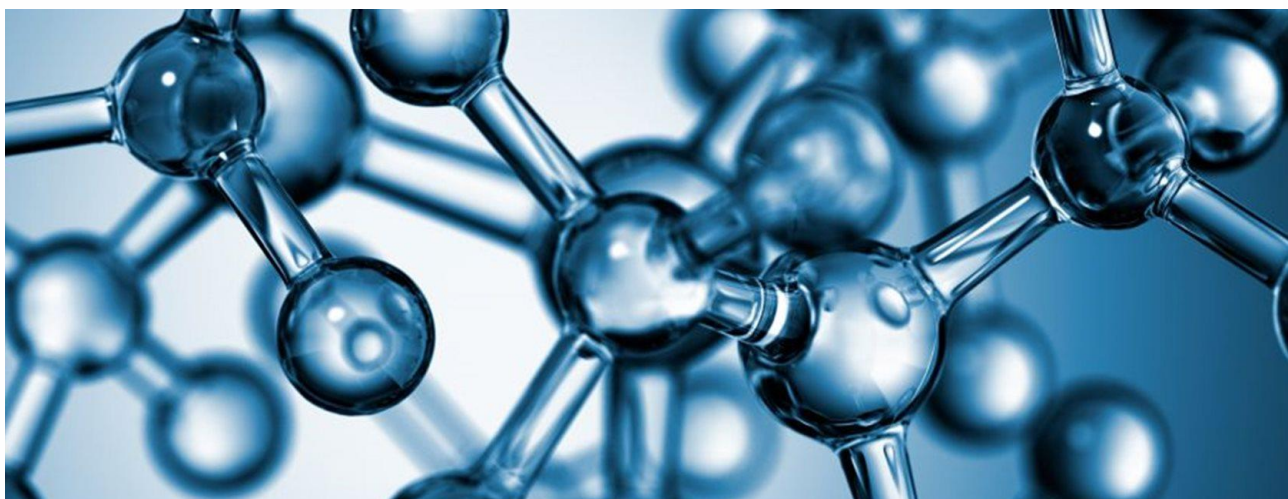


8

Polymerní materiály



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MSMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Co se v přednášce dozvíte?

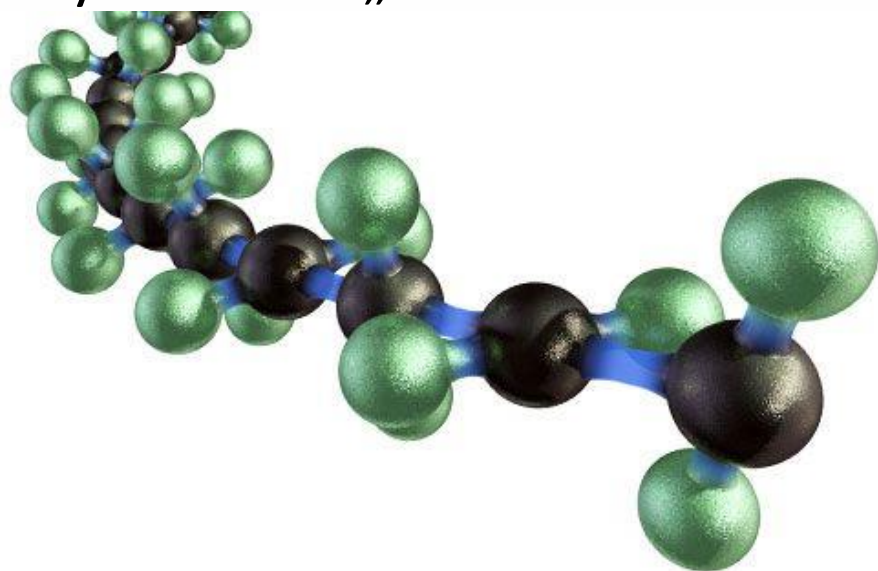
- VYJASNÍME SI ZÁKLADNÍ POJMY SPOJENÉ S POLYMERNÍMI MATERIÁLY.
- SEZNÁMÍME SE S JEDNOTLIVÝMI MILNÍKY V HISTORII VÝVOJE SYNTETICKÝCH ELASTOMERŮ A PLASTŮ.
- ŘEKNEME SI, JAKÝ (NICOTNÝ) POŽADAVEK STÁL V POZADÍ VÝVOJE SYNTETICKÝCH POLYMERŮ.
- ZOPAKUJEME SI ZÁKLADNÍ FAKTA SOUVISEJÍCÍ S PŘÍPRAVOU, STRUKTUROU A VLASTNOSTMI JEDNOTLIVÝCH SKUPIN POLYMERŮ.
- SEZNÁMÍME SE S FUNKCÍ POLYMERNÍCH ADITIV, KTERÁ ODSTRAŇUJÍ MNOHÉ NEDOSTATKY POLYMERŮ.
- UKÁŽEME SI, K ČEMU VŠEMU SE POLYMERY POUŽÍVAJÍ V ELEKTROTECHNICE.
- UKÁŽEME SI, JAKÉ JSOU MOŽNOSTI NAKLÁDÁNÍ S PLASTOVÝMI ODPADY.



8.1 Podstata, význam a historie polymerů

8.1.1 Co jsou to polymery?

Z chemického hlediska se jedná především o **organické látky** (i) **přírodního** (např. *kaučuk, celulóza, jantar*) nebo (ii) **syntetického původu** (mohou být i **anorganického charakteru** – např. *silikony*). To, co odlišuje polymery od ostatních běžných organických látek jako je např. *dřevo, ropa, zemní plyn* apod., je, že **obsahují velké molekuly**, tzv. **makromolekuly**, v nichž se jako článek v řetězu mnohokrát opakuje základní konstituční jednotka „**mer**“ (*mer* = díl). Řecká předpona *poly-* znamená **mnoho** nebo **více** => „**polymer**“ tedy znamená „**látko složená z mnoha (více) merů**“.

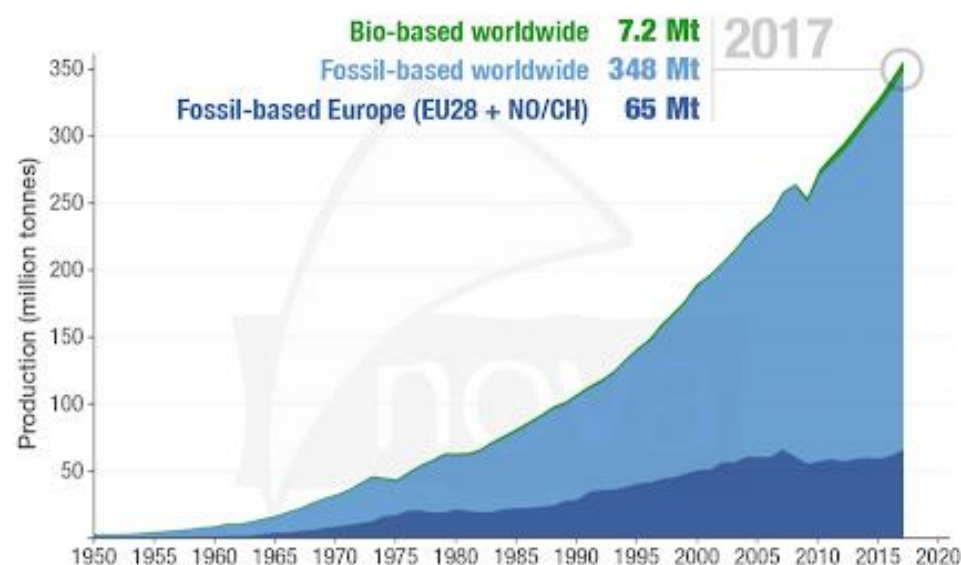


Délku makromolekul můžeme vyjádřit **molární** (relativní molekulovou) **hmotností**. Za **makromolekulární látku** považujeme **sloučeninu s vyšší molární hmotností než $10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$** , v případě **polymerů** přesahuje molární hmotnost hodnotu **$10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$** , zatímco u **nízkomolekulárních látek** může být méně než **$10^2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$** (např. *voda* s cca $18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Polymery představují jakousi chemickou stavebnici, která umožňuje neobyčejnou **proměnlivost jejich struktur a vlastností**. Polymerní materiály patří k **nejmladším konstrukčním materiálům**, které však představují **nejvýznamnější segment** ze všech materiálů podle objemu výroby a spotřeby.

Za posledních 40 let stoupla výroba plastů 20krát. Celosvětová roční produkce plastů přesáhla 320 milionů tun, z toho **nejvíce** (141 milionů tun) **připadá na obaly**.

Hlavní surovinou pro výrobu plastů jsou **ropa** a **zemní plyn**.

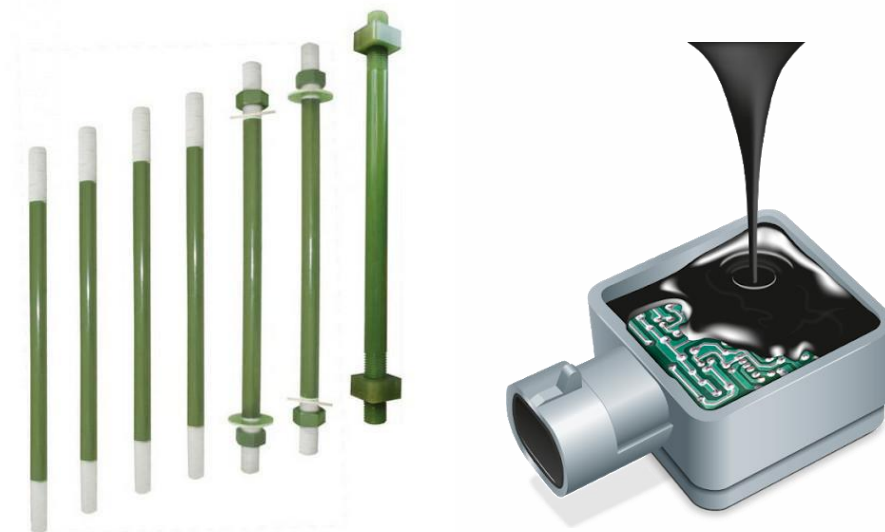
Plastics production from 1950 to 2017



8.1.2 Výhody a nevýhody použití polymerů ve srovnání s kovy

Výhody	Nevýhody
Nízká hustota materiálu	Hořlavost materiálu (lze potlačit retardéry hoření)
Elektrický izolant a tepelný izolant	Malá odolnost vůči nízkým teplotám (vybrané polymery)
Odolnost proti povětrnosti a korozi	Vysoká teplotní roztažnost
Chemická odolnost	Vytváření elektrostatického náboje
Snadná zpracovatelnost	Nízká odolnost vůči UV záření
Nižší vynaložená energie při zpracování	Časová závislost užitných vlastností

V elektrotechnice polymery **vyhovují požadavkům kladeným na dielektrika**, používají se také jako **konstrukční, ochranné nebo pouzdrící materiály**. **Některé z polymerů** mohou plnit i funkci **elektricky vodivých materiálů**.



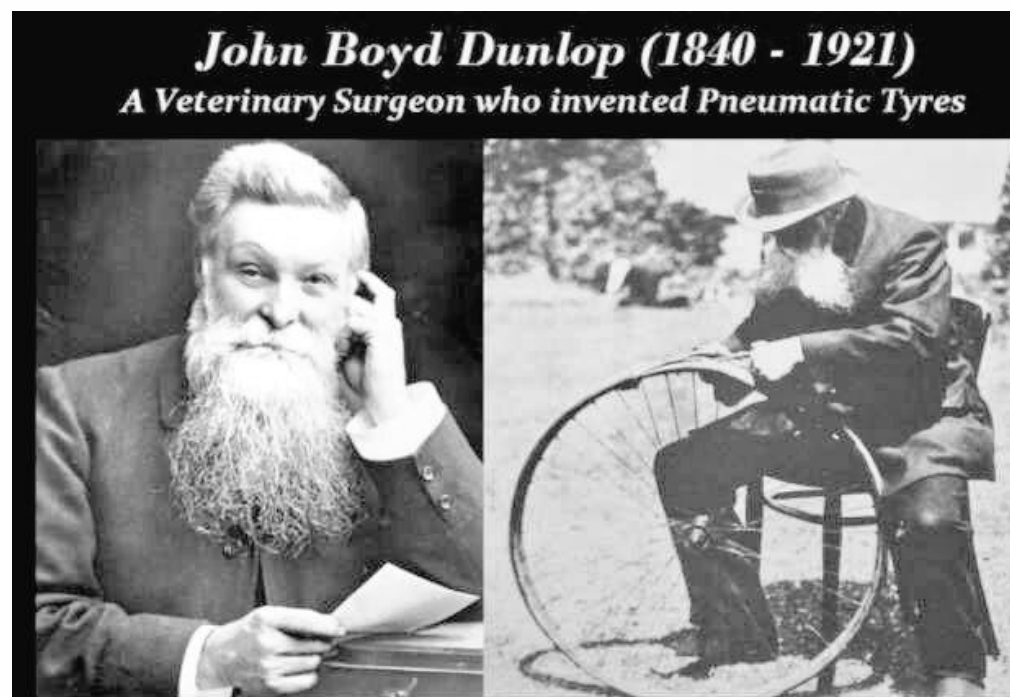
8.1.3 Stručná historie a milníky ve vývoji polymerů

Rozvoj **syntetických polymerů** v moderním smyslu **nastal až ve 20. století**, ale některé polymerní materiály (zejména **přírodního charakteru**) byly známy a využívány **již mnohem dříve** (*kaučuk* a *gutaperča*).

