhů hraček, kde pomáhá nahradit zdraví škodlivé PVC [21, 22].

▪ Ionomery na bázi Polytetrafluorethylenu

Polytetrafluorethylenové ionomery jsou důležitou skupinou ionomerů, které jsou poměrně hojně využívány v průmyslových aplikacích [6].

Polytetrafluorethylen je materiál, který ve svém řetězci obsahuje místo atomů vodíku atomy fluoru. Tento materiál nemá sám o sobě příliš úspěšné využití, z důvodu náročnosti jeho zpracování. Problémové zpracování je dáno jeho charakteristickými vlastnostmi, vysokou tepelnou odolností (trvalá až 260 °C) a nerozpustností. Z těchto vlastností vyplývají další výborné vlastnosti jako jsou elektro-izolační, dále pak vysoká teplota tání, odolnost proti vysokým teplotám, kyselinám, zásadám a organickým rozpouštědlům. Z tohoto důvodu se využívá hlavně v elektrochemickém průmyslu na palivové články, na elektroizolační materiál, jako izolace vodičů, kabelů, aj. [23].

Polytetrafluorethylenové ionomery jsou složeny z hlavního řetězce, kterým je polytetrafluorethylen, zobrazený na Obr. 15, a z postraních řetězců, kterými jsou perfluoro řetězce ukončené iontovými skupinami.

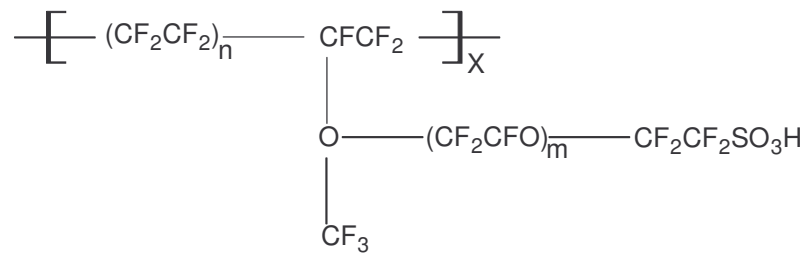


Obr. 15: PTFE [24]

Při srovnávání koloidní struktury krátkých bočních řetězců perfluorovaných ionomerů v polárních rozpouštědlech s dlouhými řetězci bylo zjištěno, že oba typy v polárních rozpouštědlech vytváří agregáty tyčinkovitého tvaru. Poloměr agregátů ve vodném roztoku je však u kratších řetězců výrazně menší, 1,5-1,7 nm, v porovnání s dlouhými řetězci, kde je poloměr agregátů 2,0-2,5 nm. Tento rozdíl je připisován menší molekulární hmotnosti kratších řetězců.

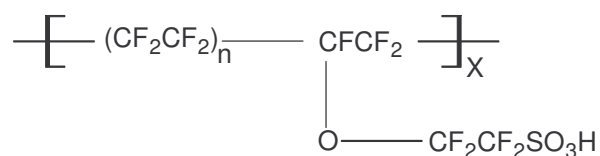
Přídavek soli způsobuje pokles lokální uspořádanosti mezi agregáty prostřednictvím ochranného efektu elektrostatického odporu. Z toho vyplývá, že koloidní agregáty perfluorovaných ionomerů mohou být považovány za polyelektrolyt tyčinkovitého vzhledu [25].

Prvním materiálem této skupiny, který byl komercializován byl materiál s obchodním názvem Nafion®, od firmy DuPont™, který je zobrazen na Obr. 16. V minulosti se Nafion® používal převážně na membrány. V posledních letech se začal používat také v elektrochemickém průmyslu a vyvinul se v nejpoužívanější materiál na výrobu palivových článků [25, 26].



Obr. 16: Struktura ionomeru Nafion® [6]

V současnosti existuje ještě několik jiných materiálů, např. Flemion® od firmy Asahi Glass a perfluorosulfonovaný ionomer s krátkými bočními řetězci nazývaný PFSI od firmy Dow Chemical.



Obr. 17: Struktura ionomeru PFSI [6]

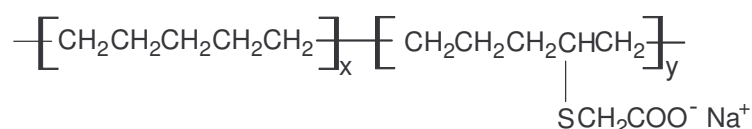
▪ Ionomery na bázi Polypentenameru

Polypentenamer je relativně nový kaučukovitý materiál, který má velmi vysokou propustnost pro plyn a relativně dobrou schopnost odplynění, speciálně pro vyšší hydrokarbonáty.

Původně se jednalo o polymer amorfní, ovšem při jeho hydrogenaci dostaneme polymer částečně krystalický. Skupina kolem MacKnighta vypracovala sérii studií na hydrogeno-

vané, funkcionalizované polypentenamery používající materiály obsahující karboxylové, sulfátové a fosfátové skupiny. Syntéza karboxylového polypentenameru a hydrogenační procedura byly popsány Sanuiem [27].

