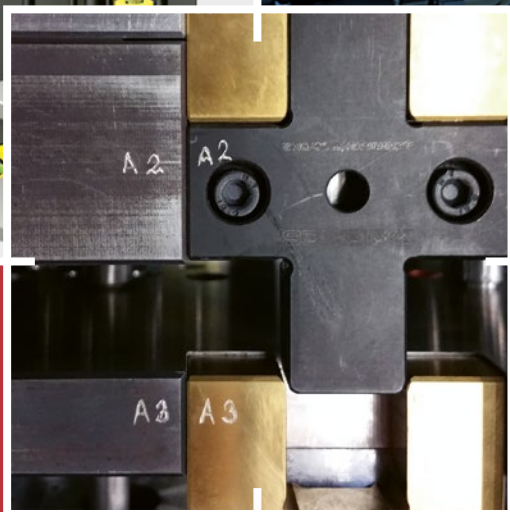
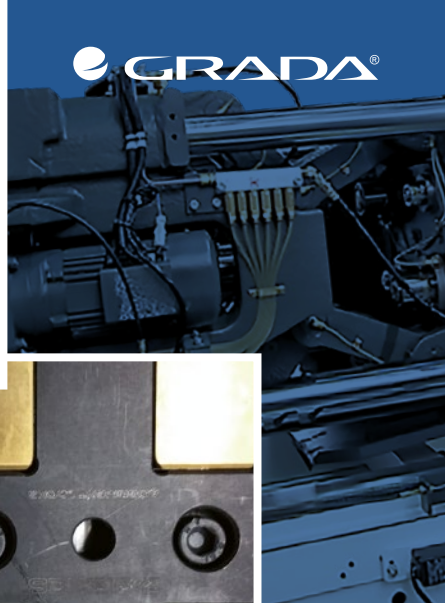
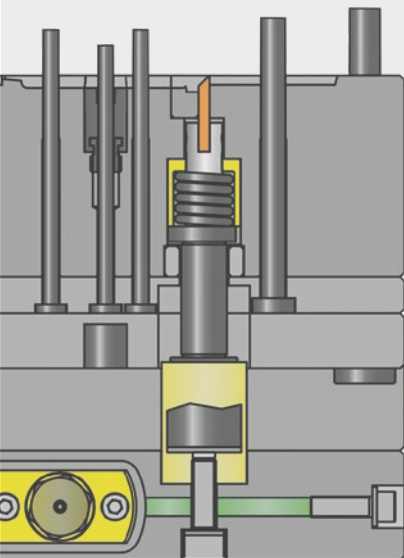
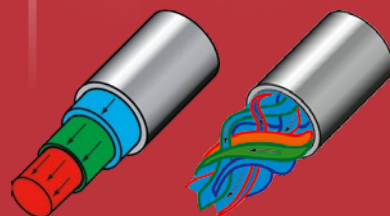




Lubomír Zeman

VSTŘIKOVÁNÍ PLASTŮ 2



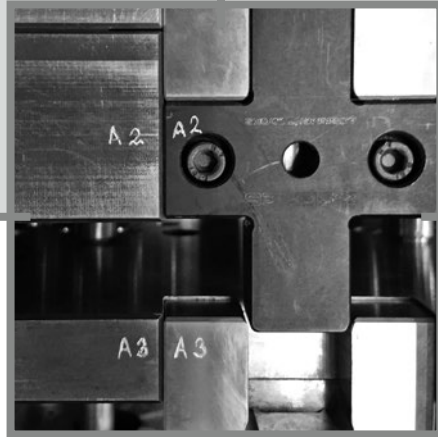
Simulace, analýzy, odstraňování vad, 3D tisk

Teorie a praxe



Grada
Publishing

Lubomír Zeman



VSTŘIKOVÁNÍ PLASTŮ 2

Simulace, analýzy, odstraňování vad, 3D tisk

Teorie a praxe

Lubomír Zeman

Vstřikování plastů 2

Simulace, analýzy, odstraňování vad, 3D tisk
Teorie a praxe

Vydala Grada Publishing, a. s.
U Průhonu 22, Praha 7
obchod@grada.cz, www.grada.cz
tel.: +420 234 264 401
jako svou 8042. publikaci

Odpovědný redaktor Petr Somogyi
Sazba Jakub Náprstek
Počet stran 448
První vydání, Praha 2021
Vytiskly Tiskárny Havlíčkův Brod, a. s.

© Grada Publishing, a. s., 2021
Cover Design © Grada Publishing, a. s., 2021

*Upozornění pro čtenáře a uživatele této knihy
Všechna práva vyhrazena. Žádná část této tištěné či elektronické knihy nesmí být reprodukována
a šířena v papírové, elektronické či jiné podobě bez předchozího písemného souhlasu nakladatele.
Neoprávněné užití této knihy bude trestně stíháno.*

*Názvy produktů, firem apod. použité v knize mohou být ochrannými známkami
nebo registrovanými ochrannými známkami příslušných vlastníků.*

ISBN 978–80–271–4247–7 (pdf)
ISBN 978–80–271–1294–4 (print)

Obsah

1 Úvod	13
2 Úvod do makromolekulární chemie	17
2.1 Polymery, polymerizace, konstituce makromolekul, molární hmotnost polymerů	17
2.2 Nadmolekulární struktura polymerů	20
2.3 Vlastnosti polymerních materiálů	23
2.3.1 Viskoelastické chování polymerů	23
2.3.2 Chování polymerních materiálů při zatěžování	28
2.3.3 Termické chování polymerů	28
Termické chování amorfních polymerů, teplota skelného přechodu	28
Termické chování částečně krystalických polymerů	30
3 Úpravy polymerů	31
3.1 Polymerní materiály – jejich stručná historie	32
3.1.1 Vybrané mezníky v historii polymerů	32
3.2 Stárnutí, znehodnocování, porušování, koroze a degradace polymerů	34
3.2.1 Fyzikální stárnutí polymerů	35
3.2.2 Odolnost polymerů vůči přírodnímu prostředí, degradace vnějšími vlivy	36
Chemické přeměny při degradaci	36
Vliv morfologie	36
Hydrolytická degradace	38
Dehydrochlorace	38
Depolymerace	38
Odolnost proti působení povětrnostních vlivů	38
Odolnost proti působení kyslíku	39
Odolnost proti působení ozonu	39
Odolnost proti působení slunečního záření	39
Odolnost proti působení záření o vysoké energii	40
Odolnost proti působení biologických činitelů	41
Odolnost vůči ohni	42
Odolnost vůči chemickým činidlům	44
Odolnost vůči mechanickému namáhání	45
Stárnutí polymerů a metody jeho testování	45

3.3 Modifikace polymerů	49
3.3.1 Fyzikální modifikace polymerů	49
3.3.2 Mechanochemické modifikace polymerů	50
3.3.3 Chemické modifikace polymerů	50
Polymeranalogické přeměny	50
Síťování polymerů	51
3.4 Přísady do polymerů, aditivace polymerů	51
3.4.1 Přísady formulující zpracovatelnost polymerních tavenin	53
3.4.2 Ochrana před vnějšími vlivy – antidegradanty, stabilizátory	53
3.4.3 Plastifikátory, změkčovadla	54
3.4.4 Lubrikanty, nukleační činidla, antistatika	54
3.4.5 Prostředky snižující hořlavost polymerů, retardéry hoření, zpomalovače hoření, samozhášecí přísady	55
3.4.6 Barviva, pigmenty, barevné koncentráty, optická zjasňovadla	57
Pigmenty	57
Barviva	60
3.4.7 Nadouvadla	60
3.4.8 Síťovací činidla	61
3.4.9 Plniva – kompozitní materiály	61
Plniva částicová	62
Uhličitán vápenatý	62
Mastek (talek)	62
Duté kuličky – balotina	63
Vyztužující plniva	63
Skleněná vlákna	63
Uhlíková vlákna	64
Nanoplňiva	64
3.4.10 Kompatibilizátory v kompozitních materiálech a v polymerních směších	64
3.4.11 Kompozitní polymerní slitiny, směsi, blendy	65
Druhy polymerních slitin	66
Výroba polymerních směsí	66
4 Termická analýza polymerních materiálů, infračervená spektrometrie	68
4.1 Termické analýzy – termodynamika, metody termické analýzy	68
4.1.1 Základní pojmy	71
4.1.2 Zařízení	72
4.1.3 Tepelné jevy při zahřívání	72
4.2 Termogravimetrie (TG)	73
4.3 Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční kompenzační (snímací, skenovací) kalorimetrie (DSC)	75
4.3.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie, DSC	76
4.4 Interpretace a využití DTA a DSC křivek	78
4.5 Příklady DSC křivek a jejich vyhodnocení	80
4.6 Spektroskopie	83
4.6.1 Infračervená spektroskopie	84
Princip infračervené spektroskopie	85
Infračervené spektrometry, technika měření, příprava vzorků	86
Možnosti využití infračervené spektrometrie	88

5 Výrobky z plastů – zpracovatelské technologie	93
5.1 Historie metod zpracování plastů	93
5.2 Zpracovatelské technologie	95
5.2.1 Pomocné operace	96
5.2.2 Přípravné zpracování plastů	96
Míchání a hnětení	96
Granulace	97
Tabletování	97
Recyklace	97
Sušení	98
Barvení, aditivace	101
Linky přípravného zpracování	101
5.2.3 Hlavní zpracovatelské technologie	102
Přímé lisování	102
Přetlačování	103
Válcování (kalandrování)	104
Vytlačování (extruze)	104
Vyfukování dutých těles	105
Vstřikování	109
Tvarování polotovarů za tepla (thermoforming)	112
5.2.4 Další technologie pro zpracování plastů	116
Zpracování kapalných systémů	116
Odlévání, lití, zalévání	116
Máčení	117
Natírání, impregnace	117
Reakční vstřikování (RIM, Reaction Injection Molding – RRIM, SRIM)	118
Zvlákňování	118
Technologie nerozebíratelného spojování	118
Svařování plastů	119
Lepení	126
Výroba laminátů a součástí z vyztužených plastů	129
Výroba prepregů s reaktoplastickou matricí	130
Výroba prepregů s termoplastickou matricí	132
Lisování za tepla a Injektform	133
Navíjení	134
Příklady metod navíjení	134
Tažení (pultruze)	135
Laserové zpracování plastů	136
Řezání laserem	136
Strukturované vrtání laserem	136
Laserové spojování – svařování a navařování	137
Spoje plast – kov	137
Laserové leštění plastů	138
Korekce tvaru, odstraňování přetoků, odjehlování	138
Laserové značení	138
Lehčení	140
Spékání	141

Rotační natavování polymerů	141
Povrchové úpravy	142
Kaširování	142
Lakování	145
Potiskování plastů	145
Dezénování plastů	147
Leštění plastů	148
Pokovování plastů	148
Povrchová ochrana povlakováním plasty nebo práškovými plasty	148
Sametování (flockování)	149
Obrábění plastů	149
Nerozebíratelná spojení	150
Rozebíratelná spojení	150
Radiační síťování	151
Nekonvenční způsoby zpracování plastů	151

6 Technologie vstřikování termoplastů a její modifikace 153

6.1 Fyzikální procesy v průběhu vstřikování termoplastů 153

6.2 Fáze vstřikovacího cyklu 154

6.2.1 Plastikační fáze – příprava polymerní taveniny 154

6.2.2 Vstřikovací fáze 155

6.2.3 Dotlaková fáze 156

6.2.4 Fáze ochlazovací 156

6.3 Technologie vstřikování s využitím horkých systémů vstřikovacích forem 157

6.3.1 Porovnání horkých a studených vtokových rozvodů 157

6.3.2 Řešení horkých systémů vstřikovacích forem 160

6.3.3 Horké systémy s jehlovými uzávěry 167

Kaskádové a sekvenční vstřikování, systém Dynamic Feed, SoftGate, SynFlow, FLEXflow 167

6.4 Technologie vícekomponentního vstřikování termoplastů 170

6.4.1 Výběr materiálů pro vícekomponentní vstřikování, mísitelnost a kompatibilizace polymerních materiálů, adheze polymerních materiálů 174

6.4.2 Vícemateriálové vstřikování termoplastů 177

 Sendvičové vstřikování termoplastů 177

 Intervalové vstřikování termoplastů 178

 Mramorové vstřikování termoplastů 178

6.4.3 Technologie obstřikování, zastřikování, nástřikování 179

 Technologie vstřikování Insert Molding – zastřikování do formy vkládaných dílů 179

 Technologie vstřikování Outsert Molding – lokální nástřik termoplastu na kovový díl vložený do formy 184

 Vstřikování hybridních konstrukčních dílů 190

 Technologie vstřikování Moulded Interconnect Device (MID), Three Dimensional Molded Interconnect Device (3D MID), vytváření elektricky vodivých cest a spojů 192

 Vícekomponentní vstřikování – technologie 2K, 3K 195

6.4.4 Technologie vstřikování strukturně lehčených termoplastů 198

 Struktura polymerních pěn 198

Příprava polymerních pěn – nadouvadla (blowing agent)	199
Příprava polymerních pěn – princip vzniku a růstu buněk	202
Technologie vstřikování strukturně lehčených termoplastů – vstřikování termoplastů s napěňováním	203
Vstřikování strukturně lehčených dílů – chemické lehčení.	204
Fyzikální způsoby lehčení	206
Strukturní lehčení termoplastů v porovnání se standardní technologií vstřikování termoplastů	212
6.4.5 Vstřikování s podporou plynu a vody	214
Vstřikování s podporou plynu, Gas Injection Technology (GIT).	215
Vstřikování s podporou vody, Water Injection Technology (WIT)	218
6.4.6 Vstřikování kovových a keramických prášků, Powder Injection Moulding (PIM)	224
Technologie vstřikování kovových prášků, Metal Injection Moulding (MIM) – postup výroby	228
Technologie vstřikování kovových prášků – Metal Injection Molding	232
MIM – vstřikovací stroje	232
MIM – konstrukce výstřiků a vstřikovacích forem	233
MIM – technologické parametry vstřikování	234
Užití technologie vstřikování MIM	235
6.4.7 Další modifikace technologie vstřikování termoplastů.	237
6.4.8 Reakční vstřikování, Reaction Injection Molding (RIM) a jeho varianty	244
6.4.9 Technologie vstřikování silikonových kaučuků (Liquid Silicon Rubber, LSR), vstřikování tekutých silikonových kaučuků (Liquid Injection Moulding, LIM), vstřikování pevných silikonových kaučuků (HTV Process – Solid Silicone Injection Molding)	246
Vstřikování tekutých silikonových kaučuků – technologie LSR, LIM	247
Vstřikování pevných blokových silikonů a past – HTV Solid Silicone.	248
6.4.10 Technologie vstřikování reaktoplastů	250
6.4.11 Vstřikování hořčíku (Mg – Thixomolding) a zirkonia (Zr – Liquidmetal).	257

7 Využití simulačních programů CAE (Computer Aided Engineering) při vstřikování termoplastů	260
7.1 CAE (Computer Aided Engineering): usnadnění analýz a optimalizací	263
7.2 Průmysl 4.0 a využití softwarů CAE při optimalizaci procesu vstřikování termoplastů	265
7.3 Vstřikování termoplastů: modelování a simulace	267
7.4 Virtuální a reálná optimalizace procesu vstřikování.	268
7.4.1 3D model výstřiku	269
7.4.2 Standardní moduly CAD/CAM programů	270
7.4.3 Simulační a optimalizační programy – programy CAE.	271
Variantní výpočty a optimalizace procesu vstřikování.	274
Virtuální a reálná optimalizace vstřikovacího procesu – VARIMOS	275
7.5 Interpretace výsledků simulačních výpočtů	277
7.5.1 Příklady simulačních výsledků s komentářem	280
7.6 Nové přístupy k toku polymerních tavenin.	291
7.6.1 Metoda vstřikování na technickou viskózní křivku	292
7.6.2 Změna viskozity polymerní taveniny a technologie vstřikování termoplastů	297
Aplikace simulačních programů a programů pro optimalizaci plnicí fáze vstřikovacího procesu	300
7.7 Komentář – vzdělávání	303
7.8 Simulační výpočty a realita.	304

8 Průvodce při řešení problémů a odstraňování vad při vstřikování termoplastů	306
8.1 Termoplasty pro technologii vstřikování	307
8.2 Vliv aditiv v polymerních materiálech na kvalitu výstřiků z termoplastů	307
8.3 Fyzikální procesy probíhající v polymerních materiálech při jejich zpracování vstřikováním	311
8.3.1 Vnitřní pnutí ve výstřicích z termoplastů	314
Tepelné pnutí	314
Pnutí z nerovnoměrné orientace makromolekul a vyztužujícího plniva	315
Pnutí z nerovnoměrné krystalizace – částečně krystalické materiály	315
Pnutí vlivem dotlakové fáze	315
Pnutí deformační	315
8.3.2 Shrnutí – vlivy na fyzikální procesy	316
8.4 Fáze vstřikovacího procesu	316
8.4.1 Plastikační fáze	317
8.4.2 Vstřikovací fáze	317
8.4.3 Dotlaková fáze	318
8.4.4 Fáze ochlazovací	318
8.4.5 Shrnutí – stav výstřiku a jeho kvalita	319
8.5 Předpoklady pro řešení problémů a odstraňování vad při vstřikování termoplastů	319
8.5.1 Metody pro odstraňování problémů (Troubleshooting Methodology)	321
8.5.2 Nástroje pro odstraňování problémů při vstřikování termoplastů	322
8.5.3 Nejčastější obecné problémy při vstřikování termoplastů	323
Ústí vtoku na výstřiku	323
Formy s hydraulicky ovládanými tvary	323
Odvzdušnění tvarových dutin vstřikovacích forem	324
Vstřikovací stroj	325
Sušárny a sušení vstřikovacích granulátů	327
Změna vstřikovaného materiálu nebo jeho barevného odstínu při výrobě výstřiků, černé tečky na výstřicích	329
Speciální čistící granuláty	331
Horké systémy vstřikovacích forem	332
Zásady provozu vstřikovacích forem s horkými systémy – horké trysky bez uzavíracích jehel	334
Zásady provozu vstřikovacích forem s horkými systémy – horké trysky s jehlovým uzávěrem	335
Balancované plnění tvarových dutin vstřikovacích forem	335
Vybalancované plnění tvarových dutin vstřikovacích forem	340
Balancování, temperace a chlazení vstřikovacích forem	341
Balancování – odvzdušnění tvarových dutin vstřikovacích forem	341
Balancování – rozmístění tvarových dutin v hlavní dělicí rovině formy, objem tvarových dutin	342
8.6 Příklady přístupu k řešení a odstraňování vad při vstřikování dílů z termoplastů	344
8.6.1 Změny, rozdíly v lesku na povrchu výstřiků	344
8.6.2 Stopy po vyhazovacích viditelné jako deformace stěn výstřiku	344
8.6.3 Bubliny ve stěně výstřiku	348
Technologické procesní parametry a jejich vliv na odstranění vady	348
Konstrukce vstřikovací formy a její vliv na odstranění vady	349
Vstřikovací stroj a jeho vliv na odstranění vady	350
Vstřikovaný materiál a jeho vliv na odstranění vady	350
8.6.4 Nestejnoměrné probarvení výstřiků	350
Technologické procesní parametry a jejich vliv na odstranění vady	350