Kaučuk je v Evropě znám **již od roku 1496**, kdy se **Kryštof Kolumbus** vrátil ze své druhé cesty do Nového světa. Trvalo však dalších téměř tři sta let, než *kaučuk* našel první uplatnění. V roce **1770** se **kaučukové kostičky** začaly používat **na gumování**.

Významnější bylo použití přírodního kaučuku **k impregnaci bavlněné tkaniny** (patent v roce **1791**) nebo pro **výrobu pryže pomocí vulkanizace sírou** (rok **1844**).

V roce **1888** byla britským vynálezcem **Johnem Boydem Dunlopem** patentována pneumatika.



Prvním přírodním polymerem s obchodním využitím (již od roku **1843**) byla **gutaperča**. Jedná se o přírodní elastomer získávaný z mléčné šťávy stromů rodu *Palaquium gutta* (perčovník pravý, Malajsie). Je **podobná kaučuku** (kaučukovník, *Hevea Brasiliensis*, Jižní Amerika), ale je **méně elastická**. Příčinou je její **krystalická struktura** oproti amorfní struktuře přírodního kaučuku.



Michael Faraday zjistil, že **gutaperča** je **výborným elektroizolačním materiálem** a to i ve vodě.



V roce **1848** ji **Ernest Werner Siemens** jako první **použil k izolaci podmořských telegrafních kabelů**.

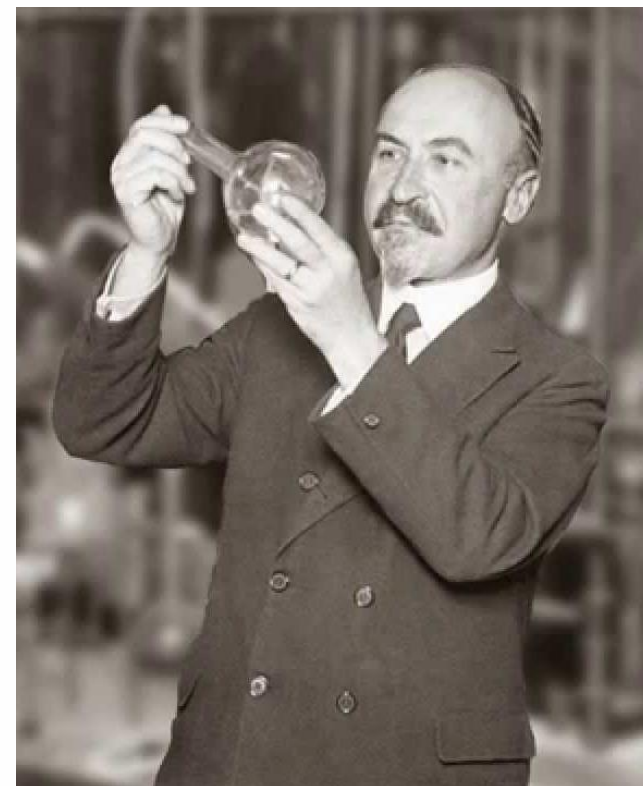
Průkopníkem **syntetických polymerů** se stal **nitrát celulózy**, který byl popsán již v roce **1846**. Využitím roztoku **nitrátu celulózy s kafrem**, byl **Johnem Wesley Hyattem**, v roce **1868**, připraven materiál **celuloid**, který byl původně použit k **náhradě kulečnickových koulí** z drahé slonoviny.



Celuloid je považován za **první synteticky vyrobený polymer** a to i přesto, že se **nejedná o plně syntetický materiál** (je založen na přírodní makromolekulární látce - **celulóze**).

První **čistě syntetický materiál** připravil až v roce **1907** americký chemik **Leo Baekeland**, jehož chemickou podstatou je **fenol-formaldehydová pryskyřice** (PF, Bakelit) a který našel **široké uplatnění v elektrotechnice**.

Historicky byl rozvoj syntetických polymerů **vždy spjat s elektrotechnikou**, protože byl motivován **potřebou lepších elektroizolačních materiálů** (namísto *skla, porcelánu, mramoru, voskovaného papíru, šelaku* či *gutaperči*).



Syntéza polymerů na konci 20. let minulého století umožnila přípravu **acetátu celulózy (CA)** - materiálu podobného celuloиду, krátce nato i **polyvinylchloridu (PVC)** a **polymethylmethakrylátu (PMMA)**. V průběhu následujících desítek let pak celé řady dalších (*PS, PA, PE, PET, PP, TPE...*).

8.2 Příprava (syntéza) syntetických polymerů

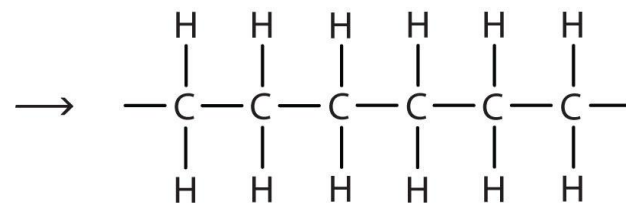
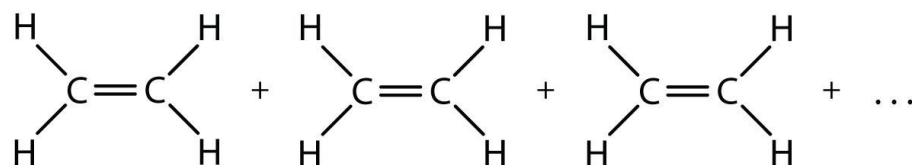
Syntetické polymery se v zásadě připravují "řetězením" z nízkomolekulárních látek (*monomerů*) třemi různými chemickými postupy, tzv. **polyreakcemi**: (i) **polymerací**, (ii) **polykondenzací** nebo (iii) **polyadicí**.

Jedná se o **chemické reakce**, které se **mnohokrát opakují**, takže původně nízkomolekulární organická (případně anorganická) sloučenina **monomer** přechází ve vysokomolekulární látku **polymer**. Stavební jednotky makromolekul tvoří v převážné většině **C** (u silikonů **Si**), **H, O, N, F, Cl**.

K polyreakci může dojít tehdy, **obsahuje-li monomer** v molekule alespoň **dvě funkční skupiny schopné reakce**. **Vícefunkčnost monomeru** může být způsobena přítomností **násobných vazeb**. Díky těmto vazbám jsou **monomery reaktivní** a **schopné vytvářet řetězovité makromolekuly**.

Vznik makromolekul

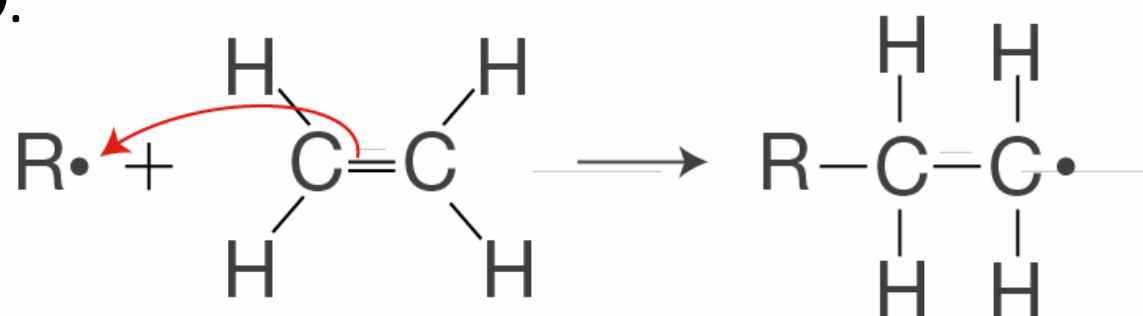
Ethen (ethylen) - plyn



Polyethylen

8.2.1 Polymerace

je reakce, při které spolu **přímo reagují jednotlivé monomery** tím, že **rozevřou své dvojné vazby** a propojí se do velké **řetězovité molekuly polymeru**. Polymery, které se takto utvoří, se nejčastěji **nazývají podle monomeru** přidáním předpony **poly-**, například *polyethylen*, *polypropylen*, *polystyren*, *polyvinylchlorid* apod. **Polymerovat mohou organické sloučeniny s dvojnou vazbou $C=C$, $C=N$, $C=O$.**



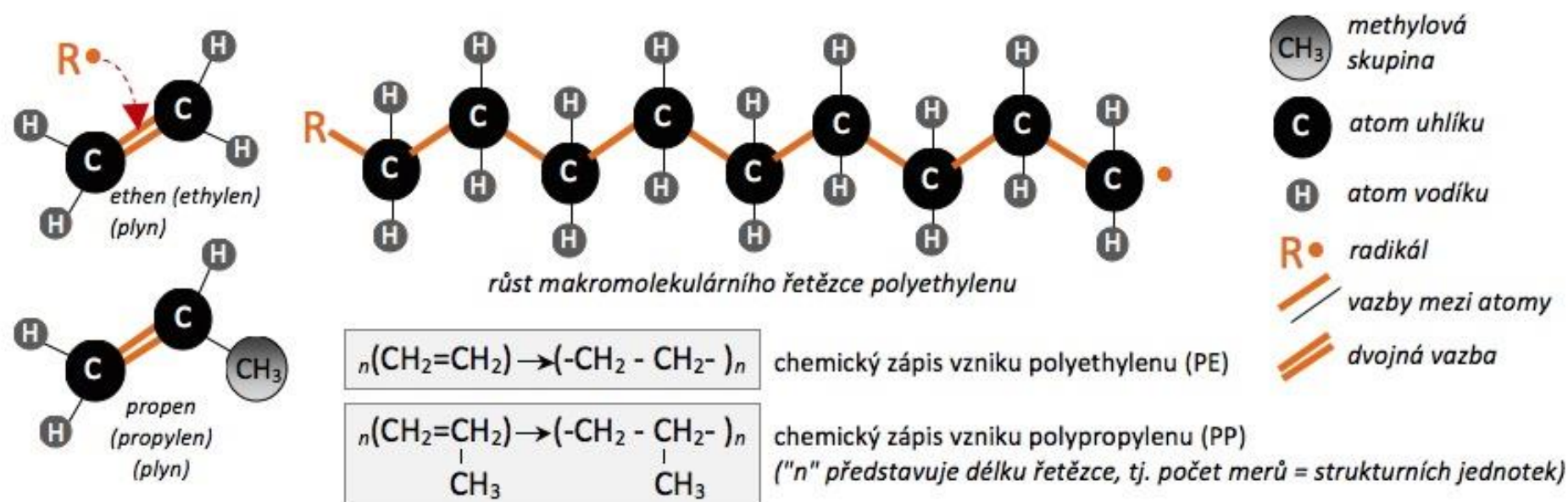
K **rozštěpení násobné (dvojné) vazby** monomeru dochází účinkem **reaktivních radikálů ($R\cdot$)** nebo **iontů**, které jsou **produktem rozpadu reaktivní látky**, tzv. **iniciátoru (katalyzátoru)** účinkem např. *tepelné energie*, *UV záření* apod. Tomuto ději říkáme **iniciace**. Iniciátorem mohou být např. *peroxydy*.

Poznámka: Radikál ($R\cdot$) je v chemii **vysoce reaktivní částice**, která má jeden nebo více **nepárových elektronů**.

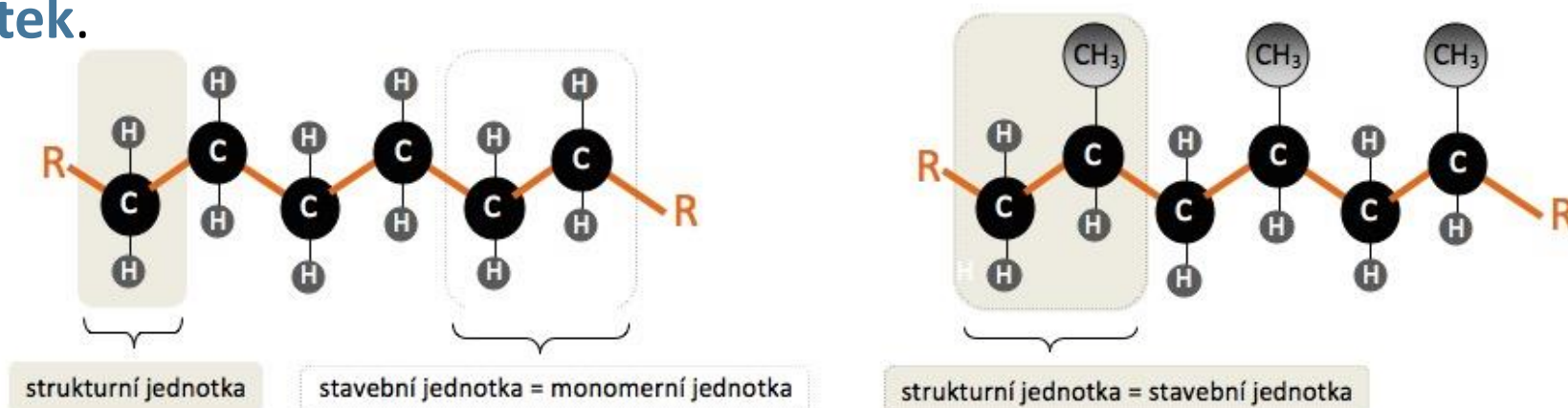
Vzniklý radikál ($R\cdot$) **okamžitě reaguje s molekulou monomeru a rozštěpí její násobnou vazbu**, vznikne nový objemnější radikál a ten opět reaguje s další molekulou monomeru – **dochází k růstu řetězce**, přičemž na konci rostoucí makromolekuly **se stále obnovuje volný elektron**. Tomuto růstu řetězce říkáme **propagace**.

