



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ PLASTŮ

TECHNOLOGIES OF PROCESSING PLASTICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAN SKÁCEL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. KAREL OSIČKA, Ph.D.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav strojírenské technologie
Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jan Skácel

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Technologie zpracování plastů

v anglickém jazyce:

Technologies of processing plastics

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zpracování rešerše stávajících technologických možností zpracování plastů.

Cíle bakalářské práce:

Úvod.

Rozbor jednotlivých materiálů charakteru plastů.

Rozbor jednotlivých metod zpracování plastů.

Technologie potřebné pro výrobu forem na plasty.

Technicko - ekonomické hodnocení.

Závěr.

Seznam odborné literatury:

1. AB SANDVIK COROMANT - SANDVIK CZ, s.r.o. Příručka obrábění - Kniha pro praktiky. Přel. M. Kudela. 1. vydání Praha: Scientia, 1997. Přel. z: Modern Metal Cutting - A Practical Handbook. ISBN 91-97 22 99-4-6.
2. KOČMAN, Karel a Jaroslav PROKOP. Technologie obrábění. 1. vydání Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2001. 270 s. ISBN 80-214-1996-2.
3. FOREJT, Milan a Miroslav PÍŠKA. Teorie obrábění, tváření a nástroje. 1. vydání Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2006. 225 s. ISBN 80-214-2374-9.
4. ŠTĚPEK, Jiří. Zpracování plastických hmot. 1. vydání Praha: SNTL, 1966. 197 s.
5. KOLOUCH, Jan. Strojní součásti z plastů. 1. vydání Praha: SNTL, 1981. 258 s.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Karel Osička, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/2013.

V Brně, dne 22.11.2012

L.S.

prof. Ing. Miroslav Píška, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce shrnuje základní body nutné pro prvotní vhled do technologií zpracování plastů. Je proveden důkladný rozbor na makromolekulární úrovni, vypracován přehled technologií a polymery a aditiva jsou jednoznačně rozčleněny a popsány.

Klíčová slova

plasty, zpracování plastů, technologie, polymery, aditiva

ABSTRACT

The main goal of this bachelor's thesis is to summarize basics about technologies of processing plastics. The overview of technologies is made; polymers and additives are univocally compartmentalized and the inner structure of macromolecules is explained.

Key words

plastic, technologies of plastic processing, polymers, additives

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

SKÁCEL, Jan. *Název: Technologie zpracování plastických hmot*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 42 s., 1 příloha. Vedoucí práce Ing. Karel Osíčka, Ph.D

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Technologie zpracování plastických hmot vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

.....
Jan Skácel

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto panu Ing. Karlu Osičkovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady při vypracování bakalářské práce a dále paní Ing. Evě Novotné, Ph.D., Paed IGIP za poskytnutou literaturu a znalosti.

OBSAH

Abstrakt	4
Prohlášení	5
Poděkování	6
Obsah	7
Úvod.....	9
1 Rozbor jednotlivých materiálů charakteru plastických hmot.	10
1.1 Struktura a vlastnosti polymerů	10
1.1.1 Polyreakce.....	10
1.1.2 Složení řetězce	12
1.1.3 Krystalizace	13
1.1.4 Tranzitní teploty a modul pružnosti	14
1.1.5 Chování při namáhání	15
1.2 Rozdělení plastů	16
1.2.1 Rozdělení podle aplikace	16
1.2.2 Rozdělení podle krystalinity	17
1.2.3 Rozdělení podle teplotního chování	17
1.2.4 Rozdělení podle obsahu aditiv	18
1.2.5 podle chemické struktury	19
2 Rozbor jednotlivých metod zpracování plastických hmot.....	20
2.1 Oblasti tepelného zpracování plastů.....	20
2.2 Vhodnost technologií pro různé typy plastů.....	20
2.3 Rozdělení metod zpracování, vzhledem k typu plastů	21
2.4 Přípravné zpracování plastů	21
2.5 Odlévání	21
2.6 Lisování	22
2.7 Přetlačování	23
2.8 Vakuové tváření	23
2.8.1 Dělení vakuového tváření	24
2.8.2 Tvarovací formy a stroje.....	26
2.9 Extruze	27
2.10 Vyfukování	27
2.11 Injekční vstřikování	29
2.12 Válcování	30
2.13 Technologie spojování plastů	31
2.13.1 Lepení	31
2.13.2 Svařování	31
2.14 Technologie na úpravu povrchu	32
2.14.1 Lakování	32
2.14.2 Pokovování	32
2.14.3 Povlakování plasty.....	32
2.14.4 Desénování, leštění a sametování.....	33
2.14.5 Máčení	33
3 Technologie potřebné pro výrobu forem na plastické hmoty.....	34
3.1 Elektroerozivní obrábění	34
3.1.1 Elektrojiskrové obrábění – hloubení.....	35
3.1.2 Elektrojiskrové obrábění – řezání	36

4 Technicko - ekonomické hodnocení.....	37
4.1 Produkce a spotřeba	37
4.2 Odpadové hospodářství	38
4.3 Náklady.....	38
5 Diskuze.....	39
Závěr.....	40
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	41
Seznam příloh	43

ÚVOD

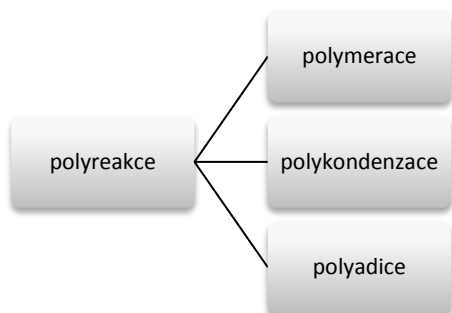
Tato práce klade za cíl zevrubně seznámit s tematickými okruhy, nad kterými je třeba uvažovat při výrobě nového výrobku z plastu. Důraz je kladen na pochopení plastů na jejich molekulární úrovni, na jejich zařazení do skupin a na technologie jejich zpracování.

Polymery mohou být syntetické a přírodní. Mezi přírodní patří například dřevo, kaučuk, kůže, hedvábí, vlna, ale i polysacharidy, bílkoviny. Syntetické jsou plasty, uměle vyráběný kaučuk, laky i lepidla. Základem jsou organické sloučeniny uhlíku a vodíku (+ dalších prvků). První pokusy o vědecký výzkum struktury polymerů začal již v první polovině 19. století a začátkem dvacátého století vznikla řetězová teorie. Nicméně prudký rozvoj vývoje polymerů začal až po druhé světové válce. Řízením vlastností bylo možno dosáhnout lepších vlastností než u přírodních materiálů. Jejich vlastnosti vycházejí ze struktury materiálů. V současnosti existuje několik set polymerů a v mnohých aplikacích střídají kovy nebo dřevo. Plasty lze využívat samotné, jako konstrukční materiály, nebo jako součást kompozit, obvykle s polymerní maticí. Ať už jsou to pneumatiky, kde výztuž tvoří kovové dráty, elektroizolace, nebo LCD. Suroviny pro výrobu polymerů jsou zastoupeny převážně ropou ~60%, zbytek tvoří uhlí ~18%, biomasa ~10%. Plasty jako konstrukční materiály mají velkou výhodu v obtížnosti zpracování, měrné hmotnosti, korozní odolnosti, tlumí rázy a vibrace. Jsou ale nevýhodné z hlediska požární bezpečnosti, mají horší mechanické a časově závislé vlastnosti. Kvalitní výrobek vznikne jedině, pokud bude mít požadované vlastnosti (které se zajistí správným výběrem chemické konstrukce řetězce, jejich vzájemnou interakcí a aditivy), určením podmínek provozu a vybráním vhodné technologie na zpracování výrobku.

1 ROZBOR JEDNOTLIVÝCH MATERIÁLŮ CHARAKTERU PLASTICKÝCH HMOT.

1.1 Struktura a vlastnosti polymerů

1.1.1 Polyreakce

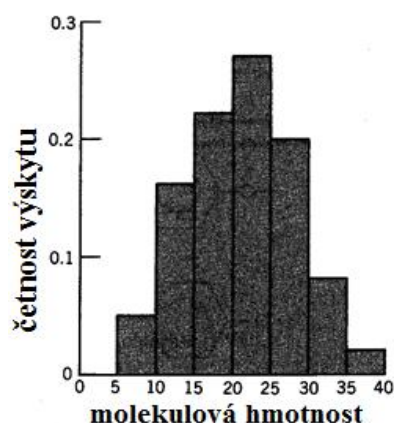


Polymery se vyrábí z jednoduchých organických látek takzvanou **polyreakcí**, to jest chemická reakce vedoucí ke vzniku, zániku, nebo změnám polymerů. Dělí se na polymeraci, polykondenzaci a polyadici.

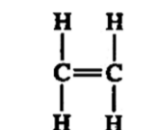
Vstupní nízkomolekulární organická sloučenina je monomer, z toho, během polyreakce, vznikne přechodná forma, nazývaná mer. Vzájemnou vazbou velmi reaktivních konců rozštěpených vazeb vzniká polymer, ve

kterém je n-merů, což se označuje jako polymerační stupeň a udává délku polymerního řetězce, z čehož vyplývají některé vlastnosti konečného materiálu. Po polyreakci vznikne materiál s různou délkou řetězců, která se dá popsat distribuční křivkou (viz Obr. 1.1), jejíž tvar má dopad na vlastnosti polymeru. [1]

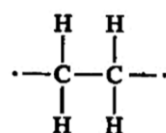
Polymerace probíhá naštěpením násobných vazeb (nejčastěji dvojice C=C), vzniknout reakční místa (mery) a ty se dále řetězí. Graficky lze tento proces snadno pochopit z příkladu na Obr. 1.2. Vznikají tak polyolefiny, chlorové plasty, styrenové plasty.



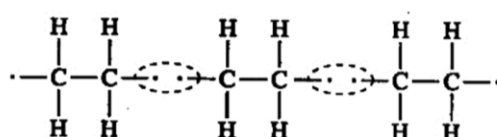
Obr. 1.1 Statistický charakter molekulové hmotnosti výsledného polymeru [1]



monomer:
plynný eten (etylen)
 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$



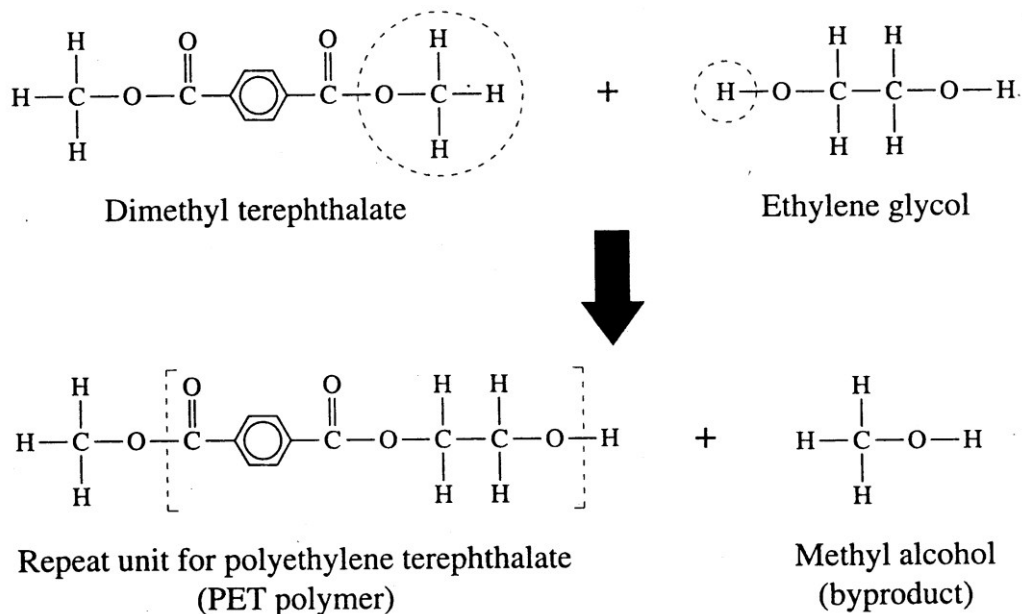
mer:
přechodná forma
- CH - CH -



polymer:
práškový polyetylen
 $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$

Obr. 1.2 Příklad polymerace [1]

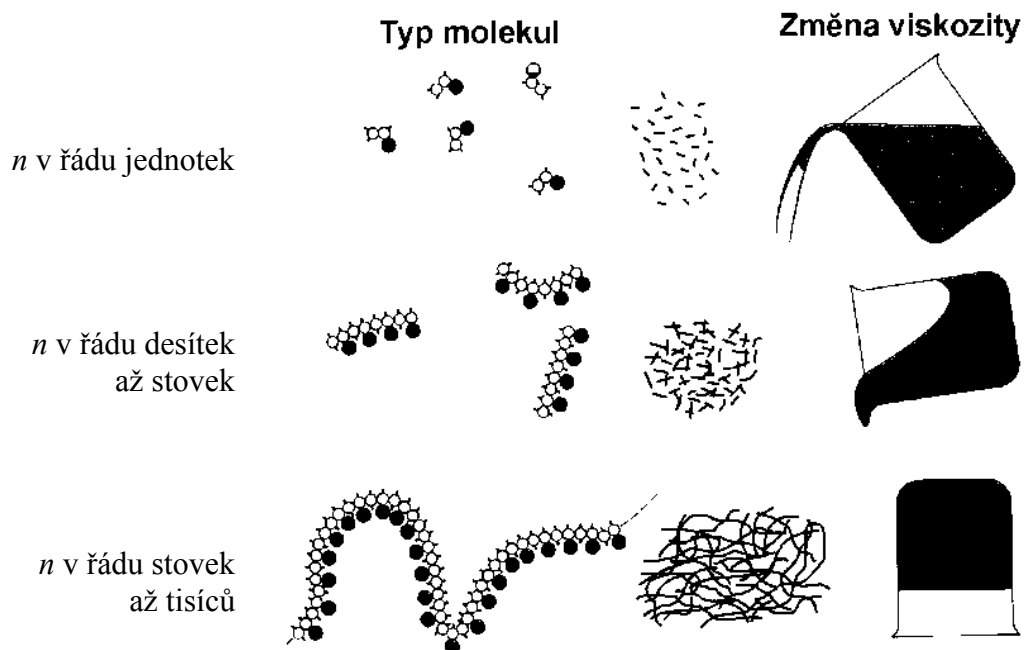
Polykondenzace je vzájemná reakce organických látek, ze které vznikne požadovaný polymer a kondenzát, jako vedlejší produkt. Tímto způsobem vznikají polyestery, polyamidy, fenoplasty.



