

Polymérne konštrukčné materiály

Odborná publikácia

Tatiana Liptáková, Pavol Alexy, Ernest Gondár, Viera Khunová

Recenzenti:

prof. Ing. Ivan Hudec, PhD.

prof. Ing. Ivan Chodák, DrSc.

Vedecký redaktor:

prof. Ing. Peter Palček, PhD.

2012

Obsah

Úvod.....	7
1. Príprava polymérov a ich štruktúra (Tatiana Liptáková).....	9
1.1. Výstavbové reakcie prípravy polymérov.....	9
1.1.1. Polymerizácia	9
1.1.1.1. Kinetika polymerizácie.....	11
1.1.1.2. Technologické postupy polymerizácie.....	13
1.1.2. Polykondenzácia.....	14
1.1.3. Polyadícia	16
1.1.4. Chemické reakcie makromolekulových látok	16
1.2. Štruktúra polymérov.....	18
1.2.1. Molekulová hmotnosť polymérov.....	18
1.2.2. Hierarchická štruktúra polymérov.....	20
2. Reológia a spracovanie polymérov (Pavol Alexy)	29
2.1. Reológia polymérov	29
2.1.1. Faktory ovplyvňujúce viskozitu polymérov.....	33
2.1.2. Meranie reologických vlastností polymérov	35
2.1.2.1. Meranie reologických vlastností v kapilárnom reometri.....	36
2.1.2.2. Meranie reologických vlastností rotačnými reometrami.....	37
2.1.2.3. Meranie reologických vlastností oscilačnými reometrami.....	39
2.1.3. Normálové napätia a narastanie za hubicou	40
2.2. Základné technológie spracovania polymérov	41
2.2.1. Miešanie polymérov.....	42
2.2.1.1. Diskontinuálne miešanie	43
2.2.1.2. Kontinuálne miešanie	44
2.2.2. Vytlačanie.....	48
2.2.3. Lisovanie a pretláčanie.....	53
2.2.4. Vstrekovanie.....	55
2.2.5. Valcovanie.....	58
2.2.6. Vyfukovanie	60
2.2.7. Tvarovanie.....	62
2.2.7. Odlievanie, namáčanie, žiarové a fluidné nanášanie.....	64
3. Vlastnosti polymérnych materiálov a ich skúšanie (Pavol Alexy)	67
3.1. Normalizácia - národné a medzinárodné sústavy noriem.....	67
3.2. Príprava skúšobných tyčí.....	67
3.3. Kondicionovanie a podmienky skúšky.....	69
3.4. Mechanické vlastnosti polymérov	70
3.4.1. Krátkodobé skúšky mechanických vlastností polymérov	70
3.4.1.1. Skúšky ťahom.....	70
3.4.1.2. Skúšky ohybom	79
3.4.1.3. Skúška rázom v ohybe.....	80

3.4.1.4. Tvrdosť	82
3.4.2. Dlhodobé skúšky mechanických vlastností polymérov	84
3.4.2.1. Dlhodobé skúšky mechanických vlastností plastov	84
3.4.2.2. Dlhodobé skúšky mechanických vlastností gumy	84
3.5. Dynamické skúšky cyklické, únavové skúšky a skúšky opotrebenia.	85
3.5.1. Únavové skúšky	87
3.6. Tepelné vlastnosti polymérov	88
3.6.1. Tepelné charakteristiky polymérov	88
3.6.2. Odolnosť polymérov voči nízkym a vysokým teplotám	90
3.6.3. Tepelné vlastnosti gumy	90
3.6.4. Odolnosť plastov voči vysokým teplotám	91
3.6.5. Odolnosť plastov voči nízkym teplotám	92
3.7. Elektrické vlastnosti polymérov	93
3.8. Degradácia a korózia polymérov	93
3.8.1. Skúšky starnutia polymérov	94
3.8.1.1. Skúšky starnutia gumy	94
3.8.1.2. Skúšky starnutia plastov	99
3.9. Odolnosť voči biologicky aktívnemu prostrediu	104
3.9.1. Testovanie biodegradovateľnosti plastov	104
4. Základné typy polymérov (Ernest Gondár)	107
4.1. Termoplasty	107
4.1.1. Polyolefíny	107
4.1.1.1. Polyetylén (PE)	107
4.1.1.2. Kopolyméry etylénu	111
4.1.1.3. Polypropylén (PP)	112
4.1.1.4. Polybutén (PB)	115
4.1.2. Fluóroplasty	116
4.1.3. Vinylové polyméry	116
4.1.3.1. Polyvinylchlorid (PVC)	117
4.1.3.2. Kopolyméry vinylchloridu	117
4.1.3.3. Polyvinylacetát (PVAC)	118
4.1.3.4. Polyvinylalkohol (PVAL)	118
4.1.3.5. Polyvinylacetáty	119
4.1.4. Styrenové a akrylové polyméry	120
4.1.4.1. Polystyrén (PS)	120
4.1.4.2. Kopolyméry styrenu	120
4.1.4.3. Akrylové polyméry	121
4.1.5. Polyestery a polyétery	123
4.1.5.1. Polyetyléntereftalát (PET)	123
4.1.5.2. Polykarbonáty	123
4.1.5.3. Polyétery	124
4.1.6. Polyamidy a polyuretány	125
4.1.6.1. Polyamidy (PA)	125
4.1.6.2. Polyuretány (PUR)	125
4.2. Reaktoplasty	126
4.2.1. Fenoplasty	127
4.2.1.1. Novolaky	127

4.1.2.2. Rezoly.....	127
4.2.1.3. Spracovanie fenoplastov	127
4.2.3. Aminoplasty	128
4.2.4. Epoxidové živice	129
4.2.5. Polyesterové živice.....	129
4.2.6. Silikónové živice	129
4.3. Syntetické kaučuky	130
4.3.1. Kaučuky na všeobecné použitie	130
4.3.1.1. Izoprénové kaučuky (IR).....	131
4.3.1.2. Butadiénstyrénové kaučuky (SBR)	131
4.3.3. Butadiénové kaučuky (BR)	132
4.3.1.4. Etylénpropylénové kaučuky (EPM, EPDM).....	132
4.3.1.5. Butylkaučuky (IIR)	132
4.3.2. Olejovzdorné kaučuky.....	133
4.3.2.1. Chlóoprénové kaučuky (CR)	133
4.3.2.2. Butadiénakrylonitrilové kaučuky (NBR)	133
4.3.2.3. Akrylátové kaučuky (ACM).....	134
4.3.2.4. Polysulfidové kaučuky	134
4.3.3. Teplovzdorné kaučuky	134
4.3.3.1. Silikónové kaučuky	135
4.3.3.2. Fluoruhlíkové kaučuky (FPM).....	135
4.4. Aplikácie polymérov v automobilovom priemysle	135
4.5. Používané skratky najfrekvencovanejších polymérov	138
5. Polymérne kompozitné materiály (Viera Khunová).....	141
5.1. Charakterizácia a rozdelenie polymérnych kompozitných materiálov	141
5.3. Polymérne kompozity s časticovými plnivami.....	164
5.3.1. Plnivá.....	164
5.4. Polymérne nanokompozity	172
5.4.1. Nanoplňivá	173
5.4.1.1. Vrstevnaté silikáty.....	174
5.4.1.2. Uhlíkové nanorúrky.....	175
5.4.2. Vlastnosti polymérnych nanokompozitov.....	177
5.4.3. Príprava polymérnych nanokompozitov na báze vrstevnatých plnív.....	178
6. Recyklácia plastových odpadov (Viera Khunová)	183
6.1. Charakterizácia technologických postupov recyklácie	183
6.1.1 Výber technologického postupu recyklácie	185
6.1.2. Materiálová recyklácia	185
6.1.3. Surovinová recyklácia	187

Úvod

Polymérne konštrukčné materiály zaznamenávajú v súčasnej dobe obrovský rozvoj a používajú sa takmer vo všetkých priemyselných odvetviach. Vzhľadom na ich cenu, vlastnosti, technológie výroby a spracovania nahrádzajú stále viac a viac klasické materiály (kovy, drevo, keramiku, sklo a i.). Pretože väčšina technických pracovníkov s nimi prichádza do kontaktu, je nutné mať aspoň základné poznatky o ich vlastnostiach, prednostiach a obmedzeniach.

Prírodné polyméry sa ako úžitkové materiály využívajú už tisícročia, ale rozvoj syntetických polymérov a ich rozsiahle využívanie sa začína až začiatkom dvadsiateho storočia, preto ich stále vnímame ako nové materiály. Väčšinou sa využívajú v tuhom stave a zaužíval sa pre ne názov plasty. Slovo plast je odvodené z gréckeho slova plastikos, čo znamená vhodný na tvarovanie. Už v roku 1855 bol patentovaný objav syntetickej slonoviny na báze celulózy, ktorú vyvinul Angličan Alexander Parkers. Približne v tomto období (1839) sa zaoberal vulkanizáciou prírodného kaučuku Američan Charles Goodyear, čím zvýšil jeho elasticitu a životnosť a tým technické využitie (v súčasnosti pneumatiky). V roku 1910 vyvinul Lebedev syntetický kaučuk, ktorého výroba mimoriadne vzrástla v období druhej svetovej vojny.

Polykondenzáciou fenolu a formaldehydu pripravil a zaviedol do výroby prvý plast využívaný na výrobu úžitkových predmetov, pod názvom bakelit, belgický chemik Leo Hendrik Baekeland (1863 – 1944). Na otázku prečo sa zamerlal na výskum syntetických živíc, odpovedal, že pre peniaze. Ekonomický dôvod vývoja nových polymérnych technických materiálov platí aj v súčasnosti.

Skutočné vedecké základy makromolekulovej chémie položil Hermann Staudinger (1924) štúdiom väzieb medzi štruktúrnymi jednotkami a väzieb medzi makromolekulovými reťazcami, súvislostí medzi štruktúrou a vlastnosťami. Jeho vedecká práca bola r. 1953 ocenená Nobelovou cenou. V rokoch 1927 až 1938 nemecké, britské a americké spoločnosti rozvinuli výrobu polymérov (polymetylmetakrylát, pre ktorý sa zaužíval názov organické sklo, polyvinylchlorid, nízkohustotný polyetylén, polystyrén a i.). V roku 1939 bol na svetovom veľtrhu firmou DuPont predstavený ďalší veľmi populárny polymér minulého storočia polyamid 66, známy pod obchodným názvom Nylon, ktorý sa stal trhovou senzáciou. Syntéza polyamidu neznamenal len prínos pre prax, ale počas jeho vývoja sa pod vedením amerického chemika Wallacea Carothersa začali rozvíjať vedecké základy makromolekulovej štruktúry materiálu. Vedeckými experimentálnymi prácami podporil teórie štruktúry Staudingera. Syntetizoval aj ďalšie typy polyamidu (PA 46) a polyester.

Rozmach vývoja polymérnych materiálov bol zaznamenaný v období po druhej svetovej vojne, kedy boli pripravené už takmer všetky známe polyméry využívané dodnes (polypropylén, polyuretán, epoxid, polytetrafluóretylén, polyetyléntereftalát a mnohé iné). V tom období spracoval Paul John Flory teoretické základy makromolekulovej chémie a v roku 1974 mu bola udelená Nobelova cena za vedeckú prácu v tejto oblasti. Od toho času sa vývoju výroby a spracovania plastov venuje veľká pozornosť, hľadajú sa nové aditíva, spôsoby prípravy a spracovania, aby sa dosiahli vysokošpecifikované vlastnosti.

Aj napriek tomu, že využitie plastov v rôznych priemyselných odvetviach je prínosom z hľadiska energetického (ich výroba je energeticky menej náročná, čím sa šetria energetické zdroje), ekologického (znižuje sa množstvo exhalátov) a ekonomického (šetria sa surovinové zdroje), nemožno zabúdať na fakt, že aj polymérne materiály sa stávajú významným odpadom. Mnohé z nich pri degradačných procesoch uvoľňujú nízkomolekulové zlúčeniny, ktoré môžu byť škodlivé zdraviu alebo ohrozovať životné prostredie.

Súčasný vývoj smeruje k výrobe stabilných plastov, ktoré nestrácajú stabilitu ani po opotrebení alebo ukončení životnosti výrobku, kedy sa stávajú odpadom. Odpad sa

umiestňuje na skládkach, zaberá obrovský objem, čím sa stáva nebezpečný. Preto vývoj nových polymérnych materiálov a výrobkov sa od deväťdesiatych rokov neodmysliteľne spája s návrhom jeho likvidácie alebo recyklácie. Dúfajme, že vývoj v oblasti likvidácie a recyklácie bude rovnako úspešný ako vývoj nových polymérnych konštrukčných materiálov.

Zaradenie polymérnych materiálov do systémových skupín je pomerne komplikované. Polyméry sú materiály s vysoko variabilnou chemickou štruktúrou a tým aj vlastnosťami, preto je systematická kategorizácia polymérov na základe univerzálneho kritéria prakticky nemožná. Z toho dôvodu sa rozdeľujú na základe rôznych kritérií (napr. podľa pôvodu, chemického zloženia, charakteru chemickej reakcie, ktorou vznikli, podľa ich chovania pri zaťažení teplotou a tlakom a pod.). Ako príklad sú uvedené nasledujúce rozdelenia:

1. Rozdelenie podľa pôvodu

- **Prírodné polymérne materiály** - bielkoviny, celulóza, kaučuk, z ktorých možno vyrobiť technické polymérne materiály, napr. gumu, celuloid, celofán a i.
- **Syntetické polymérne materiály** – vznikli polyreakciami z organických i anorganických nízkomolekulových látok (napr. polyetylén, polystyrén, epoxid, polytetrafluóretylén, polymetylmetakrylát, silikóny a i.).

2. Rozdelenie podľa chemickej reakcie, ktorou vznikli

- *polyméry pripravené polymerizáciou*
- *polyméry pripravené polykondenzáciou*
- *polyméry pripravené poladáciou*

3. Rozdelenie podľa elasticko-plastických vlastností

- **Termoplasty** sú polymérne materiály, ktoré pri vyšších teplotách prechádzajú do formy vysoko viskózne kvapaliny (vo väčšine prípadov pseudoplastickej), ktorú možno tvarovať a následným ochladením stabilizovať jej tvar. Tento proces je opakovateľný, to znamená, že polymér možno opätovným zahriatím uviesť do plastického stavu a znovu tvarovať. Termoplasty sa za bežných teplôt správajú ako tuhé telesá. Do tejto skupiny patria napr. polyetylén, polypropylén, polyamid a i.
- **Reaktoplasty** sú typy polymérov, ktoré nadobúdajú konečné vlastnosti až po zosieťovaní. Husté zosieťované polymérne štruktúry, v ktorých sú makromolekulové reťazce pospájané kovalentnými väzbami, vznikajú pôsobením sieťovacích činidiel (vytvrdzovadlá) alebo účinkom tepla. V procese vytvrdzovania sa tvarujú na tvar výrobku a po ukončení vytvrdzovacej chemickej reakcie sú tvarové zmeny nevratné. Vzniknuté polyméry sú netaviteľné a nerozpustné, nevykazujú prakticky žiadnu elastickú deformáciu a nie je možné uviesť ich opätovne do plastického stavu. Reaktoplasty sú napr. polyesterové, epoxidové, fenolformaldehydové živice a pod.
- **Elastoméry** (kaučuky) sú polyméry s výraznou pružnosťou a nízkou tuhosťou. Po vytvorení priečných väzieb medzi ich makromolekulami (vulkanizácii) dochádza k potlačeniu plastického toku materiálu, polymér sa stáva vysoko elastický, značne odolný voči plastickej deformácii. Vzniká materiál, všeobecne označovaný ako guma. Predstaviteľmi elastomérov sú prírodné a syntetické kaučuky (napr. SBR, BR, NBR a i.).

Predkladaná odborná publikácia je určená predovšetkým vysokoškolským študentom technického zamerania na 1. až 3. stupni a širšej odbornej verejnosti. Je koncipovaná tak, aby bola zrozumiteľná aj pre čitateľov, ktorí nemajú vyššie chemické vzdelanie a umožnila pochopiť základy štruktúry, prípravy, výroby, spracovania a vlastností polymérnych konštrukčných materiálov.

Autori

1. Príprava polymérov a ich štruktúra (Tatiana Liptáková)

Polyméry sú makromolekulové látky s vysokou molekulovou hmotnosťou, ktoré vznikli syntézou stoviek až miliónov opakujúcich sa nízkomolekulových štruktúrnych jednotiek, tzv. mérov. Reakcie, ktorými makromolekulové látky vznikajú, nazývame výstavbové reakcie. Vlastnosti polymérov sú v zásade určené chemickým zložením makromolekulového reťazca a jeho štruktúrou. V súčasnosti sa polyméry v čistom stave využívajú pomerne zriedkavo a vysoko špecifikované úžitkové vlastnosti sa dosahujú ich kombináciou, pridávaním rozmanitých aditív a spôsobmi ich prípravy. Polymérne materiály sa používajú v kvapalnom alebo tuhom skupenstve.

1.1. Výstavbové reakcie prípravy polymérov

Reakcie vzniku polymérov sú chemické reakcie, pri ktorých z nízkomolekulových organických alebo anorganických látok (monomérov) vznikajú makromolekuly (polyméry) zložené zo stoviek až miliónov atómov navzájom spojených chemickou väzbou. Najčastejším základom prírodných i syntetických polymérov je uhlík, ktorý má vo valenčnej sfére štyri elektróny, schopné podieľať sa na väzbe, ale môžu to byť aj iné viacväzbové prvky napr. kremík. Výstavbovými chemickými reakciami sa vytvorí dlhý reťazec - makromolekula, v ktorej sa pravidelne opakuje určité zoskupenie atómov, ktoré sa nazýva **štruktúrna jednotka** (niekedy sa používa termín konštitučná jednotka).

Okrem štruktúrnej jednotky sa budeme stretávať aj s pojmom **stavebná jednotka** a označuje sa tak skupina atómov, z ktorej makromolekula vznikla. Stavebná a štruktúrna jednotka nemusia byť identické. V tabuľke 1.1. sú označené stavebné a štruktúrne jednotky vybraných polymérov.

Tab. 1.1. Označenie štruktúrnej a stavebnej jednotky vybraných polymérov

Názov polyméru	Stavebná jednotka	Štruktúrna jednotka
Polyetylén	- $[CH_2 - CH_2]$ -	- CH_2 -
Polyvinylchlorid	- $[CH_2 - CHCl]$ -	- $[CH_2 - CHCl]$ -
Polyamid (vzniká z 2 zložení)	1.- $[NH-(CH_2)_6-NH]$ - 2.- $[CO-(CH_2)_4-CO]$ -	- $[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO]$ -

Aby prebehla výstavbová reakcia, musia byť monoméry reaktívne, čo znamená, že molekuly monoméru musia mať násobnú väzbu, alebo najmenej dve reaktívne skupiny, aby sa mohol vytvoriť reťazec. K takým látkam patria napríklad nenasýtené uhľovodíky ($CH_2 = CH_2$ - etén), nestabilné cyklické zlúčeniny alebo molekuly aspoň s dvomi aktívnymi skupinami (**OH** - R - **OH** dvojsýtné alkoholy, **NH₂** - R - **NH₂** diamíny, **COOH** - R - **NH₂** aminokyseliny a i.).

Podľa mechanizmu, akým sa výstavbová reakcia vzniku polyméru uskutočňuje, delíme výstavbové reakcie na:

- polymerizačné
- polykondenzačné
- polyadičné

1.1.1. Polymerizácia

Polymerizácia je výstavbová reakcia, ktorou sa spájajú nízkomolekulové cyklické a alifatické zlúčeniny s násobnou väzbou do makromolekulového reťazca. Zastúpenie prvkov v monomére (M) a polymére (P) vzniknutom polymerizáciou je rovnaké. Polymerizačnú

reakciu vyvoláva reaktívna látka – iniciátor (I), naštartovaná reakcia pokračuje narastaním reťazca a posledná etapa je ukončenie rastu polyméru. Základné čiastkové deje polymerizácie sú:

- iniciácia
- propagácia
- terminácia

Iniciácia predstavuje začiatok polymerizačnej reakcie a je to spustenie polymerizácie účinkom reaktívnych radikálov ($R^\bullet$) alebo iónov, ktoré sú produktom rozpadu iniciátora napríklad účinkom tepelnej energie, UV-žiarenia, γ -žiarenia, ultrazvuku a pod. Pri iniciácii polymerizácie vysoko energetickým žiarením v mnohých prípadoch iniciátor nie je potrebný. Vzniknutý reaktívny radikál $R^\bullet$ okamžite reaguje s prítomným monomérom M, ktorým je nízkomolekulová látka s násobnou väzbou. Reakcie prebiehajú podľa nasledujúcich rovníc:



Iniciátory polymerizácie bývajú látky, ktorých energia rozpadu je nízka (120–170 kJ) v rozsahu teplôt 20–200°C (napr. peroxidy). Iniciátory sa homolyticky štiepia, reagujú s monomérom a stávajú sa súčasťou rastového radikálu $RM^\bullet$. Ich koncentrácia sa pohybuje v rozmedzí $10^{-3} - 10^{-5}$ mol/mol monoméru. **Účinnosť iniciačnej reakcie** sa vyjadruje podielom radikálov, ktoré zreagovali s monomérom a celkového množstva radikálov vzniknutých rozložením iniciátora.

Propagácia je rastová reakcia polyméru a ovplyvňuje dĺžku a rovnomernosť dĺžky vznikajúcich polymérnych reťazcov. Má nízku aktivačnú energiu a väčšinou je silno exotermická, preto musí byť reakčné zariadenie intenzívne chladené. Schematicky ju vyjadrujú rovnice (1.3) a (1.4) :



Popri propagácii môžu prebiehať aj **prenosové reakcie**, ktoré konkurujú rastovej reakcii. Zaniká pri nej aktívne centrum na rastúcom reťazci a generuje sa častica, ktorá iniciuje rast nového reťazca. Prenosovým činidlom vyvolávajúcim prenosovú reakciu býva napríklad nečistota, rozpúšťadlo, ale aj zložky polymerizačného systému iniciátor, monomér, polymér. Niekedy sa látky vyvolávajúce prenosovú reakciu využívajú na reguláciu dĺžky reťazca.

Terminácia je posledným štádiom polymerizácie a predstavuje zánik rastových polymérnych radikálov alebo iónov za vzniku neradikálového produktu podľa rovnice (1.5).



Pri terminácii sú dôležité deje:

1. tesné priblíženie reťazcov k sebe
2. translačná difúzia – preskupenie centier tak, že sa dostanú k sebe aktívne konce
3. difúzia segmentov

Mechanizmy terminácie sú:

Kombinácia – vzájomné prepojenie dvoch rastových radikálov ($P^\bullet$) za vzniku jednoduchej kovalentnej väzby.



Disproporcionácia – je prenos atómu (najčastejšie H) z jedného radikálu na druhý za vzniku kovalentnej dvojitej väzby v jednom reťazci. Terminácia prebieha podľa rovnice (1.7):



Terminačné procesy sú riadené difúznymi procesmi. Nežiaduce terminačné reakcie, ktoré prebiehajú v čase rastu reťazca sa nazývajú inhibícia a retardácia.

1.1.1.1. Kinetika polymerizácie

Radikálová polymerizácia sa teda skladá z niekoľkých čiastkových dejov – iniciácie, propagácie, terminácie, prenosových reakcií, v ktorých sa vyskytujú komponenty $[I]$, $[R^\bullet]$, $[M]$, $[P^\bullet]$ v určitej koncentrácii (koncentráciu vyjadruje hranatá zátvorka) .

Rýchlosti zmeny koncentrácií reaktantov v_i pri iniciácii, v_p propagácii, v_t terminácii alebo v_{pr} prenosovej reakcii sa vyjadrujú pomocou rýchlostných konštánt: k_d – rozpadu iniciátora, k_i - iniciácie, k_p – propagácie, k_t terminácie, k_{pr} – prenosovej reakcie. Rýchlostné konštanty možno definovať ako rýchlosti zmeny koncentrácií uvedených komponentov príslušných reakcií pri ich jednotkovej koncentrácii.

Iniciácia – prebieha v dvoch krokoch:

- rozpad iniciátora vyjadruje rovnica (1.8),



podľa ktorej vypočítame rýchlosť rozpadu iniciátora v_d nasledujúcimi vzťahmi

$$v_d = 2k_d[I] \quad (1.9)$$

$$v_d = 2k_d \cdot f[I] \quad (1.10)$$

ak použijeme faktor f , ktorý určuje účinnosť iniciátora.

- iniciácia polymerizácie prebieha podľa rovnice (1.11):



a jej rýchlosť v_i vypočítame podľa vzťahu (1.12):

$$v_i = k_i[R^\bullet] \cdot [M] \quad (1.12)$$

Propagácia – je adícia monoméru a rastového radikálu a prebieha podľa rovnice (1.13):



Na základe rovnice (1.13) vypočítame jej rýchlosť v_p podľa (1.14):

$$v_p = k_p[P^\bullet] \cdot [M] \quad (1.14)$$

Terminácia – nastáva pri kombinácii alebo disproporcionácii rastových radikálov.

- Terminácia kombináciou prebieha podľa rovnice (1.15):



a pre jej rýchlosť v_{tk} platí (1.16):

$$v_{tk} = 2k_{tk}[P^\bullet]^2 \quad (1.16)$$

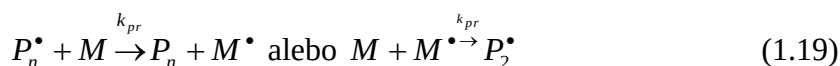
- Terminácia disproporcionáciou prebieha podľa rovnice (1.17):



a výpočet jej rýchlosti v_{td} podľa (1.18):

$$v_{td} = 2k_{td}[P^\bullet]^2 \quad (1.18)$$

- Prenosové reakcie na monomér* sa riadia rovnicou (1.19)



a pri prenose na monomér jej rýchlosť v_{pr} vypočítame zo vzťahu (1.20):

$$v_{pr} = k_{pr} [P^\bullet] \cdot [M] \quad (1.20)$$

Priebeh jednotlivých základných reakcií závisí od podmienok polymerizácie. Celkovú rýchlosť polymerizácie možno vyjadriť ako spotrebu monoméru jeho premenou na polymér podľa rovnice, kde sa uplatňujú všetky čiastkové deje polymerizácie. Ak sa predpokladá, že dĺžka rastového radikálu neovplyvňuje na jeho reaktivitu, potom možno vzťah zjednodušiť na tvar (1.21).

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_i [R^\bullet] \cdot [M] + k_p [P^\bullet] \cdot [M] + k_{pr} [P^\bullet] \cdot [M] = k_p [P^\bullet] \cdot [M] \quad (1.21)$$

Polymerizačný stupeň $\bar{n}$, ktorý definuje kinetickú dĺžku vzniknutého reťazca možno vyjadriť rovnicou (1.22):

$$\bar{n} = \frac{v_p}{v_t + v_{pr}} \quad (1.22)$$

a je výrazne ovplyvnený rýchlosťou propagácie v_p a sumou rýchlostí reakcií ukončujúcich rast reťazca.

Ako všetky chemické reakcie aj polymerizácia je ovplyvnená teplotou podľa všeobecného Arrheniovho vzťahu (1.23).

$$k = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (1.23)$$

A – frekvenčný faktor, E_a – aktivačná energia, k – rýchlostná konštanta, R – univerzálna plynová konštanta a T – teplota.

Celkovú aktivačnú energiu $E_{\text{celková}}$ dostaneme súčtom aktivačných energií $E_{at}, E_{ai}, E_{ap}, E_{ad}$ všetkých čiastkových reakcií, ktoré sa na polymerizácii podieľajú (1.24)

$$E_{\text{celková}} = E_{at} + E_{ai} + E_{ap} + E_{ad} \quad (1.24)$$

V tabuľke 1.2. sú uvedené typické hodnoty rýchlostných konštánt a aktivačných energií reťazovej radikálovej polymerizácie.

Tab. 1.2. Hodnoty rýchlostných konštánt a aktivačných energií polymerizácie

Špecifické rýchlostné konštanty		Aktivačné energie (kJ.mol ⁻¹)	
k_d	10 ⁻³ /s	E_d	80 – 160
k_i	10 ³ l/mol/s	E_i	20 – 30
k_p	10 ³ l/mol/s	E_p	20 – 40
k_t	10 ⁷ l/mol/s	E_t	0 - 20

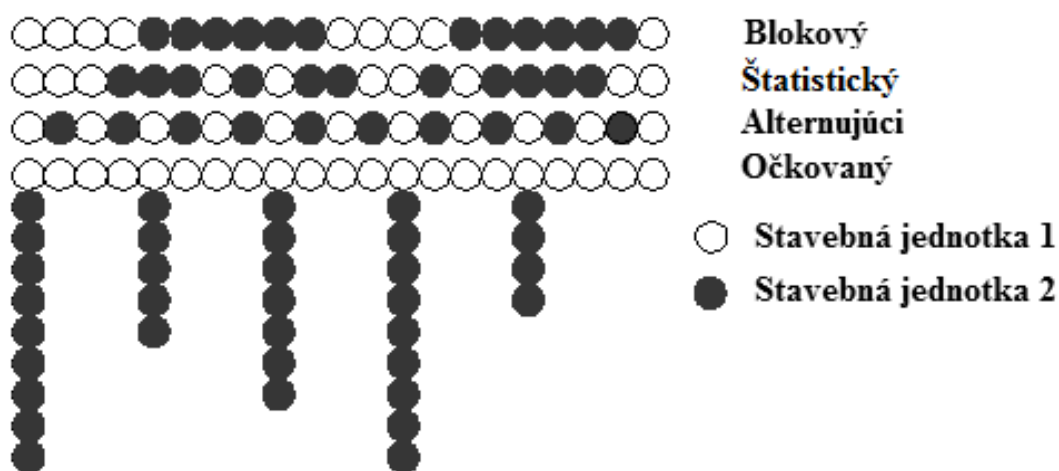
Polymerizácia nemusí prebiehať len radikálovým mechanizmom, o ktorom sme doteraz hovorili, ale je známa aj iónová alebo koordinačná polymerizácia. Pri iónovej polymerizácii sú aktívne centrá viac alebo menej ionizované alebo polarizované a podľa znamienka náboja prebieha polyreakcia aniónovým alebo kationovým mechanizmom. Tieto reakcie môžu prebiehať len medzi monomérmi, ktoré majú substituenty elektrónodonorové alebo elektrónakceptorové. Na rozdiel od radikálovej polymerizácie majú nižšiu aktivačnú energiu, prebiehajú pri nižších teplotách a katalyzujú sa silnými zásadami. Pri koordinačnej polymerizácii sa využívajú katalyzátory (Ziegler-Nattove katalyzátory, oxidy kovov na tuhých nosičoch, Afinnove katalyzátory), ktoré vytvárajú v systéme heterogénnu fázu.

Predpokladá sa, že pri adícii monoméru vo fáze propagácie dochádza ku koordinácii s prechodovým kovom. Koordinácia môže byť smerovaná, preto môže mať výsledný polymér stereoregulárne usporiadanie. Existujú polyméry syndiotaktické, izotaktické a ataktické, ktoré sa líšia priestorovým usporiadaním bočných substituentov.

Kopolymerizácia

Je polymerizácia zmesi dvoch monomérov a jej produktom je kopolymér s rôznym usporiadaním monomérov. Účelnou kombináciou rôznych monomérov sa získavajú polyméry s požadovanými vlastnosťami (fyzikálnymi, chemickými, mechanickými a i.)

Usporiadanie stavebných jednotiek v kopolyméri býva rôzne. Na obr. 1.1. je schéma možného usporiadania dvoch rôznych stavebných jednotiek monomérov) v kopolymérnom reťazci. Podľa usporiadania stavebných jednotiek môže byť kopolymér blokový, štatistický, alternujúci alebo očkovaný.



Obr. 1.1. Schéma usporiadania stavebných jednotiek v kopolymére

1.1.1.2. Technologické postupy polymerizácie

Polymerizácia môže prebiehať rôznymi technológiami, z ktorých najpoužívanjšie sú:

1. polymerizácia v bloku
2. polymerizácia v roztoku
3. suspenzná polymerizácia
4. emulzná polymerizácia

Polymerizácia v bloku

Polymerizácia v bloku sa uskutočňuje v reakčnej zmesi monoméru a iniciátora (katalyzátora). Podľa rozpustnosti polyméru v monomére delíme na:

- Homogénnu polymerizáciu (polymér je rozpustný v monomére), pri ktorej dochádza k narastaniu viskozity prostredia s pribúdajúcim polymérom. To spôsobuje zvýšenie rýchlosti polymerizácie a nárast polymerizačného stupňa. Nevýhodou homogénnej polymerizácie je zlé premiešavanie zmesi v reaktore a problémy sú tiež s odvodom reakčného tepla. Zvýšenie teploty bráni riadeniu priebehu polymerizácie, čo sa odrazí na vlastnostiach reakčnej zmesi a aj polyméru. Rieši sa to vytváraním tenších vrstiev, z ktorých možno teplo lepšie odvádzať. Ďalšou nevýhodou blokovej polymerizácie je aj zostatok zvyškového monoméru uzavretého v polymére. Homogénnou polymerizáciou je však možno vyrábať čisté polyméry bez prímiesi ako napr. čistý PS, PMMA a i.
- Heterogénnu polymerizáciu, ktorá je v prípade, že polymér je nerozpustný v monomére. Polymér sa vylučuje vo forme jemnej zrazeniny. Vysoká rýchlosť polymerizácie spôsobuje

uzatváranie rastového radikálu vyzrážaným polymérom. Prejaví sa to spomalením terminácie. Postupne sa zo zrazeniny stáva suspenzia a nakoniec zrnitý blok polyméru. Týmto spôsobom sa pripravuje napr. polyakrylonitril, polyvinylchlorid a i.

Polymerizácia v roztoku

Podmienkou pre tento typ polymerizácie je rozpustnosť monoméru aj polyméru v rozpúšťadle, ktoré musí mať požadované prenosové charakteristiky, aby nedošlo k predčasnému ukončeniu polymerizácie. Tiež musia mať vyšší bod varu vyšší ako je reakčná teplota. Rozpúšťadlo znižuje viskozitu reakčnej zmesi, tým umožňuje lepší odvod tepla a teplotné riadenie polymerizácie. Niektoré polyméry sa používajú bez odstránenia rozpúšťadla, napr. akrylátové náterové látky, lepidlá, impregnačné činidlá a tiež sa môžu využiť na zvlákňovanie z roztoku. Ak má byť produktom tuhá látka, musí sa rozpúšťadlo odstrániť, čo je často technicky i ekonomicky náročné. Polymerizácia v roztoku prebieha najčastejšie radikálovým alebo iónovým mechanizmom a typickými produktmi sú polyakryláty, polyvinylchlorid, polybutadién, polystyrén a i.

Suspenzná polymerizácia

Suspenzná polymerizácia prebieha vo vodnom prostredí a polymerizačnú násadu tvorí monomér nerozpustný v disperznom prostredí (vo vode), iniciátor rozpustný v monoméri a stabilizátor suspenzie. Pretrepávaním sa monomér i iniciátor rozptýlia do kvapiek, v ktorých prebehne polymerizačná reakcia analogickým spôsobom ako bloková, výhodou je lepší odvod tepla. Aby sa rozptýlené kvapky monoméru nezhlukovali, pridáva sa stabilizátor suspenzie. Stabilizátor zvyšuje viskozitu vodnej fázy, čím sa spomaľuje pohyb kvapiek, ktoré k obmedzuje ich zrážky. Pri premene 20 – 30 % monoméru na polymér vzrastá výrazne viskozita kvapiek a majú snahu vytvárať agregáty. Pri dosiahnutí 70% konverzie sú kvapky dostatočne tvrdé a hladké a ich zhľukovanie je zanedbateľné. Od vodného prostredia sa oddeľujú filtráciou. Suspenznou polymerizáciou sa pripravujú napr. polyvinylchlorid, polystyrén, akryláty a i. Nevýhodou je, že vyrobené polyméry bývajú znečistené látkami, ktoré sa pridávajú na zlepšenie priebehu polymerizácie.

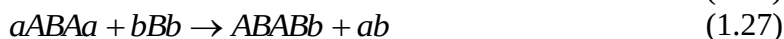
Emulzná polymerizácia

Reakčný systém sa skladá z vody, vo vode rozpustného iniciátora, slabo rozpustného monoméru a emulgátora. Pri určitej koncentrácii vytvárajú molekuly emulgátora micely, v ktorých je emulgátor hydrofilnou časťou orientovaný smerom von a hydrofóbnou časťou do vnútra micely. Do miciel emulgátora migrujú kvapôčky monoméru z vody a rozpúšťajú sa v jej hydrofóbnej fáze vo vnútri miciel. Polymerizácia nastáva, keď sa vo vode rozpustný iniciátor dostáva do micely. Monomér, ktorý sa spotrebovávajú v polyreakcii je nahradzovaný ďalším, ktorý difunduje do vnútra micely. Keďže koncentrácia miciel ($10^{21}/\text{dm}^3$) je neporovnateľne vyššia ako koncentrácie kvapiek monoméru ($10^{13}/\text{dm}^3$), iniciátor vstupuje skôr do miciel ako do kvapiek monoméru. Pri 50 až 80 % konverzii micely obsahujú veľké množstvo kvapiek polyméru. Táto emulzia sa nazýva latex. Môže sa používať v tomto stave, alebo sa z neho polymér oddelí koaguláciou. Výhodou emulznej polymerizácie je jednoduché teplotné riadenie procesu, polyméry s vysokou molekulovou hmotnosťou, úzka distribúcia molekulových hmotností a vysoká rýchlosť polymerizácie (polystyrén, izoprén a i.)

1.1.2. Polykondenzácia

Je stupňovitá výstavbová chemická reakcia medzi dvoma organickými zlúčeninami s najmenej dvoma funkčnými skupinami (hydroxylové skupiny (OH), karboxylové skupiny (COOH), amino skupiny (NH_2) halogenidové skupiny (Cl) a pod. Mechanizmus

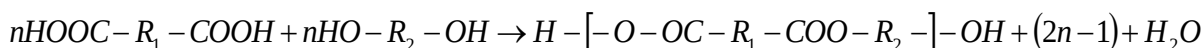
polykondenzačnej reakcie je rovnaký ako v organických nízkomolekulových zlúčeninách. Polykondenzáciou fenolu a formaldehydu bol pripravený prvý syntetický polymér – bakelit. Typickými produktami polykondenzácie sú polyamidy, polyimidy, polyestery, polykarbonáty, fenolformaldehydové živice a i. Výsledkom polykondenzácie je vždy polymér a vedľajší nízkomolekulový produkt (H_2O , HCl , NH_3). Schematicky prebieha polykondenzácia podľa rovníc (1.25-1.27):



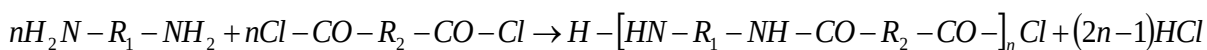
Ak majú niektoré východiskové zlúčeniny viac funkčných skupín, môžu vznikať zosieťované polyméry s trojrozmernou štruktúrou. Polykondenzačnú reakciu možno ľubovoľne prerušovať a obnovovať. Podľa charakteru monomérov a spôsobu jej realizácie môže byť polykondenzácia:

- rovnovážna
- nerovnovážna

Rovnovážnou polykondenzáciou (reakcia s nízkou hodnotou rovnovážnej konštanty) možno pripraviť polyméry s pomerne nízkou molekulovou hmotnosťou. Polykondenzáty s vyššou molekulovou hmotnosťou sa dajú získať odoberaním nízkomolekulového produktu vznikajúceho pri reakcii. Príkladom rovnovážnej polykondenzácie je napr. polyesterifikácia, pri ktorej vzniká lineárny polykondenzát a voda:



Nerovnovážna polykondenzácia prebieha pomerne rýchlo a pri nízkych teplotách takmer ako nevratná reakcia (reakcia s vysokou hodnotou rovnovážnej konštanty) a jej produkty dosahujú vyššie molekulové hmotnosti. Tak vzniká napr. polyamid podľa rovnice:



Pri polykondenzácii môžu popri postupnom raste prebiehať i vedľajšie chemické reakcie, napr. (cyklizácia, deštrukcia, výmenná reakcia), zvlášť pri vyšších teplotách. Rýchlosť polykondenzácie $v_{polykondenzácie}$ možno vyjadriť rovnicou (1.28):

$$v_{polykondenzácie} = \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[D] \quad (1.28)$$

A – koncentrácia jednej reagujúcej látky, D - koncentrácia druhej reagujúcej látky, t – čas, k – rýchlostná konštanta definovaná Arrheniovou rovnicou ako pri polymerizácii. Rýchlosť polykondenzácie a dĺžka polymérneho reťazca narastá s teplotou.

Počet funkčných skupín monomérov určuje charakter produktu polykondenzácie. Ak monoméry obsahujú dve funkčné skupiny vznikajú lineárne produkty, pri viacerých funkčných skupinách v monoméroch môžu vzniknúť rozvetvené alebo zosieťované polykondenzáty. Pri reakcii monomérov s rôznym počtom funkčných skupín sa určuje *priemerná funkčnosť f* podľa vzťahu (1.29):

$$f = \frac{2N_{nmp}}{N_0} \quad (1.29):$$

N_{nmp} – počet mólov nízkomolekulového produktu, N_0 – počet mólov východiskových molekúl.

Ak je na začiatku reakcie počet mólov monoméru N_0 a na konci N , počet vzniknutých väzieb je daný ich rozdielom ($N_0 - N$). Z uvedených vzťahov možno vyjadriť *konverzný zlomok X*

$$X = \frac{2(N_o - N)}{N_o f} \quad (1.30)$$

a z neho možno definovať vzťah (1.31) medzi polymerizačným stupňom, funkčnosťou a konverzným zlomkom.

$$\bar{n}_n = \frac{2}{2 - Xf} \quad (1.31)$$

Polykondenzáty majú značne usporiadanú štruktúru, schopnosť reťazcov vzájomne reagovať a vytvárať pevné materiály s vysokým pomerom napätie-deformácia.

1.1.3. Polyadícia

Polyadícia je stupňovitá výstavbová reakcia, pri ktorej nedochádza k odštiepeniu nízkomolekulového produktu, pretože sa funkčná skupina jednej zložky aduje na dvojitú väzbu alebo kruh druhej zložky. Prebieha podľa schematickej rovnice (2.32), kde nA je počet monomérov a $(A)_n$ polymér



Na rozdiel od polykondenzácie je pomerné zastúpenie prvkov v polymére a monoméroch rovnaké. Polyadíciou vzniká napr. polyuretán z východiskových zlúčenín diizokyanát a glykol ako to vidieť na uvedenom príklade.



Polyadíciou možno pripraviť polyuretánové alebo epoxidové živice.

1.1.4. Chemické reakcie makromolekulových látok

Chemické reakcie prebiehajú nielen pri tvorbe makromolekulových reťazcov, ale makromolekuly sa môžu tiež zúčastňovať chemických reakcií, ktoré sa využívajú na získanie požadovaných chemických, fyzikálnych a mechanických vlastností polymérov. Delíme ich na:

1. reakcie funkčných skupín mérov vedúce k zmene ich štruktúry (polyméranalogické reakcie),
2. očkovanie polymérov – na pôvodný reťazec sa nadväzujú makromolekuly iného typu,
3. sieťovanie polymérov – spájanie makromolekúl chemickými väzbami medzi ich reťazcami alebo včleňovaním iných atómov alebo skupín, čím dochádza k vytvoreniu siete.

1. Polyméranalogické reakcie

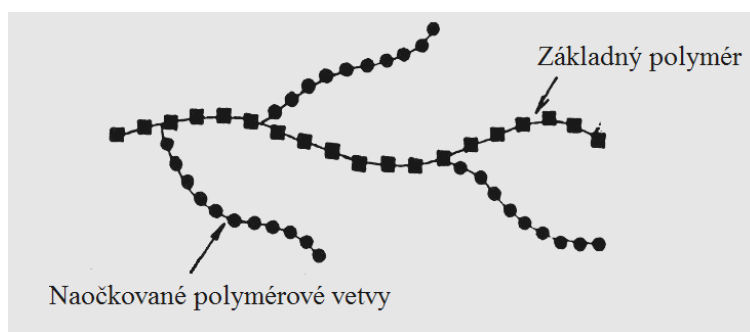
Polyméranalogické reakcie prebiehajú bez rozštiepenia väzieb východiskového reťazca. Prebiehajú na funkčných skupinách makromolekúl a menia sa nimi vlastnosti pôvodných polymérov. Tieto modifikačné reakcie sa využívajú pri esterifikácii celulózy, chlórulfonácii polyetylénu a pod. Z hľadiska využitia sú dôležité aj reakcie, pri ktorých sa viažu na polymér funkčné skupiny s katalytickým alebo stabilizačným účinkom, čím sa pripravujú stabilizátory, liečivá, antistatiká a pod. a polymér v nich slúži ako nosič. Reaktivita funkčných skupín na makromolekulovom reťazci má podobné vlastnosti ako na nízkomolekulovej analogickej zlúčenine v prípade, že:

- reakcia prebieha v kvapalnom prostredí, v ktorom sú všetky reaktanty rozpustné,
- reakcia je špecifická pre jednu funkčnú skupinu,

- nedochádza k stérickým obmedzeniam,
- nízkomolekulová zlúčenina je podobná štruktúrnej jednotke analogického polyméru.

2. Očkovanie polymérov

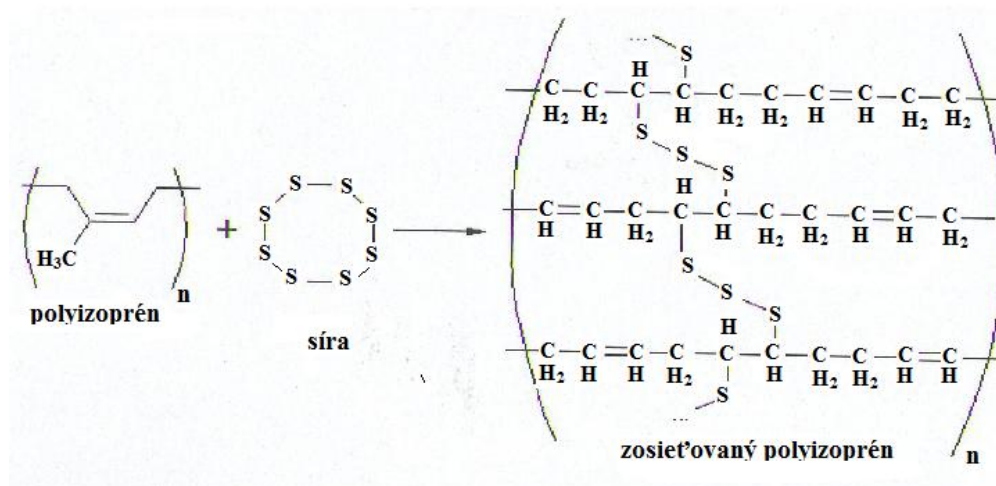
Očkovanie polymérov je reakcia, pri ktorej sa na existujúci základný polymér naviaže polymerizačnou reakciou monomér s iným chemickým zložením a vzniknuté naočkované reťazce sú rozložené pozdĺž základného reťazca ako to vidieť na obr. 1.2. Účelom očkovania je získať kombináciu vlastností základného i očkovaného polyméru.



Obr. 1.2. Schéma očkovania polyméru

3. Sieťovanie polymérov

Sieťovanie polymérov je vytváranie priečných chemických väzieb medzi makromolekulovými reťazcami. Priečne väzby môžu vzniknúť už v priebehu polyreakcie ak má monomér viac funkčných skupín ako dve. Pri sieťovaní lineárnych polymérov sa na začiatku reakcie zvyšuje stupeň rozvetvenia, polymerizačný stupeň a polymolekularita. V bode gélovatenia prechádza polymér do priestorovej štruktúry, ktorú predstavuje polymérová sieť. Prejaví sa to zastavením makroskopického toku polyméru. Charakterizuje ju sieťová hustota ρ_c , ktorá je definovaná ako priemerný počet priečných väzieb pripadajúcich na priemernú makromolekulu. Napríklad priemerná sieťová hustota monodisperzného polyméru je nepriamoúmerná polymerizačnému stupňu n $\rho_c \approx 1/n$.



Obr. 1.3. Zosieťovanie polyizoprénu sírou

Technicky najvyužívanejšie sieťovanie je vulkanizácia kaučuku (obr.1.3.). Najčastejšie sa kaučuky sieťujú sírou v prítomnosti urýchľovačov a aktivátorov vulkanizácie, ale je možná

aj vulkanizácia iniciovaná rozkladom peroxidov alebo reakciou živíc. Sieťovať možno aj iné polyméry ako kaučuky (reaktoplasty, napr. epoxidy, polyestery) a najfrekvencovanejšími činidlami používanými na sieťovanie sú peroxidy.

1.2. Štruktúra polymérov

Štruktúra polyméru zásadne určuje jeho vlastnosti z hľadiska ich spracovania ale aj chemických, fyzikálnych a mechanických vlastností. Je daná chemickým zložením polyméru, molekulovou hmotnosťou makromolekúl a jej distribúciou.

1.2.1. Molekulová hmotnosť polymérov

Molekulová hmotnosť polymérov je významná veličina, ktorá narastá s dĺžkou makromolekulového reťazca a výrazne ovplyvňuje vlastnosti polymérov (pevnosť, predĺženie pri ťahu, rázová húževnatosť a i.). Priemerná molekulová hmotnosť $\bar{M}$ sa určuje ako násobok počtu opakujúcich sa jednotiek (mérov) a ich molekulovej hmotnosti. Synteticky pripravené polyméry sa vyznačujú tým, že majú síce rovnaké chemické zloženie, ale ich molekulová hmotnosť býva rozdielna. Napríklad molekulová hmotnosť polyetylénu $[-CH_2-CH_2-]$ môže nadobúdať hodnoty v rozmedzí 10^2 až 10^6 , prípadne i vyššie.

Makromolekuly, ktoré majú rovnaké chemické zloženie a rozdielnu molekulovú hmotnosť sa nazývajú polymérhomológy. V podstate všetky synteticky pripravené polyméry sú zmesou polymérhomológov a označujú sa ako neuniformné (predtým polydisperzné). Uniformné (monodisperzné) makromolekulové látky s rovnakou molekulovou hmotnosťou sú zvyčajne len biopolyméry (prírodné polyméry). V praxi sa určuje experimentálne mólová hmotnosť, ktorej jednotkou je g/mol. Priemerná mólová hmotnosť polymérov sa determinuje na základe merania vybraných veličín viacerými experimentálnymi metódami. Metódami, ktorými sa merajú veličiny závislé od počtu makromolekúl, sa stanovuje číselný priemer mólovej hmotnosti $\bar{M}_n$, ak meraná veličina nie je závislá od počtu makromolekúl stanovuje sa hmotnostný priemer mólovej hmotnosti $\bar{M}_w$.

Číselný priemer mólovej hmotnosti $\bar{M}_n$ možno vypočítať podľa rovnice (1.33) :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \frac{W}{\sum_i n_i} \quad (1.33)$$

Kde n je počet mólov, W – hmotnosť vzorky

Keďže $\frac{n_i}{\sum_i n_i} = p_i$ je mólový zlomok, možno číselný priemer molekulovej hmotnosti

vyjadriť vzťahom (1.34):

$$\bar{M}_n = \sum_i p_i M_i \quad (1.34)$$

Číselný priemer mólovej hmotnosti sa vyjadrí ako suma násobku mólových hmotností všetkých frakcií (makromolekuly s rovnakou mólovou hmotnosťou) a ich mólového zlomku.

Hmotnostný priemer mólovej hmotnosti $\bar{M}_w$ sa vypočíta podobne, ale namiesto mólového zlomku sa dosadí hmotnostný zlomok w_i :

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \quad (1.35)$$

a rovnica na výpočet hmotnostného priemeru mólovej hmotnosti nadobudne tvar (1.36):

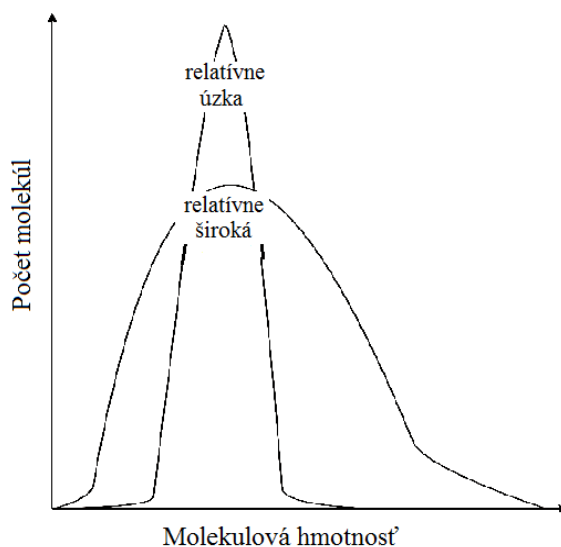
$$\bar{M}_w = \frac{m_1 M_1}{\sum m_i} + \frac{m_2 M_2}{\sum m_i} + \dots = \sum w_i M_i = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (1.36)$$

Pomer hmotnostného a číselného priemeru mólovej hmotnosti $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ charakterizuje mieru neuniformity (polydisperzity). Hodnoty indexu neuniformity sa najčastejšie pohybujú v rozmedzí 1,5 až 20 a v bežných priemyselných polyméroch aj viac ako 20. Rozloženie hodnôt mólových hmotností polyméru možno vyjadriť distribučnou krivkou ako ukazuje obr. 1.4.

Pomocou mólových hmotností sa stanovuje aj polymerizačný stupeň n , ktorý udáva, koľkokrát sa stavebná jednotka s mólovou hmotnosťou M nachádza v reťazci polyméru hmotnosti m_0 podľa (1.37):

$$n = \frac{m_0}{M} \quad (1.37)$$

Hodnota polymerizačného stupňa sa pohybuje v rozmedzí 10 až 10^6 . Z uvedených informácií je jasné, že veľkosť makromolekúl priemyselne vyrábaných polymérov býva veľmi rôznorodá a možno ju upravovať podmienkami pri ich príprave. Výrazný vplyv mólovej hmotnosti na ich fyzikálne vlastnosti látok s rovnakým chemickým zložením ukazuje tab. 1.3.



Obr. 1.4. Distribučná krivka mólových hmotností v polyméri

Tab. 1.3. Fyzikálne vlastnosti látok rovnakého chemického zloženia a rôznej mólovej hmotnosti

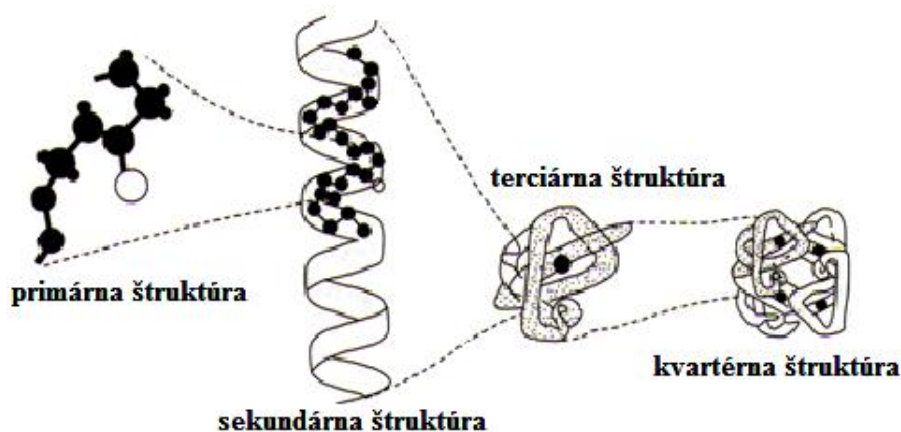
Počet stav. jednotiek –CH ₂ –CH ₂ –	Teplota tuhnutia (°C)	Fyzikálny stav (25°C)
1 (monomér)	-169	Plyn
6 (oligomér)	-12	Kvapalina
35 (oligomér)	37	Vazelína
140 (polymér)	93	Vosk
1350 (polymér)	112	Tuhý polymér

1.2.2. Hierarchická štruktúra polymérov

Chemické zloženie, veľkosť a tvar polymérnych reťazcov určujú ich vlastnosti, pretože podľa toho vzniká množstvo primárnych a sekundárnych väzieb v reťazci a medzi reťazcami. Štruktúra polymérov sa popisuje v štyroch úrovniach:

1. **primárna štruktúra** určuje stabilné usporiadanie atómov v makromolekule
2. **sekundárna štruktúra** popisuje usporiadanie substituentov v polymérnom reťazci a jeho tvar, ktoré sa môžu meniť bez porušenia chemickej väzby
3. **terciárna štruktúra** predstavuje usporiadanie polymérnych reťazcov
4. **kvartérna štruktúra** je tvorená nadmolekulovými útvarmi, ktoré vznikli rôznym usporiadaním rovnakých alebo rôznych terciárnych štruktúr.

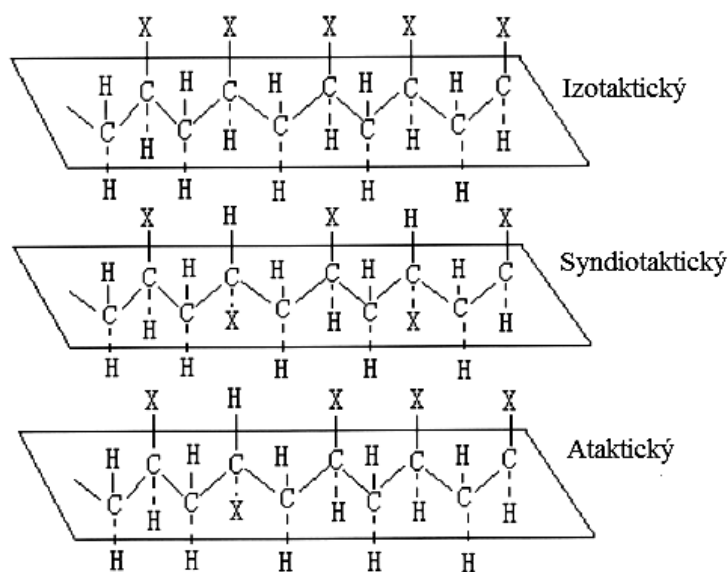
Primárnu a sekundárnu štruktúru možno označiť ako chemickú, ktorá predurčuje vzájomné usporiadanie makromolekúl, ako fyzikálnu označujeme štruktúru terciárnu a kvartérnu. Na vysvetľujúcom obr. 1.5. sú na segmente bielkoviny (prírodná makromolekulová látka) znázornené všetky štyri úrovne štruktúry.



Obr. 1.5. Znázornenie štyroch úrovní štruktúry v polyméri [1]

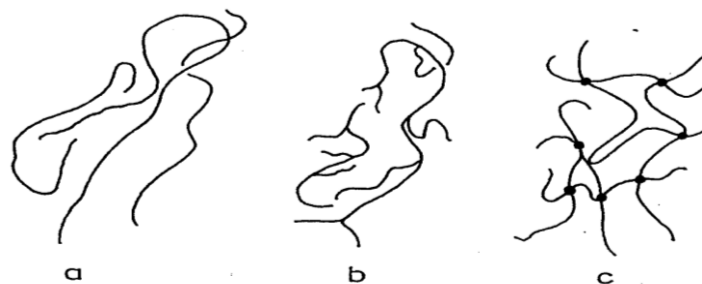
Primárna štruktúra (konfigurácia) je daná chemickým zložením makromolekuly, priestorovým usporiadaním atómov v makromolekule a označuje sa ako **konfigurácia**. Konfigurácia vyjadruje presne polohu atómov v priestore polymérneho reťazca. Toto usporiadanie je trvalé a nemožno ho bez porušenia chemickej väzby zmeniť. V rámci jednej makromolekuly môžu mať štruktúrne jednotky rovnaké ale aj rôzne usporiadanie substituentov v priestore. Podľa toho rozlišujeme rôzne stupne pravidelnosti usporiadania substituentov (obr. 1.6.):

- *Izotaktický* – substituenty sú pravidelne usporiadané na jednej strane roviny, v ktorej leží uhlíkový reťazec.
- *Syndiotaktický* – substituenty sú pravidelne usporiadané nad i pod rovinou polymérneho uhlíkového reťazca.
- *Ataktický* – substituenty sú náhodne rozmiestnené na oboch stranách roviny uhlíkového reťazca.



Obr. 1.6. Rozmiestnenie substituentov v polyméri, izotaktické, syndiotaktické a ataktické

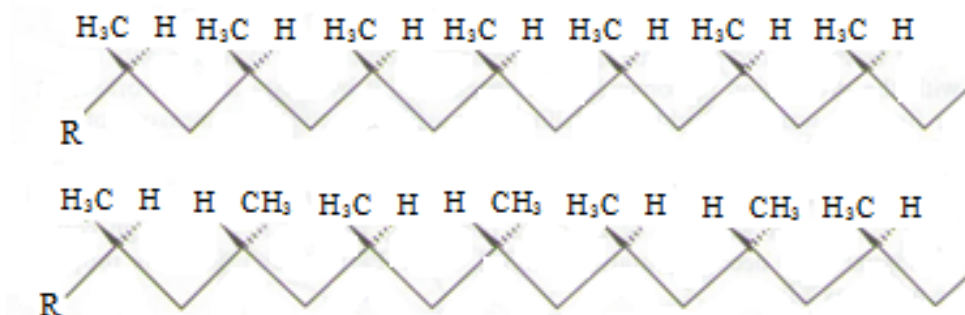
Charakter polymérneho reťazca (konštitúcia) je tiež daný chemickým zložením polyméru, spôsobom jeho prípravy a nemožno ho meniť bez porušenia chemickej väzby. Základné tvary makromolekulového reťazca (lineárny, rozvetvený a zosieťovaný) sú znázornené na obr. 1.7.



Obr. 1. 7. Makromolekulové reťazce a) lineárny b) rozvetvený c) zosieťovaný

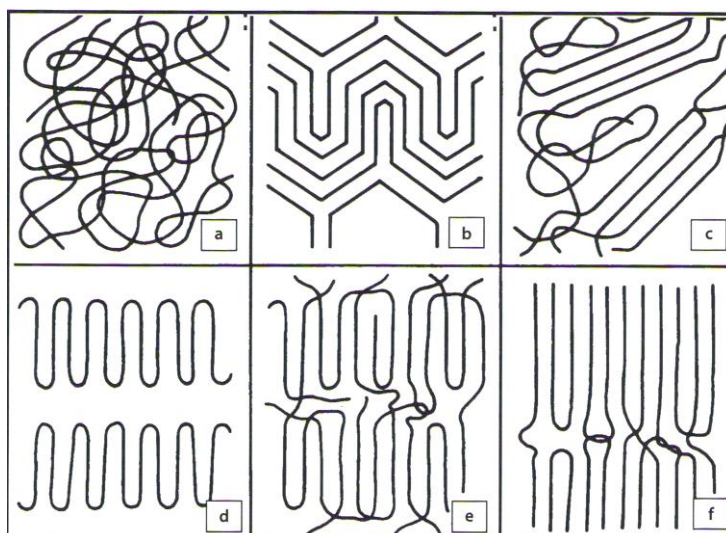
Sekundárna štruktúra – vyjadruje priestorové usporiadanie reťazca a substituentov, ktorých polohu možno meniť bez porušenia chemickej väzby a nazýva sa **konformácia**. Konformáciou možno nazvať napr. otáčanie substituentov okolo jednoduchéj kovalentnej väzby alebo zmenu usporiadania makromolekulového reťazca. Konformačné premeny polymérov môže vyvolať zmena energie v systéme napríklad účinkom spracovania, mechanického zaťaženia a pod. Rôznym usporiadaním substituentov bez porušenia chemickej väzby môže polymér vytvárať rôzne **konformačné izoméry**, ktoré sa líšia napríklad fyzikálnymi vlastnosťami. Konformačné izoméry sú v dynamickej rovnováhe, nemožno ich vzhľadom na rovnaké chemické zloženie izolovať, skôr ich možno charakterizovať podľa okamžitého energetického stavu molekuly.

Na obr. 1.8. je príklad konformácie substituentov (metylových skupín) v molekule polypropylénu. Formy polypropylénu líšiac sa usporiadaním metylových skupín majú rôzne fyzikálne vlastnosti.



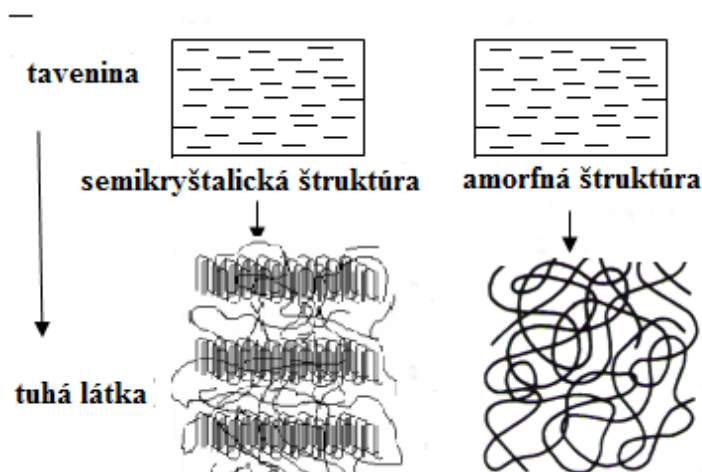
Obr. 1.8. Izotaktický polypropylén (horná časť obrázka)
a syndiotaktický polypropylén (dolná časť obrázka)

Pre každú makromolekulu existuje množstvo variant priestorového usporiadania, ktoré sa v každom časovom okamihu mení. Ukážky rôznych konformačných modelov makromolekúl sú na obrázku 1.9., v ktorom sú načrtnuté modely makromolekulových reťazcov od úplne nepravidelného usporiadania až po vysoko pravidelne usporiadané reťazce.



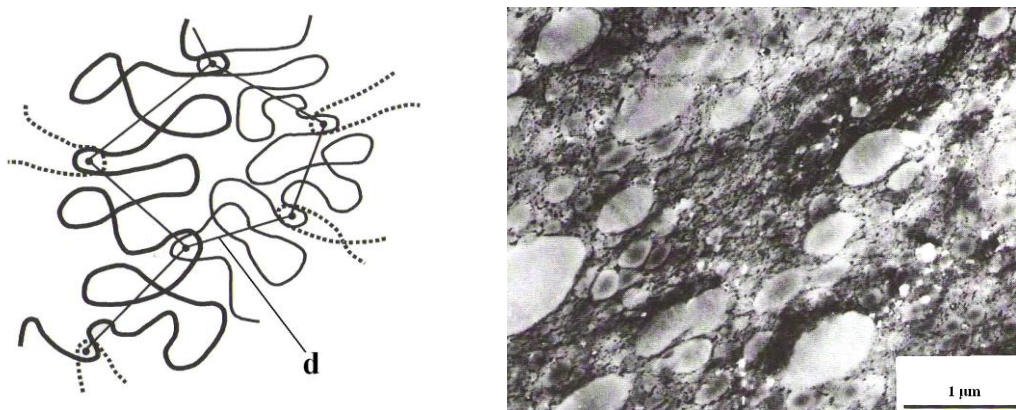
Obr. 1.9. Konformačné modely makromolekúl: a) náhodný,
b) meandrový, c) micelový, d) pravidelne poskladaný,
e) modifikovane poskladaný, f) vysoko orientovaný [2]

Terciárna štruktúra (nadmolekulová) popisuje vzájomné uloženie polymérnych reťazcov. Tuhé polyméry majú rôznu dĺžku a rozdielny tvar reťazcov a dochádza aj k vzájomnej interakcii ich substituentov. Z toho dôvodu sa v nich nachádza mnoho defektov. Možno povedať, že polyméry pozostávajú z mikroštruktúr s rozdielnymi fyzikálnymi vlastnosťami. Tieto vlastnosti sú určené nadmolekulovou štruktúrou polyméru, ktorá v zásade môže byť usporiadaná a nazývame ju štruktúra kryštalická (semikryštalická) alebo neusporiadaná, ktorú označujeme ako amorfnú. Nadmolekulová štruktúra (fyzikálna) významne ovplyvňuje vlastnosti polymérov a jej štúdiom sa zaoberá morfológia polymérov. Na obr. 1.10. je schéma vzniku tuhého polyméru z taveniny, na ktorej vidieť prechod do pevného stavu s rôzne usporiadanými polymérnymi reťazcami.



Obr. 1.10. Schéma prechodu taveniny polyméru do stavu semikryštalického a amorfného

Amorfnou štruktúrou označujeme také usporiadanie polymérov, ktorých reťazce sú náhodne poskladané v nepravidelných útvaroch. Amorfný stav je typický hlavne pre makromolekuly s nepravidelnou primárnou, resp. sekundárnou štruktúrou, čo im bráni usporiadať sa do pravidelných útvarov. Makromolekuly bývajú usporiadané v rôznych kľbkách (približné veľkosti priemeru kľbka sú 10-100 nm). Ich vzájomným prepletením sa vytvárajú nepravidelné útvary, v ktorých sú makromolekuly viazané Van der Waalsovými silami. Väčšinou len málo ovplyvňujú mechanickú pevnosť polymérov. Určujúcim faktorom pevnosti je vzdialenosť uzlov prepletenia reťazcov d v makromolekulách, ktoré vytvárajú nepravidelnú sieť. Vo vnútri posplietanej časti siete sa vyskytujú miesta, kde nie sú makromolekuly prepletené (kratšie makromolekuly alebo konce prepletených makromolekúl) a sú označované ako slabé miesta polyméru. Na obr. 1.11. je schéma amorfného usporiadania s vyznačením uzlov prepletenia a ich vzdialenosti d a mikroskopická snímka amorfného polyméru.



Obr. 1.11. Sieť reťazcov v amorfných polyméroch (d je vzdialenosť medzi uzlami ich reťazcov) a mikroskopicky zachytená morfológia PVC s doménami veľkosti cca 0,1 μm [2]

Pri nízkych teplotách sa pohyb atómov v amorfných polyméroch obmedzuje na vibrácie okolo rovnovážnej polohy, reťazec je nehybný, vzájomná poloha reťazcov je stabilná. Polyméry sú krehké a tvrdé nepodliehajú plastickej deformácii. Tento stav polyméru

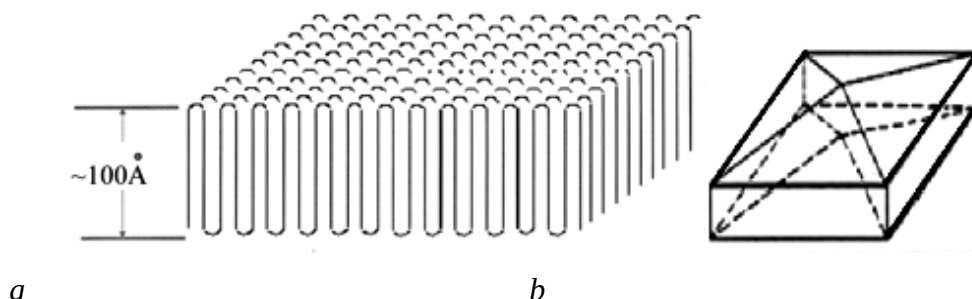
nazývame aj *sklovitým stavom*. So vzrastajúcou teplotou sa zväčšuje vibračný pohyb atómov, vytvára sa priestor pre pohyb častí makromolekúl a rotáciu segmentov. Ak sa priestor zväčší asi o 25 %, prechádza polymér do viskoelastického stavu, v ktorom sa môže vratne deformovať a makromolekuly môžu zaujať rôzne konformácie. Priemer intervalu teploty prechodu zo sklovitého stavu do viskoelastického stavu je významnou charakteristikou amorfných polymérov a nazýva sa **teplota sklovitého prechodu T_g** . Hodnota T_g v praxi vyjadruje teplotu, do ktorej sa polymér správa ako hookovské teleso a je pre amorfné polyméry významnou charakteristikou. Hodnota T_g závisí hlavne od chemickej štruktúry makromolekuly.

Nad teplotou T_g sa makromolekuly môžu premiestňovať (ide o translačný pohyb makromolekúl - viskózný tok), dochádza v polyméri k trvalej deformácii, polymér prechádza do plastického stavu. Strednú hodnotu teploty prechodu do plastického stavu označujeme ako **teplotu tečenia T_f** . Odpor jednotlivých polymérov voči premiestňovaniu makromolekúl (tečeniu) sa vyjadruje viskozitou. Viskozita závisí hlavne od molekulovej hmotnosti polyméru, teploty a jej hodnota sa zvyčajne pohybuje v rozmedzí $10^3 - 10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$. Medzi amorfné polyméry patria napríklad: polyvinylchlorid, polymetylmetakrylát, ataktický polystyrén a iné.

Kryštalická štruktúra vzniká z niektorých lineárnych polymérnych reťazcov a vytvára do určitej miery pravidelné lamelárne útvary so susediacimi makromolekulami. Toto pravidelné usporiadanie sa prirovnáva k pravidelnému kryštalickému usporiadaniu nízkomolekulových látok, ale exaktne ho porovnávať nemožno. Takéto usporiadanie v polyméroch sa označuje ako kryštalický alebo semikryštalický stav polyméru. Schopnosť polyméru kryštalizovať závisí od:

- molekulovej štruktúry (molekula bez bočných vetiev symetrická, kratšia, pohyblivý reťazec),
- veľkosti medzimolekulových síl (čím väčšie sú medzimolekulové sily, tým väčší je sklon k usporiadaniu),
- vonkajších vplyvov (mechanické namáhanie, teplota kryštalizácie, doba kryštalizácie)

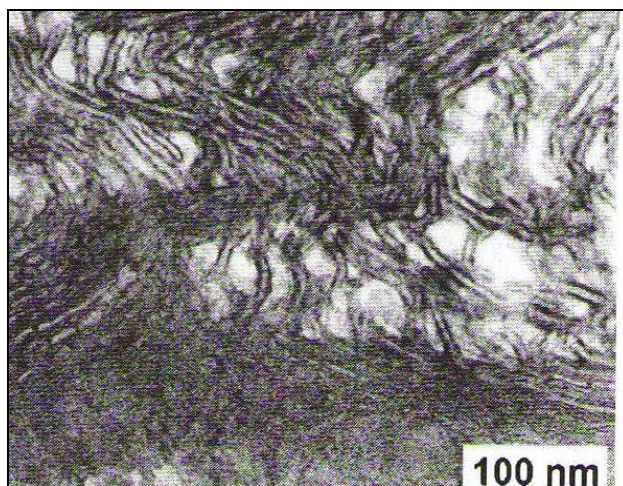
Na objasnenie kryštalickej stavby polymérov sa používa dvojfázový model, podľa ktorého polyméry vytvoria čiastočne pravidelnú kryštalickú štruktúru a čiastočne amorfnú fázu. Monokryštalicity polyméru možno pripraviť z roztokov spravidla v tvare doštičiek, lamiel (obr. 1.12.), ktorých šírka je rádovo 10^{-5} m , hrúbka asi 10^{-8} m a niekedy sú pyramidálne prehnuté. Reťazce polyméru sú naskladané kolmo na rovinu monokryštalitu.



Obr. 1.12. Schéma vzniku kryštalitu (a) a pyramidálne prehnutie doštičky (b) [11]

Ohyb reťazcov tvorí približne 5 - 6 atómov uhlíka a medzi ohybmi je reťazec tvorený asi 70 až 150 atómami uhlíka (7 atómov C v reťazci je cca 1 nm.). Atómy v ohybe nie sú súčasťou kryštálovej mriežky, čo je dôvodom, že reálny polymér nemôže byť stopercentne

kryštalický. Ich rozmer závisí od mnohých faktorov (teplota, typ rozpúšťadla, rýchlosť rastu a i.) a hrúbka monokryštálu sa pohybuje okolo 10 - 25 nm. Ak je napríklad roztok pri kryštalizácii vystavený šmykovému namáhaniu, nevznikajú doštičkovité a lamelárne útvary, ale vláknité alebo ihlicovité. Pri kryštalizácii polyméru z taveniny, nebývajú podmienky pre vznik týchto pravidelných útvarov priaznivé. K rastovým plochám sa dostávajú molekuly, ktoré sú prepletené s inými molekulami (obr. 1.11.), no napriek tomu, v určitom stupni vytvárajú lamelárne útvary, ktoré majú podobné parametre ako monokryštality vzniknuté zo zriedeného roztoku. Podiel kryštalickej fázy sa vyjadruje v percentách a nazýva sa kryštalinita polyméru. Na obr. 1.13 je snímka semikryštalického polypropylénu s kryštalickou a amorfnou fázou.

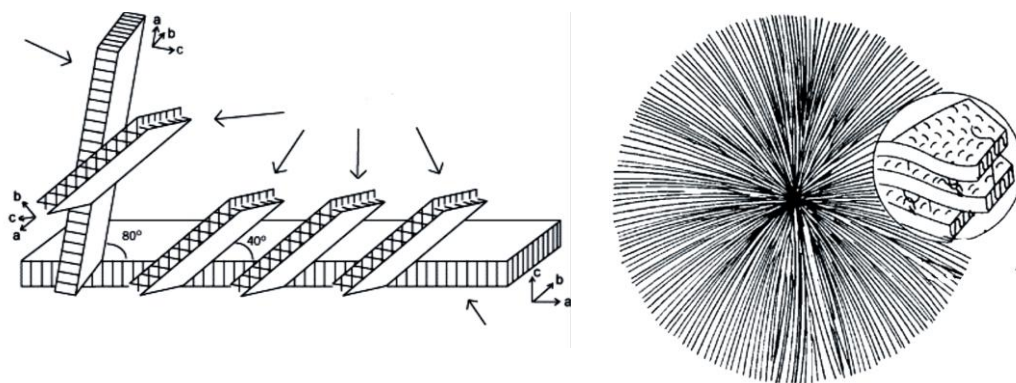


Obr 1.13. Mikroskopická snímka lamiel kryštalického PP s viditeľnou amorfnou fázou [2]

Teória dvojfázovosti v kryštalických polyméroch umožňuje pochopenie správania sa polymérov a ich vlastností. Pravidelná fáza štruktúry má vyššiu hustotu oproti amorfnej a makromolekuly sú v nej tesne usporiadané. Kryštalické oblasti dodávajú polyméru pevnosť, tvrdosť, zvyšujú hustotu a odolnosť voči chemikáliám. Amorfná fáza dodáva napríklad húževnatosť a odolnosť proti nárazu. Pre kryštalické polyméry je charakteristickou veličinou stredná hodnota intervalu teploty topenia kryštálov T_m . Pri tejto teplote sa kryštalicity topia a polymér prechádza do stavu viskóznej kvapaliny.

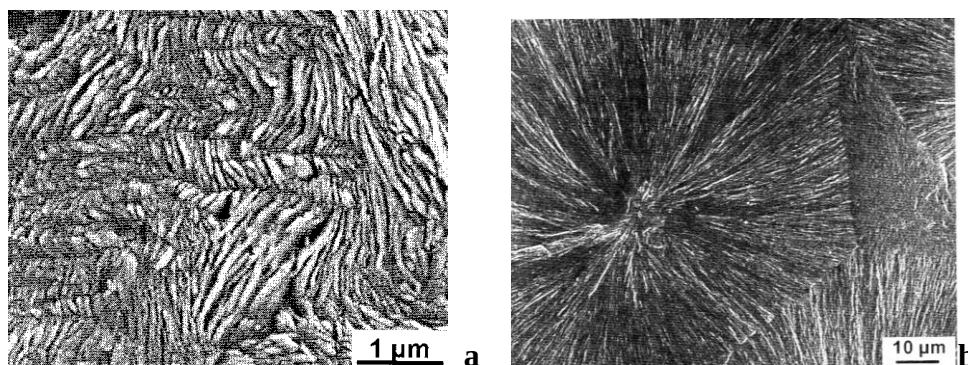
Kvartérna štruktúra (morfológia) predstavuje celkový tvar polyméru, v ktorom môžu byť terciárne štruktúry podobné alebo rôzne. Napríklad základom amorfných polymérov sú prepletené reťazce makromolekúl, ktoré vytvárajú nepravidelné zhluky. Ich usporiadanie v objeme polyméru je nepravidelné a tým vznikajú lokality s rôznou hustotou a vlastnosťami. Zhluky môžu nadobúdať rozmery od 10 do 100 nm. Oblasti s nižšou hustotou majú rozdielne hlavne mechanické vlastnosti.

Morfológia kryštalických polymérov môže byť veľmi rozmanitá (sférolitická, fibrilárna, lamelárna, šiškebabová). Napríklad sférolity sú agregáty kryštalických subštruktúr polyméru, ktoré vyrastajú zo stredu sférolitu. Aby bol sférolit vyplnený, musia sa subštruktúry vetviť. Reťazce polyméru sú obecné uložené kolmo k polomeru sférolitu a lamely majú smer polomeru ako to vyjadruje obr. 1.14.



Obr. 1.14. Tvorba sférolitickej štruktúry z lamiel[2]

Útvary možno identifikovať napríklad pomocou elektrónovej mikroskopie. Na obr. 1.15. je ukážka paralelného (a) a sférolitického usporiadania lamiel polypropylénu.



Obr. 1.13. Paralelná (orientovaná) a sférolitická morfológia polypropylénu [2]

Mechanické vlastnosti polymérov sú určené najmä ich štruktúrou a morfológiou, ale určitým dielom na ne vplýva aj chemické zloženie, veľkosť a tvar makromolekúl. Ako príklad uvádzame vplyv vybraných parametrov na vlastnosti polymérov:

- zloženie makromolekuly ovplyvňuje hustotu, medzireťazcové interakcie, pevnosť a pohyblivosť polyméru,
- konfigurácia makromolekuly ovplyvňuje kryštalizáciu, teplotu topenia, pevnosť a pohyblivosť,
- konformácia makromolekuly má vplyv na kryštalizáciu, teplotu sklovitého prechodu alebo teplotu topenia a uzlovú hustotu,
- defekty v štruktúre ovplyvňujú hustotu, pohyblivosť, pevnosť v ťahu a starnutie.

Z uvedených faktov vyplýva, že výsledné vlastnosti polymérov sú dané celým komplexom parametrov od chemickej povahy stavebnej jednotky až po nadmolekulovú štruktúru.

Literatúra

- [1] CARRAHER, CH. E. JR.: *Introduction to Polymer Chemistry*. CRC Press, Taylor & Francis Group, ISBN 0-8493-7047-7, USA 2007
- [2] PROKOPOVÁ, I.: *Makromolekulární chemie*.(online), version 1.0, Praha, VŠCHT 2007, ISBN 978-80-7080-662-3
- [3] MICHLER G. H.: *Electron Microscopy of Polymers*. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-36350-7, 2008
- [4] CHRÁSTOVÁ, V. - BORSIG, E.: *Makromolekulová chémia*. STU, Bratislava 2002
- [5] LINDA C. SAWYER, DAVID T. GRUBB, GREGORY F. MEYERS.: *Polymer Microscopy*, 3rd edition, Springer, ISBN 978-0-387-72627-4, 2008
- [6] MEZGER., T.G.: *The Rheology Handbook*. 2nd edition, Vincentz Network, ISBN 3-87870-174-8, Hannover 2006
- [7] DUCHÁČEK, V.: *Polymery, výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vydavatelství VŠCHT, ISBN 80-7080-241-3, Praha 1995
- [8] KNIEWALD, D. – HIDVÉGHY, J. – BREZINOVÁ, J. – GUZÁNOVÁ, A.: *Náuka o plastoch*. Edícia štud. literatúry, ISBN 978-80-8073-815-0, Košice 2007
- [9] VOLLMERT, B.: *Základy makromolekulární chemie*. ČSAV, Praha 1970
- [10] MLEZIVA, J. – ŠŇUPÁREK, J.: *Polymery, výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Sobotáles, ISBN 80-85920-72-7, Praha 2000
- [11] MEISSNER, B., ZILVAR, V.: *Fyzika polymérů*. SNTL, Praha 1987

Reklama Areko

2. Reológia a spracovanie polymérov (Pavol Alexy)

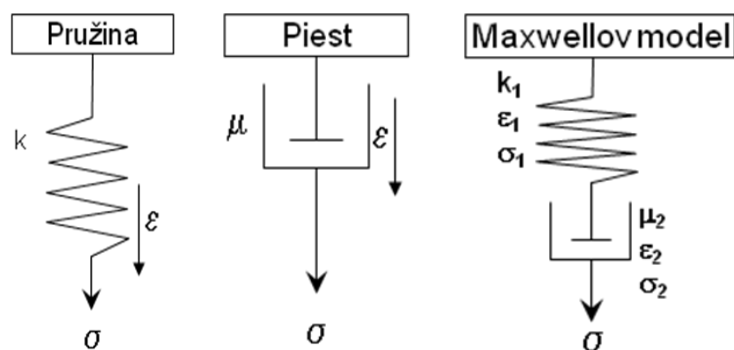
Výroba výrobkov z polymérov predstavuje predovšetkým operácie spojené s tokom materiálu počas jeho tvarovania do želanej formy. Vedný odbor, ktorý sa zaoberá tokom a deformáciou materiálu sa nazýva reológia. Reológia polymérov patrí k najzaujímavejším a najkomplexnejším odvetviám, pretože polyméry vo svojej rozmanitosti štruktúry, molekulovej hmotnosti, vrátane jej distribúcie, rôznej polarizácie, existencii intra a intermolekulových interakcií, predstavujú materiály s veľkou premenlivosťou vlastností. S reologickými charakteristikami veľmi úzko súvisia technologické aspekty spracovania polymérov, pretože väčšina spracovateľských technológií polymérnych materiálov je založená práve na ich spracovaní v tavenine, kedy dochádza k toku polyméru, resp. k deformácii polyméru v tavenine alebo v tuhom stave. V rámci tejto kapitoly sa budeme venovať základom reológie polymérov a základným technológiám spracovania polymérov.

