

Polymery a plasty v praxi

POLYESTERY

&

POLYESTERY

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

29716@mail.muni.cz

POLYESTERY – trochu chemie

- Na rozdíl od PE, PP, PVC a PS vznikají **POLYKONDENZACÍ** (co to je, rozdíl od např. radikálově iniciované polymerace)
- **POLYKONDENZACE** – zde funkční skupiny –OH a –COOH
- **Termoplastické polyestery**
- ***Termosetické polyestery***

POLYESTERY - trochu chemie

- **TECHNICKÝ NÁZEV:** POLYESTER
- **TRIVIÁLNÍ NÁZEV** (příklad):
polyethylentereftalát
- **Zkratka** (příklad): PETP, PBTP, ..
- **PET – nesprávná zkratka**
- **IUPAC název** (příklad):
poly(oxyethylenoxytereftaloyl)



POLYESTERY

Termoplastické polyestery

- Polyethylentereftalát, zkratka: PETP
- Polybutylentereftalát, zkratka: PBTP

Termosetické polyestery

- *Patří sem mnoho polymerů různého složení, zkratka: UP (Unsaturated Polyesters – NENASYCENÉ POLYESTERY),*

POLYESTERY – MATERIÁLY BEZPOČTU POUŽITÍ

Termoplastické polyestery

- **Vstřikování**, hlavně jako kompozity se skleněným vláknem
- **Vytlačování**
 - Vlákna & monofily (nejrozšířenější vlákno na světě, cca. 40 mil t/rok), data se mění k vyšším > **ČÍNA**
 - Fólie
 - Vázací pásy
 - Desky
- **VYFUKOVÁNÍ lahví - od roku 1973 (USA)**

POLYAMIDY versus POLYESTERY

TERMOPLASTICKÉ POLYESTERY

POLYAMIDY

- SEMIKRYSTALICKÝ TERMOPLAST
- Krystalinita jen 30 – 50 % hmot.

PA6

- T_g (SUCHÝ) 70 °C
- T_m 220 °C

PA66

- T_g (SUCHÝ) 80 °C
- T_m 264 °C
- **NASÁKAVOST VODY:**
jednotky % hmot.

- SEMIKRYSTALICKÝ TERMOPLAST
- Krystalinita jen 30 – 50 % hmot

PBTP

- T_g 50 °C
- T_m 220 °C

PETP

- T_g 67 °C
- T_m 266 °C
- **NASÁKAVOST VODY:**
DESETINY % hmot. .

POLYAMIDY versus POLYESTERY

POLYAMIDY

- Vstřikování –
- Vlákna - ↓
- Fólie – ↓
- Desky – ↓
- Láhve – ↓

TERMOPLASTICKÉ POLYESTERY

- Vstřikování - ↓
- Vlákna –
- Fólie –
- Desky – ↓
- Láhve –

Termoplastické polyestery - PBTP

Polybutylentereftalát, zkratka: PBTP

- Použití: hlavně vstřikování jako kompozit s krátkými skleněnými vlákny
- Ostatní technologie (vytlačování, vyfukování) jsou minoritní
- **HLAVNÍ NEDOSTATEK PBTP i PETP oproti POLYAMIDŮM je NÍZKÁ HOUŽEVNATOST**
- **Dalším je vysoká citlivost na vlhkost při zpracování, nutno sušit < 0,03 % vody**

Termoplastické polyestery - PETP

Polyethylentereftalát, zkratka: PETP

- Použití: hlavně vlákna (zvlákňování z taveniny)
 - Kablík (nekonečné vlákno)
 - Hedvábí a kord (nekonečné vlákno)
 - Stříž (krátká vlákna) > směsování s vlnou, bavlnou, atd.
- **Dloužení** dvoustupňově, pak srážení nebo fixace
- **Kopolykondenzace** – kyselina isoftalová nebo 5-sulfoizoftalová > **BARVITELNOST POVRCHOVĚ**, jinak jen ve hmotě (barviva a *pigmenty* – čím se liší?)

Termoplastické polyestery - PETP

<u>Young's modulus (E)</u>	2800–3100 MPa	tuhost dobrá
<u>Tensile strength(σ_t)</u>	55–75 MPa	pevnost OK
<u>notch test</u>	3.6 kJ/m²	HOUŽEVNATOST MIZERNÁ
<u>Glass transition temperature (Tg)</u>	67 to 81 C	nekrystalické části !
<u>Vicat B</u>	82 C	vtačení kruhové jehly 1 mm² do hloubky 1 mm
<u>linear expansion coefficient (α)</u>	7 10⁻⁵/K	slušné, lepší než PP i PE
Water absorption (ASTM)	0.16	VÝBORNÉ! SPORTOVNÍ OŠACENÍ!

