

2 VLIV STRUKTURY NA VLASTNOSTI A ZPRACOVATELNOST PLASTŮ

2.1 Řetězová stavba makromolekul organických polymerů

Tvar makromolekul je jedním z hlavních činitelů ovlivňujících chování a vlastnosti plastů. Podle tvaru makromolekul je možno plasty rozdělit na polymery:

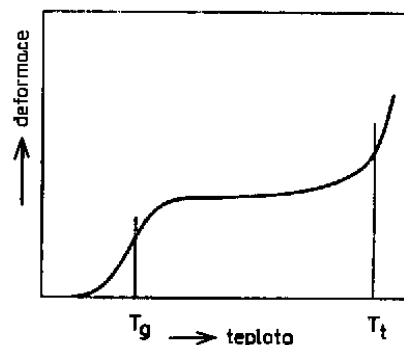
a) s lineární strukturou – jsou charakterizovány následujícími vlastnostmi:

a₁) polymery se sklonem k samovolné krystalizaci (semikrystalické plasty) mají vysokou pevnost, houževnatost a modul pružnosti (10^3 MPa), nízkou propustnost pro plyny, jsou špatně rozpustné nebo nerozpustné v obvyklých organických rozpouštědlech. Mají úzkou oblast kaučukovosti, tj. přecházejí účinkem tepla rychle z tuhé fáze do taveniny. Z tohoto důvodu se nehodí pro zpracovatelské postupy (válcování, vytlačování atd.). Naopak jsou vhodné pro postupy vyžadující rychlé roztavení, jako je vstřikování apod. Příkladem mohou být polyamidy, polyetylen, polypropylen;

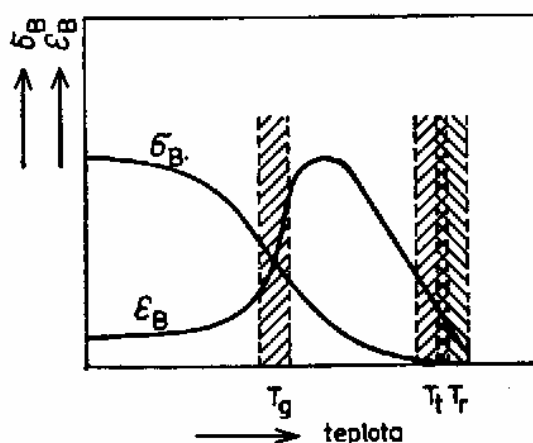
a₂) polymery, které samovolně nekrystalizují (kaučuky), jejichž krystalizace probíhá změnou teploty nebo vlivem napětí. Za normálních podmínek mají kaučukovitý charakter, to znamená, že mají malou pevnost a nízký modul pružnosti a jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Typickými způsoby jejich zpracování jsou válkování a vytlačování. Příkladem mohou být syntetické kaučuky, polyisobutylen apod.;

a₃) polymery nekrystalizující za žádných okolností (amorfní plasty) jsou většinou za normálních podmínek křehké, mají velkou pevnost a modul pružnosti (10^3 MPa), jsou velmi dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Jejich propustnost pro plyny je velmi malá. Zpracovatelské možnosti zasahují širokou oblast (válkování, vytlačování, vstřikování atd.). Mezi tyto plasty patří polvinylchlorid, polymethylmetakrylát, polystyren atd.

b) se zesíťovanou strukturou – vznikají buď zesíťováním lineárního polymeru nebo vzájemnou reakcí dvou nebo více monomerů. Síťování lineárních polymerů je typické pro kaučuky, kde se hovoří o vulkanizaci. V posledním období se síťování začíná uplatňovat např. u polyetyleny, polyvinylchloridu apod., kterým tento proces zvyhodňuje některé další vlastnosti, zejména tvarovou stálost.