Obr. 1.3 Příklad polykondenzace [1]

Polyadice je polyreakce dvou různých monomerů bez vzniku vedlejšího produktu (kondenzátu). Absorbují všechny prvky reakce, přesouvá se atom vodíku. Takto vznikají polyuretany

Stupeň polymerace n určuje především viskozitu polymeru. Čím větší n a tím i počet molekul, tím menší viskozita (viz Obr. 1.4).

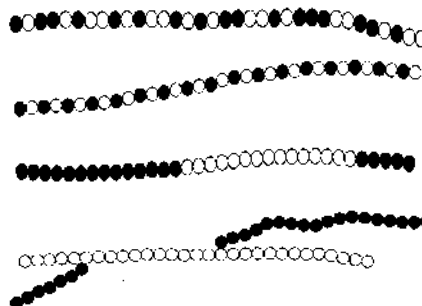


Obr. 1.4 Stupeň polymerace [1]

1.1.2 Složení řetězce

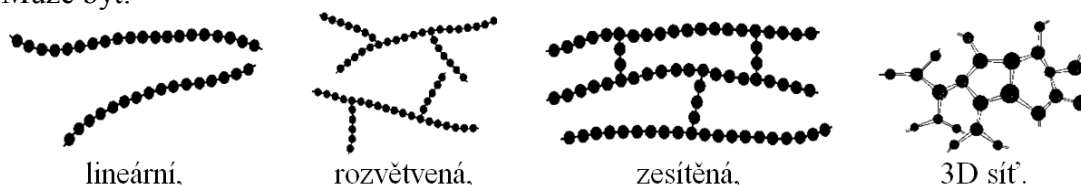
Řetězec homopolymeru je složen mery pouze jednoho typu, kopolymer ze dvou typů, terpolymer ze tří, atd., kde se též určuje střídání jednotlivých merů.

- statistický – střídání merů A a B je náhodné,
- alternující – střídání merů A a B je pravidelné,
- blokový – střídají se bloky merů A a merů B,
- roubovaný – na páteř tvořenou mery A jsou navázány boční větve tvořené mery B. [1]



Obr. 1.5 Znázornění složení řetězce [2]

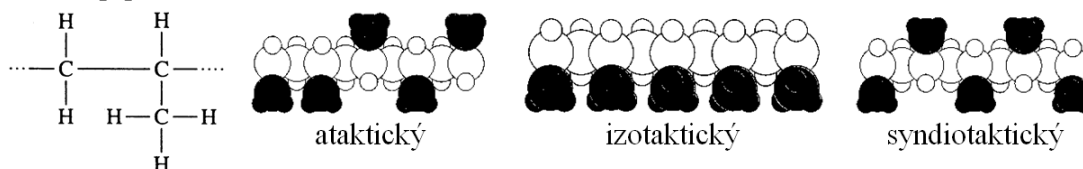
Zvláště na mechanické vlastnosti má dopad **struktura** (stavba) řetězce. Může být:



Obr. 1.6 Znázornění struktury řetězce [2]

Mezi pružnými řetězci lineárních polymerů (PE, PVC, PS, PMMA, nylon, fluorokarbyny) působí slabé Van der Waalsovy vazby. Rozvětvená struktura má menší hustotu než lineární. Články spojující sousední řetězce zesítěných polymerů (kaučuk) jsou vázány silnými kovalentními vazbami. Trojrozměrné monomery (epoxydy, formaldehydy), které mají tři aktivní kovalentní vazby, vytvářejí 3D síť. [3], [4]

Na vlastnosti má vliv také **konfigurace** (takticita) řetězce, která popisuje uložení bočních skupin atomů kolem základního řetězce, dá se měnit pouze chemickým zásahem. Pravidelně uspořádané řetězce je možné poskládat blíže k sobě. [1]



Obr. 1.7 Takticita řetězce [2]

Konformace popisuje narotování jednoduchých vazeb. Toho jsou schopny jen řetězce s malou boční skupinou, které pak při dostatečné teplotě na překonání odporu mohou konformaci změnit, řetězec tak reaguje na vnější zatížení ohnutím a natočením. [1]

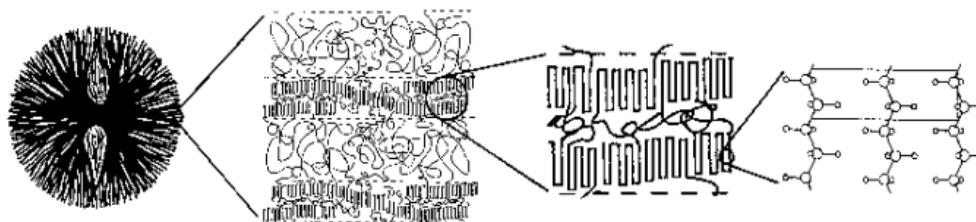
1.1.3 Krystalizace

Polymery nikdy nekrystalizují v kubické mřížce. Při tvorbě polymeru z tekuté fáze dostaneme dvě části: a) část krystalického charakteru, ta má lamelární charakter ~lamelární krystalit b) amorfni podíl. Krystalizací ve zředěném roztoku vznikne lamela. Při krystalizaci z taveniny vznikne útvar ~sferolit. Jsou to lamely oddělené amorfni podílem, které rostou z krystalizačního zárodku. Základní tvar sferolitu je polyedr. Můžeme měnit jeho velikost, nebo podíly a) a b). Krystalizací v klidu střídanou prouděním vznikne shish-kebab. Krystalizací ovlivněnou smykovým zatížením vzniknou fibrily. Obvykle jsou krystalické polymery oproti amorfni pevnější a odolnější vůči rozpadu a měknutí vlivem tepla. [1]

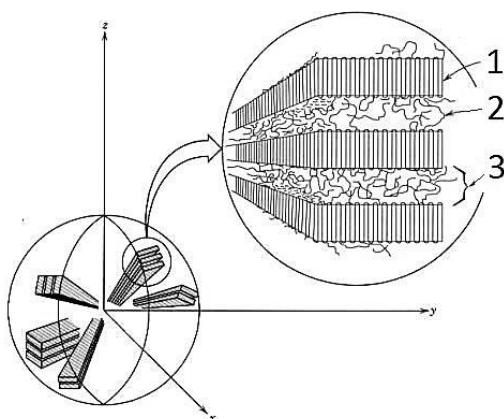
Polymery jsou tedy semikrystalické. Krystalinita polymeru je dána vzorcem

$$k = \frac{\rho_c(\rho_v - \rho_a)}{\rho_v(\rho_c - \rho_a)} * 100 [\%] \quad (1.1)$$

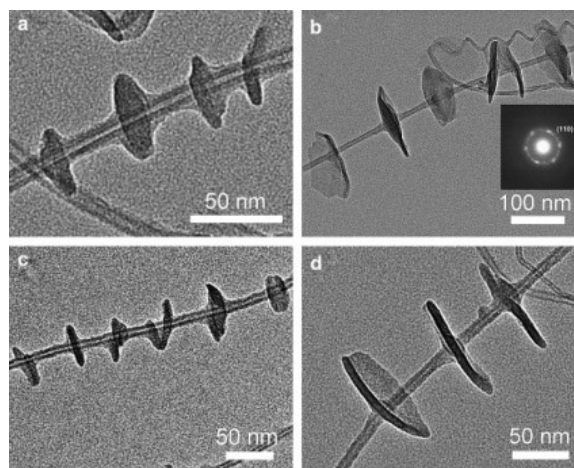
ρ_v je hustota vzorku materiálu, jehož krystalinita je určována,
 ρ_c je hustota zcela krystalického polymeru,
 ρ_a je hustota zcela amorfniho polymeru.



Obr. 1.8 Krystalizace. Sferolit; lamely a amorfni podíl; lamela; řetězec [5]



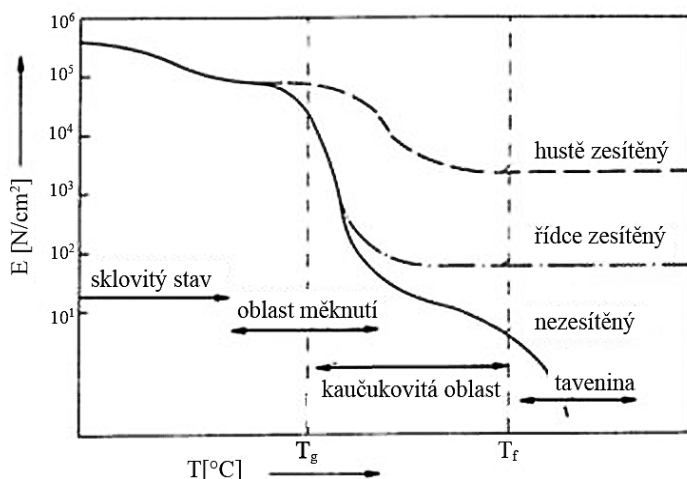
Obr. 1.9 Sferolit - amorfni částí oddělené lamely rostoucí z krystalizačního zárodku. 1) krystality 2) vazebné molekuly 3) amorfni oblast. [1]



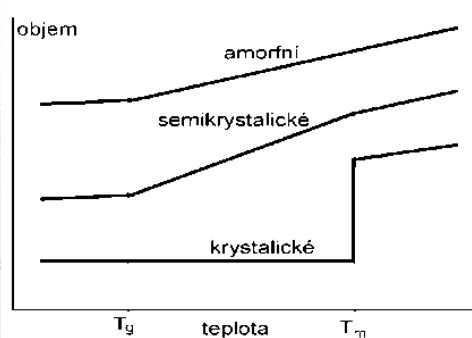
Obr. 1.10 Shish-Kebab pod transmisním elektronovým mikroskopem. (a) a (b) vzorky připravené neizotermickou krystalizací, (c) a (d) vzorky připravené krystalizací při 90°C po dobu jedné hodiny. Vložený obrázek u (b) je difrakční obraz spočítaný pomocí FFT. [6]

1.1.4 Tranzitní teploty a modul pružnosti

Polymery obecně mají oproti konvenčním konstrukčním materiálům teplotu tání velmi blízkou pokojové, čímž roste důležitost této charakteristiky popisující fyzikální stav v závislosti na teplotě (Obr. 1.12). Polymer může být semikrystalický, sklovitý, kaučukovitý, plastický a mezi těmito stavy existují určité teploty. Teplota tání se označuje jako T_m , kde m je počátečním písmenem anglického výrazu pro tání, tj. melt. V polymeru taje jeho krystalický podíl atomy či ionty opouštějícími svá místa v krystalické mřížce. Amorfni podíl má charakteristickou teplotu takzvaného skelného přechodu, označovanou T_g (g pro glass, tj. sklo). Pokud $T > T_g$ pak jsou řetězce schopny natáčení, pokud $T < T_g$ je polymer tvrdý, křehký, sklovitý. Dá se to také vyjádřit tak, že čím větší má polymer T_g , tím vyšší má mezimolekulovou soudržnost, ale menší ohebnost řetězců. Tato teplota se obvykle pohybuje kolem dvou třetin teploty tání. Konstrukční polymery mají $T_{pracovní} \leq T_g$, elastomery $T_{pracovní} \geq T_g$. Teplota viskózního toku T_f (flow pro tok) se nachází mezi T_m a T_g . Jsou porušeny sekundární vazby a řetězce kloužou po sobě. Látka má při ní velký plastický stav a má velkou deformační schopnost. [1], [2]

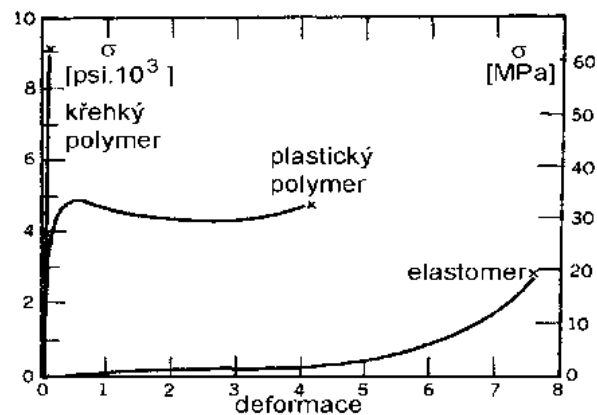


Obr. 1.12 Závislost modulu pružnosti závisící na teplotě a zesíťování polymeru [8]

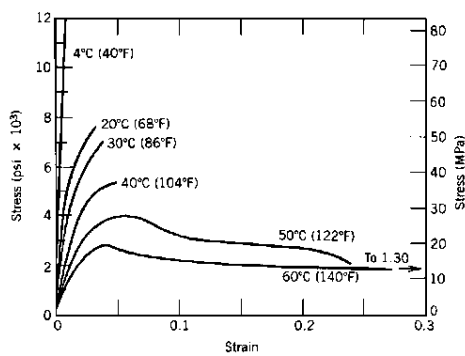


Obr. 1.11 Rozdíly nárůstu objemu na teplotě podle struktury. Křivka pro čistě krystalické látky slouží k porovnání k chování kovů. [1]

Polymery v závislosti na teplotě a struktuře mění objem (viz Obr. 1.11). Čím méně zesíťené jsou, tím plynuleji. Také v závislosti na teplotě výrazně mění své chování v tahovém diagramu (Obr. 1.13) – čím je materiál chladnější, tím křehčeji a pevněji se chová (Obr. 1.14), což vyplývá i z Obr. 1.12.



