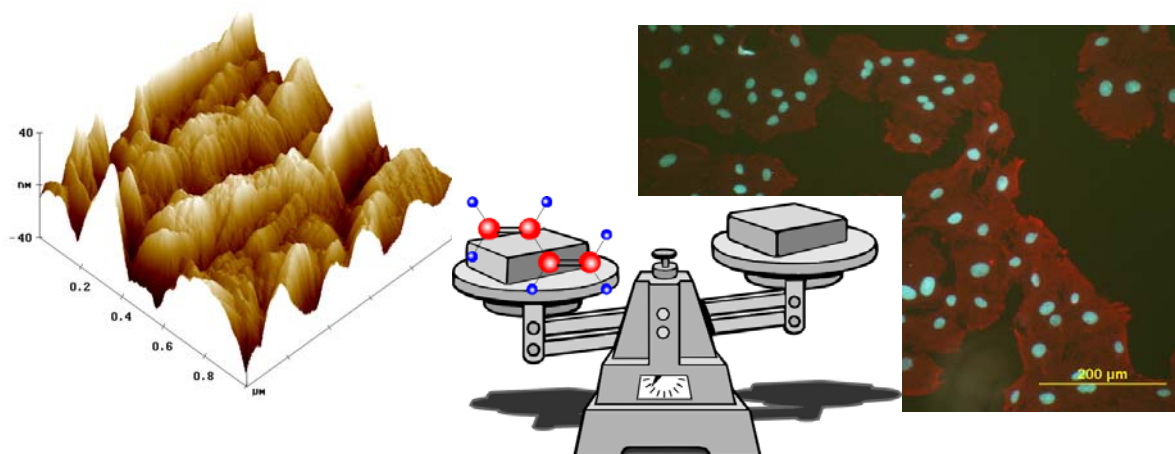


Struktura a vlastnosti polymerů

„některé základní informace“



Obsah

1. Úvod	2
2. Základní rozdělení polymerů a jejich spotřeba	3
2.1. Dělení polymerů	3
2.2. Výroba a spotřeba polymerů, zejména plastů	4
3. Příprava polymerů polymerační reakcí	5
4. Syntéza polymerů	6
4.1. Polymerace	6
4.2. Polykondenzační reakce	9
4.3. Polyadice	10
5. Základní způsoby výroby polymerů	10
6. Molekulová hmotnost a její stanovení	11
7. Tvar makromolekul	12
7.1. Konfigurace makromolekul	13
7.2. Konformace makromolekul	14
8. Fázové stavy polymerů	15
9. Chování polymerů za zvýšené teploty	17
10. Krystalické polymery	18
11. Základní zpracovatelské technologie a přísady do polymerů	20
11.1. Příklad (aditiva) do polymerů	20
11.2. Zpracování polymerů tvářením	23
11.3. Zpracování polymerů tvarováním	23
12. Vybrané vlastnosti polymerů	24
12.1. Mechanické vlastnosti polymerů	24
12.2. Elektrické a optické vlastnosti polymerů	25
12.3. Biologické vlastnosti polymerů (polymerní biomateriály)	26
13. Zpracování polymerních odpadů a jejich recyklace a regenerace	26
13.1. Recyklace odpadních polymerních materiálů a regenerace	27
13.2. Zpracování odpadních plastů	28
14. Literatura	28

1. Úvod

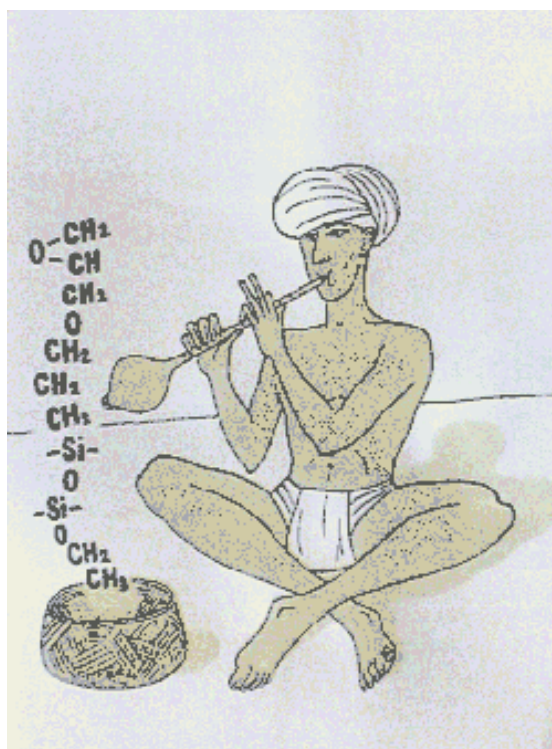
Polymery jsou přírodní nebo syntetické látky, v jejichž velké molekule (makromolekule) se jako článek v řetězu mnohonásobně opakuje základní monomerní jednotka. Představují tedy chemickou stavebnici, která umožňuje neobyčejnou proměnlivost struktur i vlastností výsledných látek. Syntetické polymery vyvinuté v první polovině 20. století umožnily rozvoj plastikářského průmyslu, gumárenství, výroby syntetických vláken, průmyslu folií a obalů, průmyslu nátěrových hmot a kompozitních materiálů, které ovlivnily vývoj od letectví až po sportovní výzbroj. Tyto materiály a průmyslové oblasti jsou neodmyslitelně spojeny se světovým hospodářstvím konce 20. století. Kdyby náhle nějakým nařízením nebo kouzlem polymery zmizely ze světa, okamžitě by se zhroutila i současná technická civilizace.

To ovšem neznamená, že bychom měli trpně přihlížet k tomu, jak se polymery, které už dosloužily, hromadí na skládkách nebo dokonce ve volné přírodě. Výzkum spolu s příslušnou legislativou musí vyřešit i problém odpadů tak, aby polymery lidem sloužily, ale přitom nezatežovaly životní prostředí. Na druhé straně ovšem řada polymerních materiálů v podobě filtrů, membrán, izolací, geotextilií, tlumících prvků, sorbentů, analytických a lékařských pomůcek životní prostředí přímo ochraňuje.

Polymerní chemie a fyzika dnes studuje a dále zlepšuje klasické polymery, současně však připravuje materiály zcela nové. Za zmínku stojí 3 oblasti: polymery pro lékařské aplikace, materiály pro přenos, zpracování a uchování informací a inteligentní materiály. Současná polymerní chemie ovšem nabízí řadu dalších zajímavých témat, jako jsou nové typy katalyzátorů, selektivní membrány, organicko-anorganické polymery nebo nové kopolymery. Ty se uplatňují v materiálovém inženýrství, jako kompatibilizátory v polymerních směsích, membrány pro separace plynu a kapalin nebo i v medicíně.

Pozoruhodné výsledky přinesla také polymerní fyzika a fyzikální chemie. Byly to právě fyzikální poznatky o struktuře polymerních materiálů, které umožnily připravit lehká polymerní vlákna pevnější než ocel, kapalně krystalické polymery, polymery vhodné pro konstrukční aplikace, pro zápis informací s vysokou hustotou i speciální polymery s nelineárně optickým chováním, které převádějí elektrický signál na optický. Poslední vývoj naznačuje možnosti takzvaných inteligentních materiálů. Ty by měly být schopny podle vnějších podmínek měnit své vlastnosti, například viskozitu, tuhost nebo optickou propustnost. Pomocí takových aktivních materiálů lze už dnes do určité míry napodobit chování biologických tkání nebo i celých organismů. Ukazuje se, že syntetické polymery mohou nést informace a vykonávat specifické funkce jako přírodní makromolekuly. Výzkum v tomto směru zatím ještě nedospěl k praktickým aplikacím, ale už dnes nabízí požitky i vzrušení z neobyčejného dobrodružství poznání.

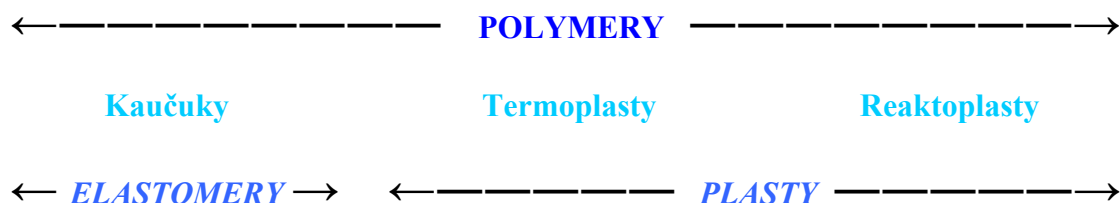
Prof.P.Kratochvíl, www.imc.cas.cz



2. Základní rozdělení polymerů a jejich spotřeba

2.1. Dělení polymerů

Polymery jsou chemické látky, které vykazují díky svým obrovským molekulám neobvykle širokou škálu vlastností. Polymery se dělí na **elastomery a plasty**, jak ukazuje obr. 1.



Obr. 1. Základní klasifikace polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty

Elastomer je vysoce elastický polymer, který lze za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení. Tato deformace je převážně vratná. Dominantní skupinou elastomerů jsou kaučuky, z nichž se vyrábí pryže (nespisovně guma).

Plasty jsou polymery za běžných podmínek většinou tvrdé, často i křehké. Při zvýšené teplotě se stávají plastickými a tvarovatelnými. Pokud je změna z plastického do tuhého stavu opakovaně vratná, nazýváme tyto polymery **termoplasty**. Pokud jde o změnu nevratnou (neopakovanou, trvalou), protože výsledkem je chemická reakce mezi molekulami většinou za zvýšené teploty, mluvíme o **reaktoplastech (termosety, pryskyřice)**. Zkratky a názvy vybraných polymerů udává tabulka na obr.2.

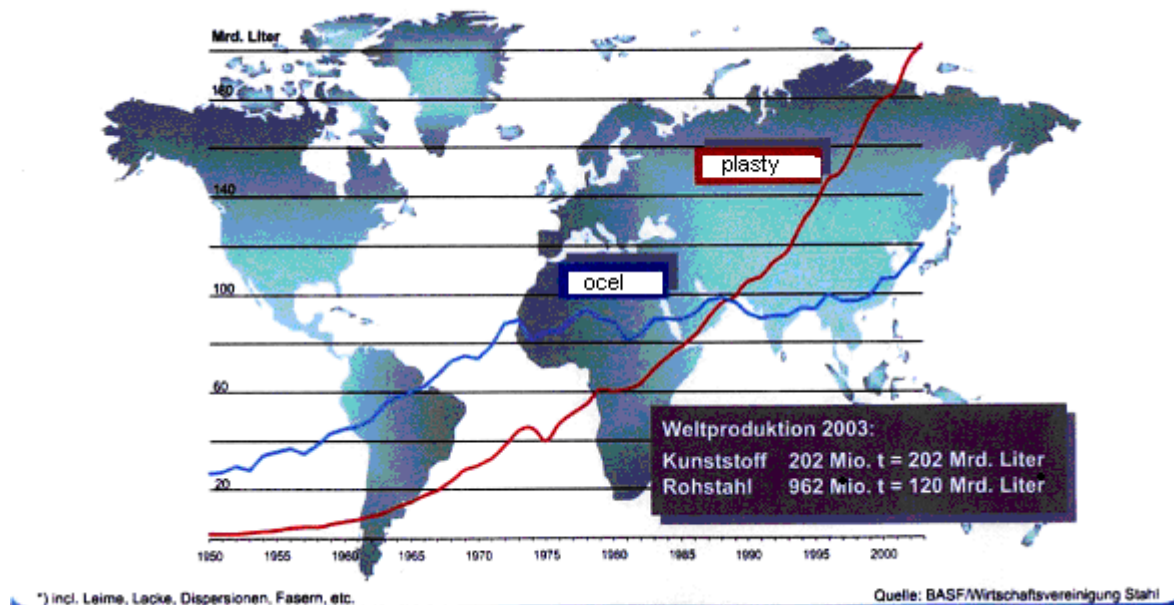
Zkratka	Název polymeru
ABS	Terpolymer akrylonitrilu, butadienu a styrenu
BR	Butadienový kaučuk
CA	Acetát celulózy
CN	Nitrát celulózy
CR	Chloroprenový kaučuk
EC	Ethylcelulóza
EP	Epoxidové termosety (pryskyřice)
EPM	Kopolymer ethylenu s propylenem (ethylenpropylenový kaučuk)
IIR	Izobutylenizoprenový kaučuk (butylkaučuk)
IM	Polyizobutylen
IR	Syntetický izoprenový kaučuk
NBR	Butadienakrylonitrilový kaučuk (nitrilový kaučuk, nitrilkaučuk)
NR	Přírodní izoprenový kaučuk (přírodní kaučuk)
PA	Polyamidy
PAN	Polyakrylonitril
PC	Polykarbonáty
PE	Polyethylen
PET	Polyethylentereftalát
PF	Fenolformaldehydové pryskyřice