Struktura karboxylového polypentenameru je zobrazena na Obr. 18:



Obr. 18: Karboxylovaný polypentenamer

Polypentenamerové ionomery se dělí na dvě skupiny:

1) Fosfonilované (phosphonylated) polypentenamery

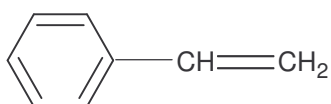
Příprava fosfonilovaných polypentenamerů byla popsána Azumou a MacKnightem [28]. Pro fosfonilaci bylo jako činidlo použito dimethylfosfátu. Autoři objevili, že růst fosfonilátových bočních skupin způsobuje pokles teploty tání v případě hydrogenovaných derivátů a vzrůst teploty skelného přechodu pro deriváty nehydrogenované. Zjistili, že volné deriváty kyselin jsou tepelně nestálé a hydrogenované deriváty jsou mnohem stabilnější než deriváty nehydrogenované.

2) Sulfonované polypentenamery

Sulfonované polypentenamery a jejich hydrogenované deriváty byly připraveny Rahrigem [29]. Komplex kapalného sulfur trioxidu a triethyl fosfátu byl použit jako činidlo pro sulfonaci. Jako u předchozího typu, bod tání klesal spolu se stupněm substituce sulfátu sodného. Bod tání hydrogenovaných derivátů je cca 130°C, ale lineárně klesl až na cca 100°C, při obsahu 20 mol.% substituovaného materiálu. Podobné trendy byly k vidění u thioglykolátových a fosfátových skupin. U thioglykolátu byla teplota tání při obsahu 20 mol.% substituovaného materiálu cca 90°C, kdežto u fosfátu to bylo cca 70°C [6].

4.6.2 Ionomery styrenové

Styrenové polymery zahrnují širokou skupinu makromolekulárních látek, jejichž nejdůležitější složkou je monomer, zvaný styren, jehož vzorec je vidět na Obr. 19. První příprava styrenu proběhla už v 19. století, kdy byl poprvé polymerizací připraven. Průmyslově vyrábět se začal přibližně o 100 let později. Dnes mají polystyrenové polymery průmyslově podobný význam jako polyvinylchlorid nebo polyolefiny. Objemem výroby a taky šířkou vyráběného sortimentu patří k nejvýznamnějším polymerům v celosvětovém měřítku [4].



Obr. 19: Styren [30]

Největší výhodou polystyrenu v porovnání s ostatními plasty je jeho nízká cena. Navíc, jeho schopnost ke kopolymeraci z něj dělá polymer se snad nejbohatší škálou modifikací vůbec [4].

Jednou ze skupin modifikovaného styrenu jsou ionomery. Iontové agregáty obsažené v polymeru jsou distribuovány náhodně podél řetězce. Relativně malé množství iontových agregátů připojených k dlouhému řetězci polymeru nízké dielektrické konstanty může mít podstatný vliv na fyzikální vlastnosti těchto polymerních materiálů. Tyto vlivy jsou odůvodňovány procesem, kdy se mění vzdálenost iontových agregátů od hlavního řetězce, ačkoliv přesné morfologii agregátů nebylo ještě zcela porozuměno. Iontové agregáty se obvykle vyskytují jako substituenty postraních řetězců.

Styrenové ionomery představují velmi významnou skupinu polymerů a proběhlo již velké množství výzkumů věnujících se studiu jejich vlastností. Jedním z důvodů zájmu o materiály tohoto typu je nepřítomnost krystalinity jež se vyskytuje u ethylenových typů ionomerů. Z tohoto důvodu je zde větší možnost studovat efekt iontových párů na fyzikální vlastnosti materiálu [9].

Vlastnosti styrenových ionomerů

Výzkumy polymerů obsahujících ionty dokázaly, že jejich přítomnost ovlivňuje široké spektrum fyzikálních vlastností polymeru. Nejvíce je ovlivněn modul, který vzrůstá, dále teplota skelného přechodu a viskozita.

