

VZTAH MEZI MOLEKULÁRNÍ STRUKTUROU, NADMOLEKULÁRNÍ STRUKTUROU A MIKROMECHANICKÝMI VLASTNOSTMI SEMIKRYSTALICKÝCH POLYMERŮ

MIROSLAV ŠLOUF, SABINA KREJČÍKOVÁ
a JIŘINA HROMÁDKOVÁ

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského
nám. 2, 162 06 Praha 6
slouf@imc.cas.cz

Došlo 13.7.16, přijato 8.9.16.

Klíčová slova: semikrystalické polymery, mikrotvrdość,
mikroindentační měření

Obsah

1. Úvod: mikromechanické vlastnosti polymerů
2. Měření a vyhodnocování mikromechanických vlastností
 - 2.1. Přehled indentačních metod
 - 2.2. Klasické měření mikrotvrdości
 - 2.3. Instrumentované měření mikrotvrdości
3. Struktura a mikromechanické vlastnosti semikrystalických polymerů
 - 3.1. Molekulární a nadmolekulární struktura semikrystalických polymerů
 - 3.2. Vztah mezi nadmolekulární strukturou a mikrotvrdością
 - 3.3. Vztahy mezi mikrotvrdością a dalšími mechanickými vlastnostmi
 - 3.4. Příklady z praxe
4. Diskuse a závěry

1. Úvod: mikromechanické vlastnosti polymerů

Mechanické vlastnosti syntetických polymerů velmi úzce souvisí s jejich molekulární a nadmolekulární strukturou. Stanovení mechanických vlastností je nedílnou součástí výzkumu a vývoje nových polymerních materiálů. Hlavní metodou pro testování mechanických vlastností je tahová zkouška¹, která poskytuje základní parametry materiálu, jako je modul pružnosti, mez kluzu, pevnost a tažnost. Tahové zkoušky polymerních materiálů se musí provádět podle příslušné normy², která vyžaduje nejméně pět zkušebních těles, jejichž normovaná délka v případě tvářených plastů činí nejméně 30 mm (cit.³).

Pro řadu aplikací ovšem nemůžeme použít tahovou zkoušku nebo jiné vhodné makroskopické zkoušky vyžadující velká testovací tělesa, ale musíme provádět stanove-

ní mechanických vlastností v mikroskopickém měřítku, tj. měřit mikromechanické vlastnosti⁴. První okruh aplikací tvoří případy, kdy nelze zkušební tělesa pro makromechanické zkoušky vyrobit kvůli malým rozměrům vzorků. Jde např. o explantované polyethylenové komponenty kloubních náhrad⁵, nebo nanokompozity, laboratorně připravované v malých množstvích⁶. Druhý okruh aplikací tvoří případy, u kterých potřebujeme stanovit vlastnosti v různých částech daného vzorku – tzv. lokální mechanické vlastnosti. Často jde o polymerní materiály, u nichž se liší povrchová a vnitřní struktura, např. v důsledku zpracování⁷ nebo stárnutí⁸.

V této práci popíšeme jednu z metod stanovení mikromechanických vlastností, která u polymerních materiálů zatím není příliš častá – měření mikrotvrdości. V anglické literatuře se metoda nazývá poněkud přesněji – mikroindentační měření tvrdosti (microindentation hardness testing). Princip mikroindentačních měření shrneme v kap. 2. V hlavní části (kap. 3) se soustředíme na vztah mezi strukturou a mikromechanickými vlastnostmi pro semikrystalické polymery, které představují jednu z nejdůležitějších tříd běžně používaných polymerních materiálů. V závěrečné části (sekce 4) prodiskutujeme užitečnost, přesnost a reprodukovatelnost mikroindentačních měření.

2. Měření a vyhodnocování mikromechanických vlastností

2.1. Přehled indentačních metod

Všechny indentační metody mají společný princip: hrot (s definovanou geometrií) se vtlačuje do vzorku (definovanou silou F). Následně se z velikosti otisku hrotu nebo hloubky průniku hrotu do vzorku počítají mechanické vlastnosti. Rovnou plochu pro měření v případě polymerů zpravidla připravujeme pomocí mikrotomie⁷. V dalších detailech se indentační metody liší: podle použité síly rozlišujeme měření tvrdosti ($F > 2N$), mikrotvrdości ($F < 2N$) a nanotvrdości (hloubka vpichu $< 0,2 \mu\text{m}$, takže velikost otisku už není spolehlivě měřitelná světelným mikroskopem). Podle geometrie hrotu rozlišujeme měření podle Vickerse (hrot je pravidelná diamantová čtyřboká pyramida, jejíž protilehlé stěny svírají úhel 136°), měření podle Rockwella nebo Brinella (sférické hroty) a podle Knoopu nebo Berkowiche (hrot je romboedrická nebo trojboká pyramida). Podle způsobu detekce a vyhodnocení rozlišujeme klasické měření (světelným mikroskopem měříme velikost otisku a z ní počítáme vlastnosti) a instrumentované měření (počítačem zaznamenáváme sílu F jako funkci hloubky průniku hrotu do vzorku h , ze

vzniklé F - h křivky počítáme vlastnosti). Podrobnosti k jednotlivým metodám lze dohledat v literatuře^{1,9}. Pokud jde o mikromechanické vlastnosti polymerů, nejrozšířenější metodou je měření mikrotvrlosti podle Vickerse⁹, kterým se budeme dále zabývat, a to jak v klasické (sekce 2.2), tak v instrumentované (sekce 2.3) podobě. V následující části (sekce 3) shrneme vztahy mezi strukturou, mikromechanickými vlastnostmi z indentačních experimentů a klasickými, makromechanickými vlastnostmi.