PIB	Polyizobutylen
PMMA	Polymethylmethakrylát
POM	Polyoxymethylen (polyformaldehyd)
PP	Polypropylen
PPO	Polyfenylenoxid
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluorethylen
PUR	Polyurethan
PVAC	Polyvinylacetát
PVAL	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
PVDC	Polyvinylidenchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVF	Polyvinylfluorid
SBR	Butadienstyrenový kaučuk

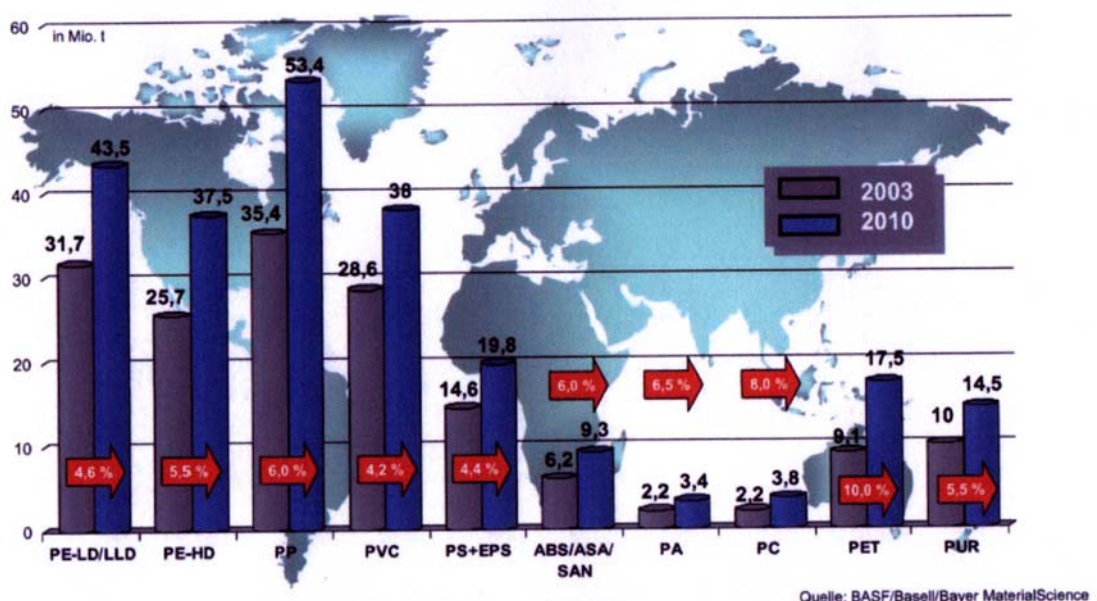
Obr. 2. Zkratky a názvy vybraných kaučuků a plastů

2.2. Výroba a spotřeba polymerů, zejména plastů

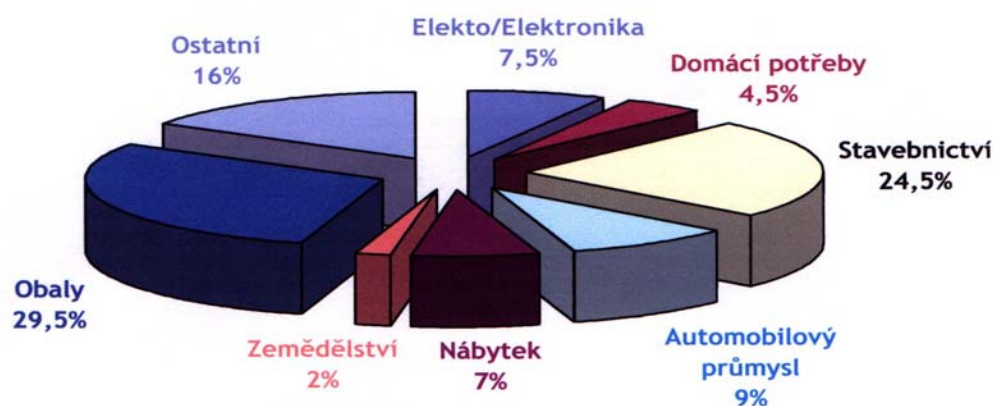
V roce 2000 byla průměrná světová spotřeba polymerů asi 240 kg na osobu. Převážná část polymerů ze současné světové produkce patří mezi syntetické polymery. Porovnání celosvětové produkce surové oceli a plastů v letech 1950-2003 udává obr. 3., celosvětovou spotřebu vybraných plastů v roce 2003 a její prognózu v roce 2010 udává obr. 4. a spotřebu plastů ve vybraných průmyslových odvětvích na světě v roce 2003 udává obr. 5.



Obr. 3. Celosvětová objemová produkce surové oceli a plastů v letech 1950-2003 (1 kg plastu resp. 8 kg oceli zaujmají objem 1 l)



Obr. 4. Celosvětová spotřeba vybraných plastů v roce 2003 a její prognóza v roce 2010



zdroj: zpráva 04/2004-09-28
 Vervand Kunststoffherzeugende Industrie e.V.
 VKE Arbeitsausschuss Statistik und Marktforschung

Obr.5. Světová spotřeba plastů ve vybraných průmyslových odvětvích v roce 2003

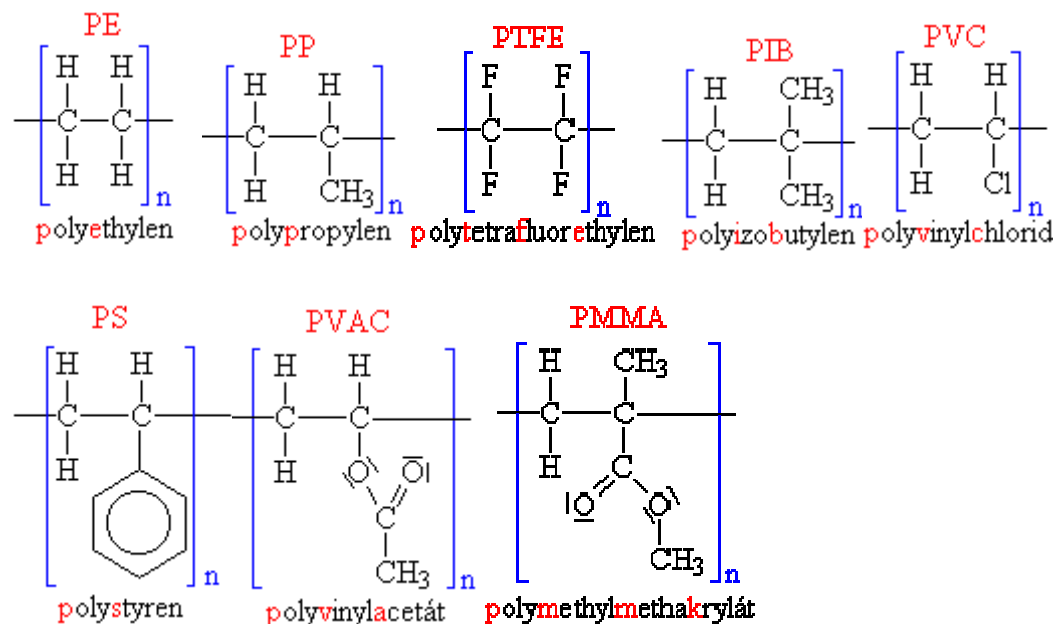
3. Příprava polymerů polymerační reakcí

Polymerace je chemická reakce, při níž se molekuly nízkomolekulární sloučeniny (**monomeru**) spojují a mnohonásobným opakováním vytvářejí makromolekulární látku (**polymer**). Jestliže monomer obsahuje pouze dvě místa (funkce) schopná vytvářet

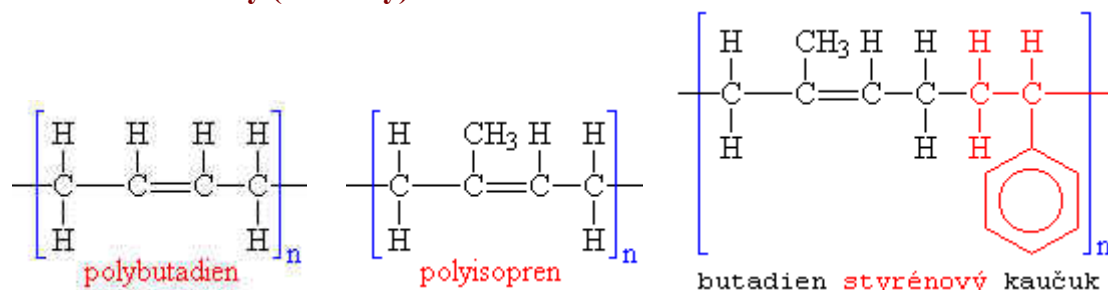
kovalentní chemickou vazbu, vznikají *polymery lineární*. Při větším počtu funkčních míst mohou vznikat **polymery rozvětvené** nebo **prostorově zesíťované**.

Základní stavební (monomerní) jednotka charakterizuje chemickou strukturu polymeru, která má zásadní vliv na jeho chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti. Základní jednotka není u všech polymerů totožná s chemickou strukturou monomerů. Strukturu monomerních jednotek vybraných plastů a kaučuků udává obr. 6.

Plasty



Elastoméry (kaučuky)



Obr. 6. Schematické vzorce vybraných plastů a kaučuků

4. Syntéza polymerů

Syntetické polymery vznikají třemi základními chemickými reakcemi: polymerací, polykondenzací a polyadicí.

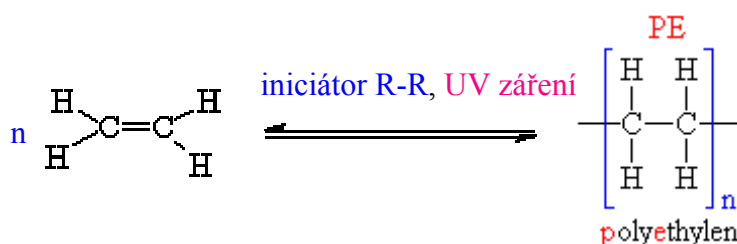
4.1. Polymerace

Polymerace je řetězová chemická reakce velkého počtu molekul monomeru, při níž vznikají dlouhé makromolekuly polymeru. Produktem polymerace je makromolekulární řetězec,

který narůstá do své „nekonečné“ délky ve velmi krátké době, takže v reakční směsi existují vedle sebe nezreagované molekuly monomeru a makromolekuly polymeru ve své konečné velikosti. Podle charakteru růstového místa lze základní polymerační reakce rozdělit na:

a) radikálová polymerace

Radikál vzniklý nejčastěji z peroxosloučeniny reaguje se dvojnou vazbou u monomeru a homolyticky ji rozštěpí. Vznikne tak nový objemnější radikál a ten opět reaguje s další molekulou monomeru. Takto opakovaně pokračuje propagace reakce, růstovým místem je radikál. Terminace (ukončení reakce) se může dít třemi způsoby. Nejjednodušší je kombinací dvou radikálů. Dále je možný transfer a disproportionační reakce. Příkladem radikálové reakce je polymerace PE (obr. 7.).

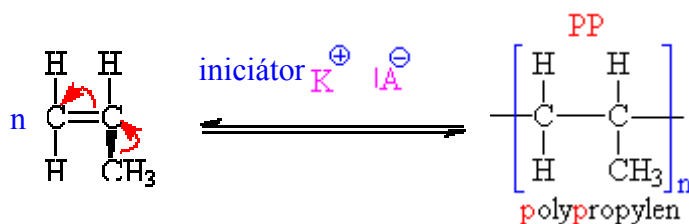


Obr. 7. Polyethylen - výroba radikálovou polymerací (s obecným iniciátorem)

b) ionová polymerace

Kationová polymerace

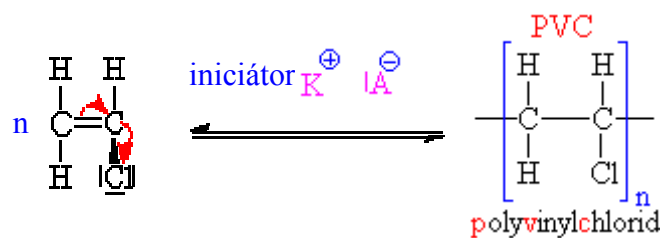
Uplatňuje se nejčastěji, pokud na násobnou vazbu působí z postranních řetězců skupiny, které odpuzují elektrony směrem k násobné vazbě. Na uhlíku, na který je tato skupina připojena, vzniká přebytek elektronové hustoty (čili částečný záporný náboj) a ten může reagovat s kationem jako iniciátorem reakce, růstovým místem je kation. Příkladem je polymerace PP (obr. 8.).



