

Univerzita Pardubice  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Rozdíly v mechanických vlastnostech Polyamidů PA 6, PA 11, PA 12, v závislosti  
na jejich zpracování

Bakalářská práce

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4.7.2020

Filip Toman

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Filip Toman**  
Osobní číslo: **C17400**  
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**  
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**  
Téma práce: **Rozdíly v mechanických vlastnostech Polyamidů PA 6, PA11, PA12, v závislosti na jejich zpracování**  
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

### Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma použití uvedených Polyamidů. Popište jejich výrobu, možnosti jejich zpracování a jejich aplikační možnosti.
2. Popište detailně technologii ROTOMOULDING a uveďte přehled výrobků využívajících tuto technologii zpracování.
3. Z výrobků Polyamidů připravených zmíněnou technologií připravte tělesa ke sledování fyzikálně-mechanických a tepelných vlastností.
4. Připravte z Polyamidů tělesa vstřikováním, proměřte fyzikálně-mechanické a tepelné vlastnosti a diskutujte rozdíly vlastností vzorků připravených oběma technologiemi. Uveďte výhody a nevýhody obou technologií zpracování polymerů.
5. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miroslav Večeřa, CSc.**  
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce: **20. prosince 2019**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2020**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**Ing. David Veselý, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

---

## **ANOTACE**

Teoretická část této práce je rozdělena na dvě části. První část se týká obecných vlastností polyamidů jejich historie, chemických a mechanickými vlastností. Podrobněji jsou rozebrány PA 6, PA 11 a PA 12. Druhá část je zaměřena na zpracovatelskou metodu rotomoulding, kterou se vyrábějí duté nádoby mimo jiné z výše uvedených polyamidů. Na konci je zařazeno i kratší praktické měření některých tepelných a mechanických vlastností výrobků firmy CZ Plast.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Polyamidy, zpracování, nádrže, rotomoulding, CZ Plast

## **TITLE**

Differences in mechanical properties of Polyamides PA 6, PA 11, PA 12, depending on their processing

## **ANNOTATION**

The theoretical part of this work is divided into two parts. The first part concerns the general properties of polyamides their history, chemical and mechanical properties. PA 6, PA 11 and PA 12 are discussed in more detail. The second part is focused on the rotomoulding processing method, which is used to produce hollow containers from, among other things, the above-mentioned polyamides. At the end, a shorter practical measurement of some thermal and mechanical properties of CZ Plast products is included.

## **KEYWORDS**

Polyamides, processing, tanks, rotomoulding, CZ Plast

# OBSAH

ÚVOD.....	9
TEORETICKÁ ČÁST .....	10
1. Obecný úvod .....	10
1.1. Historie.....	10
1.2. Ekonomie.....	11
1.3. Kontrola kvality a normy .....	12
1.4. Recyklace.....	13
2. Chemické vlastnosti polyamidů .....	14
2.1. Hydrolýza a polykondenzace.....	14
2.2. Vliv UV světla a oxidace .....	14
2.3. Vliv rozpouštědel a jiných chemických látek.....	15
2.4. Tepelná degradace.....	15
3. Mechanické vlastnosti.....	16
4. Fyzikální vlastnosti .....	18
4.1. Stupeň krystalinity.....	18
4.2. Tepelné vlastnosti .....	19
4.3. Elektrické vlastnosti .....	19
4.4. Magnetické vlastnosti .....	20
4.5. Hořlavost .....	20
4.4. Nasákavost .....	20
5. Aditiva a stabilizátory.....	22
5.1. Lubrikanty.....	22
5.2. Retardéry hoření .....	23
5.3. UV a antioxidační stabilizátory .....	23
5.3.1. UV – stabilizátory .....	24
5.3.2. Zhášedce excitovaného stavu .....	24
5.3.3. Primární antioxidanty.....	25
5.3.4. Sekundární antioxidanty .....	25
5.3.5. Stericky stíněné aminové světelné stabilizátor (HALS) .....	25
5.3.6. Desaktivátory kovů.....	26
5.4. Výztuže .....	27
6. Základní druhy alifatických polyamidů pro rotomoulding .....	29
6.1. Polyamid 6 (Nylon 6) .....	29
6.2. Polyamid 11.....	31

6.3. Polyamid 12.....	32
7. Rotomoulding.....	34
7.1. Úvod a historie .....	34
7.2. Jednotlivé fáze rotomoulding .....	36
7.3. Tepelné změny .....	38
7.3.1. Jednotlivé etapy ohřevu a chlazení.....	38
7.4. Optimalizace a vylepšení cyklu.....	40
7.4.1. Přímé zahřívání formy .....	40
7.4.2. Úprava povrchu formy .....	41
7.4.3. Tlakování .....	42
7.4.4. Vnitřní chlazení.....	42
7.5. Tvorba a následné odstranění vzduchových bublin v tavenině polymeru.....	44
7.6. Tok prášku .....	45
7.7. Mechanismus odstraňování bublin.....	46
7.8. Degradace polymerního řetězce během rotomouldingu.....	48
8. Vstřikování.....	50
PRAKTICKÁ ČÁST .....	52
1. Úvod .....	52
2. Dynamická mechanická analýza – DMA.....	56
3. Termomechanická analýza – TMA .....	58
4. Razová pevnost metodou Sharpyho kladiva .....	60
5. Tvrdost pomocí Vickerse .....	62
6. Mikroskopický rozdíl ve struktuře.....	63
7. Diskuze a shrnutí experimentálních dat.....	65
ZÁVĚR .....	66
POUŽITÁ LITERATURA .....	67

## Seznam ilustrací

### Seznam obrázků

Obrázek 1: Produkce PA66 a PA6 v průběhu let rozdělena podle využití [2] .....	11
Obrázek 2: Růst trhu s polyamidy v průběhu let podle jednotlivých segmentů trhu [2] .....	12
Obrázek 3: Tepelná degradace měřená termogravimetrií různých polyamidů [23].....	15
Obrázek 4: Vliv pevnosti polyamidu v závislosti na čase a teplotě [4] .....	16
Obrázek 5: Vliv modulu tažnosti na teplotě pro suchý nylon-66 (-) a nylon-66 vyztužený 30 % skleněných vláken (---).[1].....	17
Obrázek 6: Interakce mezi vodou a polyamidem [16] .....	21
Obrázek 7: Vliv nasáknutí a výztuže na určité vlastnosti [1].....	28
Obrázek 8: $\epsilon$ – Amino kaprolaktamová kyseliny a $\epsilon$ -kaprolaktam [21].....	29
Obrázek 9: Tabulka teplot tání alifatických AB polyamidů [21].....	30
Obrázek 10: Struktura dieselu a bio dieselu [29] .....	31
Obrázek 11: Výroba 11-aminoundecanové kyseliny z ricinového oleje [25] .....	32
Obrázek 12: Dva způsoby syntézy polyamidu 12 [27] .....	33
Obrázek 13: Nádrž helikoptéry z PA11 vyrobená pomocí rotomouldingu [30] .....	35
Obrázek 14: Jednotlivé fáze rotomouldingu [30].....	36
Obrázek 15: Typická tepelná křivka při rotomouldingu. Body A-E označují konce jednotlivých fází. [32] .....	40
Obrázek 16: Forma s vnitřním chlazením podle Khouriho [34] .....	43
Obrázek 17: Způsoby toku taveniny při rotačním tváření [34] .....	46
Obrázek 18: Odstraňování bublin [30].....	47
Obrázek 19: Degradace – oxidace polymerního řetězce [34] .....	49
Obrázek 20: Nákres klasického vstřikovacího stroje [39] .....	50
Obrázek 21: Povrch vnější strany PA 6 - rotomoulding pod zvětšením 0,7 (1000 $\mu$ m) .....	63
Obrázek 22: Povrch vnitřní strany PA 6 - rotomoulding pod zvětšením 0,7 (1000 $\mu$ m) .....	64
Obrázek 23: Povrch PA 6 - vstřikování pod zvětšením 0,7 (1000 $\mu$ m) .....	64

### Seznam tabulek

Tabulka 1: Hodnoty $T_1$ a $T_2$ měřených polyamidů metodou DMA .....	56
Tabulka 2: Teplota tání polyamidů naměřená metodou TMA.....	58
Tabulka 3: Rázová energie a houževnatost polyamidů zjištěná pomocí Sharpého kladiva .....	61
Tabulka 4: Tvrdost pomocí Vickerse pro polyamidové vzorečky .....	62

### Seznam grafů

Graf 1- Reálná a imaginární složka modulu pružnosti polyamidu 6Rm v závislosti na teplotě .....	57
Graf 2: Teplota tání polyamidu 11Rm získaná metodou TMA.....	59



# ÚVOD

Plastové výrobky patří mezi nejvíce používané materiály, jejichž obliba a roční spotřeba neustále stoupá již od první syntézy. Současný svět si téměř nelze představit bez polymerů a výrobků z nich. Ať už se jedná konstrukční výrobky, obalové, vlákna či lepidla a pryskyřice jsou plasty přítomné v každodenním životě člověka. Mezi jedny z nejpoužívanějších polymerních materiálů patří polyamidy. Ve světě jsou známé desítky let jako výborný vláknotvorný materiál, avšak to není jediná možnost zpracování. Stále více se využívají jako takzvané konstrukční materiály díky svým výhodným vlastnostem. Jsou relativně pevné, chemicky i tepelně odolné. Jednou z možností, jak je zpracovat je pomocí rotačního tváření. Jedná se o relativně jednoduchý proces vytvoření dutého výrobku. Vlivem gravitace a ohřevu dochází k rozproštění polymerní taveniny po vnitřní straně formy. Po ochlazení a vyjmutí dostáváme nádobu či jiný dutý výrobek o nesložitém profilu. Využití této metody je docela dost omezené a oproti klasickým a nejčastěji používaným metodám jako je extruze či vstřikování je její procentuální zastoupení na celkové roční výrobě plastů v řádech procent. Přesto se jedná o velice zajímavou a stále více se rozmáhající metodu, a to hlavně díky jednoduchému, a hlavně finančně nenáročnému procesu výroby.

Tato práce by měla sloužit jako takový základní a obecný vhled do problematiky polyamidů, do jejich historie, vlastností a výrobě. Samostatně jsou zde zmíněny tři nejčastěji používané polyamidy pro rotační tváření a to PA 6, PA 11 a PA 12. V druhé půlce teoretické části je rozebrána metoda rotačního tváření, jednotlivé části cyklu, vliv na taveninu polymeru a také určité možnosti, jak zlepši a zkrátit jeden výrobní proces.

Na závěr je uvedeno několik experimentálních pokusů, které demonstrují rozdílné vlastnosti polymerů zpracovaných pomocí rotačního tváření a pomocí vstřikování. Výrobky, které byli testovány jsou z firmy CZ Plast, která zpracovává polyamidy a polyolefiny rotačním tvářením. Jednalo se o nádrže na palivo do sekaček a menších strojů.

# TEORETICKÁ ČÁST

## 1. Obecný úvod

### 1.1. Historie

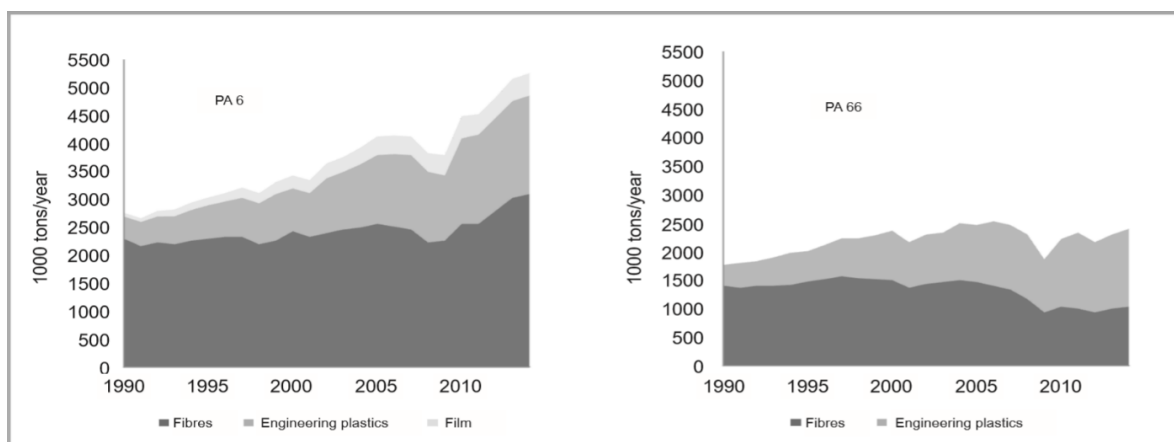
První úspěšně vytvořený syntetický polyamid spadá do období mezi 28. únorem a 1. březnem, kdy byl v laboratoři syntetizován PA-6,6 z hexametylendiaminu a kyseliny adipové Gerardem Berchetem. Přesto oficiální oznámení a zahájení průmyslové výroby se uvádí až o tři roky později, přesněji 20. září roku 1938, kdy byli veřejně oznámeny tři patenty patřící firmě DuPont na výrobu polyamidových vláken. První výrobek z těchto vláken, který zároveň naprosto ovládl svůj trh, nebyly, jak bývá často uváděno, punčochy, ale štětinky na zubním kartáčku. Během následujících let začala dominovat výroba vláken z tohoto materiálu. První veřejné představení takzvaných „Nylonek“ připadá na začátek roku 39, kdy byly představeny široké veřejnosti na výstavě v San Francisku. Začali se vyrábět v městě Wilmington v Severní Karolíně a první rok byly dostupné pouze obyvatelům této metropole. Za naprostý milník se dá považovat 15. května 1940, od kdy začali být punčochy z polyamidu dostupné po celých spojených státech. Začalo naprosté šílenství a uvádí se, že během prvního dne bylo prodáno pět milionů párů nylonek. [22]

Od druhé světové války dochází k neustálému nárůstu produkce polyamidů, jejichž celosvětová produkce se například v roce 2003 odhadovala na téměř 1,6 milionů tun, z čehož téměř 25 % představovalo vláknařské využití.

Polyamidy reprezentují širokou škálu polymerů, které se liší složením monomerů. Mezi nejvíce využívané typy, které představují až 90% celosvětové produkce, patří polyamid—6,6 (Nylon) a polyamid-6 (Silon). Méně častěji se syntetizuje polyamid-12 a polyamid-11. Jak už z chemické struktury vyplývá jedná se o širokou škálu látek s různými vlastnostmi a s tím souvisejícím širokým spektrem využití. Hlavní předností těchto polymerů je tepelná a mechanická stálost. V poslední době je kladen požadavek zejména na materiály s vyšším bodem tání, z důvodu využití v automobilovém průmyslu a elektronice. To vedlo k výzkumům polyamidů nesymetrických (nylon-4,6) a také semiaromatických. [1]

## 1.2. Ekonomie

Polyamidy se vyskytují na trhu už téměř 80 let. První dva průmyslově vyráběné polyamidy byli PA66 a PA6. Až do dnešních dnů tvoří tyto dvě varianty naprosto dominantní postavení mezi ostatními polyamidů. Původní využití těchto materiálů bylo ve textilním a vláknářském průmyslu (Nylon, Silon), avšak od 50 let minulého století se v menším měřítku začali využívat i jako plasty a v ještě menší míře jako filmtvorné látky. V současné době se využívají nové druhy polyamidů, například s dlouhým řetězcem, s aromatickými jádry či bio-polyamidy.

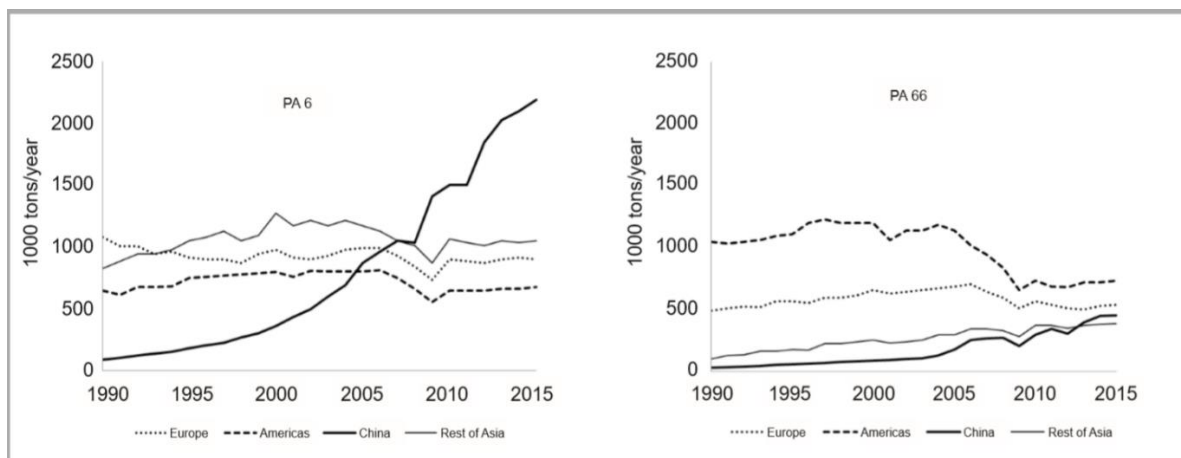


Obrázek 1: Produkce PA 66 a PA 6 v průběhu let rozdělena podle využití [2]

Na Obrázku 1 je vidět nárůst celkové produkce obou hlavních polyamidů v průběhu let a rozdělení celkové výroby na tři segmenty využití. Oproti plastovému a filmtvornému zpracování roste celková výroba pro vláknářské účely výrazně pomaleji. Důvodem je větší využití polyamidů jako termoplastů hlavně tedy v případě PA66. Na obou grafech je dále zřetelně pozorovatelné, jak trh s polyamidů ovlivnila hospodářská krize, která zasáhla svět v roce 2007.

Krásně je to vidět na příkladě produkce v Evropě a Asii na Obrázku 2. Odhaduje se že kdežto v roce 2007 činila produkce polyamidových plastů v Evropě kolem 850000 tun v následujícím roce šlo zaznamenat pokles o téměř 6 %. To velmi ovlivnilo chování velkých výrobců na tomto trhu, kteří přesunuli své závody do Jižní Asie (zde je naopak viditelný nárůst oproti zbytku světa). To způsobilo současnou situaci, kdy produkce PA6 v jižní Asii mnohonásobně překonává zbytek světa. Čína od začátku tisíciletí do dnešních dnů stala světovým centrem výroby kaprolaktamu, jedna díky levným výchozím surovinám, a hlavně z důvodu největší poptávky po něm, potřebným pro výrobu PA6. Odhaduje se, že do konce roku 2020 bude v tato asijská velmoc vyrábět až 70 % veškerého kaprolaktamu na světě, ale i přesto se stále jedná

o největšího dovozce této látky. Hlavní import získává z Ruska, Japonska a USA. Čínský trh s polyamidy se zaměřuje hlavně na asijský segment, vzhledem k tomu že v Evropě jsou kladeny větší technické i bezpečnostní nároky na výrobky.