Konstrukce vstřikovací formy a její vliv na odstranění vady	351
Vstřikovací stroj a jeho vliv na odstranění vady	351
Vstřikovaný materiál a jeho vliv na odstranění vady	352
8.6.5 Přetoky, otřepty na výstřicích	353
Technologické procesní parametry a jejich vliv na odstranění vady	353
Konstrukce vstřikovací formy a její vliv na odstranění vady	354
Vstřikovací stroj a jeho vliv na odstranění vady	355
Vstřikovaný materiál a jeho vliv na odstranění vady	356
8.6.6 Vizualní vada – stín na vzhledovém povrchu	357
Technologické procesní parametry a jejich vliv na odstranění vady	357
Konstrukce vstřikovací formy a její vliv na odstranění vady	357
Vstřikovací stroj a jeho vliv na odstranění vady	358
Vstřikovaný materiál a jeho vliv na odstranění vady	358
8.6.7 Neúplné výstřiky	358
Technologické procesní parametry a jejich vliv na odstranění vady	358
Konstrukce vstřikovací formy a její vliv na odstranění vady	360
Vstřikovací stroj a jeho vliv na odstranění vady	361
Vstřikovaný materiál a jeho vliv na odstranění vady	363
8.6.8 Výstřiky s propadlými místy.	363
Technologické procesní parametry a jejich vliv na odstranění vady	364
Konstrukce vstřikovací formy a její vliv na odstranění vady	365
Vstřikovací stroj a jeho vliv na odstranění vady	367
Vstřikovaný materiál a jeho vliv na odstranění vady	368
8.6.9 Vzhledové vady na povrchu výstřiků (stříbření, světlé stopy, mapy, pruhy apod.)	368
Technologické procesní parametry a jejich vliv na odstranění vady	369
Konstrukce vstřikovací formy a její vliv na odstranění vady	371
Vstřikovací stroj a jeho vliv na odstranění vady	372
Vstřikovaný materiál a jeho vliv na odstranění vady	372
8.6.10 Studené spoje.	373
Technologické procesní parametry a jejich vliv na odstranění vady	373
Konstrukce vstřikovací formy a její vliv na odstranění vady	374
Vstřikovací stroj a jeho vliv na odstranění vady	375
Vstřikovaný materiál a jeho vliv na odstranění vady	375
8.6.11 Deformace výstřiků	375
Technologické procesní parametry a jejich vliv na odstranění vady	377
Konstrukce vstřikovací formy a její vliv na odstranění vady	379
Vstřikovací stroj a jeho vliv na odstranění vady	380
Vstřikovaný materiál a jeho vliv na odstranění vady	380
8.6.12 Sériová výroba výstřiků z termoplastů a systémy jakosti	381
Statistické řízení procesů	383
Způsobilost výrobního procesu, stroje a měřidla	386
Paretův princip, Paretův diagram	394

9 Využití 3D tisku při výrobě prototypových výstřiků z termoplastů	397
9.1 Výroba prototypových výstřiků s využitím tvarových vložek z PA 12	398
9.1.1 Multi Jet Fusion Process	398
9.1.2 Výstřiky a koncepce vstřikovacích forem	400
9.1.3 Příprava tvarových vložek z PA 12 pro vstřikování	404
9.1.4 Materiály a podmínky výroby prototypových výstřiků – tvarové vložky z PA 12	405
9.1.5 Závěry z výroby prototypových výstřiků – tvarové vložky z PA 12	406
9.2 Výroba prototypových výstřiků s využitím tvarových vložek z ABS	409
9.2.1 Technologie 3D tisku Poly Jet	409
9.2.2 Příprava tvarových vložek z ABS pro vstřikování	410
9.2.3 Závěry z výroby prototypových výstřiků – tvarové vložky z ABS	413
 10 Zkratky a názvy polymerních materiálů a plniv	 422
 Testovací otázky	 426
 Literatura	 443
 Rejstřík	 444

Historie a vývoj lidské, tedy naší civilizace jsou neodmyslitelně spojeny s materiály a materiálovými technologiemi. Archeologové dokonce materiály využívají pro periodizaci vývoje lidstva. Jako příklad takovéto periodizace můžeme uvést starší a mladší dobu kamennou, které byly následovány dobou měděnou, bronzovou, železnou...

Minulé století je možné označit za dobu ocelovou, přičemž se v tomto století materiálové spektrum významně rozšířilo, a to zejména díky objevům polymerních materiálů. Z názvoslovného hlediska je „polymer“ ekvivalentní termínu „makromolekulární látka“. Předpona „poly-“ znamená „více“ nebo „mnoho“, slovo polymer tedy vyjadřuje, že se jedná o substanci složenou z velkého množství „merů“. Materiály založené na makromolekulách (polymerní materiály) se dělí na dvě základní skupiny: na plasty, které jsou za běžných podmínek tuhé, a na kaučuky, které jsou měkké a ohebné. Polymery tvoří také souvislou fázi – matrici – v různých typech kompozitních materiálů.

Plasty jsou jedním z největších fenoménů posledních dekád. Můžeme jim fandit, můžeme být ve vztahu k nim neutrální nebo k nim mít negativní přístup, ale všichni máme jednu věc společnou – bez použití výrobků z plastů si náš život těžko umíme představit.

Nabízí se tedy otázka: proč je plast mezi konstrukčními materiály takovým fenoménem?

Odpověď je relativně jednoduchá. Plasty (termoplasty, reaktoplasty, termoplastické elastomery, kompozitní materiály s termoplastickou nebo reaktoplastickou matricí) mají jako materiály – samozřejmě, že se dále uvedené výčty obecně netýkají všech typů – široké rozpětí objemové hmotnosti (od cca $0,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ do cca $2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, platí pro materiály bez plniva), což výrazně napomáhá snižovat hmotnost konstrukčních skupin a další řady výrobků. Například skleněná půllitrová lahev na pivo má hmotnost cca 330 g, jedenapůllitrová láhev z polyethylentereftalátu (PET) váží jen cca 38 g.

Mají vysokou variabilitu vlastností, velmi dobrý poměr hmotnosti k mechanickým vlastnostem (pružnost, pevnost), jsou houževnaté za nízkých teplot, mají výborné izolační vlastnosti (jsou tepelnými, zvukovými i elektrickými izolanty), ale mohou také dobře vést teplo, jsou i elektricky vodivé, mohou být magnetické, jsou odolné vůči korozi, chemickým vlivům, odolávají biologickým činitelům (bakterie, plísně, houby, hmyz), jsou hygienicky nezávadné, ve tvaru potrubí mají malou hydraulickou drsnost, jsou odolné proti zarůstání (inkrustaci), umožňují použití velmi široké palety zpracovatelských technologií, jsou snadno barvitelné, lze je velmi dobře dekorovat (od zrcadlového lesku po různé typy desénů a textur), jsou recyklovatelné, jsou relativně levné atd.

Pokud jsem uvedl výčet kladných vlastností, musím zmínit, že plasty mají i vlastnosti omezující jejich použití. Dá se říci, že nejvíce diskutovaným je jejich vliv na životní prostředí, respektive environmentální vlastnosti plastů. Plasty jsou za normálních podmínek velmi stabilní, podléhají velmi pomalému samovolnému rozkladu, jejich likvidace je problematická. Plasty mají obvykle nízkou tepelnou odolnost, jejich vlastnosti jsou výrazně závislé na teplotě jejich použití a na době působení zatížení. Zejména kompozity s vyztužujícími plnivými jsou anizotropní (anizotropie je vlastnost, kterou se určuje závislost dané veličiny na volbě směru), jejich teplotní roztažnost je o jeden řád (cca $10\times$) větší

než u kovových materiálů, některé plasty jsou navlhavé, jsou částečně hořlavé, z některých se mohou uvolňovat zdravotně závadné monomery a rozkládající se aditiva, vykazují povětrnostní a fyzikální stárnutí, podléhají korozi za napětí, jsou vrubově citlivé, propustné pro nízkomolekulární látky, bobtnají nebo se rozpouštějí v selektivních rozpouštědlech (selektivní rozpouštědlo je médium, které je rozpouštědlem alespoň pro jednu složku ze směsi polymerů), na závadu může být vznik statické elektřiny atd. Výstřiky z termoplastů obsahují nezanedbatelné vnitřní prnutí, které může v mnoha aplikacích vést až k jejich destrukci.

Mnohé uvedené nevýhody „čistých“ polymerních materiálů se dají snížit nebo i eliminovat při jejich výrobě vhodnou aditivací, plnivý, přípravou směsí materiálů, chemickými modifikacemi atd.

Plasty jako polymerní materiály se – zjednodušeně popsáno – vyrábějí ve třech krocích:

- Výroba monomeru buď přímo z ropy, respektive jejích frakcí (frakce je část produktu získaná při dělení látek destilací, tříděním apod.), nebo chemickými reakcemi.
- Druhým krokem je polymerace (viz kapitulu 2.1), což je chemický proces, kdy za přítomnosti dalších chemických látek (iniciátory, inhibitory, retardéry polymerační reakce) vzniká z monomeru vysokomolekulární látka – polymer.
- Posledním, třetím krokem je aditivace vysokomolekulárního produktu, kdy tento získává konečné (jak zpracovatelské, tak i užité) vlastnosti. Při aditivaci se do polymerního materiálu přidávají například antioxidanty, UV stabilizátory, tepelné stabilizátory, retardéry hoření, antistatika, modifikátory rázové houževnatosti, plniva – částicová, vláknitá (vyztužující), nanoplňiva, barevné pigmenty, jiné polymery (výroba polymerních směsí), chemická modifikace atd.

Pozitiva jejich použití obvykle převyšují negativa v dostatečné míře. Z pohledu technického rozvoje je využití plastů jako konstrukčních i spotřebních materiálů nezbytné. Podle statistik uvedených na www.bpf.co.uk je jedním z největších spotřebitelů plastů obalový průmysl. V případě náhrady plastových obalů obaly z jiných materiálů by se hmotnost těchto obalů z alternativních materiálů zvýšila 3,6×, emise skleníkových plynů by se zvýšily 2,7×, spotřeba energií na jejich výrobu by vzrostla 2,2× a velikost odpadů by narostla 1,6×.

Plasty a polymerní kompozity přinášejí při správném použití novou kvalitu výrobků se zvýšenou užžitnou hodnotou a obvykle i s příznivější ekonomikou výroby.

Plasty umožňují při konstruování výrobků využívat nové konstrukční a koncepční přístupy založené například na integraci jednoduchých tvarů a dílů do složitějších vícefunkčních součástí, nebo na kombinaci plast – kov apod.

Obecně je možné konstatovat, že použití materiálů na bázi polymerů je vhodné a nutné, zejména tam, kde se hledají úspory hmotnosti, například ve vztahu ke spotřebě pohonných hmot a energií. Takovými obory jsou primárně letecký a automobilový průmysl, kde například u osobních automobilů s plně elektrickým pohonem jejich hmotnost stoupla v důsledku použití baterií pro zásobu elektrické energie o cca 250 kg až 350 kg.

Při konstrukci plastových dílů a součástí by měl převažovat způsob, který vzájemně propojuje výběr vhodného materiálu, jenž bude – stejně jako další řešení – odpovídat požadavkům jakosti kladeným v zadání konkrétního výrobku, konstrukčnímu řešení dílu, výrobní technologii, včetně výrobního zařízení a způsobu kontroly jakosti vyrobené součásti. Protože se jedná o materiály s relativně dlouhou životností, součástí konstrukčního řešení by mělo být posouzení dopadu výrobku na životní prostředí ve všech stádiích jeho životního cyklu (Life Cycle Assessment, LCA), stejně jako ekonomická analýza.

Problémem dnešní doby je, že většina materiálových toků plastů má lineární povahu: primární surovina (většinou ropa) se vytěží, přemění se na konkrétní produkty a na konci životního cyklu produktů skončí na skládce nebo ve spalovně. Určité množství se recykluje a znovu se zpracuje. Zde si dovoluji jednu poznámku: podle údajů z MIT (Massachusetts Institute of Technology) existuje celosvětově poptávka po cca 16 % z recyklovaných plastů připravených k dalšímu zpracování.

Svět vidí řešení problémů lineárních materiálových toků v cirkulární ekonomice (nebo podle pojmosloví Evropské unie v oběhovém hospodářství). Cirkulární ekonomika je koncept, který je integrální součástí programů udržitelného rozvoje. Na rozdíl od lineárních materiálových toků je v cirkulární ekonomice klíčové, aby byly používané materiály navzájem odděleny do dvou nezávisle cirkulujících okruhů, jež se oba řídí svou vlastní logikou. První okruh zahrnuje látky organického původu, které jsou snadno odbouratelné, jejich návrat do biosféry tedy není problematický. Druhý obsahuje syntetické látky, kam řadíme většinu plastů, protože vznikly syntézou látek (nejsou tedy umělé). Tyto materiály by měly být vkládány do produktů tak, aby je bylo možné z nich extrahovat (získat zpět) a použít znovu, tedy nevracet je do biosféry, což v reálném světě samozřejmě není 100% možné. Proto je i cirkulární ekonomika částečně ekonomikou lineární.

Výběr vhodného materiálu není úplně jednoduchý, protože se sice již neobjevují nové druhy plastů, ale jejich výrobci je nabízejí v množství variant. Výběr materiálů usnadňují různé materiálové databáze s uvedenými vlastnostmi plastů, přičemž základem obvykle je databáze CAMPUS (Computer Aided Material Preselection by Uniform Standards). Důležitou vlastností této databáze je skutečnost, že nabízí data jednotlivých materiálů, která byla sestavena podle jednotné metodiky normované v normách ISO, umožňuje tedy vzájemné porovnání naměřených hodnot a materiálů mezi sebou.

Konstrukce dílů z plastů vyžaduje odlišné přístupy než ty, které jsou platné pro konstruování součástí z kovových materiálů (a které se obvykle vyučují na příslušných technických školách).

Zásady technologičnosti konstrukce dílů z plastů obsahují řadu konstrukčních pravidel, jako například jak řešit tloušťku stěn, vyztužující žebra a jejich napojování na sebe i základní stěnu, úkosy, zaoblení, vruby, umístění ústí vtoků, problematiku studených spojů, způsoby spojování dílů atd.

Na potenciál použití materiálů na polymerní bázi a na jejich vývoj je tedy nutné pohlížet nejen z technického, ale i ekonomického a environmentálního hlediska.

Zpracování a aplikace plastů má v České republice a i na Slovensku tradici a v souvislosti zejména s rozvojem výrobních kapacit výstřiků z plastů pro automobilový průmysl je předmětem celé řady podnikatelských aktivit. Přes různé výkyvy se tato oblast podnikání jeví jako perspektivní i do budoucna. Důvodem je skutečnost, že současný vývoj se prakticky ve všech průmyslových odvětvích bez dílů z plastů neobejde a další pokrok bez nich není možný.

Tato kniha představuje další část volného cyklu publikací¹ věnovaných základům problematiky vstřikování termoplastů. Mým cílem bylo zmapovat, a to zejména z praktického úhlu pohledu, technologii vstřikování termoplastů v celé její šíři a snad tím položit základy pro další vzdělávání v této oblasti.

Technologie vstřikování termoplastů, včetně všech jejich variant, jsou díky možnosti zapojit do procesu výroby výstřiků celou řadu automatizačních zařízení (včetně virtuálního zapojení počítačových programů do předvýrobních etap k usnadnění inženýrských analýz a optimalizací a možnosti 3D měření výstřiků) vhodné pro zapojení do sice zprofanovaného pojmu a systému Průmysl 4.0, neobejde se to však bez pracovníků se znalostmi jejich fungování a ani bez pracovníků se znalostmi procesu vstřikování termoplastů. Celkem snadno se to manažersky vysloví, ale naplnění těchto slov je velmi nesnadný úkol, se kterým se všichni – v některých firmách úspěšněji, v některých méně úspěšně – potýkáme při vstřikování výstřiků z termoplastů s definovanou kvalitou, a to dnes a denně.

¹ ZEMAN, L.: *Vstřikování plastů*, Praha: BEN – technická literatura, 2009 (ISBN 978-80-7300-250-3) a ZEMAN, L.: *Vstřikování plastů, teorie a praxe*, Praha: Grada Publishing, 2018 (ISBN 978-80-271-0614-1).



Jedná se o běh na dlouhou trať, který bez profesních znalostí zainteresovaných pracovníků a s ohledem na stále se zvyšující požadavky na kvalitu výstřiků a zvyšující se současné finanční nároky na výrobu (zvyšování mezd bez zvyšování produktivity vstřikování, které z pohledu požadavků na jakost daného výstřiku již bylo v nejširším slova smyslu optimalizováno, zvyšování cen vstřikovacích materiálů, nutnost platit odběrateli výstřiků paušální částku za nominaci k výrobě daného výstřiku, změny v automobilovém průmyslu vyvolané z velké části ne úplně kompetentními politickými rozhodnutími atd.) nelze realizovat.

Profesní vzdělávání, respektive průběžné profesní vzdělávání zainteresovaných pracovníků představuje v oboru vstřikování termoplastů při současném zoufalém nedostatku odborně vzdělaných pracovníků jeden z největších problémů. A dovolím si podotknout, že žádné přístupy v rámci akcí Průmysl 4.0 nemají bez vzdělání šanci na úspěch. Proto je tato kniha doplněna přílohou obsahující sadu otázek, na které by naši odborní pracovníci měli (nebo mohli) být schopni uvést správné odpovědi. Otázky vycházejí z obsahu této knihy (a dvou jejích předchůdců), pokud tedy na některé neznáte odpověď, hledejte ji právě v nich.

Mnoho úspěchů při dalším vzdělávání přeje

Autor

Mechanické, elektrické, optické a další vlastnosti polymerů jsou určeny jejich chemickou a fyzikální strukturou. Pod pojmem chemická struktura se rozumí **konstituce**¹ (tedy typ a uspořádání strukturálních jednotek v makromolekulách), **molární hmotnost polymeru**, dále **konfigurace**² a **konformace**³ makromolekul. Vesměs jde o informace vztahující se k izolovaným makromolekulám. Chemická struktura polymerů předurčuje možnosti jejich vzájemného uspořádání – fyzikální strukturu polymerů. Z pohledu názvosloví, jak již bylo uvedeno v předešlé kapitole, je pojem „polymer“ ekvivalentem pojmu „makromolekulární látka“. Předpona „poly-“ ve slově polymer pochází ze starořečtiny a znamená „mnohý, četný, hojný“, respektive „více“ nebo „mnoho“. Vyjádření slovem polymer tedy uvádí, že se jedná o sloučeniny několikrát substituované (nahrazené) nebo se jedná o makromolekulární látky, tedy o látky složené z velkého množství jednotek, „merů“, elementárních částí. Pod pojem polymer zahrnujeme všechny makromolekulární látky, tedy látky přírodní (například škrob, celulózu, bílkoviny, kaučuky, ...) i látky syntetické. Velká řada proteinů získává svou funkci až při vytvoření oligomerní struktury (struktury složené z více podjednotek).