Termoplastické polyestery - PETP

Properties

<u>Molecular formula</u>	$(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$ ^[1]	
<u>Molar mass</u>	variable	Ale nižší než PP i PE, protože to je polykondenzát
<u>Density</u>	1.38 g/cm ³ (20 C), ^[2] amorphous: 1.370 g/cm ³ , ^[1] single crystal: 1.455 g/cm ³ ^[1]	Proto nelze při recyklaci oddělit od PVC flotačně
<u>Melting point</u>	> 250 C, ^[2] 260 C ^[1]	
<u>Boiling point</u>	> 350 C (decomposes)	Při hoření neskapává, na rozdíl od PP, PE a PA, což je dobré
<u>Solubility in water</u>	practically insoluble ^[2]	To se dá čekat!
<u>Thermal conductivity</u>	0.15 ^[3] to 0.24 W m ⁻¹ K ⁻¹ ^[1]	Kovy mají desítky až stovky

Termoplastické polyestery - PETP

- Charakterizují se viskozitou v roztoku, většinou **LOGARITMICKÉ VISKOZITNÍ ČÍSLO (LVČ)**
 - **VYŠŠÍ LVČ > VYŠŠÍ MW**
- Nyní se objevují snahy používat i zde **INDEX TOKU TAVENINY**
- **Já dávám přednost : LOGARITMICKÉ VISKOZITNÍ ČÍSLO**
- Jsou i jiné viskozitní charakteristiky PETP v roztoku

LOGARITMICKÉ VISKOZITNÍ ČÍSLO (LVČ)

Fiber grade

0.40–0.70 Textile

0.72–0.98 Technical, tire cord

Film grade

0.60–0.70 BoPET (biaxially oriented PET film)

0.70–1.00 Sheet grade for thermoforming

Bottle grade

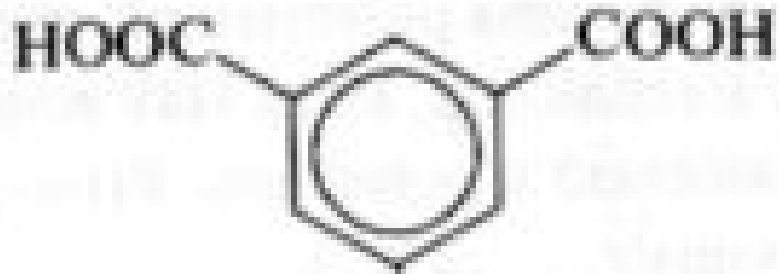
0.70–0.78 Water bottles (flat)

0.78–0.85 Carbonated soft drink grade

Monofilament, engineering plastic

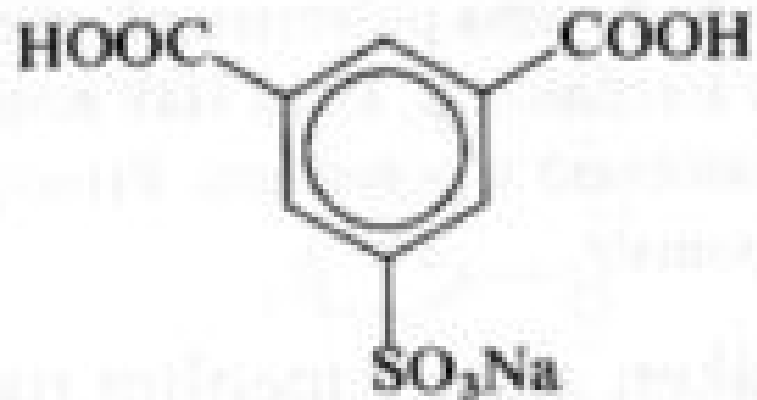
1.00–2.00

Termoplastické polyestery - PETP



Kyselina izoftalová

Kyselina 5-sulfo sodium izoftalová



Termoplastické polyestery – PETP fólie I

Neorientované

- Cca. 60 – 600 μm
- Použití termoforming – blistrové balení
- Často využíván recyklát z lahví
- Koextruze s PETG (A-B nebo A-B-A > lepší svařitelnost), PETG je vrstvou A

Termoplastické polyestery – PETP fólie II

ORIENTO VANÉ

- Většinou BIAXIÁLNÍ ORIENTACE (BOPET)
- Cca. 10 – 150 μm
- Použití – balení a elektrotechnika
- Často koextruze s PP či PE (A-B nebo A-B-A > lepší svařitelnost), PP či PE je vrstvou A
- Téměř nikdy není využíván recyklát z lahví

Termoplastické polyestery – PETP fólie II (BOPETP)