2.2. Klasické měření mikrotvrlosti

Při klasickém měření mikrotvrlosti podle Vickerse (Vickers microhardness) vtlačíme hrot do vzorku definovanou silou F a pomocí mikroskopu změříme plochu otisku A (cit.⁹). Měření probíhá na přístroji zvaném mikrotvrdoměr (obr. 1a), výsledkem experimentu je otisk na hladkém rovném povrchu vzorku (obr. 1b), přičemž díky známé geometrii hrotu můžeme snadno schematicky znázornit výsledek experimentu (obr. 1c).

Hodnota mikrotvrlosti H je definována jako poměr síly působící na plochu ($H = F/A$). Z výše uvedených skutečností je zřejmé, že: (i) při dané zátěži F bude v měkčím materiálu větší otisk a tedy nižší mikrotvrlost a (ii) veličina H má stejné jednotky jako tlak. Dále je patrné, že ze známé geometrie hrotu lze přímo určit hodnotu Vickersovy mikrotvrlosti (MH nebo též H):

$$MH = H [\text{MPa}] = \frac{F}{A} = 2 \sin(\alpha/2) \frac{F}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{F [\text{N}]}{d^2 [\text{mm}^2]} \quad (1)$$

kde F je působící síla, A je plocha vtisku, $\alpha = 136^\circ$ je úhel mezi dvěma protilehlými stranami pyramidy/hrotu a d je průměrná délka diagonály získaná měřením vtisku (viz obr. 1b,c). Kromě mikrotvrlosti (MH) můžeme ovšem z indentačních experimentů určit ještě další parametry jako je mikrocreep (MC) a mikroplasticita (MP). Odolnost materiálu vůči dlouhodobé zátěži (MC) lze určit tak, že měří-

me mikrotvrlost H jako funkci doby zátěže t . Přitom s rostoucí dobou zátěže proniká hrot do vzorku stále hlouběji podle rovnice (2a), takže při vynesení závislosti $H = f(t)$ v logaritmické škále podle rovnice (2b) můžeme definovat MC jako směrnici získané lineární závislosti podle rovnice (2c).

$$H = H_0 t^{-K} \quad (2a)$$

$$\log H = \log H_0 - K \log t \quad (2b)$$

$$MC = K \quad (2c)$$

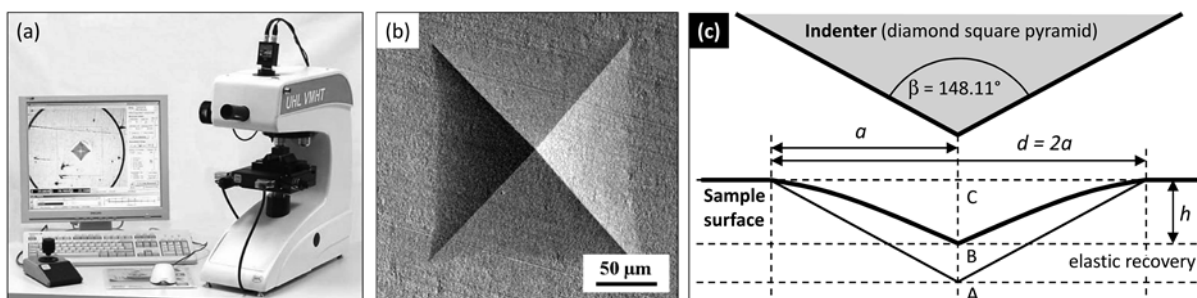
V rovnicích (2a–c) je H_0 konstanta pro daný materiál a experiment, zatímco K je creepová konstanta, která je tím vyšší, čím více se materiál deformuje při dlouhodobé zátěži.

Mikroplasticitu (MP) získáme, pokud dokážeme nezávislou mikroskopickou metodou určit hloubku vpichu, přesněji řečeno poměr h/a (obr. 1c). Pro dokonale plastické materiály by se hloubka vpichu nezměnila ($h/a = 2/7$; tento poměr je dán geometrií hrotu), zatímco pro dokonale elastické materiály by po odlehčení vpich zcela zanikl ($h/a = 0$). Pro reálné materiály, jako jsou syntetické polymery, dojde po odlehčení k částečnému snížení hloubky vpichu (obr. 1c, elastic recovery). Odtud dostáváme, že mikroplasticitu MC můžeme definovat pomocí rovnice (3).