2.1. Reológia polymérov

Slovo reológia pochádza z gréckeho slova rheos, čo možno preložiť ako rieka, tečenie, prúdenie. Reológia je teda doslova veda o toku. V prípade nízkomolekulových kvapalín sa zvyčajne štúdium reologických vlastností zužuje na meranie viskozity, ktorá väčšinou závisí len od teploty. Viskozita ako fyzikálna veličina reprezentuje vo svojej podstate vnútorný odpor materiálu voči tečeniu vyvolávanému vonkajšími silami, ktorý má pôvod v chemických a fyzikálnych interakciách samotného materiálu. Pri nízkomolekulových látkach sú tieto interakcie obmedzované na medzimolekulové polárne sily, Van der Waalsove sily, vodíkové mostíky a pod. V prípade polymérov však vstupujú do týchto vzťahov okrem medzimolekulových interakcií aj intramolekulové vzťahy, existujúce v polymérnom systéme, najmä v dôsledku dlhých reťazcov makromolekúl, ktoré môžu cez svoje funkčné skupiny interagovať aj v rámci jednej molekuly. Nemalú úlohu v reologickom správaní sa polyméru hrajú rôzne fyzikálne útvary vznikajúce konformačným usporiadaním makromolekuly (štatistické klbko), ale aj vznikom fyzikálnych „uzlov“ medzi dvoma alebo viacerými makromolekulami, či už lineárnymi alebo rozvetvenými.

Aby sme pochopili reologické správanie sa polymérov, je potrebné uvedomiť si duálny charakter väčšiny polymérnych materiálov z hľadiska viskozitno – elastického správania sa. Ak pôsobí vonkajšia sila na ideálne viskózne materiál, dochádza k jeho deformácii, k nevratnému premiestňovaniu jeho hmoty a po odstránení vonkajšieho zdroja sily si materiál zachováva svoj „nový“ tvar. Ak pôsobí vonkajšia sila na ideálne elastický materiál, dochádza k deformácii, avšak po odstránení vonkajšieho zdroja sily sa takýto materiál okamžite vracia do svojho pôvodného tvaru. Polyméry majú spravidla viskoelastický charakter, to znamená, že vplyvom pôsobenia vonkajších síl dochádza čiastočne k trvalej (viskozitná zložka) a čiastočne k vratnej (elastická zložka) deformácii. Pre lepšie pochopenie viskoelastického správania sa polymérov sa konštruujú modely založené na elemente ideálne elastického telesa (pružina) a ideálne viskózneho telesa (piest). Charakteristiky oboch elementov a ich sériového zapojenia sú uvedené na obr. 2.1.

Pre lepšie pochopenie definície viskozity budeme vychádzať z analýzy pôsobenia sily na objemový element materiálu, kedy dochádza k posúvaniu sa vrstiev materiálu voči sebe (namáhanie objemového elementu v šmyku) – obr. 2.2.

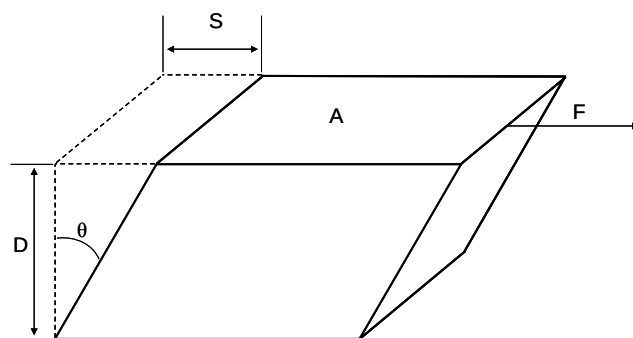


$$\sigma = k \cdot \varepsilon \quad \sigma = \mu \cdot \dot{\varepsilon} \quad \sigma = \sigma_1 = \sigma_2$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

k – konštanta pružiny, μ – viskozitná konštanta

Obr. 2.1. Základné modely viskoelastického elementu



Obr. 2.2. Namáhanie objemového elementu v šmyku

Na základe analýzy pôsobenia šmykovej sily F na objemový element polyméru možno definovať:

šmykové napätie = šmyková sila F / plocha A

$$\tau = \frac{F}{A} \text{ [MPa]} \quad (2.1)$$

šmyková deformácia = posun S / hrúbka D

$$\gamma = \frac{S}{D} \text{ - bezrozmerná veličina} \quad (2.2)$$

šmyková rýchlosť:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = \frac{d\gamma}{dt} [\text{s}^{-1}] \quad (2.3)$$

Viskozita je potom definovaná ako pomer šmykového napätia a šmykovej rýchlosti:

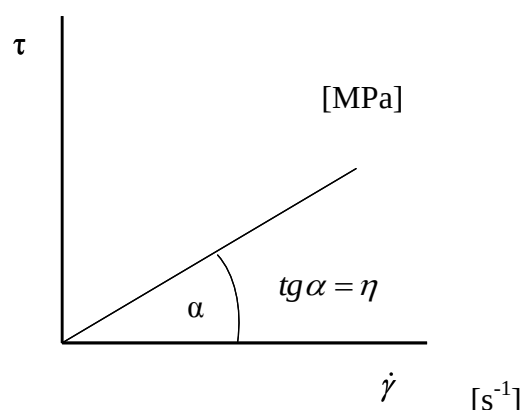
$$\eta = \frac{\tau}{d\gamma/dt} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ [Pa.s]} \quad (2.4)$$

Ak uvažujeme jednodimenzionálne prúdenie, po úprave dostávame základnú rovnicu toku, kde viskozita predstavuje konštantu úmernosti:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.5)$$

Graficky možno znázorniť rovnicu toku ako priamku so smernicou η – obr. 2.3.

Všeobecne sa závislosť šmykového napätia od šmykovej rýchlosti nazýva toková krivka.



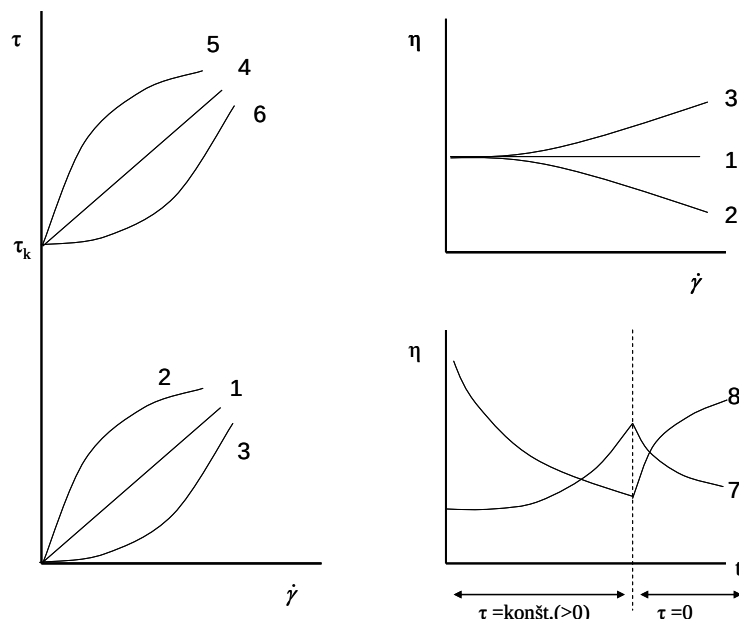
Obr. 2.3. Grafické zobrazenie rovnice toku (toková krivka)

Toková krivka v tvare priamky, tak ako je znázornená na obr. 2.3., platí len pre ideálne viskózne materiály, ktorých viskozita sa pri konštantnej teplote v závislosti od šmykovej rýchlosti nemení. Takéto materiály sa z hľadiska reológie nazývajú **newtonovské kvapaliny**, alebo tiež kvapaliny s newtonovským charakterom toku a závislosť viskozity od šmykovej rýchlosti je priamka rovnobežná s osou šmykovej rýchlosti. Polyméry sa však obvyčajne nechovajú ako newtonovské kvapaliny v dôsledku existencie elastickej zložky deformácie. Závislosť šmykového napätia od šmykovej rýchlosti nie je priamka a viskozita v závislosti od šmykovej rýchlosti nie je konštantná. Odchýlky od newtonovského toku môžu byť v podstate dve – buď viskozita s rastúcou šmykovou rýchlosťou rastie – **dilatantné kvapaliny**, alebo klesá – **pseudoplastické kvapaliny**. Môže dochádzať aj k časovej zmene viskozity. Ak s časom viskozita klesá, označujú sa kvapaliny ako **tixotropné kvapaliny**, alebo rastie a ide o **reopexné kvapaliny**. Špeciálnym prípadom sú **binghamovské kvapaliny**, pri ktorých na dosiahnutie minimálnej šmykovej rýchlosti je potrebné vyvinúť šmykové napätie väčšie ako je medza toku τ_k , ktorá je definovaná nenulovou hodnotou τ_k a za touto medzou toku sa chovajú ako newtonovské kvapaliny. Kvapaliny, resp. materiály, ktoré sa vyznačujú medzou toku sa nazývajú **plastické kvapaliny**, ktoré sa v oblasti nad τ_k môžu chovať aj nenewtonovsky.

Rozdelenie kvapalín z pohľadu charakteru toku je teda nasledujúce (obr. 2.4.):

- A. **Kvapaliny čisto viskózne**
 - newtonovské (1)
 - pseudoplastické (2)
 - dilatantné (3)
- B. **Kvapaliny s časovou závislosťou viskozity**
 - tixotropné (8)
 - reopexné (7)
- C. **Kvapaliny s plastickou zložkou deformácie (4,5,6)**
 - binghamovské (4)

Väčšina polymérov sú kvapaliny s pseudoplastickým charakterom, pričom sa správajú typicky viskoelasticky, t. j. majú schopnosť absorbovať určitú časť mechanickej energie a opätovne ju späť uvoľniť, keď napätie prestane pôsobiť. Tento jav spôsobuje vznik tzv. normálových napätí τ_N , ktoré pôsobia kolmo na smer toku kvapaliny.



Obr. 2.4. Rozdelenie kvapalín podľa charakteru toku: 1 – newtonovské, 2 - pseudoplastické, 3 - dilatantné, 4 - binghamovské, 5,6 – plastické s medzou toku, 7 – reopexné, 8 – tixotropné

Z uvedeného je zrejmé, že tokové krivky môžu mať rôzny tvar a preto aj rovnice, ktoré ich popisujú sa budú líšiť, pričom rovnica (2.5) platí len pre newtonovské kvapaliny. Najčastejšie sa na popis tokových kriviek polymérov používa Ostwaldov de Vaeleov model, ktorý vychádza z mocninového vzťahu:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.6)$$

kde $K = \frac{\tau^0}{(\dot{\gamma}^0)^n}$ [Pa.s], n – exponent, τ^0 – referenčné napätie, $\dot{\gamma}^0$ – referenčná šmyková rýchlosť.

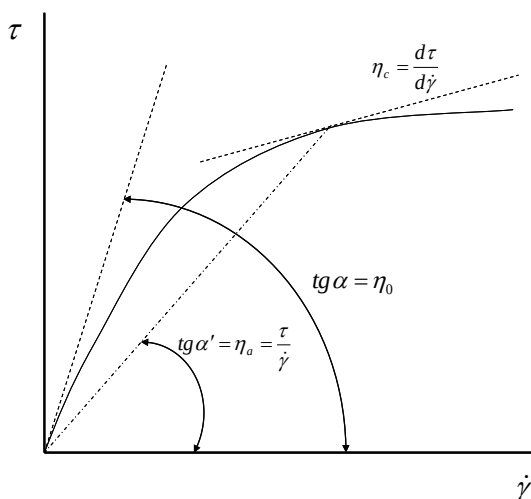
Hodnota exponenta pre newtonovské kvapaliny je $n=1$ a K je priamo hodnota viskozity. Pseudoplastické látky majú hodnotu $n<1$, dilatantné látky majú hodnotu $n>1$. Model (2.6) je však nevyhovujúci pri veľmi nízkych a veľmi vysokých hodnotách šmykových rýchlostí. Ďalšie modely pre popis tokových kriviek je možné nájsť v literatúre, ktorá sa podrobnejšie venuje reológii polymérov, napr. [1].

Z pohľadu definície viskozity ako materiállovej charakteristiky je jednoznačná situácia len pre newtonovské kvapaliny, pre ktoré je táto veličina konštantná v celom rozsahu šmykových rýchlostí. Pre pseudoplastické kvapaliny, čo je väčšina polymérov, je viskozita závislá od šmykovej rýchlosti a je možné ju definovať (podľa obr. 2.5.) ako:

η_0 – viskozita pri veľmi nízkych šmykových rýchlostiach, kedy sa materiál správa ako newtonovská kvapalina

η_a – zdanlivá viskozita vypočítaná ako podiel šmykového napätia a šmykovej rýchlosti v danom bode tokovej krivky

η_c – konzistencia, vypočítaná ako smernica dotyčnice v danom bode tokovej krivky



Obr. 2.5. Určenie viskozity z tokovej krivky

2.1.1. Faktory ovplyvňujúce viskozitu polymérov

Okrem už spomínaných hlavných faktorov, ktoré determinujú viskozitu polymérnej taveniny (šmykové napätie a šmyková rýchlosť), viskozitu ovplyvňujú ďalšie faktory, z ktorých najhlavnejšie sú teplota, tlak, molekulová hmotnosť a jej distribúcia, štruktúra polyméru, prítomnosť aditív v polyméri (plnivá, plastifikátory, modifikátory).

Vplyv teploty

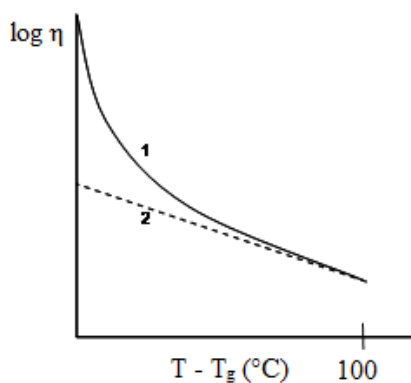
Vo všeobecnosti platí, že viskozita klesá s rastúcou teplotou. Pri teplotách výrazne vyšších ako je teplota sklovitého prechodu ($T_g + 100^\circ\text{C}$) možno definovať viskozitu amorfných polymérov pomocou modifikovaného Arhéniového vzťahu:

$$\eta \doteq K \cdot e^{E/RT} \quad (2.7.)$$

Pre teploty nižšie ako $T_g + 100^\circ\text{C}$ nie je vzťah (2.7) dostatočne presný a viskozitu lepšie popisuje WLF rovnica (Williams – Landel – Ferry):

$$\log\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right) = \frac{17,44 \cdot (T - T_g)}{51,6 + (T - T_g)} - \log\left(\frac{T_g \cdot \rho_g}{T_g}\right) \quad (2.8.)$$

Rozdiel aproximácie viskozity amorfných polymérov Arhéniovým a WLF vzťahom je zrejмый z obr. 2.6.



Obr. 2.6. Aproximácia závislosti viskozity od teploty 1 - WLF rovnicou (2.8) a 2 - Arhéniovým vzťahom (2.7)

Vplyv molekulovej hmotnosti a distribúcie molekulovej hmotnosti na viskozitu

Zjednodušene možno povedať, že viskozita polyméru pri nízkych šmykových rýchlostiach s rastúcou molekulovou hmotnosťou rastie, avšak reálne je tento vzťah komplikovanejší. V oblasti nízkych molekulových hmotností je závislosť viskozity od molekulovej hmotnosti približne lineárna (2.9.) až do hodnoty kritickej molekulovej hmotnosti, pri ktorej sa lineárna závislosť viskozity mení na exponenciálnu (2.10.). Kritická molekulová hmotnosť súvisí s tvorbou „zauzlení“ makromolekúl, ktoré sú možné len pri vyšších hodnotách molekulovej hmotnosti a takisto závisia od typu polyméru. Kritická molekulová hmotnosť bude teda pre rôzne polyméry rôzna (tab. 2.1.).

$$\eta \doteq K_1 \cdot \overline{M}_w \quad \overline{M}_w \leq \overline{M}_e \quad (2.9.)$$

$$\eta \doteq K_2 \cdot \overline{M}_w^\alpha \quad \overline{M}_w \geq \overline{M}_e \quad (2.10.)$$

Tab. 2.1. Kritické molekulové hmotnosti $\overline{M}_e$ pre niektoré polyméry [2].

Polymér	$\overline{M}_e$
polyetylén	4 000
polyizobutylén	17 000
polyvinylacetát	29 200
polystyrén	38 000
polydimetylsiloxán	35 200
polyamid 6	19 200

Priemyselne vyrábané polyméry nie sú z pohľadu molekulovej hmotnosti monodisperzné, pričom charakter distribúcie molekulových hmotností do značnej miery ovplyvňuje reologické správanie sa taveniny polyméru. Platí, že s rastúcou šírkou distribúcie molekulových hmotností sa posúva začiatok odklonu tokovej krivky od newtonovského chovania do oblasti nižších hodnôt šmykových rýchlostí. Z praktického hľadiska má tento fakt veľký význam. Keďže polyméry sú pseudoplastické kvapaliny, viskozita klesá pri vyšších šmykových rýchlostiach s rastúcou šmykovou rýchlosťou. Pokles viskozity má priaznivý vplyv na spracovateľnosť materiálu, a preto je to žiadúci jav. Ak sa predlžuje newtonovský tok do vyšších oblastí šmykových rýchlostí, najmä pre vyššiemolekulové polyméry to znamená potrebu vysokých šmykových napätí pri ich spracovaní. Rozšírením distribúcie molekulových hmotností dochádza k poklesu viskozity oproti newtonovskému chovaniu pri podstatne nižších šmykových rýchlostiach, čo zlepšuje spracovateľnosť polyméru. Polydisperzné polyméry sú teda ľahšie spracovateľné ako ich monodisperzné ekvivalenty (s veľmi úzkou distribúciou molekulových hmotností).

Vplyv plnív na viskozitu

Mnoho polymérnych materiálov, ktoré sa v praxi používajú na výrobu úžitkových predmetov nie sú čisté polyméry, ale obyčajne obsahujú rôzne prímеси ako napr. plnivá, zmäkčovadlá, prípadne sú tvorené zmesou viacerých polymérov. Prímеси, ktoré sú vo forme tuhých častíc, sa nazývajú plnivá. Tieto sa v procese miešania dispergujú v polymérnej matrici, čím sa vytvára disperzná sústava polymér – plnivo. Plnivá samozrejme ovplyvňujú celý rad vlastností hotového výrobku, ale aj reologické parametre zmesi počas jej prípravy a spracovania. Vplyv časticového plniva na viskozitu newtonovskej kvapaliny ako prvý formuloval Einstein vzťahom (2.11):

$$\eta = \eta_1 + (1 + k_E \cdot \phi_2) \quad (2.11)$$

kde η je viskozita disperznej sústavy, η_1 je viskozita disperzného prostredia (polymérnej matrice), ϕ_2 je objemový zlomok plniva a k_E je Einsteinov koeficient.

Hodnota Einsteinovho koeficienta závisí od tvaru častíc a ich orientácie v matici. Vzťahy v reálnych plnených zmesiach sú samozrejme komplikovanejšie, avšak z uvedeného je zrejmé, že prítomnosť plniva viskozitu zmesi zvyšuje, s čím je potrebné počítať pri navrhovaní zloženia zmesi, typu a parametrov spracovateľskej technológie.

2.1.2. Meranie reologických vlastností polymérov

Ako už bolo spomenuté, reologické vlastnosti polymérov determinujú hlavne spracovateľské vlastnosti týchto materiálov. Z pohľadu technológií spracovania polymérov je preto dôležité poznať základné reologické parametre spracovávaného polyméru. Prístroje pre absolútne stanovenie viskozity, resp. tokových kriviek sú založené na analýze toku materiálu za definovaných geometrických, teplotných a rýchlostných podmienok. Prístroje na meranie reologických parametrov sa nazývajú reometre, ktoré môžu byť založené na nasledujúcich princípoch:

A - Prístroje pre absolútne stanovenie viskozity alebo tokovej krivky:

- tok kvapaliny v štrbine:

- *rotujúcich paralelných dosiek*
- *rotujúcich kužeľov*
- *rotujúcich súosých valcov*
- *rotujúcej dosky a kužeľa*

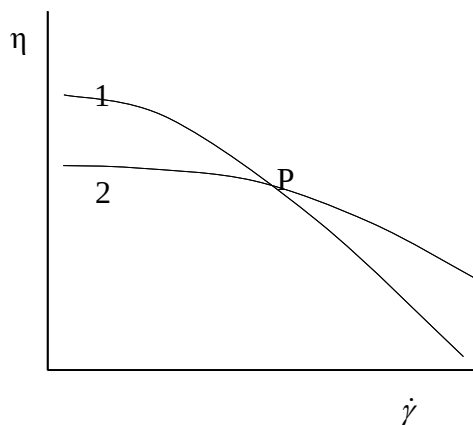
- tok kvapaliny v kapiláre

- voľný pád guľôčky kvapalinou
- tok kvapaliny v podmienkach oscilačného namáhania

B - Uzančné metódy stanovenia tokových vlastností

Do tejto kategórie patria meracie systémy, ktoré síce neumožňujú absolútne stanovenie hodnôt viskozity alebo zostrojenia tokových kriviek, ale sú jednoduché, rýchle a poskytujú hodnoty, ktoré vzhľadom na aplikovanú spracovateľskú technológiu vytvárajú dostatočný obraz o tokových vlastnostiach spracovávaného materiálu. Patria sem najmä plastometre (stanovenie indexu toku taveniny), výtokometre, výtokové poháriky, penetrometre a iné. Podrobný popis princípov reologických meraní a spracovania výsledkov presahuje rozsah tejto kapitoly. Zameriame sa preto len na základný popis najdôležitejších meracích systémov bez hlbšieho teoretického štúdia.

Z pohľadu potrieb jednotlivých technológií spracovania polymérov predstavuje toková krivka (závislosť šmykového napätia od šmykovej rýchlosti) komplexnú informáciu o správaní sa polyméru počas jeho spracovania. Viskozita ako fyzikálna veličina nepredstavuje v prípade pseudoplastických tavením polymérov materiálovú charakteristiku, lebo nie je konštantou a reprezentuje len jeden bod na tokovej krivke. Môže byť preto značne zavádzajúcim parametrom, ak ju získame pri podmienkach merania, ktoré nie sú totožné s podmienkami spracovania. Ako príklad možno uviesť dve rôzne závislosti viskozity od šmykovej rýchlosti na obr. 2.7. Pokiaľ stanovíme viskozitu dvoch polymérov za podmienok v bode P, získame rovnaké hodnoty viskozity pre oba polyméry. Ak ale budeme spracovávať tieto polyméry pri nižších šmykových rýchlostiach (napr. lisovanie, vytlačanie), polymér 1 bude podstatne horšie spracovateľný ako polymér 2, lebo pri nízkych šmykových rýchlostiach má podstatne vyššiu viskozitu. Naopak, ak budeme spracovávať tieto polyméry napr. technológiou vstrekovania, pri ktorej sa dosahujú vysoké šmykové rýchlosti, polymér 1 bude lepšie spracovateľný ako polymér 2.



Obr. 2.7. Závislosť viskozity od šmykovej rýchlosti polyméru 1 a 2

V technickej praxi sa využívajú najčastejšie tri princípy merania, na základe ktorých možno vypočítať šmykové napätie a šmykovú rýchlosť:

1. Meranie tlakového spádu a výtokovej rýchlosti kapilárnych reometrov
2. Meranie torzného momentu rotačných reometrov
3. Meranie komplexného torzného momentu oscilačných reometrov

V prípade rotačných a oscilačných reometrov sa v konštrukcii meracej komory používa nasledujúce geometrické usporiadanie:

- doska – doska
- kužel – doska
- valec – valec
- bikonická štrbina (v prípade oscilačných reometrov)

Kapilárne reometre sú obvyčajne konštruované ako kruhové kapiláry s piestovým dávkovaním taveniny do kapiláry, pričom na základe rýchlosti posunu piestu je definovaná šmyková rýchlosť a šmykové napätie sa vypočítava na základe snímaného tlakového spádu v kapiláre. Okrem toho do kapiláry môže byť tavenina polyméru dávkovaná pomocou extrúdera, vtedy hovoríme o extruziometroch.

2.1.2.1. Meranie reologických vlastností v kapilárnom reometri

Kapilárny reometer je najčastejšie používaný prístroj na zisťovanie reologických vlastností polymérov. Princíp merania spočíva v snímaní tlakového spádu pozdĺž kapiláry definovanej dĺžky a priemeru a meraní prietokovej resp. výtokovej objemovej rýchlosti. Na základe geometrických parametrov kapiláry (priemer, dĺžka) a snímaných veličín je možné vypočítať šmykové napätie a šmykovú rýchlosť na zostrojenie tokovej krivky resp. závislosti viskozity od šmykovej rýchlosti.

Prietoková rýchlosť Q sa stanoví ako množstvo (objem) kvapaliny (polymérnej taveniny), ktoré za definovaný čas pretečie kapilárou.

Tlakový spád v kapiláre určuje rozdiel tlaku na vstupe a na výstupe kapiláry a vzťahuje sa na jednotku dĺžky kapiláry – $\Delta P/L$.

Na základe predpokladu izotermického ustáleného toku nestlačiteľnej kvapaliny a niektorých zjednodušení možno odvodiť pre výpočet objemového prietoku kapilárou nasledujúci vzťah:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\mu} \cdot \frac{1}{m+3} \cdot \left(\frac{R \Delta P}{2 \tau_0 L} \right)^m \quad (2.12)$$

kde R – priemer kapiláry, μ – viskozita, τ_0 – referenčné šmykové napätie, m – koeficient odklonu od newtonovskej kvapaliny ($m=1/n$ – vid' vzťah (2.6), ΔP – tlakový spád v kapiláre, L – dĺžka kapiláry.

Pre šmykovú rýchlosť a šmykové napätie pri stene kapiláry platí:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi \cdot R^3} \quad (2.13)$$

$$\tau = \frac{R \cdot \Delta P}{2 \cdot L} \quad (2.14)$$

Uvedené vzťahy boli odvodené pre ustálený tok kvapaliny kapilárou. V reálnych podmienkach však existujú viaceré odchýlky od ideálnych podmienok, ktoré je potom potrebné zohľadňovať pri výpočte skutočných hodnôt šmykovej rýchlosti a šmykového napätia. Ide najmä o nasledujúce efekty:

- koncové efekty (energetické straty frikciou pri vstupe a výstupe z kapiláry)
- kinetická energia vytekajúcej kvapaliny (pokles tlaku na výstupe z kapiláry v dôsledku kinetickej energie vytekajúceho prúdu)
- turbulencia (odchýlka od laminárneho toku)
- straty tlaku na vstupe do kapiláry
- tepelné straty (premena tlakovej energie na tepelnú)
- sklz na stene kapiláry

Z hodnôt nameraných a vypočítaných podľa (2.13) a (2.14) možno preto zostrojiť len zdanlivú tokovú krivku. Pre zostrojenie skutočných tokových kriviek je potrebné tieto hodnoty ešte korigovať. Medzi najčastejšie korekcie patria Bagleyho a Rabinowitschova korekcia. Vzťah (2.15) predstavuje Rabinowitschovu korekciu na nenewtonovské chovanie sa kvapaliny počas toku kapilárou :

$$\dot{\gamma} = \frac{3n+1}{4n} \cdot \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2.15)$$

kde n je exponent zo vzťahu (2.6).

Bagleyho korekciu (2.16) je potrebné aplikovať v prípade relatívne krátkych kapilár ($L/R < 50$) pre korekciu nárastu tlaku na vstupe pred kapilárou:

$$\tau = \frac{\Delta P + \Delta P_e}{2 \cdot \left(\frac{L}{R} + n_B \right)} \quad (2.16)$$

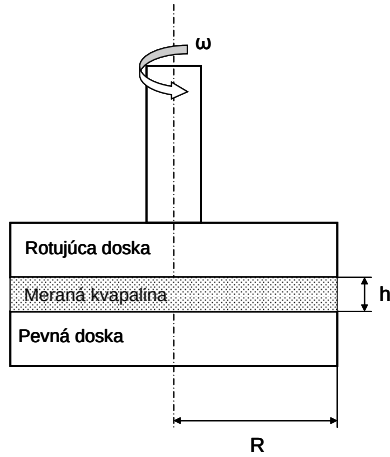
kde

$$n_B = \frac{\Delta P_e}{2 \cdot \tau} \quad (2.17)$$

Na stanovenie parametrov Bagleyho korekcie sú potrebné merania minimálne na dvoch kapilárach s rôznou dĺžkou.

2.1.2.2. Meranie reologických vlastností rotačnými reometrami

Princíp merania reologických vlastností kvapalín rotačnými reometrami spočíva na snímaní krútiaceho momentu M_t potrebného na dosiahnutie vynútenej rýchlosti rotácie rotora reometra. Princíp merania si vysvetlíme na reometri typu doska – doska (obr. 2.8.)



Obr.2.8. Schéma reometra doska – doska

Štrbinu h medzi oboma kruhovými doskami s polomerom R vyplňa meraná kvapalina, pričom rotujúca doska sa otáča uhlovou rýchlosťou ω . Pre krútiaci moment platí [2]:

$$M_t = F \cdot r \quad (F = \tau \cdot r) \quad (2.18)$$

kde

F je sila pôsobiaca na plochu A kruhovej dosky. Po diferencovaní rovnice (2.18) cez polomer $r = 0$ až R a po dosadení rovnice do upraveného vzťahu Oswalda de Vaela dostaneme (2.19):

$$\tau = \tau_0 \cdot \mu^{\frac{1}{m}} \left(\frac{R\omega}{h} \right)^{\frac{1}{m}} \quad \text{kde } \dot{\gamma} \doteq \frac{R\omega}{h} \quad (2.19)$$

a následnou úpravou dostaneme vzťah medzi krútiacim momentom a šmykovou rýchlosťou (2.20):

$$\left(\frac{M_t}{2\pi R^3 \tau_0} \right)^m = \mu \left(\frac{m}{3m+1} \right)^m \cdot \dot{\gamma} \quad (2.20)$$

Podobne pre reometer kužel – doska zohľadnením inej geometrie štrbiny (obr. 2.9a.) sa dá odvodiť vzťah medzi krútiacim momentom a šmykovou rýchlosťou (2.21):

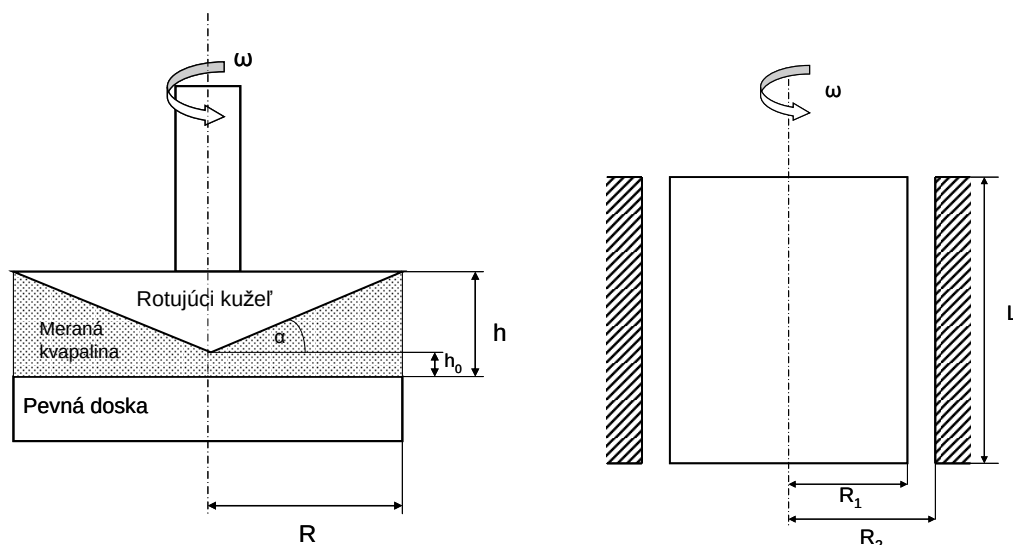
$$\left(\frac{3M_t}{2\pi R^3 \tau_0} \right)^m = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad \text{kde } \dot{\gamma} \doteq \frac{\omega}{\alpha} \quad (2.21)$$

Podobne pre reometer valec – valec s otáčajúcim sa vnútorným valcom (obr. 2.9.) platí pre newtonovské kvapaliny:

$$M_t = \eta \omega \cdot \frac{4\pi L R_1^2 \cdot R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} = K \eta \omega \quad (2.22)$$

a pre neneutronovské kvapaliny:

$$k \cdot \left(\frac{M_t}{2\pi L} \right)^m = \frac{2\omega \cdot m}{R_1^{-2m} - R_2^{-2m}} \quad (2.23)$$



Obr. 2.9. Schéma reometra a) kužeľ – doska a b) reometra valec - valec

2.1.2.3. Meranie reologických vlastností oscilačnými reometrami

Oscilačné reometre sa geometriou meracej komôrky prakticky zhodujú s geometriou rotačných reometrov s tým rozdielom, že vzorka nie je namáhaná rotačným pohybom, ale pohyblivá časť osciluje okolo rovnovážnej polohy. Prvé oscilačné reometre boli zariadenia na meranie vulkanizačných kriviek, kde oscilujúci „rotor“ má tvar bikonického kužeľa (obr. 2.10.).

Oscilačná výchylka a frekvencia oscilácie je pri týchto prístrojoch konštantná a snímanou veličinou je len krútiaci moment. Záznam krútiaceho momentu od času je v starších zariadeniach analógový a nie je možnosť vykonávať výpočet ďalších parametrov. Moderné oscilačné reometre, vybavené digitálnym snímaním komplexného krútiaceho momentu a jeho následným matematickým spracovaním príslušným softvérom poskytujú podstatne širšie možnosti charakterizácie meranej vzorky.

Princíp oscilačných reometrov je zhodný s prístrojmi na meranie dynamicko-mechanických vlastností polymérov s tým rozdielom, že meraná vzorka nie je vo forme tuhého telesa, ale vo forme vysoko viskózne kvapaliny. Oscilačná reometria je vlastne dynamicko-mechanická analýza kvapalín (DMA), pričom matematické spracovanie nameraných hodnôt komplexného krútiaceho momentu je identické s DMA analýzou. Na rozdiel od DMA, jediný mód, v ktorom sa realizuje oscilačná reometria je šmyk, pričom vzorka musí byť uzatvorená v meracej komôrke. Moderné prístroje, napr. RPA 2000, sú konštrukčne riešené tak, že nemajú rotor, ale namáhanie vzorky v šmyku je vyvolávané osciláciou jednej polovice meracej komory.

Podobne ako pre moduly v DMA analýze, aj pre viskozitu platí [1]:

$$\eta_t = \eta_0 \sin(\omega t) \text{ a } \eta^* = \eta_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (2.24)$$

Dá sa odvodiť [1], že:

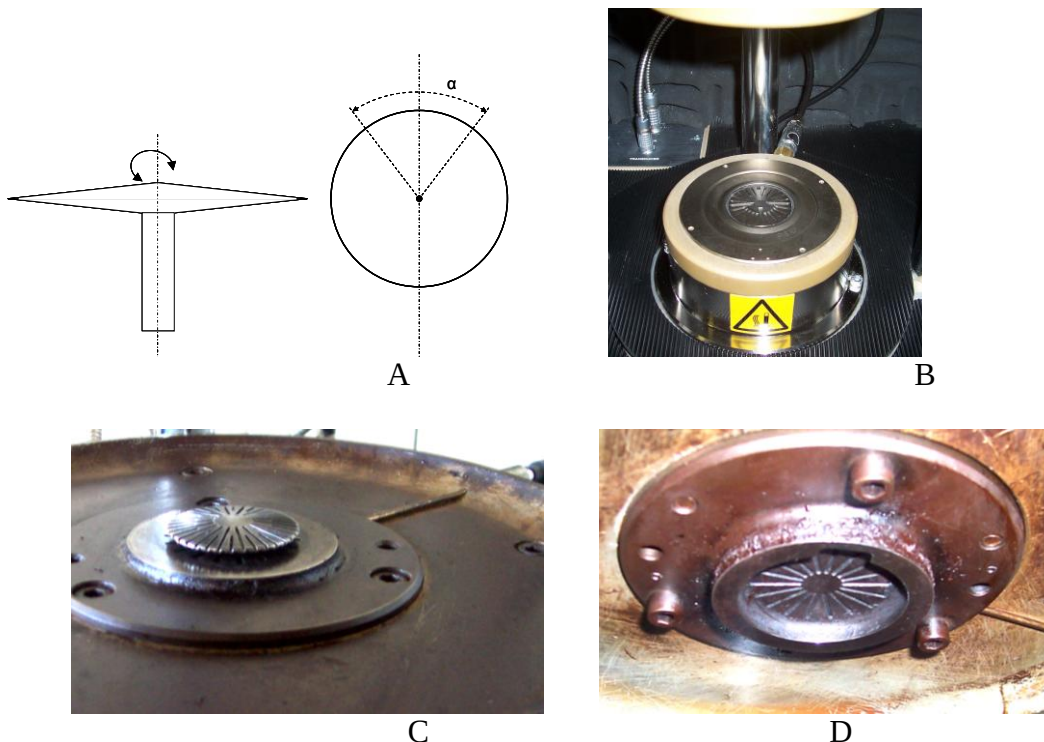
$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ a } \eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (2.25)$$

pričom η'' reprezentuje elastické správanie sa polyméru a η' reprezentuje viskozitné správanie sa polyméru, pričom pre komplexnú viskozitu η^* platí:

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad (2.30)$$

Podľa empirického Cox-Merzovho pravidla platí [1]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad (2.31)$$

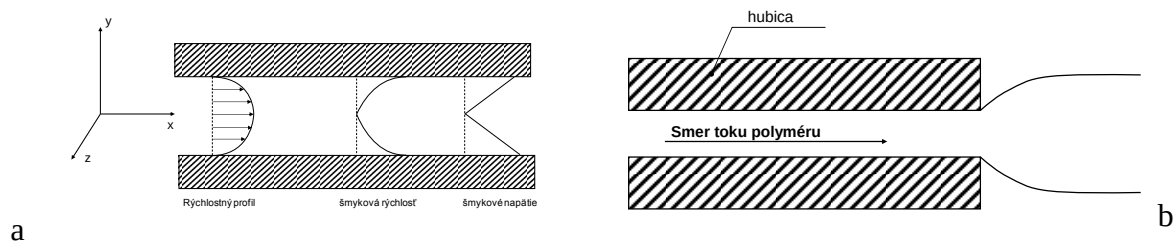


Obr. 2.10. Schéma bikonického rotora oscilačného reometra. α – oscilačná výchylka /A/, fotografia komôrky bezrotorového reometra RPA 2000 (B), fotografia rotora (C) a komôrky (D) reometra Monsanto R100

Z uvedeného pre prax vyplýva, že pokiaľ pre rotačné viskozimetre nie je možné vykonávať merania pre šmykové rýchlosti nad 5 s^{-1} , v prípade oscilačných reometrov je možné nastaviť frekvenciu až do 500 Hz, čo korešponduje so šmykovou rýchlosťou 500 s^{-1} , čím je pokrytá celá oblasť šmykových rýchlostí pre technológiu vytlačania.

2.1.3. Normálové napätia a narastanie za hubicou

Normálové napätia, alebo zjednodušene povedané napätia kolmé na smer toku, sú typické pre tok viskoelastických kvapalín a vznikajú ako dôsledok elastickej zložky toku polymérnej taveniny. Dôsledkom vzniku týchto napätí je jav nazývaný narastanie za hubicou, ktorý zohráva dôležitú úlohu najmä pri technológii vytlačania. Vysvetlenie vzniku a pôvodu normálových napätí možno odvodiť z obrázku 2.11. a, ktorý schematicky reprezentuje tok materiálu medzi dvoma rovnobežnými doskami.



a

b

Obr. 2.11. Tok materiálu medzi dvoma paralelnými doskami (a), narastanie za hubicou (b)

Tlak pôsobiaci na polymérnu taveninu, ktorý vynucuje jej tok v smere osi x, spôsobuje deformáciu makromolekúl nielen v smere toku, ale aj v smere osí y a z, teda kolmo na smer toku, pričom dochádza k anizotropii v mikroštruktúre polyméru, kedy sa makromolekuly orientujú v smere toku. Čím vyššia je rýchlosť toku, tým nižšie sú šmykové napätia v smere toku, z čoho vyplýva, že šmykové napätie rastie zo stredu smerom ku stenám (obr. 2.11.). Tým je možné vysvetliť tlakový spád smerom ku stene, teda kolmo na smer toku – v normálovom smere. Tlak pôsobiaci kolmo na smer toku sa nazýva normálový tlak, alebo tiež **normálové napätie**. V trojdimenzionálnom priestore XYZ možno definovať dva typy normálových napätí – napätie pôsobiace v smere osi y (τ_{yy}) a napätie pôsobiace v smere osi z (τ_{zz}). Okrem toho, orientované makromolekuly v procese ich toku majú vo svojej elastickej zložke tendenciu návratu do nedeformovaného, rovnovážneho stavu.

Výsledkom existencie týchto napätí a ich relaxácie po opustení uzavretého priestoru v ktorom tavenina tečie (hubica) ako aj tendencia makromolekúl vrátiť sa do pôvodného tvaru (tzv. tvarová pamäť) je jav, ktorý sa nazýva **narastanie za hubicou** (obr. 2.11. b).

2.2. Základné technológie spracovania polymérov

Výroba predmetov (výrobkov) z polymérnych materiálov má niektoré špecifiká, ktoré je potrebné zohľadniť pri navrhovaní jednotlivých technologických postupov. Rozmanitosť vlastností polymérov v závislosti od chemickej povahy polyméru a jeho fyzikálneho stavu vyžaduje pomerne veľkú variabilitu aj vo výrobných postupoch, v podmienkach spracovania polymérov. Polyméry možno rozdeliť z pohľadu spôsobu ich spracovania do troch základných skupín:

1. termoplasty
2. elastoméry (kaučuky)
3. reaktoplasty (predtým nazývané aj termosety)

1. Termoplasty

Termoplasty sa za bežných teplôt správajú ako tuhé telesá, ale pri zvýšených teplotách prechádzajú do formy vysoko viskózne kvapaliny (vo väčšine prípadov pseudoplastickej), ktorú je možné tvarovať a opätovným ochladením fixovať jej tvar. Tento proces je opakovateľný, to znamená, že polymér možno opätovným zahriatím uviesť do taveniny a znovu tvarovať. Typickými predstaviteľmi tejto skupiny polymérov sú polyolefíny, najmä polypropylén, polyetylén, ďalej polystyrén, PVC, polymetylmakrylát atď.

2. Elastoméry

Elastoméry vykazujú za bežných teplôt vysokú zložku elastickej deformácie, ale sú schopné tiecť pri vysokých šmykových napätiach. Po vytvorení priečných väzieb medzi makromolekulami dochádza k potlačeniu plastického toku materiálu, polymér sa stáva vysoko elastický, značne odolný voči plastickej deformácii. Vzniká materiál, všeobecne označovaný ako guma. Priečne väzby môžu mať chemický, alebo fyzikálny charakter. Pokiaľ sú priečne väzby vytvárané chemickou cestou, hovoríme o vulkanizácii (reakcia elastoméru so sírou, alebo aj inými sieťovacími činidlami, napr. peroxidy, živice). Ak sú priečne väzby zabezpečované fyzikálnou cestou, najčastejšie kryštalizáciou plastomérnych jednotiek v molekule elastoméru, hovoríme o termoplastických kaučukoch. Chemicky z vulkanizovaný kaučuk už nie je možné fyzikálnou cestou vrátiť do plastického stavu. Termoplastické kaučuky sú schopné opätovnej plastickej deformácie po zahriatí nad teplotu topenia kryštalickej fázy. Typickými predstaviteľmi elastomérov sú prírodný a rôzne typy syntetických kaučukov (SBR, BR, NBR atď.).

3. Reaktoplasty

Reaktoplasty sa správajú ako termoplasty, majú veľmi malú alebo takmer žiadnu zložku

elastickej deformácie, obyčajne sa ľahko tvarujú už za bežných teplôt, prípadne pri mierne zvýšených teplotách, pričom dochádza počas tvarovania aj k chemickej zmene štruktúry. K stabilizácii tvaru výrobku dochádza chemickou sieťovacou reakciou, ktorá môže byť vyvolaná zmiešaním dvoch medzi sebou reagujúcich zložiek, alebo len vplyvom zvýšenej teploty. Po prebehnutí chemickej reakcie dochádza k zmene chemickej štruktúry a získava sa tuhý materiál, ktorý nevykazuje prakticky žiadnu elastickú deformáciu a nie je možné uviesť ho opätovne do plastického stavu. Typickými predstaviteľmi tejto skupiny polymérov sú tuhé a kvapalné živice (epoxidové, polyesterové, fenolformaldehydové, melaminové atď.).

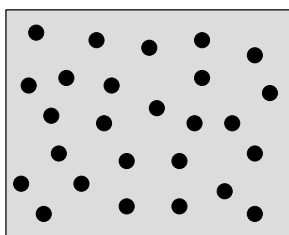
Z uvedenej stručnej charakterizácie jednotlivých typov polymérov je zrejmé, že vzhľadom na ich rozdielne vlastnosti, bude potrebné zohľadniť špecifiká v technológii ich spracovania. Okrem toho, niektoré polyméry je možné spracovávať a využívať ako „čisté“ polyméry, t. j. bez prídavku ďalších prísad (napr. PMMA), iné je potrebné upraviť pomocou rôznych prísad (stabilizátory, plniva, zmäkčovadlá, modifikátory), prípadne je výhodné spracovávať zmes dvoch alebo viacerých polymérov.

2.2.1. Miešanie polymérov

Miešanie polymérov, ktorým sa pripravujú zmesi viacerých polymérov, ako aj polymérov s nepolymérnymi prísadami (napr. plniva, zmäkčovadlá a pod.), je pomerne rozsiahla problematika technológie spracovania polymérnych materiálov a nie je v možnostiach tejto publikácie obsiahnuť ju v celej šírke. Hlbšiemu štúdiu problematiky miešania polymérov je venovaná odborná literatúra, napr. [2,4,5].

Miešanie je reprezentované dvomi základnými procesmi – **distributívnym** a **dispergatívnym** miešaním. Distributívne miešanie zabezpečuje homogénnu koncentráciu zložiek zmesi v celom jej objeme. Dispergatívne miešanie zabezpečuje v prípade miešania polyméru s časticovým plnivom jeho dispergáciu na primárne častice, prípadne agregáty, v prípade miešania dvoch nemiešateľných polymérov zabezpečuje tvorbu čo najmenších domén dispergovaného polyméru. Charakter miešacieho procesu ako aj charakter vznikajúcej zmesi závisí od toho, či sú zmiešavané polyméry úplne miešateľné, čiastočne miešateľné alebo úplne nemiešateľné. Ďalej je dôležité, či navzájom miešané polyméry sú všetko kvapaliny (roztavené polyméry), alebo či ide o kombináciu kvapaliny a tuhých častíc. V prípade úplne miešateľných kvapalín vzniká homogénna zmes bez fázového rozhrania (miešateľnosť na molekulovej úrovni).

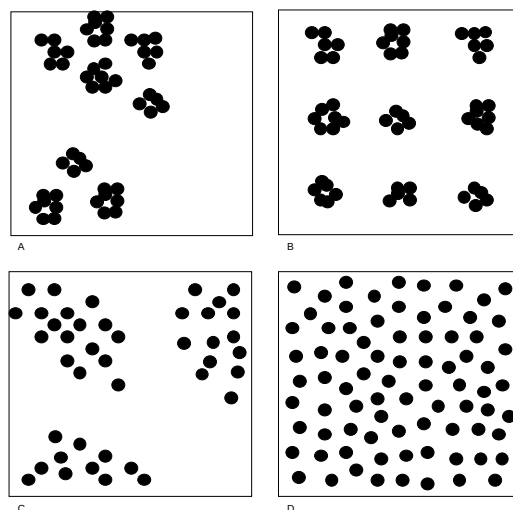
V reálnej praxi sa však najčastejšie stretávame s prípadom úplne nemiešateľných zložiek (kvapalín) a kombináciou polymér – časticové aditívum (plnivo), kedy vzniká dvoj alebo viac fázová zmes, kde je jasne rozlíšiteľné rozhranie jednotlivých fáz. Fyzikálne vlastnosti zmesi (kvalita) do značnej miery závisia od kvality rozhrania fáz, napätia na fázovom rozhraní a chemickej, resp. fyzikálnej znášanlivosti zložiek na fázovom rozhraní (najmä polarita). Okrem toho je dôležitá veľkosť domén dispergovanej fázy. Disperzný systém pozostáva z kontinuálnej fázy a dispergovanej fázy. Najčastejším prípadom takejto zmesi je zmes polyméru a plniva, ale aj zmes dvoch nemiešateľných polymérov môže tvoriť disperzný systém. Usporiadanie disperzného systému je zrejmé z obr. 2.12.



Obr. 2.12. Disperzné usporiadanie zmesi

V prípade zmiešavania dvoch polymérov, usporiadanie zmesi, t. j. ktorý z polymérov bude tvoriť spojitú fázu, a ktorý disperznú fázu, ako aj veľkosť domén, bude prioritne závisieť od pomeru viskozít oboch zmiešavaných polymérov. Všeobecne platí, že polymér s nižšou viskozitou má tendenciu tvoriť spojitú fázu a dispergovaná fáza je tvorená vyššieviskóznym polymérom. Samozrejme, že nielen viskozitné pomery vplývajú na fázové usporiadanie systému, ale aj koncentrácia zložiek, veľkosť šmykových napätí počas miešania, medzifázové napätie, orientácia systému v dôsledku smeru pôsobenia síl počas miešania atď. V prípade blízkych hodnôt viskozity zmiešavaných polymérov, malého rozdielu v polarite, resp. pri vhodnom koncentračnom pomere môže dochádzať k tvorbe zmesi polymérov s dvomi spojitými fázami – vznikajú tzv. polymérne vzájomne sa prenikajúce siete.

Pri príprave zmesi polyméru s časticovým plnivom je dôležité dosiahnuť homogenitu zamiešania plniva v polyméri a čo najlepšiu dispergáciu častíc plniva. Čím menšie sú častice plniva, tým lepšie vlastnosti výslednej zmesi sa dosahujú, avšak veľmi jemné plnivá majú tendenciu vytvárať pevné, ťažko dispergovateľné agregáty, resp. aglomeráty. Na dosiahnutie dobrej dispergácie plniva v polymérnej matrici sú potrebné silné šmykové polia počas miešania. Dobrou homogenitou zamiešania a dispergácie prísad sa dosahujú dobré mechanické vlastnosti. Na obr. 2.13. je znázornená distribúcia plniva v zmesi v závislosti od kvality oboch zložiek procesu miešania.



Obr. 2.13. Schematické znázornenie distribúcie plniva pri: A – zlej homogenite a zlej dispergácii, B – dobrej homogenite a zlej dispergácii C – zlej homogenite a dobrej dispergácii D – dobrej homogenite a dobrej dispergácii

Sú dva postupy prípravy zmesí:

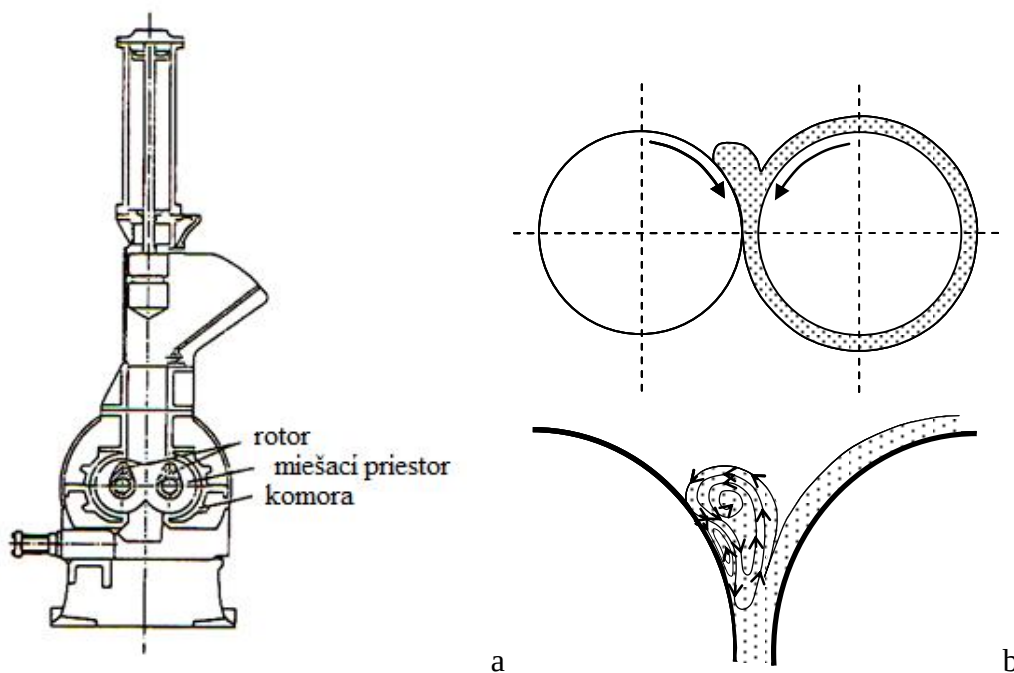
- diskontinuálne (vsádzkové) miešanie
- kontinuálne miešanie.

2.2.1.1. Diskontinuálne miešanie

Diskontinuálne miešanie je typické najmä pre prípravu kaučukových (elastomérnych) zmesí. Používajú sa rôzne typy hnetáčov (uzatvorené hnetacie stroje) ale zmesi možno pripravovať aj na dvojvalcoch. Kontinuálne miešacie zariadenia sú typické pre prípravu zmesí termoplastov. Využívajú sa najmä dvojzávitkové vytlačovacie stroje, v prípade menej náročných miešacích postupov možno využiť aj jednozávitkové vytlačovacie stroje, ktoré majú však nižšiu hnetáciu a miešaciu účinnosť. Tiež je možná kombinácia dvojzávitovky,

respektíve jednozávitovky s hnetacou komorou.

Jednoduchá schéma hnetiča na prípravu kaučukových zmesí a tiež schéma miešania na dvojvalci je na obr. 2.14. Technologické linky na prípravu kaučukových zmesí pozostávajú z hnetiča, za ktorým nasleduje dvojvalec. Zamiešaná zmes sa vypúšťa na chladený dvojvalec, na ktorom dostáva podobu pásov a zároveň sa ochladí. Hnetiče môžu mať rôzne geometrické usporiadanie hnetadiel s otvorenou alebo uzatvorenou komorou. Okrem toho uloženie rotorov v miešacej komore môže byť bez vzájomného prekryvu (tangenciálne hnetiče), alebo so vzájomným prekryvom rotorov.



2.14. Schéma uzatvoreného hnetiča (a) a miešania na dvojvalci (b)

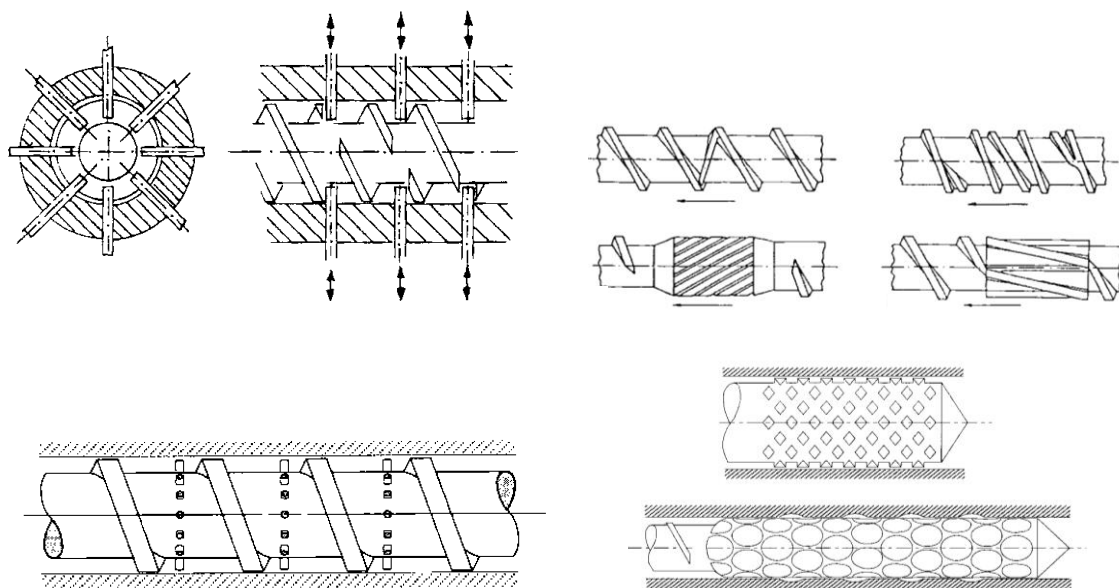
2.2.1.2. Kontinuálne miešanie

Na kontinuálne miešanie polymérov sa v moderných technologických linkách využívajú dvojzávitkové miešacie zariadenia. Termoplasty sa takmer výlučne pripravujú na dvojzávitkových zariadeniach, menej náročné miešania na jednozávitkových zariadeniach so zaradenými hnetacími a miešacími elementmi. Pre kaučuky sú závitovky ako zariadenia pre prípravu zmesí nevýhodné. Podrobnejšie sa budeme venovať závitovke v kapitole venovanej technológii vytlačovania. V tejto kapitole len spomenieme niektoré základné typy jednozávitoviek a dvojzávitoviek určených na prípravu zmesí termoplastov.

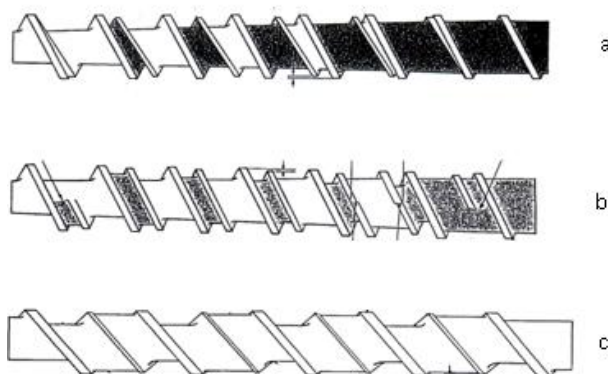
Jednozávitkové zariadenia určené na prípravu zmesí

Na zvýšenie účinnosti miešania taveniny polyméru v jednozávitkovom stroji je potrebné do geometrie zariadenia zaradiť miešacie elementy. Sú to obyčajne rôzne výčnelky na jadre závitovky alebo na puzdre zariadenia, ktoré narúšajú plynulý tok materiálu pozdĺž závitovky a spôsobujú tak premiešavanie hmoty polyméru (obr. 2.15).

Okrem toho sa konštruujú špeciálne jednozávitovky so zvýšenou miešacou účinnosťou, pričom geometria zariadenia musí zabezpečiť dostatočné šmykové sily pre dosiahnutie dostatočnej dispergačnej účinnosti, ale takisto musí zabezpečiť dostatočné distribučné premiešavanie materiálu. Ako príklad takýchto zariadení možno uviesť tzv. bariérové závitovky a závitovky s premenlivým priemerom jadra (obr. 2.16).

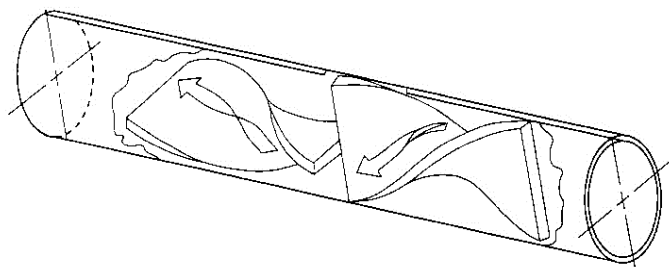


2.15. Príklad miešacích elementov na jednozávitovke [5,6]



2.16. Bariérové závitovky (a,b) a závitovka s premenlivým priemerom jadra (c) [5]

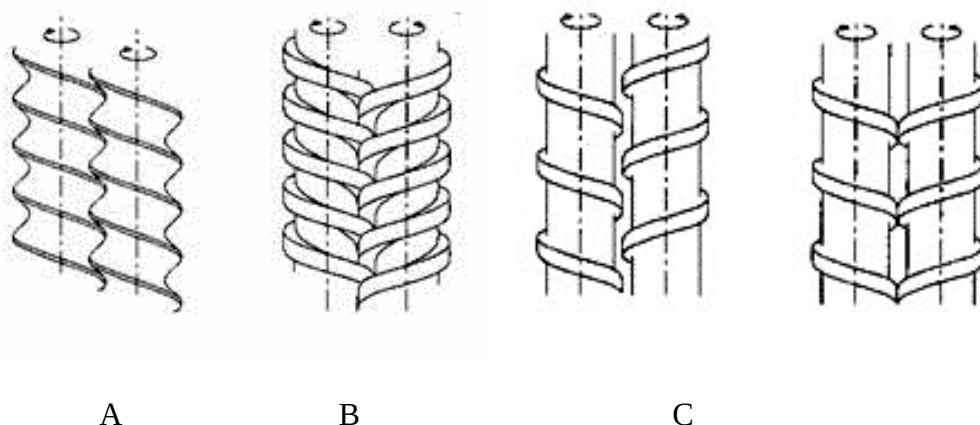
Špeciálnym prípadom miešacích zariadení je statický mixér. Princíp miešania v statickom mixéri je v pretláčaní taveniny cez staticky uložené miešacie elementy, ktoré zabezpečujú svojou geometriou zmeny smeru toku taveniny. Princíp miešania v statickom mixéri je zrejmý z obr. 2.17.



Obr. 2.17. Príklad statického mixéra [4]

Dvojzávitovkové zariadenia určené na prípravu zmesí

Dvojzávitovkové vytlačacie stroje majú v puzdre dve závitovky, ktoré môžu byť uložené tak, že ich závit sa vzájomne prekrývajú, alebo sú uložené bez vzájomného prekryvu. Na prípravu zmesí sa využívajú len dvojzávitovky so vzájomným prekryvom závitov. Smer rotácie závitoviek môže byť súhlasný, alebo protichodný (obr. 2.18), čím sa zvyšuje vysoká variabilnosť týchto zariadení a tým aj možnosť výberu vhodnej geometrie strojného zariadenia pre danú aplikáciu. Moderné dvojzávitovky sú konštruované segmentálne, t. j. jednotlivé elementy (závit) je možné na jadre vymieňať, resp. inak usporiadať.



Obr. 2.18. Dvojzávitovky A – vzájomne sa prekrývajúce so súhlasným smerom otáčania, B – vzájomne sa prekrývajúce s protichodným smerom otáčania, C,D – bez vzájomného prekryvu s protichodným smerom otáčania [4]

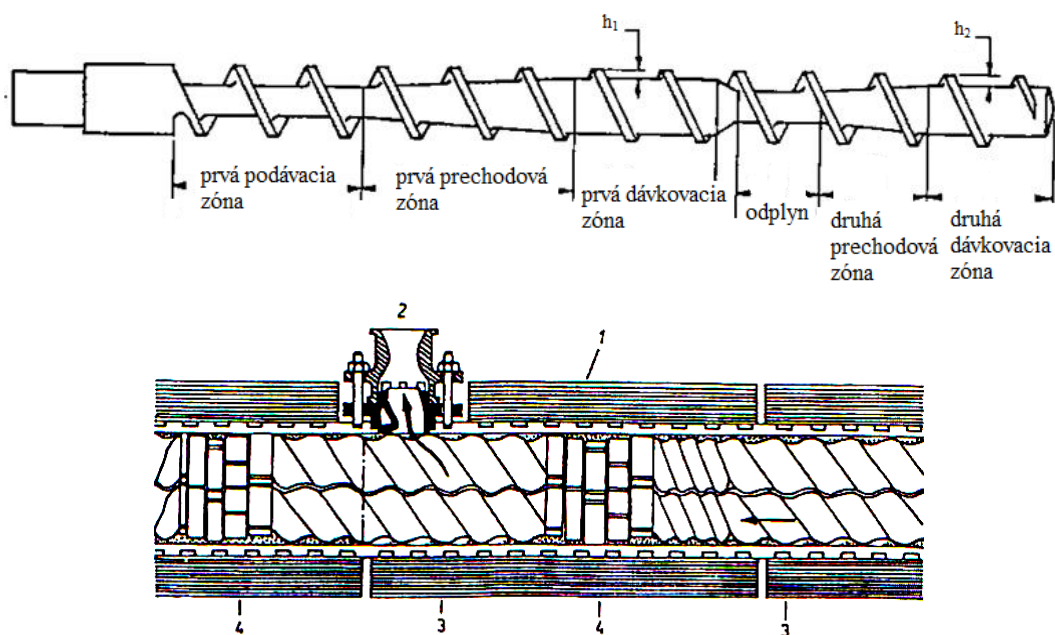
Vysoká variabilita moderných dvojzávitoviek umožňuje zaraďovať do zostáv vysoko účinné hnetacie segmenty, ktoré sú schopné vyvinúť vysoké šmykové napätia potrebné na dobrú dispergáciu zložiek zmesi. Najvyššiu dispergačnú účinnosť majú súhlasne sa otáčajúce, vzájomne sa prekrývajúce závitovky. Na obr. 2.19. je zobrazených niekoľko základných tvarových riešení segmentov dvojzávitovky, ktoré umožňujú ich vzájomnou kombináciou vytvoriť geometriu strojného zariadenia presne podľa špecifik miešacieho procesu pre danú, konkrétnu zmes.

K špeciálnym prípadom prípravy zmesí patria zmesi, ktorých komponenty môžu obsahovať prchavé zložky, alebo počas miešania môže v dôsledku chemických reakcií (reaktívne spracovanie polymérov) dochádzať k uvoľňovaniu prchavých látok. S výnimkou prípravy napeňovaných materiálov je vývoj prchavých látok nežiaduci, lebo spôsobuje vznik bublín. Najčastejšie ide o prítomnosť vlhkosti v niektorých polyméroch (napr. polyamidy, polyvinylalkoholy, škrob). Na ich spracovanie sa využívajú závitovky (jednozáchvitovky aj dvojzávitovky) s odplyňovacou zónou. Je to časť závitovky, ktorá je geometricky riešená tak, aby dochádzalo v danom mieste závitovky k poklesu tlaku taveniny, pričom v puzdre závitovky je otvor, ktorým môžu plynné látky unikať. Odplyňovanie môže byť atmosferické, alebo ak je to potrebné, môže prebiehať za zníženého tlaku, čo je v praxi využívané častejšie. Odplyňovacia zóna býva spravidla umiestňovaná pred koncom závitovky. Príklad závitoviek s odplyňovacou zónou je uvedený na obr. 2.20.



Obr. 2.19. Základné tvarové riešenia segmentov modulárnych dvojzávitoviek [7]

Dvojzávitovky môžu byť vybavené zariadením dávkujúcim zložky zmesi priamo do taveniny polyméru, čo umožňuje pridávať zložky zmesi v rôznych štádiách miešania. Obyčajne sa takto dávkujú kvapalné aditíva, prípadne reaktanty (modifikátory), ktoré nie je možné dávkovať priamo do násypky zariadenia. Dávkovacie sú riešené ako prídavné závitovky ústiace z boku priamo do puzdra zariadenia, prípadne ako vstrekovalce kvapalín.



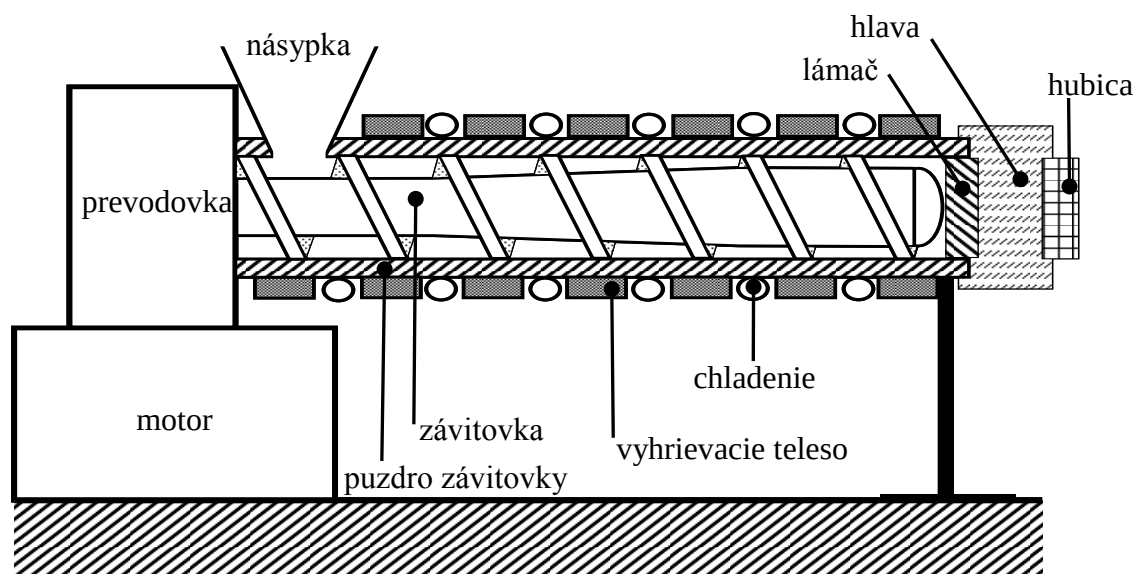
Obr. 2.20. Príklad závitoviek s odplyňovacou zónou [4, 6]

2.2.2. Vytlačanie

Vytlačanie je jednou z najvýznamnejších výrobných technológií na spracovanie termoplastov a elastomérnych zmesí (gumy) na finálne produkty (napr. hadice, rúry, tesnenia, rôzne profile, dosky, fólie, oplášťovanie vodičov – výroba káblov a pod.), ale aj na prípravu polotovarov zložitejších výrobkov (typickým príkladom je výroba pneumatík, plastových okien a pod.). Základom technológie vytlačania je vytlačací stroj, ktorý zabezpečuje plastifikáciu polyméru, resp. polymérnej zmesi a jej dopravu na hlavu zariadenia, ktorá je zakončená hubicou. Plastifikovaný materiál je pod tlakom pretláčaný cez hubicu, ktorá má otvor s takým profilom, aby zmes dostala želaný tvar výrobku. Hlavné časti vytlačacieho stroja sú:

- závitovka
- puzdro závitovky
- pohonná jednotka (motor, prevodovka, regulátor otáčok)
- hlava, hubica
- temperačná jednotka (vyhrievanie, chladenie)

Vytlačacie stroje sú podľa počtu závitoviek uložených v puzdre jedno, alebo viaczávitovkové. Jednozávitovkové vytlačacie zariadenia sa používajú hlavne na výrobu profilov, či už finálnych výrobkov, alebo polotovarov. Z viaczávitovkových zariadení sa najčastejšie používajú dvojjávitovkové vytlačacie stroje, avšak tieto v prevažnej miere slúžia ako miešacie zariadenia, ako už bolo spomenuté v kapitole venovanej miešaniu. Schéma jednozávitovkového vytlačacieho stroja je znázornená na obr. 2.21.



Obr. 2.21. Schéma jednozávitovkového vytlačacieho stroja

Základné parametre vytlačacieho zariadenia, ktoré významne ovplyvňujú proces spracovania, sú:

- pomer dĺžky a priemeru závitovky (L/D)
- stúpanie závitov
- hĺbka závitov
- kompresný pomer (pomer objemu jedného závitu na konci závitovky k objemu jedného závitu pod násypkou)
- tvar jadra závitovky (rovné jadro, jadro s plynulým stúpaním, jadro s viacstupňovým stúpaním)

- typ závitů (jednočinný, viacčinný, plynulý, prerušovaný)
- prítomnosť homogenizačných elementov na jadre (výstupky – kolíky a pod.)
- otáčky závitovky.

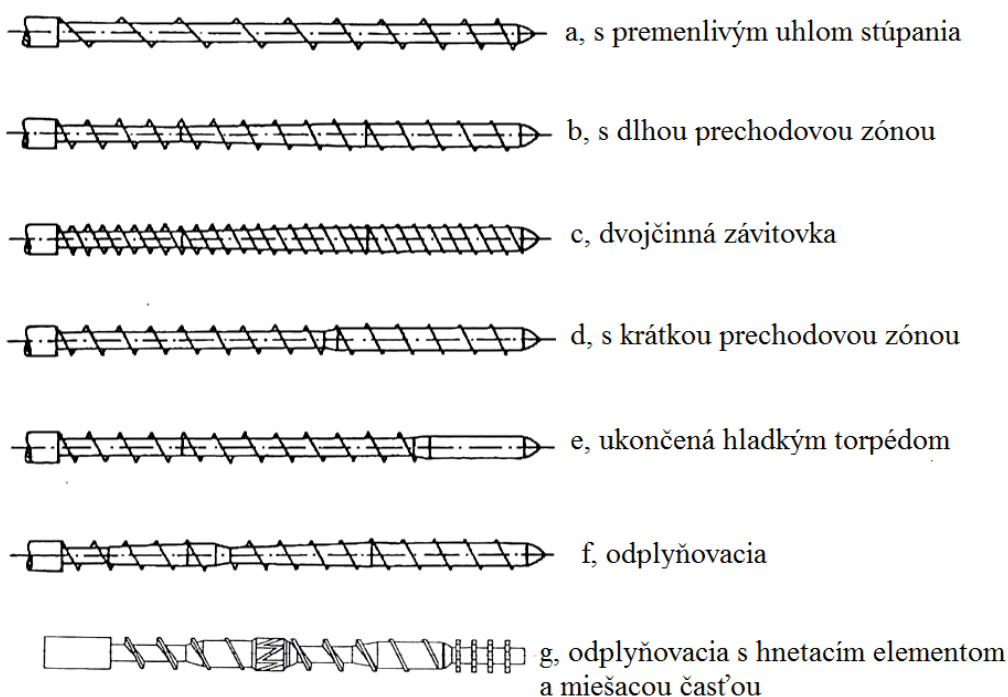
Príklady geometrie závitoviek používaných v technológii vytlačania sú uvedené na obr. 2.22. a 2.23., ale aj v kapitole venovanej miešaniu polymérnych zmesí. Podrobnejší popis geometrie závitoviek, ako aj rôzne aspekty vplyvu geometrie na spracovateľský proces je diskutovaný v príslušnej literatúre, napr. [5, 6].

Proces vytlačania je založený na postupnej premene tuhého polymérneho materiálu na plastickú hmotu, ktorá je následne tvarovaná hubicou do želaného tvaru. Závitovku možno rozdeliť na tri zóny.

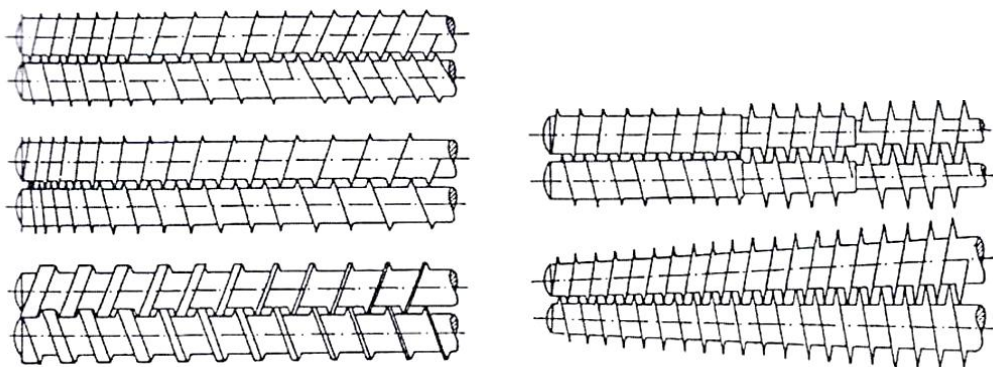
Vstupná zóna, ktorá je bezprostredne pod násypkou a je plnená tuhým polymérnym materiálom (granulát, prášok). Táto časť býva chladená, aby nedochádzalo k obmedzeniu dávkovania materiálu.

Prechodová zóna, alebo zóna tavenia, v ktorej dochádza k postupnému taveniu polymérneho materiálu a jeho premene na viskóznu kvapalinu. Teplo na roztavenie polyméru možno privádzať zvonka (výhrevné telesá), alebo teplo vzniká premenou mechanickej energie, privádzanej prostredníctvom rotácie závitovky. V prvom prípade ide o izotermický proces vytlačania, v druhom prípade hovoríme o adiabatickom procese vytlačania. V reálnych podmienkach je teplo dodávané zvonku a takisto časť tepla vzniká premenou mechanickej energie, hovoríme vtedy o polytrópnom režime vytlačania. V niektorých prípadoch spracovania polymérnej zmesi vytláčaním môže dochádzať k superadiabatickému režimu vytlačania, kedy teplo vznikajúce premenou mechanickej energie postačuje na roztavenie polyméru aj na straty sálaním z povrchu zariadenia.

Typy závitoviek



Obr. 2.22. Príklad geometrie závitoviek jednozávitových vytlačacích strojov pre technológiu vytlačania



Obr. 2.23. Príklad geometrie závitoviek dvojzávitkových vytlačacích strojov pre technológiu vytlačania

Výstupná zóna, alebo dávkovacia zóna, je posledná, koncová časť závitovky, ktorá má za úlohu dopraviť pod dostatočným tlakom roztavený materiál na hlavu vytlačovacieho stroja.

Na vytlačovanie termoplastov jednozávitkovými vytlačacími strojmi sa používajú najčastejšie závitovky s dĺžkou 25 -30 D a s kompresným pomerom 1:1,5 až 1:4,5, pričom polyméry s úzkym intervalom teplôt topenia sa obvyčajne spracovávajú na závitovkách s vyšším kompresným pomerom. Pri voľbe geometrie závitovky je potrebné brať ohľad na vlastnosti materiálu, ktorý sa spracováva. Treba zvážiť najmä teplotu topenia a teplotu degradácie polyméru. Čím je rozdiel týchto teplôt menší, tým viac treba dbať na presný teplotný režim závitovky a vyvarovať sa dlhých úsekov závitovky s vysokým šmykovým namáhaním, kedy môže dochádzať k prehrievaniu materiálu. Na presnejšiu reguláciu teploty je možné vybaviť puzdro závitovky vonkajším chladiacim okruhom. Je potrebné zohľadniť reologické vlastnosti materiálu, závislosť viskozity polyméru od teploty, a to najmä z pohľadu homogenizácie materiálu v závitovke, ako aj z pohľadu stability tlaku na hlave a tvaru vytlačovaného profilu. Závitovky s vyššími kompresnými pomermi, ako aj s miešacími a/alebo hnetacími prvkami sa používajú pri vytlačovaní mechanických zmesí, kde sa vyžaduje okrem roztavenia polyméru aj jeho homogenizácia. Najčastejšie sa takto pridávajú pigmenty vo forme granulátu s vysokou koncentráciou farbiva. Granulát polyméru a granulát koncentráту sa mechanicky premiešajú a spoločne sa dávkujú do vytlačovacieho zariadenia, v ktorom dochádza k finálnemu rozmiešaniu farbiva do celej hmoty vytláčaného materiálu.

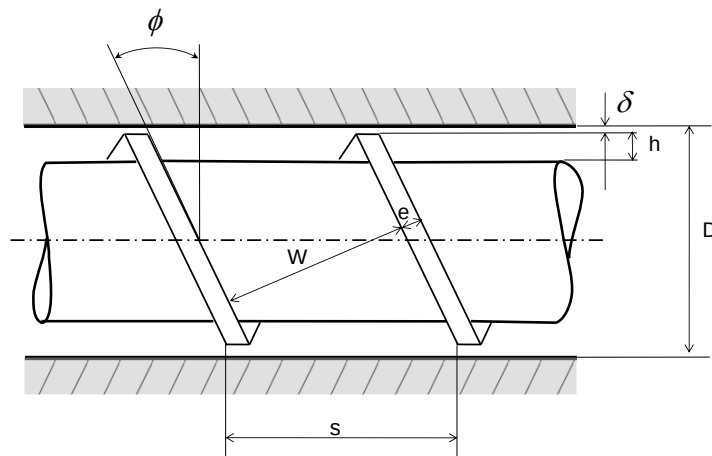
Na rozdiel od plastov, závitovky pre gumárske zmesi majú jednoduchšiu geometriu, pretože sú plnené už zhomogenizovanou zmesou vo forme pásov a nie je v takej miere potrebná dodatočná homogenizácia, avšak aj pre vytlačovanie gumárskych zmesí možno použiť závitovky s homogenizačným účinkom. V princípe možno plniť vytlačací stroj teplou (teplé vytlačanie), alebo studenou (studené vytlačanie) gumárskou zmesou. Pomer L/D pre stroje plnené predhriatou zmesou sa pohybuje od 4 do 6, pre stroje na plnenie studenou zmesou 10 až 18. Pri teplom vytlačovaní sa stroje plnia zmesou predhriatou na teplotu 60 -100°C. Funkciou vytlačacieho stroja je len dopraviť zmes na hlavu s hubicou, kde sa zmes vytvaruje. Tento proces je veľmi citlivý na zmenu teploty vstupnej suroviny, čo sa okamžite prejaví na kvalite produkcie. Preto je výhodnejšie studené vytlačanie, pri ktorom sa do zariadenia plní studená zmes. V tomto prípade vytlačací stroj zabezpečuje ohrev, plastifikáciu zmesi a jej dopravu na hlavu zariadenia.

Vychádzajúc zo základných geometrických parametrov závitovky, ktoré sú zobrazené na obr. 2.24. možno odvodiť základnú rovnicu závitovky:

$$Q = \left[\frac{\pi^2 \cdot D^2 \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot h \left(1 - \frac{e}{s} \right)}{2} \right] \cdot n - \left[\frac{\pi \cdot D \cdot h^3}{12} \left(1 - \frac{e}{s} \right) \cdot \sin \alpha \right] \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial l} \quad (2.32)$$

$$Q = \alpha \cdot n - \frac{\beta}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L}$$

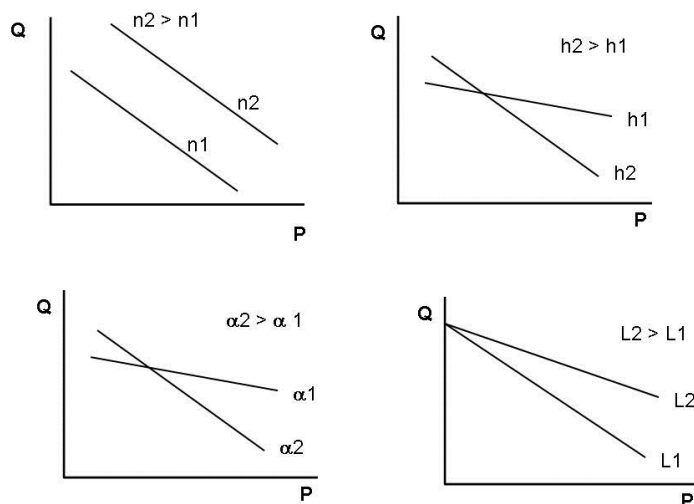
kde Q – celkový dopravovaný objem materiálu závitovkou za jednotku času, n – počet otáčok, závitovky za jednotku času, ΔP – tlakový spád v smere osi závitovky, η – viskozita polyméru, h – hĺbka profilu závitovky, α – uhol stúpania, e – šírka plochy závitu, s – stúpanie závitu, L – dĺžka závitovky a D – priemer závitovky.



Obr. 2.24. Základné geometrické parametre závitovky: e – šírka plochy závitu (vodiaca plocha), h – hĺbka profilu závitovky, ϕ – uhol stúpania, s – stúpanie závitu, D – priemer závitovky, δ – šírka medzery medzi závitovkou a puzdrom, W – šírka kanála medzi dvoma závitmi

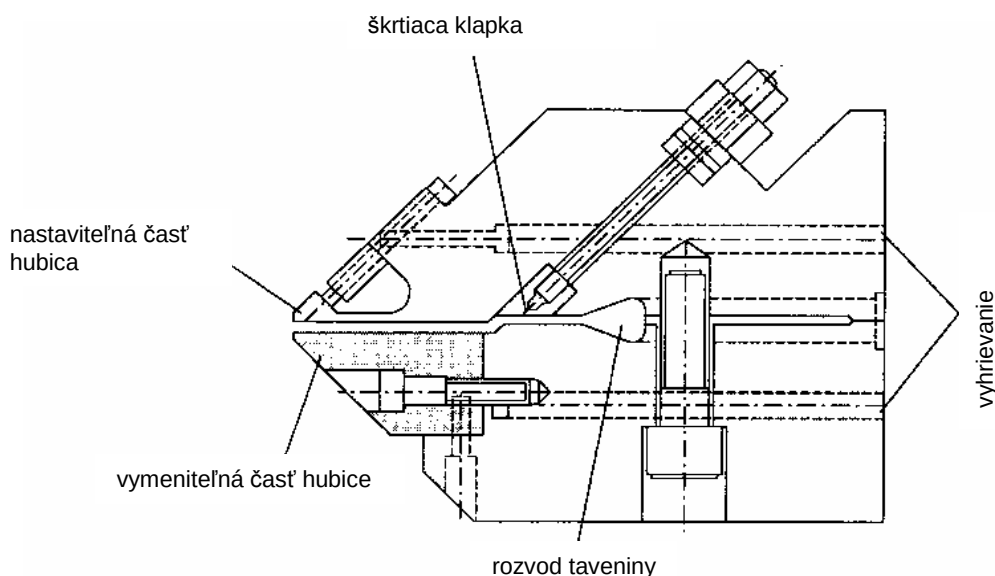
Rovnica (2.32) reprezentuje charakteristiku závitovky v tvare závislostí $Q = f(P)$. Vplyv zmeny konštrukčných prvkov a otáčok závitovky na výkon je zrejmy z obr. 2.25.