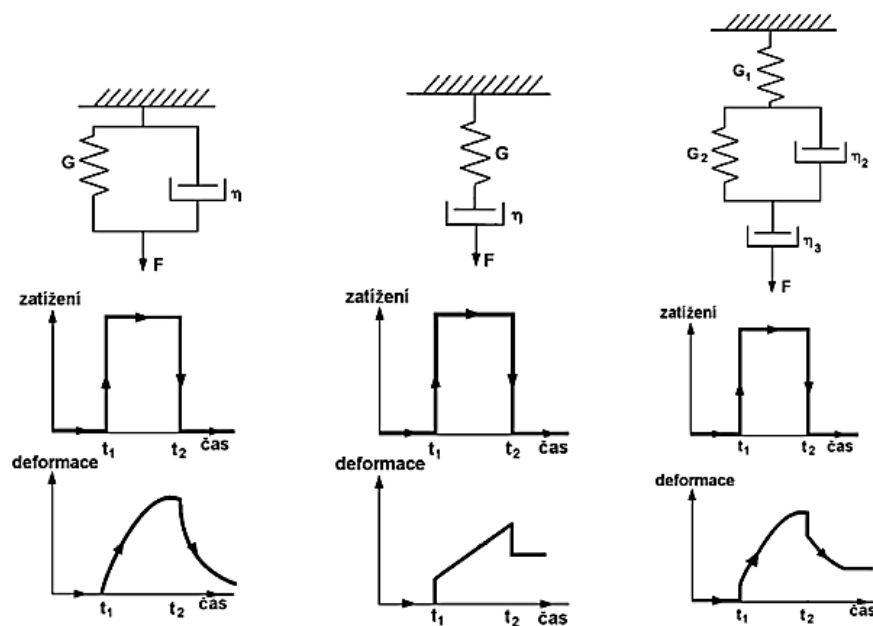
Obr. 1.13 E- σ diagram v závislosti na typu plastu [1]



Obr. 1.14 E- σ diagram v závislosti na teplotě [1]

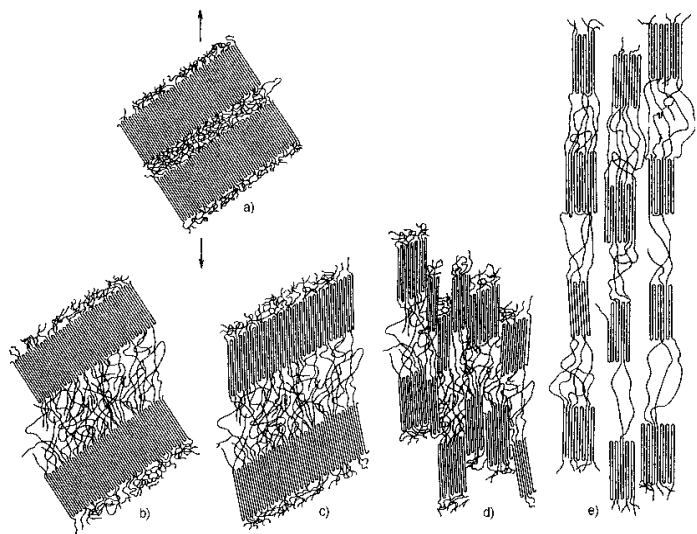
1.1.5 Chování při namáhání

Polymery a potažmo plasty jsou na pomezí elastických materiálů (kovů) a ideálně viskózních (kapalin) a proto se označují jako viskoelastické. Pro modelování jejich chování se používají zjednodušující reologické modely, které jsou schopny s dostatečnou přesností vystihnout realitu. Model používaný pro polymery je dle Tucketa, ale pro speciální případy se používají ještě jednodušší. Pro creep je to Kelvinův model a pro relaxaci Maxwellův (Obr. 1.15)



Obr. 1.15 Reologické modely pro viskoelastické materiály v pořadí dle Kelvina, Maxwella a Tucketa [2]

Polymery při namáhání na tah nejdříve rozplétají své řetězce, k elastické deformaci dochází díky napínání vazeb a potom k plastické deformaci napřimováním, rotací a pokluzem řetězců. Na je schematické znázornění těchto pochodů. [1]



Obr. 1.16 Chování semikrystalického polymeru při zatížení tahem [1]

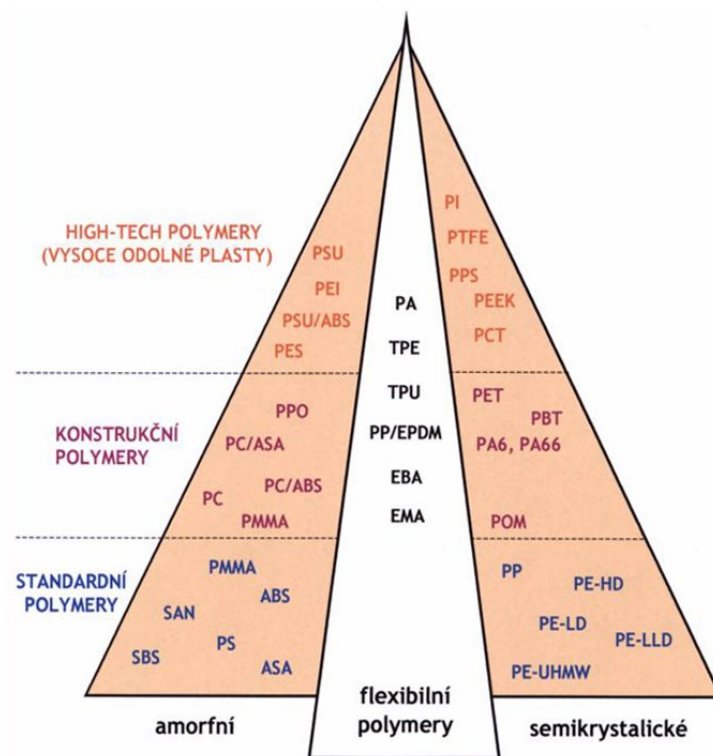
Určuje se i teplotní mez použitelnosti a to krátkodobá (kdy plast měkne a ztrácí pevnost a může jí být vystaven po dobu 15 až 30 minut) a dlouhodobá (kterou plast vydrží např. 100 dní).

1.2 Rozdělení plastů

Plast je látka, která obsahuje jeden nebo více druhů polymerů a přísady ~aditiva. Plasty lze dělit dle několika hledisek. Více kategorií umožňuje zohlednit více aspektů při výběru správného polymeru, aditiv a technologie zpracování, což je čím dál tím složitější, vzhledem k rozšiřujícímu se sortimentu. Jednak se vyvíjí stále nové polymery a jednak se upravují stávající. Díky tomu možné vyrobit součástku ekonomičtěji, ekologičtěji a s lepšími vlastnostmi. [1], [3]

1.2.1 Rozdělení podle aplikace

Plasty pro široké použití jsou levné, obvykle dobře zpracovatelné, ale nevykazují tak dobré vlastnosti, kromě dobré chemické odolnosti. Obvyklá teplota provozu je do 100°C (př. PE, PP, PS, PVC, PF, UF). Plasty pro inženýrské aplikace jsou obecně univerzálnější, používané pro konstrukční účely do 150°C (př. PA, PC, POM, PMMA, ABS, PPO, PU, EP, UP). Plasty pro špičkové aplikace jsou nejdražší, lze je provozovat ve velmi náročných podmínkách, snesou teploty provozu přes 200°C, jsou teplotně stabilní, mají výbornou odolnost proti opotřebení a širokou chemickou odolnost. (př. PSU, PPS, PTFE, PI). Toto rozdělení ilustruje Obr. 1.17. [7], [8]



Obr. 1.17 Rozdělení polymerů dle aplikace a jejich nadmolekulární struktury [8]

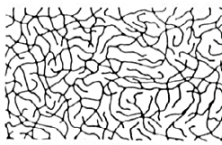

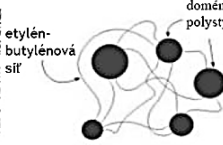

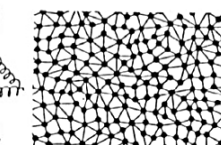
1.2.2 Rozdělení podle krystalinity

Amorfní plasty jsou tvrdé, křehké, mají vysoký modul pružnosti, vysokou pevnost, mohou propouštět až 92% světla a používají se do teploty zesílení, tedy ve sklovitém stavu. Jejich makromolekuly mají neuspořádanou pozici. Příkladem mohou být PC, PS, PMMA.

Semikrystalické plasty mají částečně uspořádanou pozici, určenou stupněm krystalinity (viz 1.1.3). Jsou houževnaté, mléčně zakalené a používají se až do teploty tání. Příkladem je PE, PP, PA, POM, PTFE. [1], [8]

1.2.3 Rozdělení podle teplotního chování

Polymerních látky řadíme dle charakteristických chování při změnách teploty na termoplasty, reaktoplasty, elastomery

umělé plasty				
nezesíťované			zesíťované	
termoplasty		elastomery		reaktoplasty
amorfní	semikrystalické	TP elastomery	Tuhé pryže	
				
amorfní termoplast	semikrystalický termoplast	termoplastický elastomer na příkladě SEBS	elastomer	reaktoplast

Tabulka 1.1 [20] a Obr. 1.18 [8]

Termoplasty (dále TP) jsou složeny z dlouhých, nezesíťovaných řetězců. Jejich chování je typické plastické a tvárné. Je možno je zahřátím znovu tvářet a dokonce je opakovaně tavit a přivádět do tuhého stavu, čímž jsou i lehce recyklovatelné. Patří sem většina polymerů jako PE, PP, PS, PVC, PA.

Reaktoplastům (dále RP) se dříve říkalo termosety, nebo duroplasty. Jsou svazky řetězců v 3D síti, ve které nemohou rotovat nebo pokluzovat. Tím mají dobrou tuhost, tvrdost a pevnost, ale malou tažnost a rázovou odolnost. Při ohřevu, se na rozdíl od TP netaví, ale dochází k dekompozici, rozpadu. Navíc jsou po vytvrzení (tj. husté příčné zesílení) jen velmi obtížně zpracovatelné. To jsou také důvody, proč je recyklace velmi obtížná. Vytvrzování se provádí za tepla i za studena. Řadí se sem například fenolformaldehydové hmoty, epoxidové pryskyřice, polyesterové hmoty.

Elastomery jsou mezistupněm mezi TP a RP. Jsou zesíťovány jen řídkce a mají málo příčných vazeb. Jsou schopny velké elastické deformace větší než 200% a díky příčným vazbám se vrací do původního stavu. Mají nízkou teplotu skelného přechodu. Polymery pro výrobu elastomerů jsou kaučuky (TP), po přidání aditiv a síťovadla vznikne guma a po samotném zesílení dostaneme pryž. Zesíťování se dělá vulkanizací, nejčastěji za tepla, ale je možno i za studena. [1]

1.2.4 Rozdělení podle obsahu aditiv

Polymery jsou téměř vždy kombinovány s různými plnivými, které mají obvykle zlepšit zejména jejich mechanické vlastnosti, jako je modul pružnosti, mez pevnosti, otěruvzdornost apod., ale mohou také výrobek jen zlevňovat. Jako plniva používáme částice (saze, křemičitany, křidu i částice kovů aj.), nebo vlákna (např. papír, textilie). Polymery lze dále barvit, parfémovat a vytvářet z nich kompozity. Aditiva jsou také hlavní příčinou, proč dnes nelze pro daný typ výrobku jasně vyjmenovat vhodné plasty, protože mísením různých polymerů a přísad je možné docílit obvykle mnoha kombinací, které budou mít podobné vlastnosti. [8], [2]

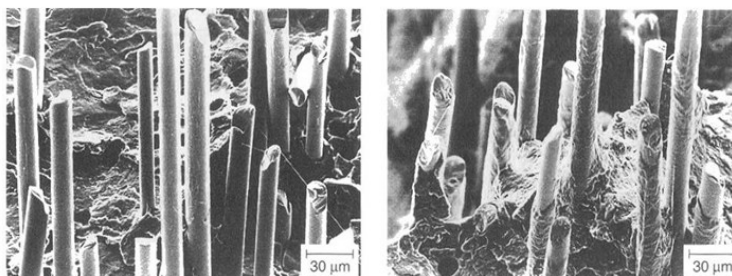
Změkčovadla ~plastifikátory snižují teplotu skelného přechodu T_g , čímž zlepšují jeho tvárnost na úkor mechanických vlastností. Jako změkčovadla mohou působit všechny organické kapaliny, využívají se však jen ty, které mají pro daný plast ještě další technický význam (alkoholy, étery, kyseliny). Nejčastěji se používají pro PVC a jeho kopolymery. [8], [4]

Maziva ulehčují zpracování plastů zmenšením viskozity a přilínání součástí k formě. Současně s tím jde požadavek aby mazivo co nejméně ovlivňovalo další vlastnosti (průhlednost, tepelnou stabilitu, mechanické vlastnosti), obvykle však vlastnosti ještě vylepšují. Přidávají se dle polymeru od jednoho do čtyř procent a obvykle to jsou vosky. [8], [4]

Pigmenty, barviva, substráty dávají polymerům chtěnou barvu a odstín. Obvykle se používají oxidy železa a chromu. Pokud má výrobek zůstat průhledný, používají se organické lihové roztoky. Přidává se jich do deseti procent. Pigmenty jsou v pojivech nerozpustné, barevné prášky. Barviva jsou organická a rozpustná a umožňují tak transparentní zbarvení. Substrát je označení pro pigment nebo barvivo vázané na nosič, například na plniva. U těchto aditiv se hodnotí hustota, kryvost, velikost a tvar částic pigmentu, textura, barvivost, smáčivost, stálost atd. [8], [4]

Opticky zjasňující látky absorbují světelné záření v oblasti ultrafialového světla a získanou energii vydají ve formě záření v oblasti viditelného světla. Tyto látky jsou známy především pro své využití k bělostné svítivosti papíru a textilu. Použití je mírně komplikováno reakcí s dalšími aditivami. [4]

Plniva ovlivňují vlastnosti, nebo se jimi snižuje cena produktu. Plniva kladně ovlivňující vlastnosti mohou zvyšovat pevnost, elektrickou vodivost, odolnost vůči otěru, nebo teplotu, rezistenci k vznícení, chemickou odolnost, atp. Je však třeba mít na zřeteli, že plniva obvykle ovlivní více vlastností. [4]



Obr. 1.19 Struktura plastu plněného skelnými vlákny [8]

Ztužovadla jsou výztuže, které dělají z plastu kompozit – textilní a vláknité materiály na bázi skla (Obr. 1.19), kovů, papíru, bavlny, atd., zvyšující pevnost a tuhost, např. skelná vlákna. [4]

Tvrdidla slouží k zesílení a **katalyzátory** urychlují vulkanizaci kaučuku [8]

Stabilizátory chrání před dalšími vlivy způsobujícími degradaci a zvyšují tak životnost. Příkladem jsou absorbery ultrafialového záření (saze). [8]

Nadouvadla vytvářejí lehčené plasty rozkladem na plynné látky při zahřátí při zpracování. Stačí jich obvykle kolem půl procenta. [8]

Retardéry hoření jsou činidla snižující hořlavost na bázi chlóru CL, brómu Br, brucitu $Mg(OH)_2$ [4]

Separáční činidla slouží k lehčímu uvolňování produktu ze stroje a tak zvýšení jeho produktivity (až 25% u PE) [4]

Antistatická činidla – vylepšují vodivost plastu zvlhčováním povrchu [8]

1.2.5 podle chemické struktury

Viz příloha 1, kde např. PS-HI je houževnatý PS, známý pod komerčním názvem Bextrene, spadá do polystyrénů, která je ve skupině styrenových plastů, což je skupina termoplastů a zajímavé vlastnosti jsou uvedeny napravo – je odolný a používá se mj. jako vrchní strana obalu CD.