Obr. 8. Polypropylen - výroba kationovou polymerací (s obecným iniciátorem)

Anionová polymerace

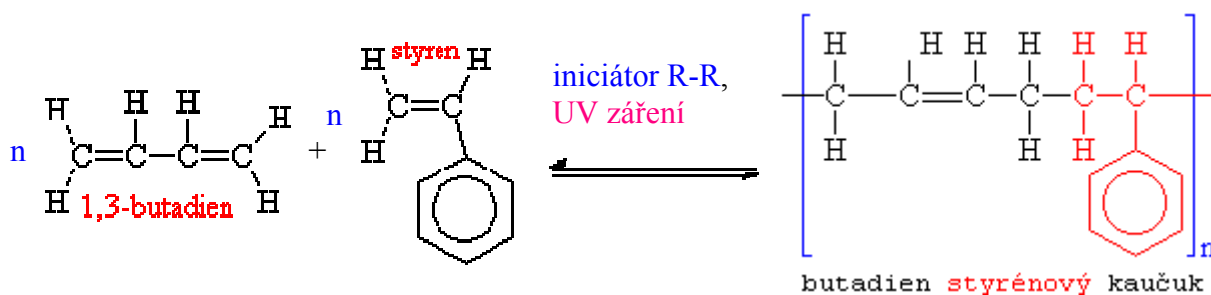
Uplatňuje se nejčastěji, pokud na násobnou vazbu působí z postranních řetězců skupiny, které přitahují elektrony směrem k sobě od násobné vazby. Na uhlíku, na který je tato skupina připojena vzniká nedostatek elektronové hustoty (čili částečný kladný náboj) a ten může reagovat s anionem jako iniciátorem reakce. Příkladem je polymerace PVC (obr. 9.).



Obr. 9. Polyvinylchlorid - výroba anionovou polymerací (s obecným iniciátorem)

Kopolymerace

Při kopolymerační reakci reagují spolu minimálně dva různé monomery. Tato reakce může probíhat jak radikálově (viz. obr. 10., kopolymerace butadienstyrenového kaučuku), tak i iontově. Výsledné kopolymery mohou mít výchozí monomerní jednotky vzájemně navázány různým způsobem, což schematicky naznačuje obr. 11.



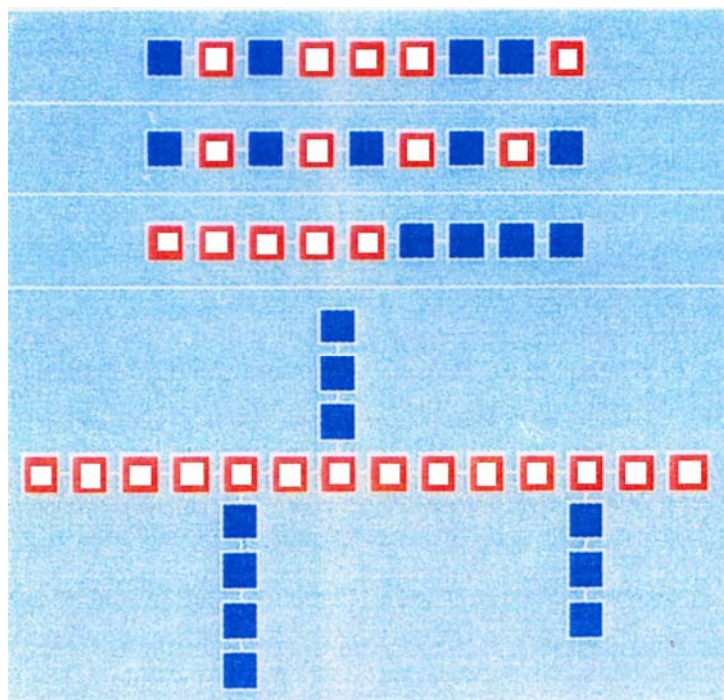
Obr. 10. Schéma přípravy butadienstyrenového kaučuku radikálovou kopolymerací (s obecným iniciátorem)

statistický kopolymer

alternující kopolymer

blokový kopolymer

roubovaný polymer

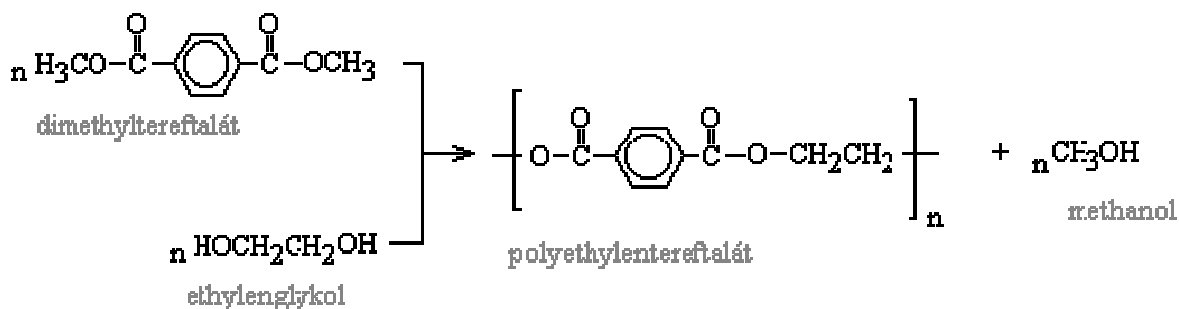


Obr. 11. Některé možnosti struktury kopolymerů

4.2. Polykondenzační reakce

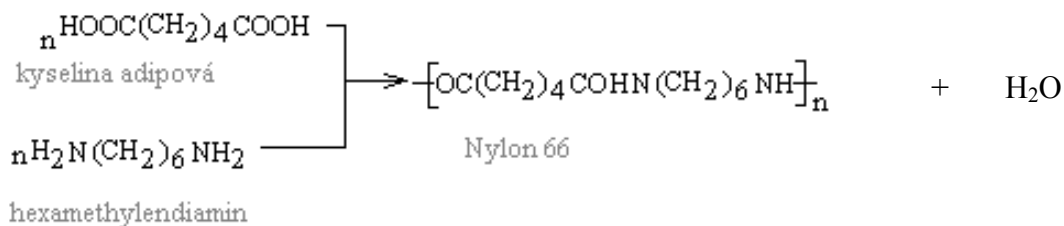
Polykondenzace je reakce, při níž reagují dva stejné nebo různé monomery, které obsahují dvě nebo více reakčních funkčních skupin a dochází k postupnému nárůstu molekulové hmotnosti. V průběhu reakce nevzniká pouze polymer, ale i nízkomolekulární produkt (např. voda, methanol, amoniak).

Významnými produkty polykondenzačních reakcí jsou polyamidy nebo polyester. Jedním z nejvýznamnějších polyesterů je polyethyltereftalát. Tento polymer se obvykle vyrábí kondenzací dimethyltereftalátu s ethylenglykolem. Získává se podle následujícího schématu (obr. 12.).



Obr. 12. Schéma polykondenzační reakce při přípravě polyethyltereftalátu

Mezi nejznámější polyamidy patří Nylon 66 (číslo 66 značí, že oba monomery mají ve svém řetězci 6 atomů uhlíku). Nylon 66 vzniká kondenzací kyseliny adipové s hexamethyldiaminem, vedlejším produktem této reakce je voda (obr. 13.), laboratorní experiment s přípravou nylonu popisuje obr. 14.



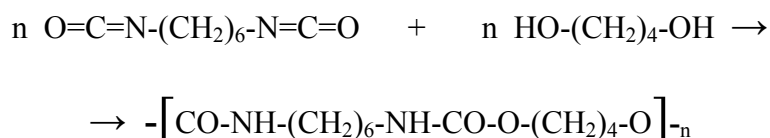
Obr. 13. Schéma polykondenzační reakce při přípravě nylonu 66

Obr. 14. Příprava nylonu. V baňce je roztok hexamethyldiaminu a sebacyl chloridu a na rozhraní roztoku se tvoří nylon, který lze namotat na tyčinku



4.3. Polyadice

Sloučeniny, jejichž molekuly obsahují násobné vazby nebo jsou tvořeny kruhy s malým počtem členů, mohou být mimo vzájemné spojování (řetězení) schopny adičních reakcí se sloučeninami, jejichž molekuly obsahují vhodné funkční skupiny. Mají-li tyto sloučeniny ve svých molekulách alespoň dvě funkční skupiny, může mnohonásobnou adicí vzniknout polymer. Tato reakce se nazývá **polyadice**. Jejím příkladem je např. vznik polyuretanů z diizokyanátů a glykolů (obr. 15.). Na rozdíl od polymerace poskytuje polyadice strukturu základního článku polymeru odlišnou od struktury výchozích látek.



Obr. 15. Schéma polyadice polyuretanů z diizokyanátů a glykolů

5. Základní způsoby výroby polymerů

Při výrobě polymerů z monomerů dochází k exotermní chemické reakci. Základním problémem při těchto reakcích je odvod uvolňovaného tepla z reakční směsi. Průmyslově se polymery vyrábějí několika základními způsoby. Chemicky nejjednodušší je polymerace samotného monomeru. Je-li polymer v monomeru rozpustný, vzniká v průběhu polymerace stále viskóznější roztok, který nakonec ztuhne na blok, který zaujímá tvar reakční nádoby (**bloková polymerace**). Nerozpouští-li se vznikající polymer ve výchozím monomeru, vylučuje se v jemných částicích. Po přidání vhodného rozpouštědla vznikne roztok polymeru (**roztoková polymerace**). Častější než polymerace samotného monomeru v bloku nebo jeho roztoku se pro technologické výhody provádí polymerace v emulzi (**emulzní polymerace**) nebo v suspenzi (**suspenzní polymerace**).

Bloková polymerace

Blokovou polymerací se provádí iontová a radikálová polymerace. Technologickou nevýhodou polymerace v bloku je nesnadný odvod tepla. Polymerace je obecně doprovázena zmenšováním objemu. Kvůli snadnějšímu chlazení a potlačení smršťování se v bloku polymerují výrobky, které mají „tenký“ jeden rozměr, např. desky z PMMA. Hlavní předností blokové polymerace je to, že lze připravit polymer o vysoké čistotě, např. PMMA a PS v čistotě vhodné pro elektroniku.

Roztoková polymerace

Při roztokové polymeraci se reakční teplo odvádí snadněji než při blokové. Díky tomu, že rozpouštědlo je přenašečem, výsledný produkt má vždy nižší molekulovou hmotnost M než při blokové polymeraci. Jestliže je polymer v rozpouštědle rozpustný, připraví se produkt, který se používá přímo, např. jako lepidlo nebo s přidávkem dalších aditiv jako nátěrová hmota.

Suspenzní polymerace

Při suspenzní polymeraci je zaručen dobrý odvod reakčního tepla. Monomer s iniciátorem je rozptýlen mícháním ve vodě. S postupující konverzí reakce stoupá viskozita a lepkavost

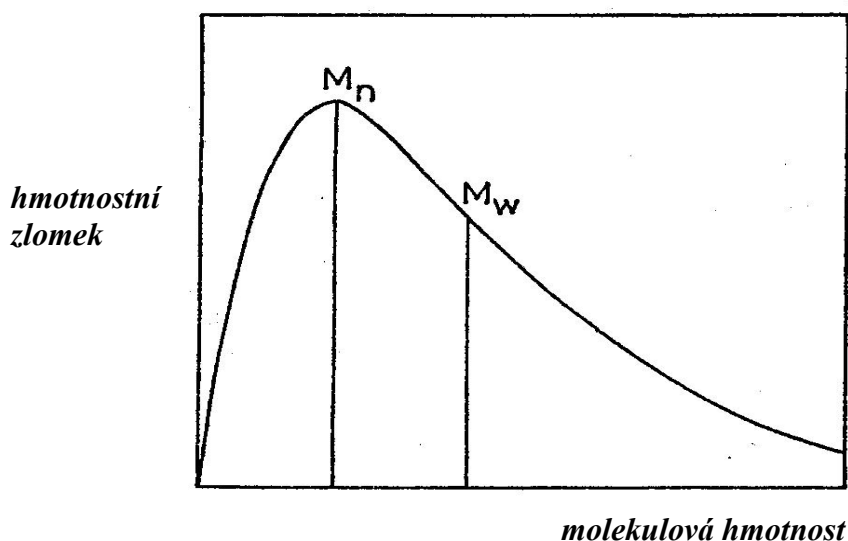
částiček a nebezpečí jejich slepení ve velké shluky. Tomu se zabraňuje přidávkem látek, které snižují viskozitu nebo ulpívají na povrchu částic. Suspenzní polymer je kvalitativně stejnoměrnější než blokový, ale obsahuje více příměsí. Tímto způsobem se vyrábí např. PS a PVC.