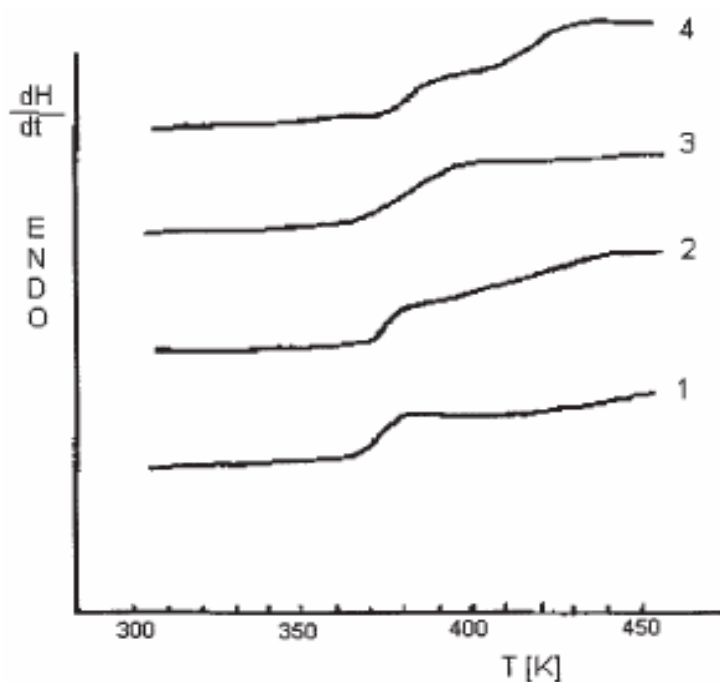
Rozhodujícím faktorem v určování morfologie a vlastností ionomerů je pravidelnost distribuce iontových skupin podél hlavního řetězce. Weiss a kol. [31] potvrdili tento fakt když zjistili, že některé rozdíly ve vlastnostech kopolymerů sodného sulfonového polystyrenu, mohou být způsobeny právě rozdílnou pravidelností distribuce.

Brown a Taylor [32] zjistili, že kopolymery styrenu a akrylové nebo methakrylové kyseliny, připravené emulzní polymerací, tvoří blokové kopolymery. Tohle potvrdil i Switala [33], který uvádí, že bloky se tvoří u kopolymerů styrenu a akrylové kyseliny v emulzi o obsahu více než 40 mol.% akrylové kyseliny.

V následujících bodech je srovnání některých vlastností ionomerů založených na kopolymerech styrenu a akrylové nebo methakrylové kyseliny:

- Teplota skelného přechodu

Pomocí výzkumů se zjistilo, že všechny měřené typy styrenových ionomerů, mají pouze jeden skelný přechod, s výjimkou u obsahu 9,7 mol.% sodných iontů, kde se objeví, jak můžete vidět na Obr. 20, skelné přechody dva.



Obr. 20: DSC termogramy pro styrenové ionomery s různým obsahem akrylátu sodného (ANa); 1- 2,3 mol.% ANa, 2- 3,7 mol.% ANa, 3- 5,3 mol.% ANa, 4- 9,7 mol.% ANa.

Suchocka-Gałas uvedl porovnání výsledků měření teploty skelného přechodu pro kopolymery styrenu a kyseliny akrylové a jejich sodné ionomery (Tab. 1), získané pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie. Pro vzorek o obsahu 14,6 mol.% ANa je T_g metodou DSC neměřitelná. To je způsobeno vysokou koncentrací iontů a zvyšujícím se relaxačním časem v přechodových oblastech.

Tab. 1: Přehled T_g pro kopolymery styrenu a kyseliny akrylové o různém obsahu sodných iontů.

Polymer	T_g (°C)	
	Kopolymer	Ionomer
PS	105	—
S-b-AA (0,7)	107	108
S-b-AA (2,3)	108	109
S-b-AA (3,7)	109	110
S-b-AA (5,3)	111	114
S-b-AA (9,7)	120	T_g^l 128 T_g^h 156
S-b-AA (14,6)	125	—

- Hustota

Přehled hustot ionomerů založených na kopolymerech styrenu a akrylové kyseliny neutralizovaných sodnými ionty je v Tab. 2. Vzorky byly získány emulzní kopolymerací.

Tab. 2: Přehled hustot pro kopolymery styrenu a kyseliny akrylové o různém obsahu iontů.

Polymer	Hustota [kg/m ³]
PS	1048
S-b-AA (2,3)	1108
S-b-AA (3,7)	1118
S-b-AA (5,3)	1122
S-b-AA (9,7)	1133
S-b-AA (14,6)	1145

Tyto data ukazují, že hustota ionomerů vzrůstá se vzrůstajícím obsahem sodného akrylátu, zavedeného do řetězce polystyrenu.

V Tab. 3 je uvedena hustota ionomerů založených na kopolymerech styrenu a akrylové kyseliny s obsahem 3,7 mol.% kovových iontů. Hustoty solí těchto kopolymerů jsou vyšší než u kyseliny a rostou s molekulární hmotností kovových iontů v kopolymeru.

Tab. 3: Hustota ionomerů obsahujících 3,7 mol.% kationtu v závislosti na použitém druhu kationtu.

Kation	Mol. hmotnost [g/mol]	Hustota [kg/m ³]
H ⁺	1,008	1083
Li ⁺	6,941	1124
Na ⁺	22,990	1118
K ⁺	39,102	1120
Cs ⁺	132,905	1137

- Index toku

Tab. 4 uvádí závislost indexu toku taveniny na molekulární hmotnosti. Je zde viditelné, že kopolymery získané z emulze obsahující téměř stejné množství akrylové kyseliny, ale s rozdílnou molekulární hmotností, mají vyšší index toku než kopolymery o nižší moleku-

lární hmotnosti. Ionomery, obsahující sodné ionty za podmínek stanovených indexem toku vůbec netečou (n.z.).