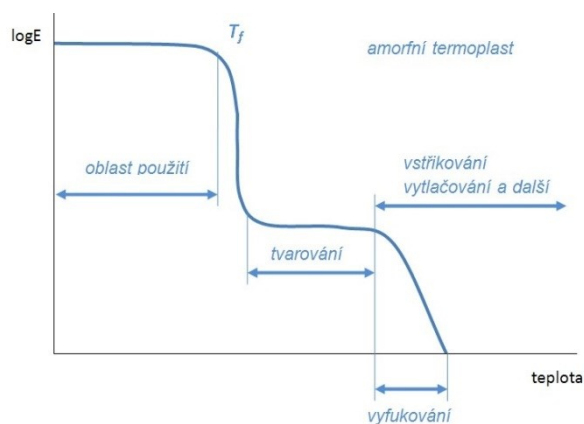
2 ROZBOR JEDNOTLIVÝCH METOD ZPRACOVÁNÍ PLASTICKÝCH HMOT.

2.1 Oblasti tepelného zpracování plastů [2]

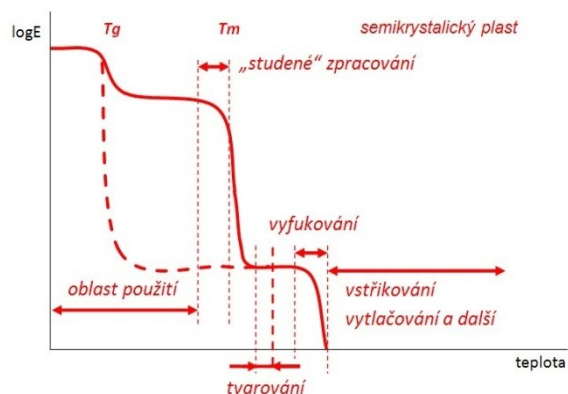
Technologie zpracování plastů probíhají za daného rozsahu teplot vyplývajícího z jejich charakteristik. Pro amorfní a semikrystalický plast jsou tyto oblasti vyznačeny na Obr. 2.1 a Obr. 2.2.

2.2 Vhodnost technologií pro různé typy plastů [2]

V tabulce 2.1 jsou naznačeny vhodné technologie zpracování plastických hmot. Lze pozorovat, že zesítené plasty nejsou příliš vhodné pro vakuové tváření, vstřikování a vyfukování. Nicméně jak je dále v textu uvedeno i reaktoplasty lze dnes úspěšně injekčně vstřikovat za dodržení určitých zásad.



Obr. 2.1 Oblasti tepelného zpracování pro amorfní plast [8]

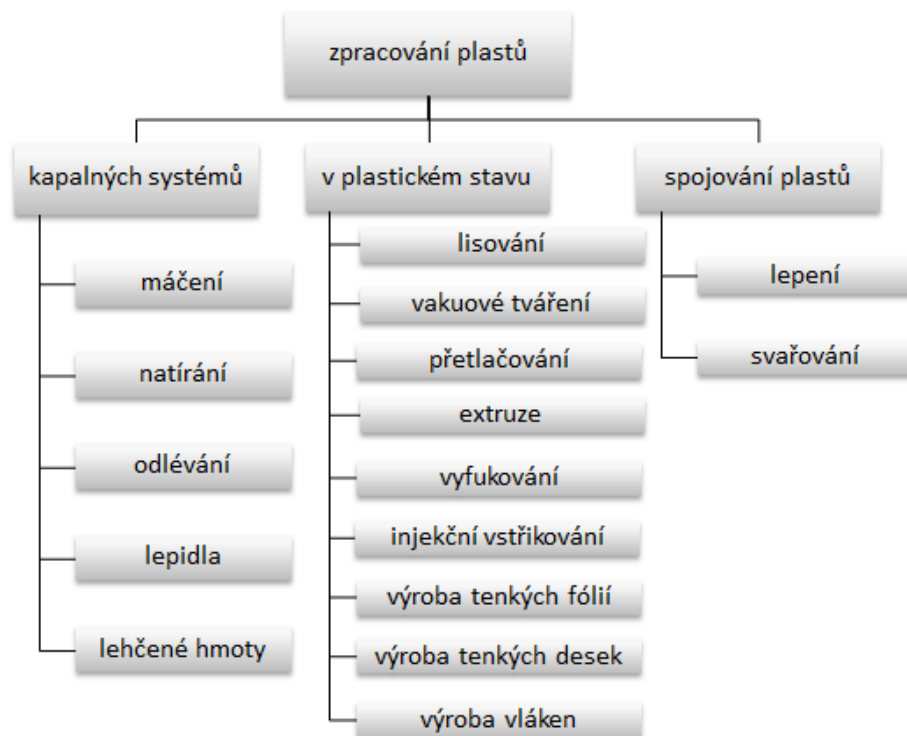


Obr. 2.2 Oblasti tepelného zpracování pro semikrystalický plast [8]

Tabulka 2.1 [2]

Typ plastu	Termoplast	Reaktoplast	Přez
Definice	Teplem zplastizovatelný a tlakem tvarovatelný Reversibilní proces	Tlakem tvarovatelný, teplo způsobuje zesítení Ireversibilní proces	
Příklad	PE, PP, PVC, PC, PA	Přeskyřice epoxydové, fenolové	Kaučuk
Vhodná technologie	Lisování	Lisování	Podobně jako reaktoplasty
	Vakuové tváření		
	Přetlačování	Přetlačování	
	Extruze		
	Vyfukování	Extruze	
	Injekční vstřikování		

2.3 Rozdělení metod zpracování, vzhledem k typu plastů



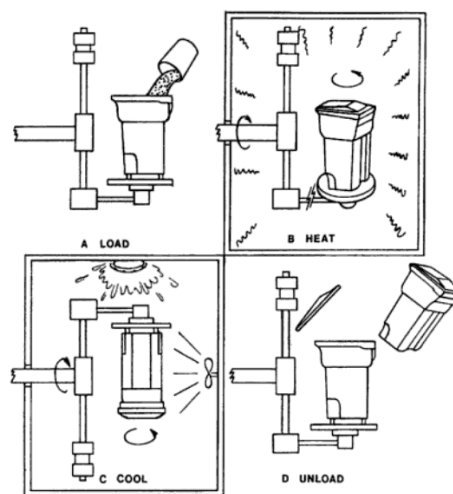
2.4 Přípravné zpracování plastů

Před samotným zpracováním plastů je nutné zahrnout některé přípravné práce, kdy se k polymeru přidávají aditiva, odstraňuje se voda, těkavé podíly, aj., čímž se ovlivňuje struktura a vlastnosti plastů. Plast se také upravuje do tvaru pro další zpracování. K přípravným operacím patří míchání a hnětení, granulace, tabletování, recyklace, sušení a doprava materiálu. [8], [4]

2.5 Odlévání

Odlévání je způsob zpracování kapalných systémů, tedy např. termoplastů (PVC, PMMA, PA, atd.), reaktoplastů (epoxidové, polyesterové, fenolické, apod.) a v omezené míře také latexů, převedených do tekutého stavu. Tato tekutá hmota je poté odlévána do forem, které se podle jejich pohybu dělí na gravitační, rotační a odstředivé. Touto metodou se vyrábějí například bowlingové koule, ale i popelnice (Obr. 2.3).

Statické formy se během procesu vůbec nepohybují a podle druhu plastu jsou pouze ohřívány na požadovanou teplotu. Na formovaný materiál zde působí pouze hydrostatický tlak, což činí tento postup technologicky nejjednodušším. Používají se zde formy kovové, skleněné i plastové.



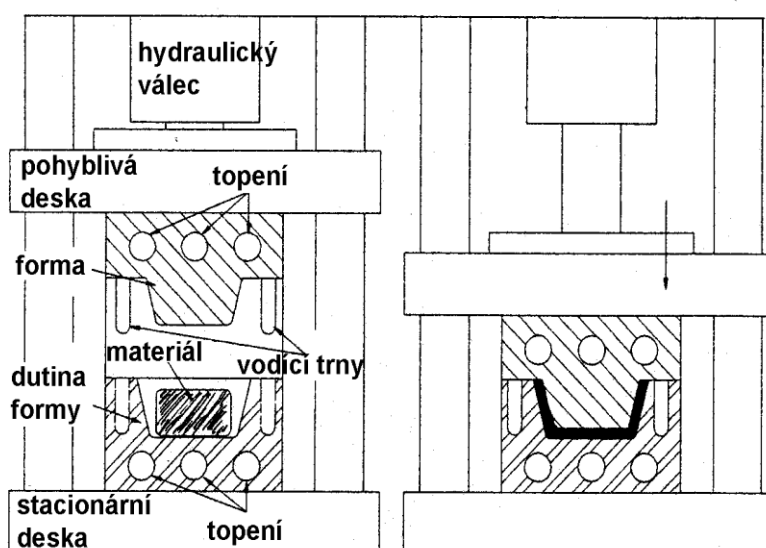
Obr. 2.3 Odlévání popelnice [25]

Při použití rotačních forem (rotační lití) je forma nejprve naplněna hmotou a poté je umístěna po vyhřívání komory. Zde jsou formy nejen ohřívány, ale současně se otáčejí kolem dvou vzájemně kolmých os rozdílnými otáčkami. Následně se formy chladí vzduchem nebo vodní mlhou, opět za stálého otáčení.

A konečně odstředivé lití je založeno na stejném principu jako rotační odlévání, pouze zde se formy otáčejí kolem jedné osy a při vyšších otáčkách. [8]

2.6 Lisování

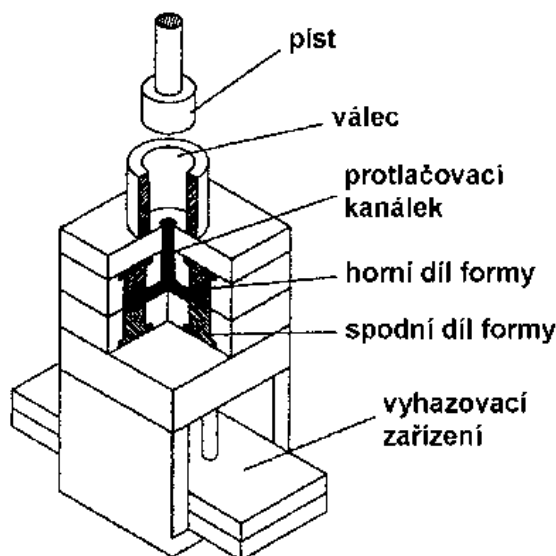
Lisování patří k nejstarším technologiím na zpracování materiálu. Plasty lze lisovat v dvoudílné vytápěné formě umístěné vertikálně nad sebou v lisovacím stroji. Materiál je nejčastěji v podobě tablet umístěn do spodní poloviny formy, které teplem materiál zplastifikuje a horní polovina stlačí plast, který vyplní tvarovou dutinu. Následně se forma pootevře, aby se mohla tavenina odplynit. Po vytvrzení se výlisek vyhodí a forma se vyčistí. Během procesu je třeba dodávat teplo pro udržení materiálu v plastickém stavu (130-190°C). Proces nevyžaduje vysoké tlaky (10-60 MPa) a umožňuje vyrábět produkty s tlustšími stěnami. Materiál není přemísťován na dlouhé vzdálenosti, z čehož vyplývá vysoká efektivita a nenutnost tekutosti materiálu. Lisováním se zpracovávají hlavně reaktoplasty, termoplasty pouze okrajově. Vyrábí se tak elektrické vypínače a pneumatiky. Po vyhození výrobku je třeba odstranit přetoky, které vznikly jako důsledek cíleného naddimenzování objemu vkládané tablety, nebo prášku. Obvykle se využívá předehřev, který zkrátí dobu vytvrzování, vylepší zabíhavost plastu do okrajů formy a umožní snížení tlaku. Formy se vyrábí z houževnaté oceli a její dutina je často pochromována, aby snesla vysoké tlaky i při teplotě přes 200°C, abrazivní účinky některých aditiv a přitom vydržela kolem půl milionu cyklů. Nevýhody jsou společné i pro přetlačování. Je to nutnost dodatečných operací, prašnost a delší výrobní cyklus než při vstříkování, které tyto dvě technologie postupně nahrazuje. Cena výrobku se odvíjí od objemu materiálu, délky cyklu (která se dá zkrátit) a složitosti formy. Schéma nástroje je na Obr. 2.4. [8], [2]



Obr. 2.4 Lisování [16]

2.7 Přetlačování

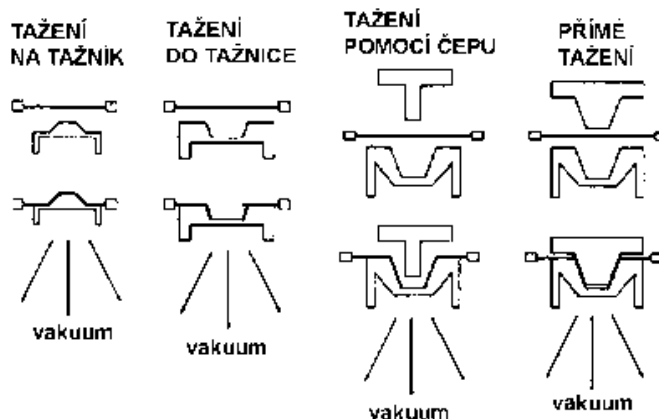
Při přetlačování se materiál nezakládá přímo do tvarové dutiny, ale do pomocné přetlačovací komory, kde se teplem zplastifikuje a pak je přetlačen tlakem pístu vtakovými kanály do dutiny formy. Schéma nástroje je na Obr. 2.5. Nevzniká výronek a produkt je tak velmi přesný, hodně hmoty však zůstává v kanálcích. Touto metodou se vyrábí reaktoplasty a pryže. Výrobní cyklus je kvůli počtu operací delší než u lisování, formy jsou složitější, je tu však velká výhoda v možnosti zalisování kovových komponent a v možnosti použití několika-dutinových forem a lehčí automatizaci cyklu, čímž je tato metoda obvykle levnější než lisování. [8], [2]



Obr. 2.5 Přetlačování [16]

2.8 Vakuové tváření

Tvarování je, až na některé výjimky, za tepla prováděný výrobní postup, jehož podstatou je změna tvaru desky nebo fólie (tedy výrobků jednoduchých tvarů) a to bez většího přemísťování částic hmoty a bez velkých nároků na tvarovou přesnost. Tímto postupem se vyrábí různé kryty, nádoby, kufry apod. přičemž velký význam má především v obalové technice. Tvarováním za tepla se nejčastěji zpracovávají desky ze styrenových plastů, např. hPS a ABS, dále PVC a jeho kopolymery, přičemž jeho použití je omezeno pouze na termoplasty. Samotný proces tvarování pak probíhá za použití jednovrstvých desek vyrobených na šnekových vytlačovacích strojích. Obdobnou technologií se vyrábí také desky vícevrstvé, jelikož se ale skládají z více druhů plastů, je jejich zpracování náročnější. Některé typy tažení jsou na Obr. 2.6. [8]



Obr. 2.6 Typy tažení [16]

2.8.1 Dělení vakuového tváření [8], [2]

Tvarování za tepla lze dělit do následujících kategorií:

1. Podle velikosti síly:
 - a) mechanické,
 - b) pneumatické (podtlakové nebo přetlakové).
2. Podle tvaru výrobku:
 - a) negativní (tvarování do dutiny),
 - b) pozitivní (tvarování na tvárník),
 - c) kombinované.
3. Podle způsobu předtvarování:
 - a) s mechanickým předtvarováním,
 - b) s pneumatickým předtvarováním.