Emulzní polymerace

Emulzní polymerace je proces, kdy polymer vzniká rovněž z částic mechanicky rozptýlených ve vodě, která obsahuje emulgátor (např. mýdlo) a iniciátor. Od suspenzní polymerace se liší tím, že každá částice monomeru je chráněná obalem emulgátoru a při polymeraci se mění na „jedinou“ makromolekulu polymeru. Tím je zaručena možnost jejího růstu do vysoké molekulové hmotnosti. Stejně jako u suspenzní polymerace je u emulzní zaručen velmi dobrý odvod tepla, ale produkt je znečištěn aditivy. Emulzně se polymerují zejména homo- a kopolymery butadienu, polyvinylacetát a PVC.

6. Molekulová hmotnost a její stanovení

Molární hmotnost M patří k nejvýznamnějším strukturním charakteristikám polymerů. Hodnota molekulové hmotnosti rozhoduje o chování polymeru za různých podmínek. Má-li mít makromolekulární látka nějakou mechanickou pevnost, musí se její **polymerační stupeň**, tj. počet „monomerů“ v makromolekule, pohybovat minimálně v rozmezí od 40 do 80. Další odlišností struktury polymerů a nízkomolekulárních látek je to, že řetězce téže makromolekulární látky mají různou délku. Polymery jsou tvořeny makromolekulami o různé velikosti M , jsou tedy **polydisperzní**. Proto nelze u polymerů mluvit o M ve stejném smyslu jako u nízkomolekulárních látek. Distribuci M stanovujeme statisticky a z této distribuce lze vypočítat *střední* (průměrnou) **hodnotu molekulové hmotnosti**. Distribuci M lze názorně vyjádřit tzv. **distribuční křivkou**, což je závislost podílu (hmotnostního zlomku) polymeru o dané velikosti makromolekuly na jeho molekulové hmotnosti, příklad distribuční křivky uvádí obr. 16.



Obr. 16. Distribuční křivka molekulových hmotností polymeru; M_n – číselný střed molekulové hmotnosti, M_w – hmotnostní střed molekulové hmotnosti polymeru

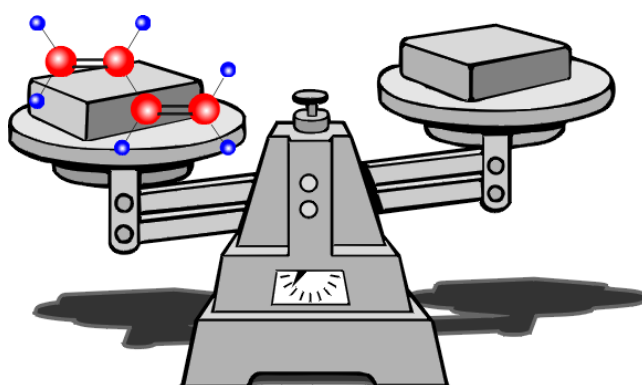
Podle experimentálního způsobu stanovení vypočítáme **hmotnostní M_w** nebo **číselný M_n střed molekulových hmotností**. Poměr M_w/M_n označujeme jako **stupeň polydisperzity (neuniformity)**, tj. míru šíře distribuce molekulových hmotností. Jeho hodnoty pro běžné polymery se pohybují mezi 1,5 až 2,0, ale mohou dosáhnout i několik desítek. Molekulová hmotnost a její distribuce ovlivňují především teplotu měknutí polymerů, jejich rozpustnost, viskozitu roztoků a tavenin, pružnost, pevnost, tepelnou stabilitu a další vlastnosti, zejména odolnostní charakteristiky.

Stanovení molekulové hmotnosti

Základní laboratorní metody stanovení středních molekulových hmotností polydisperzních polymerů jsou **osmometrie, chromatografie, viskozimetrie a metody rozptylu světla**.

Podle toho, zda metoda stanovuje koligativní nebo nekoligativní vlastnosti, výsledkem měření je číselný nebo hmotnostní střed M_n nebo M_w . U viskozitních měření se stanovuje viskozitní střed M_v . Membránová osmometrie je metoda využívající toho, že

rozpuštěná látka se v roztoku rozpíná. To se projeví tlakem, kterému říkáme osmotický. Gelová permeační chromatografie (GPC) rozděljuje makromolekuly podle jejich velikosti při průtoku roztoku polymeru sloupcem zbobtnalého porézního gelu. Viskozimetrická měření vycházejí z různé rychlosti průtoku rozpouštědla a velmi zředěného roztoku polymeru kapilárou. Základní metodou pro stanovení M_w je měření intenzity rozptýleného monochromatického světla po průchodu vrstvou velmi zředěného roztoku polymeru (metoda rozptylu světla).

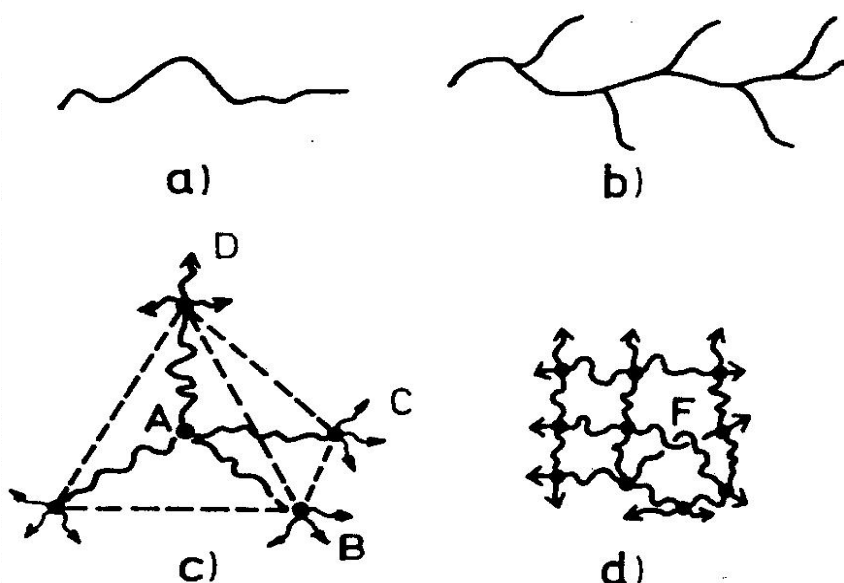


7. Tvar makromolekul

Tvar makromolekul je dán funkcí monomerů, která rozhoduje o možnosti vzniku makromolekul lineárních nebo zesíťovaných. Rovněž reakční podmínky (teplota, tlak) mají vliv na to, zda při polymeraci vznikne polymer **lineární** nebo **rozvětvený** (např. u PE). Lineární a mírně rozvětvené polymery jsou rozpustné v některých rozpouštědlech, zesíťované polymery jsou nerozpustné, pouze bobtnají. **Makromolekulární síť** vznikají např. síťováním, tj. spojováním lineárních nebo mírně rozvětvených makromolekul, které obsahují dosud nezreagovaná vazebná místa. Síťováním kaučuků (vulkanizací) vzniká **pryž**.

Síťování lineárních nebo rozvětvených makromolekul reaktivní pryskyřice se nazývá **vytvrzování**. Vznikají nerozpustné a netavitelné produkty s různým uspořádáním prostorové sítě, které se nazývají **reaktoplasty**. Počet vazebných míst připadajících na délku makromolekuly schopné síťování rozhodne o hustotě sítě, která je nejdůležitějším faktorem, jež má vliv na fyzikální charakteristiky a mechanické vlastnosti pryží a

reaktoplastů. Příklady geometrických tvarů makromolekul jsou schematicky uvedeny na obr. 17.



Obr. 17. Schéma geometrických tvarů makromolekul: a) lineární, b) rozvětvené, c) ideální síť se čtyřvaznými uzly (A, B, C, D), d) reálná síť se čtyřvaznými uzly a fyzikálními zapletenými (F)

7.1. Konfigurace makromolekul

Některé technicky významné polymery (především vinylové) se vyznačují asymetrickým uspořádáním monomerních jednotek typu $-(\text{CH}_2)-\text{HC}^*\text{R}-$, kde C^* je tzv. asymetrický (terciální) uhlík, na němž jsou vázány různé substituenty (atomy nebo skupiny atomů). Takovéto polymery získávají v závislosti na polymeračních podmínkách odlišnou **konfiguraci**.

Konfigurací označujeme stabilní geometrické uspořádání makromolekul daného chemického složení v prostoru, které by bylo možné změnit pouze porušením kovalentní vazby a změnou vzájemných poloh substituentů na asymetrickém uhlíku. Podle umístění skupiny R pod nebo nad řetězcem v planární projekci a podle způsobu řazení v sousedních monomerních jednotkách řetězce získávají polymery dané konstituce (PP, PVC, PS, PMMA, atd.) různou **takticitu**. Rozeznáváme polymery **izotaktické**, **syndiotaktické** a **ataktické** (obr. 18.).

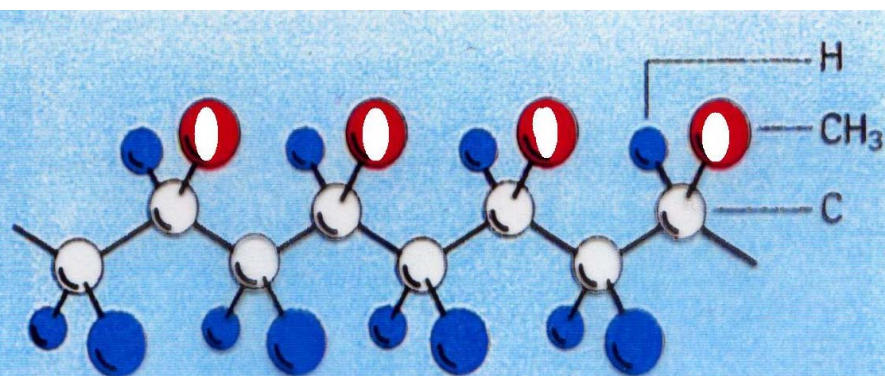
Izotaktickým nazýváme polymer, který má při napřímeném řetězci všechny substituenty na C^* atomu stejně uspořádané (na stejnou stranu roviny). To mu umožňuje vytvářet krystalické útvary.

Syndiotaktickými označujeme řetězce, v nichž leží substituenty R v sousedních monomerních jednotkách střídavě nad a pod rovinou. Tyto polymery krystalizují pouze omezeně.

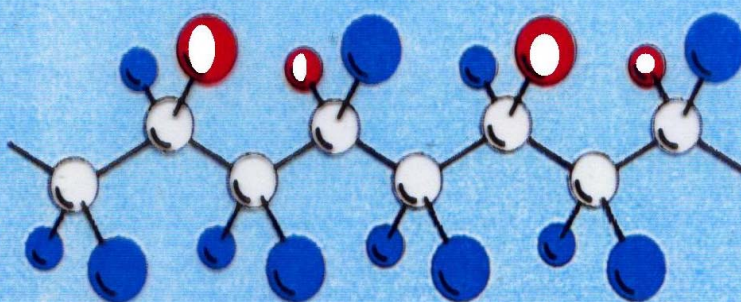
Ataktické (heterotaktické) jsou polymery, u nichž je poloha substituentů R na C^* atomech nahodilá. Polymery nevytvářejí krystalické útvary, jsou amorfní.

Odlišnou konfiguraci mají též kaučukovité polymery s dvojnými vazbami. Podle následných poloh dvojných vazeb a pozic substituentů (např. $-\text{CH}_3$ u polyizoprenu) rozlišujeme *cis*- („vaničková“) a *trans*-konfiguraci („pilová“). Konfigurace *cis* umožňuje volnější rotace skupin atomů v sousedství dvojných vazeb. Proto je přírodní kaučuk (poly-1,4-*cis*-izopren) poddajnější než gutaperča (poly-1,4-*trans*-izopren).