Obrázek 2: Růst trhu s polyamidů v průběhu let podle jednotlivých segmentů trhu [2]

Začátkem tisíciletí došlo k velkému rozmachu využívání polyamidových materiálů v autoprůmyslu. Velké množství výrobců automobilů přesunulo svoji výrobu ze Západní Evropy do Východní, vzhledem k levnější pracovní síle zde. Stejně to bylo i s elektrotechnickými výrobky, které se z části skládají z polyamidových materiálů. Proto v současné době můžeme hlavní továrny na výrobu a zpracování produktů nalézt v Maďarsku a Rumunsku. [2]

### 1.3. Kontrola kvality a normy

Specifikaci polymerního materiálů by měl deklarovat nejen výrobce, ale i prodejce či dodavatel, a v neposlední řadě externí subjekt. Z tohoto důvodu existují mezinárodně uznávané normy například ASTM D4066 a ISO 1874-1/2, které slouží ke klasifikaci materiálu, jeho vlastností, metod, kterými byly zjišťovány. Testování v sobě zahrnuje několik druhů zkoušek na mechanickou, tepelnou, elektrickou a jinou odolnost. Velice důležitou hodnotou pro další aplikace je hodnota viskozity daného polymeru. Nejčastěji se měří viskozita roztoku, která závisí na velikosti střední molekulové hmotnosti. Tato měření ve světě spadají pod normu ISO 307 (provádí se v kyselině mravenčí nebo v m-kresolu). Viskozita taveniny se většinou nevyužívá, protože její hodnota je značně ovlivněna množstvím vody nasáklé v polyamidu. Množství vody v polyamidu je, ale tak důležité a dokáže znatelně změnit fyzikální vlastnosti,

že další charakteristickou normovanou vlastností materiálu je procentuální podíl vlhkosti – nasákavost. Její hodnota se nejčastěji určuje coulometrickou titrací podle Karla Fischera. Všechny tyto testy a normy spadají spíše do laboratorní sekce. V tovární výrobě jsou základními měřítky kvality testy týkající se barvy, čistoty, vizuálního zpracování a celkové kvality výrobku. V dnešní době velká část výrobců polyamidů data o svých výrobcích zpřístupnila v internetové databázi CAMPUS s příslušnými získanými ISO normami. [1]

## 1.4. Recyklace

Vzhledem k velmi výhodným vlastnostem polymerních materiálů jejich obliba a využití raketově rostlo v průběhu 20. století. Přesto otázkou recyklace se nejen firmy, ale i širší veřejnost začali více zabývat až v druhé polovině devadesátých let dvacátého století. Vzrůstající legislativní tlak přiměl firmy více se zaměřit na otázku sběru a recyklace již použitých plastových výrobků včetně polyamidových materiálů například z autoprůmyslu. A to z důvodů složité degradace těchto materiálů v běžných podmínkách což by mohlo narušit celý ekosystém. Recyklace má dva zásadní pozitivní aspekty, a to jednak ekologické odstranění již nevyužitelných materiálů a také ušetření výchozích surovin pro výrobu polymerů. [5]

Recyklovat lze polyamidový materiál dvěma rozdílnými způsoby. V prvním případě se jedná o mechanický postup, kterým lze získat pouze méně čistý a kvalitní produkt. Velmi důležité je v tomto procesu množství vlhkosti obsažené v původním polyamidu. V případě většího stupně nasáknutí dochází vlivem hydrolytického štěpení, vyvolaného molekulami vody, k velkému poklesu molekulové hmotnosti řetězce. Degradace může nastat i při působení termomechanického tlaku na roztavený polymer. [3]

Druhý způsob recyklace polyamidových materiálů je chemickou cestou. Jedná se o složitější a finančně náročnější postup který se skládá z několika kroků. Nejprve se původní polymerní řetězec rozloží zpět na monomery, které se přečistí a poté se provede opětovná polymerace. Tímto způsobem začali recyklovat v USA na přelomu tisíciletí, a to nejprve polyamid 6 poté i polyamid 66.

V současné době se recyklace týká široké škály výrobků a materiálů. Velmi recyklovaným produktem se staly polyamidové koberce. [1]

## **2. Chemické vlastnosti polyamidů**

### **2.1. Hydrolyza a polykondenzace**

Polyamidy vznikají procesem polykondenzace, jedná se o vratnou polymeraci. Vedlejším produktem je v tomto případě voda, která může pomocí hydrolytické reakce s peptidickou skupinou způsobovat depolymeraci a tím snižování molekulové hmotnosti.

Tento proces nastává i když se polyamid nachází v tavené formě. Důležitou hodnotou je takzvaná rovnovážná násáknutost, které se liší v závislosti na teplotě, druhu polymeru, množství koncových skupin a molekulové hmotnosti. Pod touto teplotou má polymer vysokou viskozitu a množství vody není dostatečné, aby významně ovlivnilo vlastnosti či délku řetězce. Naopak nad touto kritickou hodnotou dochází vlivem hydrolyzy ke štěpení dlouhých řetězců, což vede ke snížení viskozity taveniny. S rostoucí molekulovou hmotností klesá odolnost řetězců vlivem menšího počtu koncových skupin, a naopak většímu množství citlivých peptidických vazeb. Proto polymery s delším řetězcem je třeba připravovat za nižšího obsahu nasáknuté vody.

Polyamidy jsou schopné hydrolyzovat při kontaktu s vzdušnou vlhkostí za zvýšené teploty, což opět vede ke ztrátě střední molekulové hmotnosti, a i dalších vlastností. V tomto případě hodně závisí na podmínkách expozice, proto se například Nylon-6,6 může využívat v automobilovém průmyslu či jako část pumpičky bojlerů v domácnosti. Největší odolnost proti hydrolytickému štěpení vykazují aromatické či polo aromatické polyamidy.

### **2.2. Vliv UV světla a oxidace**

Vlivem dopadu slunečního světla na polyamid dochází ke vzniku radikálů na alfa uhlíku vzhledem ke skupině NH. Tento proces urychluje následnou reakci s kyslíkem. V tomto případě dochází ke vzniku hydroperoxidů, které následnými reakcemi krátí polymerní řetězec a mění vlastnosti materiálu. Pokud je polyamid vystaven vlivu kyslíku při zvýšené teplotě dochází k prudké oxidaci. Vliv oxidace bez dalších katalyzátorů se projevuje až při teplotě na 60 °C a časem roste. Je důležité snažit se vystavovat zahřátý polyamid co nejméně okolnímu vzduchu, přesněji kyslíku v něm.

K polymerům se hojně přidávají různé stabilizátory, díky nimž lze využívat polyamidové materiály při vyšších teplotách bez ztráty vlastností a s výrazným snížením žloutnutí materiálu. (viz kap.5)

### 2.3. Vliv rozpouštědel a jiných chemických látek

Polyamidy patří mezi chemicky velmi odolné materiály. Jsou svou povahou polární, proto jsou tyto látky velmi stábe v nepolárních rozpouštědlech jako například v uhlovodících. V polárních a mírně polárních rozpouštědlech dochází k porušení sekundární vodíkové vazby a tím pádem k rozpuštění polyamidu nejvíce v silných kyselinách či fenolech. Velmi polární látky jako jsou alkoholy či například výše několikrát zmiňovaná voda jsou polyamidem absorbovány a dokáží rozpustit polyamidy obsahující menší koncentraci aminových skupin.

### 2.4. Tepelná degradace

Polyamidy se vyznačují relativně velkou tepelnou odolností, která je největší u aromatických polyamidů (Kevlar). Odolnost s rostoucí teplotou a časem významně klesá. U polyamidů, který vznikli z monomeru kyseliny adipové, jako například Nylon-6,6, může docházet vlivem rostoucí teploty ke zacyklení segmentu kyseliny. Vniká cyklopentanon a jeho deriváty, amoniak a také oxid uhličitý. Tento proces vede buďto ke snížení molekulové hmotnosti vlivem zkracování řetězců anebo k síťování díky čemuž vzniká trojrozměrný gel. Při zpracování pomocí metody vstřikování může nastat problém buďto s příliš vysokou teplotou nebo s moc dlouhým čase, který polyamid stráví ve výrobní zásobníku. K zdržení a tím velké hlavice velmi malá vzhledem k zásobníku výrobního stroje. V tomto případě vzniká velké množství oxidu uhličitého. [1]

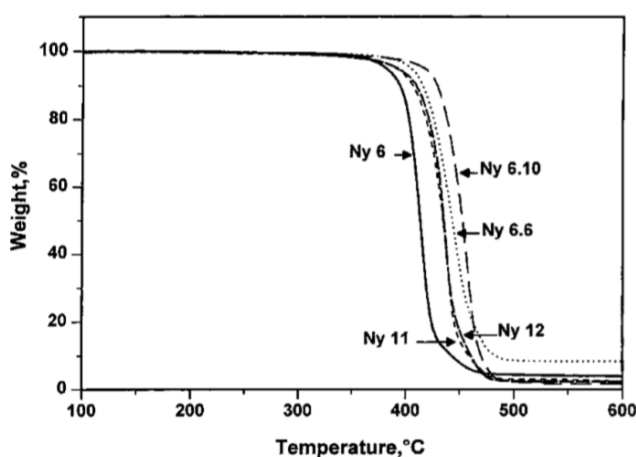


Figure 1. Thermogravimetry of aliphatic nylons. Heating rate  $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ , nitrogen flow  $60\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ .

Obrázek 3: Tepelná degradace měřená termogravimetrií různých polyamidů [23]

### 3. Mechanické vlastnosti

Většina běžných polyamidů se vyskytuje v semikrystalické formě. Díky tomu materiály z tohoto materiálů mají jak velmi vysokou pevnost, díky krystalické struktuře, tak také relativně dobrou pevnost díky amorfním částem. Na strukturu má velký vliv druh monomeru využitým k syntéze polymerního řetězce, jeho délka, molekulová hmotnost a také obsah vody.

Pevnost a modul pružnosti rostou se zvyšujícím se obsahem krystalické fáze. K tomu dochází při větší souměrnosti polymerního řetězce a větší hustotě amidových skupin, což vede k většímu množství sekundárních vodíkových vazeb. Z toho důvodu například Nylon 6 je méně pevný než Nylon 66. Vysoká pevnost a tuhost aromatických polyamidů je způsobena mimo jiné menší otáčivostí řetězce. Naopak vyšší obsah krystalické fáze způsobuje menší pružnost a snižuje nárazovou houževnatost, vzhledem k menšímu množství amorfni (flexibilní) fáze.

Například při vystavení Nylonu-66 různým teplotám dochází s rostoucím časem k zdatnému poklesu pevnosti vzhledem k původní hodnotě. To je vidět na Obrázku 3, ukazuje graf vlivu času a teploty na pevnost polyamidového materiálu. [4].

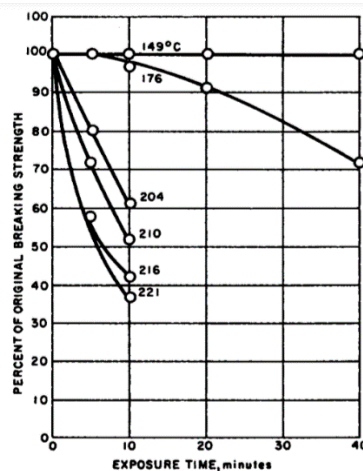


Fig. 2. Effect of time and temperature of exposure in air on the breaking strength of nylon 66 yarn.

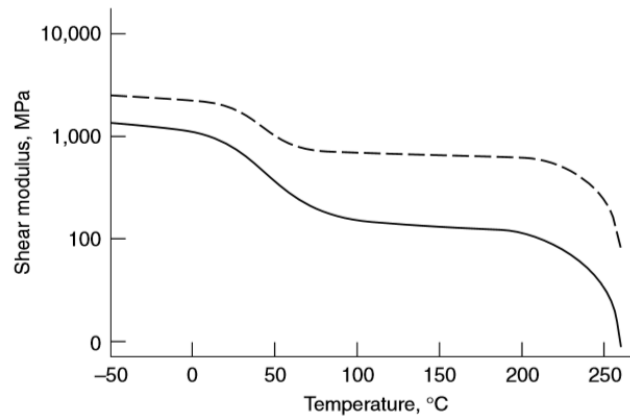
Obrázek 4: Vliv pevnosti polyamidu v závislosti na čase a teplotě [4]

Jako většinu vlastností i tu mechanickou u polyamidů významně ovlivňuje úroveň vlhkosti materiálu. Zvyšování obsahu vody v polymeru snižuje teplotu skelného přechodu, která představuje velmi zdatný mezník v mechanických vlastnostech. Změna například modulu pružnosti může nastat i ve chvíli kdy nedojde ke snížení  $T_g$  pod běžnou teplotu místnosti. V tomto případě, ale dojde k mnohem menším změnám. Voda funguje jako vnější změkčovadlo



a díky své polární podstatě dokáže narušit vodíkové můstky mezi řetězci a tím snížit stupeň krystalinity. V praxi se používají jiné nízkomolekulární látky k větší flexibilitě materiálu.

Opačný efekt než změkčovadla (jak bude podrobněji probráno v kapitole 5.) mají výztuže. Nejčastěji se v případě polyamidů využívají skleněná vlákna či kuličky a uhlíkatá vlákna. Takto vyztužené materiály si zachovávají svoji mechanickou pevnost téměř až do bodu tání nylonu.



Obrázek 5: Vliv modulu tažnosti na teplotě pro suchý nylon-66 (-) a nylon-66 vyztužený 30 % skleněných vláken (---).[1]

Vlastnosti včetně těch mechanických u polyamidů, stejně jako u většiny plastů, jsou časově závislé. Například při stejném napětí dochází v čase k neustálému relativnímu prodloužení. V případě cyklického namáhání dokonce polyamidy mají lepší odolnost než některé kovy, které jednorázově dokáží odolat mnohem větším hodnotám napětí.

Další velmi významné vlastnosti, díky kterým polyamidy našli uplatnění v praxi, jsou třecí odpor a odpor proti oděru. Díky vysokým hodnotám těchto vlastností mohou být výrobky z těchto materiálů využívány například v převodech strojů bez využití mazání či ložiskách. Již od počátku průmyslové výroby polyamidů našli výrobky z tohoto materiálu široké využití. [1]

## 4. Fyzikální vlastnosti

Ze začátku byli polyamidy brány pouze jako velmi dobrý materiál k výrobě vláken. K tomu je předurčovala výborná schopnost obarvení, vysoká pevnost ale zároveň elasticnost. Až postupem času, se zjistilo že tyto materiály mají i další velmi výhodné vlastnosti jako například relativně vysoký bod tání, chemická i tepelná odolnost. Od té chvíle se začalo rozšiřovat využití polyamidů i jako plastů a později jako inženýrských plastů.

Volbou rozličných monomerů lze získat materiál potřebný k přesně určené aplikaci. Například větší počet uhlíků mezi amidovými skupinami způsobuje menší pevnost a tuhost, zároveň snižuje nasákavost materiálů. To lze pozorovat při měření vlastností PA66 (Nylon) a PA11. Opačnou změnu způsobují aromatické skupiny, u kterých také pozorujeme značně vyšší teplotu tání.

### 4.1. Stupeň krystalinity

Přítomnost polárních amidových skupin způsobuje vznik sekundárních vodíkových můstků, které vzniká mezi  $C=O \dots N-C$  mezi jednotlivými řetězci. Tyto sekundární vazby způsobují krystalizace a vznik krystalické fáze. Běžně se vyskytuje i v tavenině, ale v mnohem menší míře než ve sklovité fázi. [6] Ta způsobuje zvýšení pevnosti, chemickou a teplotní stabilitu a zlepšuje elektrické vlastnosti (odpor). V praxi neexistují čistě krystalické materiály, a kromě pravidelně uspořádaných segmentů se v struktuře vyskytují i amorfní, neuspořádané, části. Ty naopak zvyšují pružnost a snižují hodnotu modulu pružnosti. [1]

Stupeň krystalinity neboli množství krystalických segmentů, lze u polyamidů snížit například navázáním na polymerní řetězec dostatečně velkých segmentů které oddálí jednotlivé části řetězce a tím sníží sílu vodíkových můstků. Hustota vodíkových vazeb je nejvíce determinována počtem methylových segmentů v diamin alkynu a dikyselině.

Ve většině polymerech závisí kinetika krystalizace zejména na primární nukleaci. Ta je při vysokých teplotách nejvíce závislá na hodnotě volné energie, která je třeba dodat k zahájení nukleace, kdežto při nízkých teplotách je ovlivněna zejména difúzí a pohyblivostí segmentů v krátké vzdálenosti. V tavenině PA6 dochází vlivem vodíkových můstků ke snížení pohyblivosti a tím snížení tendence ke krystalizaci za nižší teploty, ale zároveň ke snížení povrchové volné energie k zahájení krystalizace při teplotách vysokých. [6]

## 4.2. Tepelné vlastnosti

Polyamidy mají obecně vysoký bod tání. To způsobuje jednak přítomnost vodíkových můstků a taky vysoký stupeň krystalinity. Díky tomu nedochází k výrazné změně tuhosti při překročení teploty skelného přechodu. Dokonce lze ještě zvýšit tepelnou stálost přidáním výztuží jako například skleněných vláken či kuliček. Zároveň to ale způsobuje skokovou změnu vlastností při překročení teploty tání ( $T_m$ ). Při této teplotě dochází k rozpadu vodíkových můstků a viskozita taveniny se výrazně sníží.

Hodnota teploty tání je výrazně ovlivněna vodíkovými můstky mezi řetězci, jejich množství závisí na hustotě amidových skupin. Proto u polyamidů s menším počtem uhlíků mezi polyamidovými skupinami lze naměřit vyšší bod tání. Pokud je struktura polymeru symetrická a tím pádem rozmístění dusíků je také víceméně symetrické, lze nalézt u materiálu vyšší bod tání. To lze krásně pozorovat na příklad PA66 jehož bod tání je o přibližně 40 °C vyšší než u PA6, který nemá symetrické místo. Kdybychom se řídili prvním pravidlem o hustotě amidových skupin, měli by tyto materiály mít naprosto stejný bod tání.

Vzhledem k tomu, že v posledních letech prudce narostlo využívání polyamidů v tepelně náročných aplikacích (například autoprumysl), byla potřeba posunout hodnotu jejich bodu tání k vyšším teplotám. Toho se docíluje buď zavedením aromatických monomerů do řetězce anebo vyztužením materiálu například skelnými vlákny. [1]

## 4.3. Elektrické vlastnosti

Polyamidy našli uplatnění v elektrotechnice hlavně díky kombinací dobrých chemických, mechanických a elektrických vlastností. Využívají se jako velmi dobré izolátory při běžných teplotách a nízkých frekvencích. Největší problém představuje množství vody obsažené v materiálu, které při vysokém elektrochemickém namáhání může způsobit nemalé problémy. Vysušený Nylon má odpor řádově mezi  $10^{14}$ - $10^{15}$  Ohmů/cm. a tato hodnota se zvyšujícím se množstvím vody výrazně klesá. Avšak s rostoucí frekvencí se klesá hodnota odporu u nasáknutého nylonu pomaleji, což je připisováno tomu, že při vysoké frekvenci jsou molekuly vody schopny méně reagovat a kmitat. [1] Stejný efekt můžeme pozorovat při rostoucí teplotě. Kde dochází ke dvou protichůdným jevům, kdy samotný odpor s teplotou klesá, ale zároveň se snižuje počet molekul vody v materiálu, což vede naopak k zvýšení hodnoty odporu. [4]

Materiály z polyamidů se vyznačují vynikajícím povrchovým odporem, který v rozmezí do 100 °C není ovlivněn ani zvyšujícím se množstvím molekul vody ani teplotou. Různé příměsi

a změkčovadla nejčastěji snižují elektrický odpor a zvyšují vodivost materiálů díky přítomnosti iontových vazeb. [1]

V některých speciálních případech, může naopak být záhodno aby plastový materiál dobře vedl elektrický proud. Toho lze docílit dvěma způsoby. Zaprvé přidáním vodivých náplní do polymerní matrice a za druhé kopolymerací s částečně (více) vodivými monomery. Anilin, pyrol nebo třeba thiofen jsou vodiví díky jejich systému konjugovaných vazeb a volnému pohybu  $\pi$ -elektronů. Jejich problémem je ale vysoká cena, složitá tavení spojené s degradací a také nízká dlouhodobá stabilita. Jako adierendy se v průmyslu používají nejčastěji hliník, nikl, stříbro a také uhlíkatá vlákna nebo grafit. [7]

#### **4.4. Magnetické vlastnosti**

Běžné polymery nejsou magnetické, avšak s rozvojem techniky došlo k snaze vyvinout polymerní materiál (kompozit), který by částečně magnetické vlastnosti měl. Jedná se však pouze o snížení magnetického odporu, stejně jako například u snížení elektrické vodivosti nelze tyto hodnoty vůbec porovnávat s vlastnostmi kovů. Toho lze nejjednodušeji dosáhnout přidáním do polymerní matrice magnezitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), což se v praxi využívá zdaleka nejčastěji vzhledem k relativně jednoduché dostupnosti této suroviny. Tyto specifické materiály se využívají v nahrávacích mediích, medicíně nebo například jako magnetické štíty schopné absorbovat mikrovlnné záření. [8]

#### **4.5. Hořlavost**

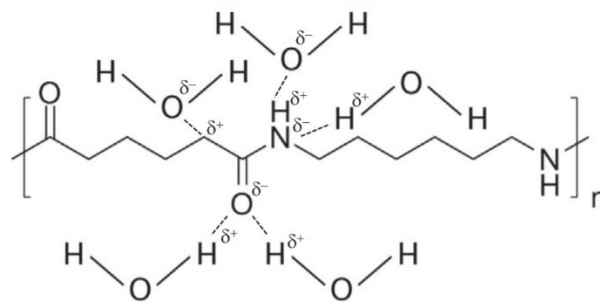
Většinu polyamidů lze zařadit do skupiny samo-zhášeců, díky odkopávání hořících kapek roztaveného materiálu a schopnosti samo uhašení. Ale naprosté změny mechanických vlastností i tvaru. Změna nastává u polyamidových kompozitů vyztužených skleněnými vlákny, které drží materiál pevně u sebe a zabraňují odkapávání čímž nedochází k samo zhášení. Jako u většiny vlastností lze zlepšit ohnivzdorné vlastnosti dodáním různým aditiv (viz kap. 5).