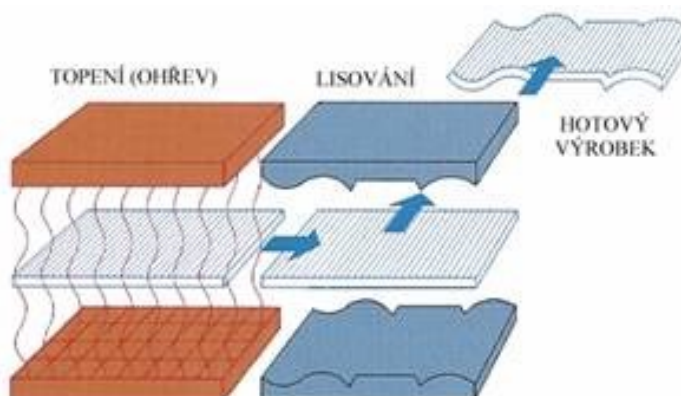
Při samotném procesu tvarování musí být splněny následující podmínky:

Zvolená plastová deska se nejdříve rovnoměrně rozehřeje na požadovanou teplotu, která usnadní její tvarovatelnost. Vlivem špatné vodivosti plastů je nutno desky tlustší než 3 mm ohřívat z obou stran, tenčí desky se ohřívají pouze z jedné. Stejnou měrou prohřátí desky podél celé její plochy, která se zúčastní tvarování, je velice důležitá. Teplota ohřevu závisí na druhu plastu. V zásadě platí, že amorfni plasty se ohřívají kratší dobu než semikrystalické. Klesne-li však teplota pod optimální úroveň, je nutno na tvarování vynaložit větší sílu. A naopak je-li teplota vyšší než je optimum, plast se při tvarování trhá.

Následné tvarování probíhá v chladné formě a hraje zde nejdůležitější roli rychlost, jelikož plast si musí v celém jeho průběhu udržet konstantní teplotu. Celý proces musí proběhnout v jednom tvarovacím cyklu a není zde možnost použití principu postupného tažení.

1. a) Mechanické tvarování:

Při mechanickém tvarování je tlak na výrobek vytvářen vzájemným působením částí dvoudílné formy, což vede ke změně tvaru polotovaru. Názorně je to ukázáno na Obr. 2.7. Tento způsob umožňuje použití vyšších tvarovacích tlaků.



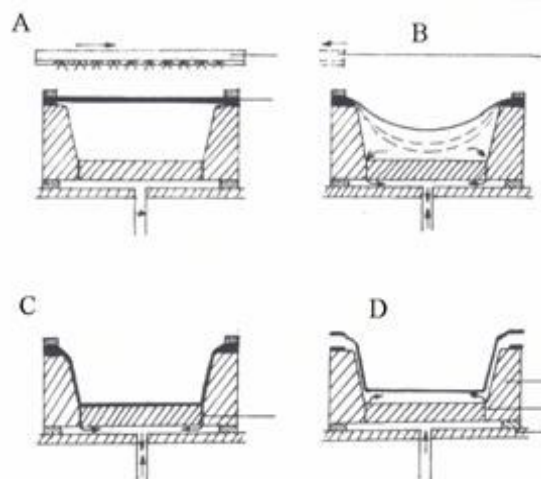
Obr. 2.7 Princip mechanického tvarování [8]

1 b) Pneumatické tvarování:

U tohoto způsobu tvarování je vyvíjený tlak značně nižší (vyrovná se maximálně několika desítkám kPa), jenž vzniká na základě rozdílu atmosférického tlaku a vakua vytvořeného v dutině formy vývěvou. Nižší tlak je vhodnější k použití u forem z málo pevných materiálů.

2 a) Negativní tvarování:

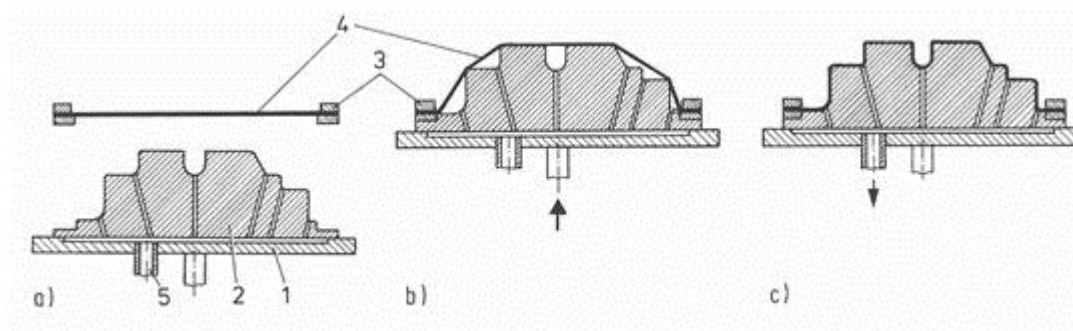
Principem negativního tvarování (Obr. 2.8) je použití tvarovací formy s dutinou ve tvaru požadovaného výrobku. Plastová deska určená k tvarování se upne do rámu a neprodyšně se spojí s formou. V následujícím kroku je přisunuto ohřívací zařízení (A), které slouží k ohřátí plastu na tvarovací teplotu. Při jejím dosažení je topení odsunuto (B) a z dutiny formy je okamžitě odsát vzduch, což vede k vytvoření vakua, které přitiskne plast na vnitřní stěny formy a ten tak přijme její tvar (C). Poslední fází je vytažení hotového výrobku z formy buď ručně, nebo prostřednictvím stlačeného vzduchu, jenž je přiváděn do formy odsávacími kanálky.



Obr. 2.8 Princip negativního podtlakového tvarování [8]

2 b) Pozitivní tvarování:

Při tomto způsobu tvarování je použita pozitivní tvarovací forma, neboli tvárník, který svým tvarem odpovídá tvaru výrobku (Obr. 2.9). Plastová deska se zde opět upne do rámu a zahřeje se na tvarovací teplotu pomocí ohřívacího zařízení (a) po jeho odsunutí dochází k mechanickému přetvarování desky a to dvěma způsoby: buď se forma pohybem vzhůru vtlačí do desky, nebo se rám s deskou přetáhne přes nepohyblivou formu (b) konečný tvar však výrobek dostává opět až vlivem působení vakua v prostoru mezi deskou a formou (c).



Obr. 2.9 Princip pozitivního podtlakového tvarování. 1 – stůl stroje, 2 – tvárník, 3 - rám stroje, 4 – deska [8]

K dalším způsobům tvarování termoplastů patří: Mechanické přetvarování, pneumatické přetvarování, kombinované přetvarování, přetlakové tvarování a kontinuální tvarování.

2.8.2 Tvarovací formy a stroje

Stroje využívané k tvarování termoplastů nejsou konstrukčně nijak složité, nejčastěji se jedná o stolové konstrukce. K ohřevu plastů na požadovanou teplotu se pak používají sálavé zdroje tepla, infrazářiče nebo pece. Celý systém je součástí linek, kde celý výrobní proces začíná u řezání desek a končí například plněním výrobků.

Samotné tvarovací formy jsou z různých materiálů, přičemž každý má svá pro a proti: sádrové formy se používají např. při ověřovacích zkouškách, ale mají omezenou trvanlivost, jelikož sádra v důsledku tepelných změn snadno praská. Dřevěné formy v porovnání se sádrou vydrží déle, ale kvalita jejich povrchu se postupně zhoršuje. Dalším typem jsou formy z tvrzené tkaniny, u kterých nastává stejný problém jako u dřeva, ale kompenzují to svojí trvanlivostí, (až 20 000 cyklů). Pro velké série se jeví jako nejvhodnější formy z lehkých slitin nebo ocelové formy, ty se ovšem moc často nepoužívají.

Ať už jsou formy z jakéhokoliv materiálu, musí být opatřeny odsávacími otvory, které jsou rozmístěny rovnoměrně po celém jejich funkčním povrchu. Počet a průměr odsávacích otvorů pak závisí na druhu plastu a tloušťce tvarované desky.

Posledním neopomenutelným faktorem je tvarovací síla. Ta musí působit po celou dobu chladnutí hmoty, aby se předešlo deformacím výtažku. Tato doba se zkracuje chlazením formy za použití vody protékající soustavou chladících kanálků nebo foukáním ochlazeného vzduchu.

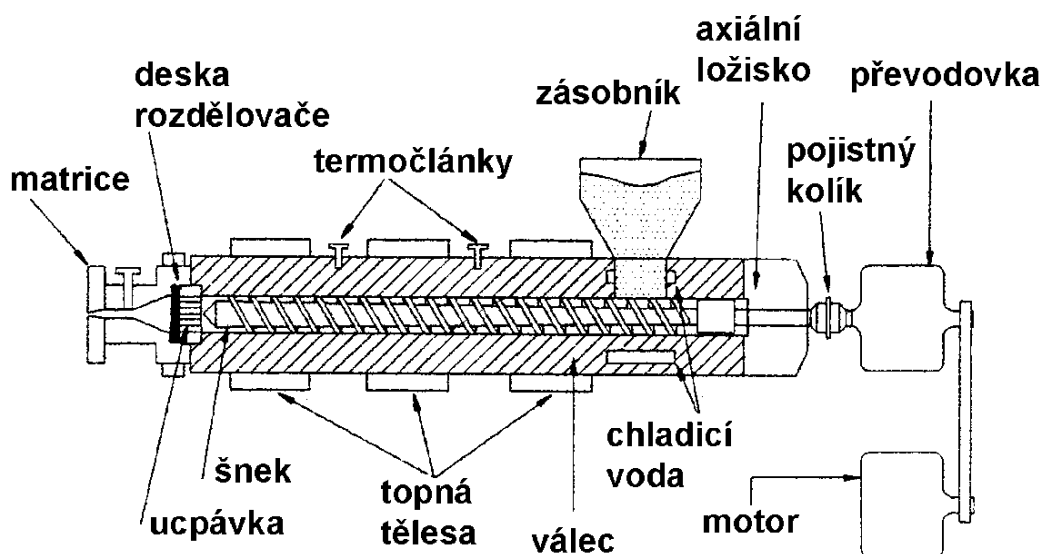
Vakuové tváření patří k nejlevnějším metodám zpracování plastů. Zařízení je jednoduché nejen na konstrukci, ale i na provoz. Formy jsou také levnější, díky malým tlakům ve srovnání s jinými technologiemi. Více zde tedy závisí na hodnotě lidské práce obsluhy a ceně materiálu. Příklad výrobku na Obr. 2.10 [2], [9]



Obr. 2.10 Příklad výrobku - blister na vajíčka z PVC [24]

2.9 Extruze

Extruze je nejrozšířenější proces 2D výroby. Dají se tak vyrábět audio a video pásy, prefabrikáty pro lisování, podlahové krytiny, rámy oken, izolace kabelů, a jiné. Materiál se ve formě granulátu dostává do šneku, který jej třetím a přenosem tepla od topných těles nataví a tavenina se tlačí přes tvarovaný otvor trysky (Obr. 2.11). Extruze se dá použít také pro granulaci kompozitu, který se v hnětači smíchá dohromady. Technologie využívající šnek obvykle zpracovávají termoplasty a zde je možná i extruze pryže. Typické jsou také pěnové výrobky vznikající buď zplyňovaným aditivem, nebo přímým přívodem plynu před tryskou. Takto vznikají materiály s dobrou tepelnou a zvukovou izolací (PE, PS). [2]

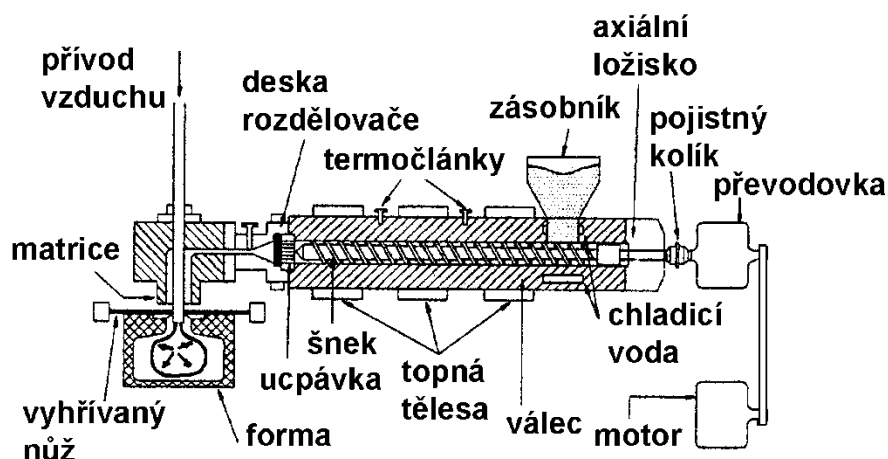


Obr. 2.11 Extrudér a jeho jednotlivé části [16]

2.10 Vyfukování

Vyfukování je technologie, která byla vynalezena speciálně pro výrobu dutých produktů a umožňuje výrobu lahví, které jsou schopné odolávat tlaku sycených nápojů. Proces se skládá z kombinace extrudéru a formy. [2]

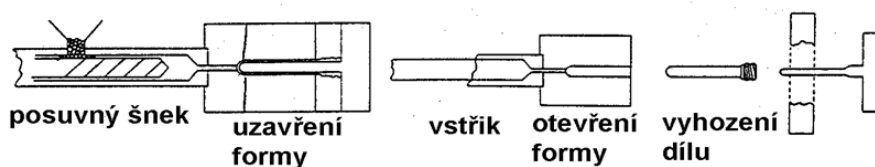
Vytlačovací vyfukování - Extrudér zplastizuje materiál a vytlačí předlisek ~parizon do formy. Ten se odstříhne horkým nožem ve chvíli, kdy dosáhne požadované délky. „Zavřením formy dojde k vylisování hrdla a vnitřního průměru a ke svaření dna. Následně se přivede stlačený vzduch a dojde k vyfouknutí. Po ochlazení a ztuhnutí se výrobek sfoukne a odstraní se přetoky od svarových ploch. Nevýhodou vytlačovacího vyfukování je malá přesnost výrobků a poměrně velký odpad, vznik svaru. Výhodou je ekonomie provozu a možnost vyrábět výrobky o mnohem větším objemu.“ [8] Graficky si lze proces lépe představit z Obr. 2.12. Na výrobu formy se používá hliník z důvodu nižších tlaků než u jiných technologií, nižší ceně a lepšímu vedení tepla a tím i chladnutí výrobku. [2]