K ukončení růstu řetězce makromolekuly dojde například **spojením dvou radikálů** a o tomto ději hovoříme jako o **terminaci**.

Schéma molekul ethenu a propenu a schéma radikálové polymerace polyethylenu (PE)

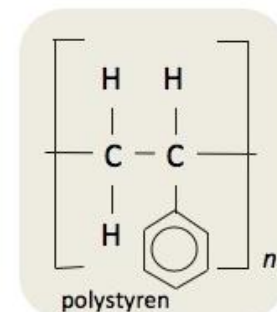
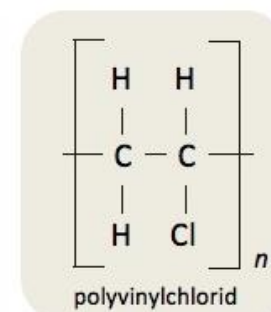
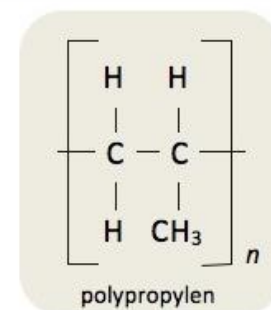
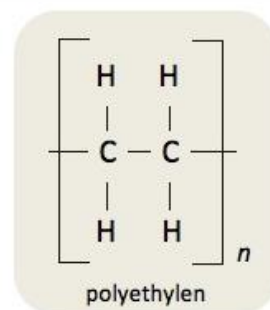


Typický řetězec polyethylenu může obsahovat přibližně 20 000 opakujících se **strukturních jednotek** (= nejmenší uskupení pravidelně opakujících se atomů v řetězci makromolekuly), resp. 10 000 **monomerních (stavebních) jednotek**.



Makromolekulární řetězec: (i) polyethylenu (vlevo) a (ii) polypropylenu (vpravo)

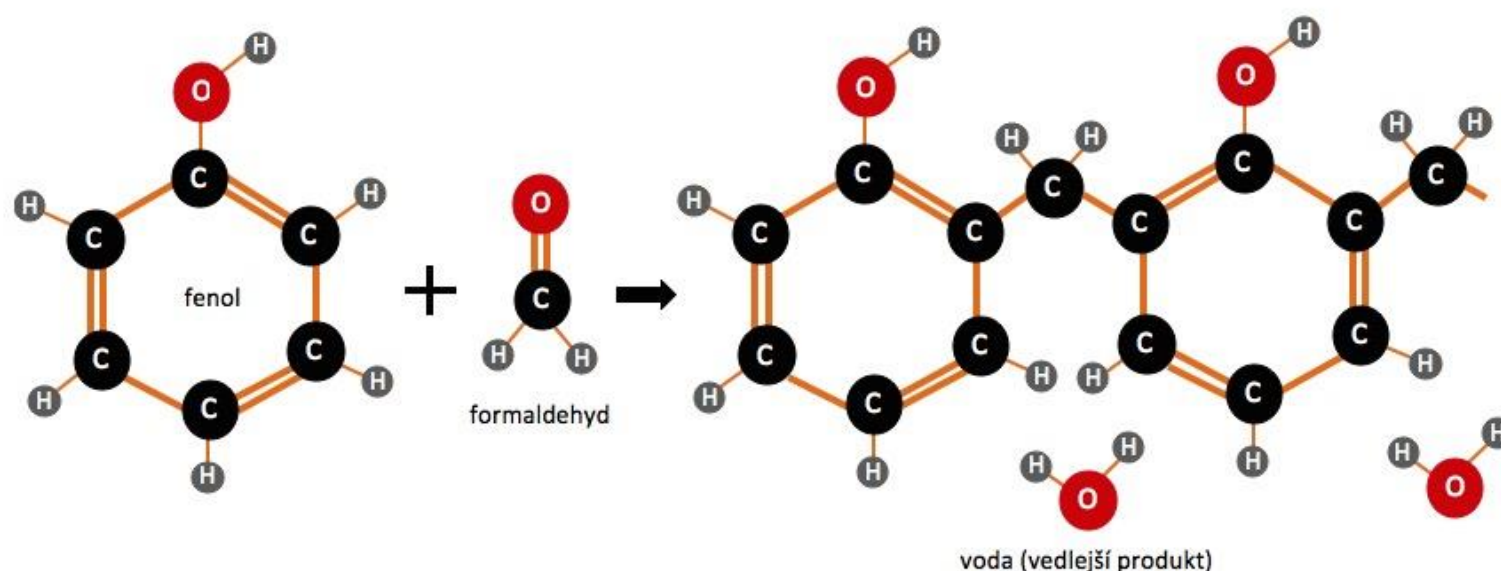
Když se **jeden z atomů vodíku ethenu (etylenu)** nahradí **methylovou skupinou -CH₃**, vznikne **propen (propylen)** a jeho polymerací **polypropylen (PP)**, pokud je nahrazen **atomech chloru**, vznikne polymerací **polyvinylchlorid (PVC)**, v případě náhrady **benzenovým kruhem**, vznikne polymerací **polystyren (PS)** apod.



Pro **polymeraci** je **typické**, že tvorby makromolekulárního řetězce se účastní celá molekula monomeru a **nevzniká tak vedlejší produkt**.

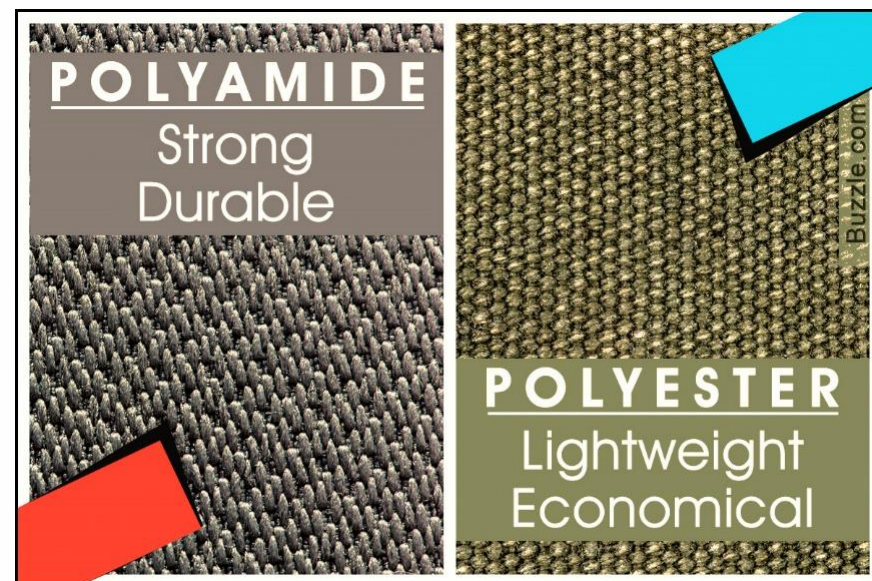
8.2.2 Polykondenzace

Jedná se o **stupňovitou reakci**, při které se rovněž **spojují molekuly monomerů do dlouhých řetězců**, ale při každém připojení další monomerní jednotky se **odštěpí vedlejší produkt**, např. jedna *molekula vody* při polykondenzaci *fenolu a formaldehydu* nebo *chlorovodík* či *amoniak* (čpavek). Výsledný **polymer vzniklý polykondenzací se tedy svým chemickým složením liší od výchozích sloučenin** (na rozdíl od polymerace).



Rychlost polykondenzace je oproti polymeraci, která může trvat zlomky sekund, **podstatně menší**. **Polykondenzaci je možné** v libovolném stádiu **přerušit** a opět v ní **pokračovat** například až při zpracování materiálu na finální výrobek. Má-li výchozí látka **dvě funkční skupiny** (dvě reakční místa), vzniknou **lineární produkty**, při **třech skupinách** se již vytvoří **prostorové makromolekuly**.

Polymery připravené polykondenzací dostávají obvykle **jména podle typických chemických skupin**, například *polyformaldehydy*, *polyamidy*, *polyimidy*, *polyestery* apod.



8.2.3 Polyadice

Je zvláštním případem polykondenzace, při kterém **nedochází k odštěpování nízkomolekulárních látek**. Taktéž se jedná se o **stupňovitou reakci**, při které spolu reagují **dva odlišné druhy monomerů** obsahující v molekule reaktivní atomové skupiny. Děje se tak **nikoliv pomocí dvojných vazeb**, ale čistým **přeskupením atomů** (dochází k **vnitřní molekulární přeměně**). Nevzniká přitom žádný štěpný produkt, ale **vodíkový atom se přesouvá z jedné reaktivní skupiny na jinou**, čímž probíhá slučování (**adice**). Polyadicí vznikají např. *polyuretany* a *epoxidové pryskyřice*.

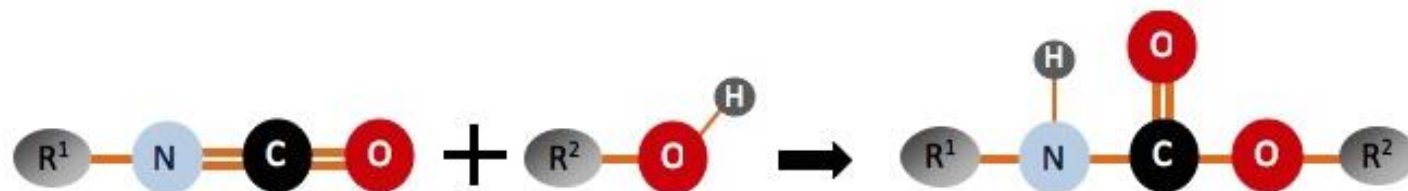
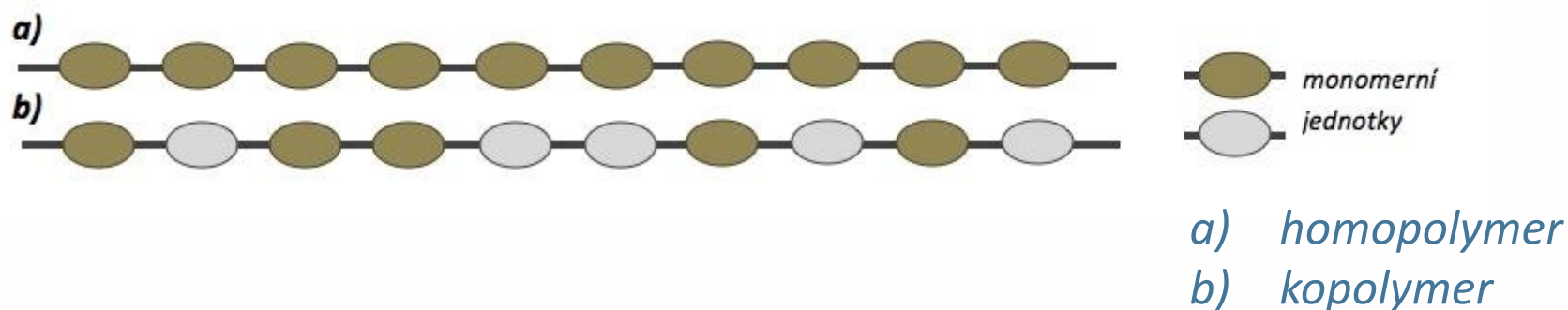


*Schéma přípravy polyuretanu (PUR) polyadicí
(R=polyether nebo polyester)*



8.2.4 Homopolymer vs. kopolymer

Makromolekuly polymeru mohou vznikat z **jednoho druhu monomeru** a výsledný produkt pak nazýváme **homopolymer** nebo se polyreakce účastní **dva či více monomerů** a v takovém případě hovoříme o **kopolymeru**.



Kopolymerace má **velký význam**, protože umožňuje **upravovat fyzikální vlastnosti polymeru** **žádoucím směrem** (výsledné vlastnosti závisí na poměru monomerů a na jejich uspořádání).

