

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vliv časové závislosti chlazení na rázovou houževnatost u POM

Bakalářská práce

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Vojtěch Obst
Osobní číslo:	C18038
Studijní program:	B2802 Chemie a technická chemie
Studijní obor:	Chemie a technická chemie
Téma práce:	Vliv časové závislosti chlazení na rázovou houževnatost u POM
Zadávací katedra:	Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Zásady pro vypracování

1. V literární rešerši přehledně popište polymer polyoxymethylen, jeho přípravu, vlastnosti a příklady možností jeho využití v praxi.
2. V teoretické části se dále zaměřte na popis jiných typů polymerů, které mají praktické využití pro použití při nižších teplotách.
3. Připravte vhodné vzorky pro měření rázové houževnatosti z polyoxymethylenu určeného pro výrobu automobilových nárazníků.
4. Studujte vliv časové závislosti chlazení na měření rázové houževnatosti.
5. Srovnajte a diskutujte vliv časové závislosti chlazení na rázovou houževnatost u polyoxymethylenu.

Rozsah pracovní zprávy:

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Luboš Prokůpek, Dr.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Datum zadání bakalářské práce:

7. prosince 2020

Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
Děkan

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

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

Práci s názvem vliv časové závislosti chlazení na rázovou houževnatost u POM, 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.

PODĚKOVÁNÍ

Chtěl bych poděkovat společnosti Altran Capgemini za to, že mi bylo umožněno v jejich prostorách vykonat tuto bakalářskou práci. Předně bych chtěl poděkovat Ing. Jakubu Hakovi a jeho týmu jmenovitě: Ing. Kateřině Chramostové, Ing. Renatě Mikulkové, Martině Noskové, Bc. Elišce Obrové, Lence Tomešové, Štefanu Kulinovi, DiS. Za odbornou pomoc a konzultaci během praktické části. Dále bych chtěl poděkovat Petru Kožíškovi za dohled a pomoc při přípravě vzorků.

Především děkuji paní Ing. Štěpánce Zamouřilové Ph.D, která navrhla téma pro tuto práci, vedla při praktickém provedení a byla vždy nápomocná. Panu Ing. Luboši Prokúpkovi Dr. za jeho odborné vedení, pomoc a rady při zpracování této bakalářské práce.

Anotace

Práce je zaměřena na snížení provozních nákladů společnosti Altran Capgemini při testování polyoxymethylenových dílů. Obsahuje popis tohoto materiálu, jeho přípravu pro měření i samotné měření. Dále jsou zde uvedeny i další polymery, které se používají při teplotách pod 0 °C.

Klíčová slova

Polyoxymethylen, polymery, rázová houževnatost

Title

Influence of cooling time dependence on impact toughness for POM

Annotation

The work is focused on reducing the operating cost of Altran Capgemini in testing polyoxymethylene parts. It contains a description of this material, preparation for measurement and the measurement itself. Also mentioned other polymers which take place at temperatures below 0 °C.

Keywords

Polyoxymethylene, polymers, impact strength

1. Úvod	12
1 Teoretická část.....	13
1.1 Polyoxymethylen	13
1.1.1.1 Dělení polyoxymethylenu.....	14
1.1.1.2 Houževnatost polyoxymethylenu.....	16
1.1.1.3 Využití polyoxymethylénu:	17
1.2 Polymery s použitím při nízké teplotě	18
1.2.1 Polyethylen	18
1.2.1.1 Výroba nízko hustotního PE	19
1.2.1.2 Výroba vysoko hustotního PE	20
1.2.1.3 Další metodami přípravy HDPE	21
1.2.1.4 Využití polyethylenu	21
1.2.2 Polyvinylchlorid	21
1.2.2.1 Výroba polyvinylchloridu.....	22
1.2.2.2 Využití polyvinylchloridu	22
1.2.3 Polymethylmethakrylát	23
1.2.3.1 Výroba polymethylmethakrylátu.....	24
1.2.3.2 Využití polymethylmethakrylátu	24
1.2.4 Polyethylentereftalát.....	24
1.2.4.1 Výroba polyethylentereftalátu	25
1.2.4.2 Využití polyethylentereftalátu.....	26
1.2.5 Polykarbonáty.....	27
1.2.5.1 Výroba polykarbonátů	27
1.2.5.2 Využití polykarbonátů.....	29
1.2.6 Polytetrafluorethylen	29
1.2.6.1 Výroba polytetrafluorethylenu.....	30
1.2.6.2 Zpracování polytetrafluorethylenu	31
1.2.6.3 Využití polytetrafluorethylenu	31
1.2.7 Akrylonitril-butadien-styren	31
1.2.7.1 Výroba ABS	32
1.2.7.2 Využití ABS.....	33
2 Praktická část	34
2.1 Použité materiály.....	34
2.2 Příprava vzorků.....	34
2.3 Metody měření.....	35

3	Výsledky a diskuze	36
4	Závěr	43
5	Zdroje.....	44
5.1	Literární zdroje	44
5.2	Zdroje obrázků, rovnic a tabulek	45

Seznam ilustrací, tabulek a grafů

Obrázek 1 graf modulu pružnosti v ohybu na teplotě [II]	16
Obrázek 2 graf závislosti rázové houževnatosti na teplotě [II]	17
Obrázek 3 graf závislosti vrubové houževnatosti na teplotě [II]	17
Obrázek 4 výrobky z POM [III]	17
Obrázek 5 ozubená kola z POM [IV]	17
Obrázek 6 symbol pro recyklaci PE-HD [V]	18
Obrázek 7 fólie Junifol [VII]	21
Obrázek 8 fólie z PVC [IX]	23
Obrázek 9 rukavice z PVC [X]	23
Obrázek 10 kryt světél z PMMA [XI]	24
Obrázek 11 láhve z PET [XII]	26
Obrázek 12 obalová páska z PET [XII]	26
Obrázek 13 symbol pro recyklaci PET [XIII]	27
Obrázek 14 nákres CD [XIV]	29
Obrázek 15 využití polyterafluorethylenu v lékařství [XV]	31
Obrázek 16 lego kostičky z ABS [XVI]	33
Obrázek 17 struna z ABS [XVII]	33
Obrázek 18 připravené vzorky	34
Obrázek 19 uložení vzorků v komoře	35
Obrázek 20 umístění vzorků na Sharpého kladivu	35
Obrázek 21 vzorky pro plynovou chromatografii	35
Obrázek 22 graf vlivu časové závislosti chlazení na rázovou houževnatost u vzorku A	37
Obrázek 23 graf vlivu časové závislosti chlazení na rázovou houževnatost u vzorku B	39
Obrázek 24 graf vlivu časové závislosti chlazení na rázovou houževnatost u vzorku C	41
Tabulka 1 závislost vlastností krystalů na délce chladnutí [I]	15
Tabulka 2 hodnoty měření pro vzorek A v čase 0h	36
Tabulka 3 hodnoty měření pro vzorek A v čase 2h	36
Tabulka 4 hodnoty měření pro vzorek A v čase 4h	36
Tabulka 5 hodnoty měření pro vzorek A v čase 6h	36
Tabulka 6 hodnoty měření pro vzorek A v čase 8h	36
Tabulka 7 hodnoty měření pro vzorek A v čase 10h	36
Tabulka 8 hodnoty měření pro vzorek A v čase 12h	36
Tabulka 9 hodnoty měření pro vzorek A v čase 14h	36
Tabulka 10 hodnoty měření pro vzorek A v čase 16h	37
Tabulka 11 hodnoty měření pro vzorek A v čase 18h	37
Tabulka 12 hodnoty měření pro vzorek A v čase 20h	37
Tabulka 13 hodnoty měření pro vzorek A v čase 22h	37
Tabulka 14 hodnoty měření pro vzorek A v čase 24h	37
Tabulka 15 hodnoty měření pro vzorek B v čase 0h	38
Tabulka 16 hodnoty měření pro vzorek B v čase 2h	38
Tabulka 17 hodnoty měření pro vzorek B v čase 4h	38
Tabulka 18 hodnoty měření pro vzorek B v čase 6h	38
Tabulka 19 hodnoty měření pro vzorek B v čase 8h	38

Tabulka 20 hodnoty měření pro vzorek B v čase 10h	38
Tabulka 21 hodnoty měření pro vzorek B v čase 12h	38
Tabulka 22 hodnoty měření pro vzorek B v čase 14h	38
Tabulka 23 hodnoty měření pro vzorek B v čase 16h	39
Tabulka 24 hodnoty měření pro vzorek B v čase 18h	39
Tabulka 25 hodnoty měření pro vzorek B v čase 20h	39
Tabulka 26 hodnoty měření pro vzorek B v čase 22h	39
Tabulka 27 hodnoty měření pro vzorek B v čase 24h	39
Tabulka 28 hodnoty měření pro vzorek C v čase 0h	40
Tabulka 29 hodnoty měření pro vzorek C v čase 2h	40
Tabulka 30 hodnoty měření pro vzorek C v čase 4h	40
Tabulka 31 hodnoty měření pro vzorek C v čase 6h	40
Tabulka 32 hodnoty měření pro vzorek C v čase 8h	40
Tabulka 33 hodnoty měření pro vzorek C v čase 10h	40
Tabulka 34 hodnoty měření pro vzorek C v čase 12h	40
Tabulka 35 hodnoty měření pro vzorek C v čase 14h	40
Tabulka 36 hodnoty měření pro vzorek C v čase 16h	41
Tabulka 37 hodnoty měření pro vzorek C v čase 18h	41
Tabulka 38 hodnoty měření pro vzorek C v čase 20h	41
Tabulka 39 hodnoty měření pro vzorek C v čase 22h	41
Tabulka 40 hodnoty měření pro vzorek C v čase 24h	41

Rovnice 1 polymerace POM	14
Rovnice 2 kopolymer POM	15
Rovnice 3 polyethylen [V].....	18
Rovnice 4 polymerace PE-LD [VI]	19
Rovnice 5 intermolekulární přenos a vznik rozvětvených řetězců [VI]	19
Rovnice 6 výroba PE-HD	21
Rovnice 7 vliv katalyzátoru při výrobě PE-HD	21
Rovnice 8 polyvinylchlorid [VIII]	21
Rovnice 9 výroba polymethylmethakrylátu	24
Rovnice 10 transesterifikace dimethyltereftalátu.....	25
Rovnice 11 polymerace polyethyltereftalátu	25
Rovnice 12 výroba polyethyltereftalátu z kyseliny tereftalové.....	26
Rovnice 13 výroba polykarbonátů.....	28
Rovnice 14 výroba polykarbonátů pomocí reesterifikace.....	28
Rovnice 15 polytetrafluorethylen.....	29
Rovnice 16 polymerace tetrafluorethylenu	30
Rovnice 17 akrylonitril-butadien-styren.....	31

Seznam použitých zkratek

ABS	akrylonitrilbutadienstyren
CNC	automatický obráběcí stroj
FID	plamenově ionizační detektor
MS	hmotnostní spektrometr
PC	polykarbonáty
PE	polyethylen
PE-HD	vysoce hustotní polyethylen
PE-LD	nízko hustotní polyethylen
PE-MD	polyethylen o střední hustotě
PES	nesprávná zkratka pro vlákna z polyethylentereftalátu
PET	polyethylentereftalát
PETE	polyethylentereftalát
PETP	starší zkratka pro polyethylentereftalát
PMMA	polymethylmethakrylát
POM	polyoxymethylen
PTFE	polytetrafluorethylen
PVC	polyvinylchlorid
UV	ultra fialové záření

1. Úvod

Společnost Altran capgemini je Francouzská společnost, zabývající se vývojem, výzkumem a testováním automobilů a jejich komponent. V České republice sídlí firma v Hořicích. Jako každá společnost, se i tato snaží co nejvíce zvýšit svůj obrat. Jednou z možností je i snížení nákladů na testování, zde je však kladen důraz na to, aby nedošlo ke snížení kvality poskytované zákazníkům z celého světa. Tato bakalářská práce je zaměřena na snížení nákladů na chladicí komoru. Přesněji snížení délky chlazení vzorků polyoxymethylenu. Čímž se jednak sníží náklady na provoz komory, kdy cena jedné hodiny provozu komory stojí 95 Kč a zadruhé se komora uvolní pro další typ zkoušek. Práce vychází z normy ČSN EN ISO 179-1, pro testování nárazníků, ve které není uvedeno, jak dlouho mají být vzorky vystaveny -30 °C. Proto se společnost rozhodla pro čas 24 h. Zjištění, zda se nejedná o příliš veliký interval dokládá tato práce.

1 Teoretická část

1.1 Polyoxymethylen

Jedním z nejvíce používaných polymerů při nízkých teplotách je i námi testovaný polyoxymethylen.

Polyoxymethylen zkráceně POM neboli polyacetal či acetal. Jedná se o bílý neprůhledný materiál. Je to termoplastický polymer používaný ve velké řadě odvětví například na výrobu ozubených kol, rukojetí, inhalátorů či nárazníků automobilů a mnoho dalších. Jeho značení na výrobcích z něj vytvořených je >POM< . Vyrábí se pomocí polymerace formaldehydu či přes syntézu trioxanu. Jako nejjednodušší heteroatomový polymer obsahuje jeho monomer pouze kyslík, uhlík a dva vodíky. Poprvé byl uveden na trh v USA v roce 1958 firmou DuPont pod názvem Delrin. Avšak syntetizován byl poprvé v roce 1920 a to chemikem Hermanem Staudingerem, za což dostal tento německý chemik v roce 1952 Nobelovu cenu. Avšak ze začátku nebylo pro tento polymer využití, především proto, že jej nebylo možno tepelně stabilizovat. Dnes již tento polymer vyrábí řada firem jako například Hoechst AG, Polyplastic či BASF a další. Ve světě se ročně vyrobí více než 500 tisíc tun tohoto polyacetátu.[1];[2];[3]

Jedná se o semikrystalický termoplast, který má schopnost vytvářet z taveniny krystalickou strukturu s obsahem krystalického podílu 65-80 %. To způsobuje, že výsledný výstřik je oproti formě smrštěn a to cca o 1-2,5%. Mechanické vlastnosti polymeru jsou závislé na ochlazovací fázi, která ovlivňuje obsah krystalického podílu.[3];[4]

Polyoxymethylen je náchylný na vliv záření, proto lze pomocí záření vyrobit tento polymer v podobě velmi jemného prášku. Japonská společnost Jiashan Senga Technology. produkuje tento polymer pomocí radioaktivního záření. Při výrobě je však třeba dodržet výrobní podmínky, neboť není jednoduché udržet proces pod kontrolou. Zabránění vlivu UV záření se provádí pomocí pigmentů jako například saze. Avšak dobře odolává ohni a to s klasifikací jako UL 94-HB, při hoření nevytváří téměř žádný kouř. Teplota samovznícení homopolymeru je 376 °C a sám je klasifikován jako pomalu hořící.[5];[6]

Hustota se pohybuje 1,41-1,42g/cm³. Krystalická teplota tání se nachází okolo 180 °C, to je způsobeno tím, že polárnější část monomeru je vždy v jiné poloze (syndiotaktické uspořádání), tím se zvýší mezimolekulární interakce, které mají vliv právě na teplotu krystalického tání. Se vzrůstajícím počtem oxyethylenových jednotek se hustota i teplota tání zvětšuje. Mez kluzu se nachází přibližně na prodloužení o 8-10 %. Pod touto hodnotou má dobré elastické zotavení i při mnohanásobném prodloužení. Má rovněž vysokou pevnost v tečení a zároveň nízkou tendenci k němu. Což ve spojitosti s dobrou odolností proti opotřebení a nízkému tření je vhodný i pro náročné průmyslové aplikace.