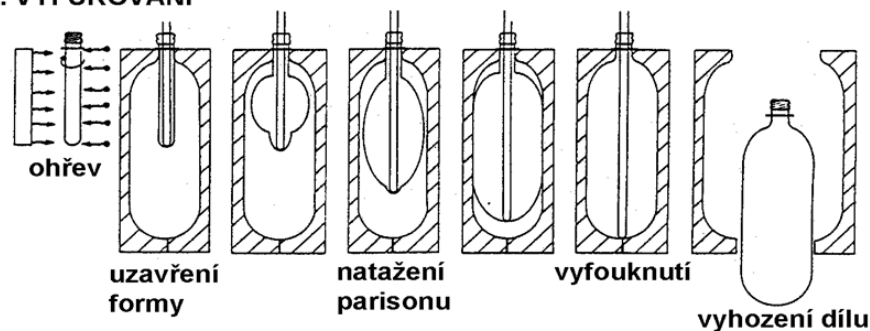
Obr. 2.12 Vytlačovací vyfukování [16]

Vstříkovací vyfukování – kvůli problémům s uzavěry byl požadavek na tuhý krček se závitem. Vyvinula se tak technologie kombinující injekční vstříkování pro výrobu polotovaru s tuhým krčkem a následným vyfouknutím těla lahve. Cyklus je zobrazen na Obr. 2.13. Nejčastěji se jako materiál používá PET. Typickým výrobkem je především láhev, kontejner, palivová nádrž a tlakové nádoby. Na formy se jak pro vstříkování tak vyfukování používá ocelová forma. U vstříkování kvůli rozměrové přesnosti krčku, u vyfukování kvůli dlouhé trvanlivosti formy a vysokému lesku povrchu. Oproti vytlačovacímu vyfukování je potřeba vyšší tlak, teplota, uzavírací síla, výrobek se více smrskává a namáhá přístroj, cena je vyšší a doba výroby delší, dosahuje se však vyšší přesnosti rozměrů a pěkného lesku povrchu. Cena konečného výrobku závisí výjimečně i na dopravních nákladech (kvůli neskladnosti výrobku) a výrobní náklady souvisí s produkcí výrobků za hodinu – dnešní stroje na vstříkovací vyfukování jsou téměř plně automatizovány a mohou vyrábět kvanta výrobků zaráz. [2], [8], [9]

I. LISOVÁNÍ PARISONU



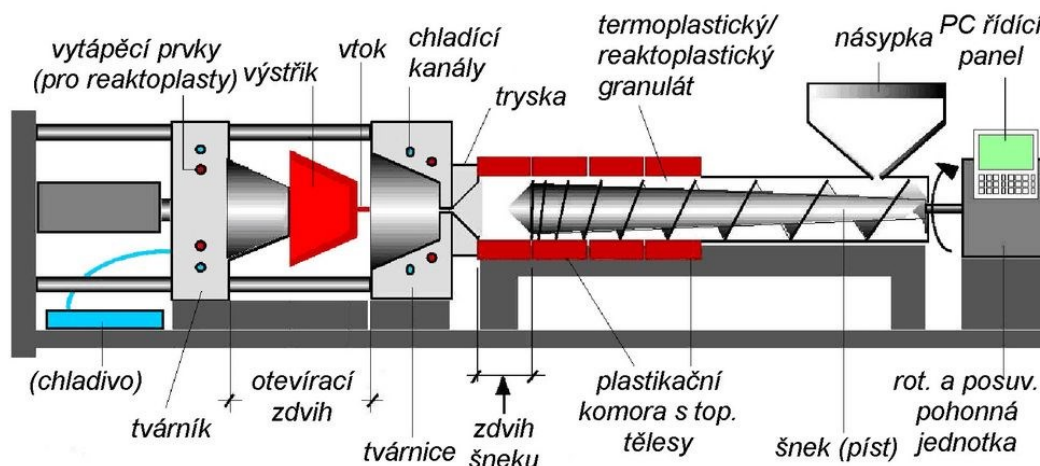
II. VYFUKOVÁNÍ



Obr. 2.13 Vstříkovací vyfukování [16]

2.11 Injekční vstřikování

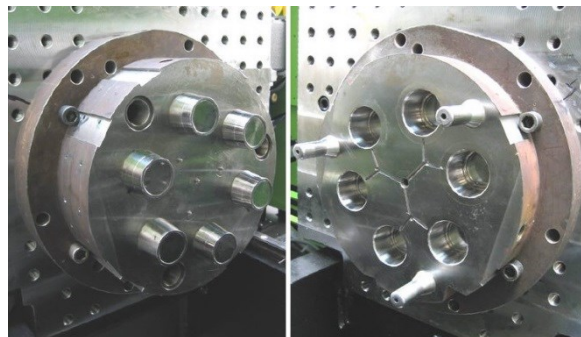
Injekční vstřikování je v dnešní době, díky svým nesporným výhodám, suverénně nejpoužívanější technologií pro trojrozměrné zpracování plastů. Vstřikovací lis tvoří dvě části: uzavírací a vstřikovací jednotka. Nejčastějším materiálem jsou termoplasty, kde hlavní podmínkou je co nejlepší viskozita taveniny. Touto metodou se dají vyrábět rozměrově velmi složité produkty.



Obr. 2.14 Schéma vstřikovacího stroje [8]

Začátek postupu je podobný jako u extruze. Granulát se plastifikuje a homogenizuje otáčením šneku ve vyhřívané komoře (Obr. 2.14). Rozdíl je ale už ve shromažďování nataveného plastu před šnekem pod tlakem (50-200MPa), který se zároveň posouvá vzad, aby se pak jako píst mohl vystřelit vpřed (100-200 m.s⁻¹) a vstříkl tak taveninu do formy. Vysoká rychlost kladně ovlivňuje orientaci makromolekul a zabrání chladnutí a tuhnutí. Kdyby však rychlost byla příliš velká, může se plast dostat za teplotu tání a degradovat. Zároveň je nutné správně korigovat rychlost šneku v průběhu výstřiku, kvůli vnitřním silám ve formě a na konci procesu kvůli zabránění tzv. dýchnutí formy. Kvůli smršťování při ochlazování se zavádí dotlak. Moderní stroje jsou schopny tyto náležitosti samy korigovat. Následuje otevření formy, vyhození výrobku a opakování cyklu.

Dnes je navrhování forem (Obr. 2.15) pro injekční vstřikování náročný obor sám o sobě, který se snaží o minimalizaci vtoků, potažmo odpadu, umístění více dutin a tím i zvýšení produktivity stroje a zároveň použití standardizovaných dílů, kvůli možné přestavbě na jiné vstřikované tvary. Cena výstřiku závisí pochopitelně na ceně granulátu, délce výrobního cyklu a dalších nákladech výroby. [2], [8], [9]



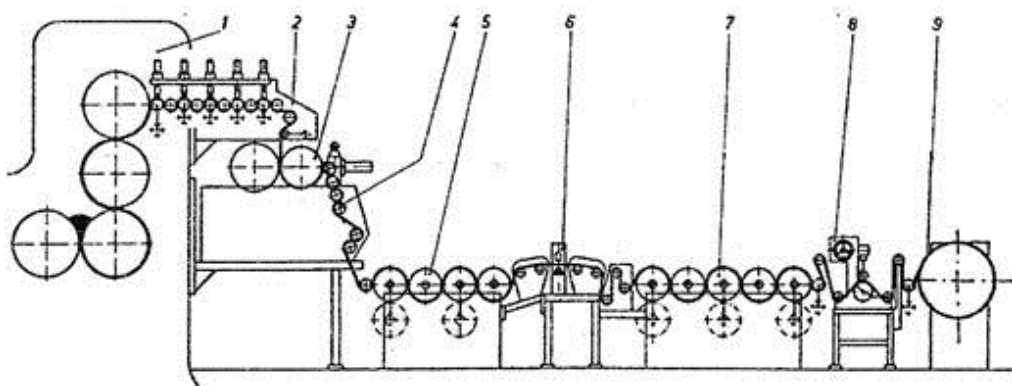
Obr. 2.15 Vstřikovací forma. Vlevo tvárník, vpravo tvárnice. [8]

2.12 Válcování [8]

Válcování se používá především k výrobě fólií a podlahovin, koženek, k nanášení polymerů atd. Tato technologie se používá při zpracování materiálů jako PVC, jeho kopolyмеры, HDPE, LDPE apod.

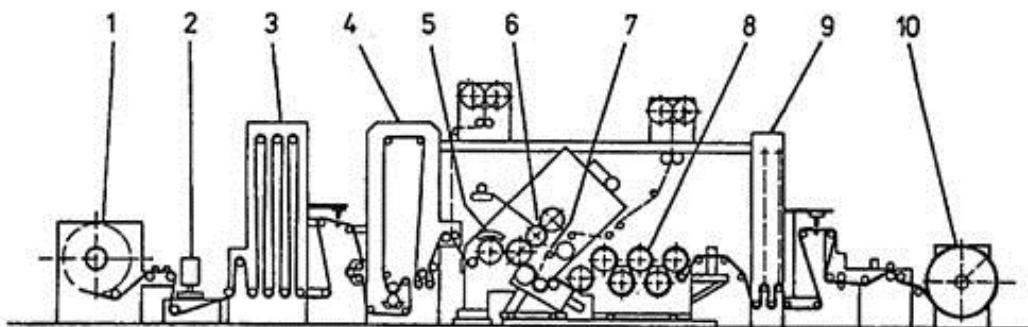
Postup výroby probíhá v následujících krocích: Mícháním se připraví plast (PVC), který se následně zželatinuje v hnětacím nebo vytlačovacím stroji. Zplastikovaná směs je poté promíchávána na dvouváleci vlivem vytápěných válců různé obvodové rychlosti. Následně hmota pokračuje na válcovací linku (kalandr). Průchod materiálu mezi každou další dvojicí válců zlepšuje kvalitu prohnětení a povrchu. Válcování je ovlivněno jak mezerou mezi válci, tak rozdílem v jejich obvodových rychlostech (skluz).

Následující obrázky znázorňují příklady některých válcovacích linek:



Obr. 2.16 Linka pro válcování fólií z měkkého PVC

1- čtyřválcový kalandr, 2 – válečkový odtah, 3 - desénovací válce, 4 – odtah, 5 – temperace, 6 – měření tloušťky, 7 – chlazení, 8 – ořezávání okrajů, 9 – navíjení [8]



Obr. 2.17 Linka pro nanášení polymerní fólie na podložku 1- odvíjení textilu, 2 – spojování textilu, např. lepením, 3 - vyrovnávání textilu, 4 – nanášení spojovacího materiálu, 5 – předhřev textilu, 6 – tříválcový kalandr, 7 – desénovací válce, 8 – chlazení, 9 – vyrovnávání, 10 – navíjení [8]

2.13 Technologie spojování plastů [8], [2]

Plast lze spojovat jednak s dalším plastem, který může být samozřejmě stejný, ale může se i lišit základním polymerem, aditivou, tedy čímkoliv, pokud jsou splněny určité předpoklady pro daný typ spojování. Plasty lze těmito technologiemi také pojít s jinými materiály, pokud to z technologického hlediska nešlo, nebo nebylo vhodné už při výrobě plastu. Pojít lze plasty jak rozebíratelně, tak nerozebíratelně.

2.13.1 Lepení

Při této technologii se bez narušení a ovlivnění struktury používá vhodně vybrané lepidlo ke vzniku nerozebíratelného spoje, který dobře přenáší napětí. Další výhodou je možnost spojovat výrobky o různé velikosti a jednoduchý postup. Nevýhodou je potřeba přípravy povrchu dílu, dlouhá doba tuhnutí lepidla a obecně horší mechanické vlastnosti spoje než mají spojované materiály. Lepené spoje mají dobrou odolnost zvláště proti namáhání na krut, ale špatnou v namáhání na ohyb, kdy se lepidlo „odlupuje“.

Technologický postup začíná již správnou konstrukcí spoje, kdy je potřeba správně zvolit materiál (viz dále) a tvar spojovaných ploch. Prvním krokem samotného lepení je již zmíněná úprava plochy, kdy je zapotřebí pomocí fyzikálními nebo chemickými procesy zajistit co největší smáčivost povrchu, aby lepidlo ulpělo na povrchu. Dále nanesení samotného lepidla, spojení dvou dílů při zajištěném tlaku a poté dle druhu lepidla za působení různé teploty doba vytvrzení.

Část termoplastů se lepí lépe kvůli své střední polaritě a část špatně kvůli jednomu nebo druhému extrému v polaritě (např. PA –vysoká polarita, PET –nízká). Reaktoplasty se lepí hůře kvůli své chemické stálosti.

Základním kritériem při lepení je však snaha co nejvíce se typem lepidla přiblížit lepeným dílům s pevnostními charakteristikami, hodnotami měnícími se s teplotou, navlhavostí atd.

Lepidla dělíme na organická rozpouštědla (roztoková lepidla), lepidla na bázi kaučuku (přilnavá lepidla), tavná lepidla (roztoky polymerů) a tvrditelná lepidla (bezrozpouštědlová lepidla).

2.13.2 Svařování

Svařování vytváří, stejně jako lepení, nerozebíratelný spoj. Zde však hraje větší roli použití oblastí tranzitních teplot, kdy se využívá snadného natavení plastů. Tím je tato technologie pochopitelně určena výhradně pro termoplasty. Reaktoplasty při roztavení degradují (viz kapitola 1.2.3).

Velká část jednotlivých technologií svařování plastů byla odvozena od svařování kovů. Liší se tedy např. formou přivedeného tepla, v pořadí prováděných operací, v použití přídavného materiálu apod.

Nejrozšířenější je svařování **horkým plynem** (Obr. 2.18), kterým se natavují jednak spojované plasty a jednak přídavná tyčinka nebo drát ze stejného plastu a za působení vnějšího tlaku dojde k vytvoření sváru. Před svařováním je nutné díly odmastit, u



Obr. 2.18 Svářecí pistole s rychlosvařovacím nástavcem urychlující svařování 2-3x [8]

některých materiálů je potřeba jiný tlak, u jiných je zase potřeba před svařováním odstranit zoxidovaný povrch.

Kondukcí svařování probíhá přímým kontaktem dílu se zahřátým nástrojem a po natavení spojením s druhým dílem za působení příslušného tlaku. Svary této metody jsou velice kvalitní a mohou dosahovat i původní pevnosti materiálu a to bez vnitřního pnutí.