#### **4.4. Nasákavost**

Jednou z hlavních vlastností všech polyamidů je schopnost nasáknout množství vody. V materiálu dochází ke koordinační vazbě mezi vodou a polárními skupinami v řetězci. Vzhledem k tomu, že lze brát vodu jako určitý druh vnějšího změkčovadla má i podobný význam a vlastnosti.

Vyskytuje se v amorfních segmentech a způsobuje zde plastifikaci. Díky tomu že obalí polární komponenty dochází k zeslabení a porušení vodíkových můstků, což vede, jak už jsme několikrát výše v textu uvedli k větší pružnosti, nižšímu bodu tání a snížení koeficientu pružnosti. [1]

Kolik je polyamid schopen absorbovat množství vody závisí na několika proměnných. V první řadě se jedná o hustotu polárních vazeb v materiálu, které klesají s uhlíkatou částí řetězce. Čím menší je koncentrace peptidových vazeb v řetězci, tím méně je míst, které můžou molekuly vody obalit. Vzhledem k tomu že k vniknutí vody dochází pouze do amorfní části, tak je jasné, že s rostoucí krystalinitou klesá nasákavost materiálu. Aromatická jádra jí snižují také.



Obrázek 6: Interakce mezi vodou a polyamidem [16]

Zvyšování teploty způsobuje snížení obsahu vody v polyamidu. Vysvětluje se to tak, že dochází k druhotné krystalizaci díky dodání určité energie pro lepší pohyblivost segmentů řetězce. A jak bylo uvedeno výše se snižováním množství amorfní fáze dochází ke snížení nasákavosti materiálu. [4]

## 5. Aditiva a stabilizátory

Jak už bylo výše několikrát uvedeno, a jistě v tomto textu ještě bude, polyamidy díky svým dobrým vlastnostem našli uplatnění v široké škále oborů.. Přesto se však téměř v žádné aplikaci nevyužívají samotné bez dalších aditiv. V dalších podkapitolách budou uvedeny základní druhy příměsí, se kterými se lze nejčastěji setkat o to nejen u polyamidů ale spíše jako u polymerů obecně. Jejich využití může být jednak již při výrobě nebo zpracování tak i při vlastní aplikaci. Nejčastěji se nepoužívá pouze jeden druh ale mix všech za účelem co nejlepšího a nejkompaktnějšího polymerního materiálu. Je však důležité důsledně domyslet jednotlivé efekty aditiv a jejich celkový dopad na výrobek. V určitých případech můžeme pozorovat synergismu, tedy že celkový účinek je větší než součet dílčích, kdežto naopak v jiné kombinace se mohou navzájem rušit či ovlivňovat nechtěným směrem. Například přídavek kovů může snížit odpor, ale zároveň slouží jako iniciátor oxidace. Záleží na přesném využití výrobku, proto v současné době vznikají více a více variací jednotlivých materiálů.

### 5.1. Lubrikanty

Jedním z nedostatků většiny polyamidů, který se projevuje už při samotném zpracování, je vysoký koeficient tření v suchých podmínkách. Tok taveniny závisí převážně na střední molekulové hmotnosti polymeru. Při namáhání materiálu dochází k neustálému opotřebení, které se snižuje přidáním různých druhů lubrikantů. Ty mohou být buď v pevné (grafit) nebo kapalné (organické kyseliny s dlouhým řetězcem, estery či amidy). [1]

V posledních letech roste snaha o využití polyamidů v náročnějších podmínkách a z toho důvodu vzniká potřeba neustálého posunu v oblasti plniv za účelem zlepšení požadovaných vlastností materiálu. Nejlepší efekt nastává při asi 20 hmotnostních procentech plniv ku matici. [10]

Mezi nejrozšířenější pevné lubrikanty patří grafit. Především díky své vrstvené struktuře, kdy jednotlivé parta jsou spojeny pomocí slabých snadno oddělitelných Van der Waalsových vazeb. Další hojně využívaná plniva jsou například skleněná vlákna, MoS<sub>2</sub> či kombinace polytetrafluoretylen (PTFE) a polyethylen s ultra vysokou molekulovou hmotností (UHMWPE). Velmi dobrý synergický efekt a snížení opotřebení PA6 nastává při kombinaci PTFE a grafitu. Nevýhodou využití pevných lubrikantů je, že často snižují mechanické vlastnosti polymerního materiálu. [9]

## 5.2. Retardéry hoření

K zabránění hoření a zlepšení samo zhášecích schopností polymerních materiálů se používá druh aditiv zvaný retardéry hoření. V polymerech obecně slouží k urychlení procesu samo zhášení a eliminaci hořících kapek. [1] Velká využití retardérů je v polymerních materiálech pro elektrotechniku. Velká změna v tomto odvětví nastala ve chvíli, kdy se začalo přecházet na pájecí systémy bez olova, protože jejich teplota obvykle dosahuje o 30-50 °C více než u olovnatých.

Volba retardérů hoření závisí na několika rozdílných faktorech jako například teplota, které bude materiál vystaven, cena aditiva a také jak ovlivní elektrické, mechanické a jiné vlastnosti polyamidu. Některé retardéry jako například F-3100 vysokomolekulární brómovaný polymer dokáže kromě zvýšení odolnosti proti hoření i snížit tlak při vstřikování a zlepšit tok taveniny. Z čehož vyplývá že jednotlivá aditiva nelze ostře rozdělit na jednotlivé druhy, protože často ovlivňují více vlastností polymerního materiálu.

V současné době je velká snaha nahradit halogenované retardéry hoření nehalogenovanými. Mezi nejvíce používané retardéry patří brómované polymerní retardéry hoření a chlorované alicyklické sloučeniny. Často se používají společně s oxidem antimonu nebo sloučeninami zinku díky velmi výraznému synergickému účinku. Přesto že se některé subjekty používání těchto sloučenin snaží omezit podle dodavatelů jejich objem neustále roste.

Nejpoužívanějším nehalogenovaným retardérem hoření pro polyamidy je červený fosfor, který se využívá hlavně u skleněnými vlákny vyztuženém Nylonu. Doporučuje se používat ho pouze v suchém PA-6,6 a také v produktech s tmavou či červenou barvou. Velká snaha je proto vytvořit barevný či naopak nebarevný retardér hoření neobsahující halogeny. [11]

## 5.3. UV a antioxidační stabilizátory

Naprostá většina polymerů obsahují vazbu C-H, která může vlivem vzdušného kyslíku za přispění UV záření postupně oxidovat až na C=O (či C-OH). Díky tomu PTFE a jemu podobné materiály jsou velmi odolné vůči oxidaci, protože nemají, či mají pouze stopové množství C-H vazeb.

Přidání aditiv je snaha, jak zastavit oxidaci materiálu a lze jí provést několika způsoby.

### 5.3.1. UV – stabilizátory

První způsob je omezení vlivu UV, které slouží jako iniciátor oxidace. Sluncem vyzářené ultrafialové záření lze absorbovat nebo odrazit. K absorpci se využívají hlavně saze, které dokáží pohltit krátkovlnné záření a přeměnit jej na teplo. Jejich velkou nevýhodou je černá brava, proto se používají jen u určitých polymerních výrobců. Druhý způsob snížení množství dopadajícího UV je reflexe. Principem v tomto případě není pohltit, ale jak už název napovídá odrazit světlo zpět do okolí. Často používaným aditivem s touto schopností například do nátěrových hmot je rutilová titanová běloba.

Obecně lze říci, že tmavé až černé UV-stabilizátory světlo absorbují, kdežto naopak bílé světlo reflexují zpět do okolí. Jedním z jejich problémů je, že závisí na velikosti materiálu. Přesněji vzhledem k své vlastní velikosti nedají se moc dobře použít v výrobcích s minimálním profilem, u nátěrových hmot a filmů.

Výše uvedené druhy jsou anorganické podstaty, v praxi se často využívají ještě organické UV stabilizátory. Musí se jednat vždy o planární molekuly. Po přijetí krátkovlnné energie stabilizují svůj oxidační stav změnou rezonančního stavu. Nejstarší a nejvíce využívané jsou orto-benzofenony. Jejich nevýhodou je, že sami částečně podléhají oxidaci, která způsobuje ztrátu UV – stabilizačních schopností. V poslední době se začínají více využívat deriváty benzotriazolů, které sice také podléhají oxidaci, ale na rozdíl od benzofenonů jejich produktu oxidace jsou málo barevné a méně ovlivní vzhled produktu.

### 5.3.2. Zhášeče excitovaného stavu

Zhášeče excitovaného stavu neboli quenchers fungují na principu kolize s molekulou v excitovaném stavu. Jsou schopny přebrat na sebe její energii, kterou získala absorbováním UV záření a sami sebe excitovat. Podmínkou, aby takováto interakce mohla nastat je schopnost první molekuly vydržet v excitovaném stavu dostatečně dlouho, aby mohlo dojít ke kolizi s quencherem. Což není nejčastěji případ vazby C-H, o kterou jde primárně. Tato vazba a stejně i vazba v hydroperoxidech má životnost typicky pouze jednu vibraci. Jinými slovy, jak dojde k natažení vlivem vyšší energie dochází okamžitě k přetržení.

Excitovaný stav, který reálně quencheri zhášejí je v molekulách UV – absorbérů. Vzniká velmi dobrý synergický efekt. Sloučeniny schopné fungovat jako zhášeče musí mít jednoduše necitovatelné nepárové elektrony. Zároveň nesmí rozkládat hydroperoxydy na dva radikály. Nejčastější kombinací představuje hydroxybenzophenon (UV stabilizace) a dithiocarbamatová



nikelnatá sůl (zhášeč). Další typy obsahují například Cu, Fe, Co nebo Ti. Vzhledem k přítomnosti kovů, tyto sloučeniny absorbují světlo ve viditelné oblasti, což se projevuje charakteristickým zbarvením. Zároveň jsou schopny i částečně absorbovat UV, a proto slouží sami i jako UV – stabilizátory. Nejvíce se používají v materiálech z polyolefinů.

### **5.3.3. Primární antioxidanty**

Primární antioxidanty jsou často nazývány jako lapače radikálů což přesně vystihuje jejich činnost. Principem je, zamezení propagace. Reakcí s polymerním radikálem vzniká komplex. Díky tomu dochází k zpomalení a snížení konverze jinak velmi rychlé a účinné polymerní radikálové oxidace. Antioxidant funguje jako obrácený katalyzátor.

Radikály jsou molekuly, které mají nedostatek elektronů. Proto k jejich zachycení a vytvoření je třeba sloučeniny s dostatečným počtem elektronů. Z toho důvodu primární antioxidanty jsou typicky aromatické deriváty uhlovodíků obsahující aktivní benzenové jádro. Nesmí však obsahovat substituenty, které by byli schopné reagovat s polymerním radikálem ireverzibilně. Využívají se takzvané stericky stíněné fenoly, které se oxidují na aldehydy. Spousta antioxidantů svou oxidací mění barvu. Nejvýraznější je tento jev u stericky stíněných sekundárních aromatických aminů, které v průběhu oxidace výrazně zbarvují polymer, a proto se využívají v tmavých výrobcích.

### **5.3.4. Sekundární antioxidanty**

Sekundární antioxidanty slouží jako rozkladače hydroperoxidů, které představují hlavní zdroj radikálů při autooxidaci. Využívá s velmi dobrého synergického účinku s primárními antioxidanty, což vede k ještě většímu snížení a zpomalení degradace polymeru. Sekundární antioxidanty jsou schopny reagovat i s komplexem vytvořeným mezi radikálem a primárním antioxidantem a tím ho rozdělit a regenerovat lapač radikálů. Uvolněný polymerní radikál se sice oxiduje ale výrazně pomaleji a s méně destruktivně, než při autooxidaci proto se obnova primárního radikálu vyplatí. V praxi se používá poměr 2 rozkladače hydroperoxidů na 4 lapače radikálů. Hlavní druhy sekundárních antioxidantů představují estery kyseliny fosforité a sloučeniny obsahující dvojjaznou síru. [12]

### **5.3.5. Stericky stíněné aminové světelné stabilizátor (HALS)**

Vývoj aditiv v posledních letech způsobil vznik naprosto nové skupiny stabilizátorů, které nelze jednoduše zařadit mezi UV ani quencher. Přesto jsou schopné ochránit různé druhy polymerů před degradativními účinky prostředí s UV světlem. A to dokonce s lepším účinkem než například

sféricky chráněné fenoly. Jedná se o deriváty sloučeniny 2,2,6,6 – tetra metylpiperidin, které při reakci s hydroperoxoradikálem vytváří stabilní nitrooxyl radikál. Základní činnost HALS můžeme rozdělit na tři skupiny. Poskytuje zvýšenou ochranu polymernímu řetězci k zahájení iniciace. Díky vzniku nitroxylového radikálu zamezuje zničení aditiv oxidací a také pohlcením energie z UV světla vede ke obnově HALS z produktů vzniklých jejich reakcí s radikály.

V praxi je velmi častá jejich kombinace s benzotriazolem (UV stabilizátor). Nejstarší HALS nebyli odolné proti oxidaci, až postupným výzkumem došlo k vylepšení struktury a tím jejich masovému využívání. Stále se ale jedná o dražší variantu ochrany polymerního výrobku. [13]

### **5.3.6. Desaktivátory kovů**

V každém polymerním materiálu se vyskytuje větší či menší stopové množství iontů kovů. Například často se jedná o Fe, Co, Mn a Cu, která urychluje autooxidaci nejvíce a její, byť jen stopové množství je proto nejnebezpečnější. Ty se do polymerního materiálu dostávají například z výrobního zařízení nebo například při syntéze polyolefinů jako části Ziegler-Nattových katalyzátorů. Slouží jako iniciátory autooxidace, významně zvyšují rychlost rozpadu hydroperoxidů, čím zkracují čas depolymerace. Ve většině případů se užívá v kombinaci s primárními a sekundárními antioxydanty.

Desaktivátory se dělí na dvě základní skupiny, podle způsobu působení a zabránění komplexů kovů s hydroperoxydy. Dodáním elektronů z hydroperoxidu na kov vzniká komplex těchto dvou molekul. Je jasné, že pokud dojde ke snížení elektronové hustoty na kovovém iontu, je vazba pevnější a jednodušejší vzniká. To způsobuje stopové množství chloridu v polymerním materiálu. Proto první skupina desaktivátorů kovů se zaměřuje primárně na chlorid, který se snaží navázat do sloučeniny a ke kovu připojit ligand s zvyšující elektronovou hustotou na kovu a tím snížit jeho přitažlivost pro hydroperoxydy. Nejvíce se používají organokovové sloučeniny vápníku (sterany nejčastěji).

Do druhé skupiny desaktivátorů kovů patří organické sloučeniny cheláty schopné vytvářet s kovem velmi stabilní komplexy. V minulosti se nejčastěji používala kyselina citronová a EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová). V poslední době se více a více začali nahrazovat hydraziny, oxamidy a jejich deriváty. Principem jejich působení je koordinace kovu organickým ligandem/ligandy a tím zabránění jeho kontaktu s hydroperoxidem.

Problémem tohoto druhu aditiv je jejich snadná autooxidace. V současné době to většina dodavatelů řeší vytvořením desaktivátorů, které na konci arylové skupiny mají stericky stíněné

fenoly. Tyto speciální sloučeniny nejen zabrání interakci kovu s hydroperoxidem, ale díky části obsahující primární antioxidant, dokáží tuto sloučeniny rovnou rozložit. [12]

## 5.4. Výztuže

V průběhu času byla snaha nahradit tradiční materiály jako například keramiku, dřevo a kovy levnějším materiálem, který ale bude zároveň mít potřebné vlastnosti. Na základě této snahy došlo v osmdesátých letech minulého století k velkému vývoji v oblasti vyztužování polymerů různými aditivami. Velkou roli ve vývoji tohoto průmyslu mělo využívání polyamidů ve stále náročnějších podmínkách, hlavně co se mechanické pevnosti týče.

Všechny způsobují zvýšení pevnosti, tuhosti materiálu a s tím související zvýšení Youngova modulu pružnosti. Nevýhodou je zvětšená křehkost a menší nárazová odolnost. Polyamidy patří mezi hořlavé materiály a přidáním skleněných vláken jejich hořlavost dokonce ještě roste. Vzniká takzvaný „Efekt svíčky“. Což značně limituje jejich využití v elektronice a jiných tepelně náročných prostředích. Z toho důvodu ve vyztužených polyamidech ještě více vzrůstá důležitost retardérů hoření, například na bázi dusíku a fosforu. [15]

Mezi nejběžnější výztuže patří skleněná vlákna a kuličky, uhlíkatá vlákna, křemičitan vápenatý a Kevlarová a PET vlákna. Zdaleka nejvíce používané v širokém průmyslu jsou skleněná vlákna díky relativně nízké ceně, jednoduché dostupnosti a výborným vlastnostem.

U vláken je, ale velmi důležitá jejich orientace v kompozitu. Při výrobě metodou vstřikování dochází k dokonalé orientaci vláken ve směru vytlačení. Díky tomu mají velikou pevnost v přímém směru, avšak kolmo na vlákna je jejich mechanická pevnost snížena.

Například u PA12 vyztužený skleněnými vlákny bylo experimentálně zjištěno vzrůst jeho tahové pevnosti ve směru orientace výztuže o přibližně 28 % oproti nezpevněnému polyamidu. Naopak v kolmém směru došlo ke ztrátě tahové pevnosti o téměř 12 %. Youngův modul pružnosti se přidáním skelných vláken se zvýšil ještě výrazněji, a to v obou směrech. Výztuže extrémně zvyšují pórovitost povrchu materiálu. Tyto dutiny významně oslabují mechanické vlastnosti materiálu ve směru kolmém na směr orientace vláken. U výtlačného zařízení jde o směr vertikálně kolmý k výtlačné hlavici. Obecně lze říct, že změna vlastností vyztuženého materiálu oproti nevyztuženému je ve směru orientace a horizontálně kolmém přímo ovlivněna výztuží/vláknem. U vertikálně kolmého směru jde o ovlivnění nepřímé, tam hlavním změnu mechanických vlastností je způsobena vzniklou pórovitostí materiálu. [14]

Table 3. Effect of Additives on Nylon-6,6 and Nylon-12

Property	Nylon-6,6 <sup>a</sup>	Nylon-6,6 +		Nylon-12 <sup>b</sup>	Nylon-12 + plasticizer <sup>b</sup>
		30 wt% Glass fiber <sup>a</sup>	Impact modifier <sup>a</sup>		
tensile strength, MPa <sup>c</sup>					
dry	83	193	52	50–55	27
50% rh <sup>d</sup>	77	130	41		
flexural modulus, MPa <sup>c</sup>					
dry	2800	9300	1800	1500	330
50% rh <sup>d</sup>	1200	6600	900		
elongation at break, %					
dry	60	3	60	200	300
50% rh <sup>d</sup>	>300	5	210		
notched Izod impact strength, J/m <sup>e</sup>					
dry	53	110	910	60	no break
50% hr <sup>d</sup>	112	133	1070		
deflection temperature under load at 1.8 MPa <sup>c</sup> , °C	90	254	83	50	55

<sup>a</sup>Ref. 4.<sup>b</sup>Ref. 7.<sup>c</sup>To convert MPa to psi, multiply by 145.<sup>d</sup>50% rh = conditioned to 50% relative humidity at 23°C.<sup>e</sup>To convert J/m to ft-lbf/in., divide by 53.38.

### Obrázek 7: Vliv nasáknutí a výztuže na určité vlastnosti [1]

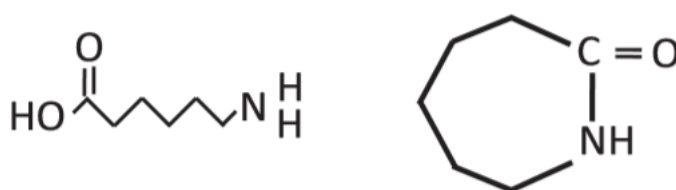
Jak už bylo několikrát uvedeno v jiných kapitolách jednou ze základních charakteristik polyamidů je jejich vysoká nasákavost. Přítomnost výztuží snižuje množství vody pohlcené v polymeru. Což se dá označit za sekundární vyztužení materiálu, protože čím více nasáknutý materiál je tím více má sníženou mechanickou pevnost. Hraničním množstvím skleněných vláken je asi kolem 30 % vůči hmotnosti polymerní matrice.