Polymer má také hygroskopické vlastnosti a proto není téměř schopen absorbovat vodu a je stabilní i při změnách vlhkosti.

Do polyoxymethylenu se často přidávají termoplasty se skleněnými a uhlíkovými vlákny. Studium na vliv těchto termoplastů provedli Odi-Owei a Schipper. Pro výzkum použili metodu pin-on-disk, což je metoda ke stanovení tření. Při této analýze se na povrch kruhového vzorku přiloží PIN (tělísko ve formě válečku či nerostoucí kuličky). PIN je předem definovanou silou

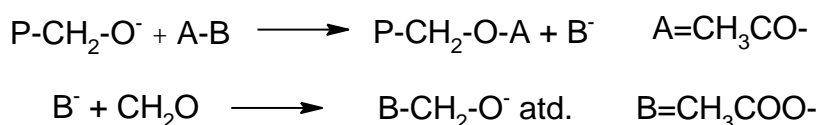
přítlačen k tělesu v určité vzdálenosti. Těleso vykoná daný počet kol a poté je PIN odejmut a vzniklá dráha se analyzuje. Zkoumá se její tvar, hloubka okolí atd. Z výsledku provedeného měření byli vyvozeny tyto závěry, že polyoxymethylen s více než 20 % skleněných vláken a 15 % polytetrafluorethylenu není vhodný ložiskový materiál. Materiál obsahující více než 20 % skleněných vláken a více než 15 % polytetrafluorethylenu by vyhodnocen jako hraniční. Nejlépe z tohoto testu vyšel polyacetal obsahující pouze 15 % polytetrafluorethylenu. Měřili se hlavně rychlost opotřebení a koeficient tření. Výsledky studie jsou srovnatelné se studií, kterou provedli Mens a de Gee.[7]

Zajímavostí je, že dynamický koeficient tření u POM bez přísad byl mnohem nižší ve vodném prostředí než na vzduchu. Naopak tření obohaceného POM bylo ovlivněno jen minimálně.[7]

1.1.1.1 Dělení polyoxymethylenu

Dělíme dle způsobu výroby na dvě třídy a to homopolymer (přímá syntéza) a kopolymer (přes trioxan). Homopolymer má $M_n=30\ 000$ až $90\ 000$, může obsahovat porézní centrum, což má za následek malé bublinky, jimiž mohou prosakovat plyny či kapaliny. Má také lepší odolnost proti tečení, vyšší hodnotu tvrdosti dle Rockwella. O 10-15 % vyšší pevnost v tahu. Vyšší tuhost při pokojové a zvýšené teplotě, zároveň vyšší rázovou houževnatost a to i při nízkých teplotách. Zatímco kopolymery mají $40\ 000$ až $56\ 000 M_n$. Ten žádnou pórovitost neobsahuje. Oproti homopolymeru má lepší tepelnou stabilitu a o něco lepší celkovou chemickou odolnost.[2]

Homopolymer je vyráběn přímou polymerací viz rovnice 1. a to tak, že zcela čistý monomer je veden do reaktoru, kde je umístěn heptan (ten je pečlivě vysušen) a rozpuštěný aniontový katalyzátor jako například terciální aminy, fosfiny aj. Dalším katalyzátorem je kalciumstearát, tributylamin či trifenyfosfin. Samotná polymerace se provádí v inertní atmosféře za teplot 20-60 °C. Samotný polymer je nerozpustný a vypadá ve formě bílého prášku. Velikost molekulové hmotnosti kontrolujeme pomocí přenašeče, například acetanhydridem viz rovnice 1.



Rovnice 1 polymerace POM

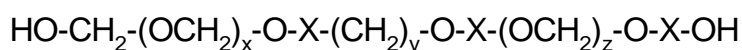
Pracuje se asi do 10 až 20% obsahu polymeru v suspenzi, čímž získá vyšší tuhost. Při vyšší koncentraci by nastal problém s odvodem tepla. Následně probíhá separace pomocí odstředění. Poté dojde k promytí heptanem a acetonem a usuší se při 80°C. Jako stabilizátor koncových hydroxylových skupin se používá acetanhydrid. Polyformaldehyd se acetyluje nadbytkem acetanhydridu v lakovém benzínu při zhruba 135 °C za přítomnosti octanu sodného a pyridinu. Nakonec se přidává difenylamin jako termooxidační stabilizátor, ten se zde přidává proto, aby se zabránilo účinkům kyslíku.[1]

Zatímco u kopolymeru dojde nejprve k převedení formaldehydu na trioxan, ten je následně zpolymerován na požadovaný polyacetal, který má však větší chemickou odolnost a menší tepelnou degradaci. Tento způsob nabírá stále více na významu. Jedním z hlavních důvodů je stálost trioxanu, jeho skladnost a snadněji se čistí oproti formaldehydu. Výhodou je také

nerozpustnost v běžných organických rozpouštědlech, včetně roztaveného polymeru. Z toho také vyplývá, že se jedná o polymeraci v heterogením prostředí.[1]

Trioxan je cyklický acetal, který se připravuje z koncentrovaného vodného roztoku formaldehydu, který je zahříván za přítomnosti kyseliny sírové. Jeho polymerace probíhá jen kvantovým mechanismem. Ze studia topochemických aspektů, kterou provedl Wegner a spol. vyplývá, že při polymeraci přes trioxan se aktivní centra nacházejí na povrchu krystalu, proto nejsou identifikovatelné pomocí spektroskopických metod.[6]

Kopolymerací s ethylenoxidem je dosaženo termické stability. U kopolymerů je spojení jednotek $-CH_2-$ přerušeno alkylenovými skupinami právě z komonopolymeru. A to do tvaru rovnice 2:



Rovnice 2 kopolymer POM

Při tepelné expozici se právě na těchto místech zastaví depolymerizace a to od konců řetězců. Jedná se o takzvaný zipový mechanismus, jehož výsledkem jsou termicky stabilní koncové skupiny. Nejvíce se v průmyslu prosadily polymerace v bloku ve speciálních hnětačích při teplotě 70 °C až 90 °C. Neboť k rychlé polymeraci, které má jen mírné tepelné zabarvení přispívá, lehká acidolytická štěpnost trioxanu. Další možností výroby je polymerace při 30 °C s BF_3 -etherátem v prostředí cyklohexanu. Nižší mechanická pevnost a tvrdost je způsobena především tím, že struktura tohoto kopolymeru je méně pravidelná, to také způsobuje nižší krystalinitu (vyjádření množství krystalické fáze ve struktuře polymeru) ta také zapříčiňuje výtečnou odolnost proti organickým rozpouštědlům. Naopak je zde větší odolnost vůči alkáliím i horké vodě a je zde zvýšena i trvalá maximální teplota použití a to na 100 °C oproti 85 °C, které má homopolymer. Nelze dosáhnout molekulárních hmotností odpovídajících délkám kinetických řetězců a to vlivem reakce přenosového hydridu. Polymer se formuje ve tvaru malých hexagonálních krystalů. S pokračující polymerací tyto krystaly rostou ve výšce i v průměru. Růst do výšky se vysvětluje vlivem inserce molekuly monomeru do záhybů řetězce, což usnadňuje napětí vyvolané těmito záhyby. Tato krystalizace se nezastaví ani po dosažení rovnovážné konverze a to vlivem rozpuštění (depolarizace) menších a méně dokonalých krystalů. Děje se tak ve prospěch větších krystalů, které jsou více termodynamicky výhodné. V tabulce č 1. můžeme vidět změnu velikosti krystalů a konverze při polymeraci přes 1,3,5-trioxan. První s tímto typem výroby přišly firmy Hoech Calanese (Ticona) a BASF.[1];[6]

čas [h]	konverze [%]	$M_n \times 10^{-3}$	Průměr krystalu [μm]	Tloušťka krystalu [μm]	Stupeň krystalinity [%]
0,5	20	17,5	14	0,01	79,1
1	55	40	27	0,03	84,3
3	75	50	37	0,09	88,2
6	75	53	57	0,18	88,2
12	75	53	70	0,2	88,8

Tabulka 1 závislost vlastností krystalů na délce chladnutí [1]

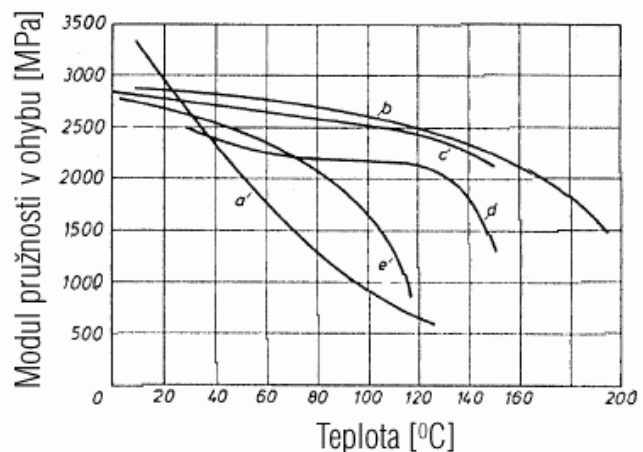
Za teplot pod 50°C je POM bez rozkladu rozpustný pouze v perfluorovaných alkoholech a ketonech a dobře rozpustný je v hexafluoracetonu. Nad 150°C se rozpouští v benzylalkoholu a dimethylformamidu a rozpouštědlech se silně vázanými vodíky (fenol). Používá se také na uzávěry aerosolových nádobek, neboť v organických rozpouštědlech neobtěžná. Pokud dojde k oxidační či kyselé degradaci, nastane pokles molekulové hmotnosti a exponované polyformaldehydové konce se rozloží. Proto se k homopolymeru přidávají antioxidanty a lapače kyselin.[8]

POM se zpracovává především metodou vstřikování, což je metoda založená na vstříknutí materiálu v tekutém stavu (či taveniny) při vysoké teplotě, pro POM se jedná o teplotu 200 °C až 210 °C a tlaku 200 až 1500 barů (dle viskozity) do formy. Tato forma bývá předehřátá až na 120 °C, při této teplotě má materiál vyšší tuhost. V ní dojde k ochlazení a ztuhnutí v konečný výrobek. Lze přidat i nukleační činidla, čímž se zvýší krystalizační rychlost při vstřikování, a celý polymerační cyklus se zkrátí.[1]

Polyoxymethylen je tepelně nestabilní a rozkládá se za vzniku formaldehydového plynu. Aby se tomuto jevu zabránilo, byly vyvinuty dvě metody stabilizace a to společností DuPont v roce 1959 a v roce 1962 společností Celanese (dnes Ticona). Společnost DuPont vyrábí homopolymer pomocí kondenzace polyformaldehydu a kyseliny octové. Kyselina se přidá na koncové acetátové skupiny CH₃COO. Právě tato skupina poskytuje tepelnou ochranu proti rozkladu.[7]

1.1.1.2 Houževnatost polyoxymethylenu

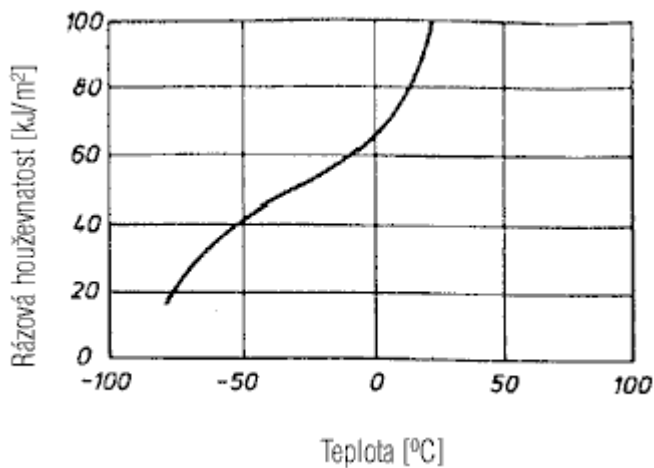
Sám o sobě má tento polymer nadmolekulární strukturu, díky které má vysokou rázovou houževnatost a to dokonce i v nevytuzeném stavu, čímž se řadí mezi plasty s nejvyšší tuhostí a pevností a to i za nízkých teplot. Na samotnou houževnatost má vliv i teplota, při které dochází ke krystalizaci, viz graf 1. Při vyšší teplotě mohou v polymeru vznikat větší sférolity, což jsou polykrystalické útvary, které jsou nežádoucí. A však platí, že čím menší jsou sférolity, tím má POM větší houževnatost. Pro vytvoření těchto malých sférolitů se přidávají nukleační činidla. Výborné houževnatosti lze dosáhnout při vstřikování, kdy dochází k rychlému ochlazení a tudíž ke vzniku malých sférolitů. Rázovou houževnatost, kterou lze ještě zvýšit přidávkem kaučuků, například polyurethanových, především při nízkých teplotách a při vrubové houževnatosti.