Svařování **pomocí extruderu** jako novější metoda postupně vytlačuje svařování horkým plynem, protože je až 40krát rychlejší a má ideálně hladký spoj s větší pevností. Přídavným materiálem není tyčinka nebo drát, ale přímo termoplast v plastickém stavu dodáván stálým vytlačováním ze stroje. Je však potřeba předeřhřát spojované díly a to nejčastěji právě horkým plynem. Je tedy jasné, že jde o dražší metodu co do pořizovacích nákladů.

Existuje mnohem více technologií svařování, za všechny například rotačním třením jednoho výrobku o druhý; polyfúzní a elektrofúzní používané především pro trubky s tvarovkami; zastaralé radiační; ohraňování, které je podobné kondukcímu, ale používá se pro ohyb; vibrací tedy nerotačním třením; ultrazvukem; dielektrické atd.

2.14 Technologie na úpravu povrchu [8]

2.14.1 Lakování

Lakováním se nanáší tenký nátěr, který má plast buď chránit před okolními vlivy, nebo má upravit jeho vzhled (Obr. 2.20). Nátěr zasychá buď odpařením rozpouštědla, nebo polymerací.

Před lakováním se materiál odmašťuje, omývá, suší a ožehává. Nejprve se nanáší primer (něco jako základová barva) a po vysušení bezbarvý lak.



Obr. 2.20 Příklad lakování [8]

2.14.2 Pokovování

Asi každý byl svědkem diskuse, jestli jde u výrobku o plast nebo kov. To má do značné míry na svědomí dnes již velmi vyvinutá technologie povrchové úpravy – pokovování, které nemá pouze estetický dopad. „Zlepší mechanické vlastnosti, zmenší se navlhavost, propustnost pro kapaliny a plyny a zvětší se odolnost proti chemikáliím, zlepši se tvarová stálost proti působení zvýšené teploty, výrazně se zmenší stárnutí plastu.“ [8] Jako u většiny technologií, které se týkají povrchů plastů, je třeba před nanesením povlaku povrch odmastit. Ten by měl být také bez vad, protože pokovování vadu zvýrazňuje. Rozlišuje se pokovování chemické, galvanické, vakuové a speciální. Příklad použití na Obr. 2.19.



Obr. 2.19 Pokovovaná přední část zpětného zrcátka [21]

2.14.3 Povlakování plasty

Povlakováním, také známém jako natírání, se nanáší vrstva plastu na jiný, nosný materiál za účelem ochrany nebo estetiky. Používá se např. při výrobě

plastické kůže (koženky), kdy se na textil nanáší měkčené PVC. Laminací vznikají několikavrstvé produkty obvykle textilu nebo papíru a plastové fólie. [4]

2.14.4 Desénování, leštění a sametování

Obtisknutím studeného desénovacího válce do nahřátého plastu lze vytvořit prostorový vzor (viz Obr. 2.22). Opačně, hladkým válcem, nebo leštícím kotoučem lze povrch plastu vyleštit (to lze též rozpouštědly a plamenem).

Sametováním se dá docílit na omak textilního povrchu plastu (viz Obr. 2.21). Na výrobek se nanese lepidlo, na které se sypou krátká vlákna, která jsou v průběhu sypaní natáčená elektrickým polem kolmo na dopadající povrch.

2.14.5 Máčení

Principem máčení je ponoření studené, nebo na 100°C zahřáté formy do kapalného systému (roztoky, latexy, pasty z PVC nebo kaučuků), na jehož povrchu ulpí dle doby ponoru určitá vrstva plastu. [4], [8]



Obr. 2.21 Detail sametovaného povrchu nafukovací postele [22]



Obr. 2.22 Dezénované logo a textura kůže [23]

3 TECHNOLOGIE POTŘEBNÉ PRO VÝROBU FOREM NA PLASTICKÉ HMOTY.

Tato kapitola přibližuje některé metody výroby vstřikovacích forem (Obr. 3.1), které jsou v České republice velice ceněným strojírenským odvětvím. Nejčastěji je zde používána konvenční technologie třískového obrábění a frézování, nebo nekonvenční metoda elektroerozivní obrábění. Ta je i

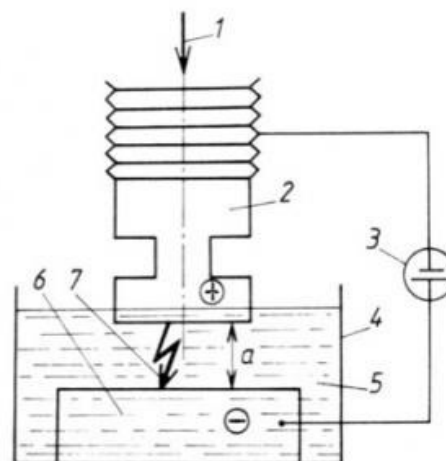


Obr. 3.1 Vstřikovací forma [17]

metodou velmi progresivní a oblíbenou, vzhledem k nesporným výhodám v některých směrech. Na rozdíl od konvenčních metod nedochází ke styku pracovního nástroje a obrobku a nepůsobí mezi nimi mechanické síly, netvoří se tříska a hlavně rychlost odběru materiálu nezáleží na tvrdosti materiálu, záleží zde však na teplotě tání a obrobek musí být elektricky vodivý. Stejně jako u konvenčních metod rozlišujeme obrábění nahrubo a najemno. Výhody jsou tedy možnost obrábění i velmi tvrdých materiálů (karbidy, kalená ocel, slitiny titanu atd.), kvalita povrchu a přesnost, snadné řízení pomocí CNC, snadnost vyrobení i velmi složitých tvarů a možnost obrobit výrobky až po teplotním zpracování a dodržet tedy přesné rozměry. Existují také stroje, které dokáží pracovat bez obsluhy až 48 hodin. Tedy vlastnosti přímo předurčující vhodnost použití pro výrobu forem na plastické hmoty. Nevýhodou je cena výroby elektrody, která může dosahovat až 50% celkových výrobních nákladů, pomalý odběr materiálu a energetická náročnost. [10], [11]

3.1 Elektroerozivní obrábění

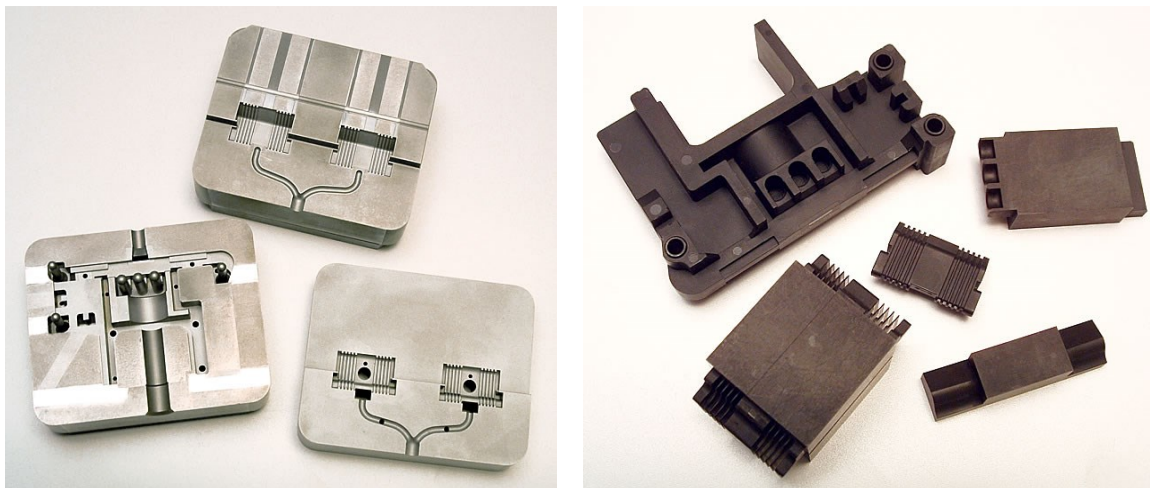
Tento způsob obrábění, založený na úběru materiálu odtavováním a odpařováním pomocí elektrických nebo obloukových výbojů, v sobě zahrnuje hned několik metod. Fyzikální princip ale zůstává podobný. Základní podmínkou pro použití této technologie je elektricky vodivý materiál. Samotné obrábění pak funguje na principu dvou elektrod: obrobek (obvykle anoda) a nástroj (obvykle katoda). Obě tyto elektrody se umístí do kapaliny s vysokým elektrickým odporem (olej, petrolej, destilovaná voda atd.) a mezi nimi zůstává jiskrová mezera. Odebírání materiálu pak probíhá prostřednictvím střídavých impulsních výbojů, kdy při každém výboji dojde k narušení materiálu a vytvoření kráteru (na obrobku i na nástroji). Z místa narušení jsou odplavovány mikročástice, které se dále odpařují (Obr. 3.2). Teplota, při které k tomuto odpařování dochází se liší v závislosti na použitých



Obr. 3.2 Princip zařízení pro elektroerozivní obrábění

1 – směr posuvu nástrojové elektrody, 2 – nástrojová elektroda, 3 – generátor, 4 – pracovní vana, 5 – tekuté dielektrikum, 6 – obrobek, 7 – elektrický výboj [11]

nástrojích: u elektrického oblouku (stacionární výboj) se jedná o teplotu 3600 až 4000°C za dobu 0,1 ms až 0,1 s a u jiskrového výboje (nestacionární výboj) teplota dosahuje až 10000°C za dobu 0,01 až 0,1 ms. [10], [11], [12]



Obr. 3.3 Forma a elektrody na její výrobu pomocí elektrojiskrového hloubení [19]

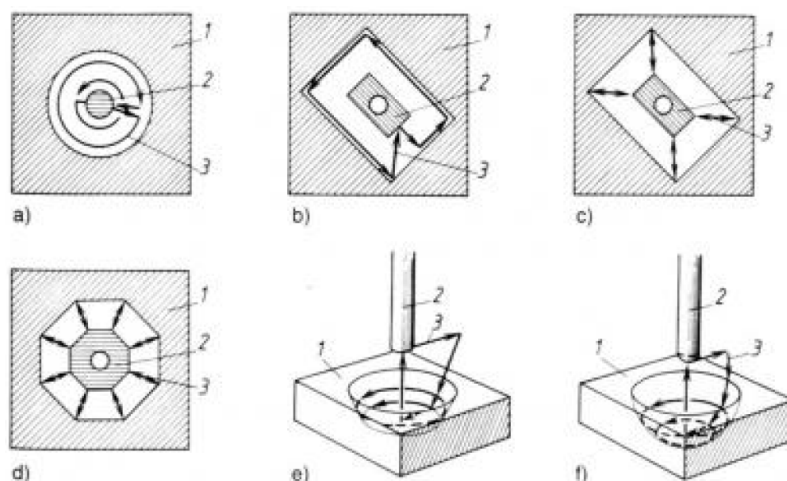
3.1.1 Elektrojiskrové obrábění – hloubení

Tato technologie slouží především k výrobě složitých tvarových částí forem, zápusťek, střížných nástrojů a dalších. Princip hloubení spočívá v tom, že při dodržování stálé jiskrové mezery se nástroj posunuje proti obrobku a jelikož je nástroj negativem obrobene plochy, je jeho tvar pomocí jiskrových výbojů kopírován do obrobku.

Elektroda není kvůli jiskrové mezeře ale přesným negativem. Pro vyhloubení vnitřního rozměru jako je díra musí být elektroda o jiskrovou mezeru (a při hrubování o hrubost R_{max}) menší, pro vnější rozměry naopak větší. Elektrody se vyrábějí nejčastěji z mědi, slitin wolframu a grafitu. Elektrodu také není potřeba vyrábět jako negativ celého finálního výrobku, ale je možné snížit náklady rozdělením na jednodušší tvary jako kvádry, válce, lichoběžníky a podobně (viz Obr. 3.3), nebo požadovaného tvaru dosáhnout kombinací tvaru elektrody a jejího pohybu pomocí CNC, čehož se využívá zvláště pro špatně přístupné dutiny (viz Obr. 3.5). [10], [11]



Obr. 3.4 Pracovní prostor elektroerozivního stroje pro hloubení dutin. [11]



Obr. 3.5 Výroba dutiny kombinací tvaru a pohybu nástrojové elektrody

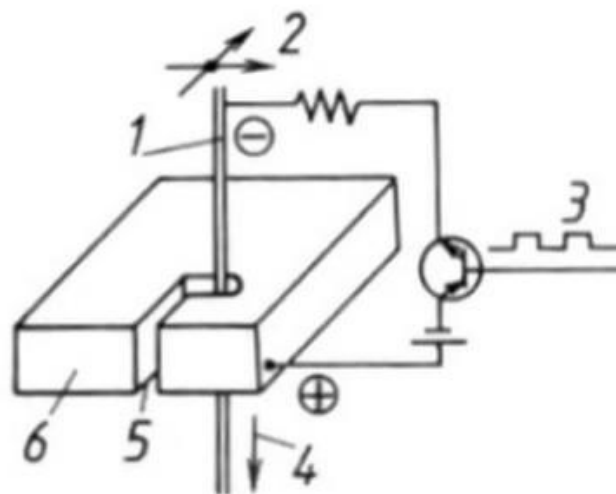
a) kruhové, b), c) obdélníkové, d) osmihranné, e) kuželové, f) kulové

1 – obrobek, 2 – nástrojová elektroda, 3 – pracovní pohyby nástrojové elektrody [11]

3.1.2 Elektrojiskrové obrábění – řezání

Hlavní rozdíl mezi touto metodou a metodou hloubení spočívá ve tvaru nástrojové elektrody (zde tenký vodivý drát). Fyzikální principy zůstávají stejné. Řezáním lze provádět řezy s minimální šířkou po libovolné křivce, uplatňuje se při výrobě tvarových vložek, elektrod a jiných dílů. Hlavní podmínkou je zde opět vodivost hloubeného materiálu. Celý výrobek je naložen v dielektriku a drátová elektroda je navinuta na bubnu, ze které se postupně odvíjí a skrze vodící zařízení prochází místem řezu. Průměr drátové elektrody se pohybuje v rozmezí 0,03 až 0,35 mm a jako materiál k jejich výrobě je používána mosaz, měď a jejich slitiny, molybden apod. [10], [13]

Pro dosažení co nejpřesnějšího řezu je potřeba nejen stroj, ale také kvalitní řízení. Nejčastěji se používá CNC řízení. Zpravidla se používají především 2-osé drátořezy, ale výjimkou nejsou ani 4-osé drátořezy. Výsledná jakost obrobeneho povrchu (která může dosáhnout až $Ra\ 0,15 - 0,3\ \mu m$ a rovnoběžnosti $2\ \mu m$ na 100mm) závisí především na dodržení parametrů (napnutí drátu, přesnost stroje a CNC řízení). [10], [11], [13]