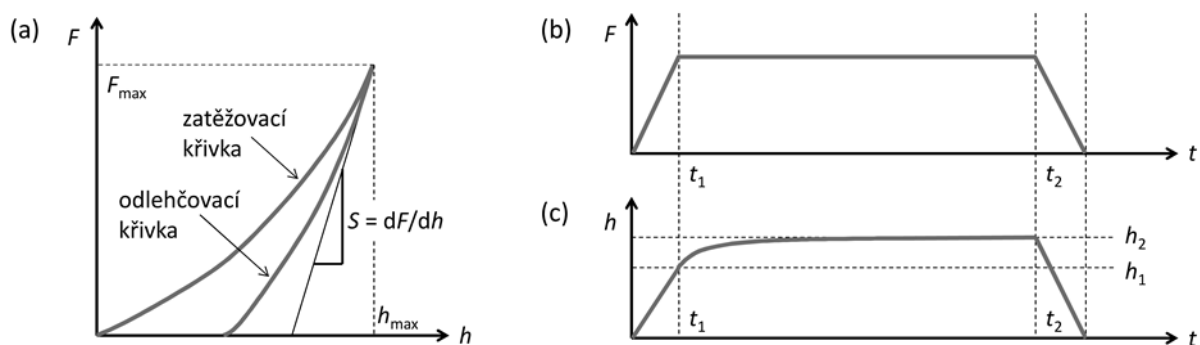
$$MP = \frac{h}{a} \times \frac{7}{2} \times 100 \% = \begin{cases} 0 \%, & \text{elastické materiály} \\ 100 \%, & \text{plastické materiály} \end{cases} \quad (3)$$

2.3. Instrumentované měření mikrotvrlosti

Při instrumentovaném měření mikrotvrlosti podle Vickerse (instrumented microindentation hardness testing) je geometrie experimentu stejná jako při neinstrumentovaném měření (sekce 2.2), i použitý stroj je v zásadě podobný, ale využívá převodník (transducer), který dokáže měřit sílu F jako funkci hloubky průniku do vzorku h . Primárním výsledkem měření zde není samotný otisk hrotu na



Obr. 1. Princip měření klasické, neinstrumentované mikrotvrlosti: (a) Vickersův mikrotvrdoměr připomíná světelný mikroskop spojený s počítačem, který má na revolverovém měniči místo jednoho objektivu diamantový hrot – hrotem provedeme vpich do povrchu vzorku a pomocí objektivu změříme velikost otisku na monitoru; (b) detailní SEM mikrofotografie otisku, ze které lze spočítat průměrnou délku diagonály: $d = 1/2(d_1 + d_2)$, kde d_1 a d_2 reprezentují délku první a druhé diagonály; (c) schéma ukazující geometrii experimentu včetně tzv. reziduální hloubky vtisku h/a (úhel mezi protilehlými stěnami čtyřboké pyramidy podle Vickerse činí 136° , takže odpovídající úhel mezi hranami má hodnotu 148.11° a poměr h/a pro dokonale plastický materiál vychází přesně $2/7$)⁴



Obr. 2. Princip měření instrumentované mikrotvrdości, při kterém zaznamenáváme čas t , hloubku průniku hroty do vzorku h a použitou sílu F . Zpracováním dat získáme F - h křivky (a), F - t křivky (b) a h - t křivky (c). Dalšími výpočty můžeme získat z F - h křivek měřených při krátké době zátěže (a) indentační tvrdost, modul a elastickou část indentační práce (rovnice 4–6), zatímco z h - t křivek měřených při dlouhé zátěži (b, c) lze určit indentační creep (rovnice 7)

povrchu vzorku, ale tzv. F - h křivka, jejíž typický průběh ukazuje obr. 2a. Protože při měření zaznamenáváme též přesný čas, dostáváme kromě F - h křivek i další závislosti jako jsou F - t a h - t křivky (obr. 2b,c).

Vyhodnocení mikromechanických vlastností z naměřených závislostí je založeno na teorii Olivera a Pharra^{10,11,12}. Klíčové vlastnosti jsou indentační tvrdost (H_{IT} ; rovnice (4)) a indentační modul (E_{IT} ; rovnice (5)). Pro polymery jsou zajímavé i další vlastnosti: elastická část indentační práce (η_{IT} ; rovnice (6)) a indentační creep (C_{IT} ; rovnice (7)):

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_c(h)} \quad (4)$$

$$E_{IT} \approx \frac{S}{\sqrt{A_c(h)}} \quad (5)$$

$$\eta_{IT} = \frac{W_{\text{elast}}}{W_{\text{total}}} \times 100 \% \quad (6)$$

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \times 100 \% \quad (7)$$

První tři veličiny (H_{IT} , E_{IT} , η_{IT} ; rovnice (4)–(6)) se vyhodnocují z F - h křivek (obr. 2a), přičemž význam parametrů F_{\max} (maximální síla), S (tečna na počátku odlehčovací křivky), W_{elast} (plocha pod odlehčovací křivkou) a W_{total} (plocha pod zatěžovací křivkou) je patrný přímo z obr. 2a; $A_c(h)$ je plocha vtisku získaná kalibrací jako funkce h . Poslední veličina (C_{IT} ; rovnice (7)) se vyhodnocuje z h - t křivek (obr. 2c) jako relativní přírůstek hloubky vpichu v čase (h_1 a h_2 jsou hloubky vpichu na začátku a na konci měření). Z hlediska vyhodnocení jsou instrumentované mikroindentační experimenty poněkud složitější než neinstrumentované (sekce 2.2). Hlavním problémem je

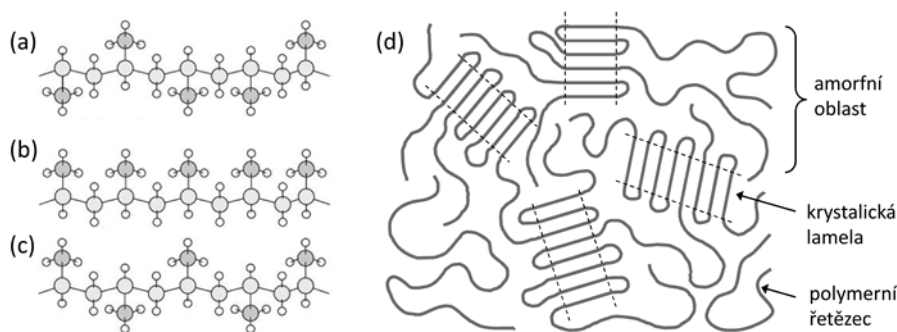
správně určit kontaktní plochu $A_c(h)$, jelikož musíme vzít v úvahu mj. deformaci vzorku během zatěžování (tzv. sink-in effect), namísto prostého změření úhlopříček vtisku po odlehčení^{11,12}.