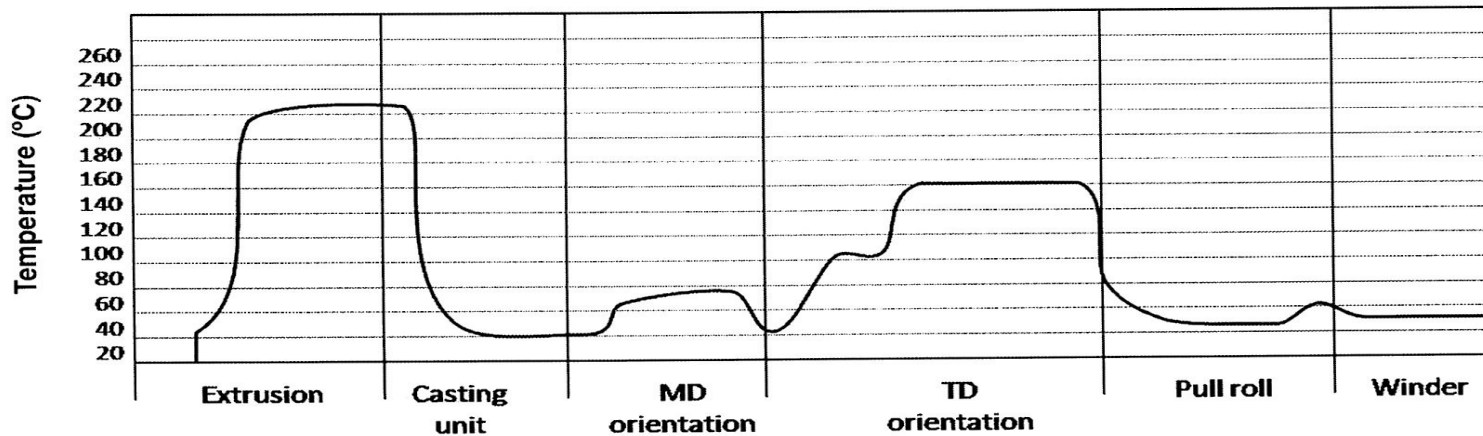
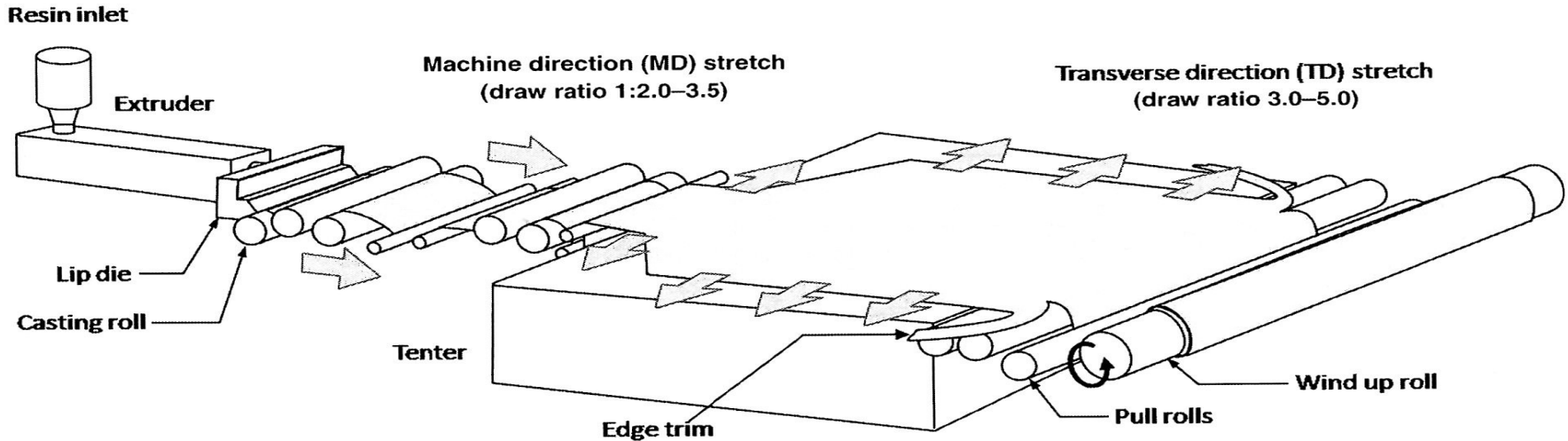


FIGURE 14.11 Biaxial oriented extrusion cast film machine and typical temperature conditions used during biaxial orientation film casting. Adapted from Refs 18, and 63.