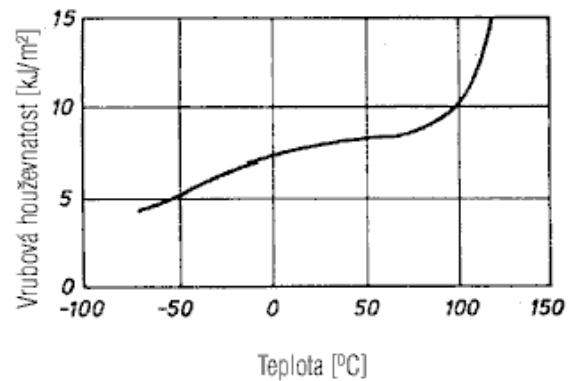
Obrázek 1 graf modulu pružnosti v ohybu na teplotě [11]

Co se modulu pružnosti u POM týká, ten leží mezi 1500 a 3000 MPa. Samozřejmě u typu se zvýšenou rázovou odolností je tento modul nižší. Na obrázku je porovnání POM (a) s polysulfonem (b), polyfenylénoxidem (c), polykarbonátem (d), ABS (e).[9]

Vliv na houževnatost má i vzdálenost mezi částicemi, která má větší vliv než samotná velikost. Běžně dosahuje houževnatosti od 3,5 až 10 kJ/m². Zatímco POM s kaučuky až 20 kJ/m². Na obrázku je vidět závislost rázové houževnatosti na teplotě a to bez vrubu a s vrubem. Zejména v rozmezí 50-120 °C má vyšší houževnatost než většina termoplastů. Je však citlivý na šíření trhlin ve struktuře.[9]



Obrázek 2 graf závislosti rázové houževnatosti na teplotě [II]



Obrázek 3 graf závislosti vrubové houževnatosti na teplotě [II]

1.1.1.3 Využití polyoxymethylénu:

Jako hlavní využití nachází tento polymer především při výrobě technických dílů (viz obrázek 4), pro ty je vhodný především pro svou dobrou obrobitelnost a jak bylo již zmíněno pro jeho dobrou chemickou



Obrázek 4 výrobky z POM [III]

pevnost. Výrobky z tohoto polymeru mají rovněž nízké tření. Pro snížení tření se přidává PTFE s nízkou M_w. Tato metoda byla dlouho utajena vlivem patentů, které zmiňují kombinaci s dalšími složkami, například titaničitanem draselným nebo kombinací olefinického elastomeru a esteru mastné kyseliny. Proto je vhodný pro výrobu ozubených kol obrázek 5. Velkou výhodou je i jeho použití v potravinářském průmyslu. Nebezpečí při tomto využití je, že ve tvarovací formě se mohou vyskytovat zbytky formaldehydu. Jelikož je tento polymer vyráběn více firmami, je distribuován pod více obchodními názvy, jako například Derlin, Celcon, Hostaform a další. Jako jeden z mála polymerů je schopen odolávat dlouhodobě dnes stále agresivnějším automobilovým palivům, především benzínu, naftě a methanolu nebo palivům na bázi ethanolu a to i za teplot vyšších než 100 °C. Z tohoto důvodu se používá pro moderní palivové systémy. V nich jsou obsaženy v mnoha komponentech, například v palivových uzávěrech, hrdlech palivové nádrže, jednotkách pro odesílání paliva, palivových čerpadlech a rozdělovačích paliva. V automobilovém průmyslu má využití nejen jako součást exteriérových dílů ale i interiérových, zde musí polymer vyhovovat současným trendům pro tepelné úpravy povrchů. Jeho výhodou je nízký lesk. Oproti lakovaným dílům z polykarbonátů či ABS (akrylonitril-butadien-styren) má také výhodu v jeho rozměrové stabilitě, odolnosti vůči čistícím

pevnost. Výrobky z tohoto polymeru mají rovněž nízké tření. Pro snížení tření se přidává PTFE s nízkou M_w. Tato metoda byla dlouho utajena vlivem patentů, které zmiňují kombinaci s dalšími složkami, například titaničitanem draselným nebo kombinací olefinického elastomeru a esteru mastné kyseliny. Proto je vhodný pro výrobu ozubených kol obrázek 5. Velkou výhodou je i jeho použití v potravinářském průmyslu. Nebezpečí při tomto využití je, že ve tvarovací formě se mohou vyskytovat zbytky formaldehydu. Jelikož je tento polymer vyráběn více firmami, je distribuován pod více obchodními názvy, jako například Derlin, Celcon, Hostaform a další. Jako jeden z mála polymerů je schopen odolávat dlouhodobě dnes stále agresivnějším automobilovým palivům, především benzínu, naftě a methanolu nebo palivům na bázi ethanolu a to i za teplot vyšších než 100 °C. Z tohoto důvodu se používá pro moderní palivové systémy. V nich jsou obsaženy v mnoha komponentech, například v palivových uzávěrech, hrdlech palivové nádrže, jednotkách pro odesílání paliva, palivových čerpadlech a rozdělovačích paliva. V automobilovém průmyslu má využití nejen jako součást exteriérových dílů ale i interiérových, zde musí polymer vyhovovat současným trendům pro tepelné úpravy povrchů. Jeho výhodou je nízký lesk. Oproti lakovaným dílům z polykarbonátů či ABS (akrylonitril-butadien-styren) má také výhodu v jeho rozměrové stabilitě, odolnosti vůči čistícím



Obrázek 5 ozubená kola z POM [IV]

prostředkům, nízký lesk a poskytuje určitou flexibilitu designu. Další jeho výhodou v použití v interiéru je i jeho vývoj, aby splňoval stále přísnější požadavky na těkavé organické látky, kde je snaha dosáhnout co nejnižších hodnot, neboť se může jednat o látky omamné či zdraví nebezpečné. V případě Delrin 300TE, acetalová pryskyřice vyvinutá společností DuPont, se jedná se o modifikovanou nízko emisní třídu, vhodnou pro použití v interiéru. Testy vzorků odhalili emise formaldehydu nižší než 1,0mg/m³. Mezi další nově vyvinuté se řadí DURACON společnosti Polypsatic, Tenac-C Z4520 od firmy Asahi Kasei. Česká pobočka Společnosti Altran s.r.o. v Hořicích se zabývá právě testováním těchto vlastností polymerů. Polyoxymethylen našel své uplatnění i v lékařském prostředí. Zde se využívá například na výrobu inhalátoru suchého prášku, inzulinové stříkačky či elektrického zubního kartáčku. Využití tohoto materiálu může snížit celkové výrobní náklady a to především vlivem konsolidace více dílů do jedné jednotky a implementací automatizovaných procesů montáže. Výhodou je snadná zpracovatelnost POM, kdy však poskytuje stále vysokou pevnost, houževnatost a hustotu v širokém rozmezí teplot. Polyoxymethylen je zároveň v souladu s FDA (Food and Drugs Administration). Díky svému nesmáčivému povrchu se uplatňuje také ve vodoinstalatérství a to jako kohouty, ventily a spojky. Pro využití v potravinářství se používají certifikované typy polymeru. Ty mají většinou bílou barvu.[5];[7];[8];[10];[11]

1.2 Polymery s použitím při nízké teplotě

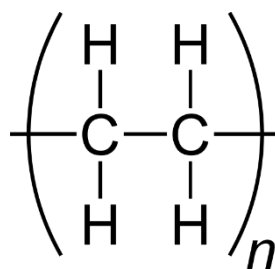
Co se týká odolnosti polymerů vůči nízkým teplotám, nelze tento parametr tak jednoznačně stanovit, jako naopak při teplotě vyšší. Musíme totiž vždy vymezit ještě další podmínku namáhání, jako například změnu tuhosti, křehnutí či jiné. Zajímavou metodou je rychlost zotavení, která spočívá v tom, že polymery při určité nízké teplotě křehnou a my stanovujeme dobu které je potřebná pro to, aby se daný polymer zotavil na původní hodnotu. Se snižující se teplotou naopak roste tento čas.

Jedním z polymerů, které našli využití i při nižší teplotě je například polyethylen.

1.2.1 Polyethylen



Obrázek 6 symbol pro recyklaci PE-HD [V]



Rovnice 3 Polyethylen [V]

Jedná se o homopolymer ethylenu (viz rovnice 3.) a jeho kopolymery s malým obsahem komonomeru. Poprvé byl připraven v roce 1935. Existují dva základní typy tohoto polymeru, které můžeme rozlišit buď podle postupů při výrobě. Ale hlavní rozdělení je podle hustoty. Bohužel hranici nelze jednoznačně stanovit. Protože se mění postupně, nikoliv skokově. Avšak všechny vlastnosti lze odvodit od struktury polymeru. Rozlišujeme lineární o vysoké hustotě PE-HD (při 23°C hustotu 0,95 g/cm³), symbol pro recyklaci viz obrázek 6 a polyethylen o nízké hustotě PE-LD (při 23°C hustotu 0,92 g/cm³) vlivem rozvětvení molekul je tento polymer nazýván rozvětvený polyethylen. Existuje však ještě polyethylen o střední hustotě PE-MD. Co

Samotný proces výroby začíná tím, že se vyčištěný monomer mísí s kyslíkem. Tato směs je stlačena několikastupňovými kompresory, které musí obsahovat chlazení, aby nedošlo k předčasné polymeraci. Stlačený ethylen putuje do trubkového reaktoru. Reaktor je tvořený zkosenými trubkami o vnitřním průměru 20-40 mm a vnějším 30-100 mm, které jsou hadovitě uspořádány. Pro jednotlivé segmenty reaktoru jsou samostatná vyhřívání. Teplota je udržována nad 190 °C a tlak 150 až 250 MPa. Za podmínek v reaktoru je ethylen plyn, avšak hustotu má srovnatelnou s kapalinou 0,4-0,5 g/cm³, jedná se o fluid, který je neomezeně mísitelný. Směs se vypouští do odlučovačů ethylenu přes vyhřívané redukční ventily. V odlučovačích se pomocí snížení tlaku oddělí polyethylenová fáze. Nezreagovaný ethylen nejprve projde cyklónem a po očištění je opět přiveden do reaktoru. Výťažnost tohoto procesu na jeden cyklus se pohybuje od 10 do 35 %. Z posledního separátoru vychází polymer ve formě pásky, a následuje stabilizace pomocí antioxidantů například 2,6-di-tercbutyl-4-methylfenol. Další přísady jako jsou pigmenty, UV-stabilizátory se přidávají nejčastěji odděleně ve dvouválcích, vytlačovacích a hnětacích strojích. Touto metodou se celosvětově vyrobí zhruba 55 % PE-LD. Zbýlých 45 % se vyrábí v autoklávech. M_w/M_n je u metody výroby z trubek 3-4 a u výroby pomocí autoklávu až 14.[1];[12]

V současnosti je snaha výrobců přejít z kyslíku jako katalyzátoru na peroxidy, z důvodů vyšších výtěžků a flexibility produktu. Například v Americe se používají pro snížení reakčního času peroxydikarbonáty. Jako iniciátory se používají také bis(isobutyl)peroxydikarbonáty či bis(propyl)peroxykarbonát které se dávkuje ke stlačenému ethylenu.[1];[12]

1.2.1.2 Výroba vysoko hustotního PE

Teplota tání a pevnost u tohoto typu polyethylenu klesají se stoupajícím větvením. Pro výrobu lineárního polymeru se v současné chvíli používá polyinzerce pomocí Zieglerových či Phillipsových katalyzátorů.[1]

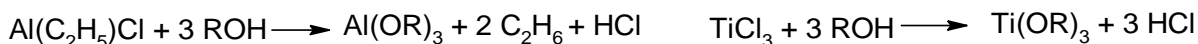
Při výrobě pomocí Zieglerových katalyzátorů se používají technologické postupy: suspenzní, roztokový nebo v plynné fázi.[14]

Suspenzní postup: Probíhá například v hexanu či benzínové frakci, jedná se o rozpouštědlo, ve kterém je monomer rozpustný, ale polymer nerozpustný a při teplotách okolo 70-60 °C a tlaku do 4 MPa. Se zvyšujícím se tlakem roste rychlost polymerace a zároveň se zvyšuje M_n , která však s rostoucí teplotou klesá. Při tomto procesu je také důležitá čistota, jak monomeru, tak rozpouštědla z důvodu citlivosti katalyzátoru na polární nečistoty a kyslík. Nejprve se do reaktoru přivede čistý ethylen (až 45 hmotnostních %), suspenze katalyzátoru a rozpouštědlo (viz rovnice 6). Po proběhnutí reakce se směs polymeru a rozpouštědla vede do rozkladného reaktoru, zatímco nezreagovaný monomer se recykluje. V rozkladném reaktoru se sníží teplota na 20 až 30 °C a katalyzátor se rozloží malým množstvím alkoholu. (viz rovnice 7). Výsledný práškový polymer se čistí odstředěním, následně roztokem NaOH, a vodou. Vzniklý polymer se vysuší, homogenizuje, vytlačí a granuluje. Zbytky Al či Ti, které zde zůstávají jako pozůstatky katalyzátoru je velice obtížné odstranit. Proto není vhodný pro elektroizolační účely. Tomuto problému se lze vyhnout použitím vysoce aktivních katalyzátorů kdy na 600 kg polyethylenu připadá 1 g Ti. Suspenzní proces je vhodný pro výrobu polyethylenu o velmi vysoké M_w a to od 3-6×10⁶. Vyniká také svou rázovou houževnatostí i při nižších teplotách a

oproti jiným typům vysokohustotního polymeru má velmi dobrou odolnost proti oděru a chemikáliím.[1];[12]



Rovnice 6 výroba PE-HD



Rovnice 7 vliv katalyzátoru při výrobě PE-HD

1.2.1.3 Další metodami přípravy HDPE

Roztokový postup (společnost DuPont), polymerace v plynné fázi (společnost Union Carbide).[14]

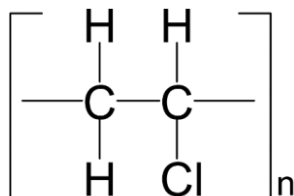
1.2.1.4 Využití polyethylenu

Jeho hlavní využití je pro technické výrobky jako jsou různé trubky, ložiska a desky, které se používají jako náhrada dřeva takzvané woodplastic a jako obalová fólie. V domácnostech jej můžeme najít jako misky, koše na odpadky, kbelíky a mnoho dalšího.[9];[13] Vysoko hustotní polyethylen je využíván pro výrobu izolační fólie Junifol společnosti Juta a.s. (obr 7). [15]



Obrázek 7 fólie Junifol [VII]

1.2.2 Polyvinylchlorid



Rovnice 8 polyvinylchlorid [VIII]

Dalším polymerem, který se využívá při nízkých teplotách je polyvinylchlorid. Jedná se o typický představitel vinylových polymerů rovnice 8. Je to jeden z nejvíce vyráběných plastů na světě a to díky levnému způsobu výroby, jeho snadnou zpracovatelnost ať už pomocí válcování, vytlačování, vstřikování atd. Má také vysokou chemickou a biologickou odolnost. Relativně dobře odolává alkoholům, zásadám a dalším uhlovodíkům Pokud není plastifikován má i velikou pevnost a tuhost. [16];[17];[18]

Samotná velikost částic je dána výrobním procesem, při suspenzní polymeraci je průměr částic 100-180 μm a pokud se jedná o emulzní polymeraci, vzniká latex o 0,1-3 μm.

Je pro něj i typická syndiotaktická konformace s částečnou krystalinitou. Polymer lze dále modifikovat kopolymerací například s vinylacetátem či dioktyftalátem, který je přidáván jako změkčovadlo. Měkčený polymer se nazývá novoplast a neměkčený novodur.