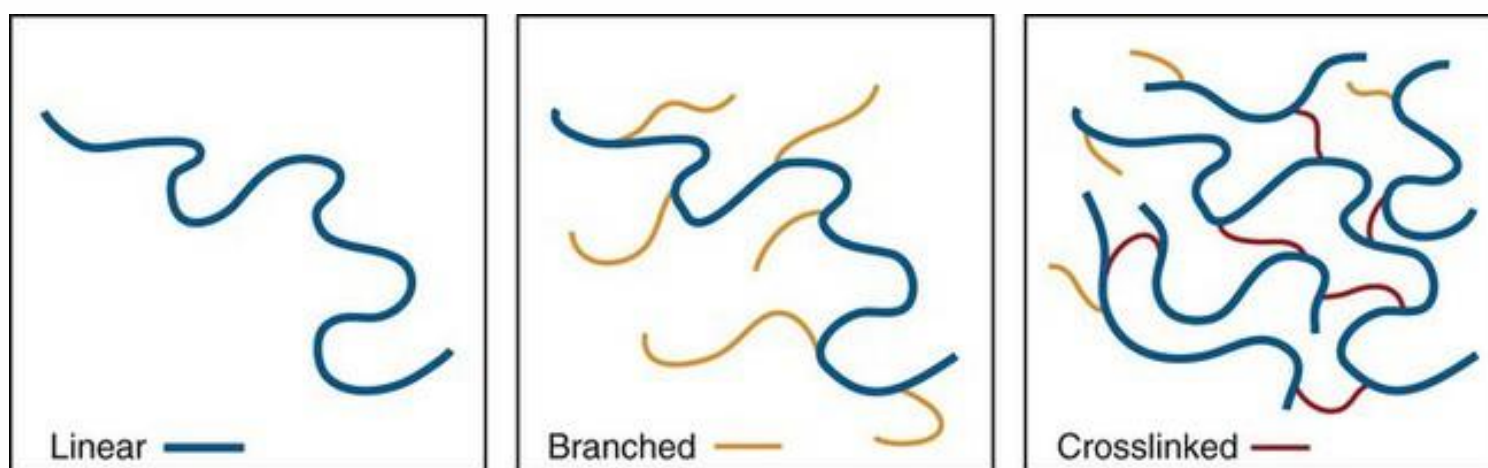
Typickým příkladem může být např. **kopolymer polypropylenu (PP-C)**, který je připravován polymerací monomerů **ethenu** a **propenu** za účelem získání materiálu se **zvýšenou rázovou houževnatostí** i **za bodu mrazu** (typickou pro *polyethylen*).

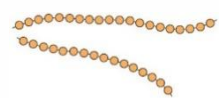
Obdobného efektu lze docílit nejen kopolymerací, ale také **přípravou polymerních směsí** (např. *PE/PP*). Mezi další příklady kopolymerů lze uvést: **ABS** (*Akrylonitril Butadien Styren*), **SAN** (*Styrén Akrylonitril*), **EPDM** (*Ethylene Propylene Diene Monomer*) apod.

8.2.5 Tvary makromolekul

Makromolekuly mohou být:

- **lineární** (jako *nitky* nebo *šňůra perel*),
- **rozvětvené** (jako *kořeny stromu*) nebo
- **síťované** (vzájemně propojené do souvislé *trojrozměrné struktury*).

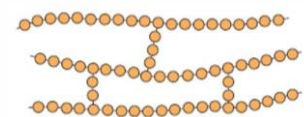




Lineární makromolekuly – vytváří se spojováním monomerních jednotek se **dvěma funkčními skupinami**. V případě vícefunkčních monomerů vznikají *rozvětvené* nebo *síťované makromolekuly*.



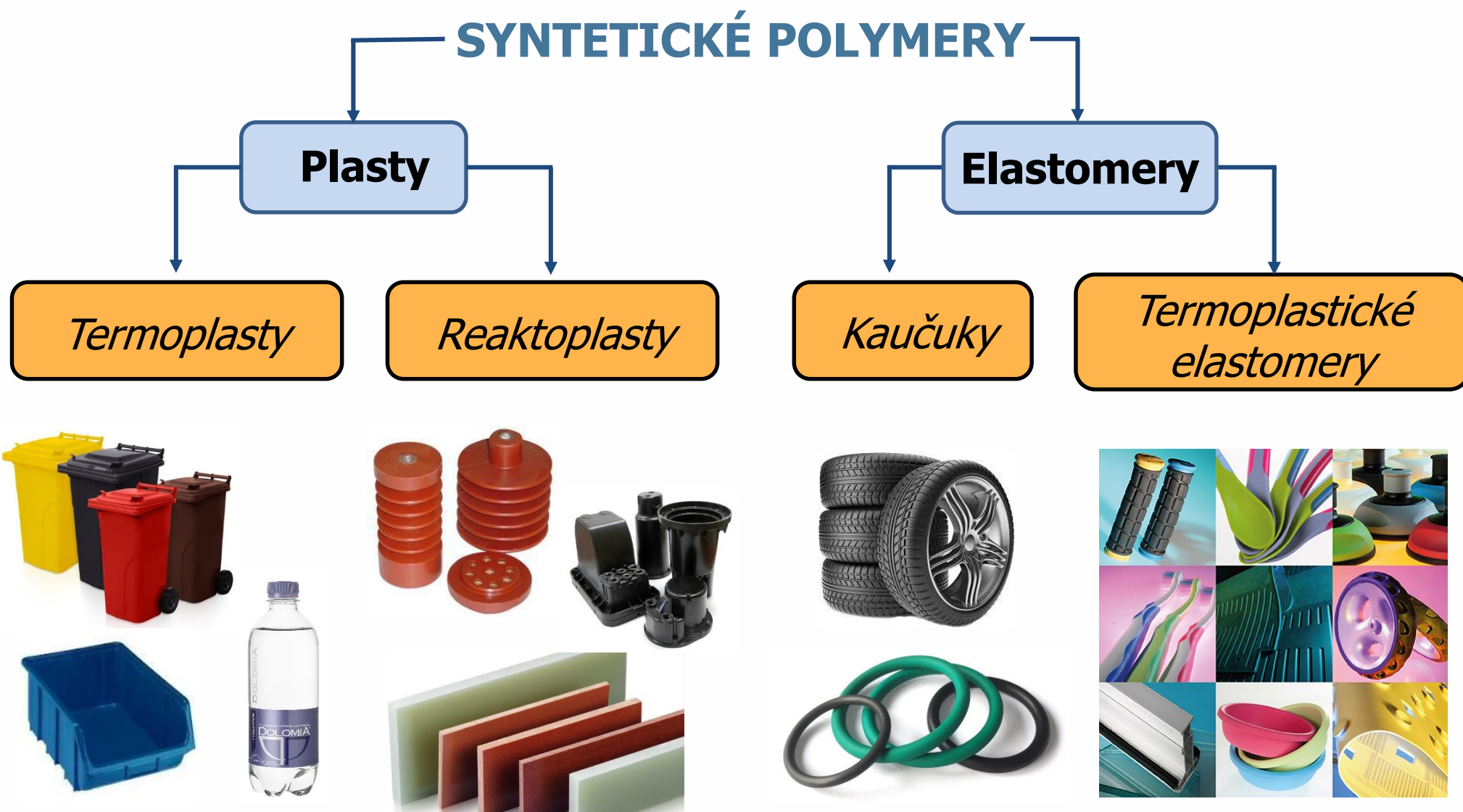
Rozvětvené makromolekuly – mají na základním řetězci vázány **krátké boční substituenty**, které **zhoršují pohyblivost řetězců**. Rozvětvení makromolekul má za následek jejich vzájemné oddálení, které je příčinou **poklesu sil mezi makromolekulami** a tím i **zhoršení mechanické pevnosti, tvrdosti, modulu pružnosti** a dalších užitečných vlastností polymeru.



Zesíťované makromolekuly – vznikají z lineárních makromolekul **spojením sousedních řetězců** na různých místech **příčnými chemickými vazbami**. Zesíťováním se **omezí pohyblivost makromolekul** jako celku. Takovéto polymery **ztrácí rozpustnost, tavitelnost, zhoršuje se houževnatost** a naopak se **zvyšuje tvrdost, modul pružnosti a teplotní odolnost**. Výsledné **vlastnosti závisejí na hustotě zesíťování**. Tato struktura může vzniknout (i) **během polyreakce (reaktoplasty)**, nebo (ii) **dodatečným síťováním (vulkanizace kaučuku, radiační síťování termoplastů...)**.

8.3 Rozdělení a charakteristika polymerů

Polymery lze rozdělit podle několika kritérií. Dle jejich **reakce na zahřívání** je dělíme na **PLASTY** a **ELASTOMERY**.



8.3.1 Plasty

Plasty jsou polymery, u nichž **vnější namáhání způsobuje deformace převážně nevratného (trvalého) charakteru**. Za běžných podmínek jsou většinou **tvrdé**, často i **křehké**. Podle chování při zahřívání je dělíme dále na **termoplasty** a **reaktoplasty**.

Termoplasty (z angl. Thermoplastics)

Termoplasty jsou materiály, které **při zahřívání měknou** (přechází do *plastického stavu*) a **lze je tvářet**. Do oblasti taveniny přechází **zahřátím nad teplotu tání**. Zpětným ochlazením pod tuto teplotu přechází **opět do tuhého stavu**. Při **zahřívání neprobíhá chemická reakce** a během **zpracování** se nemění jejich chemická struktura.

Změny, kterými materiál prochází, mají pouze **fyzikální charakter** a **proces měknutí a tuhnutí je vratný** (lze jej teoreticky opakovat do nekonečna). Termoplasty mohou být **amorfní** a **semikrystalické** (někdy označovány i jako **krystalické**).



Typickými představiteli termoplastů jsou: *polyethylen* (PE), *polypropylen* (PP), *polystyren* (PS), *polyvinylchlorid* (PVC), *polymethyl-methakrylát* (PMMA), *polyoxymethylen* (POM) apod.

Reaktoplasty (dříve také „termosety“ z angl. Thermosets)

Reaktoplasty jsou materiály, které jsou **tavitelné a tvarovatelné jen určitou dobu po zahřátí**. Během dalšího zahřívání (nebo pomocí *katalyzátorů*) **dochází k chemické změně**, při které původní **molekuly sesítují** a od tohoto okamžiku **se stávají netavitelné a nerozpustné**. Chemická reakce způsobující vznik zesíťované struktury se nazývá **vytvrzování**. Je to **nevratný proces** a vytvrzený materiál **nelze znovu tvarovat, svařovat ani převést do taveniny**. **Reaktoplast je amorfním polymerem**. Výrobky z reaktoplastů se vyznačují **vysokou chemickou a tepelnou odolností, tvrdostí a tuhostí**.

Produkt v nevytvrzeném stavu se nazývá **pryskyřice**, např. *fenol-formaldehydová pryskyřice* (PF), *epoxidová pryskyřice* (EP), *polyesterová pryskyřice* (UP) apod.



8.3 Rozdělení a charakteristika polymerů

Thermoplastic vs Thermoset

More Information Online WWW.DIFFERENCEBETWEEN.COM

Thermoplastic

Thermoplastic is a substance that become plastic on heating and harden on cooling, and is able to repeat these processes

Thermoset

Thermoset is a polymer that is irreversibly hardened by curing from a soft solid or viscous liquid pre-polymer or resin

DEFINITION

NATURE

Mouldable

Brittle

STRENGTH

Less strong compared to thermosets

Comparatively stronger

SHAPE

Can melt and obtain desired shapes

Have a permanent shape

RECYCLABILITY

Recyclable

Non- recyclable

ADVANTAGES

High impact resistance, ability to reform

Excellent resistance to solvents, fatigue strength, high resistance towards heat and high temperatures

DISADVANTAGES

Difficult to impregnate reinforcing fiber

Cannot be reformed, recycling is extremely difficult

EXAMPLES

PET, polypropylene, polycarbonate, PBT, PC, etc.

Polyester resin, vinyl ester, epoxy resin, etc.

THERMOSETS

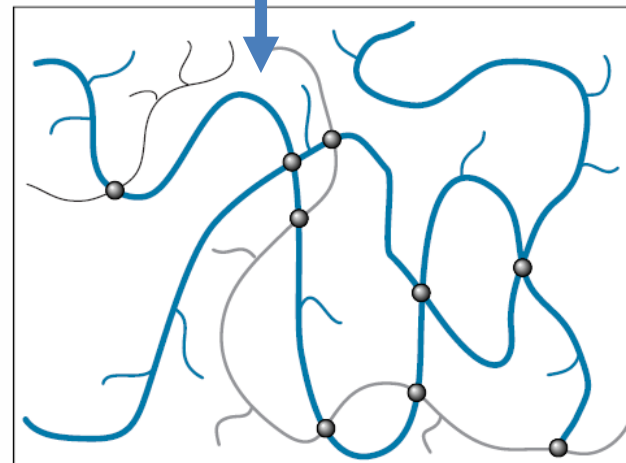


(Once shaped, cannot be melted)

THERMOPLASTICS



(Can be melted repeatedly)



8.3.2 Elastomery

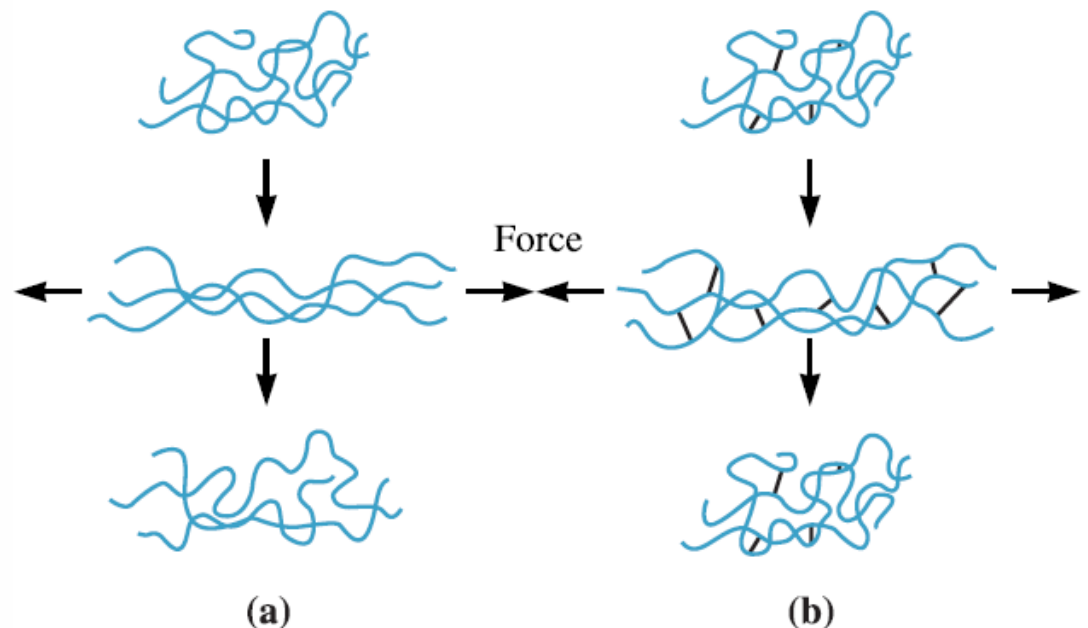
Elastomery, jsou vysoce **pružné** (elastické) materiály s **nízkou tuhostí**, které můžeme za běžných podmínek malou silou značně **deformovat bez porušení**. Tato **deformace je převážně vratná**.