Podle obecné charakteristiky syntetické⁴ makromolekulární látky zahrnují širokou oblast materiálů: plasty, elastomery, syntetická vlákna a syntetické kaučuky. Bohužel místo správného názvosloví se mnohdy setkáváme s pojmy jako například igelit (nejčastěji u termoplastů), umělá hmota (plasty), bakelit (u reaktoplastů), guma (u elastomerů) apod.

2.1 Polymery, polymerizace, konstituce makromolekul, molární hmotnost polymerů

Z chemického hlediska jsou polymery látkami vzniklými **polymerací** nebo též polymerizací. Polymerace je chemický proces, při kterém se většinou malá jednoduchá molekula (nazývaná **monomer**) řetězí sama se sebou v mnoha opakováních, až dojde ke vzniku velké molekuly, tzv. **makromolekuly**,⁵ z nichž se utvářejí polymery. Je to tedy reakce velkého množství monomerů, při které vznikají dlouhé makromolekulární řetězce a při níž nevznikají vedlejší produkty. Chemické složení polymerů je shodné s chemickým složením monomerů.

Aby byla polymerace zahájena, musí být do systému přivedeno určité množství energie, která reakci aktivuje. **Aktivační energie** uvede část molekul do reaktivní formy, v níž jsou schopny provádět příslušnou reakci. Aktivační energii může být ohřev systému, UV záření nebo nějaká aktivující látka, iniciátor, katalyzátor.

¹ Z latinského *constituere*, ustavit, založit, zakotvit složení, uspořádání atomů a vazeb v molekule.

² Seskupení, uspořádání, nastavení, prostorové uspořádání atomů v molekule.

³ Prostorově různé uspořádání atomů v molekule jedné sloučeniny.

⁴ Slovo „syntéza“ pochází z řeckého *synthesis*, skládání, jde o označení pro proces spojování dvou nebo více částí do jednoho celku, v makromolekulární chemii se jedná zejména o uhlík, vodík, dusík, síru, chlor a fluor.

⁵ Z řeckého *macros*, velký, dlouhý.

Polymerizace se – podle svého mechanismu – dělí na polymeraci radikálovou, iontovou a na tři polyreakce:

- **Polymerace (polyinzerce)** je v podstatě „vsunutí“ molekuly monomeru s násobnou (obvykle dvojnou) vazbou mezi dvěma atomy uhlíku do vazby jednoduché, nejčastěji C-H. Je to řetězový mechanismus bez vzniku nějaké vedlejší nízkomolekulární látky. Typická je polyreakce pro polymeraci olefinů (ethylen, propylen, butadien, styren, ...), slouží k výrobě například PE, PP, PVC, PTFE, PVDF, PS, HI-PS, PMMA, SB, ABS, SAN, POM, EVA, TPE, PAN, butadienstyrenových kaučuků, kaučuků butadienakrylonitrilových, chloroprenových kaučuků a dalších. Vzniklé polymery jsou složeny z jednotek o stejné hmotnosti, jakou měl výchozí monomer. Nárůst makromolekuly je velmi rychlý (zlomky sekundy), vytvořené makromolekuly nejsou stejně dlouhé.
- **Polykondenzace** je stupňovitá reakce, kdy se velikost rostoucí makromolekuly zvětšuje přibližně geometrickou řadou. Reakce se zpravidla účastní monomery různého druhu, jde o spojování dvou kondenzujících látek za současného odštěpení vedlejšího produktu – nízkomolekulární sloučeniny (nejčastěji H_2O – voda, NH_3 – amoniak, HCl – chlorovodík), polymer má jiné chemické složení než jednotlivé monomery. Slouží k výrobě PA, PPA, polyesterů nasycených i nenasycených, PET, PBT, PC, PEI, PPS, PEK, PEEK, PAEK, PSU, LCP, fenoplastů, aminoplastů, silikonů, epoxidových pryskyřic, alkydových pryskyřic, ...).
- **Polyadice** je reakce dvou různých monomerů, ale na rozdíl od polykondenzace nevzniká žádný vedlejší produkt. Slouží k výrobě PU, epoxidů atd.

Radikálová polymerace je iniciována radikálem,⁶ což je vysoce reaktivní částice, která má jeden nebo více nepárových elektronů. Jako radikály se nejčastěji používají peroxidy nebo UV záření. Peroxidy jsou sloučeniny se specifickou funkční skupinou nebo molekulou obsahující jednoduchou vazbu kyslík – kyslík a slouží jako katalyzátory⁷ některých typů polymerací.

Podle způsobu provedení se polymerace dělí například na blokovou, roztokovou, suspenzní, emulzní. Stereospecifickou se nazývá polymerizace, při níž vznikají prostorově pravidelně uspořádané makromolekuly. Radiační polymerizace je iniciována ozářením monomerů. Počet opakování stavebních jednotek (merů) v makromolekule udává polymerační stupeň n . Pokud je počet opakování nízký ($n < 10$), označujeme tuto molekulu jako **oligomer**.⁸ Pokud je počet opakování monomeru v molekule přesně daný, pak hovoříme o tzv. dimeru (zdvojení monomeru), trimeru (ztrojení), tetrameru atd.

Polymerizace je základní reakce pro výrobu plastů, elastomerů, syntetických kaučuků a syntetických vláken. Uplatňuje se při výrobě a využití laků, polyesterů, laminátů a v lékařství. Polymerizace se vyskytuje i v procesech v živé přírodě, například při biosyntéze polysacharidů a proteinů. Polymerizace lze dělit podle způsobu narůstání makromolekulárních řetězců během syntézy na **řetězové** (výroba PS, PE, PP, PVC, PMMA...) a **neřetězové**.

Polymery, jejichž makromolekuly obsahují jen jeden druh monomerních jednotek (tedy vznikají polymerizací jednoho monomeru – homopolymerací), se nazývají **homopolymery**. Současnou polymerací dvou nebo více monomerů vznikají **kopolymery**.

Výsledkem kopolymerizace dvou nebo více monomerů může být podle podmínek statistický kopolymer (jednotlivé typy monomerů se v řetězci střídají náhodně, mohou tvořit i skupiny), alternující kopolymer (jednotlivé typy monomerů se v řetězci střídají pravidelně), případně blokový kopolymer (jednotlivé typy monomerů tvoří delší souvislé úseky řetězce, střídají se v blocích), nebo roubovaný kopolymer (na hlavní řetězec tvořený monomerními jednotkami jednoho druhu jsou naroubovány postranní řetězce vystavěné z druhého monomeru).

⁶ Z latinského *radicalis*, pocházející z kořene.

⁷ Katalyzátor, z řeckého *katalýtés*, je látka vstupující do chemické reakce, kterou urychluje nebo zpomaluje do rovnovážného stavu a přitom z ní sama vystupuje nezměněná.

⁸ Z řeckého *oligos*, několik.

Podle tvaru molekuly dělíme polymery na polymery **lineární nerozvětvené**, **lineární rozvětvené**, **polymery se zkříženými články** a na **polymery síťované**. Toto dělení je stejné pro homopolymery i kopolymery. U lineárních nerozvětvených polymerů jsou jednotlivé monomery řazeny za sebou a tvoří jednoduchý řetězec – spojování molekul dvojfunkčního monomeru. Řetězec drží u sebe Van der Waalsovy síly.⁹ Tyto polymery vykazují dobrou tavitelnost a rozpustnost. Lineární nerozvětvené řetězce velmi často tvoří termoplasty. Lineárními jsou nazývány ne proto, že by byly napřímené, ale proto, že každá monomerní jednotka je spojena pouze se dvěma sousedními jednotkami. Díky tomu, že se atomy molekul otáčejí kolem jednoduchých vazeb, mohou makromolekuly zaujímat různé konformace, přičemž energeticky nejvýhodnější a tedy i nejpravděpodobnější je výskyt makromolekul ve tvaru klubka.

Lineární rozvětvené polymery jsou tvořeny hlavním řetězcem, ze kterého vycházejí postranní větve. Mají nižší hustotu než lineární řetězce, postranní větve snižují mezimolekulární síly, což vede ke zhoršení mechanických vlastností. Stejně jako u lineárních řetězců i tento typ řetězců tvoří některé termoplasty a některé elastomery. Makromolekuly s postranními řetězci (větvené makromolekuly) obvykle vznikají polyreakcí troj- nebo vícefunkčních monomerů. Větvenou makromolekulu charakterizuje polymerační stupeň, počet a délka postranních řetězců.

U polymerů se zkříženými články tvoří monomery hlavní řetězec s postranními větvemi, obdobně jako u rozvětvených polymerů, ale jednotlivé řetězce jsou k sobě připojeny pomocí postranních větví a drží při sobě kovalentními vazbami.¹⁰ Energie kovalentní vazby je větší než energie intermolekulárních vodíkových vazeb (Van der Waalsovy síly). Tento tvar řetězců tvoří často elastomery.

U síťovaných polymerů tvoří monomery trojrozměrnou síť, což snižuje jejich tavitelnost a rozpustnost. Síťované polymery mají vysokou tvrdost, tuhost a nízkou odolnost proti rázovému namáhání. Do skupiny síťovaných polymerů řadíme reaktoplasty, například epoxidy, aminoplasty, fenolformaldehydové materiály atd. Vznik síťovaných polymerů je podmíněn skutečností, že se vzrůstající délkou a počtem postranních řetězců u větvených makromolekul vzrůstá pravděpodobnost jejich vzájemného spojení, až se vzájemně, v trojrozměrném prostoru, všechny řetězce spojí a vznikne síťovaný polymer, který je charakterizován hustotou sítě a délkou řetězců mezi místy zesílení.

Jednou z nejdůležitějších veličin charakterizujících daný polymer je jeho **molární hmotnost**, případně jeho relativní molekulová hmotnost. Hodnota molekulové hmotnosti rozhoduje o chování polymeru za různých podmínek. Má-li mít makromolekulární látka nějakou mechanickou pevnost, musí se její polymerační stupeň (tedy počet monomerů v makromolekule) pohybovat v minimálním rozmezí od 40 do 80. Další strukturní odlišností makromolekulární látky od nízkomolekulární je to, že řetězce téže makromolekulární látky mají různou délku a tedy i různou molekulovou hmotnost, jsou polydisperzní.¹¹

U nízkomolekulárních sloučenin má každé chemické individuum určitou neměnnou molární hmotnost. Molární hmotnost M v $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ je vyjádřena poměrem hmotnosti látky (kg, g) k jejímu látkovému množství (mol). Látkové množství je podíl hmotnosti látky a její molární hmotnosti. Relativní molekulová hmotnost částice je bezrozměrná veličina.

Při syntéze polymerů dochází – v závislosti na podmínkách syntézy – k přípravě škály látek o stejném chemickém složení, ale s různou molární hmotností. Jako příklad je možné uvést polyethylen, který při molární hmotnosti cca $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ má voskovitý charakter (používá se jako nosič barevných pigmentů v obecných barevných koncen-

⁹ Pojmenované po nizozemském fyzikovi Johannesi van der Waalsovi, jsou to přitažlivé nebo odpudivé interakce (síly) mezi molekulami (interakce je vzájemné působení dvou nebo více činitelů).

¹⁰ Kovalentní (homopolární) vazba je vnitromolekulární forma chemické vazby, charakterizovaná sdílením jednoho nebo více párů elektronů mezi dvěma prvky.

¹¹ Polydisperzní systém je disperzní systém obsahující rozptýlené částice: soustava, v níž jsou částice mnoha různých velikostí, charakterizovaná spojitou distribuční křivkou podle velikosti, křivkou; předpona *poly-* pochází ze starořečtiny: *polys*, mnohý, hojný, četný.

trátech), při molární hmotnosti okolo $100\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ je vhodný jako obalová fólie, při molární hmotnosti řádově $106\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ se jedná o ultravysokomolekulární PE, který nelze vstříkovat a používá se například k výrobě jamek pro náhrady kyčelních kloubů.

Zde je namístě si uvědomit, že při formování vlastností daného polymeru hraje zásadní roli konstituce makromolekul a nevezbedné interakce, které mezi makromolekulami působí.

Polymery s polárními funkčními skupinami¹² mají dobré užité vlastnosti jako konstrukční materiály až při molární hmotnosti v rozmezí $5\cdot 10^4$ až $6\cdot 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Při vzniku makromolekul podléhá poměr počtu reakčních kroků, které vedou k prodlužování řetězců, a reakcí, které růst ukončují, zákonům statistiky. Proto nejsou všechny makromolekuly vznikající za daných polymeračních podmínek stejně velké. V běžných syntetických polymerech je molární hmotnost rozložena kolem statistické střední, průměrné hodnoty.

Distribuce¹³ molárních hmotností (polymerizačních stupňů) polymeru, tedy informace o způsobu, jak je látkové množství nebo hmotnost polymeru rozdělena na makromolekuly různé délky, je důležitou charakteristikou daného polymeru. Distribucí molárních hmotností je ovlivněna řada vlastností polymeru, zejména jeho chování ve stavu polymerní taveniny.

2.2 Nadmolekulární struktura polymerů

Vlastnosti polymerů velmi úzce souvisejí s jejich nadmolekulovou – fyzikální – strukturou,¹⁴ tedy se vzájemným uspořádáním makromolekul v polymeru. O uspořádání makromolekul v polymeru rozhoduje jejich chemická struktura – konstituce a konfigurace (viz předchozí podkapitulu). Kromě konstituce a konfigurace mají na **nadmolekulární strukturu** vliv i vnější podmínky působící na daný polymer. Studium uspořádání makromolekul, jejich tvaru, velikosti a struktury se zabývá obor morfologie¹⁵ polymerů. Vysoká molekulová hmotnost polymerů způsobuje, že jejich bod varu je ve všech případech vyšší, než je teplota jejich rozkladu (teplotní degradace). Z tohoto důvodu u polymerů neexistuje plynný stav, polymery se mohou nacházet pouze ve stavu kapalném (v tavenině), nebo v tuhém.

Podle uspořádání stavebních prvků rozlišujeme polymery **amorfní** (sklovitý, neuspořádaný stav) a **částečně krystalické** (stav amorfní a uspořádaný). Oba pojmy definují jejich nadmolekulární uspořádanost, strukturu, která je definována například u částečně krystalických materiálů stupněm krystalizace, tvarem krystalů, jejich velikostí, orientací makromolekul apod. V polymerní tavenině jsou makromolekuly uspořádány nahodile a tvoří tzv. klubka.

Na rozdíl od nízkomolekulárních látek mají polymery další charakteristický stav mezi stavem sklovitým a kapalným (plastickým), **stav kaučukovitý** (více v oddíle 2.3.1). Polymery tedy mohou existovat ve čtyřech fázových stavech – ve stavu částečně krystalickém a ve třech stavech amorfních: sklovitém, kaučukovitém a plastickém. O tom, ve kterém z uvedených stavů se polymer nachází, především rozhoduje jeho chemické složení, relativní molekulová hmotnost, struktura a teplota. Nadmolekulární struktura amorfních polymerů (například PC, PMMA, PS, HI-PS, ABS,

¹² Funkční skupina je určitá skupina atomů v molekule, která jí přidává určité charakteristické vlastnosti, například polyamidy.

¹³ Z latinského *distribuere*, rozdělovat, rozdělení, rozložení.

¹⁴ Z latinského *struere*, skládat, sestavovat, pořádat, budovat.

¹⁵ Morfologie z řeckého *morfé*, tvar; v biologii a botanice, z nichž byl pojem analogicky převzat, znamená morfologie vnější stavbu organismů.

SAN, ASA, ...) je tvořena neuspořádanými shluky řetězců, které se vzájemně prolínají. Amorfní polymery bývají křehké, tvrdé, mají vysokou pevnost a vysoký modul pružnosti, některé se vyznačují nízkým indexem lomu světla (1,4 až 1,6) a mohou být transparentní.

Částečně krystalické polymery¹⁶ (například PP, HDPE, LDPE, PA, POM, ...) mohou vznikat dvěma způsoby – napřimováním řetězců nebo skládáním řetězců, přičemž první uvedený způsob je kvůli energetické nevýhodnosti výjimečný. Polymery nekrytalizují stoprocentně, ale tvoří se v nich malé krystalické oblasti, **krystality** (jedná se o útvary, které velikostí řádově převyšují vzdálenosti mezi atomy i mezi molekulami (jsou menší i než délka makromolekuly),¹⁷ které jsou od sebe odděleny amorfní strukturou (proto se označují jako částečně krystalické, semikrystalické – téměř krystalické).

Krystalizace je založena na zákonech termodynamiky. Vychází ze základní termodynamické podmínky fázového přechodu, která říká, že soustava změní své uspořádání tehdy, je-li tato změna doprovázena poklesem volné energie v systému. Další podmínkou růstu krystalů je dostatek času – pokud taveninu podchládíme záměrně, (snížíme okolní teplo skokově), struktura „zamrzne“ v původním amorfním tvaru taveniny, popřípadě dojde jen k částečné nukleaci, tedy stačí se vytvořit krystalizační zárodky a vzniklá struktura bude krystalická jen v malé míře, zatímco na velké míře bude chaotická, amorfní. Proces krystalizace se tak v praxi řídí způsobem odvodu tepla z taveniny.

Ke krystalizaci dochází prostřednictvím tzv. **krystalizačních zárodků**, což jsou v homogenním roztoku místa s nižší energií, kde se vykrystalizováním několika atomů či molekul tato energie spotřebovala a dala tak vzniknout mezifázovému rozhraní – tímto procesem říkáme **nukleace**. V případě homogenního roztoku mluvíme o tzv. **homogenní nukleaci**. Pokud je rozdíl mezi volnou energií kapaliny a pevné fáze dostatečný, následuje proces, kdy se okolní molekuly na tento zárodek začnou „nabalovat“ za současného uvolňování energie a vzniku uspořádané periodické struktury – tímto procesem říkáme **růst**. Další spotřeba energie má za následek podchlazení, které vede ke snížení kritické velikosti zárodku nutné pro dostatečný rozdíl na mezifázovém rozhraní.

V nehomogenních roztocích, v reálných taveninách polymerů (mluvíme o tzv. **heterogenní nukleaci**) tímto procesem napomohou tzv. krystalizační jádra, která jsou buď atomy jiných prvků, molekulami nebo celými komplexy částic, na něž se následně v důsledku nerovnováhy nabaluje krystalická struktura okolní taveniny. Typickými útvary, které vznikají při krystalizaci polymeru z taveniny, jsou **sférolity**. Obecně se dají charakterizovat jako větší agregáty¹⁸ krystalických struktur. Jedná se o polykrystalický kruhový útvar, který je tvořen laťkovými, fibrilárními nebo lamelovými krystaly, jež vyrůstají ze společného středu (radiální růst z nukleačního centra).

Velikost sférolitů závisí na množství krystalizačních zárodků (mohou být záměrně dodány ve formě nukleačních činidel) a na rychlosti krystalizace (rychlosti ochlazování polymerní taveniny). Rychlým zchlazením se zvyšuje rychlost nukleace, což vede ke vzniku menších sférolitů. Jejich velikost dosahuje jednotek až stovek mikrometrů. Srůstáním sférolitů dochází k tvorbě typické struktury (v polarizačním mikroskopu mají sférolity typický tvar maltézského kříže), přičemž hranice srůstu sférolitů tvoří slabá místa ve struktuře daného polymerního materiálu. Stejně tak i velké sférolity mohou být příčinou vady, zapříčiňují křehkost polymeru (jejich povrch je lomovou plochou). Obvykle platí, že jemná sférolitická struktura má sice velké množství míst srůstu, ale ta jsou velmi malá oproti hrubší struktuře, která má míst srůstu podstatně méně, ale díky své velikosti mohou tvořit větší vady a tedy i větší nebezpečí poruchy v polymerním materiálu.