Termoplastické polyestery – PETP fólie III (termoforming)

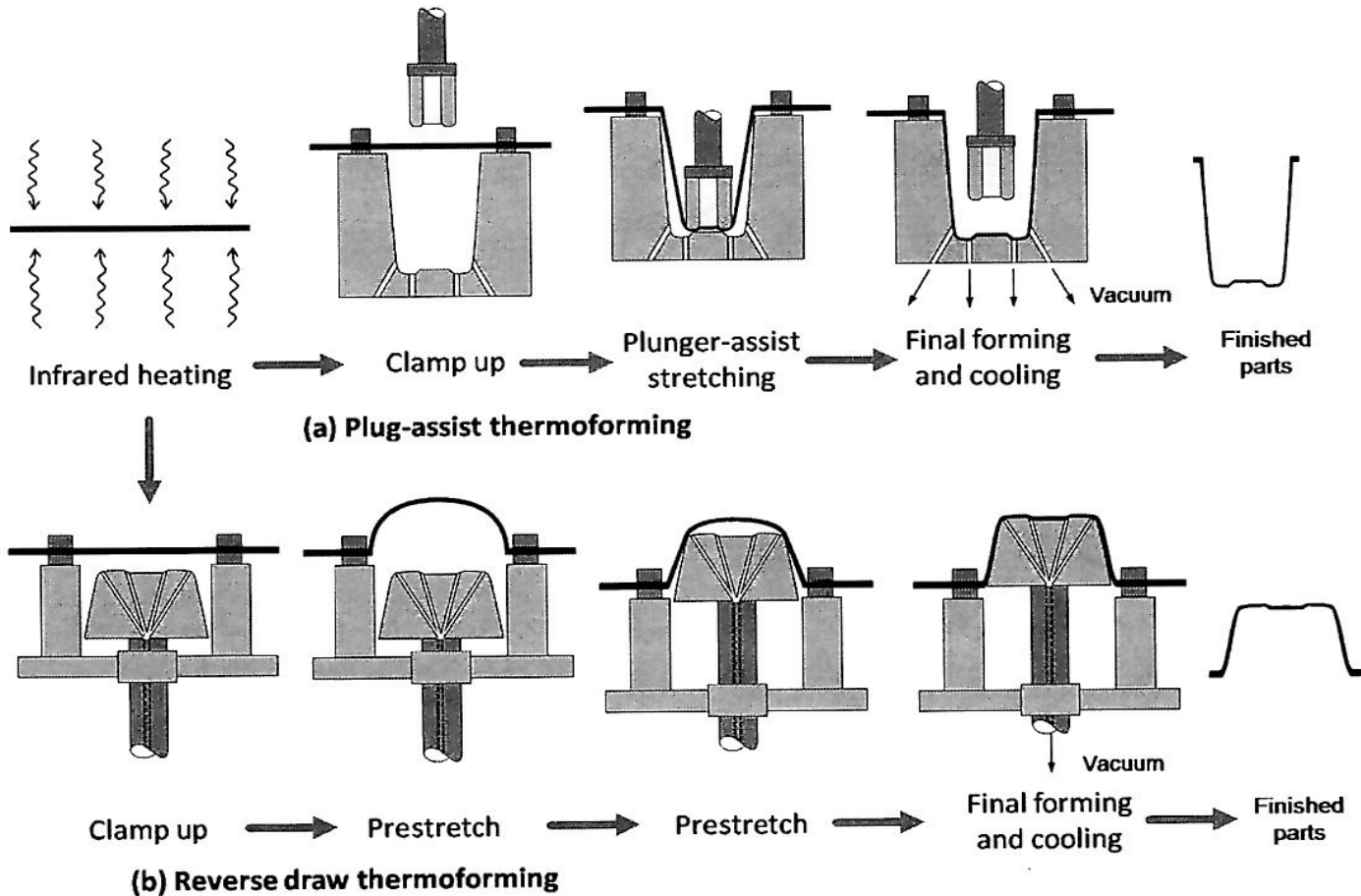


FIGURE 14.18 Thermoforming of heated sheet over a female mold using plug-assist drawing and a male mold using reverse drawing processes.