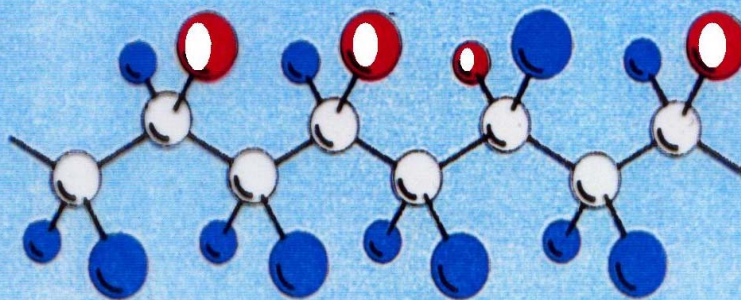
izotaktický PP



syndiotaktický PP



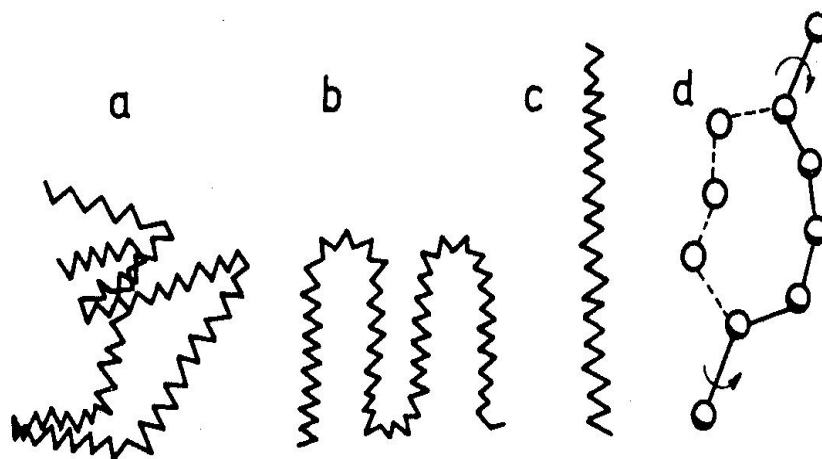
ataktický PP



Obr. 18. Různé konfigurace polypropylenu

7.2. Konformace makromolekul

Makromolekuly a jejich části (segmenty) mohou zaujímat v závislosti na konfiguraci a vnějších podmínkách (teplotě, tlaku) různé tvary v prostoru. Základní typy **konformace** jsou schematicky uvedeny na obr. 19. včetně možnosti rotace polymerního segmentu kolem jednoduché σ - vazby.



Obr. 19. Základní konformace makromolekul a schematické znázornění rotace kolem jednoduché vazby. a) nahodile sbalené klubko, b) skládaná konformace v krystalické lamelle, c) napřiměný řetězec v mikrofibrile, d) rotace segmentů umožňující konformační změny

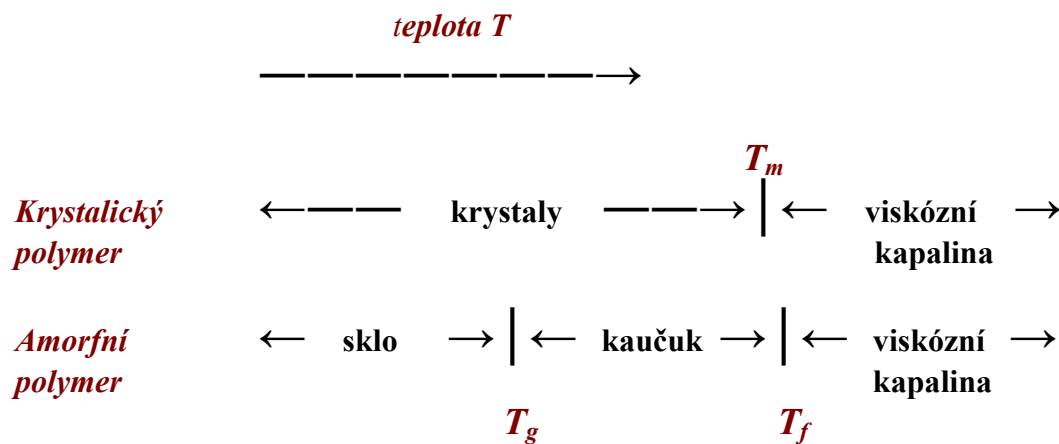
8. Fázové stavy polymerních materiálů

Vysoká molekulová hmotnost polymerů způsobuje, že jejich bod varu je ve všech případech vyšší, než je teplota jejich rozkladu (degradace). Z tohoto důvodu u polymerů neexistuje plynný stav. Polymery se mohou nacházet pouze v kapalném nebo tuhém stavu. Podle uspořádání makromolekulárních řetězců v tuhém stavu rozlišujeme vysoce uspořádaný stav – **krystalický** a téměř neuspořádaný stav – **amorfní (sklovitý)**.

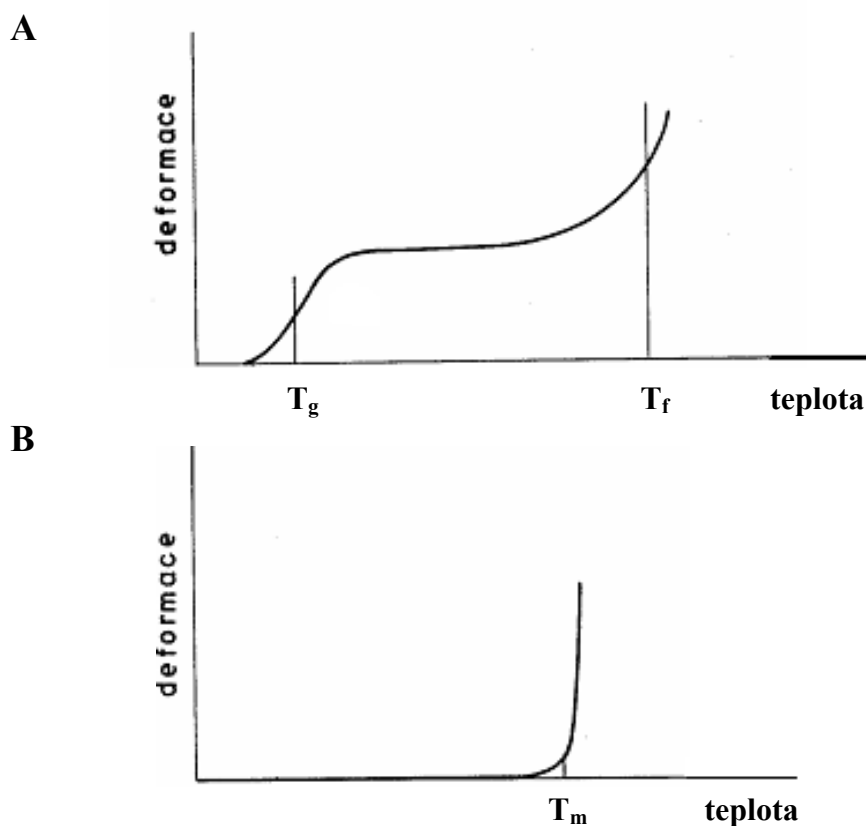
Na rozdíl od nízkomolekulárních látek je pro polymery charakteristický ještě přechodový stav mezi stavem sklovitým a kapalným, tzv. stav **kaučukovitý**. Polymer lze v tomto stavu malou silou deformovat až o stovky % „téměř“ vratně. Při deformaci dochází k orientaci polymerních segmentů ve směru působení síly díky rotaci segmentů kolem jednoduchých σ - vazeb. Proto po oddálení deformační síly se vrací polymerní řetězec do výchozího stavu, který je termodynamicky výhodnější. Polymer nelze definovat jako tuhou látku ani jako kapalinu, protože při deformaci dochází k nevratnému toku, který je charakteristický pro stav *plastický* (kapalný). Je patrné, že polymery mohou existovat ve čtyřech fázových stavech, a to krystalickém a 3 amorfních (sklovitém, kaučukovitém, plastickém). O tom, ve kterém z těchto stavů se polymer nachází, rozhoduje především jeho chemické složení, molekulová hmotnost, struktura a teplota.

Z hlediska teplotního chování amorfního polymeru jej lze charakterizovat **teplotou zesklenní** T_g (teplota skelného přechodu), u krystalického polymeru **teplotou tání** T_m . Pro každý polymer je charakteristická tzv. **termomechanická křivka**, která udává teplotní závislost deformace (resp. napětí) vznikající působením konstantní vnější síly (způsobující konstantní deformaci). Schematicky je teplotní závislost deformace amorfního a vysoce krystalického polymeru s teplotou tání T_m uvedena na obr. 21. Pod teplotou T_g se amorfní polymer nachází ve sklovitém stavu. Mezi teplotou T_g a T_f se nachází v kaučukovitém stavu, pro který je charakteristická převážně vratná deformace. Nad T_f , tj. v oblasti plastického toku (v plastickém stavu) polymeru, dochází při působení vnější síly

k viskóznímu toku a tím k nevratným změnám. U semikrystalického polymeru pod T_g se amorfní podíl nachází ve sklovitém stavu, mezi T_g a T_m je v polymeru amorfní podíl v kaučkovitém stavu, nad T_m přechází do kaučkovitého stavu i krystalický podíl. Vysoce krystalické polymery nevykazují kaučkovitou oblast (obr. 21.B).



Obr. 20. Schematické rozdělení jednotlivých fází v krystalickém a amorfním polymeru v závislosti na rostoucí teplotě. T_g – teplota skelného přechodu, T_m – teplota tání krystalického podílu, T_f – teplota plastického toku

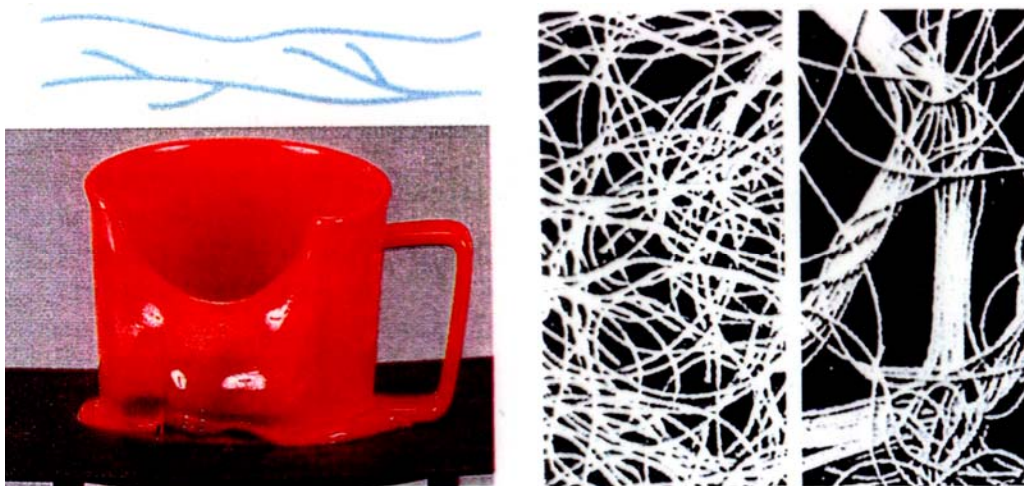


Obr. 21. Termomechanická křivka amorfního (A) a vysocě krystalického polymeru (B), kde je T_g – teplota skelného přechodu, T_m – teplota tání, T_f – teplota tečení polymeru

9. Chování polymerů za zvýšené teploty a působení vnější síly

Tvar makromolekuly zásadním způsobem ovlivňuje vlastnosti polymerního materiálu, zejména při zvýšené teplotě a současném působení vnější síly. To je zřejmé na odlišném chování **termoplastu** (obr. 22.), **elastomeru** (obr. 23.) a **reaktoplastu** (obr. 24.).

Pro **termoplasty** je charakteristické, že jsou tvořeny lineárními nebo mírně rozvětvenými polymerními řetězci, které jsou u semikrystalických polymerů „zpevněny“ oblastmi, kde jsou makromolekuly vysoce uspořádány. Jestliže teplota překročí u amorfního polymeru T_f , u semikrystalického T_m , potom dochází v polymeru k plastickému nevratnému toku a výrobek se zbotí (obr. 22).