Tab. 4: Závislost indexu toku na molekulární hmotnosti.

		Index toku [g/10min]	
Kopolymer	Mol. hm. [$M_n \cdot 10^{-3}$]	Kopolymer	Ionomer
S-b-AA (5,3)	280	0,3	n.z.
S-b-AA (5,9)	170	0,5	n.z.
S-b-AA (5,5)	90	0,8	n.z.

Je možné to vysvětlit tím, že makromolekuly s nižší molekulární hmotností nebo nižším množstvím segmentů proudí snáze, protože ztrácí méně energie, která je potřebná k posunutí segmentů makromolekul [9, 34, 35].

Použití styrenových ionomerů

Komerční využití styrenových ionomerů je ve velmi ranném stádiu. Styrenové ionomery jsou stále převážně ve stádiu zkoumání.

Avšak první komerčně vyráběný styrenový ionomer už byl vyvinut a to americkou firmou Total Petrochemicals z Houstonu. Jedná se o nový, patentovaný materiál, který je popisován jako rozvětvený ionomer na bázi styrenu. Z patentové přihlášky je patrné, že se jedná o kopolymer styrenu a nenasyceného alkyl monomeru jako jsou methakrylát sodný nebo dimethylakrylát zinečnatý. Jako přísada je zde použito 1 % z rozvětveného iontového monomeru.

Tento produkt na bázi PS je komerčně označen CX5229 a má oproti běžnému PS vyšší tekutost za nižších pracovních teplot a tlaků. Hlavní výhodou tohoto produktu oproti PS je o 10-15 % vyšší rychlost zpracování PS pěn a OPS fólií používajících se na výrobu krabiček a jiných obalů na potraviny. CX5229 má také asi o 9 % vyšší pevnost taveniny, což je užitečné u vyfukování tenkých filmů a při výrobě pěn. Může být tedy při vyfukování použito více oxidu uhličitého namísto organo-chemických zpěňovadel. To ve výsledku zaručí nižší „VOC“ emise („Volatile Organic Compounds“ jsou označovány látky jako různé natírací hmoty, barvy, lepidla a jiné, využívané při výrobních operacích a které po určité době jejich životnosti začnou emitovat do ovzduší).

Nový materiál CX5229 má vyšší index toku taveniny 3g/10min oproti běžnému PS, který má 1,6. Molekulární váha je rovněž mírně vyšší, než u běžného PS. Distribuce molekulární váhy je navíc mnohem širší [36, 37].

4.6.3 Ionomery ostatní

Mezi ostatní nejvýznamnějšími ionomery patří ionomery založené na bázi polyuretanů. Dále sem patří elastomery na bázi butadienu, terpolymery na bázi EPDM a ionomery akrylátové a metakrylátové.

▪ *Ionomery na bázi Polyuretanu*

Jedná se o členěné polyuretany a jejich směsi, obsahující ionty. Tato kategorie je významná pro své chování, které je mnohem komplexnější než u styrenových ionomerů a je dáno zejména heterogenitou hlavních řetězců. Polyuretanové ionomery jsou velmi důležité také pro jejich elastické a termoplastické vlastnosti.

Členěné polyuretany jsou alternující kopolymery, jejichž struktura má formu $(A-B)_n$, kde blok A se skládá z relativně dlouhých a ohebných segmentů a blok B je vysoce polární tuhý segment. Velmi často je blokem A, tedy ohebnějším segmentem polyether nebo polyester a tužším segmentem, blokem B, diisokyanát nastavený nízkomolekulárním diolem. Hlavním rozdílem mezi běžnými členěnými polyuretany a členěnými polyuretany obsahujícími ionty je struktura tužších mikrodomén.

V polyuretanovém systému, neobsahujícím iontové skupiny, je mikrofázová separace výsledkem uspořádání tuhých segmentů do mikrodomén s vyšším uspořádáním, díky přítomnosti vodíkových můstků.

V polyuretanových systémech obsahujících ionty, dojde k uspořádání dodatečnými elektrostatickými interakcemi, jež zajistí přítomnost iontových skupin. Ty jsou v těchto materiálech obvykle situovány v tužších segmentech makromolekul. Při převažujícím poměru

hmotností měkké fáze, může být tato fáze považována za spojitou a v ní jsou rozpuštěny tvrdé mikrodomény, jež vytváří trojdimenzionální mřížky, nebo-li síť.

Uvedením iontových skupin do polyuretanových polymerů s vysoce rozvinutou sítí fyzikálních svazků získáme další "iontovou síť".

Tento fakt jen dokazuje velký rozsah strukturálních a jiných vlastností těchto systémů, což bylo dokázáno významnými změnami mikrofázových struktur a adhesivních vlastností po přidání iontových skupin jako jedné z komponent do látky zvané polyuretan-polyurethan IPNs [9, 38, 39].