Při krystalizaci polymeru z taveniny jsou ve vznikajících krystalických útvarech (krystalitech) makromolekuly uspořádány v určitém převažujícím směru. Krystality jako celek jsou ale orientovány náhodně a z makroskopického hlediska lze říci, že i orientace makromolekul v polymeru je náhodná.

¹⁶ Neexistuje polymer se 100% krystalinitou.

¹⁷ Typická délka makromolekuly je řádově 10^{-7} nm, krystality mají velikost v desítkách nanometrů ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

¹⁸ Z latinského *adgreare*, shromáždit, připojit ke stádu.

Pokud dochází ke krystalizaci nejen při ochlazování polymerní taveniny (makromolekuly mají tvar klubek), ale současně se přidá napětí (například smykové), uspořádají se makromolekulární řetězce ve směru působícího smykového napětí. Tato orientace řetězců zlepšuje mechanické vlastnosti daného polymeru. Využívá se toho v procesu tzv. **dloužení** při výrobě polymerních vláken. Makromolekuly se orientují ve směru působící síly, čímž se zvyšuje uspořádanost v původně amorfni fázi a s rostoucím podílem krystalické fáze se zvyšuje pevnost vláken. Důvodem je zvýšení počtu nevazebních interakcí mezi orientovanými makromolekulami v porovnání se stavem, kdy jsou makromolekuly vůči sobě neuspořádané. Některé polymery, jejichž makromolekuly jsou v důsledku své konstituce velmi neohebné, vykazují vysoký stupeň uspořádanosti řetězců i v kapalně fázi, tavenině. Tyto polymery nazýváme **LC** (Liquid Crystals) **polymery** (kapalně-krystalické polymery), mají vysokou pevnost v tahu.

V krystalické fázi polymeru je vzájemné uložení makromolekul mnohem těsnější než ve fázi amorfni, z čehož mimo jiné vyplývá, že čím je v daném polymeru vyšší podíl krystalické fáze, tím je vyšší i jeho měrná hmotnost. Lze to například dokumentovat na dvou typech polyethylenu (PE): LDPE (Low Density PE, polyethylen nízké hustoty) a HDPE (High Density PE, polyethylen vysokohustotní). LDPE má měrnou hmotnost $0,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a obsah krystalického podílu cca 60 %, HDPE $0,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a cca 95 % krystalického podílu. Způsob vzájemného uložení makromolekul v konkrétním polymeru ovlivňuje i jeho rozpustnost ve vhodném rozpouštědle. Solvatace¹⁹ makromolekul molekulami rozpouštědla je snazší u „volnějšího“ uložení polymerních řetězců v amorfni fázi než ve fázi krystalické.

Částečně krystalické polymery tvoří dvoufázový systém, kde je krystalická fáze dispergována (rozptýlena) v amorfni matici, což výrazně ovlivňuje jejich optické vlastnosti. Prochází-li světlo prostředím tvořeným dvěma fázemi s rozdílným indexem lomu, je část světla rozptýlena na fázovém rozhraní. Čistý, zcela amorfni polymer je transparentní, stejný částečně krystalický polymer je více či méně zakalený, opaleskuje. Platí to pouze pro čisté polymery bez jakýchkoliv přísad. Plniva a další aditiva²⁰ vytvářejí vícefázový systém s lomem světla na mezifázových rozhraních, a tím ztrácejí amorfni plasty transparentnost. Naopak potlačením krystalizace je možné získat i transparentní částečně krystalické materiály – transparentní PP.

Podle chování při zvýšené teplotě a při působení vnějších sil dělíme polymerní materiály (plasty) do následujících skupin:

- **Termoplasty**, jež lze opakovaně ohřevem převést do stavu taveniny nebo viskózního toku a ochlazením nechat ztuhnout při teplotách, které jsou charakteristické pro daný typ termoplastu. Z tohoto principu zpracování²¹ a z možnosti dalšího opakování uvedeného procesu vychází jedna z možností recyklace termoplastů (jejich opětovné zpracování a použití); termoplasty jsou obvykle dobře rozpustné v organických rozpouštědlech.
- **Reaktoplasty** procházejí při zpracovatelském procesu chemickou reakcí a účinkem tepla, záření nebo síťovacích činidel vytvářejí husté, prostorově zesíťované struktury, v nichž jsou původní molekuly vzájemně pospojovány kovalentními vazbami, tento proces se nazývá **vytvzování**. Reaktoplast je ve vytvrzeném stavu netavitelný a nerozpustný, recyklace reaktoplastů je proto velmi obtížná a vyžaduje jiné postupy než recyklace termoplastů. Reaktoplasty odolávají organickým rozpouštědlům, jejich účinkem mohou nanejvýš bobtnat.
- **Elastomery** jsou vysoce elastické polymery, které lze za běžných podmínek malou silou bez porušení deformovat. Deformace je převážně vratná. Dominantní skupinou elastomerů jsou obvykle syntetické kaučuky, z nichž se vyrábějí pryže.
- **Termoplastické elastomery** jsou obvykle blokové kopolymery typu ABA, kde prostřední blok je tvořen ohebným řetězcem. Koncové bloky A tvoří polymer s tuhými, málo ohebnými makromolekulami. Oba typy polymerů A i B jsou nemísitelné a koncové bloky mají snahu tvořit agregáty (seskupují se) v matici polymeru prostředního bloku. Tyto agregáty působí jako fyzikální sesíťování, v důsledku toho vykazuje kopolymer při běžné teplotě elastické chování. Nad teplotou tání koncových bloků A mají termoplastické elastomery vlastnosti typické pro termoplasty. Po ochlazení se opět vytvoří tuhé domény a kopolymer se znovu chová jako sesíťovaný elastomer.

¹⁹ Obalení částic rozpouštěné látky molekulami rozpouštědla.

²⁰ Aditiva jsou látky, které se přidávají do jiných látek nebo směsí s cílem upravit, vylepšit jejich vlastnosti.

²¹ Zpracování termoplastů je fyzikální proces: ohřev do stavu taveniny a následné ochlazení do stavu pevného tělesa.

O tom, jaké vlastnosti bude mít daná syntetická makromolekulární látka, rozhoduje několik faktorů, mezi něž patří:

- **Velikost makromolekuly**, která je závislá na jejím polymeračním stupni. Logicky nelze předpokládat, že všechny makromolekuly mají shodný polymerační stupeň, protože se jedná o jejich směs. Proto se hustota uvádí v určitém rozmezí – například teflon má hustotu od $2,10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ do $2,21 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$. Obecně platí, že s delším řetězcem (vyšším polymeračním stupněm) se stává polymer pevnějším, zvyšuje se jeho odolnost vůči rozpouštědlům a roste jeho teplota měknutí.
- **Tvar makromolekuly** ovlivňuje především chování látky při jejím zahřívání či odolnost vůči organickým rozpouštědlům.
- **Energie chemické vazby** mezi atomy v řetězci hraje velkou roli při definování stability polymerů. Chemická vazba je silová interakce poutající navzájem sloučené atomy, která je energeticky stabilizuje a vede ke vzniku molekuly. Vzniklá molekula má potom nižší energii, než měly původní atomy před sloučením. Základ všech vazeb spočívá ve společném sdílení nebo předávání vazebných elektronů příslušnými částicemi. Zákonitě platí, že čím jsou tyto vazby pevnější, tím stabilnější bude daná makromolekulární látka. Nejčastěji se vyskytují polymery s uhlíkatým základním skeletem. Energie vazby mezi dvěma atomy uhlíku C-C je relativně vysoká, její disociační energie²² je přibližně $348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Přibližně stejnou energii má i vazba Si-O, základ polysiloxanů (lidově silikonů). Velmi silná vazba uhlík-fluor (až $544 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) je důvodem mimořádné stability a odolnosti polytetrafluorethylenu (obchodní název je například Teflon®).
- **Postranní řetězce a intermolekulární interakce** rozhodují o vlastnostech polymeru stejně nebo i více než hlavní řetězec. Vliv substituentů (prvků nahrazujících původní prvek) a postranních řetězců je velmi různorodý a závisí na konkrétním případě. Obecně postranní řetězce stabilizují polymer: brání v přístupu k hlavnímu řetězci, čímž ho chrání, a zvyšují počet intermolekulárních interakcí, počet vzájemného působení mezi atomy, molekulami nebo jinými částicemi. Jako příklad je možné uvést vodíkové můstky (sdílení vodíkových atomů), van der Waalsovské interakce (přitažlivé interakce vyvolané vzájemným působením elektronů atomů, které se přiblížily na dostatečně malou vzdálenost), hydrofobní interakce (zvýšená přitažlivost mezi dvěma částicemi ve vodném prostředí, v němž jsou interakce částice – voda slabší než interakce mezi molekulami vody) apod., čímž roste u polymeru odolnost vůči teplotě a rozpouštědlům.

2.3 Vlastnosti polymerních materiálů

2.3.1 Viskoelastické chování polymerů

Polymerní materiály se – na rozdíl od ostatních materiálů – při mechanickém namáhání, tedy deformaci²³ chovají díky svému viskoelastickému chování odlišně. V závislosti na velikosti a působení zatěžující síly a na druhu a typu polymerního materiálu (mechanické vlastnosti polymerů jsou odrazem jejich chemického složení, velikosti a tvaru makromolekul, nadmolekulární struktury – amorfni, částečně krystalické – a závislosti na teplotě a čase) mohou v podstatě nastat v polymerním materiálu tři vzájemně odlišné deformace:

²² Disociační energie vazby je energie, kterou je nutno dodat, aby se opět vazba rozštěpila. Na základě zákona o zachování energie je číselně rovna energii, která se uvolnila při vzniku vazby, ovšem má opačné znaménko.

²³ Z latiny *deformatio*, zkreslení; pojmem deformace rozumíme změnu tvaru tělesa bez změny jeho objemu, silové působení mění vzájemné polohy atomů nebo bloků atomů, ze kterých se těleso skládá; v případě, že se po odstranění působící síly těleso vrátí do původního stavu, jedná se o pružnou (elastickou) deformaci, pokud v důsledku působící síly dojde k nevratným změnám v poloze atomů nebo jejich bloků a těleso se po odeznění působící síly již nevrátí do původní podoby, jde o nepružnou (plastickou) deformaci.

- **První typ deformace** – síla způsobí pouze elastickou deformaci, která je úměrná velikosti působící síly. Na velikost deformace nemá vliv doba, po kterou síla působí, po uvolnění síly se těleso vrátí do původního stavu (tvaru).
- **Druhý typ deformace** – viskoelastická deformace, která je závislá nejen na velikosti působící síly, ale i na době jejího působení. Čím déle síla působí, tím je větší elastická deformace. Stejně jako u elastické deformace se po uvolnění síly těleso vrací do původního stavu, ale návrat trvá určitou dobu.
- **Třetí typ deformace** – síla je tak velká, že v materiálu tělesa vzniká spolu s deformacemi podle předešlých dvou typů také deformace plastická, která je úměrná velikosti působící síly a době jejího působení – **viskoplasticita**. Po odstranění zatížení (síly) zmizí elastické deformace a plastická deformace zůstane zachována, těleso je trvale deformované.

Z výše uvedeného je zřejmé, že při praktické aplikaci polymerních materiálů jsou důležité jejich deformační vlastnosti, které vyjadřují vztah mezi vnější silou a deformací materiálu. V rámci uvedeného vztahu rozeznáváme dva mezní případy – ideálně pružné těleso a ideálně viskózní kapalinu.

U ideálně pružného tělesa vznikne deformace okamžitě a její velikost je přímo úměrná napětí od působící síly, s časem se nemění. Platí Hookův zákon elastického chování izotropních těles (izotropní těleso má ve všech směrech stejné vlastnosti), kde konstantou úměrnosti je modul pružnosti v tahu, poměr napětí v tělese a jím vyvolané deformace. Veškerá práce vynaložená na deformaci tělesa se v něm akumuluje jako energie potenciální (možná energie) a lze ji kvantitativně (ve stejném množství) získat po zrušení vnějšího napětí zpět. K popisu deformačního chování stačí jediná materiálová konstanta – modul pružnosti, který není závislý ani na velikosti deformace, ani na době jejího trvání. Při modelování takového chování se ideálně pružné těleso znázorňuje zavěšenou pružinou.

V ideálně viskózní kapalině vztah mezi smykovým napětím a deformací vyjadřuje Newtonův zákon síly (jestliže na těleso působí síla, potom se těleso pohybuje se zrychlením, které je přímo úměrné působící síle a nepřímo úměrné hmotnosti tělesa). Působením vnějšího napětí dochází k posuvu jednotlivých vrstev kapaliny, nastává její tok. Mezi napětím a deformací se rovnováha neustaví, deformace narůstá po celou dobu působení zatěžující síly, deformovaný stav zůstává zachován. Celková deformace závisí na velikosti napětí a na době jeho působení, veškerá práce vynaložená na deformaci se mění v kinetickou energii²⁴ pohybujících se částic a v konečném důsledku v teplo. Ideálně viskózní kapalina se znázorňuje válcem s netěsným pístem pohybujícím se v kapalině o určité viskozitě.²⁵

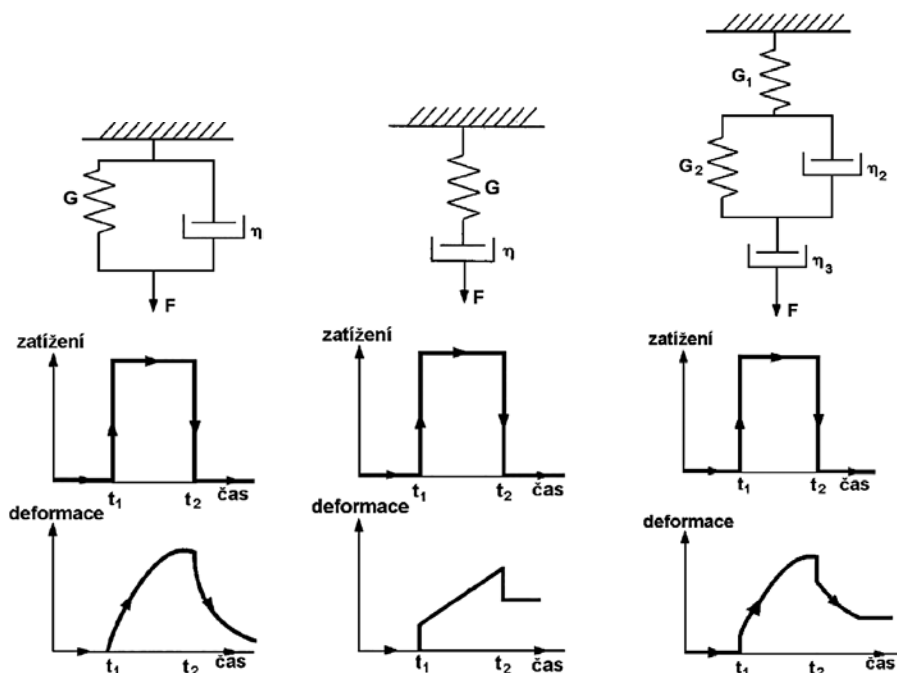
Do prostoru mezi uvedenými mezními případy je možné zařadit **viskoelastické chování polymerních materiálů**, které na vnější namáhání reagují tak, že jejich deformace vždy současně zahrnuje složku elastickou i plastickou a navíc i deformaci zpožděně elastickou – viskoelastickou. Celková deformace je tedy časově závislá.

Zkoumáním a modelováním deformačních vlastností látek (zejména závislostmi deformace a napětí v čase) se zabývá reologie.²⁶ Reologické modely slouží k popsání tvarových změn v látkách. Z jejich pohledu (pro jednoduchost popisu) rozeznáváme již výše uvedené mezní případy – ideálně pružný materiál a ideálně viskózní materiál.

²⁴ Kinetická neboli pohybová energie je práce, kterou musíme vykonat, abychom urychlili těleso na určitou rychlost.

²⁵ Viskozita je fyzikální veličina udávající poměr mezi tečným napětím a změnou rychlosti v závislosti na vzdálenosti mezi sousedními vrstvami při proudění skutečných kapalin, určuje míru vnitřního odporu materiálů vůči vnějšímu zatížení, jinak řečeno odpor proti toku.

²⁶ Z řečtiny *rheos*, řeka, tok, proudění (*panta rhei*, vše plyne).



Obrázek 2.1 Kelvinův, Maxwellův a Tuckettův model chování polymerních materiálů (zleva doprava)

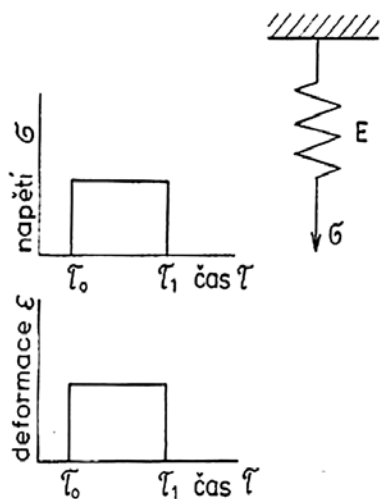
K popsání chování polymerních materiálů se používají tři reologické modely – model Kelvinův, Maxwellův a Tuckettův:

- **Kelvinův model** – pružina (ideálně pružné těleso) a hydraulický válec s kapalinou (ideálně viskózní těleso) jsou zapojeny paralelně, vedle sebe. Při zatížení se elastická deformace neprojeví okamžitě, ale je časově závislá. Tato modelová představa se používá k modelování tzv. **křípu** (creep), toku za studena, což je změna deformace polymerního tělesa v závislosti na čase při konstantním napětí: těleso podrobíme při určité teplotě stálému zatížení, jeho deformace roste, ale s časem rychlost deformace klesá; přestane-li po určité době působit na těleso z polymerního materiálu napětí (síla), snaží se zdeformované těleso vrátit do nedeformovaného stavu – dochází k elastickému zotavení, ke zpětnému křípu.
- **Maxwellův model** – pružina a válec s kapalinou jsou zapojeny sériově, vedle sebe. Při zatížení vznikne okamžitá deformace pružiny a hydraulický válec má pomalou lineární závislost, pohyb pístu. Po odlehčení zmizí okamžitá deformace pružiny, ale po působení válce zůstane trvalá deformace – tento model se využívá k popisu relaxace²⁷ polymerních materiálů.
- **Tuckettův model** – do série jsou zapojeny dvě pružiny o různé tuhosti, druhá pružina je navíc zapojena paralelně s hydraulickým válcem s kapalinou o určité viskozitě, k němu je sériově zapojen další válec s kapalinou o jiné viskozitě. Takový model dobře popisuje viskoelastické chování lineárního amorfního polymeru.