Z toho vyplýva, že maximálny výkon závitovky sa dosahuje pri nulovom tlakovom spáde, čo predstavuje závitovku s otvoreným výtokom. Naopak, nulový výkon reprezentuje závitovka s uzavretým výtokom, čo je vlastne havarijný stav. Veľkosť tlakového spádu pri konštantných geometrických parametroch a otáčkach závitovky závisí teda od plochy prierezu otvoru hubice. Pokiaľ sa predpokladá, že na danom zariadení sa bude meniť sortiment výroby, čo predstavuje aplikáciu hubíc s rôznym prierezom, je vhodné voliť radšej závitovky s menšou hĺbkou závitu, s menším stúpaním a s väčšou dĺžkou, ktorých výkon je menej citlivý na zmenu tlakového spádu.



Obr. 2.25. Vplyv konštrukčných premenných závitovky a počtu otáčok n na výkon závitovky Q . n – počet otáčok závitovky za minútu, h – hĺbka závit, α – uhol záberu, L – dĺžka závitovky

Profil, vznikajúci za hubicou sa kontinuálne odťahuje a ďalej upravuje v závislosti od príslušnej technológie. Pri výrobe vytlačovaných profilov a rúr je potrebné ihneď za hubicou stabilizovať výsledný tvar ochladením taveniny. Aby nedošlo počas chladenia k zmene rozmerov vytlačaného profilu, umiestňujú sa za hubicu tzv. kalibre, v ktorých sa profil ochladí na takú teplotu, aby voľne odťahovaný profil bol stabilný a ďalej sa ochladí na teplotu okolia. Kalibre majú tvar hubice, pričom kalibrácia môže byť dosahovaná pretlakom, alebo podtlakom. Chladenie zabezpečuje chladiaca voda, v špeciálnych prípadoch sa používa na chladenie vzduch (napríklad granulácia na hlave pri výrobe granulátu z PVC, alebo chladenie vodorozpustných polymérov). V prípade vytlačovania kaučukových zmesí môže byť vytlačovaný profil vedený priamo na vulkanizáciu.

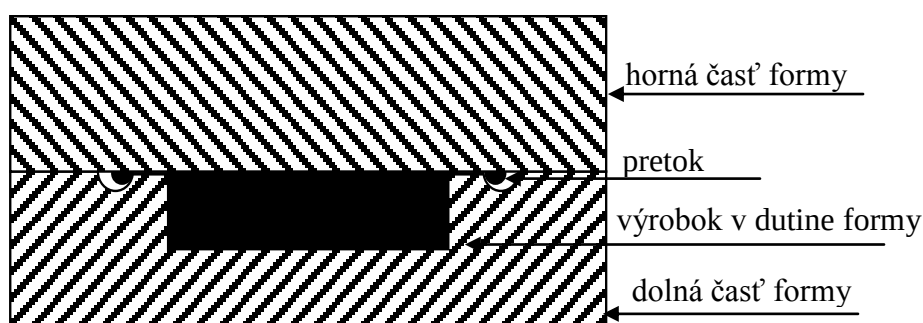


Obr. 2.26. Konštrukcia hlavy s plochou hubicou na vytlačovanie plochých fólií

2.2.3. Lisovanie a pretláčanie

Lisovanie z pohľadu technologických nárokov patrí medzi najjednoduchšie a ekonomicky najmenej náročné technológie spracovania polymérnych materiálov. Princíp lisovania spočíva vo formovaní roztaveného polyméru v dutine lisovacej formy s následným fixovaním tvaru výrobku. Tvarová fixácia závisí od toho, aký typ polyméru sa spracováva. Termoplasty sa pred vybratím z formy musia ochladiť, v prípade rektoplastov a gumárskych zmesí musí prebehnúť chemická reakcia – sieťovanie, vulkanizácia.

Lisovanie prebieha v lisoch, čo sú zariadenia, ktoré zabezpečujú teplotu formy lisu a v nej uloženého materiálu (spravidla vyhrievanie) a zároveň vyvíjajú tlak potrebný na vynútenie toku materiálu, aby došlo k dokonalému vyplneniu dutiny formy do tvaru finálneho výrobku. Prebytok materiálu je počas tvarovania vplyvom lisovacieho tlaku vytláčaný do pretokových kanálikov, ktoré sú riešené tak, aby sa po ukončení lisovacieho cyklu pretoky ľahko odstraňovali. Schematicky je lisovacia forma znázornená na obr. 2.27.



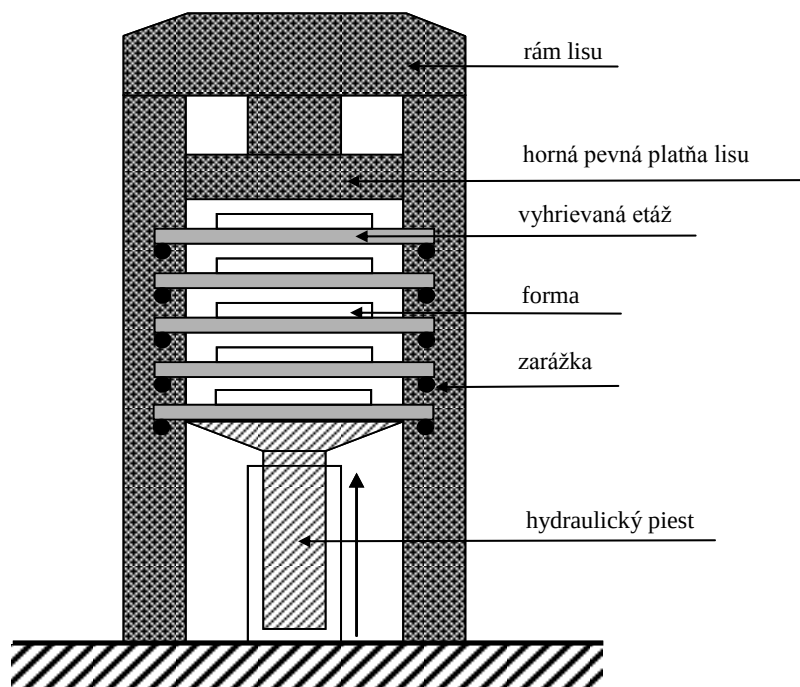
Obr. 2.27. Schéma jednoduchšej formy na lisovanie – priečny rez uzatvorenej naplnenej formy

Formy na lisovanie technickej gumy a termoplastov sú kovové a v prevádzkových lisoch bývajú pevne prichytené k doskám lisu. Mnohokrát sa najmä rektoplast, ale aj niektoré gumárske zmesi vyznačujú veľmi dobrou adhéziou ku kovom, čo býva zámerne dosahované skladbou gumárenskej receptúry, napríklad pri pogumovaní kovových súčastí strojov, v prípade zalisovania ventilov, resp. iných kovových dielcov (silenbloky) a pod. Preto je potrebné povrch formy ošetriť separačným prostriedkom, ktorý zabezpečí ľahké vybratie výrobku z formy po ukončení lisovacieho cyklu. Ako separačné prostriedky sa používajú mydlá, parafíny, silikónové oleje, obyčajne vo forme emulzií. Okrem separácie foriem je potrebné ich pravidelné čistenie od nánosov. Najčastejšie sa čistenie foriem robí opieskovaním.

Z hľadiska konštrukčného riešenia môžu byť lisy riešené buď ako hornotlakové alebo dolnotlakové a z hľadiska spôsobu generovania tlaku mechanické, alebo hydraulické. Pri hornotlakových lisoch je spodná doska lisu pevná a horná pohyblivá, pri dolnotlakových lisoch to je naopak. Obe dosky lisu sú vyhrievané elektricky, alebo teplotnosným médiom (napr. parou). Lisy na lisovanie gumy sú prevažne dolnotlakové s viacerými etážami, aby sa zvýšila početnosť výliskov v jednom lisovacom cykle. Schéma dolnotlakového etážového lisu je na obr. 2.28. Lisovací cyklus pozostáva z nasledujúcich operácií:

- otvorenie formy
- naplnenie formy lisovacou hmotou
- zatvorenie formy
- odplynenie
- chladenie (termoplasty) alebo vulkanizácia (guma), vytvrdzovanie (rektoplast) za konštantnej teploty pod tlakom
- otvorenie formy

- g) vybratie výlisku
- h) vyčistenie dutiny formy



Obr. 2.28. Schéma 5-etážového dolnotlakového hydraulického lisu

V prípade, že je potrebné do výrobku vložiť súčasť, ktorá sa zalisováva, táto sa vkladá do formy pred krokom b). Jednoduché lisu vyžadujú pre každý krok zásah obsluhy lisu, avšak v súčasnej dobe sa využívajú v prevádzkových podmienkach poloautomatické a v niektorých prípadoch aj plnoautomatické lisovacie jednotky. Lisovacie poloautomaty vyžadujú od obsluhy len dávkovanie lisovacej hmoty a odobratie hotového výlisku.

Špeciálnym typom lisu sú membránové lisu, ktoré sa využívajú na lisovanie predvarovaných, spravidla vystužených výrobkov, kde nie sú potrebné vysoké tlaky. V takomto prípade je jedna stena lisu nahradená membránou z gumy alebo plastovej fólie. Lisovacia sila je vyvíjaná pretlakom vzduchu, alebo vákuom. Typickým príkladom využitia membránového lisu v gumárenskej technológii je vulkanizačný lis pre autoplášte.

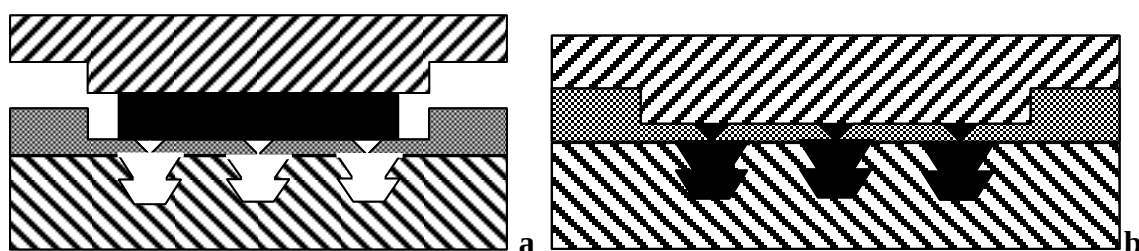
Lisovanie nie je veľmi efektívna technológia z pohľadu lisovacej doby, avšak je to veľmi často využívaná technológia pre jej relatívnu jednoduchosť. Pre malú produkciu sú hlavnou výhodou relatívne nízke náklady na výrobu formy (v porovnaní napr. s formami navstrekovanie), je ľahko adaptovateľná pre väčšinu hydraulických lisov. Pre hromadnú výrobu malých výliskov je možná jednoduchá konštrukcia viacnásobných foriem, čo značne zvyšuje produktivitu lisovacieho cyklu. Nevýhodou je skutočnosť, že lisovaním nie je možné vyrobiť výrobky zložitého tvaru. Lisovanie ako technológia spracovania polymérov do značnej miery ustúpila najmä v oblasti spracovania termoplastov technológii vstrekovania.

Pretláčanie je svojím technologickým usporiadaním a charakteristikami procesu veľmi blízke lisovaniu. Rozdiel medzi lisovaním a pretláčaním spočíva v konštrukcii formy a z toho vyplývajúceho rozdielneho dávkovania zmesi do dutiny formy. Materiál je dávkovaný do pomocnej tlakovej komory, ktorá je oddelená od dutiny formy. Zatvorením lisu sa vyvíja piestom tlak na zmes, ktorá je následne pretláčaná cez dýzy do dutiny formy. Tlak potrebný na vyplnenie dutiny formy je nižší, čo umožňuje používať aj vertikálne otvárateľné formy

a tým aj výrobu tvarovo zložitejších výrobkov. Schematicky je princíp pretláčania znázornený na obr. 2.29. a,b.

Zmes sa pred jej pretlačením zahreje od stien dutiny zásobníka a od piestu, avšak značné teplo vzniká aj pri pretláčaní zmesi cez dýzy, ktoré majú priemer od 1 do 3 mm. V dôsledku vysokého šmykového namáhania pri prechode zmesi cez zúžený prierez dýzy dochádza okrem zahriatia zmesi k značnému poklesu jej viskozity nielen vplyvom zvýšenia teploty, ale aj vplyvom vysokých šmykových rýchlostí. Výrazné zníženie viskozity zmesi počas jej pretláčania do formy zabezpečí jej lepšie zatečenie aj do tvarovo členitej dutiny formy. V porovnaní s lisovaním má technológia pretláčania nasledujúce výhody:

- v prípade kaučukových zmesí sa skracuje čas na vulkanizáciu (cca o 25-40 %)
- znižuje sa veľkosť pretokov
- dosahuje sa lepšia rozmerová stabilita výliskov
- efektívnejšie plnenie viacnásobných foriem



Obr. 2.29. Forma na technológiu pretláčania pred uzatvorením (a) a forma pre technológiu pretláčania po uzatvorení (b)

Nevýhodou tejto technológie v porovnaní s lisovaním sú mierne zvýšené náklady na konštrukciu formy a potreba adaptácie lisu. Pretláčanie bolo mnoho rokov považované za najvhodnejšiu technológiu pre stredne a vysokokapacitné produkčné linky, ale na konci 20-teho storočia bola postupne táto technológia nahrádzaná vstrekováním.

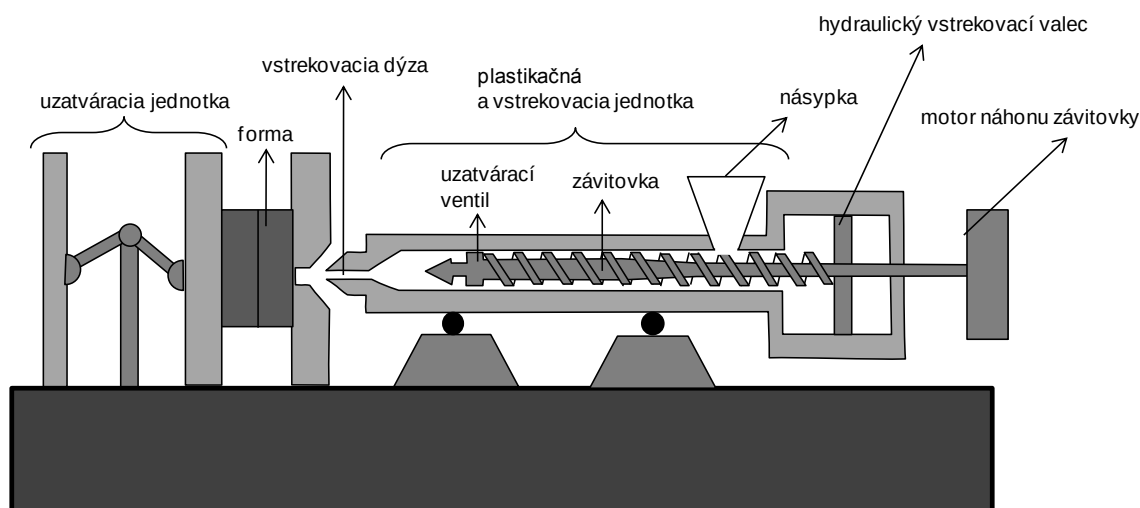
2.2.4. Vstrekovanie

Vstrekovanie ako technológia spracovania polymérnych materiálov bola pôvodne vyvinutá pre termoplasty. V súčasnosti sa vstrekováním vo svete spracováva viac ako tretina termoplastov a viac ako polovica všetkých polymérov. Vstrekovací stroj sa skladá z troch základných častí – plastikačná jednotka, uzatváracia jednotka a forma.

Princíp vstrekovania termoplastov spočíva v ich plastikácii, t. j. uvedenia polyméru do stavu viskóznej kvapaliny (taveniny) a jej následného vstreknutia do chladenej uzatvorenej dutiny formy. Princíp tvarovania hmoty je totožný s lisovaním s tým rozdielom, že tavenie polyméru neprebieha priamo vo forme a rýchlosť toku polyméru pri zatekaní do dutiny formy je podstatne vyššia ako pri lisovaní, alebo pretláčaní. S tým súvisí podstatne nižšia viskozita pseudoplastickej taveniny polyméru počas vstrekovania, čo zabezpečuje lepšie zatečenie polyméru do komplikovanejších tvarov formy. Vstrekováním je preto možné vyrábať tvarovo zložité výrobky s oveľa vyššou presnosťou. Vzhľadom na oddelenú plastikáciu od tvarovania a chladenia, ako aj vzhľadom na vysoké rýchlosti zatekania polyméru do formy sa výrazne skracuje doba jedného výrobného cyklu a tým stúpa produktivita výroby. Plastikačná a vstrekovacia jednotka môže byť piestová, alebo závitovková, pričom v súčasnosti sa konštruujú vstrekovacie stroje takmer výlučne so závitovkovou plastikačnou jednotkou. Schematicky je vstrekovací stroj zobrazený na obr. 2.30. Napriek tomu, že technológia vstrekovania bola vyvinutá pre termoplasty, využíva sa aj na spracovanie reaktoplastov a kaučukových zmesí.

Vstrekovací cyklus pozostáva z nasledujúcich častí:

1. uzatvorenie formy
2. prisunutie vstrekovacej jednotky k forme
3. nástrek (plnenie formy)
4. dotlak
5. odsunutie vstrekovacej jednotky od formy
6. plastifikácia materiálu
7. otvorenie formy a vyhodenie výlisku



Obr. 2.30. Schéma vstrekovacieho stroja

Forma vstrekovacieho stroja je počas celého cyklu chladená, resp. temperovaná na požadovanú teplotu podľa toho, aký typ polyméru sa spracováva. Vstrekovacie stroje sa klasifikujú v zmysle medzinárodnej klasifikácie nasledujúco:

výrobca, T/P, kde T je uzatváracia sila v tonách a P je parameter pre ktorý platí:

$$P = \frac{v_{\max} p_{\max}}{1000} \quad (2.33)$$

kde $v_{\max}$ je maximálny objem, ktorý možno nastreknúť a $p_{\max}$ je maximálny vstrekovací tlak. Podmienky vstrekovania závisia predovšetkým od typu spracovávaného polyméru.

Vstrekovanie termoplastov

Pre tieto polyméry postačuje ich vyhriatie nad teplotu T_m (teplota topenia), čím sa získa stredne viskózný materiál, ktorý sa následne vstrekne cez vtokový systém do dutiny formy, ktorú pomerne rýchlo a dobre vyplní. Následným ochladením pod T_m v dutine formy sa stáva materiál opäť tuhým a hotový výrobok sa z formy vyberie. Táto technológia v prípade termoplastov poskytuje extrémne vysokú produkčnú rýchlosť.

Kvalitu výsledného produktu do značnej miery ovplyvňujú tlakovo – teplotné pomery vo forme počas fixácie tvaru výrobku. Nedostatočný tlak vo forme spôsobuje nedotečenie polyméru, prípadne v kombinácii s objemovou kontrakciou najmä semikryštalických polymérov môže v dôsledku nedostatočného tlaku dochádzať k tvarovým defektom na výlisku (najmä rôzne priehlbiny v hrubších častiach výlisku). Príliš studená forma môže zapríčiniť vznik tzv. studených spojov, ktoré vznikajú na miestach, kde sa tavenina vo forme spája ako dôsledok nízkej rýchlosti toku a nedostatočnej teploty potrebnej pre dokonalé premiešanie taveniny polyméru v mieste spoja. Veľmi rýchle chladenie môže takisto spôsobiť fixovanie príliš vysokých zvyškových napätí, ktoré potom zapríčiňujú praskanie výrobku, vznik mechanických trhlín a pod. Procesu chladenia je preto potrebné venovať pri navrhovaní parametrov vstrekovacieho cyklu dostatočnú pozornosť.

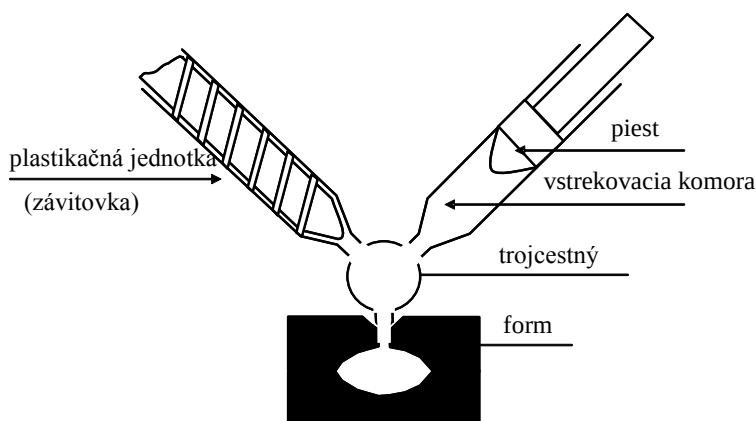
Vstrekovanie reaktoplastov

Fixácia tvaru reaktoplastu je založená nie na ochladení polyméru, ale na prebehnutí sieťovacej reakcie. Teplotný režim vstrekovania reaktoplastov je opačný ako v prípade termoplastov. Plastifikácia a zádrž taveniny v plastifikačnej, resp. vstrekovacej jednotke musí prebiehať pri takej teplote, kedy ešte nedochádza k chemickým reakciám vedúcim k tvorbe priečnych väzieb – k sieťovaniu. Naopak, po vstreknutí reaktoplastu do formy je žiaduce, aby tieto reakcie prebehli čo najrýchlejšie. Preto sú formy na vstrekovanie reaktoplastov vyhrievané na teploty potrebné na prebehnutie sieťovacej reakcie. Z dôvodu bezpečnosti vstrekovacieho procesu má vtokový systém formy pre reaktoplasty väčší prietokový prierez ako na vstrekovanie termoplastov a je kratší. Vstrekovací čas je vzhľadom na reaktivitu týchto materiálov tiež veľmi krátky. Doba vytvrdzovania vo forme závisí od typu reaktoplastu, ale aj od rozmeru a tvaru výrobku (hrúbka steny a pod.).

Vstrekovanie elastomérov

Adaptácia technológie vstrekovania na gumárske zmesi vyžaduje zohľadniť niektoré špecifiká týkajúce sa vlastností týchto materiálov, najmä ich viskozity a citlivosti na teplotu z dôvodu predčasného nábehu vulkanizačných reakcií, ktoré môžu byť iniciované prehriatím zmesi počas vysokého šmykového namáhania. Typická technológia vstrekovania gumárskych zmesí je dvojstupňový proces (obr. 2.31.). V prvom stupni dochádza v dôsledku miešania a zahrievania zmesi k jej plastifikácii, na ktorú slúži závitovka podobne ako vo vytlačacom zariadení. Plastifikácia musí byť vedená tak, aby sa materiál zahrial na takú teplotu, ktorá zabezpečí želaný pokles viskozity zmesi. Na druhej strane podobne ako v prípade reaktoplastov je opäť potrebné dbať na to, aby teplota zmesi nestúpila príliš vysoko a nedošlo tak k navulkanizácii. Zmes predohriata v plastikačnej jednotke sa pri vysokých rýchlostiach počas toku cez vstrekovaciu dýzu ďalej zahrieva takmer na teplotu vulkanizácie, pričom tak v dôsledku vývoja tepla ako aj v dôsledku vysokých šmykových rýchlostí dochádza k želanému poklesu viskozity zmesi. Tieto efekty zabezpečia veľmi dobré zatekanie gumárskej zmesi do dutiny formy. Okrem toho je zmes vstrekovávaná do formy zahriata na dostatočne vysokú teplotu, čo v praxi znamená, že do formy nie je potrebné dodávať ďalšie teplo potrebné na dosiahnutie teploty vulkanizácie, ale postačuje teplota formy na príslušnú teplotu. Z týchto dôvodov je vstrekovanie považované za vysoko efektívnu metódu spracovania gumárskych zmesí na finálne výrobky.

Vstrekovanie je veľmi výhodnou technológiou na spracovanie termoplastických elastomérov, pri ktorých nie je potrebná vulkanizácia a namiesto vyhrievania sa forma po vyplnení kaučukovou zmesou chladí pod teplotu T_m , podobne ako v prípade termoplastov.



Obr. 2.31. Schéma usporiadania pre technológiu vstrekovania gumárskych zmesí

Porovnanie technológií lisovania, pretláčania a vstrekovania

Ak chceme porovnávať výhody a nevýhody diskutovaných troch technológií spracovania polymérov, ktoré sú založené na vytvarovaní základného materiálu vo forme, v prvom rade je žiaduce z ekonomického hľadiska brať do úvahy čas, potrebný na jeden výrobný cyklus. Ako príklad možno uviesť čas potrebný na jeden výrobný cyklus pre výrobu hokejového puku z gumy. Lisovací cyklus trvá približne 30 minút, pri pretláčaní sa tento čas redukuje na približne 20 minút, avšak pri vstrekaní sa lisovací cyklus skráti na 8 minút. Z tohto pohľadu je možné vstrekovanie považovať za najefektívnejšiu z uvedených troch technológií.

Druhý aspekt je cena nástroja – formy. Náklady na výrobu formy pre jednotlivé technológie rastú v smere lisovanie – pretláčanie – vstrekovanie. Pokiaľ ceny foriem pre jednoduché výrobky pre technológiu lisovania sa pohybujú rádovo v stovkách EUR, ceny foriem pre pretláčanie v tisícoch a pre vstrekovanie v desať tisícoch EUR, pričom najmä pri vstrekovacích formách ceny foriem výrazne rastú so zložitou tvaru výrobku až na stotisíce EUR. Preto je potrebné vždy zvážiť možnosť výroby viacnásobných foriem, aby sa v jednom výrobnom cykle vyrobilo naraz viacero výrobkov. Pre vstrekovanie najmä menších výrobkov nie sú výnimočné 10 a viacnásobné formy. Takisto pri výbere technológie je potrebné zohľadniť početnosť produkcie. Pre veľkokapacitné výroby je vhodnejšia technológia vstrekovania, nakoľko vysoké vstupné náklady na formu sa rozdelia do vysokého počtu výrobkov, čo v konečnom dôsledku neznamená príliš vysoké zvýšenie jednotkovej ceny. Naopak, pri malopočetných výrobách je výhodnejšie voliť technológiu lisovania, prípadne pretláčania. Okrem ceny formy treba mať samozrejme na pamäti aj cenu samotného strojného zariadenia. Hydraulické lisy, ktoré sa používajú pri lisovaní a pretláčaní sú podstatne lacnejšie a majú univerzálnejšie použitie ako oveľa drahšie a špecializovanejšie vstrekovacie stroje.

Nezanedbateľné sú taktiež hľadiská finálnej kvality, vznikajúceho odpadu a technologickej bezpečnosti výrobného procesu. Najvyššiu kvalitu a najmenší technologický odpad poskytuje technológia vstrekovania, naopak, najnižšiu kvalitu a najväčší technologický odpad technológia lisovania.

Dôležitý je výber typu polyméru z hľadiska jeho reologických parametrov, kedy je potrebné zohľadniť podmienky toku materiálu počas plnenia formy v jednotlivých technológiách. Pri lisovaní sa dosahujú šmykové rýchlosti rádovo $1 - 10 \text{ s}^{-1}$, pri pretláčaní $100 \text{ a viac s}^{-1}$ a pri vstrekaní to je rádovo 10000 s^{-1} .

Z uvedeného porovnania je zrejmé, že pri navrhovaní nových výrobkov je potrebné zvažovať celú škálu faktorov a tiež akú technológiu spracovania je najvýhodnejšie zvoliť. Brať pritom do úvahy súčasne ekonomické, ako aj technické a technologické aspekty, samozrejme s ohľadom na požadované finálne vlastnosti hotových výrobkov.

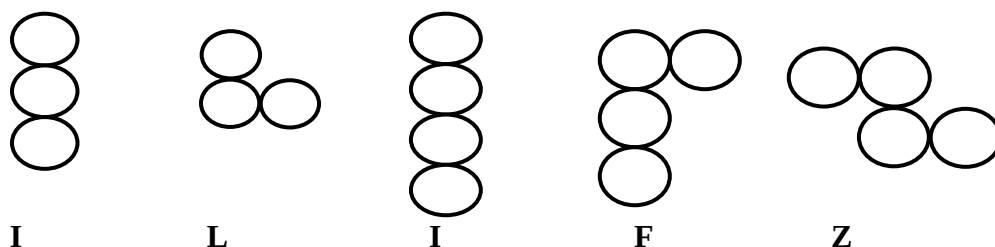
2.2.5. Valcovanie

Valcovanie je technológia, pri ktorej dochádza k formovaniu hmoty polyméru do tvaru fólií a pásov v štrbine medzi dvomi, proti sebe sa otáčajúcimi valcami. Valcovanie, alebo tiež kalandrovanie (z anglického calendering) je základom niekoľkých technologických operácií aplikovaných najmä pri výrobe gumárskych produktov:

- výroba samotných gumových pásov, ktoré sa ďalej používajú pri konfekcii hotových výrobkov (napr. plášte pneumatík, gumová obuv, dopravné pásy atď.)
- impregnácia a pogumovanie textilu, frikčné nanášanie

Z termoplastov sa valcovaním spracováva najmä mäkké PVC (výroba podlahovín, koženiek). Princíp valcovania je zhodný s princípom miešania zmesí na dvojvalci s tým rozdielom, že valcovanie vyžaduje podstatne väčšiu presnosť a homogenitu v hrúbke výsledného produktu – fólie, pásu, resp. pogumovaného textilného či iného materiálu. Preto je

potrebná podstatne presnejšia konštrukcia valcov, najmä ich nastavenie ako aj pevné, stabilné uloženie v ráme. Vzhľadom na viskoelastické správanie sa polyméru prakticky nikdy nepostačuje prechod zmesi len jednou štrbinou, a preto sú pre valcovacie technológie konštruované zariadenia, ktoré pozostávajú zo sústavy rôzne usporiadaných valcov. Obyčajne obsahujú tri až štyri valce. Typické základné usporiadanie troj- a štvorvalcov je znázornené na obr. 2.32.



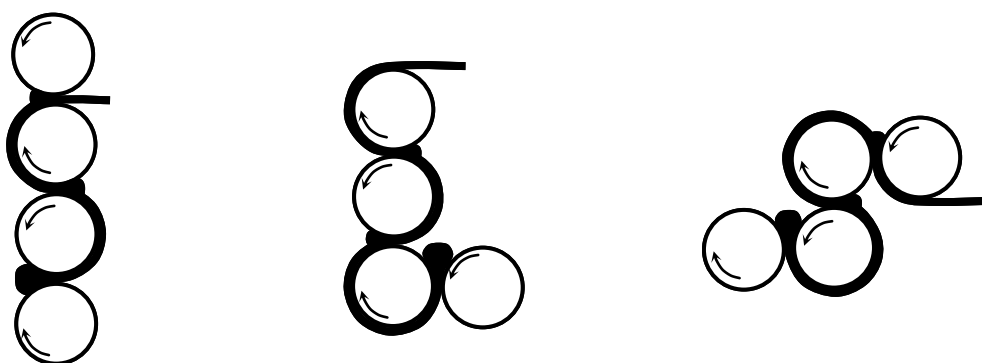
Obr. 2.32. Scéma základného usporiadania trojvalcov a štvorvalcov, s označením pomocou písmen

Návalok, ktorý sa formuje pred každou štrbinou strháva do seba vzduch, ktorý musí byť vytlačený pod vysokým tlakom v štrbine medzi dvomi valcami. Z uvedeného dôvodu, aby mohol zachytený vzduch z materiálu uniknúť, nie je možné vyrábať priamym valcovaním hrubšie fólie (pásky) ako 2 - 3mm. Hrubšie fólie sa preto vyrábajú laminovaním (spájaním) tenších fólií.

Valcovacie zariadenia sú obyčajne konštruované tak, že každý valec má samostatne riadené otáčky, čím je umožnené pre každú štrbinu nastaviť rôzny režim toku materiálu od vysokého šmykového namáhania ako pri miešaní až po bezfrikčný prechod materiálu štrbinou pri synchronne sa točiacich valcoch, čo sa využíva pri dezénovaní alebo pri kontrole presnej hrúbky. Takáto variabilita umožňuje nastaviť režim valcovania pre rôzne technológie, resp. produkty. Vzhľadom na to, že výsledkom technológie valcovania je mnohokrát konečný produkt, požiadavky na kvalitu valcov sú pomerne vysoké. Musia mať tvrdý, lesklý povrch, musia byť koncentricky uložené, bez deformovateľnosti pôsobením spracovateľských teplôt a musia byť vybavené účinným temperačným systémom, ktorý umožní reguláciu teploty na povrchu valcov s presnosťou $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Vzhľadom na variabilnosť vyrábaných produktov na valcovacích linkách je potrebné, aby šírka jednotlivých štrbín bola nastaviteľná v požadovanom rozsahu a dostatočnej presnosti. Všetky tieto požiadavky kladú pomerne vysoké nároky na konštrukciu valcovacích liniek.

Na zabezpečenie ustáleného režimu valcovania je potrebné, aby bol materiál pred vstupom do prvej štrbiny predhriaty na pracovnú teplotu, čo zabráni zmršťovaniu materiálu a nehomogenite v rozmeroch. Predhriatie sa zabezpečuje obyčajne premiešaním zmesi na samostatnom miešacom dvojvalci, prípadne sa môže predradiť závitovkový vytlačací stroj. Prvá štrbina je teda zásobovaná predhriatym materiálom, ostatné štrbiny sú zásobované materiálom, prichádzajúcim z predchádzajúcej štrbiny. Pred každou štrbinou sa vytvára návalok, pričom v návalkoch dochádza k dodatočnému hneteniu materiálu. Intenzita hnetenia prirodzene závisí od rozdielu obvodových rýchlostí oboch valcov tvoriacich príslušnú štrbinu. Každým prechodom fólie štrbinou s návalkom sa zvyšuje kvalita oboch povrchov vytvárajúcej fólie. Kvalita fólie je teda daná počtom štrbín valcovacieho stroja, pričom platí, že pre dostatočnú kvalitu fólie je potrebný prechod aspoň cez tri štrbiny. Prvá štrbina zabezpečuje hlavne homogenizáciu a distribúciu materiálu po celej pracovnej šírke valca, vytvára sa surová základná fólia. Ďalšie štrbiny postupne zvyšujú kvalitu povrchu a spresňujú hrúbku vznikajúcej fólie (pásky). Tok materiálu štrbinami pre niektoré usporiadania štvorvalcovacieho

stroja je znázornený na obr. 2.33.



Obr. 2.33. Tok materiálu cez štrbiny štvorvalcov

Ďalšou technológiou, pre ktorú sa využíva sústava valcov **je vtieranie (frikcionácia)**. Je to proces, pri ktorom sa pôsobením vysokých frikčných síl vtlačá do tkaniny polymér, resp. polymérna zmes, čím vzniká impregnovaný textil. Polymér je pôsobením frikčných síl v štrbine medzi valcami točiacimi sa rozdielnymi rýchlosťami vtlačaný do medzier medzi vláknami. Linka pre frikcionáciu okrem valcovacieho stroja musí obsahovať zásobník tkaniny, napínacie zariadenie na zabezpečenie dostatočného napätia tkaniny a navíjacie zariadenie.

Nanášanie ako technologický postup sa od vtierania líši tým, že valce, medzi ktoré vstupuje materiál, na ktorý sa nanáša polymér, resp. polymérna zmes, sa točia rovnakou rýchlosťou. Zmes tak nie je vtlačaná intenzívne do medzier tkaniny, čím dochádza k menšej penetrácii zmesi. Takto vznikajú materiály s nánosom polymérnej vrstvy len z jednej strany podkladového materiálu a jej ukotvenie do tkaniny je zabezpečované len tlakom v medzivalcovom priestore.

Súčasťou valcovacích liniek na výrobu fólií alebo impregnovaných materiálov, či pogumovaných produktov je chladiaca jednotka, ktorá obyčajne pozostáva z chladiacich valcov konštruovaných tak, že chladia výsledný produkt z oboch strán. Odtáhová rýchlosť pritom musí byť nastavená tak, aby napätie v odťahovanom páse kompenzovalo zmraštenie v dôsledku ochladenia výrobku.

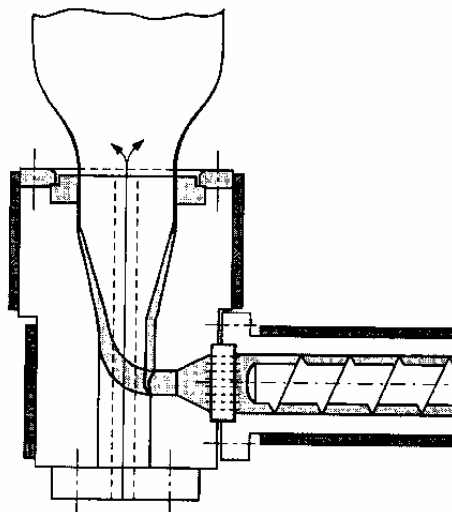
2.2.6. Vyfukovanie

V technickej praxi sa pod pojmom vyfukovanie rozumejú dva technologické postupy – výroba fólií vyfukovaním, alebo výrobu dutých predmetov vyfukovaním.

Výroba vyfukovaných fólií

Výroba fólií vyfukovaním je založená na vytlačovaní taveniny polyméru cez hlavu s hubicou tvaru medzikružia (podobne ako na výrobu hadíc, alebo rúr), s tým rozdielom, že hubica je orientovaná horizontálne. Vystupujúca tavenina sa rozfúkne na tubulárny film, ktorý sa následne ihneď za hubicou chladí prúdiacim vzduchom. Schéma technológie výroby vyfukovaných fólií je znázornená na obr. 2.34.

Technológia výroby fólií vyfukovaním sa využíva najmä na výrobu polotovarov pre produkciu rôznych vreciek, vriec, tašiek, ale aj na výrobu finálnych produktov, ako napr. agrofólie (fólie na fóliovníky, mulčovacie fólie), prietážné a zmrašťovacie fólie a pod. Z procesných parametrov, určujúcich výslednú kvalitu vyrobenej fólie je dôležitá rýchlosť odťahu, rozfukovací pomer a intenzita chladenia vznikajúcej fólie. Rozfukovací pomer je definovaný ako pomer priemeru hubice k priemeru odťahovaného tubulárneho filmu.



Obr. 2.34. Schéma hlavy na výrobu fólií vyfukovaním

Rozfukovací pomer spolu s rýchlosťou odťahovania určujú anizotropiu mechanických vlastností vznikajúcej fólie. Čím vyšší je rozfukovací pomer, tým viac dochádza k orientácii polyméru naprieč k smeru odťahovania a takisto, čím je väčšia odťahová rýchlosť, tým je výraznejšia orientácia pozdĺž smeru odťahovania fólie. Pri dostatočne intenzívnom chladení sa potom fixujú orientované štruktúry, ktoré výrazným spôsobom ovplyvňujú výsledné mechanické vlastnosti vyrobenej fólie. Fólie vyrobené pri nízkom rozfukovacom pomere a vysokej rýchlosti odťahovania majú výborné vlastnosti v pozdĺžnom smere, ale podstatne slabšie v smere priečnom. Typickým príkladom môžu byť fólie z HDPE (mikrotén), ktoré majú v takomto prípade veľmi dobrú pevnosť v pozdĺžnom smere, ale pri zaťažení v priečnom smere dochádza veľmi rýchlo k pretrhnutiu a štiepeniu fólie. „Zamrznutie“ orientovaných štruktúr vplyvom prudkého ochladenia vysoko orientovanej fólie sa zámerne využíva pri výrobe zmrašťovacích fólií.

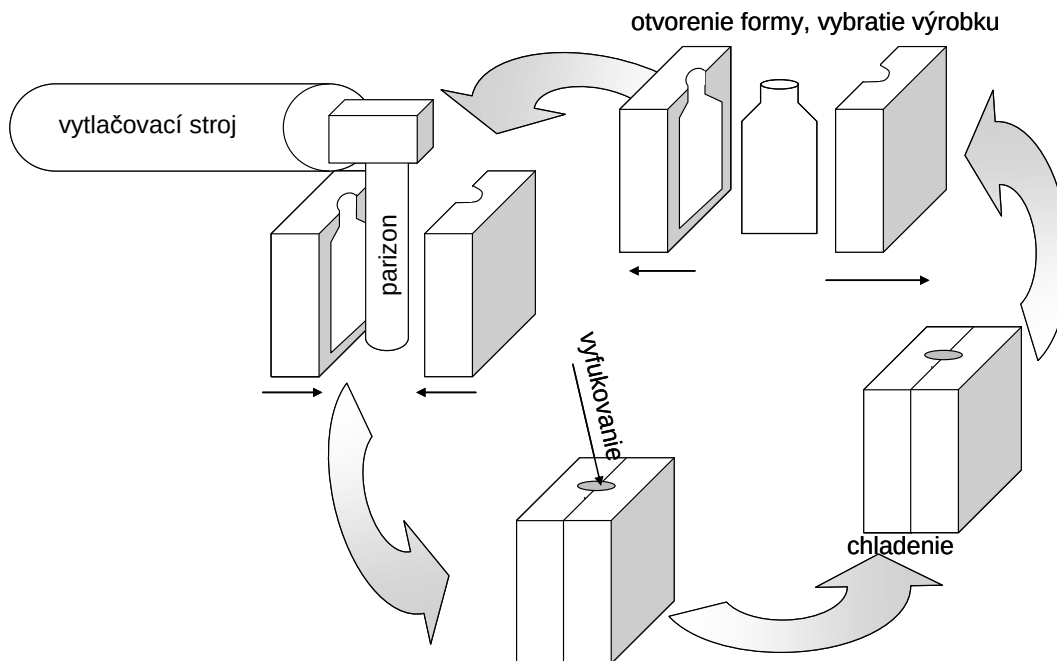
Výroba dutých výrobkov vyfukovaním

Technológia vyfukovania sa používa na výrobu dutých výrobkov, najmä fliaš a iných uzatvárateľných nádob. Táto technológia je vhodná na výrobu dutých predmetov, kde sa nepožaduje príliš vysoká presnosť v hrúbke steny. Typickým príkladom sú PET fľaše na nápoje, PE fľaše a nádoby na saponáty, domácu chémiu, agrochemikálie atď.

Princíp vyfukovania spočíva v tom, že predtvarovaný polymér vyhriaty na príslušnú teplotu sa umiestni do formy a následne sa pod tlakom do dutiny fúkne vzduch, ktorý rozopne predtvarovaný polymér do tvaru formy. Podľa toho, akým spôsobom sa polymér pred umiestnením do vyfukovacej formy predtvarováva, poznáme **vytláčacie**, alebo **vstrekovacie** vyfukovanie.

Vytlačacie vyfukovanie

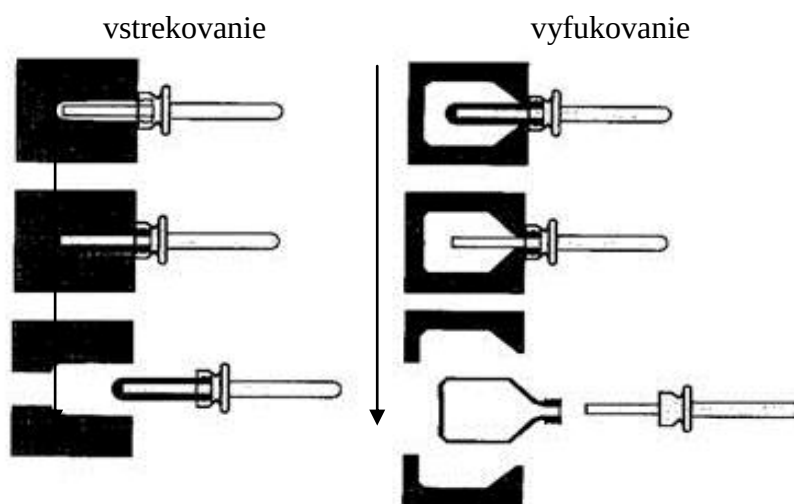
Výrobné linky vytlačacieho vyfukovania pozostávajú z vytlačovacieho stroja a karuselového zariadenia, na ktorom rotuje niekoľko foriem. Vytlačovací stroj s hubicou orientovanou smerom dolu vytlačí dostatočne dlhú rúru (parizon), ktorá sa ihneď uzavrie do formy tak, že spodný koniec parizonu sa zalisuje do čeľustí, čím sa vytvorí zvar na budúcom dne vyfukovanej nádoby. Následne sa do parizonu uchyteného vo forme vženie tlakový vzduch, ktorý vytvaruje polymér do tvaru formy. Po ochladení sa forma otvorí. Princíp je zrejмый z obr. 2.35.



Obr. 2.35. Schéma technológie vytlačacieho vyfukovania

Vstrekovacie vyfukovanie

Princíp výroby dutých predmetov vstrekovacím vyfukovaním sa líši od vytlačacieho tým, že parizon (predlisok) sa vyrába technológiou vstrekovania. Tieto dve operácie môžu byť nadväzné, t. j. parizon sa po vybratí zo vstrekovacej formy preniesie na trne priamo do formy na vyfukovanie, alebo izolované, t. j. vstrekovanie a vyfukovanie predstavujú dve samostatné technologické jednotky. Schéma technológie vstrekovacieho vyfukovania je znázornená na obrázku 2.36.



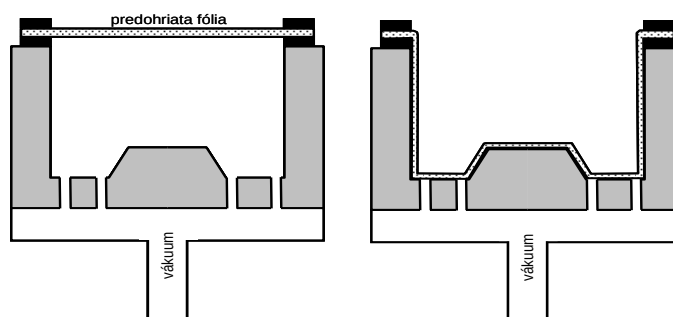
Obr. 2.36. Schéma technológie vstrekovacieho vyfukovania [5]

2.2.7. Tvarovanie

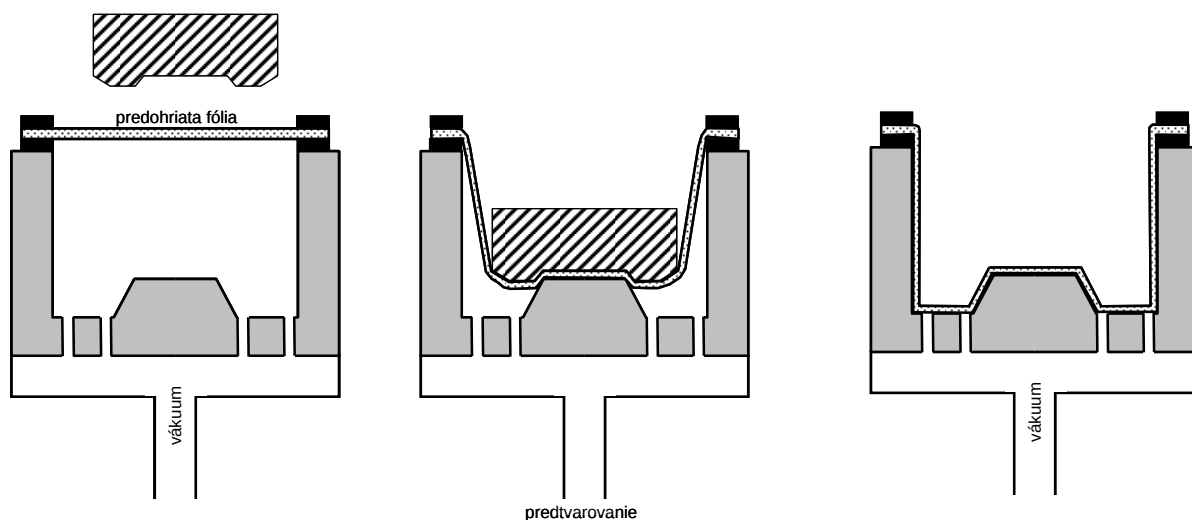
Technológiou tvarovania sa spracovávajú polotovary z termoplastov vo forme fólií alebo dosiek. Fólia z amorfného termoplastu sa zahreje nad teplotu T_g , alebo v prípade

semikryštalického polyméru mierne pod teplotu T_m . Ako zdroj tepla sa využívajú najčastejšie infražiariče. Fólia sa stáva zahriatim tvarovateľná, pričom tvarovanie môže prebiehať pretlakom, podtlakom, tvárnikom, prípadne kombináciou uvedených spôsobov. Tvar výrobku sa fixuje ochladením. Technológiou tvarovania sa vyrába celý rad predmetov každodennej spotreby – rôzne tégliky, obaly a časti obalov (tzv. blistre, čo sú kombinované baly z tvarovanej PET fólie a podkladového kartónu) a pod. Najčastejšie sa využíva technológia vákuového tvarovania a vákuového tvarovania za pomoci tvárnika. Princíp tvarovania je zrejmý z obr. 2.37 a 2.38.

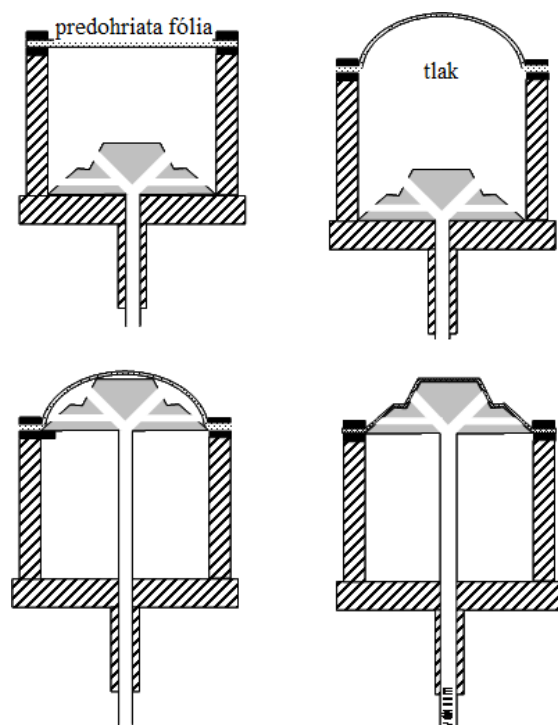
Tvarovanie s podporou tvárnika je vhodné pre výrobky komplikovanejších tvarov, pričom použitie tvárnika zlepšuje rovnomernosť rozdelenia hrúbky steny hotového výrobku. Tvárnik je pritom vyrobený z materiálu, ktorý má nízku tepelnú vodivosť (drevo, tvrdá guma). Ďalšia možnosť, ako zabezpečiť rovnomernú hrúbku steny výrobku je postup, pri ktorom sa najprv pretlakovým vzduchom predhriata fólia nafúkne a následne sa vákuovo vytvaruje do tvaru formy – obr. 2.39.



Obr. 2.37. Schéma vákuového tvarovania



Obr. 2.38. Schéma vákuového tvarovania s podporou tvárnika



Obr. 2.39. Schéma vákuového tvarovania s nafúknutím fólie pred tvarovaním

2.2.7. Odlievanie, namáčanie, žiarové a fluidné nanášanie

Odlievanie

Odlievanie je technológia, ktorou je možné spracovávať termoplasty aj reaktoplasty. Podľa toho, aké sily pôsobia na polymér počas jeho tvarovania vo forme, rozoznávame odlievanie **gravitačné, odstredivé a rotačné**.

Gravitačným odlievaním do statických foriem sa spracávajú najmä reaktoplasty vo forme živíc, kedy k fixácii tvaru dochádza v dôsledku sieťovacích reakcií. Typickým príkladom gravitačného odlievania termoplastov je spracovanie PVC pást, ktoré zahrievaním formy želatinujú a menia sa tak na tuhý materiál. Príkladom aplikácie technológie odlievania PVC pást je výroba obuvi. Forma sa naplní pastou a následne sa vyhreje na teplotu želatinovania. Na povrchu formy sa vytvorí vrstva zoželatinovaného PVC a prebytočná pasta sa z formy vyleje. Po dokončení želatinovania sa výrobok z formy vyberie.

Nevýhody gravitačného odlievania rieši rotácia formy. Ak forma rotuje okolo jednej osi, hovoríme o **odstredivom odlievaní**, ak rotuje okolo viacerých osí, hovoríme o **rotačnom odlievaní**. V tomto prípade sa do formy dávkuje presné množstvo polyméru, pričom rozdelenie materiálu po vnútornom povrchu dutej formy zabezpečujú odstredivé sily rotujúcej formy. Odstredivým a rotačným odlievaním je možné spracovávať nielen polyméry v tekutej forme, ale je možné spracovávať materiály v práškovej forme. Nadávkovaný tuhý polymér sa taví na rotujúcej forme, ktorej povrch sa vyhrieva na požadovanú teplotu. Fixácia tvaru výrobku sa robí následným ochladením celej formy počas jej rotácie. Typickým príkladom odstredivého odlievania je výroba hrubostenných rúr z polyetylénu s väčším priemerom. Príkladom rotačného odlievania je výroba dutých predmetov, napríklad lôpt.

Namáčanie

Namáčaním sa spracávajú polyméry v tekutej forme roztokov, pást a disperzií. Najčastejšie spracovávanými polymérnymi materiálmi sú pasty PVC, ale napríklad aj latexy kaučukov. V prípade PVC pást dochádza k fixácii tvaru výrobku želatináciou, v prípade aplikácie roztokov alebo latexov odparením rozpúšťadiel. Pokiaľ sa namáčaním vyrábajú výrobky z latexov kaučukov, je potrebná po vysušení latexu následná vulkanizácia. Formy na

namáčanie majú tvar modelu hotového výrobku. Formy sa namáčajú do roztoku, pasty alebo latexu polyméru, pričom tieto kvapaliny musia mať vyhovujúce reologické vlastnosti. Výhodné je, keď majú nízku viskozitu, ale zároveň nestekajú po vybratí formy. Stekanie možno eliminovať prídavkom tixotropných prísad. Typickými výrobkami, ktoré sa vyrábajú namáčaním sú rukavice, ktoré môžu byť bez textilnej vložky (napr. chirurgické rukavice), alebo s textilnou vložkou. Pri výrobe predmetov s textilnou vložkou sa textilný polotovár pred namočením navlečie na formu. Textil musí mať dostatočnú hustotu, aby pasta, alebo latex nepretiekli na druhú stranu. V prípade PVC pást sa takéto formy prehohrievajú, pričom rýchlo zožehľovaná vrstva PVC zabráni pretekaniu pasty cez tkaninu. V prípade latexov sa textil obyčajne upravuje kyslými roztokmi (napr. kyselina citrónová), čím dochádza okamžite po ponorení formy do latexu k jeho koagulácii na povrchu textilu, čo takisto zabráni hlbšej penetrácii latexu do tkaniny. Formy na technológiu namáčania sa vyrábajú najčastejšie z porcelánu, ale môžu byť aj sklenené alebo kovové.

Žiarovým nanášaním sa môžu spracovávať polyméry, ktoré majú teplotu rozkladu dostatočne vyššiu ako teplotu tavenia, resp. mäknutia. Princíp žiarového nanášania spočíva v roztavení polyméru v špeciálnej pištoli a následným striekaním taveniny polyméru na povrch zvoleného materiálu. Konštrukcia pištole na žiarové striekanie je odvodená od pištole pre žiarové nanášané kovov. Strednou rúrkou pištole sa privádza práškový polymér a vonkajším medzikružím prúdi horiaci zmes acetylén - kyslík. Výhodou tejto technológie je možnosť nanášania hrubších vrstiev z ťažko rozpustných alebo nerozpustných polymérov. Žiarovým nanášaním možno spracovávať napríklad polyetylén, polyamidy, epoxidy.

Fluidné nanášanie sa používa ako technológia nanášania polymérneho povlaku na povrch predmetov kvôli ich povrchovej úprave. Poskytuje rovnomernejší a kvalitnejší povlak ako žiarové striekanie. Princíp fluidného nanášania spočíva v tom, že vyhriaty predmet sa ponorí do fluidnej vrstvy práškového polyméru. Častice polyméru sa na povrchu dostatočne vyhriateho predmetu tavia a zlievajú do kompaktnej vrstvy. Alternatívou fluidného nanášania je nanášanie v elektrostatickom poli, ktoré zabezpečí rovnomernejšie pokrytie povrchu upravovaného predmetu.

Literatúra

- [1] MEZGER, T.G.: *The Rheology Handbook*. Vincetz Verlag, ISBN 3-87870-745-2, Hannover 2002
- [2] ŠPIRK, E.: *Spracovanie polymérov*. Slovenská vysoká škola technická, Bratislava 1982
- [3] VLACHOPOULOS, J., STRUTT, D.: *The Role of Rheology in Polymer Extrusion*. presented at the "New Technologies for Extrusion" conference in Milan Italy, November 20 & 21, 2003
- [4] WHITE, J.L., CORAN, Y., MOET, A.: *Polymer Mixing, Technology and Engineering*. Carl Hanser, ISBN 3-446-18495-3, Munich 2001
- [5] OSSWALD, T.A.: *Polymer Processing Fundamentals*. Carl Hanser, ISBN 3-446-19571-8, Munich 1998
- [6] KUTA, A.: *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2007
- [7] *Extricom GmbH*, Laufen a.N., Nemecko, firemný prospekt
- [8] ŠTĚPEK, J., ZELINGER, J., KUTA, A.: *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. SNTL/Alfa, Bratislava, 1989

Reklama SEPS

3. Vlastnosti polymérnych materiálov a ich skúšanie (Pavol Alexy)

Polymérne materiály predstavujú skupinu materiálov s rozmanitými vlastnosťami, mnohokrát špecifickými, líšiacimi sa od ostatných klasických materiálov (drevo, kovy a pod.). Tieto špecifiká si preto vyžadujú aj zvláštny prístup k testovaniu vlastností polymérov a úpravu, resp. vývoj nových skúšobných postupov – noriem. Proces kontroly kvality a hodnotenia vlastností výrobkov a materiálov sa nazýva skúšobníctvo a je neodmysliteľnou súčasťou každej tovarovej výroby.

3.1. Normalizácia - národné a medzinárodné sústavy noriem

Výsledné hodnoty nameraných fyzikálnych vlastností testovaných materiálov závisia od podmienok merania, za ktorých sa skúška uskutočňuje. Zvlášť polyméry predstavujú materiály so širokým rozpätím vlastností, čo vyplýva z obrovskej variability v chemickej stavbe makromolekúl, ako aj v nadmolekulovej štruktúre. Je preto nevyhnutné prispôbiť skúšobné metódy osobitostiam jednotlivých skupín materiálov a taktiež brať ohľad na účel skúšky.

S prudkým rozvojom medzinárodného obchodu a medzinárodnej kooperácie stále viac vystupuje do popredia potreba medzinárodne platných noriem. V rámci Európskej únie vznikol systém európskych noriem CEN (z francúzskeho Comité européen de normalisation) značených ako EN. Najvýznamnejší medzinárodný systém noriem predstavujú ISO normy (International Organisation for Standardisation). Jednotlivé národné sústavy noriem často preberajú ISO normy do svojej sústavy jednoduchým prekladom, pokiaľ nie je nutné zohľadniť v rámci krajiny niektoré špecifiká. ISO normy, prebrané prekladom sa značia tak národným ako aj ISO symbolom, napr. STN ISO 6603, čo znamená, že ide o slovenskú technickú normu, ktorá vznikla prevzatím normy ISO 6603 do slovenskej sústavy noriem.

3.2. Príprava skúšobných tyčí

Príprava vzoriek tvorí veľmi dôležitú súčasť každej testovacej metódy pre polymérne materiály. Precízny a presne definovaný postup prípravy vzoriek polymérov a kompozitných materiálov je dôležitý, lebo väčšina fyzikálnych a mechanických vlastností týchto materiálov významne závisí od spôsobu ich prípravy. Rôzny časovo-teplotný režim ohrievania a chladenia, lisovací tlak, typ atmosféry (vzduch - inert) môže počas prípravy vzorky významne ovplyvňovať jej konečné vlastnosti.

K najdôležitejším parametrom, ktoré udávajú fyzikálne vlastnosti plastov sú stupeň kryštalinity, teplota sklovitého prechodu T_g a obsah dutín vo vzorke, ktoré môžu vzniknúť počas prípravy skúšobného telesa.

Fyzikálno-mechanické vlastnosti všetkých kryštalizujúcich polymérov sa významne menia so stupňom kryštalinity a morfológiou polymérnych kryštalitov. Obsah kryštalitov a ich morfológia závisí od časovo-teplotnej a tlakovej histórie prípravy vzorky. Obsah a morfológiu kryštalitov môžu samozrejme tiež ovplyvniť plnivá a aditíva. Tlakové pomery pri príprave vzorky môžu ovplyvniť posun teploty T_g , najmä v amorfných a nízkokryštalických polyméroch, čo sa tiež môže prejaviť na výsledných nameraných vlastnostiach testovanej vzorky.

Ďalším závažným faktorom, ktorý treba brať do úvahy pri stanovovaní podmienok prípravy vzoriek, je obsah prchavých podielov v polymérnom materiáli. Vzorky z plastov sa často pripravujú z granulátov, ktoré sa v procese prípravy vzorky tavia a tlakom sa tvarujú do požadovaného tvaru (lisovanie, vstrekovanie, vytlačanie a pod.). Pokiaľ základný materiál obsahuje prchavé látky (najčastejšie vlhkosť, alebo uzavretý vzduch), po roztavení plastu v uzavretom priestore a pod tlakom nemôžu vodné pary alebo vzduch z viskóznejskej taveniny

polyméru uniknúť a po následnom ochladení zostávajú v pripravenej vzorke ako „bubliny“, ktoré skresľujú výsledky merania. Bubliny vo vzorke nemusia vznikáť len priamou prítomnosťou prchavých látok v polyméroch, ale aj v dôsledku degradácie samotného polyméru, ak neboli vhodne zvolené podmienky prípravy vzorky. Pri veľkoobjemových vzorkách platí pravidlo, že ak vzorka obsahuje viac ako 5 % objemových bublín, tieto pravdepodobne budú mať vplyv na výsledné namerané fyzikálno-mechanické vlastnosti. V prípade vzoriek vysekávaných z tenkých dosiek alebo fólií, môže byť meranie fyzikálno-mechanických vlastností skreslené aj pri menšom objemovom percente bublín ako 5 %.

Na prípravu vzoriek je potrebné stanoviť presné podmienky, najmä časovo-teplotný režim, lisovací tlak, ale aj predprípravu vzorky (napr. sušenie) a pod. Najviac sú vo svete normy na prípravu vzoriek rozpracované v USA (ASTM D 1896-95 - Tvar foriem pre testovacie telesá z plastických lisovaných materiálov, ASTM D 957-95 - Určenie teplôt povrchu formy pre prípravu skúšobných telies z plastov, ASTM D 4703-93 - Postup prípravy testovacích telies z plastov lisovaním a ďalšie). Podobné predpisy možno nájsť aj v rámci sústavy ISO noriem (ISO 3167-1993 - Plasty - príprava a použitie viacúčelových testovacích telies). V rámci STN sústavy sú pre prípravu vzoriek, resp. skúšobných telies platné napr. normy STN ISO 293 (64 0207) (Plasty. Lisovanie skúšobných telies z termoplastov), STN 64 0210 (Plasty. Príprava skúšobných telies z termoplastov vstrekom). Všeobecné požiadavky) a STN ISO 2818 (64 0208) (Plasty. Príprava skúšobných telies obrábaním).

Najčastejším spôsobom prípravy vzoriek z termoplastických materiálov je lisovanie. Lisy musia byť schopné zabezpečiť lisovací tlak minimálne 10 MPa a lisovaciu teplotu minimálne 240°C. Z plastov, najčastejšie vo forme granulátov (ale aj práškov, resp. polotovarov), sa pripravujú lisovaním vo forme vlozenej do lisu buď platničky, z ktorých sa ďalej pripravujú skúšobné telesá vysekávaním alebo obrábaním, alebo možno lisovať priamo výlisky v tvare skúšobných telies. V norme (STN ISO 293) sa popisuje materiál, z ktorého majú byť lisovacie formy vyrobené a v akej kvalite. Lisovací cyklus má tri fázy: predohrev, lisovanie a chladenie.

Vzorky z termoplastov sa pripravujú vstrekom ako finálne skúšobné telesá. Technologické podmienky prípravy vzoriek vstrekom sú tiež určené jednotlivými materiálovými normami.

Ak sa testujú hotové výrobky, nie je možné získať skúšobné telesá formovaním taveniny polyméru (lisovaním, alebo vstrekom). V takom prípade možno vyrobiť skúšobné teleso obrábaním (norma STN ISO 2818). Táto norma predpisuje podmienky prípravy skúšobných telies z vylisovaných platní, z polotovarov, alebo z hotových výrobkov obrábaním (frézovanie, pílenie, brúsenie). Predmetom normy je definícia geometrie nástrojov, rýchlosti pohybu nástroja, prípadne použité chladiacej kvapaliny pre jednotlivé obrábacie techniky. Obrábaním možno pripravovať skúšobné telesá z termoplastov aj z reaktoplastov.

Reaktoplasty, ktoré sú pred zosieťovaním často vo forme viskózných živíc, majú z hľadiska prípravy testovacích telies svoje špecifiká. Mnohé živice majú ku kovovým povrchom vynikajúcu adhéziu a po vytvrdnutí (zosieťovaní) by ich nebolo možné z formy oddeliť. Vtedy sa testovacie telesá zhotovujú odlievaním do foriem z materiálov, ktoré zabezpečia ľahké oddelenie vytvrdenej vzorky od formy. Pre väčšinu živíc vyhovuje napríklad silikónový kaučuk, avšak z cenových dôvodov sa používa len zriedka. Obyčajne sa formy zhotovujú z kovových materiálov, ktoré sa separujú, pokiaľ je to možné, napr. silikónovým sprayom, jemným voskovým filmom, prípadne je možné použiť separačné fólie, napr. z polyetylénu (ak je teplota vytvrdzovania dostatočne nízka), alebo z polyesteru (pre vytvrdzovacie teploty do 180°C). Pre vysoké vytvrdzovacie teploty možno použiť teflónovú separačnú fóliu.

Pre živice viac ako pre plasty platí zásada dokonalého „odpenenia“, t. j. vzorku je potrebné ešte pred vytvrdnutím zbaviť prchavých podielov. Vytvrdzovanie je mnohokrát

exotermický proces, pri ktorom prudko rastie viskozita živice a prípadne uvoľnené plynné produkty znehodnocujú pripravenú vzorku bublinami. Preto sa živica po naliatí do formy ešte odpľhne vakuom, alebo celý proces vytvrdzovania prebieha pod vakuom.

Pri konštrukcii formy je treba mať na pamäti, najmä pri neplnených živičnatých materiáloch, že počas vytvrdzovania dochádza k objemovej kontrakcii, ktorú treba brať do úvahy pri navrhovaní rozmerov formy tak, aby výsledný odliatok mal požadované rozmery. Takisto je dôležité, aby forma bola pri príprave vzorky umiestnená vodorovne, aby sa dodržal požadovaný hrúbkový profil vzorky.

3.3. Kondicionovanie a podmienky skúšky

Vlastnosti polymérov, oveľa viac ako iných materiálov (kovy, sklo, keramika...) sú ovplyvňované okolím. Preto teplota a relatívna vlhkosť vzduchu môžu do značnej miery ovplyvniť výsledok testu. Je nutné rozlišovať minimálne tri fázy, kedy môže okolie prostredie ovplyvňovať výsledok skúšky (podmienky skladovania, podmienky kondicionovania a podmienky samotného skúšania). Za skladovanie sa považuje doba od výroby skúšobného telesa po začiatok procesu skúšania. Kondicionovanie je fáza skúšky, kedy sú vonkajšie podmienky v zhode s podmienkami predpísanými pre samotnú skúšku. Kondicionovanie polymérnych testovacích telies pred samotnou skúškou je veľmi dôležité z hľadiska ustálenia vlastností materiálu tak, aby zodpovedali predpísaným podmienkam skúšky. Doba kondicionovania je individuálna pre každý materiál a typ skúšky. Je napríklad známe, že mäkké PVC mení vlastnosti ihneď po príprave napr. lisovaním, resp. vstrekaním pomerne rýchlo, naproti tomu kryštalické polyméry potrebujú na dosiahnutie rovnovážneho stavu dlhší čas. Hydrofilné materiály (celulóza, polyamidy a pod.) musia dosiahnuť rovnovážnu vlhkosť. Vo všeobecnosti, proces zmien vlastností bezprostredne po príprave vzorky má exponenciálny charakter, pričom kritické sú najmä prvé hodiny.

Je zjavné, že vzhľadom na chovanie sa polymérneho materiálu po jeho spracovaní, obyčajne nie je možné ihneď po príprave vzorky uskutočňovať meranie, avšak treba sa vyvarovať druhého extrému - ponechať pripravené vzorky príliš dlho stáť. Čím dlhšie je materiál skladovaný, tým viac rastie pravdepodobnosť zmeny jeho vlastností vplyvom degradácie (tepelnej, svetelnej, oxidačnej, vplyv ozónu atď.). Z uvedených dôvodov väčšina noriem pre konkrétne skúšky predpisuje dobu kondicionovania v štandardnej atmosfére pred samotnou skúškou. Definícia pojmov atmosféra, atmosféra na kondicionovanie, atmosféra počas skúšky je predmetom noriem ISO 558 (Kondicionovanie a skúšanie - štandardné atmosféry - definície) a ISO 554 (Štandardné atmosféry pre kondicionovanie a/alebo skúšanie - špecifikácie). Obe tieto normy sú všeobecné (nielen pre polymérne materiály). Normou stanovená štandardná atmosféra je definovaná 23°C a 50 % relatívnou vlhkosťou (23/50), pre tropické krajiny to je 27°C a 65 % relatívnej vlhkosti (27/65). Samozrejme, že pre skúšky polymérnych materiálov, určených pre špecifické podmienky je potrebné zohľadniť tieto podmienky i pri kondicionovaní a skúšaní. Doba kondicionovania závisí od typu materiálu a testovanej vlastnosti a taktiež od podmienok kondicionovania. V špeciálnych prípadoch, keď dosiahnutie skutočnej rovnováhy medzi obsahom vlhkosti v polyméri a okolitým vzduchom trvá veľmi dlho (napr. 4 mm polyamidová doska dosiahne rovnovážny stav za 1 rok), je možné aplikovať urýchlenný proces kondicionovania, kedy sa kondicionuje pri zvýšenej teplote a relatívnej vlhkosti (napr. ISO 1110 Plasty - polyamidy - urýchlenné kondicionovanie testovacích telies).

Dôvodom kondicionovania testovaných telies pred skúškou je dosiahnutie rovnovážneho stavu vzorky za podmienok skúšky. Vykonáva sa v kondicionačných komorách, alebo v celých kondicionovaných miestnostiach. Na dosiahnutie potrebnej vlhkosti možno použiť kondicionačné komory, v ktorých je umiestnený roztok s presne definovanou

vlhkosťou vzduchu nad jeho povrchom.

Často sa stáva, že samotná skúška nemôže byť realizovaná práve za podmienok kondicionácie, či už z ekonomických dôvodov (je neúnosné klimatizovať celé laboratóriá) alebo technických dôvodov - napr. stanovenie rázovej húževnatosti za nízkych teplôt, ktoré možno dosiahnuť len v chladiacich zmesiach, by nebolo možné, pretože je nereálne umiestniť celý prístroj napríklad do tekutého dusíka. V takom prípade možno merací prístroj vybaviť kondicionovanou komorou - bežne sú takto vybavené napríklad trhacie stroje na ťahové skúšky. Ak to možné nie je, vychádza sa z predpokladu, že zmeny vo vlastnostiach polyméru v závislosti od teploty a vlhkosti vzduchu sú relatívne pomalé a môžu sa zanedbať, ak je rozdiel v podmienkach kondicionovania a podmienkach skúšky malý a čas medzi vybratím skúšobného telesa z klimatizačnej komory a skúškou je čo najkratší. V praxi sa obyčajne skúšobné teleso po vybratí z klimatizačnej komory okamžite podrobí skúške. Norma STN ISO 291 pre kondicionovanie plastov stanovuje štandardné prostredie podľa zemepisnej šírky. Pre naše podmienky to je teplota 23°C a 50% vlhkosť a pre tropické podnebie to je 27°C a 65% vlhkosť, obe pri tlaku 86-106 kPa. Prostredie sa potom označuje napr. ako štandardné 23/50. Povolené tolerancie sú pre teplotu $\pm 2^{\circ}\text{C}$ a pre vlhkosť $\pm 5\%$. Doba kondicionovania je predmetom príslušných materiálových noriem, ak nie je v materiálovej norme uvedená, potom je stanovená pre podmienky 23/50 minimálne 88 hodín. Ak nie je potrebné udržiavať konštantnú vlhkosť, ale len teplotu, potom je minimálna doba kondicionovania 4 hodiny.

3.4. Mechanické vlastnosti polymérov

3.4.1. Krátkodobé skúšky mechanických vlastností polymérov

Najčastejšie sa v materiáloch, polyméry nevynímajúc, určujú mechanické vlastnosti. Podstatou mechanických skúšok je zisťovanie, ako pôsobí mechanická sila na skúšaný materiál. Podľa typu pôsobenia sily sa skúšky delia na skúšky:

- v ťahu
- v ohybe
- v tlaku
- v šmyku
-

Z hľadiska doby a spôsobu pôsobenia sily sa mechanické skúšky delia na krátkodobé a dlhodobé skúšky a na jednorazové a cyklické skúšky.

Pretože polymérne materiály sú veľmi variabilné v chemickom aj v morfológickom zložení, nie je možné určiť pre všetky materiály jednotné podmienky, pri ktorých sa majú skúšky uskutočňovať a príslušné normy obyčajne upravujú tieto podmienky len rámcovo. Výber konkrétnych podmienok pre konkrétnu skúšku a materiál je obyčajne zverený do pôsobnosti buď materiálových noriem, alebo je rozhodnutie ponechané na odborné uváženie operátora. Okrem toho pri výbere typu a podmienok skúšky, najmä pokiaľ ide o skúšku konkrétneho výrobku, alebo materiálu určeného pre konkrétny výrobok (aplikáciu) je potrebné prihliadnuť, akým spôsobom bude výrobok počas jeho používania namáhaný.

Najväčšiu skupinu skúšobných postupov na testovanie mechanických vlastností predstavujú metódy, skúmajúce vplyv pôsobenia vonkajšej sily na deformáciu skúšobného telesa. Najčastejším experimentálnym usporiadaním je skúška ťahom.

3.4.1.1. Skúšky ťahom

Princíp skúšky ťahom je veľmi jednoduchý - na skúšobné teleso sa pôsobí silou v ťahu až do jeho roztrhnutia, pričom sa sníma sila a deformácia (v prípade ťahu predĺženie) v rôznych štádiách skúšky. Základné parametre, ktoré sa pri skúške ťahom merajú, sú pevnosť,

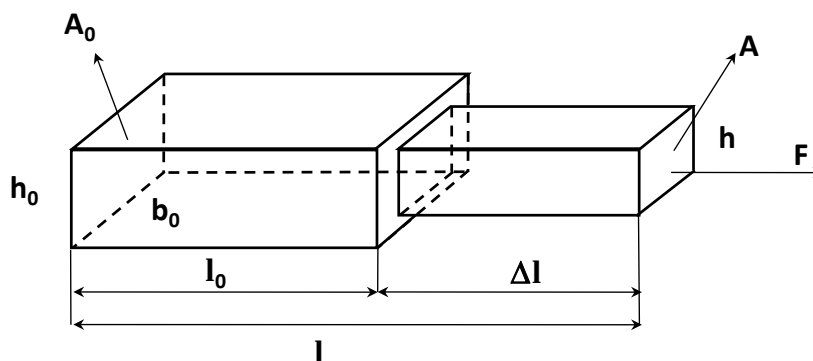
predĺženie pri pretrhnutí a moduly, avšak nie pre všetky polyméry majú tieto parametre rovnaký význam. Značné rozdiely možno pri ťahových skúškach pozorovať v závislosti od charakteru polyméru (plasty, kaučuky, kompozity a pod.).

Pri skúške ťahom je skúšobné teleso upnuté do čelustí ťhacieho stroja, postupne sa konštantnou rýchlosťou natáhuje, pričom s rastúcou deformáciou rastie sila, ktorá je potrebná na udržanie konštantnej rýchlosti posunu čelustí. S nárastom sily logicky rastie vo vzorke napätie (t. j. sila vztiahnutá na jednotku prierezu vzorky) podľa rovnice 3.1:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.1)$$

Závislosť napätia od veľkosti deformácie sa nazýva ťahová krivka a jej tvar závisí od typu namáhaného (skúšaného) materiálu. Pokiaľ kaučuky obyčajne poskytujú vysoké hodnoty deformácie pri malých napätiach, naopak plasty, najmä vysokokryštalické, alebo pod teplotou T_g , poskytujú už pri malých predĺženiach vysoké napätia.

Pri zostrojovaní ťahových kriviek a výpočte napätia v okamihu diskkrétnej deformácie nastáva problém, pretože vplyvom deformačných zmien dochádza k zmene prierezu skúšobného telesa. Pri určitom zjednodušení možno znázorniť zmeny v geometrii vzorky podľa obr. 3.1. (l_0 je pôvodná dĺžka skúšobného telesa, b_0 je pôvodná šírka skúšobného telesa, h_0 je pôvodná hrúbka skúšobného telesa, l , b , h , sú tieto veličiny po deformácii).



Obr. 3.1. Schematické znázornenie zmeny geometrie telesa pri ťahovej skúške

Pôsobením sily dochádza k deformácii telesa, pričom sa teleso predĺži na dĺžku l , hrúbka sa zníži na hodnotu h a šírka na hodnotu b . V dôsledku zmeny hrúbky a šírky vzorky sa pôvodný prierez vzorky $A_0 = b_0 \cdot h_0$ zmení na prierez $A = b \cdot h$, čím sa pri rovnakej sile zvyšuje napätie oproti napätiu, ktoré by bolo vo vzorke pri pôvodnom priereze A_0 .

Relatívna zmena dĺžky skúšobného telesa sa nazýva relatívne predĺženie ε_l (rovnica 3.2):

$$\varepsilon_l = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.2)$$

a relatívna zmena prierezu sa obdobne vyjadruje relatívnym skrútením šírky ε_a alebo hrúbky vzorky ε_h podľa rovníc 3.3 a 3.4

$$\varepsilon_a = \frac{\Delta b}{b_0} \quad (3.3)$$

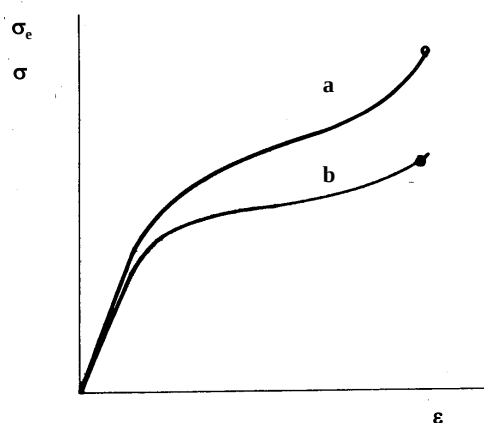
$$\varepsilon_h = \frac{\Delta h}{h_0} \quad (3.4)$$

Vzťah medzi relatívnym predĺžením a relatívnym skrátením sa nazýva Poissonov pomer v (rovnica 3.5) [1,3]:

$$\nu = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_l} = \frac{\varepsilon_h}{\varepsilon_l} \quad (3.5)$$

Z hľadiska deformačného chovania sa vzorky pri skúške ťahom je najčastejšie vyhodnocované relatívne predĺženie, vyjadrované v percentách pôvodnej dĺžky pracovnej časti skúšobného telesa.

Pri malých deformáciách vzorky (malých hodnotách relatívneho predĺženia) je možno zmeny v priereze vzorky zanedbať, avšak pri vyššom stupni deformácie dochádza k odchýlkam efektívneho napätia (σ_e) od zmluvného napätia σ . konvenčné napätie je definované ako pomer pôsobiacej sily na pôvodný prierez vzorky pred skúškou (A_0) a efektívne napätie ako pomer pôsobiacej sily na skutočný prierez vzorky zodpovedajúci danému stupňu deformácie. Rozdiel v tvare ťahovej krivky vypočítanej pre konvenčný a skutočný prierez vzorky je znázornený na obrázku 3.2.



Obr. 3.2. Příklad priebehu ťahových kriviek: a – pre efektívne napätie, b – pre konvenčné napätie

Snímanie okamžitého prierezu vzorky počas merania je náročné, preto sa ťahové krivky zostrojujú a vyhodnocujú pre zmluvné napätie, t.j. do úvahy sa berie len pôvodný prierez vzorky. Len najmodernejšie prístroje umožňujú snímať kontinuálne zmeny rozmerov v priereze telesa. V súvislosti so stanovením Poissonovho pomeru je snímanie zmeny v priereze vzorky zakotvené i v normách. Keďže meranie hrúbky skúšobnej tyče je technicky ľahšie zvládnuteľné, ISO 527 uvádza práve tento rozmer skúšobnej tyče na určenie Poissonovho pomeru. Na základe zmeny hrúbky telesa počas ťahovej skúšky potom možno vypočítať krivku pre efektívne napätie.

Najčastejšie parametre, ktoré sa z ťahových kriviek stanovujú sú napätie pri pretrhnutí, ktoré sa nazýva aj pevnosť v ťahu a relatívne predĺženie pri pretrhnutí, nazývané v bežnej praxi aj ako ťažnosť. Okrem toho možno z počiatočnej časti ťahovej krivky, ktorú možno považovať za lineárnu, alebo ju lineárne aproximovať, vyhodnotiť konštantu úmernosti medzi napätím a deformáciou, ktorá sa nazýva Youngov modul pružnosti E , definovaný Hookovým zákonom (rovnica 3.6):

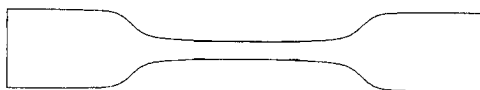
$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3.6)$$

Z Hookovho zákona sa dá odvodiť jednotka modulu pružnosti, ktorá je totožná s jednotkou napätia - MPa. Hodnota modulu pružnosti vyjadruje tuhosť materiálu. Čím je

hodnota Youngovho modulu vyššia, tým je materiál tuhší, to znamená že na malé zmeny v predĺžení je potrebné vyvinúť vysoké napätie. Tieto informácie o polymérnych materiáloch sú dôležité najmä z hľadiska ich aplikácie ako konštrukčných materiálov.

Geometria skúšobných telies

Tvar skúšobných telies pre skúšku ťahom je takmer pre všetky typy polymérnych materiálov rovnaký a je znázornený na obr. 3.3.



Obr. 3.3. Typický tvar skúšobného telesa na skúšku ťahom

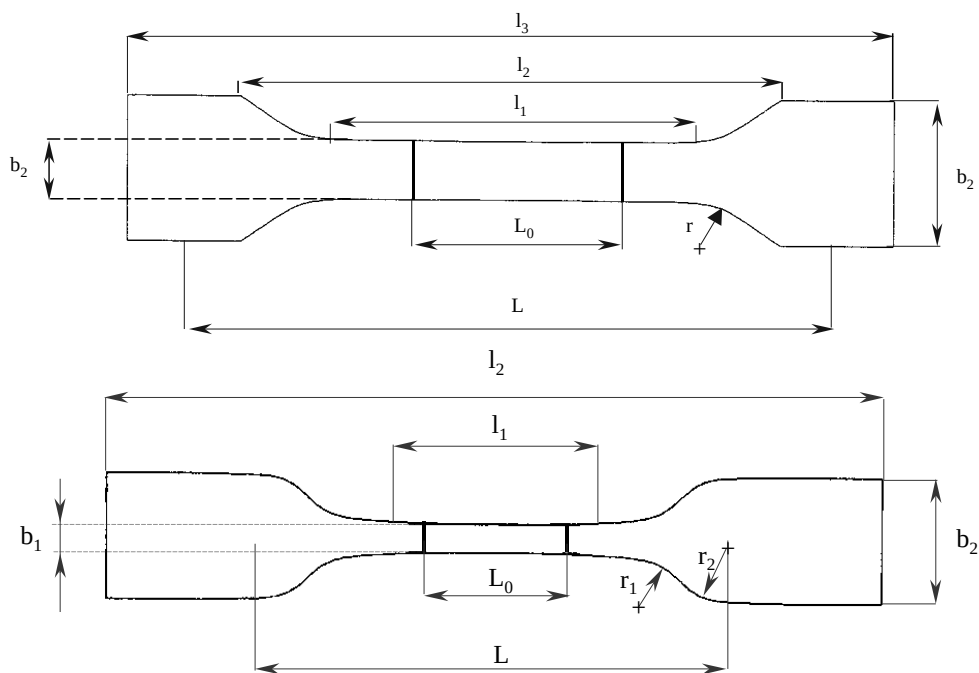
Konkrétny tvar a rozmery skúšobného telesa potom upravuje príslušná norma. Pri testovaní vulkanizátov sa používajú krúžky, alebo v prípade niektorých výrobkov z plastov, najmä fólií možno používať ako testovacie teleso plochú pásku.