Jednou ze charakteristických vlastností polyamidů, jak už bylo několikrát uvedeno v předchozích kapitolách, je jejich vysoká nasákavost. Výztuž v kompozitu snižuje množství vody v polyamidu. Což lze brát jako sekundární zpevnění, protože voda významně snižuje pevnost. Lze tedy říci, že skleněná vlákna či jiná aditiva nejen že sami o sobě zvyšují pevnost a tuhost materiálu, ale zabráňují absorbování vody, která tyto vlastnosti naopak snižuje. Zároveň ale o to víc zvětšují křehkost a snižují ohebnost, pro kterou mají naopak molekuly vody pozitivní efekt. [16]

## 6. Základní druhy alifatických polyamidů pro rotomoulding

### 6.1. Polyamid 6 (Nylon 6)

Polyamid 6 patří mezi nejvyžívanější semikrystalické polymery s bodem tání je 223 °C. Objeven byl roku 1938 vědcem Paulem Schlankem v německém koncernu I.G. Fraben. Počátky komerčního využití datujeme do čtyřicátých let minulého století. Připravuje se hydrolytickým otevřením kaprolaktamového kruhu. Více než dvě třetiny kaprolaktamu se ve světě v současnosti vyrábí z cyklohexanu, zbytek zaujímají fenol a toluen. [17]



Obrázek 8:  $\epsilon$  – Amino kaprolaktamová kyseliny a  $\epsilon$  – kaprolaktam [21]

Tento materiál našel široké využití díky dobré chemické odolnosti, pevnosti, relativně vysoké tepelné stabilitě a dalším vlastnostem. Jako u všech ostatní polyamidů i v PA6 se vyskytují amidové a karbonylové skupiny které způsobují polární charakter molekuly. Díky tomu vznikají vodíkové můstky, na které se dokáže koordinačně připojit voda (jak už bylo uvedeno v tomto textu několikrát). [18]

Vlastnosti jednotlivých výrobků z polyamidu 6 lze nejvíce ovlivnit změnou obsahu krystalické fáze. Vlastnosti, jako například mechanické, a nasákavost lze ovlivnit zvýšením obsahu krystalické fáze. V průmyslu se vyrábí PA6 nejčastěji hydrolytickým otevřením  $\epsilon$ -kaprolaktamového kruhu. Často se polymer syntetizovaný tímto způsobem označuje dodáním písmenka h (hPA6). Využívá se hlavně protože se jednodušeji kontroluje a lépe se provádí ve velké měřítku výroby. Druhý způsob výroby je anionické otevření kruhu. Vzniklý polyamid se označuje zkratkou aPA6 a má trochu jiné vlastnosti než hPA6. Tento způsob výroby vede mimo jiné k zefektivnění procesu vstřikování. Hlavním rozdílem těchto dvou postupů je jiná teplota, při které dochází k polymeraci. U klasického hydrolytického štěpení se teplota pohybuje kolem 230 °C, což je nad teplotou tání tohoto polyamidu. U aniontového štěpení je teplota o dost nižší, asi kolem 150 °C. To je hlavní důvod vyšší krystalinity aPA6 (kolem 40 %). [19]

Krystalinitu polyamidu lze výrazně ovlivnit způsobem chlazení. A to jak rychlostí chlazení, tak i teplotou. Vznikají dvě formy uspořádání, a to metastabilní  $\gamma$ -struktura a  $\alpha$  – struktura.

Jako všechny ostatní plasty, i polyamid 6 se často v praxi využívá vyztužený. K zpevnění materiálu se používají nejčastěji skleněná vlákna a kuličky, či uhlíkatá vlákna. Dokonce se občas přidává minoritní podíl jílovitého materiálu, který přispívá k lepší tvorbě krystalické fáze. [28]

Struktura PA6 silně ovlivňuje jeho využití. Vyšší obsah krystalické fáze na jednu stranu způsobuje větší mechanickou pevnost a odolnost, ale zároveň výrazně snižuje průhlednost a vytváří větší optický zákal. V posledních letech se zvětšila poptávka po méně krystalickém Nylonu 6 jako optickém filmu a ochranném obalu na jídlo. Toho se docíluje kopolymerací kaprolaktamu s různými diaminy a dimerovými kyselinami v různém poměru, což vede k asymetrii řetězce a horší krystalinitě. [20]

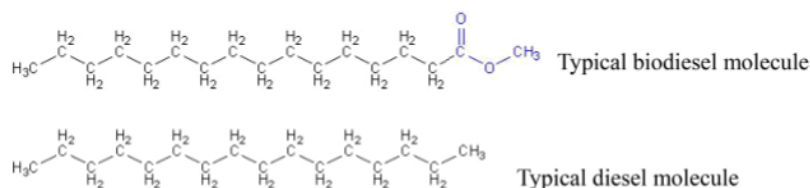
Hlavní využití polyamid 6 nalezl v automobilovém průmyslu, jako součást elektroniky, medicínský materiál, ložiska, textilie. Často se využívá jako součást solárních a palivových článků a také se z něj vyrábí nádrže na paliva, například pomocí metody rotomoulding což bude rozebráno v následující kapitole. [18]

Polyamide	Amide frequency	Melting point
		°C
PA6	14.3	225
PA11	8.3	183
PA12	7.7	180
PA22	4.3	145

Obrázek 9: Tabulka teplot tání alifatických AB polyamidů [21]

Jak bude probíráno v dalších kapitolách polyamidový výrobek zpracován metodou rotomoulding se často využívá jako nádrž na pohonné hmoty. To je možné díky malé změně fyzikálních a mechanických vlastností způsobené difúzí pohonných hmot do polymeru. Pohonné hmoty fungují často jako změkčovadla, čímž mění zásadně teplotu skelného přechodu. V porovnání s HDPE, což je jiný velmi využívaný materiál pro přepravu a uchování benzínu a nafty v autech, vykazují PA6 mnohem lepší a vhodnější vlastnosti. Je pevnější, díky čemuž může stěna nádrže být užší. Navíc vykazuje menší permeabilitu benzínu, tudíž větší stálost i při zvýšených teplotách. Dokonce proběhli studie, které potvrdili velmi dobrou odolnost

polyamidu 6 proti bio-dieselu. Jedná se o ekologičtější náhradu klasického dieselu, která je ale mnohem agresivnější vůči okolnímu materiálu. [28]



Obrázek 10: Struktura dieselu a bio dieselu [29]

## 6.2. Polyamid 11

V roce 1938 představili vědci Joseph Zeltner a Michel Genas předpoklad, že lze připravit monomer pro nový druh polyamidu z undekanové kyseliny. Vývoj tohoto materiálu však zkomplikovala druhá světová válka, a proto zkušební poloprovoz začala až na konci roku 1944. První průmyslová výroba byla zahájena ve Francouzské Marseille v polovině padesátých let minulého století. Francie dodnes spolu s USA a Čínou patří mezi hlavní výrobce tohoto materiálu. [25]

Polyamid 11 patří do skupiny lineárních alifatických polyamidů. Bod tání asi 188 °C. [17] Je příbuzný polyamidu 6, některé literatury zahrnují tyto materiály spolu s například polyamidem 12 do „kaprolaktamové skupiny“. [23]

Nylon 11 bývá často označován jako Rilsan a syntetizuje se polykondenzací aminoundecanové kyseliny, která se získává z obnovitelného ricinového oleje. Teplota se při tomto procesu pohybuje kolem 230 °C a dochází k odpaření přítomné vody. Oproti Nylonu 6 má polyamid 11 delší uhlíkatou část řetězce mezi polárními skupinami. To způsobuje odlišné vlastnosti těchto dvou materiálů. Největší rozdíl je mnohem menší nasákavost u PA-11, z důvodu menší koncentrace peptidových vazeb v polymeru. Což spolu s vysokou chemickou odolností patří mezi hlavní výhody tohoto materiálu. Největším negativem, které ovlivňuje možnosti využití, jsou nižší tepelná stabilita než u ostatních polyamidů a relativně vysoká cena oproti polyamidu 6, či polyamidu 66. [24]

Polyamid 11 i jemu velice podobný polyamid 12 mají velmi dobrou odolnost proti olejům, tukům a obecně vůči spoustě organických rozpouštědel. Jsou stabilní v kyselině octové i 33 % kyselině chlorovodíkové a nerozpouští se dokonce ani ve fenolu, pouze v něm bobtnají.

Jedinečná kombinace vlastností dovoluje použít polyamid 11 jako náhradu kovů či gum v technicky náročnějších aplikacích. Například v automobilovém průmyslu jako brzdové a palivové hadice, jako potrubí pro přepravu ropy a zemního plynu ať už na souši či na moři. Dále se využívá jako balicí materiál, v elektrotechnice či jako materiál do zdravotnictví. [25]

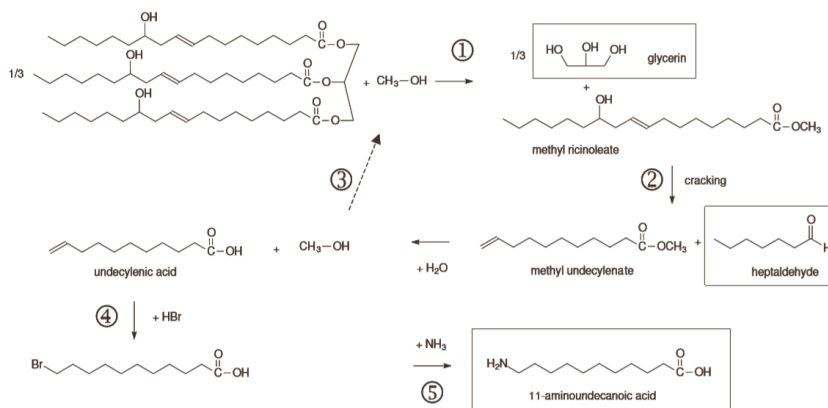


Figure 1

Aminoundecanoic acid is then sent to one of our polymerization plants where it is transformed into PA11 according to Figure 2.

*Obrázek 11: Výroba 11-aminoundecanové kyseliny z ricinového oleje [25]*

### 6.3. Polyamid 12

Polyamid 12 stejně jako 11 patří k příbuzným materiálům polyamidu 6. Jedná se o semikrystalický plast. Teplota tání tohoto polymeru je přibližně 179 °C. První komerční výroba začala roku 1966 v SRN. PA 12 se vyrábí dvěma způsoby. První možností je otevření kruhu lourolactamu při teplotě v intervalu 260-300 °C a následná polymerace. Druhý využívaný způsob průmyslové výroby je polykondenzací  $\omega$ -aminolaurikové kyseliny. (viz obrázek 10). [17]

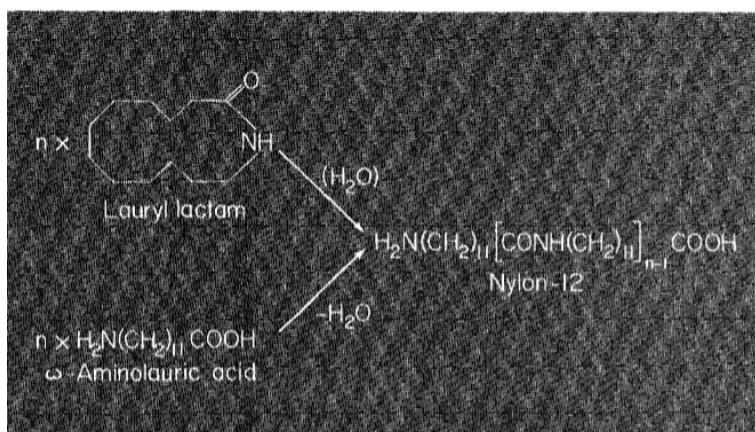
Polyamid 12 vykazuje výborné mechanické, a to jak pevnost v tahu, tak tuhost, s hodnotami podobným PA-6 a PA-6,6. Vzhledem k dlouhé uhlíkaté části monomeru výsledný polymer má menší hustotu aminových skupin. To způsobuje nejnižší nasákavost mezi komerčními polyamidy a strukturu téměř blížící se polyolefinům. V běžném průmyslu se polyamidy s více uhlíky nevyrábějí. Nižší koncentrace polárních vazeb způsobuje i menší počet vodíkových můstků mezi jednotlivými segmenty, což se projevuje nejnižším bodem tání mezi běžným polyamidy. Chemickou odolnost má velice podobnou polyamidu 11. [24]

V průmyslu je rozšířená kopolymerace polyamidu 6 a 12. V obou případech se jedná o polymeraci pomocí otevření kruhu derivátů laktamu. V poslední době kromě klasického



způsobu založeného na působení kyseliny a vody, se také rozmáhá aniontová kopolymerace. Oproti samotnému polyamidu 6 kombinace těchto dvou vykazuje nižší krystalinitu, hustotu a menší nasákavost způsobenou přítomností dlouhých uhlíkatých segmentů polyamidu 12. Zároveň, ale zvyšující se hmotnostní procento PA12 snižuje pevnost v tahu a Youngův modul pružnosti. [26]

Vyžití a aplikace polyamidu 12 se jsou stejné jako u jeho „sesterského materiálu“ polyamidu 11. Jedná se o automobilový průmysl, jakou součástky do elektrotechniky a velmi často jako trubky a hadice díky velmi dobré odolnosti vůči organickým kapalinám.



Obrázek 12: Dva způsoby syntézy polyamidu 12 [27]

## 7. Rotomoulding

### 7.1. Úvod a historie

Rotační lisování neboli rotomoulding nebo též rotocasting, je proces průmyslové výroby dutých v celku tvořených plastových výrobků. Mezi typické výrobky patří nádrže, potrubí, kánoe, části automobilů a také hračky. Provádí se za působení vysoké teploty a nízkého tlaku. V dnešní době představuje rotační tváření zajímavou alternativu k masově rozšířenějším výrobám, jako jsou vstřikování, tepelné tvarování anebo například vyfoukání. V porovnání s ostatními procesy dokáže rotomoulding vytvořit celistvý výrobek s jednou tloušťkou stěny a bez vnitřního pnutí. Nevýhodou je naopak téměř nulová variabilita zpracování polymerů a také relativně vysoká cena oproti ostatním průmyslovým zpracováním.

Stejně jako většina manufakturních způsobů zpracování plastů, i tento proces se vyvinul z jiných technologií. Již od starověku byl člověk schopen zpracovávat keramiku pomocí metody odlévání. V 17. století se do Evropy ve velkém začala dovážet koka, z níž například ve Švýcarsku vytvářeli duté sladkosti, čokoládová vajíčka. Všechny tyto způsoby výroby lze brát jako předchůdce rotačního tváření plastů, jak ho známe dnes. Roku 1855, dávno před první syntézou polymerů, byl v Británii vydán patent na stroj pro rotomoulding.

Počátek komerčního využití tohoto způsobu zpracování polymerního materiálu spadá do konce 40.let až začátku 50.let minulého století. Větší rozvoj a masivnější využívání rotomouldingu v průmyslu lze zaznamenat až v posledních čtyřech dekadách. Především díky zjednodušení získání vhodného vložkového materiálu a výzkumu a zdokonalení různých využitelných strojů. Prvním se touto metodou zpracovávali vinylové polymery. Typickým výrobkem byli balony a panenky. PVC se využívá do dnešní doby. Masivní rozmach tohoto zpracování způsobilo vytvoření práškového polyethylenu určeného přímo na tuto výrobu. V dnešní době polyethylen představuje kolem 90 % z celkového množství plastů celosvětově zpracovávaným metodou rotomoulding. Hlavní příčinou jsou vlastnosti prášku, taveniny a velmi dobrá tepelná stabilita. Samozřejmě velkým plusem je i relativně nízká cena. [30]

Velice zajímavou a v této práci rozebíranou alternativou k PE jsou plasty ze skupiny polyamidů. Mezi jejich přednosti, jak z vlastností rozebraných v prvních kapitolách vyplývá, patří lepší pevnost a tuhost. Malá permeabilita, a naopak vysoká chemická odolnost, hlavně vůči organickým rozpouštědlům, z polyamidů dělá velice dobrý materiál pro tanky, či nádrže.

Vysoká nasákavost vody a relativně vysoká cena (proti PP či PE), naopak zabraňuje jejich masovějšímu využití.

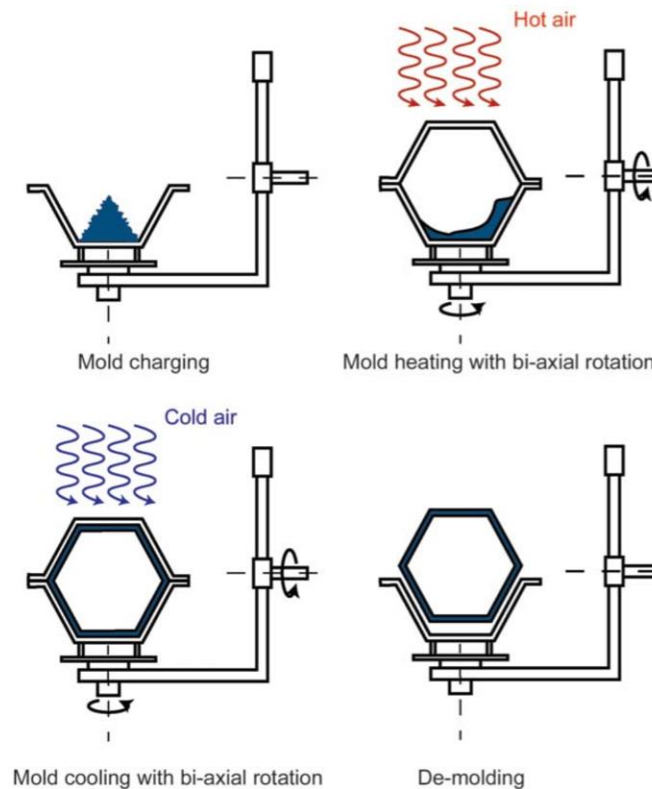


*Obrázek 13: Nádrž helikoptéry z PA11 vyrobená pomocí rotomouldingu [30]*

Kromě jednoduchosti procesu patří mezi hlavní výhody, a důvody použití, těchto pár bodů.

- a) Malá kapitálová investice v porovnání s produkční kapacitou
- b) Složité tvary lze získat bez dodatečné montáže
- c) Dvě nebo více částí lze vyrobit souběžně, což vede ke zrychlení výroby
- d) Snadná změna používané pryskyřice či barvy
- e) Snadná výroba dvoustěnných produktů
- f) Minimální plýtvání polymerem [31]

## 7.2. Jednotlivé fáze rotomoulding



Obrázek 14: Jednotlivé fáze rotomouldingu [30]

Ve fázi 1, se prázdná dutá kovová forma naplní přesným množstvím plastu v tekuté či práškové podobě. Množství náplně závisí na druhu povrchu, požadované tloušťce výsledného výrobku, a i hustotě plastu. Protože u rotomouldingu nedochází k žádné ztrátě materiálu, je třeba navážit a odměřit přesné množství polymeru. Tato fáze probíhá za vypnutého přístroje při pokojové teplotě. Naplnění nejčastěji provádí ručně operátor.

Na začátku druhé fáze, je uzavřena forma pomocí horní poloviny rotační formy a zajištěna svorky. Poté začíná forma rotovat, jak ve vertikálním, tak horizontálním směru, ve vyhřívaném prostředí. Nejčastěji se jedná o horkovzdušnou pec, ale forma s polymerem může být zahřata i například pomocí elektřiny, infračerveného světla, otevřeným ohněm či vařicího oleje.

Rotace formy je relativně pomalá, nejčastěji s rychlostí méně než 12 otáček za minutu. Což je naprostý opak oproti odstředivému lití, kdy forma rotuje ve velmi vysoké rychlosti a tavenina plastu bývá hozena proti stěně formy. I když by velmi lákavé zvýšit rychlost otáček, tím přirozeně snížit výrobní čas, není to technicky možné, protože rychlejší pohyb by rozhodil pravidelný komplexní tvar a jednotnou šířku stěny celého výrobku.

Vzhledem k tomu, že rotační pohyb formy se skládá z dvou samostatně prováděných otáčivých pohybů, dá libovolně a nezávisle na sobě měnit rychlost otáček ve vertikálním a horizontálním směru. Změnou jednotlivých rychlostí lze ovlivňovat tloušťku stěny v dané polorovině konečného produktu. Díky gravitaci se počáteční práškový polymer nachází většinou na dně formy a při rotaci dochází k postupnému kontaktu všech míst povrchu. Jeli třeba dimenzovat šířku stěn konečného výrobku, tak ty prostory, kde má být více materiálu (tlustší stěna) by měli být v kontaktu s ještě nerozmístěným polymerem častěji a na delší časový úsek.