PETP fólie v práci restaurátora a konzervátora

- **Separáční fólie** při zažehlování (obdobou jsou fólie na pečení) > lze jít do cca. 200 °C
- **Transparentní obálky na dokumenty**
- **Tkané i netkané podložky při restaurování obrazů (RENTOALÁŽ - CO TO JE?)**

PETP fólie na pečení



VÝHODA PETP VLÁKEN:

Možnost opatrného žehlení

Termoplastické polyestery PETP láhve

- DRUHÉ NEJROZŠÍŘENĚJŠÍ POUŽITÍ
- **Začátek roce 1973 v USA**
- Postupně vytlačil z balení minerálek a dalších nealkoholických nápojů PVC
- Technologie: ISBM (**Injection Stretch Blow Moulding**)
- Předlisek > ohřátí > rozfouknutí
- Vratné X nevratné láhve
- Recyklace PETP

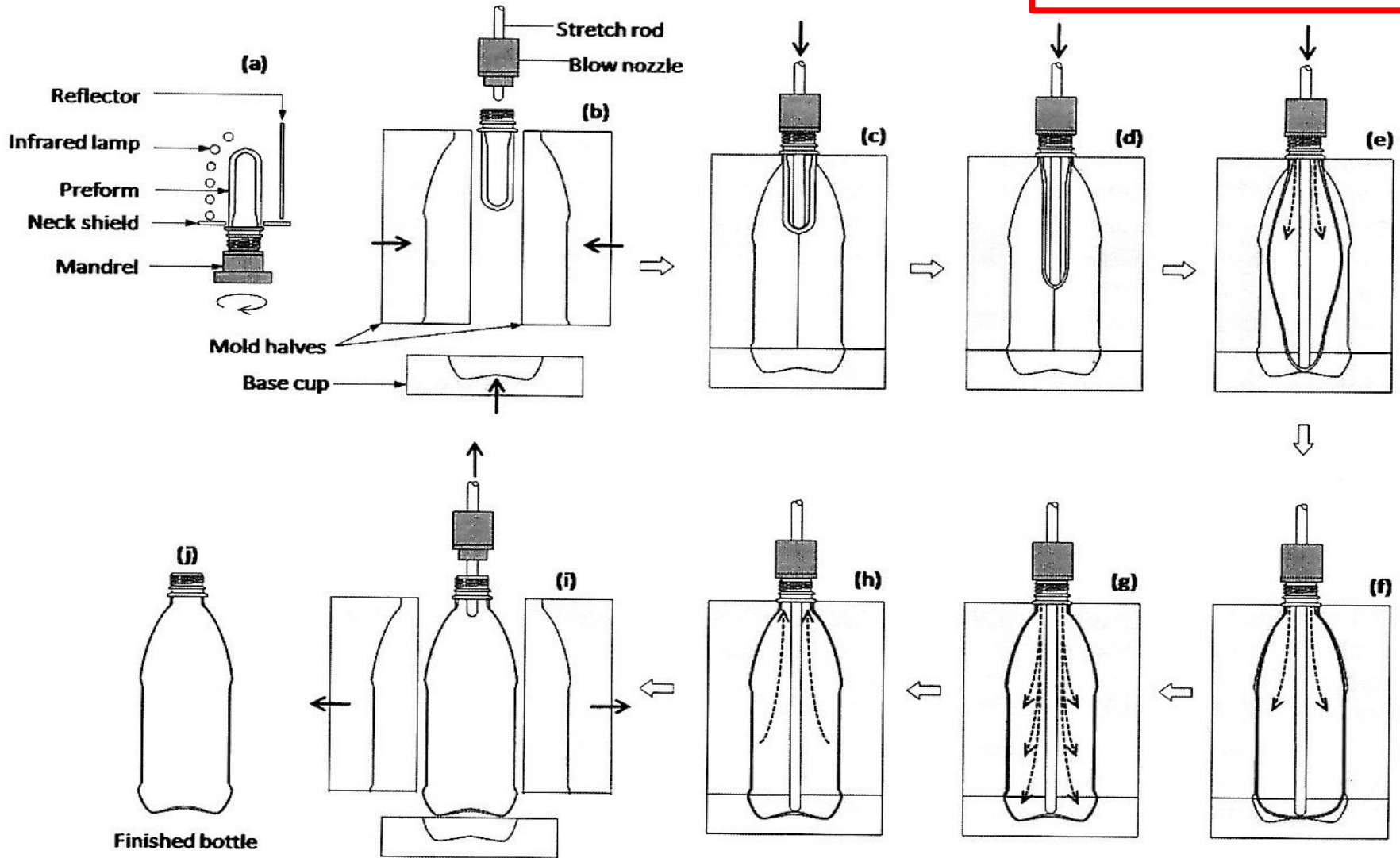
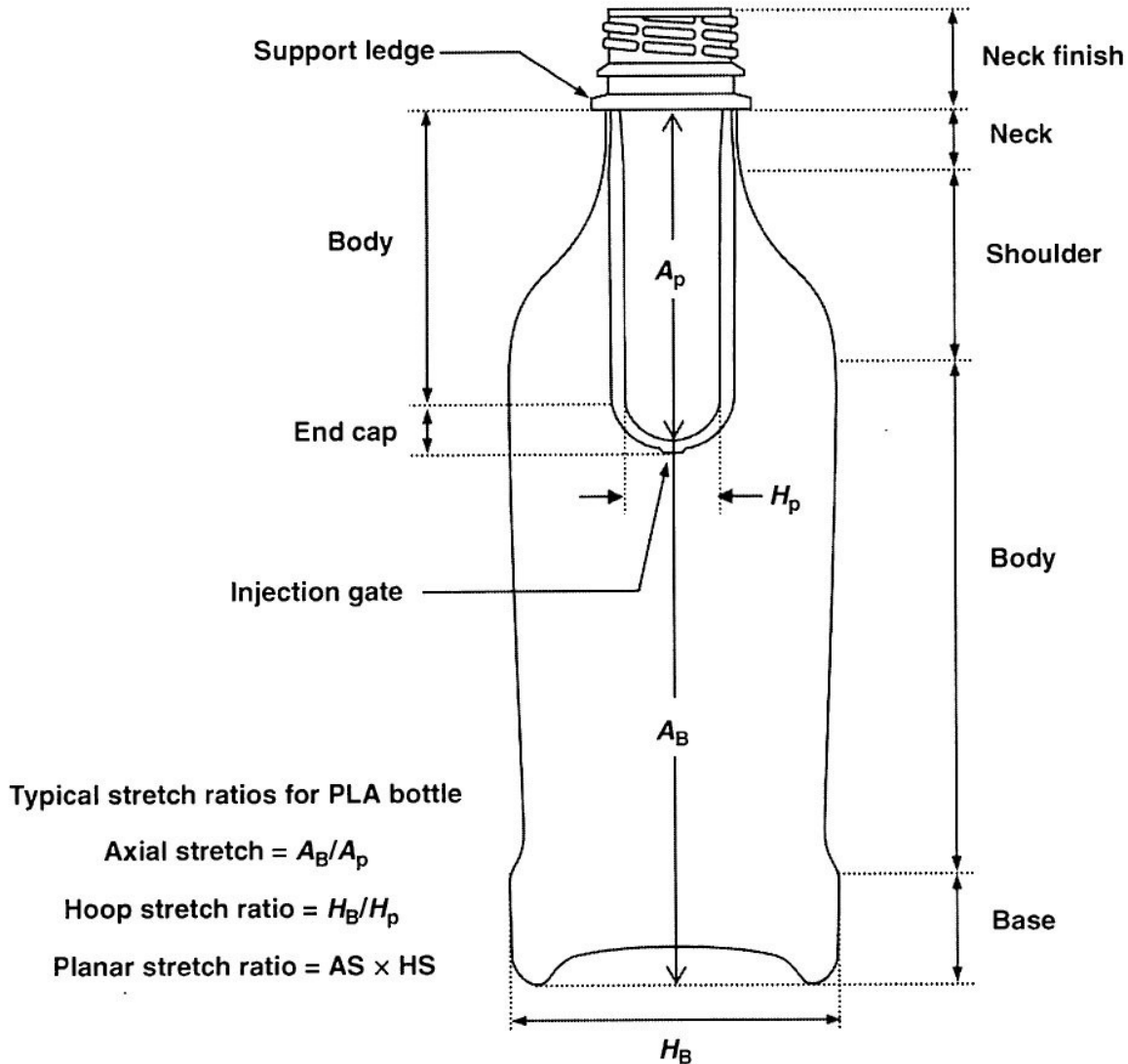