Obr. 22. Chování semikrystalického termoplastu při teplotě vyšší než T_f , který obsahuje lineární a mírně rozvětvené makromolekuly (zveřejněno se svolením nakladatelství Scientia, Praha)

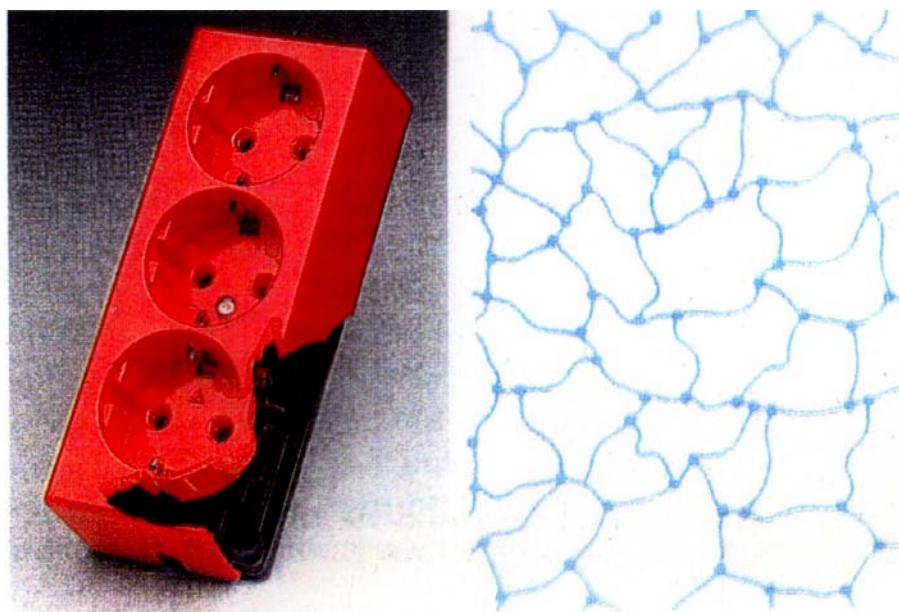
Odlišná situace nastává u **elastomeru** (**kaučuku**), ve kterém byly připraveny vulkanizací příčné vazby (obr. 23). U toho polymeru nedochází k plastickému toku,



Obr. 23. Elastomer, který obsahuje mírně zesíťované řetězce a vlivem vnější síly dochází k jeho deformaci, která je vratná (zveřejněno se svolením nakladatelství Scientia, Praha)

neboť polymerní řetězce jsou vzájemně fixovány příčnými vazbami. Po přiložení vnější síly dochází k deformaci elastomeru až o stovky % díky konformačním změnám ve struktuře makromolekul. Deformace je vratná a vzorek se po oddálení síly vrátí do původního stavu (obr. 23.).

U **reaktoplastů (termosetů)** byla při jeho přípravě v materiálu vytvořena velmi hustá trojrozměrná síť chemických vazeb. Díky nim nevykazují reaktoplasty teploty T_f ani T_m a jejich vlastnosti nejsou teplotně závislé. Na rozdíl od elastomerů, které vykazují významné elastické vlastnosti, jsou reaktoplasty díky rigidní trojrozměrné struktuře křehké. Proto vnější síla může destruovat výrobek z termosetů (obr. 24.).



Obr. 24. Reaktoplast (termoset, pryskyřice) je tvořen trojrozměrnou sítí a proto při působení vnější síly dochází k jeho destrukci (zveřejněno se svolením nakladatelství Scientia, Praha)

10. Krystalické polymery

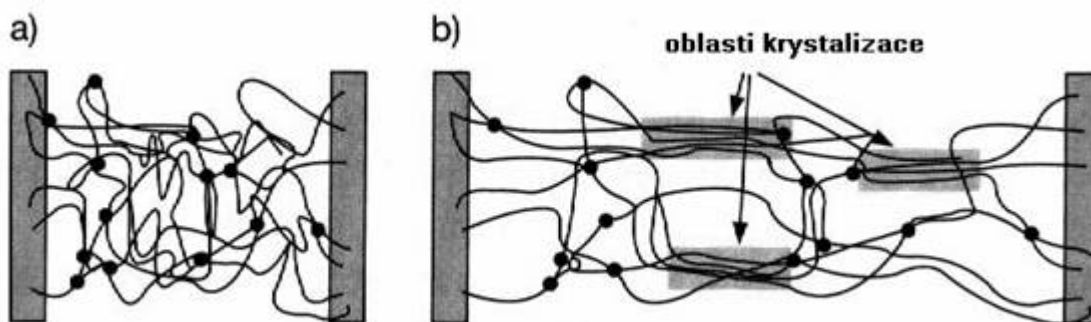
Hlavním předpokladem krystalizace lineárních řetězců je chemická i sterická pravidelnost (**stereoregularita**) dostatečně dlouhých úseků řetězců. Polymery, převážně izotaktické nebo syndiotaktické, snadno krystalizují. Ataktické polymery a statistické kopolymery jsou amorfní polymery, obdobně jako polymery zesíťované nebo s rozvětvenými řetězci.

Aby lineární polymery mohly krystalizovat, musí být řetězce schopny „hustého“ uložení v pravidelném paralelním uspořádání a musí být dostatečně ohebné. Vlastnosti semikrystalického polymeru závisí na podílu krystalické a amorfní složky, který se vyjadřuje jako **stupeň krystalinity**.

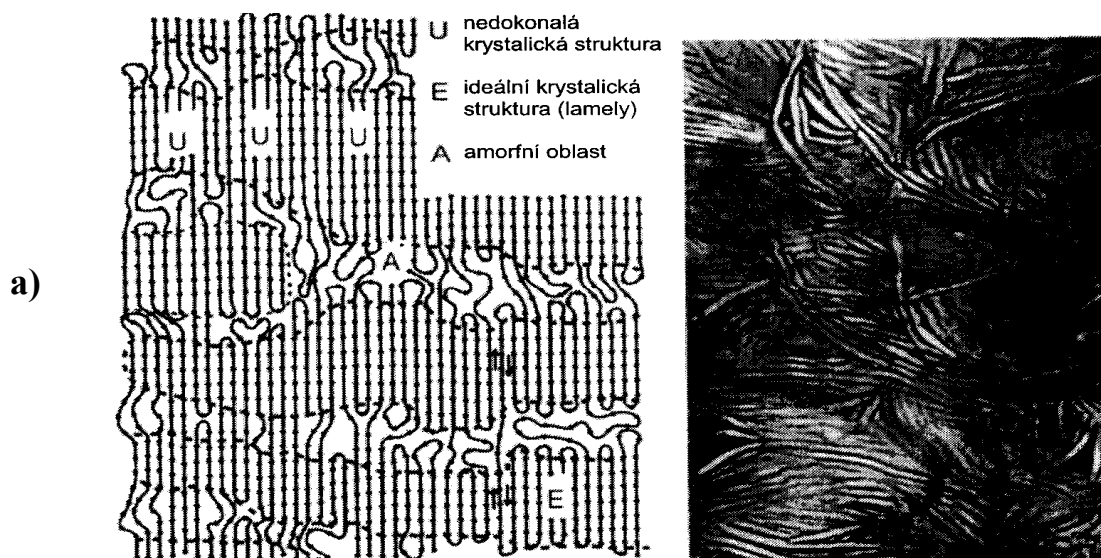
Při krystalizaci lineárních řetězců se úseky řetězců skládají do útvarů zvaných **krystality** s prostorově pravidelnou vnitřní strukturou. Délka makromolekulárních řetězců je tak velká, že týž řetězec může procházet krystalitem, vstoupit do neuspořádané oblasti mezi krystality a znovu vstoupit do jiného krystalitu. Krystalické polymery obsahují

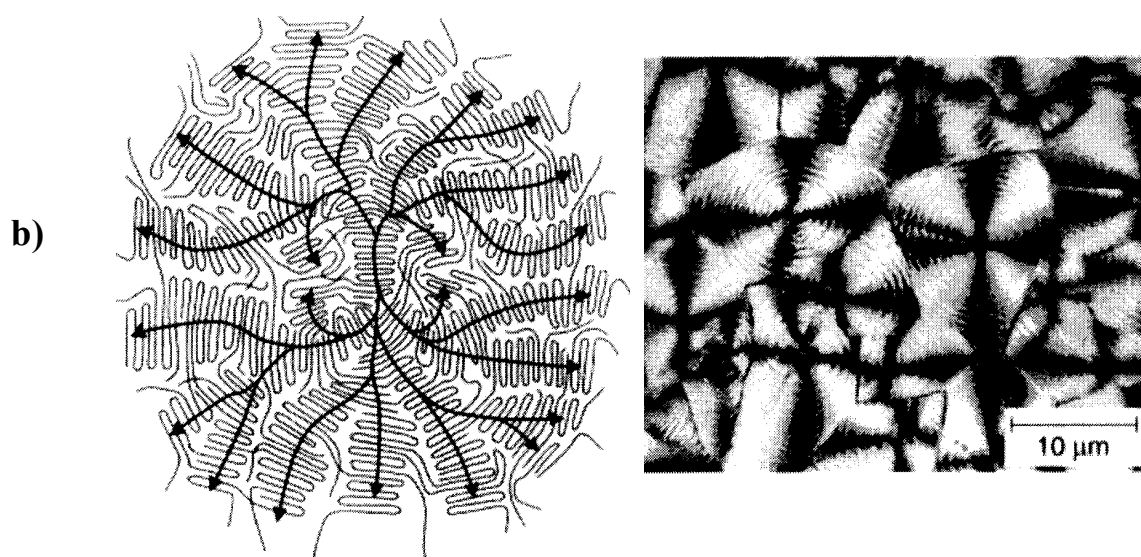
neuspořádané (amorfní) oblasti spojující a oddělující krystalické oblasti. Různé defekty, zauzlení, zaklesnutí řetězců a jejich konce, objemné substituenty, polarita skupin atd. nedovolují úplnou krystalizaci polymerů a proto všechny reálné polymery jsou jen částečně krystalické (**semikrystalické**).

Morfologie krystalických útvarů v semikrystalických polymerech je demonstrována na schematických strukturách na snímcích z mikroskopu uvedených na obr. 26. Je patrné, že části polymerního řetězce jsou v krystalické fázi uspořádány ve formě **lamel** nebo **sférolitů**. Z hlediska schopnosti krystalizace polymerního řetězce lze polymery rozdělit na polymery **se sklonem k samovolné krystalizaci** nebo polymery, které krystalizují pouze změnou (snížením) teploty nebo **pod napětím** (za působení deformační síly). Polymery se sklonem k samovolné krystalizaci jsou obvykle termoplastické, vláknotvorné a filmotvorné, špatně rozpustné nebo nerozpustné v organických rozpouštědlech. Příkladem těchto semikrystalických polymerů jsou polyamidy, polyethylen, polypropylen. Polymery, které krystalizují pod napětím jsou obvykle ze běžných podmínek v kaučukovitém stavu, jsou elastické a dobře rozpustné v rozpouštědlech. Příkladem je přírodní kaučuk, syntetický izoprenový kaučuk a butylkaučuk. Schematicky orientační krystalizaci polymerních řetězců, díky působení vnější síly, popisuje obr. 25.



Obr. 25. Částečná krystalizace při prodloužení pryže: a) výchozí stav, b) stav po působení vnější síly





Obr. 26. *Morfologie útvarů v semikrystalických polymerech, a) lamelární uspořádání krystalitů ve vysokohustotním PE, b) sferolitická struktura v nízkohustotním PE*

11. Základní zpracovatelské technologie a přísady do polymerních směsí

Postupy, při kterých se získávají výrobky z polymerních materiálů, zahrnují také několik základních přípravných operací, které jsou nutné před zpracováním výrobku do konečného tvaru a vlastností. Polymery se obvykle nezpracovávají samostatně, ale za přídavku různých pomocných látek, které dodávají výrobku speciální vlastnosti, které původní polymer neměl. Některé látky pouze zlepšují vzhled výrobku nebo snižují jeho cenu, někdy je nutné přidat látky usnadňující nebo vůbec umožňující zpracování a užívání polymeru.

Např. základním materiálem pro výrobu **pneumatik** je kaučuk, který tvoří až 38 %. Asi 30 % připadá na plnidla, jako jsou saze, SiO_2 , sloučeniny uhlíku a křída. Výztuhy (ocelové pletivo, vlákna z nylonu) tvoří 16 %, 10% jsou zastoupena změkčovadla (oleje a pryskyřice) a 4 % chemikálie pro vulkanizaci. Zbytek tvoří chemikálie pro ochranu před stárnutím a ostatní suroviny. Konstrukce pneumatik má běhoun s dezénem, nárazník, ocelový a textilní kord, bočnice a patky s výztužným patním lanem.

11.1. Přísady (aditiva) do polymerů

V této kapitole jsou diskutovány přísady používané do polymerů, kde odstraňují jejich nedostatky nebo zlepšují jejich zpracovatelnost. Mezi tyto nedostatky patří zejména jejich malá odolnost vůči degradaci (je nutno přidávat tepelné a světelné stabilizátory, antiozonanty, antioxidanty), značná hořlavost, vznik elektrostatického náboje na povrchu, malá houževnatost a tvrdost, omezená odolnost vůči chemikáliím, malá tvrdost za tepla, atd. Podle účinku lze aditiva dělit na **přísady modifikující fyzikální vlastnosti** plastů nebo **přísady s ochranným účinkem vůči degradaci**. Na aditiva jsou kladeny následující požadavky: musí zajišťovat stabilitu plastu při provozních podmínkách, musí být

dostatečně účinná, nesmí mít nežádoucí účinky na vlastnosti polymerů, mohou přinést i ekonomickou úsporu. Podle výsledného požadovaného efektu přísady dělíme na plniva, stabilizátory, změkčovadla a plastifikátory, mazadla a přísady zvyšující tekutost, retardéry hoření, barviva a pigmenty, nadouvadla, atd.