Takzvaný rychlostní poměr, rychlost rotace hlavní (ramenné – vertikální) osy ku vedlejší (talířové – horizontální osy), je technický údaj, jehož hodnota významně ovlivňuje konečný výrobek. Pro stejnoměrně tlustou stěnu celého výrobku se běžně používá poměr rychlostí 4:1. Tento poměr se v praxi určuje buďto empiricky nebo pomocí moderních softwarových programů. V prvním případě se do formy nejprve vloží minimální množství polymeru, které je schopné pokrýt celý povrch forma. Poté se různě mění rychlostní poměr, než se najde ten, který opravdu vytvoří hubenou rovnoměrnou vrstvu tekutého polymeru na všech místech. Při těchto otáčkách by přidání materiálů mělo způsobit pouze tlustší stěnu, ale neovlivnit stejnoměrnost vrstvy. Druhý způsob je pomocí počítačového programu, výhodou je samozřejmě že se nespotřebuje žádný materiál na počáteční zkoušení a je to rychlejší způsob. Nevýhodou je finanční náročnost.

Poté co se vyhřeje forma na dostatečnou teplotu přechází pevný polymerní písek do stavu viskózní kapalina, která je neustále odebírána ze dna formy a pomocí gravitace dochází k vytvoření výrobku. Když je veškerý materiál rozmístěn, nastává Fáze 3 chlazení. Teplá forma je vyjmutá z pece a nastává chladicí cyklus. Forma rotuje stále stejnou rychlostí a dochází k ochlazení formy nejčastěji pomocí rychlé proudícímu studenému vzduchu. Popřípadě v určitých případech, kdy je třeba zrychlit závěrečné chlazení lze k větru přidat postřik studenou vodou. To lze ale provést až ve chvíli kdy je materiál, již v tuhém skupenství, jinak by došlo k ohromnému vnitřnímu pnutí a výrobek by popraskal.

Když je materiál i forma schlazeno opět na pokojovou teplotu a výrobek je v tuhém stavu, nastává fáze 4. Forma se rozpojí a zhotovený výrobek se vyjme. Protože touto zpracovatelskou metodu dostává v celku rovnou hotový výrobek nedělají se často poté žádné spojovací či dolad'ovací operace. Následně se proces může opakovat od začátku stejnými kroky znovu. Z toho, co bylo výše uvedeno můžeme říct, že materiál projde několika fázovými i skupenskými změnami, do formy je vložen v podobě tuhého polymerního prášku, následně roztaven na

viskózní kapalinu, rozlit po celém povrchu, a nakonec hlazen přes částečně pevné stadium až na opět tuhý, již však tvarovaný výrobek.

### **7.3. Tepelné změny**

Jak vyplývá z předchozí podkapitoly, hlavní fyzikální proměnou, na které je závislé zpracování metodou rotomouldingu je teplo. Přesněji tepelný ohřev a následné chlazení zpracovávaného polymeru potažmo celé formy. Vyhřátí formy způsobuje roztavení pevného polymeru, díky čemuž může pokrýt celý vnitřek forma. Zároveň je i důležité k dokonalému slinutí a odstranění nechtěných bublin, které by po ochlazení snížili pevnost materiálu. Vzhledem k tomu, že rotační tváření probíhá bez změny tlaku a rozprostření materiálu ne způsobuje nic jiného než gravitace, jsou tepelné jevy opravu hlavní a s rychlostí jediné proměnné které determinují proces.

Jak se metoda začala více využívat a zdokonalovat objevil se zde větší zájem o porozumění tepelných procesů během ohřevu a následného chlazení. S tím roku v ruce vznikla potřeba a snaha přesně definovat dobu ohřevu a celkově celého procesu bez potřeby experimentálních pokusů a chyb. Do současnosti nebylo zveřejněno velké množství teoretických modelů a studií na téma modelu tepla při zpracování metodou rotomoulding, a to i přesto, že první takováto studie proběhla již v roce 1972. Bohužel experimentální výsledky vůbec neseděli na předem vymyšlený cirkulační model ohřevu a chlazení. Z pozdějších článků, studií a patentů stojí rozhodně za zmínku práce vědců R.J. Crawford a P.J. Nugent z roku 1993. Ve které vyřešili rovnice přenosu tepla pomocí konečného diferenciálního schématu a také vyvinuli jeden z prvních funkčních programů ROTOSIM<sup>TM</sup> k předpovědění doby cyklu rotující formy pomocí řady překrývajících se modelů přenosu tepla. V tomto programu je forma uvedena zobrazena v trojrozměrném prostoru.

#### **7.3.1. Jednotlivé etapy ohřevu a chlazení**

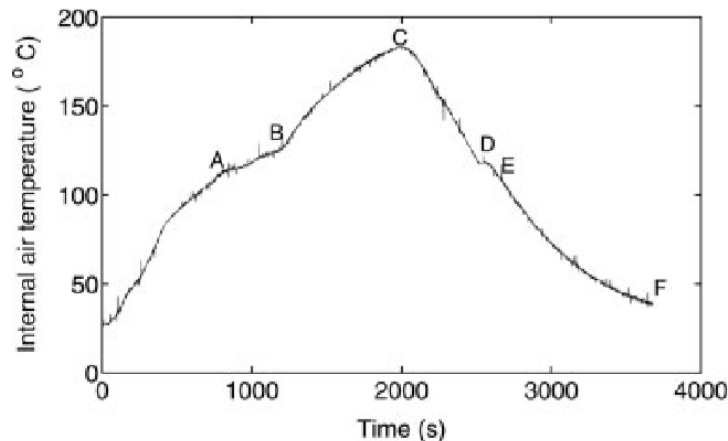
Pro zjednodušení modelování se zažilo rozdělit si celý proces do šesti fází. Avšak nejedná se o další rozpitvání celkového procesu zpracování pomocí rotomoulding pouze o detailnější rozebrání a rozdělení 2 a 3 fáze, ohřevu a chlazení. První fáze obsahuje ohřev formy a polymeru až do dosažení jeho bodu tání. Což v níže uvedeném grafu představuje rozmezí na křivce od počátku až do bodu A. Jedná se o velice důležitou část a matematicky lze popsat pomocí velice složitých rovnic, které ale většinou pro alespoň malé zjednodušení v sobě úmyslně obsahují nějakou chybu, či přesněji řečeno zanedbávají a trošku zkreslují skutečnost. Jednotlivé rovnice se snaží vypočítat teploty formy, polymerního materiálu a vzduchu vně i uvnitř formy.

V druhém intervalu A-B nejprve dosáhne forma teploty tání polymeru ( $T_m$ ), avšak k samotnému tání v tento moment ještě nedochází vlivem nedokonalého kontaktu a přenosu tepla mezi formou a práškem. Výchřev pokračuje až do bodu B, kdy dochází k vlastnímu tání polymeru a pokrytí vnitřku formy viskózní taveninou.

Následně se vzduch uvnitř formy přehřívá na určitou předem předepsanou teplotu, označovanou jako maximální vnitřní teplota (PIAT). V níže uvedeném grafu reprezentována bodem C, což je zároveň konec třetí fáze. Vzhledem k tomu, že při této metodě, jak již bylo v předešlém textu uvedeno je materiál rozmísťován pouze pomocí gravitace a na taveninu polymeru nepůsobí ani smyková ani tlaková síla, jsou doba ohřevu a maximální vnitřní teplota hlavní parametry ovlivňující kvalitu produktu.

Interval C-D představuje chlazení polymeru až na teplotu skelného přechodu použitého materiálu. Jedná se o obrácené teplotní změny oproti první fázi. V posledních dvou fázích dochází k tuhnutí polymerního výrobku, což provází smrštění jeho rozměrů. To vede ke vzniku vzduchové kapsy mezi formou a polymerem, čímž se zpomaluje rychlost chlazení díky stále horšímu a horšímu přenosu tepla z jedné komponenty na druhou. Zároveň se díky tomu lépe hotový výrobek vyndává z formy. Chlazení je třeba provádět kontinuálně a dochladiť až na teplotu místnosti, aby při vyjmutí z formy nedošlo ke skokové změně a tím způsobenému vnitřnímu pnutí, což už ostatně bylo uvedeno v předchozí kapitole za měření na celý proces zpracování polymerního materiálu pomocí metody rotomoulding. Následná demontáž formy a odebrání hotového výrobku již nepatří do procesu ohřevu a chlazení.

Z uvedeného textu a grafu vyplývá, že fáze dva (A-B) a fáze 5 (D-E) představují fázovou změnu polymeru. Na následujících řádcích budou rozebrány jednotlivé fáze podrobněji a v některých případech i s matematickým vyjádřením. [31]



Obrázek 15: Typická tepelná křivka při rotomouldingu. Body A-E označují konce jednotlivých fází. [32]

## 7.4. Optimalizace a vylepšení cyklu

Rotomoulding má oproti jiným způsobům zpracování plastů jeden velký mínus. Jejím relativně dlouhá doba jednoho cyklu výroby. Jak už bylo uvedeno v kapitole 7.2. nelze bohužel zkrátit dobu ohřevu ani zvýšit rychlost otáček, což by obojí teoreticky vedlo k významnému zkrácení potřebného času. Avšak zůstává zde několik možností, jak snížit časovou náročnost procesu. Tyto jednotlivé způsoby, i s jejich plusy a mínusy, jsou uvedeny v následujících podkapitolách.

### 7.4.1. Přímé zahřívání formy

Přímé zahřívání formy je pokročilou metodou sloužící k redukci potřebného času a zlepšení energetické účinnosti oproti klasickým metodám. Dlouhou dobu se tato metoda průmyslově téměř nevyžívala, a to hlavně z důvodu náročnosti nastavení jednotného, souměrného, ohřevu a chlazení. Dalším důvodem vyznívajícím jasně proti přímému ohřevu olejem byla relativně vysoká cena formy a problémy s únikem horkého oleje ze spojů při rotaci. Přestože v posledních letech lze zaznamenat stále rostoucí počet společností využívající metodu přímého ohřevu pomocí oleje, jedná se velice malé množství oproti závodům, které používají konvenční pece s externím ohřevem vzduchu. Existuje ještě modernější varianta ohřevu, a to využití formy modelu EDOH (přímé zahřívání oleje elektro formováním)– “chobotnice“.

Ke klasickým formám pro ohřev olejem je přiváděna horká tekutina pomocí trubek a kanálků přivařeným k povrchu formy. Hlavní nevýhodou je malá rovnoměrnost zahřívání a špatná možnost standardizace výroby. V místě „přípojky“ trubky k formě dochází k většímu zahřívání než v jiných částech, a proto v tomto místě je tloušťka stěny znatelně větší. To je velká



nevýhoda této metody. Naproti tomu forma typu EDOH obsahuje elektricky tvarovaný plášť, díky čemuž tato konstrukce může využít rozdělovače se vstupními a výstupními trubkami k přivádění a odvádění extrémně zahřáté tekutiny z otevřeného kanálku. Hlavním rozdílem oproti klasickým formám pro přímý ohřev je větší kontakt tekutiny, a to s celým vnějším povrchem dutiny, čímž se ještě více zlepšuje tepelná účinnost. Přesto je důležité nezapomenout, že metoda ohřevu využívající formu EDOH je pouze vylepšená metoda přímého ohřevu olejem. V literatuře se však zásadně odděluje pro svoje výrazně lepší vlastnosti.

Čas potřebný k dosažení teploty PIAT (podrobněji vysvětleno v předchozích podkapitolách), je u formy EDOH o 56% kratší než u klasického ohřevu horkovzdušnou pecí, a dokonce i o 55% kratší než u klasických forem využívajících přímý ohřev horkým olejem. Množství potřebné energie dokonce kleslo o 10-30 % a stejně tak lze zaznamenat znatelné snížení emisí. Avšak při srovnání rovnoměrnosti zahřívání, což má významný vliv na rovnoměrnou tloušťku plastového výrobku, je nejlepší metoda ohřevu horkým vzduchem. To a výrazně nižší náklady jsou hlavní důvody proč v praxi stále markantně převažuje tento způsob ohřevu, sice časově náročnější, ale levnější, jednodušší a dosahující souměrnějšího výrobku. [33]

#### **7.4.2. Úprava povrchu formy**

Jak je zvyše uvedeného textu patrné změna způsobu ohřívání formy sice nese určité ovoce v podobě snížení času cyklu, ale zároveň stále sebou přináší velké mínusy. Další možným způsobem, jak snížit časovou náročnost rotačního tváření je úpravou povrchu formy. Vylepšení povrchu je obvykle dosahováno pomocí výstupků na povrchu formy, které vedou ke zlepšení přenosu tepla z ohřívajícího média na formy a následně z ní na polymerní materiál. To vede k značné redukci potřebného času pro ohřev i chlazení. Srovnání hladkého a drsného povrchu jasně vyznívá v prospěch drsného. Dochází k výrazné redukci potřebného času, a to nehledě na tvaru výstupků. V odborné literatuře se nejčastěji udává snížení potřebného času jednoho cyklu o 10 až 30 procent. Nejčastěji se používají špičaté “pyramidy“, v menší míře i kulaté či obdélníkové výstupky. Samozřejmě je zde, ale několik nevýhod, které limitují větší využití tohoto způsobu. Jedná se dražší formu oproti klasické hladké, zároveň může jít o citlivější co se týče mechanického opotřebení vnitřního povrchu a v neposlední řadě je zde vizuální podoba konečného výrobku, kdy může být více či méně poznat neformnost povrchu což může ovlivnit nejen optickou ale i mechanickou kvalitu. [34]

### 7.4.3. Tlakování

V předchozích kapitolách bylo uvedeno, že běžný postup při zpracování polymerního materiálu pomocí metody rotomoulding probíhá za běžného tlaku a jedinou hybnou silou je zde pouze gravitace. Přesto existují studie, které představují možnost zkrácení času celkového cyklu, snížení teploty PIAT, a dokonce i zmírnění možné deformace výrobku pomocí tlakování. Tlak se do formy přivádí během chladicího procesu. Běžně totiž dochází k smrštění rozměrů produktu vlivem fázové změny, což vede k neúplnému doteku stěny polymeru a formy. Díky tlakování lze zabezpečit stálý kontakt těchto dvou komponent a tím zajistit stejný tepelný transport a zkrátit čas potřebný k ochlazení. Profesor Crawford se svým kolektivem zaznamenali zvýšení rychlosti chlazení o 11 až 18 °C/m při využití stlačeného vzduchu za pokojové teploty. [34]

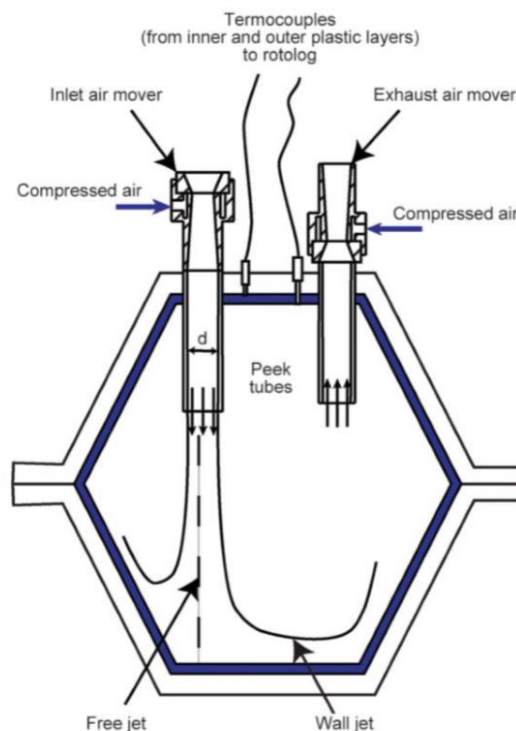
Druhou možností je využití vakua. Jeho aplikace během procesu má podobný účinek na morfologii i mechanické vlastnosti výrobku jako přetlak. Nespornou výhodou využití “záporného“ místo kladného tlaku je snížení nebezpečí prasknutí stěny výrobku a snížení oxidace (bude probrána v pozdější kapitole). Při využití vakua se nejprve evakuuje forma a po roztavení polymerního materiálu se nechá odvětráním dosáhnout tlaku okolní místnosti. V literatuře se uvádí, že je třeba po dokonalém roztavení a rozprostření taveniny polymeru po celé formě zahřívát ještě přibližně 450 s, aby došlo k dokonalému odstranění bublinek vzduchu v tavenině (podrobněji bude probráno v následující kapitole 7.5.). V případě vakua lze tento potřebný časový úsek zcela vynechat, avšak následkem toho konečný produkt má výrazně nerovný, zvlněný, povrch. Což u některých výrobců vadit nemusí, u jiných se naopak může jednat o výraznou vadu. Při prodloužení doby výhřevu o přibližně 150 s za využití vakua problém s nerovným povrchem mizí. Proto v praxi je snížení potřebného nastaveného vyhřívacího času asi 67 %. [35]

### 7.4.4. Vnitřní chlazení

Cílem vnitřního chlazení je snížit časový interval mezi teplotou PIAT a konečnou teplotou místnosti. K využití ochlazení vnitřní teploty formy se v literatuře objevují zmínky o čtyřech medii. Zatím co první dvě, stlačený vzduch a voda, představují nejlepší a nejpoužívanější možnosti, využití kapalného dusíku a oxidu uhličitého je v praxi téměř nevyužitelné. Hlavním mínusem druhých dvou chladících kapalin je hlavně zvětšení deformace výrobku kvůli prudkému poklesu tlaku. Atomizované spreje vody poskytují nejúčinnější prostředek pro vnitřní chlazení formy při rotačním tváření. Oproti vzduchu má odpařená voda koeficient

přenosu tepla přibližně 1000krát větší. To v praxi znamená snížení času potřebného k ochlazení o 30 % oproti chlazení pomocí vzduchu.

Takový základní způsob zavedení chlazení do formy představil ve svých výzkumech vědec Raji Khouri . K vstupním a výfukovým otvorům na povrchu formy připojil dva vzduchové pohody. Vstupem přiváděl vzduch a zajišťoval dostatečný pohyb chladicího media, kdežto díky výstupnímu otvoru mohl být regulován tlak. Při použití rychlosti 2,4 až 3,6 m/s a tlaku kolem 0,1 MPa bylo dosaženo zkrácení potřebného času chlazení o 19 %. Při zvýšené rychlosti dokonce maximální zkrácení dosáhlo hodnoty 25 %. (Obrázek )



Obrázek 16: Forma s vnitřním chlazením podle Khouriho [34]

V předchozích podkapitolách byli zmíněny čtyři nejčastější způsoby, jak lze klasickou tvářecí metodu ovlivnit a vylepšit. Ve všech případech je kýženým výsledkem snížení času potřebného na jeden cyklus, což vede v praxi k zvětšení výrobní kapacity čili většímu výkonu. Každá z těchto metod má svoje plusové i minusové stránky, přičemž asi největším negativem je nutná počáteční investice. Samozřejmě jde všechny tyto metody a spojit a tím dosáhnout nejlepšího možného výsledku. Kombinací přímého vyhřívání, výhodnější úpravy vnitřního povrchu formy, tlakování a vnitřního chlazení lze dosáhnout zkrácení potřebné doby cyklu až 57 %. Při využití formy s výstupky dokonce téměř 70 %.

## 7.5. Tvorba a následné odstranění vzduchových bublin v tavenině polymeru

Jedním z nejdůležitějších vlastností polymerního výrobku, a nejen toho, je jeho vizuální stránka. Dosáhnout kvalitního povrchu je pravděpodobně nejnáročnější výzvou v průběhu rotomouldingu. To je dáno nízkou tepelnou stabilitou plastů, což je dělá náchylnými k degradaci a deformaci během procesu. U této zpracovatelské metody, jak bylo uvedeno a rozebráno výše je pouze několik proměnných kterými lze výrazněji řídit kvalitu konečného produktu. Kvalita povrchu je nejvíce závislá na vnitřní teplotě formy. Velice důležité je najít a dosáhnout správné teploty PIAT. V případě příliš nízké teploty, dochází k nedokonalé kohezi, v materiálu zůstávají bublinky, a dokonce se může vytvořit částečně pórovitý povrch. Na druhou stranu, pokud je teplota příliš vysoká dochází k výrazné degradaci polymerního řetězce. Větší potřeba regulace a v praxi více hlídána je teplota během chladičského procesu, která má za následek deformaci povrchu.

Pórovitost povrchu a vnitřní bubliny nepředstavují pouze estetickou vadu, ale výrazně zhoršují mechanické vlastnosti výrobku. Zvětšují křehkost a působí jako místa zlomu. Vědci se již několik desítek let snaží popsat mechanismus vzniku bublin a tím přijít na to, jak nejlépe mu zabránit. Původní popis tohoto procesu vycházel ze zkušeností ze slinování kovů. Stejně jako u kovů, i části polymeru, které jsou vystaveny dostatečně vysoké teplotě se spojí na svých kontaktních místech. Dochází k postupnému spojování, slnutí, dříve více méně samostatných částic, což se mimo jiné projeví snížením celkového povrchu. Stále však ve volných prostorech může proudit horký vzduch. Změna nastane ve chvíli, kdy dojde ke kompletnímu roztavení a spojení polymeru, vzniká třírozměrná neprostupná síť obsahující vzduchové kapsy, ve kterých zůstává uvězněný horký vzduch. Tento proces vede ke vzniku bublin.