Prístroje na mechanické ťahové skúšky pozostávajú zo štyroch základných prvkov :

- úchytka na vzorku
- zdroj sily
- jednotka na meranie sily pôsobiacej na teleso
- jednotka na meranie deformácie - predĺženia

Moderné prístroje na skúšky ťahom sú vybavené mikroprocesorom alebo celý merací systém je napojený na riadiaci počítač. Záznam ťahovej krivky sa získava v digitálnej forme, ktorá umožňuje ďalšie matematické spracovanie priamo riadiacim počítačom. V medzinárodnej sústave noriem ISO existujú špecifikácie pre prístroje vhodné na testovanie plastov a kaučukov - ISO 5893 (Rubber and plastics test equipment, tensile, flexural or compression type (constant rate of traverse - Zariadenie na testovanie plastov a kaučukov, typy pre ťah, ohyb alebo tlak (s konštantnou rýchlosťou pohybu traverzy). V princípe je nevyhnutné, aby dovolené zaťaženie meracej hlavy na snímanie sily vyhovovalo svojím rozsahom pre skúšaný typ materiálu, čo pri polyméroch predstavuje rozsah približne od 500 N pre kaučuky až po 25 kN pre veľmi pevné materiály. Rozsah rýchlosti posunu traverzy by mal pokryť rýchlosti od 0.1 mm/min až do 500 mm/min. Takisto rozmery prístroja musia byť prispôbené charakteru testovaných materiálov (predĺženia až niekoľko 100 % až 1000 % napr. pre kaučuky). Okrem toho sa mnohokrát vyžaduje realizácia skúšky v klimatizačnej komore, pre ktorú by mal byť testovací prístroj prispôbený.

Skúšky ťahom plastov sú normatívne popísané v pomerne rozsiahlej ISO norme ISO 527, ktorá má niekoľko častí. STN ISO 527 - 1 - Plasty. Stanovenie ťahových vlastností. 1. časť: Všeobecné zásady, STN ISO 527 - 2 - Plasty. Stanovenie ťahových vlastností. 2. časť: Skúšobné podmienky pre lisované a vytlačované plasty a STN ISO 527 - 3 - Plasty. Stanovenie ťahových vlastností. 3. časť: Skúšobné podmienky pre fólie a dosky. V STN ISO 527 - 2, ktorá sa vzťahuje na vytlačované a lisované plasty je uvedených 6 typov skúšobných tyčí, ktorých tvar a rozmery sú na obrázku 3.4.



Obr. 3.4. Rozmery a tvar skúšobných tyčí typu 1 a 2 na skúšku ťahom (STN ISO 527-2)

STN ISO 527-3, ktorá sa vzťahuje na skúšky ťahom fólií a dosiek, predpisuje obdĺžnikové testovacie teleso vo forme pásy so šírkou od 10 do 25 mm a dĺžkou minimálne 150 mm. Takisto sa môže použiť teleso Typ 5, ako aj typ 1B.

Rýchlosť posunu čelusti pri skúške ťahom je podľa normy prípustná v rozmedzí od 5 do 500 mm/min. Odporúčané rýchlosti podľa STN ISO 527 sú spolu s povolenými toleranciami uvedené v tabuľke 3.1. Tolerancia v rýchlosti posunu sa týka predovšetkým výrobcov skúšobných strojov.

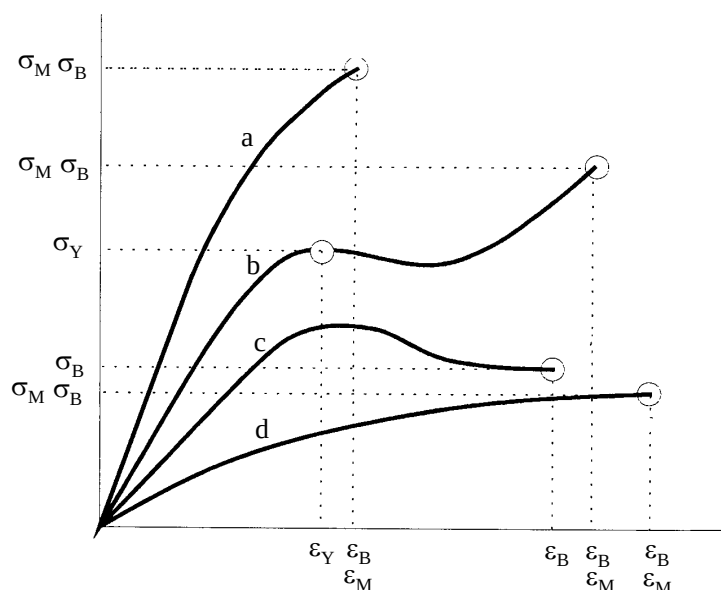
Tab.3.1. Odporúčané rýchlosti pri skúške ťahom podľa STN ISO 527-1

rýchlosť [mm/min]	tolerancia +/- [%]
1	20
2	20
5	20
10	20
20	10
50	10
100	10
200	10
500	10

Na meranie modulu pružnosti sa odporúča rýchlosť 1 mm/min. Pretože viskoelastické vlastnosti plastov sú do značnej miery časovo-teplotne závislé, je potrebné pre komparatívne merania dodržiavať rovnaké podmienky testovania. Najčastejšie používanou rýchlosťou posunu čelustí pre meranie ťahových vlastností plastov je 50 mm/min.

Vzhľadom na značnú rôznorodosť popisu ťahových kriviek a ich charakteristík, ktorá viedla k nepresnostiam a nejasnostiam v popise priebehu ťahových kriviek, norma STN ISO 527 zavádza štandardné definície pre všetky testy plastov ťahom. Treba upozorniť, že termín modul je podľa normy na stanovenie ťahových vlastností gumy (STN ISO 37) ponímaný nie

ako Youngov modul pružnosti, ale ako napätie pri danej deformácii, t. j. napr. modul 300 (M300) je napätie v skúšobnom telese počas skúšky v okamihu jeho 300 % deformácie (predĺžení). Niektoré hodnoty sú zobrazené na základných typoch ťahových kriviek na obr. 3.5.



Obr. 3.5. Typické ťahové krivky pre a - krehké materiály, b,c – húževnaté materiály s medzou klzu, d – húževnaté materiály bez medze klzu

Na výpočet modulu pružnosti v ťahu norma udáva rýchlosť posunu čelusti 1 mm/min, pričom z ťahovej krivky sa odčíta napätie pri predĺžení 0.05 a 0.25 %. Počet telies na skúšku je minimálne 5, zvýšenie počtu telies sa odporúča, ak je potrebné dosiahnuť vyššiu presnosť aritmetického priemeru stanovovaných parametrov. Presnosť možno uviesť ako 95% interval spoľahlivosti aritmetického priemeru. Výsledky sa zaokrúhľujú nasledovne :

- napätia a modul na 3 platné číslice,
- predĺženie a Poissonov pomer na 2 platné číslice.

Vylúčenie hodnoty zo súboru paralelných meraní norma povoľuje len v nasledujúcich prípadoch :

- ak sa teleso pretrhne mimo vyznačenej pracovnej časti,
- v prípade obdĺžnikových telies vtedy, ak sa teleso preklzáva v čelustiach,
- dôjde k pretrhnutiu do 10 mm od čelusti.

Terminológia skúšky ťahom

Symbolika, význam termínov a ich anglický ekvivalent je uvedený v tab. 3.2.

Tab. 3.2. Základné výrazy ťahovej skúšky

Originálny termín	Slovenský preklad	Význam
Gauge length	vzdialenosť medzi značkami, L_0 [mm]	počiatočná vzdialenosť medzi značkami v strede pracovnej časti
Speed of testing	skúšobná rýchlosť, v [mm/min]	rýchlosť vzdľavovania sa čelustí prístroja počas skúšky
Tensile stress	napätie v ťahu, σ , [MPa]	sila v ťahu vzťahnutá na jednotku plochy pôvodného prierezu v meracej oblasti,

		pôsobiaci na skúšobné teleso v ktoromkoľvek momente skúšky
Tensile stress at yield (yield stress)	napätie na medzi klzu, σ_Y , [MPa]	prvá hodnota napätia, pri ktorom sa zvyšuje deformácia bez toho aby sa ďalej zvyšovalo napätie
Tensile stress at break	medza pevnosti v ťahu pri pretrhnutí, σ_B , [MPa]	napätie v ťahu pri ktorom nastáva porušenie skúšobného telesa
Tensile strength	medza pevnosti v ťahu, σ_M , [MPa]	maximálna hodnota pevnosti v ťahu, ktorá bola dosiahnutá na telese počas skúšky
Tensile stress at x% strain	napätie v ťahu pri x% deformácii, σ_x , [MPa]	napätie, pri ktorom deformácia v ťahu dosiahla hodnotu x vyjadrenú v %
Tensile strain	pomerné predĺženie ε , bez rozmeru, alebo [%]	predĺženie na jednotku pôvodnej dĺžky medzi značkami
Tensile strain at yield	pomerné predĺženie na medzi klzu ε_Y , bez rozmeru, alebo [%]	pomerné predĺženie pri dosiahnutí medze klzu
Tensile strain at break	pomerné predĺženie pri pretrhnutí, ε_B , bez rozmeru, alebo [%]	pomerné predĺženie pri dosiahnutí medze pevnosti v ťahu pri pretrhnutí, ak krivka nevykazuje medzu klzu
Tensile strain at tensile strength	pomerné predĺženie na medzi pevnosti v ťahu pri pretrhnutí, ε_M , bez rozmeru, alebo [%]	pomerné predĺženie, zodpovedajúce medzi pevnosti v ťahu
Nominal tensile strain	menovité pomerné predĺženie ε_t , bez rozmeru, alebo [%]	pomerné zväčšenie pôvodnej vzdialenosti medzi čelustami
Nominal tensile strain at break	menovité pomerné predĺženie pri pretrhnutí, ε_{tB} , bez rozmeru, alebo [%]	pomerné zväčšenie pôvodnej vzdialenosti medzi čelustami pri dosiahnutí medze pevnosti v ťahu pri pretrhnutí, ak krivka nevykazuje medzu klzu
Nominal tensile strain at tensile strength	menovité pomerné predĺženie na medzi pevnosti v ťahu, ε_{tM} , bez rozmeru, alebo [%]	pomerné zväčšenie pôvodnej vzdialenosti medzi čelustami pri dosiahnutí medze pevnosti v ťahu
Modulus of elasticity in tension	modul pružnosti v ťahu, E_t [MPa]	podiel rozdielu napätí $\sigma_1 - \sigma_2$ a príslušného rozdielu deformácie $\varepsilon_{0.0025} - \varepsilon_{0.0005}$
Poisson's ratio	Poissonov pomer μ	záporná hodnota pomeru deformácie v jednom z dvoch smerov kolmých na smer ťahania a deformácie v smere ťahania, v lineárnej časti ťahovej krivky. μ_b - Poissonov pomer v smere šírky, μ_h - Poissonov pomer v smere hrúbky

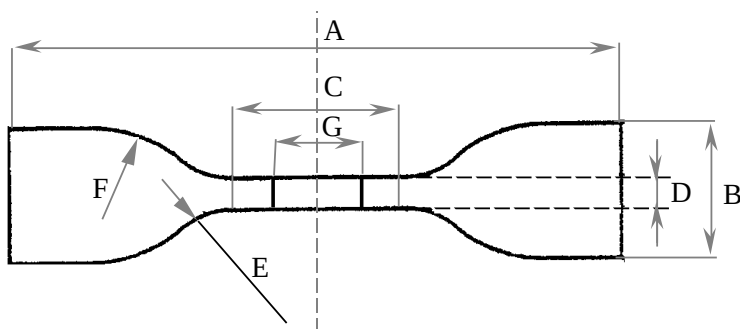
Skúšky ťahom gummy

Podmienky na stanovenie ťahových vlastností gummy určuje norma STN ISO 37 (62 1436) (Guma alebo termoplastické elastoméry. Stanovenie ťahových vlastností.). Testovacie telesá pre skúšku ťahom gumových materiálov môžu byť podľa uvedenej normy okrem telies štyroch typov vhodného tvaru ako telesá pre plasty (od typu 1 s dĺžkou 115 mm až po typ 4 s dĺžkou iba 35 mm) aj telesá v tvare krúžku. Povolené sú dva typy krúžkov - jeden s vnútorným priemerom 44.6 mm a druhý s vnútorným priemerom 8 mm.

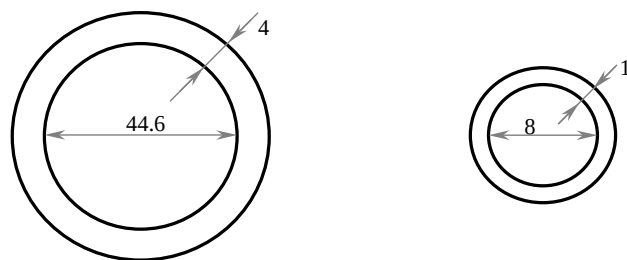
Zvláštnu pozornosť je potrebné venovať ťahovým skúškam telies, pripravených z

tenkostenných latexových výrobkov. Ťažnosti týchto materiálov často prevyšujú 1000 %, čo je obvyčajne dôvodom vyťahovania sa vzorky z čeľustí ťhacieho stroja, zvlášť pri lubrikovaných materiáloch. V prípade latexových výrobkov je tiež problematické meranie hrúbky. Určenie hrúbky sa odporúča robiť výpočtom z hmotnosti a mernej hmotnosti vzorky. Stanovenie hrúbky vážkovou metódou znižuje variačný koeficient hrúbky z hodnoty cca 9 na hodnotu cca 2 a variačný koeficient pre pevnosť v ťahu z 10 na 5.

Ako už bolo spomenuté v predchádzajúcej kapitole, modul pri ťahovej skúške gumových skúšobných telies má iný význam ako Youngov modul pružnosti pri testovaní plastov. Modul sa meria konvenčne pri tom istom predĺžení a značí sa ako M100 a M300. Z fyzikálneho hľadiska je modul definovaný ako napätie pri danom predĺžení (100% pre M100 a 300% pre M300). Stanovenie Youngovho modulu v ťahu nie je do normy zahrnuté. Youngov modul pružnosti sa pre gumu stanovuje pri skúškach v tlaku a šmyku. Hodnoty modulu M100 a M300 charakterizujú tuhosť gumového materiálu v počiatočných fázach deformácie a sú v určitej relácii s tvrdosťou gummy. Takisto značenie a terminológia ťahovej skúšky elastomérov sa líši od terminológie a značenia skúšky ťahom plastov. Rozmery skúšobných tyčí sú zrejmé z obr. 3.6., 3.7. a v tabuľke 3.3.



Obr. 3.6. Rozmery skúšobných tyčí v tvare lopatky



Typ A - hrúbka 4 mm

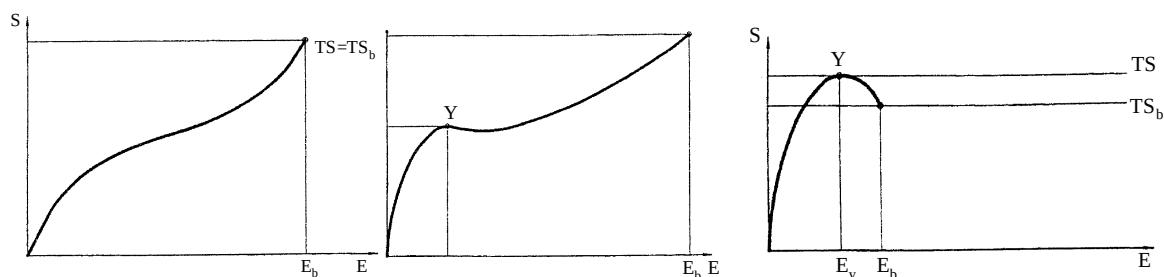
Typ B - hrúbka 1 mm

Obr. 3.7. Rozmery skúšobných tyčí v tvare krúžku

Tab. 3.3 Rozmery skúšobných tyčí na skúšky ťahom

Označenie	Rozmer	Typ 1	Typ 2	Typ 3	Typ 4
A	Celková dĺžka (minimálna)	115	75	50	35
B	Šírka lopatiek	$25,0 \pm 1,0$	$12,5 \pm 1,0$	$8,5 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,5$
C	Dĺžka zúženej časti	$33,0 \pm 2,0$	$25,0 \pm 1,0$	$16,0 \pm 1,0$	$12,0 \pm 0,5$
D	Šírka zúženej časti	$6,0 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
E	Vonkajší prechodový polomer	$14,0 \pm 1,0$	$8,0 \pm 0,5$	$7,5 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,1$
F	Vnútorný prechodový polomer	$25,0 \pm 2,0$	$12,5 \pm 1,0$	$10,0 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,1$
G	Dĺžka pracovnej časti	$25,0 \pm 0,5$	$20,0 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$

Norma ďalej uvádza tri základné typy ťahovej krivky gummy, resp. termoplastických elastomérov spolu s definíciou základných pojmov súvisiacich s hodnotami odčítanými z ťahovej krivky (obr. 3.8). V tabuľke 3.4 je základná terminológia ťahovej skúšky pre gummy.



Obr. 3.8. Zobrazenie ťahových charakteristík na ťahovej krivke podľa normy STN ISO 37

Tab. 3.4. Značenie, terminológia a anglické ekvivalenty pre skúšku ťahom podľa STN ISO 37

Originálny termín	Slovenský preklad	Význam
tensile stress, S	napätie v ťahu	napätie spôsobujúce predĺženie skúšobného telesa, vyjadruje sa ako sila vzťahnutá na pôvodný prierez skúšobného telesa
elongation, E	predĺženie	predĺženie vzniknuté pôsobením napätia v ťahu na skúšobné teleso, vyjadrené v percentách pracovnej dĺžky
tensile strength, TS	pevnosť v ťahu	maximálne napätie v ťahu zaznamenané počas skúšky
tensile strength at break, TS_b	pevnosť v ťahu pri pretrhnutí	napätie zaznamenané v okamihu pretrhnutia
elongation at break, E_b	ťažnosť pri pretrhnutí	ťahová deformácia pracovnej dĺžky telesa v okamihu pretrhnutia
elongation at given stress, E_s	predĺženie pri danom napätí	ťahová deformácia pracovnej časti telesa pri dosiahnutí danej hodnoty ťahového napätia
stress at given elongation, S_e	napätie pri danom predĺžení	ťahové napätie spôsobujúce dané predĺženie pracovnej časti skúšobného telesa (pozn.: v gumárenskom priemysle je pre túto veličinu zaužívaný termín modul , je nutné vylúčiť zámenu s termínom modul, ktorý vyjadruje sklon ťahovej krivky (Youngov modul pružnosti)
tensile stress at yield, S_y	pevnosť na medzi klzu	ťahové napätie v prvom bode ťahovej krivky, kde ďalšie zväčšovanie deformácie prebieha bez zväčšovania napätia
elongation at yield, E_y	predĺženie na medzi klzu	ťahová deformácia zodpovedajúca pevnosti na medzi klzu

Pred skúškou sa na telesách zmerajú potrebné rozmery – na lopatkách sa meria hrúbka telesa na troch miestach pracovnej časti, a to na každom konci pracovnej časti a v strede. V prípade krúžkov sa meria radiálna šírka a axiálna hrúbka telesa v šiestich miestach približne rovnomerne rozmiestnených po obvode telesa. Okrem toho sa zmeria vnútorný priemer a vypočíta sa :

vnútorný obvod = $\pi \cdot$ vnútorný priemer

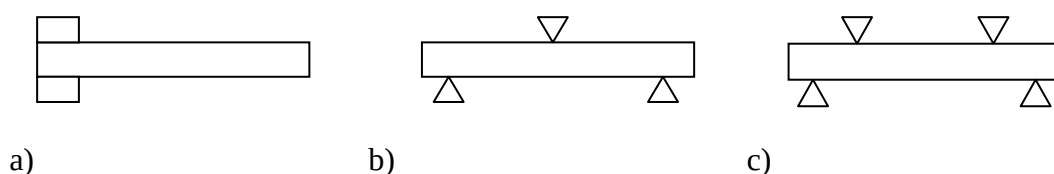
stredný obvod = $\pi \cdot$ (vnútorný priemer + radiálna šírka).

3.4.1.2. Skúšky ohybom

Meranie modulu a pevnosti v ohybe pre tuhé plasty je skoro tak bežné ako skúšky ťahom. Skúšky ohybom sú takisto časté pre tvrdé penové materiály, avšak flexibilné penové materiály a guma nie sú dostatočne tuhé, aby boli vhodné pre skúšky ohybom.

Pri skúške ohybom je v skúšobnom telese napätie rozložené kontinuálne, pričom na vonkajšom ohybe je maximálna hodnota napätia v ťahu, ktoré postupne v priereze vzorky klesá, prechádza cez neutrálnu os, za ktorou postupne narastá napätie v tlaku, ktoré dosahuje maximum na povrchu vnútornej strany ohybu skúšobného telesa. Kvôli geometrickým rozdielom počas skúšky ohybom a kvôli uvedenému rozloženiu napätí v skúšobnom telese počas skúšky, hodnoty napätia a modulu nemôžu byť jednoducho porovnateľné s hodnotami z skúšky ťahom.

Pri ohybových testoch môže byť teleso upevnené ako jednoduchá konzola (a), prípadne ako trojbodové (b) alebo štvorbodové (c) usporiadanie (obr. 3.9.).



Obr. 3.9. Základné možnosti experimentálneho usporiadania pri skúške ohybom

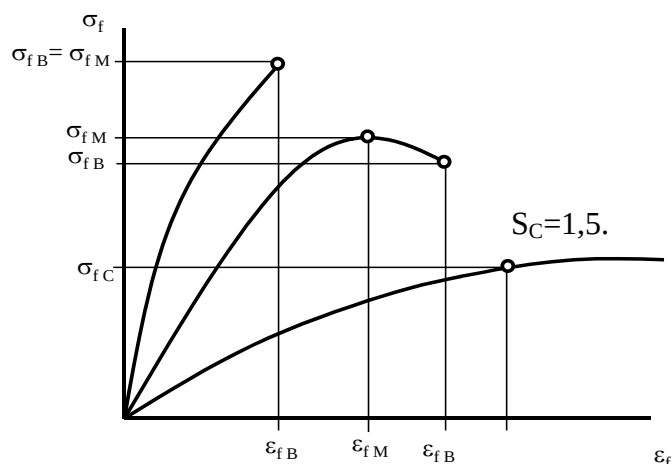
Skúška ohybom pre plasty je predmetom normy STN ISO 178 (64 0607) (Plasty. Stanovenie ohybových vlastností). STN ISO 178 je určená pre širokú škálu plastov, avšak penové a sendvičové materiály sú z tejto normy vyňaté. Podľa tejto normy je prípustné len trojbodové usporiadanie. Z dôvodov zmeny charakteru napätia v priereze vzorky z ťahu na tlak, napätie a deformácia je definovaná len pre vonkajší povrch v stredovom bode rozpätia telesa daného dvomi vonkajšími opornými bodmi. Norma definuje pre skúšku ohybom pojmy, uvedené v tabuľke 3.5.

Tab. 3.5. Základné pojmy pri skúške ohybom

Parameter	Definícia
Napätie v ohybe σ_f , MPa	menovité napätie vonkajšieho povrchu telesa v strede dĺžky
Pevnosť v ohybe pri porušení σ_{fB} , MPa	napätie v ohybe pri porušení skúšobného telesa
Pevnosť v ohybe σ_{fM} , MPa	maximálne napätie v ohybe, ktoré sa dosiahne počas skúšky
Napätie v ohybe pri dohodnutom priehybe σ_{fc} , MPa	napätie v ohybe pri priehybe, ktorý dosiahne dohodnutú hodnotu. Konvenčný priehyb je 1,5 - násobok hrúbky skúšobného telesa (3,5% deformácia)
Priehyb S, mm	vzdialenosť, o ktorú sa počas ohybu dolný alebo horný povrch skúšobného telesa odchyli od pôvodnej polohy
Deformácia v ohybe ε_f , bez rozmeru, alebo %	zlomková zmena dĺžky elementu vonkajšieho povrchu telesa v strede jeho dĺžky
Deformácia v ohybe pri porušení ε_{fB} , bez rozmeru, alebo %	deformácia v ohybe pri porušení skúšobného telesa
Deformácia v ohybe pri pevnosti v ohybe ε_{fM} , bez rozmeru, alebo %	deformácia v ohybe v bode krivky, kedy sa dosiahne maximálna hodnota napätia v ohybe počas skúšky

Základné typy kriviek napätie-deformácia pri skúške ohybom spolu s vyznačením

základných parametrov sú na obr. 3.10.



Obr. 3.10. Základné typy kriviek napätie – deformácia pri skúške ohybom

Skúšobné teleso norma predpisuje v tvare pravouhlého hranola o rozmeroch 80x10x4 mm. Ak je nutné použiť teleso iných rozmerov, musí byť dodržaný pomer dĺžky telesa k hrúbke $\frac{l}{h} = 20$. Vzájomný pomer hrúbky a šírky telesa upravuje norma v závislosti od hrúbky telesa a typu testovaného materiálu.

Pred skúškou sa zmeria uprostred všetkých telies hrúbka a vypočíta sa priemerná hrúbka $\bar{h}$. Vzdialenosť krajných oporných bodov sa potom na prístroji nastaví tak, aby platil vzťah (3.7) :

$$L = 16\bar{h} \quad (3.7)$$

V špeciálnych prípadoch, ktoré sú v norme definované, možno toto pravidlo porušiť. Napríklad pre mäkké plasty môže byť tento pomer vyšší, aby sa zabránilo vtláčaniu oporných bodov do telesa. Takisto pre lamináty vystužené vláknami môže byť tento pomer vyšší, aby sa zabránilo delaminácii kompozitu počas skúšky, alebo môže byť tento pomer znížený pri veľmi tenkých vzorkách.

Po uložení telesa do čelustí sa spustí pohyb stroja predpísanou rýchlosťou. Preferovaná je rýchlosť, ktorá poskytuje rýchlosť deformácie 1 % za minútu. Zaznamenaná sa krivka napätie – deformácia, pričom pre napätie v ohybe platí vzťah (3.8) :

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad \epsilon_F = \frac{6hs}{L^2} \quad (3.8)$$

kde F je sila v N, L je rozpätie vonkajších oporných bodov, b je šírka skúšobného telesa, h je hrúbka skúšobného telesa a s priehyb – odchýlka povrchu skúšobného telesa v strede rozpätia oproti východiskovej polohe.

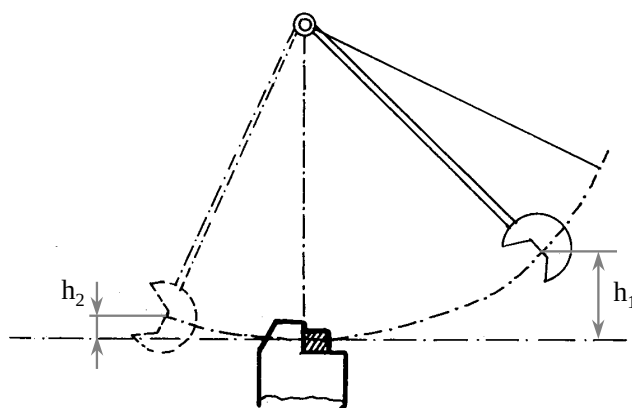
3.4.1.3. Skúška rázom v ohybe

Často skúšanou vlastnosťou najmä plastových materiálov je odolnosť voči nárazu, tzv. rázová húževnatosť. Vzhľadom na niektoré relaxačné deje v polymérnych materiáloch, ich mechanická odolnosť voči pôsobiacej sile značne závisí od rýchlosti pôsobenia sily. Pri malých rýchlostiach (napr. ťahové a ohybové skúšky) je polymérny materiál schopný pomerne veľkej deformácie, čo umožňuje pohltiť značnú časť mechanickej energie. Pri zvyšovaní rýchlosti pôsobiacej sily sa dodaná energia nestačí v telese disipovať a teleso sa

javí ako krehké. Výrobky z plastov čoraz viac nahrádzajú tradičné konštrukčné materiály a preto je i odolnosť voči nárazu veľmi významná vlastnosť. Typickým príkladom môžu byť časti automobilov (napr. vonkajšie nárazníky sa vyrábajú výlučne z plastov).

Skúšky rázom sa obyčajne vykonávajú z hľadiska experimentálneho usporiadania v ohybe - STN ISO 179 - Plasty. Stanovenie rázovej húževnatosti Charpyho metódou, STN ISO 180 - Plasty. Stanovenie rázovej húževnatosti Izodovou metódou, ale niektoré normy popisujú aj rázové skúšky v iných módoch, napr. v ťahu - STN ISO 8256 - Plasty. Stanovenie pevnosti v ťahu rázom.

Princíp oboch metód (Charpy, Izod) je rovnaký a jednotlivé metódy sa medzi sebou líšia len experimentálnym usporiadaním. Okrem toho Charpyho metóda a metóda podľa Izoda z terminologického hľadiska nepoznajú termín vrubová húževnatosť, ktorý je zavedený len v norme „DYNSTAT“ a tento termín nahrádzajú termínom „rázová húževnatosť telies s vrubom“. Energia pre rázovú deformáciu skúšobného telesa sa získava pomocou padajúceho kyvadlového kladiva na vzorku, upnutú, resp. uloženú v skúšobnom zariadení. Experimentálne usporiadanie skúšky je zrejmé z obrázku 3.11.



Obr. 3.11. Schéma experimentálneho usporiadania pri skúške rázovej húževnatosti

Energii padajúceho kladiva potom možno vyjadriť rovnicou (3.9):

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{G}{2g} \cdot v^2 \quad [\text{Nm}] = [\text{J}] \quad (3.9)$$

kde v je okamžitá rýchlosť kladiva, G je hmotnosť kladiva, g je gravitačné zrýchlenie.

Vo východiskovej polohe je kladivo prístroja uchytené v určitej výške h_1 oproti jeho zvislej polohe, pričom má v tejto polohe potenciálnu energiu:

$$E_p = mgh_1 \quad (3.10)$$

Pri uvoľnení kladivo padá a prechádza najnižšou polohou, kde je umiestnená vzorka. Pokiaľ by v prístroji nebola vzorka, kladivo by sa na druhej strane kyvadla vychýlilo do tej istej výšky h_1 (ak by sme zanedbali straty energie trením v ložiskách, odpor vzduchu, ...). Ak je v najnižšej polohe kyvadla umiestnená vzorka, potom časť energie kladiva sa spotrebuje pri rozrušení vzorky a kladivo sa vychýli len do výšky h_2 , pričom pre celkovú spotrebovanú energiu platí:

$$W = G \cdot (h_1 - h_2) \quad (3.11)$$

ktorá pozostáva z nasledovných zložiek:

$$W = W_i + W_p + W_z + W_k + W_h \quad (3.12)$$

kde W_i je práca spotrebovaná na inicializáciu trhliny v telese, W_p je práca spotrebovaná na šírenie (propagáciu) trhliny, W_z je práca potrebná na odmrštenie odlomených častí

skúšobného telesa, W_k sú straty trením v ložiskách, vo vzduchu a vibráciami, W_h je práca, potrebná na vynesenie kyvadla do výšky h_2 .

Húževnatosť materiálu charakterizuje práca W_i a W_p . Ak urobíme korekcie, alebo zanedbáme časť práce W_k , ktorá je pri každej skúške prakticky rovnaká a dokážeme eliminovať prácu W_z (experimentálnym usporiadaním alebo jej stanovením), potom celkovú prácu na rozrušenie telesa ľahko určíme z rozdielu potenciálnej energie kladiva pred skúškou a energiou spotrebovanou na prácu W_h .

3.4.1.4. Tvrdosť

Všeobecne sa tvrdosť definuje ako odpor materiálu proti vniknutiu iného, tvrdšieho telesa. Prvé, dodnes používané skúšky tvrdosti materiálu boli založené na tom, či „tvrdostný“ štandard zanechá na povrchu skúšobného telesa stopu po vrype. Meranie tvrdosti polymérnych materiálov má svoje odlišnosti oproti meraniu tvrdosti tradičných materiálov, ako sú napr. kovy, ktoré vykazujú typickú plastickú deformáciu. Keďže polyméry, najmä kaučuky (guma) vykazujú značný podiel elastickej deformácie, nie sú tradičné metódy merania tvrdosti pre tieto materiály vhodné.

Skúšky tvrdosti polymérnych materiálov sa teda vyvinuli nie ako povrchové skúšky, ale ako skúšky odporu celého objemu materiálu proti vtlačovaniu tvrdých telies definovaných tvarov. Pri takomto ponímaní je tvrdosť vyjadrením tuhosti materiálu a pri niektorých metódach sa dosahuje pomerne dobrá korelácia s modulom pružnosti. Tvrdosť polymérnych materiálov sa stanovuje najmä v takých prípadoch, kedy zloženie polymérnej zmesi umožňuje širokú variabilitu v elasticom chovaní hotového výrobku (najmä guma, ale aj plasty, ako napríklad mäkké PVC, EVA kopolyméry a pod.). Tvrdosť, tak ako je ponímaná a meraná na polymérnych materiáloch, do značnej miery charakterizuje poddajnosť materiálu voči pôsobeniu tlaku na relatívne malej ploche a odolnosť voči vnikaniu predmetov s malým polomerom zakrivenia. Okrem toho konštrukcia jednotlivých prístrojov umožňuje veľmi rýchle a pohodlné meranie tvrdosti v porovnaní napríklad so stanovením modulu pružnosti.

Spôsoby merania tvrdosti plastov

Na stanovenie tvrdosti plastov sú v sústave STN platné tri normy :

STN 64 0128 Skúšky tuhých nekovových materiálov. Tvrdosť podľa Brinella.

Táto metóda merania tvrdosti vychádza z princípu merania tvrdosti kovov, kde sa tvrdosť kovu posudzuje na základe odporu materiálu voči vtlačaniu guľôčky. Oproti pôvodnej skúšobnej metóde pre kovy boli pre aplikáciu na polymérne materiály zväčšené priemery guľôčok a bola znížená sila pri ich vtlačovaní. Tvrdosť podľa Brinella sa vypočíta podľa vzorca:

$$H_B = \frac{F}{A} = \frac{F}{\pi D h} \quad [\text{MPa}] \quad (3.13)$$

kde F je sila zaťaženia, A je plocha vytlačenej priehlbiny, D je priemer guľôčky a h je hĺbka vtlačenia.

Premennou veličinou vo vzorci je len hĺbka vtlačenia, ktorá sa na prístroji meria pomocou výškového indikátora. Vzorka sa po vložení do prístroja zaťaží príslušnou silou, pričom dochádza k postupnému vtlačaniu guľôčky do materiálu skúšobného telesa. Hĺbka vtlačenia je automaticky indikovaná na výškovom indikátore, z ktorého sa odčítavajú hodnoty v stanovenom čase.

Podmienky skúšky podľa normy sú v tabuľke 3.6 a doba odčítania 10, 30 a 60 sekúnd.

Tab. 3.6 Podmienky na skúšku tvrdosti

Priemer guľôčky	Sila
3 mm pre lamináty a termosety	49 N pre materiály s tvrdosťou do 200 MPa
5 mm pre väčšinu plastov	245 N pre tvrdšie materiály
10 mm pre mäkké PVC	

Výsledok skúšky sa uvedie tak, že okrem výslednej hodnoty tvrdosti sa ešte uvedie priemer guľôčky v mm, použitá sila v N a doba pôsobenia sily, napr.: $H_B(5/245/10) = 22$ MPa. Skúšobné teleso má mať minimálnu hrúbku 4 mm a šírku minimálne 15 mm. Skúša sa 5 telies a na každom sa odčíta hodnota po 10 a 60 sekundách. Výsledkom je aritmetický priemer.

STN ISO 868 (64 0129) Plasty a ebonit. Stanovenie tvrdosti tvrdomerom. (Tvrdosť podľa Shore).

Stupnica Shore je snáď najpoužívanejšia pre meranie tvrdosti polymérnych materiálov. Princíp merania spočíva v tom, že trň tvrdomeru sa vtlača do povrchu skúšobného telesa, pričom hĺbka vnorenia trňa do povrchu je priamo na tvrdometri odčítavaná v stupňoch Shore. Uvedená norma uvádza dve metódy merania tvrdosti Shore, ktoré sa odlišujú v geometrii vtlačaného trňa. Vtláčaný trň pre metódu Shore A má tvar zrezaného kužeľa s uhlom 35° a priemerom plochej časti 0.79 mm. Stupnica Shore A je zhodná so stupnicou IRHD (metóda bude popísaná v kapitole pre meranie tvrdosti gummy) a má rozsah od 0 do 100.

Pre tvrdé plasty je určená metóda Shore D. Vtláčaný trň je ostrý, s vrcholovým uhlom 30° a veľmi jemným vrcholovým zakrivením (polomer zakrivenia 0.1 mm). Skúšobné telesá pre obe Shore metódy majú predpísanú minimálnu hrúbku 6 mm, aby meraná tvrdosť nebola ovplyvňovaná tvrdosťou podložky. Pre potlačenie okrajových efektov sa nesmie meranie vykonávať bližšie k okraju vzorky ako 12 mm.

Skúšky tvrdosti gummy

Na meranie tvrdosti gummy sú v sústave STN platné nasledujúce normy :

STN ISO 48 - Guma alebo termoplastické elastoméry. Stanovenie tvrdosti. (tvrdosť od 10 do 100 IRHD)

IRHD stupnica (**I**nternation **R**ubber **H**ardness **D**egree) podľa normy určuje štyri metódy pre stanovenie tvrdosti gummy v rozpätí od 10 do 100 IRHD:

Metóda N - normálna skúška

Metóda H - skúška pre vysoké tvrdosti

Metóda L - skúška pre nízke tvrdosti

Metóda M - mikroskúška

Skúška je opäť založená na vtlačaní ocelevej guľôčky do skúšobného telesa, pričom jednotlivé metódy sa od seba odlišujú priemerom vtlačovanej guľôčky a veľkosťou vtlačovacej sily. Princíp skúšky spočíva v meraní rozdielu hĺbky vtlačenia guľôčky pri malej kontaktnej sile a následne podstatne väčšej celkovej sile. Na základe tohoto rozdielu sa tvrdosť v stupňoch IRHD určí buď pomocou prevodových tabuliek, resp. grafov, alebo sa priamo odčíta zo stupnice prístroja.

STN 62 1431 Guma. Metóda stanovenia tvrdosti Shore A. Geometrické usporiadanie, postup skúšky a vyhodnotenie sú zhodné s normou STN ISO 868, časť pre metódu podľa Shore A.

STN ISO 7619 (62 1432) Guma. Stanovenie tvrdosti vtlačaním hrotu vreckových tvrdomerov
Táto norma v sebe kombinuje meranie v stupnici Shore a stupnici IRHD s použitím vreckových tvrdomerov pre obe stupnice tvrdosti. Norma definuje konštrukčné časti

vreckových tvrdomerov, pričom pre oba typy skúšky predpisuje skúšobné telesá s minimálnou hrúbkou 6 mm, ktorá môže byť dosiahnutá aj zložením viacerých vrstiev, avšak žiadna vrstva nesmie byť tenšia ako 2 mm. Ostatné rozmery telesa musia zabezpečiť, aby sa mohlo merať minimálne 12 mm od ktoréhokoľvek okraja telesa. Povrch telesa, prichádzajúci do styku s tvrdomerom musí byť rovný.

3.4.2. Dlhodobé skúšky mechanických vlastností polymérov

V predchádzajúcej kapitole boli popísané základné krátkodobé skúšky pôsobenia rôznych druhov mechanickej sily na skúšobné telesá pripravené z polymérnych materiálov, či už z plastov, alebo z gumy. Výrobky z polymérnych materiálov sú však mnohokrát počas svojho používania vystavované dlhodobému pôsobeniu sily, ktorá môže mať aj pri relatívne nízkych hodnotách vplyv na zmeny v samotnej štruktúre polymérneho materiálu (napr. studený tok pre plasty), ako aj vplyv na zmeny celkových rozmerov výrobku (napr. trvalá deformácia gumových výrobkov). Dlhodobé skúšky polymérnych materiálov opäť zohľadňujú špecifiká oboch typov polymérnych materiálov, t. j. plastov a gumy.

3.4.2.1. Dlhodobé skúšky mechanických vlastností plastov

Pre plasty sú charakteristické dva typy skúšok - tzv. kríp a relaxačná skúška. V oboch prípadoch sa skúma časová závislosť. Pri krípovej skúške sa skúšobné teleso zaťaží konštantnou silou a sleduje sa zmena deformácie v čase. Pri relaxačnej skúške naopak, teleso sa uvedie do stavu konštantnej deformácie a sleduje sa zmena napätia v čase. Oba typy skúšok majú svoj praktický význam, avšak v sústave STN je zvedená len krípková skúška, pre ktorú platí norma:

STN 64 0621 (Skúšanie Plastov. Skúška tečenia pri namáhaní v ťahu.).

Podstata skúšky spočíva v skúmaní vplyvu dlhodobého statického zaťaženia na skúšobné teleso. Skúšobné telesá majú tvar a rozmery ako telesá pre ťahové skúšky, definované v norme STN ISO 527. Skúšobné zariadenie je prístroj, ktorý umožňuje zaťaženie skúšobného telesa stálou jednoosou ťahovou silou s chybou menej ako 1 % a zároveň umožňuje merať zmeny v deformácii telesa. Skúšobné teleso sa upne do čelustí zariadenia a plynulo sa zaťaží. Počas doby trvania skúšky sa zaznamenáva zmena predĺženia v závislosti od času a sleduje sa vznik krčkov (zúžených oblastí na telese, ktoré vznikajú v dôsledku dĺženia – studeného toku). Telesá, pre ktoré nie je možné určiť dobu vzniku krčkov, alebo krčky vniknú mimo pracovnej časti telesa sa zo skúšky vyradia.

Podmienky skúšky, najmä teplota, napätie a dĺžka trvania sa zvolia predovšetkým vzhľadom na povahu skúšaného materiálu a podmienky namáhania v reálnej aplikácii skúšaného materiálu.

3.4.2.2. Dlhodobé skúšky mechanických vlastností gumy

Skúšky dlhodobého pôsobenia mechanickej sily na gumu sú definované v sústave STN dvoma normami :

STN ISO 815 - Guma alebo termoplastický elastomér. Stanovenie trvalej deformácie v tlaku pri laboratórnej, zvýšenej alebo zníženej teplote. a STN 62 1452 - Skúšky gumy. Stanovenie trvalej deformácie v ťahu.

Skúšobné teleso je pri tejto skúške stláčané obyčajne medzi dvoma kovovými platňami, ktoré by mali byť leštené a pre potlačenie vplyvu trenia sa ešte separujú, najčastejšie parafínom. Ako skúšobné telesá norma pripúšťa len telesá v tvare valca. Skúšobné teleso typu A je valček s priemerom 29 mm a hrúbkou 12,5 mm. Skúšobné teleso typu B je valček s priemerom 13 mm a hrúbkou 6,3 mm.

Princíp skúšky spočíva v tom, že skúšobné teleso známej hrúbky sa pri štandardnej teplote stlačí na predpísanú deformáciu, ktorá sa pri stanovenej teplote udržiava určitý čas. Po uvoľnení deformácie a odležaní (zotavení) sa opäť zmeria hrúbka skúšobného telesa a na základe rozdielu hrúbky telesa pred skúškou a po skúške sa vypočíta trvalá deformácia. Norma určuje metódu pre stanovenie trvalej deformácie v tlaku pri laboratórnej, ale aj pri zvýšenej, resp. zníženej teplote pre gumu rôznej tvrdosti.

Skúšobné zariadenie pozostáva zo stláčacích dosiek, oceľových dištančných vložiek a upínacieho zariadenia. Dištančné vložky zabezpečujú požadovanú deformáciu, ktorá je definovaná podľa tvrdosti testovaného materiálu.

Skúšobné telesá sa spolu s príslušnými dištančnými vložkami umiestnia medzi obe dosky zariadenia, ktoré sa utiahne tak, aby tlačné plochy dosadli na dištančné vložky a celé zariadenie sa vloží do sušiarne alebo do chladiaceho boxu. Ak sa skúška robí pri zvýšených teplotách, po uplynutí skúšobnej doby sa zariadenie vyberie zo sušiarne a okamžite sa uvoľnia skrutky. Skúšobné telesá sa vyberú zo zariadenia, umiestnia sa na drevený laboratórny stôl a pri štandardnej teplote sa nechajú zotaviť 30 minút. Po tejto dobe sa zmeria ich hrúbka.

Ak sa skúška robí pri nízkych teplotách, po uplynutí skúšobného času sa čo najrýchlejšie uvoľnia skrutky a spustia sa stopky. Vo vnútri boxu sa meria ich hrúbka po dobu 2 hodín v časových intervaloch 10 s, 30 s, 1 min., 3 min., 10 min., 30 min. a 2 h po uvoľnení skrutiek, aby bolo možné zostrojiť závislosť výšky telesa od času. Po uplynutí dvoch hodín sa skúšobné telesá vyberú z boxu.

Pre všetky tri teplotné režimy sa po skončení skúšky všetky telesá v smere priemeru rozrežú a výsledky tých telies, ktoré majú vnútorné defekty sa zo súboru meraní vyradia. Trvalá deformácia v tlaku C sa potom vypočíta :

$$C = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} \cdot 100 \quad (3.14)$$

kde h_0 je začiatková hrúbka telesa, h_1 je hrúbka telesa po zotavení a h_s je výška dištančnej vložky. Všetky rozmery sú v mm.

V prípade nízkych teplôt sa výsledky spracujú graficky, kedy sa zostrojí závislosť hrúbky telesa od logaritmu doby zotavenia. Táto závislosť je približne lineárna a norma pripúšťa výpočet hodnoty C pre ľubovoľný čas lineárnou interpoláciou v rámci časového úseku 2 h, alebo extrapoláciou maximálne cez dva rády na časovej osi. Hodnoty trvalej deformácie sa obyčajne uvádzajú pre čas 30 s a 30 min.

3.5. Dynamické skúšky cyklické, únavové skúšky a skúšky opotrebenia.

Mnohokrát sú výrobky z polymérov v praxi namáhané cyklicky pôsobiace silou. Najčastejšie sa pre takéto aplikácie pre svoje dobré elastické vlastnosti používa guma (pneumatiky, podošvy na topánkach, časti strojov pre tlmenie vibrácií a pod), ale svoje uplatnenie v takýchto aplikáciách nachádzajú aj niektoré plasty (napr. podložky pod upevňovacie skrutky koľajníc z polyetylénu, plastové ozubené kolesá a pod.).

Pri cyklických dynamických skúškach polymérov sa sleduje vplyv cyklického mechanického namáhania na kvalitu skúšobného telesa a stratu jeho požadovaných úžitkových vlastností. Pevnostné vlastnosti polymérov sa skúšajú v podmienkach vynútených mechanických kmitov (v ťahu, tlaku, ohybe, šmyku), ktoré majú obyčajne sínusový priebeh, kedy sa mechanizmus zaťažovania skúšobného telesa cyklicky opakuje. Ak je perióda opakovania čas T, potom jej prevrátená hodnota je frekvencia f :

$$f = \frac{1}{T} \quad (3.15)$$

Ak sa na elastické teleso bude pôsobiť silou, ktorá vyvolá napätie, následne bude dochádzať s určitým časovým oneskorením k deformácii. Cyklicky pôsobiaci dej je možné

v zmysle goniometrie znázorniť ako dej pravidelne sa opakujúci a prebiehajúci s danou frekvenciou po kružnici. Ak potom definujeme uhlovú rýchlosť ω :

$$\omega = 2\pi f \quad (3.16)$$

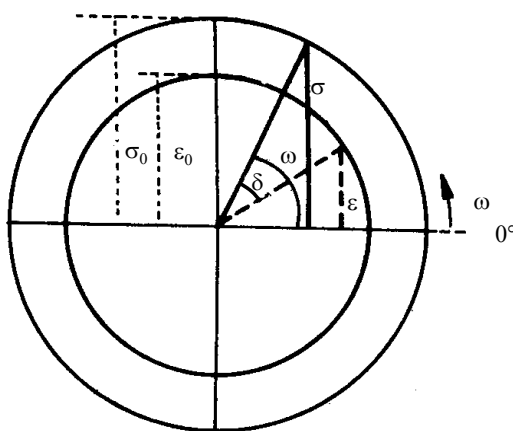
okamžité napätie σ a okamžitú deformáciu ε v čase t je možné vyjadriť nasledujúco:

$$\sigma_t = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (3.17)$$

a keďže deformácia sa za napätím oneskoruje, dochádza k jej fázovému posunu o uhol δ :

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (3.18)$$

kde σ_0 a ε_0 sú hodnoty amplitúd napätia a deformácie. Graficky je situácia zrejmá z obrázku 3.12.



Obr. 3.12. Dynamické napätie a deformácia ako cyklické funkcie

K fázovému posunu deformácie za napätím o stratový uhol δ dochádza v dôsledku toho, že vo viskoelastických materiáloch sa časť energie dodanej v každom cykle stráca premenou na teplo. Podľa definície modulu pružnosti (pomer napätia k deformácii) potom možno definovať absolútny dynamický modul ako pomer oboch amplitúd:

$$E_0 = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (3.19)$$

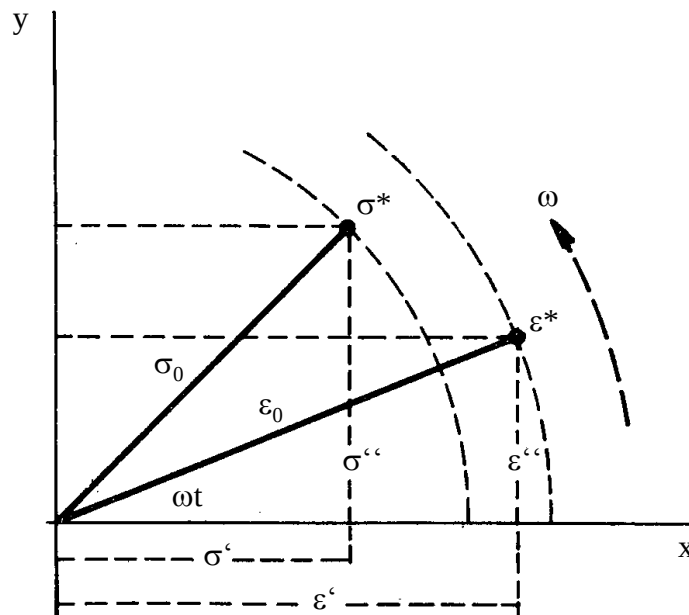
Ak sa napätie aj deformácia znázornia ako vektorové veličiny, potom ich možno vyjadriť ako komplexné veličiny nasledujúco:

$$\sigma^* = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad \text{a} \quad \varepsilon^* = \varepsilon_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} \quad (3.20)$$

Veličiny majú dve zložky - reálnu (σ' a ε') a imaginárnu (σ'' a ε''), znázornené na obr. 3.13.

Cyklické deformácie si možno predstaviť ako rotáciu celej znázornenej sústavy okolo osi kolmej na rovinu XY, prechádzajúcej bodom 0,0, pričom medzi ramenami σ_0 a ε_0 je stále zachovávaný konštantný uhol δ a menia sa periodicky komplexné súradnice σ^* a ε^* . Pre komplexný modul pružnosti potom platí :

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E' + iE'' \quad (3.21)$$



Obr. 3.13. Vektorový rozklad napätia a deformácie pri cyklickom namáhaní

Dynamický modul E' predstavuje ideálne elasticú zložku odporu materiálu proti pôsobiacemu napätiu a imaginárna časť modulu (tzv. stratový modul) E'' je mierou mechanických strát v materiáli a je úmerný množstvu mechanickej energie premenenej na teplo v jednom cykle. Veľkosť týchto mechanických strát sa vyjadruje ako pomerná veličina stratovej a elastickej zložky komplexného dynamického modulu, čo je vlastne tangens stratového uhla:

$$\frac{E''}{E'} = \operatorname{tg}(\delta) \quad (3.22)$$

Podľa toho, akým spôsobom pôsobí mechanická sila, uvedené vzťahy platia pre moduly a stratový uhol v ťahu, šmyku, tlaku, ohybe alebo v skrute pri torznom namáhaní.

Je zrejmé, že hodnoty všetkých troch charakteristík budú závisieť od teploty a frekvencie mechanického namáhania. Moderné prístroje na meranie týchto charakteristík umožňujú kontinuálne meranie všetkých troch parametrov:

- v závislosti od teploty pri konštantnej frekvencii
- závislosti od frekvencie pri konštantnej teplote, pričom si možno zvoliť podľa konštrukcie výmennej meracej hlavy mód mechanického namáhania (ťah, tlak, šmyk, ohyb, torzia).

Meranie dynamických modulov a stratového uhla sa často označuje ako DMA (Dynamic Mechanical Analysis) alebo DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis), t. j. dynamicko-mechanická analýza, resp. dynamicko-mechanická termická analýza. Aj keď najmodernejšie metódy snímania týchto charakteristík nie sú predmetom príslušných noriem, normované metódy dynamických cyklických skúšok vychádzajú z už uvedených teoretických predpokladov. Normované skúšobné postupy opäť zohľadňujú špecifiká elastomérnych a plastomérnych materiálov.

3.5.1. Únavové skúšky

Pri únavových skúškach elastomérov, ale aj tuhých plastov ide v podstate o cyklické dynamické namáhanie skúšobného telesa za takých podmienok, ktoré vedú k deštrukcii

vzorky. Spôsob deformácie môže byť ťah, tlak, ťah-tlak, ohyb, alebo skrut. Najčastejšie sa používajú tri nasledujúce zaťažovacie systémy:

1. Ťahová oblasť striedavého mechanického napätia, napätie osciluje okolo strednej hodnoty a najnižšia hodnota je väčšia ako nula.

2. Tlaková oblasť striedaného napätia, napätie osciluje okolo strednej hodnoty a najnižšia hodnota je väčšia ako nula.

3. Tlakovo-ťahová oblasť napätia, hodnota napätia osciluje okolo strednej hodnoty a nadobúda symetricky maximum v ťahu a maximum v tlaku.

Podobne ako cyklické namáhanie napätím (amplitúda napätia je konštantná) je možné i cyklické namáhanie deformáciou (deformácia je konštantná), avšak deformačné cyklické skúšky sa aplikujú len na gumové materiály, ako vysokodeformovateľné materiály.

Princíp únavových skúšok spočíva v správaní sa polymérov pri ich dynamickom namáhaní, kedy v dôsledku viskoelastického správania a zlého odvodu tepla dochádza ku kumulácii energie v hmote polyméru najmä vo forme tepla. V dôsledku strát mechanickej energie a jej premeny na teplo dochádza k tým vyššiemu zahrievaniu polyméru, čím je za daných podmienok skúšania vyšší stratový uhol. Zvyšovanie teploty a hromadenie energie urýchľuje mechanickú deštrukciu skúšobného telesa. Ako meraná veličina pri únavových skúškach býva obyčajne počet cyklov do mechanickej deštrukcie vzorky, ktorá býva obvykle hodnotená vizuálne. Pre únavové skúšky platia normy :

STN 64 0618 - Skúšanie plastov. Únava pri kmitavom namáhaní , STN 62 1437 - Guma. Metódy stanovenia odolnosti proti únave pri opakovanom preťahovaní., ekvivalent k norme ISO 6943, STN 62 1484 - Guma. Stanovenie prírastku teploty a odolnosti proti únave pri opakovanom stláčaní, modifikovaná norma ISO 4666/3, STN 62 1488 - Guma. Metóda stanovenia odolnosti proti vzniku a rastu trhlín prelamovaním.

3.6. Tepelné vlastnosti polymérov

Pojem tepelné vlastnosti je pomerne široký a možno sem zaradiť celú škálu charakteristík polymérov, pretože takmer všetky vlastnosti polymérov sú od teploty značne závislé. V tejto kapitole sa bude venovať pozornosť dvom základným skupinám tepelných vlastností. V prvom rade sú to tepelné konštanty polymérnych materiálov, ako sú merné teplo, súčiniteľ teplotnej vodivosti, merná tepelná vodivosť. V druhej skupine vlastností bude venovaná pozornosť vlastnostiam, ktoré sú tepelne závislé a úzko súvisia s aplikačnými možnosťami výrobkov z polymérov. Sem patria najmä odolnosť voči nízkym a vysokým teplotám, súčiniteľ dĺžkovej rozťažnosti a horľavosť polymérov.

3.6.1. Tepelné charakteristiky polymérov

Z tepelných charakteristík materiálov sú v STN sústave normou stanovené postupy pre stanovenie nasledujúcich veličín polymérnych materiálov :

- tepelná kapacita
- súčiniteľ tepelnej vodivosti
- súčiniteľ teplotnej vodivosti
- súčiniteľ dĺžkovej teplotnej rozťažnosti
- stredný súčiniteľ dĺžkovej teplotnej rozťažnosti

Tepelná kapacita c (STN 64 0140 Skúšky tuhých nekovových materiálov. Merné teplo) pri teplote T a tlaku p je definované ako množstvo tepla v Jouloch dQ , ktorým sa teplota 1 kg materiálu zvýši o 1°C , čo v matematickom tvare znamená :

$$c = \frac{dQ}{mdT} \text{ [J/kgK]} \quad (3.23)$$

kde c je tepelná kapacita, m je hmotnosť materiálu, dQ je množstvo dodaného tepla, dT je zmena teploty v dôsledku dodaného tepla dQ .

Tepelná kapacita nie je hodnota konštantná pre akúkoľvek teplotu, ale je od teploty závislá, preto je potrebné pre každú hodnotu c uviesť teplotu, resp. teplotný rozsah, pre ktorý bola táto hodnota stanovená. Okrem toho polymérne materiály môžu obsahovať aditíva alebo zvyšky monoméru, a preto je dôležité k hodnote tepelných charakteristík uvádzať aj tieto skutočnosti. Mnohé polyméry zadržiavajú aj určité množstvo vlhkosti, preto je vhodné tieto materiály pred skúškou vysušiť, alebo kondicionovať a skúšku vykonať v rovnovážnom stave s okolím a podmienky skúšky je potrebné uviesť v protokole o skúške. Merné teplo sa podľa normy meria v kalorimetri pomocou zmiešavacej metódy.

Súčiniteľ tepelnej vodivosti (STN 64 0526 Skúšanie plastických hmôt. Stanovenie mernej tepelnej vodivosti plastických hmôt) sa vyjadruje súčiniteľom λ , ktorý vyjadruje množstvo tepla, ktoré prejde v ustálenom stave za jednu sekundu plochou 1 m^2 pri teplotnom gradiende Km^{-1} :

$$\lambda = q \frac{dt}{dx} \quad (3.23)$$

kde λ je súčiniteľ tepelnej vodivosti ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), q je hustota tepelného toku (Wm^2), $\frac{dt}{dx}$ je gradient teploty (Km^{-1}).

Princíp určenia spočíva v tom, že skúšobné teleso sa vloží medzi dve temperované dosky, z ktorých vrchná je vytemperovaná o $5\text{--}10^\circ\text{C}$ vyššie ako spodná. Uprostred hornej dosky je izolovaná kruhová doska, vybavená výhrevnou špirálou a diferenciálnym termočlánkom, ktorým je spojená s okolitou doskou. Reguláciu teploty zabezpečuje zapínanie výhrevnej špirály tak, aby rozdiel teplôt izolovanej kruhovej dosky a okolitej dosky bol konštantný, s povolenou toleranciou $0,05^\circ\text{C}$. Elektrický príkon špirály v ustálenom stave potom predstavuje tepelný tok cez skúšobné teleso do spodnej chladnejšej dosky. Ako skúšobné telesá sa používajú kruhové dosky s priemerom o 20 mm väčším ako merná doska. Plochy skúšobného telesa, priliehajúce k obojdoskám, musia byť hladné a planoparalelné. Skúšajú sa minimálne 3 telesá.

Súčiniteľ teplotnej vodivosti (STN 64 0142 Skúšanie plastov a gumy. Stanovenie súčiniteľa teplotnej vodivosti) je veličina, ktorá charakterizuje materiál z hľadiska jeho tepelnoizolačných vlastností. Súčiniteľ teplotnej vodivosti (merná teplotná vodivosť) udáva, ako rýchlo sa vyrovná teplotný rozdiel na dvoch protiľahlých stranách kocky s objemom 1 m^3 . Je definovaný pomerom tepelnej vodivosti k mernému teplu vzťahnutom na jednotkový objem:

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho} \quad (3.24)$$

kde α je súčiniteľ teplotnej vodivosti, λ je merná tepelná vodivosť, ρ je merná hmotnosť, c_p je merné teplo pri konštantnom tlaku.

Súčiniteľ teplotnej vodivosti možno určiť aj bez experimentu, a to výpočtom zo stanoveného merného tepla, mernej tepelnej vodivosti a mernej hmotnosti materiálu. Pokiaľ sa súčiniteľ teplotnej vodivosti meria experimentálne, podstata skúšky spočíva v tom, že skúšobné teleso, vytemperované na určitú teplotu, sa ponorí do kúpeľa inej teploty a vyhodnocuje sa zmena teploty v strede skúšobného telesa. Po dosiahnutí polovice celkovej zmeny teploty možno považovať logaritmus rozdielu okamžitej teploty a konečnej teploty za lineárnu funkciu času. Súčiniteľ mernej teplotnej vodivosti sa potom určí ako súčin smernice

uvedenej závislosti a konštanty, závislej od tvaru skúšobného telesa.

Doposiaľ uvedené tepelné konštanty, alebo lepšie povedané charakteristiky, sú dôležité z hľadiska hodnotenia polymérnych materiálov ako tepelných izolantov. Tieto charakteristiky je potrebné pre polyméry určiť najmä pre aplikácie v stavebníctve, kde sa polyméry v poslednej dobe polyméry využívajú pri zatepľovaní budov. Často však je potrebné poznať tieto vlastnosti aj z technologických dôvodov, napríklad pri výrobe veľkoobjemových polymérnych výrobkov lisovaním, kde je dôležité vypočítať potrebnú dobu lisovania (typickým príkladom je vulkanizácia pneumatík), kedy treba počítať s dobou potrebnou na vyhriatie celého objemu na požadovanú teplotu, ako aj s dobou chladnutia po vybratí výlisku z lisu tak, aby sa dosiahla optimálna doba na priebeh chemickej reakcie (vulkanizácie), ktorá beží len pri určitých teplotách.

3.6.2. Odolnosť polymérov voči nízkym a vysokým teplotám

Odolnosť plastov voči nízkym a vysokým teplotám je z hľadiska ich aplikácie jedna z najdôležitejších charakteristík. Plasty aj guma majú svoje špecifické teplotné rozmedzia, kedy si zachovávajú úžitkové vlastnosti, či už krátkodobo alebo dlhodobo. Guma ako zosieťovaný materiál je z hľadiska fyzikálnych zmien pri zvýšených teplotách prakticky nemenná, pokiaľ nezačne dochádzať k chemickým zmenám v dôsledku zvýšenia teploty. Takéto zmeny gummy však budú predmetom kapitoly zaoberajúcej sa starnutím polymérnych materiálov - kapitola 3.8.1. Preto sa v rámci tejto kapitoly bude z pohľadu gummy venovať pozornosť len zmenám pri nízkych teplotách, kedy dochádza pri poklese teploty pod T_g k prechodu z elastického stavu do sklovitého stavu a vlastnosti materiálu sa podstatne menia.

Pre plasty, najmä pre termoplasty, ktoré okrem T_g teploty majú aj ďalšie teplotné prechody v oblasti vyšších teplôt (teplota topenia) sú z hľadiska fyzikálneho chovania sa týchto materiálov počas ich používania zaujímavé obe oblasti extrémnych teplôt - nízke aj vysoké.

3.6.3. Tepelné vlastnosti gummy

Ako už bolo spomenuté, pre gumu sú z aplikačného hľadiska dôležité skúšky najmä za nízkych teplôt. Znižovaním teploty v závislosti od chemickej povahy kaučuku, zloženia plnív a vulkanizačného systému dochádza postupne k poklesu elastickej aj plastickej zložky deformácie gummy, ale až poklesom teploty pod T_g sa stáva guma typickým tuhým materiálom bez plastickej zložky deformácie s minimálnou elastickou deformáciou pri pôsobení vysokých napätí. Na testovanie vlastností gummy pri nízkych teplotách existujú v STN sústave tri normované skúšky:

- určenie teploty krehnutia
- určenie torznej tuhosti gummy pri nízkych teplotách
- určenie teploty zotavenia pri nízkych teplotách

Medza teploty krehnutia (STN 62 1554 Guma. Metóda stanovenia medze teploty krehnutia) sa definuje ako najnižšia teplota v °C, pri ktorej sa skúšobné teleso za podmienok skúšky neporuší. Skúšobné teleso v tvare pásky má dĺžku 25-45 mm, šírku $6 \pm 0,5$ mm a hrúbku $2 \pm 0,2$ mm.

Pri skúške sa postupuje takto:

Skúšobné zariadenie sa nechá temperovať v chladiacom médiu minimálne 10 minút. Hladina média má byť tak vysoko, aby bola minimálne 25 mm nad skúšobnými telesami. Následne sa do upínacej čeľusti upnú skúšobné telesá a celé zariadenie aj so skúšobnými telesami sa ponorí do chladiaceho média, kde sa nechá temperovať $3 \pm 0,5$ min. Po tejto dobe

sa uvedie do činnosti nárazník, ktorý ohne teleso. Nárazník sa môže spustiť aj mimo chladiaceho média, avšak doba medzi spustením nárazníka a vytiahnutím zariadenia z chladiaceho média musí byť kratšia ako 1s. Ihneď po ohybe sa skontroluje stav telies. Ak sa objaví niektorý z nasledujúcich príznakov :

- rozdelenie telesa na niekoľko častí
- jedna alebo viac trhlín
- rozštiepenie
- zmena farby

teleso sa považuje za porušené. Ak sa tieto znaky neobjavia, telesá sa skontrolujú pri 90° ohybe. Ak sa uvedené znaky objavia v ohybe, teleso sa považuje za porušené. Guma sa považuje za porušenú, ak je aspoň jedno teleso porušené. Skúšajú sa vždy 4 telesá.

Teplotný režim skúšky je takýto:

Na počiatku skúšky sa nastaví teplota, o ktorej sa predpokladá, že sa pri nej telesá porušia. Ak sa telesá porušia, zvýši sa teplota o 10°C a skúška sa opakuje. Keď sa dosiahne postupným zvyšovaním teploty o 10°C prvá teplota, kedy sa telesá neporušia, teplota sa opäť zníži o 8°C a skúška sa opakuje. Následne sa teplota postupne zvyšuje po 2°C, až pokiaľ sa nedosiahne prvá teplota, kedy sa telesá neporušia. Táto teplota sa potom považuje za medzu teploty krehnutia.

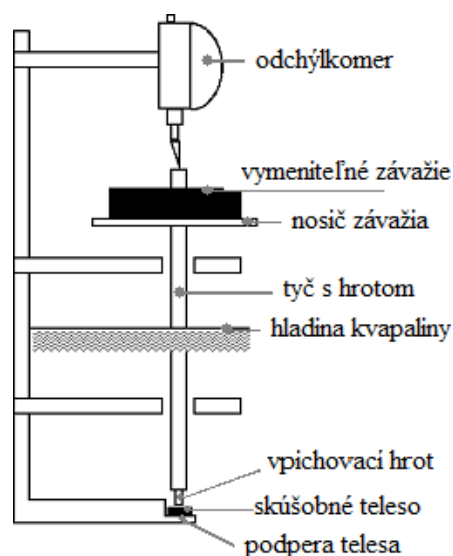
3.6.4. Odolnosť plastov voči vysokým teplotám

Zmeny v štruktúre a vlastnostiach plastov, okrem zmien v dôsledku degradačných procesov pri vysokých teplotách súvisia, ako už bolo povedané, najmä s kryštalinitou polymérov a rozdielnym bodom topenia kryštalickej a amorfnej fázy polyméru. Predmetom skúšania plastov pri vysokých teplotách sú vonkajšie prejavy týchto zmien. Pre plasty existuje niekoľko skúšobných metód, ktoré sú zahrnuté v normovaných skúškach.

STN EN ISO 306 (64 0521) Materiály z termoplastov. Stanovenie teploty mäknutia podľa Vicata (VST). Účelom skúšky je určiť, pri akej teplote dochádza z poznateľnému zmäknutiu materiálu. Odolnosť za tepla podľa Vicata je teplota, vyjadrená v °C (VST – Vicat Softening Temperature), pri ktorej sa štandardná ihla s kruhovým prierezom o ploche 1mm² vtlačí do povrchu skúšobného telesa o 1mm za predpísaných podmienok. Vzhľadom na experimentálne usporiadanie je táto skúška vhodná pre plasty, ktoré nie sú vystužené materiálom, ktorý by mohol brániť vniknutiu ihly do vzorky (napr. textilom, vláknami...).

Skúšobné telesá so štvorcovým prierezom majú mať rozmery najmenej 10 x 10 mm, alebo v tvare valca priemer min. 10 mm a hrúbku pre oba typy telies 3-6.5 mm. Schéma skúšobného zariadenia je na obr. 3.14.

Skúšobné teleso sa umiestni do zariadenia pod hrot, ktorý je prepojený cez zvislú tyč s mikrometrom s presnosťou 0.01mm. Celé zariadenie sa ponorí do kúpeľa s vhodnou kvapalinou a nechá sa temperovať bez závažia 5 minút pri teplote 20-23°C. Potom sa hrot zaťaží, odchýlkomer sa vynuluje a zapne sa vyhrievanie kúpeľa rýchlosťou 50°C/hod., alebo 120°C/hod. s toleranciou 5°C/hod. Veľkosť zaťaženia je pre jednotlivé plasty určená obyčajne v materiálových listoch alebo normách. Na stupnici teplomeru, ktorý je umiestnený tak, aby ortuťový zásobník bol na úrovni vzorky, sa odčíta teplota, kedy vnikne ihla do materiálu do hĺbky 1 mm. Tento údaj sa potom uvádza ako tepelná odolnosť podľa Vicata.



Obr. 3.14. Usporiadanie skúšky na určenie teploty mäknutia podľa Vicata

Norma rozlišuje v závislosti od veľkosti závažia (sily vtláčania hrotu) a rýchlosti vyhrievania kúpeľa, v ktorom je teleso počas skúšky uložené, 4 metódy skúšania, ktoré sú uvedené v tabuľke 3.7.

Tab. 3.7. Veľkosť záťaže a rýchlosť vyhrievania pre jednotlivé metódy stanovenia teploty mäknutia podľa Vicata

Metóda	Zat'áženie [N]	Rýchlosť ohrevu [°C/hod]
A50	10	50
B50	50	50
A120	10	120
B120	50	120

3.6.5. Odolnosť plastov voči nízkym teplotám

Druhý teplotný extrém pri aplikácii plastov sú nízke teploty. Pri poklese teploty pod T_g sa stáva polymér krehkým a náchylným na mechanické poškodenie, najmä nárazom a ohybom. Pre testovanie odolnosti plastov voči nízkym teplotám sú v STN zavedené dve normy.

STN 64 0617 Skúšanie plastov. Určenie odolnosti plastov proti nízkym teplotám.

Odolnosť plastov voči nízkym teplotám je definovaná ako najnižšia teplota, pri ktorej je skúšobné teleso schopné odolávať predpísanému mechanickému namáhaniu bez poškodenia. Norma predpisuje dve metódy skúšania - metódu A a metódu B.

METÓDA A – je založená na podobnom princípe ako norma STN 62 1554. Skúšobné teleso sa pri danej teplote ohne o 180° a výsledok skúšky sa hodnotí vizuálnym pozorovaním defektov na skúšobnom telese. Vzorka sa považuje za neporušenú, ak pri danej teplote zostane neporušených 9 telies z 10.

METÓDA B – skúšobné teleso v tvare pásika sa upne do držiaka prístroja do tvaru slučky, ktorá sa deformuje prevlečením cez zúžený otvor - prstenec. Táto metóda okrem optického hodnotenia telesa umožňuje určiť aj prácu potrebnú na prevlečenie slučky zúženým otvorom.

$$t_x = t' + \Delta t \left(\frac{\sum_{n=1}^k n_i}{100} - \frac{1}{2} \right) \quad (3.23)$$

t' je najvyššia teplota, pri ktorej sa porušia všetky telesá v °C, Δt je teplotný interval,

$\sum_{n=1}^k n_i$ je súčet porušených telies pri všetkých teplotách od t' až po teplotu, kedy sa neporuší ani jedno teleso, k je počet teplôt pri ktorých sa skúša.

Práca potrebná na prevlečenie slučky prstencom sa meria na ergometri. Bližší popis metódy a zariadenia je uvedený v norme.

Na grafické vyhodnotenie sa zostrojí závislosť, kde sa na os y vynesie teplota oproti osi x , na ktorú sa vynesie percento porušených telies. Teplota krehnutia sa potom určí z tejto závislosti ako hodnota, pre ktorú je percento neporušených telies rovné 90 %. Takisto možno zostrojiť závislosť práce P potrebnej na prevlečenie telesa prstencom.

3.7. Elektrické vlastnosti polymérov

Vedenie elektrického prúdu v elektricky vodivých materiáloch, predovšetkým kovoch je dané hlavne ich chemickou štruktúrou, a to prítomnosťou voľných elektrónov. Pretože polyméry majú prakticky všetky valenčné elektróny viazané v kovalentných väzbách, všeobecne možno povedať, že elektrický prúd nevedú, naopak, sú dobrými izolantmi. Pôsobením elektrického poľa z hľadiska štruktúrnych zmien polymérov môže dochádzať k obmedzenej orientácii dipólov v makromolekule. V prípade striedavého prúdu z dôvodov viskoelastických vlastností polymérnych materiálov dipóly nie sú schopné sledovať zmeny elektrického poľa okamžite, ale s určitým fázovým oneskorením, tzv. stratovým činiteľom, analogickým k stratovému uhlu pri dynamických mechanických skúškach pri cyklickom namáhaní.

Polymérne materiály sa teda z hľadiska elektrických charakteristík používajú predovšetkým ako elektroizolačné materiály, a to tak guma ako aj plasty (termoplasty i reaktoplasty). Okrem gumových izolátorov treba z plastov spomenúť v prvom rade PVC, ale aj PE, EVA kopolymér ako izolanty elektrických vodičov. Na výrobu izolátorov napäťových diaľkových rozvodov sa okrem keramických prvkov používajú izolátory z reaktoplastov a takisto v elektrotechnickom priemysle nie je možné predstaviť si výrobu plošných spojov bez sklolaminátových dosiek.

Vzhľadom na elektrické vlastnosti a z toho vyplývajúce použitie polymérov v aplikáciách, kde dochádzajú do kontaktu s elektrickým prúdom, resp. napätím, z elektrických vlastností sa testujú predovšetkým tie parametre, ktoré súvisia s ich izolačnými vlastnosťami a odolnosťou voči účinkom elektrického prúdu, resp. napätia v rôznych jeho formách podľa druhu aplikácie polymérneho výrobku. V zmysle platných noriem sa stanovujú predovšetkým nasledujúce vlastnosti :

STN 34 6466 Skúšobné metódy elektroizolačných materiálov. Permittivita a stratový činiteľ.

STN IEC 167 (34 6461) Skúšky tuhých elektroizolačných materiálov. Skúšobné metódy na stanovenie izolačného odporu tuhých elektroizolačných materiálov.

3.8. Degradácia a korózia polymérov

Polymérne materiály (prírodné polyméry nevynímajúc) sú snád' najcitlivejšie materiály na zmeny v chemickej štruktúre vplyvom vonkajších podmienok a z toho vyplývajúce zmeny

najmä vo fyzikálno-mechanických a chemických vlastnostiach. Najvýznamnejšími faktormi, ktoré spúšťajú reťazový mechanizmus chemických zmien v polymérnom materiáli sú UV žiarenie, teplo, prítomnosť kyslíka a najmä ozónu. K urýchleniu chemických degradačných procesov obyčajne prispieva i mechanické namáhanie a prípadne prítomnosť chemikálií, najmä organických rozpúšťadiel.

Deje, ktoré sa vplyvom týchto faktorov v polyméri odohrávajú, sa nazývajú všeobecným pojmom degradácia (alebo starnutie), pričom po iniciačnej fáze degradácie dochádza k postupnému znižovaniu molekulovej hmotnosti a v prípade prítomnosti kyslíka alebo ozónu i k naoxidovaniu polymérnych makromolekúl. Tieto zmeny sú samozrejme nežiaduce, pretože polymér obyčajne znehodnocujú. Jedným z typov degradácie je tzv. biodegradácia. Pod biodegradáciou polymérov sa rozumejú také degradačné procesy, ktoré sú vyvolané pôsobením mikroorganizmov a vedú k čiastočnej alebo úplnej deštrukcii polyméru, alebo až k úplnej metabolickej premene na nízkomolekulové produkty. Biodegradácia môže byť nežiaduca pri aplikáciách polymérov v biologicky aktívnom prostredí (napríklad káble alebo rúry uložené v zemi), alebo žiaduca, pri likvidácii polymérnych odpadov, napr. kompostovaním.

Okrem degradácie, inicializovanej svetlom, teplom, resp. biologickým prostredím, môže dochádzať v polyméroch k zmenám vplyvom chemického alebo fyzikálno-chemického pôsobenia prostredia. Tieto procesy sa všeobecne nazývajú korózia polymérov.

3.8.1. Skúšky starnutia polymérov

Testovanie degradácie polymérnych materiálov, všeobecne zaužívané pod termínom starnutie polymérov, patrí k najdôležitejším skúškam z hľadiska odhadu životnosti polymérneho výrobku. Skúšky starnutia sa môžu realizovať buď v reálnych podmienkach používania polyméru v konkrétnej aplikácii, alebo sa využívajú umelé podmienky urýchleného starnutia. Metódy urýchleného starnutia poskytujú podstatne rýchlejšie výsledky skúšky ako skúšky prirodzeného starnutia, pretože mnohokrát nie je možné skúšky prirodzeného starnutia realizovať, najmä z časových dôvodov.

Skúšobné metódy testovania citlivosti polymérnych materiálov na degradáciu (starnutie) odrážajú rôznorodosť ich aplikačného využitia, najmä podmienok, pri ktorých budú hotové výrobky používané. Okrem toho je potrebné zohľadniť náchylnosť rôznych typov polymérov na jednotlivé iniciačné mechanizmy degradácie. Gumové výrobky sú všeobecne citlivejšie na termooxidačnú degradáciu a na pôsobenie ozónu, plasty, najmä polyolefíny, sú citlivé na ultrafialové žiarenie. Pri voľbe metódy testovania polymérneho materiálu je potrebné zohľadniť aplikačnú oblasť hotového výrobku a takisto charakteristické vlastnosti polyméru. Je napríklad zbytočné testovať gumové tesnenie pod výhrevným telesom na svetelnú stabilitu, ale je potrebné v prvom rade poznať jeho odolnosť voči termickému, resp. termooxidačnému pôsobeniu. Naopak, okenné profily je nevyhnutné testovať na svetelnú stabilitu a je treba zvážiť i pomerne vysoké teploty počas letných mesiacov. Komponenty do automobilového priemyslu musia obyčajne odolávať tak ultrafialovému žiareniu ako aj vysokým teplotám.

3.8.1.1. Skúšky starnutia gumy

STN 62 1528 Guma. Stanovenie odolnosti proti starnutiu v prirodzených atmosférických podmienkach. Pri sledovaní zmien vplyvom prirodzeného poveternostného starnutia sú vzorky vystavené v exteriéri, pričom klimatická stanica, kde sú vzorky vystavené, musí byť vybavená na sledovanie a záznam nasledujúcich parametrov :

- teplota vzduchu
- vlhkosť vzduchu

- slnečný svit
- zrážky

Vzorky sa umiestňujú do stojanu, ktorý musí byť z materiálu odolávajúceho korózii a jeho konštrukcia musí zabezpečiť voľné prúdenie vzduchu okolo vystavených vzoriek. Uhol sklonu vzoriek smerom k juhu norma určuje podľa zemepisnej šírky (v našich podmienkach to je uhol sklonu 45 °) a stojan musí byť umiestnený minimálne 0,5 m nad zemou.

Z každej vzorky sa pripraví minimálne 4 telesá, dve telesá sa vystavia a dve telesá sa uložia v tmavej miestnosti pri 23°C. Skúšobné telesá majú rozmery 40x25 mm. Ak to podmienky skúšky vyžadujú, vzorky môžu byť prikryté sklom tak, aby vzdialenosť medzi vzorkami a sklom bola 75 mm a aby nebolo obmedzené voľné prúdenie vzduchu okolo vzoriek. Ako sklo možno použiť okenné sklo s hrúbkou 3 mm. Norma určuje kvalitu skla vzhľadom na priepustnosť pri predpísaných vlnových dĺžkach. Doba skúšky musí byť minimálne 6 mesiacov. Vplyv starnutia vzoriek sa hodnotí zmenou farby alebo mechanických vlastností vzorky oproti referenčnej vzorke, ktorá nebola vystavená účinkom prírodného prostredia.

Určenie zmeny farby

Pri sledovaní zmeny farby sa porovnáva pri kontrole vzorky zmena farby vystaveného telesa oproti farbe telesa, ktoré nebolo exponované. Na vyhodnotenie zmeny farby možno použiť sivú škálu, ale norma odporúča prednostne využiť objektívne metódy merania farby (leukometre, spektrofotometre a pod. – pozri meranie farieb STN 01 1718). Kontrola zmeny farby sa odporúča robiť v časových intervaloch z radu 1, 4, 16 a 28 týždňov, potom 1, 1.5, 2, 3, 4 a 6 rokov. Pokiaľ je celkové trvanie skúšky kratšie ako jeden rok, je potrebné skúšku začať na jar, najlepšie v apríli.

Meranie zmien fyzikálno mechanických vlastností

Podmienky expozície sú také isté ako v prípade sledovania farebných zmien. Zmena sledovanej vlastnosti S s výnimkou tvrdosti sa vyjadří ako percentuálny zostatok pôvodnej vlastnosti vzorky pred expozíciou :

$$\Delta S = \frac{A_t - A_0}{A_0} \cdot 100 \quad (3.24)$$

kde ΔS je zmena meranej vlastnosti, A_t je hodnota vlastnosti po určitej dobe expozície, A_0 je hodnota pôvodnej vlastnosti pred expozíciou.

Pre vyhodnotenie tvrdosti platí :

$$\Delta H = H_t - H_0 \quad (3.25)$$

kde ΔH je zmena tvrdosti, H_t je hodnota tvrdosti po určitom čase expozície, H_0 je hodnota tvrdosti pred expozíciou.

Meranie prahovej deformácie a stupňa ozónového popraskania

Guma a gumové výrobky sú zvlášť citlivé na degradáciu vplyvom ozónu. Vplyv ozónu na kvalitu vzorky sa stanovuje na telesách s dĺžkou 120 mm, šírkou 10 mm a hrúbkou 2 mm. Na telesách sa vyznačí 100 mm dlhá pracovná časť a telesá sa uchytiť do držiakov, ktoré umožňujú deformovať telesá v ťahu na deformáciu z radu 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80 %. Skúšobné telesá musia byť uchytené tak, aby vzdialenosť čelustí od značky bola min. 5 mm. Testujú sa vždy minimálne 3 skúšobné telesá pre každú hodnotu deformácie. Hodnotí sa stupeň popraskania telesa a prahová deformácia. Pre stupeň popraskania sa odporúča použiť deformáciu 20 %.

Stupeň ozónového popraskania sa hodnotí vizuálne v prvom týždni expozície každý deň, ďalej v prvom mesiaci dvakrát v týždni a ďalej jedenkrát týždenne. Stupeň popraskania sa hodnotí podľa tabuľky 3.8. a každý parameter sa hodnotí zvlášť. Stupeň ozónového popraskania sa potom udáva vo forme napr. 1Ba, čo v tomto prípade znamená, že na telese sú malé trhliny do 1 mm, s hĺbkou do 1 mm v počte 1 až 9. Prahová deformácia je definovaná

ako najvyššia deformácia, pri ktorej sa ani na jednom telese neobjavili počas deformácie trhliny.

Tab. 3.8. Stupne ozónového popraskania

Dĺžka trhlín	Hĺbka trhlín	Počet trhlín
0 – bez trhlín	A – povrchové	a – 1 až 9
1 – malé trhliny do 1 mm	B – do 1 mm	b – 10 až 24
2 – trhliny do 2 mm	C – nad 1 mm	c – 25 až 70
3 – trhliny do 5 mm	D – teleso je po celej šírke roztrhnuté	d – nad 70
4 – trhliny nad 5 mm		

STN ISO 1817 (62 1510) Guma. Stanovenie vplyvu kvapalín.

Pôsobenie kvapaliny na gumu sa môže prejaviť tromi spôsobmi:

- absorpciou kvapaliny gumou
- extrakciou rozpustných zložiek gumy
- chemickou reakciou kvapaliny s gumou

V dôsledku absorpcie dochádza obvyčajne k zmene objemu, ktorý sa bežne označuje ako napučiavanie. Tento dej obvyčajne vyvolá zmenu fyzikálnych a chemických vlastností gumy, takže sa mení najmä pevnosť, ťažnosť a tvrdosť gumy. Podobne sa môže prejaviť extrakcia rozpustných zložiek, najmä zmäkčovadiel a antidegradantov. Táto norma predpisuje skúšobné metódy na stanovenie :

- zmien objemu, rozmerov a hmotnosti
- extrahovaného podielu
- ťahových vlastností gumy po pôsobení kvapaliny
- tvrdosti gumy po pôsobení kvapaliny
- ťahových vlastností gumy po vysušení skúšobnej kvapaliny
- tvrdosti gumy po vysušení skúšobnej kvapaliny

Minimálny čas medzi vulkanizáciou a skúškou musí byť 16 hodín, pričom telesá sa musia pred skúškou kondicionovať minimálne 3 hodiny v jednom zo štandardných prostredí. Teplota skúšky pôsobenia kvapalín sa volí z nasledujúceho radu : -70, -55, -40, -25, -10, 0, 20, 23, 27, 40, 55, 70, 85, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250°C.