Plastifikační činidla jsou přísady, které usnadňují první operaci při zpracování kaučuku, tj. úpravu kaučuku intenzivním hnětením. Tato činidla usnadňují štěpení makromolekul kaučuku způsobené hnětením.

Maziva jsou aditiva, která byla vyvinuta pro usnadnění zpracování obtížně zpracovatelných plastů, např. PVC, PS, PTFE. Kromě usnadnění zpracování ovlivňují maziva i další vlastnosti výrobku jako např. vzhled povrchu, tepelnou a světelnou stabilitu. Dělíme je na maziva s vnějším a vnitřním účinkem podle toho, zda usnadňují oddělení výrobku od stěn zařízení nebo makromolekuly navzájem.

Separáční činidla se používají k usnadnění vyjímání výrobku z forem. Kromě vnějších maziv lze do této skupiny aditiv zařadit silikonové oleje nebo disperze z PTFE, nebo separáčn

ímí činidla se používají k usnadnění vyjímání výrobku z forem. Kromě vnějších maziv lze do této skupiny aditiv zařadit silikonové oleje nebo disperze z PTFE, nebo separáčn

ímí činidla se používají k usnadnění vyjímání výrobku z forem. Kromě vnějších maziv lze do této skupiny aditiv zařadit silikonové oleje nebo disperze z PTFE, nebo separáčn

ímí činidla se používají k usnadnění vyjímání výrobku z forem. Kromě vnějších maziv lze do této skupiny aditiv zařadit silikonové oleje nebo disperze z PTFE, nebo separáčn

ímí činidla se používají k usnadnění vyjímání výrobku z forem. Kromě vnějších maziv lze do této skupiny aditiv zařadit silikonové oleje nebo disperze z PTFE, nebo separáčn

ímí činidla se používají k usnadnění vyjímání výrobku z forem. Kromě vnějších maziv lze do této skupiny aditiv zařadit silikonové oleje nebo disperze z PTFE, nebo separáčn

ímí činidla se používají k usnadnění vyjímání výrobku z forem. Kromě vnějších maziv lze do této skupiny aditiv zařadit silikonové oleje nebo disperze z PTFE, nebo separáčn

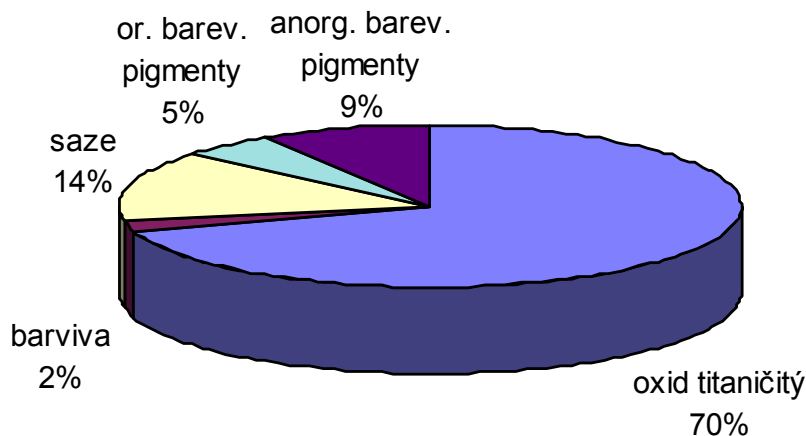
ímí činidla se používají k usnadnění vyjímání výrobku z forem. Kromě vnějších maziv lze do této skupiny aditiv zařadit silikonové oleje nebo disperze z PTFE, nebo separáčn

ímí činidla se používají k usnadnění vyjímání výrobku z forem. Kromě vnějších maziv lze do této skupiny aditiv zařadit silikonové oleje nebo disperze z PTFE, nebo separáčn

většinou tuhé látky používané ve formě prášku, tuhých vláken nebo granulí. Plní se jimi kaučuky, termoplasty i reaktoplasty.

Nadouvadla se uplatňují při zpracování polymerů na lehčené hmoty. Nadouvadla se při zpracování za zvýšené teploty rozkládají za vzniku plyných produktů, které ve výrobku vytvoří uzavřené nebo otevřené póry (plynnou složkou rozkladu bývá obvykle CO₂).

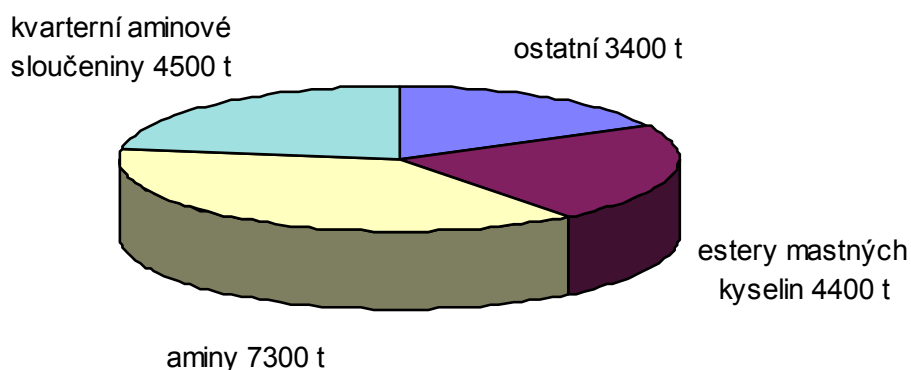
Pigmenty (práškové barvy) jsou barevné prášky nerozpustné v polymerech, kterým propůjčují příslušný barevný odstín. Současné proporcionální zastoupení jednotlivých typů pigmentů v celosvětovém měřítku je znázorněno na obr. 27.



Obr. 27. *Pigmenty používané k vybarvování plastů*

Retardéry hoření. Podobně jako v případě těžkých kovů v barvicích koncentrátech i v oblasti retardérů hoření je snaha o postupné vyloučení problematických látek, např. halogenů a sloučenin fosforu. Mezi retardéry hoření používaných v polyolefinech patří např.: hydratovaný oxid hlinitý, hydratovaný boritan zinečnatý. Tyto produkty se vyznačují vysokou tepelnou odolností (do 300°C).

Antistatické prostředky. Použití antistatického prostředku může zabezpečit bezproblémové zpracování plastu na výrobek bez vzájemné odpudivosti či slepování fólií nebo vláken. Zároveň je potlačeno přitahování prachu a jeho ulpívání na povrchu plastových výrobků, čímž jsou naplňovány estetické a hygienické požadavky spotřebitelů. Celosvětová spotřeba „antistatů“ činila v roce 1999 asi 19 600 tun. Nejvyšší podíl zauímají aminové sloučeniny následovány estery mastných kyselin, jak je uvedeno v obr. 28.



Obr. 28. Spotřeba antistatických prostředků podle typů ve světě v roce 1999

Mulčovací fólie a kompostovací pytle vyráběné z **biodegradabilních plastů** se produkují s využitím PE obsahujících škrobové nebo duální přísady způsobující degradaci PE. Tyto přísady podporují degradaci pomocí UV-záření a oxidativní degradaci řetězců, která je pak doprovázena biodegradací škrobové složky pomocí půdních bakterií. Díky této kombinaci je takto ošetřená fólie rozložitelná pod povrchem či na povrchu země.

Adhezivní prostředky. Většina polymerů má nedostatečnou adhezi k vláknům, textilu i kovům (u plastů špatná adheze u vrstevnatých hmot, u kaučuků u konfekce (kompletace) vyráběného zboží – např. pneumatiky).

11.2. Zpracování polymerů tvářením

Pod pojmem tváření rozumíme zpracování polymerů v **plastickém stavu**. Používá se pro elastomery, termoplasty i reaktoplasty. U termoplastů je výhodné, že při jejich zahřátí nedochází k chemické reakci, která by měla vliv na viskozitu taveniny. Proto mohou být v plastickém stavu udržovány dlouhou dobu i opakovaně na rozdíl od kaučukové směsi, kde dochází k síťování vulkanizací, nebo reaktoplastické hmoty, kde za zvýšené teploty dochází k tvorbě trojrozměrné sítě. Naproti tomu u termoplastů je nutné hotový výrobek před vyjmutím z formy ochladit pod teplotu skelného přechodu nebo pod teplotu krystalizace, aby nedošlo k jeho deformaci. U pryží a reaktoplastů díky vytvořeným příčným vazbám a ztrátě **termoplastičnosti** chlazení výrobku odpadá. Při přechodu polymerů z plastického do tuhého stavu se zmenšuje jejich objem. Smrštění obvykle nepřesahuje 0,5%, nejvyššího smrštění dosahují semikrystalické polymery (např. PE, PA).

Mezi základní technologické procesy, kterými se polymerní materiály zpracovávají tvářením patří: lisování (nízko a vysokotlaké), válcování, vytlačování, vstřikování, vyfukování, výroba vrstevnatých plošných materiálů, zvlákňování a svařování.

11.3. Zpracování polymerů tvarováním

Na rozdíl od tváření jsou polymery při tvarování v **kaučukovitém nebo tuhém stavu**. V tuhém stavu se polymery mohou zpracovávat jako ostatní materiály např. obráběním. Tvarovací pochody představují buď samostatné zpracovatelské procesy, jako např.

smršťování a tvarování za běžné nebo zvýšené teploty, pro které se používá polotovar předem vyrobený ve formě folie nebo desky. Tvarování polymerů může být i součástí složitějších technologických procesů zahrnujících i tváření polymerů (tj. zpracování v plastickém stavu).

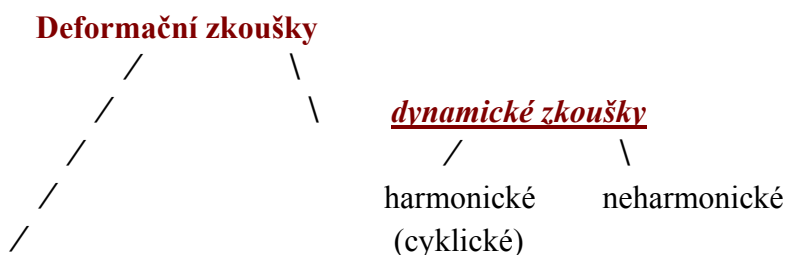
Mezi základní technologické procesy, kterými se polymerní materiály zpracovávají tvarováním, patří: orientace polymerů (orientované a smrštivé folie), tvarování za běžné nebo zvýšené teploty (např. vakuové tvarování).

12. Vybrané vlastnosti polymerů

Zde budou popsány některé vybrané vlastnosti polymerů, především mechanické a elektrické vlastnosti ve vztahu ke struktuře polymerů a vlastnosti biologické.

12.1. Mechanické vlastnosti polymerů

Mechanickými vlastnostmi rozumíme komplex vlastností, které vykazují polymery vlivem působení vnějších (mechanických) sil. Tyto vlastnosti závisí především na fázovém stavu polymerů, na teplotě, na čase, na velikosti a směru působení vnější síly. Mechanické vlastnosti polymerů zjišťujeme pomocí **deformačních zkoušek**, při nich vyhodnocujeme vzájemný vztah čtyř proměnných veličin: napětí σ , relativní deformace ε , teplota T a čas t . Přehled různých typů deformačních zkoušek polymerů je zřejmý z následujícího schématu (obr. 29).



statické zkoušky (smyk, protažení, stlačení)

- *viskoelastické* : „creep“
(dlouhodobé) relaxace napětí $\varepsilon = f(t)_{T, \sigma}$
 $\sigma = f(t)_{T, \varepsilon}$
- *pracovní křivky*:
(krátkodobé) $\sigma = f(\varepsilon)_{T, t}$; $d\varepsilon / dT = \text{konst.}$

Obr. 29. Schematické znázornění různých typů deformačních zkoušek u polymerních materiálů (σ - napětí, ε - relativní deformace, T - teplota, t - čas, f - funkce)

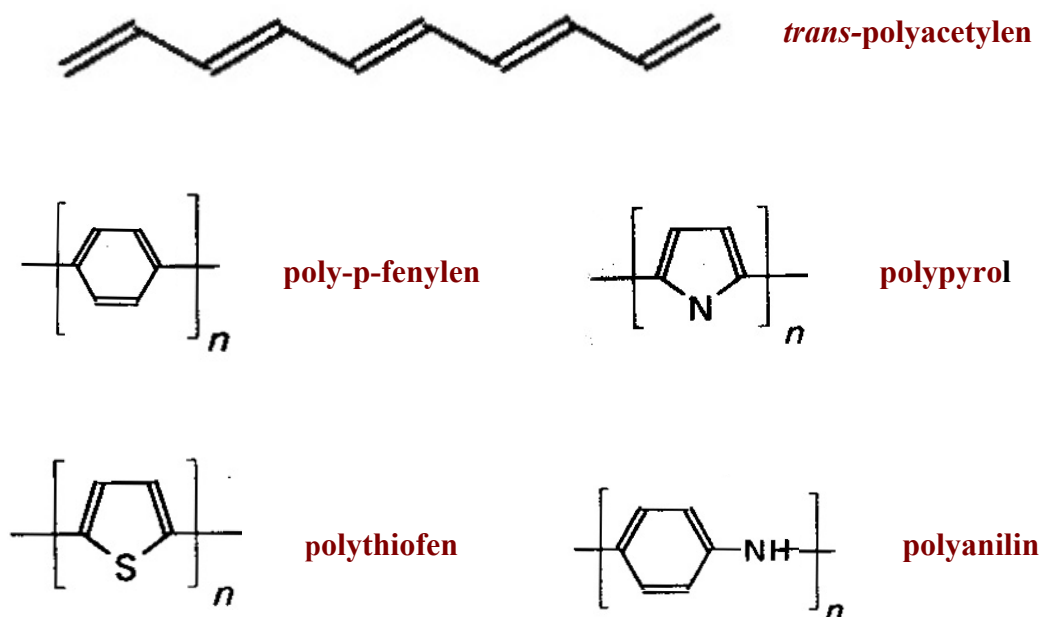
„Creepem“ (krípem) rozumíme izotermální časovou závislost relativní deformace v důsledku působení konstantního deformujícího napětí. **Relaxace napětí** je deformační zkouška, při níž v čase $t = 0$ je vzorek deformován na určitou konstantní deformaci ε_0 . Toto je maximální deformační napětí σ_0 , které potom pozvolna klesá. **Pracovní (tahová) křivka** – pomocí těchto zkoušek, závislosti napětí na deformaci, sledujeme deformační chování

vzorků stejného průřezu vystavených jednosměrné deformaci ve směru vzorku měnící se konstantní rychlostí ($d\varepsilon / dT = \text{konst.}$).