Matematicky se tento proces snažil popsat nejprve v roce 1945 vědec J. Frenkel na kterého navázal o čtyři roky později, což znamená v roce 1949, J.D. Eshelby. Ten vycházel z Frenkelovi matematické rovnice, kterou však upravil tak aby zohledňovala počáteční poloměr. Tento model však fungoval pouze v ranných fázích slinování, kdy poloměr interagujících částic zůstával téměř konstantní.

$$\frac{x^2}{r} = \frac{3}{2} \left( \frac{\gamma}{\mu} \right)^t \text{ - matematický model podle J.Frenkela}$$

$$\frac{x}{r} = \left( \frac{t\gamma}{\mu r_0} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ - upravený matematický model J.D. Eshelbyho}$$

$x$  – poloměr spojovacího krčku;  $r$  – poloměr koule;  $\gamma$  – povrchové napětí;  $\mu$  – viskozita;  $r_0$  – počáteční poloměr částic a  $t$  – čas

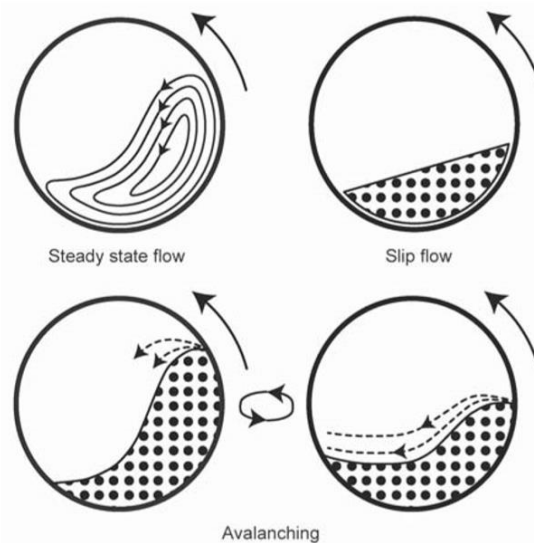
Od té doby mnoho odborných autorů využívá ve své literatuře a pokusech variace Frenkel-Eshelbyho modelu sloužící k popisu slinování nejen kovových a polymerních materiálů, ale také například skleněných. Bohužel tento model zcela správný, protože zohledňuje pouze viskozitu a povrchové napětí. Nelze s ním popsat proces tavení u některých polymerů. Několik na sobě nezávislých výzkumů odhalilo časovou nesrovnalost mezi teoretickými modely a provedenými pokusy. Stále více odborníků se shodovalo, že tento rozdíl teoretické a praktické doby dokonalého tavení je způsobem viskoelastickými vlivy, které původní modely nebyli schopné zohlednit. Skupina vědců vedená doktorem Bellehumeurem provedla velké množství reometrických testů různých materiálů a zjistila, že významně liší jejich relaxace napětí. Na základě těchto experimentálních dat zvěřejnili viskoelastický model slinování odvozený z již známého obecnějšího Maxwellova modelu. Předem vypočítaná data pomocí tohoto modelu, se shodovali s později experimentálně získanými. Dokonce tento model správně předpovídal nepřímou závislost mezi elasticitou a rychlostí slinování. [34]

## 7.6. Tok prášku

V případě rotačního tváření mluvíme o několika modelech, které více či lépe popisují chování taveniny na vnitřní stěně formy. Jedním z těchto druhů je takzvaný kluzký tok (slip flow). Ten nastává vlivem gravitace a třecí síly často při rychlosti mezi 4-20 otáčkami za minutu. Roztavený polymer se vyzvedne do určitého úhlu, při kterém už třecí síla mezi povrchem formy a taveninou nestačí udržet hmotu taveniny. Ta poté sklouzne opět dolů do práškového lože. To je zapříčiněno, jednak fyzikálními vlivy gravitace a jednak přítomností malých třecích sil mezi leštěným povrchem a povrchem částic. Z těchto vět je jasné, že zlepšení třecích sil mezi povrchem formy a částicemi polymerního materiálu vede k možnosti dosáhnutí většího úhlu „smočení“. V některé literatuře se dokonce uvádí jako jeden ze způsobů zlepšení těchto vlastností využití velmi jemného písku ještě před samotným zpuštěním provozu. [36]

Další stavy se označují jako proud v ustáleném stavu a lavina. Tyto dva způsoby chování taveniny jsou běžnější a v rotačním tváření nastávají častěji než předcházející chování.

Základní rozdíl je v tom, že při proudu v ustáleném stavu dochází k unešení rotující formou pouze částic, které jsou v přímém kontaktu, při překročení určitého úhlu dochází k odtržení od povrchu a pádem k navrácení zpět do práškového lože. Velmi dobře je to vidět na obrázku 16, kde je i lavinový způsob chování, a i kluzký tok. Při lavinovém chování není unášena pouze část materiálu v kontaktu s formou ale celý polymerní materiál. Opět po překonání určitého úhlu dochází k zborcení celého materiálu. Tento pohyb připomíná pohyb laviny, či mořskou vlnu. U obou dvou pohybech dochází k dobrému přenosu tepla, promíchání a toku prášku.



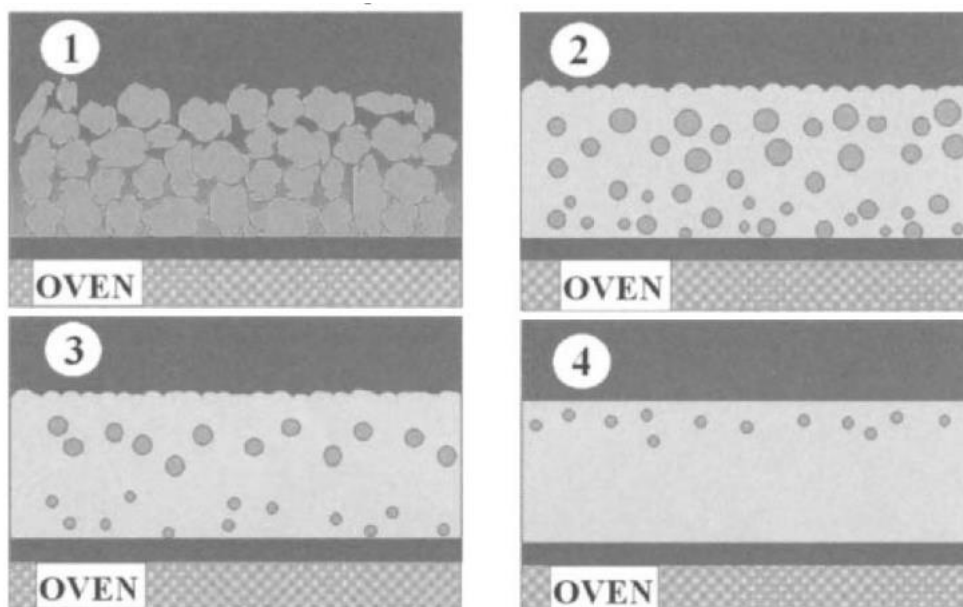
Obrázek 17: Způsoby toku taveniny při rotačním tváření [34]

V metodě rotačního tváření je nejlepší využívat prášky se stejnou a pravidelnou velikostí zrn. Nepravidelné tvary poskytují sice větší povrchovou plochu, která by teoreticky měla znamenat větší tepelnou vodivost, ale zároveň negativně ovlivňují objemovou hustotu, což vede k větší porozovitě což ve výsledku vede k mnohem menší tepelné vodivosti. Nejlepší tvar prášku je vajíčkový. Při využití velkých částic, je potřeba mnohem delšího času k proniknutí tepla do středu zrn, což vede k zpomalení celého procesu slinutí. Zároveň větší částice, než jsou třeba způsobují větší výskyt prázdných míst. Několik výzkumů ukázalo, zlepšené vlastnosti materiálu a snížení porozvity při přidání několika procent menších částic do majoritního množství větších.

## 7.7. Mechanismus odstraňování bublin

Jak už bylo několikrát zmíněno jeden cyklus rotačního tváření sestává z ohřevu a ochlazení polymerního materiálu uvnitř formy. Přestože teplota peci se může pohybovat od 250 °C až do 500 °C teplota taveniny většinou nevystoupá nad 200°C. Samozřejmě záleží významně na

chemické struktury a s tím spojenou tepelnou odolností zpracovávaného polymeru. Kromě roztavení což je primárním cílem zvýšení teploty, dochází díky jejímu působení k odstranění bublin, které v tavenině vždy vznikají. Některé literatury uvádějí, že až 40 % z celkového času jednoho rotačního cyklu zabírá pouze odstranění bublinek plynu uvězněného v polymerní tavenině. Bubliny lze odstranit před tuhnutím, z tekuté formy, poté již jejich odstranění není možné a zásadně ovlivňuje fyzikální a mechanické vlastnosti výrobku. Významně snižují elasticitu, rázovou a tahovou pevnost. Nejpoužívanějším způsobem odstranění bublinek vzduchu je takzvané vytvrzování. Kdy se celá forma s už zcela roztaveným a rozprostřeným materiálem, nechá při určité zvýšené teplotě. Menší bublinky se odstraní téměř okamžitě avšak větší agregáty plynu trvá odstranit někdy i velmi dlouho. To může způsobit hodně dlouhé a významné prodloužení nejenom celého cyklu ale hlavně intervalu při němž je polymer vystaven relativně vysoké teplotě. To je jeden z důvodů proč nelze zpracovat pomocí rotačního tváření libovolný polymerní materiál, neboť může docházet k oxidaci. Je proto velmi důležité správný čas, aby došlo k odstranění co největšího počtu vzduchových bublinek v tavenině, ale zároveň nedošlo k významné degradaci – oxidaci polymeru. V literatuře se nejčastěji zmiňuje, že v tavenině nedochází k nějaké migraci bublin, nebože pohyb bublin je tak malý a nepatrný, že lze považovat bubliny vzduchu za stacionární. To je způsobeno velkou viskozitou taveniny a hlavní proměnná ovlivňující odstranění bublinek je jejich difúze do okolí. [37]



Obrázek 18: Odstraňování bublin [30]

Například studie vědců M. Kontopoulou and J. Vlachopoulos z roku 1999 mluví o tom, že na životnost bublin uvnitř taveniny je viskozita úplně zanedbatelná a záleží hlavně na difúzi plynu,

který tvoří bubliny, do taveniny. Rozpouštění bublin závisí, kromě na difúzním koeficientu, také na počáteční velikosti bublin, povrchovém napětí systému bublina-tavenina, a i na koncentraci vzduchu v tavenině. Viskozita, kterou mají polymery typicky zpracovávané rotačním tvářením, neovlivňuje proces rozpouštění bublinek. Rozpouštění „vzduchových kapes“ můžeme rozdělit na dvě fáze. V první, velice pomalé, je difúze významně ovlivňovaná okolními bublinami. Tato fáze je obvykle neporovnatelně delší než fáze druhá, kdy klesne počet bublinek tak významně, že nedochází k jejich interakci a rozpouštění probíhá mnohem rychleji. Z toho vyplývá, že počet bublinek na počátku jedna z nejdůležitějších a nejvíce ovlivňujících proměnných celého procesu rozpouštění vzduchových bublinek. [36]

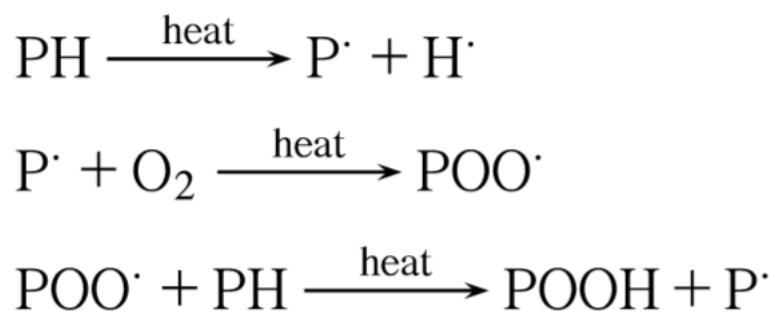
Jednou z možností, jak urychlit proces odstranění bublinek je využití zvýšeného tlaku. Díky využití přetlaku v kovové formě, je možné zkrátit interval, kdy je tavenina vystavená vysoké teplotě. To způsobuje smrštění doby celého rotačního cyklu, odstraněním nebo významným omezením „vytvzovacího času“. Čímž mohou být použity jako surovina pro rotační tvářením i plasty jinak nevhodné, z důvodu jejich časté a jednoduché degradaci při vyšších teplotách. [37]

## **7.8. Degradace polymerního řetězce během rotomouldingu**

Degradace polymeru je jedním z největších možných problémů při všech zpracovatelských metodách rotační tvářením nevyjímaje. Vede ke zhoršení jak viditelných (ztráta lesku, barvy a další), tak také k mnohem závažnějším na první pohled ne vždy zcela viditelným změnám mechanických vlastností (pevnost, tah, ohyb). Neoptimálnější vlastnosti vzhledem ke zpracování nastávají při určité teplotě PIAT, která byla vysvětlena a zmíněna v několika předcházejících odstavcích. Naneštěstí je tato teplota (viskozita taveniny má výhodnou hodnotu pro zpracování) velmi blízká teplotě při které dochází u většiny plastů k degradaci, nejčastěji oxidací.

Obecně a nejčastěji degradace vzniká při zvyšující se teplotě. Polymerní řetězec přijme energii z tepla a dojde k odtržení radikálu vodíku. Vzniklý polymerní radikál reaguje se vzdušným kyslíkem za vzniku peroxoradikálu, který může odštěpit další vodík z jiného řetězce a vytvořit nestabilní hydroperoxid. Rovnice popisující tuto reakci jsou znázorněny na obrázku 18. Tento proces je typický pro běžnou oxidaci polymeru a nedochází k ní pouze při rotačním tvářením.





Obrázek 19: Degradace – oxidace polymerního řetězce [34]

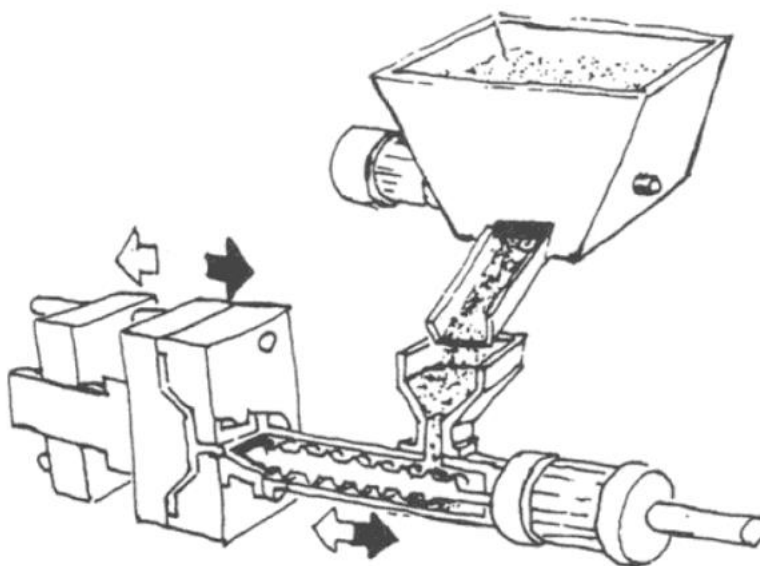
Vznikající polymerní hydroperoxy jsou velmi nestabilní a rozpadají se na polymerkyslíkatý radikál, který opět napadá další řetězce. Bez přítomnosti antioxidantů tento proces běží samovolně až do chvíle, kdy nejsou přítomna žádné radikální molekuly. Při zpracování pomocí rotomouldingu, stejně jako u ostatních použití materiálů polymerní podstaty, je důležité využívat aditiva. Podrobněji byli rozebrány druhy a jejich efekt na výsledný komplex v kapitole 5.7. a při této zpracovatelské metodě nedochází k jiným procesům. [36]

Jak bylo zmíněno na začátku této kapitoly velice důležitou hodnotou je takzvaná teplota PIAT. Pokud je moc nízká, není dosaženo dobré viskozity a proces rozptavení polymerní taveniny po vnitřní straně formy neprobíhá ideálně (nebo alespoň ne tak dobře jak by mohl). Zároveň, jak bylo zmíněno v předcházející kapitole časový interval, kdy je udržována tato teplota je jedním z určujících parametrů odstranění vzduchových bublinek uvnitř taveniny. Avšak pokud se dosáhne příliš vysoké teploty, nebo se drží příliš dlouho nebezpečně vysoká teplota dochází k oxidaci. Což ve výsledky vede k degradaci polymerního řetězce. U polyamidů tímto způsobem vznikají nejen produkty popsané obrázkem 18, ale i různé další vedlejší více či méně stabilní sloučeniny. Může docházet buď ke zkracování anebo naopak k protahování řetězce. Při rotačním tváření probíhá oxidace polyamidu jinak na vnější a vnitřní straně výrobku. Polymer na vnitřní straně (zde je koncentrace kyslíku relativně vysoká) degraduje za vzniku mimo jiné oxidu uhličitého, karboxylových kyselin a UV aktivních látek. Naopak při degradaci vnitřní strany, či přímo uvnitř polymerní taveniny, dochází ke spojování řetězců, což zvyšuje molekulovou hmotnost. Avšak v celém objemu dochází k zrychlení a zvětšení degradace s rostoucí teplotou. [38]

## 8. Vstřikování

Poslední kapitola teoretické části, se již nebude věnovat rotačnímu tváření, ale jinému způsobu zpracování plastů a to vstřikování. V praktické části bude na pár zkušebních metodách naznačen rozdíl materiálu vyrobeného těmito dvěma rozdílnými metodami. Proto v těchto odstavcích bude alespoň základně nastíněna a popsána tato druhá, klasičtější zpracovatelská metoda.

Vstřikování představuje druhou nejrozšířenější zpracovatelskou metodu plastů po extruzi na světě. Přibližně 32 % všech umělých výrobků vzniká touto metodou. Provádí se na vstřikovací stroji, který sestává ze tří základních komponent. Vstřikovací jednotka, forma a uchycovací prostor pro formu. V běžné praxi se jedná o diskontinuální výrobu a jeden výrobní cyklus sestává z pěti fází. Do plastikátoru je přiveden polymer a dochází k jeho ohřátí a tavení. Poté je pod tlakem pomocí vstřikovací hlavičky vstříknuta tavenina do duté formy, kde okamžitě dochází k tunutí. Tlak na vstřiku může být od 14 až do 250 MPa. Třetí fáze se nazývá doplnění a poté co je již do formy vpraveno dostatečné množství taveniny udržuje se forma s polymerní taveninou pod dostatečným tlakem, aby nedocházelo k výtoku taveniny zpět do vstřikovací hlavičky. Předposlední fází výroby je ochlazení výrobku, aby dostatečně ztuhl a mohl být vyjmut, což je poslední fáze. Dochází k otevření formy, vypadnutí hotového a zchlazeného výrobku, opětovnému zavření a tím je se celý cyklus může znovu opakovat. Určitou nevýhodou je, že lze složitě vytvořit čistě kontinuální výrobu. Také proti extruzi je se více manipuluje s tokem taveniny. Avšak hlavní výhodou, proč došlo k masové oblibě této metody je variabilita výrobků, kdy lze vyrobit od malých tenkostěnných až po relativně rozměrné výrobky.



Obrázek 20: Nákres klasického vstřikovacího stroje [39]

Zjednodušeně lze říci, že délka cyklu a kvalita výrobku je ovlivňována třemi základními operacemi, které při vstřikování nastávají. Jedná se o ohřev, vstřikování a zchlazení spojené s následným vyjmutím. Zpracovávají se jak termoplasty, tak také termosety, avšak v malých detailech se výrobní postupy těchto rozdílných polymerních skupin liší. V prvním případě, při zpracování termoplastů, je teplota formy udržována relativně na nízké hodnotě, což vede k okamžitému tuhnutí taveniny při kontaktu s formou. Poté co celý polymerní materiál ztuhne a do požadovaného tvaru, daného formou, dojde k otevření a vyjmutí hotového výrobku. Kdežto u termosetů proces tuhnutí probíhá trochu rozdílným způsobem. Forma je opět chladnější než teplota taveniny a zároveň je udržována pod teplotou potřebnou k spojení řetězců, a tedy k chemickému vytvrzení. Až poté co je celá forma naplněna (nebo přesněji až je dopraveno požadované množství taveniny do formy a je správně rozmístěno) dochází k zvýšení teploty celého komplexu a spojením reaktivních skupin řetězců k vytvrzení. Až poté dojde k opětovnému ochlazení již hotového výrobku na určitou teplotu a jeho následnému vyjmutí z formy.