Obr. 1: Termomechanická křivka amorfního polymeru [4] : T_g – teplota zesítnění, T_t – teplota tečení



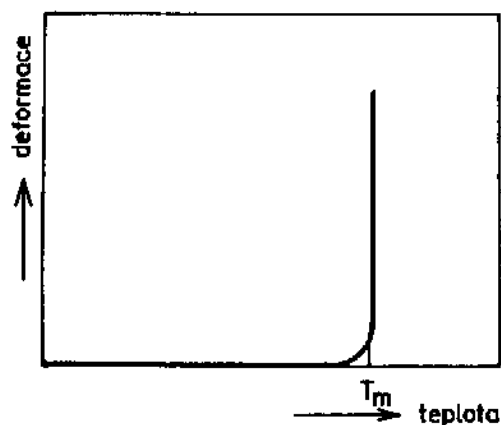
Obr. 2: Teplotní závislost meze pevnosti v tahu σ_B a tažnosti ϵ_B polyvinylchloridu [3]: T_g – oblast teploty zesítnění, T_t – oblast teploty tečení, T_r – oblast teploty rozkladu

Z hlediska tepelného chování lze amorfní podíl polymeru charakterizovat teplotou skelného přechodu neboli teplotou zesklennění T_g a krystalický podíl teplotou T_m . Jestliže zvolíme jako charakteristiku stavu polymerů hodnotu deformace vznikající po určité době při dané teplotě a dané hodnotě napětí a provedeme-li měření deformace v co nejširším teplotním rozmezí, získáme tzv. **termomechanickou křivku**, typickou za daných podmínek pro každý polymer. V případě amorfního polymeru bude mít termomechanická křivka tvar schematicky znázorněný na obr. 1.

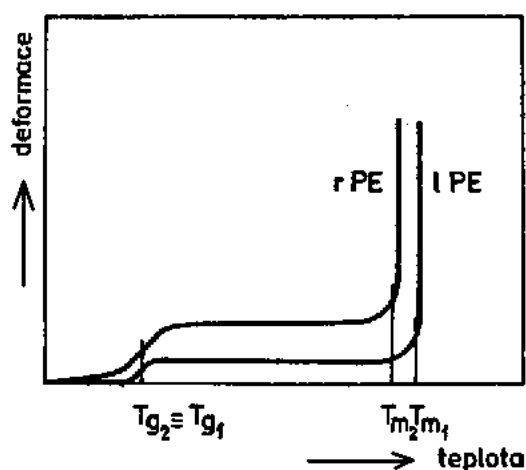
Termomechanické křivky jsou projevem deformačního chování plastů v závislosti na teplotě. Teplota T_g tak charakterizuje oblast, ve které přecházejí amorfní polymery ochlazováním z kaučukovitěho do sklovitého stavu. Rozmezí teplot T_g a T_i odpovídá tedy kaučukové oblasti, ve které se deformace s teplotou mění jen velmi málo a je převážně vratná. Teprve v oblasti T_i tj. **teploty tečení** (počátek viskózního toku taveniny) vede zahřívání k relativně náhlému a značnému růstu deformace, neboť se začne projevovat viskózní tok vyznačující se nevratnou deformací. Nad touto teplotou se polymer nachází v kapalném, tzv. **plastickém stavu**.

Pro dokreslení tepelného chování plastů je významná teplotní závislost polymeru na napětí a přetvoření tak, jak je uvedeno např. na obr.1. Příkladem amorfních podmínek sklovitých polymerů jsou polyvinylchlorid (PVC) (obráz. 2), polystyren (PS) a polymethylmetakrylát (PMMA).

Z obr. 2 je zřejmé, že v oblasti T_g dochází k náhlé změně tepelné odolnosti vůči působícímu napětí, pevnost materiálu náhle poklesne, tažnost pak projevuje opačnou teplotní závislost. K náhlému poklesu tažnosti dochází teprve v oblasti teplot, při kterých je pevnost materiálu již velmi malá, takže materiál ztrácí mechanickou soudržnost. Oblast maxima tažnosti odpovídá teplotám nejvhodnějším pro deformaci materiálů a používá se jí při zpracování (tažení, tvarování apod.). U PVC dochází v oblasti toku i k počínajícímu rozkladu, projevujícímu se dehydrochlorací a náhlým zbarvováním polymeru.