3. Struktura a mikromechanické vlastnosti semikrystalických polymerů

3.1. Molekulární a nadmolekulární struktura semikrystalických polymerů

Schopnost syntetických polymerů krystalizovat je podmíněna pravidelnou strukturou jejich řetězců, neboť nepravidelné řetězce nelze do třírozměrné periodické krystalové mřížky umístit. Typický krystalizující polymer je nerozvětvený lineární homopolymer (případně kopolymer), v jehož řetězci se zcela pravidelně opakuje zcela stejná strukturální jednotka. Navíc musí být krystalizující polymer stereoregulární, tj. jednotky musí být do řetězce zapojeny zcela stejným způsobem. Jakákoli odchylka od výše uvedených pravidel vede ke snížení schopnosti krystalizovat. Dobrou ilustrací výše uvedených pravidel je jeden z nejběžnějších polymerů – polypropylen (PP, obr. 3).

Pokud jsou boční methylové skupiny v PP uspořádány náhodně, dostáváme ataktický polypropylen (aPP, obr. 3a), který nemůže krystalizovat. Jedná se tudíž o velmi měkký amorfní materiál s omezeným použitím (lepidla, tmely). Pokud jsou methylové skupiny v PP uspořádány pravidelně, dostáváme buď izotaktický polypropylen (iPP, obr. 3b) nebo syndiotaktický polypropylen (sPP, obr. 3c), ve kterých se polymerní řetězce díky své pravidelné struktuře mohou uspořádat do krystalických lamel, které strukturu vyztuží. Následně mají iPP i sPP podstatně vyšší tuhost a pevnost, přičemž iPP je jedním z šesti nejběžnějších, tzv. komoditních plastů (mezi které počítáme nízko-



Obr. 3. Schématické znázornění molekulární (a)–(c) a nadmolekulární (d) struktury polypropylenu. V ataktickém polypropylen (aPP; a) jsou boční methylové skupiny uspořádány nepravidelně, v izotaktickém polypropylen (iPP; b) jsou methylové skupiny orientovány vždy stejně a v syndiotaktickém polypropylen (sPP; c) jsou skupiny uspořádány střídavě. Polypropyleny s pravidelným uspořádáním řetězců (b, c) mohou krystalizovat a vytvářet krystalické lamely v amorfni matici neuspořádaných řetězců (d)

hustotní polyethylen (LDPE), vysokohustotní polyethylen (HDPE), PP, polystyren (PS) a polyvinylchlorid (PVC)¹³, zatímco sPP s podobnými vlastnostmi a vyšší výrobní cenou se používá jen málo. V praxi u syntetických polymerů nelze dosáhnout 100% krystalického materiálu, protože mezi krystalickými lamelami jsou (mj. z termodynamických důvodů, viz např. cit.¹⁴) amorfni oblasti neuspořádaných řetězců (obr. 3d), takže často hovoříme nikoli o krystalických, ale o semikrystalických polymerech¹⁴.

Nadmolekulární strukturu typického semikrystalického polymeru si v prvním přiblížení (obr. 3d) můžeme představit jako krystalické oblasti, které v amorfni matici tvořené nevykrystalizovanými částmi polymerních řetězců vytvářejí další, komplikovanější útvary. Reálné výrobky ze semikrystalických polymerů se připravují za vyšších teplot (mísení v tavenině, lisování, vstříkávání aj.) a ke krystalizaci dochází v průběhu ochlazování taveniny na okolní teplotu. V tomto typickém případě vyrůstají krystalické lamely zpravidla ve formě tenkých destiček, a to většinou ze společného středu, čímž se tvoří kulovité útvary – polymerní sférolity. Další, vesměs méně běžné možnosti krystalizace polymerních řetězců zahrnují např. vláknité struktury, dendrity, hedrity aj.¹⁴.

3.2. Vztah mezi nadmolekulární strukturou a mikrotvrdostí

Z hlediska mikromechanických vlastností semikrystalických polymerů jsou klíčové tři parametry nadmolekulární struktury: celkový podíl krystalické fáze w_c , průměrná tloušťka krystalických lamel l_c a teplota skelného přechodu T_g . První dva parametry popisují krystalickou fázi (obr. 3d), zatímco třetí parametr souvisí s tvrdostí amorfni fáze. Pro mikrotvrdost H mnoha materiálů, semikrystalické polymery nevyjímaje, platí aditivní zákon:

$$H = \sum_i w_i H_i \quad (8)$$

kde w_i a H_i reprezentují objemový zlomek a mikrotvrdost

i -té fáze. V případě semikrystalického polymeru, který sestává z amorfni fáze (dále označené dolním indexem a) a krystalické fáze (označené indexem c) přechází rovnice (8) na speciální tvar:

$$H = w_a H_a + w_c H_c = (1 - w_c) H_a + w_c H_c \quad (9)$$

Pro polymery, které měříme při teplotě vysoko nad teplotou skelného přechodu ($T_{\text{meas}} \gg T_g$) je amorfni fáze natolik měkká, že její příspěvek můžeme zcela zanedbat ($H_a \approx 0$), čímž se rovnice (9) ještě zjednoduší:

$$H \approx w_c H_c \quad (10)$$

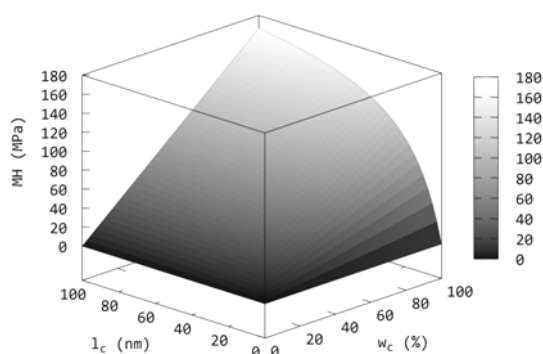
Dále uvažujme jednodušší případ daný rovnicí (10). Mikrotvrdost krystalické fáze (H_c) souvisí s průměrnou tloušťkou lamel (l_c) a dvěma konstantami (H_c^0 , b), které jsou charakteristické pro daný polymer (H_c^0 představuje mikrotvrdost nekonečně tlusté lamely, zatímco b souvisí s povrchovou a deformační energií lamel¹⁵):

$$H_c = \frac{H_c^0}{1 + b/l_c} \quad (11)$$

Kombinací rovnic (10) a (11) dostáváme výsledný vztah pro semikrystalický polymer, který měříme tak vysoko nad teplotou jeho skelného přechodu, že můžeme zanedbat mikrotvrdost amorfni fáze (z běžných polymerů např. polyethylen za laboratorní teploty):

$$H = w_c \times \frac{H_c^0}{1 + b/l_c} \quad (12)$$

Podrobnosti k uvedenému odvození lze dohledat v literatuře¹⁵. Pro polymery, u kterých nelze při teplotě měření zanedbat mikrotvrdost amorfni fáze (např. polypropylen za laboratorní teploty), je výsledná rovnice (12) téměř stejná, pouze v ní přibude navíc aditivní člen $(1 - w_c) H_a$, jak je patrné z rovnic (9) a (10). Grafické znázornění rovnice



Obr. 4. Mikrotvrdość semikrystalických polymerů jako funkce dvou proměnných, resp. dvou parametrů nadmolekulární struktury: krystalinity neboli celkového obsahu krystalické fáze (w_c) a průměrné tloušťky krystalických lamel (l_c)

(12) dokumentuje logickou skutečnost, že mikrotvrdość semikrystalického polymeru roste s w_c i l_c (obr. 4).

3.3. Vztahy mezi mikrotvrdořtí a dalšími mechanickými vlastnostmi

V předchozí sekci jsme probrali vztah mezi strukturou semikrystalických polymerů a mikrotvrdořtí, kterou lze považovat za základní veličinu určovanou z mikroindentačních experimentů. Pro mikromechanické vlastnosti semikrystalických polymerů byly ovšem nalezeny i další vztahy: jednak mají mikromechanické vlastnosti svá analoga mezi makroskopickými vlastnostmi, jednak mezi sebou korelují navzájem.

Mikrotvrdořt H z instrumentovaných i neinstrumentovaných experimentů ($MH \approx H_{IT}$; rovnice (1) a (4)) je úměrná makroskopické mezi kluzu (σ_Y) podle tzv. Taborova vztahu⁹. Zmíněný vztah byl ovšem odvozen pro plastické materiály (kovy a jejich slitiny), takže pro viskoelastické semikrystalické polymery platí jen přibližně^{9,16}:

$$H \approx 3\sigma_Y \quad (13)$$

Indentační modul (E_{IT} ; rovnice (5)) je úměrný makroskopickému modulu pružnosti^{15,17}. Navíc byl speciálně pro amorfni a semikrystalické polymery objeven přibližný vztah mezi modulem a mezi kluzu ($\sigma_Y \approx E/30$; cit.¹⁸), který po zkombinování s předchozí rovnicí (13) dává užitečnou korelaci mezi modulem ($E \approx E_{IT}$) a mikrotvrdořtí polymerů:

$$E \approx 30\sigma_Y \approx 10H \quad (14)$$

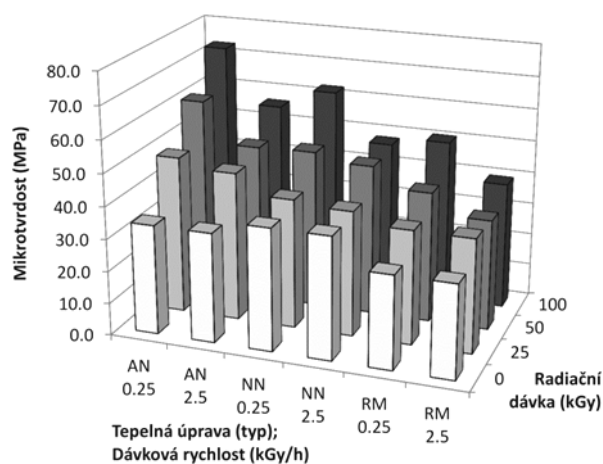
Mikrocreep a indentační creep (MC a C_{IT} ; rovnice (3a–c) a (6)) jsou úměrné sobě navzájem a navíc odpovídají makroskopickému creepu neboli odolnosti vůči dlouhodobé zátěži^{19,20}. Mikroplastická a elastická část indentační práce (MP a η_{IT} ; rovnice (4) a (7)) jsou zpravidla nepřímou úměrné sobě navzájem a souvisí

s makroskopickým chováním v tom smyslu, že s rostoucí elasticností materiálu klesá MP a roste η_{IT} (cit.¹⁹).