Kaučuky (viz také Přednáška č. 7)

Z kaučuku se **řídkým zesítním** (vulkanizací), nejčastěji **sírou**, vyrábí **pryž**. Pryže jsou vysoce **pružné materiály**, odolné trvalé deformaci. Pryž je **vulkanizovaný elastomer** a je charakterizována **chemickými** (příčnými) **vazbami** mezi makromolekulami, které tvoří uzly prostorové sítě. V důsledku zesítnění je **amorfním polymerem**.

Reakce elastomeru na vnější sílu:

- a) Elastomer bez příčného síťování**
(elasticko-plastické chování – je možné jej deformovat)
- b) Elastomer s příčným síťováním**
(čistě elastické chování)

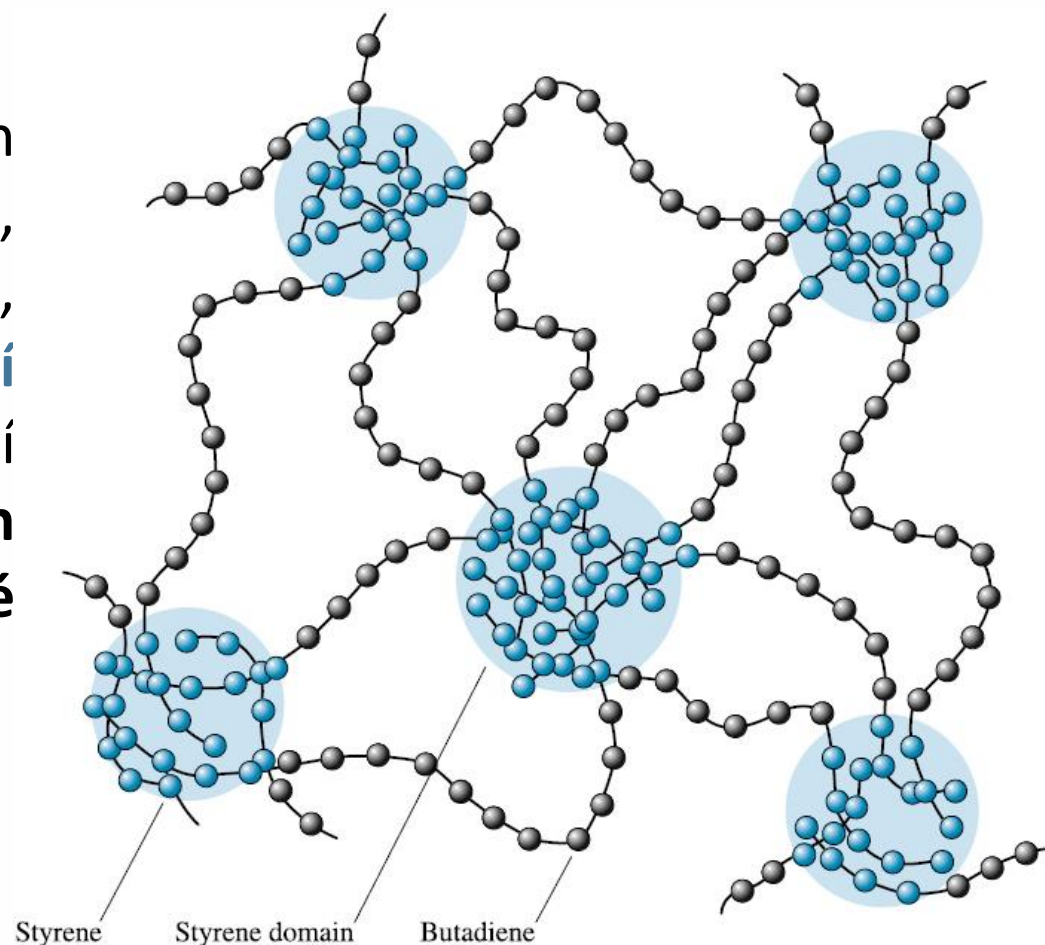


Termoplastické elastomery (TPE)

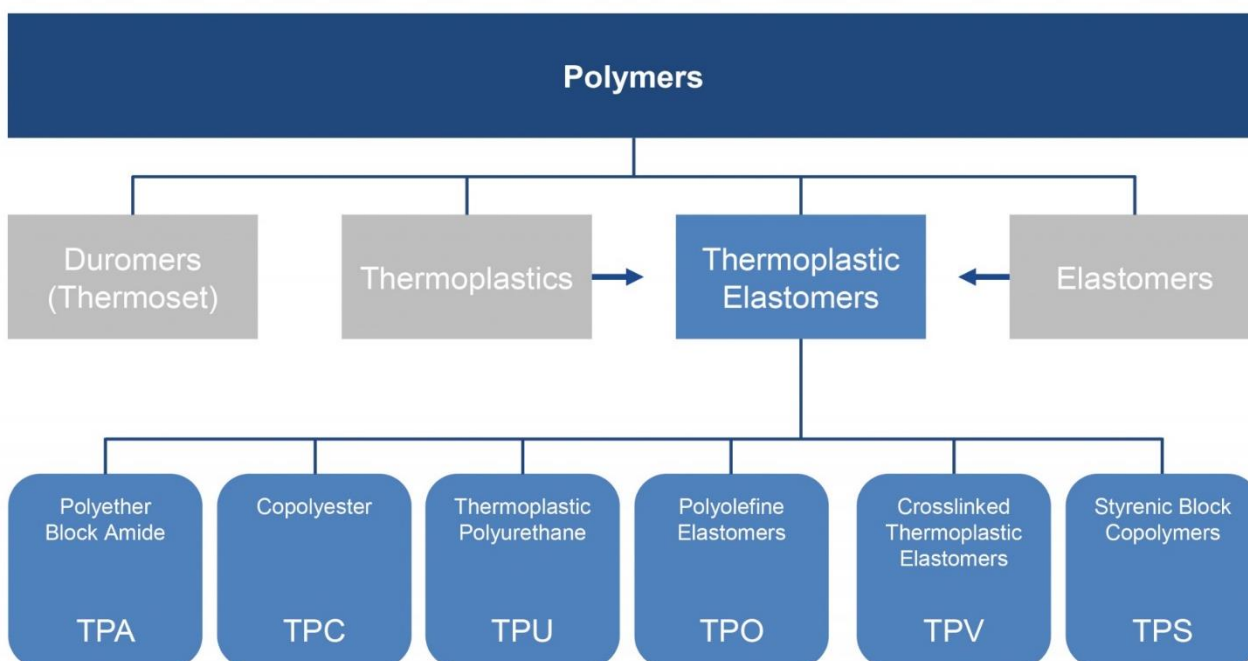
Termoplastické elastomery jsou vlastnostmi **velmi podobné pryžím**. Jejich struktura je tvořena **tvrdými** a **měkkými segmenty**. Měkké segmenty jsou tvořeny **elastomery**, tvrdé segmenty **termoplasty**, které vytváří uzly sítě. Termoplastické elastomery **mají zesíťovanou strukturu**. Zvyšováním teploty **přechází do tekutého stavu** (na rozdíl od pryží) a mohou se **zpracovávat obdobně jako termoplasty**.

Hlavní rozdíl mezi TPE a pryžemi je dán **rozdílem ve vlastnostech uzlů sítě**, které jsou u pryží **chemické povahy**, zatímco u TPE jsou **povahy fyzikální** a vytváří je obvykle určité množství nemísitelných **termoplastických segmentů** rozptýlených ve **spojité elastomerní fázi**.

Struktura blokového kopolymeru
styren-butadien-styren (SBS)



Termoplastické elastomery sice **nedosahují takových elastických vlastností jako pryže**, jejich výhodou je ale **možnost vstřikování** na běžných strojích určených pro termoplasty a také **možnost jejich opětovného zpracování (recyklace)**.



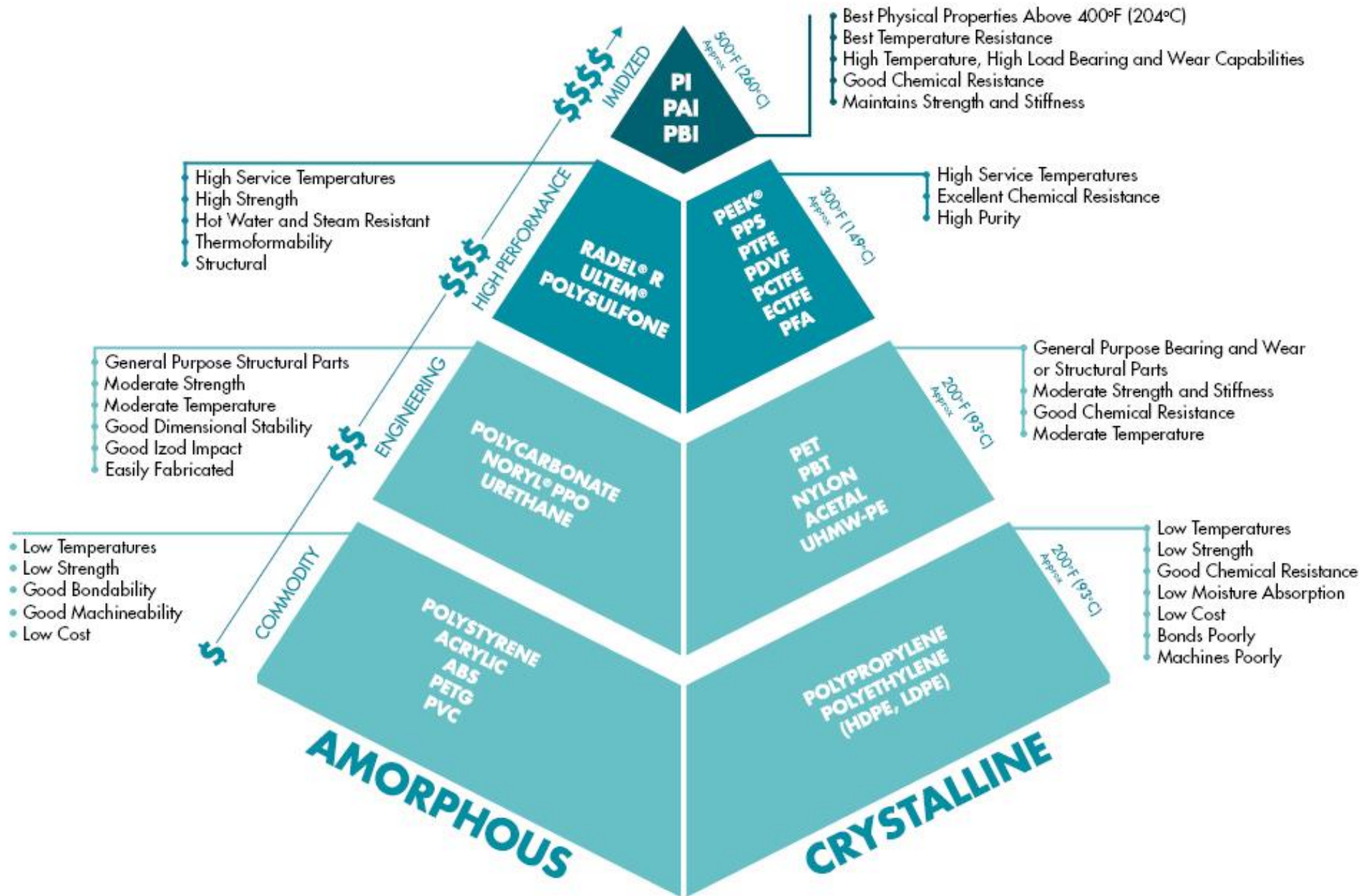
Polymery lze dělit podle mnoha dalších kritérií, např. dle: (i) **původu**, (ii) **chemické reakce jejich přípravy**, (iii) **chemické příbuznosti**, (iv) **složení**, (v) **molekulární struktury** nebo také (vi) **dle polarity** (polární a nepolární).