Stupeň krystalinity je nízký okolo 3-10 %, vlivem vznikajících ataktických produktů, které jsou tvořeny krátkými syndiotaktickými a izotaktickými sekvencemi. Hodnota M_w bývá v rozmezí od 40 000 do 130 000. Teplota skelného přechodu se nachází kolem 80 °C, zahříváním nad 100 °C se začíná zvolna rozkládat za vzniku chlorovodíku. Tato vlastnost se vysvětluje tím, že v molekule polymeru jsou slabá místa či nepravidelnosti, v nichž tato degradace začíná. Nízkomolekulární analoogy PVC však chlorovodík neodštěpují.[1]

1.2.2.1 Výroba polyvinylchloridu

Základní surovinou pro výrobu polyvinylchloridu je vinylchlorid, což je těkavý, jemně nasládlý plyn. Který se připravuje rozkladem 1,2-dichlorethanu. Tento plyn způsobuje rakovinu jater a ledvin z tohoto důvodu je maximální koncentrace 2ppm až 5ppm. Sám polymeruje velmi ochotně a to radikálovým a aniontovým mechanismem. V průmyslu se uplatňuje především radikálový.[1];[19];[20]

Průmyslová výroba se provádí v suspenzi či emulzi. Nejprve se do reaktoru přivede voda spolu s dalšími aditivami (částečně hydrolyzované polyvinylacetáty) poté se přidá plynná fáze zbavená kyslíku. Tato reakce je exotermní, proto je reaktor vybaven chladícím zařízením. Výsledkem výroby je porézni bílý prášek, to z toho důvodu, že je nerozpustný v monomeru. Nezareagovaný monomer je před stripováním odplyněn. Vzhledem k přítomnosti povrchově aktivních látek ve vodné směsi je možný vznik pěny zvláště při emulzním procesu, při kterém se vyrobí vodný roztok latexu.[1]

Samotná emulzní polymerace se vyrábí třemi způsoby a to vsádkovou emulzní polymerací, kontinuální emulzní polymerací a v mikrosuspenzi.[19]

Vsádková emulzní polymerace: při tomto procesu je vinylchlorid dispergován pomocí emulgačních činidel a to nejčastěji alkyl či aryl sulfonátu sodného. Tato polymerace probíhá na rozhraní voda-monomer. Za samotným reaktorem následuje stripování.[1];[19]

Stripování je odstranění zbytkového monomeru pomocí dusíku či vakua. Provádí se buď vsádkovým způsobem či kontinuálním způsobem.

Poté následuje sušení. První fáze sušení při suspenzní polymeraci se provádí odstředováním, při kterém se získá vlhký koláč. Konečná fáze se provádí buď ve fluidní sušárně, cyklonové sušárně nebo proudové sušárně.[19]

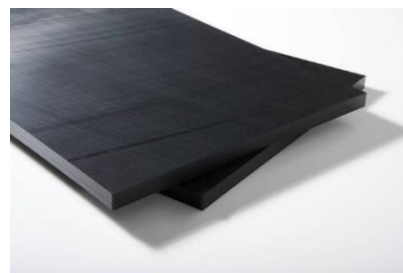
Po vysušení se polyvinylchlorid vyroben suspenzní polymerací obvykle prosévá, aby byl zbaven hrubých částic, které by způsobovali problémy při zpracování. Oproti tomu po emulzní polymeraci je PVC tříděn a podle potřeby i rozmělněn.

1.2.2.2 Využití polyvinylchloridu

Dělíme podle toho, zda se jedná o měkčenou (novoplast) formu nebo neměkčenou (novodur).

Novodur má vynikající odolnost vůči vodě, kyselinám a to dokonce i kyselině fluorovodíkové. Nízkou permeabilitu vodní páry a především vysokou tvrdost a mechanickou pevnost.

Zpracovává se například na trubky pro vodní potrubí, fólie a desky ve stavebnictví obrázek 8, láhve na kosmetiku a čisticí prostředky atd.[16];[17]



Obrázek 8 fólie z PVC [IX]

Novoplast je naopak měkčí, za to lépe tvarovatelný a to buď válčováním nebo vytlačováním. Zpracovatelnost lze zlepšit



Obrázek 9 rukavice z PVC [X]

i přidavkem 30 až 70hm.% změkčovadel. Zpracovává se na: izolace elektrických vodičů, podlahoviny, fólie, koženky na sedadla, tapety, hračky, rukavice obrázek 9, těsnění a další.[16];[17]

1.2.3 Polymethylmethakrylát

Při nízkých teplotách se používá také Polymethylmethakrylát neboli plexisklo (jedná se o nesprávný, avšak společensky vžitý název) či akrylátové sklo. Jedná se o průhledný polymer nejčastěji připravován blokovou polymerací či polymerací v suspenzi. Výhodou blokové polymerace je, to že při ní dochází rovnou k tvarování výrobku. Tento syntetický polymer má celou řadou využití od oken dopravních prostředků až po zubní protézy. Celosvětově se tohoto polymeru vyrobí okolo 0,5 milionu tun. Nejčastěji je dodáván ve formě granulátů. [21];[22];[23]

Nejvýznamnější vlastností tohoto polymeru je jeho čírost a průhlednost v celém rozsahu délek i v tlustých vrstvách až do 92 % propustnosti. Tyto vlastnosti jsou stálé i v extrémních podmínkách. I po mnohaletém vystavení tropickému podnebí si polymer zachovává svou čírost.[1]

Teplota kaučukovité oblasti je v rozmezí 130-140 °C. Při této teplotě je také snadno tvarovatelný a vykazuje i vynikající tvarovou paměť, což se projeví vrácením tvarovaného tělesa zpět do původního stavu. Dá se také dobře mechanicky obrábět.[1]

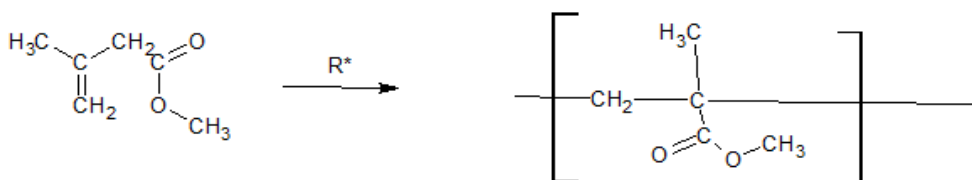
Problém u PMMA je, že neodolává koncentrovanějším kyselinám a hydroxidům a je rozpustný v aromatických a chlorovaných uhlovodících, esterech, ketonech a etherech. Největší nevýhodou však je jeho nízká povrchová tvrdost, což vede k jeho poškrábání.[22]

Teplo potřebné ke vzniku jeho hoření je asi 460 °C, při tom se rozkládá na oxid uhličitý a vodu.[21]

1.2.3.1 Výroba polymethylmethakrylátu

Vyrábí se, jak již bylo uvedeno především blokovou polymerací a to z esterů kyseliny methakrylové, hlavně methylmethakrylátu (viz rovnice 9). Při této polymeraci se získává nezesíťovaný produkt s průměrnou molekulovou hmotností okolo 1×10^6 g/mol.[4];[13]

Při blokové polymeraci dochází k polymeraci pomocí iniciátoru a zvýšené teploty mezi dvěma paralelními silikátovými skly. Nestabilizovaný polymer se stabilizuje v před polymeračním kotly, kde se zahřeje na teplotu až 100 °C společně s 0,1 % azobisisobutyronitrilu. Během předpolymerace se sleduje změna viskozity a indexu lomu. Produkt se následně přefiltruje do hliníkového zásobníku, z něhož se předpolymer odvažuje. Ten se následně naplní do skleněných desek, které jsou distancované profilem polyvinylchloridu. Tyto naplněné desky se umístí do temperačních prostor, kde se se zvýšením teploty zahájí polymerace. Přebytečné teplo se odvádí pomocí proudícího vzduchu či vody. Samotná teplota se během polymerace pohybuje v rozmezí 30-130 °C. V současné době je zavedena i kontinuální polymerace mezi nekonečnými ocelovými pásy, které jsou široké zhruba 3 m. Tyto pásy se pohybují po válcích, které mají řadu teplotních zón, mezi které se dávkuje předpolymer.[1]



Rovnice 9 výroba polymethylmethakrylátu

1.2.3.2 Využití polymethylmethakrylátu

Polymethylmethakrylát se nejčastěji využívá jako náhrada skla. Například jako okna dopravních prostředků, kryty přístrojů, světel automobilů (viz obrázek 10) či hodinových sklíček. Využití našel tento polymer i v dentálním odvětví jako zubní náhrada, takzvaný Dentakryl. Používá se také jako složka povrchu Deco Turf, což je tvrdý tenisový povrch. Jedná se o poměrně drahý materiál, proto je nutné jej používat s rozvahou.[1];[10];[21];[24]



Obrázek 10 kryt světel z PMMA [XI]

1.2.4 Polyethylterefthalát

Polyethylterefthalát nese zkratku PET či PETE, ve starší literatuře můžeme najít tento polymer pod zkratkou PETP, je také jedním z polymerů, které se používají při nízké teplotě. Jedná se o nejběžnější lineární polyester. Prodáván je pod mnoha různými názvy v mnoha zemích, například ve Velké Británii-Terylene, v Rusku-Lavsan či v USA-Dacron. S 18 % je to čtvrtý nejvíce vyráběný polymer na světě, před ním jsou polyethylen, polypropylen a polyvinylchlorid. Tento polymer je zároveň jeden z nejčastěji recyklovatelných.[25];[26]

Může se vyskytovat, jak ve stavu amorfním, tak i semikrystalickém. Záleží především na tepelné historii a druhu zpracování. Semikrystalický se může jevit jako průhledný a jeho velikost částic je menší než 500 nm či jako bílý a to s velikostí částic do několika mikrometrů.[1]

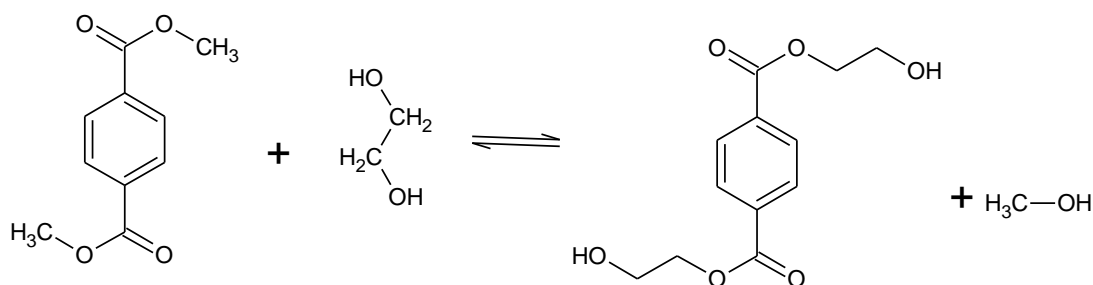
Po vystavení chloroformu či toluenu dojde ke zblednutí PET. Disponuje též nízkou navlhlostí a nasákavostí. Jeho hlavní nevýhodou je, že není příliš odolný vůči chemikáliím, hlavně není odolný vůči roztokům silných zásad a kyselině dusičné, vůči ostatním kyselinám je tento materiál odolný. Velkou výhodou je vysoká houževnatost a také nízké kluzné tření a kluzné opotřebení. Je také odolný proti hydrolýze do teploty 70°C. [10];[27]

1.2.4.1 Výroba polyethyltereftalátu

Výroba může probíhat dvěma způsoby. A to: dvoufázový dimethyltereftalátový proces a výroba z kyseliny tereftalové.[25]

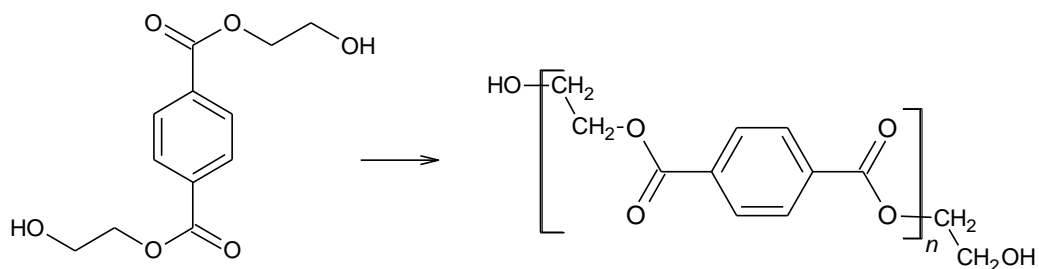
Dvoufázovým dimethyltereftalátovým způsobem

Nejprve se dimethyltereftalát tranesterifikuje ethylenglykolem na bis(2—hydroxyethyl) za přítomnosti zásaditého katalyzátoru, viz rovnice 10 (nejčastěji octany dvojmocných kovů) při 150-200°C. Uvolněný metanol se odstraňuje destilací, kvůli posunu rovnovážného stavu.[1]



Rovnice 10 transesterifikace dimethyltereftalátu

Vzniklý produkt je bis(2-hydroxyethyl)tereftalát a oligomer o P=1 až 4. Následně se oddestiluje přebytek ethylenglykolu při vyšší teplotě a za vakua.