Velmi často se vyztužené polymery, u kterých je v poslední době velmi znatelný rozmach a nárůst objemu jejich výroby, zpracovávají právě pomocí metody vstřikování. Nejčastější výtzuží je namleté sklo, či krátká skleněná vlákna. [39]

# PRAKTICKÁ ČÁST

## 1. Úvod

Z výše uvedené teoretické části jasně vyplývá, že rotomoulding je velmi speciální metoda přinášející několik významných plusů, tak i velkých minusů. Výsledný polymerní výrobek se poté vyznačuje trošku jinými vlastnostmi než výrobek zpracovaný častěji využívanou metodou vstřikování.

Níže budou uvedeny jak data, tak postupy jednotlivých měření. Proměřoval jsem tři výrobky od firmy CZ PLAST z tří polyamidů. Přesněji se jednalo o nádrže na palivo do menších strojů, například sekaček z polyamidu 6, 11 a 12. Zjišťoval jsem povrchovou tvrdost pomocí univerzální tvrdoměr Nemesis 9000, rázovou houževnatost pomocí Sharpyho kladiva a pak tepelné vlastnosti jako jsou teplota skelného přechodu měřená pomocí metody DMA a teplotu tání pomocí TMA. Kromě těchto tří vzorků jsem také proměřil externě vyrobená tělíska ze stejného polyamidu 6, který byl využit při rotačním tváření. Na následujících třech stránkách jsou uvedeny technické listy práškových polyamidů využitých ve firmě CZ Plast ke zpracování (a také využitých ke zpracování vstřikováním).



### Description

Revolve PA RDN is a rotational moulding polyamide 6 (PA6) designed to meet demanding requirements such as chemical resistance and low permeation to hydrocarbons (e.g. petrol). The grade exhibits very high stiffness, good flow characteristics and high temperature resistance. The grade does not require any inert atmosphere during moulding and it is UV8 stabilised.



### Features and Benefits

- |   |   |  |
|---|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• High stiffness and hardness</li> <li>• Good mouldability</li> <li>• Low permeability to hydrocarbons</li> <li>• Suitable for constant use up to 150°C</li> <li>• UV 8</li> </ul> | <p>Available as,</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pre-dried natural powder</li> </ul> | <p>Typical applications:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fuel tanks</li> <li>• Chemical tanks</li> <li>• Hydraulic tanks</li> </ul> |
|---|---|--|



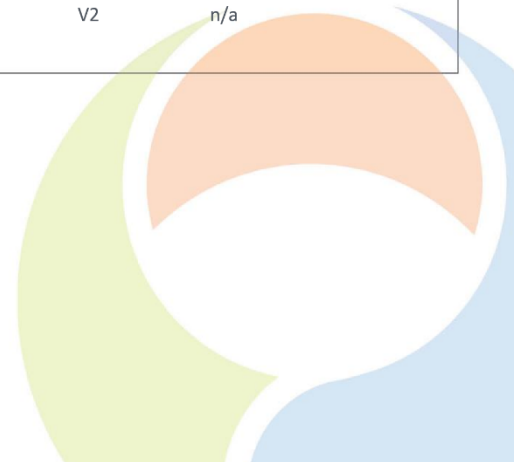
### Physical Properties

PHYSICAL PROPERTIES	TEST METHOD	VALUE	UNIT
Density	ISO 1183	1.110	g/cm <sup>3</sup>
Elongation at Break (50 mm/min)	ISO 527	25	%
Flexural Modulus (1.3 mm/min)	ISO 178	2600	MPa
Tensile Strength @ Yield (50mm/min)	ISO 527	70	MPa
HDT at 0.45 MPa	ISO 75-2	160	°C
HDT at 1.8 MPa	ISO 75-3	65	°C
Vicat (50 N - 50°C/h)	ISO 306	190	°C
Melting Temperature (DSC)	ISO 11357-1	223	°C
ARM Impact (23°C, 3 mm thickness)	ARM-I Standard	50	J
Charpy notched (23 °C)	ISO 179	5.5	kJ/m <sup>2</sup>
Flammability (3.2 mm)	UL 94	V2	n/a

\*Test specimens prepared by rotational moulding

This information is to the best of our knowledge accurate. However, the circumstances and conditions in which it may be used are beyond our control and we do not accept liability for any loss or damage that may occur nor do we offer any warranty of immunity against patent infringement. The values indicated in the tables only describe typical properties. They do not constitute specification limits.

Consistently delivering value  
matrixpolymers.com



<b>REVOLVE®</b>			
<b>Rilsan PA11</b>			
<b>Rotational Moulding</b>		<b>M.F.I. Density</b>	<b>N/A 1.05</b>

**Description**

Revolve Rilsan PA11 is a rotational moulding polyamide 11 (Nylon) designed to meet demanding requirements such as chemical resistance and low permeation to hydrocarbons (e.g. petrol). The grade exhibits high stiffness, good impact strength, low moisture absorption high temperature resistance and good mouldability.

<p><b>Features &amp; Benefits</b>          CARB approved material          High stiffness and hardness          Good mouldability          Excellent impact strength          Low permeability to hydrocarbons</p>	<p><b>Available as</b>          Pre-dried natural and black powder</p>
--	--

Physical Properties**	Test Method	Value	Units
MFI	ISO 1133	N/A	g/10min
Density	ISO 1183	1.05	g/cm <sup>3</sup>
Tensile Strength @ Yield (50 mm/min)	ISO 527	48	MPa
Flexural Modulus (1.3 mm/min)	ISO 178	1300	MPa
HDT at 0.45 MPa	ISO 75-2	80	°C
ESCR at 100% Igepal	ASTM D1693	N/A*	hr
ESCR at 10% Igepal	ASTM D1693	N/A*	hr
ARM Impact (23 °C, 3 mm thickness)	ARM-I Standard	65	J

**Notes**

\* Test has no effect on PA11

This information is to the best of our knowledge accurate. However, the circumstances and conditions in which it may be used are beyond our control and we do not accept liability for any loss or damage that may occur nor do we offer and warranty of immunity against patent infringement. The values indicated in the tables only describe typical properties. They do not constitute specification limits.

Consistently **delivering value**

22-40 Tenter Road, Moulton Park Industrial Estate, Northampton, NN3 6AX, United Kingdom.  
**Telephone: +44(0)1604 641640** Fax: +44(0)1604 641669 Email: [info@matrixpolymers.com](mailto:info@matrixpolymers.com) Website: [www.matrixpolymers.com](http://www.matrixpolymers.com)  
Company registration no. 2626784. Registered Office as above



<b>REVOLVE® PA12</b>			
<b>ARVO 950 TLD</b>			
<b>Rotational Moulding</b>		<b>M.F.I.</b>	<b>N/A</b>
		<b>Density</b>	<b>1.01</b>

### Description

Revolve ARVO 950 TLD is a rotational moulding polyamide 12 (Nylon) designed to meet demanding requirements such as chemical resistance and low permeation to hydrocarbons (e.g. petrol). The grade exhibits high stiffness, good impact strength, low moisture absorption high temperature resistance and good mouldability.

### Features & Benefits

High stiffness and hardness  
Good mouldability  
Excellent impact strength  
Low permeability to hydrocarbons  
Suitable for constant use up to 120°C

### Available as

Pre-dried natural powder

Physical Properties**	Test Method	Value	Units
MFI	ISO 1133	N/A	g/10min
Density	ISO 1183	1.01	g/cm <sup>3</sup>
Tensile Strength @ Yield (50 mm/min)	ISO 527	31	MPa
Flexural Modulus (1.3 mm/min)	ISO 178	1250	MPa
HDT at 0.45 MPa	ISO 75-2	80	°C
ESCR at 100% Igepal	ASTM D1693	N/A*	hr
ESCR at 10% Igepal	ASTM D1693	N/A*	hr
ARM Impact (23 °C, 3 mm thickness)	ARM-I Standard	85	J

### Notes

\* Test has no effect on PA12

This information is to the best of our knowledge accurate. However, the circumstances and conditions in which it may be used are beyond our control and we do not accept liability for any loss or damage that may occur nor do we offer a warranty of immunity against patent infringement. The values indicated in the tables only describe typical properties. They do not constitute specification limits.

Consistently **delivering value**

22-40 Tenter Road, Moulton Park Industrial Estate, Northampton, NN3 6AX, United Kingdom.  
Telephone: +44(0)1604 641640 Fax: +44(0)1604 641669 Email: info@matrixpolymers.com Website: www.matrixpolymers.com  
Company registration No. 2635784, Registered Office as above



## 2. Dynamická mechanická analýza – DMA

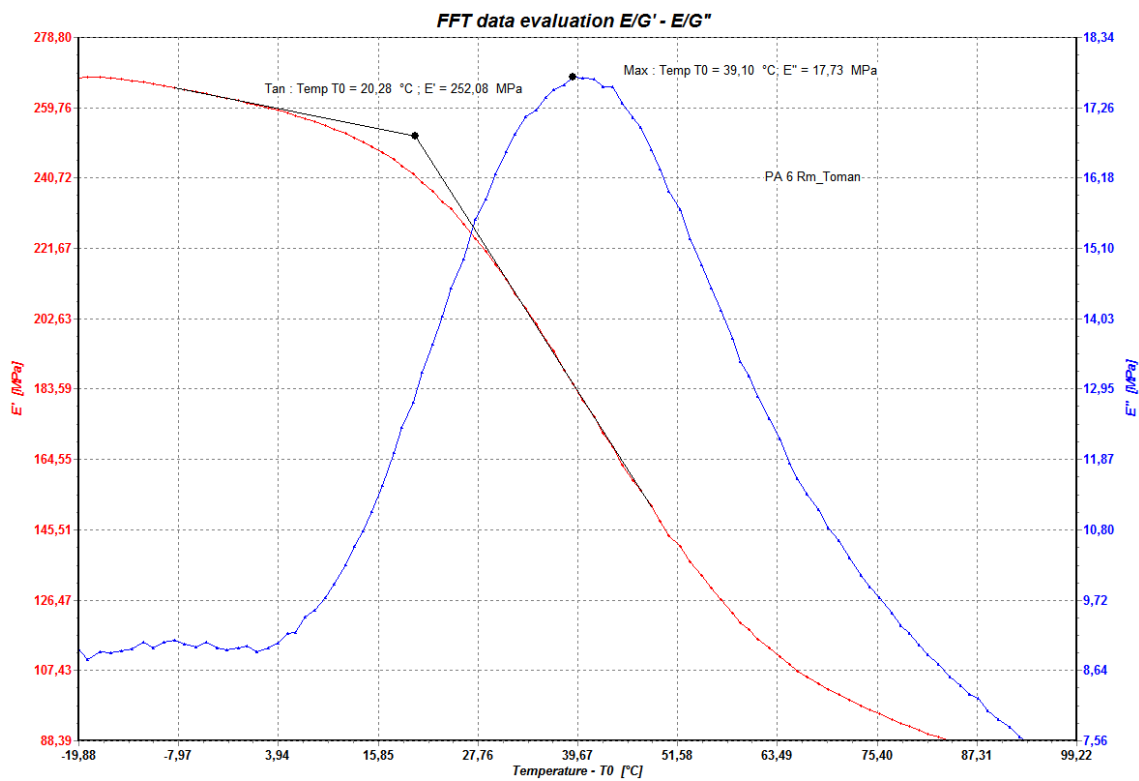
Na přístroji DMA DX04T jsem proměřil čtyři vzorečky z polyamidů. Jednotlivý vzoreček o rozměrech přibližně 1,5x9x15 mm byl uchycen uvnitř přístroje a za určitých změn teploty mechanicky namáhán. Ze získaného grafu lze získat teploty  $T_1$  a  $T_2$ , což jsou teploty, mezi nimiž leží velmi důležitá materiálová hodnota teplota skelného přechodu. Všechny vzorečky byly proměřeny stejným průběhem. Nejprve byli ochlazeni na teplotu  $-20\text{ °C}$ , pomocí připojeného kapalného dusíku ( $-196\text{ °C}$ ), a po 10 minutách pozdržení na této teplotě byli ohřívány až na  $100\text{ °C}$ . Rychlost ohřevu byla pořád  $3\text{ °C/min}$ . Výsledné hodnoty měřených vzorečků jsou uvedeny v tabulce.

Tabulka 1: Hodnoty  $T_1$  a  $T_2$  měřených polyamidů metodou DMA

		$T_1$	$T_2$	$T_g$ - tabulkové
	vzoreček	[°C]	[°C]	[°C]
Rotomoulding	PA6	20,28	39,1	50-60
	PA11	21,07	24	35-45
	PA12	36,21	44,6	35-46
Vstřikování	PA6	18,51	32,1	50-60

Zde je uveden jeden z vyhodnocených grafů a postup, jak došlo k získání dvou teplot. Přesněji změna reálné a imaginární složky modulu pružnosti na teplotě pro polyamid 6 zpracovaný metodou rotomoulding. Červeně je vyznačena reálná složka, z níž se získala teplota  $T_1$  jako tangenta křivky reálné složky. Tato hodnota je méně přesná, neboť vyhodnocení ovlivňuje subjektivita. Naproti tomu druhá hodnota je mnohem přesnější, neboť se jedná o maximum modré imaginární složky. Tyto hodnoty nejsou přesně teplota skelného přechodu, ale tato teplota je kdesi v intervalu mezi nimi. V praxi se využívají, přestože fyzikálně neuvádí přesně  $T_g$ , avšak jsou měřitelné a stálé. Více přesnější a s větší praktickou hodnotou je teplota  $T_2$ , protože je vyhodnocována čistě počítačem a lidská subjektivita její hodnotu neovlivňuje.





Graf 1- Reálná a imaginární složka modulu pružnosti polyamidu 6Rm v závislosti na teplotě

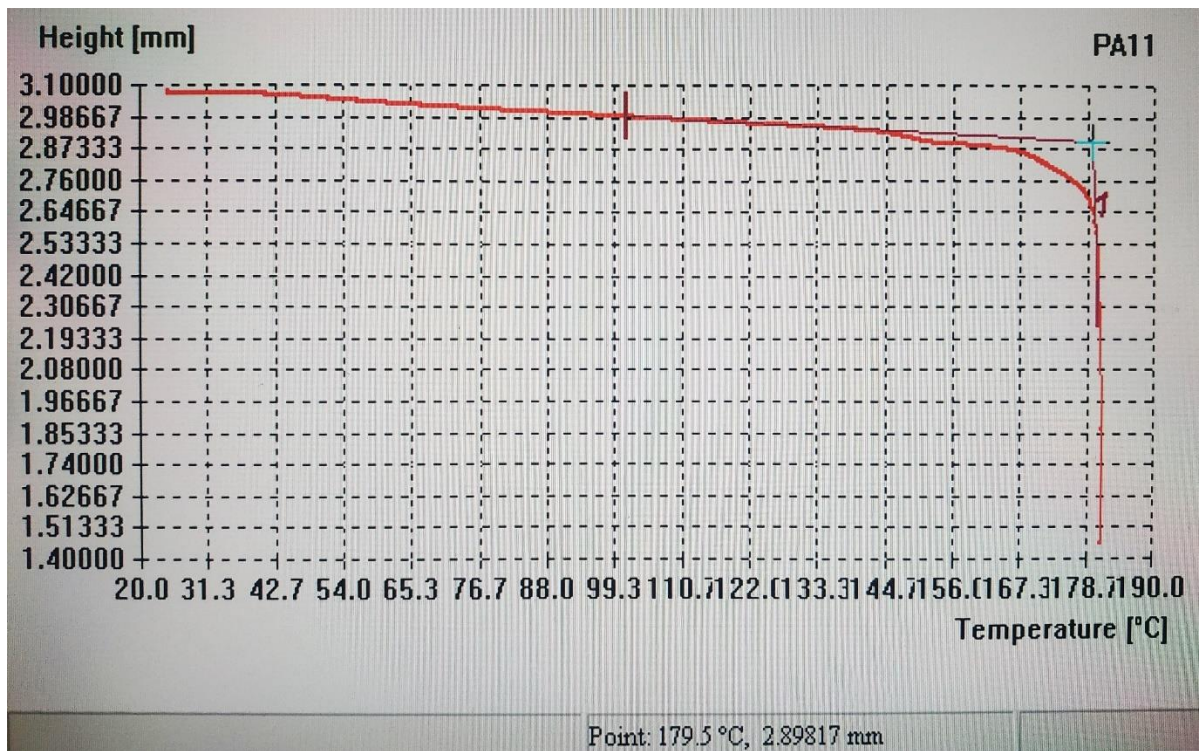
### 3. Termomechanická analýza – TMA

Měření probíhalo na přístroji TMA CX04R, kde byla změřena teplota tání neboli  $T_m$ . Vzorečky měly rozměry přibližně 3x3x3 mm, samozřejmě hodnota výšky nešla ovlivnit jednalo se o tloušťku dodaných nádržek. Tato metoda je založena na změně výšky vzorečky při rostoucí teplotě. Se zvyšující se teplotou dochází k snižování výšky nejprve postupně a relativně pomalu až nakonec velice rychle. Vzoreček byl umístěn do měřicí kolony mezi dvě skleněná sklíčka a zahříván programem 3 °C/min. Výsledné hodnoty teploty tání jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 2: Teplota tání polyamidů naměřená metodou TMA

		$T_m$	$T_m$ - tabulkové
	vzoreček	[°C]	[°C]
Rotomoulding	PA6	183,9	215
	PA11	179,5	180-190
	PA12	164,6	178-180
Vstřikování	PA6	215,1	215

Cílová teplota byla nastavena na 250 °C, avšak k jejímu dosažení nedošlo nikdy neboť se měření muselo vždy zastavit poté co byla překonána teplota tání. V ten moment začala výška klesat velice rychle a kdyby se ohřev nezastavil došlo by k roztavení celého polymeru a jeho natečení do přístroje (což by se muselo pracně rozebrat a vyčistit, přičemž by jednoduše mohlo dojít ke zničení či dekalibraci). Tato metoda byla tedy náročnější na měření než předcházející DMA, kterou nebylo třeba hlídat a teplotní program sám proběhl bez nutné asistence. Při TMA bylo třeba zastavit výhřev, jakmile se přímka grafu začala prudce klesat k ose x. Výsledné grafy (ukázka – graf 2) byli poté vyhodnoceny jednoduchým způsobem. Průsečík přímky procházející vodorovnou částí křivky a přímky procházející svislou částí odpovídá hodnotě teploty tání.



Graf 2: Teplota tání polyamidu 11Rm získaná metodou TMA

#### **4. Rázová pevnost metodou Sharpyho kladiva**

Další důležitou vlastností je houževnatost a odolnost proti nárazové pevnosti. Zkouška se prováděla na tělískách o velikosti přibližně 10x80x3 mm. Vyřezal jsem je z plochy na horní straně nádržky. Vzhledem k tomu, že polyamidové proužky jsou pružné a nedošlo by k porušení pouhým nárazem kladiva, bylo třeba udělat do měřeného tělíska malý přibližně 2 mm velký vrub. Měří se rozdíl mezi nulovým kyvem kladiva a kyvem při nárazu na zkušební tělísko (pětkrát 80x10x4 mm). Rázová houževnatost se vztahuje na plochu průřezu tělesa.. Hodnoty jsou zaznamenané v níže uvedené tabulce 3. Jedná se jako u ostatních měření o PA 6,11 a 12 zpracované rotomouldingem a PA 6 zpracované vstřikováním.