Nicméně, jedním z velmi praktických způsobů je dělení polymerů **dle jejich postavení na trhu**. Z tohoto hlediska rozlišujeme **čtyři třídy plastů**:

- **komoditní plasty** (plasty pro široké použití), které představují **největší objem výroby i spotřeby** a současně jsou ze všech polymerů **nejlevnější**. Do této třídy patří zejména čtyři základní skupiny polymerů: *polyethylen* (PE), *polypropylen* (PP), *polystyren* (PS) včetně jeho kopolymerů a *polyvinylchlorid* (PVC).
- **inženýrské plasty** (pro konstrukční aplikace), které nabízejí mnohem **lepší užité vlastnosti** a často také **zřetelně vyšší teplotní odolnost**.
- **„high-performance“ polymery** (speciální polymery), které nabízejí **unikátní užité vlastnosti** a jsou určeny pro **špičkové aplikace**.
- **imidizované polymery** (polymery založené na *PI* a *PA*, např. *polyamid-imid* - *PAI*) pro ty **nejnáročnější aplikace bez ohledu na výrobní cenu**.



8.3 Rozdělení a charakteristika polymerů



8.4 Složení polymerů – vybrané přísady a plniva

Polymery se v čistém stavu využívají jen **velmi zřídka**, zpravidla **obsahují různé přísady**, pomocí nichž lze připravit materiály s **požadovanými užitnými vlastnostmi** pro konkrétní aplikace. Základní vlastnosti materiálu jsou ale vždy určeny **danou makromolekulární látkou**. Přísady mohou tyto **vlastnosti zlepšovat**, mohou **ovlivnit zpracovatelnost polymeru**, **chránit jej vůči degradačním procesům** anebo **snížit jen jeho cenu**. Pomocí přísad se nejčastěji odstraňují tyto nedostatky polymerů:

- *vysoká hořlavost,*
- *vznik elektrostatického náboje na povrchu polymerů,*
- *nízkou odolnost vůči vysokým teplotám,*
- *nízkou tvrdost nebo houževnatost u plastů,*
- *omezenou odolnost vůči chemikáliím,*
- *nevhodné optické vlastnosti aj.*



8.4.1 Vybrané přísady do polymerů

Mezi nejčastější **přísady** patří:

Světelné stabilizátory – zpomalují degradační procesy v důsledku slunečního záření. Pro polymery je **nejnebezpečnější UV záření**.

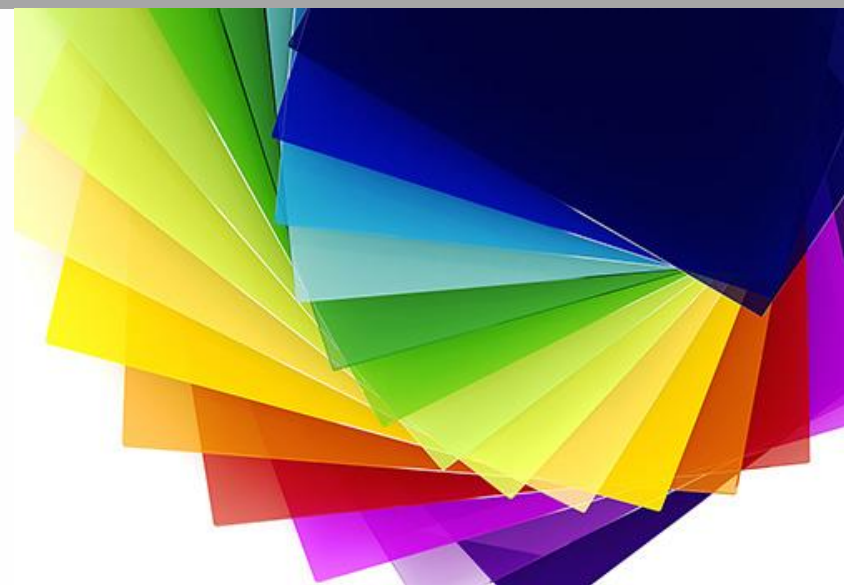
Přidané UV stabilizátory buď UV záření **nepropustí** (např. saze) nebo jej **absorbují** a zajišťují jeho **přeměnu na tepelnou energii**, popř. na záření o větší vlnové délce, které je pro polymery neškodné.

Tepelné stabilizátory – jejich úkolem je **zpomalit degradační procesy** a **zlepšit odolnost polymerů zvýšeným teplotám**, které se používají při jejich zpracování. Tepelná degradace polymerů se projeví **zhoršením jejich užitných vlastností**, ale také **změnou zabarvení**.

Retardéry hoření (látky zpomalující proces hoření) – jsou do polymerních materiálů začleňovány kvůli **zvýšení jejich odolnosti proti vznícení** a v případě, kdy již ke vznícení dojde, je jejich úkolem **zpomalovat šíření plamene**, **snižovat množství uvolňované tepelné energie** a případně také **omezovat produkci nebezpečných produktů hoření**.



Barviva – dodávají plastům požadovaný barevný odstín. Jedná se o **pigmenty anorganického** nebo **organického původu**. **Organická barviva** jsou v polymeru **rozpustná** a zachovávají tím jeho **průhlednost**. Pro zabarvování polymerů je používáno více jak 200 pigmentů obojího původu.



Maziva – **usnadňují zpracování polymerů** (ovlivňují *tekutost taveniny* nebo *vyjímání dílu z formy*), ale **zlepšují také mnohé další vlastnosti výrobků** (*vzhled, tepelnou a světelnou stabilitu či odolnost vůči povětrnosti*).

Mezi další přísady přidávané k polymerům lze řadit také:

- **tvrdidla** (způsobí u pryskyřic vznik příčných vazeb, tj. jejich **vytvrzení**);
- **iniciátory** (katalyzátory) a **urychlovače reakcí**, které **ovlivňují účinek tvrdidla a rychlost vytvrzování**;
- **změkčovadla** (zlepšují ohebnost a rázovou houževnatost);
- **antistatika** (zvyšují el. **vodivost** a tím odvádí el. náboj);
- **nadouvadla** (příprava lehčených, pěnových hmot) a mnoho jiných přísad.

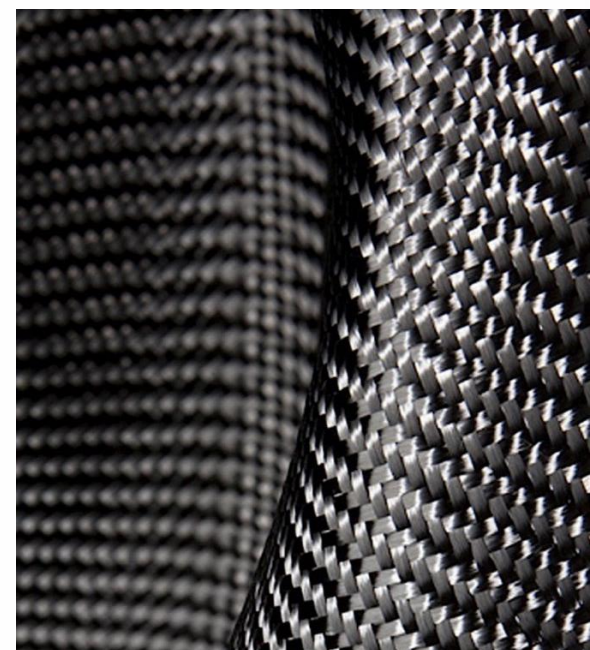
Největší význam mezi přísadami však mají **plniva**, která mají různé poslání a **podstatně se liší** od vlastností polymerů, které zastávají, v tomto případě, funkci **pojiva** (*matrice*).

8.4.2 Vybraná plniva do polymerů

Plniva jsou **přísady**, které se svým chemickým složením, strukturou a vlastnostmi **výrazně odlišují od polymeru**, do kterého jsou přidávána. Plniva mohou zásadně ovlivnit **fyzikální vlastnosti** polymeru a může docházet i ke **změně chemických vlastností** polymerů.

Plniva jsou látky **anorganického** nebo **organického původu** a používají se buď jako (i) **částicové plnivo** v podobě prášku nebo částic malých rozměrů (kuličky), anebo jako (ii) **vlákna** různé délky.

Vzhledem k účinkům na **mechanické vlastnosti** polymeru, mají plniva buď **vyztužující**, nebo **nevyztužující charakter** (podrobněji v **Přednášce č. 10**).



V technické praxi se v polymerech setkáváme velmi často s **minerálním plnivem**. Mezi nejčastější minerální plniva patří **uhličitan vápenatý**, **talek** (*mastek*), **slída** apod. Společným důvodem jejich používání je **nižší cena konečného polymeru** a **nižší smrštění dílu** po výrobě.

Uhličitan vápenatý je z pohledu objemu plniv do plastů hojně využíván. Mezi jeho přednosti kromě **nízké ceny** patří **zdravotní nezávadnost**, **dobré rozptýlení v polymeru** a **nízký obsah vlhkosti**.

Talek je **nejčastějším plnivem** používaným v **polypropylenu** (PP). Důvody jeho používání kromě snížení ceny polymeru jsou: **zvýšení krystalizace**, **pevnosti**, **rozměrové stability** a **chemické i tepelné odolnosti** polymeru.

Slída – zvyšuje **pevnost** a **tvrdost polymeru**, ale také odolnost konečného dílu proti **deformacím** a proti **poškrábání**. Obvyklé plnění je 20 až 40 % (výjimečně 60 %).



8.5 Využití syntetických polymerů v elektrotechnice

8.5.1 Využití termoplastů v elektrotechnice

Termoplast	Vlastnosti a použití
Polyethylen (PE)	$E_p = 400 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{tg}\delta = 2\cdot 10^{-4}$, $\epsilon_r = 2,4$; použitelný do 80 °C (zesíťovaný do 95 °C) . Je houževnatý, ohebný a má vynikající odolnost vůči celé řadě agresivních chemikálií (louhy, kyseliny). Používá se na: <i>dutá tělesa, trubky, profily, desky, fólie a izolace kabelů.</i>
Polypropylen (PP)	$E_p = 600 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{tg}\delta = 4\cdot 10^{-4}$, $\epsilon_r = 2,3$; použitelný do 130 °C . Větší mechanická pevnost než PE. Je houževnatý, tvrdý, pružný, odolný proti luhům, kyselinám, dobře tvarově stálý. Používá se na: <i>izolační pásy, fólie pro svitkové kondenzátory, cívky, části vypínačů a izolace kabelů.</i>
Polytetrafluoretylen (PTFE)	$E_p = 480 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{tg}\delta = 2\cdot 10^{-4}$, $\epsilon_r = 2,1$; použitelný od -200 do +300 °C . Má vysokou chemickou odolnost, velmi malý součinitel tření. Je to výborný izolant a používá se na: <i>náročné aplikace v oblasti vysokonapěťových izolačních systémů a na ložiska.</i>
Polyvinylchlorid (PVC)	$E_p = 400 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{tg}\delta = 3\cdot 10^{-2}$, $\epsilon_r = 4$; použitelný do 70 °C . Je odolný vůči benzínu, minerálním olejům, alkoholu a anorganickým chemikáliím. Jedná se o nejpoužívanější plast pro: <i>izolaci kabelů nízkého napětí.</i>



8.5 Využití syntetických polymerů v elektrotechnice

Termoplast	Vlastnosti a použití
Polystyren (PS)	$E_p = 600 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{tg}\delta = 1\cdot 10^{-4}$, $\epsilon_r = 2,5$; použitelný do 60 °C . Malá teplotní odolnost, hořlavost. Dobré dielektrické vlastnosti. Je průhledný, odolný proti olejům a tukům. Používá se na: <i>fólie v kondenzátorech, kostry cívek, kryty, průhledy, tlačítka, polotovary (desky, tyče).</i>
Polymetylmetakrylát (PMMA)	$E_p = 600 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{tg}\delta = 5\cdot 10^{-2}$; $\epsilon_r = 3,6$; použitelný do 105 °C . Větší teplotní odolnost než PS. Zháší el. oblouk, je odolný proti povrchovým (plazivým) proudům. Odolává vlhkosti a plísním. Výborné optické vlastnosti. Je pevný, křehký. Vyrábějí se z něj: <i>optická vlákna, využívá se pro kryty přístrojů a clony ve VN jiskřistiích.</i>
Polyamidy (PA)	$E_p = 500 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{tg}\delta = 7\cdot 10^{-3}$, $\epsilon_r = 4$; použitelné do 200 °C . Jsou hygroskopické, rozpustné v organických rozpouštědlech. Mají vynikající mechanické vlastnosti, jsou tvarově stálé. Používají se na: <i>výlisky, izolace vodičů do suchého prostředí, laky pro impregnaci vinutí, polotovary, vlákna.</i>
Polyimidy (PI)	$E_p = 280 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{tg}\delta = 1\cdot 10^{-3}$, $\epsilon_r = 3,4$; použitelné do 350 °C . Mají vysokou chemickou odolnost, odolnost proti záření, výborné elektrické vlastnosti. Používají se na: <i>komponenty vn izolačních systémů, izolace vodičů a adheziva.</i>