3.4. Příklady z praxe

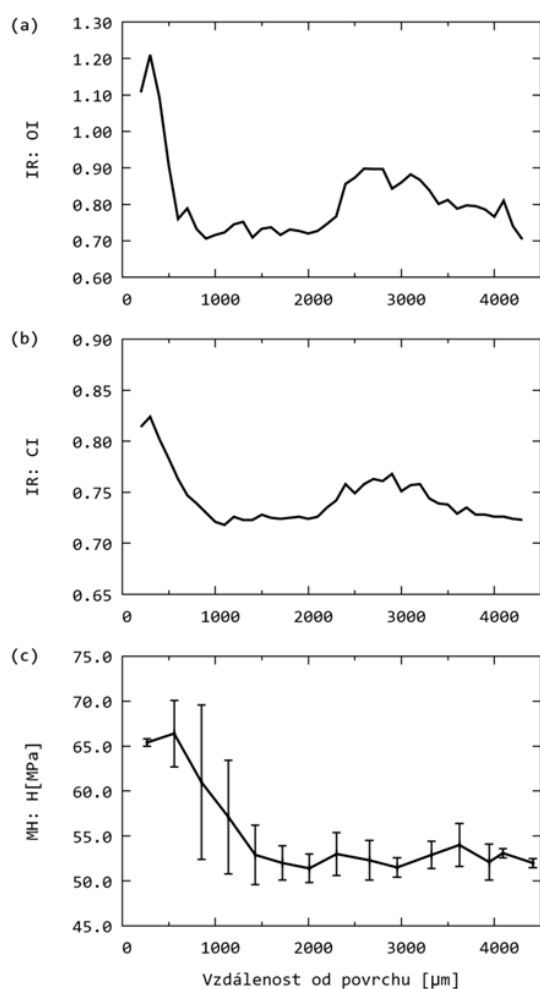
V této části uvedeme odkazy na několik našich předchozích prací, které ilustrují výše popsané vztahy mezi strukturou a mikroindentačními vlastnostmi semikrystalických polymerů. Měření mikrotvrdořtí jsme poprvé použili při charakterizaci různých typů polyethylenu s ultravysokou molekulovou hmotností (UHMWPE) pro kloubní náhrady¹⁶. Hlavní výsledek zmíněné práce je shrnut na obr. 5: panenský UHMWPE by ozařován gama zářením (s použitím různých radiačních dávek a dávkových rychlostí) a poté teplotně upraven (NN – žádná modifikace, RM – zahřátí nad teplotu tání polymeru, AN – zahřátí pod teplotu tání polymeru). Obecně platí, že RM snižuje krystalinitu (w_c) a průměrnou tloušťku lamel (l_c), zatímco AN oba parametry nadmolekulární struktury zvyšuje, přičemž efekty se zesilují s rostoucí radiační dávkou a klesající dávkovou rychlostí^{5,16,19,21}. Vezmeme-li uvedené fakta v úvahu, dokládají experimentální výsledky (obr. 5) zcela jednoznačně, že mikrotvrdořt semikrystalických polymerů je velmi citlivá na změny nadmolekulární struktury (w_c , l_c), a to ve shodě s teoretickou předpovědí (rovnice (12) a obr. 4).

V naší nedávné práci zabývající se fotooxidačním stárnutím polymerů²² se názorně ukázala úzká souvislost mezi lokálními změnami molekulární struktury, nadmolekulární struktury a mikromechanických vlastností. Ze zmíněné práce vybíráme výsledky pro vysokohustotní polyethylen (HDPE) s přídavkem 1 % stabilizátoru Tinuvin® 770, který byl podroben urychlenému fotooxidačnímu



Obr. 5. Mikrotvrdořt různých typů polymeru UHMWPE v závislosti na způsobu modifikace pomocí γ -ozařování a teplotních úprav (převzato z cit.¹⁶). Při γ -ozařování bylo použito čtyř různých radiačních dávek (0, 25, 50 a 100 kGy) a dvou různých dávkových rychlostí (0,25 a 2,5 kGy/h). Tepelné úpravy zahrnovaly nulovou úpravu (NN), zahřátí těsně pod bod tání polymeru (AN) a zahřátí těsně nad bod tání polymeru (RM)

stárnutí (zařízení Atlas Ci 3000+ Weather-Ometer s xenonovou lampou) po dobu 183 dní (obr. 6). Lokální změny molekulární a nadmolekulární struktury byly sledovány IR mikroskopií. Na molekulární úrovni dochází při fotooxidaci zejména ke vzniku alkylových radikálů a jejich reakci s kyslíkem (cyklická reakce známá jako Bollandův cyklus^{5,8}, přičemž rozsah reakce lze odhadnout z IR spekter pomocí tzv. oxidačního indexu (OI)^{8,19}. Důsledkem štěpení řetězců je dodatečná krystalizace na povrchu lamel, což se na nadmolekulární úrovni projeví jako nárůst celkové krystalinity polymeru (w_c), kterou je možné odhadnout z IR spekter pomocí tzv. indexu krystalinity (CI)^{8,19}. Lokální mechanické vlastnosti byly sledovány měřením mikrotvrdomosti, MH (rovnice (1)). Profily OI