Polyuretanové ionomery se podobně jako ionomery na bázi polyethylenu, konkrétně materiál Surlyn, využívají na výrobu golfových míčků. Tento materiál je dokonalou kombinací odolnosti a měkkosti, která umožňuje výbornou kontrolu rotace a výbornou hratelnost. Díky kombinaci těchto žádaných faktorů, jsou golfové míčky, jejichž svrchní vrstva je z polyuretanového ionomeru považovány za míčky „prémiové“, využívané hráči na vysoké úrovni [40].

▪ *Elastomery na bázi Butadienu*

Karboxylové elastomery byly jedním z prvních syntetických ionomerních materiálů. Již v roce 1957 Brown [41] sepsal přehled karboxylových kaučuků, které popisovaly nejdůležitější znaky vyplývající ze zavádění iontových skupin do polymerů [6].

Polybutadien a jeho kopolymery, které jsou ukončeny terciálními aminovými skupinami tvoří velmi zajímavé ionomery užívané ve směsi s nemísitelným polymerem ukončeným většinou karboxylovou funkční kyselinou. Mísitelnost vzroste zásluhou silných interakcí mezi oběma, nemísitelnými komponenty, skrze přechod protonu z kyseliny do koncové aminové skupiny [9].

Nejvýznamnějším procesem výroby těchto ionomerů je vulkanizace karboxylového kaučuku kovovými solemi. Významná je z důvodu, že kationty obsažené v těchto systémech

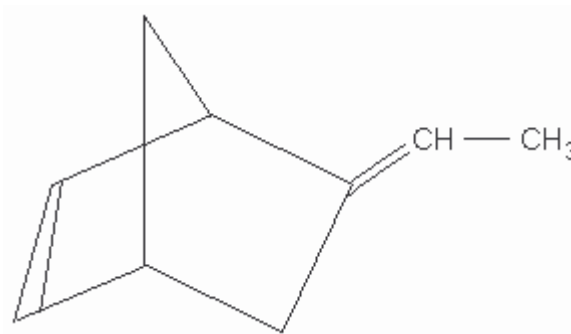
mohou působit jako síťovadla a tak mohou ovlivňovat široké spektrum fyzikálních vlastností.

Jako kovové soli byly nejvíce užívány oxid zinečnatý, oxid hořečnatý, oxid olovnatý, a další. Oxid zinečnatý a oxid olovnatý byly však jako síťovadla ze všech nejefektivnější. Cooper [42] objevil, že při použití zinečnatých a olovnatých iontů, se při vulkanizaci dosáhne větší molekulární hmotnosti ionomerů, než při použití iontů hořečnatých nebo vápenatých. Odůvodnil to slabšími iontovými interakcemi zinečnatých a olovnatých vulkanizátů [6].

▪ *Terpolymery na bázi EPDM*

Této skupině ionomerů byla věnována zvláštní pozornost z důvodu jejich unikátních vlastností vyplývajících z velmi silných iontových interakcí, které jsou při porovnání s ostatními skupinami ionomerů jasně patrné [43].

Nejvýznamnější typem tohoto druhu ionomerů jsou sulfonované ethylen-propylen terpolymery s norbornadienem (sEPDM), který zde slouží jako síť pro sulfonaci. Chemická struktura třetího monomeru, 5-ethyliden-2-norbornenu (ENB), je znázorněna na Obr. 21:



Obr. 21: Struktura ENB [6]

Tyto ionomery se stávají heterogenní od chvíle, kdy interakce způsobí formování iontových agregátů, shlukování nebo převrácení micel, které jsou distribuovány nerovnoměrně v nepolární matrici. Interakce v sEPDM ionomerech jsou opravdu významné a lze je i mo-

difikovat. To se většinou provádí polárními aditivy prostřednictvím speciálních rozpouštědel iontových skupin.

Ionomery sEPDM jsou s některými polymery schopny vytvářet velmi užitečné směsi. Xie a Ma [44] tento fakt dokázali vytvořením směsí sEPDM s polypropylenem, polyethylenem, polyvinylchloridem, se sulfonovaným butylovým kaučukem a dalšími materiály, což ukazuje spoustu možností modifikací do budoucna [43, 45].

▪ *Ionomery akrylátové a methakrylátové*

Iontové skupiny uvnitř nepolární polymerní matrice vytváří iontové agregáty, nazývané multiplety, které postupně způsobují vznik druhé fáze, tzv. ion-rich fáze (fáze bohaté na ionty).

Z důvodu vyššího počtu multipletů v matrici a vyšší dielektrické konstanty hlavního řetězce polymeru bývají tyto ionomery přirovnávány k ionomerům na bázi styrenu [6].