Dynamické zkoušky umožňují komplexnější studium viskoelastických vlastností polymeru. Na vzorek je vkládáno periodicky proměnné tahové nebo tlakové napětí nebo je vzorek periodicky deformován (frekvence 10^{-2} až 10^3 Hz). Při vysokých frekvencích se materiál jeví jako dokonale elastická látka, naopak při nízkých frekvencích se uplatňují více viskoelastické vlastnosti.

12.2. Elektrické vlastnosti polymerů ve vztahu s jejich strukturou

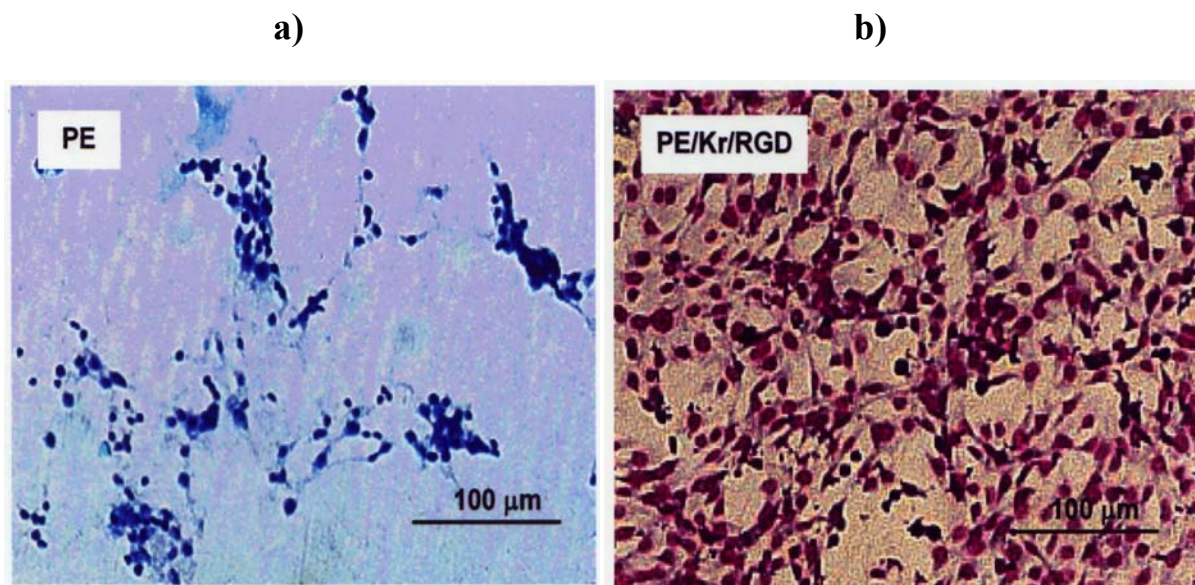
Polymery jsou většinou látky s velmi nízkou elektrickou vodivostí, vykazují vlastnosti **dielektrik**. Elektrickou vodivost polymerů lze pro některé aplikace (např. elektronika, mikroelektronika) výrazným způsobem zvýšit až na hodnoty srovnatelné s vodivostí dotovaných polovodivých nebo kovových materiálů. Nejjednodušší způsob zvýšení vodivosti je homogenní dotace polymerů **vodivými aditivy** (kovové prášky, vodivé saze), kdy po překročení určité koncentrace vodivého aditiva (**perkolační mez**) v polymeru dochází k prudkému nárůstu vodivosti polymerního filmu. Základem elektrické vodivosti u nedotovaného polymeru je přítomnost konjugovaných dvojných vazeb v polymerním řetězci. Tyto konjugace v makromolekule lze připravit dvěma způsoby. Polymer je možno modifikovat (degradovat) za zvýšené teploty bez přístupu vzduchu nebo ozařovat vysokoenergetickými svazky (např. elektrony, ionty, plazmou, laserem, UV-světlem), tím dochází k degradaci řetězců spojené s tvorbou konjugovaných dvojných vazeb. Další možností je syntéza polymerů s vysokou vodivostí, které v makromolekule obsahují konjugace dvojných vazeb a proto jsou nazývány „**vodivými**“ **polymery**. Strukturální vzorce některých vodivých polymerů jsou uvedeny na obr. 30. Tyto polymery nacházejí v současnosti velké uplatnění v elektronice a mikroelektronice (s výjimkou *trans*-polyacetylenu).



Obr. 30. Strukturální vzorce některých „vodivých“ polymerů

12.3. Biologické vlastnosti polymerů (polymerní biomateriály)

Polymery našly uplatnění i v medicíně. Mezi polymery nejčastěji využívanými k biomedicínským účelům patří nedegradabilní PE, PP, PS, PTFE a silikony, nebo biodegradabilní polylaktáty a polyglykoly. K jejich výhodám patří cenová dostupnost, snadná opracovatelnost a dobré mechanické vlastnosti. Vysoká elasticita a nízká specifická hmotnost z polymerů činí atraktivní materiály např. pro transplantace měkkých tkání. V současnosti se polymery v medicínské praxi používají např. pro náhrady cév, srdečních chlopní, panchytických orgánů nebo jako kultivační nosiče (substrát) kožního krytu. Po vyztužení kovovými nebo keramickými vlákny mohou být použity při konstrukci umělých kloubů a kostí. Velmi perspektivní uplatnění biodegradabilních polymerů bude jejich aplikace při transportu léčiv v organismu k místu působení jako cytostatika, antibiotika, hormony, růstové faktory a další léčiva. Pro některé aplikace polymerů je nutné zvýšit jejich biologické vlastnosti, čímž se myslí např. zvýšení adheze, růstu a homogenity buněk, které ulpívají na povrchu polymeru. Toho lze dosáhnout fyzikální nebo chemickou modifikací povrchu polymeru. Obr. 31. demonstruje adhezi kožních buněk na nemodifikovaný polymer a PE, který byl na povrchu degradován vysokoenergetickými ionty a následně chemicky modifikován sekvencí aminokyselin a je patrné, že buňky na modifikovaném povrchu adherují ve větším počtu, jsou větší a homogenněji rozprostřené.



Obr. 31. Adheze kožních buněk na nemodifikovaný PE (a) a PE modifikovaný vysokoenergetickými Kr ionty a následně roubovaný RGD-sekvencí aminokyselin (b)

13. Zpracování polymerních odpadů a jejich recyklace a regenerace

Prudký rozvoj výroby a použití polymerních materiálů má i své negativní vlivy. Jedním z nich je prudce se zvyšující množství polymerního odpadu. Odpad vzniká již při výrobě, tj. **odpad vratný**, nebo až po upotřebení výrobku, tzv. **odpad sběrový**.

Nejjednodušší a nejméně nákladný způsob odstraňování odpadů včetně odpadů polymerních je jejich vyvážení na skládky. Tímto způsobem se likviduje přibližně polovina

odpadů. Polymery, obdobně jako sklo a porcelán, nepodléhají významných chemickým změnám tak rychle, jako např. materiály kovové. Polymery proto narušují proces přirozené homogenizace skládkového terénu, neboť potřebná doba expozice na degradaci polymerů je příliš dlouhá. Proto se zatím považuje za praktičtější provádět likvidaci polymerních odpadů průmyslovými způsoby. Nejpokročilejším způsobem likvidace polymerních odpadů je jejich **tepelná degradace**, která poskytuje použitelné produkty (paliva, rozpouštědla). Byla vyzkoušena pro odpadní plasty a pryže. Odpad lze degradovat **redukční pyrolýzou**, kdy na polymer působí za zvýšené teploty oxid uhelnatý a voda, čímž se odpadní polymer transformuje na výhřevná paliva.



Spalování je radikální způsob likvidace polymerních odpadů, je snadno proveditelný především proto, že všechny polymery jsou snadno spalitelné při teplotách okolo 900°C. Je opodstatněný i ekonomicky, neboť odpadní teplo se využívá pro výrobu páry nebo elektrické energie. Nevýhodou je, že část exhalací může být velmi agresivní (např. spalováním PVC vzniká chlorovodík, spalováním fluorovaných polymerů fluorovodík) a je nutné tyto produkty degradace poměrně nákladně odstraňovat.

13.1. Recyklace odpadních polymerních materiálů a regenerace

Skupinu odpadních polymerních materiálů lze recyklovat **hydrolytickou degradací** (tzn. chemickou recyklací). Při této reakci se sebrané polymerní materiály zpracovávají za přítomnosti kyselých nebo bazických katalyzátorů a hydrolýzou nebo alkoholýzou lze např. z polyamidů získat znovu polymerizovatelný monomer, z karbonátů bisfenol, z PET kyselinu tereftalovou a ethylenglykol, atd. Z těchto monomerů lze posléze znovu polymerovat makromolekulární látky.



Regenerace odpadní pryže

Byla vyvinuta řada postupů zpracování staré pryže na regenerát. Žádnou z regeneračních metod se ale nezíská původní kaučuk. Po regeneraci se pouze stará pryž stává znovu zpracovatelnou. Mechanické vlastnosti vulkanizátů z regenerátů jsou horší než u původního kaučuku. V současné době se při zpracování kaučukových směsí přidává asi 10% regenerátu v relaci k novému kaučuku. Regenerace je postup, při kterém se stará pryž nebo

vulkanizovaný odpad převádí působením mechanické a tepelné energie do stavu, v němž se může stát složkou kaučukové směsi. Předpokládá se, že při ní dochází k porušování vazeb jak příčných, tak i v hlavním kaučukovém polymerním řetězci.

13.2. Zpracování odpadních plastů

Zpracování vratného odpadu je většinou jen záležitostí výrobních nebo zpracovatelských závodů. Odpad se třídí již během výroby a potom následuje jeho drcení a zpracování za tepla obdobně jako u původního materiálu.

Zpracování sběrného odpadu je komplikovanější, neboť bývá různě znečištěn a záleží proto na organizaci sběru a třídění materiálu. Vzhledem k ekonomice výroby je nutné vždy zvážit, zda se vyplatí vysoká mechanizace zpracování odpadu na druhotnou surovinu. Na obr. 32. je demonstrována skládka mechanicky slisovaných obalů na balenou vodu, které jsou určeny k dalšímu zpracování.



Obr. 32. Skládka slisovaných obalů určených na balení vody z termoplastů připravených na recyklaci

14. Literatura

1. V. Ducháček: *Polymery*. VŠCHT, Praha, 1995.
2. J. Pluhař a kol.: *Nauka o materiálech*. SNTL, Praha, 1989.
3. M. Raab: *Materiály a člověk*. Encyklopedický dům, Praha, 1999.
4. B. Meissner, V. Zilvar: *Fyzika polymerů*. SNTL/Alfa, Praha, 1987.
5. J. Mleziva: *Polymery*. Sobotáles, Praha, 1993.
6. W. Amann a kol: *Chemie pro střední školy 2b*. (překlad a úprava: J. Svoboda, B. Kratochvíl) Scientia, s.r.o., pedagogické nakladatelství, Praha, 2000.