Obr. 6. Lokální změny struktury a vlastností při fotooxidaci vysokohustotního polyethylenu s přísadkou 1 % stabilizátoru Tinuvin® 770 (převzato z cit.²²). Fotooxidační stárnutí je silně heterogenní proces začínající na povrchu polymeru: (a) na molekulární úrovni se mění stupeň oxidace – oxidační index, (b) na nadmolekulární úrovni se mění krystalinita – index krystalinity a (c) lokální změny mechanických vlastností lze sledovat pomocí měření mikrotvrdomosti – MH

(obr. 6a), CI (obr. 6b) a MH (obr. 6c) jasně prokázaly jak heterogenitu fotooxidačního procesu, tak korelaci mezi lokálními změnami struktury a vlastnostmi polymeru.

Další naše práce využívající mikroindentační měření vesměs potvrdily nárůst mikrotvrdomosti s rostoucí celkovou krystalinitou a průměrnou tloušťkou lamel pro semikrystalické polymery UHMWPE, HDPE, PP a polykaprolakton (rovnice (8)–(12))^{6,19,23,24}. Také jsme ověřili vztahy mezi mikrotvrdomostí a dalšími mikromechanickými vlastnostmi jako je mikrocreep nebo indentační modul (rovnice (1) až (7))^{6,16,17}. V neposlední řadě jsme v několika studiích prokázali i korelace mezi mikro- a makromechanickými vlastnostmi (rovnice (13)–(14))^{17,21}.

4. Diskuse a závěry

V předchozím textu (kapitoly 2.1.–2.3.) jsme ukázali, jak lze určovat mechanické vlastnosti polymerů v mikroměřítku pomocí mikroindentačních měření. Souhrn teorie (kapitoly 3.1.–3.3.) i odkazy na příklady z praxe (kapitola 3.4.) doložily, že u semikrystalických polymerů existuje těsné propojení mezi molekulární strukturou, nadmolekulární strukturou a mikromechanickými vlastnostmi. Měření mikromechanických vlastností polymerů nicméně není v praxi úplně běžné. V oblasti polymerních materiálů bývá často diskutována užitečnost, přesnost a reprodukovatelnost mikroindentačních měření.

Pokud jde o užitečnost, byla situace popsána v úvodu tohoto článku (sekce 1): mikroindentační měření jsou přínosná zejména v případech, kdy je nemožné či nepraktické připravit velká tělesa pro standardní makroskopické zkoušky nebo pokud potřebujeme sledovat mechanické vlastnosti lokálně, v mikroskopickém měřítku. V praktickém výzkumu přibývají další výhody: (i) poměrně často nastává situace, že testovací tělesa pro makroskopické mechanické zkoušky lze snadno připravit, ale výchozí materiál je buď příliš drahý, nebo je jeho výroba časově náročná⁶; (ii) pro řadu aplikací je velmi výhodná možnost kombinovat mikroskopií, spektroskopií a studium mikromechanických vlastností pro jeden a tentýž vzorek^{22,23}; zkoumaný materiál seřízneme, přičemž na řezné ploše můžeme stanovit molekulární strukturu (IR mikrospektroskopie), nadmolekulární strukturu (elektronová mikroskopie) a nakonec i mechanické vlastnosti (mikroindentace); konečně (iii) ryze praktickou výhodou je skutečnost, že pro přípravu polymerních vzorků na mikroskopická a mikromechanická měření používáme stejných zařízení (mikrotomů a ultramikrotomů – viz dále), takže dobře vybavená mikroskopická laboratoř může snadno provozovat mikroindentaci jako doplněk k běžné mikroskopické charakterizaci.

Pokud jde o přesnost, současně moderní mikroindentory mohou pro daný polymerní materiál dosáhnout stejné nebo i vyšší přesnosti než makroskopické zkoušky. Jako důkaz mohou posloužit např. naše nedávné práce^{17,19,21}. Ačkoli jednotlivá měření občas vykazují určité fluktuace, díky možnosti změřit na jedné malé plošce desítky až stovky vpichů (typická velikost vpichu pro polymerní materiály a běžně používané síly je ~100 μm) dostáváme vyšší

celkové množství dat ve srovnání s makroskopickými zkouškami, což se projeví ve statistickém vyhodnocení a přesnosti. Dosavadní zkušenosti^{8,17,19,21} ukazují, že pokud pro zkoumaný vzorek připravíme pomocí mikrotomie (viz následující odstavec) tři nezávislé řezné plochy (typický rozměr cca 2 × 2 mm) a na každé provedeme nejméně 10 měření (tj. jednotlivých indentací), dostaneme i pro velmi malý vzorek více než 30 měření, což pro typický polymerní materiál (s obvyklou hodnotou mikrotvrdosti 40–200 MPa) vede ke směrodatným odchylkám nižším než 2 MPa.