Tyto ionomery vykazují charakteristické chování dvoufázových materiálů. První fází je zde ion-poor fáze, tedy fáze o nízké koncentraci iontů, kterou je polymerní matrice. Druhou fází je již zmiňovaná ion-rich fáze, kterou je shluk iontů a ve které je koncentrace iontů velmi vysoká. Morfologie a fyzikální vlastnosti těchto ionomerů závisí na povaze těchto dvou fází.

Pro vysvětlení těchto dvou aspektů navrhl Eisenberg a kol. [46] multiplet/cluster model pro amorfní ionomery. Z modelu vyplývá, že polymerní řetězce, které se nachází v blízkosti multipletů mají omezenou pohyblivost.

Když je obsah iontů nízký, vzniká pouze minimum multipletů. S vzrůstajícím obsahem iontů, způsobují oblasti s omezenou pohyblivostí řetězců vznik shluků. Když velikost shluků převyšuje určitý minimální rozměr (100 Å), ionomer vykazuje druhý skelný přechod způsobený kombinovaným efektem relaxace polymerních řetězců v oblasti shluků a pohybujících se iontových skupin v multipletu [47].

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo vypracovat literární rešerši na téma ionomery. V práci jsou shrnuty aktuální poznatky v dané oblasti.

Z práce vyplývá, že ionomery jsou materiály, u kterých je možné řídit výsledné vlastnosti množstvím obsažených kyselých skupin, stupněm jejich neutralizace a druhem kovových iontů – Na^+ , Li^+ , Zn^+ a dalších, které mají na výsledné vlastnosti rozhodující vliv. Můžeme tedy říct, že nejdůležitější součástí ionomerů, jsou iontové skupiny, obsažené v hlavním řetězci.

Ionomery mají v současné době předpoklad velmi slibné budoucnosti, protože spolu s jejich zkoumáním bude docházet k jejich dalšímu rozvoji a vývinu. Díky svým unikátním vlastnostem, vytlačují a postupně nahrazují tradiční materiály z různých oblastí průmyslu.

Až budou zodpovězeny všechny otázky v oblasti ionomerů, týkající se morfologie iontových agregátů a jejich fyzikálního chování a určení vztahu mezi chemickou strukturou, morfologií a fyzikálními vlastnostmi, ionomery se v průmyslu dočkají ještě markantnějšího rozšíření a širšího využití.

S komerční aplikací začala firma DuPont™, která již v šedesátých letech vyvinula materiál zvaný Surlyn®, který od té doby získal bezpočet modifikací a využívá se převážně na obalové materiály, kde vyniká svými nejen optickými vlastnostmi. Surlyn® je kopolymer ethylenu a kyseliny methakrylové a jde o první komerčně vyráběný ionomer. Firma DuPont™, má při současné situaci na trhu v oblasti ionomerů monopol. Vyvinula další materiály jako Elvaloy®, což je kopolymer ethylenu a kyseliny akrylové a využívá se převážně ve směsích s jinými materiály jako modifikátor vlastností, Nafion®, což je ionomer na bázi polytetrafluorethylenu, který si drží majoritní postavení v oblasti elektrochemického průmyslu, kde se využívá na výrobu palivových článků a jsou tady i další materiály vyráběné touto firmou.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Shulamith Schlick, Ionomers: Characterization, Theory, and Applications, CRC Press LLC, 1996, ISBN 0-8493-7648-3, [online]. [cit 2008-04-10]. Dostupný z WWW: <<http://books.google.com> >
- [2] Ducháček, V., Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování použití, Vydavatelství VŠCHT Praha, 2006, ISBN 80-8070-617-6.
- [3] Stoklasa, K., Makromolekulární chemie I., interní studijní text UTB ve Zlíně, 2005.
- [4] Švec, P., Rosík, L., Horák, Z., Večerka, F., Polystyren a jeho modifikace, SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1985, 04-633-85 (DT 678.746.22).
- [5] Sova, M., Krebs, J., Termoplasty v praxi, Verlag Dashöfer, Praha, 2001.
- [6] Eisenberg, A., Kim, J. S., Introduction to Ionomers 1. Edition, Wiley-Interscience, 1998, ISBN-10 0471246786, ISBN-13 978-0471246787.
- [7] Eisenberg, A.; Rinaudo, M., Polymer Bull., Vol. 24, Page 671, 1990.
- [8] Fall, Rebeca, Puncture reversal of ethylene ionomers - mechanistic studies [online].[cit 2008-05-20]. Dostupný z WWW:
<<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-08312001-084412/unrestricted/etd.PDF>>.
- [9] Capek, I., Advance in colloid and interface science, Vol. 118, Page 73-112 Elsevier B.V., 2005.
- [10] Bagrodia, S., Wilkes, L. G., Polymer Bulletin, Vol. 12, Page 389-392, Springer Verlag, 1984.
- [11] Eisenberg, A.; Matsura, E.; Tsutsui, T.; Journal Polymer Science, Vol. 18, Page 479, Polymer Phys. Ed., 1980.
- [12] Meissner, B., Zilvar, V., Fyzika polymerů, SNTL, 1987, 04-634-87 (DT 541.6(075.8)).
- [13] Rhutesh K. Shah, D. R. Paul, Macromolecules, Vol. 39, Issue 9, Page 3327-3336, American Chemical Society, 2006, [online], [cit 2008-05-10]. Dostupný z WWW:

- <<http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/mamobx/2006/39/i09/abs/ma0600052.html>>.
- [14] Lundberg, R., D., Philips, R., R., Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, Vol. 22, Page 377-384, John Wiley and Sons, Inc. 1984.
- [15] Vaníček, J., Metody termické analýzy, vol. 2., TÚ Liberec, [online]. [cit 2008-05-20]. Dostupný z WWW:
<<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska2.pdf>>.
- [16] Renfrew, A., Morgan, P., Polyetylén, Slovenské vydavateľstvo technickém literatúry, 1966, 63-112-66 (DT 679.576.31.01.02.06).
- [17] Surlyn®, [online]. [cit. 2008-05-05]. Dostupný z WWW:
<<http://www.psrc.usm.edu/mauritz/surlyn.html>>.
- [18] Surlyn® ionomer, [online]. [cit. 2008-05-05]. Dostupný z WWW:
<<http://www.portplastics.com/plastics/commodities/SurlynIonomerBIX.html>>.
- [19] Welcome to DuPont™ Surlyn®, [online]. Dostupný z WWW:
<http://www2.dupont.com/Surlyn/en_US/>.
- [20] Martins, S., G.; Iluzi, A., M.; Martins, A., M.; Maltoso, C., H., L.; Ferreira, C., F., Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol.14, Issue 5, Page 326-333, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2004.
- [21] DuPont™ Elvaloy®, [online]. Dostupný z WWW:
<http://www2.dupont.com/Elvaloy/en_US/>.
- [22] Elvaloy® resin grades, [online]. Dostupný z WWW:
<http://www.ides.com/grades/Elvaloy_grades.htm>.
- [23] Kovačovič, Ľ., Bína, J., Plasty-vlastnosti, spracovanie, využitie, ALFA, 1974, 63-058-74 (MDT 678.06.004.14)).
- [24] Stoklasa, K., Makromolekulární chemie II., interní studijní text UTB ve Zlíně, 2005.
- [25] Toyoko Imae, Fluorinated polymers, Colloid and Interface Science, Vol. 8, page 307–314, Elsevier Ltd., 2003.

- [26] Nafion® membranes and dispersions, [online]. Dostupný z WWW:
<http://www2.dupont.com/Products/en_TR/Nafion.html>.
- [27] Sanui, K.; Lenz, R., W.; MacKnight, W., J., Journal Polymer Science, Vol. 12, Page 1965-1981, Polymer Chem. Ed., 1974.
- [28] Azuma, C.; MacKnight, W., J., Journal Polymer Science, Vol. 15, Page 547-560, Polymer Chem. Ed., 1977.
- [29] Rahrig, D.; MacKnight, W., J., Lenz, R., W., Macromolecules, Vol. 12, Page 195-203, 1979.
- [30] < <http://en.wikipedia.org/wiki/Styrene> >
- [31] Weiss, R. A.; Lundberg, R. D.; Turner, S. R.; J Polym Sci Polym, Vol. 23, Page 549, Chem. Ed., 1985.
- [32] Brown, C., W.; Taylor, G., A., Journal Applied Polymer Science, Vol. 13, Page 629, 1969.
- [33] Switala, M., Thesis, UMK, Torun, 1983.
- [34] Suchocka-Gałas, K., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 96, Page 268–275, Wiley Periodicals, Inc., 2005.
- [35] Suchocka-Gałas, K., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, Page 55–62, Wiley Periodicals, Inc., 2003.
- [36] What is a VOC?, [online]. American Solvents Council, 2003. [cit. 2008-05-07].
Dostupný z WWW:
<http://www.americanchemistry.com/s_acc/sec_solvents.asp?CID=1484&DID=5852>.
- [37] <<http://www.plastemart.com/upload/Literature/Polystyreneforthermoforming.asp>>
- [38] Chwang, C., P., Lee, N., S., Kuo, Y., M., Chao, S., Chao, D., Y., Polymers for Advanced Technologies, Vol. 13, Page 293-300, John Wiley and Sons, Ltd., 2002.