Meranie zmeny objemu, hmotnosti a rozmerov

Na určenie zmeny objemu je možné podľa normy použiť volumetrickú, gravimetrickú alebo dilatometrickú metódu.

A. Volumetrická a gravimetrická metóda

Skúšobné teleso má mať objem od 1 do 3 cm³ a hrúbku 2 mm, pričom sa nepredpisuje presný tvar telesa. Na skúšku sa použijú tri skúšobné telesá, pričom každé teleso sa pred skúškou pri laboratórnej teplote odváži najprv na vzduchu (m_1) a potom v destilovanej vode (m_2). V prípade, že je merná hmotnosť skúšaného materiálu menšia ako 1, teleso sa zaťaží príveskom, pričom je potrebné stanoviť hmotnosť samotného prívesku v destilovanej vode (m_5). Skúšobné telesá sa vložia po osušení do nádoby so skúšobnou kvapalinou, ktorej objem je približne 15 - krát väčší ako objem všetkých skúšobných telies. Telesá sa uchovávajú v kvapaline úplne ponorené pri požadovanej teplote predpísanú dobu. Telesá sa pritom nesmú dotýkať stien ani medzi sebou. Po uplynutí expozičnej doby sa telesá z kvapaliny vyberú, nechajú sa vychladnúť a vhodným spôsobom sa osušia a hneď potom sa stanoví hmotnosť telies na vzduchu (m_3) a v destilovanej vode (m_4).

Výpočet percentuálnej zmeny objemu a hmotnosti sa následne vypočíta :

$$\Delta V_{100} = \frac{(m_3 - m_4 + m_5) - (m_1 - m_2 + m_5)}{m_1 - m_2 + m_5} \cdot 100 \quad (3.26)$$

$$\Delta m_{100} = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (3.27)$$

kde m_1 je počiatočná hmotnosť skúšobného telesa na vzduchu, m_2 je počiatočná zdanlivá hmotnosť skúšobného telesa vo vode (plus prívesok, ak sa použil), m_3 je hmotnosť skúšobného telesa na vzduchu po pôsobení skúšobnej kvapaliny, m_4 je zdanlivá hmotnosť skúšobného telesa v destilovanej vode po pôsobení kvapaliny, m_5 je zdanlivá hmotnosť prívesku v destilovanej vode.

Ako výsledok skúšky sa uvedie priemerná hodnota z troch meraní.

B. Dilatometrická metóda

Metóda je založená na meraní dĺžky, šírky a hrúbky. Skúšobné teleso má byť pravouhlé (hranol) s dĺžkou hrán 50 mm, šírkou 25 mm a hrúbkou 2 mm. Na skúšku sa použijú tri telesá. Na počiatku skúšky sa zmeria začiatočná dĺžka v smere pozdĺžnej osi, počiatočná šírka a počiatočná hrúbka telesa. Vykoná sa expozícia telies v skúšobnej kvapaline a po uplynutí expozičnej doby sa opäť zmeria dĺžka, šírka a hrúbka telesa. Následne sa vypočíta percentuálna zmena všetkých meraných rozmerov podľa vzorca :

$$\Delta r_{100} = \frac{r - r_0}{r_0} \cdot 100 \quad (3.28)$$

kde r_0 je pôvodný rozmer pred skúškou, r je rozmer po expozícii v skúšobnej kvapaline.

Ako výsledok skúšky sa uvedie priemerná hodnota z troch meraní.

Sledovanie zmeny veľkosti povrchu

Na určenie zmeny veľkosti povrchu sa používa kosodĺžnikové teleso s hrúbkou 2 mm a dĺžkou strán 8 mm. Norma pripúšťa aj menšiu hrúbku, avšak zníženie hrúbky zvyšuje nepresnosť stanovenia. Na troch skúšobných telesách sa zmeria počiatočná dĺžka uhlopriečok pred expozíciou a telesá sa nechajú exponovať v skúšobnej kvapaline za predpísaných podmienok. Po expozícii sa znova zmeria dĺžka uhlopriečok skúšobných telies a percentuálna zmena povrchu sa vypočíta podľa vzťahu:

$$\Delta A_{100} = 100 \left[\frac{l_A l_B}{l_a l_b} - 1 \right] \quad (3.29)$$

kde l_A , l_B sú dĺžky uhlopriečok po pôsobení kvapaliny, l_a , l_b sú dĺžky uhlopriečok pred pôsobením kvapaliny.

Ak sa požaduje stanoviť zmenu objemu telesa, môže sa vypočítať podľa vzorca:

$$\Delta V_{100} = 100 \left[\left(\frac{l_A l_B}{l_a l_b} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right] \quad (3.30)$$

Určenie extrahovaného podielu

Ako skúšobné teleso je možné použiť skúšobné teleso ako v predchádzajúcich testoch na stanovenie zmeny objemu a rozmerov.

Metóda váženia skúšobného telesa

Metóda je veľmi jednoduchá. Teleso sa po vybratí zo skúšobnej kvapaliny vysuší do konštantnej hmotnosti a extrahovaný podiel sa stanoví ako rozdiel hmotnosti telesa pred skúškou a po skúške.

Metóda odparenia skúšobnej kvapaliny

Skúšobná kvapalina sa po vybratí skúšobného telesa preleje do vhodnej nádoby. Skúšobné teleso sa opláchne v 25 ml čistej skúšobnej kvapaliny, ktorá sa vleje k pôvodnej skúšobnej kvapaline. Kvapalina sa odparí a zvyšok sa vysuší do konštantnej hmotnosti. V tomto prípade je potrebné vykonať slepý pokus s kvapalinou, v ktorej neboli umiestnené skúšobné telesá. Extrahovaný podiel sa stanoví ako hmotnosť sušiny, zmenšenej o hodnotu slepého pokusu.

Meranie zmeny fyzikálnych vlastností po pôsobení kvapaliny

Ako fyzikálne vlastnosti sa stanovujú ťahové vlastnosti a tvrdosť. Skúša sa ihneď po pôsobení kvapaliny a po pôsobení kvapaliny a vysušení.

Skúška ťahových vlastností po pôsobení kvapaliny

Skúšobné telesá sú zhodné so skúšobnými telesami pre ťahovú skúšku podľa STN ISO 37. Pracovná časť sa na telesách v tvare obojstranných lopatiek vyznačí v napučenom stave. Ťahová skúška sa vykoná pri štandardnej laboratórnej teplote najneskôr do troch minút po vybratí telesa z kvapaliny. Pre porovnanie sa skúšajú aj telesá, ktoré neboli vystavené pôsobeniu kvapaliny. Pevnosť v ťahu sa potom vypočíta na prierez pôvodného telesa pred ponorením do skúšobnej kvapaliny. Vypočíta sa percentuálna zmena pevnosti a ťažnosti vzorky vzhľadom na telesá, ktoré neboli vystavené účinkom skúšobnej kvapaliny.

Skúška tvrdosti po pôsobení kvapaliny

Tvrdosť sa meria podľa normy STN ISO 48 (IRHD). Zmeria sa tvrdosť pred pôsobením kvapaliny a po pôsobení kvapaliny do 3 minút po vybratí telesa z kvapaliny. Vyjadri sa tvrdosť telesa po pôsobení kvapaliny v jednotkách IRHD a takisto rozdiel tvrdosti pred skúškou a po skúške.

Meranie zmeny fyzikálnych vlastností po pôsobení kvapaliny a po vysušení

Pracovný postup je zhodný s postupom pre stanovenie ťahových vlastností a tvrdosti po pôsobení kvapaliny, s tým rozdielom, že teleso sa po vybratí zo skúšobnej kvapaliny vysuší do konštantnej hmotnosti.

Skúška pôsobenia kvapaliny len na jednom povrchu

Táto skúška sa obvyčajne používa na testovanie veľmi tenkých skúšobných telies, ktoré sú v praxi vystavené pôsobeniu kvapaliny len z jednej strany (napr. gumové membrány). Ako skúšobné zariadenie je možné použiť vhodný prípravok, ktorý umožní pôsobenie skúšobnej kvapaliny na teleso v tvare kotúča s priemerom približne 60 mm tak, aby bolo možné z neexponovanej strany kontrolovať povrch skúšobného telesa. Teleso sa upne do prípravku a nádobka nad povrchom sa naplní skúšobnou kvapalinou tak, aby hladina kvapaliny bola 15 mm nad povrchom skúšobného telesa a nádoba sa zazátkuje. Celá sústava sa po dobu skúšky udržiava pri predpísanej teplote. Po uplynutí doby expozície sa kvapalina z nádoby vypustí a teleso sa osuší filtračným papierom a odváži sa. Ako výsledok sa uvedie zmena hmotnosti vzťahnutá na jednotkovú plochu :

$$\Delta m_A = \frac{m_2 - m_1}{A} \quad (3.31)$$

kde Δm_A je zmena hmotnosti na jednotkovú plochu povrchu telesa, m_1 je počiatočná hmotnosť telesa pred skúškou v gramoch, m_2 je konečná hmotnosť skúšobného telesa po pôsobení kvapaliny v gramoch, A je zmáčaná plocha povrchu skúšobného telesa, ktorý bol v kontakte so skúšobnou kvapalinou v metroch štvorcových. Ako výsledok sa uvedie priemer minimálne z troch skúšobných telies.

3.8.1.2. Skúšky starnutia plastov

Skúšky starnutia plastov sa vykonávajú podľa STN 64 0774 Plasty. termíny a definície v oblasti starnutia a stabilizácie plastov. Táto norma je venovaná definovaniu pojmov tak v oblasti starnutia, ako aj v oblasti stabilizácie plastov. Z normy sú ďalej v tabuľke 3.9. uvedené niektoré vybrané pojmy, súvisiace najmä so starnutím plastov.

Tabuľka 3.9. Vybrané definície pojmov v oblasti starnutia plastov

Starnutie plastov	súbor chemických a fyzikálnych procesov, prebiehajúcich v plastoch, vedúcich postupne k nevratným zmenám ich vlastností
Prirodzené starnutie	starnutie plastov účinkom prostredia pri skladovaní alebo používaní
Umelé starnutie	starnutie plastov v umelo vytvorených podmienkach
Klimatické starnutie	starnutie plastov účinkom klimatických podmienok daného zemského pásma
Odolnosť plastov	schopnosť plastov uchovávať si v určitom rozsahu vlastností pri pôsobení prostredia
Biologické starnutie	starnutie plastov účinkom činnosti živých organizmov, ktoré sú s nimi v kontakte
Mechanické starnutie	starnutie plastov účinkom dlhodobého statického alebo dynamického zaťaženia
Tepelné starnutie	starnutie plastov účinkom tepla bez prístupu kyslíka
Termooxidačné starnutie	starnutie plastov účinkom tepla za prítomnosti kyslíka
Oxidačné starnutie	starnutie plastov účinkom kyslíka
Ozónové starnutie	starnutie plastov účinkom ozónu
Svetelné starnutie	starnutie plastov účinkom viditeľnej a ultrafialovej časti svetelného spektra
Fotooxidačné starnutie	starnutie plastov účinkom viditeľnej a ultrafialovej časti svetelného spektra v prítomnosti kyslíka
Chemické starnutie	starnutie plastov účinkom chemicky agresívnych látok

Schopnosť plastov odolávať jednotlivým druhom starnutia sa nazýva odolnosť – klimatická, biologická, tepelná, termooxidačná, svetelná odolnosť.

Ďalšou dôležitou normou na sledovanie prirodzeného a umelého starnutia je STN 64 0770 Plasty. Prirodzené a umelé starnutie plastov.

Prirodzené starnutie

Testovanie vplyvu prirodzeného starnutia na vlastnosti plastov spočíva v porovnaní zmien vlastností skúšobných telies počas expozičnej doby s vlastnosťami neexponovaných telies. Skúšobné telesá sa vystavujú v stojanoch expozičnej stanice, pričom stojan musí zabezpečiť naklonenie skúšobných telies smerom k juhu o uhol, ktorý predpisuje norma pre jednotlivé rozpätia zemepisnej šírky. Pre našu zemepisnú šírku je tento uhol 45°. Na stojan nesmie v priebehu dňa dopadať tieň a v noci nesmie byť osvetľovaný zdrojom umelého osvetlenia. Počas doby expozície skúšobných telies sa v klimatizačnej stanici zapisujú nasledujúce denné a mesačné údaje :

- relatívna vlhkosť vzduchu a teplota
- slnečný svit v hodinách a priemerná dávka slnečného žiarenia v Jm^{-2}
- množstvo zrážok v mm

Počet, tvar a rozmery skúšobných telies sú určené normou pre stanovenie vlastností, ktorá sa sleduje. V prípade deštruktívnych skúšok je potrebné tento počet vynásobiť počtom plánovaných odberov a pripočítať počet telies pre stanovenie vlastností pred expozíciou. Súbežne s exponovanými telesami sa skúšajú telesá neexponované, ktoré sú uložené v tmavom prostredí pri podmienkach 23/50. Doba expozície nesmie byť kratšia ako rok a

dlhšia ako 5 rokov, pokiaľ nebolo určené v špeciálnych skúšobných plánoch inak.

Skúška sa vyhodnotí tak, že sa sledujú jednotlivé vlastnosti počas doby expozície a pre jednotlivé intervaly kontroly sa vypočíta odolnosť plastov voči poveternostným podmienkam:

$$K_t = \frac{P_t}{P_0} \cdot 100, \quad \text{resp.} \quad K'_t = \frac{P_t}{P'_t} \cdot 100 \quad (3.32)$$

kde P_0 je pôvodná hodnota vlastnosti pred začiatkom expozície, P_t je hodnota vlastnosti exponovanej vzorky po dobe expozície t , P'_t je hodnota vlastnosti kontrolnej neexponovanej vzorky po uplynutí doby t .

Po ukončení skúšky sa zostrojí závislosť vyhodnocovaných parametrov od doby expozície.

Umelé poveternostné starnutie

Podobne ako v prípade prirodzeného starnutia, tvar, rozmery a počet skúšobných telies je daný metódami stanovenia sledovaných vlastností a počtom plánovaných odberov v prípade deštruktívnych skúšok. Expozícia skúšobných telies prebieha v prístrojoch, ktoré simulujú a udržiavajú určené umelé klimatické podmienky (denný a nočný cyklus, zmena vlhkosti vzduchu, cyklus sprchovania, a pod.). Norma určuje kvalitu a intenzitu svetelného zdroja, pričom uprednostňuje oblúkovú xenónovú lampu, ale pripúšťa aj iné zdroje žiarenia. Zariadenie musí byť vybavené teplomerom, zabudovaným do čierneho panela, ktorým sa sníma tzv. teplota čierneho panela.

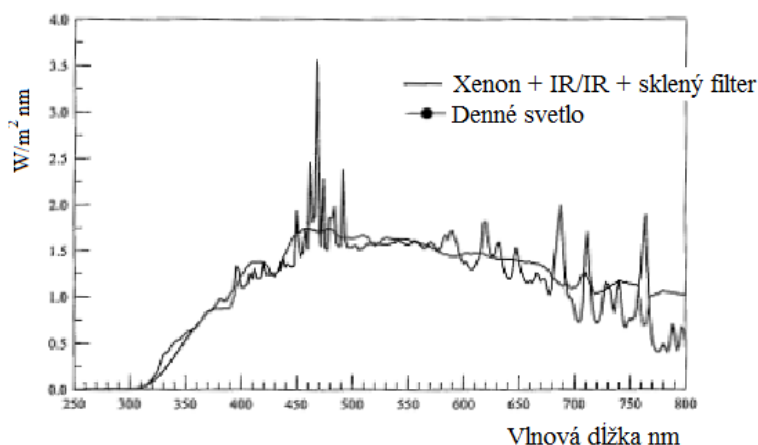
Teplota čierneho panela počas expozície sa zvolí z radu 45, 55, 65°C a relatívna vlhkosť vzduchu pre „suchú“ periódu sa zvolí z radu 35, 50, 65, 90 %. Ak je nutné vlhčenie, resp. sprchovanie telies, použije sa destilovaná alebo deionizovaná voda.

Doba skúšky je minimálne 500 hodín, ak nie je v iných predpisoch stanovené inak a je povolené krátkodobé prerušenie expozície vzoriek. Spôsob vyhodnotenia skúšky je zhodný so spôsobom vyhodnotenia ako v prípade prirodzeného starnutia.

ISO 4892 Plasty. Metódy expozície laboratórnymi zdrojmi svetla. Časť 1-3 : Všeobecne, xenónová oblúková lampy, fluorescenčné lampy

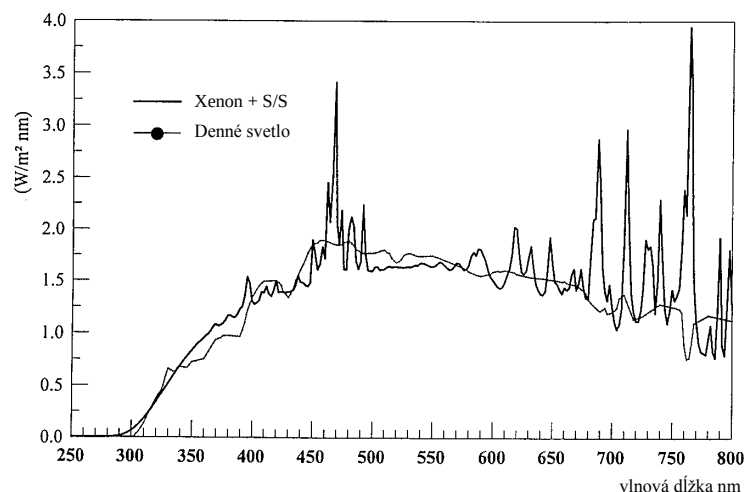
Xenónová oblúková lampy

Xenónová oblúková lampy v kombinácii s vhodnými filtermi poskytuje v oblasti UV a VIS spektrum veľmi blízke slnečnému žiareniu. Keďže xenónová lampy vyžaruje UV svetlo aj pod 270 nm, čo predstavuje vlnové dĺžky, ktoré nie sú obsiahnuté v slnečnom svetle, je potrebné použiť systém filtrov, ktoré odfiltrujú tieto vlnové dĺžky (metóda A), alebo je možné použiť systém filtrov, ktoré odfiltrujú vlnové dĺžky pod 320 nm (metóda B, ktorá simuluje expozíciu za okenným sklom).

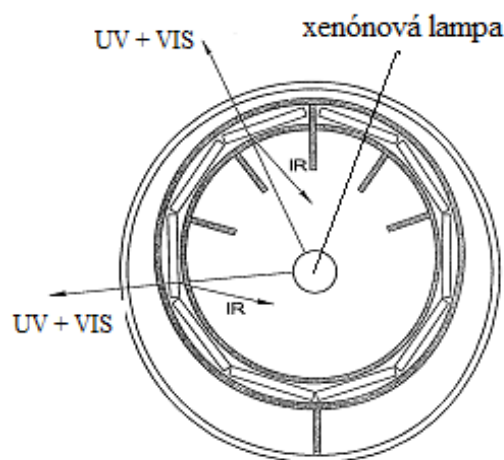


Obr. 3.15. Porovnanie spektra xenónovej lampy s IR/IR a okenným filtrom so slnečným žiarením (denné svetlo)

Takisto je potrebné odfiltrovať infračervené žiarenie, aby nedochádzalo k prehrievaniu exponovaných vzoriek nad skúšobnú teplotu. Spektrum xenónovej lampy s filtrom podľa metódy A v porovnaní so slnečným spektrom je znázornené na obr. 3.15 a spektrum xenónovej lampy s filtrom podľa metódy B je znázornené na obr. 3.16. Schéma usporiadania filtrov a xenónovej oblúkovej lampy je znázornená na obr. 3.17.



Obr. 3.16. Porovnanie spektra xenónovej lampy s IR/IR filtrom so slnečným žiarením



Obr. 3.17. Usporiadanie xenónovej lampy a sústavy filtrov v expozičnom zariadení - pôdorys

Norma ďalej upravuje požiadavky na testovaciu komoru, systém kontroly merania žiarenia, požiadavky na zabezpečenie odvodu vznikajúceho ozónu, požiadavky na reguláciu vlhkosti a sprchovacieho zariadenia. Ako expozičné podmienky norma prednostne odporúča :

- teplota čierneho panela 65 alebo 100°C s toleranciou $\pm 3^\circ\text{C}$
- relatívnu vlhkosť vzduchu 50 alebo 65 % s toleranciou $\pm 5\%$
- dobu sprchovania 18 min s toleranciou $\pm 0,5$ min
- suchý cyklus 102 min s toleranciou $\pm 0,5$ min

Fluorescenčné lampy

Testovacie zariadenia s fluorescenčnými lampami nie sú obyčajne vybavované sprchovacím zariadením, ale zmáčanie vzoriek je zabezpečované kondenzačnými cyklami. Norma určuje dva typy lúčov podľa toho, aké najnižšie vlnové dĺžky UV svetla vyžarujú:

UV-A lampy, ktoré vyžarujú v spektre menej ako 2 % celkového žiarenia s vlnovou dĺžkou pod 300 nm

UV-B lampy, ktoré vyžarujú v spektre viac ako 10 % celkového žiarenia s vlnovou dĺžkou pod 300 nm

Vyhodnotenie fotooxidačnej stability

Exponovanie skúšobných telies na deštrukčné skúšky, pri ktorých dochádza k zničeniu skúšobného telesa (napríklad ťahové) je pomerne prácne a hlavne ekonomicky nákladné, pretože prevádzka najmä xenónových prístrojov (Xenotestov) je veľmi drahá. Pokiaľ by sa robili deštrukčné testy, je potrebné počítať s niekoľkonásobným odberom telies na skúšky, v dôsledku čoho jedna vzorka zaberá príliš veľa priestoru v expozičnom zariadení. Takéto testy sa robia vo výnimočných prípadoch. Oveľa častejšie sa pre vyhodnocovanie odolnosti plastov (najmä polyolefínov) voči svetelnému, resp. fotooxidačnému starnutiu využíva metóda merania nárastu karbonylov. Princíp metódy je založený na tom, že UV žiarenie je schopné iniciovať v prítomnosti kyslíka oxidačnú degradáciu polyméru, čo je sprevádzané zmenami v chemickej štruktúre makromolekúl, pričom v dôsledku oxidácie vznikajú karbonylové skupiny. Tieto sú veľmi dobre detekovateľné pomocou infračervenej spektroskopie. Meranie absorpcie karbonylových skupín je nedeštrukčná skúška. Skúšobné telesá vo forme tenkých fólií sa umiestnia do držiakov expozičnej komory a v pravidelných intervaloch sa meria absorpcia karbonylových skupín pomocou infračerveného spektrometra. Vzorky sa vždy po meraní vrátia späť do expozičnej komory. Na základe nameraných hodnôt absorpcie karbonylových skupín sa zostrojí závislosť nárastu karbonylov oproti hodnote neexponovanej vzorky od doby expozície:

$$\Delta A_{CO} = A_{0CO} - A_{CO} \quad (3.33)$$

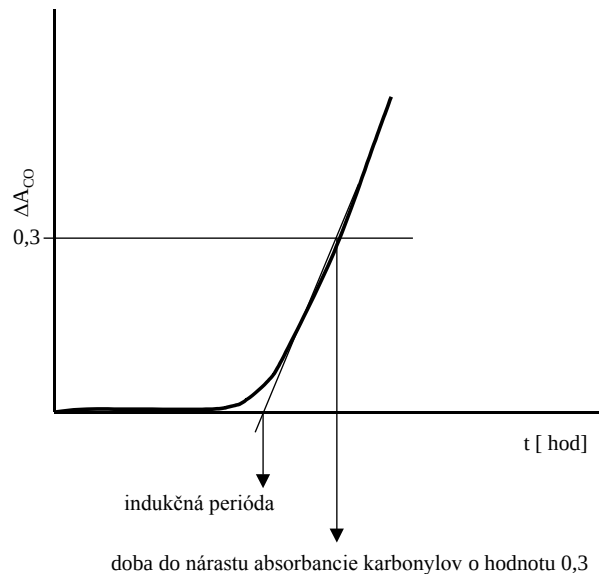
kde ΔA_{CO} je nárast absorpcie karbonylov po expozičnej dobe t , A_{0CO} je hodnota absorpcie karbonylov skúšobného telesa pred začatím expozície, A_{CO} je hodnota absorpcie karbonylov skúšobného telesa po expozičnej dobe t .

Keďže hodnota nárastu karbonylov môže byť ovplyvnená hrúbkou vzorky, je vhodné, aby vzorky, ktoré sa navzájom porovnávajú, mali rovnakú hrúbku.

Na vyhodnotenie odolnosti voči fotooxidačnej degradácii sa zostrojí grafická závislosť $\Delta A_{CO} = f(t)$, z ktorej sa vyhodnotí indukčná perióda, t. j. doba od počiatku expozície, kedy sa zaznamenal počiatok nárastu absorpcie karbonylov a doba, kedy nárast absorpcie karbonylov dosiahol hodnotu 0,3. Ak nárast karbonylov dosiahne uvedenú hranicu, vzorka sa považuje za zdegradovanú. Typický záznam s vyznačením oboch parametrov je na obrázku 3.18.

STN 64 0765 Skúšanie plastov. Stanovenie odolnosti plastov proti korózii pri napätí. *Korózia za napätia* je definovaná ako povrchovo iniciovaná tvorba otvorených trhlín v polyméri, vyvolaná súčasne pôsobením ťahového napätia a tenzoaktívneho prostredia. K tvorbe týchto defektov dochádza vždy pri nižšom mechanickom namáhaní ako by zodpovedalo krátkodobé ťahovej skúške polyméru.

Tenzometrické prostredie je prostredie, ktoré bez mechanického namáhania polyméru tento výrazne nenaruša, avšak pri styku s polymérom pod mechanickým napätím vyvoláva vznik krehkých trhlín. Ak pôsobí toto prostredie bez napätia, k vzniku trhlín nedochádza.



Obr. 3.18. Závislosť nárastu absorbie karbonylových skupín od doby expozície

Odolnosť plastov proti korózii za napätia je schopnosť plastov, resp. výrobkov z nich odolávať účinkom tenzoaktívneho prostredia pri súčasnom mechanickom namáhaní. Podstatou skúšky je namáhanie telies ohybom za účinku tenzoaktívneho prostredia stanovenú dobu. Ak sú vytvorené podmienky pre vznik korózie za napätia, dochádza na vonkajšom ohybe, kde je teleso najviac mechanicky namáhané, k tvorbe trhlín. Následne po ukončení expozície sa hodnotia niektoré z nasledujúcich vlastností :

- pevnosť v ťahu
- ťažnosť
- rázová húževnatosť
- pevnosť v ohybe

Pokiaľ nie je v iných predpisoch uvedené inak, stanovujú sa vlastnosti pred expozíciou a po expozícii.

Skúšky sa vykonávajú na skúšobných telesách pravouhlého prierezu s minimálnou dĺžkou 50 mm a minimálnou hrúbkou 1,5 mm. Ak nie je stanovené inak, norma odporúča rozmery telies 100x10x4 mm. Pre anizotropné materiály sa vždy skúša v oboch smeroch. Výber tenzoaktívneho prostredia a podmienok skúšky (teplota, čas) závisí od účelu skúšky alebo od charakteru aplikačného prostredia. Ako skúšobné zariadenie môže byť akýkoľvek prípravok, ktorý umožňuje plynulé zaťažovanie vzoriek v ohybe v rozmedzí požadovaných deformácií. Základná schéma a príklad možnej konštrukcie takéhoto zariadenia je na obr. 3.19. Pri tomto usporiadaní je veľkosť ohybového namáhania skúšobných telies pri danom priehybe daná vzťahom :

$$\varepsilon = \frac{6yh}{l^2} \cdot 100 \text{ [\%]} \quad (3.34)$$

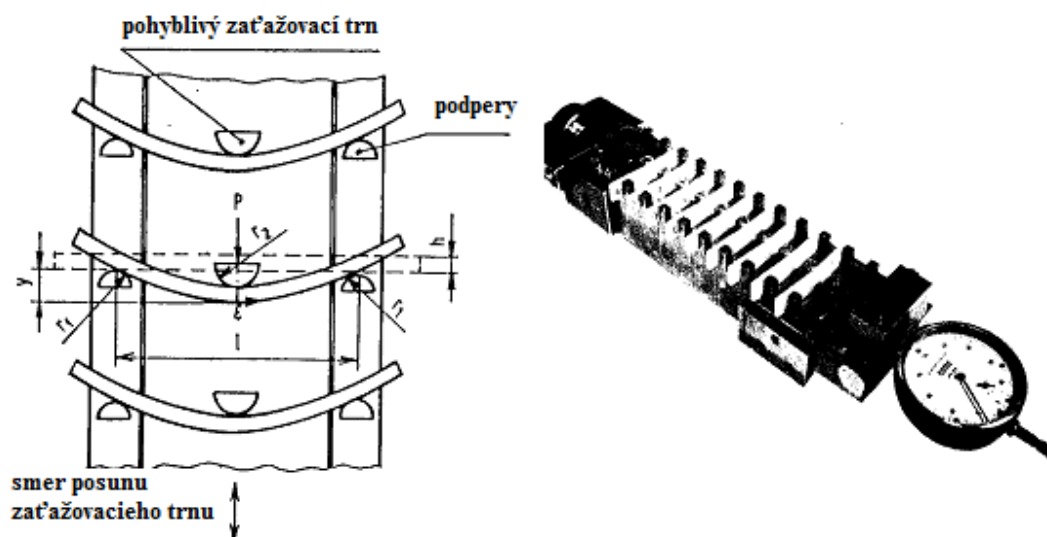
kde y je priehyb skúšobného telesa, h je hrúbka skúšobného telesa, l je vzdialenosť medzi podporami.

Telesá sa upevnia do prípravku a deformujú sa na hodnotu, ktorá sa nesmie prekročiť polovicu hodnoty medze klzu v ohybe, ktorá sa označuje ako $d_{\max}$. Norma odporúča nasledujúce hodnoty ohybu : 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 alebo 1 krát $d_{\max}$. Zaťažené skúšobné telesá sa uvedú do kontaktu s tenzoaktívnym prostredím za stanovených podmienok a na stanovenú dobu. Po uplynutí expozičnej doby sa prípravok vyberie z tenzoaktívneho prostredia, telesá sa vyberú z prípravku a nechajú sa relaxovať minimálne po dobu, pokiaľ je zjavná relaxácia deformácie materiálu, najmenej však 24 hodín. Súčasne je potrebné rovnakým spôsobom

mechanicky namáhať aj referenčné telesá, exponované len na vzduchu rovnakú dobu a pri rovnako veľkej deformácii. Pre každú hodnotu deformácie sa vypočíta pokles sledovanej vlastnosti podľa vzorca :

$$\Delta S = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \cdot 100 \quad (3.35)$$

kde S je úbytok hodnoty meranej vlastnosti, A_1 je hodnota meranej vlastnosti po expozícii v tenzoaktívnom prostredí, A_0 je hodnota meranej vlastnosti referenčnej vzorky exponovanej na vzduchu.



Obr. 3.19. Základná schéma a príklad možnej konštrukcie zariadenia na skúšku odolnosti voči korózii za napätia

Na záver možno zostrojiť závislosť poklesu hodnôt vlastností od veľkosti deformácie a z krivky určiť hodnotu maximálnej deformácie (tzv. deformačný limit), pri ktorej nedochádza ešte k poklesu mechanických vlastností za podmienok skúšky.

3.9. Odolnosť voči biologicky aktívnemu prostrediu

Odolnosť polymérov voči degradácii vplyvom biologického prostredia má dva aspekty. Pre kategóriu výrobkov, aplikovaných napr. v pôde (káble, vodovodné rozvody, odpadové a plynové rúry a pod.), vo vode (podmorské káble) je dôležité, aby použité materiály čo najlepšie odolávali mikroorganizmom (plesne, huby, baktérie). Pri výbere polymérnych materiálov pre takéto výrobky však netreba zanedbať ani odolnosť voči vyšším organizmom. Známe sú prípady, kedy PVC materiály uložené v zemi rozhrýzli hlodavce.

Druhou skupinou výrobkov, ktorá sa dostáva stále viac do popredia, sú biodegradovateľné obalové materiály, pre ktoré sa naopak hľadá taká kombinácia vlastností, aby výrobky vyhovovali požiadavkám aplikácie, pre ktorú boli určené, ale na druhej strane, aby boli dobre biologicky rozložiteľné v podmienkach ich likvidácie ako odpadu, napr. kompostovaním.

3.9.1. Testovanie biodegradovateľnosti plastov

V oblasti noriem pre testy biodegradovateľnosti je situácia pomerne komplikovaná. Existuje mnoho testov biodegradovateľnosti, často diametrálne sa odlišujúcich, čo je dané

rozmanitosťou biologického prostredia. Podmienky, za ktorých môže dochádzať k biodegradácii polymérnych materiálov v biologickom prostredí, závisia od toho, akým spôsobom sa polymérny odpad likviduje, resp. akým spôsobom sa dostáva do prírody. Podľa rozdeľujeme biodegradáciu na:

- aeróbnu (za prístupu vzduchu)
- anaeróbnu (bez prístupu vzduchu)
- biodegradáciu v pôde
- biodegradáciu vo vode (sladkej alebo morskej)
- biodegradáciu v komposte

Pomerne dobre sú prepracované v tejto oblasti nasledujúce ASTM a ISO normy:

ASTM D 5209 – Stanovenie anaeróbnej biodegradácie plastov v prítomnosti kalu z komunálneho odpadu

ASTM D 5210 – Stanovenie anaeróbnej biodegradácie plastov v prítomnosti kalu z komunálneho odpadu

ASTM D 5247 – Stanovenie aeróbnej biodegradovateľnosti degradabilných plastov špecifickými organizmami

ASTM D 5338 – Stanovenie aeróbnej biodegradácie plastov za kontrolovaných podmienok kompostovania

ASTM D 5271 – Stanovenie aeróbnej degradácie plastov v aktivovanom kale z čistiacich staníc pre vodu

ISO 14851 – Vyhodnotenie konečnej aeróbnej biodegradovateľnosti plastov vo vodnom médiu – metóda spotreby kyslíka v uzavretom respirometri

ISO 14852 – Vyhodnotenie konečnej aeróbnej biodegradovateľnosti plastov vo vodnom médiu – metóda analýzy uvoľneného oxidu uhličitého

ISO CD 14853 – Vyhodnotenie konečnej aeróbnej biodegradovateľnosti plastov vo vodnom médiu Metóda premeny uhlíka na oxid uhličitý a metán

ISO CD 14854 – Vyhodnotenie konečnej aeróbnej biodegradovateľnosti plastov vo vodnom médiu Metóda stanovenia spotreby kyslíka, produkcie biomasy a rozpustného organického uhlíka v uzavretom respirometri

ISO 14855 – Vyhodnotenie konečnej aeróbnej biodegradovateľnosti a dezintegrácie za kontrolovaných podmienok kompostovania – metóda uvoľneného oxidu uhličitého.

Už z názvov jednotlivých noriem je zrejmé, že testy biodegradovateľnosti sa líšia jednak experimentálnym usporiadaním – spôsobom vystavenia testovanej vzorky biologickému prostrediu – a takisto spôsobom vyhodnotenia stupňa rozloženia materiálu vplyvom aplikovaného biologického prostredia. Spôsob vystavenia vzorky biologickému prostrediu by mal odrážať a zohľadňovať spôsob likvidácie, resp. konečného uloženia polymérneho výrobku po jeho aplikačnom využití. Napríklad, ak sa testujú vodorozpustné obaly, do ktorých sa balia pracie prášky, je zrejmé, že polymér sa po rozpustení vo vode spolu s obsahom dostane do čističky odpadných vôd. Pre takúto aplikáciu je vhodné vybrať normovaný postup, ktorý testuje rozložiteľnosť vo vode za prítomnosti aktivovaného kalu z čističky odpadných vôd (napr. ASTM D 5271, ISO 14851, 14852 ..). Ak sa bude testovať rozložiteľnosť mulčovacích fólií, je potrebné vykonať testy biodegradovateľnosti za prítomnosti pôdných mikroorganizmov a prítomnosti vzduchu, lebo takéto materiály sa na konci vegetačného obdobia a po zbere úrody obyčajne zaorávajú do pôdy (napr. ASTM 5247, kde sa ako špecifické mikroorganizmy použije pôdne inokulum). Podobne treba voliť vhodné postupy, ak sa bude polymérny odpad likvidovať napr. v komposte a pod.

Typická schéma usporiadania testu biodegradovateľnosti je prakticky pre všetky metódy rovnaká. Testovaná vzorka sa umiestni spolu s príslušným médiom (voda, pôda,...) aktivovaným mikroorganizmami (z kalu a čističky, pôdnym inokulom a pod.) do uzavretej

nádoby, vybavenej vhodným meracím zariadením výstupnej veličiny. Všetky testy biodegradovateľnosti vychádzajú z princípu, že organická látka (v našom prípade polymér) sa pôsobením živých organizmov rozkladá na oxid uhličitý a vodu (aerobné podmienky) alebo na bioplyn – metán – (anaeróbne podmienky). Okrem toho sa časť uhlíka zo vzorky zabuduje do biomasy, prípadne sa rozpustí vo vodnom prostredí na tzv. organický rozpustný uhlík. Stupeň biodegradácie sa potom hodnotí ako stupeň spotrebovania organického uhlíka vzorky – polyméru – vzhľadom na celkový obsah uhlíka vo vzorke. Najčastejšie sa stanovuje obsah uvoľneného – predýchaného – oxidu uhličitého, ktorý sa zachytáva do alkalického roztoku (NaOH, KOH) a stanovuje sa titračne. V prípade anaeróbných testov sa zachytáva bioplyn a vyhodnocuje sa jeho objem, prípadne sa analyzuje na obsah metánu. Častým kritériom hodnotenia biodegradovateľnosti je stanovenie chemickej spotreby kyslíka (CHSK) a biologickej spotreby kyslíka (BSK) a ich vzájomného pomeru. CHSK je také množstvo kyslíka, ktoré je potrebné na úplnú chemickú oxidáciu vzorky. BSK je také množstvo kyslíka, ktoré sa spotrebuje pri degradácii vzorky v biologickom prostredí. Stanovuje sa tak, že v uzavretom systéme s biologickým prostredím sa manometricky sleduje úbytok kyslíka nad vzorkou. Za dobre biologicky rozložiteľnú látku sa považuje taký materiál, kde BSK dosahuje aspoň 50 % CHSK.

Ako výsledok skúšky sa obyčajne uvádza krivka biodegradácie, ktorá predstavuje závislosť stupňa premeny organicky viazaného uhlíka v pôvodnej vzorke v závislosti od doby skúšania – doby inkubácie. Treba poznamenať, že testy biodegradovateľnosti sú časovo náročné, mnohé látky, polyméry nevynímajúc vykazujú tzv. lag fázu, t. j. dobu, ktorú potrebujú prítomné organizmy na prispôbenie metabolizmu tak, aby boli schopné rozkladať testovanú vzorku. Lag fáza môže niekedy trvať až niekoľko týždňov a viac. Okrem toho, pre všetky typy testov je potrebné realizovať slepý pokus, pretože samotné mikroorganizmy v dôsledku svojho prežívania v prostredí i bez prítomnosti vzorky produkujú určité množstvo biomasy a bioplynov. Hodnoty slepého pokusu sa potom od výsledkov stanovenia odpočítavajú ako pozadie. Takisto sa obyčajne pri testoch biodegradovateľnosti zvyknú zaradiť do experimentu aj látky, ktoré sú známe svojou dobrou biodegradovateľnosťou (napr. škrob). Týmto sa testuje obyčajne tzv. aktivita kalu resp. mikroorganizmov a výsledky biodegradácie testovaných vzoriek sa potom porovnávajú s výsledkami biodegradácie dobre biodegradovateľného materiálu. Ako štandardný, dobre biodegradovateľný materiál sa používa celulóza.

Literatúra

- [1] *Handbook of polymer testing*. ed. Roger Brown, Marcel Dekker, New York 1999
- [2] Príslušné normy STN, EN, ISO
- [3] MEISSNER, B., ZILVAR, V.: *Fyzika polymerů*. SNTL/ALFA, Praha 1987

4. Základné typy polymérov (Ernest Gondár)

Vzhľadom na zameranie tejto učebnice, budú v 4. kapitole rozdelené polymérne látky podľa vlastností, ktoré sú rozhodujúce pre ich použitie v technickej praxi. Za podkapitolami o termoplastoch, reaktoplastoch a elastoméroch je zaradená podkapitola o využití plastov v automobilovom priemysle. V tomto odvetví sa v širokom rozsahu používa mnoho druhov polymérnych látok. Posledná podkapitola o biodegradovateľných plastoch je aktuálna predovšetkým z hľadiska ochrany životného prostredia.

4.1. Termoplasty

Dôvodom značného využívania termoplastov v technickej praxi je predovšetkým jedinečná kombinácia vlastností tuhých a kvapalných látok. Významná je možnosť tvarovania termoplastov za tepla, ale aj spájania zváraním.

4.1.1. Polyolefíny

Polyolefíny sú homopolyméry a kopolyméry uhlíkovodíkov obsahujúcich jednu dvojitú väzbu. Najpoužívanějšími plastami nielen medzi polyolefínmi, ale aj inými plastami sú polyetylén a polypropylén. Z tohto dôvodu im bude venovaná najväčšia pozornosť.

4.1.1.1 Polyetylén (PE)

Polyetylén $-\text{[CH}_2\text{]}_n-$ je semikryštalická látka s podielom kryštalickej fázy v rozmedzí 50 až 85 %. Kryštalické fázy zabezpečujú vyššiu pevnosť. Jeho merná hmotnosť sa pohybuje od 0,85 do 0,90 g/cm³, polyetylén je teda ľahší ako voda. Je bez chuti a zápachu a fyziologicky neškodný.

Polyetylény sú typickými plastami, ktorých vlastnosti mimoriadne závisia od štruktúry. Štruktúrna závislosť vlastností je preto základným parametrom na rozlíšenie jednotlivých druhov polyetylénov a odvíjajú sa od nej aj ich názvy. Rozdelenie polyetylénov je v tabuľke 4.1.

Tab. 4.1. Rozdelenie polyetylénov

Skratka	Názov
PE-LD	nízkohustotný (rozvetvený, vysokotlakový) polyetylén
PE-HD	vysokohustotný (lineárny, nízkotlakový) polyetylén
PE-MD	strednohustotný polyetylén
PE-LLD	lineárny nízkohustotný polyetylén
PE-VLD	veľmi nízkohustotný polyetylén
MPE-LLD	metallocenový lineárny nízkohustotný polyetylén
PE-UHMW	ultravysokomolekulový polyetylén
PE-X	zosieťovaný polyetylén

Vlastnosti polyetylénu závisia od molekulovej hmotnosti, priestorového usporiadania mérov v reťazci makromolekuly a stupňa kryštalinity.

Polyetylén s nízkou hustotou PE-LD (z anglického low density) má hustotu v rozmedzí 0,85 – 0,93 gcm⁻³. Dôvodom nízkej hustoty je veľký počet dlhších bočných CH₃ skupín v reťazci. Vysoká rozvetvenosť bráni tesnému usporiadaniu makromolekúl, preto sa PE-LD vyznačuje nízkym obsahom kryštalitov, 40 – 50 %.

Polyetylén PE-HD (z anglického high density) má hustotu v rozmedzí 0,945 – 0,965 gcm⁻³. Dôvodom vysokej hustoty je nerozvetvený lineárny reťazec, ktorý umožňuje vznik väčšieho

množstva kryštálov, a to 60 – 80 %.

S použitím katalyzátorov kovov prechodného mocenstva (chróm, molybdén) sa vyrába **vysokohustotný polyetylén PE-HD** s hustotou v rozmedzí 0,95 – 0,97 g/cm³. Obsahuje vysoké množstvo kryštálov až do 85 %.

S použitím rôznych katalyzátorov a iniciátorov sa vyrába **lineárny polyetylén s nízkou hustotou, PE-LLD** (z anglického linear low density). Je to kopolymér PE a vyššieho α -olefínu. Jeho hustota je porovnateľná s PE – LD.

Pomocou Zieglerovej metódy sa vyrába aj **polyetylén s veľmi vysokou molekulovou hmotnosťou PE-UHMW**.

Nizkotlakovou polymerizáciou s použitím nových katalyzátorov, metallocénov sa vyrábajú **metallocénové polyetylény MPE-LLD**. Od obvyklých PE-LLD sa líšia užšou distribučnou krivkou molekulových hmotností.

PE-VLD je **polyetylén s veľmi nízkou hustotou**, medzi 0,880 až 0,910 g/cm³. Tieto ultraľahké typy sú kopolyméry alebo terpolyméry (polymerizácie sa zúčastňujú tri typy monomérov) etylénu až s 10 % vyšších α -olefínov, ako oktén, tetrametylpentén, spolu s propylénom.

Veľkosti makromolekúl doteraz uvedených typov polyetylénu, vyjadrené hodnotou molekulovej hmotnosti, nepresiahnu s výnimkou PE-UHMW jeden milión, skôr sa pohybujú do 400 000. Molekulová hmotnosť špeciálneho ultravysokomolekulového polyetylénu PE-UHMW (ultra-high-molecular-weight) je v rozmedzí 1-2,5 miliónov.

PE-X je zosieťovaný polyetylén. Zosieťovanie sa uskutočňuje počas spracovania vplyvom sieťovacích prísad.

Porovnanie vlastností typov polyetylénu

Základné výhodné vlastnosti polyetylénu sú:

- nízka hustota v porovnaní s ostatnými plastmi
- vysoká rázová húževnatosť a vysoká ťažnosť
- veľmi dobré elektroizolačné a dielektrické vlastnosti, pre ktoré sa používa v káblovom priemysle
- veľmi malá nasiakavosť
- vysoká korózna odolnosť proti chemickým činidlám.

Chemická odolnosť polyetylénu je výborná, odoláva vode, roztokom solí, zásad a kyselín. Napadajú ho len silné oxidačné zlúčeniny (koncentrovaná kyselina dusičná, kyselina sírová, kyselina chromsírová, kyselina chlorsulfónová a halogény). Polyetylén možno účinne stabilizovať proti UV degradácii. Účinným prostriedkom je prídavok už 2 % sadzí, veľmi účinné sú stabilizátory HALS, zlepšujú až šesťkrát odolnosť proti ultrafialovému žiareniu. Do 60°C je polyetylén nerozpustný vo všetkých organických rozpúšťadlách. Len v aromatických a alifatických uhlíkovodíkoch a v ich chlórovaných derivátoch napučiava, čo viac platí pre PE-LD ako pre PE-HD. Čím je kryštalinita vyššia, tým menej polyetylén napučiava. Boli vyvinuté niektoré špeciálne typy PE-HD odolávajúce tiež pohonným hmotám a varným olejom, ktoré možno používať na palivové nádrže v automobilovom priemysle. Polyetylén má nízku priepustnosť pre vodnú paru, kyslík, oxid uhličitý a niektoré aromatické zlúčeniny.

Látky, ako sú saponáty, znižujú povrchové napätie a nazývame ich tenzoaktívne. Výsledkom ich povrchovej aktivity je korózia za napätia, na ktorú je PE náchylný. Možno jej zabrániť používaním polyetylénu so strednou hustotou okolo 0,94 g/cm³ (PE-MD) a vyššou molekulovou hmotnosťou, používaním kopolyméru E/VAC s nízkym obsahom vinylacetátu, ale najmä použitím lineárnych nízkohustotných polyetylénov PE-LLD. Tie majú zo všetkých polyetylénov najvyššiu koróznú odolnosť, ktorá vzrastá s molekulovou hmotnosťou. Porovnanie vlastností typov vybraných polyetylénov je v tabuľke 4.2.

Tab. 4.2. Vybrané vlastnosti polyetylénov

Vlastnosť	Jednotka	PE-LD	PE-HD	PE-UHMW
Fyzikálne				
Hustota	g/cm ³	0,85-0,93	0,94-0,97	0,935
Index toku taveniny (190/2, 16)	g/10 min	0,1-70	0,4-8	-
Teplota tavenia kryštálov	°C	105-110	130-135	135-138
Mechanické vlastnosti				
Modul pružnosti v ťahu 23°C	MPa	100-500	700-1400	300
Modul pružnosti v ťahu 50°C	MPa	30-100	400-900	150
Modul pružnosti v ťahu 100°C	MPa	pod 10	80-200	-
Pevnosť 23°C	MPa	8-23	18-35	nad 20
Pevnosť 80°C	MPa	2	4-6	8
Ťažnosť	%	cca 600	400-1500	350
Tvrdosť guľôčkou, 30 s	MPa	15	50	38
Rázová húževnatosť Charpy, 20°C	kJ/m ²	bez lomu	bez lomu	bez lomu
Vrubová húževnatosť Charpy, 20°C	kJ/m ²	bez lomu	bez lomu	bez lomu
Tepelné vlastnosti				
Vicat B	°C	do 40	70-75	74
Koeficient dĺžkovej teplotnej rozťažnosti	K ⁻¹	2,5.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴
Teplota použitia, maximálna krátkodobá	°C	80-90	90-120	-
Teplota použitia, maximálna trvalá	°C	60-75	70-80	-
Teplota použitia, minimálna trvalá	°C	-50	-50	-

Vyšší obsah kryštalického podielu zvyšuje pevnosť, tuhosť a tvrdosť. Ťažnosť a húževnatosť so vzrastajúcim obsahom kryštálov klesá, odolnosť voči chemikáliám sa zlepšuje a priepustnosť pre plyny a pary klesá. Naopak zvyšuje sa zákal. Množstvo kryštálov výrazne neovplyvňuje viskozitu taveniny. Polyetylény s užšou distribúciou molekulovej hmotnosti majú lepšie mechanické vlastnosti, tepelnú tvarovú stálosť a chemickú odolnosť. Spracovateľnosť majú lepšiu polyetylény so širokou distribúciou molekulových hmotností. Tieto typy sú vhodnejšie na vyfukovanie.

Ultravysokomolekulový polyetylén je vďaka svojej extrémne vysokej molekulovej hmotnosti vysoko húževnatý v širokom rozmedzí teplôt, nepodlieha korózii za napätia a má predovšetkým vynikajúce klzné a oteruvzdorné vlastnosti.

Polyetylén s nízkou molekulovou hmotnosťou (do 100 000) má nižšiu kryštalinitu, lepšie zateká a lepšie sa spracováva. Jeho mechanické vlastnosti (pevnosť, tuhosť, húževnatosť) sú horšie, rovnako ako tvarová stálosť za tepla a chemická odolnosť.

V horúcej vode bez zaťaženia sa výrobky z polyetylénu nedeformujú, PE-HD a PE-LLD sú stále i za varu.

Spracovanie a použitie typov polyetylénov

Na **vstrekovanie** sa používajú typy s vyšším indexom toku taveniny, väčšinou od 2 do 70 g/10 min (190°C, 2,16 kg). Často sa používa PE-LD s indexom toku okolo 20 g/10min. Typy s nízkou viskozitou resp. vysokým tavným indexom a dobrou zatekavosťou sa používajú na masovú výrobu drobných predmetov i zložitého tvaru s dobrým povrchovým leskom. Vynikajúci povrchový lesk sa dosiahne použitím PE-LLD typov. Typy so stredným indexom toku (5 až 15) majú vyššiu pevnosť, nižšiu náchylnosť na koróziu za napätia a sú určené aj na náročnejšie technické aplikácie. Typy s nízkou tekutosťou (asi 2 g/10 min) majú najvyššie hodnoty mechanickej pevnosti a lepšie odolávajú korózii za napätia.

Na **vyfukovanie** dutých nádob sa používajú polyetylény s nižšími indexmi toku taveniny (0,2 až 2 g/10 min), lebo parizon vytlačený v prvej fáze sa nesmie pretrhnúť vlastnou tiažou. Na vyfukovanie sa podľa aplikácie používa PE-LD aj PE-HD. Nízko hustotný PE-LD je vhodný na mäkké nádoby, fľaše a kanistre do objemu 60 litrov. Vysokohustotné typy PE-HD sú na vyfukovanie bežnejšie. Vhodnou voľbou materiálu sa dajú vyrábať aj benzínové kanistre, automobilové nádrže pohonných hmôt a sudy až do objemu 200 litrov. Vyfukovaním sa z PE-HD vyrábajú aj veľkorozmerné hračky a športové náradie, fľaše na mlieko, kozmetické obaly a veľkoobjemové zásobníky až do objemu 1000 litrov. PE-LLD nie je na vyfukovanie veľmi vhodný, pretože má príliš úzku distribúciu mólových hmotností. Veľkoobjemové nádoby sa z neho vyrábajú prevažne technológiou rotačného odlievania.

Častou technológiou spracovania PE je **vytláčanie**. Vyrábajú sa tak potrubia na studenú vodu a plyn, kde sa používajú špeciálne vysokomolekulárne typy s indexom toku 0,1 -0,5 g/10 min, stabilizované sadzami (čierny polyetylén). Potrubia z PE-HD sa používajú predovšetkým pri rozvodoch vody a plynu. Popri štandardných typoch bol v posledných rokoch vyvinutý PE100, ide o kopolymér s bimodálnou distribučnou krivkou. Používanie PE-LD na výrobu rúr je na ústupe a udržalo sa len v zavlažovacích poľnohospodárskych systémoch.

Hranica hrúbky stien rúr vyrábaných vytlačovaním je technologicky obmedzená na cca 60 mm. Najväčší výrobný priemer rúry na tlak 10 barov je 630 mm. Z materiálu PE 100 možno vyrobiť rúru na rovnaký tlak s maximálnou hrúbkou steny 60 mm aj s priemerom 1 000 mm. To má veľký význam pre stavbu veľkokapacitných rozvodov a kanalizačných sietí. Extrúziou sa vyrábajú PE rúry do priemeru 1 600 mm, avšak vzhľadom na hrúbku steny obmedzenej na 60 mm len na tlak nižší ako 10 barov.

Ďalšou dôležitou okolnosťou je značne zvýšená odolnosť materiálov PE 100 voči vzniku a šíreniu napätových trhlin, ktoré sú slabou stránkou bežných typov PE-HD.

Vytlačovacie typy polyetylénu sa používajú ako elektroizolačné materiály v káblovom priemysle. Sú to hlavne nízko až strednohustotné typy (0,918 až 0,930 g/cm³) s indexom toku 0,15 až 0,35 g/10 min, ktoré sú vhodné na výrobu telekomunikačných káblov. Bežne sa používajú aj izolácie z penového polyetylénu, ktorý vzniká počas vytlačovania. Izolačné hmoty z PVC na káble vysokého napätia (až do 225 kV) sa dnes nahrádzajú zosieťovanými typmi polyetylénu.

Vybrané typy vysokomolekulárneho PE-HD s vysokou húževnatosťou majú dlhodobú trvanlivosť a používajú sa na výrobu skládkových izolačných fólií. Širokoštrbinovými hlavami sa vytlačujú dosky používané ako polotovary na tepelné tvarovanie.

Väčšina fólií sa vyrába z nízko hustotného PE-LD. Obvykle sa volia húževnaté a pevné typy s hustotou 0,918 g/cm³ a indexmi toku od 0,2 do 0,7 g/10 min., pre lepšiu priehľadnosť je treba vybrať typ s indexom toku medzi 1,5 až 2 g/10 min. Dnes možno i pri vysokom výkone vyfukovacích strojov vyrobiť veľmi tenké, priehľadné a pritom pevné fólie. Na výrobu zvlášť tenkých fólií (až 5 μm) sa používa PE-LLD. Na zmrašťovacie fólie nie je tento typ polyetylénu veľmi vhodný.

Ultravysokomolekulový polyetylén PE-UHMW vyžaduje vďaka svojej vysokej molekulovej hmotnosti zvláštne postupy pri spracovaní. Jednoduché tvary sa zhotovujú **lisovaním** pri zvýšenej teplote a nasledujúcim pomalým ochladzovaním. Ďalšie spracovanie je možné pomocou trieskového obrábania. Ak je treba vyrobiť väčší počet kusov, použije sa vstrekovanie na špeciálnych strojoch s dĺžkou závitovky 15 až 20 D. Touto technológiou sa vyrábajú lôžka ako súčasť implantátov bedrových a kolenových kĺbov. Na obr. 4.1. sú príklady výliskov z PE. Uvedené výrobky sú výlisky aj s vtokovou sústavou, ktoré boli vstrekované do osemdutinovej združenej formy.



Obr. 4.1. Technické PE výlisky pre strojársky a elektrotechnický priemysel

4.1.1.2. Kopolyméry etylénu

Kopolymér etylénu s vinylacetátom našiel uplatnenie hlavne pri výrobe zmrštiteľných fólií na balenie potravín a ako modifikátor vlastností rozvetveného polyetylénu, polypropylénu, polyvinylchloridu a ďalších, predovšetkým krehkých termoplastov, ktorým zvyšuje rázovú húževnatosť.

Kopolyméry etylénu s vinylkarboxylovými kyselinami, (kyselinou metakrylovou) zaviedla na svetový trh firma Du Pont pod obchodným označením **Surlyn**. Sú predstaviteľmi tzv. iónomérov. Vyznačujú sa transparentnosťou, húževnatosťou a elasticnosťou (tab. 4.3.). Na rozdiel od chemicky zosieťovaných polymérov si zachovávajú termoplasticitu, takže sa môžu tvarovať ako bežný termoplast (vytláčovaním, lisovaním, vstrekováním, vákuovým tvarovaním), vzhľadom na zvýšenú adhéziu k iným materiálom sa tiež lepšie potláča.

Boli vyvinuté aj iné typy kopolymérov etylénu s akrylovou alebo metakrylovou kyselinou, ktoré sú pre svoje vynikajúce adhezívne vlastnosti používané ako prísady do hlinito-kremičitých cementov na vyplňovanie zubných dutín.

Veľmi rozšírený sa stal **kopolymér etylénu s propylénom**. Vyniká odolnosťou voči pôsobeniu kyslíka a ozónu.

Tab. 4.3. Charakteristické vlastnosti iónomérov *Surlyn A*

Typ (použitie)	Fólie	Lisovacie	Elektrotechnické výrobky
Hustota [kg m^{-3}]	940	940	960
Pevnosť v ťahu [MPa]	35	28	35
Ťažnosť [%]	540	450	400
Húževnatosť [kJ m^{-2}]	740	850	360
Nasiakavosť [hmot. %]	1,4	1,4	0,1

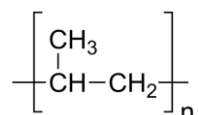
Na obr. 4.2. je zobrazená plastová palivová nádrž z polyetylénu vyrábaná vyfukovaním z vytláčaného parizonu. V niektorých typoch automobilov sa používa viac druhov polyetylénov koextrudovaných z jednej hlavice. Jednou vrstvou býva napríklad kopolymér etylénu s dobrými bariérovými schopnosťami.



Obr. 4.2. Plastová palivová nádrž

4.1.1.3. Polypropylén (PP)

Polypropylén môže mať rôzne usporiadanie metylénových skupín pozdĺž hlavného reťazca. Rozlišujeme ataktický, izotaktický a syndiotaktický polypropylén. Jeho chemický vzorec je:



Základné vlastnosti polypropylénu

Fyzikálne vlastnosti polypropylénu závisia od polymerizačného stupňa a distribúcie relatívnej molekulovej hmotnosti. V tabuľke 4.4. sú uvedené všeobecné vlastnosti polypropylénu.

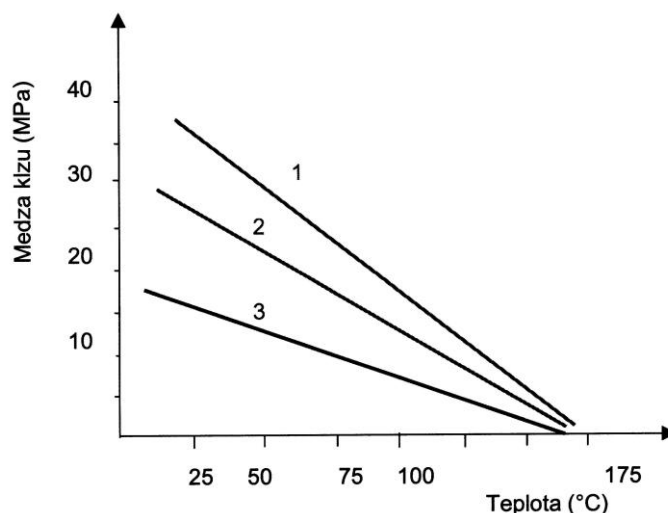
Tab. 4.4. Vlastnosti polypropylénu

Hustota [g/cm ³]	0,90 – 0,91
Pevnosť v ohybe [MPa]	43
Pevnosť v ťahu [MPa]	30
Ťažnosť [%]	700
Modul pružnosti v ťahu [MPa]	1 500
Tepelná odolnosť (Martens) [°C]	30 – 40
Tepelná odolnosť (Vicat) [°C]	80 – 90
Koeficient objemovej rozťažnosti (30 – 120°C) [1/K]	4,8 – 6.10 ⁴
Koeficient tepelnej vodivosti pri 20 °C [J/m.K]	1,10 - 1,17
Merné teplo pri 20 °C [J/kg .K]	0,4
Nasiakavosť (po 7 dňoch) [%]	0,1
Trvalá tepelná odolnosť [°C]	105

Polypropylén patrí k najľahším plastom a jeho minimálna hustota je 0,89 g/cm⁻³ . V porovnaní s vysokohustotným polyetylénom má vyššiu pevnosť, tvrdosť, tepelnú odolnosť, ale zníženú vrubovú húževnatosť a hustotu. Obsahuje 50 až 75 % kryštalitov. Jeho nevýhodou je veľmi vysoká krehkosť pod teplotou -10 °C. Túto vlastnosť možno odstrániť blokovou kopolymerizáciou s 10 % etylénu. Teplota topenia kryštalitov izotaktického polypropylénu je 176 °C. Trvalo možno polypropylén použiť do 105 °C, krátkodobo do 135 °C. Polypropylén má podobnú odolnosť voči chemikáliám a rozpúšťadlám ako polyetylén, ale výrazne nižšiu odolnosť proti atmosférickým vplyvom. Z tohto dôvodu je nutné použiť stabilizátor proti termooxidačnej degradácii a UV žiareniu. Podobne ako polyetylén, je dobre zvariteľný, ale

len veľmi ťažko lepitelný.

Závislosť medze klzu polypropylénu od teploty je znázornená na obrázku 4.3. Čiara 1 predstavuje PP so stupňom kryštalinity 70 %, čiara 2 PP so stupňom kryštalinity 61 % a čiara 3 PP so stupňom kryštalinity 50 %.



Obr. 4.3. Závislosť medze klzu PP od rôznej kryštalinity od teploty

Zvýšená flexibilita reťazcov syndiotaktického polypropylénu v porovnaní s izotaktickým umožňuje ich ľahší pohyb v tavenine počas spracovania. To spôsobuje zvýšenie elasticity a pevnosti v ťahu fólií.

V ataktickom polypropyléne, s náhodnou molekulovou štruktúrou, molekuly nemôžu kryštalizovať do pravidelnej štruktúry a vytvára sa polymér takmer úplne amorfný. Amorfný polypropylén nemá definovaný bod topenia. Správa sa ako elastický a plastický materiál, je húževnatý a flexibilný. Používa sa na lepidlá citlivé na tlak, povlaky na zvukové izolácie a modifikovanie gumy, polyetylénov, bitúmenu a asfaltu.

V dôsledku usporiadanej kryštalickej štruktúry, má semikryštalický polymér vysokú pevnosť a je chemicky odolnejší ako amorfný polymér. Semikryštalické materiály sú menej priehľadné a môžu sa používať pri vyšších teplotách, kým amorfné materiály sú transparentnejšie a majú väčšiu húževnatosť. Mechanické vlastnosti polypropylénu výrazne závisia od jeho kryštalinity. Zvýšením kryštalinity sa zvyšuje tuhosť, pevnosť v ťahu a v ohybe, ale znižuje sa rázová húževnatosť.

Keď polymér kryštalizuje bez pôsobenia vonkajších síl, sú polymérne reťazce usporiadané náhodne v nepreferovanom smere. Ak je polymér vystavený vonkajšiemu napätiu (napr. ťahu) počas kryštalizácie sa polymérne reťazce vyrovnávajú v smere vonkajšieho napätia.

Orientácia sa aplikuje pri výrobe fólií, vlákien, vyfukovaných nádob, spojitých pántov – living hinges. Orientácia nastane aj pri vstrekaní. Orientácia určuje tiež smerovosť alebo anizotropiu vlastností vstrekaných dielcov. Mechanické vlastnosti závisia od smeru aplikovaného napätia, orientované materiály sú zvyčajne pevnejšie ako neorientované materiály, ak sa aplikuje namáhanie v smere toku, ale menej pevné pri namáhaní v priečnom smere.

Pevnosť v ťahu je vyššia v smere toku z dôvodu kovalentných väzieb medzi uhlíkovými atómami pozdĺž polymérneho reťazca, ale naopak nízka v kolmom alebo priečnom smere z dôvodu slabých intermolekulárnych síl medzi polymérnymi reťazcami. V prípade úplne orientovaného, vypriameného polypropylénového reťazca, môže dosahovať pevnosť v ťahu v smere toku až 16 GPa s modulom 50 GPa, ale tieto hodnoty sa v praxi

nedosahujú z dôvodu sférolitickej kryštálickej štruktúry. To platí aj pre rázovú húževnatosť. Modul pružnosti, medza klzu, modul v ohybe sa zvyšujú v smere toku, ak sa zvyšuje orientácia. Teplota mäknutia je vyššia v povrchových vrstvách oproti vrstvám v okolí jadra.

Kopolyméry polypropylénu obsahujú jeden alebo viac rôznych typov monomérov v polymérnom reťazci. Štatisticky náhodné kopolyméry sa používajú vtedy, ak sa vyžaduje vyššia transparentnosť, alebo nižšia teplota topenia. Blokované kopolyméry sa používajú v automobiloch a v iných aplikáciách, ktoré vyžadujú vyššiu rázovú húževnatosť pri nižších teplotách. Termoplastické elastoméry na báze polyolefinov pre svoju ohybnosť nachádzajú uplatnenie najmä v automobilovom priemysle, medicíne ale i iných priemyselných odvetviach.

Použitie polypropylénu

Polypropylén sa používa najmä v automobilovom priemysle a vyrábajú sa z neho prvky pre interiéry a exteriéry. Polypropylénové produkty možno recyklovať a PP si udržiava svoje vlastnosti aj po recyklácii.

Z polypropylénu sa bežne vyrábajú nárazníky automobilov. Pozostávajú v zásade z vnútorného nosníka, jadra absorbujúceho energiu a z nosnej dosky. Elastomérom modifikovaný polypropylén v nárazníku zabezpečuje rovnováhu medzi rázovou húževnatosťou a tvrdosťou. Nárazník musí mať vysokú tvrdosť a rázovú húževnatosť aj pri nízkych teplotách.

Homopolymér polypropylénu spevnený so sklenenou rohožou (sieťovou výstužou) tzv. GMT (Glass Material reinforced Thermoplastic) sa používa na nosníky nárazníkov. GMT sa skladá z kontinuálnych jednosmerných sklenených vlákien, ktoré môžu byť usporiadané v príslušnom smere, na účely získania požadovaných vlastností. Nahradenie ocele GMT materiálom možno ušetriť 30 – 40 % hmotnosti a cca 40% nákladov na tvárnenie a finálne technológie. Navyše sú znížené náklady na prevenciu proti korózii.

Ďalej sa polypropylén používa na kryty spätných zrkadiel, bočné ochranné lišty, držiaky nárazníkov, spojery, reflektory, mriežky chladičov a puklice. Použitie v interiéroch automobilov zahŕňa kryty dverí, chladiace kanále, kryty klimatizácie, výstuže na prístrojové dosky a konzoly, koberce.

Prístrojová doska, ktorá je celá vyrábaná z polypropylénu, sa stále vyvíja. V súčasnosti má väčšina prístrojových dosiek trojvrstvovú štruktúru obsahujúcu sklom plnený polypropylénový nosník, polyuretánové napenené jadro a povrch pokrytý PVC.

V motorovom priestore sa polypropylén najčastejšie používa na vane akumulátorov. Ďalšími dielcami sú zásobníky na kvapaliny (voda, nemrznúca zmes), kryty svetlometov, chladiace kanály, ventilátory a konzoly, vrtule ventilátora, vzduchové banky čističa, mriežky chladičov, káblové potrubia, kryty ohrevu a kryty elektroniky. GMT materiály sa používajú v aplikáciách ako napr. akumulátorových blokoch, motorovej ochrane, podporných paneloch na chladič a kryt ventilátora.

V medicíne sa používa pre excelentnú odolnosť proti rozpúšťadlám, dobrú pevnosť v ťahu a tvrdosť, dlhú ohybovú životnosť, nízku hustotu a priepustnosť pár. Polypropylén je ľahko tvarovateľný do komplexných tvarov, je netoxický, chemicky inertný a odolný pri sterilizácii. Nízke množstvo aditív použitých na stabilizáciu neprekáža medicínskemu použitiu. Pre tieto vlastnosti sa polypropylén používa na medicínske zariadenia, systémy na dávkovanie liekov, obaly na medicínske prístroje, roztoky, lieky a iné. Vyrábajú sa z neho injekčné striekačky, vzorkovače, diagnostické kyvety, skúmavky na odstredivky, krytov ihliel, konektorov, kontajnerov a to aj vyfukovaných. Ďalej na formovacie misky kontaktných šošoviek, nádoby na použité ihly, detské napájacie hadice (trubice), membrány na okysličovanie. Syndiotaktický polypropylén je často uprednostňovaný pri výrobe vrecúšok na krv a na sterilné oblečenie. Je priehľadný a odolný proti gama sterilizácii.

Polypropylén, termoplastický elastomér, sa čoraz častejšie používa ako náhrada za gumu a uretán na obvazy, drenážne vaky a rukavice. Zníženie nákladov, alergická odolnosť na latexové proteíny a biokompatibilita sú vlastnosti, ktoré vedú k uprednostňovaniu polypropylénu pred prírodnou gumou.

Jeho ďalšie využitie je pri výrobe spotrebičov (hadice na sušičky, výplne dverí umývačiek riadu, umývacie stojany, skrinky, regále, veká na práčky, ručné mixéry a fény). Plnenie polypropylénu mastencom znižuje výrobné náklady. Recyklovateľnosť polypropylénu uspokojuje požiadavky zákazníkov aj z hľadiska environmentálnej legislatívy.

Nové typy s vysokou tuhosťou (tvrdosťou), transparentnosťou a elastomérnymi vlastnosťami umožnili polypropylénu nahradiť iné plastové aj neplastové obalové materiály. Trend v obaloch, ktorý smeruje k tenším stenám, menším hmotnostiam a väčšej tuhosti, sa dobre zhoduje s vyváženými vlastnosťami polypropylénu: húževnatosť, tvrdosť, excelentná chemická stálosť a nízka hustota.

Využitie polypropylénu neustále narastá oproti iným termoplastom. Nahrádza drahší polystyrén, PET v aplikáciách ako napr. nádoby na potravinárske výrobky. Z dôvodu zvýšenej transparentnosti a orientácie koextrudovaných filmov sa používajú polypropylénové fólie namiesto celofánu v rýchlom občerstvení. Termoformované polypropylénové nádoby nahradili aj PVC. Štatistické kopolyméry sa často používajú ako skladovacie kontajnery na jedlo, z dôvodu vynikajúcej transparentnosti a dobrej vyváženosti rázovej húževnatosti a tuhosti. Takýmto spôsobom sa zníži hmotnosť nádoby o 30 % v porovnaní s nádobami vyrábanými z iných materiálov. Nádoby sú tuhé, tvrdé a recyklovateľné. Neprepúšťajú vlhkosť. Polypropylén je vhodný na nádoby používané do mikrovlnnej rúry. V tomto prípade vlhkosť jedla zabezpečuje, že teplota jedla neprekročí 100°C.

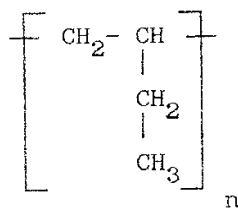
Hoci je pre kyslík slabou bariérou, polypropylén zabezpečuje 5 - násobne nižšiu priepustnosť vlhkej pary v porovnaní s PET a aspoň 10- násobne v porovnaní s polystyrénom, čo ho robí použiteľným na obaly farmaceutických výrobkov.

Pri výrobe fólií a vlákien sa využíva orientovaná štruktúra makromolekúl. Vysoká pevnosť v smere orientácie sa využíva aj pri výrobe celistvých (living hinges) pántov, sú to pánty, ktoré dovoľujú dielec otvoriť a zatvoriť bez použitia mechanického pántu. Polypropylénové celistvé pánty, môžu byť ohnuté miliónkrát bez porušenia. Používa sa aj na skrutkové uzávery a na viečka z dôvodu polymérnej tuhosti, odolnosti proti praskaniu pri napätí. Polypropylén nahrádza HDPE v aplikáciách ako sú prepravky a nádoby na farbu.

V budovách a v konštrukciách sa polypropylén používa na steny a prepážky, ako izolačný materiál na silové káble a telefónne vedenia. Vo veľkej miere sa z neho vyrábajú potrubia na podlahové kúrenie, teplú a studenú vodu, inštalatérske a potrubné armatúry. Polypropylénové potrubia majú dlhú životnosť, dobrú rázovú húževnatosť a dobrú chemickú odolnosť. Dôvodom širokého použitia na potrubné systémy je aj dobrá zvariteľnosť. Potrubia dlhodobo odolávajú tlaku, znášajú vyššie teploty, nekoroďujú a obmedzujú usadzovanie vápenatých solí.

4.1.1.4. Polybutén (PB)

Polybutén patrí k novším typom plastov. Poly-1-butén má desaťkrát väčšiu molekulovú hmotnosť ako PE-HD, môže existovať v troch kryštalických formách a má nasledujúce chemické zloženie:



Mimoriadne vysoká molekulová hmotnosť v spojení s kryštalizáciou je príčinou mimoriadnej odolnosti poly-1-buténu voči korózii za napätia a tečeniu. Preto rúry z tohto materiálu môžu mať menšiu hrúbku stien v porovnaní s rúrami polyetylénovými alebo polypropylénovými. Poly-1-butén je pri izbovej teplote (nie za mrazu) húževnatejší ako polypropylén. Chemická odolnosť a elektroizolačné vlastnosti sú porovnateľné s ostatnými polyolefinmi. Dlhodobo odoláva teplote 90°C. Podobne ako iné polyolefiny sa spracováva predovšetkým na rúry a fólie na výrobu tenkých vreciek. V súčasnej dobe sa predpokladá rýchly rast jeho výroby a spotreby.

4.1.2 Fluóroplasty

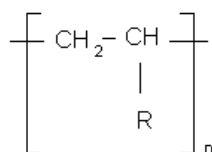
Fluóroplasty sú z hľadiska štruktúry porovnateľné s polyolefinmi, v ich makromolekulách sú vodíkové atómy nahradené fluórovými atómami.

Napriek tomu, že sa priemyselne vyrába veľké množstvo fluoroplastov, najväčší objem ich produkcie predstavuje **polytetrafluóretylén (PTFE)** $-\text{[CF}_2 - \text{CF}_2\text{]}_n-$. Začala ho vyrábať v štyridsiatych rokoch 20. storočia firma Du Pont pod obchodným označením *Teflon*, ktoré je dnes často používané ako všeobecný názov. Polytetrafluóretylén je vysoko kryštalický, nerozpustný pod teplotou topenia (327°C). Jeho chemická odolnosť je vyššia v porovnaní s ušľachtilými materiálmi, ako sú ušľachtilé kovy, ale aj sklo, laky, smalty, nehrdzavejúce ocele a pod. Kombinácia vysokej tepelnej odolnosti a mazacej schopnosti predurčila PTFE na uplatnenie vo viacerých oblastiach; v technickej praxi sú najznámejšie tzv. samomazacie trecie ložiská, v domácnostiach sa osvedčili panvice s vrstvou teflonu, teflonová vrstva na čepieľkach spríjemňuje a zdokonaľuje holenie. PTFE sa používa v chirurgii pri náhrade žíl, na obloženia nádrží a potrubí v agresívnych prostrediach. Spoje vodovodných potrubí sa efektívne utesňujú pásikmi z teflónových fólií.

Polytetrafluóretylén však nie je možné lepiť na povrch iného materiálu. Preto sa k ochrane kovových povrchov zvyčajne používa spekanie vodných disperzií polyméru. Fólie a dosky sa získavajú zrezávaním z blokov polytetrafluóretylénu; spracováva sa tiež na rúry a vlákna. Jeho tvárnenie je však veľmi drahé.

4.1.3. Vinylové polyméry

Vinylové polyméry patria k často používaným plastom. Získavajú sa väčšinou polymerizáciou monomérov všeobecného vzorca $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}$. Preto ich makromolekuly možno tiež všeobecne charakterizovať schémou:



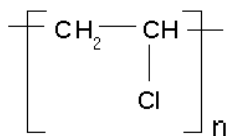
Ak substituent R je Cl ide o polyvinylchlorid (PVC), ak je substituent OH o polyvinylalkohol (PVAL), ak je to skupina $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ o polyvinylacetát (PVAC) a

v prípade polystyrénu (PS) je substituent benzénové jadro .

Z rozdelenia vidieť, že vzhľadom na svoju štruktúru patrí medzi vinylové polyméry tiež polystyrén, hoci nie všetci chemici ho do tejto skupiny zaraďujú, pretože sa svojimi vlastnosťami od už uvedených vinylových polymérov výrazne odlišuje. Svoju úlohu zohráva aj jeho názov, v ktorom chýba pre ostatné vinylové polyméry spoločná slovná časť vinyl. Z toho dôvodu nezaraďujeme polystyrén priamo medzi vinylové polyméry, ale budeme sa mu venovať hneď v nasledujúcej kapitole pre štruktúrnú podobu s akrylovými polymérmi.

4.1.3.1. Polyvinylchlorid (PVC)

Polyvinylchlorid je najvýznamnejším predstaviteľom skupiny vinylových polymérov a spoločne s polyetylénom a polypropylénom najmasovejšie vyrábaným syntetickým plastom.



Príčinou jeho mimoriadneho rozšírenia je pomerne lacná výroba vinylchloridu a významné vlastnosti jeho polyméru, či už ide o jeho nenáročnú spracovateľnosť prakticky všetkými základnými postupmi (valcovaním, vytlačovaním, vstrekováním, vyfukovaním, vákuovým tvarovaním atď.). Ďalším dôvodom je vysoká chemická odolnosť PVC.

Polyvinylchlorid sa spracováva buď bez zmäkčovadiel, len so stabilizátormi, mazivami a modifikátormi na tvrdé výrobky (rúry), alebo so zmäkčovadlami na výrobky polotuhé až elastické. Nemäkčený, tvrdý polyvinylchlorid je známy pod obchodným označením *Novodur*; mäkký, mäkký pod názvom *Novoplast*. Z *Novoduru* sa vyrábajú rúry (predovšetkým kanalizačné), odkvapové žľaby, ale aj vrchné fólie na podlahoviny (náhrada parkiet). *Novoplast* sa používa pri výrobe fólií, nádob, hračiek, ale aj chirurgických rukavíc. O širokom využití tohto materiálu svedčí aj výroba podlahovín (linoleum), obrusov, obalov kníh a koženky (syntetické náhrady kože).

Chemicky je polyvinylchlorid odolný predovšetkým proti neoxidujúcim kyselinám, dobre však odoláva i zásadám. Jeho odolnosť klesá so vzrastajúcim stupňom zmäkčenia polyméru a so zvyšujúcou sa teplotou. Za bežnej teploty pohltí nemäkčený polyvinylchlorid asi 1 % vlhkosti. Absorpcia vody, vrastajúca s obsahom zmäkčovadla, sa prejavuje mliečnym zakalením výrobku. Z organických rozpúšťadiel odoláva PVC nasýteným uhlíkovodíkom a alkoholom, napučiava v ketónoch, aromatických a chlórovaných rozpúšťadlách, veľmi dobre sa rozpúšťa v tetrahydrofuráne a cyklohexáne.

Dôležitým problémom je tepelná a svetelná stabilizácia polyvinylchloridu. Tepelná preto, lebo ho musíme spracovávať pri teplotách (okolo 180°C) blížiacich sa teplotne jeho rozkladu a svetelná predovšetkým preto, lebo polyvinylchloridové výrobky sú bežne vystavené účinku ultrafialového žiarenia, zložky slnečného žiarenia.

Fyzikálne a chemické vlastnosti polyvinylchloridu sú v značnej miere závisia od spôsobu výroby a spracovania. Súhrnne možno konštatovať, že z mechanických vlastností polyvinylchloridu vyniká hlavne jeho vysoká pevnosť v ťahu, modifikované typy vykazujú vysokú rázovú húževnatosť. Dôležitou bezpečnostnou požiadavkou pri mnohých aplikáciách je odolnosť polyméru voči horeniu, ktorú polyvinylchlorid svojou samozhášavosťou spĺňa.

4.1.3.2. Kopolyméry vinylchloridu

Vinylchlorid má schopnosť kopolymerizovať s veľkým počtom monomérov. S niektorými, napr. vinylacetátom, vinylidénchloridom alebo akrylonitrilom, kopolymerizuje

v akomkoľvek pomere, s inými napr. s esterami kyseliny akrylovej a metakrylovej, len v obmedzenom zastúpení komonoméru, inokedy neprebíha kopolymerizácia vôbec, napr. s butadiénom. Vlastnosti kopolymérov pochopiteľne závisia od zastúpenia jednotlivých merov v makromolekulách výsledných produktov a od ich molekulovej hmotnosti.

Medzi historicky najstaršie a dnes najznámejšie patria **kopolyméry vinylchloridu s vinylacetátom**. Uplatnenie je veľmi široké, napr. na výrobu fóliových a doskových materiálov vrátane gramoplatní, na zvlákňovanie. Ďalej sa uplatňujú pri výrobe lakov a farieb vo forme roztokov v organických rozpúšťadlách, alebo ako latex využívaný na impregnáciu tkanín, ďalej pri povrchovej úprave papiera, kože a pod.

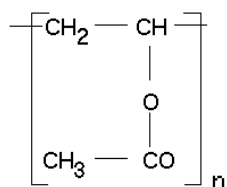
Na rozdiel od homopolyméru vyznačujú sa kopolyméry vinylchloridu s vinylacetátom nižšou teplotou mäknutia, vyššou transparentnosťou a lepšou rozpustnosťou v polárnych rozpúšťadlách, ktorá sa zväčšuje so stúpajúcim obsahom vinylacetátu.

Polyvinylidénchlorid (PVDC) je vysoko kryštalický prášok. Pri bežnej teplote odoláva rozpúšťadlám aj kyselinám a zásadám. Vyznačuje sa nízkou nasiakavosťou a malou priepustnosťou vodnej pary. Topí sa pri teplotách nad 180°C, rozkladá sa nad 200°C. Je málo tepelne odolný, krehký a nedá sa mäkčiť zmäkčovadlami.

Kopolyméry s obsahom vinylidénchloridu do 10% majú lepšie tokové vlastnosti ako homopolyméry vinylchloridu, čo sa využíva pri výrobe latexov. Sú vhodné na impregnáciu papiera, kože a textilu, ako aj náterových hmôt. Zvyšujú odolnosť materiálu voči vode, olejom a chemikáliám. Na vytvorenie kompaktných, pružných a dobre priľnavých ochranných filmov na povrchu materiálu je však nutný krátkodobý ohrev náteru na 100°C. Kopolyméry s vysokým obsahom vinylidénchloridu (minimálne 80 %) sa pri bežnej teplote vyznačujú značnou kryštalinitou a teplotou mäknutia nad 140°C. Hlavné použitie nachádzajú pri výrobe technických vlákien a fólií, kde sa využíva ich chemická odolnosť a trvanlivosť.

4.1.3.3. Polyvinylacetát (PVAC)

Polyvinylacetát je pomerne málo stály pri zvýšených teplotách, v závislosti od strednej molekulovej hmotnosti mäkne v rozmedzí od 60°C do 80°C. Odoláva olejom, petroleju a éterom, rozpúšťa sa v alkoholoch, ketónoch, chlórovaných a aromatických uhlíkovodíkoch a má nasledujúce zloženie.

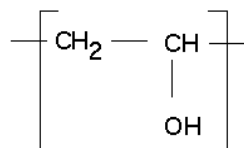


Polyméry s nižšou strednou molekulovou hmotnosťou sú citlivé na účinok vody, ktorej môžu absorbovať až 20 %. Polyvinylacetát sa znáša dobre s nitrocelulózou a chlórkaučkom, nie je však miešateľný s acetátom celulózy.

Používa sa predovšetkým na výrobu lepidiel (v bežnom predaji je v Slovenskej republike Kanagon, čo je roztok polyvinylacetátu v acetóne), vodou riediteľných náterových hmôt - latexov, ktoré sú známe ako náterové látky na vnútorné použitie a tiež ako disperzné lepidlá či apretúry tkanín.