Pokud jde o reprodukovatelnost mikroindentačních měření, klíčovou roli hraje příprava dokonale hladkých ploch pro indentaci. V oblasti syntetických polymerů je nejlepší možností přípravy hladkých ploch využití řezacích strojů – mikrotomu nebo ultramikrotomu. Metody řezání pak nazýváme mikrotomie, popř. ultramikrotomie⁷. Zmíněné metody jsou primárně určeny ke zhotovení tenkých a ultratenkých řezů pro transmisní světelnou a transmisní elektronovou mikroskopii. Lze je nicméně výhodně využít i pro přípravu hladkých řezných ploch pro mikroindentační experimenty. Malý polymerní vzorek upneme do speciálních čelistí a seřízneme podle charakteru vzorku za laboratorní nebo snížené teploty pomocí velmi ostrého nože zhotoveného z diamantu, čerstvě zlomeného řezného skla nebo speciálně broušené oceli. Díky promyšlené konstrukci strojů a ostrosti nožů jsou při správném provedení jak připravené řezy, tak řezné plochy téměř dokonale hladké, bez plastických deformací a povrchových nehomogenit.

Financováno s podporou grantu MŠMT ČR, Národní program udržitelnosti I (NPU I), projekt POLYMAT LO1507.

LITERATURA

- Meyers M., Chawla K.: *Mechanical behavior of materials, 2nd edition*. Cambridge University Press, Cambridge 2009.
- ČSN EN ISO 527-1.
- ČSN EN ISO 572-2.
- ČSN EN ISO 14577.
- Šlouf M., Vacková T., Nevalová M., Mikešová J., Dybal J., Pilař J., Zhigunov A., Kotek J., Kredatusová J., Fulín P.: *Chem. Listy* 107, 783 (2013).
- Šlouf M., Vacková T., Zhigunov A., Sikora A., Piorowska E.: *J. Macromol. Sci. B* 55 393 (2016).
- Šlouf M., Vacková T., Lednický F., Wandrol P., v knize: *Polymer surface characterization*. (Sabbatini L., ed.), kap. 6. Walter de Gruyter, Berlin 2014.
- Nevalová M., Šlouf M., Dybal J., Kredatusová J., Fulín P., Pokorný D.: *Chem. Listy* 109, 395 (2015).
- Balta Calleja F. J., Fakirov S.: *Microhardness of polymers*, kap. 1 a 2. Cambridge University Press, Cambridge 2000.
- Oliver W. C., Pharr G. M.: *J. Mater. Res.* 7, 1564 (1992).
- Oliver W. C., Pharr G. M.: *J. Mater. Res.* 19, 3 (2004).
- Oliver W. C., Pharr G. M.: *MRS Bulletin* 19, 897 (2010).
- Kotek J., Raab M.: *Vesmír* 88, 186, 2009/3.
- Woodward A. E.: *Understanding Polymer Morphology*. Carl Hanser Verlag, Munich 1995.
- Balta Calleja F. J., Fakirov S.: *Microhardness of polymers*, kap. 4. Cambridge University Press, Cambridge 2000.
- Lednický F., Šlouf M., Kratochvíl J., Baldrian J., Novotná D.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 46, 521 (2007).
- Ostafínska A., Fortelny I., Nevalová M., Hodan J., Kredatusová J., Šlouf M.: *RSC Adv.* 5, 98971 (2015).
- Struik L. C. E.: *J. Non-Cryst. Solids* 131–133, 395 (1991).
- Šlouf M., Vacková T., Nevalová M., Pokorný D.: *Polym. Test.* 41, 191 (2015).
- Michaeli W., Kaufman H., Greif H., Vosseburger F.: *Training in Plastics Technology*, kap. 7. Carl Hanser Verlag, Munich 1995.
- Šlouf M., Kotek J., Baldrian J., Kovarova J., Fencel J., Bouda T., Janigova I.: *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* 101B, 414 (2013).
- Pilař J., Michálková D., Šlouf M., Vacková T.: *Polym. Degrad. Stabil.* 120, 114 (2015).
- Pilař J., Michálková D., Šlouf M., Vacková T., Dybal J.: *Polym. Degrad. Stabil.* 103, 11 (2014).
- Vacková T., Kratochvíl J., Ostafínska A., Krejčíková S., Nevalová M., Šlouf M.: *Polym. Bull.* 74, 445 (2017).

M. Šlouf, S. Krejčíková, and J. Hromádková
(*Institute of Macromolecular Chemistry, v.v.i., Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Relationship among Molecular Structure, Supermolecular Structure and Micromechanical Properties of Semicrystalline Polymers**

This review article deals with micromechanical properties of the semicrystalline polymers. The micromechanical properties, i.e., the mechanical properties measured in microscopic scale, can be assessed by microindentation hardness testing. Although the microindentation of polymer materials is not a widely used method, we show that it yields very reliable and reproducible results on condition that the samples are carefully prepared by microtomy. The microindentation is especially useful in two cases: (i) the characterization of small specimens, for which it is impossible to prepare standard specimens and (ii) the characterization of local properties in specific locations of the sample. We list the types of indentation measurements and the properties we can get from them, such as indentation hardness, modulus, and creep. The attention is focused on semicrystalline polymers; the close relationship between their molecular structure, supermolecular structure and micromechanical properties is described and illustrated by numerous examples and/or references coming from our own research projects.