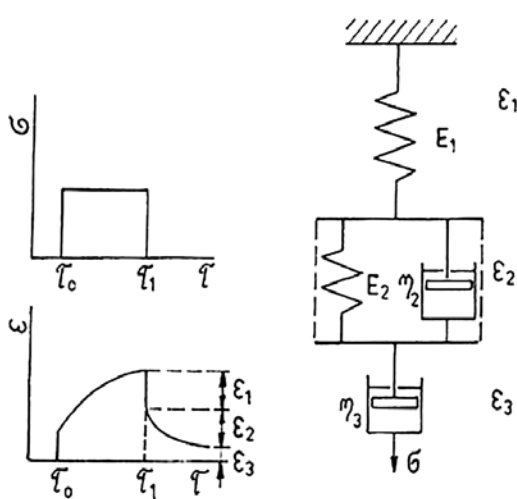
Polymerní materiály na vnější namáhání tedy reagují tak, že jejich deformace zahrnuje současně a vždy složku elastickou i plastickou, navíc pak i deformaci zpožděně elastickou. Obrázek 2.2 ukazuje rozdíl mezi chováním elastického materiálu a viskoelastického materiálu (Tuckettův model).

²⁷ Relaxace znamená změnu napětí v polymerním materiálu s časem při konstantní deformaci, neboli počáteční změna tvaru polymerního tělesa při působení napětí je určena pružnou složkou deformace a v závislosti na čase je k udržení konstantní deformace potřeba nižší napětí – napětí relaxuje.

ELASTICKÉ TĚLESO



VISKOELASTICKÉ TĚLESO



Obrázek 2.2 Časová závislost deformace ideálně elastického a viskoelastického tělesa (ϵ_1 – elastická, časově nezávislá deformace; ϵ_2 – viskoelastická, časově závislá deformace; ϵ_3 – trvalá deformace vzniklá viskózním tokem)

Model popisující na obrázku 2.2 viskoelastické chování polymerních materiálů se skládá ze tří členů:

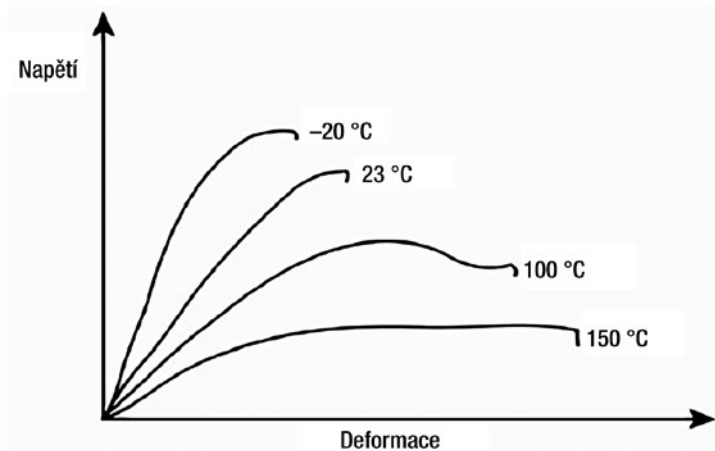
- z pružiny představující ideální elastickou neboli Hookovu pružnou deformaci ϵ_1 ,
- Kelvinův model – paralelní zapojení pružiny a netěsného válce s pístem – reprezentuje elastickou deformaci ϵ_2 ,
- netěsný válec s pístem – představuje viskózní tok, trvalou deformaci ϵ_3 .

Celková deformace viskoelastického tělesa se rovná součtu deformací jednotlivých členů:

- deformace 1 nastane okamžitě a je vratná,
- deformace 2 je časově závislá a vratná,
- deformace 3 je časově závislá a nevratná.

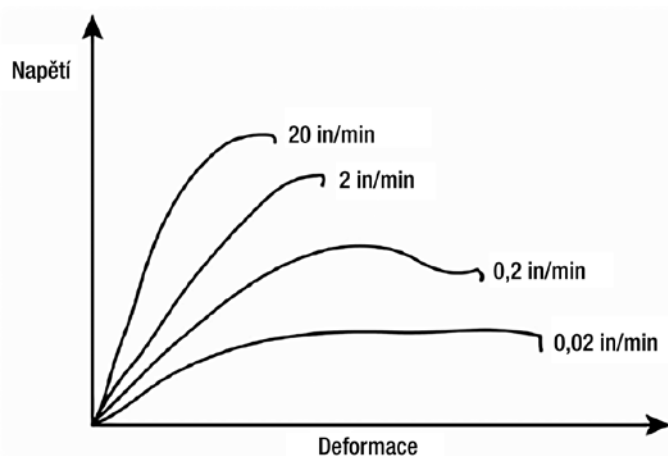
Viskoelastické chování polymerních materiálů se vyznačuje těmito znaky:

- Deformace je funkcí nejen napětí, ale i času, je vratná jen zčásti.
- Práce spotřebovaná k deformaci se v deformovaném tělese ukládá částečně jako potencionální energie (a tuto část lze získat zpět), částečně se ztrácí ve formě tepla.
- Poměr mezi napětím a deformací není materiálovou konstantou jako u elastické deformace, ale funkcí času, po který napětí působí – časově závislý modul pružnosti.
- Deformace tělesa je brzděna vnitřními odpory ve hmotě, a proto nemůže nastat okamžitě. Čím rychleji má deformace proběhnout, tím je brzdící účinek viskózních členů výraznější a tím větší napětí je třeba vynaložit na dosažení požadované deformace.
- Ve skutečnosti probíhají procesy relaxace deformace pomaleji, než odpovídá Tuckettovu modelu.
- Vliv teploty je následující: Jestliže je teplota, při níž je polymer zatěžován, mnohem nižší než jeho teplota T_g (teplota skelného přechodu), je viskozita ve válčích členů 2 a 3 tak vysoká, že se tyto členy při deformaci nemohou uplatnit a hmota vykazuje vlastnosti blížíci se dokonale pružnému tělesu. Blíží-li se teplota teplotě tání krystalického podílu T_i , viskozita klesne a uplatní se pouze vliv viskózního členu a tavenina se přibližuje ideální kapalíně. Mechanické vlastnosti plastů jsou v důsledku jejich viskoelastického chování závislé na teplotě, při níž k zatížení dochází, což je možné dokumentovat průběhem křivek napětí (deformace za konstantní rychlosti zatěžování, ale za různých teplot), viz obrázek 2.3.



Obrázek 2.3 Průběh křivek napětí – deformace pro různé teploty, při konstantní rychlosti zatěžování polymerního materiálu

- Působí-li síla po velice krátkou dobu (například rázové namáhání), pak kapalina ve válcích klade tak velký odpor posuvu pístu, že se tyto složky nemohou uplatnit a výsledná deformace odpovídá prakticky jen deformaci ideálně pružného členu. Bude-li síla působit po velmi dlouhou dobu, má i zpožděný viskózní člen dost času, aby se jeho deformace mohly plně projevit a rozvinout a při dlouhé době zatěžování pak obě tyto složky mohou převládat. I když rychlost zatěžování nemá tak výrazný vliv jako teplota, při níž zatížení na polymerní těleso působí, musíme počítat i s vlivem rychlosti zatěžování na průběh křivek napětí – deformace (viz obrázek 2.4).
- Plasty výrazně odlišuje od kovových materiálů právě vliv teploty a rychlosti zatěžování na jejich deformační chování. U kovových materiálů se s nimi za běžných podmínek nemusí počítat.



Obrázek 2.4 Vliv rychlosti zatěžování při konstantní teplotě na průběh křivek napětí – deformace polymerního materiálu

2.3.2 Chování polymerních materiálů při zatěžování

Při zatěžování prochází polymerní materiál několika stadii. V prvním stadiu dochází k natažení a dlužení makromolekulárních řetězců tvořících amorfni část polymeru. V materiálu vzniká elastická deformace. Ve druhém stadiu dochází k deformaci, náklonu krystalických vrstev. Ve třetím stadiu se již jednotlivé krystalické vrstvy separují.²⁸ V posledním, čtvrtém stadiu dochází k orientování krystalických segmentů a k orientaci řetězců makromolekul v amorfních oblastech. Všechny útvary se orientují ve směru působícího napětí.

2.3.3 Termické chování polymerů

Polymerní materiály se mohou v závislosti na teplotě vyskytovat v tuhém nebo kapalném stavu (kapalný stav neplatí pro sesíťované amorfni polymery – reaktoplasty a pryže, které jsou netavitelné), respektive ve čtyřech různých stavech (plynný stav u polymerů neexistuje, protože velikost makromolekul způsobuje, že bod varu polymerů je vždy vyšší než teplota jejich rozkladu – teplotní degradace):

- ve stavu částečně krystalickém – materiál musí umět vytvářet krystalickou strukturu,
- ve stavu sklovitém,
- ve stavu kaučukovitém,
- ve stavu plastickém.

Pro každý polymer vyskytující se v určitém fyzikálním stavu existuje typická teplota, respektive úzké teplotní rozmezí, které představuje hranici přechodu mezi jednotlivými stavy a je určena jeho chemickou strukturou. Tato teplota se nazývá **teplotou skelného přechodu** a značí se T_g .

Chování polymerů při zahřívání můžeme popsat pomocí tepelného pohybu řetězců makromolekul nebo jejich částí (segmentů):

- Translační (postupný) pohyb celých makromolekul – tento pohyb umožňuje tok materiálu, makromolekuly po sobě kloužou.
- Pohyb segmentů makromolekul – způsobuje elasticitu materiálu, dovoluje ohyb a rozbalování jejich částí.
- Pohyb několika atomů v hlavním řetězci makromolekuly nebo v postranních větvích makromolekuly.
- Rovnovážné vibrace atomů.

Tepelná energie nutná pro realizaci uvedených pohybů klesá od pohybu translačního k rovnovážné vibraci atomů. Pod teplotou T_g je „zamrzlý“ jak translační pohyb makromolekul, tak i pohyb jejich segmentů.

Termické chování amorfni polymerů, teplota skelného přechodu

Amorfni polymery se zvyšující se teplotou přecházejí ze sklovitého stavu přes stav kaučukovitý do stavu plastického, do taveniny.

Ve sklovitém stavu jsou prakticky všechny pohyby u amorfni plastů potlačeny, pouze v delším časovém úseku může docházet k pohybu některých atomů v segmentech. Ve sklovitém stavu atomy segmentů makromolekul amorfni polymerů obsazují určitý prostor, nazývaný vyloučený prostor. Mezi těmito atomy a atomy sousedních segmentů je určitý neobsazený prostor. V něm atomy vibrují kolem rovnovážných poloh a uvedenými vibracemi je

²⁸ Z latinského *separatio*, oddělení, odloučení.

vymezen volný objem kolem obsazeného, vyloučeného prostoru. Se vzrůstající teplotou se velikost volného objemu zvětšuje (vzrůstá amplituda – rozkmit, výchylka, odchylka – vibrací), při teplotě skelného přechodu volný objem v materiálu dosáhne velikosti, která umožní pohyb celých segmentů makromolekul.

Dosažení teploty skelného přechodu není spojeno s fázovým přechodem polymeru. Mezi stavem polymeru nad a pod T_g je pouze ten rozdíl, že pod T_g tepelný pohyb nedokáže překonávat mezimolekulární interakce, které brání pohybu segmentů makromolekul. Pod teplotou skelného přechodu jsou v polymerech „zamrzlé“ nerovnovážné konformace makromolekul, přechod z jedné konformace do druhé je velmi dlouhý.

Při T_g dochází k výrazným změnám všech fyzikálních vlastností polymeru. Dochází ke změně specifického objemu, specifické tepelné kapacity, ke změně indexu lomu světla, ke změně dielektrické konstanty, k výrazné změně mechanických vlastností. Nad teplotou skelného přechodu se segmenty molekul mohou pohybovat a volně otáčet. Při působení síly dochází k velkým vratným deformacím.

Hodnota teploty skelného přechodu daného amorfního materiálu je ovlivněna těmito faktory:

- Má-li polymerní materiál vyšší volný objem (větší prostor pro pohyb segmentů), je jeho teplota skelného přechodu nižší.
- Pokud jsou mezi molekulami silné vazby (omezení možnosti pohybu segmentů makromolekul), teplota skelného přechodu se zvyšuje.
- Je-li polymer tvořen velkými makromolekulami s vysokou molární hmotností, potom se jeho teplota skelného přechodu zvyšuje.
- K jejímu snížení může přispět přidání nízkomolekulárních aditiv – změkčovadel a rozpouštědel.

Při teplotě nad T_g tepelný pohyb překonává mezimolekulární síly, segmenty makromolekul se mohou ohýbat, případně volně otáčet. Řetězce makromolekul jsou vzájemně fixovány nejen sekundárními vazbami, ale při dostatečně vysokém polymeračním stupni i fyzikálně. Klubka různých makromolekul jsou vzájemně propletena, řetězce jsou vzájemně zahákovány. Segmenty mezi jednotlivými zapleteninami jsou nad T_g volné, pohyblivé. Působením i malé síly se může polymer výrazně deformovat, přičemž se deformují pouze klubka (nedochází k vzájemnému posunu celých makromolekul). Deformaci jsou klubka přinucena přejít do stavu s nižší entropií (mírou neurčitosti systému), po skončení silového působení přejdou klubka působením tepelného pohybu opět do původního stavu. Makroskopicky se to projeví tak, že se deformovaný, protažený polymer vrátí do svého původního tvaru. Polymer se chová kaučukovitě elasticky (jedná se o entropickou elasticitu).

Každý amorfní polymer vykazuje v určité teplotní oblasti nad T_g kaučukovitě elastické vlastnosti. Při delším působení napětí se zapleteniny uvolňují a po odeznění napětí je vyloučeno, aby se klubka makromolekul vrátila do původního stavu. Deformace polymerů v takovém případě nad T_g není čistě elastická, ale vlivem částečného toku materiálu dochází v důsledku určitého posunu makromolekul vzájemně vůči sobě ke vzniku určité trvalé, zbytkové deformace, tzv. krípu. Takové chování polymerů se nazývá viskoelastické (viz část 2.3.1).

Při dalším zvyšování teploty dochází u lineárních amorfních polymerů postupně k uvolňování nevazebných interakcí, které vymizí, a tím se uvolní makro-Brownův pohyb. Brownův pohyb je náhodný pohyb mikroskopických částic v kapalném nebo plynném médiu. Vysvětluje se tak, že molekuly v tavenině se vlivem tepelného pohybu neustále srážejí, přičemž směr a síla těchto srážek jsou náhodné, díky čemuž je i okamžitá poloha částice náhodná. Rychlost Brownova pohybu je úměrná teplotě systému, makromolekuly jsou vzájemně vůči sobě pohyblivé jako celek a polymer přechází ze stavu kaučukovitěho (viskoelastického) do stavu plastického, viskózně tekutého, do taveniny. Teplotní hranice, při níž k tomu dochází, se nazývá teplota tečení T_f . Nad touto teplotní mezí jsou všechny deformace nevratné. Převedení polymeru do plastického stavu (do fáze taveniny) je nezbytné pro většinu technologických procesů, kterými se polymerní materiály zpracovávají.

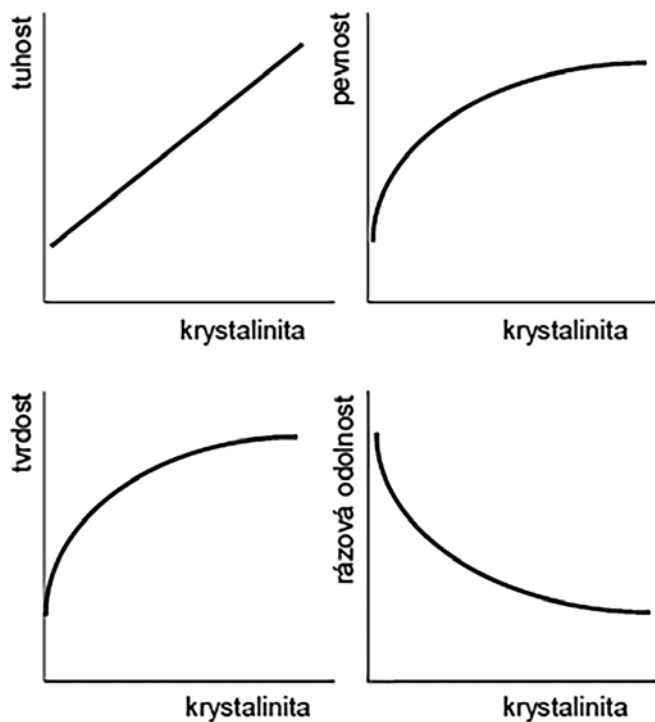
Termické chování částečně krystalických polymerů

V krystalické fázi částečně krystalických polymerů zaujímají segmenty makromolekul uspořádané polohy, které jsou drženy nevazebnými interakcemi. Takové uspořádání nedovoluje jiný tepelný pohyb než rovnovážné vibrace atomů, nebo maximálně pohyb několika atomů v hlavním řetězci makromolekuly. Je to analogická situace ke sklovitému stavu u amorfních polymerů, u částečně krystalických polymerů není obvykle nutno uvažovat teplotu skelného přechodu.

U reálných částečně krystalických polymerů jsou mezi krystalickými částmi i amorfní části, které umožňují tepelný pohyb segmentů makromolekul, a to v závislosti na teplotě. Míra pohyblivosti je dána velikostí podílu objemu amorfní části v polymeru.

Při ochlazení polymerní taveniny částečně krystalického polymeru na teplotu tání krystalického podílu T_m zaujmou segmenty krystalizujícího podílu makromolekul svá místa v krystalických strukturách, a tím je jejich pohyb prakticky vyloučen. Pohyb segmentů makromolekul vytvářejících amorfní fázi je možný, při dalším ochlazování polymerní taveniny částečně krystalického polymeru, a to až do teploty skelného přechodu, kdy jejich pohyb „zamrzá“.

Chování částečně krystalického polymeru mezi teplotou skelného přechodu T_g a teplotou tání krystalického podílu T_m a pohyblivost jeho segmentů závisí na obsahu krystalické fáze, protože krystalické oblasti působí jako „zesíťení“ amorfní fáze (viz obrázek 2.5). Stav částečně krystalického polymeru nad jeho teplotou tání krystalického podílu závisí na teplotě tečení T_f amorfní fáze polymeru. Pokud je teplota tečení nižší než teplota tání, relativně houževnatý polymer přechází při dosažení teploty tání do plastického stavu. Při stavu, kdy T_f je větší než T_m , je polymer mezi T_m a T_f ve stavu kaučukovitém, a teprve až dosáhne teploty T_f , přechází do stavu viskózního toku.