FIGURE 14.14 Injection stretch blow molding of PLA bottle.



Schematic representation of [] bottle, showing their key features and main stretch ratios used for preform design.

Od monomeru k výrobku PETP klasický postup z NEOBNOVITELNÝCH ZDROJŮ

- **Ropa** > destilace > **pyrolýzní BENZIN**
- Štěpení na kratší uhlovodíky > dělení produktů > **ethylen**
- **Ethylenoxid**
- **Ethylenglykol**

Od monomeru k výrobku PETP

Biopostup z

OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ

- **GREEN PETP** > cukrová třtina > sacharóza > ethanol > dehydratace
- **ETHYLEN**
- **Ethylenoxid**
- **Ethylenglykol**

Biopostup OBNOVITELNÉ ZDROJE

Versus

klasický postup NEOBNOVITELNÉ ZDROJE

- **ZÁKLADEM JE VŽDY ETHYLEN**
- **ODLIŠNOST JE JEN V JEHO ZDROJI**
- **VLASTNÍ POLYKONDENZACE MUSÍ
BÝT STEJNÁ**

Mattoni chystá revoluční ecoláhev

V čem to může spočívat?

- škrob
- etanol
- etylén
- etylenoxid
- **ETYLÉNGLYKOL**

Karlovarské minerální vody (KMV) chystají novou ecoláhev, vyrobenou z třiceti procent ze složek rostlinného původu.

„Tato litrová láhev, v níž je třetina plastu nahrazena rostlinnou složkou pocházející ze zpracování cukrové třtiny, představuje revoluci na trhu balených vod,“ zdůraznil generální ředitel KMV Alessandro Pasquale.

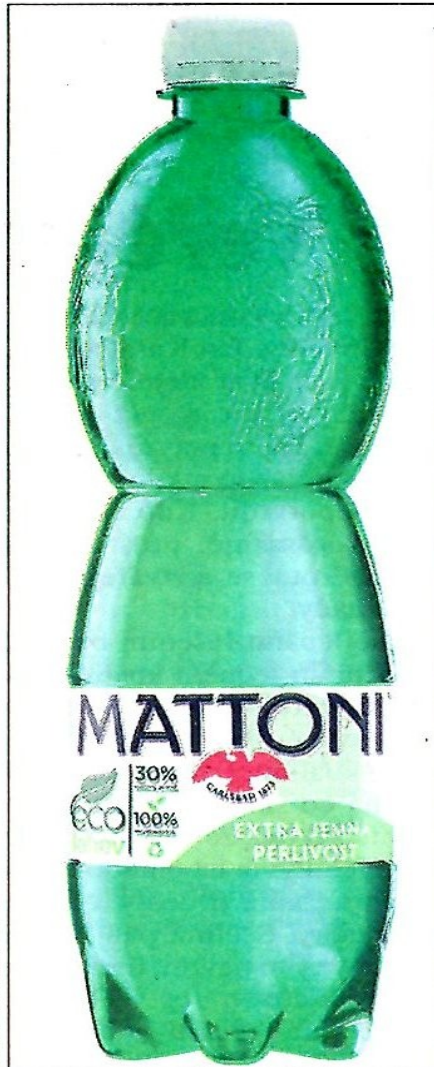
Ecoláhev bude stoprocentně recyklovatelná. KMV ji uvedou na tuzemský trh v následujících týdnech s novým produktem – Mattoni s extra jemnou perlivostí. Balena bude po šesti ecoláh-vích v plastové fólii, vyrobené až z devadesáti procent z obnovitelných zdrojů.

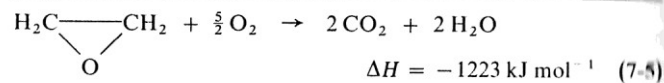
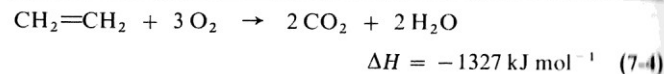
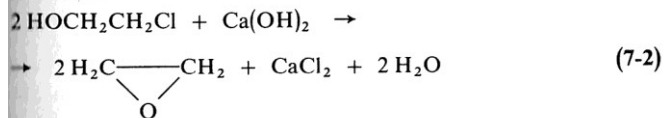
KMV investovaly v minulých letech desítky miliónů korun do ekologických investic a inovací. Například do vysoce efektivní výrobní technologie, přesunutí části dopravy ze silnice na železnici či do vývoje odlehčené lahve. Díky tomu ve firmě výrazně poklesla spotřeba plastu i energie.

„Věříme, že uvedením ecoláhev nastavíme v ČR nový standard celému trhu balených vod a potvrdíme trend zdravého životního stylu, který je nám vlastní,“ uvedl Pasquale.

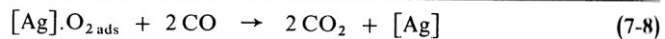
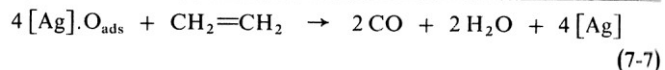
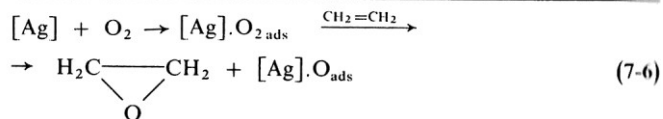
(jn)

Ilustrační foto KMV



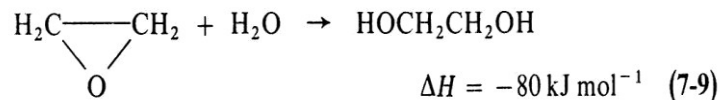


Vedlejší reakce

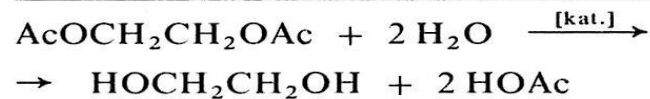
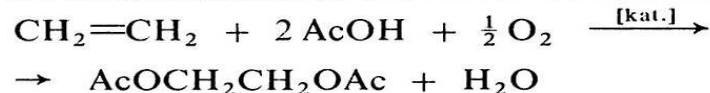