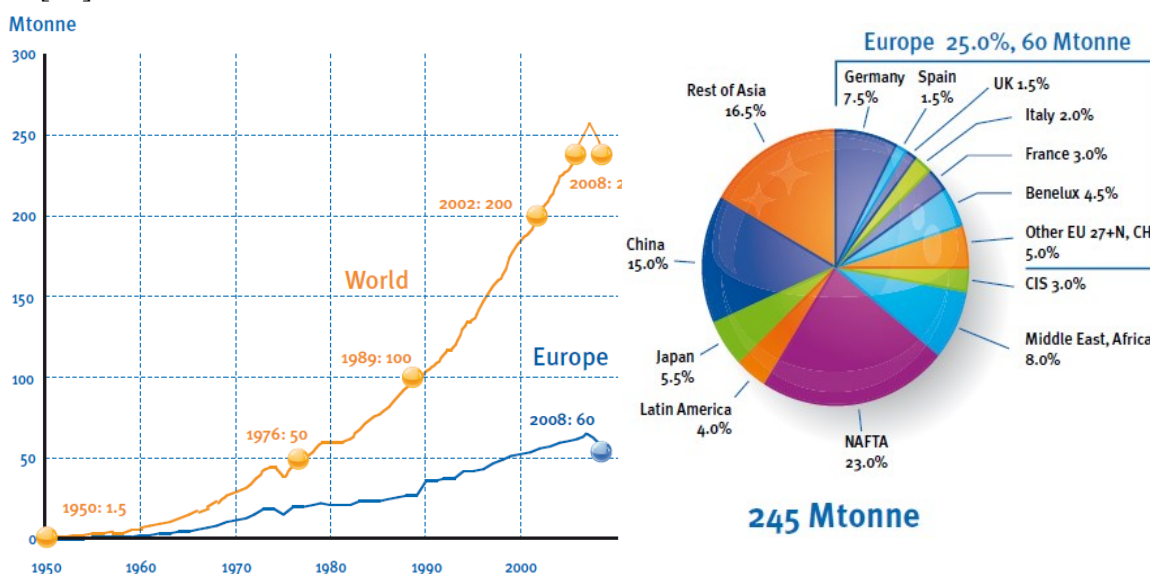
Obr. 3.6 Princip elektroerozivního řezání drátovou elektrodou

1 – drátová elektroda, 2 – CNC řídicí systém, 3 – generátor, 4 – směr posuvu elektrody, 5 – vyřezaná [11]

4 TECHNICKO - EKONOMICKÉ HODNOCENÍ.

4.1 Produkce a spotřeba

Od roku 1950 je celosvětový trend meziročního nárůstu výroby a spotřeby plastů o 9%. Produkce tak vzrostla z 1,5 mil. tun v roce 1950 na 245 mil. tun v roce 2008 (po tomto roce nastal mírný pokles z důvodu celosvětové hospodářské krize - Obr. 4.2). Z toho Česká republika spotřebuje 1,05 Mtun, čímž je po Polsku druhá nejproduktivnější země z nově příchodících do EU a čeká se rychlý růst (Obr. 4.1). [14]

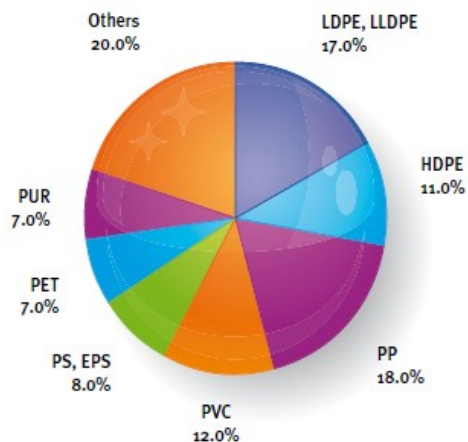


Obr. 4.2 Celosvětová produkce plastu 1950-2008: zahrnuje termoplasty, polyuretany, reaktoplasty, elastomery, lepidla, povlaky, tmely a PP-vlákna. Nezahrnuje PET-, PA- a polyakrylická- vlákna. [14]

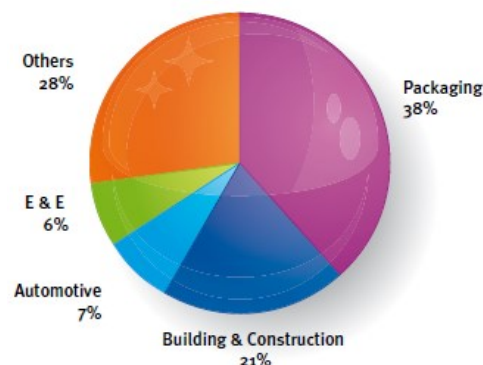
Obr. 4.1 Celosvětová produkce plastů v roce 2008 dle státu a regionu [14]

„Z celkového objemu světové produkce plastů představuje skoro 80 % jen šest druhů plastů a 70 % výroby jen tři druhy, a to polyolefiny, styrenové hmoty a polyvinylchlorid.“ [8] To potvrzuje pro Evropu i PEMRG koláčovým grafem (Obr. 4.3). Na tuny jsou největším odbytištěm pro plasty obalové materiály, následované stavebnictvím. Do kolonky ‚ostatní‘ spadá i použití plastů v lékařství a výrobky pro volný čas (Obr. 4.1, Obr. 4.4). [14]

Obrat celého plastického průmyslu v Evropě (tj. EU, Norsko a Švýcarsko) činil v roce 2007 více než 300 miliard Euro a tento kolos zaměstnává přes 1,6 milionu lidí. [15]



Obr. 4.3 Poměr poptávky po plastech dle typů polymerů v roce 2008 [14]



Obr. 4.4 Poměr poptávky po plastech dle segmentů koncového použití v roce 2008 [14]

4.2 Odpadové hospodářství

Regenerace má za účel navrátit výrobku jeho původní užité vlastnosti, aby mohl znovu sloužit svému původnímu účelu.

Recyklace slouží k přepracování znehodnocených výrobků. Jsou ovšem potřeba velmi drahé technologie a výsledkem je jen sekundární materiál s horšími vlastnostmi, než byl původní. Jednotlivé plasty se označují dle normy ČSN 77 052, což usnadňuje jejich recyklaci. (symbolem je recyklační trojúhelník doplněný slovním, nebo častěji číselným popisem druhu materiálu).

Pokud nelze výrobek regenerovat ani recyklovat, může se využít pro získání energie.

Příklad použití z praxe: Plast je celkově nejrozšířenějším materiálem na výrobu telefonu. Průměrně tvoří až 49 % jeho materiálu, a jen pro představu, celkově se z vyhozených telefonů po světě sesbírá ročně až 30 tisíc tun plastu. Velká část plastu na telefonech je potom plastem recyklovaným. [2]

4.3 Náklady

Je zřejmé, že by mělo být snahou jednak spočítat si před výrobou konkrétního produktu teoretické příjmy a výdaje, snažit se získat co nejvíce a zároveň se chovat ohleduplně k životnímu prostředí a pokud možno co nejvíce regenerovat a recyklovat. Ceny jednotlivých technologií popsány v kapitole 2. Pro každý jednotlivý produkt je však vhodná jiná technologie, která se odvíjí především od počtu kusů a typu zpracovávaného plastu.

5 DISKUZE

Celá práce má sloužit pro úvodní seznámení s problematikou výroby syntetických plastů, výrobků z nich, načrtnutí základních problémů s jakými je třeba se zabývat a s jakými projevy plastů počítat.

Plasty se svým chováním v některých aspektech podobají svým chováním kovům, jde ale často jen o vnější projevy (jako u tahové zkoušky), vnitřní fyzikální a mechanické procesy jsou však jiné. Polymery nemohou být čistě krystalické, a proto u nich hraje významnou roli popsání vzájemných pozic atomů a molekul. Základní rozlišení plastů je na termoplasty, reaktoplasty a skupinu elastomerů která tvoří přechod mezi nimi. Hlavní dvě skupiny mají velmi odlišné chování jak při provozu, tak zvláště při výrobě. Každá má své omezení a je nutné k nim tak přistupovat. Polymery mají obecně teplotu tání velmi blízkou pokojové, jedny se mohou chovat velmi pružně a druhé sklovitě. Toho se využívá i při zpracování.

V projektu je přehled nejdůležitějších vlastností, typů polymerů, aditiv, technologií zpracování, atd. Je však zhola nemožné obsáhnout tuto problematiku alespoň průměrně. Většina kapitol, dokonce i těch kvůli přehlednosti cíleně vynechaných, je natolik obsáhlých, že pro jejich plné pochopení je potřeba jim zasvětit několik let studia a praxe. Proto možností, co všechno by bylo ještě zajímavé a dalo se napsat navíc, není málo.

ZÁVĚR.

Vlastní přínos, v jinak rešeršní práci, tkví ve stručném podání problematiky, vymezení pojmů, ilustraci na jasných schématech a grafech a málo vídaném rozdělení polymerů dle chemické struktury v příloze, včetně typického použití známého i pro širokou veřejnost, rozeznatelných podle komerčních názvů.

Práce je tedy psána jako úvod do problematiky plastů, tedy čtenáři s alespoň základním technickým vzděláním jako první text před hlubším studiem. Cílem je čtenáře nezahltit a neodradit a autorovi zaměřit se v budoucí práci na konkrétnější problém i s praktickou částí.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] **Novotná, Eva.** Podklady pro výuku - letní semestr, ÚVOD DO MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ. *Ústav materiálových věd.* [Online] přednášky k předmětu. <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/vyuka/bum/prednasky/10-BUM.ppt>.
- [2] **Novotná, Eva.** Konstrukční plasty. *Ústav materiálových věd.* [Online] 2005. [Citace: 11. 02 2012.] podklady k předmětu.
- [3] Keramika, kompozity, polymery. *Pedagogická fakulta MU Katedra Fyziky.* [Online] 1998. <<http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/FMkomplet3.htm>>.
- [4] **Štěpek, Jiří.** *Zpracování plastických hmot.* Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1966.
- [5] **Princeton.** Crystallizable Block Copolymers. *Polymer Research Laboratory, The Department of Chemical and Biological Engineering.* [Online] 29. November 2010. <http://www.princeton.edu/cbe/people/faculty/register/group/research/block-copolymers/crystallizable-block-copo/>.
- [6] **Ling, Zhang.** *sciencedirect.* [Online] 2009. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386109004716>. 10.1016/j.polymer.2009.05.051.
- [7] Plastic Technology 101. *TriStar.* [Online] TriStar Plastics Corp, June 9th, 2010. <http://www.tstar.com/blog/index.php/2010/06/plastic-technology-101/>.
- [8] Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti. *Katedra tváření kovů a plastů.* [Online] 26. 11 2008. http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm.
- [9] **KOLOUCH, Jan.** *Strojní součásti z plastů.* Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1981. DT 678.5 : 621.81..
- [10] **Humár, Anton.** TECHNOLOGIE I, technologie obrábění – 3. část. *Studijní opory pro magisterskou formu studia.* Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2005. 1.
- [11] **ŘASA, Jaroslav a KEREČANINOVÁ, Zuzana.** Nekonenční metody obrábění. *MM Průmyslové spektrum.* [Online] 19. 07 2007. [Citace: 18. 03 2013.] <http://www.mmspektrum.com/clanek/nekonenncni-metody-obrabeni.html>. ISSN 1212-2572.
- [12] **Carl Sommer, Steve Sommer.** *Complete EDM Handbook.* s.l. : Advance Pub, 2005. p. 207. 1575373025.
- [13] Wire EDM Services. *Xact Wire EDM Corporation.* [Online] 2009. [Cited: 05 19, 2013.] <http://xactedm.thomasnet-navigator.com/item/all-categories/wire-edm/item-1001>.
- [14] **PlasticsEurope.** The Compelling Facts About Plastics 2009. *The Plastics Portal.* [Online] September 2009. http://www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100225141556-Brochure_UK_FactsFigures_2009_22sept_6_Final-20090930-001-EN-v1.pdf.

- [15] **PlasticsEurope**. The Compelling Facts About Plastics 2009. *The Plastic Portal*. [Online] October 2007.
http://www.plasticseurope.org/Documents/Document/20100309151634-Final_FactsFigures2007_PublishedOct2008_final-20081020-002-EN-v1.pdf.
- [16] **Muccio, Edward A.** *Plastic Part Technology*. s.l. : ASM International, 1995. p. 304. 0-87170-432-3.
- [17] **VSTŘIKOVACÍ FORMY**. *mould&matic*. [Online]
<http://www.mouldandmatic.cz/?menu=produkty&typ=nase-produkty&podtyp=vstrikovaci-formy>.
- [18] Small Hole EDM Services. *Xact Wire EDM Corporation*. [Online] 2009. [Cited: 05 19, 2013.] <http://xactedm.thomasnet-navigator.com/item/all-categories/small-hole-edm/item-1002?>
- [19] Electrical Discharge Machining (EDM). *Leech Industries, Inc.* [Online] 2013. [Cited: 05 19, 2013.] <http://www.leechind.com/edm.html>.
- [20] Why is LSR an Elastomer? *SIMTEC Silicone Parts*. [Online] 2012.
<http://www.simtec-silicone.com/why-is-lsr-an-elastomer/>.
- [21] **Yu Lin Enterprise Co., Ltd.** Mirror Cover. *Yu Lin Enterprise Co., Ltd.* . [Online] 2008. [Citate: 21. 04 2013.] <http://www.yu-lin.com.tw/products/plastic-plating-mirror-cover.htm>.
- [22] Campingaz Double Quickbed Airbed. *Outdoor Clearance*. [Online] 2013. [Citate: 02. 05 2013.]
http://www.outdoorclearance.co.uk/index.php?main_page=product_info&cPath=190_34_259&products_id=146108.
- [23] Plastické dezénování plošných materiálů (embosing). *Tomatex*. [Online] 2013. [Citate: 03. 05 2013.] <http://www.tomatex.cz/vyrobni-technologie/plasticke-dezenovani-plosnych-materialu-embosing>.
- [24] Egg Blister Packing (JS-3473). *Made-in-China.com*. [Online] Focus Technology Co., Ltd., 2013. <http://chinajs2007.en.made-in-china.com/product/oMkJicLKAepv/China-Egg-Blister-Packing-JS-3473-.html>.
- [25] **Beall, Glenn L.** *Rotational Molding, Design, Materials, Tooling and Processing*. místo neznámé : Hanser/Gardner Publications, 1998. 1-56990-260-7.

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 Rozdělení polymerů podle chemické struktury