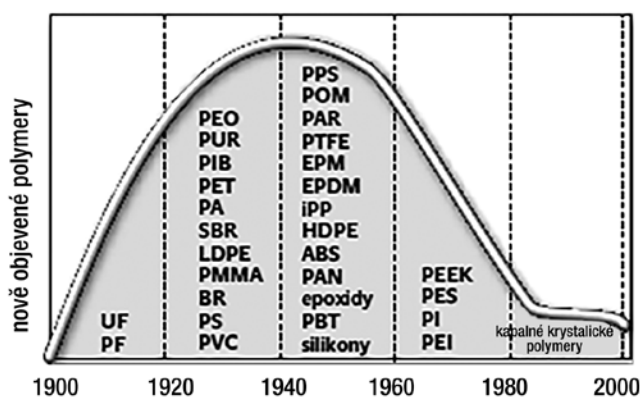
Obrázek 2.5 Vliv obsahu krystalické fáze na mechanické vlastnosti částečně krystalických polymerů

V předchozí kapitole jsme probrali základy makromolekulární chemie. Tyto základy popisují chování „čistých“ makromolekulárních látek. Ty sice tvoří základ matrice pro materiály, které běžně zpracováváme a následně používáme, ale ve své vlastní podobě ke zpracování ani k použití nejsou vhodné. Obvykle nemají vhodné zpracovatelské ani užité vlastnosti, které výrobní technolog a konstruktér dílu z plastů potřebují a vyžadují.

Jak již bylo uvedeno, skutečný rozvoj syntetických¹ polymerů nastal ve dvacátém století, přičemž jeho počátek je možné umístit do dvacátých let 20. století. Tehdy – vlastně poprvé v materiálové historii – teoretické poznatky ovlivnily technologický rozvoj. Významný vliv na to měl německý lékárník Hermann Staudinger (1881–1965), nositel Nobelovy ceny z roku 1953, který vyslovil hypotézu, jež se potvrdila v roce 1930. Staudinger došel k poznání, že přenos síly a pružnost přírodních vláken je závislá pouze na jejich makromolekulární struktuře, na jejich dlouhých, do tvaru nití zformovaných molekul, tedy formuloval představu, že molekuly polymerů jsou lineární řetězce. Vyvolalo to intenzivní výzkum dvojfunkčních monomerů, které se zdály být pro syntézu molekulárních řetězců nejvhodnější.

Americký chemik W. H. Carothers (1896–1942), který vedl ve firmě DuPont výzkum organické chemie zaměřený na polymery podle Staudingerových představ, připravil ve třicátých letech minulého století chloroprenový kaučuk (neopren), polyestery a zejména polyamid 66 (Nylon), a tím jeho hypotézu potvrdil.

V třicátých až padesátých letech minulého století nastal ve vývoji polymerních materiálů výrazný boom, přibývaly nové materiály založené na lineárních polymerech i trojrozměrných molekulárních sítích (viz obrázek 3.1).



Obrázek 3.1 Časový vývoj polymerních materiálů

¹ Syntetický znamená souhrnný, souborný, uměle vyrobený (opakem je přírodní); založený na syntéze, což je reakce, při níž ze dvou nebo více látek vzniká jedna složitější látka. Ze synonyma ke slovu „syntetický“ – „umělý“ pochází nesprávný název plastů, umělé hmoty. Nesprávný je proto, že se nejedná o nic umělého, ale o látky vzniklé syntézou.

Od šedesátých let minulého století byl patrný výrazný úbytek nových polymerů. Tento trend nadále pokračuje, dnes se již prakticky žádné nové syntetické polymerní materiály neobjevují.

Jedním z důvodů je i fakt, že jakmile velké koncerny investovaly nemalé částky do určitého výzkumu a posléze výrobního postupu, jsou už málo ochotné riskovat zcela nové, nevyzkoušené technologie. Současný materiálový výzkum a vývoj je směřován zejména do oblasti biomateriálů a do způsobů rozšiřování sortimentu polymerních materiálů chemickými modifikacemi vytvářením blendů, směsí polymerů a kopolymerů, směsí mísitelných i nemísitelných – kompatibilizace² – a modifikováním stávajících materiálů přísadami, aditivy.

3.1 Polymerní materiály – jejich stručná historie

Obecně je možné konstatovat, že všechny pevné látky rostlinného i živočišného původu sestávají z makromolekul. Z toho vyplývá, že lidstvo se setkává s makromolekulárními látkami od nepaměti. Řada technologických procesů, při kterých se zpracovávaly makromolekulární látky, byla vyvinuta empiricky v době, kdy znalosti o probíhajících chemických reakcích byly velmi malé. K takovým postupům můžeme řadit postupy v koželužství, při vulkanizaci přírodního kaučuku a výrobě derivátů³ celulózy.

Historicky prvními polymery, které člověk začal průmyslově využívat, byly přírodní polymery: přírodní kaučuk,⁴ jeho strukturní analog⁵ gutaperča,⁶ dále rohovina (ve 12. století v Anglii), hedvábí, vlna, len, konopí...

3.1.1 Vybrané mezníky v historii polymerů

Zde uváděné události představují mezníky zejména z pohledu termoplastů, kterým se nadále a v největší míře budeme věnovat:

- 1493 Evropané objevují přírodní kaučuk (Jižní Amerika).
- 1736 Dovož prvních vzorků přírodního kaučuku do Evropy.
- 1820 Objev plastikace kaučuku.
- 1832 J. Berzelius navrhl termín „polymer“.
- 1835 Laboratorní příprava polyvinylchloridu, PVC.
- 1839 Objev vulkanizace kaučuku sírou (Charles Goodyear).
- 1843 Evropané objevují gutaperču.
- 1851 Ebonit, tvrdá pryž (Charles a Nelson Goodyear).
- 1868 Průmyslové využití nitrocelulózy k výrobě kulečnickových koulí a brýlových obrouček (John Wesley Hyatt).

² Postup vedoucí ke zvýšení snášenlivosti mezi nemísitelnými termoplasty ve směsi snížením mezifázového napětí, který vede ke zlepšení soudržnosti a ke zlepšení mechanických vlastností výsledného směsného materiálu.

³ Derivát je sloučenina vytvořená z jiné sloučeniny náhradou atomu jiným atomem nebo skupinou atomů.

⁴ Kaučuk objevili Evropané při druhé Kolumbově výpravě do Jižní Ameriky v letech 1493 až 1496. Místní Indiáni používali vyschlou kapalinu vytékající z naříznutých stromů například ve formě míče ke svým hrám. Kapalinu nazývali slovem „hheve“, které přešlo do latiny jako název pro kaučukovník („hevea“). Indiáni používali i výraz „cau-uchu“, ze kterého pochází náš název „kaučuk“, plačící dřevo.

⁵ Analog je látka, která je náhradou původní látky a má podobné nebo i jiné vlastnosti.

⁶ Název pochází z malajských slov „getah“, kaučuk a „percha“, označení stromu, z něhož se gutaperča těžila.

- 1909 Průmyslové využití fenolformaldehydových lisovacích hmot.
- 1919 Průmyslová výroba plastů na bázi kaseinu.⁷
- 1920 Syntéza prvního konstrukčního plastu – kopolymeru styrenu s maleinanhydridem, polystyren.
- 1924 Koncept makromolekul (Hermann Staudinger).
- 1925 Průmyslové využití polyvinylchloridu PVC.
- 1926 Průmyslové využití alkydových⁸ pryskyřic.
- 1928 Na trh byl uveden polymethymethakrylát PMMA.
- 1929 Průmyslové využití močovinoformaldehydových lisovacích hmot.
- 1930 Zahájena průmyslová výroba polystyrenu PS.
- 1935 Syntéza polyamidu 66, PA66 – Nylon.
- 1936 Průmyslové využití akrylových polymerů, například polyakrylonitrilu PAN, styrenakrylonitrilu SAN a polyvinylacetátu PVA.
- 1938 Vynález polyamidu 6 (PA6) a epoxidové pryskyřice, příprava polyethylenu LDPE, PE nízké hustoty.
- 1939 Objev polytetrafluorethylenu PTFE (teflon), melaminoformaldehydové pryskyřice; průmyslové využití butyrátu celulózy, polystyrenu, polyamidů, polyvinylchloridu.
- 1941 Příprava polyethylentereftalátu PET.
- 1942 Průmyslové využití polyethylenu PE, zavedena výroba vláken z polyakrylonitrilu.
- 1943 První polyuretany (firma Bayer).
- 1947 Průmyslové využití epoxidových pryskyřic, výroba polyamidu 11 (PA11) z ricinového oleje.
- 1948 Průmyslové využití kopolymerů akrylonitrilu, butadienu a styrenu, ABS.
- 1952 K. Ziegler vyvinul organokovové katalyzátory, což umožnilo například výrobu HDPE, PE vysoké hustoty.
- 1953 Vynález polykarbonátu PC a PP.
- 1954 Průmyslové využití polyuretanů PU.
- 1956 Objev polyfenylenoxidu PPO, polyoxymethylenu (polyacetalu) POM.
- 1957 Průmyslové využití polypropylenu PP a polykarbonátů PC.
- 1959 Zavedena výroba uhlíkových vláken.
- 1960 Objev EPDM (ethylene-propylene copolymer elastomers) kaučuku.
- 1962 Zahájení zpracování blokových kopolymerů butadienu a styrenu vedoucí k přípravě termoplastických elastomerů na bázi SBS (firma Shell), objev PI – polyimidu.
- 1963 Výroba EPDM.
- 1964 Průmyslové využití ionomerů, polyfenylenoxidů, polyamidů a ethylenvinylacetátových kopolymerů.
- 1965 Průmyslové využití termoplastických elastomerů, výroba polysulfonu PSU.
- 1967 Zahájení výroby aromatických polyamidů-kopolymerů PA6T/66, PA6/12, PA6T/6.

⁷ Kasein je hlavní protein v mléce savců, například v kravském mléce obvykle tvoří zhruba 80 % všech mléčných bílkovin.

⁸ Alkydy jsou polyesterů modifikované přidáním mastných kyselin, název vznikl modifikací spojeného slova „alcid“, z Alcohol (alkohol) a acid (kyselina). Používá se v nátěrových hmotách a ve hmotách pro odlévání.

1970	První PBT – polybuthylen threephtalát.
1971	Příprava prvního polymeru s kapalnými krystaly, první PPS.
1974	Aromatický polyamid.
1980	PEEK.
1982	PEI.

3.2 Stárnutí, znehodnocování, porušování, koroze a degradace polymerů

V předchozí kapitole, věnované základům makromolekulární chemie, jsme se věnovali tomu, jak makromolekulární látky vznikají a jakou mají strukturu, včetně jejich chování při zatížení a teplotě. Znovu připomínám, že v uvedené kapitole se nemluví o materiálech, se kterými se běžně setkáváme, ale – pokud si půjčíme pojem z oblasti kompozitních materiálů – o matici, která sice tvoří základ plastů, ale pro získání požadovaných, zejména mechanických a teplotních vlastností, je nutno matici dále upravovat.

I v této podkapitole se budeme zabývat makromolekulárními materiály ve formě matrice, ale náš pohled bude zaměřen na odolnost matric vůči korozi a degradaci, vůči stárnutí. Znalost podmínek, při nichž k degradaci⁹ polymerů dochází, a způsobu jejich ochrany (stabilizace, ustálení, dosahování rovnováhy) jsou z uživatelského hlediska velmi důležité.

Polymerní materiály se s časem neustále proměňují. Chemickými a fyzikálními metodami lze sledovat časovou závislost změn řady vlastností, například změny molekulární i nadmolekulární struktury (tedy změny, které rozhodují o makroskopických vlastnostech). Změny, které probíhají spontánně nebo jsou vyvolány působením vnějšího prostředí, souhrnně označujeme jako stárnutí.

Stárnutí je tedy nevratná změna struktury a vlastností polymerů vlivem času a vnějších podmínek, především teploty, světelného záření, kyslíku, vody, chemických látek (kyseliny, alkálie, soli...), biologických činitelů, mechanického namáhání. Kromě pojmu stárnutí se můžeme setkat i s pojmy degradace, odbourávání, znehodnocování, koroze nebo porušování. Význam těchto pojmů se do určité míry překrývá, ale není úplně totožný – například termín stárnutí zdůrazňuje časový faktor, přičemž nemusí nutně docházet ke zhoršování vlastností. Degradace v úzkém slova smyslu označuje změnu struktury a vlastností polymerů způsobenou rozkladnými reakcemi polymerů.

Odbouráváním máme na mysli eliminaci nízkomolekulárních látek z makromolekuly. Pojem znehodnocování je chápán především ve smyslu zhoršování užitných vlastností působením různých agresivních chemických činidel.

Korozi¹⁰ polymerů je možné definovat jako nežádoucí změnu jejich chemického složení, která je způsobena působením vnějších podmínek a vede ke znehodnocení výrobku z konkrétního plastu. Korozi může způsobovat celá řada vlivů, například povětrnostní vlivy, mikroorganismy, zvýšené teploty, chemická činidla atd.

Polymery jsou vystaveny dvěma různými degradačním etapám. První z nich probíhá přímo ve zpracovatelském stroji, kdy je polymerní tavenina vystavena jak vysokému tepelnému, tak i mechanickému smykovému namáhání. Pokud tento proces probíhá v uzavřeném prostoru, nebývá výrazně ovlivněn působením vzdušného kyslíku a nedochází k oxidaci.

⁹ Znehodnocení, rozklad makromolekulárních látek na nízkomolekulární.

¹⁰ Koroze je samovolné působení mezi prostředím a materiálem, s následkem znehodnocování materiálu.

Důsledkem popsané degradace bývá odbourávání makromolekulárních řetězců a uvolňování plynných zplodin, nebo štěpení řetězců doprovázené snižováním molární hmotnosti (a polymer má tedy snížené vlastnosti vázané na molární hmotnost).

Zpracování polymerní taveniny může velmi výrazně ovlivnit dlouhodobou stabilitu daného materiálu v pevném stavu. Jako ochrana proti degradaci se používají vhodné stabilizátory.

Druhá etapa degradace probíhá v pevném stavu, kdy je výrobek vystaven časovému působení vnitřních i vnějších vlivů. K vnitřním vlivům patří termodynamická nerovnováha. K vnějším vlivům patří zejména teplota, sluneční záření a dále vzdušný kyslík, ozon, vlhkost, déšť, oxidy síry a dusíku, prашný spad, agresivní média (plyny, páry, kapaliny), ionizující záření, mechanické zatížení (často proměnlivé), mikroorganismy atd.

3.2.1 Fyzikální stárnutí polymerů

Fyzikální stárnutí znamená, že při zahřívání je polymerní materiál zahřátý nad teplotu skelného přechodu nebo nad teplotu tání krystalického podílu, po dosažení požadovaného tvaru je pak ochlazen a vznikne díl v pevném stavu. Při popsaném postupu vznikne v dílu nerovnovážný stav. Tento stav se samovolně mění, a to jak při skladování dílu, tak i při jeho užívání.

V pevné fázi za normální teploty probíhají změny díky nízké pohyblivosti polymerních segmentů velmi pomalu. Jedním z projevů fyzikálního stárnutí je zmenšování volného objemu amorfní fáze polymeru (dosmrštění amorfní fáze). Vnější projevem **dosmrštění** je zmenšování rozměrů výrobků. Jeho hlavní příčinou je chladnutí vnitřních objemů dílu, které kontrahují (zmenšují objem, smršťují se) v závislosti na koeficientu teplotní roztlačnosti. U částečně krystalických plastů se na dosmršťování podílí i dokrystalizace, tedy zvyšování krystalického, uspořádaného podílu.

Dokrystalizace znamená, že při rychlém ochlazení krystalizující polymerní taveniny neměly všechny polymerní segmenty čas zaujmout dokonalé uspořádání krystalického stavu. Vzniklé krystaly obsahují řadu nedokonalostí a vad, navíc řada makromolekul byla pro špatnou krystalizační schopnost vypuzena z primárních krystalů a zůstala v amorfním stavu.

Vlivem tepelných pohybů v čase dochází k pozvolnému přeuspořádání některých úseků makromolekul, snižuje se koncentrace defektů a stávající krystaly se zdokonalují. Vede to ke zvyšování krystalického podílu, zvyšuje se stupeň krystalinity. Navíc některé makromolekuly, které byly původně nekystalické, procházejí dodatečnou (sekundární) krystalizací, makromolekuly se pozvolna (týdny, měsíce) uspořádávají a začleňují do již existujících krystalů, což opět vede ke zvýšení krystalinity, uspořádanosti a tedy zmenšení objemu.

Pohyblivost segmentů je tím vyšší, čím je vyšší teplota. Dokrystalizace se tedy při zvýšené teplotě urychluje a nejrychlejší je při teplotách nad teplotou krystalizace, kdy špatně zkrystalizované segmenty tají a jsou okamžitě zabudovávány do stávajících krystalizačních lamel – dochází k rekrystalizaci.

Při **fázové transformaci** řada polymerů krystalizuje v několika krystalických modifikacích, které existují jen v určitých teplotních intervalech. **Metastabilní modifikace**¹¹ přecházejí na stabilní cestu fázové transformace, přičemž transformace je podporována zejména teplotou. Teplota na jedné straně přináší zvýšení pohyblivosti řetězců, snižování počtu vad a tedy zdokonalování krystalů, ale na druhé straně může vlivem obsahu vnitřního pnutí docházet k rozpadu krystalů.

¹¹ Metastabilní fáze je termodynamicky nestabilní fáze, ale kinetické faktory po určitou dobu brání její přeměně ve stabilní fázi (například přehřáté nebo podchlazené kapaliny apod.); metastabilní znamená téměř rovnovážný, zdánlivě stálý. Jde o stav stabilní vůči slabým vnějším vlivům.

3.2.2 Odolnost polymerů vůči přírodnímu prostředí, degradace vnějšími vlivy

Polymerní materiály jsou při svém používání v podmínkách přírodního prostředí napadány mnoha degradačními faktory. Mezi nejvýznamnější se řadí atmosférický kyslík (oxidace), světelné záření, ionizační záření, napadání mikroorganismy, smog atd. Musí se samozřejmě přihlížet i k povětrnostním vlivům jako střídání teplot, působení vlhkosti apod. Degradační faktory, respektive intenzita jejich působení se mění v širokém rozmezí, například podle zeměpisné polohy, roční doby, nadmořské výšky, způsobu skladování, používání atd. Souhrnně těmto vlivům říkáme stárnutí.

Převážnou podstatou všech degradačních pochodů jsou chemické reakce. Chemické reakce polymerů probíhají v heterogenním (nestejnorodém, různorodém) systému. Proto o jejich průběhu rozhodují především pochody, při kterých následkem tepelného pohybu makromolekul přechází určitá látka z jedné fáze do druhé, a to ve směru od vyšší koncentrace k nižší, ve směru vyššího tlaku k nižšímu apod. – a tímto způsobem prochází hmotou polymeru. Tyto pochody se souhrnně označují jako difuze.¹²

Chemické přeměny při degradaci

Chemické reakce degradačních pochodů jsou výsledkem různých způsobů iniciace (zahájení). Největším problémem jsou řetězové reakce (zejména autooxidace probíhající při tepelné, fotochemické, mechanické či chemické degradaci), následuje depolymerace při čistě tepelné degradaci.

Prakticky všechny polymerní materiály na vzduchu podléhají samovolným oxidačním reakcím, k **autooxidaci**. K oxidaci dochází jak při výrobě a skladování granulátu, tak při jeho technologickém zpracování, včetně použití ve formě hotových výrobků. Charakteristickým rysem autooxidačních řetězových reakcí je jejich samovolný průběh, což znamená, že během iniciace vzniknou takové produkty, které jsou schopné další samovolné reakce s dosud nezasaženými molekulami.