4.1.3.4. Polyvinylalkohol (PVAL)

Polyvinylalkohol je polymér, ktorý sa nezískava z monoméru. Vinylalkohol totiž neexistuje. Preto sa polyvinylalkohol vyrába hydrolýzou polyvinylacetátu. Z tohto dôvodu obsahuje polyvinylalkohol vždy isté množstvo polyvinylacetátových skupín, ktoré tento polymér modifikujú a sú príčinou jeho dosť premenných vlastností.

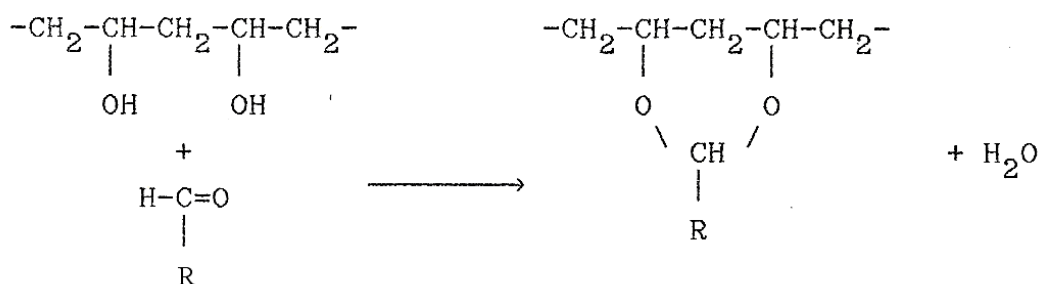


Polyvinylalkohol je biely prášok, kryštalického charakteru. PVAL s viac než päťpercentným obsahom vinylacetátových jednotiek sa vo vode rozpúšťa len pri teplotách nad 65°C. Čím vyššia je jeho molekulová hmotnosť, tým menšia je jeho rozpustnosť. V olejoch nie je rozpustný ani pri vyšších teplotách. V jednosýtnych alkoholoch napučiava, vo viacsýtnych (napr. v glycerole) sa rozpúšťa, zvlášť za tepla. Odoláva organickým kyselinám, vo vodných roztokoch anorganických kyselín a ich soliach prechádza pri teplote 160°C na viskóznú až nerozpustnú hmotu. Možno ho použiť v rozmedzí teplôt od -50°C do 130°C, nad 200°C sa rozkladá.

Svojím správaním polyvinylalkohol v mnohom pripomína želatínu. Preto sa používa napr. v potravinárstve na prípravu ovocného želé, v chemickom priemysle ako ochranný koloid pri suspenznej polymerizácii, ďalej ako zahusťovadlo farieb. Pri výrobe lepidiel (v kombinácii so škrobom) a impregnačných látok odolných voči benzínu, olejom, tukom a rozpúšťadlám. Známe je tiež jeho použitie ako separačného činidla pri spracovaní nenasýtených polyesterových živíc na lamináty. Z polyvinylalkoholu sa vyrábajú obalové fólie, chirurgické nite, textilné vlákna, rôzne tesnenia, hadice a ďalšie výrobky.

4.1.3.5. Polyvinylacetáty

Polyvinylacetáty vznikajú kondenzáciou polyvinylalkoholu s aldehydmi v kyslom prostredí. Vyrábajú sa buď priamo hydrolýzou polyvinylacetátu v prítomnosti príslušného aldehydu v prostredí kyseliny sírovej alebo chlorovodíkovej, alebo acetalizáciou polyvinylalkoholu, opäť v prítomnosti minerálnej kyseliny (pozri schému). Praktický význam majú predovšetkým **polyvinylformal** ($R = H$) a **polyvinylbutyral** ($R = C_3H_7$).



Polyvinylacetáty nachádzajú uplatnenie v oblasti náterových látok a lepidiel, spracovávajú sa na obalové fólie vhodné predovšetkým na balenie ovocia a mäsa (vodnú paru a kvapalnú vodu prepúšťajú oveľa menej ako celofán alebo acetát celulózy a pritom sú pevnejšie). Ich adhézne vlastnosti sa využívajú pri výrobe niektorých vrstvených materiálov.

Polyvinylformal sa napr. používa v kombinácii s fenolformaldehydovými živícami pri výrobe elektroizolačných lakov na vodiče (Formex), lepidiel na kovy (Redux) a glejov na lisované dosky z preglejkového dreva.

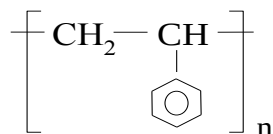
Nízkoviskózne typy polyvinylbutyralu slúžia pri výrobe lakov na hliníkové fólie a tuby a základných náterov na kovy. Stredneviskózne typy sú v kombinácii s fenoplastami a aminoplastami surovinou na vypaľovacie laky na kovy, ktoré musia odolávať zvýšenému

mechanickému namáhaniu. Vyskoviskózne typy polyvinylbutyralu sa používajú hlavne ako adhézna medzivrstva pri výrobe bezpečnostných skiel (Triplex).

4.1.4. Styrenové a akrylové polyméry

4.1.4.1. Polystyrén (PS)

Polystyrén je jedným z najstarších syntetických polymérov. Polymerizácia styrénu bola známa a publikovaná už v roku 1839, ale na priemyselnú realizáciu si musela počkať celé storočie. V súčasnosti patrí polystyrén spoločne s polyolefinami a polyvinylchloridom k najpoužívanejším polymérom.



Polystyrén je tvrdý a krehký polymér s vysokým leskom a vynikajúcimi elektroizolačnými vlastnosťami. Viditeľné svetlo prepúšťa až na 90 %. Pri bežných podmienkach je dostatočne odolný voči oxidácii, ale neodporúča sa na vonkajšie použitie, pretože fotooxidáciou krehne. Odoláva účinkom alkoholu, minerálnych olejov a zásad. Teplotná hranica jeho použiteľnosti je 75°C.

PS je bez problémov vyfarbovateľný na pestrú paletu transparentných a krycích odtieňov, ale tiež značne krehký. Ľahko spracováva predovšetkým vstrekom. Používa sa hlavne na výrobu nenáročného spotrebného tovaru, akými sú rôzne nádoby, misky, podnosy, detské hračky, ozdobné predmety atď. Široké použitie našiel penový polystyrén, v stavebníctve (tepelná a zvuková izolácia) a v obalovej technike (napr. ochrana prístrojov proti nárazu pri manipulácii a doprave). Penové polystyrénové dielce sa vyrábajú extrudovaním a expandovaním. Hustota extrudovaného PS je vyššia (30 – 40 kg.m⁻³), tento materiál sa používa ako izolácia podláh a striech. Hustota expandovaného PS je niekoľkonásobne nižšia (13 kgm⁻³), v stavebníctve sa používa predovšetkým na tepelnú a zvukovú izoláciu budov. Menšie množstvo polystyrénu sa spotrebuje pri výrobe elektrotechnických súčiastok a polystyrénových náterových látok, odolných proti kyselinám a zásadám. Mäččené polystyrénové fólie, hlavne orientované, začínajú úspešne konkurovať polyetylénovým a polyvinylchloridovým, pretože vynikajú leskom, priehľadnosťou, odolnosťou proti vode a elektroizolačnými vlastnosťami.

4.1.4.2. Kopolyméry styrénu

Významnú skupinou styrenových polymérov tvoria **kopolyméry styrénu s akrylonitrilom, butadiénom a metylmetakrylátom**. Niektoré z nich riešia základný nedostatok polystyrénu – jeho značnú krehkosť. Práve pre nedostatočnú húževnatosť polystyrénu bolo jeho použitie dlho značne obmedzené.

Jedným z najpoužívanejších húževnatých styrenových plastov je zmes, resp. **kopolymér styrénu s butadiénom alebo butadienstyrenovým kaučukom**. V tabuľke 4.5. sú porovnané vybrané vlastnosti štandardného a húževnatého polystyrénu. Vyrábajú sa i modifikované typy *húževnatého polystyrénu* miešaním štandardného polystyrénu s elastomérom, ich spracovanie je však zložitejšie a vlastnosti nedosahujú kvalitu kopolymérov. Nevýhodou húževnatého v porovnaní so štandardným polystyrénom je jeho nepriehľadnosť. Húževnatosť ja však niekoľkonásobne vyššia, pričom ostatné mechanické vlastnosti sa príliš nemenia.

Najpoužívanejšie spôsoby spracovania húževnatého polystyrénu okrem vstrekovania

sú vytlačanie a vákuové tvarovanie na rôzne nádoby, kontajnery, zásuvky do nábytku, potreby pre domácnosť, diely chladničiek, elektrických prístrojov atď.

Kopolymér styrénu s akrylonitrilom je v porovnaní s húževnatými typmi polystyrénu tvrdší, lesklejší a transparentnejší, ale húževnatosťou ich neprevyšuje. Chemicky je však najodolnejší zo všetkých styrenových plastov. Dobre odoláva olejom a alifatickým uhl'ovodíkom. Dlhodobu odoláva teplote 85°C, krátkodobu až 95°C. Nevýhodou v porovnaní so štandardným polystyrénom sú horšie elektroizolačné vlastnosti a žltkavé zafarbenie. Veľký podiel jeho výrobkov sa vystužuje sklenenými vláknami. Používa sa na technické výrobky, napr. kryty projektorov, súčasti vnútorného vybavenia automobilov a pod.

Tab.4.5. Vybrané vlastnosti štandardného a húževnatého polystyrénu

Polystyrén	Štandardný	Húževnatý
Hustota [kg m^{-3}]	1050	1050
Pevnosť v ťahu [MPa]	38 až 40	30 až 35
Pevnosť v ohybe [MPa]	85 až 120	70 až 100
Pevnosť v tlaku [MPa]	85 až 120	100
Rázová húževnatosť [kJ m^{-2}]	16 až 20	25 až 60
Minimálna teplota trvalého použitia [°C]	-10	-30
Maximálna teplota trvalého použitia [°C]	50	65
Nasiakavosť [%]	0,1	0,2

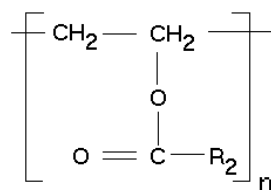
Kopolymér styrénu s metylmetakrylátom má v porovnaní s polystyrénom väčšiu odolnosť voči poveternostným podmienkam, teplote a rozpúšťadlám. Spracováva sa najmä vstrekováním. Stále väčšie uplatnenie však nachádzajú **terpolyméry akrylonitrilu a butadiénu so styrenom (ABS) a metylmetakrylátu a butadiénu so styrenom (MBS)**.

Kopolymerizáciou akrylonitrilu, butadiénu a styrénu sa podarilo vplyvom akrylonitrilovej zložky zvýšiť chemickú odolnosť. Súčasne vplyvom butadiénnej zložky sa podstatne zvýšila húževnatosť polystyrénu, a to pri zachovaní spoľahlivých mechanických vlastností. Terpolyméry ABS sú dobre spracovateľné prakticky všetkými bežnými technologickými postupmi používanými pre termoplasty, z ktorých sú najvýznamnejšie vstrekovanie a vytlačanie. Prichádzajú na trh v rade rôznych typov s charakteristickou húževnatosťou, mechanickými vlastnosťami a chemickou odolnosťou. Tvrdý a lesklý povrch výrobkov má atraktívny vzhľad a môže byť ľahko galvanicky pokovaný. Ich použitie je veľmi široké, v strojárstve, automobilovom priemysle, pri stavbe lodí, v stavebníctve, v obalovej technike, v spotrebnom priemysle atď. Obzvlášť sa uplatňujú vo forme tzv. *kompozitných materiálov*, t. j. polymérov vystužených napr. sklenenými vláknami, čím sa dosahuje ďalšie zvýšenie mechanických vlastností.

Terpolyméry MBS sú v porovnaní s ABS tvrdšie, majú taktiež vysoký lesk a navyše sú priehľadné. Hodnoty mechanických vlastností sú nižšie ako pri ABS. Uplatňujú sa predovšetkým v obalovej technike na výrobu fliaš a priehľadných nádob a v potravinárskom priemysle ako náhrada skleneného potrubia.

4.1.4.3. Akrylové polyméry

Vyznačujú sa vynikajúcou transparentnosťou a odolnosťou voči poveternostným podmienkam. Majú rozsiahle použitie, od náterových látok, cez plasty, až po vlákna. Podľa hlavného monoméru ich rozdeľujeme na polyakryláty, polymetakryláty a polyakrylonitril, ktorý sa využíva výhradne na vlákna.



Polyakryláty sa používajú podľa druhu a molekulovej hmotnosti, predovšetkým vo forme disperznej (latexy), ako náterové látky, lepidlá a tiež ako fólie. Iba polymetyl- α -chlórakrylát sa používa na výrobu dosiek, ktoré majú lepšie vlastnosti ako polymetylmetakrylátové. Viac odoláva rozpúšťadlám, je tvrdší, má vyššiu pevnosť v ťahu a ohybe, vyššiu tepelnú odolnosť a tiež väčšiu odolnosť voči korózii za napätia. Patrí do skupiny samozhášajúcich polymérov. Z polymetylakrylátu sa vyrábajú lepiace fólie na bezpečnostné sklá.

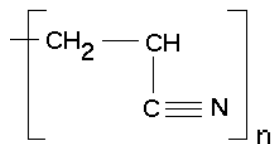
Fyzikálne vlastnosti polyakrylátov závisia od počtu uhlíkových atómov v alkoholovom zvyšku esterového substituenta. Polymetylakrylát mäkne pri 4°C; polyetylakrylát je mäkký, pružný, lepkavý, tuhne pri -20°C; polybutylakrylát je lepkavý, sirupovitý, tuhne pri -40°C.

Z **polymetakrylátov** je najpoužívanější polymetylmetakrylát, známy ako *organické sklo*, *plexisklo* alebo *Umaplex*. Dobre odoláva zriedeným roztokom kyselín, zásadám, soliam i oxidačnej atmosfére, z rozpúšťadiel alifatickým uhl'ovodíkom a minerálnym olejom. Rozpúšťajú sa v polárnych rozpúšťadlách, ako sú ketóny, estery a chl'orované uhl'ovodíky. V odlišných prostrediach (napr. v monomérnom metakryláte, benzéne, alifatických uhl'ovodíkoch a alkoholoch s nižším počtom uhlíkových atómov, parafínových olejoch, glycerole, koncentrovanej kyseline mravčej, kyseline chlorovodíkovej, roztokoch hydroxidu sodného) podlieha korózii za napätia.

Najcharakteristickejšia vlastnosť polymetylmetakrylátu je jeho čírosť a úplná bezfarebnosť i vo veľmi hrubých vrstvách, ktoré si zachováva prakticky nezmenené aj po dlhej dobe používania v náročných klimatických podmienkach (napr. tropických). Priepustnosť svetla je okolo 92 % v celom spektre vrátane blízkej ultrafialovej oblasti. Vykazuje tiež tvarovú pamäť, prejavujúcu sa napr. vrátením vytvarovanej dosky do pôvodného stavu po jej nahriatí na teplotu tvarovania alebo vyššiu. *Suspenzný polymér* sa spracováva vstrekomávaním na drobnejšie výrobky a vytlačovaním napr. na rúry, profily, vlnité dosky. Použitie polymetylmetakrylátu je široké, v stavebníctve, spotrebnom priemysle, zdravotníctve, optike, elektrotechnike a elektronike, bižutérii atď.

Polyakrylonitril

Polyakrylonitril nie je termoplastický a pri 350°C sa rozkladá. Rozpúšťa sa z najbežnejších rozpúšťadiel len v dimetylformamide. Z jeho roztoku sa spracováva tzv. suchým spôsobom na vynikajúce *textilné vlákno*. Polyakrylonitril sa pri vyšších teplotách mení na produkt čiernej farby s cyklickou štruktúrou makromolekúl. To sa využíva pri príprave *uhlíkových vlákien a polovodičov*.



Akryláty a metakryláty kopolymerizujú takmer so všetkými bežnými monomérmi a dokonca svojou prítomnosťou umožňujú aj kopolymerizáciu takých monomérov, ktoré spolu nekopolymerizujú vôbec, alebo kopolymerizujú len veľmi ťažko (napr. styren

s vinylchloridom alebo vinylacetátom). Veľký význam získali v poslednej dobe kopolyméry metylmetakrylátu so styénom. Narastajúci význam majú kopolyméry metylmetakrylátu s akrylonitrilom. Metakrylátová zložka v nich zlepšuje optické vlastnosti, farebnosť, rozpustnosť a poveternostnú odolnosť.

V posledných tridsiatich rokoch vzbudili veľkú pozornosť tzv. *hydrogély*, kopolyméry odvodené od metakrylových esterov, obsahujúcich najmenej jednu hydroxylovú skupinu v makromolekulárnom reťazci. Veľmi dobre sa znášajú so živým tkanivom. Najznámejším použitím, podmieneným ich priehľadnosťou a tvarovou stálosťou, je výroba tzv. *kontaktných šošoviek*.

4.1.5. Polyestery a polyétery

Polyestery tvoria veľkú skupinu polymérov, ktorých spoločným znakom je prítomnosť esterových väzieb v hlavnom makromolekulárnom reťazci, t. j. polymérov všeobecného vzorca $-\left[R^1-CO-O-R^2\right]_n-$. Môžeme ich klasifikovať dvoma základnými typmi: polyestery termoplastické, lineárne (odvodené od kyseliny tereftalovej a uhličitej) a polyestery reaktoplastické, rozvetvené a v konečnom štádiu spracovania zosieťované.

Polyétery predstavujú doposiaľ málo početnú skupinu polymérov. Možno ich charakterizovať prítomnosťou éterovej väzby v hlavných makromolekulárnych reťazcoch, teda tým, že uhľovodíkové bloky sú v nich oddelené atómami kyslíka: $-\left[R-O\right]_n-$.

4.1.5.1. Polyetyléntereftalát (PET)

Najvýznamnejším z termoplastických polyesterov je v súčasnosti polykondenzát kyseliny tereftalovej a etylénglykolu, polyetyléntereftalát.

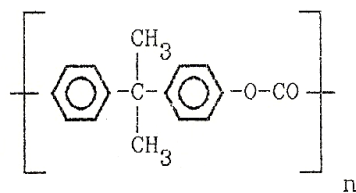


Polyetyléntereftalát je surovina určená hlavne na výrobu vlákien a v menšom rozsahu na výrobu fólií. Vlákna sa spracovávajú na spotrebné textílie, technické tkaniny a laná, používajú sa aj na omotávanie vodičov elektrického prúdu a ako iné výstuže polymerných materiálov (napr. kordy na pneumatiky a dopravné pásy). Fólie sa používajú v elektrotechnike a ako podložky na výrobu magnetofónových a videorekordérových páskov a filmov. Vo forme *fľaš* sa s polyetyléntereftalátom stretávame pri balení kvapalného tovaru, predovšetkým nápojov.

Polyetyléntereftalátové fólie vyrábané vytlačovaním, majú najlepšiu mechanickú pevnosť fólie v porovnaní s ostatnými termoplastami. Zachovávajú si pružnosť do veľmi nízkych teplôt (až -70°C) a odolávajú aj vyšším teplotám (až 130°C) a olejom. Sú opticky číre a majú vynikajúce elektroizolačné vlastnosti. Málo prepúšťajú vlhkosť a plyny, sú výborne spracovateľné. Nevýhodou je ich zvýšená cena.

4.1.5.2 Polykarbonáty

Spájajú kombináciu takých vlastností, ktoré sa doteraz nedosiahli súhrnne v žiadnom ďalšom type termoplastov. Sú to hlavne výborné mechanické a dielektrické vlastnosti, konštantné v neobyčajne širokom rozhraní teplôt (od -70°C do 140°C), malá nasiakavosť, odolnosť voči poveternostným podmienkam a transparentnosť. Tieto vlastnosti sú spojené s rozmerovou stabilitou, chemickou odolnosťou a ľahkou spracovateľnosťou.



Polykarbonáty so strednou mólovou hmotnosťou sa najčastejšie spracovávajú vstrekom; rúry, tyče a profily sa vyrábajú vytlačovaním v závitovkových vytlačovacích strojoch. Typy polykarbonátov so strednou mólovou hmotnosťou od 60 kg.mol^{-1} do 70 kg.mol^{-1} sú vzhľadom na vysokú viskozitu ich taveniny vhodné na spracovanie z roztoku (v metylénchloride), na fólie odlieváním. Polykarbonáty možno tiež lisovať, bez problémov trieskovo obrábať, zvärať horúcim vzduchom.

Sú to plasty fyziologicky neškodlivé, bez chuti a zápachu. Okrem metylénchloridu sú dobre rozpustné v rade ďalších chlórovaných uhlíkovodíkov a v cyklohexáne, ale len ťažko sa rozpúšťajú v aromatických uhlíkovodíkoch, esteroch a ketónoch. Majú dobré elektroizolačné vlastnosti, odolávajú ultrafialovému žiareniu, oxidácii do 120°C , dlhodobému pôsobeniu vody, pary, amoniaku, amínov, alifatických uhlíkovodíkov, alkoholu, zriedeným roztokom kyselín a solí. Vysokú húževnatosť si udržiavajú až do nízkych teplôt.

5.1.5.3. Polyétery

Formálne najjednoduchším z nich je **polyoxymetylén** alebo **polyformaldehyd**, v jeho makromolekulách sú kyslíkovými atómami prepojené skupiny $-\text{CH}_2-$. Tento plast sa začal vyrábať v USA pod názvom *Delrin*. Vyniká tepelnou a chemickou odolnosťou a extrémne malou priepustnosťou pre plyny. Až do teploty topenia kryštalickej fázy vykazuje len nepatrné zmeny fyzikálnych vlastností. Na formaldehyd sa rozkladá až pri teplotách nad 220°C . Charakteristický je tiež zanedbateľnou nasiakavosťou vody. Používa sa predovšetkým ako tzv. konštrukčný plast, napr. pri výrobe ozubených kolies, ložísk, ale aj na obaly kozmetických prípravkov a na výrobu nádob na balenie aerosólov.

Nízkomolekulárny polyetylénoxid alebo **polyetylénglykol** je viskózna kvapalina, vyššiemolekulárna (do strednej molárnej hmotnosti asi 4 kg mol^{-1}) je voskovitá látka. Je rozpustný vo vode, ale nerozpustný v alkánoch. Používa sa v kozmetickom a farmaceutickom priemysle ako zvláčňovadlo.

Vysokomolekulárny polyetylénoxid je kryštalický polymér, mäkne pri teplote okolo 67°C . Spracováva sa vstrekom, vytlačovaním a valcovaním. Používa sa ako zahusťovadlo latexov, na impregnáciu textilu, ako vodorozpustný obalový materiál a zrážadlo pri čistení vody. Vysokomolekulárny polypropylenoxid je kryštalický, ale nerozpustný vo vode.

Polyfenylénoxid je čiastočne kryštalický polymér s nízkou absorpciou vody, malou tepelnou rozťažnosťou, vynikajúcimi elektroizolačnými vlastnosťami v širokom rozsahu frekvencií elektrického prúdu a teplôt (trvalo do 110°C a krátkodobo až 170°C) a s mimoriadnou odolnosťou voči hydrolýze. Tvrdosťou, pevnosťou a húževnatosťou predstihuje polykarbonáty, polyamidy aj terpolyméry ABS. Je vhodný na najnáročnejšie elektroizolačné použitie.

Na uľahčenie spracovateľnosti bežnými spôsobmi používanými pri termoplastoch a tiež na zníženie ceny sa modifikuje prídavkom 30 % až 40 % polystyrénu. Tieto modifikované typy odolávajú trvalo teplotám do 90°C , pri vystužení sklenenými vláknami (30%) až 120°C a znášajú mráz až -40°C . Používajú sa napr. pri výrobe krytov elektrických prístrojov, alebo sterilizovateľných nástrojov. Výrobky možno galvanicky pokovovať.

4.1.6. Polyamidy a polyuretány

4.1.6.1. Polyamidy (PA)

Polyamidy sú lineárne polyméry charakterizované polymérnym reťazcom, v ktorom sa pravidelne striedajú skupiny $-CO-NH-$ s väčším počtom skupín metylénových, teda $-CH_2-$.

Čísla za označením polyamid charakterizujú východiskové monoméry podľa počtu atómov uhlíka v ich molekulách. Tak napr. polymerizáciou kaprolaktámu, cyklickej zlúčeniny so šiestimi atómami uhlíka v molekule, získame polyamid 6 (PA 6) alebo polykondenzáciou lineárnych monomérov hexametylendiamínu so šiestimi a kyseliny adipovej tiež so šiestimi uhlíkovými atómami v molekule získame polyamid (PA 66). PA 6 a PA 66 sú celosvetovo najrozšírenejšie polyamidy.

Za zmienku však ešte stojí, že prvá československá značka polyamidu 6 „Silón“ pochádza od známeho českého básnika Vítězslava Nezvala, ktorého k jeho vytvoreniu inšpirovala skutočnosť, že polyamidové vlákna sú veľmi pevné, k ich roztrhnutiu je treba veľkú silu.

Charakteristickými vlastnosťami PA 6 je vysoká hodnota polymerizačného stupňa (300 až 500), stupeň kryštalinity okolo 45 %, obsah nízkomolekulárnych látok extrahovateľných vodou pod 5 %, malá horľavosť, vysoká odolnosť voči oderu a značná húževnatosť. Z PA 66 sa vyrábajú predovšetkým súčasti strojov, prístrojov a zariadení, napr. puzdrá klzných ložísk, ozubené kolesá, remenice, transportné valce, nosné kladky, kalolisové dosky. Spracováva sa aj na textilné vlákna.

Polyhexametylénadipamid (PA-66) je dnes najrozšírenejším typom polyamidu. V porovnaní s polyamidom 6 má výhodu vo vyššej teplote topenia, väčšej pevnosti a menšej nasiakavosti, predovšetkým však v tom, že neobsahuje žiadny monomér, takže odpadá jeho odstraňovanie a možno ho tiež bez obáv použiť ako fólie napr. pri balení potravín. Veľmi rozšírené je však aj jeho *zvlákňovanie*. V železničnej doprave sa používa pri výrobe tlmiacich vložiek do betónových podvalov a tlmiacich podloží pod spoje koľajníc. V menšom objeme sa vyrába polyamid 610.

Porovnanie jeho vlastností s vlastnosťami polyamidu 6 a 66 sa uvádza v tabuľke 4.6.

Tab. 4.6. Porovnanie niektorých fyzikálnych vlastností polyamidov

Vlastnosť	PA6	PA66	PA610
Hustota [kg m^{-3}]	1 120	1 130	1 070
Teplota topenia [$^{\circ}\text{C}$]	215 až 220	250 až 260	210 až 215
Modul pružnosti v ťahu [MPa]	1 300	1 700	1 250
Nasiakavosť [hmot. %]	11	10	4
Teplotná odolnosť [$^{\circ}\text{C}$] (krátkodobé použitie)	140 až 180	170 až 200	210 až 220
Relatívna permitivita [pri frekvencii 1 kHz]	5	4	3

4.1.6.2. Polyuretány (PUR)

Polyuretány obsahujú v hlavných makromolekulárnych reťazcoch skupiny $-O-CO-NH-$. Patria do rozsiahlej skupiny polyesteramidov, teda polymérov, ktoré sú z chemického hľadiska kombináciou polyesterov a polyamidov.

Lineárne polyuretány majú strednú mólovú hmotnosť, väčšinou v rozsahu od 7 kg

mol^{-1} do 12 kg mol^{-1} . Ak presiahne jej hodnota 15 kg mol^{-1} , sú už polyméry čiastočne zosieťované.

Polyuretány z hexametyléndiizokyanátu a 1,4 butándiolu sú vysoko kryštalické biele látky s teplotou topenia okolo 180°C . Pri teplotách nad 220°C sa rozkladajú na zložky, z ktorých boli vyrábané. V porovnaní s polyamidami majú polyuretány nižšiu nasiakavosť, lepšie elektroizolačné vlastnosti a väčšiu odolnosť voči vode, kyselinám a poveternostným vplyvom. Pri bežnej teplote sú rozpustné len vo fenoloch a kyselinách mravčej a sírovej. Spracovávajú sa vstrekom, lisovaním a zvlákňovaním, ale len na technické vlákna; na textilné použitie nie sú vhodné pre svoju drsnosť, zlú farbitelnosť a schopnosť udržať aj silný elektrostatický náboj.

Najznámejšie je použitie polyuretánu na výrobu ľahčených hmôt (penových materiálov). Vznikajú reakciou diizokyanátov, polyhydroxyzlúčenín a vody. Izokyanátové zložky slúžia na výrobu mäkkých pien - toluyléndiizokyanáty, na výrobu tvrdých pien prevažne 4,4'-difenylnmetandiizokyanáty. Polyuretánové peny sa najčastejšie vyrábajú v nepretržite pracujúcich speňovacích strojoch. Do zmiešavacej hlavy sa privádzajú všetky základné zložky a pomocné látky, vysokootáčkovým miešadlom sa z nich vytvorí viskózna kvapalina. Po naliatí do foriem vypení za bežných podmienok tak rýchlo, že po 10 až 20 minútach sa môže napenená látka z formy vybrať. Dôvodom je, že izokyanátové skupiny reagujú nielen s hydroxylovými skupinami polyolov na uretánové väzby spájajúce uhlíkové bloky polymérnych reťazcov, ale súčasne tiež s hydroxylovými skupinami vody ($\text{H}-\text{OH}$) za vzniku plynného oxidu uhličitého, ktorý účinkuje ako nadúvadlo.

Mäkké peny sa vyrábajú v rozmedzí hustôt od 15 kg m^{-3} do 70 kg m^{-3} , tvrdé v ešte väčšom rozmedzí od 10 kg m^{-3} do 600 kg m^{-3} . Tvrdé peny sa pripravujú v uzavretých alebo otvorených formách; slúžia väčšinou ako izolačný materiál v stavebníctve a strojárstve (potrubia, chladničky, automobily), ale aj v lietadlách ako radarové kryty. Využíva sa pritom nielen dobrá izolačná schopnosť, ale aj tvrdosť tvrdých PUR pien. Mäkké peny sa pripravujú výhradne v blokoch; používajú sa ako matrace, na laminovanie textilu, na obalové účely (ochrana proti nárazu), na výrobu izolačných a tesniacich pásov. Výrazné uplatnenie v nábytkárskom priemysle našiel molitan, integrálna mäkká PUR pena. Vyznačuje sa vyššou hustotou na povrchu (škrupina) a zníženou hustotou v strede, predovšetkým plošných výrobkov. Prechod hustoty od okraja ku stredu je plynulý, čím sa tieto materiály odlišujú napr. od sendvičových kompozitov.

Možno vyrobiť **polyuretány tuhé alebo mäkké, lineárne aj sieťované**. Preto sa vyznačujú širokou škálou rôznych vlastností. Základnými však sú: extrémna odolnosť voči oderu, dobrá adhézia k radu materiálov vrátane kovových a polymérnych a stálosť v prostredí vody a zriedených vodných roztokov kyselín a zásad.

Polyuretány dosiahli počas krátkej doby svojho vývoja rozsiahle použitie nielen ako napenené a nenapenené plasty a vlákna, ale tiež v oblasti elastomérov, poromérov (syntetických koží), tekutých živíc, lepidiel, náterových látok, dokonca sa začínajú uplatňovať aj ako materiál na výrobu pneumatík.

4.2. Reaktoplasty

Reaktoplasty sú polyméry, ktoré nevratnou chemickou reakciou prechádzajú z lineárneho do sieťového stavu. Väčšinou hovoríme, že ich vytvrdzujeme. Sú to plasty, ktoré ohriatím alebo pridaním vytvrdzovacieho prostriedku (často sa hovorí neprávne o katalyzátore) prechádzajú do nerozpustného a netaviteľného stavu (strácajú termoplastický charakter). Používajú sa napr. pri výrobe lisovacích hmôt, vrstvených materiálov, ľahčených hmôt, lepidiel, náterových látok, prostriedkov na úpravu papiera, textilu, dreva a kože.

4.2.1. Fenoplasty

Z histórie plastov vieme, že **fenoplasty** alebo **fenolické živice** boli prvé syntetické živice určené na mnohostranné použitie a razili tak cestu ďalším polymérom. Pod pojmy fenoplasty sa zahrňujú polykondenzáty aldehydov, najčastejšie formaldehydu s fenolom. Možno klasifikovať dva základné typy:

- **novolaky**, produkty polykondenzácie fenolu s nedostatkom formaldehydu, ktoré možno vytvrdiť až po pridaní vytvrdzovacieho prostriedku v množstve, ktoré zaistí minimálne ekvivalentný pomer obidvoch vstupných zložiek reakčnej zmesi (fenolu a formaldehydu).
- **rezoly**, produkty polykondenzácie fenolu s prebytkom formaldehydu, ktoré pôsobením tepla alebo kyselín možno ľahko previesť na nerozpustnú a netaviteľnú hmotu, nazývanú rezit.

Fenolické živice si zachovávajú stále významné postavenie medzi plastami a živicami na lakovanie.

4.2.1.1. Novolaky

Novolakové živice sú teda produkty polykondenzácie aldehydov s molárnym prebytkom fenolu v kyslom prostredí. Ich charakteristickými znakmi sú neprítomnosť reaktívnych funkčných skupín a z nich prameniaca nevytvrditeľnosť zahriatím, teda trvalá termoplasticita a rozpustnosť v organických rozpúšťadlách (napr. v alkohole a acetóne).

Novolaky s užitočnými vlastnosťami nie sú príliš vysokomolekulárne látky. Ich stredná molárna hmotnosť sa zvyčajne pohybuje od 0,4 do 0,8 kg mol⁻¹. Najdlhšie sa používajú ako náhrada šelaku pri výrobe liehových lakov. V súčasnosti je najvýznamnejšie ich spracovanie s hexametyléntetramínom na lisovacie hmoty. K dokonalému zosieťovaniu novolakov touto látkou je potrebné, aby molárny pomer fenolu k metylenovým skupinám, viazaných v novolaku i hexametyléntetramíne bol 2 : 3; ten zaisťuje najlepšie vlastnosti výliskov.

4.1.2.2. Rezoly

Fenolické živice rezolového typu sa vyrábajú na rozdiel od novolakov pri molárnom prebytku formaldehydu a v prítomnosti zásaditých katalyzátorov, napr. hydroxidov alkalických kovov, oxidov, uhličitanov, siričitanov, hydroxidov prvkov alkalických zemín, hydroxidu amónneho alebo aminorov. Najčastejšie používaným katalyzátorom je hydroxid sodný. V porovnaní s inými zväčšuje rozpustnosť rezolov vo vode, čo je obzvlášť dôležité v prípade vodných emulzií. Používa sa pri výrobe tuhých živíc.

Rezoly možno zosieťovať (vytvrdiť) buď teplom alebo účinkom kyselín, eventuálne iných polymérov s reaktívnymi metylolovými skupinami na makromolekulárnych reťazcoch (o strednej mólovej hmotnosti väčšinou okolo 1 kg mol⁻¹).

4.2.1.3. Spracovanie fenoplastov

Lisovacie hmoty možno pripraviť buď bez plnív, čo sa však vzhľadom na krehkosť vytvrdených fenolických živíc používa len výnimočne, alebo s plnivami, ktoré zlepšujú vlastnosti výliskov. Uplatňujú sa tak organické plnivá, ako drevená múčka, útržky tkanín, vlákna, ako aj plnivá anorganické, typu bridlicovej múčky, sľudy, grafitu či kaolínu. Dávkujú sa v množstve od 30 % do 60 %.

Ďalej sa fenolické živice spracovávajú na *vrstvené hmoty* (lamináty), kde slúžia ako spojivo vrstiev papiera, tkanín, dreva a pod., kyselinovzdorné tmely dodávané vo forme práškov a roztokov, koróziivzdorné samonosné konštrukčné prvky (hlavne dosky známe napr.

pod označením faolit alebo koroset), liate živice, živice na laky, ľahčené hmoty. Významné je ich použitie ako spojív pri výrobe zlievarenských pieskových foriem, brzdových a spojkových obložení alebo brúsnych kotúčov a pod.

4.2.3. Aminoplasty

Pod pojmom **aminoplasty**, alebo **aminoživice**, rozumieme reakčné produkty aminozlúčenín, predovšetkým močoviny, dikyandiamidu, melamínu, anilínu a ich derivátov, s aldehydmi a to prevažne formaldehydom. Sú schopné účinkom tepla alebo katalyzátora ďalej reagovať a prechádzať na vytvrdené makromolekulárne hmoty.

Hlavné druhy aminoživíc sú močovinoformaldehydové a melamínoformaldehydové, ďalšie druhy sa prípravou i vlastnosťami podobajú týmto základným.

Z hľadiska spracovania rozdeľujeme aminoplasty na technické živice, lisovacie hmoty, vrstvené hmoty (lamináty) a ľahčené hmoty. Medzi technické aminoživice zahrňujeme lepidlá a spojivá, živice impregnačné, na lakovanie a tekuté a tiež živice používané ako pomocné prostriedky na úpravu textilu a papiera, prípadne živice zlievarenské. Sú to teda živice v nevytvrdenom stave, t. j. medziprodukty z hľadiska konečných výrobkov. Vytvrdzujú sa až po zmiešaní, resp. nanesení na iné materiály, ktoré tvoria podstatu konečného výrobku, napr. drevo, textil, papier, zlievarenský piesok. Na rozdiel od lisovacích hmôt nevzniká použitím týchto technických živíc nová syntetická látka, ale len upravený pôvodný materiál – preglejka, nekrčivá tkanina, vode odolný papier (napr. na výrobu obalových prostriedkov), zlievarenská forma atď.

Aminoživicové lisovacie hmoty, podobne ako lisovacie hmoty na báze fenoplastov, sa skladajú zo živice, najbežnejšej močovinoformaldehydovej, melamínoformaldehydovej alebo niektorých zmesných živíc a prísad. K základným prísadám patria plnivá (napr. bielená celulóza, drevná múčka, anorganické plnivá), mazivá (napr. soli kyselín steárovej alebo olejovej), zmäkčovadlá (napr. estery kyseliny ftalovej a glycerolu, soli kyseliny mliečnej, polyesteru), farbivá (napr. oxidy zinku, titánu, železa, ultramarín, organické pigmenty), vytvrdzovadlá (napr. hexametyléntetramín, epoxyzlúčeniny, uhličitan amónny). Prísady sa miešajú so živicom vo forme málo viskózneho roztoku alebo tuhšej pasty, prípadne prášku s prísadami. Po vysušení sa zmes rozdrví a rozomelie na prášok alebo sa granuluje.

Tab. 4.7. Porovnanie vybraných vlastností močovinoformaldehydových a melamínoformaldehydových lisovacích hmôt

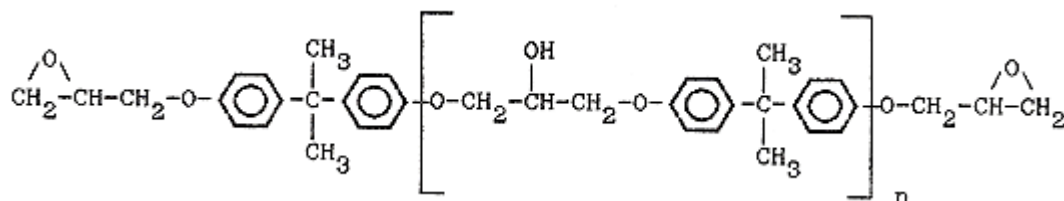
Vlastnosť	Živica	
	močovinová	melaminová
Pevnosť v ťahu [MPa]	35 až 50	20 až 70
Pevnosť v tlaku [MPa]	100 až 300	150 až 250
Pevnosť v ohybe [MPa]	60 až 90	50 až 110
Pevnosť v ohybe rázom [MPa]	0,80	0,4
Teplotná odolnosť [°C]	100	120 až 160
Nasiakavosť [hmot %]	0,4 až 1,2	0,1 až 0,6

Sortiment lisovacích aminoplastov je veľmi široký. Vyrábajú sa hmoty priesvitné a nepriesvitné, bezfarebné a rôznofarebné. Kritériom na posudzovanie lisovacích hmôt sú vlastnosti charakterizujúce spracovateľnosť (napr. tabletovateľnosť prášku, tekutosť taveniny, rýchlosť tvrdnutia), vlastnosti výlisku (mechanické, tepelné, chemické), vzhľad (vrátane rovnomernosti zafarbenia, transparentnosti, lesku atď.) a pochopiteľne tiež cena. Niektoré fyzikálne vlastnosti lisovacích aminoplastov sú uvedené v tabuľke č. 4.7. Vrstvené a ľahčené hmoty na základe aminoživíc sa používajú predovšetkým ako dekoračné a stavebné materiály.

Výrobky z aminoplastov odolávajú bežným organickým rozpúšťadlám, slabým kyselinám a zásadám, zriedeným roztokom silných kyselín a zásad. Melamínové živice sú chemicky odolnejšie než močovínové.

4.2.4. Epoxidové živice

Epoxidové živice sa používajú ako lepidlá, náterové, zalievacie a lisovacie látky, spojivá sklenených laminátov a živice na laky. Najbežnejším typom epoxidových živíc sú produkty alkalickéj kondenzácie diánu s epichlórhýdriinom, so štruktúrou:



Epoxidové živice sú farebné žltkasté látky konzistencie kvapalín až tvrdých, krehkých látok. Za bežných podmienok sú prakticky neobmedzene skladovateľné. Nízkomolekulárne typy sú rozpustné v aromatických uhlíkovodíkoch, vysokomolekulárne hlavne v ketónoch a esteroch.

Epoxidové živice odolávajú veľmi dobre zásadám aj zriedeným roztokom anorganických a organických kyselín. Ich chemická odolnosť stúpa s molárnou hmotnosťou a stupňom zosieťovania. Veľký vplyv má druh tvrdidla. Živica vytvrdená napríklad andyridmi dikarboxylových kyselín obsahuje menšie koncentrácie hydroxylových skupín, a preto je menej navlhavá. Tvrdidlá s aromatickým jadrom poskytujú živiciam zase väčšiu tepelnú odolnosť ako tvrdidlá alifatické.

Epoxidové živice našli široké uplatnenie ako liate podlahy v dielňach, ale aj ako súčasť lepidiel, zalievacích hmôt v elektrotechnike (diódy, tranzistory).

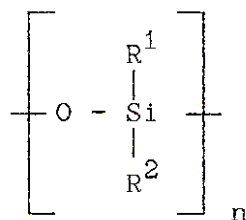
4.2.5. Polyesterové živice

Pod pojmom reaktoplastické polyesterové živice rozumieme v podstate produkty polyesterifikácie nenasýtených dikarboxylových kyselín alebo ich anhydridov s diolmi, t. j. nenasýtené polyester, rozpustené v monomére schopnom kopolymerizácie, ktorou nastane vytvrdenie živice.

Nenasýtené polyesterové živice sa spracovávajú na nevystužené výrobky, napr. gombíky, bižutériu, zalievacie hmoty, ako spojivo, napr. pri výrobe umelého kameňa (predovšetkým mramoru) z minerálnych drvín, obkladačiek, liatych podláh, plastobetónu. Ďalšími príkladmi sú výrobky vystužené sklenenými vláknami, t.j. lamináty (používané pri výrobe priemyselných zásobníkov surovín, vlnitých strešných krytín, lodí atď.), tmely, lepidlá a bezrozpúšťadlové laky.

4.2.6. Silikónové živice

Silikónové živice vznikajú hydrolýzou dichlórsilanov a ich samovoľnou polykondenzáciou (R^1 a R^2 sú alkyly alebo aryly) alebo polymerizáciou cyklosiloxanov možno pripraviť polysiloxany alebo silikóny.



Lineárne polysiloxany sú v širokom rozpätí molekulových hmotností kvapalné. Napríklad polydimetylsiloxan so strednou mólovou hmotnosťou 150 kg mol^{-1} je viskózna kvapalina, olej. Pri dvojnásobnom polymerizačnom stupni sa však dostávame do oblasti silikónových kaučukov. Hydrolýzou zmesi dvoj- a troj- funkčných monomérov (dichlór- a trichlórsilanov) získavame rozvetvené až zosieťované makromolekuly silikónových živíc. Tie sa vyrábajú väčšinou za prítomnosti organických rozpúšťadiel. Produkty vznikajúce kondenzáciou majú ešte dostatočne malú strednú mólovú hmotnosť, aby sa rozpustili a ako roztok boli vhodné na ďalšie spracovanie.

Silikónové živice sa dodávajú vo forme roztoku v toluéne s koncentráciou 50 % až 70 %. Majú strednú mólovú hmotnosť asi $1,5$ až 3 kg mol^{-1} . Silikónové pasty sa používajú na údržbu karosérií automobilov, v kozmetike pri výrobe krémov, ale aj na vákuové utesňovanie.

Vytvrdené silikónové živice dobre odolávajú poveternostným vplyvom, dlhodobo znášajú teploty do 200°C , krátkodobo až 300°C , ich dobré elektroizolačné vlastnosti sa s teplotou menia len minimálne. V podobe vypaľovacích lakov alebo sklenených laminátov slúžia ako súčasti motorov pracujúcich za vysokých teplôt, v podobe náterov aj v iných priemyselných odvetviach než v elektrotechnike; používajú sa napr. na úpravy pekárenských foriem a plechov, nástrojov pre spracovanie plastov a kaučukov a kuchynského riadu (napr. panvice), kde sa využívajú ich vynikajúce separačné vlastnosti. Na modifikáciu epoxidových a iných živíc sa dodávajú tzv. silikónové medziprodukty, ktoré za tepla reagujú so základnou živicom a zväčšujú tak jej odolnosť voči teplote a poveternostným podmienkam.

Silikónové oleje sa vyznačujú len veľmi nízkou teplotnou zmenou viskozity. Táto vlastnosť sa využíva pri ich aplikácii ako hydraulických kvapalín v leteckom priemysle, špeciálnych mazadiel, ako teplotnosných médií v ohrievačoch. Ďalšie použitie je vo funkcii odpeňovadla pri výrobe antibiotík. Pary zo silikónových olejov výborne absorbujú molekuly vzduchu, čo sa využíva pri výrobe difúzných vývev.

4.3. Syntetické kaučuky

Veľký počet rôznych druhov priemyselne vyrábaných kaučukov si vynútil ich klasifikáciu. Väčšinou pomerne dlhé názvy zase viedli k častému používaniu skratiek. Medzinárodné skratky vychádzajú z triedenia kaučukov do 8 základných skupín podľa chemickej štruktúry. Táto klasifikácia však nemá priamu súvislosť s hlavnými oblasťami použitia kaučukov, podľa ktorých ich môžeme rozdeliť na:

- kaučuky na všeobecné použitie
- kaučuky špeciálne

4.3.1. Kaučuky na všeobecné použitie

Uvedené označenie má táto skupina kaučukov preto, že sa z nich dá vyrábať väčšina bežných gumených výrobkov, od rôznych dielov technickej gumy cez spotrebný tovar až po pneumatiky, hadice a dopravné pásy. Hlavnými predstaviteľmi sú polyméry a kopolyméry izoprénu a butadiénu. Najbežnejším plnivom pre ne sú sadze. Obsahujú v hlavných reťazcoch svojich makromolekúl dvojité väzby, sú teda nenasýtené. Preto k ich vulkanizácii najčastejšie používame síru. V dôsledku nenasýtenia vyžadujú ochranu proti degradácii, t. j. prísadu

antidegradantov. Výnimku tvoria kaučuky etylénpropylénové s nasýteným hlavným makromolekulárnym reťazcom, tvoreným metylénovými a metínovými skupinami. Kaučuky typu EPM, t. j. kopolyméry etylénu s propylénom, neobsahujú dvojité väzby vôbec, typu EPDM, t. j. terpolyméry etylénu, propylénu a nekonjugovaného diénu, výhradne v bočných reťazcoch. Preto sú výborne odolné voči starnutiu v atmosfére i za zvýšenej teploty a nevyžadujú nutne prídavok antidegradantov.

Kaučuky na všeobecné použitie sa vzhľadom na svoj takmer nepolárny charakter rozpúšťajú v alifatických a aromatických uhlíkovodíkoch (napr. v benzíne, benzéne, toluéne) a chlórovaných rozpúšťadlách (napr. trichloretylén alebo tetrachlormetán). Vulkanizáty v týchto rozpúšťadlách napučiavajú.

Gumy z kaučuku na všeobecné použitie značne napučiavajú aj v olejoch. Preto výroby z týchto kaučukov nemôžu s olejmi a uvedenými rozpúšťadlami prichádzať do styku. Oleje sú však pre zmesi z kaučukov na všeobecné použitie dobrými zmäkčovadlami, pričom nafténové na všetky aromatické hlavne na butadiénstyrénové kaučuky.

Medzi najbežnejšie používané kaučuky na všeobecné použitie patria okrem prírodného, ktorého spotreba je asi jedna tretina, predovšetkým butadiénstyrénový, ktorého sa spotrebuje ďalšia tretina celkovej spotreby, etylénpropylénový a butylkaučuk.

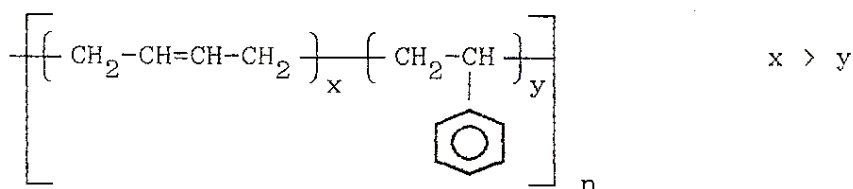
4.3.1.1. Izoprenové kaučuky (IR)

Izoprenový kaučuk je typom umelého kaučuku, ktorý je ľudskou činnosťou pripravený ako analóg prírodného kaučuku.

Syntetický polyizoprén možno kombinovať s prírodným kaučukom, nie však neobmedzene. Lítiové typy možno asi do 20 %, novšie zieglerovské do 50 %, výnimočne aj viac. Drahšie izoprenové kaučuky môžu prírodný kaučuk nahradiť prakticky vo všetkých použitíach.

4.3.1.2 Butadiénstyrénové kaučuky (SBR)

Chemicky sú to kopolyméry butadiénu so styrénom, preto ich všeobecne možno charakterizovať schematickým vzorcom:



Butadiénstyrénové kaučuky na všeobecné použitie sú štatistické kopolyméry obsahujúce väčšinou 23 % až 25 % styrénu. Majú všeobecne horšiu spracovateľnosť ako emulzné; so sadzami v miešacích strojoch sa miešajú dobre. Sú odporúčané hlavne na behúne osobných pneumatík.

Rotokovou kopolymerizáciou sa vyrábajú tiež tzv. vysokostyrénové SBR, ktoré zvyčajne delíme na:

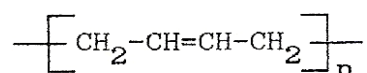
- tzv. **samostužené elastoméry**, obsahujúce 20 % až 30 % styrénu, použiteľné aj ako základný elastomér v kaučukovej zmesi
- tzv. **butadiénstyrénové živice**, používané najčastejšie ako stužujúce organické plniva malej hustoty v zmesiach bežných druhov butadiénstyrénového, ale aj prírodného, butadiénakrylonitrilového alebo chloroprenového kaučuku. Najviac sa ich spotrebuje v obuvníctve na podrážky.

Rovnako dôležité použitie majú tzv. **termoplastické butadiénstyrénové kaučuky**,

označované YSBR. Ich výhodou, tak ako termoplastických kaučukov iného chemického zloženia, je možnosť spracovávanía bez vulkanizácie, na materiály, ktoré vykazujú pri izbových teplotách vlastnosti podobné ako guma. Pri zvýšených teplotách prechádzajú však tak ako termoplasty do plastického stavu. Preto ich nemožno použiť pri výrobe teplovzdorných materiálov.

4.3.3. Butadiénové kaučuky (BR)

Chemické zloženie butadiénových kaučukov je :

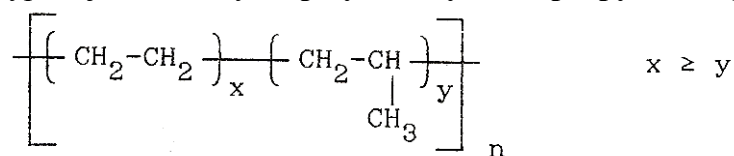


Ich vulkanizáty vynikajú vysokou odolnosťou voči oderu. Preto sa butadiénový kaučuk pridáva do zmesí na výrobky, kde sa táto vlastnosť významne uplatňuje, napr. na krycie vrstvy dopravných pásov a najmä behúne pneumatík. Kombinuje sa v nich väčšinou s kaučukom prírodným, prípadne izoprénovým a butadiénstyrenovým. Polybutadién tiež zvyšuje mrazuvzdornosť gumy, pretože má nižšiu teplotu sklovitého stavu (pod -100°C) ako butadiénstyrenový a prírodný kaučuk.

Homopolyméry butadiénu strednej mólovej hmotnosti od 2 kg mol^{-1} do 10 kg mol^{-1} patria medzi tzv. *kvapalné kaučuky*. V kombinácii s epoxidmi a izokyanátmi sa uplatňujú ako stavebné tmely, tesnenia, lepidlá, spojivá, modifikátory iných polymérov vrátane gumovej drviny z odpadov a pod. Skúmajú sa možnosti realizácie ich použitia na vstrekanú technickú gumu.

4.3.1.4. Etylénpropylénové kaučuky (EPM, EPDM)

Základným typom je štatistický **kopolymér etylénu s propylénom (EPM)**:

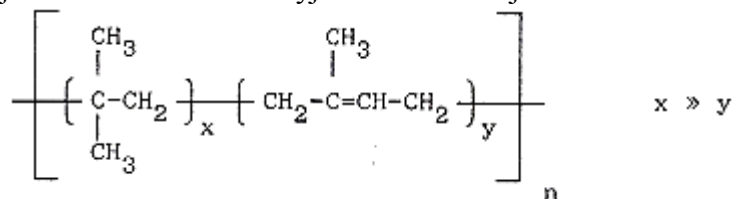


Vysokú odolnosť proti degradácii vykazujú aj **terpolyméry etylénu a propylénu s nekonjugovaným diénom (EPDM)**. Odolnosť EPDM voči degradácii sa nachádza medzi odolnosťou EPM a butylkaučuku.

Etylénpropylénové kaučuky sa používajú napr. pri oplášťovaní káblov, ďalej ako strešná krytina, kde sa vyžaduje vysoká odolnosť voči starnutiu, v oblasti technickej gumy zase na vysoko teplovzdorné a súčasne zdravotne neškodlivé výrobky, napr. tesnenia sterilizátorov v potravinárskom priemysle alebo zdravotníctve.

4.3.1.5. Butylkaučuky (IIR)

Butylkaučuky majú chemické zloženie vyjadrené nasledujúcim vzorcom:



Sírou sa vulkanizujú aj zmesi butylkaučuku určené na výrobu kvalitných duší na pneumatiky, kde sa využíva veľmi malá priepustnosť butylkaučuku pre plyny a pary.

Výrobky, ktoré majú odolávať zvýšeným teplotám, sa vulkanizujú fenolformaldehydovými živcami. Sú to napr. membrány lisov na pneumatiky alebo tesnenia a iné súčiastky motorov a strojov tepelne namáhané pri zvýšených teplotách.

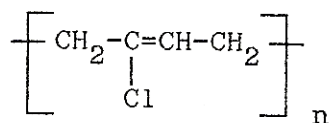
4.3.2. Olejovzdorné kaučuky

Tieto kaučuky sa od kaučukov na všeobecné použitie líšia predovšetkým svojou polaritou. V ich odolnosti voči olejom sú však veľké rozdiely. Čím polárnejší olej, tým polárnejší musí byť kaučuk, z ktorého vyrobená guma má oleju odolávať.

Na nepolárne oleje sa používa chloroprénový kaučuk s výhodou veľkej odolnosti voči poveternostnému starnutiu. Pre polárnejšie prostredie sa používajú butadiénakrylonitrilové kaučuky (vyrábané v širokej palete druhov s rôznym obsahom akrylonitrilu) a drahšie typy, začínajúc akrylátovými, cez chlór-sulfónovaný polyetylén a končiac kaučukmi fluorouhlíkovými, ktoré odolávajú prakticky všetkým mazivám a tekutým palivám a dokonca aj zriedeným kyselinám oxidačnej povahy, sú však najdrahšie. Pretože vynikajú v odolnosti voči dlhodobému pôsobeniu vysokých teplôt, bývajú považované predovšetkým za reprezentantov kaučukov teplovzdorných. Najväčšiu odolnosť voči olejom vykazujú gumi z polysulfidových kaučukov, nie sú však teplovzdorné.

4.3.2.1. Chlóprénové kaučuky (CR)

Polychlóprén si vďaka veľkej elasticite, malej horľavosti a veľmi dobrej odolnosti voči poveternostnému starnutiu gumi z neho vyrobenej stále zachováva významné postavenie medzi syntetickými kaučukmi.



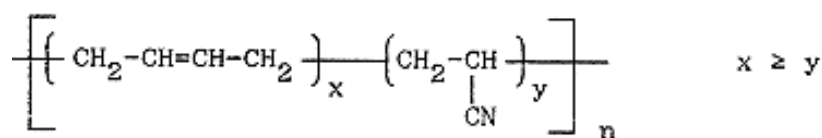
Tzv. *studenou polymerizáciou* pri teplote 10°C sa získajú málo rozvetvené druhy, ktoré sa označujú ako „rýchlo kryštalizujúce“. Hlavné použitie majú pri výrobe lepidiel, ktoré sa vyznačujú rýchlo po zaschnutí veľkou pevnosťou spoja, aj keď film lepidla ešte nevulkanizoval.

Kaučuky so „*strednou rýchlosťou kryštalizácie*“ majú najlepšie mechanické vlastnosti, ale horšiu spracovateľnosť v porovnaní s tzv. teplými druhmi „*pomaly kryštalizujúcich*“ CR, polymerizovaných pri 45°C. Tie majú zlepšenú spracovateľnosť (kalandrovanie, vytlačovanie) a používajú sa hlavne v káblovom priemysle ako povrchné vrstvy odolné voči ozónu a atmosférickým vplyvom (prirodzené starnutie).

Najväčšie množstvo chlórprénových kaučukov vyrába americká spoločnosť Du Pont pod značkou *Neoprén*, ktorá sa často používa aj v odbornej literatúre ako všeobecné označenie chloroprénového kaučuku.

4.3.2.2. Butadiénakrylonitrilové kaučuky (NBR)

V butadiénakrylonitrilových kaučukoch, často nazývaných **nitrilkaučuky**, v súčasnosti prevažujú *studené typy* polymerizované pri teplotách okolo 5°C.



Kopolyméry butadiénov s akrylonitrilom možno podľa obsahu viazaného akrylonitrilu rozdeliť zhruba na tri skupiny:

- s nízkym obsahom akrylonitrilu (18 % až 26 %)
- so stredným obsahom akrylonitrilu (30 % až 35 %)
- s vysokým obsahom akrylonitrilu (40 % až 50 %).

Obsah akrylonitrilu ovplyvňuje predovšetkým olejovzdornosť. Čím väčší podiel akrylonitrilu kaučuk obsahuje, tým je olejovzdornejší. Súčasne s tým sa však menia aj ďalšie vlastnosti. S obsahom akrylonitrilu klesá mrazuodolnosť (rastie T_g) a zväčšuje sa odolnosť voči zvýšenej teplote a nepriepustnosť pre plyny.

Kaučuky z nitrilkaučuku nie sú vhodné na výrobky, ktoré prichádzajú do styku s ketónmi a s chlórovanými uhlíkovodíkmi, pretože práve v týchto rozpúšťadlách silno napučiavajú. Sú to látky s podobnou hodnotou medzimolekulárnych súdržných síl, preto sú dobré rozpúšťadlá pre nitrilkaučuky. Použitie nitrilkaučukov je dané hlavne ich odolnosťou proti olejom, benzínu a ďalším palivám, brzdovým kvapalinám a pod. Vyrábajú sa z nich predovšetkým hadice, tesnenia a membrány, ale aj klinové remene a dopravné pásy.

4.3.2.3. Akrylátové kaučuky (ACM)

Akrylátové kaučuky sú polyméry a kopolyméry esterov kyseliny akrylovej, predovšetkým etylakrylátu, butylakrylátu a akrylonitrilu.

Z akrylátových kaučukov sa zhotovujú výrobky, ktoré majú súčasne odolávať olejom a zvýšeným teplotám (do 160°C). Gumy z akrylátových kaučukov preyšujú gumy z NBR predovšetkým odolnosťou voči olejom obsahujúcich síru, pretože jej účinkom (na rozdiel od gumy z nitrilkaučukov) netvrdnú. Najdôležitejšími výrobkami z akrylátových kaučukov sú hadice na olej a najrôznejšie gumené súčiastky do motorov pracujúcich pri veľkých otáčkach, ďalej obloženie nádob, dopravné a pohonné pásy, výrobky svetlej farby a teplovzdušný ľahčený kaučuk.

4.3.2.4. Polysulfidové kaučuky

Polysulfidové kaučuky, patriace medzi najstaršie priemyselne vyrábané typy syntetických kaučukov, sú dnes najviac známe pod zovšeobecneným obchodným označením *Tiokol* (firmy Thiokol Chemical Co., USA). Ich hlavnou vlastnosťou je vynikajúca odolnosť voči napučiavaniu v olejoch a mierne polárnych rozpúšťadlách. Okrem toho výborne odolávajú ozónu a poveternostným vplyvom (neobsahujú dvojité väzby). Majú tiež veľmi malú priepustnosť pre plyny. Spracovávajú sa však len obmedzenom množstve, pretože pri zahrievaní zapáchajú.

Polysulfidové kaučuky sa môžu vyrobiť aj tekuté, so strednou mólovou hmotnosťou od 0,5 kg mol⁻¹ do 7,5 kg mol⁻¹. Historicky to boli prvé kvapalné kaučuky. Ich výhodou je nepatrné zmraštenie pri vulkanizácii. Používali sa preto hlavne pri výrobe tlačiarenských foriem, kde však boli postupne nahrádzané nezapáchajúcimi silikónovými kaučukmi, podobne sú vytlačované z oblasti tesniacich tmelov.

Hlavnou aplikáciou polysulfidových kaučukov sú tlačiarenské valce a iné špeciálne výrobky, ktoré nemôžu v rozpúšťadlách napučiavať. Tepelná odolnosť ich vulkanizantov je však malá.

4.3.3. Teplovzdorné kaučuky

Hlavnými predstaviteľmi teplovzdušných kaučukov popri fluorouhlíkových sú kaučuky silikónové, ktoré môžeme súčasne označiť aj za mrazuvzdorné. Ich špeciálne typy sú použiteľné pri výrobe produktov aplikovaných v teplotnom rozmedzí od -90°C do 200°C,

pričom vlastnosti gummy sa s teplotou menia len veľmi málo. Neodolávajú však vlhkému prostrediu, v ktorom podliehajú hydrolýze.

4.3.3.1. Silikónové kaučuky

Špecifickou vlastnosťou silikónovej gummy je malá závislosť fyzikálnych vlastností od teploty vo veľmi širokom rozmedzí. Používa sa bežne od -60°C do 180°C . Veľmi malá medzimolekulárna súdržnosť reťazcov silikónového kaučuku, ktorá toto správanie podmieňuje, však spôsobuje relatívne horšie fyzikálne vlastnosti vulkanizátov v porovnaní s vlastnosťami vulkanizátov uhl'ovodíkových kaučukov (pri bežných teplotách). Preto sa silikónová guma uplatňuje pri teplotách nad 150°C . Do 180°C vykazuje špeciálna silikónová guma dlhodobú odolnosť v suchom prostredí. Vo vlhku za zvýšených teplôt a hlavne v pare degradujú silikónové kaučuky v dôsledku hydrolýzy základného reťazca. Sú čiastočne odolné voči napučievaniu v olejoch. Používajú sa v káblovom priemysle na izoláciu teplotne namáhaných vodičov, teplotne namáhané súčiastky v strojárstve a v automobilovom priemysle. Využívajú sa v elektrotechnike a elektronike, v stavebníctve ako zalievacie hmoty a tmely, v chemickom, potravinárskom a farmaceutickom priemysle. Pre dobrú znášanlivosť s ľudským organizmom sa často používajú v zdravotníctve ako implantáty a tiež ako membrány.

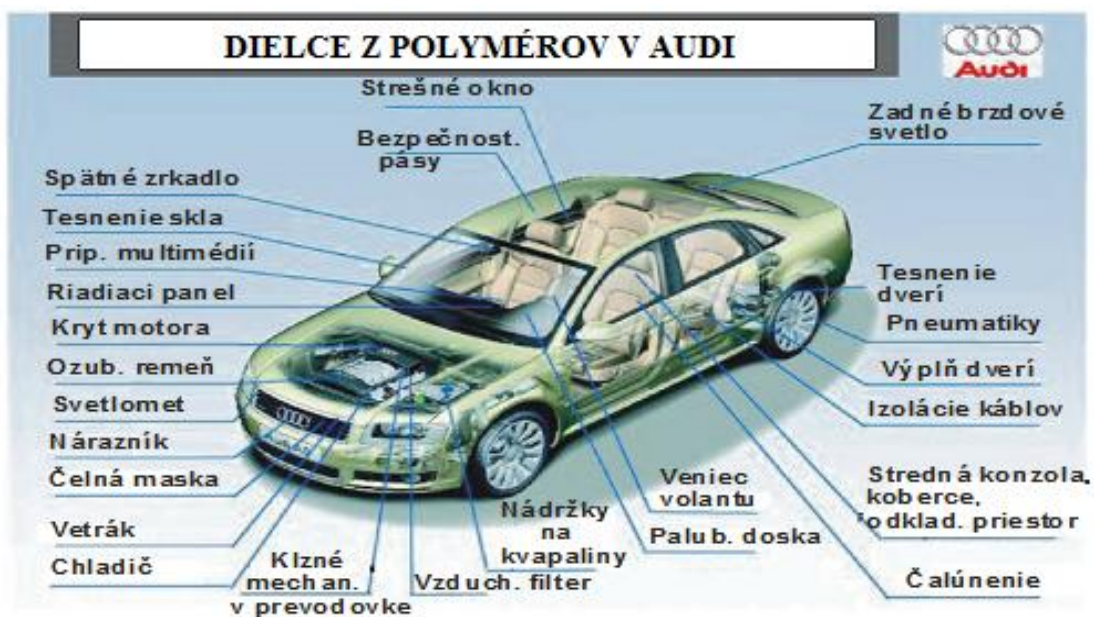
4.3.3.2. Fluorouhlíkové kaučuky (FPM)

Guma z týchto kaučukov sa vyznačuje najväčšou odolnosťou voči vysokej teplote; je elastická od -25°C , dlhodobo odoláva teplotám do 200°C až 230°C . Súčasne je najviac odolná voči olejom, aj značne agresívnym chemikáliám, ako aj silným kyselinám a mierne alkalickým roztokom. Koncentrovanej kyseline sírovej pri teplote okolo 70°C odoláva bez najmenej zmeny viac než 100 hodín. Podobná je aj odolnosť proti iným kyselinám. Vulkanizáty fluorouhlíkových kaučukov majú súčasne vynikajúcu odolnosť k pare a tiež účinku oxidačných látok, od kyslíka a ozónu až ku koncentrovanej kyseline dusičnej. Patria však k najdrahším druhom špeciálnych kaučukov.

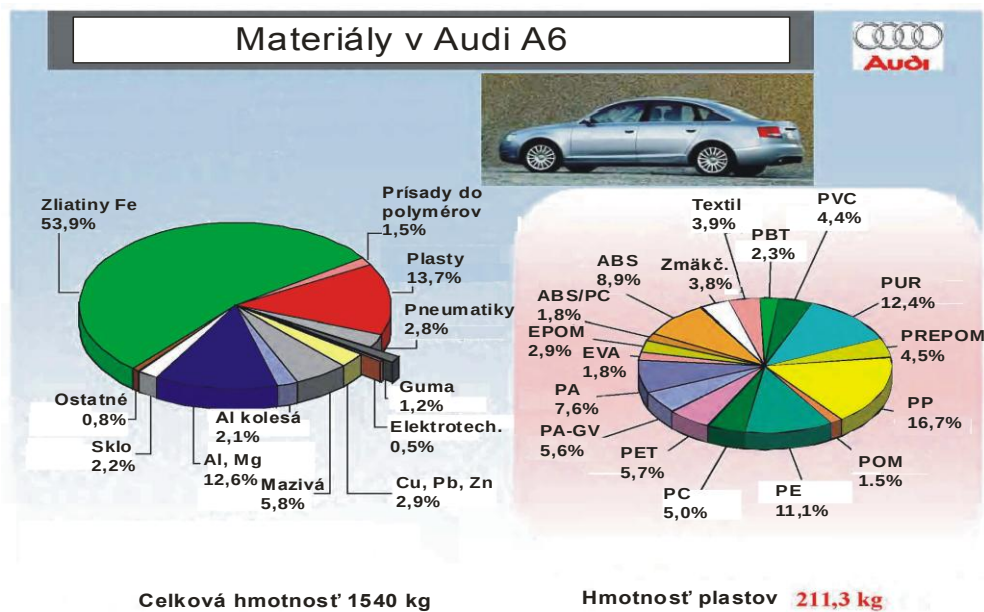
4.4. Aplikácie polymérov v automobilovom priemysle

Použitie polymérov v automobilovom priemysle je dokumentované na príklade automobilu AUDI A6. Z obrázka 4.4. je zrejmá značná rozmanitosť dielcov tak interiérových, ako aj exteriérových. Na obr. 4.5. je zobrazené percentuálne zastúpenie jednotlivých materiálov. Treba si uvedomiť, že množstvá sú udávané v hmotnostných podieloch, takže objemové zastúpenie plastov je niekoľkonásobne vyššie ako 13,7 %. Plasty sú v porovnaní s oceľami ľahšie, približne sedem - krát a v porovnaní s meďou a jej zliatinami viac ako deväť krát. Najväčší podiel z plastov predstavuje polypropylén a polyetylén. Z obrázka je ďalej zrejmá značná rozmanitosť používaných plastov.

Na obrázkoch 4.6. a 4.7. sú príklady niektorých výrobkov z plastov používaných v exteriéri i interiéri automobilu.



Obr. 4.4. Polymérne dielce automobilu Audi A6



Obr. 4.5. Percentuálne zastúpenie materiálov a jednotlivých druhov polymérov



Obr. 4.6. Exteriérové prvky z plastov (držiak značky, predná maska detail zadného osvetlenia, zadné osvetlenie)



Obr. 4.7. Príklady využitia plastov v interiéri (úložný priestor, palubová doska)

Používanie plastov v automobilovom priemysle sa v budúcnosti pravdepodobne ešte zvýši a to predovšetkým v súvislosti s pripravovaným zákonom na ochranu chodcov. Dôvodom je dobrá pohlcovacia schopnosť rázovej energie a tlmenie nárazov. Možno však očakávať zníženie počtu druhov plastov v dôsledku snahy o čo najjednoduchšiu recykláciu.

4.5. Používané skratky najfrekvencovanejších polymérov

V nasledujúcej tabuľke sú uvedené skratky používané pre plasty, ktoré sa najčastejšie v praxi využívajú. Sú odvodené od ich chemických názvov.

ABS	akronitrilbutadiénstyren
ASA	akronitrilstyrénakrylát
BR	butadiénový kaučuk
CA	acetát celulózy
CAB	acetobutyrát celulózy
CPE	chlórovaný polyetylén
CMC	karboxymetylcelulóza
CN	nitrát celulózy
CP	propionát celulózy
CSM	chlórsulfonovaný polyetylén
EC	etylcelulóza
EP	epoxidová živica
E/P	kopolymér etylén/propylén
EPDM	etylén-propyléndiénový kaučuk
EPM	etylén-propylénový kaučuk
EVA	kopolymér etylén-vinylacetát
IIR	butyl kaučuk
IR	polyizoprén
MBS	kopolymér metylmetakrylát-butadiénstyren
MF	melamínoformaldehydová živica
NBR	butadién-akrylonitrilový kaučuk
PA	polyamid
PAI	polyamidimid
PAN	polyakrylonitril
PB	poly-1-butén
PBI	polybenzimidazol
PBT	polybutylétereftalát
PC	polykarbonát
PCTFE	polychlórtrifluóretylén
PEEK	polyéteréterketón
PE-HD	polyetylén vysokej hustoty
PEI	polyéterimid
PE-LD	nizkohustotný polyetylén
PE-LLD	lineárny nizkohustotný polyetylén
PEOX	polyetylénoxid
PET	polyetyléntereftalát
PF	fenolformaldehydová živica
PI	polyimid
PIB	polyizobutylén
PMMA	polymetylmetakrylát
PMP	poly-4-metyl-1-pentén
POM	poloxymetylén, polyformaldehyd
PP	polypropylén

PPOX	polypropylénoxid
PPSU	polyfenylsulfón
PS	polystyrén
PTFE	polytetrafluóretylén
PUR	polyuretán
PVAC	polyvinylacetát
PVAL	polyvinylalkohol
PVB	polyvinylbutyral
PVC	polyvinylchlorid
PVDC	polyvinylidénchlorid
PVF	polyvinylfluorid
PVFM	polyvinylformal
SAN	kopolymér styrénaakrylonitril
SI	silikón
UF	močovinoformaldehýdová živica
UP	nenasýtená polyesterová živica
VC/VAC	kopolymér vinylchlorid-vinylacetát
VC/E/VAC	terpolymér vinylchlorid-etylén-vinylacetát

Literatúra

- [1] DUCHÁČEK, V.: *Guárenské suroviny a ich spracovanie*. VŠCHT, Praha 1990
- [2] MLEZIVA, J.: *Polymery-výroba, vlastnosti a použitie*. Sobotáles, Praha 1993
- [3] FRANTA, I.: *Elastomers and rubber compounding materials*. Elsevier Amsterdam 1989
- [4] DUCHÁČEK, V.: *Polymery-výroba, vlastnosti, spracovanie, použitie*. VŠCHT, Praha 2005
- [5] WOISHNIS, W.: *Polypropylene*. Plastic design library, NY USA, ISBN 1-884207-58-8, 1998
- [6] http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/tech_info/techlit.html
- [7] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrafluoroethylene>
- [8] http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/portal/show/content/products/engineering_plastics/ultraform
- [9] <http://tools.ticona.com/tools/mcbasei/product-tools.php?sPolymer=POM>
- [10] http://www.healthybuilding.net/pvc/Thornton_Enviro_Impacts_of_PVC.pdf
- [11] <http://www.physorg.com/news145545554.html>
- [12] <http://dl.dropbox.com/u/21130258/resources/InformationSheets/Plastics.htm>
- [13] <http://pubs.acs.org/email/cen/html080205142022.html>
- [14] http://books.nap.edu/openbook.php?record_id=11268&page=34

Reklama Glynwed

5. Polymérne kompozitné materiály (Viera Khunová)

Cieľom tejto kapitoly je charakterizovať jednotlivé typy polymérnych kompozitných materiálov a špecifikovať najvýznamnejšie faktory ovplyvňujúce ich vlastnosti a technologické postupy výroby. Najväčšia pozornosť je venovaná vláknitým polymérnym kompozitným materiálom, ktoré sú z hľadiska využitia v priemyselnej praxi najrozšírenejšie.

5.1. Charakterizácia a rozdelenie polymérnych kompozitných materiálov

Kompozitné (lat. composita = zložený) **materiály** sú vytvorené z dvoch alebo viacerých chemicky rozdielnych zložiek, z ktorých aspoň jedna, označovaná ako **matrica** (angl. matrix), je kontinuálna. Druhá zložka je v matici dispergovaná a označuje sa ako **plnivo** (angl. filler). **Hybridné kompozity** (angl. hybrid composites) sú materiály, ktoré sú vytvorené z troch, prípadne viacerých zložiek. **Hybridná matrica** obsahuje dva typy polymérov, **hybridné plnivo** je zložené z dvoch, prípadne viacerých typov plnív. Okrem plniva a matrice obsahujú kompozitné materiály tretiu zložku, označovanú ako **medzifáza** (angl. interphase). Termín medzifáza sa často nesprávne zamieňa s **medzifázovým rozhraním** (angl. interface).

V minulosti sa niektoré plnivá zaradovali medzi aditíva, pretože rovnako ako aditíva (napr. stabilizátory, retardéry horenia, klzné činidlá, nukleačné činidlá), aj plnivá sa pridávajú do polymérov s cieľom zlepšenia ich vlastností. Avšak zatiaľ čo prioritnou úlohou aditív je modifikácia fyzikálnych a spracovateľských vlastností polymérov (viskozita, podiel kryštalickej fázy, termická stabilita a iné), pridaním plnív do polymérov sa sleduje predovšetkým zlepšenie mechanických vlastností. Výsledný kompozit má preto v porovnaní s pôvodnou polymérnou maticou veľmi často diametrálne odlišné fyzikálno-mechanické vlastnosti. V závislosti od typu kompozitov sa obsah plnív pohybuje v širokom rozsahu. Zatiaľ čo v polymérnych nanokompozitoch obsah nanoplínov spravidla nepresahuje niekoľko hmotnostných percent (**3-5 % hm.**), v prípade vláknitých kompozitov je podstatne vyšší a môže dosahovať až **80-85 % hm.** Výber plniva a jeho obsah v kompozite je vždy orientovaný tak, aby sa dosiahlo maximálne zlepšenie požadovaných vlastností.

Výsledné vlastnosti polymérnych kompozitov sú výsledkom pôsobenia vplyvu viacerých faktorov. Medzi najvýznamnejšie patria :

1. Fyzikálne a chemické charakteristiky plniva (chemické zloženie, štruktúra, veľkosť a distribúcia veľkosti častíc, merný povrch)
2. Fyzikálne a chemické charakteristiky matrice (chemická štruktúra, molekulová hmotnosť, nadmolekulárna štruktúra)
3. Tvar plniva (vláknité, časticové, doštičkovité)
4. Obsah plniva v kompozite.
5. Spôsob prípravy kompozitov.
6. Charakter medzifázového rozhrania
7. Interakcie na medzifázovom rozhraní polymér/plnivo a plnivo/plnivo.

Vo funkcii matric pre kompozitné materiály sa používajú nielen polymérne, ale aj kovové, keramické a uhlíkové matrice. V závislosti od typu matrice sa preto kompozity rozdeľujú na **kovové** kompozity, **keramické** kompozity, **uhlíkové** kompozity a **polymérne** kompozity.

Z kovových kompozitov sú najrozšírenejšie kompozity na báze ľahkých kovov (hliníka), titánu a superzliatin. Z keramických sú to kompozity na báze oxidových, karbidových a nitridových matric, sklokeramické kompozity na báze oxidov Si, Al, Ca, B, Mg, Li.

Uhlíkové kompozity sú vytvorené z kryštalických uhlíkových vlákien umiestnených v amorfnej uhlíkovej matici.

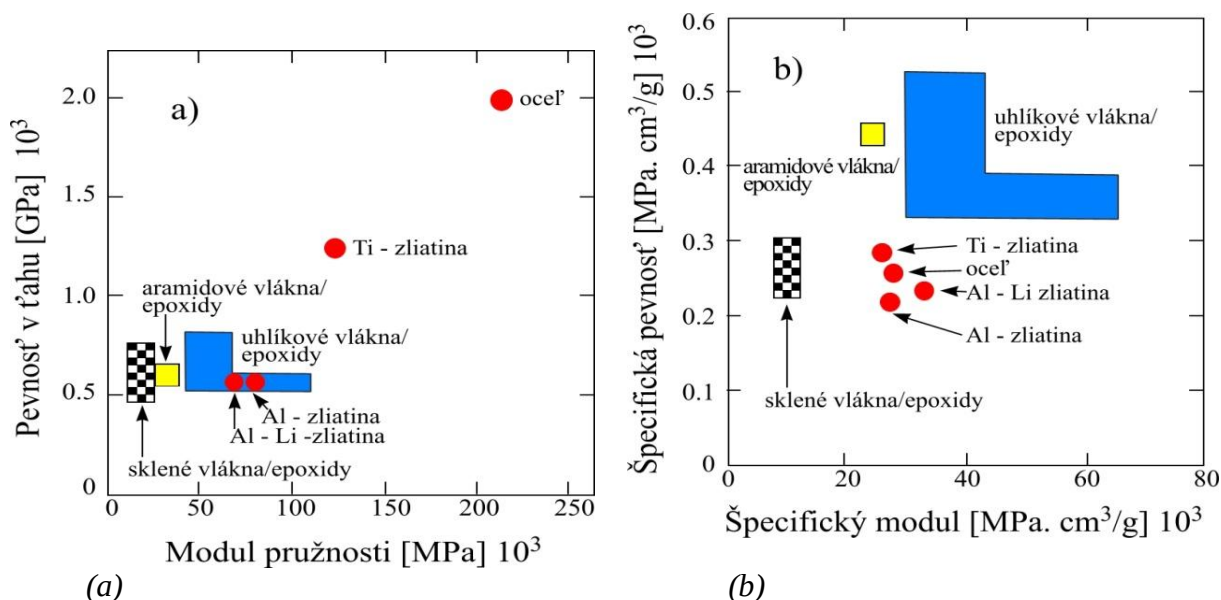
Polymérne kompozitné materiály sú spomedzi všetkých typov kompozitných materiálov najrozšírenejšie. Okrem podstatne jednoduchšej výroby a recyklácie je ich najväčšou prednosťou v porovnaní s kovovými a keramickými materiálmi nízka hustota a odolnosť voči korózii. (tab. 5.1.) [1].

Tab. 5.1. Porovnanie základných pevnostných charakteristík polymérnych kompozitov s kovmi [1].

Materiál	Priemerná hustota (g/cm ³)	Pevnosť (MPa)	Špecifická pevnosť (MPa.cm ³ /g)	Normalizovaná pevnosť
PP/skléné vlákna	1,48	720	486	1
Oceľ	7,8	286-500	36-64	0,07-0,13
Zliatiny medi	8,3	60-960	7-116	0,01-0,24
Hliník	2,6	40	15	0,03

Polymérne kompozity majú v porovnaní s kovovými a keramickými kompozitmi mnohé ďalšie výhody. Medzi progresívne konštrukčné materiály však zaraďuje polymérne kompozity predovšetkým ich vysoká špecifická pevnosť.

Špecifická pevnosť predstavuje pomer pevnosti k hustote materiálu (σ_k/ρ_k), **špecifický modul** je pomer modulu k hustote (E/ρ_k). Rozdiel medzi pevnosťou a špecifickou pevnosťou, resp. modulom a špecifickým modulom polymérnych kompozitov a kovových materiálov je zrejmý z obr. 5.1. Zatiaľ čo pevnosť polymérnych kompozitov na báze uhlíkových vlákien a epoxidových živíc je nižšia ako pevnosť kovov (obr. 5.1. a), ich špecifická pevnosť je podstatne vyššia ako špecifická pevnosť železa, ocele, titánu hliníka (obr. 5.1.b). Vysoká špecifická pevnosť bola hlavným dôvodom, prečo sa prvé polymérne kompozity začali využívať predovšetkým v leteckom a automobilovom priemysle.



Obr.5.1. Porovnanie modulu pružnosti a pevnosti v ťahu (a) so špecifickým modulom a špecifickou pevnosťou (b) polymérnych kompozitov a kovov [1].

Vo funkcii polymérnych matric sa používa široká škála polymérnych materiálov od bežných typov reaktoplastov a termoplastov až po konštrukčné plasty, vysoko tepelne odolné polyméry, elastoméry a biopolyméry. Postupne sa zvyšuje aj podiel biodegradovateľných polymérov a prírodných polymérov. Z hľadiska priemyselného využitia majú dlhodobu

dominantné postavenie kompozity na báze reaktoplastov, predovšetkým epoxidových a vinylesterových živíc. Z termoplastických polymérov sa najviac používajú polyamidy, polypropylén, polyetylén a polyvinylchlorid.

Z hľadiska porovnania vlastností je veľkou prednosťou keramických a kovových kompozitov v porovnaní s polymérnymi kompozitmi vysoká tepelná odolnosť. Jednoznačne najlepšie vlastnosti majú uhlík - uhlíkové kompozity, ktoré si vysokú pevnosť (v inertnom prostredí) zachovávajú až do extrémne vysokých teplôt. Kovové kompozity si zachovávajú mechanické vlastnosti až do teploty cca 500 °C, keramické > 1000 °C, väčšinu polymérnych kompozitov na báze komoditných plastov nie je možné používať pri teplotách vyšších ako 150-200 °C. Použitím vysoko tepelne odolných polymérov vo funkcii polymérnych matric však možno aj tento nedostatok eliminovať.

5.1.2. Rozdelenie kompozitných materiálov v závislosti od typu plnív

Ako plnivá sa používajú desiatky rôznych typov anorganických a organických materiálov. Medzi najčastejšie používané patria:

1. *Anorganické plnivá*

- Oxidy SiO_2 , MgO , Sb_2O_3 , Al_2O_3
- Hydroxidy $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- Soli CaCO_3 , BaSO_4 , CaSO_4 , fosfáty
- Silikáty mastenec, sľuda, kaolín, wollastonit, montmorillonit, zeolit
- Kovy bór, oceľ, feromagnetické prášky

2. *Organické plnivá*

- Uhlík, uhlíkové vlákna, uhlíkové nanovlákná a nanorúry
- Celulóзовé vlákna, drevná múčka, drevné piliny, bavlna, sisal
- Aromatické polyamidové vlákna, polyesterové vlákna, vysokopevné polyetylénové vlákna, vlákna na báze polybenziazolu a polysulfidu

Z hľadiska **tvary plniva** sa kompozity rozdeľujú na **vláknité** a **časticové**. Vlákna sa v odbornej literatúre v minulosti označovali ako výstuže (z angl. reinforcement), a preto sa pre vláknité kompozity zaužíval termín vystužené plasty (reinforced polymers). Časticové plnivá sa ďalej delia na sférické a doštičkovité (lamelárne). Na prípravu polymérnych kompozitov sa v súčasnosti používa celá škála rôznych typov časticových plnív a vlákien.