- [39] Chwang, C., P., Wang, C., L., Lee, N., S., Kuo, Y., M., Chao, S., Chao, D., Y., Polymers for Advanced Technologies, Vol. 13, Page 285-292, John Wiley and Sons, Ltd., 2002.
- [40] Golf balls with soft, resilient bimodal ionomeric covers (WO/2004/029150), 2002 [online]. [cit. 2008-05-10]. Dostupný z WWW:
<<http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?WO=2004029150&IA=WO2004029150&DISPLAY=DESC>>.
- [41] Brown, H., P., Rubber Chem. Technolog., Vol. 30, Page 1347-1386, 1957.
- [42] Cooper, W., J., Polymer Science, Vol. 28, Page 195-206, 1958.
- [43] Manoj, N., R., De, S., K., De, P., P., Peiffer, D., G., Polymer, Vol. 34, Issue 10, Page 2128-2134, Butterworth-Heinemann Ltd., 2003.
- [44] Xie, H., Q.; Ma, B., Y., Contemporary Topics in Polymer Science, Vol. 6 (Ed. M. B. Culbertson), Plenum, New York, 1989.
- [45] Kurian, T., De, P., P., Khastgir, D., Tripathy, D., K., De, S., K., Peiffer, D., G., Polymer Vol. 36, Issue 20, Page 3875-3884, Elsevier Science Ltd., 1995.
- [46] Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B., Macromolecules, Vol. 23, Page 4098, 1990.
- [47] Kim, Su-Hwan, Kim, Joon-Seop, Macromolecules, Vol. 36, Page 2382-2386, American Chemical Society, 2003.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Apod	A podobně, a podobné
Obr.	Obrázek
Tzv.	Takzvaně, takzvané
Viz	„Videre licet“
Hm.%	Hmotnostní procenta
E/AA	Kopolymer ethylen akrylátové kyselina
E/MAA	Kopolymer ethylen methylakrylátová kyselina
Např.	Například
Zn ⁺	Zinečnatý kation
Na ⁺	Sodný kation
LD-PE	Nízko-hustotní polyethylen
E/VAC	Kopolymer ethylen vinylacetát
PE	Polyethylen
Aj.	A jiné
EPDM	Ethylen-propylen dien terpolymer
PVC	Polyvinylchlorid
PMA	Polymer modified asphalt
PTFE	Polytetrafluorethylen
Nm	Nanometr
PFSI	Perfluoro-sulfonovaný ionomer
Cca	Cirka
Mol.%	Molární procenta
PET	Polyethylentereftalátu
K	Stupeň Kelvina

ANa	Akrylát sodný
Tab.	Tabulka
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
T_g	Teplota skelného přechodu
PS	Polystyren
S-b-AA	Kopolymer na bázi styrenu a kyseliny akrylové
$^{\circ}\text{C}$	Stupeň Celsia
Kg/m^3	Počet kilogramů na metr krychlový
Mol.	Molární
H^+	Vodný kation
Li^+	Litný kation
K^+	Draselný kation
Cs^+	Kation cesia
g/mol	Počet gramů na mol
g/10min	počet gramů taveniny, protečených za 10 minut
Mol. Hm.	Molární hmotnost
$M_n \cdot 10^{-3}$	Molární hmotnost vynásobená číslem 10^{-3}
VOC	Volatile Organic Compound
sEPDM	Sulfonovaný ethylen-propylen dien terpolymer
ENB	5-ethyliden-2-norbornen
Å	Angström = 10 nm
Atd.	A tak dále

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Zobrazení vzniku polymeru.....	9
Obr. 2: Vzhled alternujícího kopolymeru	11
Obr. 3: Vzhled statistického kopolymeru	11
Obr. 4: Vzhled blokového kopolymeru	12
Obr. 5: Vzhled roubovaného kopolymeru	12
Obr. 6: Schematické zobrazení ionomeru typu E/AA	15
Obr. 7: Schematické zobrazení ionomeru typu E/MAA.....	15
Obr. 8: a) Zobrazení struktury ionomeru v pevném stavu; b) Zobrazení struktury ionomeru v tavenině	16
Obr. 9: Vzhled stavby ionomerů.....	17
Obr. 10: Ethylen.....	23
Obr. 11: Surlyn®	24
Obr. 12: Obrázek výrobků z materiálu Surlyn®.....	26
Obr. 13: Elvaloy®.....	27
Obr. 14: PMA využitý na mostu v Chorvatsku	28
Obr. 15: PTFE.....	29
Obr. 16: Struktura ionomeru Nafion®.....	30
Obr. 17: Struktura ionomeru PFSI.....	30
Obr. 18: Karboxylovaný polypentenamer	31
Obr. 19: Styren.....	32
Obr. 20: DSC termogramy pro styrenové ionomery s různým obsahem akrylátu sodného	34
Obr. 21: Struktura ENB	39

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Přehled T_g pro kopolymery styrenu a kyseliny akrylové o různém obsahu sodných iontů.	34
Tab. 2: Přehled hustot pro kopolymery styrenu a kyseliny akrylové o různém obsahu iontů.	35
Tab. 3: Hustota ionomerů obsahujících 3,7 mol.% kationtu v závislosti na použitém druhu kationtu.	35
Tab. 4: Závislost indexu toku na molekulární hmotnosti.	36

SEZNAM ROVNIC

(1).....	19
----------	----