Polymery jsou různě náchylné k oxidaci, změně organické látky působením oxidačního činidla (O_2 , H_2O , $CrO_3 \dots$). Jednotlivé polymery jsou vůči oxidaci odolné velmi odlišným způsobem, například polystyrén a polymethylmetakrylát jsou relativně stabilní až do běžných zpracovatelských teplot, naproti tomu vysoce nenasycené polymery (kaučuky) jsou velmi citlivé ke kyslíku. Určitým problémem je skutečnost, že si tuto citlivost zachovávají i v heterogenních styrenových plastech, kde je kaučuk použit jako modifikující přísada zvyšující houževnatost. Nenasycená kaučuková složka rozptýlená ve formě jemných částic v matrici PS (HIPS – houževnatý PS), v matrici kopolymeru SAN, v terpolymeru ABS způsobuje náchylnost těchto materiálů k oxidační degradaci.

U lineárních polymerů, jako jsou například polyamidy, jsou jejich degradace a fyzikální vlastnosti výrazně závislé na molární hmotnosti.

Vliv morfologie

Rozdíly ve stabilitě vůči oxidaci mohou vznikat nejen díky vlastní chemické rozdílnosti strukturních jednotek u jednotlivých polymerů, ale i u stejného polymeru díky rozdílům ve zvoleném postupu přípravy, které se projeví například rozdílným množstvím zbytkových katalyzátorů nebo odlišnou morfologií – stupněm krystalinity, orientací makromolekul apod.

¹² Difuze je proces samovolného rozptylování částic v prostoru, při kterém se látka snaží dostat do stavu s nejnižší vnitřní energií.

Jako příklad lze uvést PE o nízké hustotě (LDPE) a vysokohustotní PE (HDPE). Oba typy se vyrábějí rozdílným technologickým procesem, liší se obsahem krystalického podílu, počtem rozvětvení, obsahem a typem zbytkového katalyzátoru, což má za následek rozdílnou náchylnost k oxidaci, včetně rozdílných vlastností.

Vnější projevy oxidace závisí na daném typu polymeru a na podmínkách jeho používání. Oxidace se projevuje na vzhledu dílu, obvykle se tedy jedná o estetické vady – žloutnutí až hnědnutí, na povrchu se objevují skvrny, polymerní materiál ztrácí lesk, ztrácí průhlednost, mohou vznikat povrchové trhliny atd. Víceméně souběžně dochází i ke ztrátě mechanických vlastností – snížení houževnatosti, tažnosti, pevnosti, elektrických vlastností apod.

V pevném stavu polymerních materiálů je jejich degradace heterogenní nebo anizotropní. Vnější prostředí vždy působí na předměty v pevném stavu z povrchu a často jednostranně. Tím vznikají teplotní a koncentrační gradienty,¹³ materiál se nejprve mění v povrchových vrstvách a následně ve větších hloubkách. Heterogenita degradace pramení i z přítomnosti vad, chemických příměsí, nečistot, koncentrátorů napětí, specifické nadmolekulární struktury, orientace makromolekul.

U částečně krystalických polymerů s dvojfázovou strukturou zasahují degradační vlivy nejdříve jen polymer v amorfní fázi, zatímco molekuly v krystalických oblastech jsou před chemickou nebo fotooxidační degradací chráněny.

Podle dalších faktorů, které různou měrou ovlivňují oxidativní degradaci výrobků z polymerních materiálů (zvýšená teplota, mechanické namáhání, gama záření¹⁴ atd.) rozlišujeme termooxidativní, mechanickou, radiační, fotooxidační degradaci.

U venkovních aplikací dochází k znehodnocování výrobků z polymerních materiálů kombinovaným působením slunečního ultrafialového záření,¹⁵ kyslíku, vzdušné vlhkosti – tyto díly jsou tedy vystaveny atmosférickému stárnutí.

Společným rysem všech oxidačně degradačních reakcí (ať již probíhají za zvýšené teploty, působením UV záření nebo gama záření, ozonu nebo vlivem mechanického napětí) je obecné schéma, které vystihuje autokatalytický¹⁶ charakter procesu autooxidace.

Komerčně vyráběné polymery vždy obsahují zbytky katalyzátorů, funkční skupiny jako hydroperoxydy¹⁷ a ketony¹⁸ vzniklé při výrobě či zpracování, které senzibilují (zvyšují citlivost) k termooxidaci a k fotooxidaci.

Terminálními reakcemi¹⁹ dochází k **síťování polymerních řetězců**, což má za následek růst molární hmotnosti, vedoucí až k tvorbě nerozpustného polymeru, gelu. Proces síťování je například charakteristický pro některé typy PE, nenasycené polymery,²⁰ kaučuky a kaučukem modifikované polymerní materiály. U PP naopak převládá snižování molární hmotnosti, dochází ke štěpení makromolekul na kratší části a snížení mechanických vlastností.

¹³ Gradient vyjadřuje rychlost, jakou se fyzikální veličina zvyšuje nebo snižuje v poměru ke změnám dané proměnné.

¹⁴ Gama záření je vysoce energetické elektromagnetické záření vznikající při radioaktivním a jiných jaderných a subjaderných dějích, jeho vlnová délka je kratší než 124 pm (pikometr = 10^{-12} m).

¹⁵ UV záření (z anglického *ultraviolet*) je elektromagnetické záření s vlnovou délkou kratší než viditelné světlo (390 nm až 760 nm, nanometr = 10^{-9} m) a delší než rentgenové záření (10 nm až 1 pm, pikometr = 10^{-12} m), tedy ve spektrální oblasti vlnových délek od 4 nm do 400 nm. Jeho přirozeným zdrojem je Slunce, pro lidské oko je neviditelné.

¹⁶ Autokatalýza je katalýza, kdy jako katalyzátor působí jeden z produktů reakce.

¹⁷ Sloučeniny obsahující jednoduchou vazbu kyslík-kyslík-vodík.

¹⁸ Ketony jsou organické sloučeniny, které uprostřed uhlovodíkového řetězce obsahují karbonylovou skupinu (C=O).

¹⁹ Terminace je ukončení reakce, zánik aktivních center řetězových a katalyzovaných reakcí.

²⁰ Nenasycené polymery mají alespoň jednu vazbu násobnou, nasycené mají mezi atomy uhlíku pouze jednoduché vazby.

Stabilizace, tedy **termooxidační degradace** (molekulární poškození v důsledku přehřátí a oxidace) PP probíhá za mírně zvýšených teplot velmi rychle – doba zdegradování výrobku z „čistého“ PP je kratší než jeden rok. Obdobně to platí pro polyetylen (PE), který při venkovním použití zdegraduje také za dobu kratší než jeden rok. Pro použití na výrobky s užitnými vlastnostmi se „čisté“ polyolefiny (PP, PE) vhodně stabilizují. Stabilizaci lze omezit nebo oddálit nežádoucí projevy oxidativní degradace jak u polyolefinů, tak i u polymerních materiálů aditivovaných pryží.

Hydrolytická degradace

U polyamidů a polyesterů musíme kromě termooxidační degradace počítat s degradací způsobenou vodou ve všech skupenstvích (vzdušná vlhkost, déšť, sníh atd.) a s degradací hydrolytickou. Hydrolyza amidových skupin vede ke štěpení řetězců a ke zvýšené tvorbě reaktivních center. K potlačení hydrolytické degradace polyamidů je před jejich zpracováním nutné jejich vysušení.

Řízená hydrolytická degradace se využívá při chemické recyklaci polyethylentereftalátu (PET), kdy se získaný monomer a rozkladné produkty využívají při další výrobě polymerního PET.

Voda může mít kromě chemického účinku (hydrolyza) i účinky mechanické (dopad krup nebo dešťových kapek, zmrazení vody v pórech výstřiku – krystalizační tlak) a fyzikální (bobtnání polymeru, případně organických plniv a změna krystalinity, tedy změna rozměrů výstřiků), vyluhování aditiv (přísad a plniv).

Dehydrochlorace

Polyvinylchlorid (PVC) je jedním z nejstarších termoplastů, který se masově používá už přibližně sedmdesát let. PVC (včetně různých kopolymerů vinylchloridu) je – na rozdíl od jiných polymerních materiálů – kompatibilní s řadou změkčovadel a modifikátorů houževnatosti, s jejichž pomocí lze mechanické vlastnosti PVC nastavit od tvrdého až po měkčené provedení. Pro zpracování PVC je velkou nevýhodou jeho nízká (při zpracovatelských teplotách) tepelná stabilita. Při těchto teplotách dochází k odštěpování chlorovodíku (dehydrochlorace), k autooxidaci a mechanochemickému štěpení řetězců. Dochází i ke změně barvy od žluté přes oranžovou, červenou hnědou až po černou.

Depolymerace

Jedná se o opačný proces k polymeraci, z aktivovaných konců řetězců se odštěpuje monomer. Je nutné si uvědomit, že celková degradace neprobíhá pouze jediným způsobem, ale za určitých daných reakčních podmínek převládá určitý typ degradace.

Odolnost proti působení povětrnostních vlivů

Při vystavení výrobků z polymerů povětrnostním vlivům u nich po určité době dochází nejen ke změně vzhledu, ale i ke změně mechanických vlastností. K hodnocení působení povětrnostních vlivů je možné použít dva typy zkoušek – zkoušky přirozeného stárnutí a zkoušky urychleného, umělého stárnutí.

Zkoušky přirozeného stárnutí za přírodních podmínek jsou zdlouhavé a zpravidla mají vypovídací schopnost omezenou pro daný region, v němž zkoušky proběhly. Při **zkouškách umělého stárnutí** se výrobky z polymerních materiálů umísťují do zařízení, v nichž na polymer působí v předepsaných časových intervalech ultrafialové

světlo, vodní sprcha, zvýšená teplota, případně další vlivy. Výsledky těchto urychlených zkoušek nelze jednoznačně přepočítat na přírodní podmínky, představují jen určité vodítko a dávají možnost vzájemného porovnání jednotlivých materiálů.

Z pohledu odolnosti vůči povětrnostním vlivům je možné konstatovat, že například polytetrafluorethylen (PTFE) nebo polymethylmethakrylát (PMMA) odolávají povětrnostním vlivům dlouhodobě a ani při několikaletém přirozeném stárnutí nevykázaly výrazně poškození. Propionát celulozy (CP), fenolformaldehydové pryskyřice (PF) nebo melami-formaldehydové pryskyřice (MF) odolávají povětrnostním vlivům zhruba půl roku, krátkodobě odolávají například polystyren (PS), polyvinylalkohol (PVA), polyamidy (PA). Odolnost polymerů jako polyethylen (PE), polyvinylchlorid (PVC), kaučuky je výrazně závislá na jejich aditaci.

Odolnost proti působení kyslíku

Vzdušný kyslík zejména za zvýšených teplot polymery oxiduje,²¹ má výrazný vliv na změny fyzikálních vlastností zejména u polyolefinů (PE, PP), u styrenových polymerů, u polykarbonátů (PC) a výrazně u pryží z nenasycených kaučuků. Spolu s chemickým složením má na odolnost polymeru k působení kyslíku významný vliv difuze (šíření, prolínání, mísení, samovolné rozptylování v prostoru) a rozpustnost kyslíku v polymeru.

Oxidace, respektive tepelně oxidační degradace polymeru je autooxidační proces, protože náhodně vznikající hydroperoxyd a jejich rozkladné produkty, které tuto řetězovou radikálovou reakci iniciují, jsou zároveň jejími katalyzátory.

Odolnost proti působení ozonu

Ozon je přirozenou složkou zemské atmosféry. Vytváří se v jejích horních vrstvách rozkladem kyslíku zářením o vlnové délce v rozmezí od 110 nm do 220 nm. Difuzí proniká do nižších vrstev, kde i při malých koncentracích způsobuje stárnutí polymerů, zejména pryží z nenasycených kaučuků. Ozon reaguje s povrchem pryžového výrobku, který pokrývá tvrdou, křehkou vrstvou ozonidu²² kaučuku. Při používání výrobku tato zdegradovaná vrstva praská, odlupuje se a odhaluje nový nezasazený povrch, který ozon opět napadá a proces se stále opakuje.

Odolnost proti působení slunečního záření

Ultrafialová složka slunečního záření dopadající na zemský povrch je jedním z nejsilnějších vlivů omezujících životnost prakticky všech syntetických polymerů. Dojde-li vlivem UV záření ke změně ve skeletu polymeru, není již k dispozici mechanismus, který by tento degradační proces vrátil zpět.

Ze Slunce dopadá na horní vrstvy atmosféry Země široké spektrum elektromagnetického záření o vlnových délkách 0,7 nm až 3000 nm. Zemská atmosféra složená ze směsi plynů a vodních par funguje jako filtr a k zemskému povrchu propustí jen jeho malou část, konkrétně o vlnové délce od 295 nm výše. Jen asi 5 % slunečního světla dopadajícího na zemský povrch leží v oblasti vlnových délek od 290 nm do 400 nm, tedy v oblasti ultrafialového záření (UV záření), přičemž tento podíl slunečního záření, jak již bylo výše uvedeno, je jedním z nejvýraznějších faktorů způsobujících degradaci polymerů, ve smyslu přirozeného stárnutí.

²¹ Oxidace je snižování počtu elektronů v atomech nebo iontech, oksyločování; z latinského názvu pro kyslík, *oxygenium*.

²² Ozonidy jsou dvouprvkové sloučeniny kyslíku s elektropozitivními prvky. Elektropozitivita je schopnost atomu uvolňovat valenční elektrony; „elektropozitivní“ znamená nesoucí kladný elektrický náboj. Valenční elektron je elektron v elektronovém obalu umístěný v energeticky nejvýše položené (valenční) vrstvě, tedy elektron schopný se s něčím vázat.

Při absorbování světelného záření o uvedené vlnové délce zahájí molekula polymeru fotochemickou reakci,²³ polymerní řetězce se štěpí a z makromolekul vznikají makroradikály,²⁴ molekulová hmotnost polymeru se snižuje. U některých polymerů může převládnout síťovací reakce, včetně autooxidační řetězové reakce, která se v zásadě neliší od oxidace polymeru iniciované teplem. Tento způsob degradace se nazývá **fotooxidace**, při níž oxidační reakce začínají na povrchu výstřiku a postupně se dostávají do větších hloubek a vyvolávají tak značné změny v chemické struktuře polymerů. Materiál se stává křehčím, je méně pružný a méně houževnatý. Při dalším mechanickém nebo tepelném namáhání vznikají na povrchu výstřiků trhlinky.

UV degradaci nejvíce podléhají polyolefiny. S degradací působením slunečního záření souvisí i světelná stabilita polymerních materiálů. Ta závisí na vlnové délce působícího záření, na chemickém složení polymeru, na obsahu a typu aditiv, včetně historie zpracování polymerního materiálu. Velmi špatnou světelnou stabilitu má POM, ABS, PA 46, PA 66, nízkou má PP, PA 6, PA 11, PA 12, PC, PBT, PET, PPO, PC/ABS, dobrou pak PPS, PEEK, PEI, LCP a výtečnou PI.

Odolnost proti působení záření o vysoké energii

Mezi záření o vysoké energii, respektive ionizující záření²⁵ se obvykle řadí beta a gama záření, rentgenové záření a svazky urychlených elektronů. Jinak řečeno: pod pojmem záření (radiace) se obecně rozumí procesy, při nichž dochází k přenosu energie prostorem. Ionizující záření je schopné při průchodu prostředím způsobit jeho ionizaci, tedy vytvořit z původně elektricky neutrálních atomů kladné a záporné ionty (iontové páry). Z uvedeného výčtu je pouze beta a gama záření přírodním produktem, produktem rozpadu radioaktivních prvků,²⁶ ostatní vznikají činností člověka. Protože jejich účinky jsou si podobné, nerozlišují se.

Vlivem ionizujícího záření dochází jak k síťování makromolekulárních řetězců, tak k jejich současnému štěpení, degradaci. To, který z pochodů bude převažovat, závisí jak na dávce záření, tak na struktuře makromolekulárních řetězců. Destrukční reakce polymerů způsobené ionizujícím zářením jsou doprovázeny tvorbou dvojných vazeb, odštěpováním plynných produktů a za přítomnosti kyslíku i vznikem oxidovaných struktur. Tyto jevy se projevují zežloutnutím daného polymerního materiálu.

Jak bylo uvedeno, při působení záření na polymerní materiály v nich probíhají paralelně dva procesy – síťování a degradace, přičemž převaha jednoho procesu nad druhým závisí na chemické struktuře polymeru. Podle chování polymerů při ozařování je můžeme rozdělit na dvě skupiny:

- Do první skupiny se řadí polymery převážně síťující, kdy jsou jejich řetězce spojeny do rozvětvené trojrozměrné struktury s vysokou molekulární hmotností. Do této skupiny patří polyethyleny, polystyrény, polyvinylchloridy, polyamidy, polyurethany, polysulfony atd.
- Do druhé skupiny, v níž jsou polymery převážně degradující, u nichž dochází k náhodným štěpením polymerních řetězců a snižuje se jejich molekulární hmotnost, řadíme polypropylény, polymethylmetakryláty, polyoximethyleny, celulosu, polyethylénsulfid, polytetrafluorethylen atd.

²³ Fotolýza znamená chemické změny způsobené absorbovanou částí záření.

²⁴ Makroradikál je radikál odvozený od makromolekuly.

²⁵ Ionizující záření je záření, jehož kvanta mají energii postačující k ionizaci atomů nebo molekul ozařené látky. Ionizace je proces, při kterém se z elektricky neutrálního atomu nebo molekuly stává iont. Iont je elektricky nabitá částice (atom, molekula, skupina atomů, molekul), v níž se celkový počet elektronů liší od celkového počtu protonů. Kvantum (z latinského *quantum*, kolik, množství) znamená v kvantové fyzice minimální množství jakékoliv veličiny, která se podílí na interakci, na vzájemném působení dvou nebo více činitelů.

²⁶ Radioaktivní prvek je člen periodické soustavy prvků, jehož všechny známé izotopy jsou radioaktivní. Radioaktivita, radioaktivní přeměna je jev, při němž dochází k vnitřní přeměně složení nebo energetického stavu atomových jader, přičemž je zpravidla emitováno vysokoenergetické ionizující záření. Izotopy jsou atomy téhož prvku, které se od sebe liší pouze počtem neutronů. Neutron je subatomární částice bez elektrického náboje. Emitovat znamená vydávat, vyzařovat, vysílat.