Tabulka 3: Rázová energie a houževnatost polyamidů zjištěná pomocí Sharpyho kladiva

PA6 - vztřikování				
vzorek	šířka	tloušťka	nárazová energie (impact energy)	síla- houževnatost (strenght)
	[mm]	[mm]	[J]	[kJ/m2]
1	8	4	0,725	22,655
2	8	4	0,7205	22,516
3	8,53	4	0,8922	26,149
4	9,01	4	0,8266	22,973
5	8,89	4	0,8892	25,006
průměrné hodnoty			0,8071	23,8598
PA6 - rotomoulding				
vzorek	šířka	tloušťka	nárazová energie (impact energy)	síla- houževnatost (strenght)
	[mm]	[mm]	[J]	[kJ/m2]
1	9,91	3,8	0,2175	14,959
2	11,79	2,37	0,2587	15,858
3	10,5	2,92	0,2211	15,518
4	9,92	3,45	0,2135	15,311
5	9,46	2,31	0,1806	14,56
průměrné hodnoty			0,19905	14,7595
PA11 - rotomoulding				
vzorek	šířka	tloušťka	nárazová energie (impact energy)	síla- houževnatost (strenght)
	[mm]	[mm]	[J]	[kJ/m2]
1	11,21	2,98	0,2587	9,858
2	11,65	2,56	0,2483	8,737
3	10,69	2,72	0,2803	9,64
4	10,25	2,85	0,2803	9,596
5	10,31	2,7	0,2267	7,762
průměrné hodnoty			0,2427	8,81
PA12 - rotomoulding				
vzorek	šířka	tloušťka	nárazová energie (impact energy)	síla- houževnatost (strenght)
	[mm]	[mm]	[J]	[kJ/m2]
1	11,68	2,75	0,2125	6,166
2	10,49	3,29	0,2058	6,295
3	10,12	2,89	0,1944	6,648
4	11,31	2,95	0,1839	5,511
5	10,05	3,15	0,1911	6,037
průměrné hodnoty			0,2018	6,1015

## 5. Tvrdost pomocí Vickerse

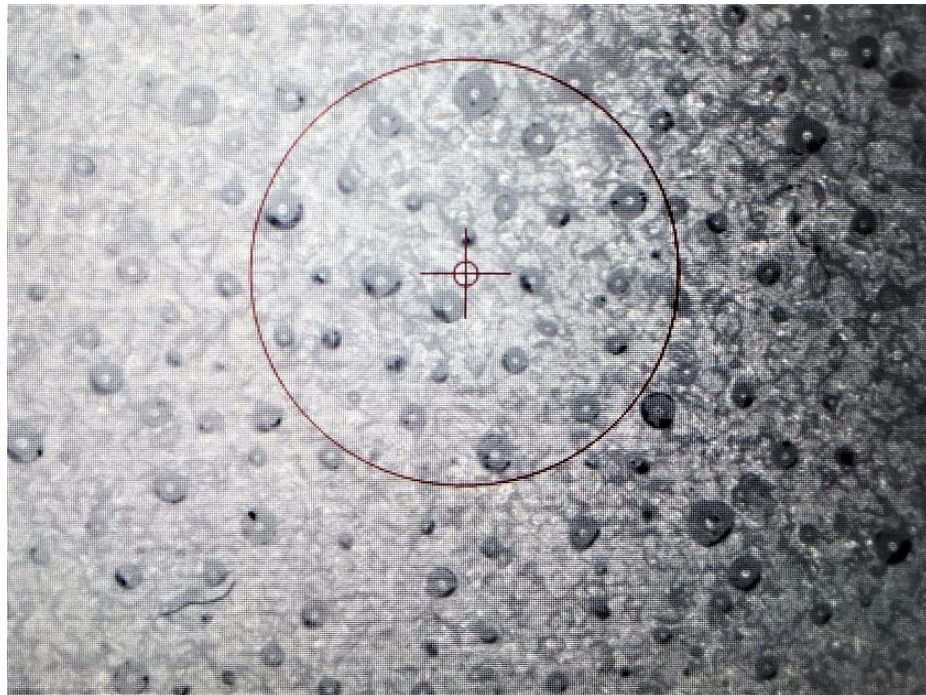
Tvrdost byla měřena na univerzálním tvrdoměru Nemesis 9000. Na měření jsem použil menší vzorečky nepravidelného tvaru, neboť nebyla potřeba velká plocha. Využita byla metoda podle Vickerse, která spočívá ve vlačování diamantového jehlanu s vrcholovým úhlem 136° navolenou silou. Měří se výsledná úhlopříčka. Jak z teoretické části vyplývá výrobek vyrobený metodou rotomoulding má velmi rozdílné vlastnosti na vnější (strana u formy) a vnitřní (část v prázdné dutině) straně, proto jsem proměřil všechny vzorečky z obou stran. Přesto, že u vstřikování rozdíl stran není patrný a v tomto případě jsem změřil obě možnosti pro lepší porovnání naměřených hodnot. Vzhledem k opravdu velkému rozdílu tvrdosti jednotlivých stran nešlo bohužel měřit celý materiál jedním zatížením. Aby došlo k rozeznatelnému otisku na vnější, mnohem pevnější a tvrdší straně, musel jsem použít zatížení 20x větší (50 kgf). U vstřikovaných tělísek bylo využito na obě strany také toto zatížení.

Tabulka 4: Tvrdost pomocí Vickerse pro polyamidové vzorečky

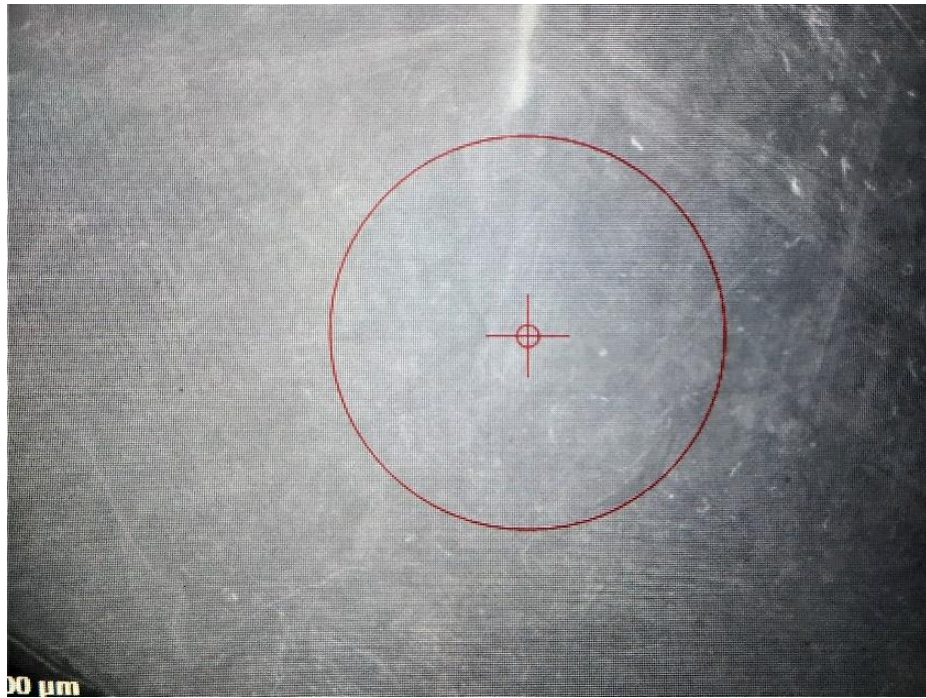
zpracování	materiál	strana	zatížení	průměrná hodnota tvrdosti	směrodatná odchylka
			[kgf]		
rotomoulding	PA 6	vnitřní	2,5	9,35	0,46
		vnější	50	38,52	0,78
	PA 11	vnitřní	2,5	6,09	0,29
		vnější	50	40,40	0,64
	PA 12	vnitřní	2,5	15,95	0,88
		vnější	50	54,36	1,27
vstřikování	PA 6	A	50	59,66	0,42
		B	50	59,41	0,29

## 6. Mikroskopický rozdíl ve struktuře

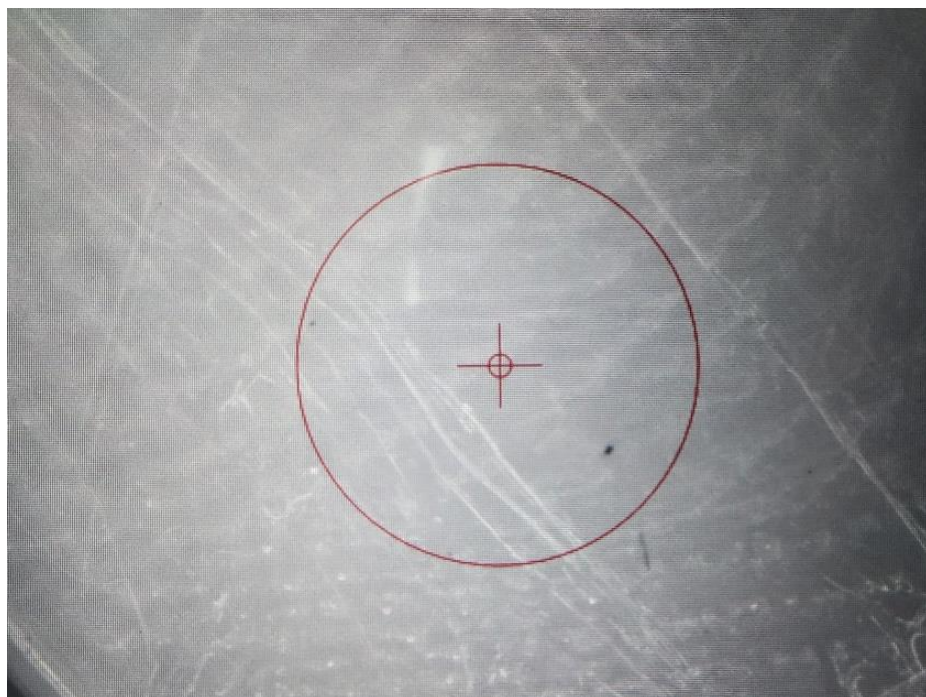
Mechanické vlastnosti nejsou jediným významným rozdílem mezi materiálem zpracovaným rotačním tvářením a vstřikováním, potažmo vnější a vnitřní stranou výrobku rotomouldingu. Dalším významným rozdílem je vizuální stránka povrchu pod mikroskopem. Fotografie na následující straně jsou pořízeny při zvětšení 0,7 z měření tvrdosti na tvrdoměru Nemesis 9000. Jedná se o vnější a vnitřní stranu polyamidu 6 zpracovaného pomocí rotačního tvářením a také na polyamid 6 zpracovaný pomocí vstřiku. Lepší, hladší a opticky více podobný povrchu vstřikovaného tělíska je povrch na vnitřní straně (strana v kontaktu se vzduchem uvnitř duté formy). U mechanických vlastností, jak vyplývá z předchozích kapitol je to přesně naopak. Lepší a podobnější vlastnosti tělísku vstřikovanému a tabulkovým hodnotám poskytuje strana vnější (v kontaktu s formou).



Obrázek 21: Povrch vnější strany PA 6 - rotomoulding pod zvětšením 0,7 (1000  $\mu\text{m}$ )



Obrázek 22: Povrch vnitřní strany PA 6 - rotomoulding pod zvětšením 0,7 (1000 μm)



Obrázek 23: Povrch PA 6 - vstřikování pod zvětšením 0,7 (1000 μm)



## 7. Diskuze a shrnutí experimentálních dat

Jak vyplývá ze všech experimentálních měření vlastnosti materiálu zpracovaného metodou rotačního tváření se liší nejen oproti tabulkovým hodnotám, ale jsou rozdílné i proti vstřikovaným výrobkům. Teplota skelného přechodu pro polyamid 6 měla podle tabulek vyjít v rozmezí od 50-60 °C, u výrobku rotomouldingu byla teplota skelného přechodu v intervalu od 20–39 °C. Pro PA 6-„vstřikování“ vyšel tento interval dokonce o něco nižší a to od 19 do 32 °C. Podrobněji jsou nejen tyto, ale i další dva polyamidy uvedeny v tabulce 1. Teploty tání neboli  $T_m$ , vyšli více podobněji tabulkovým hodnotám. Například pro PA11 výsledná teplota vyšla 179,5 °C a podle tabulek měla vyjít v intervalu od 180-190 °C.

Při měření nárazové pevnosti pomocí Sharpého kladiva byl u tělísek z rotomouldingového výrobku problém s nestejnou výškou vzorečku v celém rozsahu, což mohlo mít za následek menší nepřesnost výsledných dat. Avšak z tabulky 3 jasně vyplývá mnohem větší pevnost a odolnost proti rázové energii u vstřikovaného vzorečku. S rostoucím počtem uhlíků ve výchozím monomeru výrazně klesají hodnoty těchto veličin.

Velké rozdíly jsou mezi vnější a vnitřní stranou. Což je jasně patrné z měření tvrdosti (Vickerse). Vnější, která je v kontaktu s vyhřátou formou má mnohem lepší vlastnosti, a to tak markantně lepší že hodnota tvrdosti vyšla u většiny minimálně 4x větší, a to bylo použito 20x větší zatížení. PA 6 – „vstřikované“ byl také proměřen z obou stran, které byly označena jako A a B. Toto označení bylo zcela libovolné, a i měření sloužilo pouze k důkazu nerozdílnosti jednotlivých povrchů. Což je pravý opak rotomouldingem připravených tělísek. Naopak vzhledově je méně pórovitá a hladší strana vnitřní. Tato strana má pod mikroskopem podobnou strukturu jako tělísko vstřikované.

## ZÁVĚR

V této bakalářské práci byla rozebrána jedna z možných metod zpracování polymerních materiálů a to rotomoulding. Tato metoda patří mezi méně klasické, avšak představuje velice zajímavou alternativu k rozšířenějšímu vstřikování či extruzi. Nejčastěji se touto metodou zpracovávají polyolefiny hlavně polyethylen a v menší míře či v kombinaci polypropylen. Tato práce je však zaměřena na jinou skupinu termosetů, a to na polyamidy přesněji PA 6, PA 11 a PA 12. Jedná se o méně časté, avšak velmi zajímavé využití těchto materiálů, a to hlavně díky skvělé chemické odolnosti vůči organickým rozpouštědlům. V praktické části byli proměřeny některé veličiny vzorečků z tohoto materiálu. Jednalo se o výrobky firmy CZ Plast, přesněji o menší nádržky na pohonné hmoty. Jak vyplývá z teoretické části a praktická část toto zcela potvrzuje zpracovaný polymerní výrobek pomocí rotomouldingu dosahuje u měřených veličin většinou nižších hodnot, než by tabulkově měl mít. Či než má vstřikovaný materiál, který sloužil jako takové porovnání konvenční a velice rozšířené metody ku vzácnějšímu rotačnímu tváření. Rotomoulding má několik znatelných minusů, jako například omezené profily a styly výrobků. Velkou nevýhodou jsou horší fyzikální vlastnosti a velký rozdíl mezi vnější a vnitřní stranou výrobku. Na druhou stranu se jedná o finančně i procesně relativně nenáročnou zpracovatelskou metodu, což jsou hlavní dva plusy, díky nimž postupně roste využití této metody.

## POUŽITÁ LITERATURA

- 1- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Copyright John Wiley & Sons, Inc.
- 2- . Wesołowski, K. Płachta, The polyamide market, *Fibres Text. East. Eur.* 24(2016) 12e18,
- 3- LA MANTIA, F. P.; CURTO, D.; SCAFFARO, R. Recycling of dry and wet polyamide 6. *Journal of applied polymer science*, 2002, 86.8: 1899-1903.
- 4 - VALKO, Emery I.; CHIKLIS, Charles K. Effects of thermal exposure on the physicochemical properties of polyamides. *Journal of Applied Polymer Science*, 1965, 9.8: 2855-2877.
- 5- MONDRAGON, Gurutz, et al. Thermomechanical recycling of polyamide 6 from fishing nets waste. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137.10: 48442..
- 6 – WANG, Ting, et al. Effects of amide comonomers on polyamide 6 crystallization kinetics. *Thermochimica Acta*, 2020, 178667.
- 7 - SOCHER, Robert, et al. Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black. *Composites Science and Technology*, 2011, 71.8: 1053-1059.
- 8- WEIDENFELLER, Bernd; HÖFER, Michael; SCHILLING, Frank. Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33.8: 1041-1053.
- 9 - YOU, Yi-Lan, et al. Effect of solid lubricants on tribological behavior of glass fiber reinforced polyamide 6. *Polymer composites*, 2013, 34.11: 1783-1793.
- 10 - DU-XIN, Li, et al. Effects of solid lubricants on friction and wear behaviors of polyamide 6. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124.5: 4239-4248.
- 11 - MARKARIAN, Jennifer. Flame retardants for polyamides-new developments and processing concerns. *Plastics, Additives and Compounding*, 2005, 7.2: 22-25.
- 12 - GROSSMAN, Richard F.; LUTZ JR, John T. (ed.). *Polymer modifiers and additives*. CRC Press, 2000.
- 13 – GIJSMAN, Pieter. A review on the mechanism of action and applicability of Hindered Amine Stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 145: 2-10.

- 14- JANSSON, Anton; PEJRYD, Lars. Characterisation of carbon fibre-reinforced polyamide manufactured by selective laser sintering. *Additive Manufacturing*, 2016, 9: 7-13.
- 15 - CHEN, Yinghong; WANG, Qi. Preparation, properties and characterizations of halogen-free nitrogen–phosphorous flame-retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composite. *Polymer degradation and stability*, 2006, 91.9: 2003-2013.
- 16 - CHAICHANAWONG, Jintawat; THONGCHUEA, Chanchai; AREERAT, Surat. Effect of moisture on the mechanical properties of glass fiber reinforced polyamide composites. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27.3: 898-902.
- 17 - PAGE, I. B. Polyamides as Engineering Thermoplastic Materials, vol. 11 No.(1) RAPRA Technology Ltd. 2000.
- 18 - LAI, Chiu-Chun, et al. Preparation and characterization of heterocyclic polyamide 6 (PA 6) with high transparencies and low hygroscopicities. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1175: 836-843.
- 19- RAHMAN, Md Arifur, et al. High crystalline, porous polyamide 6 by anionic polymerization. *Polymer*, 2018, 138: 8-16.
- 20 - HUANG, Ching-Nan, et al. Synthesis and Physical Properties of Non-Crystalline Nylon 6 Containing Dimer Acid. *Polymers*, 2019, 11.2: 386.
- 21 - MARCHILDON, Keith. Polyamides–still strong after seventy years. *Macromolecular reaction engineering*, 2011, 5.1: 22-54.
- 22 - TROSSARELLI, L. The history of nylon. *Club Alpino Italiano, Centro Studi Materiali e Tecniche*, [www.caimateriali.org/index](http://www.caimateriali.org/index), 2010.
- 23 - LEVCHIK, Sergei V.; WEIL, Edward D.; LEWIN, Menachem. Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polymer International*, 1999, 48.7: 532-557.
- 24 - ALI, Mohammad Asif; KANEKO, Tatsuo. Polyamide synthesis. *Encyclopedia of polyanomeric materials*. Springer, Berlin, 2015, 1750-1762.
- 25 - DEVAUX, Jean-François; LÊ, Guillaume; PEES, Bernard. Application of Eco-Profile Methodology To Polyamide 11. Arkema, unpublished ([www.arkema.com/pdf/EN/products/technical\\_polymers/rilsan/rilsan\\_website\\_2011/rilsan\\_ecoprofile\\_article.pdf](http://www.arkema.com/pdf/EN/products/technical_polymers/rilsan/rilsan_website_2011/rilsan_ecoprofile_article.pdf)), 2013.

- 26 - MOHAMMADI, Mohammad, et al. Anionic copolymerization of nylon 6/12: A comprehensive review. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59.8: 1529-1543.
- 27 - GRIEHL, Wolfgang; RUESTEM, Djavid. Nylon-12-preparation, properties, and applications. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1970, 62.3: 16-22.
- 28 - ŞANLI, Selen; DURMUS, Ali; ERCAN, Nevra. Isothermal crystallization kinetics of glass fiber and mineral-filled polyamide 6 composites. *Journal of Materials Science*, 2012, 47.7: 3052-3063.
- 29 - ZHAO, Jianwei; MALLICK, Pankaj K. Effect of biodiesel on polyamide-6-based polymers. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59.7: 1445-1454.
- 30 - CRAWFORD, Roy J. *Practical guide to rotational moulding*. Smithers Rapra, 2012.
- 31- WAIGAONKAR, Sachin; BABU, B. J. C.; DURAI PRABHAKARAN, R. T. A new approach for resin selection in rotational molding. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2008, 27.10: 1021-1037.
- 32 - BANERJEE, S.; YAN, W.; BHATTACHARYYA, D. Modeling of heat transfer in rotational molding. *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48.11: 2188-2197.
- 33 - MONZÓN, Mario D., et al. Global efficiency of innovative rotational mold directly heated by thermal fluid. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52.9: 1998-2005.
- 34 - OGILA, K. O., et al. Rotational molding: A review of the models and materials. *Express Polymer Letters*, 2017, 11.10.
- 35 - VETTER, Lukas, et al. Influence of vacuum on the porosity and mechanical properties in rotational molding. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59.8: 1544-1551.
- 36 - KONTOPOULOU, M.; VLACHOPOULOS, J. Bubble dissolution in molten polymers and its role in rotational molding. *Polymer Engineering & Science*, 1999, 39.7: 1189-1198.
- 37 - GOGOS, George. Bubble removal in rotational molding. *Polymer Engineering & Science*, 2004, 44.2: 388-394.
- 38 – OLIVEIRA, Maria Jovita; BOTELHO, Gabriela. Degradation of polyamide 11 in rotational moulding. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93.1: 139-146.
- 39 - ROSATO, Dominick V.; ROSATO, Marlene G. *Injection molding handbook*. Springer Science & Business Media, 2012.