V závislosti od priemeru vlákien, resp. rozmerov časticových plnív sa polymérne kompozitné materiály delia na **mikrokompozity (vláknité, časticové)** a **nanokompozity**.

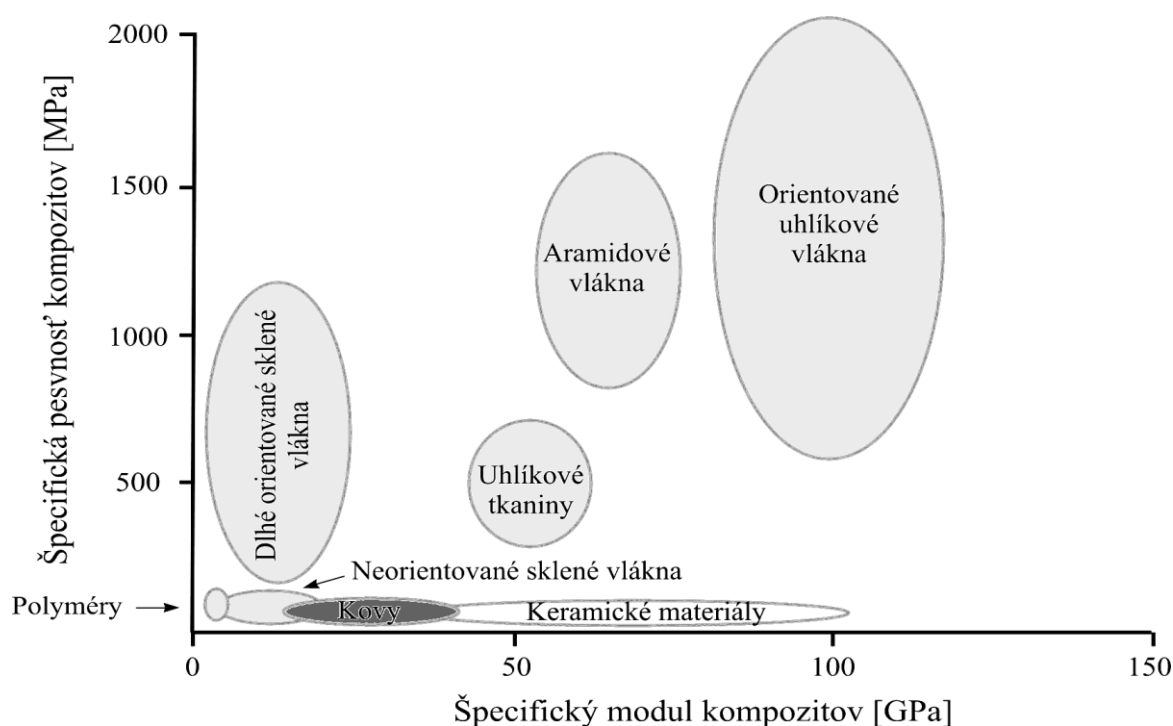
5.2. Vláknité polymérne kompozity

Vláknité polymérne kompozity sú najstaršie a doposiaľ najrozšírenejšie kompozitné materiály. Prvé priemyselné aplikácie vláknitých polymérnych kompozitov na báze reaktoplastických matric a sklenených vlákien sa začali používať v leteckom priemysle už v rokoch 1930-40. Spotreba sklenených vlákien dosahuje aj v súčasnosti takmer 90 % celkovej spotreby vlákien používaných na prípravu polymérnych kompozitov. Od svojho zavedenia do výroby si vláknité polymérne kompozity jednoznačne zachovávajú prvenstvo nielen v oblasti využitia, ale aj v oblasti vývoja nových typov vlákien a nových efektívnejších výrobných technológií.

5.2.1. Vlastnosti vláknitých polymérnych kompozitov

Vláknité polymérne kompozity patria medzi najpevnejšie materiály. Tak ako pri iných typoch kompozitných materiálov aj vlastnosti vláknitých kompozitov závisia od mnohých faktorov. Medzi najvýznamnejšie patria fyzikálne a chemické vlastnosti vlákien a polymérnej matrice, obsah vlákien v kompozite, orientácia a dĺžka vlákien, charakter medzifázového rozhrania a spôsob výroby kompozitov.

Jednoznačne najväčšie zlepšenie vlastností sa dosiahne v kompozitoch s jednosmerne orientovanými vláknami (obr. 5.2.).

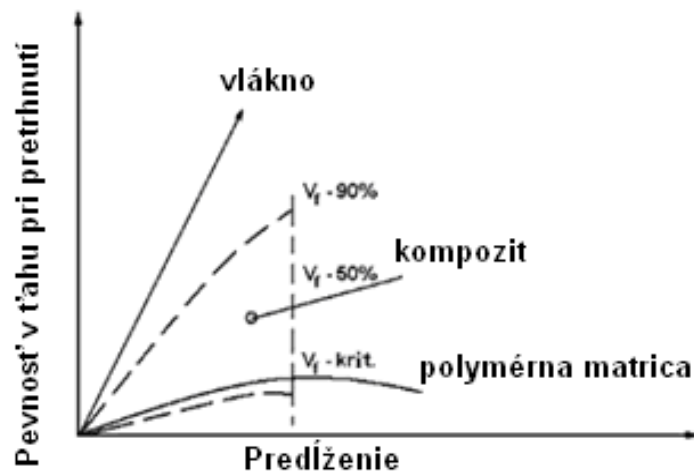


Obr. 5.2. Mechanické vlastnosti vlákien a matric používaných na prípravu kompozitných materiálov [2].

Z hľadiska výberu vlákien je dôležité, aby **vlastností vlákien (pevnosť σ_f , modul E_f)** boli podstatne vyššie ako príslušné vlastnosti matrice (**σ_m E_m**). Pri výbere polymérnej matrice je ďalej veľmi dôležité, aby predĺženie matrice (ϵ_m) bolo väčšie ako predĺženie vlákna (ϵ_f). Celkove musí teda platiť:

$$\sigma_f \gg \sigma_m \quad E_f \gg E_m \quad \epsilon_f < \epsilon_m$$

Z hľadiska výsledných aplikačných vlastností je významný obsah vlákien v kompozite. Pre konkrétny typ kompozitu je potrebné stanoviť **kritický obsah vlákien**, označovaný ako (v_{frit}) (obr. 5.3.). Zlepšenie vlastností je možné dosiahnuť iba v prípade, keď je **obsah vlákien v kompozite (v_f)** vyšší ako kritický obsah vlákien, t. j. $v_f > v_{krit}$.

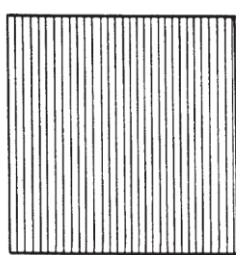


Obr. 5.3. Vplyv obsahu vlákien na vlastnosti kompozitov [2].

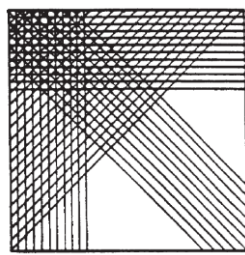
Medzi ďalšie významné faktory ovplyvňujúce vlastnosti vlákňitých kompozitov patrí **orientácia vlákien**. Orientácia vlákien v kompozite je rozhodujúca nielen z hľadiska výsledných aplikačných vlastností, ale aj výberu vhodnej spracovateľskej technológie. Čím vyššie kritériá sú kladené na orientáciu vlákien, tým je náročnejšia príslušná výrobná technológia. Pri dimenzovaní výsledných aplikačných vlastností vlákňitých kompozitov je preto nevyhnutné špecifikovať v akom smere vo vzťahu k orientácii vlákien budú výrobky namáhané (obr. 5.4.).

V závislosti od orientácie vlákien sa polymérne kompozity rozdeľujú na:

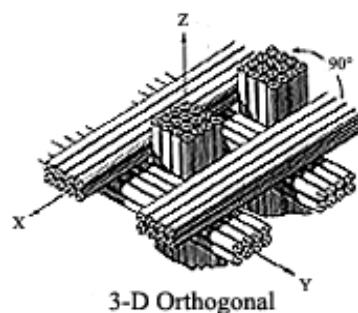
- kompozity s dlhými jednosmerne orientovanými vláknami
- kompozity s dlhými plošne orientovanými vláknami (lamináty)
- kompozity s priestorovo orientovanými vláknami
- kompozity s krátkymi neorientovanými, alebo prednostne orientovanými vláknami



a)

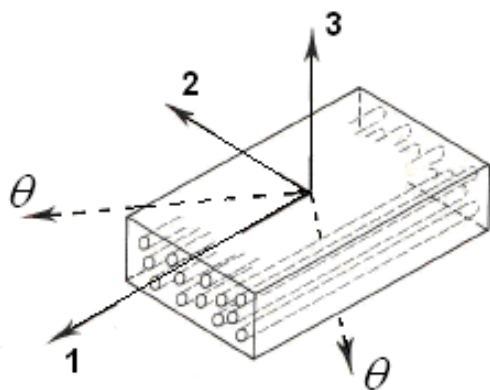


b)

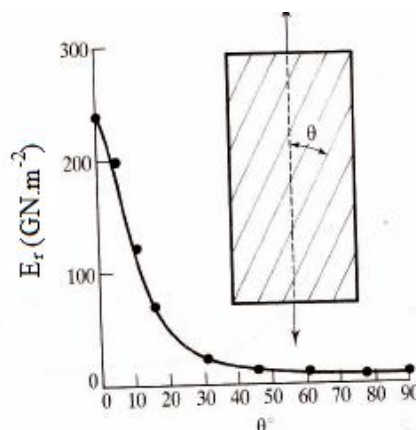


c)

Obr. 5.4. Orientácia vlákien v polymérnych kompozitoch. (a) Kompozity s jednosmerne orientovanými vláknami **1D** (v rovine x), (b) kompozity s plošne orientovanými vláknami **2D** (v rovinách x,y), (c) kompozity s priestorovo orientovanými vláknami **3D** (v rovinách x,y,z). (Pozn. **D**= dimension) [3].



Obr. 5.5. Kompozit s jednosmerne orientovanými vláknami [4].



Obr. 5.6. Vplyv smeru pôsobenia sily na modul pružnosti [5].

Pevnosť (σ) v smere pozdĺžnom (longitudálnom) sa označuje indexom $_1$ alebo $_x$ (obr. 5.5) σ_1 a závisí predovšetkým od obsahu vlákna v kompozite. Spravidla platí, že σ_1 je priamo- úmerná obsahu vlákna v kompozite. O kolmej (transverzálnej) pevnosti (σ_2 , σ_y) rozhoduje pevnosť polymérnej matrice a pevnosť medzifázového rozhrania, zatiaľ čo pevnosť vlákna nemá na túto veličinu prakticky žiadny vplyv. Šmyková pevnosť (σ_θ) závisí predovšetkým od uhla pôsobenia sily a charakteru medzifázového rozhrania. So zvyšujúcim sa odklonom vlákien od smeru pôsobenia sily sa šmyková pevnosť znižuje (obr. 5.6).

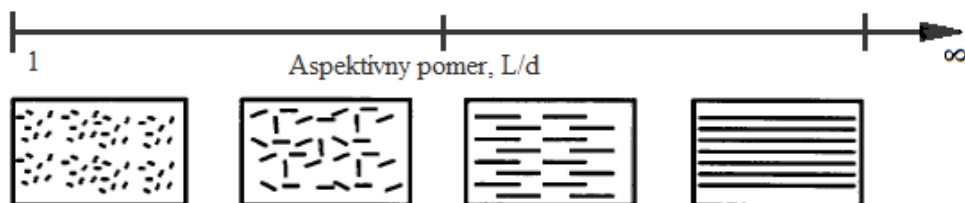
Tab. 5.2. Vplyv orientácie vlákien na pevnosť uhlík/uhlíkových kompozitov [3].

Orientácia vlákien v kompozite	Pevnosť v ťahu (MPa)		
	X	Y	Z
1D Jednosmerná	770	25	25
2D Plošná	333	330	25
3D Priestorová	175	175	175

Bezprostredný vplyv orientácie vlákien na vlastnosti je na príklade uhlík/uhlíkových kompozitov dokumentovaný v tabuľke č. 5.2. V prípade jednosmerne a plošne orientovaných vlákien je charakteristickým znakom anizotropia vlastností (anizotropia = závislosť fyzikálnych vlastností látok od smeru pôsobenia sily). Zatiaľ čo pevnosť kompozitov v smere orientácie vlákien, t. j. pozdĺžnom je podstatne vyššia ako v smere kolmom na os vlákna, v kompozitoch s plošne orientovanými vláknami je pozdĺžna pevnosť rovnaká ako pevnosť v smere kolmom. V prípade plošne orientovaných vlákien (laminátov) sú vlastnosti kompozitov v jednotlivých individuálnych rovinách izotropné, avšak v smere kolmom na os vlákien sú podstatne nižšie. Izotropné vlastnosti sa dosiahli v kompozitoch s priestorovo orientovanými vláknami.

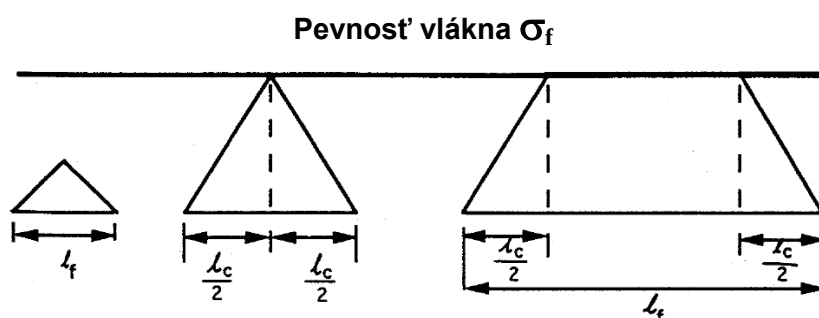
Stužujúci účinok vlákien sa zvyšuje priamo-úmerne so zvyšovaním dĺžky a orientácie vlákien v kompozite. Okrem dĺžky a orientácie je vplyv vlákien na vlastnosti kompozitov ovplyvnený priemerom vlákien. Súčasný vplyv dĺžky a priemeru vlákien na vlastnosti kompozitov charakterizuje tzv. **štíhlostný pomer**, ktorý predstavuje pomer dĺžky vlákna k jeho priemeru (L/d). Najvyššiu pevnosť majú kompozity s jednosmerne orientovanými vláknami a najvyšším štíhlostným (aspektívnym) pomerom (obr. 5.7). V praxi to znamená, že

pevnosť kompozitov s rovnakou dĺžkou a orientáciou vlákien bude vyššia v prípade kompozitov s menším priemerom vlákien.



Obr. 5.7. Vplyv orientácie a dĺžky vlákien na pevnosť kompozitov [3].

Kritická dĺžka vlákna l_c je najmenšia dĺžka vlákna, pri ktorej dochádza k prenosu napätia medzi matricou a vláknom, vlákno má stužujúci účinok, t. j. pevnosť kompozitov je vyššia ako pevnosť pôvodnej polymérnej matrice (obr. 5.8).



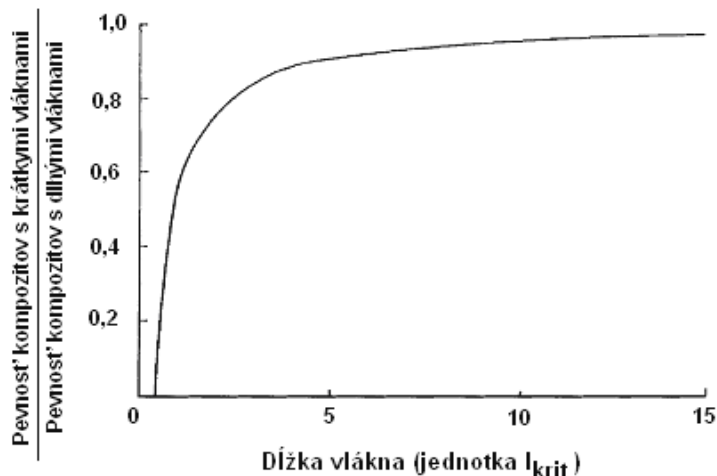
Obr. 5.8. Distribúcia napätia v kompozite v závislosti od dĺžky vlákna $l_c = l_{krit.}$ [6].

- (a) $l_f < l_{krit}$ (nedochádza k prenosu napätia medzi vláknom a matricou, vlákno negatívne ovplyvňuje pevnosť kompozitov)
- (b) $l_f = l_{krit}$ (dochádza k prenosu napätia medzi vláknom a matricou, pevnosť kompozitov je vyššia ako pevnosť matrice)
- (c) $l_f > l_{krit}$ (prenos napätia je zabezpečený, ďalšie zvýšenie dĺžky vlákna sa už neprejaví na zlepšení pevnosti kompozitov, obr. (5.9)).

Kritickú dĺžku vlákien l_{krit} pre konkrétny typ kompozitu možno stanoviť experimentálne zo závislosti pevnosti kompozitov vs. dĺžky vlákien (obr. 5.9), alebo vypočítať podľa vzťahu:

$$l_{krit} = (\sigma_f \cdot d_f) \cdot \tau_m^{-1} \quad (5.1)$$

kde (d_f) = priemer vlákna; (σ_f) = pevnosť vlákna; τ_m = pevnosť medzifázového rozhrania



Obr. 5.9. Vplyv dĺžky vlákien na pevnosť kompozitov s jednosmerne orientovanými vláknami [5].

V závislosti od typu polymérnej matrice a technologického postupu prípravy kompozitov sa môže pôvodná dĺžka vlákna skrátiť z pôvodných niekoľkých mm až na cca 0,5 mm. Príklad vplyv dĺžky vlákien na vlastnosti kompozitov je v tabuľke 5.3.

Tab. 5.3. Vplyv dĺžky vlákien na vlastnosti kompozitov PA 6,6/sklené vlákna. Obsah vlákien je 50 % hm. [6].

Orientácia vlákien v kompozite	Priemerná dĺžka vlákien (mm)	
	0,27	3,54
Pevnosť v ťahu pri pretrhnutí (MPa)	230	255
Pevnosť v ohybe (MPa)	321	405
Modul pružnosti (GPa)	15	16
Vrubová húževnatosť (J.m ⁻²)	139	320

Ďalším dôležitým faktorom ovplyvňujúcim vlastnosti vláknitých kompozitov je charakter interakcií na **medzifázovom rozhraní**.

Zlepšenie interakcií na medzifázovom rozhraní je možné dosiahnuť dvomi spôsobmi:

- povrchovou úpravou vlákien pred prípravou kompozitov
- modifikáciou kompozitov počas ich výroby

5.2.2. Vlákna používané na prípravu polymérnych kompozitov

Na prípravu vláknitých polymérnych kompozitov sa používajú viaceré typy organických a anorganických vlákien. Ako prvé sa začali používať začiatkom minulého storočia sklené vlákna. V 60. rokoch minulého storočia sa sortiment vláknitých kompozitov rozšíril o kompozity na báze uhlíkových vlákien a v 70. rokoch sa začali priemyselne vyrábať kompozity na báze aromatických polyamidových vlákien. Dominantné postavenie na trhu majú dlhodobo sklené vlákna.

Z hľadiska vývoja nových typov kompozitov sa v súčasnosti venuje najväčšia pozornosť prírodným vláknám a vysoko tepelne odolným polymérnym vláknám.

Výber vlákna pre daný kompozit závisí okrem faktorov uvedených v predchádzajúcej časti od požadovaných aplikačných vlastností kompozitov, výrobnéj technológie a v neposlednej miere celkových nákladov.

Komerčne vyrábané sklené, uhlíkové a aramidové vlákna sú dostupné v širokom spektre vlastností od vysoko pevných (HS, angl high strength), cez vysokomodulové (HM, high modulus) až po ultrapevné (UHS, UHM). Základné fyzikálne a pevnostné charakteristiky vlákien používaných na výrobu polymérnych vlákňitých kompozitov sú uvedené v tabuľke č. 5.4.

Tab. 5.4. Základné charakteristiky sklených, uhlíkových a aramidových vlákien [6].

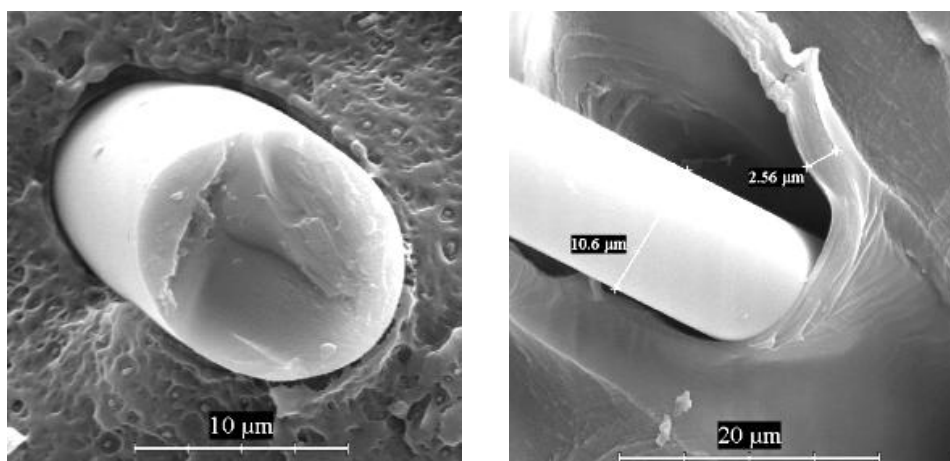
Typ vlákna	Hustota g.cm^{-3}	Pevnosť (MPa)	Modul (GPa)	Predĺženie (%)	Relatívna cena ^(b)
Sklené	2,54	3450	73	3-4	1
Uhlíkové ^(a)	1,78-1,81	3800-6530	230-400	1,78-1,81	19-40
Aramidové ^(a)	1,44	3600-4100	131	-	18-25

^(a)Hodnoty závisia od typu vlákien (štandardné, stredné a vysokomodulové)

^(b)Relatívna cena uhlíkových a aramidových vlákien predstavuje príslušný násobok relatívnej ceny sklených vlákien

5.2.2.1. Sklené vlákna

Dôvodom širokého použitia sklených vlákien je okrem nízkej ceny a vysokej pevnosti ich veľmi dobrá chemická a tepelná odolnosť. Medzi nevýhody patrí vysoká hustota, pomerne nízky modul pružnosti, nízka odolnosť voči vlhkosti a abrázii a rovnako ako v prípade iných typov anorganických vlákien zlá adhézia k polymérnej matrici (obr. 5.10).



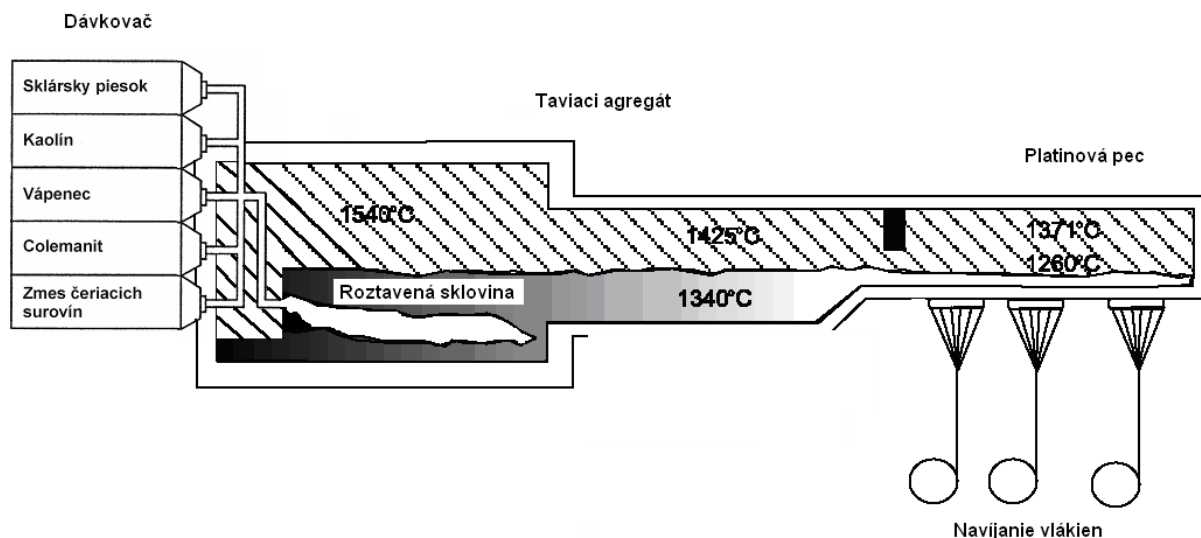
Obr. 5.10. SEM lomovej plochy PP/sklené vlákna kompozitu

Výroba sklených vlákien

Sklené vlákna sa vyrábajú vyťahovaním taveniny skloviny cez platinové dýzy, ktoré majú priemer 1-2 mm. Dýzy sú umiestnené na spodnej časti taviacej pece (taviaceho agregátu) (obr. 5.11). Sklovina pozostáva zo sklárskeho kmeňa, kaolínu, vápenca, kolemanitu (kyselina boritá, resp. oxid boritý) a zmesi čeriacich surovín, úlohou ktorých je odstrániť bubliny, tvoriace sa pri tavení skloviny. Sklársky kmeň obsahuje oxid kremičitý (50-70 %),

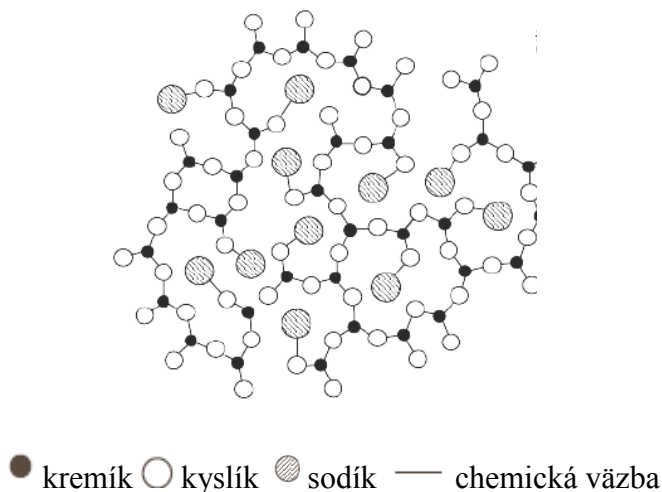
oxid hlinitý (5-25 %), oxid vápenatý (4-25 %), horečnatý, boritý, draselný, sodný, prípadne niektoré ďalšie typy oxidov kovov.

Priemer vlákna je daný nastavením dávkovania a odťahovej rýchlosti skloviny. V dôsledku extrémne vysokej odťahovej rýchlosti (30-50 m/s) a následného prudkého ochladenia, je na rozdiel od kryštalického oxidu kremičitého štruktúra sklených vlákien amorfná (obr. 5.12).



Obr. 5.11. Schéma výroby sklených vlákien [7].

V štádiu výroby klesne priemer vlákna o 3 poriadky. V dôsledku prítomnosti oxidu kremičitého a hlinitého sa na povrchu vlákien vytvárajú hydroxylové skupiny, ktoré prostredníctvom vodíkových väzieb viažu na povrchu vlákna vlhkosť. Vlhkosť prítomná na povrchu vlákien spôsobuje prudký pokles (až o 50 %) mechanických vlastností.



Obr. 5.12. Štruktúra sklených vlákien [7].

Zloženie sklárskeho kmeňa má na výsledné vlastnosti sklených vlákien významný vplyv. V závislosti od obsahu oxidu kremičitého a oxidov kovov sa sklené vlákna rozdeľujú do niekoľkých skupín: na vlákna typu E (electrical), typu C (chemical), typu S (high strength), AR (alkali resistant) a ACR (acid resistance).

E sklo je najlacnejšie a priemyselne najviac používané pre rôzne aplikácie. Obsahuje iba veľmi malý podiel alkalických kovov, a preto sa označuje ako tzv. bezalkalické vápenato-hlinito-borité kremičité sklo. Má veľmi dobré elektroizolačné vlastnosti a dobrú odolnosť voči hydrolýze. E sklo je najčastejšie používané (cca 90 %) na výrobu vlákien pre polymérne kompozity.

C sklo má vysoký podiel oxidu kremičitého (65 %) a vysoký podiel alkalických kovov. Má vyššiu odolnosť voči korózii ako iné typy sklených vlákien a vysokú odolnosť voči kyselinám.

S sklo obsahuje vyšší podiel oxidu kremičitého a hliníka, je pevnejšie ako E a C sklo, má väčší modul pružnosti, vyššiu tepelnú odolnosť a vyššiu teplotu topenia. Spomedzi všetkých typov sklených vlákien je najdrahšie, využíva sa predovšetkým v leteckom priemysle.

Tab. 5.5. Zloženie a vlastnosti sklených vlákien [7].

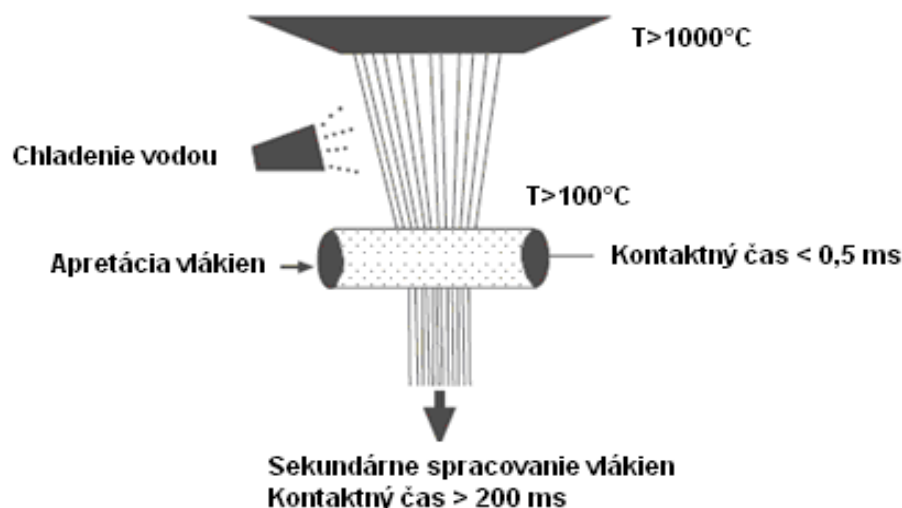
Zloženie (% hm)	E- sklo	C sklo	S –sklo
SiO ₂	55,2	65	65
Al ₂ O ₃	14,8	4	25
B ₂ O ₃	7,3	5	-
MgO	3,3	3	10
CaO	18,7	14	-
Na ₂ O	0,3	8,5	-
K ₂ O, Fe ₂ O ₃	0,8	0,5	-
Vlastnosti			
Hustota (g.cm ⁻³)	2,54	2,46	2,45
Pevnosť individuálnych vlákien (GPa)	3,6	3,0	4,2
Pevnosť vlákien v prameňoch /GPa)	1,7-2,7	1,6-2,3	2,1-3,1
Modul pružnosti pri 25 °C (GPa)	75	73	86
Koeficient tepelnej roztťažnosti 10 ⁻⁶ °C	5	8	5

V dôsledku vysokej krehkosti a obtiažnej manipulácie sa individuálne vlákna už vo výrobe spriadajú do pramencov (angl. roving), pozostávajúcich z niekoľkých stoviek vlákien. Pevnosť prameňov je však nižšia ako pevnosť pôvodných individuálnych vlákien. (Tab. č. 5.5.).

Povrchová úprava sklených vlákien

Povrchová úprava (apretácia, angl. sizing) sklených vlákien je orientovaná predovšetkým na zlepšenie manipulácie s vláknami a zníženie adsorpcie vlhkosti. Keďže k adsorpcii vlhkosti dochádza už počas chladenia a vyťahovania sklených vlákien, apretáciu (0,5 – 2 %) je potrebné nanášať na povrch vlákna priamo vo výrobe bezprostredne po dlžení vlákien (obr. 5.13.).

V závislosti od požiadaviek na aplikačné vlastnosti sklených vlákien sa na apretáciu používajú viaceré typy zlúčenín, úlohou ktorých okrem ochrany vlákna pred mechanickým poškodením a zabráneniu adsorpcii vlhkosti je zvýšiť adhéziu s polymérnou matricou, regulovať viskozitu, pH a iné. Zloženie apretácie závisí od typu polymérnej matrice a spôsobu prípravy kompozitov (tab. 5.6.).



Obr. 5.13. Schéma povrchovej úpravy sklených vlákien [7].

Výber väzbových prostriedkov závisí od typu polymérnej matrice. Najčastejšie používané sú silány obsahujúce vinylové a aminové skupiny. Aminosilány sa používajú pre kompozity na báze reaktoplastov (epoxidy, fenolické, uretánové živice) a termoplastov (PP, polyamidy). V dôsledku vytvorenia vodíkovej väzby medzi vzniknutými silanolovými skupinami a primárnym amínom počas hydrolyzy sú na rozdiel od väčšiny silánov ich vodné roztoky veľmi stabilné.

Tab. 5.6. Zloženie a funkcia apretačných činidiel používaných na povrchovú úpravu sklených vlákien [7].

Typ apretačných činidiel	Funkcia apretačných činidiel	Chemické zloženie
Filmotvorné látky	Zvýšenie adhézie na medzifázovom rozhraní, ochrana vlákien pred poškodením	PVAL, epoxidy, polyester, polyuretány, polyolefiny
Lubrikanty	Ochrana vlákien pred poškodením	Minerálne oleje, vosky, vyššie mastné kyseliny, polyetylén glykol, imidazoly
Väzbové prostriedky	Zvyšujú adhéziu na medzifázovom rozhraní, znižujú napätie vo vlákne	Organické silány, titanáty, zirkonáty
Antistatické činidlá	Adsorbujú vlhkosť, znižujú antistatický náboj	Maleinovaný polypropylén
Povrchovo aktívne látky	Regulácia viskozity, emulgátory	Polyetylén oxid
Kyseliny, zásady	Úprava pH	Kyselina octová, $\text{NH}_4(\text{OH})$

Po apretácii sa sklené vlákna ďalej spriadajú do prameňov (angl. roving). V závislosti od výrobného technológie kompozitov sa používajú sklené vlákna vo forme rovingu s dlhými (navíjanie, ťahanie), alebo rovingu s krátkymi vláknami (vytlačovanie, vstrekovanie). Z prameňov sa ďalej vyrábajú rôzne typy textílií.

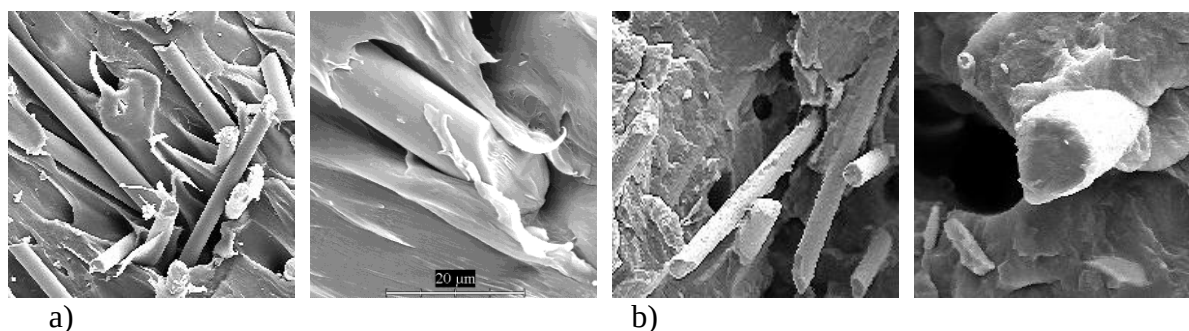
Tab. 5.7. Vplyv modifikácie na vlastnosti kompozitov sklené vlákna/polyetylén [8].

Zloženie kompozitu	σ_b (MPa)	E (MPa)	a_t (kJ.m ⁻²)
Pôvodný PE	24.3	870	171
Nemodifikovaný PE/GF	34.8	2910	65
Modifikovaný PE/GF	46.7	2750	150

GF (angl. Glass fibers) = sklené vlákna

Pozn. Obsah vlákien v kompozite = 30 % hm.

Na veľkoplošné výrobky (tvarovanie, lisovanie, odlievanie) sa sklené vlákna používajú vo forme polotovarov (textílií impregnovaných nevytvrdenou živicom), tzv. prepregov (angl. pre impregnated).



Obr. 5.14. SEM lomovej plochy (a) nemodifikovaných a (b) modifikovaných kompozitov na báze PP a sklených vlákien [8].

V kompozitoch na báze sklených vlákien a termoplastov nie je apretácia sklených vlákien postačujúca (obr. 5.14 a), a preto je potrebná ďalšia modifikácia počas výroby kompozitov prostredníctvom reaktívnych modifikátorov. Vo funkcii reaktívnych modifikátorov sa najčastejšie používajú funkcionalizované polyméry. Vplyv modifikátora na vlastnosti a charakter medzifázového rozhrania kompozitov na báze polyetylénu a krátkych sklených vlákien je uvedený v tab. 5.7. a na obr. 5.14. b.

5.2.2.2. Uhlíkové vlákna

Uhlíkové vlákna patria medzi najpevnejšie, ale aj najdrahšie vlákna používané na výrobu polymérnych kompozitov. V minulosti sa používali predovšetkým v leteckom a kozmickom priemysle. Postupne boli zavedené aplikácie aj do automobilového, športového a spotrebného priemyslu. Aj napriek výnimočným vlastnostiam a niekoľkonásobnému poklesu ceny je stále ešte spotreba uhlíkových vlákien na výrobu polymérnych kompozitov podstatne nižšia ako spotreba sklených vlákien.

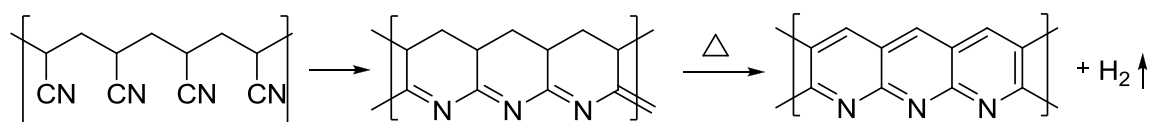
Výroba

Uhlíkové vlákna sa vyrábajú z viacerých surovín, tzv. prekurzorov (angl. precursor). Najrozšírenejšie sú uhlíkové vlákna vyrobené z polyakrylonitrilových vlákien (PAN) a mezofázových smôl. V závislosti od technologického postupu výroby je možné pripraviť vlákna so širokým spektrom aplikačných vlastností.

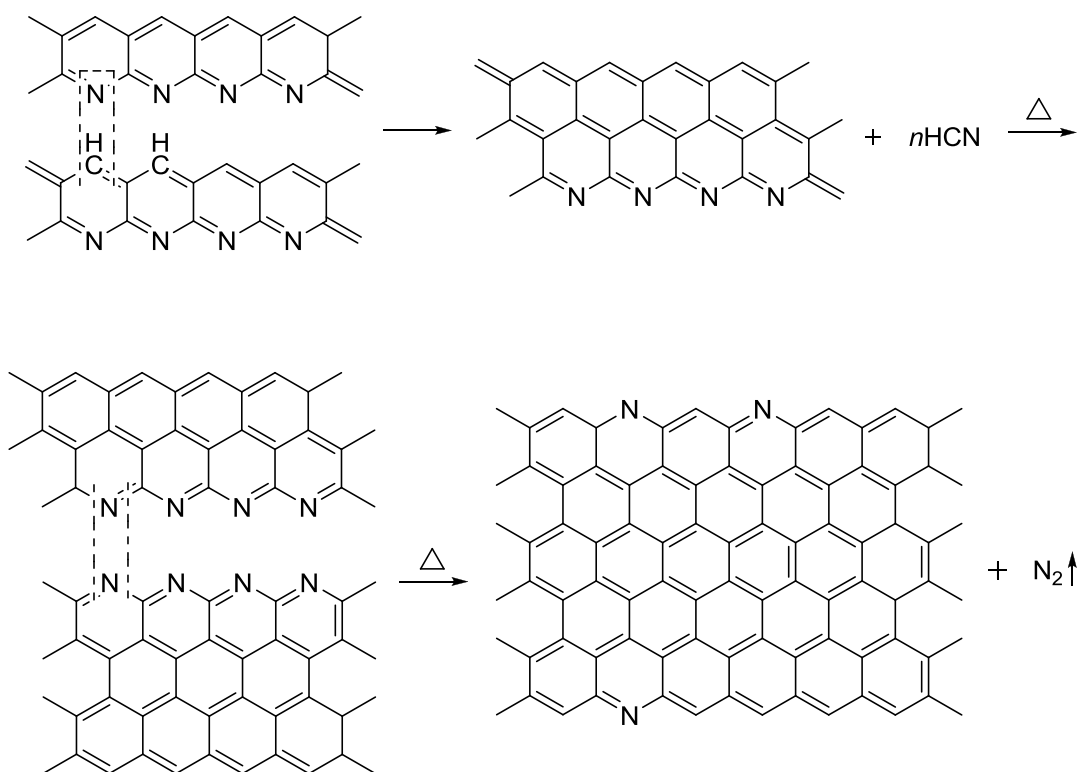
Výroba uhlíkových vlákien z PAN

Výrobu uhlíkových vlákien z vysokopevných polyakrylonitrilových je možné rozdeliť do troch základných stupňov:

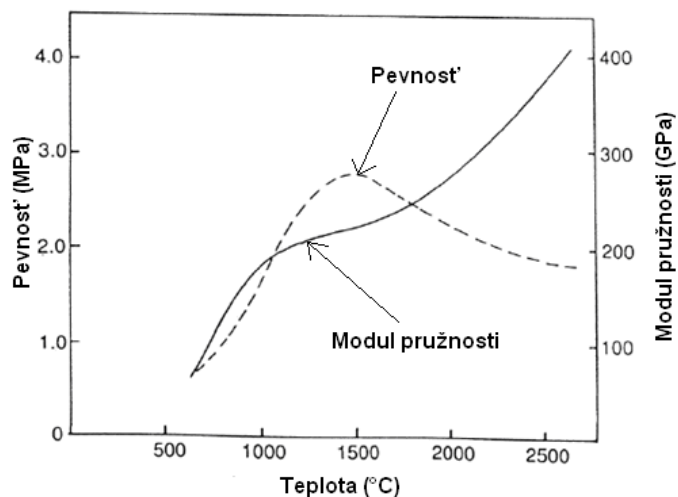
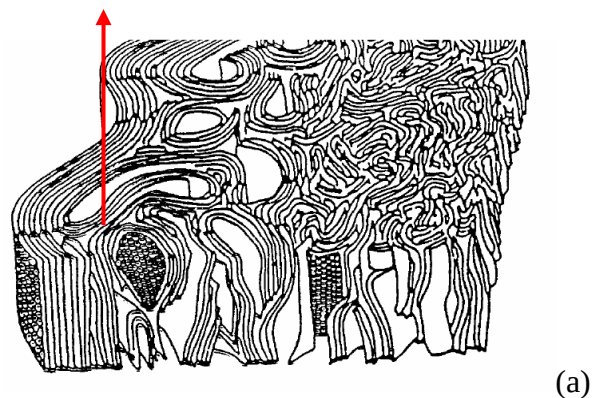
1. **Oxidácia a stabilizácia** sa uskutočňuje pri teplotách 220 až 300 °C. V tomto štádiu sa vlákna dĺžia pod napätím tak, aby sa dosiahla maximálna orientácia lineárnych makromolekúl PAN v smere osi vlákien. Následne sú vlákna stabilizované za prítomnosti kyslíka. Počas stabilizácie dochádza k cyklizácii a vzájomnému zosieťovaniu molekúl. Štruktúra vlákien sa mení z pôvodnej lineárnej na rebríkovitú. Vlákna už nie sú taviateľné. Farba vlákien sa mení z pôvodnej bielej na čiernu .



2. **Karbonizácia** prebieha pri teplotách od 1000 do 1500 °C. V tomto štádiu vlákno dosiahne maximálnu pevnosť. Počas karbonizácie sa ďalej zníži obsah vodíka, dusíka a kyslíka, 80 až 95 % vlákna tvorí uhlík [9].



3. **Grafitizácia** sa uskutočňuje v širokom teplotnom rozsahu (od 1800 do 3000 °C). Obsah uhlíka sa ďalej zvyšuje až dosiahne maximálnu hodnotu 99 %. Počas dĺženia sa zníži odklon mikrokryštálov uhlíka od osi vlákien a zvýši sa ich modul (obr. 5.15a). V dôsledku zvýšenia defektov v štruktúre mikrokryštálov sa však zníži pevnosť vlákien (obr. 5.15b).



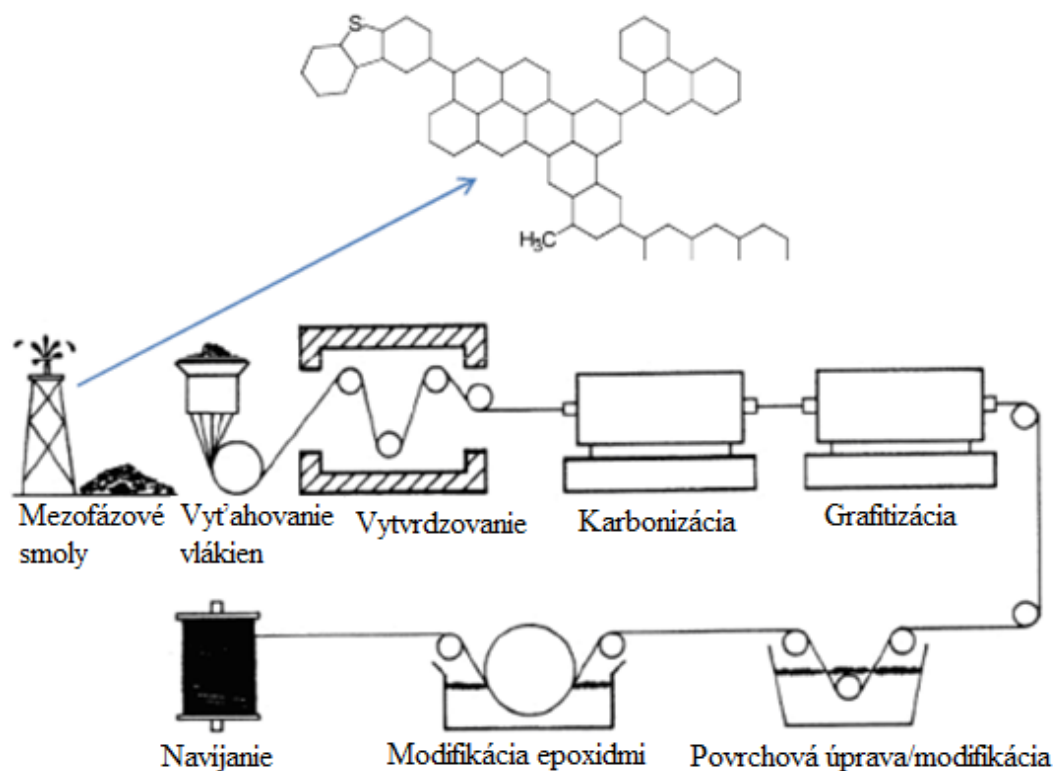
Obr. 5.15. Štruktúra uhlíkových vlákien vyrobených z PAN (a). Vplyv teploty na vlastnosti uhlíkových vlákien (b) [10].

Mikrokryštály turbostratického uhlíka vo vláknach sú vytvorené z 10 až 30 paralelných aromatických rovín, dĺžka ktorých dosahuje 10 až 50 nm. Roviny vytvárajú v smere osi vlákien zvlnený orientovaný pás. So zvyšovaním teploty grafitizácie sa zvýši aj orientácia aromatických rovín (zníži sa odklon od osi vlákien). V tomto teplotnom rozsahu sa ďalšie zvýšenie teploty prejaví na zvýšení modulu, avšak pevnosť vlákien klesá (obr. 5.15 b).

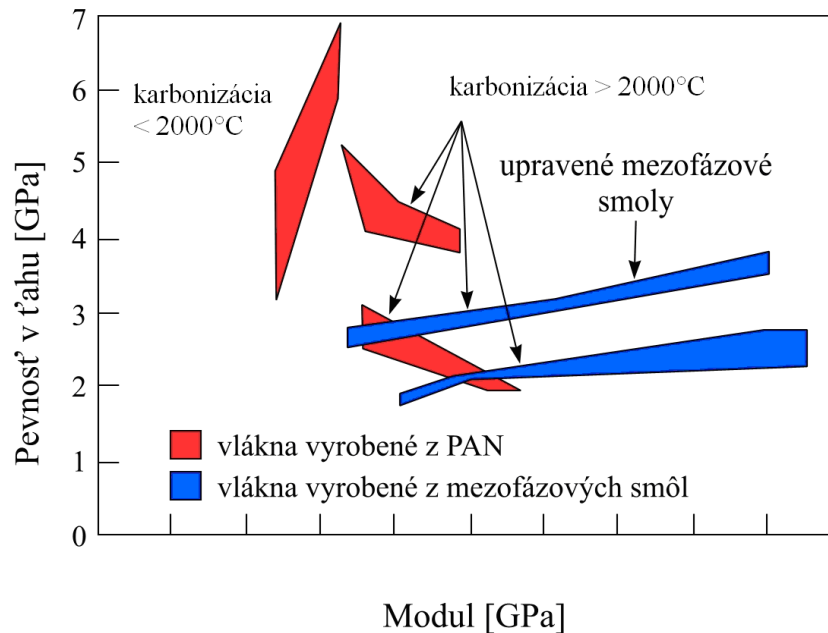
Výroba uhlíkových vlákien z mezofázových smôl

Výroba uhlíkových vlákien z mezofázových smôl je podobná ako z PAN vlákien, má však niektoré špecifiká vyplývajúce z rozdielnej štruktúry a molekulovej hmotnosti ($MW = 200 - 1500$) mezofázových smôl. Schéma výroby uhlíkových vlákien z mezofázových smôl je uvedená na obrázku 5.16.

Uhlíkové vlákna vyrobené z mezofázových smôl majú vysoký modul pružnosti, ich pevnosť je však v porovnaní s vláknami vyrobenými z PAN podstatne nižšia. Porovnanie vlastností uhlíkových vlákien vyrobených z PAN a mezofázových smôl je uvedené na obrázku 5.17.



Obr. 5.16. Schéma výroby uhlíkových vlákien z mezofázových smôl [11].



Obr. 5.17. Porovnanie vlastností uhlíkových vlákien pripravených z PAN vlákien a mezofázových smôl [11].

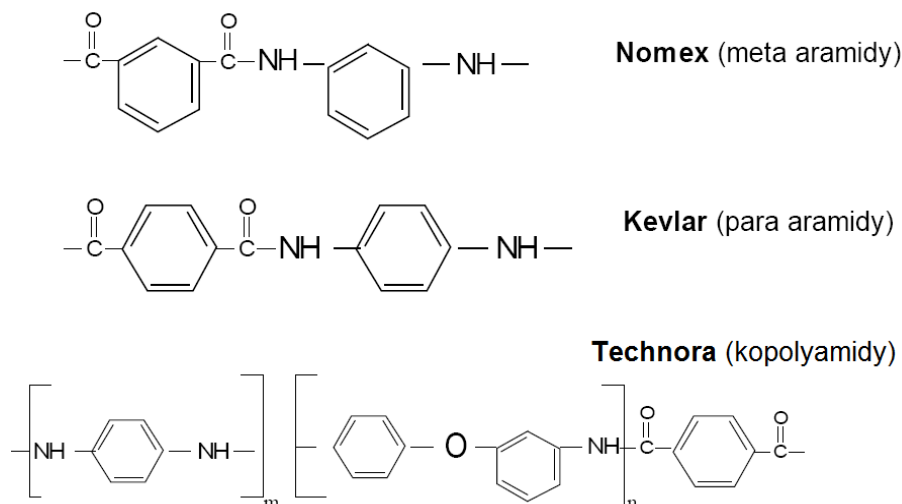
Povrchová úprava uhlíkových vlákien

Prioritnou úlohou povrchovej úpravy uhlíkových vlákien je chrániť vlákna pred poškodením a zvýšiť adhéziu k polymérnej matici. Na dosiahnutie zvýšenia adhézie medzi

vláknom a polymérnou matricou je potrebné pôvodný hladký povrch vlákna „zdrsniť“. Kvôli tomu sa najčastejšie používa vysokofrekvenčná kyslíková plazma, leptanie kyselinami, alebo elektrolytické nanášanie modifikátorov.

5.2.2.3 Aramidové vlákna

Aromatické polyamidové vlákna (aramidy) patria medzi najpevnejšie, ale aj najdrahšie vlákna používané na výrobu polymérnych kompozitov. Priemyselne sa vyrábajú v troch štruktúrnych modifikáciách: - meta-aramidy, para-aramidy a kopolyaméry aromatických amidov (obr. 5.18.).

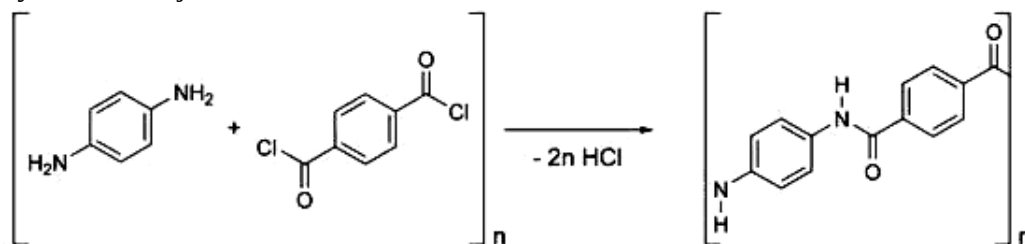


Obr. 5.18. Štruktúrne vzorce aromatických polyamidových vlákien [12]

Najrozšírenejšie sú para aramidy (poly- para-fenyléntereftalamidy PPA), známe pod obchodným názvom Kevlar (DuPont), alebo Twaron (Akzo Nobel).

Výroba

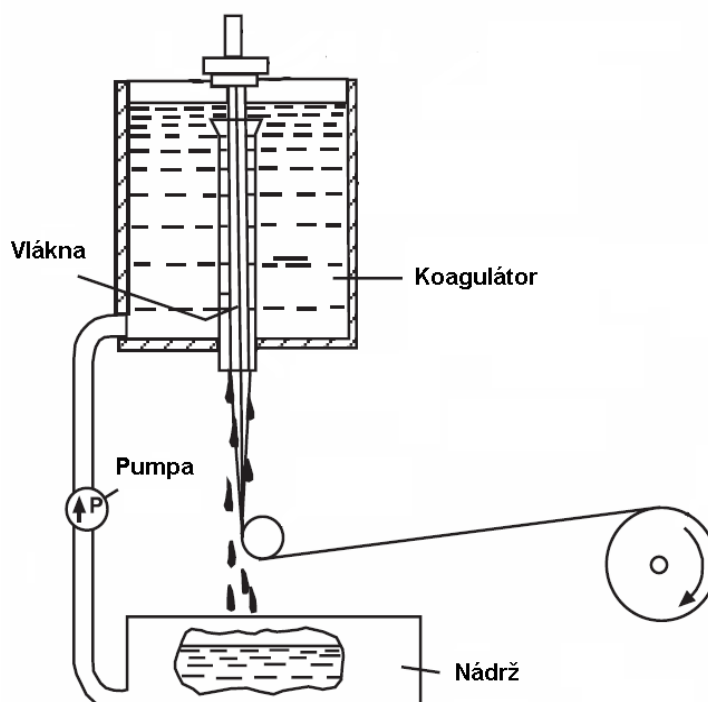
Aramidy sa pripravujú polykondenzáciou aromatických diamínov a dichloridu kyseliny tereftalovej.



Prítomnosť benzénových jadier spôsobuje obmedzenú pohyblivosť segmentov makromolekulového reťazca, čím sa dosiahne zvýšenie tuhosti polyméru, súčasne sa však zhorší jeho rozpustnosť. V dôsledku vysokej tuhosti a obmedzenej rozpustnosti nie je možné vyrábať aromatické amíny z taveniny, ale iba z roztokov organických rozpúšťadiel alebo koncentrovaných anorganických kyselín. Aramidové vlákna nie je možné pripraviť z taveniny aj preto, že teplota tavenia je vyššia ako teplota rozkladu, t. j. k deštrukcii vlákien dochádza ešte pred roztavením polyméru.

PPA vlákna sa vyrábajú zvlákňovaním 20 % roztoku PPA v koncentrovanej kyseline sírovej. Počas zvlákňovania dôjde k prednostnému usporiadaniu reťazcov PPA v smere osi vlákna. Následne sa vlákna neutralizujú vo vodnej nádrži. Po neutralizácii a sušení je možné dĺžením za tepla dosiahnuť ďalšie zvýšenie pevnosti a tuhosti vlákna (obr. 5.18.).

Vlákna na báze kopolymérov aromatických polyamidov (Technora) sa vyrábajú zvlákňovaním kopolyméru (p-fynylén/3,4'- difenylétertereftalamidu) z roztoku.



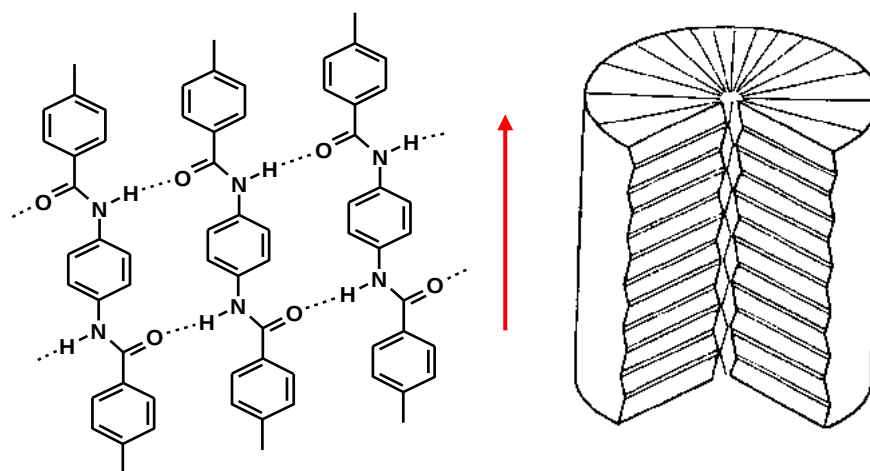
Obr. 5. 18. Schéma výroby aramidových vlákien [12]

Vlastnosti

Aramidové vlákna sa vyznačujú širokým spektrom vlastností. Medzi najvýznamnejšie patrí ich vysoká špecifická pevnosť, ktorá je často vyššia ako pevnosť uhlíkových vlákien. Medzi ich prednosti patrí dobrá odolnosť voči abrázii a organickým rozpúšťadlám. Spomedzi priemyselne vyrábaných organických vlákien majú najvyššiu tepelnú odolnosť. Pokles pevnosti sa pozoruje až pri teplotách $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z hľadiska aplikácií je významná skutočnosť, že na rozdiel od vysoko pevných polyetylénových vlákien sú nehorľavé.

Aramidy sú vysokokryštalické vlákna. Podiel kryštalickej fázy dosahuje až 95 %. Ich nedostatkom je výrazná anizotropia vlastností vyplývajúca z rozdielu pevnosti medzi kovalentnou väzbou, prostredníctvom ktorej sú spojené benzénové jadrá orientované v smere osi vlákien, a pevnosťou podstatne slabšej vodíkovej väzby, ktorou sú vlákna spojené priečne. (obr. 5.19.). Preto je potrebné, aby sa používali predovšetkým v aplikáciách, ktoré sú namáhané v ťahu, nie však v tlaku.

Teoretický modul pružnosti poly(parafenylén tereftalamidových) vlákien je 250 GPa, hodnoty komerčne vyrábaných vlákien sa pohybujú v rozsahu 60 - 186 GPa. (Tab. 5.8).



Obr. 5.19. Orientácia makromolekúl v aramidových vláknach a schéma štruktúry aramidových vlákien [11].

Tab. 5.8. Vlastnosti komerčne vyrábaných PPA vlákien [10].

	Kevlar 29	Kevlar 49	Kevlar 149
Hustota (g/cm ³)	1,44	1,44	1,47
Pevnosť v ťahu (MPa)	2,8	2,8	2,8
Modul pružnosti (GPa)	62	124	186
Predĺženie (%)	3,5	2,5	1,9
Koeficient tepelnej roztlačnosti (10 ⁻⁶ °C)			
0 - 100 °C	-	-2,0	-
100 - 200 °C	-	-4,1	-
200 - 250 °C	-	-5,3	-

V dôsledku prítomnosti polárnych skupín N-H a C=O sú rovnako ako polyamidy málo odolné voči pôsobeniu vlhkosti. Preto je potrebné, aby sa pred použitím vysušili. Ich ďalšou nevýhodou je slabá odolnosť voči pôsobeniu vody, kyselín, solí a UV žiareniu. K nedostatkom je možné zaradiť aj pomerne nízky modul pružnosti a zmršťivosť pri zvyšovaní teploty.

Povrchová úprava aramidových vlákien

Aramidové vlákna majú všeobecne veľmi zlú adhéziu k polymérnej matrici. Na povrchovú úpravu sa používa vysokofrekvenčná plazma.

V kompozitoch na báze epoxidových živíc sa dosiahne zvýšenie adhézie na medzifázovom rozhraní úpravou vlákien epoxidovými oligomérmi. Modifikácia vlastností a súčasne zníženie ceny sa dosiahne použitím hybridnej tkaniny pripravenej z aramidových a sklenených vlákien. Ďalšie zlepšenie vlastností sa dosiahne kombináciou s uhlíkovými a sklenými vláknami.

5.2.2.4. Prírodné vlákna

V ostatných rokoch sa venuje zvýšená pozornosť využitiu prírodných vlákien na výrobu polymérnych kompozitov. Veľkou výhodou prírodných vlákien je skutočnosť, že sa

vyrábajú z obnoviteľných zdrojov a sú biodegradovateľné, majú však nižšie hodnoty mechanických vlastností. Prírodné vlákna sú v porovnaní s bežnými typmi komerčných vlákien podstatne lacnejšie. Ich vlastnosti sú uvedené v tab. 5.9.

Tab. 5.9. Vlastnosti vybraných typov prírodných vlákien [13].

Vlákno	Hustota (g/cm ⁻³)	Pevnosť v ťahu (GPa)	Modul pružnosti (GPa)	Predĺženie (%)
Konope	1,52	0,46	70	1,7
Juta	1,3	0,442	60	2,0
Ľan	1,52	0,84	100	1,8
Bavlna	1,52	0,2-0,8	27	6-12

Medzi ďalšie prednosti prírodných vlákien patrí nízka hustota a bezproblémová recyklácia. Ich nedostatkom je citlivosť na vlhkosť, obmedzená dĺžka vlákien a vysoká citlivosť na teplotu. V dôsledku nízkej tepelnej odolnosti sa vo funkcii polymérnych matric používa predovšetkým polyetylén a polypropylén. Z rovnakého dôvodu je aj ich využitie limitované pre menej náročné aplikácie (interiéry automobilov, veľkoplošné obkladové materiály).

5.2.3. Matrice používané na výrobu vláknitých kompozitov

Pri výbere polymérnej matrice pre danú aplikáciu je potrebné zohľadniť aplikačné a výrobné vlastnosti polyméru. V prípade reaktoplastických matric má z hľadiska aplikačných vlastností kompozitov významnú úlohu pevnosť, predĺženie v ťahu, húževnatosť, tepelná odolnosť, odolnosť voči UV žiareniu, chemická odolnosť, navlhavosť, horľavosť a dielektrické vlastnosti. Z hľadiska výberu výrobných technológií je to predovšetkým viskozita, zmáčateľnosť vlákien, skladovateľnosť, rýchlosť vytvrdzovania, obsah prchavých produktov, vedľajšie produkty pri vytvrdzovaní.

Z reaktoplastov sa na výrobu vláknitých kompozitov najviac používajú polyesterové a epoxidové živice. Najvyššie mechanické vlastnosti a súčasne najvyššiu chemickú a tepelnú odolnosť majú epoxidové živice.

Z termoplastických matric sú to predovšetkým polyolefíny, polyamidy, polyvinylchlorid a polyimidy. Z hľadiska vlastností sú najvhodnejšie vysoko tepelne odolné termoplasty. Limitujúcim faktorom využitia vysoko tepelne odolných polymérov na výrobu vláknitých kompozitov je ich vysoká viskozita a cena. Porovnanie vybraných vlastností termoplastov a reaktoplastov je uvedené v tab. 5.10.

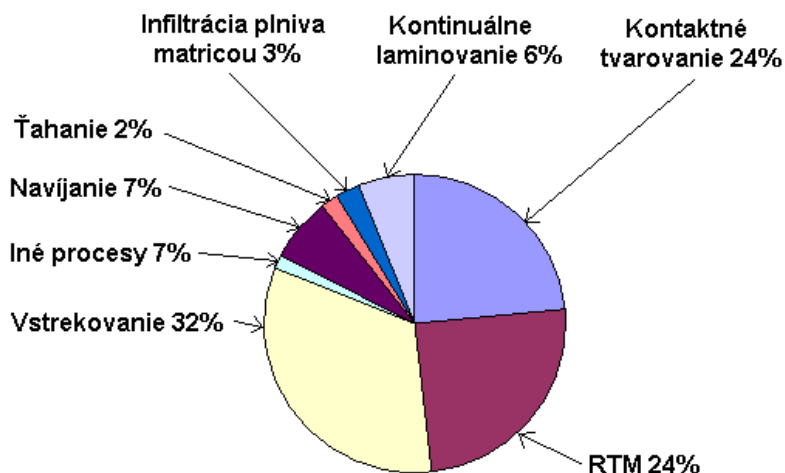
Tab. 5.10. Porovnanie vlastností reaktoplastov a termoplastov používaných na výrobu vláknitých kompozitov

Vlastnosť	Reaktoplasty	Termoplasty
Viskozita	malá	vysoká
Modul pružnosti	nízky	vysoký
Pevnosť	malá	vysoká
Skladovateľnosť	obmedzená	neobmedzená
Produktivita	nízka	vysoká
Recyklovateľnosť	zlá	dobrá

5.2.4. Výroba vláknitých kompozitných materiálov

Vláknité polymérne kompozity sa vyrábajú viacerými technologickými postupmi (obr. 5.20.). Výber vhodnej technológie pre danú aplikáciu je podmienený predovšetkým

požadovanými fyzikálno-mechanickými vlastnosťami. Rozhodujúcu úlohu pri rozširovaní aplikačných možností vlákňitých kompozitov má okrem výberu vlákna a matrice obsah, orientácia a dĺžka vlákien. Dĺžka vlákien sa často označuje ako štihlý pomer (angl. aspect ratio), ktorý predstavuje pomer dĺžky vlákna k priemeru. Zatiaľ čo v prípade kompozitov s dlhými vláknami sú kompozity vyrábané prostredníctvom technológií, ktoré umožňujú orientáciu, resp. priestorové usporiadanie vlákien, v kompozitoch s krátkymi vláknami je orientácia vlákien nežiaduca.



Obr. 5.20. Spôsoby výroby vlákňitých polymérnych kompozitov [14].

Na výrobu kompozitov s dlhými vláknami sa takmer výhradne používajú reaktoplastické matrice, a preto je vo väčšine prípadov výroba kompozitov súčasťou výroby finálneho výrobku.

Najrozšírenejšie technologické postupy výroby vlákňitých kompozitov s reaktoplastickou matricou sú:

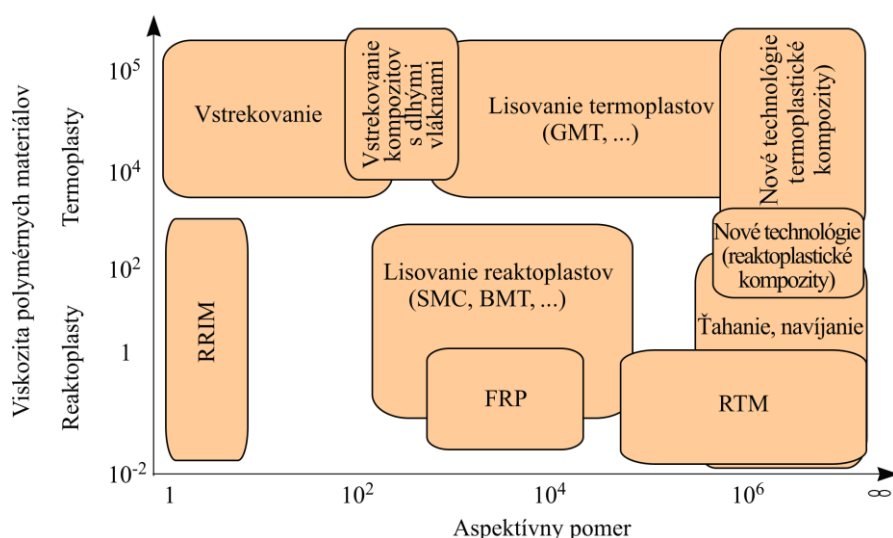
- **Ručné** (kontaktné tvarovanie, kontinuálne tvarovanie, sprejovanie) Reaktoplastická matrica sa nanáša na orientované vlákna, resp. tkaniny. Výhodou je vysoký obsah vlákien a nízke náklady, medzi nevýhody patrí malá produktivita, prácnosť a obmedzené aplikačné možnosti (veľkoplošné výrobky).
- **Poloautomatické** (lisovanie, angl. RTM resin transfer molding). Výhodou je vyššia produktivita a vysoký obsah vlákien.
- **Automatické** (ťahanie, angl. pultrusion, navíjanie angl. filament winding, reaktívne vstrekovanie, RRIM, reaction reinforced injection molding).

Najrozšírenejšie technologické postupy výroby vlákňitých kompozitov s termoplastickou matricou a krátkymi vláknami sú:

- vytlačanie (angl. extrusion)
- vstrekovanie, (IM, angl. injection molding)

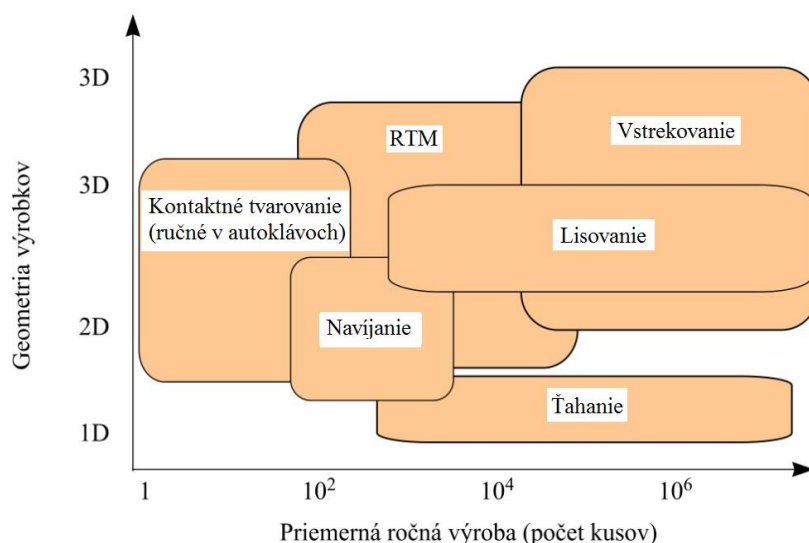
Na výber technologického postupu výroby vlákňitých kompozitov má rozhodujúci vplyv nielen dĺžka vlákien, ale aj viskozita polymérnej matrice (obr. 5.21.). Rozdiely medzi výrobnými postupmi na báze reaktoplastických a termoplastických kompozitov sa so zdokonaľovaním výrobných technológií postupne vyrovnávajú. V súčasnosti sú známe postupy, ktoré umožňujú prípravu vlákňitých kompozitov s reaktoplastickými matricami tzv. reaktívnym vstrekovaním (RRIM, angl. reaction reinforced injection molding). Na druhej strane technológie, ktoré sa v minulosti takmer výhradne používali pre kompozity

s reaktoplastickou matricou (lisovanie) sa postupne začínajú používať aj pre termoplastické vláknité kompozity.



Obr. 5.21. Vplyv viskozity polymérnej matrice a dĺžky vlákien (aspektívny pomer) na výber technologického potupu výroby vláknitých kompozitov [1].

Medzi výhody kompozitov pripravených ťahaním (pultrúziou) patrí vysoký obsah vlákien a vysoká produktivita. Zvýšenie pevnosti výrobkov v smere kolmom na os vlákien sa dosiahne použitím tkanín a fólií. Navíjanie je vhodný technologický postup na výrobu objemných nádrží.



Obr. 5.22. Závislosť produktivity výrobnej technológie od geometrie výrobkov [1].

Medzi najrozšírenejšie technologické postupy výroby vláknitých kompozitov s termoplastickou matricou patrí vytlačovanie a vstrekovanie. Výber spracovateľskej technológie je determinovaný predovšetkým požiadavkami na geometriu výrobku (1D, 2D, 3D, aspektívny pomer) a produktivitu. Ako je zrejmé z obrázku 5.22., z hľadiska týchto kritérií je najefektívnejšie vstrekovanie.

V tabuľke 5.11. je uvedený prehľad označovania najčastejšie používaných výrobných technológií pre vláknité kompozity.

Tab. 5.11. Medzinárodné označenia výrobných technológií vláknitých polymérnych kompozitov:

Označenie	Anglický názov	Charakterizácia výrobnéj technológie
Prepreg	preimpregnated fibres	polotovary, pozostávajúce z jednosmerne orientovaných kontinuálnych vlákien, alebo tkanín predimpregnovaných nevytvrdenými reaktoplastami, medzi výhody patrí vysoký obsah vlákien (60 - 90 %), nevýhodou je obmedzená skladovateľnosť, najčastejšie sa používajú pri lisovaní
BMC	bulk moulding compound	zmes reaktoplastických matric a krátkych vlákien používaná pri lisovaní za studena
SMC	sheet moulding compound	plošné materiály používané pri lisovaní pri zvýšených teplotách obsahujú vlákna, disperzné plnivé, polyesterové živice, styren, iniciátor, stužujúce prísady
LPMC	low pressure moulding compound	zmes pre nízkotlakové lisovanie
IM	injection moulding	vstrekovanie zmesi termoplastickej matrice a krátkych vlákien (<10 mm) na vstrekovacom zariadení
RTM	resin transfer moulding	beztlaková impregnácia vlákien reaktoplastickou matricou v uzavretej dvojdielnej forme
RRIM	reinforced reaction injection moulding	súčasné vstrekovanie zmesi reaktoplastov a krátkych vlákien do uzavretej formy
SRIM	structural reaction injection moulding	vstrekovanie reaktoplastickej matrice do formy obsahujúcej orientované vlákna, alebo tkaniny

Pri výbere spracovateľskej technológie je potrebné dôsledne zvážiť všetky faktory, ktoré ovplyvňujú výsledné vlastnosti kompozitov. Technológie, pri ktorých sa používajú jednosmerne orientované vlákna (navíjanie, ťahanie) umožňujú pripraviť kompozity s vysokým obsahom vlákien. Ich nedostatkom je však vysoká anizotropia vlastností.

Tab. 5.12. Vplyv výrobnéj technológie a formy vlákien na maximálny obsah vlákien v kompozite [2].

Usporiadanie a forma vlákien	Výrobná technológia	Faktor orientácie vlákien	Maximálny obsah vlákien
1D roving	Navíjanie, ťahanie	1,00	0,80
2D roving	Infiltrácia	1,00	0,65
Neorientovaný roving	RTM	0,31	0,60
2D rohož	RTM	0,30	0,55
2D tkané textílie	RTM	0,27	0,50
Pravouhlé 3D tkaniny	RTM	0,30	0,40
Neorientovaný 2D roving	SMC, RTM	0,30	0,30
3D krátke sekané vlákna	BMC, vstrekovanie	0,12	0,20

Porovnanie výrobných technológií z pohľadu výsledných aplikačných vlastností je uvedené v tabuľke 5.12. Najlepšie vlastnosti (najvyšší obsah vlákien), ale aj najvýraznejšiu anizotropiu vlastností (najvyšší orientačný faktor) majú kompozity pripravené navíjaním

a vyťahovaním. Technológie, pri ktorých sa používajú plošne alebo priestorovo orientované tkaniny vykazujú nižší stupeň anizotropie vlastností, majú však aj nižší obsah vlákien, a teda aj nižšie mechanické vlastnosti.

5.3. Polymérne kompozity s časticovými plnivami

Polymérne kompozitné materiály na báze časticových plnív (angl. particles = častice) sa začali používať v 70-tych rokoch minulého storočia. V tom čase bol ich vývoj iniciovaný predovšetkým ekonomickými dôvodmi a bezprostredne súvisel s ropnou krízou. Náhradou časti „drahého“ polyméru „lacnými“ prírodnými anorganickými plnivami sa preto nesledovali možnosti zlepšenia aplikačných vlastností, ako to bolo v prípade vláknitých kompozitov, ale predovšetkým možnosti zníženia ceny a spotreby polymérov. Dosiahnutý ekonomický efekt (zníženie ceny) bol však sprevádzaný zhoršením aplikačných a spracovateľských vlastností časticových kompozitov (angl. particulate composites) v porovnaní s pôvodnou polymérnou maticou.

Časticové polymérne kompozity sa v minulosti označovali ako „plnené“ polyméry, (angl. filled polymers). Tento termín sa postupne prestal používať, pretože je nevyhovujúci nielen z hľadiska definície kompozitných materiálov, ale aj z hľadiska funkcie a úlohy, ktorú disperzné plnivá v kompozitoch zohrávajú.

Spotreba a význam časticových anorganických plnív neustále stúpa. Motivujúcim faktorom však už nie je zníženie ceny, ale príprava nových materiálov s požadovanými vlastnosťami. Negatívny vplyv disperzných plnív na mechanické a tokové vlastnosti sa postupne odstraňuje prostredníctvom fyzikálnej a chemickej modifikácie. Aj napriek podstatne vyššej cene sa preto zvyšuje predovšetkým spotreba modifikovaných plnív. Ich aplikáciou je možné zlepšiť vlastnosti kompozitov na báze komoditných plastov (PA, PP, PE) až na hodnoty blízke vlastnostiam konštrukčných plastov.

Vo funkcii polymérnych matic pre disperzné kompozity sa používajú takmer výhradne termoplastické polyméry, predovšetkým polypropylén, polyamid, polyetylén a polyvinylchlorid.

5.3.1. Plnivá

Vo funkcii časticových plnív sa používajú celá škála prírodných a syntetických, anorganických a organických materiálov.

Disperzné plnivá majú rozdielne chemické zloženie, tvar, hustotu, farbu, tvrdosť, merný povrch a mnohé iné fyzikálne charakteristiky.

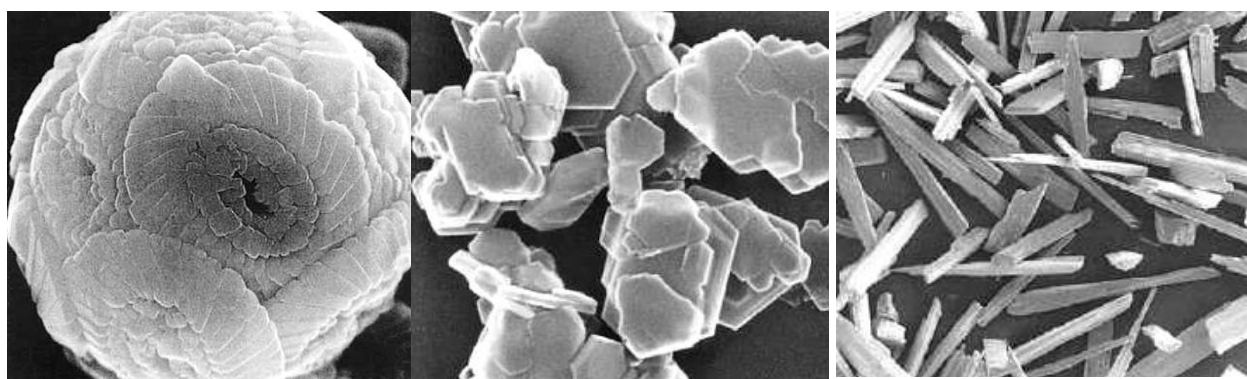
Chemické zloženie časticových plnív

Vo funkcii anorganických plnív sa používajú uhličitany, sírany, oxidy, hydroxidy a iné zlúčeniny (tabuľka 5.13).

Z hľadiska **tvaru** (obr. 5.23.) sa časticové plnivá rozdeľujú na **pravidelné** (izotrópne) a **nepravidelné** (anizotrópne). Z pravidelných sú najznámejšie **sférické** (napr. uhličitan vápenatý, dolomit). Anizotrópny tvar častíc majú **doštičkovité** (mastenec, sľuda, kaolín, hydroxid horečnatý) a **vláknité** (wollastonit) prírodné anorganické plnivá.

Tab. 5.13. Fyzikálne a chemické charakteristiky časticových anorganických plnív používaných na prípravu polymérnych kompozitov[15].

Plnivo	Tvar	Hustota (g.cm ⁻³)	Chemické zloženie	Farba	Aspektívny pomer
Vápenec	sférický	2,7	CaCO ₃	biela	1
Dolomit	sférický	2,85	CaCO ₃ .MgCO ₃	biela	1
Mastenec	doštičkovitý	2,7	Mg(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	sivo-biela	< 5
Sľuda	doštičkovitý	2,76-2,88	KM(AlSi ₂ O ₁₀)(OH) ₂	bielo-hnedá	< 60
Wollastonit	vláknitý	2,9	CaSiO ₂	biela	< 20
Kaolín	doštičkovitý	2,6	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O	bielo-hnedá	< 5
Baryt	doštičkovitý	4,5	BaSO ₃	biela	< 5
Sadze	sférický	1,7-1,9	C(83-99%)	čierna	1
ATH	rôzne	2,4	Al(OH) ₃	biela	
Silika	sférický	2,0	SiO ₂	biela	1



a) Vápenec

b) Mastenec

c) Wollastonit

Obr. 5.23. Príklady sférických (a), doštičkovitých (b) a vláknitých (c) typov časticových plnív[15].

Hustota

Hustota prírodných organických plnív je blízka hustote polymérnych matric, a preto sa hustota kompozitov len málo líši od hustoty pôvodnej polymérnej matrice. V prípade anorganických plnív, hustota ktorých je v porovnaní s hustotou polymérnych matric viac ako dvojnásobne vyššia, je nevyhnutné uvádzať nielen celkovú hustotu kompozitov, ale aj zloženie kompozitov v objemových, resp. hmotnostných percentách.

Hustota kompozitov ρ_k sa vypočíta podľa vzťahu (5.2):

$$\rho_k = \rho_f v_f + \rho_m (1 - v_f) \quad (5.2)$$

kde ρ_f je hustota plniva (angl. filler) and ρ_m je hustota polymérnej matrice.

Prírodný uhličitan vápenatý bol použitý na prípravu PVC kompozitov už v 60 rokoch XX. storočia. Spotreba CaCO₃ predstavuje v súčasnosti takmer 80 % svetovej spotreby disperzných anorganických plnív, z toho väčšinu (cca 70 %) tvorí prírodný CaCO₃. Väčšina (cca 80 %) sa používa na prípravu kompozitov na báze PVC. Zostávajúcich 20 % CaCO₃ sa používa na prípravu PE, PP, PA a ABS kompozitov.

Spomedzi organických časticových plnív sú najrozšírenejšie drevné častice. V závislosti od požadovanej veľkosti a tvaru častíc sa drevné častice používajú vo forme múčky, pilín, hoblín, rozvláknených štiepok a iných.

5.3.2. Vlastnosti časticových kompozitov

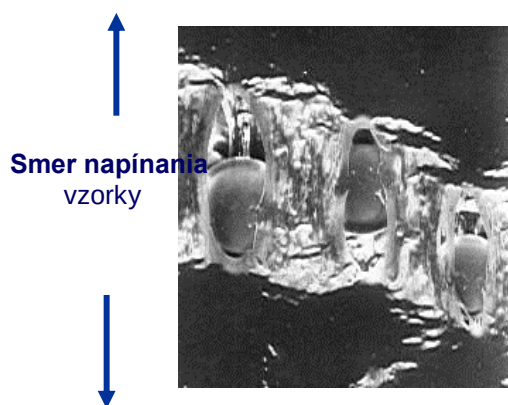
Vlastnosti časticových polymérnych kompozitov sú podmienené mnohými faktormi ako z hľadiska plniva tak i polymérnej matrice. Medzi najvýznamnejšie patria:

Faktory ovplyvňujúce vlastnosti časticových kompozitov:

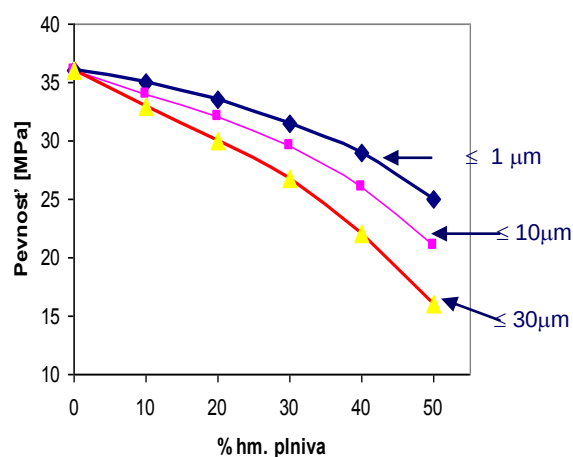
1. Fyzikálne a chemické charakteristiky plniva (veľkosť a distribúcia veľkosti častíc, tvar častíc, chemické zloženie, obsah prímiesí, modifikácia plniva, spôsob prípravy plniva) a matrice (chemické zloženie, nadmolekulárna štruktúra, tokové vlastnosti).
2. Obsah plniva v kompozite, spôsob prípravy.
3. Interakcie na medzifázovom rozhraní plnivo/plnivo (aglomerácia, deštrukcia plniva).
4. Interakcie na medzifázovom rozhraní polymér/plnivo.