Beta a gama záření, respektive jejich účinků (radiační síťování) se průmyslově využívá i k modifikacím polymerů, které vedou ke zvýšení jejich užitečných vlastností, ke změně mechanických, tepelných i chemických vlastností. Mezi přednosti průmyslového radiačního síťování je možno zařadit:

- Ionizační záření zušlechťuje levnější standardní nebo konstrukční plasty a propůjčuje jim mechanické, tepelné a chemické vlastnosti dražších „high-tech“ polymerů.
- K síťování dochází až po zpracovatelském procesu (po vytlačování, vyfukování, vstřikování atd.) na hotových výrobcích, často bez nutnosti použití dalších přísad.
- Síťování probíhá za pokojové teploty a atmosférického tlaku bez namáhání výrobků, které jsou uloženy v dohodnutých přepravních obalech.
- Ozařovací parametry lze variovat (měnit) v širokém rozmezí, je tím možné v ozařovaném dílu měnit stupeň zesíťení a ovlivňovat tak vlastnosti materiálu podle požadovaných nároků.
- Ozaření je možné použít i pro kombinace materiálů, například pro polymery s kovovými zástřiky.
- Intenzita, energie ozařování není tak velká, aby v ozařovaném díle vznikla radioaktivita.
- Ozařením může dojít ke změnám, například těchto vlastností:
 - Mechanické vlastnosti termoplastů – zvýšení pevnosti, pokles poměrného prodloužení při přetržení (pokles tažnosti), snížení náchylnosti k toku za studena (ke křípu), zvýšení tvrdosti (Shore A i D), zlepšení odolnosti proti ořezu, zvýšení pevnosti v tahu, zvýšení povrchové odolnosti proti poškrábání, zvýšení odolnosti proti působení vnitřního nnutí, snížení tvarové paměti (*memory effect*).
 - Tepelné vlastnosti – zvýšení tvarové stálosti za tepla, zlepšení odolnosti proti hoření.
 - Chemické vlastnosti – zvýšení odolnosti proti chemikáliím, zlepšení odolnosti proti bobtnání, snížení rozpustnosti.

Nejčastěji se radiačně síťuje polyethylen (PE), polyamidy (PA), polyvinylchlorid (PVC) a polybutylentereftalát (PBT). Zejména u polyetylenu se s výhodou využívá fakt, že je dobře síťovatelný i bez nutnosti použití síťovacího činidla. Další velkou skupinu tvoří termoplastické elastomery (TPE-O, TPE-C a TPE-A). I síťování polypropylenu (PP) je možné, i když u tohoto materiálu převládají spíše degradační reakce, proto je nutné do struktury polymerní matrice přimíchávat polyfunkční monomery (síťovací činidlo).

Odolnost proti působení biologických činitelů

Při biodegradaci polymerů rozeznáváme dva druhy poškození: poškození chemické (způsobené mikroby, bakteriemi, plísněmi, enzymy) a poškození mechanické (zapříčiněné působením savců, zejména hlodavců, hmyzu a měkkýšů – syntetické polymery jim nejsou potravou, ale například jim brání v přístupu k potravě nebo slouží k vybudování útulku apod.).

K biologické korozi, tedy k napadení polymerního materiálu mikroorganismy, zejména plísněmi, dochází ve všech klimatických podmínkách, nejvíce v tropickém klimatu. Napadán je především měkký polyvinylchlorid a materiály – kompozity, u nichž došlo k obnažení plniva organického původu (dřevitá moučka, přírodní vlákna apod.).

O napadení polymerního materiálu mikroorganismy rozhoduje především jeho chemické složení, tedy zda je zdrojem uhlíku, dusíku nebo jiných biogenních²⁷ prvků pro výživu mikroorganismů, včetně podmínek a prostředí, ve kterých výrobek z daného materiálu používáme.

Mezi polymery odolné vůči mikroorganismům řadíme PP, PE, PS, PVC, PUR, polyamidy, polyester, PUR, naopak malou odolnost má měkký PVC, PA 6 a deriváty celulózy.

²⁷ Biogenní látky jsou nezbytné pro živé organismy, životatvorné.

Odolnost polymerů vůči zvýšeným teplotám

3

Tepelný účinek (zvýšení teploty) se na polymerních materiálech může projevit dvěma způsoby. Při prvním polymer měkne, až se kinetická energie makromolekulárních řetězců přijatým teplem zvýší natolik, že překoná přitažlivé síly a polymer přechází do stavu taveniny. Při druhém způsobu dochází ke změně struktury polymeru. Některé makromolekulární látky se – aniž se změní jejich chemické složení – štěpí na nízkomolekulární produkty, případně až na monomery: **depolymerují se**. K depolymeraci dochází při pyrolyze,²⁸ například u polymethylmethakrylátu (PMMA) nebo u polytetrafluorethylenu (PTFE). Jiné odštěpují nízkomolekulární zplodiny, dochází ke změně jejich chemického složení: **destruují se**. K destrukci (dříve než dojde k depolymeraci) dochází například u polyvinylchloridu (PVC, vzniká chlorovodík) a u polyvinylacetátu (PVAC, vzniká kyselina octová). Destrukce se může projevit vznikem příčných vazeb mezi řetězci – síťováním. Degradaci síťování se týká zejména pryže nebo v závěrečné fázi destrukce polyvinylchloridu.

Odolnost vůči ohni

Obecně platí konstatování, že všechny polymery jsou za určitých podmínek hořlavé. Hořlavost polymerních materiálů jako organických látek, které jsou již ze své povahy více či méně hořlavé, je největší, když jejich makromolekuly sestávají pouze z atomů uhlíku a vodíku. Jejich hořlavost lze snížit aditivou, ale ani jejich působením k dokonalému odstranění hořlavosti nedojde.

Požárně nebezpečné vlastnosti polymerů jsou charakterizovány: hořlavostí, intenzitou hoření, vznícením a vzplanutím, tepelnou zápalností, výhřevností, dýmotvornou schopností, náchylností k tepelnému rozkladu.

Hoření polymerních materiálů je několikastupňový, složitý proces, který začíná tepelným rozkladem polymeru v žáru plamene. Po vzplanutí polymerního materiálu uvolňují produkty tepelného rozpadu **spalné teplo**,²⁹ které rozloží další vrstvu polymeru. Nově vzniklé rozkladné produkty vzplanou a celý proces se opakuje.

Důležitým faktorem ovlivňujícím rychlost rozkladu a hoření polymerů je jejich součinitel tepelné vodivosti: polymery s vyšším součinitelem tepelné vodivosti jsou hůře zapalitelné.

Hořlavost plastů značně ovlivňují jejich aditiva, zejména změkčovadla a plniva. Změkčovadla usnadňují zapálení, anorganická plniva hořlavost snižují, organická plniva ji naopak zvyšují.

Hořlavost tedy závisí především na chemické struktuře polymeru a na některých fyzikálních činitelích ovlivňujících hoření, například množství kyslíku, velikosti povrchu (snadněji hoří vlákna a fólie než polymery ve formě výrobků s většími tloušťkami stěn) apod.

Hoření nejlépe odolávají polymery, které na vznik plyných rozkladných produktů spotřebují nejvíce spalného tepla a při jejichž hoření se naopak uvolní tepla nejméně. Odolnost polymerů proti hoření vzrůstá s jejich poměrem obsahu uhlíku k vodíku a se vzrůstajícím obsahem prvků majících na hoření inhibiční účinek se schopností rozkládat se při vysokých teplotách za odštěpování vody. Přítomnost nehořlavých prvků v makromolekulárním řetězci (dusík, křemík atd.) zvyšuje jejich odolnost vůči ohni.

²⁸ Pyrolyza (z řeckého *pyr*, oheň a *lysis*, rozpuštění) je termický proces, při kterém vzniká teplo, jež je větší než chemická stabilita materiálu.

²⁹ Spalné teplo je takové množství tepla, které se uvolní dokonalým spálením jednotkového množství látky.

Polymery, které obsahují v makromolekule dostatečnou koncentraci retardujících prvků,³⁰ po oddálení plamene přestávají hořet, jsou **samozhášivé** (například polyvinylchlorid PVC a polytetrafluorethylen PTFE).

Malou odolnost proti působení ohně mají polymery depolymerující na hořlavý monomer nebo takové, které se rozkládají na hořlavé zplodiny, například polyolefiny (PP, PE), polystyren (PS), polymethylmetakrylát (PMMA), polyoxymethylen (POM), kaučuky.

Z výše popsaného procesu hoření je zřejmé, že k hoření polymeru dochází pouze na jeho povrchu. Rychlost hoření je tedy závislá i na velikosti jeho hořícího povrchu, přičemž na povrchu vzniká zuhelnatělá vrstva, která polymer izoluje od plamene a rychlost hoření tak snižuje.

Protože nejsou k dispozici objektivní hodnotící kritéria pro určení posloupnosti polymerů podle jejich odolnosti k působení ohně, je k dispozici řada metod hodnocení hořlavosti polymerních materiálů. Zde uvedu tzv. limitní kyslíkové číslo (LKČ, anglicky Limited Oxygen Index, LOI) a metodiky americké organizace Underwriters Laboratories: UL 94 V, vertikální uspořádání zkoušky a UL 94 HB, horizontální uspořádání zkoušky. Všechny uvedené zkoušky pracují s otevřeným plamenem.

Limitní kyslíkové číslo ($LOI = (O_2 / (O_2 + N_2)) \cdot 100$ [%]) odpovídá minimální koncentraci kyslíku v objemových procentech ve směsi s dusíkem, při které polymer ještě hoří. Polymerní materiál je silně hořlavý, pokud je jeho LOI menší než 21 objemových %, pomalu hořící při LOI v rozmezí 21 až 28 %, a samozhášivý, má-li kyslíkové číslo vyšší než 28 objemových %. Limitní kyslíková čísla některých termoplastů (v objemových %): POM 15, PMMA 16, PE 17, PP 17, PS 18, PET 23, PA 6 23, PA 66 27, PC 28, PSU 32, PEEK 35, PEI 47, tvrdé PVC 47; fenoplasty 35; kaučuky: SBR 22, EPDM 24.

Kromě výše uvedených metod hodnocení hořlavosti v otevřeném plameni je možné identifikovat polymerní materiály podle jejich chování v plameni (viz tabulku 3.1).

Polymer	Po vyjmutí z plamene	Hořící polymer vydává plamen	Vzhled ohořelého zbytku polymeru
PE (polyetylen)	hoří	svítivý s modrým jádrem	otavený, měkký
PP (polypropylen)	hoří	svítivý s modrým jádrem	otavený
PIB (polyizobutylen)	hoří	svítivý, žlutý	mazlavý, lepkavý
PS (polystyren)	hoří	svítivý, čadivý (saze)	otavený, zčernalý
POM (polyoxymetylen)	hoří	modravý	nezměněný
PVAc (polyvinylacetát)	hoří	žlutý, jiskřivý	ztmavlý
PMMA (polymethylmetakrylát)	hoří	modrý se žlutou špičkou	zhnědlý, prostoupený bublinkami
PC (polykarbonát)	zhasíná	svítivý, čadivý	zuhlennatělý, křehký
PA (polyamid)	hoří	modrý se žlutou špičkou	otavený
PUR (polyuretan lineární)	hoří	modrý se žlutým okrajem	otavený, ztmavlý
PVB (polyvinylbutyral)	hoří	modrý s nažloutlým okrajem	ztmavlý
PET (polyetylentereftalát)	hoří	svítivý, čadivý	otavený, zuhelnatělý
PVAI (polyvinylalkohol)	hoří	svítivý, žlutý, čadivý	očázený, změkklý
PVC (polyvinylchlorid)	zhasíná	žlutý, základna zeleně lemovaná	zuhlennatělý, křehký

Tabulka 3.1 Identifikace termoplastů podle jejich chování v plameni

³⁰ Retardace je opožďování, zvolňování, zpomalování.

Z výše popsaného chování termoplastů z pohledu jejich hoření vyplývá, že při jejich zpracování technologií vstřikování prakticky nemůžeme změnou procesních technologických parametrů vyvolat jejich hoření a tedy snížit nebo zvýšit jejich odolnost proti hoření. Správně zvolené technologické parametry nemění složení makromolekul daného vstřikovaného materiálu, ani na ně navázaných nebo vložených aditiv.

Nevhodnou změnou technologických parametrů vstřikování můžeme ovlivnit (spolu s konstrukcí vstřikovací formy) vznik tzv. Diesel efektu, tedy vznik lokálního místa se spáleným materiálem. Při vzniku Diesel efektu se však nejedná o plamen.

K tepelnému rozkladu (zejména aditiv v termoplastech) může dojít vlivem dlouhého setrvání polymerní taveniny na zpracovatelské teplotě v plastikační komoře vstřikovacího stroje nebo v horkém rozvodu vstřikovací formy. Zde se ale jedná o nepřímé ovlivnění hořlavosti, kdy se teplotně mohou rozkládat (nedojde ale k hoření) jednotlivé komponenty polymeru až jeho makromolekuly. Jedná se o postupný proces, který může začínat již při relativně nízkých teplotách (nad 100 °C). Tepelnou odolnost polymeru nelze definovat jednou hodnotou teploty, ale dobou, po kterou může být polymer vystaven určité teplotě, aniž by došlo ke změně některé konkrétní vlastnosti, například pevnosti.

Obdobně můžeme teplotně materiál degradovat působením vysokého smykového namáhání, které je ovlivněno složením vstřikovaného materiálu a vstřikovacími parametry (zejména vstřikovací rychlostí v daném místě a průřezem tvarové dutiny nebo vtokového rozvodu v daném místě formy). Opět se ale nejedná o hoření.

Odolnost vůči chemickým činidlům

Odolnost polymerů proti působení chemických činidel je závislá především na jejich chemickém složení. Při styku chemikálie s polymerním materiálem tato buď nevyvolá žádné změny vlastností polymeru a jeho aditiv (a není jím ani absorbována), nebo dojde k absorpci chemické látky, která způsobí fyzikální nebo chemické změny v polymeru. Chemikálie a plynné polutanty (znečišťující látky) mohou na polymerní materiál působit přes sorpci³¹ na povrchu výstřiku, difuzí do polymeru, fyzikální nebo chemickou interakcí s polymerem, difuzí reakčních produktů na povrch polymeru nebo transportem reakčních produktů z povrchu polymeru do okolí.

Při chemickém působení látek na polymerní materiály je nutno brát v úvahu i vnější vlivy jako například dobu působení, teplotu působení (kdy se zvyšující se teplotou odolnost polymerů klesá), koncentraci chemické látky (polymer je napadán až od určité koncentrace) a mechanické namáhání. Obdobně to platí i pro plynné polutanty – ozon O₃, oxidy dusíku NO₂ a oxidy síry SO₂.

Ochrana polymerů proti chemické degradaci může mít **fyzikální podstatu** (ochranná vrstva z jiného materiálu, který musí být trvanlivý, nesmí reagovat s okolím, musí být pružný atd.), nebo se může jednat o **ochranu chemickou**, která může mít následující podoby: obětovaná látka (reakce s přísadou místo s vlastním polymerem), ochranná vrstva (příseď reaguje s polutantem a vytváří na povrchu ochranný film), opětovná tvorba vazeb („oprava“ porušených dvojných vazeb pomocí aditiva), samoléčení (na povrchu se vytvoří z degradovaného polymeru a aditiva ochranná vrstva nízkomolekulární látky).

Odolnost proti kyselinám a zásadám (alkáliím) snižují hydroxylové, esterové, nitrilové a jiné polární skupiny na polymerním řetězci. Výjimku tvoří atomy halogenů. Fluoroplasty a polymery obsahující v hlavním řetězci atomy chloru odolávají kyselinám, alkáliím, solím a částečně i oxidačním činidlům. Nejznámějším fluoroplastem je polytetrafluorethylen (PTFE), který odolává prakticky všem chemickým činidlům.

³¹ Sorpce je zachycování složky kapalně nebo plynné směsi (sorbátu) na povrchu tuhé fáze (adsorbent), a to buď vlivem chemických vazeb (chemisorpce), nebo sil nevázebné interakce (adsorpce).

Neuhlíkaté atomy (například síry, dusíku, kyslíku), které jsou obsažené v makromolekulách polymeru, podléhají **hydrolytickým reakcím**³² účinkem kyselin a zásad. Uvedené konstatování se například vztahuje na polyamidy, polyester, polyurethany, celulózu, polyvinylacetát.

Odolnost polymerů proti působení organických rozpouštědel závisí na jejich polaritě, na polaritě rozpouštědla a na fázovém stavu polymeru. Prakticky obecně platí pravidlo, že polymer obsahující polární skupiny je napadán polárním rozpouštědlem a nepolární polymer rozpouštědlem nepolárním.

Nepolární polymery (jako například polyolefiny a polystyren) bobtnají nebo se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech (benzinu, benzen, tetrachlormethan), ale odolávají všem polárním rozpouštědlům (například vodě a alkoholům). Polární polymery (například polyvinylalkohol, polyvinylacetát, polyamidy, polyvinylchlorid) odolávají nepolárním rozpouštědlům, ale bobtnají nebo se rozpouštějí v polárních rozpouštědlech (ve vodě, v alkoholu, v acetonu, fenolu, cyklohexanonu).

Důležitým faktorem ovlivňujícím odolnost polymerů proti působení chemických činidel je jejich nadmolekulární struktura – amorfni nebo částečně krystalický stav. Krystalická struktura obvykle zvyšuje odolnost proti působení chemických činidel.

Odolnost vůči mechanickému namáhání

Rychlost **mechanické koroze** ovlivňuje způsob namáhání, teplota, přítomnost kyslíku, charakter a velikost aditiv v polymeru a jeho složení a struktura. Mechanické namáhání způsobuje pokles korozní odolnosti zejména u polyethylenu, polystyrenu, polymethylmethakrylátu, neměkčeného polyvinylchloridu, polyamidu. Při kombinaci mechanického namáhání a působení chemických činidel nebo oxidační atmosféry je korozní účinek prostředí vyšší a hovoříme o **korozí za napětí** (ESC – Environmental Stress Cracking). Korozí za napětí je charakterizována vznikem mikrotrhlin, které postupně rostou. Trhliny se nejčastěji objevují v místech se zvýšeným obsahem vnitřního pnutí.

Stárnutí polymerů a metody jeho testování

Shrnutí údajů o odolnosti, korozí a degradaci polymerů najdete v tabulce 3.2. Metody testování stárnutí, respektive metody predikce chování polymerních materiálů při venkovním použití je možné rozdělit do dvou skupin testování. Do první patří testování zkušebních těles nebo výrobků z polymerních materiálů působením okolního přírodního prostředí (vystavení testovaných materiálů prostředí mimo budovu): umístění vzorků vertikálně pod dohodnutým úhlem (5° až 45°) čelem k jihu, sledování ztráty mechanických vlastností po expozici v daných podmínkách, v dohodnutých časových periodách, v určeném časovém úseku. Jedná se o pomalé procesy, výsledky jsou vázané na daný geografický region, výsledky z jiných regionů nejsou porovnatelné.

Používají se proto metody simulující zrychlené povětrnostní podmínky v laboratorních zařízeních – weatherometrech, fadeometrech. **Weatherometr** simuluje přírodní klimatické jevy ve zrychleném časovém sledu, například se střídá světlo (UV záření), tma (teplota), vodní sprcha (vlhkost). Po expozici se hodnotí změna fyzikálně-mechanických vlastností, včetně změny barevnosti. **Fadeometr** původně sloužil pro testování nátěrů a barviv, kdy byl simulován sluneční svit při vystavení materiálu venkovnímu prostředí. Používá se k testování stability barevnosti a degradace polymerních materiálů, které jsou vystaveny slunečnímu záření, jež prochází přes okenní skla, a k porovnání chování stabilizátorů, pigmentů, barviv, jejich reakce na UV záření.

³² Hydrolyza je rozkladná reakce, při níž se spotřebovává voda.