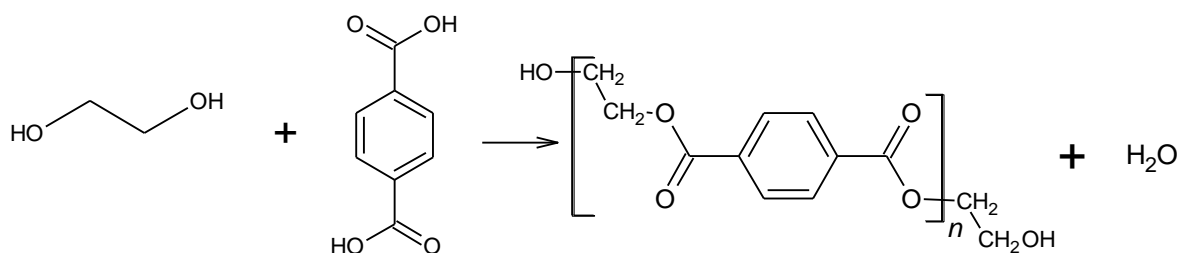


Rovnice 11 polymerace polyethyltereftalátu

Poté nastává druhý krok, tzv. polyesterifikace při 270-280 °C rovnice 11. Při druhém kroku stále probíhá kontinuální destilace ethylenglykolu. Pro obě reakce lze použít stejný reesterifikační katalyzátor. Ve druhém kroku se pracuje za sníženého tlaku, aby se polymer lépe odváděl z viskózní kapaliny. Pro zabránění oxidace se pracuje v inertní atmosféře dusíku či oxidu uhličitého. Během celého procesu se měří viskozita, která slouží jako indikátor průběhu reakce. Po ukončení reakce (dosažení správné viskozity) se do autoklávu vpustí vysušený kyslík a ve formě pásku se vytlačí ven. Nakonec nastává granulace a uzavření do těsných barelů, aby se zabránilo vniknutí vlhkosti. Pracuje se ve výchozím poměru 1 mol

dimethyltereftalátu a 2,5 molu ethylenglykolu. Tento způsob je používanější, především jako kontinuální v kaskádových reaktorech.[1];[25]

Z kyseliny tereftalové:



Rovnice 12 výroba polyethylentereftalátu z kyseliny tereftalové

Dojde k esterifikaci kyselinou tereftalovou na ethylenglykol (viz rovnice 12), tento proces se provádí za tlaku 2,7-5,5 barů a teploty 220-260°C. Vzniklá voda se během reakce kontinuálně odstraňuje destilací.[1]

1.2.4.2 Využití polyethylentereftalátu

PET vlákna jsou vyráběna z taveniny a často jsou označeny nesprávnou zkratkou PES. Tyto vlákna jsou obecně méně mačkavé než vlna a také méně navlhá a schne rychleji než polyamidové vlákno. Nevýhodou tohoto vlákna je, že se těžko obarvuje, protože nebotná ve vodě. Hlavním výrobkem z polyethylentereftalátu jsou obalové materiály. Základní je čistá fólie, která je opticky čirá. Vyrábí se metodou vytlačování a má dobré mechanické vlastnosti od -70 °C až 130 °C. A její mechanické vlastnosti jsou na vyšší úrovni než ty, kterými disponují ostatní fólie z termoplastů. Je také omezeně nepropustná pro plyny a odolává působení olejů. Je používána například v elektrotechnice a jako podložky pod magnetofonové pásky.[10];[26];[27]



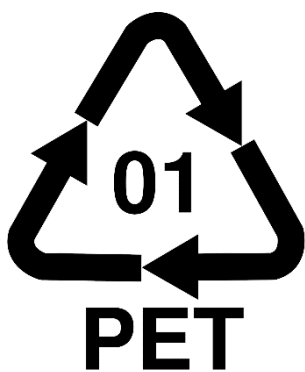
Obrázek 11 láhve z PET [XII]

Uvádí se, že k výrobě obalů se spotřebuje až 96 % PET. Z tohoto množství je 71 % použito na láhve obrázek 11. Tyto láhve jsou vyráběny vstřikovacím vyfukováním. Nejprve bylo nutné například zajistit, aby láhev odolala tlaku tekutiny, která je sycená oxidem uhličitým. První patent na řešení dané problematiky přišel v roce 1973 od amerického inženýra Nathaniela Wyetha, poprvé byla průmyslově využita až v roce 1977. Dalším významným

výrobkem z PET jsou blistry na léky či plastová obalová páska, které tvoří přibližně 19 % z celkové produkce z obalového průmyslu (viz obrázek 12.) tohoto polymeru.[1];[25]



Obrázek 12 obalová páska z PET [XII]



Obrázek 13 symbol pro recyklaci PET [XIII]

Zásadním krokem je u tohoto polymeru třídění a to pod zkratkou PET, která je umístěna pod trojúhelníkem s plnými šipkami, ve kterém je číslice 01 obrázek 13. Například láhve jsou rozdělovány podle kritérií, která hrají důležitou roli při jejich zpracování. Dělení dle těchto kritérií probíhá v třídíčkách. Jedním z těchto kritérií je například barva.[25]

Čiré PET lahve se používají na výrobu čirých vložek a čirých regranulátů. Z vložek se dají vyrobit technická vlákna pro výrobu kobereců či plen, zatímco z regranulátů lze vyrobit nové láhve, fólie a blistry.

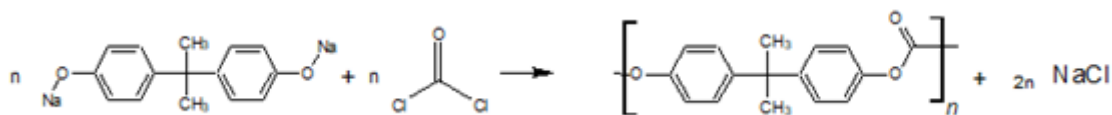
Z barevných PET lahví se získají barevné vložky a barevný granulát. Tyto vložky se používají na výrobu černých vláken, ze kterých se dělají textilie a výplně do aut.[25]

1.2.5 Polykarbonáty

Hojně využívanou skupinou polymerů i při nízkých teplotách jsou polykarbonáty, jedná se o skupinu termoplastických polymerů, jenž obsahují ve svých strukturách uhličité skupiny. Zkráceně nese tento polymer označení PC. Jedná se o polymer kyseliny uhličité na bázi 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propanu či dianu nebo bisfenolu A. Je také velice dobře propustný pro světlo z 85 %, s vysokým indexem lomu $n_D^{20}=1,587$. Je dobře rozpustný v chlorovaných uhlovodících a cyklohexanolu. Snadno se zpracovávají vstřikováním při teplotách 220 až 320 °C, a to především o M_w 20 000 až 40 000. Naopak typy s M_w od 60 000 do 150 000 se vstřikováním zpracovat nedají, proto se zpracovávají z roztoku například pro lití fólií. Nemají jednoznačný recyklační identifikační kód a nesou pouze označení ostatní. Jsou řazeny mezi takzvané technické plasty. Polymer má vysokou odolnost proti nárazu na úkor nízké odolnosti proti poškrábání. Z tohoto důvodu se na tyto výrobky aplikují tvrdé povlaky, které jsou naopak na poškrábání méně náchylné. Mají také dobré elektroizolační vlastnosti, nízkou absorpci vody a dokonce odolnost proti vlivu UV záření. Odolné jsou vůči hydrolýze i vůči oxidaci až do teploty 120 °C. Avšak nejsou schopny dlouhodobě odolávat působení vroucí vody a páry, aminů a amoniaku. Výhodou oproti polymethylmethakrylátu je vyšší pevnost a tepelná odolnost. Teplota skelného přechodu se se nachází zhruba okolo 147 °C a bodem tečení okolo 155 °C. Pro formování taveniny jsou uvedeny teploty 220 až 320 °C, při tomto procesu je důležitá vlhkost materiálu, pokud je totiž přítomna voda při formování, polymer začne s touto vodou reagovat a klesá molekulová hmotnost. Výjimečnost tohoto materiálu oproti jiným termoplastům je ta, že jej lze plasticky deformovat i bez toho, aniž by popraskal či se zlomil. Z toho vyplývá, že může být zpracován a vyroben i při pokojové teplotě za použití plechových technik (ohýbání). Ročně se vyrobí zhruba jedna miliarda kilogramů. Zpracovává se vytlačováním do podoby trubek či tyčí, vytlačováním přes válce, kde vzniká fólie nebo plech (dle tloušťky), vstřikováním do podoby hotových výrobků.[1];[10];[28];[29]

1.2.5.1 Výroba polykarbonátů

Nejprve probíhá fosgenace dianu z fosgenu za přítomnosti vodného roztoku NaOH nebo pyridinu, tyto látky vážou uvolňovaný chlorovodík.



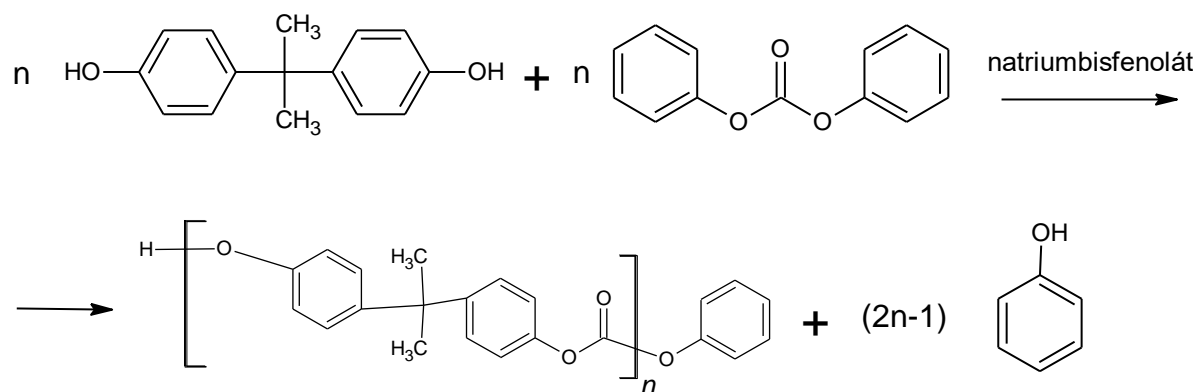
Rovnice 13 výroba polykarbonátů

Na rozhraní fází dochází k exotermické reakci, při které vzniká oligomer s koncovými skupinami -OCOCl (rovnice 13). Na těchto skupinách nastává polymerace na polyester pomocí přídavku katalyzátoru, například kvartérní amoniové báze. Při této fázi výroby je důležité dobré promíchání, zejména proto že jde o reakci ve dvoufázovém systému. Molekulovou hmotnost výsledného produktu lze regulovat pomocí přídavku monofunkčního fenolu. Takto vzniklý roztok polykarbonátu se oddělí a promyje vodou. Polyester lze izolovat odpařením rozpouštědla.[1];[28];[29]

Polykarbonát vyrobený sušením a srážením se obtížně zpracovává vlivem malé sypné hmotnosti. Po odpaření rozpouštědla ve vyhříváném extrudéru či ve vakuu vzniká tavenina polykarbonátu, která je vytlačována a granulována. Pokud chceme obejít krok granulace, můžeme dispergovat methylchloridový roztok PC ve vodě a za neustálého míchání zahřát a vydestilovat samotný methylchlorid. Při propařování či zahřívání s vodou odstraní poslední zbytky chloru v koncových skupinách -OCOCl. Tyto skupiny by způsobovaly nestabilitu produktu. Nakonec se produkt vysuší při 120 °C.[1]

Fosgenaci lze provést také v přítomnosti pyridinu, který působí jako akceptor chlorovodíku, katalyzátor a dokonce i jako rozpouštědlo. Jako rozpouštědlo se může použít methylchlorid. Molekulovou hmotnost produktu z fosgenace lze ovlivnit čistotou dianu, teplotou, množstvím vody a rychlostí přidávání fosgenu.[1];[29]

Vyrábět lze polykarbonáty i pomocí reesterifikací ekvimolárního množství dianu pomocí difenylkarbonátu bez přístupu kyslíku rovnice 14. Reakci lze urychlit katalyzátory, například natriumbisfenolát či butoxyhlinitan hořečnatý. Nejprve se směs dianu a difenylkarbonátu zahřeje bez kyslíku na 200 až 300 °C.[1]



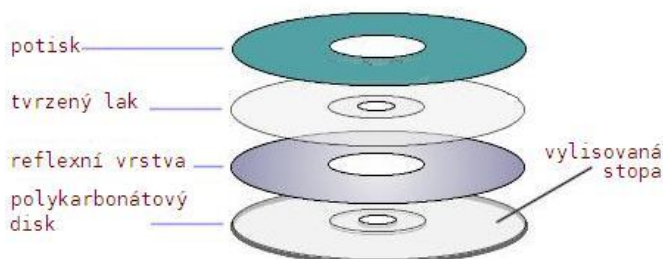
Rovnice 14 výroba polykarbonátů pomocí reesterifikace

Při této teplotě a tlaku okolo 2,6 kPa se oddestiluje vzniklý fenol a to v množství asi 90% teoretického množství. Následně se teplota zvýší na 300 °C, naopak tlak se sníží na 0,13 kPa.

Vzniklá tavenina je vytlačena pomocí dusíku z reakčního autoklávu ve formě pásy. V poslední fázi reestifikace je dosaženo velké viskozity, která však omezuje molekulovou hmotnost. Na začátku se pracuje za nadbytku difenylkarbonátu, to zajišťuje rychlejší reakci dianu. Nezreagovaný dian se při teplotě nad 180 °C rozkládá. Tato metoda není tolik běžná, její využití je hlavně v kontinuálním procesu s řadou autoklávů. V současnosti je snaha místo difenylkarbonátu používat dimethylkarbonát.[1]

1.2.5.2 Využití polykarbonátů

Díky své vlastnosti ohybu, aniž by došlo k prasknutí, se hojně využívá v prototypových aplikacích, kde jsou potřeba elektricky nevodivé a zároveň průhledné části. Jeho hlavní využití je v elektronických zařízeních, zejména proto, že je dobrým izolantem a má také odolnost vůči vyšším teplotám a ohni.