Obr. 3: Termomechanická křivka krystalického polymeru [4]: T_m – teplota tání



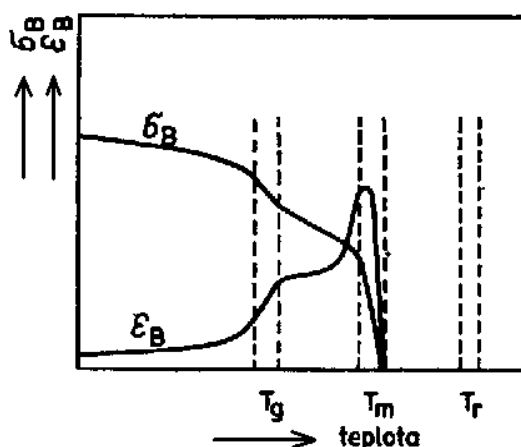
Obr. 4: Termomechanická křivka polyetylenů [3]:

T_{m1} – teplota tání lPE,

T_{m2} – teplota tání rPE,

T_{g1} – teplota zesklennění amorfního podílu lPE,

T_{g2} – teplota zesklennění amorfního podílu rPE



Obr. 5: Teplotní závislost meze pevnosti v tahu σ_B a tažnosti ϵ_B krystalického polymeru [3]:

T_g – oblast teploty zaskelnění, T_m – oblast teploty tání, T_r – oblast teploty rozkladu

Krystalický polymer je obecně charakterizován termomechanickou křivkou (obr. 3). Nad teplotou T_m se polymer nachází v plastickém stavu. Přejít z tuhého do kapalného stavu je náhlý, a to tím více, čím krystaličtější je polymer, tzn. čím více obsahuje krystalické fáze. U vysoce krystalických polymerů se kaučukovitý stav prakticky nevyskytuje. Se vzrůstem amorfního podílu se v termomechanických křivkách objevuje kaučukovitá oblast. Tak např. obr. 4 ukazuje rozdílnou závislost deformace na teplotě pro lineární polyetylen (IPE), který je vysoce krystalický a pro rozvětvený polyetylen (rPE), který je z větší části amorfní.

Teplotní závislost pevnosti v tahu σ_B a tažnosti ϵ_B pro dvoufázový amorfně-krystalický systém typu rPE zachycuje obr. 5. Tento obrázek názorně ukazuje, že až do oblasti teploty zesílení amorfního podílu polymeru se prakticky obě mechanické vlastnosti nemění. Teprve v oblasti skelného přechodu, tj. v okolí teploty T_g dochází ke změnám hodnot obou veličin. V oblasti teploty tání ztrácí materiál prakticky pevnost v tahu σ_B a tažnost ϵ_B . Ostré maximum, jež se objevuje před náhlým poklesem tažnosti, charakterizuje hranici soudržnosti materiálu. Teplota rozkladu polyetylenu T_r je dostatečně daleko od teploty tání T_m .

2.2 Vliv chemického složení na vlastnosti plastů

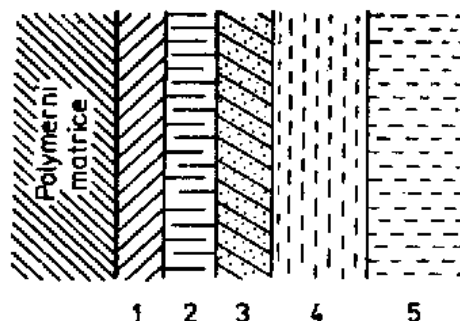
Ve srovnání s jinými materiály se plasty vyznačují velkou odolností proti korozi. Proto se staly vyhledávaným ochranným materiálem proti korozi kovů, dřeva, betonu atd. Z praktického hlediska je pro ochrannou funkci povlaků nejvýznamnější propustnost plastů pro plyny nebo páry. Účinek tepla se může u polymerů projevit dvojím způsobem:

- polymer *měkne*, popř. až *taje*. Kinetická energie řetězců se začne uplatňovat v takové míře, že převyší mezimolekulární síly, překonává je, plastická látka se projevuje jako kapalina a účinkem vnějších sil snadno mění svůj tvar;
- dochází ke *změně struktury* – některé vysokomolekulární látky se štěpí na nízkomolekulární produkty

Chemická struktura plastů ovlivňuje především hořlavost polymerů. Velká hořlavost se projevuje hlavně u polymerů, jež teplem buď nepolymerují na hořlavý monomer nebo se rozkládají na hořlavé zplodiny (u polystyrenu, polymethylmetakrylátu, přírodního kaučuku apod.). Přítomnost nehořlavých prvků v makromolekule plastů (Cl, N, Si, P) zmenšuje jejich hořlavost a samozápalnost (polvinylchlorid, polyamid, polyakrylonitril), které klesají se zastoupením těchto prvků v řetězci (chlorovaný polvinylchlorid, polytetrafluoretylen, chlorovaný polyetylen atd.).