Všeobecne možno vyjadriť vplyv plnív na mechanické vlastnosti takto:

- Pridaním anorganických plnív sa dosiahne významné zvýšenie tuhosti (modulu pružnosti) pri súčasnom poklese ťažnosti.
- V prípade použitia plnív s **anizotropným** (doštičkovitý, vlákňitý) tvarom plniva je možné dosiahnuť **zlepšenie pevnosti**, ktoré závisí od aspektívneho pomeru, obsahu plniva a jeho orientácie (obr. 5.24).
- Pri použití plnív s **izotropným** (sférickým) tvarom častíc (CaCO_3 , sklené guľôčky) so stúpajúcim obsahom plniva **klesá pevnosť**, intenzita poklesu závisí od veľkosti častíc, najmenší pokles je pri optimálnej veľkosti častíc plniva (1-10 μm). Pri namáhaní kompozitu sférické plnivá pôsobia v polymérnej matrici ako koncentratory napätia a iniciujú deštrukciu kompozitu (obr. 5.25).



Obr. 5.24. Deštrukcia kompozitov so sférickými časticami [16].



Obr. 5.25. Vplyv veľkosti častíc plniva na pevnosť PP kompozitov [16].

Keďže plnivá majú spravidla vyššiu tvrdosť ako polyméry, so zvyšujúcim sa obsahom plniva sa zvyšuje aj celková tvrdosť kompozitov. Súčasne sa zlepšuje aj tepelná vodivosť,

odolnosť voči horeniu, rozmerová stabilita, absorpcia UV žiarenia a röntgenového žiarenia a mnohé ďalšie vlastnosti.

Vplyv tvaru častíc plniva

Stužujúci účinok plniva je zrejmý v prípade vláknitých (wolastonit) a doštičkovitých (sľuda) plnív, zatiaľ čo sférické plnivo (uhličitan vápenatý) iniciujú pokles pevnosti (tabuľka 5.14).

Pokles mechanických vlastností je kritický najmä pre také typy kompozitov, pri ktorých je vysoký obsah plniva nevyhnutnou podmienkou na dosiahnutie požadovaných vlastností. Napríklad na prípravu nehorľavých kompozitov je potrebných až 60 % hm. hydroxidu horečnatého, resp. hlinitého. Optimalizácia vlastností kompozitných materiálov preto musí obsiahnuť všetky aspekty počínajúc fyzikálno-mechanickými vlastnosťami, cez štruktúru kompozitov až po interakcie na medzifázovom rozhraní. Zatiaľ čo interakcie plnivo/plnivo je možné pomerne úspešne regulovať optimalizáciou veľkosti častíc a obsahom plniva v polymérnej matrici, optimalizácia interakcií polymér/plnivo je podstatne náročnejšia. Vplyv veľkosti častíc plniva je so zvyšujúcim sa obsahom plniva výraznejší.

Tab. 5.14. Vplyv disperzných plnív na vlastnosti PA 6,6 kompozitov.

Obsah plnív v kompozitoch = 40 % hm. [15].

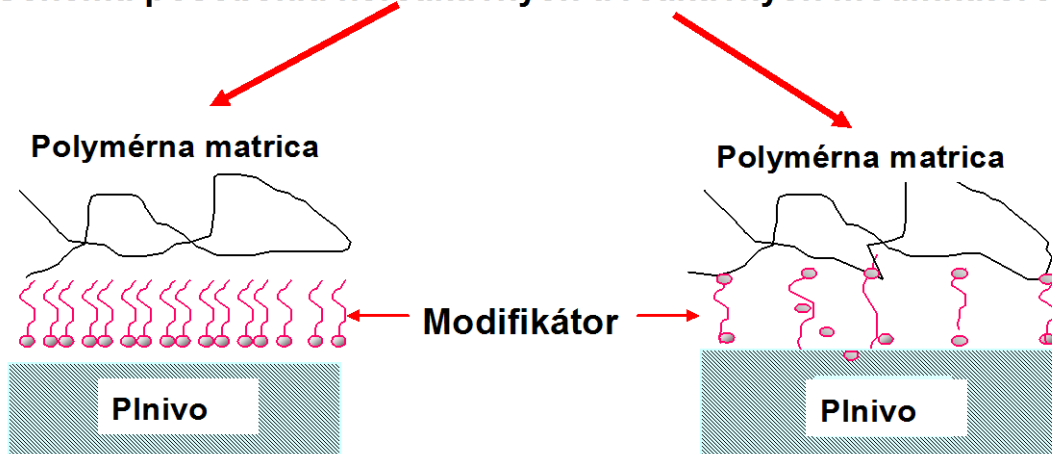
Vlastnosť	Pôvodný PA	CaCO ₃	Mastenec	Sľuda	Sklené guľôčky	Wollastonit
Hustota (g.cm ⁻³)	1.14	1.48	1.49	1.50	1.46	1.51
Pevnosť (MPa)	81.4	72.2	61.8	105.2	67.4	72.2
Predĺženie (%)	5,0	2.9	2	2.7	3.2	3.0
Modul pružnosti (GPa)	2.83	4.55	6.38	10.62	4.24	5.45
Ráz. húževnatosť (J.m ⁻²)	2.67	26.7	26.7	32	21.3	32
Tepelná odolnosť (°C)	77	199	229	238	210	221
Rozmerová stabilita (mm.mm ⁻¹)	0.018	0.012	0.008	0.003	0.011	0.009

5.3.3. Fyzikálna a chemická modifikácia disperzných kompozitných materiálov

Výrazné zlepšenie vlastností časticových kompozitov je možné dosiahnuť modifikáciou plniva a matrice. V súčasnosti je komerčne dostupná celá škála modifikátorov počínajúc od najlacnejších vyšších mastných kyselín, ich esterov a solí a končiac širokým výberom organických väzbových prostriedkov, predovšetkým silánov a titanátov. Výber vhodných typov modifikátorov je podmienený mnohými faktormi. Z hľadiska plniva je to predovšetkým veľkosť a tvar častíc, špecifický povrch, chemické zloženie, kryštalická štruktúra a obsah prímies. Z hľadiska polyméru je primárne chemické zloženie, molekulová hmotnosť (viskozita) a prítomnosť reaktívnych skupín schopných reagovať s povrchom plniva.

V závislosti od charakteru pôsobenia sa modifikátory rozdeľujú na nereaktívne a reaktívne. Zatiaľ čo úlohou nereaktívnych modifikátorov je zlepšiť predovšetkým tokové vlastnosti a dispergáciu plniva v polymérnej matrici, prostredníctvom reaktívnych modifikátorov sa dosiahne zlepšenie mechanických vlastností kompozitov (obr. 5.26.).

Schéma pôsobenia nereaktívnych a reaktívnych modifikátorov



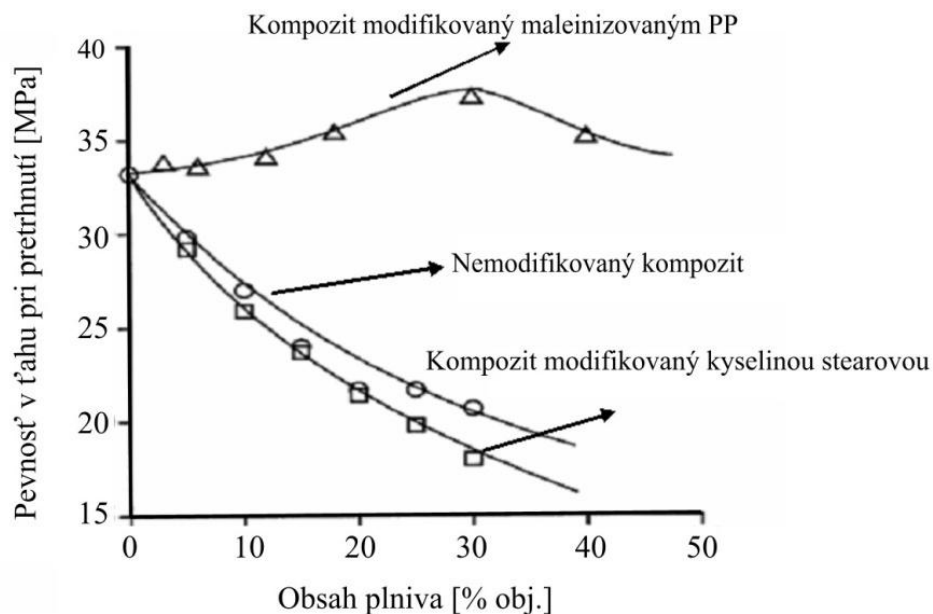
Obr. 5.26. Reaktívne a nereaktívne modifikátory [16].

Okrem požiadaviek na výsledné vlastnosti je výber modifikátora závislý od obsahu plniva v kompozite. Aplikácia nereaktívnych modifikátorov je nevyhnutná v kompozitoch s extrémne vysokou viskozitou, t. j. kompozitoch s vysokým obsahom plniva, pri ktorých sú interakcie plnivo/plnivo veľmi silné.

Nereaktívne modifikátory nereagujú s povrchom plniva ani s maticou, ich úlohou je znížiť adsorpciu vlhkosti a zabrániť aglomerácii počas uskladňovania a výroby kompozitov. Použitím nereaktívnych modifikátorov sa zabráni vzájomným interakciám medzi plnivami, čím sa okrem zníženia viskozity dosiahne lepšia dispergácia plniva v matici a zabráni sa jeho aglomerácii. Napríklad v prípade kompozitov, kde je vysoký obsah plniva nevyhnutný na dosiahnutie požadovaných vlastností, by sa bez modifikácie podstatne zhoršili (až o 50 %) nielen mechanické vlastnosti, ale aj tokové (viskozita až o 1-2 poriadky) vlastnosti.

Účinnosť nereaktívnych modifikátorov, označovaných aj ako lubrikanty, resp. klzné činidlá, závisí od ich obsahu v kompozite. Maximálne zníženie viskozity sa dosiahne v prípade, kedy modifikátor vytvára na povrchu plniva monomolekulovú vrstvu. Ďalšie zvýšenie obsahu modifikátora už nevedie k zlepšeniu tokových vlastností. Modifikátor sa dostáva do objemu polymérnej matrice a spôsobuje zhoršenie mechanických vlastností a tepelnej stability polymérnej matrice (obr. 5.27.). Prírodné aj syntetické komerčné plnivá (zrážaný uhličitan vápenatý, hydroxid horečnatý, hydroxid hlinitý) sa modifikujú priamo vo výrobe.

Ako už z názvu vyplýva, reaktívne modifikátory reagujú prostredníctvom vytvorenia chemickej väzby s povrchom plniva a tiež s polymérnou maticou. Premostenie prostredníctvom modifikácie maleinizovaným PP (obr. 5.27.) sa prejaví na zlepšení mechanických vlastností v širokom koncentračnom rozsahu plniva nielen v porovnaní s nemodifikovanými kompozitmi, ale aj s pôvodnou polymérnou maticou. Pevnosť väzby medzi polymérom a plnivom môže byť vyššia ako pevnosť samotnej polymérnej matrice. V tomto prípade dochádza k rozrušeniu kompozitov v objeme polymérnej matrice (obr. 5.28. b), častice nepôsobia ako koncentrátoři napätia a neinicujú deštrukciu kompozitu pri namáhaní tak ako je to v prípade nemodifikovaných kompozitov (obr. 5. 34. a).

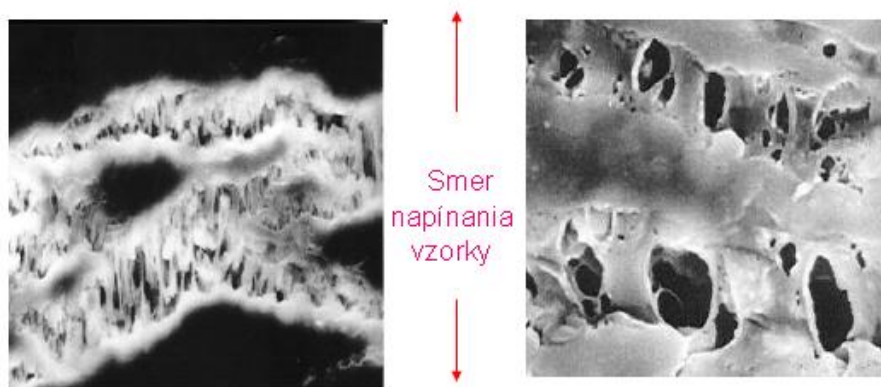


Obr. 5.27. Vplyv typu modifikátora na vlastnosti PP kompozitov[14].

Vo funkcii reaktívnych modifikátorov sa používajú dva typy materiálov:

- Nízkomolekulové modifikátory, označované ako väzbové (spojovacie) prostriedky (angl. coupling agents)
- Vysokomolekulové modifikátory, ktoré obsahujú funkčné skupiny schopné reagovať s polymérnou maticou a povrchom plniva (tzv. funkcionalizované polyméry, napr. kopolyméry polyolefínov s maleínanhydridom, kyselinou akrylovou).

Účinnosť modifikácie závisí nielen od výberu modifikátora, ale aj technologického postupu modifikácie pred a počas prípravy kompozitov (tabuľka 5.15).



a) nemodifikovaný kompozit

b) modifikovaný kompozit

Obr. 5.28. Vplyv chemickej modifikácie na charakter rozrušenia kompozitov PP/hydroxid horečnatý [16].

Tab. 5.15. Porovnanie technologického postupu modifikácie plniva pred a počas prípravy kompozitov

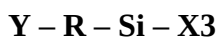
Modifikácia plniva pred prípravou kompozitov	Modifikácia počas prípravy kompozitov
Vyžaduje dodatočný, často drahý technologický postup.	Je spravidla finančne menej náročná.
Ľahké odstránenie prchavých produktov.	Odstránenie prchavých produktov môže byť problematické.
Zlepšuje manipuláciu s plnivom, znižuje absorpciu vlhkosti.	Neovplyvňuje manipuláciu s plnivom, ani nezabraňuje absorpcii vlhkosti.
Zabezpečuje reakciu modifikovanej časti povrchu plniva s polymérom, avšak nie povrchu plniva, ktorý sa vytvoril pri príprave kompozitu (napr. v dôsledku rozpadu agregátov, alebo primárnych častíc).	Povrchovú reakciu plniva s modifikátorom je možné iba obťažne regulovať, umožňuje však modifikovať pôvodný aj nový povrch plniva vytvorený počas prípravy kompozitov.
Zabraňuje nežiaducej reakcii povrchu plniva s inými povrchovo aktívnymi látkami.	Účinnosť modifikácie môže byť znížená v dôsledku reakcie plniva s inými aditívami.
Je možné obmedzenie reakcie modifikátora s polymérom.	Väčšie možnosti reakcie modifikátora s polymérom.
Obmedzený výber modifikátorov.	Neobmedzený výber modifikátorov.

Organické spojovacie prostriedky

Organické spojovacie prostriedky sú bifunkčné zlúčeniny, ktoré obsahujú dve reaktívne skupiny. Jedna časť molekuly, všeobecne označovaná ako **X**, je viazaná na povrch plniva prostredníctvom chemickej väzby. Druhá časť molekuly **Y** reaguje s polymérnou maticou. Medzi najbežnejšie spojovacie prostriedky patria deriváty na báze zlúčením kremíka, tzv. organokremičité spojovacie prostriedky (organické silány) a titánu (organické titanáty).

Organické silány

Organické silány majú všeobecný vzorec



kde skupina **X** je **hydrolyzovateľná skupina** (metoxy, etoxy, acetoxi), ktorej úlohou je zabezpečenie reakcie s povrchom plniva.

Y skupina reaguje s polymérom, a preto jej výber závisí od typu použitej polymérnej matrice.

Reakcie silánov s povrchom plniva a polymérnou maticou je možné rozdeliť do troch základných štádií:

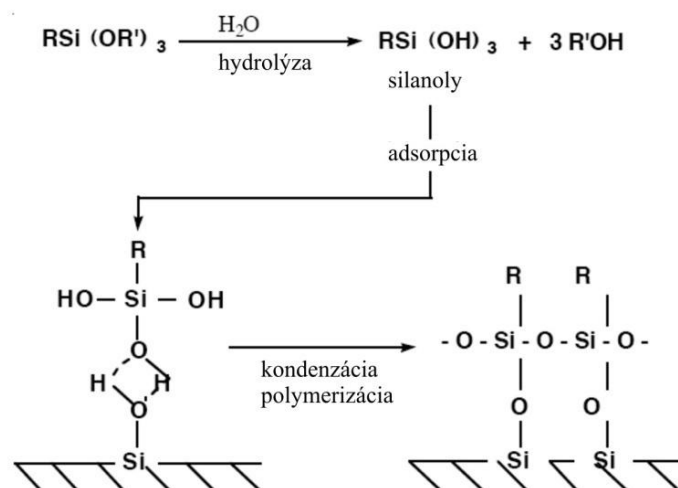
- Hydrolýza silánov na silanoly
- Vytvorenie vodíkových väzieb medzi hydroxylovými skupinami silanolu a povrchom plniva
- Reakcia organofunčných skupín s polymérnou maticou

Príklady najčastejšie používaných silánov pre rôzne typy polymérnych matric sú v tab. 5.16.

Tab. 5.16. Silány pre rôzne typy matric

Y skupina silánu	Polymér
Vinylové	polyolefíny, polyestery, SBR, EPDM, silikónové kačuky
Metakrylové	polyolefíny, akrylové polyméry, polyestery
Amino	väčšina polymérov
Epoxidové	väčšina polymérov

Schéma reakcie silánov s povrchom plniva je na obr. 5.29.



Obr. 5.29. Schéma reakcie silánov s povrchom plniva a polymérnou maticou [15].

5.3.4. Výroba a spracovanie časticových kompozitov

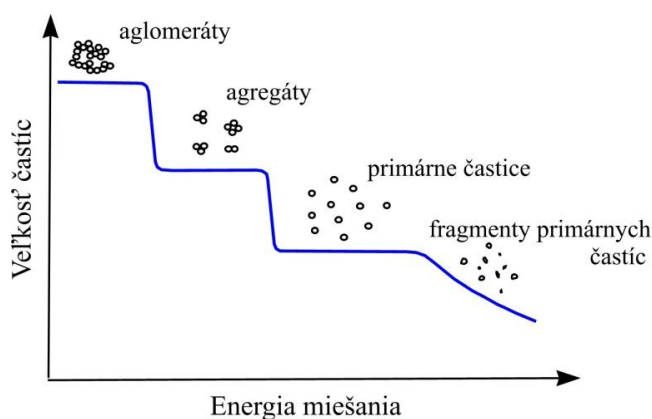
Polymérne kompozity s časticovými plnivami sa najčastejšie pripravujú miešaním na dvojzávitkových vytlačacích zariadeniach. Komerčne sú bežne dostupné vo forme granulátov obsahujúcich 20, 30 a 40 %hm. plniva.

Pri výbere konštrukcie zariadenia je potrebné zabezpečiť, aby počas miešania dochádzalo k rozbitiu aglomerátov, t.j. aby sa dosiahla maximálna dispergácia plniva v objeme polymérnej matrici. Samotný proces dispergácie plniva je obmedzený možnosťami prenosu šmykových napätí na jednotlivé častice. So zmeňujúcou sa veľkosťou častíc plniva (aglomeráty > agregáty > primárne častice > fragmenty primárnych častíc) je potrebné zvýšiť silu potrebnú na vzájomné oddelenie aglomerátov, resp. jednotlivých individuálnych častíc (obr. 5.30.).

Matematicky je možné energiu miešania $F_{\max}$, potrebnú na oddelenie dvoch častíc s polomerom r_1 a r_2 v prostredí s viskozitou η pri danej šmykovej rýchlosti γ vyjadriť vzťahom:

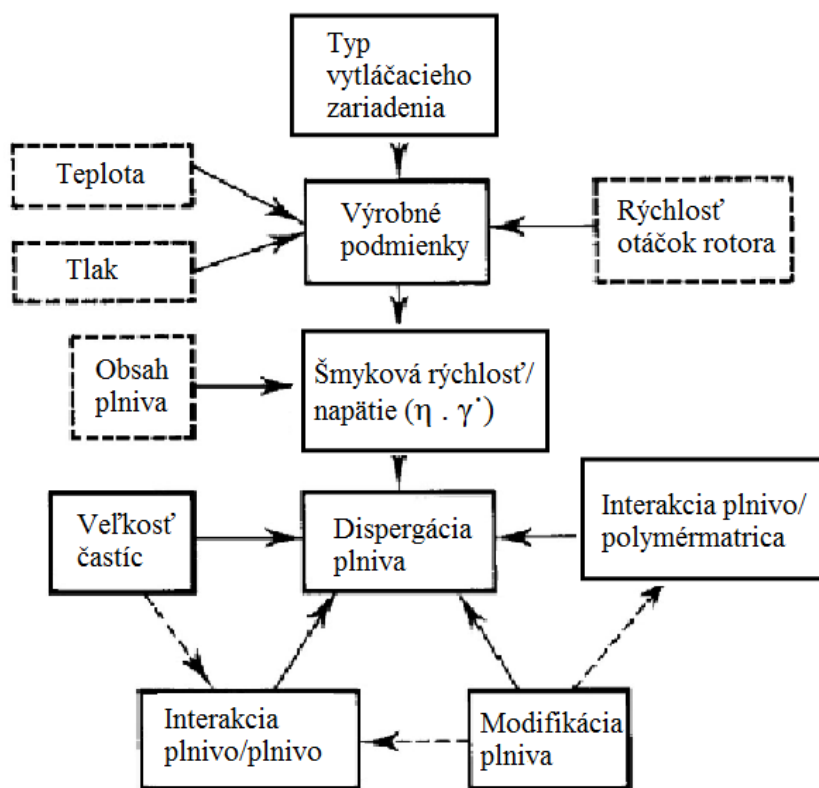
$$F_{\max} = 3\pi\eta\gamma(r_1r_2)(r_1 + r_2)L \quad (5.3)$$

kde L = vzdialenosť medzi časticami.



br. 5.30. Vplyv veľkosti častíc plniva na energiu miešania a príklad aglomerátov plniva (bentonit) v polymérnej matrici (PP) [15].

Okrem optimalizácie technologických podmienok miešania je možné dispergáciu plniva zlepšiť modifikáciou povrchu plniva. Modifikáciou plniva sa znížia nielen interakcie plnivo-plnivo, ale súčasne sa zníži povrchová energia plniva.



Obr. 5.31. Faktory ovplyvňujúce dispergáciu plniva v polymérnej matrici [17].

V dôsledku zníženia povrchovej energie sa zvýši zmáčateľnosť plniva polymérnou matricou, t.j. zvýšia sa aj interakcie na medzifázovom rozhraní plnivo/modifikátor a modifikátor/matrica. Zlepšenie dispergácie plniva sa následne prejaví na znížení viskozity kompozitov. Komplexný vplyv všetkých faktorov podieľajúcich sa na dispergácii plniva v polymérnej matrici je zrejmý z obrázka 5.31.

Aplikácie kompozitov s časticovými plnivami

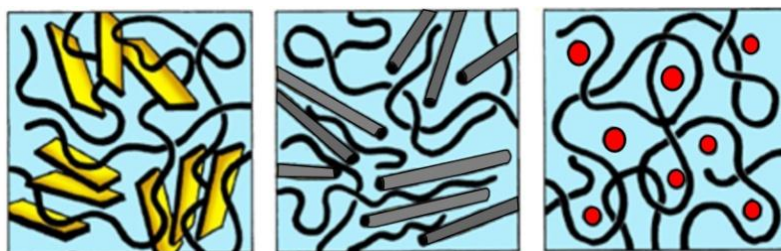
Kompozity s časticovými plnivami majú široké uplatnenie v spotrebnom priemysle všade tam, kde je možné využiť ich zlepšené mechanické vlastnosti (v prípade anizometrických plnív), zlepšenú rozmerovú stabilitu, zníženú horľavosť, zvýšenú tepelnú odolnosť, zlepšenú odolnosť voči chemikáliám a iné vlastnosti. Ich nespornou prednosťou je nízka cena. Vyššia hustota v porovnaní s pôvodnou polymérnou matricou obmedzuje ich použitie v automobilovom priemysle, zatiaľ čo v spotrebnom priemysle je ich použitie bežné.

5.4. Polymérne nanokompozity

Polymérne nanokompozity patria v súčasnosti medzi výrazne sa rozvíjajúce materiály. Významné pokroky v tejto oblasti dokumentuje nielen značný vzostup finančných prostriedkov venovaných na výskum nanokompozitov, ale aj takmer exponenciálny nárast

počtu vedeckých publikácií a patentov, ktorý bol v ostatných rokoch zaznamenaný. Výsledkom tohto „nanoboomu“ sú nové nanoštrukturované materiály, stavebnými jednotkami ktorých sú nanočastice s definovanou štruktúrou a vlastnosťami. Dnes sú už známe nielen polymérne nanokompozity, ale aj kovové a keramické nanokompozity. Zatiaľ čo polymérne nanokompozity sa postupne začínajú využívať v priemyselnej praxi, kovové a keramické nanokompozity boli doposiaľ pripravené iba v laboratórnych podmienkach.

Prvé polymérne nanokompozity boli v laboratórnych podmienkach pripravené už koncom sedemdesiatych rokov. Skutočná história polymérnych nanokompozitov sa však začala písať až v koncom deväťdesiatych rokov, keď firma Toyota zaviedla prvé aplikácie nanokompozitov na báze polyamidu-6 (PA6) a montmorillonitu vo svojich automobiloch.



a) vrstevnaté

b) vláknité

c) časticové

Obr. 5.32. Rozdelenie polymérnych nanokompozitov [19].

Podľa všeobecne prijatej definície sa ako polymérne nanokompozity označujú materiály polymér a obsahujúce plnivo, ktorého aspoň jeden rozmer je menší ako 100 nanometrov. Označenie „nanokompozity“ je odvodené od gréckeho slova „nano“ = trpaslík, veľmi malý). Z hľadiska štruktúry sa polymérne nanokompozity rovnako ako mikrokompozity rozdeľujú na vrstevnaté, vláknité a časticové (obr. 5.32.).

5.4.1. Nanoplňivá

Vo funkcii plnív pre polymérne nanokompozity sa používa celý rad prírodných a syntetických materiálov. Z hľadiska tvaru sa nanoplňivá delia na:

- **vrstevnaté** – **prírodné** minerály (montmorillonit, mastenec, hektorit, vermikulit, kaolinit, magadit).
- **vláknité** – **syntetické** (uhlíkové nanorúrky), **prírodné** (halloyzit)
- **sférické** – nanoštruktúrne kovy (Ag, Al, Ca, Fe, Li, Mg, Ga, Sr) a oxidy kovov (Al_2O_3 , TiO_2).

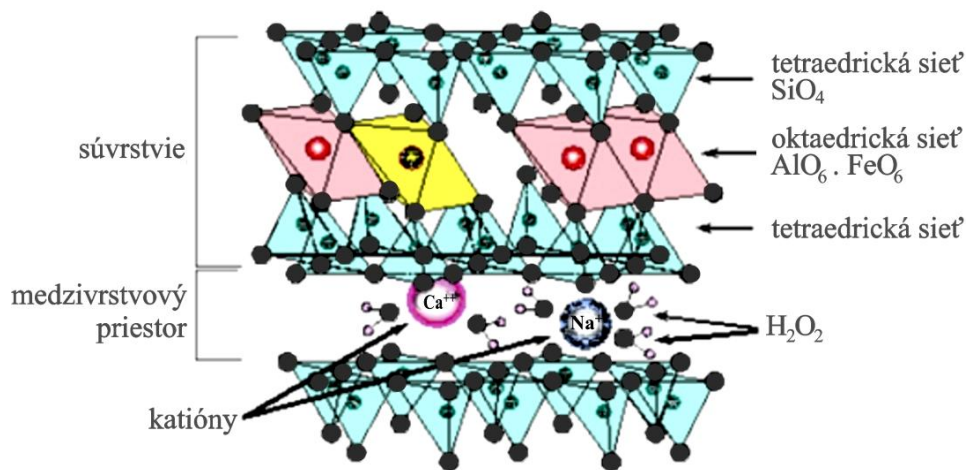
Analógia medzi tvarom častíc mikro a nanoplŕnív je však iba zdanlivá. Okrem rozmerov sa mikro a nanokompozity líšia v mnohých ďalších parametroch (tabuľka. 5.17.).

Tab. 5.17. Porovnanie základných charakteristík mikro a nanoplŕnív

Vlastnosti	Nanoplŕnivá	Mikroplŕnivá
Merný povrch (m^2/g)	500 -700	5 - 30
Štíhlostný pomer (L/d)	500- 1000	1-15
Obsah plniva v kompozite (% hm)	< 5	30 - 50
Vzhľad kompozitov	transparentné	nepriehľadné

5.4.1.1. Vrstevnaté silikáty

Vrstevnaté minerály sa vyskytujú v podobe extrémne jemných kryštálov. Ich základnú štruktúru jednotku tvoria súvrstvia (dvojsieťové, trojsieťové). Z hľadiska priemyselného využitia je zo skupiny vrstevnatých silikátov najvýznamnejší montmorillonit (obr. 5.33.).



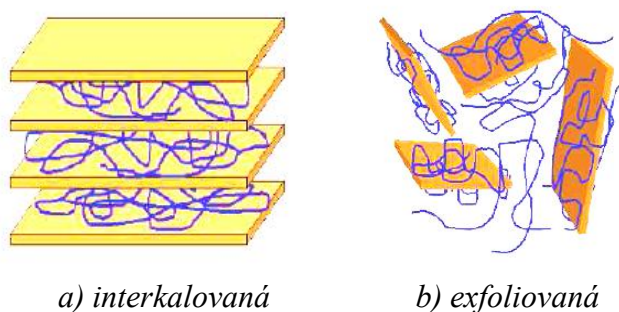
Obr. 5.33. Schéma štruktúry montmorillonitu [20].

Štruktúra montmorillonitu je tvorená z dvoch súvislých sietí tetraédrov s centrálnymi kremíkovými atómami, medzi ktorými je uložená jedna oktaedrická sieť s centrálnymi atómami hliníka.

Mimoriadny záujem o montmorillonit vyplýva zo skutočnosti, že má, rovnako ako iné typy vrstevnatých silikátov, schopnosť expandovať a prijímať do svojej štruktúry veľké organické molekuly prostredníctvom iónovýmienných reakcií. Okrem zvýšenia veľkosti medzirovinných priestorov (z pôvodných cca 1,6 nm na 2,5 – 4,0 nm) sa zmení charakter povrchu plniva z hydrofilného na hydrofóbny (organofilný). Vo funkcii modifikátorov sa používajú terciárne a kvartérne alkylamíny s vysokým počtom uhlíkov (≥ 16), ale aj aminokyseliny, imidazoly, organické silány a ďalšie zlúčeniny. Keďže počas kationovo výmenných reakcií dochádza k interkalácii (angl. intercalate = vsúvanie, vloženie) alkylamínov do medzirovinných priestorov vrstevnatých silikátov, expandovaná štruktúra minerálov sa označuje ako **interkalovaná a plnivá organofilné** (angl. organoclay).

Interkalované nanokompozity sú nanokompozity obsahujúce plnivo, vzdialenosť medzi jednotlivými súvrstviami ktorého je 2- až 3-násobne vyššia v porovnaní s pôvodnou štruktúrou minerálov, avšak jednotlivé súvrstvia nie sú vzájomne oddelené (obr. 5.34. a).

Exfoliované nanokompozity majú jednotlivé individuálne vrstvy vzájomne oddelené.



a) interkalovaná

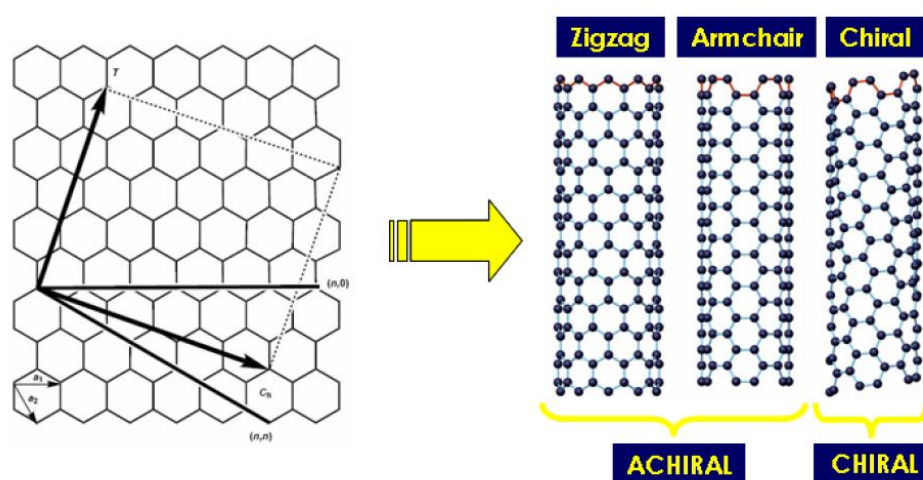
b) exfoliovaná

Obr. 5.34. Štruktúra vrstevnatých silikátov

Príprava interkalovanej štruktúry je v procese prípravy polymérnych nanokompozitov potrebná, ale na dosiahnutie výrazného zlepšenia vlastností nepostačujúca. Najdôležitejším krokom je dosiahnutie úplného oddelenia (angl. exfoliate) individuálnych vrstiev a ich rovnomerná dispergácia v objeme polymérnej matrice. Ako exfoliované nanokompozity sa preto označujú polyméry, ktoré obsahujú exfoliované plnivo (obr. 5.34. b).

5.4.1.2. Uhlíkové nanorúrky

Uhlíkové nanorúrky (oznavačované ako CNT – Carbon NanoTubes) boli po prvýkrát pripravené v roku 1991 Japoncom Sumiom Iijimom. Steny nanorúrok sú vytvorené rolovaním šesťuholníkovej grafénovej vrstvy pozostávajúcej z atómov uhlíka. V závislosti od spôsobu zrolovania je možné pripraviť uhlíkové nanorúrky s tzv. chirálnou, zigzag a armchair štruktúrou (obr. 5.35.).



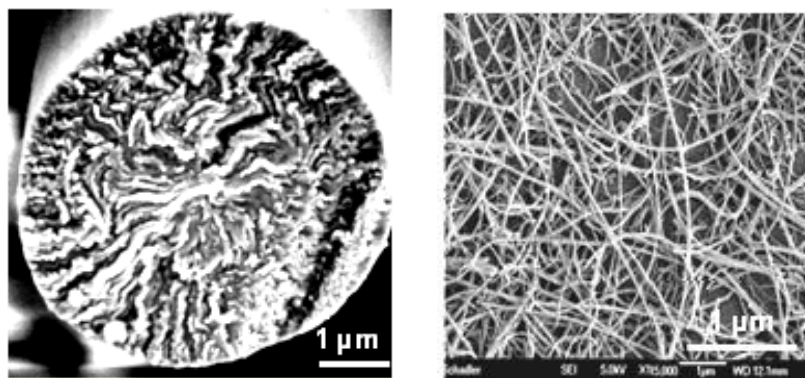
Obr. 5.35. Schéma štruktúry grafénových vrstiev a jednostenných uhlíkových nanorúrok [21].

V závislosti od spôsobu výroby môžu mať uhlíkové nanorúrky jednu, alebo viac stien. Jednostenné nanorúrky sú vytvorené z jednej zrolovanej grafénovej vrstvy, mnohostenné nanorúrky (MWNT) pozostávajú z početných sústredných súosových grafénových valcov navzájom zasunutých do seba.

Jednostenné uhlíkové nanorúrky (SWNT – single-walled nanotubes) majú rozdielnu nielen štruktúru, ale aj vlastnosti (tab. 5.18.) v porovnaní s viacstennými uhlíkovými nanorúrkami (MWNT – multi-walled nanotubes) (obr. 5.36.).

Tab. 5.18 Porovnanie vlastností uhlíkových vlákien a uhlíkových nanorúrok [20].

C vlákna/ vlastnosti	Modul pružnosti v ťahu (GPa)	Pevnosť v ťahu (GPa)	Predĺženie (%)	Hustota [g/cm ³]
Uhlíkové vlákna	270 - 390	2.1	1,5	2,1
Jednostenné uhlíkové nanorúrky (SWNT)	1000 - 4500	≤ 100	15-23	1,3-1,4
Viacstenné uhlíkové nanorúrky (MWNT)	800 - 900	≤ 150	-	1,3-1,4



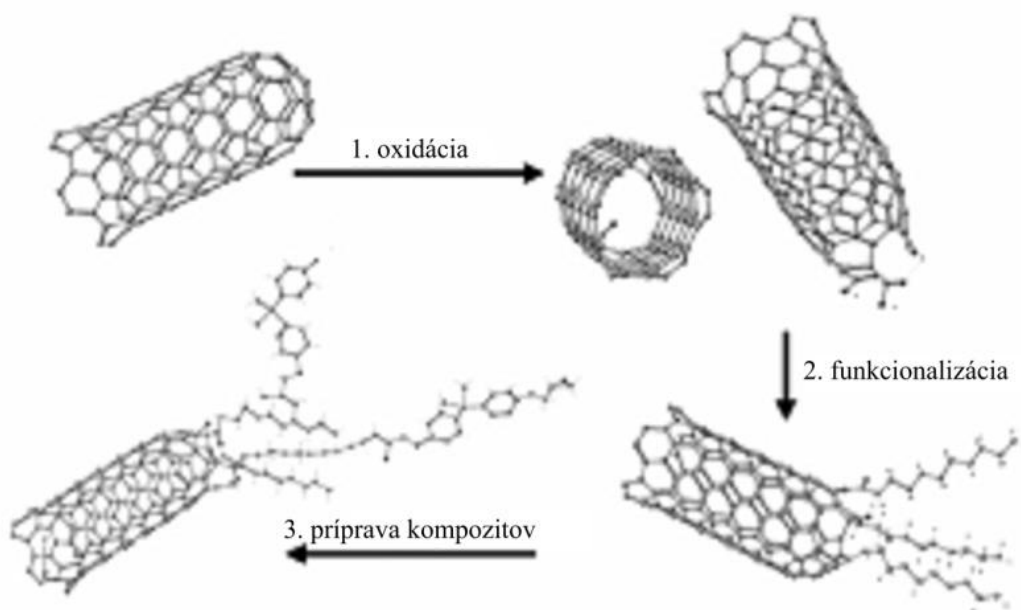
a) uhlikové vlákna

b) uhlikové nanorúrky

Obr. 5.36. Porovnanie priemerov uhlikových vlákien a nanorúrok [20].

Funkcionalizácia uhlikových nanorúrok

Najväčší technologický problém pri príprave polymérnych nanokompozitov predstavuje veľmi zlá zmáčateľnosť uhlikových nanorúrok polymérnou maticou. Funkcionalizácia uhlikových nanorúrok je preto v porovnaní s modifikáciou uhlikových vlákien podstatne komplikovanejšia a technologicky náročnejšia.



Obr. 5.37. Schéma funkcionalizácie uhlikových nanorúrok [20].

Modifikácia (funkcionalizácia) uhlikových nanorúrok sa uskutočňuje v disperznom prostredí prostredníctvom zlúčením obsahujúcich funkčné skupiny. Počas funkcionalizácie sa modifikátor adsorbuje na povrch uhlikových nanorúrok. V optimálnom prípade dôjde k chemickému naviazaniu modifikátora na povrch uhlikových nanorúrok prostredníctvom slabších Van der Waalsových väzieb, alebo silnejších kovalentných väzieb. Pretože uhlikové nanorúrky sú zakončené podstatne reaktívnejšími fullerénovými molekulami, k naviazaniu funkčných skupín dochádza prednostne na ich koncoch (obr. 5.37.).

5.4.2. Vlastnosti polymérnych nanokompozitov

Polymérne nanokompozity sa v porovnaní s pôvodnou polymérnou maticou vyznačujú celým komplexom výnimočných vlastností. Medzi najvýznamnejšie patria:

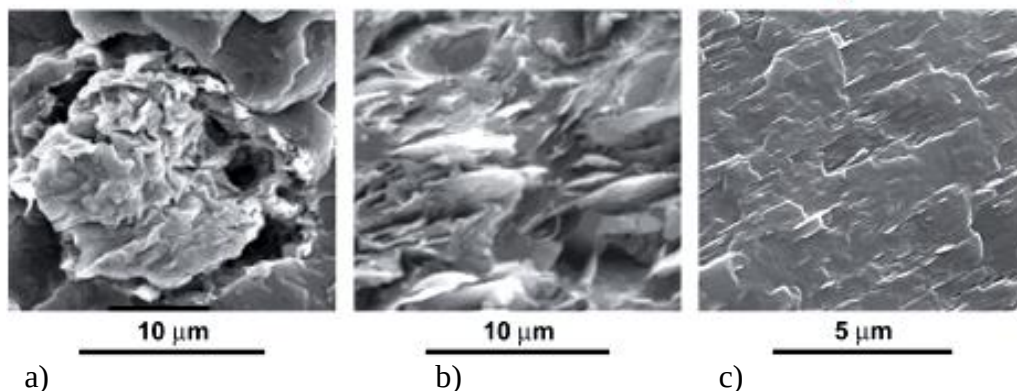
- veľmi dobré mechanické vlastnosti (najmä pevnosť, modul pružnosti, zvýšenie odolnosti voči studenému toku (angl. creepu))
- veľmi dobré bariérové vlastnosti (odolnosť voči priepustnosti plynov a vzdušnej vlhkosti)
- zvýšená tepelná odolnosť, zvýšená rozmerová stabilita
- elektrická vodivosť, nehorľavosť
- transparentnosť, zvýšená odolnosť voči poškriabaniu

Polymérne nanokompozity majú tiež zvýšenú odolnosť voči oderu a poškriabaniu, majú hladký povrch a sú transparentné. Ich najväčšou prednosťou v porovnaní s mikrokompozitmi je skutočnosť, že zlepšenie vlastností sa dosiahne pri podstatne nižšom stupni plnenia (< 3 – 5 % hm.), t. j. na rozdiel od mikrokompozitov je hustota nanokompozitov prakticky rovnaká ako hustota pôvodnej polymérnej matrice. Porovnanie vybraných vlastností mikrokompozitov a nanokompozitov je uvedené v tab. 5.19.

Tab. 5.19. Porovnanie vplyvu veľkosti častíc plniva na mechanické vlastnosti kompozitov na báze Polyamidu 6 a montmorillonitu. Obsah plniva = 5 % hm. [20].

Kompozit	Pevnosť v ťahu [MPa]	Modul [GPa]	Húževnatosť [kJ/m ²]	Teplotná . odolnosť [°C]
Nanokompozit	107	2.6	2.8	145
Mikrokompozit	61	1.0	2.2	89
Pôvodný Polyamid 6	69	1.1	2.3	65

Rovnako ako v mikrokompozitoch aj v nanokompozitoch má rozhodujúci vplyv na vlastnosti veľkosť častíc a geometria plniva. Čím je väčší pomer povrchu plniva k jeho objemu, tým vyšší účinok plniva na vlastnosti možno očakávať. Inými slovami, čím je menšia veľkosť častíc plniva, tým je možné dosiahnuť väčšie zlepšenie vlastností (obr. 5.38). Na rozdiel od mikrokompozitov zlepšenie vlastností polymérnych nanokompozitov priamo súvisí nielen s veľkosťou, tvarom, dispergáciou a orientáciou plniva, ale aj s veľkosťou merného povrchu. V dôsledku extrémne vysokého merného povrchu (500 – 800 m² g⁻¹) nanoplňív sa výrazne (o 1 – 2 poriadky) zvýši plocha medzifázového rozhrania.



Obr. 5.38. Štruktúra polymérnych kompozitov na báze polypropylénu a montmorillonitu (a) mikrokompozit, (b) interkalovaný nanokompozit, (c) exfoliovaný nanokompozit [22].

Keďže obsah nanoplínv v kompozitoch je $\leq 5\%$ hm, celková hustota kompozitov je prakticky rovnaká ako hustota pôvodnej polymérnej matrice. Táto skutočnosť je významná najmä pre aplikácie v automobilovom a leteckom priemysle, pretože na rozdiel od mikrokompozitov, polymérne nanokompozity vykazujú podstatné zlepšenie celého spektra fyzikálno-mechanických vlastností pri podstatne nižšom obsahu nanoplínv.

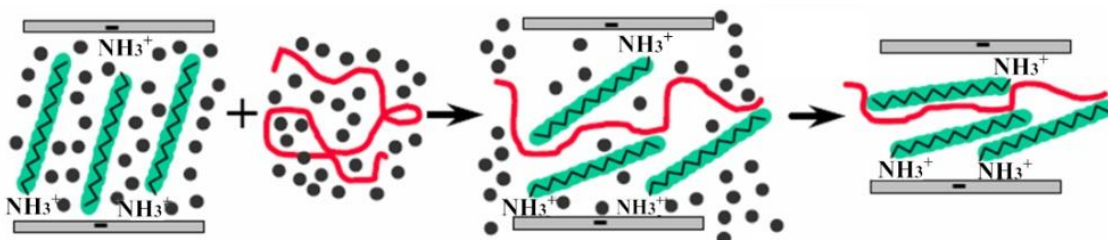
So zvyšujúcimi sa hodnotami štiňlostného pomeru, v tomto prípade pomeru šírky k hrúbke častice, sa zvyšuje stužujúci účinok plniva. Štiňlostný pomer priamo súvisí s objemom medzifázového rozhrania polymér/plnivo v celkovom objeme kompozitu. Spravidla platí priama závislosť: čím väčší je objem mezifázového rozhrania, tým je výraznejšie zlepšenie výsledných aplikačných vlastností. Samozrejme iba v prípade, keď sú plnivá, resp. nanoplňivá rovnomerne dispergované v polymérnej matici.

5.4.3. Príprava polymérnych nanokompozitov na báze vrstevnatých plnív

Polymérne nanokompozity sa pripravujú viacerými technologickými postupmi, vychádzajúcimi z monoméru, tzv. polymerizácia „in situ“, z roztoku polyméru, alebo z taveniny polyméru.

Pri použití postupu „in situ“ dochádza k interkalácii monoméru do medzirovinných priestorov plniva a jeho následnej polymérizácii. Ako prvá použila tento spôsob firma Toyota na prípravu nanokompozitov na báze montmorillonitu a polyamidu 6. Nevýhodou „in situ“ postupu je však pomerne nízky obsah polyméru v kompozite ($< 80\%$).

Ďalšou alternatívou je interkalácia **v roztoku** polyméru, ktorá však vyžaduje následné odstránenie rozpúšťadla (obr. 5.39.). Pri príprave v roztoku sa plnivo postupne pridáva k roztoku polyméru. Roztoková interkalácia je vhodná na prípravu nanokompozitov na báze vodorozpustných polymérov. Týmto spôsobom boli pripravené nanokompozity na báze polyetylénoxidu, polyvinylalkoholu, polyetylénvinylalkoholu a polyvinylpyrrolidonu.



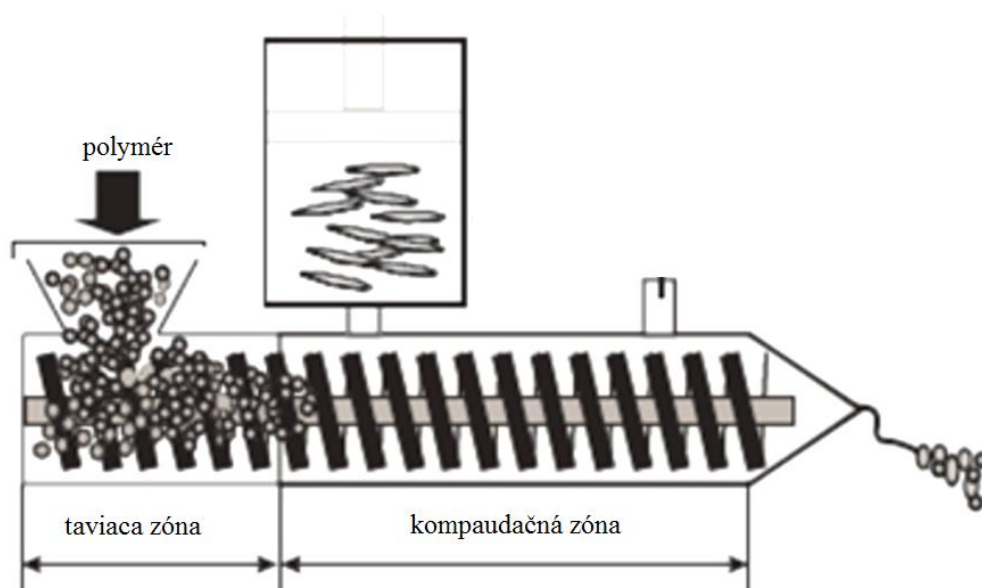
Obr. 5.39. Schéma prípravy polymérnych nanokompozitov v roztoku.

Pozn. Molekuly rozpúšťadla sú vyznačené čiernymi bodmi [20].

Z hľadiska využitia v technologickej praxi je v súčasnosti najperspektívnejší spôsob prípravy polymérnych nanokompozitov **v tavenine**, pretože k interkalácii polymérnej matrice do medzirovinných priestorov plniva dochádza priamo v spracovateľskom zariadení. (obr. 5.40.).

Limitujúcim faktorom pri príprave polymérnych nanokompozitov v tavenine je nízky stupeň exfoliácie nanoplínv a vysoká viskozita polymérnej matrice. Zvýšenie stupňa exfoliácie a súčasne zlepšenie dispergácie plniva a zvýšenie adhézie na medzifázovom rozhraní sa dosiahne použitím funkcionalizovaných polymérov.

Aj napriek technologickým problémom je príprava nanokompozitov v tavenine polyméru z hľadiska využitia v praxi technologicky najvhodnejšia. Porovnanie vlastností prípravy nanokompozitov je v tabuľke 5.20.



Obr. 5.40. Schéma prípravy polymérnych nanokompozitov v tavenine [22].

Tab. 5.20. Porovnanie prípravy polymérnych nanokompozitov *in situ*, v roztoku a v tavenine

Spôsob prípravy	Výhody	Nevýhody
<i>in situ</i>	veľmi dobrá dispergácia plniva → → veľmi dobrá štruktúra nanokompozitov, dobré vlastnosti	náročná príprava, obmedzený počet vhodných typov monomérov, nízky obsah polyméru v kompozite, obmedzené aplikácie
<i>v roztoku</i>	veľmi dobrá dispergácia plniva → → veľmi dobrá štruktúra nanokompozitov, dobré vlastnosti	náročná príprava, limitovaný počet vhodných polymérov, nutnosť odstránenia rozpúšťadla, postup vhodný pre vodorozpustné polyméry
<i>v tavenine</i>	využitie neobmedzene pre takmer všetky typy polymérnych matric, postup technologicky nenáročný	nízky stupeň exfoliácie, obmedzená dispergácia plniva v matrici, nevyhnutné použitie modifikátorov

V laboratórnych podmienkach boli pripravené nanokompozity z celej škály polymérov, počínajúc bežnými typmi termoplastov (polyolefíny, polyamidy, polyakryláty, polyester), reaktoplastov (epoxidové živice, polyuretány, polyimidy), elastomérov (polybutadién a jeho kopolyméry), ale aj biopolymérov, biodegradovateľných polymérov (kyselina polymliečna, polykaprolaktón, polyhydroxyalkanoáty, polybutylénsukcinát) až po špeciálne typy polymérov (polypyrol, polyanilín, poly-N-vinylkarbazol), polyméry s vysokou tepelnou odolnosťou a polyméry na báze kvapalných kryštálov.

Najväčšia pozornosť sa dlhodobo venuje nanokompozitom na báze polyamidov (PA), polypropylénu (PP) a polyetyléntereftalátu (PET) a montmorillonitu.

Aplikácie

Praktické uplatnenie v praxi majú doposiaľ iba polymérne nanokompozity na báze vrstevnatých silikátov, predovšetkým montmorillonitu (tabuľka 5.21.). Dnes sú už komerčne dostupné viaceré typy montmorillonitov modifikované alkylamínmi nielen vo forme práškov, ale aj koncentrátov s polymérnou matricou vo forme granulátu.

Tab. 5.21. Aplikácie nanoplŇiv

Rok	2005	2011
Vrstevnaté nanoplŇivá (montmorillonit)	44 %	58 %
Kovy, oxidy kovov	19 %	20 %
Nanokeramika	0	12 %
Uhlíkové nanovlákná	0	7%
Ostatné	? %	? %

Nanokompozity na báze polyamidov sa používajú predovšetkým v automobilovom priemysle, elektrotechnickom priemysle a ako obalové matierály pre potraviny (tab. 5.22.). Prvé priemyselné aplikácie polymérnych nanokompozitov na báze polyamidu a montmorillonitu už zaviedli do praxe viaceré svetové automobilové spoločnosti.

Tab. 5.22. Priemyselné aplikácie polymérnych nanokompozitov

Rok	2005	2011
Automobilový priemysel	29 %	15 %
Elektrotechnický priemysel	28 %	26 %
Obalové materiály pre potraviny	19 %	28 %
Farby, nátery	14 %	14 %
Ostatné	10 %	17 %

Nanokompozity na báze polypropylénu a polyetyléntereftalátu postupne nachádzajú uplatnenie v potravinárskom priemysle ako obalové materiály pre potraviny a nápojové fľaše, pretože majú v porovnaní s pôvodnými polymérmi podstatne nižšiu priepustnosť plynov a vodných pár. Z ekologického hľadiska je nespornou výhodou možnosť využitia materiálovej recyklácie, ktorá nie je vhodná pre viacvrstvové polymérne obalové materiály používané v súčasnosti.

Potenciálne aplikácie polymérnych nanokompozitov na báze uhlíkových nanorúrok sú predovšetkým v elektrotechnickom priemysle a medicíne, kde sa predpokladá využitie ich veľmi dobrých elektrických a mechanických vlastností. V laboratórnych podmienkach boli uhlíkové nanorúry úspešné použité na zlepšenie vlastností nielen vlákнитých a časticových polymérnych kompozitov, ale aj polymérnych zmesí.

Využitie polymérnych nanokompozitov na báze uhlíkových nanorúrok je zatiaľ obmedzené nielen kvôli ich vysokej cene, ale aj technologickým problémom súvisiacim s prípravou tohto typu nanokompozitov.

Aplikácie polymérnych nanokompozitov na báze nanoštruktúrnych kovov sa predpokladajú najmä v medicíne (napr. biosenzory, liečivá s predĺženým účinkom) a elektrotechnike.

Literatúra

- [1] *Encyclopedia of Materials. Science and Technology*, in Polymer Matrix Composites ISBN: 0-08-0431526, 7388-7396, 2001
- [2] KELLY, A. - ZWEBEN, C.: *Encyclopedia of Comprehensive Composite Materials. Volume 2 : Polymer Matrix Composites, 2.05 Glass Fiber Reinforced Plastics-Properties*. 151-197, ISBN: 0-08-0437206, 2000
- [3] TAYLOR, E.: *Encyclopedia of Comprehensive Composite Materials. Volume 4 Carbon Carbon, Cement, and Ceramic Matrix Composites. 4.13 Carbon Matrix Composites*. 2000
- [4] PETERS, S.T.: *Handbook of Composites*. ISBN 0412540207, 1998
- [5] JONES, F. R.: *Handbook of Polymer-Fibre Composites*. ISBN 0-470-23373-7, 1994
- [6] MALLICK, P.K.: *Fibre Reinforced Composites*. 2007
- [7] DWIGHT, D.W.: *Encyclopedia of Comprehensive Composite Materials. Volume 1 Fiber Reinforcements and General Theory of Composites. 1.08 Glass Fiber Reinforcements*. 231-261, ISBN: 0-080437192, 2000
- [8] KHUNOVÁ, V. - KELNAR, I.- LEHOCKÝ, P.: *The influence of maleinimide interphase modifiers on properties of particulate and fiber polypropylene and polyamide composites*. in Theplac 2007, Ostuni, Italy, p. 84-89, 2007
- [9] MORGAN, P.: *Carbon Fibres and Their Composites*. ISBN 13:978-0-8247-0983-9, 2005
- [10] SHINDO, A.: *Encyclopedia of Comprehensive Composite Materials. Volume 1 Fiber Reinforcements and General Theory of Composites, 1.01 Polyacrylonitrile (PAN)-based Carbon Fibers*. 1- 33; ISBN: 0-080437192, 2000
- [11] DIEFENDORF, R.J.: *Encyclopedia of Comprehensive Composite Materials. Volume 1 Fiber Reinforcements and General Theory of Composites. 1.02 Pitch Precursors Carbon Fibres*, 35-83, (ISBN: 0-080437192), 2000
- [12] HUNG HAN YANG: *Encyclopedia of Comprehensive Composite Materials. Volume 1 Fiber Reinforcements and General Theory of Composites, 1.07 Aramid Fibers*. 199-229 (ISBN: 0-080437192), 2000
- [13] LILHOLT, H. - LAW THERE, J. M.: *Encyclopedia of Comprehensive Composite Materials. Volume 1 Fiber Reinforcements and General Theory of Composites, 1.10. Natural Organic Fibers*. 303-325 ISBN: 0-080437192, 2000
- [14] DAVE, R.S. - LOOS, A.C.: *Processing of Composites*. ISBN 3-446-18044-3, 2000
- [15] ROTHON, R.: *Particulate – Filled Polymer Composites*. ISBN 0-582-08782-1, 1996
- [16] KHUNOVA, V. - SAIN, M.M.: *New Developments in Reactive Processing of Thermoplastic Composites. Advanced Polymer Processing Operations*. 187-212, ISBN-10: 0-8155-1426-3, 2008
- [17] MALLICK, P.K.: *Encyclopedia of Comprehensive Composite Materials. Volume 2 Polymer Matrix Composites. 2.09 Particulate and short fiber Reinforced Polymer Composites*. 175-198, ISBN: 0-08-0429 939, 2000
- [18] XANTOS, M.: *Functional Fillers for Plastics*. ISBN 3-527-31033-9, 2004
- [19] S. N. BHATTACHARYA, R. K. GUPTA, KAMAL, M. R.: *Polymer nanocomposites-Theory and Practice*. ISBN 978-3-446-40270-6, 2007
- [20] PINNAVAIA, M. T. J. - BEALL, G. W.: *Polymer-clay nanocomposites*. Wiley-VCH Chichester, ISBN 0471637009, 2000
- [21] DRESSELHAUS, M. S. - DRESSELHAUS, G. - AVOURIS, P.: *Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Applications*. ISBN- 1437-0859, 2000
- [22] KHUNOVÁ, V.: *Polymérne nanokompozity*. in: Odhalené tajomstvá chémie, 345-356, ISBN 978- 80-224-0957-5, 2008

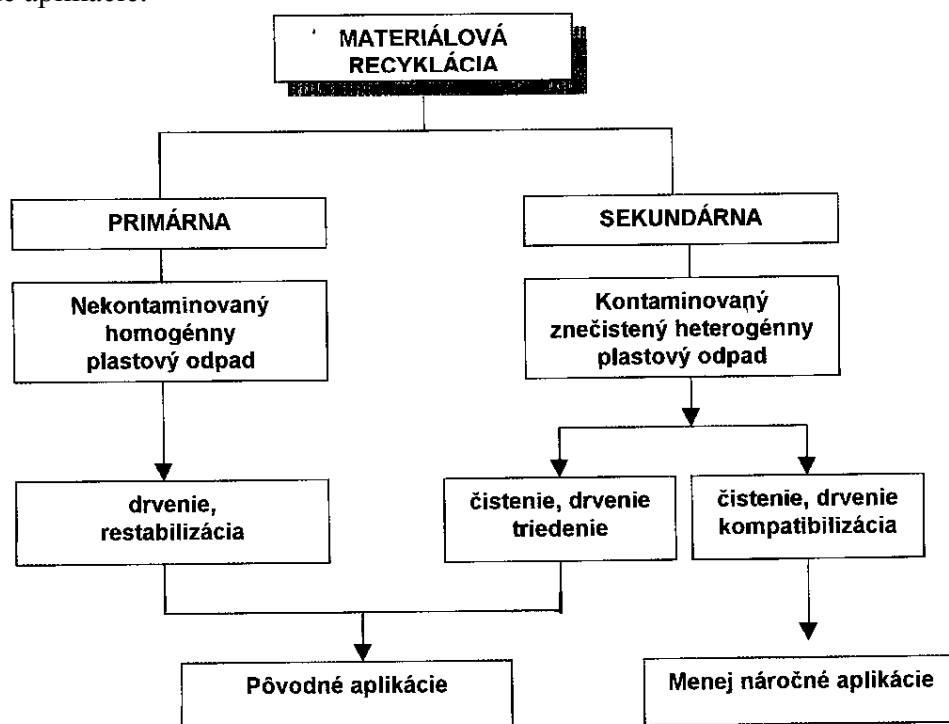
6. Recyklácia plastových odpadov (Viera Khunová)

6.1. Charakterizácia technologických postupov recyklácie

Technologické postupy recyklácie plastových odpadov je možné rozdeliť do troch základných skupín: materiálová, surovinová a energetická recyklácia.

Materiálová recyklácia predstavuje opakované tepelné spracovanie odpadu. Tento spôsob recyklácie je vhodný iba pre plastový odpad na báze termoplastických polymérov. Výsledný produkt materiálovej recyklácie sa nazýva regranulát (angl. regranulate), preto sa pre plasty recyklované prostredníctvom materiálovej recyklácie používa označenie **r** (napr. regranulát z polyetylénu = rPE). Keďže počas materiálovej recyklácie nedochádza k chemickým zmenám, materiálová recyklácia sa označuje aj ako **fyzikálna recyklácia**.

V závislosti od typu a znečistenia plastového odpadu sa materiálová recyklácia rozdeľuje na primárnu a sekundárnu recykláciu (obr. 6.1). Označenie **primárna recyklácia** (ASTM 5033 90) sa používa pre materiálovú recykláciu technologického plastového odpadu. Keďže tento typ odpadu spravidla nie je kontaminovaný a neobsahuje žiadne prímеси, vlastnosti regranulátu sú rovnaké, resp. veľmi blízke pôvodnému polyméru a preto je vhodný na pôvodné aplikácie.



Obr. 6.1. Schéma rozdelenia materiálovej recyklácie

Termín **sekundárna recyklácia** sa v minulosti používal pre materiálovú recykláciu užívateľského (priemyselného a komunálneho) plastového odpadu. Obidva typy plastového odpadu bývajú znečistené a obsahujú rôzne prímеси, ktoré je potrebné pred recykláciou odstrániť. Sekundárna recyklácia je preto v porovnaní s primárnou technologicky aj ekonomicky náročnejšia. Okrem toho regranulát získaný z užívateľského plastového odpadu má v porovnaní s pôvodným polymérom spravidla horšie vlastnosti, a preto je jeho využitie vhodné ale iba na menej náročné aplikácie (obr. 6.2.).

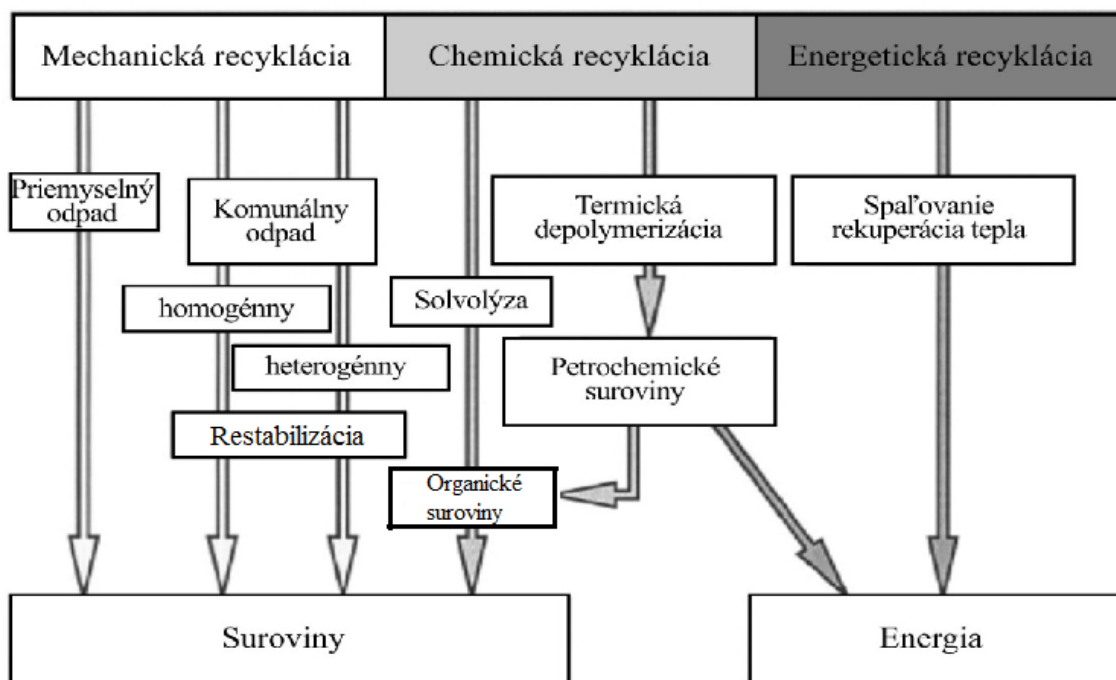


Obr. 6.2. Výrobky z regranulátu získaného z komunálneho plastového odpadu

Terciárna recyklácia predstavuje skupinu chemických postupov (glykolýza, hydrolýza, aminolýza, alkoholýza, metanolýza) a termických postupov (pyrolýza, hydrogenácia, splyňovanie). Výslednými produktami týchto postupov sú nízkomolekulové uhlovodíkové frakcie, vykurovacie oleje a plyny, ktoré sú vhodné na prípravu nových polymérov, alebo ako alternatívne palivo. Na rozdiel od fyzikálnej recyklácie (primárnej a sekundárnej), v tomto prípade dochádza k chemickým zmenám, a preto sa tento typ označuje ako **chemická recyklácia**. Keďže výslednými produktmi terciárnej recyklácie sú suroviny vhodné na výrobu nových polymérov, resp. iných chemických produktov. Tento typ recyklácie sa označuje aj ako **surovinová recyklácia**.

Kvartérna recyklácia predstavuje energetické využitie plastového odpadu, a preto sa označuje aj ako **energetická recyklácia**. Aj napriek nízkej efektívnosti v porovnaní s materiálovou a surovinovou recykláciou je energetické využitie plastového odpadu vhodný spôsob zhodnotenia pre silne znečistené plastové obaly a pre ťažko separovateľný plastový odpad.

Schéma jednotlivých typov recyklácie plastových odpadov je prezentovaná na obrázku 6.3.



Obr. 6.3. Schéma materiálnej, surovinovej a energetickej recyklácie plastových odpadov [2].

6.1.1 Výber technologického postupu recyklácie

Pri výbere technologického postupu recyklácie je potrebné dôkladne zvážiť výsledky komplexnej analýzy plastového odpadu (pôvod, zloženie, stupeň znečistenia, obsah anorganických a kovových materiálov, stupeň degradácie), ekonomických faktorov (náklady na odvoz, čistenie, triedenie, recykláciu), reálnych možností ďalšieho využitia a v neposlednej miere príslušných legislatívnych opatrení. Od 70. rokov minulého storočia, kedy sa otázke recyklácie plastového odpadu začala venovať pozornosť, sa postupne vyvíjali nové technologické postupy recyklácie. Ich význam sa menil v závislosti od objemu, typu a charakteru plastových odpadov.

V minulosti sa najväčšia pozornosť venovala materiálovej recyklácii. Tento postup recyklácie je aj v súčasnosti stále najrozšírenejší a najefektívnejší (tabuľka 6.1.), avšak v dôsledku neustále sa zvyšujúceho používania viac druhových plastových výrobkov a s tým spojeného zvyšovania nákladov na triedenie a čistenie, rovnako ako obmedzenia možností ďalšieho využitia plastového odpadu sa stále viac využíva energetická recyklácia. Napriek tomu, že v porovnaní s materiálovou recykláciou je využitie produktov chemickej recyklácie neobmedzené, je tento typ recyklácie najmenej používaný. Príčinou sú takmer dvojnásobne vyššie náklady ako na materiálú recykláciu.

Tab. 6.1. Porovnanie efektívnosti technologických postupov recyklácie plastových odpadov

Technologický postup recyklácie	Efektivita (%)
Materiálová recyklácia priemyselného (PO)	> 80
Materiálová recyklácia komunálneho PO Pyrolýza neznečistených PO Splyňovanie	70 -80
Pyrolýza znečistených PO Energetické využitie	35-40
Spaľovanie	25-30
Skládkovanie	žiadna

Pozn. PO = plastový odpad

6.1.2. Materiálová recyklácia

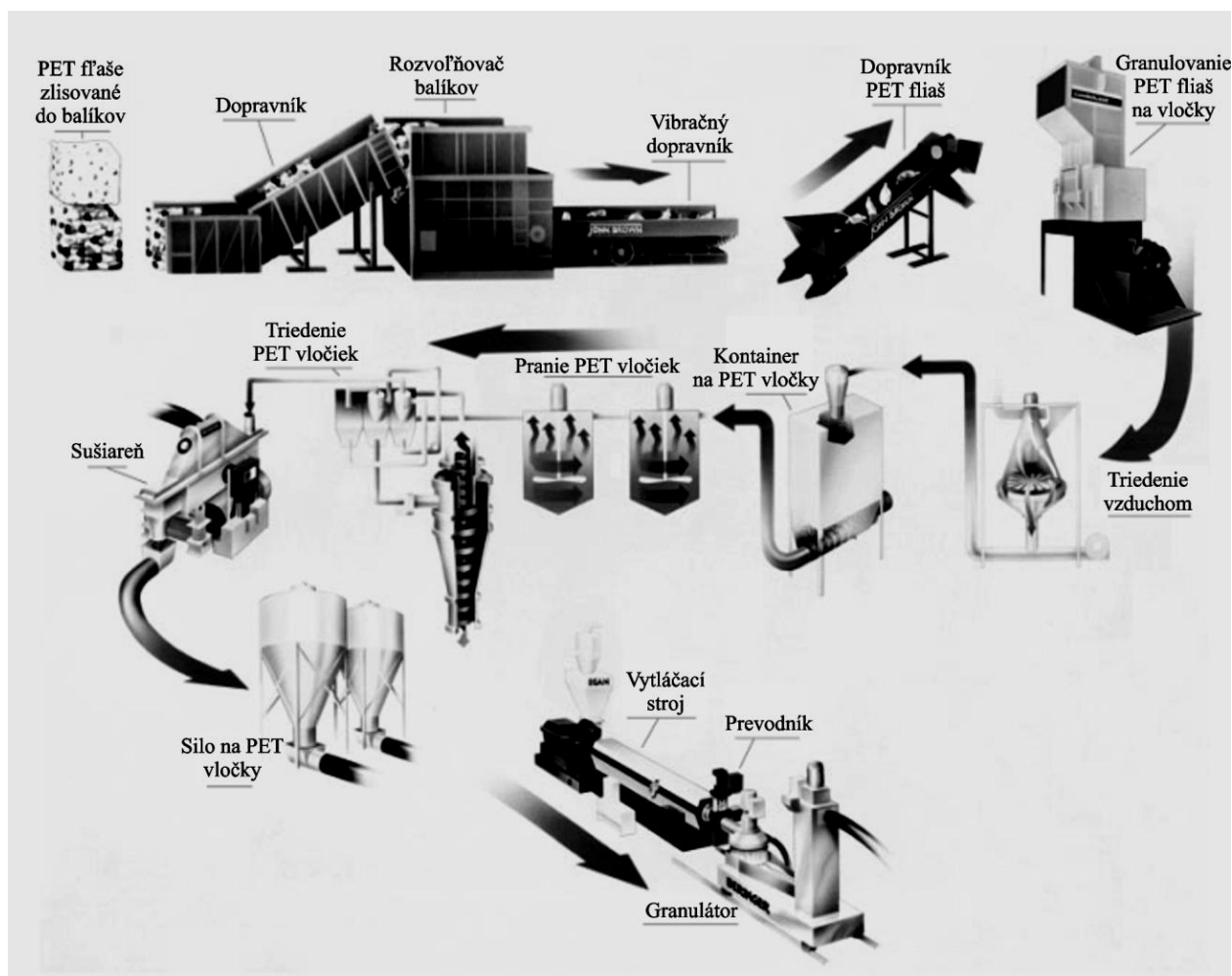
Materiálová recyklácia je v súčasnosti najefektívnejší spôsob recyklácie plastov. Najväčšie náklady predstavuje identifikácia, triedenie a čistenie plastového odpadu. Aj napriek intenzívnemu využívaniu nových technológií predstavujú náklady na tieto procesy až 80 % z celkových nákladov na recykláciu. Preto sa záujem sústreďuje na efektívnejšie postupy zberu, triedenia, čistenia a transportu plastových odpadov.

S cieľom zvýšenia efektivity ručného triedenia komunálneho plastového odpadu bolo v 80. rokoch minulého storočia v USA a západnej Európe zavedené označenie plastových výrobkov z plastov, ktoré sa najčastejšie vyskytujú v komunálnom odpade. Aj napriek nízkej efektivite je ručné triedenie plastového odpadu stále najrozšírenejší spôsob triedenia plastového odpadu.

Tab. 6.2. Označenie polymérov na recykláciu

Recyklačný symbol							
Skratka polyméru	PET	HDPE	PVC	LDPE	PP	PS	ostatné

Väčšina komerčne používaných technologických postupov **triedenia** je založená na rozdielnych fyzikálnych vlastnostiach plastového odpadu (hustote, povrchovej energii, schopnosti nabíjania sa, vzhľade, farbe, rozpustnosti, viskozite, atď.).



Obr. 6.4. Schéma materiálovej recyklácie PET fliaš [3].

Triedenie vzduchom sa používa na triedenie plastov s rovnakou hustotou a rozdielnou veľkosťou častíc, alebo s rozdielnou hustotou a rovnakou veľkosťou častíc. Nevýhodou je, že sa môže využiť iba na triedenie zmesi neobsahujúcej viac ako dva typy plastov. Napriek tomu je triedenie vzduchom veľmi rozšírené. Využíva sa napríklad na separáciu polyetylénu od ostatných plastov nachádzajúcich sa v komunálnom odpade, resp. penových materiálov z plastovej frakcie.

Triedenie pomocou **hydrocyklónov** sa používa v technologickej praxi na triedenie plastov s rovnakou hustotou a rozdielnou veľkosťou častíc, alebo s rozdielnou hustotou a rovnakou veľkosťou častíc. Nevýhodou je, že sa môže použiť iba na triedenie zmesi

plastových odpadov neobsahujúcich viac ako dva typy plastov. Využíva sa najmä na separáciu polyetylénu od ostatných plastových odpadov.

Flotačné postupy sa využívajú najmä pri materiálovej recyklácii PET nápojových obalov z nealkoholických nápojov. Rozdrvený plastový odpad vo forme vločiek sa separuje vo vodných nádržiach. Zatiaľ čo PET vločky (prípadne PVC a PS) sa usadzujú na dne kontajnera, polyolefíny (HDPE, LDPE, PP) zostávajú ako ľahšia frakcia na povrchu. V ďalšom štádiu dôjde k oddeleniu PET od PVC a PP od HDPE a LDPE. Rovnako ako pri triedení pomocou hydrocyklónov, aj flotácia umožňuje roztriediť väčšinu plastov, ktoré sa nachádzajú v komunálnom odpade.

Triedenie centrifúgou je efektívnejší spôsob oddeľovania plastových odpadov ako pri použití flotačných postupov. V prípade, že rozdiel hustoty jednotlivých plastových odpadov nie je väčší ako $0,1 \text{ kg/dm}^3$ je možné dosiahnuť stupeň čistoty 99,5 %.

Technológie, ktoré sa využívajú na **triedenie priemyselného odpadu** sú orientované predovšetkým na rýchlu identifikáciu plastov a ich následnú separáciu od ostatných anorganických a organických zložiek.

Recyklácia **zmesových plastových odpadov** je menej náročná, pretože plastové odpady nie je potrebné triediť. Výsledné vlastnosti regenerátu sú však v porovnaní s triedeným plastovým odpadom horšie. Závisia predovšetkým od obsahu nečistôt, stupňa degradácie a kompatibility jednotlivých zložiek. Pre technologicky náročnejšie aplikácie, je preto potrebné plastový odpad restabilizovať a kompatibilizovať.

Kompatibilizáciou zmesového plastového odpadu sa dosiahne stabilnejšia nadmolekulová štruktúra a následné zlepšenie mechanických vlastností hotového výrobku. Spoločným znakom rôznych kompatibilizačných postupov je vytváranie fyzikálnych, alebo chemických väzieb na medzifázovom rozhraní polymér/polymér. V závislosti od charakteru väzby sa kompatibilizátory delia na:

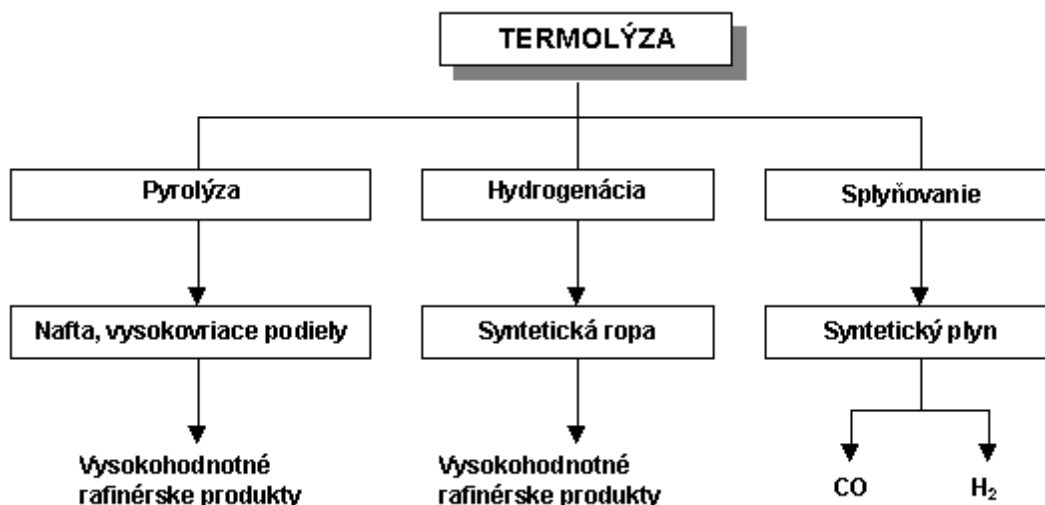
- **Nereaktívne kompatibilizátory** - blokové alebo očkované kopolyméry, ktorých časti makromolekulového reťazca sú kompatibilné s jednotlivými zložkami plastového odpadu. Ako príklad nereaktívneho kompatibilizátora je možné uviesť EPDM terpolymér, ktorý sa používa na kompatibilizáciu zmesného plastového odpadu na báze polyolefínov polyetyléntereftalátu.
- **Reaktívne kompatibilizátory** - blokové alebo očkované kopolyméry nereaktívnych polymérov s reaktívnymi skupinami. Najčastejší reaktívny kompatibilizátor používaný na kompatibilizáciu zmesových plastových odpadov je maleinizovaný polypropylén.

6.1.3. Surovinová recyklácia

Na rozdiel od materiálovej recyklácie surovinová recyklácia je vhodná aj pre silne znečistený heterogénny plastový odpad. Napriek tomu sa tento typ recyklácie v priemyselnej praxi využíva iba obmedzene. Obmedzujúcim faktorom chemickej recyklácie sú pretrvávajúce vysoké náklady (cca 2x vyššie ako na materiálú recykláciu).

Rovnako ako v prípade materiálovej recyklácie aj pri výbere vhodného recyklačného postupu má dôležitú úlohu zloženie plastového odpadu. Zatiaľ, čo chemické postupy (solvolýza, hydrolýza) sú vhodnejšie pre homogénny plastový odpad, pre heterogénny plastový odpad sú vhodnejšie termické postupy recyklácie. V závislosti od technologického postupu sú základnými produktmi surovinovej recyklácie monoméry, oligoméry, chemické suroviny, vykurovacie oleje alebo plyny.

Termolýza predstavuje termický rozklad organických materiálov bez prístupu kyslíka. V závislosti od technologických podmienok sa termolytické postupy rozdeľujú na pyrolýzu, hydrogenáciu a splyňovanie (obr. 6.5.).



Obr. č. 6.5. Schéma termolytických postupov recyklácie plastových odpadov

Počas pyrolýzy plastového odpadu sa produkuje tzv. pyrolýzny plyn. Zloženie pyrolýzneho plynu závisí od teploty (< 500 °C, 500 – 800 °C, > 800°C). Pyrolýzny plyn rovnako ako kvapalné uhľovodíky sa ďalej využívajú na výrobu energie, alebo ako chemická surovina.

Chemická recyklácia je aj napriek nesporným výhodám v porovnaní s materiálovou recykláciou doposiaľ veľmi málo využívaná (v krajinách EÚ < 1%). Príčinou sú nielen vysoké náklady (cca 2x vyššie ako pri materiálovej recyklácii), ale paradoxne aj „nedostatok“ plastových odpadov vytriedených z priemyselného a komunálneho plastového odpadu.

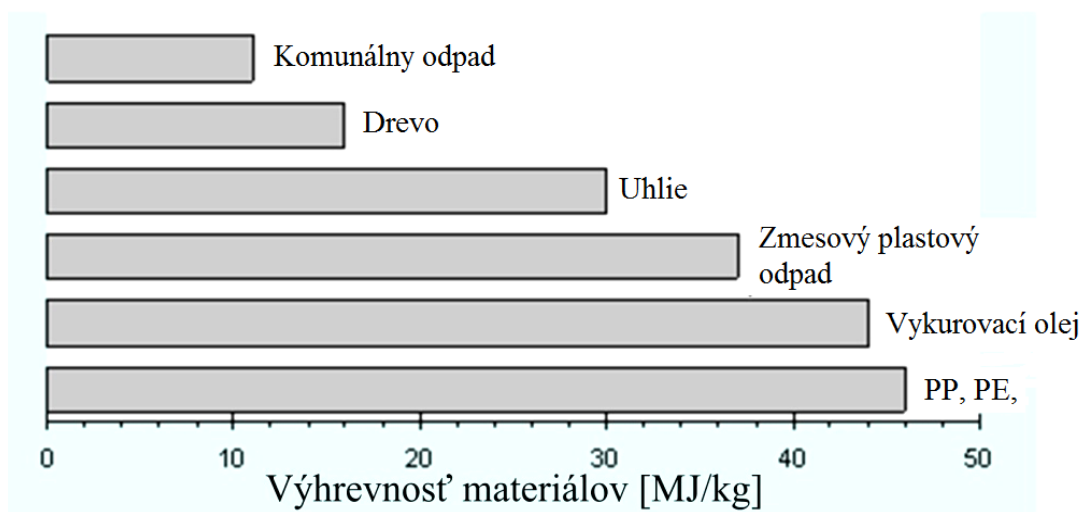
6.1.4. Energetická recyklácia

Aj napriek nízkej efektívnosti (v porovnaní s materiálovou a surovinovou recykláciou) je energetické využitie plastového odpadu jediný vhodný spôsob zhodnotenia pre veľmi znečistené plastové obaly (poľnohospodárstvo, stavebníctvo) a pre ťažko separovateľný plastový odpad (viacvrstvé plastové obaly a fólie). Pre druhú potenciálnu skupinu plastových odpadov, pre opotrebované pneumatiky, sú možnosti materiálovej recyklácie vzhľadom na ich objem limitované. Napr. v USA pripadá každoročne na jedného obyvateľa cca 10 kg opotrebovaných pneumatík, v EÚ je to cca 7 kg.

Výhody energetickej recyklácie v porovnaní s materiálovou recykláciou:

- redukcia hmotnosti odpadov až na 90 %
- redukcia škodlivých látok, (kontrolovaná detoxifikácia)
- možnosť ďalšieho využitia anorganických podielov
- možnosť zhodnotenia kontaminovaného a silne znečisteného plastového odpadu
- možnosť efektívneho zhodnotenia odpadu, ktorý nie je možné využiť pomocou materiálovej ani surovinovej recyklácie.

Na obr. 6.6. je uvedená výhrevnosť recyklovaných plastov v porovnaní s používanými palivami.



Obr. 6.6. Porovnanie výhrevnosti klasických palív a plastových odpadov [4].

Výber optimálneho postupu recyklácie plastových odpadov závisí od viacerých faktorov. Okrem materiálových charakteristík (chemické zloženie, stupeň znečistenia, obsah anorganických prímiesí, stupeň degradácie) a ekonomických ukazovateľov (náklady na odvoz, identifikáciu, čistenie, triedenie) je potrebné dôkladne zvážiť možnosti ich ďalšieho uplatnenia v praxi a taktiež dopad na životné prostredie.

Literatúra

- [1] CHANDA, M. - ROY, S.K.: *Plastics Fabrication and Recycling*. ISBN 13:978-1-4200-8062, 2009
- [2] SCHEIRS, J.: *Polymer Recycling, Science, Technology and Applications*. pp. 591, ISBN 0-471-970549, 1998
- [3] *Polymers recycling, Encyclopedia of Comprehensive Composite Materials*. ISBN: 0-08-043720-6, 2000