8.5.2 Využití reaktoplastů v elektrotechnice

Reaktoplast	Vlastnosti a použití
Fenoplasty	$E_p = 400 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{tg}\delta = 10\cdot 10^{-2}$; $\epsilon_r = 6$; použitelné od -80 do +300 °C . Základní složkou je fenolformaldehydová pryskyřice. Nejznámějším zástupcem je „bakelit“. Mají dobré mechanické vlastnosti, jsou odolné proti vlhkosti. Používají se na: <i>technické výlisky (krabice, ovládací knoflíky) a jako pojivo pro vrstvené materiály.</i>
Aminoplasty	$E_p = 300 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{tg}\delta = 5\cdot 10^{-2}$; $\epsilon_r = 8$. Jedná se o bezbarvé syntetické pryskyřice, rozpustné ve vodě a odolné proti elektrickému oblouku. Lze je dobře obarvovat a použít např.: <i>pro kryty měřicích přístrojů a domácích spotřebičů. Vrstvený materiál z aminoplastů je známý „umacart“.</i>
Epoxidové pryskyřice	$E_p = 400 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\text{tg}\delta = 1\cdot 10^{-2}$; $\epsilon_r = 5$; použitelné do 150 °C . Jsou mechanicky vysoce odolné, tepelně a chemicky stálé. Mají vysokou pevnost v kombinaci se skleněnými vlákny. Používají se: <i>jako zalévací hmoty, jako pojivo izolačních systémů, na lisované dílce, dvousložková lepidla, izolační a ochranné laky.</i>



8.5 Využití syntetických polymerů v elektrotechnice

Reaktoplast	Vlastnosti a použití
Polyesterové pryskyřice	Podobné el. vlastnosti jako epoxidové pryskyřice. Jsou použitelné do 250 °C , mechanicky vysoce odolné, tepelně a chemicky stálé. Mají vysokou pevnost v kombinaci se skleněnými vlákny. Používají se na: <i>díly strojů, lepidla, laky, díly forem, pojivo pro lamináty, na zalévání kabelových koncovek.</i>
Silikonové pryskyřice	Mají neměnné vlastnosti do 250 °C . Používají se na: <i>impregnace vinutí pro náročné aplikace v elektrotechnice, pojivo vrstvených materiálů, laky atd.</i>



8.5.3 Využití elastomerů v elektrotechnice

V elektrotechnice se používá mnoho **syntetických kaučuků** (vyráběných z destilačních produktů ropy), např. *butadienový*, *izoprenový*, *chlorprenový*, *polyuretanový*, *fluorokarbonový*, *silikonový*, *butadien-styrenový* aj.

Jejich vlastnosti se **příliš neliší od přírodní pryže**. U většiny z nich je **vyšší provozní teplota**, ale vlivem **zvýšené polarizace** většinou i **permitivita** a **ztráty**.

Nejnižší provozní teplotu mají *butadienový* a *styren-butadienový kaučuk* (70 °C), **nejvyšší** pak *silikonový kaučuk* (180 °C). Elektrická pevnost je o málo menší než u přírodní pryže (cca 100 – 150 kV·cm⁻¹). Používají se hlavně **při výrobě kabelů**. Vzhledem k velké mrazuvzdornosti je lze využít **v letecké technice**, dále se používají i pro **vf vodiče** a **koaxiální kabely do mrazu**.



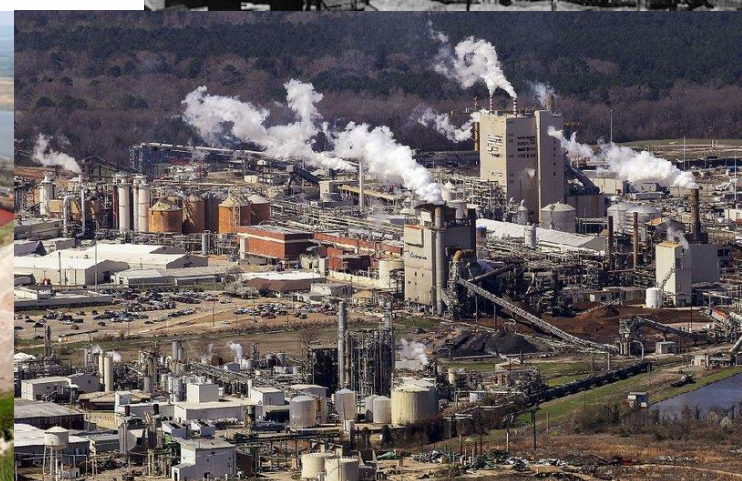
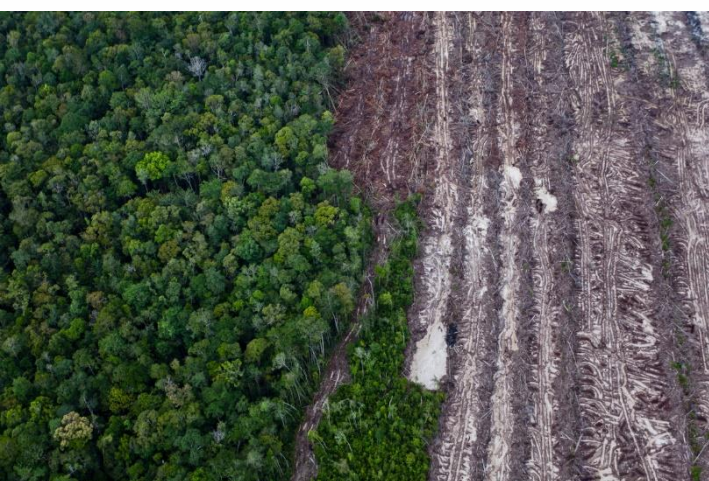
8.6 Recyklace polymerů

V důsledku **velmi krátkého životního cyklu** plastových obalů a skutečnosti, že polymerní materiály **nejsou obvykle degradovatelné**, jsou právě plasty (často **ne zcela objektivně**) počítovány jako jeden z nejzávažnějších zdrojů znečištění životního prostředí. Faktem je, že použité **plasty viditelně znečišťují mořské prostředí** a **akumulují se** (ale ne samy od sebe 😊) **na skládkách** pevného domovního odpadu.



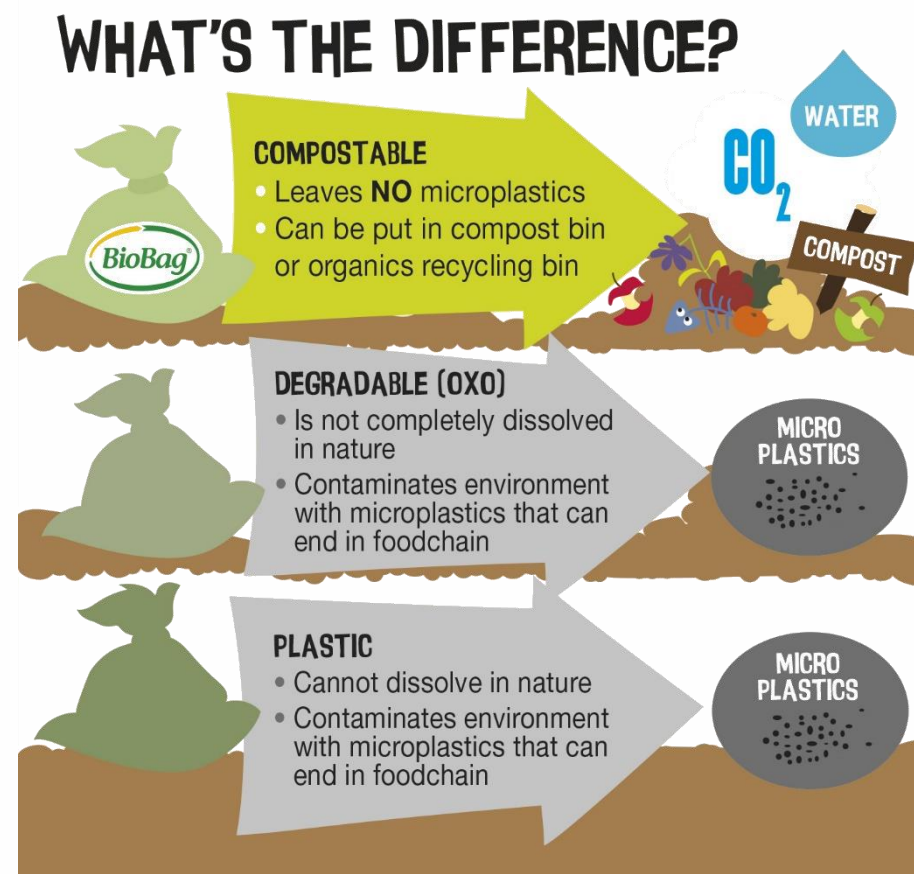
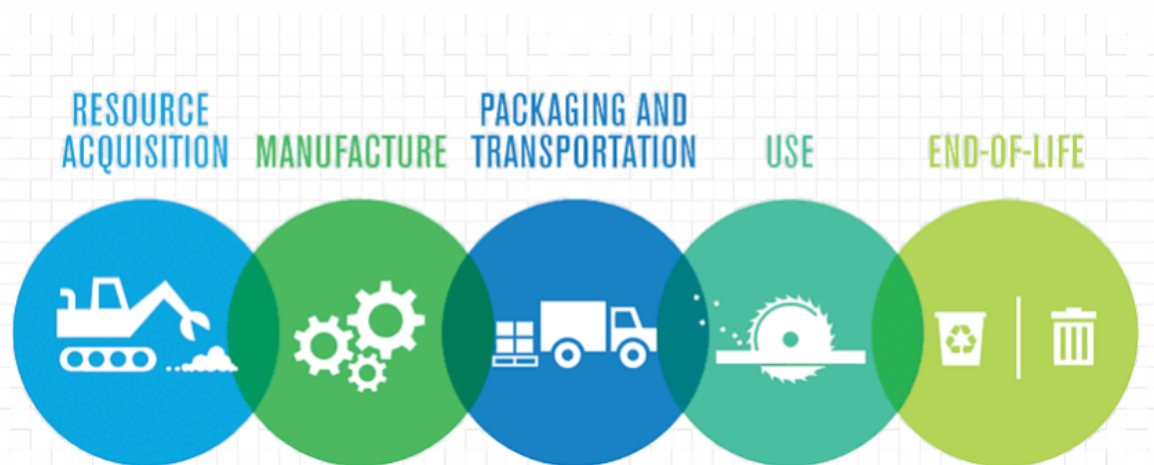
Nicméně, je třeba zvážit i některá zásadní fakta mluvící **ve prospěch plastů**:

- podle objemu tvoří **největší část odpadů** zatím stále papír (cca 34 % oproti 10 až 20 % v případě plastů);
- k výrobě plastů se spotřebuje „pouze“ 10 až 80 % energie potřebné k výrobě srovnatelných výrobků z *papíru, kovů* nebo *skla*;
- z pohledu míry zatížení ovzduší a vod při **prvotní výrobě** jsou plasty výhodnější než srovnatelné materiály (*papír, kovy, sklo*);



- v **celkové hmotnosti vznikajícího odpadu** jsou plasty často mnohonásobě výhodnější (např. **emise vznikající při dopravě „těžkých“ obalů...**);
- **biopolymery** ani **biodegradabilní plasty**, obsahující aditiva umožňující *fotodegradaci* nebo *biodegradaci*, nemohou v dohledné době nahradit masově používané typy plastů a mohou **přinést nové problémy** (např. rozklad biodegradabilních plastů na „**mikro-** a **nanoplasty**“).

=> zpracování odpadů z plastů a náklady na jejich recyklaci musí být zahrnuty do **celkové ekonomicko-ekologické strategie**.



Recyklace plastů **přímou přeměnou odpadu na použitelné výrobky** a využití jeho **chemického** nebo alespoň **energetického obsahu** se jeví jako **nezbytné technologické řešení**. Při navrhování nových opatření je třeba vzít v úvahu: (i) **možnosti sběru a separace odpadu**, (ii) **cenu recyklace** a (iii) **nalezení trhu pro recyklací získané produkty**.

Odpadní plasty je možno rozdělit do čtyř kategorií:

- 1. *Plasty jediného druhu neznečištěné*** – mohou být opětovně zahrnuty do procesu, při kterém vznikly.
- 2. *Plasty jediného druhu kontaminované*** – nemohou být opětovně zahrnuty do procesu, při kterém vznikly. Je nutné je podrobit dalšímu zpracování **pro jiné koncové aplikace**.
- 3. *Směsné plastové odpady o známém složení*** – prakticky **neobsahují neplastové kontaminanty**.
- 4. *Náhodně sebraný komunální odpad*** – obsahuje i jiné materiály než plasty. Je nutná **desintegrace** a **třídění** (*mg. separace, ruční třídění, prosévání* aj.) podle druhu materiálu a velikosti částic.



V závislosti na příslušné kategorii mohou být odpadní plasty:

- **zpracovány jako přímo recyklovatelné materiály** (tzv. *primární a sekundární recyklace*);
- **využívány k chemické nebo termické recyklaci** (tzv. *terciální recyklace*);
- **využívány jako energetická surovina spalováním** (*kvartérní recyklace*);
- **ukládány na skládkách** (nejméně výhodné řešení).