Spalné teplo materiálu nepostačuje k získání potřebné tepelné energie, takže nezpůsobuje pyrolýzu materiálu a neprodukuje dostatečně rychle těkavé látky podporující zapálení a plamen se uhasíná. Proto za *samozhášivou látku* označujeme látku, která po oddálení zápalného zdroje již dále nehoří, resp. pomalu uhasíná důsledkem větší spotřeby tepla a tepelných ztrát než je množství tepla uvolňované oxidačně redukčním procesem hoření za jednotku času. K samozhášivým látkám patří některé plasty (PVC, silikonová pryž) považované za požárně méně nebezpečné látky. Hoří však ve směsi s jinými hořlavými látkami za stálého přívodu tepla.

Čím méně obsahuje polymer vodíku a kyslíku, tj. čím větší je poměr C : O, tím menší je hořlavost polymeru. Nejběžnějším kritériem pro posuzování hořlavosti polymerů je stanovení *limitního kyslíkového čísla*. **Kyslíkové číslo (KČ)** je pak nejmenší koncentrace kyslíku ve směsi s dusíkem (v objemových procentech), při které zkoumaná látka ještě hoří. Při stoupající teplotě hoření zkoušené směsi klesá k. č. a zvyšuje se potenciální hořlavost. Podle velikosti kyslíkového čísla se hořlavé



Obr. 6: Schématické znázornění zón hoření [5]: 1 – zóna pyrolýzy, 2 – povrchová zóna, 3 – předplamenná zóna, 4 – zóna plamene, 5 – zóna dohořívání

látky považují za nehořlavé ($KČ > 0,50$), samozhášivé ($KČ = 0,27 - 0,50$), hořlavé ($KČ = 0,20 - 0,27$), lehce hořlavé ($KČ < 0,20$). Kyslíkové číslo určuje např. přítomnost změkčovadel, plnidel a prostředků zvyšujících hořlavost plastů.

Pro úplnější představu o procesu hoření je nutné definovat pět ohraničených zón hoření (obr. 6):

- první zóna zahrnuje vrstvu polymerního materiálu přiléhající k povrchové vrstvě. V této vrstvě probíhá pyrolýza s malým podílem oxidace;
- druhá zóna je povrchová vrstva polymerního materiálu podléhající tepelně oxidační destrukci;
- ve třetí (plynné) zóně se nízkomolekulární produkty tvořící se v předcházejících zónách mísí se zahřátým vzduchem, rozkládají se a oxidují kyslíkem nebo působením volných radikálů difundujícího plamene;
- čtvrtá zóna (zóna plamene) začíná v místě, kde je dostatečná koncentrace produktů rozkladu pro rozšiřování plamene a kde vzniká základní část tepelné energie. V tomto místě je maximální teplota a vzniká světelné záření;
- pátá zóna je zóna produktů hoření nebo dohořívání. Zde se dokončuje většina oxidačních reakcí, produkty reakce se mísí s chladným okolním vzduchem a vznikající tepelná energie spolu s existující energií čtvrté zóny plamene postupuje k ještě nepoškozeným částem polymerního materiálu vedením a sáláním.

Produkty pyrolýzy a spalení pro nejběžnější druhy plastů jsou uvedeny v tabulce 1 [5].

Polymer	Produkty pyrolýzy	Produkty spalení	Teplota vznícení [°C]	Limitní kyslíkové číslo	Rychlost hoření [cm.min ⁻¹]
Polyakryláty	akrylové monomery	CO, CO ₂	338	17,3	1,2 – 5,0
Polyolefiny	alkeny, alkany, alicyklické uhlovodíky	CO, CO ₂	343	17,4	1,75 – 2,5
Acetát celulosy	CO, CO ₂ , kyselina octová	CO, CO ₂ , kyselina octová	327	25,0	1,2 – 5,0
Polyamid 66	aminy, CO, CO ₂	CO, CO ₂ , NH ₂ , aminy	424	28,7	samozhášivý
Polvinylchlorid	HCl, aromatické uhlovodíky	HCl, CO, CO ₂	454	47,0	samozhášivý
Polyetylenglykoltereftalát	alkeny, kyselina benzoová				
Polykarbonáty	CO ₂ , fenol	CO, CO ₂	482		samozhášivý
Fenoplasty	fenol, formaldehyd	CO, CO ₂ , HCOOH	482		samozhášivý
Nenasycené polyestery	styren, kyselina benzoová	CO, CO ₂	485		samozhášivý
Melaminformaldehydové pryskyřice	NH ₃ , aminy		602		samozhášivý
Polystyren	styren	CO, CO ₂	360	18,3	2,5 – 3,7