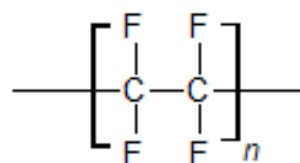
V této oblasti se používá *Obrázek 14 náčrt CD [XIV]*

v telekomunikaci. Slouží i jako

dielektrikum v kondenzátorech s vysokou stabilitou. Avšak výroba těchto kondenzátorů se většinou zastavila. Důvodem bylo ukončení výroby polykarbonátové fólie společností Bayer AG v roce 2000. Častým výrobkem z tohoto materiálu jsou fólie a filmy, které se připravují litím z roztoku methylenchloridu, toto rozpouštědlo se velmi rychle vypařuje, při ochlazení však dojde ke kondenzaci na povrchu filmu a dojde k jeho zakalení. Z tohoto důvodu se pracuje v atmosféře nasycené tímto rozpouštědlem. Nejznámější firmou vyrábějící fólie z polykarbonátů je firma Bayer pod názvem Makrofol, která se používá jako elektroizolační materiál. Zajímavým výrobkem z PC je kompaktní disk (viz obrázek 14). Významné jsou kombinace těchto polymerů s polymerem ABS. Při legování těchto polymerů vzniká kombinace s ideálními vlastnostmi, jako jsou tvarová stálost za tepla, vrubová houževnatost atd. Používá se hlavně jako vnitřní součásti automobilů.[10];[28];[29]

1.2.6 Polytetrafluorethylen

Běžně používaný polytetrafluorethylen neboli teflon, má také své využití při nízkých teplotách. Jedná se o polymer, jehož základní mer je tetrafluorethylen (rovnice 15), který je v základním stavu netoxický, vysoce reaktivní plyn s bodem varu -76,3°C. Je třeba jej stabilizovat, neboť v přítomnosti kyslíku



Rovnice 15 polytetrafluorethylen

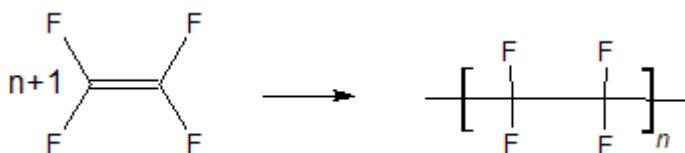
velice snadno dochází k jeho polymeraci, stabilizace se provádí

malým množstvím terciálních alifatických aminů či siriých sloučenin. Veškeré olefiny, které jsou fluorované, mohou tvořit výbušné peroxidy, nejvyšší je toto riziko právě u tetrafluorethylenu. Z tohoto důvodu je polymerace velmi náročný proces, při kterém se pracuje ve vodné disperzi. Pokud není reakční teplo dostatečně odváděno, hrozí exploze provázená rozkladem monomeru na uhlík a tetrafluormethan. PTFE je nerozvětvený a z velké části krystalický polymer, jehož struktura je podobná šroubovici. V této šroubovici jsou závitě tvořeny fluorovanými atomy. Jednotlivé segmenty jsou v podstatě neohebné a molekula neobsahuje polární skupinu a to ani na postranním řetězci. Vzniklá struktura zapřičiňuje jeho

vysokou viskozitu i nad bodem tání, což vede ke studenému tečení i při malém zatížení. Jeho barva je bílá až šedá. Technické produkty mívají M_w okolo 50 000. Sám o sobě je nehořlavý a zdravotně nezávadný. Výhodou je také to, že koeficient tření je jeden z nejnižších mezi pevnými látkami. Zároveň má vysokou rázovou houževnatost a pevnost v tahu, která je dokonce obdobná jako u polyethylenu a zvýšit ji lze orientací za studena. Jak již bylo zmíněno, polymer neobsahuje polární část, proto se řadí mezi nejlepší dielektrické materiály. Materiál je nesmáčivý, protože uhlíky, které jsou fluorované, vykazují snížené Londonovy síly vlivem vysoké elektronegativity fluoru. Je také velice málo reaktivní vlivem silné vazby fluor-uhlík, která má hodnotu 520 kJ/mol, oproti vazbě uhlík-chlor která má jen 327 kJ/mol. Oproti ostatním polymerům vyniká svou chemickou odolností, je stálý dokonce i ve vroucí kyselině dusičné, fluorovodíku a dokonce i lučavce královské. Nerozpustí dokonce ani nebotnajíc jej halogeny ani alkálie. Je však nesnášenlivý vůči změkčovadlům jako jsou ftaláty. Napadán je až při teplotě 200 °C a to roztavenými alkalickými kovy a flourem. Teplota měknutí se nachází až na hodnotě 327 °C a k rozkladu dochází až za teplot od 400 °C, při kterých se rozpadá na perfluorolefiny a další štěpné produkty jako například: tetrafluorethylen, hexafluorpropan, hexafluorpropen a další. Trvale namáhán může být beze změny až do teploty 260 °C. Dobrou odolnost vůči teplotám prokazuje i na druhou stranu teplotního spektra, tedy do záporných, například fólie z polytertrafluorethylenu jsou ohebné i při teplotě -150 °C. Odolný je i vůči stárnutí a povětrnostním podmínkám, vydrží až 30 let bez jakékoliv změny. Při vystavení vysokoenergetického záření dochází k jeho depolymeraci.[1];[30];[31];[32]

Objeven byl v roce 1938 americkým vědcem Roy J. Plunketem, který působil ve společnosti DuPont v New Jersey. K tomuto objevu však došlo omylem, Plunkett chtěl vytvořit chladivo z fluorouhlíku. Během experimentu měřil množství použitého plynu z lahve obsahující tetrafluorethylen pomocí úbytku váhy. Plyn však přestal téci, avšak v láhvi ještě plyn být měl. Proto láhev rozřízl a její stěny byly pokryty bílým voskovitým materiálem, který byl také velice kluzký. Dnes již víme, že se jednalo o polytetrafluorethylen a že železo, z něhož byla nádoba vyrobena, působilo, jako katalyzátor při vysokém tlaku. Patentován byl však v roce 1941 společností Kinetic Chemicals (dceřiná společnost DuPont) a ochrannou známku jako teflon získal v roce 1945.[25]

Výroba:



Rovnice 16 polymerace tetrafluorethylenu

1.2.6.1 Výroba polytetrafluorethylenu

Jedním z typů výroby je emulzní polymerace (viz rovnice 16), která probíhá v nerezových autoklávech. Za přítomnosti peroxidisíranů jako iniciátorů a redukovadel ve slabě alkalickém prostředí. Na počátku reakce je tlak 3MPa a teplota pod 20 °C. Samotná polymerace probíhá až do vymizení tlaku. Dalším způsobem výroby je polymerace suspenzní. Při ní se používají organické peroxidy a sodné soli perfluorkarboxylových kyselin jako dispergační prostředky.

Tlak je zde v rozmezí 4-10 MPa a teplota 70 °C. Po proběhnutí reakce se polymer odstředí, propere vodou. Nakonec se vysuší a rozemele na prášek.[3]

1.2.6.2 Zpracování polytetrafluorethylenu

Vlivem vysokého bodu tání 350 °C a jeho extrémně vysoké viskozitě při této teplotě 10^9 až 10^{10} Pa.s, znemožňuje jeho zpracování běžnými metodami. Proto se prášek polymeru lisuje tlakem 15 až 40 MPa, lisování probíhá za studena. Poté se předlisky nechají slinout při teplotě 360 °C. Doba slinování závisí na tloušťce předlisky, 1mm tloušťky se slinuje zhruba 4 min. Po ochlazení vylisku je produkt hotový. Na vlastnosti produktu má vliv především rychlost ochlazení. Další metodou zpracování je i vytlačování, to buď ve formě prášku či pasty, ta je tvořena PTFE, parafínem a perfluoralkany. Po odstranění přísad pasty při zvýšené teplotě nastává slinování při 350 až 370 °C. Tímto způsobem jsme schopni vyrobit trubky a profily. Fólie polytetrafluorethylenu se vyrábí pomocí válcování na nerezových kalandrech při 400 °C nebo se odřízne z bloku již vzniklého produktu a dojde k natažení na požadovanou tloušťku. Při teplotě 370 °C a pod tlakem lze PTFE svařovat. Protože za vysokých teplot dochází ke vzniku jedovatých štěpných produktů, je nutné dobré odsávání. Pokud je požadována adheze polytetrafluorethylenu, provádí se pomocí mechanického opracování povrchu či naleptáním roztavenými alkalickými kovy.[4];[25]

1.2.6.3 Využití polytetrafluorethylenu

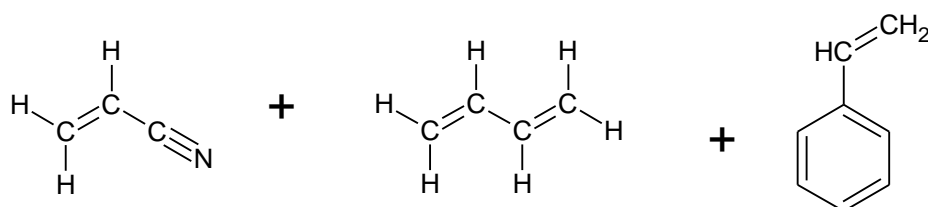
Díky své významné antiadhezní vlastnosti se využívá například na potrubí či na pánve a všude tam, kde se nám nesmí nic uchytil. Ve formě disperze se používá k impregnaci izolací a k lakování kovových vodičů. Využívá se k výrobě součástí armatur pro tepelně náročná prostředí nebo pro korozivní prostředí. Slouží k výrobě různých trubek, membrán, samomazných ložisek nebo pístních kroužků a dokonce i v lékařství viz obrázek 15.[23];[24];[25]



Obrázek 15 využití polytetrafluorethylenu v lékařství [XV]

1.2.7 Akrylonitril-butadien-styren

Kopolymer zkráceně ABS. Jedná se o kopolymer monomerů akrylonitril-butadien-styrenu viz rovnice 17.



Rovnice 17 akrylonitril-butadien-styren

Disponuje velkou chemickou odolností, malým elektrostatickým nábojem, velmi dobrými mechanickými vlastnostmi a tvrdým a lesklým povrchem. Ve spojitě fázi styren-

akrylonitrového polymeru jsou rozptýleny částice polybutadienového kaučuku. Jelikož polymer obsahuje nenasycený elastomer, musíme proto použít antioxidanty. Největší nevýhodou ABS je nízká odolnost proti povětrnostním podmínkám a světelnému stárnutí. Pro zlepšení stálosti proti fotooxidačnímu stárnutí se přidávají stabilizátory a absorbéry UV-záření, černý pigment nebo se při výrobě používá elastomer neobsahující větší množství dvojných vazeb. Polymer lze i snadno obarvit. Tvarová stálost je ovlivněna typem ABS, která je od 80 až do 105 °C. Teplota skelného přechodu se nachází okolo 150 °C. Hustota se pohybuje okolo 1,02-1,08 g/m³. Nabízí dobrou obrobiteľnosť a to prakticky všemi technikami jako jsou frézování, vrtání, soustružení nebo řezání. Nejčastěji se provádí vstřikování při teplotě 180 až 250 °C. Stejně dobře se i zpracovává a to buď válcováním, vyfukováním, tvarováním za tepla a i lisováním. Na trhu jsou i granuláty ABS s nadouvadly. Kdy při vstřikování dojde k rozložení nadouvadla a výrobek se naplní plynnými zplodinami. Při uniknutí plynných zplodin z povrchu se vytvoří povrchová vrstva, zatímco uvnitř je struktura pórovitá. Strukturální pěny mají objemovou hmotnost od 55 až do 80 kg/m³, to je ovlivněno podmínkami zpracování. K dispozici jsou i pokovované součásti, které se vyrábějí pomocí galvanického pokovování, kde se zlepšuje především pevnost materiálu a odolnost vůči povětrnostním podmínkám. Oproti galvanicky pokoveným ocelím není tak náchylný na korozi. Přidáním 20-40 % skleněných výztuží lze zvýšit mechanickou pevnost. Při vystavení 400 °C se polymer rozkládá na jednotlivé složky, které jsou pro člověka karcinogenní.[4];[27];[28];[29]

1.2.7.1 Výroba ABS

Základní podmínkou ve všech realizovaných postupech je oddělená příprava elastomerního podílu, ve kterém převládá butadien a jeho dokonalá dispergace v kopolymeru akrylonitrilu se styrenem. Existují dva základní postupy a to: mísení a roubování.[1];[32]

Při mísení probíhá dispergace mechanicky butadien-akrylonitrilového kaučuku se styrenem-akrylonitrovým kopolymerem.

Při roubování se akrylonitril s monomerním styrenem nejprve naroubují na předem připravený elastomer. Následný produkt se smísí s kopolymerem styren-akrylonitril. Při použití této metody je získán produkt o lepší kvalitě a to především co se týká tepelné stálosti či reologických vlastností. Lze použít emulzní či suspenzní polymeraci. Běžné polybutadienové latexy obsahují polymer bez gelové fáze, proto nejsou pro roubování vhodné. Z tohoto důvodu je pro výrobu vhodný latex s optimálním obsahem gelu, který zajišťuje houževnatost. Z tohoto důvodu se polymerace butadienu vede do konverze 65 %, při kterém začíná síťování a vzniká gelový podíl. Po přidávku p-divinylbenzenu dojde k přerušení až při 75 %. Pokud je obsah gelové části příliš velký mohou vzniknout potíže při zpracování.[1]

Nejprve se při běžném postupu nadávkuje polybutadienový latex, voda, emulgátory jako Dudbaral, směs monomerů styrenu, akrylonitrilu a iniciátor α -kumenylhydroperoxid. Vzniklá směs se za stálého míchání zahřívá na 70 °C. Po hodině míchání se přidá další dávka monomerů, iniciátorů a emulgátorů. Ukončení polymerace probíhá po zhruba 3-4 hodinách a to přidávkem diethylhydroxylaminu. Obsah reaktoru se přesune do stripovacího kotle. Zde se přidávají autooxidanty a silikonové odpěňovadlo. Volný akrylonitril a styren se odstraňují stripováním pomocí vhnání vodní páry. Polymerní latex se koaguluje přidávkem chloridu vápenatého. Zkoagulovaný ABS se odstředí, poté usuší, obarví a granuluje. Lze připravit

naroubovaný polybutadienový latex odděleně a poté jej smísit se styren-akrylonitrilovým latexem. Vzniklá směs se zkoaguluje a zpracovává jako v předchozím postupu.[1]

1.2.7.2 Využití ABS

Vzhledem k ceně ABS se jedná o levnější variantu konstrukčního termoplastu. Využití má především pro náročné technické aplikace, kde je potřeba vysoká houževnatost a chemická odolnost. V automobilovém průmyslu se používá pro vnitřní a vnější i vnitřní díly jako



Obrázek 17 struna z ABS [XVII]

jsou přístrojové desky a mřížky masek chladičů. V domácnosti můžeme najít tento polymer ve vysavači, mixéru, pračkách a mnoha dalších. LEGO kostičky (viz obrázek 16) jsou rovněž produktem tohoto polymeru. Velké využití našel polymer ve 3D tiskárnách, kde je dodáván ve formě strun (viz obrázek 17).[33];[34];[35]



Obrázek 16 lego kostičky z ABS [XVI]

2 Praktická část

2.1 Použité materiály

Polyoxymethylen- polymerní materiál popsany v teoretické části

Bohužel se jednalo o materiálový prototyp, z tohoto důvodu nelze uvést bližší specifikace. Lze uvést pouze ty, které byly zjištěny během měření na plynové chromatografii. Kde bylo zjištěno, že

Vzorek A uvolňuje: 75,08 % 1,3,5-Trioxanu, 7,53 % 1,3-Dioxolan, 3,67 % Ethanolu a zbytek látek byl pod 2 %. Výrobce nelze uvést.

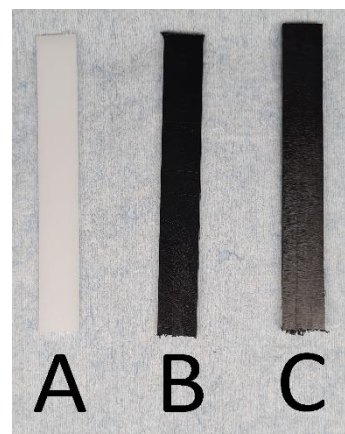
Vzorek B uvolňuje: 77,92 % 1,3,5-Trioxanu, 14,77 % 1,3-Dioxolan a zbytek látek byl pod 2%. Výrobce nelze uvést.

Vzorek C uvolňuje: 72,56% 1,3,5-Trioxanu, 11,77% 1,3-Dioxolan, 3,66% 2-hydroxy-3-methylbutanitřil, 3,45 % terc-butylalkohol a zbytek látek byl pod 2%. Od společnosti Plastic concept

Byly použity tři vzorky polyoxymethylenu dva, u kterých se jednalo o destičky o tloušťce 2 mm, které byly pro měření relevantní a jeden kde se jednalo o destičku 3 mm.