8.6.1 Primární recyklace

Jedná se o **recyklaci čistého nekontaminovaného odpadu jediného typu plastu**. Je to nejjednodušší a nejlevnější forma recyklace, kdy **odpad vzniká přímo ve výrobním závodě**. Recyklovaný odpad se buď přidává k originálnímu materiálu při **zachování kvality produkce**, nebo je využíván jako **druhořadý materiál s nižšími požadavky na kvalitu**.

The 5 R's of Zero Waste



8.6.2 Sekundární recyklace

Odpad **obsahující různé plasty** je zpracováván řadou operací, které mohou zahrnovat **granulaci, drcení, separaci plastů** (navzájem i od ostatního odpadu), **čištění, sušení** atd. Existují dva základní přístupy k sekundární recyklaci:

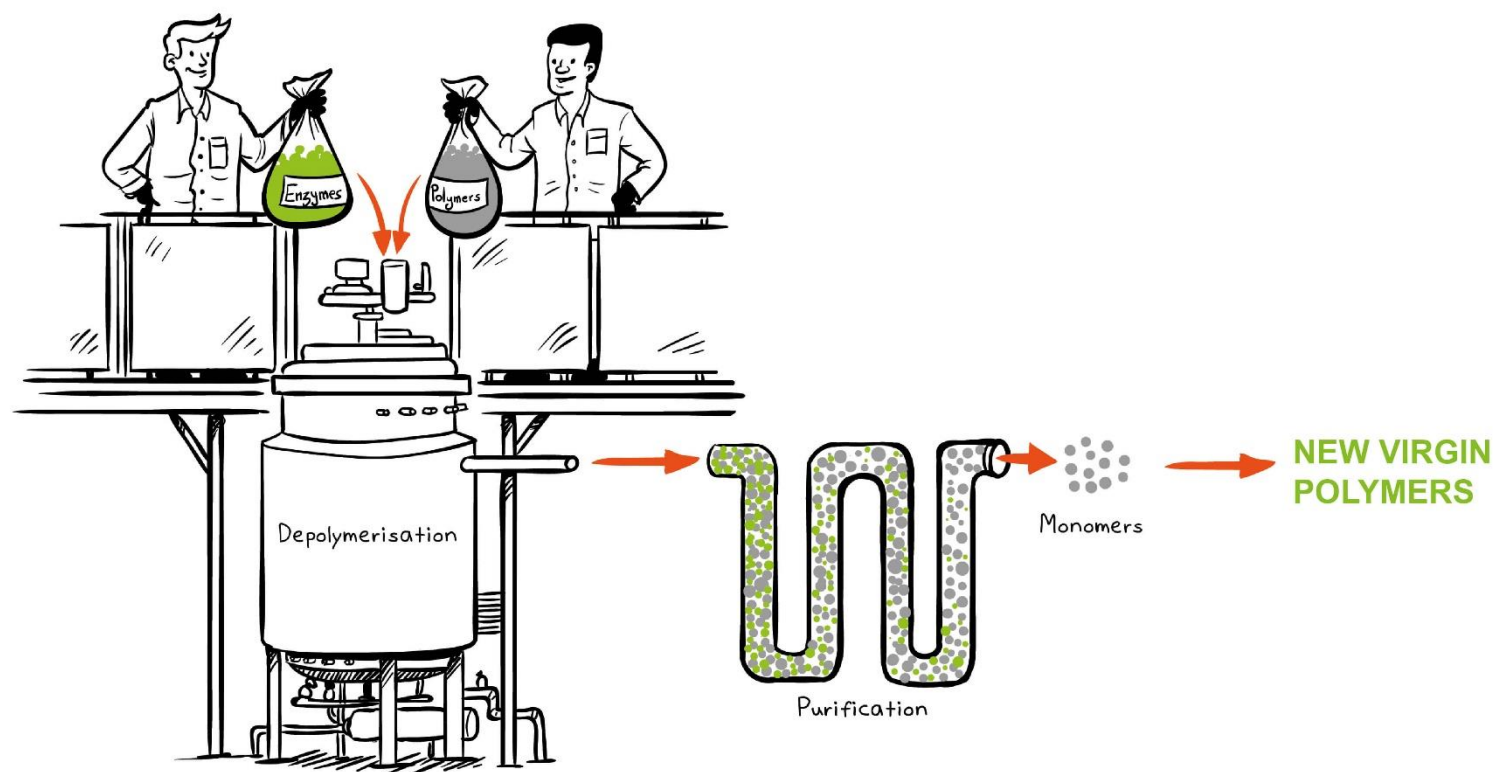
- **Recyklace tříděných plastů:** oddělení plastů od kontaminantů a jejich následná **separace podle typu plastu**, přičemž jeden nebo několik z nich jsou recyklovány do výrobků z panenského materiálu.
- **Recyklace netříděných směsí:** spočívá v **oddělení nepolymerních kontaminantů** od odpadních plastů a v následném **roztavení směsi polymerů** bez jejich předchozí separace. Nemísitelnost polymerů různého chemického složení vede ke vzniku **vícefázových systémů** se špatnou adhezí mezi fázemi, což se projeví **špatnými mechanickými vlastnostmi** výsledných směsí.



8.6.3 Terciální recyklace

Zahrnuje postupy, při nichž je polymerní materiál **rozkládán na nízkomolekulární látky**, vhodné k opětovnému využití jako monomery pro **polymerace**, **paliva** nebo **chemikálie**.

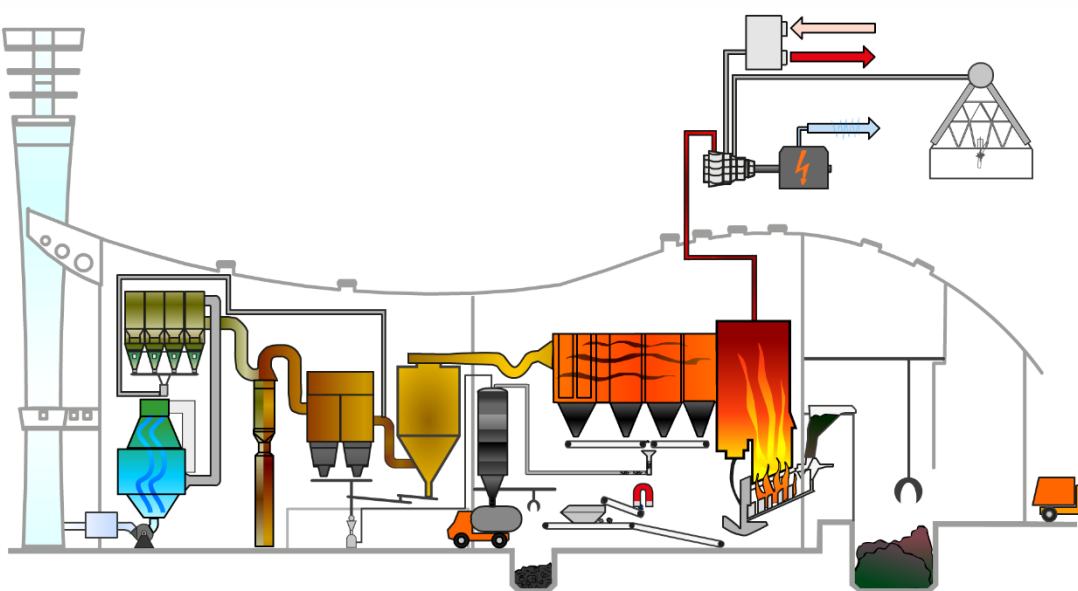
K **termickým procesům**, které jsou využívány, patří: **depolymerace**, **pyrolýza** a **zplyňování**; k **chemickým**: **hydrogenace** (reakcí s vodíkem), **hydrolýza** (působením vodní páry při zvýšeném tlaku a teplotě) a **glykolýza** (působením ethylenglykolu).



8.6.4 Kvartérní recyklace

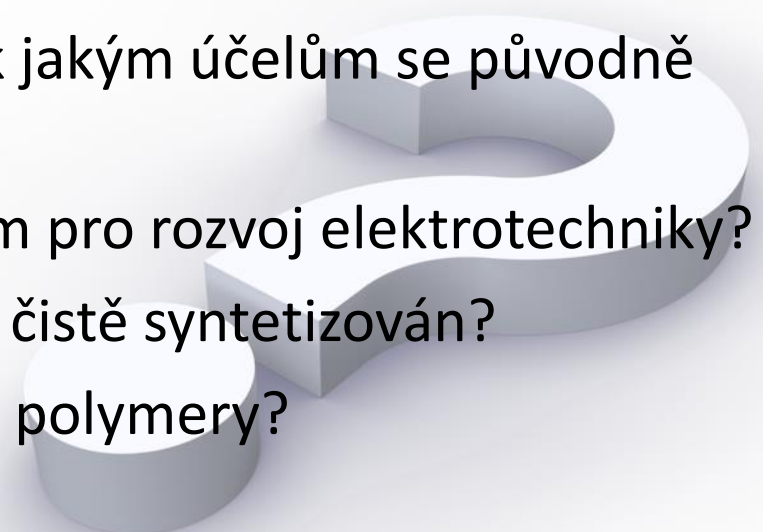
Znamená získání **alespoň energetického obsahu** odpadního plastu **spalováním**, což je výrazně lepší alternativa **než** **zavážení plastového odpadu na skládky**.

Spalování s využitím tepla je dnes nejefektivnější cestou ke **snížení objemu** organického odpadu, který **není možno recyklovat** předchozími možnostmi recyklace. Často diskutované **toxické znečištění ovzduší dioxiny a benzofurany** nebo *emise těžkých kovů* je možno eliminovat **čištěním spalin** a vhodnými režimy spalování materiálů.



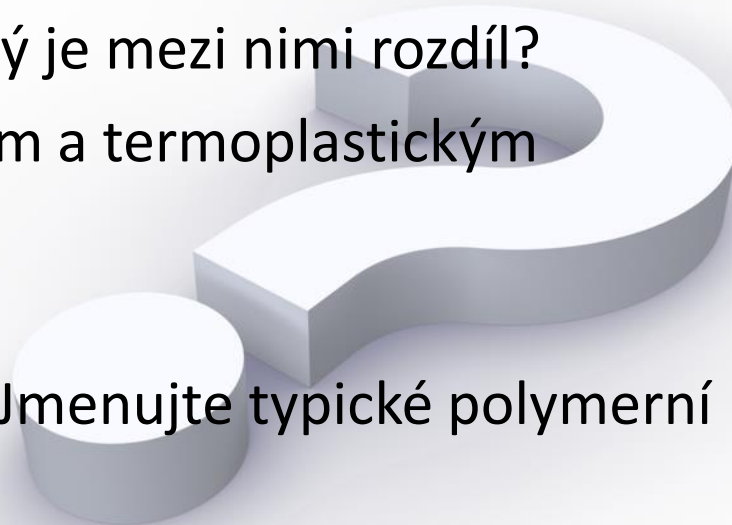
Kontrolní otázky

- Jsou polymery především organického nebo anorganického původu?
- Vyjmenujte typické zástupce polymerů přírodního a syntetického původu a vysvětlete, co mají tyto materiálové skupiny společného a co ne.
- Jak velká musí řádově být molární hmotnost látky, abychom mohli mluvit o makromolekulární látce?
- Co je hlavní surovinou pro výrobu syntetických polymerů?
- Jaké mají polymery výhody a nevýhody v porovnání s kovy?
- Jak dlouho je v Evropě znám kaučuk a k jakým účelům se původně využíval?
- Co je to „gutaperča“ a jaký měla význam pro rozvoj elektrotechniky?
- Který polymerní materiál byl jako první čistě syntetizován?
- Jakými způsoby se připravují syntetické polymery?
- Popište základní fáze polymerace.
- Popište způsob vzniku makromolekul polyethylenu.



Kontrolní otázky

- Jaký je rozdíl mezi polyethylenem, polypropylenem, polyvinylchloridem a polystyrenem z pohledu jejich chemické struktury?
- Vysvětlete, jaký je rozdíl mezi polykondenzací a polyadicí? Vyjmenujte typické produkty, které vznikají těmito polyreakcemi.
- Co je to kopolymer a jaký má v materiálovém inženýrství význam?
- Jaký je rozdíl mezi lineární, rozvětvenou a zesíťovanou makromolekulou?
- Do jakých základních skupin dělíme syntetické polymery?
- Co jsou termoplasty a reaktoplasty? Jaký je mezi nimi rozdíl?
- Jaký je rozdíl mezi syntetickým kaučukem a termoplastickým elastomerem?
- Co jsou to komoditní plasty?
- Proč se přidávají do polymerů přísady? Jmenujte typické polymerní přísady (aditiva).



Kontrolní otázky

- Jaký je rozdíl mezi polymerní přísadou a plnivem? Jmenujte typická polymerní plniva.
- Jaké typické vlastnosti mají polyethylen a polytetrafluoretylen a k čemu se v elektrotechnice používají?
- Používá se polymetylmetakrylát na izolace kabelů?
- Jmenujte typické zástupce reaktoplastů používaných v elektrotechnice.
- Jaký syntetický kaučuk může být použit při provozních teplotách až do 180 °C?
- Do jakých kategorií členíme odpadní plasty?
- Jaké jsou jednotlivé možnosti využití odpadních plastů?
- Co je to sekundární recyklace? Co lze získat recyklací tříděných a netříděných plastů?
- Jaké jsou výhody a nevýhody spalování plastů?