Tab. 1: Vztah mezi strukturou pyrolýzních produktů a vlastní retardací hoření plastů [5]

Mezi požárně technické parametry patří:

- **Bod vzplanutí (teplota vzplanutí)** – nejnižší teplota, při které se látka přiblížením plamene vznítí a opět zhasne.
- **Bod vznícení (teplota vznícení)** – nejnižší teplota, při které se látka na vzduchu samostatně bez pomoci otevřeného plamene vznítí.

- **Bod hoření** – nejnižší teplota, při které se zahříváním látky vyvine takové množství plynů, že při přiblížení plamene plyny vzplanou a hoří déle než 5 sekund bez přerušení.
- **Samovznícení** - vznícení, při kterém je látka zapálena samozahříváním, tj. procesem zvýšení teploty v důsledku exotermních vlivů. Při dostatečném přívodu vzduchu a odpovídající tepelně izolační schopnosti bezprostředního okolí dojde k samovznícení samozahříváním, když rychlost uvolňování tepla překročí rychlost odevzdávání tepla do okolí. Reakce organických látek se vzduchem probíhá velmi pomalu a uvolňovaná tepelná energie se přenáší do okolí s nepatrným zvýšením teploty. Při dosažení teploty samovznícením jsou však oxidačně redukční reakce tak rychlé, že dochází k tvorbě hořlavých plynů a lze zjistit vzestup teploty představující bod vznícení.

Literatura

- [1] Kupilík, V.: Konstrukce pozemních staveb 80 - Požární bezpečnost staveb, Přednášky, Učební texty ČVUT, Praha, 2004
- [2] Kupilík, V.: Stavební konstrukce z požárního hlediska (kniha), Vydavatelství Grada Publishing, 2006, 272 stran, ISBN80-247-1329-2
- [3] Lazár, M.: Mikulášová, D.: Syntéze a vlastnosti makromolekulových látek, Alfa, Bratislava, 1976,
- [4] Štěpek, J., Zelinger, J., Kuta, A.: Technologie zpracování a vlastnosti plastů, SNTL Praha, 1989,
- [5] Valášek, J., Beníšek, J., Slaník, A.: Plastikářský bulletin 1979, září – říjen, str.151, VÚGPT Gottwaldov

QUALITY RECORD

Název	Vliv struktury na vlastnosti a zpracovatelnost plastů
Popis	Plasty jsou ve svých vlastnostech velmi různorodé, což má za následek i rozdílné chování při požáru. V této části jsou uvedeny základní vlastnosti a jejich vliv na chování daného materiálu.
Kategorie	Plasty z požárního hlediska
Název souboru	4-2_Vliv_struktury_plastu.pdf
Datum vytvoření	15. 11. 2006
Autor	Doc. Ing. Václav Kupilík, CSc. Katedra konstrukcí pozemních staveb, Fakulta stavební, ČVUT v Praze
Klíčová slova	Vlastnosti materiálů; Hořlavost; Napětí; Kyslíkové číslo; Číslo napěnění; Struktura plastů; Teplota skelného přechodu; Chemické složení plastů.
Literatura	Kupilík, V.: Konstrukce pozemních staveb 80 - Požární bezpečnost staveb, Přednášky, Učební texty ČVUT, Praha, 2004 Kupilík, V.: Stavební konstrukce z požárního hlediska (kniha), Vydavatelství Grada Publishing, 2006, 272 stran, ISBN80-247-1329-2 Lazár, M.: Mikulášová, D.: Syntéze a vlastnosti makromolekulových látek, Alfa, Bratislava, 1976 Štěpek, J., Zelinger, J., Kuta, A.: Technologie zpracování a vlastnosti plastů, SNTL Praha, 1989 Valášek, J., Beníšek, J., Slaník, A.: Plastikářský bulletin 1979, září – říjen, str.151, VÚGPT Gottwaldov