2.2 Příprava vzorků

Nejprve bylo na pásové pile nařezáno pro každý ze tří vzorků několik vzorečků o délce 80 mm a šířce cca 14 mm obrázek 18. Vzorky byly řezány pomocí desky přichycené na stole pily, který obsahuje metr a následně byla jejich délka přeměřena přes posuvné měřidlo. Všechny vzorky se umístili do CNC frézy, vždy v sadě po pěti. V počítači byl vybrán již nastavený program na úpravu vzorků na rozměry 80X10 mm. Ofrézované vzorky byli očištěny od pilin pomocí zalamovacího nože a uskladněny do předem připravených igelitových pytlíků. Když byli všechny vzorky takto připraveny, provedlo se jejich rozdělení po pěti kusech do sérií podle času, ve kterém byly testovány.



Obrázek 18 připravené vzorky

Pro měření na plynovém chromatografu bylo nutno, nakrájet vzorky na pákových nůžkách na jemnou drť. To z důvodu toho, aby nebyly vzorky kontaminovány, neboť pásovou pilu nelze úplně vyčistit. Po každém nakrájeném vzorku byly nůžky očištěny hadříkem s ethanolem.

2.3 Metody měření



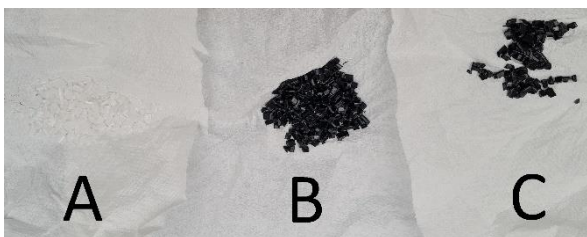
Obrázek 19 uložení vzorků v komoře

Připravené vzorky byly testovány v časech od 0 až po 24 hodin, vždy po dvou hodinách. Nejprve byly do chladičového zařízení, které už bylo vychlazené na $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vloženy série, které byly měřeny v časech 2,4,6,8,24 h obrázek 19. Výchozí měření bylo provedeno před umístěním vzorků do chladičového zařízení. Po každých 2 hodinách bylo provedeno samotné měření na Charpyho kladivu. Kde se zaznamenávala rázová houževnatost, práce potřebná k přelomení vzorků. K měření se používalo 4J kladivo. Série, které byly měřeny po časech 18,20,22h byly vloženy do chladičového zařízení později, aby doba jejich chlazení byla odpovídající a šlo měření provést přes den. Pro série 10,12,14 a 16h bylo třeba vytvořit v chladičím zařízení program, který by spustil měření, aby vzorky mohli být změřeny v požadovaný čas. Jednotlivá měření probíhala následujícím způsobem: Na PC připojeném k Charpyho kladivu byl nastaven program na měření rázové houževnatosti, v tomto programu se zadali parametry vzorku jako: zda má vrub či nemá a jeho tloušťka. Když byl program připraven, otevřelo se chladičové zařízení, a co nejrychleji byl vzorek umístěn pomocí pinzety obrázek 20 (aby nedošlo k ohřevu vlivem lidského tepla). Vzorek se co nejrychleji přelomil a po provedení výpočtů se provedlo další měření v sérii. V každé sérii bylo pět vzorků pro každý vzorek. Nakonec byly ze všech měření pomocí programu Excel zhotoveny tři grafy.



Obrázek 20 umístění vzorků na Charpyho kladivu

Pro měření na plynovém chromatografu bylo z každé připravené drtě (viz obrázek 21) naváženo 4krát cca 2 g, do skleněných lékovek, které byly pomocí speciálních kleští uzavřeny.



Obrázek 21 vzorky pro plynovou chromatografii

Lékovky byly umístěny do plynového chromatografu, kde se provedlo měření přes dva různé detektory: MS (hmotnostní spektroskopie) a FID (plamenově ionizační detektor).

3 Výsledky a diskuze

Ze změřených dat se po úpravě pomocí odchylek dostali následující trojice dat, kde první a druhý graf jsou data ze zkoumaných vzorků o tloušťce 2 mm a poslední graf je pro vzorek o tloušťce 3 mm.

První vzorek A o tloušťce 2 mm vykazuje během měření rázové houževnatosti hodnoty uvedené v tabulkách 2-14, včetně směrodatné odchylky. Obrázek 22 ukazuje graf celkového průběhu měření.

0h	w	kJ/m ²
1	0,967	48,33
2	0,863	43,16
3	1,113	55,63
4	1,097	54,81
průměr	1,010	50,48
odchylka		5,87

Tabulka 2 hodnoty měření pro vzorek A v čase 0h

2h	w	kJ/m ²
1	1,619	80,94
2	0,835	41,74
3	0,796	39,78
průměr	1,084	54,15
odchylka		23,22

Tabulka 3 hodnoty měření pro vzorek A v čase 2h

4h	w	kJ/m ²
1	1,280	64,00
2	1,083	54,13
3	1,195	59,73
průměr	1,186	59,29
odchylka		4,95

Tabulka 4 hodnoty měření pro vzorek A v čase 4h

6h	w	kJ/m ²
1	0,884	44,18
2	1,102	55,01
3	0,734	36,69
4	1,324	66,21
průměr	1,011	50,52
odchylka		12,88

Tabulka 5 hodnoty měření pro vzorek A v čase 6h

8h	w	kJ/m ²
1	1,126	56,32
2	1,266	63,20
3	1,068	53,42
průměr	1,154	57,65
odchylka		5,02

Tabulka 6 hodnoty měření pro vzorek A v čase 8h

10h	w	kJ/m ²
1	1,547	77,36
2	1,700	84,98
3	0,923	46,16
4	0,518	25,92
průměr	1,172	58,61
odchylka		27,51

Tabulka 7 hodnoty měření pro vzorek A v čase 10h

12h	w	kJ/m ²
1	1,606	80,28
2	1,238	61,89
3	0,763	38,14
průměr	1,202	60,10
odchylka		21,13

Tabulka 8 hodnoty měření pro vzorek A v čase 12h

14h	w	kJ/m ²
1	1,009	50,46
2	1,322	66,11
3	0,919	45,97
průměr	1,084	54,18
odchylka		10,57

Tabulka 9 hodnoty měření pro vzorek A v čase 14h

16h	w	kJ/m ²
1	1,057	52,87
2	1,113	55,67
3	1,063	53,16
průměr	1,252	53,90
odchylka		1,54

Tabulka 10 hodnoty měření pro vzorek A v čase 16h

18h	w	kJ/m ²
1	1,769	88,43
2	0,764	38,19
3	0,765	38,24
4	1,540	76,98
průměr	1,209	60,46
odchylka		26,11

Tabulka 11 hodnoty měření pro vzorek A v čase 18h

20h	w	kJ/m ²
1	0,982	49,11
2	1,171	58,57
3	0,978	48,91
4	0,691	34,57
průměr	0,956	47,79
odchylka		9,90

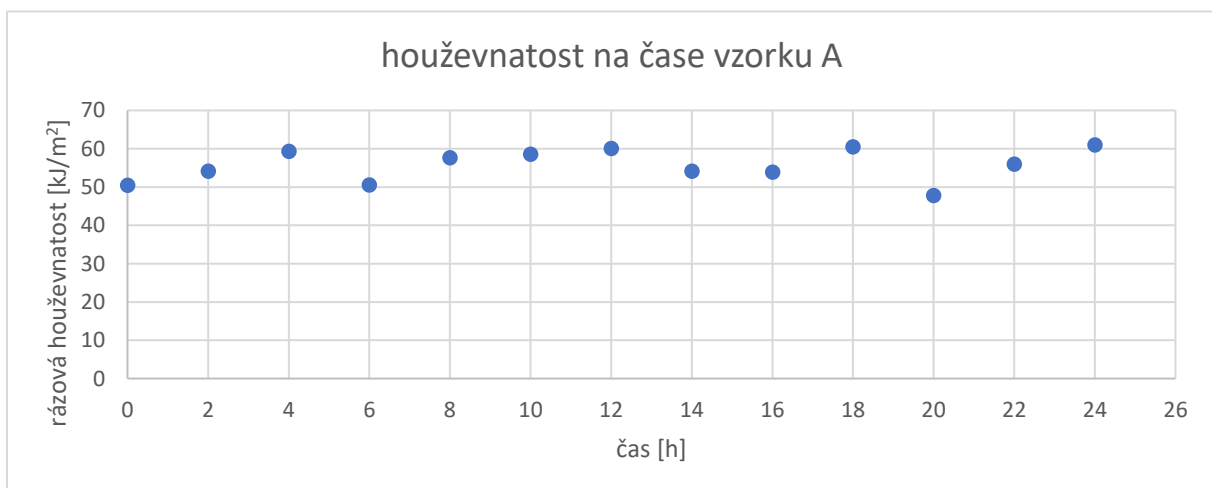
Tabulka 12 hodnoty měření pro vzorek A v čase 20h

22h	w	kJ/m ²
1	1,275	63,76
2	0,693	34,67
3	1,096	54,81
4	1,412	70,61
průměr	1,119	55,96
odchylka		15,60

Tabulka 13 hodnoty měření pro vzorek A v čase 22h

24h	w	kJ/m ²
1	1,183	59,14
2	1,353	67,64
3	1,125	56,25
průměr	1,220	61,01
odchylka		5,92

Tabulka 14 hodnoty měření pro vzorek A v čase 24h



Obrázek 22 graf vlivu časové závislosti chlazení na rázovou houževnatost u vzorku A

Ze získaných dat vyplývá, že rázová houževnatost vzorku A se během času výrazně nemění. Chyby měření mohly být způsobeny vadou při přípravě vzorku či pozdním změřením po

vyndání vzorku z chladicí komory. Pro nedostatek vzorků jsou u některých časů uvedeny pouze tři hodnoty.

Vzorek B o tloušťce 2 mm vykazuje během měření rázové houževnatosti hodnoty uvedené v tabulkách 15-27, včetně směrodatné odchylky. Obrázek 23 ukazuje graf celkového průběhu měření.

0h	w	kJ/m ²
1	0,414	20,71
2	0,360	18,00
3	0,588	29,42
průměr	0,389	22,71
odchylka		5,97

Tabulka 15 hodnoty měření pro vzorek B v čase 0h

2h	w	kJ/m ²
1	0,411	20,57
2	0,478	23,91
3	0,311	15,53
4	0,717	35,87
průměr	0,479	23,97
odchylka		8,65

Tabulka 16 hodnoty měření pro vzorek B v čase 2h

4h	w	kJ/m ²
1	0,603	30,14
2	0,485	24,24
3	0,452	22,62
4	0,294	14,68
průměr	0,458	22,92
odchylka		6,37

Tabulka 17 hodnoty měření pro vzorek B v čase 4h

6h	w	kJ/m ²
1	0,587	19,58
2	0,489	24,43
3	0,332	16,62
průměr	0,470	20,21
odchylka		3,94

Tabulka 18 hodnoty měření pro vzorek B v čase 6h

8h	w	kJ/m ²
1	0,715	25,73
2	0,913	20,62
3	0,468	23,38
průměr	0,698	23,24
odchylka		2,56

Tabulka 19 hodnoty měření pro vzorek B v čase 8h

10h	w	kJ/m ²
1	0,453	22,67
2	0,311	15,53
3	0,564	28,22
4	0,565	28,27
5	0,461	23,05
průměr	0,471	23,55
odchylka		5,23

Tabulka 20 hodnoty měření pro vzorek B v čase 10h

12h	w	kJ/m ²
1	0,331	16,52
2	0,541	27,07
3	0,648	32,40
průměr	0,507	25,33
odchylka		8,08

Tabulka 21 hodnoty měření pro vzorek B v čase 12h

14h	w	kJ/m ²
1	0,171	22,32
2	0,594	29,71
3	0,407	20,33
4	0,417	20,85
průměr	0,397	23,30
odchylka		4,35

Tabulka 22 hodnoty měření pro vzorek B v čase 14h

16h	w	kJ/m ²
1	0,359	17,95
2	0,569	28,43
3	0,487	24,35
průměr	0,472	23,58
odchylka		5,28

Tabulka 23 hodnoty měření pro vzorek B v čase 16h

18h	w	kJ/m ²
1	0,405	20,23
2	0,535	26,73
3	0,429	21,47
průměr	0,456	22,81
odchylka		3,45

Tabulka 24 hodnoty měření pro vzorek B v čase 18h

20h	w	kJ/m ²
1	0,559	27,93
2	0,672	33,61
3	0,560	27,98
4	0,161	8,04
průměr	0,554	24,39
odchylka		11,22

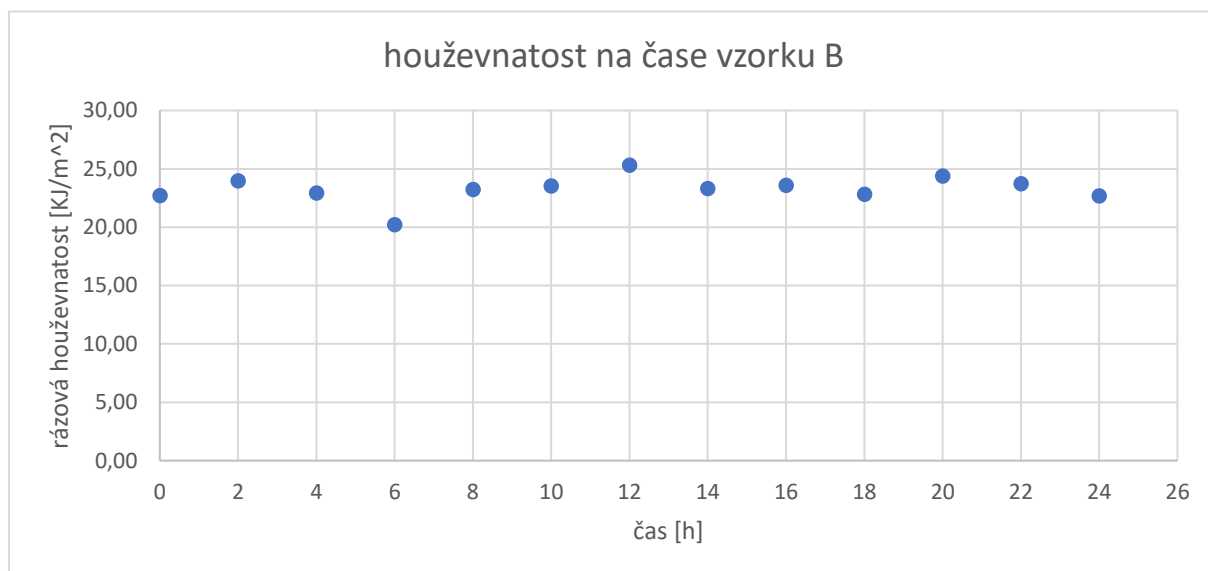
Tabulka 25 hodnoty měření pro vzorek B v čase 20h

22h	w	kJ/m ²
1	0,431	21,57
2	0,533	26,64
3	0,608	22,98
průměr	0,524	23,73
odchylak		2,62

Tabulka 26 hodnoty měření pro vzorek B v čase 22h

24h	w	kJ/m ²
1	0,642	15,39
2	0,699	24,95
3	0,555	27,74
průměr	0,632	22,69
odchylka		6,48

Tabulka 27 hodnoty měření pro vzorek B v čase 24h



Obrázek 23 graf vlivu časové závislosti chlazení na rázovou houževnatost u vzorku B

Ze získaných dat vyplývá, že rázová houževnatost vzorku B se během času výrazně nemění. Chyby měření mohly být způsobeny vadou při přípravě vzorku či pozdním změřením po vyndání vzorku z chladicí komory. Pro nedostatek vzorků jsou u některých časů uvedeny pouze tři hodnoty.

Poslední vzorek C o tloušťce 3 mm vykazuje během měření rázové houževnatosti hodnoty uvedené v tabulkách 28-40, včetně směrodatné odchylky. Obrázek 24 ukazuje graf celkového průběhu měření.

0h	w	kJ/m ²
1	1,754	58,46
2	1,512	50,40
3	1,815	60,50
průměr	1,694	56,45
odchylka		5,34

Tabulka 28 hodnoty měření pro vzorek C v čase 0h

2h	w	kJ/m ²
1	1,630	54,35
2	1,279	42,63
3	1,810	60,35
průměr	1,573	52,44
odchylka		9,01

Tabulka 29 hodnoty měření pro vzorek C v čase 2h

4h	w	kJ/m ²
1	1,583	52,77
2	1,134	37,79
3	1,909	63,63
4	2,159	71,98
průměr	1,696	56,54
odchylka		14,77

Tabulka 30 hodnoty měření pro vzorek C v čase 4h

6h	w	kJ/m ²
1	0,870	29,00
2	1,498	49,93
3	2,083	69,42
4	0,994	33,12
5	2,905	96,84
průměr	1,670	55,66
odchylka		28,00

Tabulka 31 hodnoty měření pro vzorek C v čase 6h

8h	w	kJ/m ²
1	2,211	73,71
2	1,559	51,98
3	1,383	46,08
průměr	1,718	57,26
odchylka		14,55

Tabulka 32 hodnoty měření pro vzorek C v čase 8h

10h	w	kJ/m ²
1	1,528	50,94
2	1,523	50,77
3	1,669	55,63
průměr	1,573	52,45
odchylka		2,76

Tabulka 33 hodnoty měření pro vzorek C v čase 10h

12h	w	kJ/m ²
1	1,249	41,64
2	2,058	68,59
3	1,917	63,90
průměr	1,741	58,04
odchylka		14,40

Tabulka 34 hodnoty měření pro vzorek C v čase 12h

14h	w	kJ/m ²
1	1,310	43,66
2	2,038	67,93
3	1,517	50,56
4	1,477	49,23
průměr	1,585	52,85
odchylka		10,49

Tabulka 35 hodnoty měření pro vzorek C v čase 14h

16h	w	kJ/m ²
1	1,797	59,91
2	1,244	41,48
3	1,899	63,29
4	0,904	30,13
5	2,519	83,98
průměr	1,673	55,76
odchylka		20,80

Tabulka 36 hodnoty měření pro vzorek C v čase 16h

18h	w	kJ/m ²
1	0,840	35,24
2	2,046	68,20
3	1,168	38,95
průměr	1,352	47,46
odchylka		18,05

Tabulka 37 hodnoty měření pro vzorek C v čase 18h

20h	w	kJ/m ²
1	1,712	57,06
2	1,596	53,21
3	1,935	54,87
4	2,275	64,51
průměr	1,880	57,41
odchylka		4,99

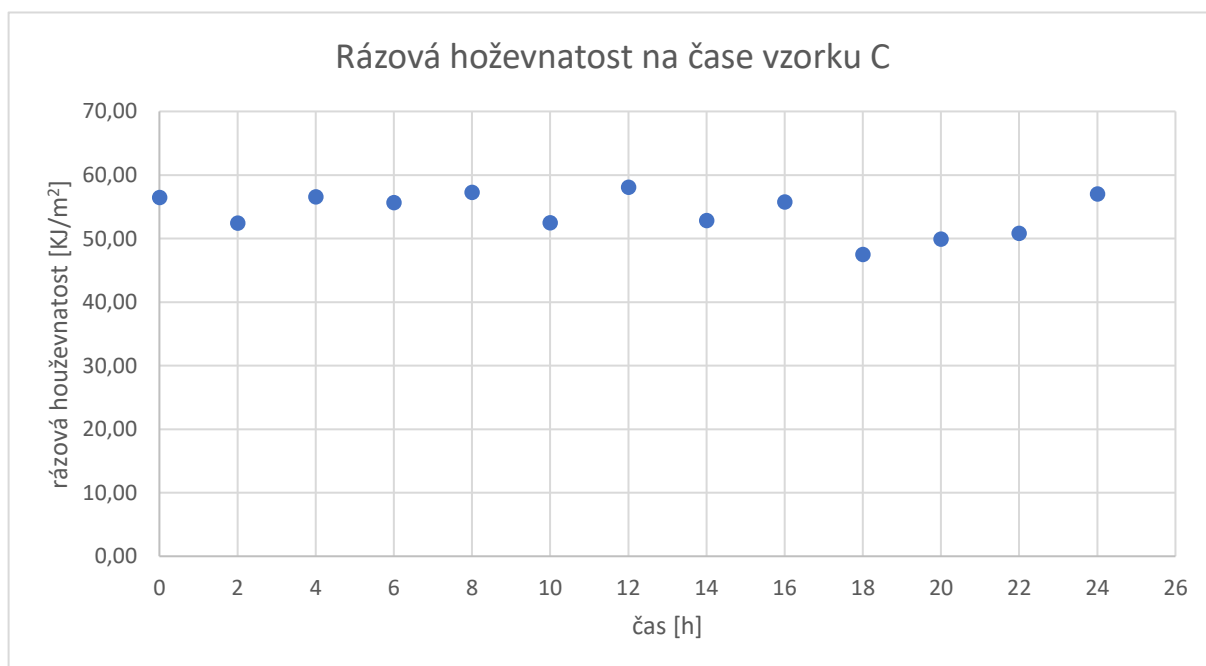
Tabulka 38 hodnoty měření pro vzorek C v čase 20h

22h	w	kJ/m ²
1	1,076	35,86
2	1,416	47,20
3	2,494	83,12
4	1,137	37,89
5	1,500	49,99
průměr	1,524	50,81
odchylka		19,03

Tabulka 39 hodnoty měření pro vzorek C v čase 22h

24h	w	kJ/m ²
1	0,857	28,58
2	1,278	42,60
3	2,511	83,70
4	2,191	73,04
průměr	1,709	56,98
odchylka		25,72

Tabulka 40 hodnoty měření pro vzorek C v čase 24h



Obrázek 24 graf vlivu časové závislosti chlazení na rázovou houževnatost u vzorku C

Ze získaných dat vyplývá, že rázová houževnatost vzorku C se během času výrazně nemění. Chyby měření mohly být způsobeny vadou při přípravě vzorku či pozdním změřením po vyndání vzorku z chladicí komory. Pro nedostatek vzorků jsou u některých časů uvedeny pouze tři hodnoty.

Z dat všech vzorků je patrné, že i když se jednotlivé vzorky liší svým složením, rázová houževnatost pro jednotlivé vzorky se s časem výrazně nemění. A to ať už se jedná o vzorky o tloušťce 2 mm či 3 mm či jiného výrobce.

4 Závěr

Z uvedených dat vyplývá, že hodnoty pro jednotlivé vzorky zůstávají téměř konstantní a to i přes jejich odlišné složení. Vzorek C uvolňuje pouze 72,56 % 1,3,5-trioxanu, zatímco vzorek A 75,08 % a vzorek B uvolňuje dokonce 77,92 %. Z tohoto usuzujeme, že vzorek lze do chladicí komory vložit jen na 2 hodiny, protože se během chladnutí nijak významně nemění rázová houževnatost. Avšak pro zjištění dlouhodobé tepelné odolnosti, by bylo třeba nechat vzorky v komoře mnohem déle, například měsíc. To však nebylo cílem této bakalářské práce. Pro nedostatek vzorků, jsou u některých tabulek uvedeny pouze tři hodnoty.

5 Zdroje

5.1 Literární zdroje

[1] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.

[2] <https://www.resinex.cz/polymerove-typy/pom.html> (1.4.2021)

[3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.

[4] <https://www.mmspektrum.com/clanek/polymery-amorfni-a-semikrystalicke-z-hlediska-vstrikovani> (1.4.2021)

[5] <http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-POM.html> (1.4.2021)

[6] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/polyformaldehyde> (1.4.2021)

[7] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/polyoxymethylene> (1.4.2021)

[8] <https://pslc.ws/potm/pom.htm> (1.4.2021)

[9] <https://www.techportal.cz/33/polyacetal-polyoxymethylen-pom-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EqQUkSFod1GxHNRpFn129vs/> (1.4.2021)

[10] <https://publi.cz/books/180/18.html> (6.2.2021)

[11] <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyacetal-polyoxymethylene-pom-plastic> (1.4.2021)

[12] <https://www.samosebou.cz/2020/02/28/encyklopedie-plastu-polyethyleny-pe-ldpe-i-hdpe/> (6.2.2021)

[13] <https://www.obcanskavystavba.cz/2017/07/vse-co-potrebujete-vedet-o-polyetylenu/> (6.2.2021)

[14] <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene> (6.2.2021)

[15] <https://www.juta-geosyntetika.cz/produkty/iunifol> (8.2.2021)

[16] <https://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/PVC07022013.pdf> (10.2.2021)

[17] <https://www.pasky.cz/cs/blog/polyvinylchlorid-pvc> (10.2.2021)

[18] SUBRAMANIAN, Muralisrinivasan Natamai. *Polymer Blends and Composites - Chemistry and Technology*. místo neznámé : John Wiley & Sons, 2017. ISBN 978-1-118-11889-4.

[19] https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_chloride (10.2.2021)

[20] <https://arnika.org/proc-si-nehrat-s-pvc> (10.2.2021)

[21] [https://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl_methacrylate\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate)) (11.2.2021)

[22] <https://www.polyplasty.cz/polymethylmethakrylat.html> (11.2.2021)

- [23]<https://www.koplast.cz/pmma-plexisklo/> (11.2.2021)
- [24]<https://www.strojirenstviprofi.cz/33/polymethylmethakrylat-pmma-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EqQUkSFod1GxAMlreXvDp48/> (11.2.2021)
- [25]<https://www.samosebou.cz/2021/02/26/encyklopedie-plastu-polyethylentereftalat-pet/> (20.2.2021)
- [26]<https://obalto.cz/content/43-co-je-to-pet-polyethylentereftalat> (20.2.2021)
- [27]<https://www.koplast.cz/pet/> (20.2.2021)
- [28]<https://en.wikipedia.org/wiki/Polycarbonate> (25.2.2021)
- [29]<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polycarbonate-pc-plastic> (25.2.2021)
- [30]<https://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrafluoroethylene> (4.3.2021)
- [31]<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polytetrafluoroethylene-ptfe-fluoropolymer> (5.3.2021)
- [32]<https://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrafluoroethylene> (5.3.2021)
- [33]https://en.wikipedia.org/wiki/Acrylonitrile_butadiene_styrene (20.3.2021)
- [34]<https://sittech.cz/abs-akrylonitrilbutadienstyren> (20.3.2021)
- [35]<https://www.koplast.cz/abs/> (20.3.2021)

5.2 Zdroje obrázků, rovnic a tabulek

- [I]<https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/polyformaldehyde> (1.4.2021)
- [II]<https://www.techportal.cz/33/polyacetal-polyoxymethylen-pom-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EqQUkSFod1GxHNRpFn129vs/> (1.4.2021)
- [III]<https://www.craftechind.com/homopolymer-plastic-materials-close-polyoxymethylene-pom-acetal-delrin-celcon/> (1.4.2021)
- [IV]<https://ksusentinel.com/2021/05/04/global-polyoxymethylene-pom-market-2021-competition-analysis-ticona-dupont-polyplastics-kep/> (1.4.2021)
- [V]<https://www.wikiwand.com/cs/Polyethylen> (1.4.2021)
- [VI]<https://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/PE%20a%20PP2013.pdf> (1.4.2021)
- [VII]https://www.dek.cz/produkty/detail/1025151057-junifol-tl-1-5mm-s-2m-50m2-role?tab_id=parametry (8.2.2021)
- [VIII]<https://www.wikiwand.com/cs/Polyvinylchlorid> (10.2.2021)
- [IX]<https://www.multiplast.cz/eshop/pvc-u-materialy-88/polyvinylchlorid-pvc-u-486> (10.2.2021)

[X][https://cs.wikipedia.org/wiki/Polyvinylchlorid#/media/Soubor:Vinyl Einmalhandschuhe.JPG](https://cs.wikipedia.org/wiki/Polyvinylchlorid#/media/Soubor:Vinyl_Einmalhandschuhe.JPG) (10.2.2021)

[XI]https://www.mall.cz/svetla-automobily/bmw-kryty-prednich-svetel-pro-bmw-x5-g05-2018-levy-100018047243?gclid=CjwKCAjw8uGBhBAEiwAayu_9ZohVxD0NHsP8xraJs_M6sfxTSd2z44uzRHSJafYVvHsCFYP9q7YwRoCfrsQAvD_BwE (11.2.2021)

[XII]<https://obalto.cz/content/43-co-je-to-pet-polyethylentereftalat> (20.2.2021)

[XIII]https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate#/media/File:Plastic-recyc-01.svg (20.2.2021)

[XIV]<https://www.poradte.cz/skola/12134-ivt-cd-dvd.html> (25.2.2021)

[XV]https://helyware.en.alibaba.com/product/60030033442-802584171/50ml_100ml_150ml_Lab_use_PTFE_evaporating_basin_Evaporating_Dish.html (5.3.2021)

[XVI]https://www.bruderland.cz/index.php?route=bossblog/article&blog_article_id=20 (20.3.2021)

[XVII]<https://3ddevice.com.ua/product/abs-plastik-lowcost/> (20.3.2021)