[Ag] = stříbrný katalyzátor

Vedlejší reakce

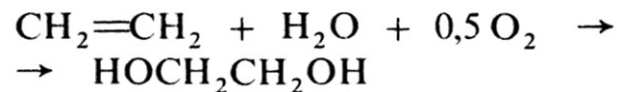


Hydrolýza ethylenoxidu



Diacetylace a jeho následná hydrolýza

2. jednostupňová oxidační hydratace ethylenu:



Nejmodernější postup

Coca-Cola unveils 100% renewable PET bottle

Rebecca Coons

The Coca-Cola Company says it has produced the world's first polyethylene terephthalate (PET) bottle from plant materials.

The beverage giant has since 2009 distributed more than 35 billion bottles in nearly 40 countries using a version of PlantBottle packaging, which is made from up to 30% plant-based materials. The renewable portion of these bottles came from biobased ethylene glycol.

To achieve a 100% renewable PlantBottle, Coca-Cola partnered with Virent in 2011 to advance BioFormPX technology to produce para-xylene from renewable resources. In 2014, The Coca-Cola Company made an additional, unspecified investment to support an expansion of Virent's demonstration plant capacity to help scale-up the separation and purification steps of the production process and produce large quantities of BioFormPX.

By 2020, Coca-Cola aims to use PlantBottle packaging for all new PET plastic bottles, the company says.

The Coca-Cola Company continues its innovative leadership commitment to sustainability and is a valuable partner for Virent. Their support of our plans for the BioFormPX material in the next generation of PlantBottle packaging is critical in attracting manufacturing investment from the PET supply chain," says Lee Edwards, Virent CEO.

About six years ago, the beverage giant the Coca-Cola Company (Atlanta, Georgia / United States; www.coca-colacompany.com) had presented the first "Plant Bottle" produced 30 percent based on renewable raw materials. Now, the former vision of a bottle 100% Bio based was fulfilled. At the "World Expo - Milan" (www.expo2015.org) the company has introduced a fully recyclable bottle, whose raw materials comes from sugar cane and the remains of its processing. Visually and functionally it does not differ from the Cola bottles from traditional PET, it is said from Atlanta. "Today a pioneering milestone for the packaging portfolio of our company is used," R&D Chief Nancy Quan explains the significance of the premiere for Coca-Cola. The consumer-oriented company seeking sustainability for the packaging (see most recently the KIWeb of the 15.10.2014) for a long time. The "Plant Bottle" be used in the future in several size variants for water, sparkling, juice and tea drinks. The brand is today known in more than 40 countries around the world.

09 Jun 2015: Coca-Cola produces the first PET bottle made entirely from plants

PlantBottle packaging pushes the boundaries on sustainable innovation by using groundbreaking technology to create a fully recyclable plastic bottle made from renewable plant materials.

PlantBottle packaging is TheCoca-ColaCompany's vision to develop a more responsible plant-based alternative to packaging traditionally made from fossil fuels and other non-renewable materials. PlantBottle packaging uses patented technology that converts natural sugars found in plants into the ingredients for making PET plastic bottles. The packaging looks, functions and recycles like traditional PET but has a lighter footprint on the planet and its scarce resources.

Nancy Quan, Global Research and Development Officer, TheCoca-ColaCompany said "Today is a pioneering milestone within our Company's packaging portfolio. Our vision was to maximize game-changing technology, using responsibly sourced plant-based materials to create the globe's first fully recyclable PET plastic bottle made entirely from renewable materials. We are delighted to unveil the first bottles here at World Expo - a world-class exhibition where sustainable innovation is celebrated."

PlantBottle packaging maintains the high quality package consumers expect but with the added benefit of being made from renewable materials. It can be used for a variety of packaging sizes and across water, sparkling, juice and tea beverage brands. Today, the company uses sugarcane and waste from the sugarcane manufacturing process to create PlantBottle packaging. Both materials meet TheCoca-ColaCompany's established sustainability criteria used to identify plant-based ingredients for PlantBottle material. These guiding principles include demonstrating improved environmental and social performance as well as avoiding negative impacts on food security.

TheCoca-ColaCompany plans to continue investment in its award-winning PlantBottle packaging.

More information: www.coca-colacompany.com

Kde se můžete dovědět více?

- **Přednášky – PŘÍRODNÍ POLYMERY**
- **STUDIUM LITERATURY – ČLÁNKY, PATENTY,**

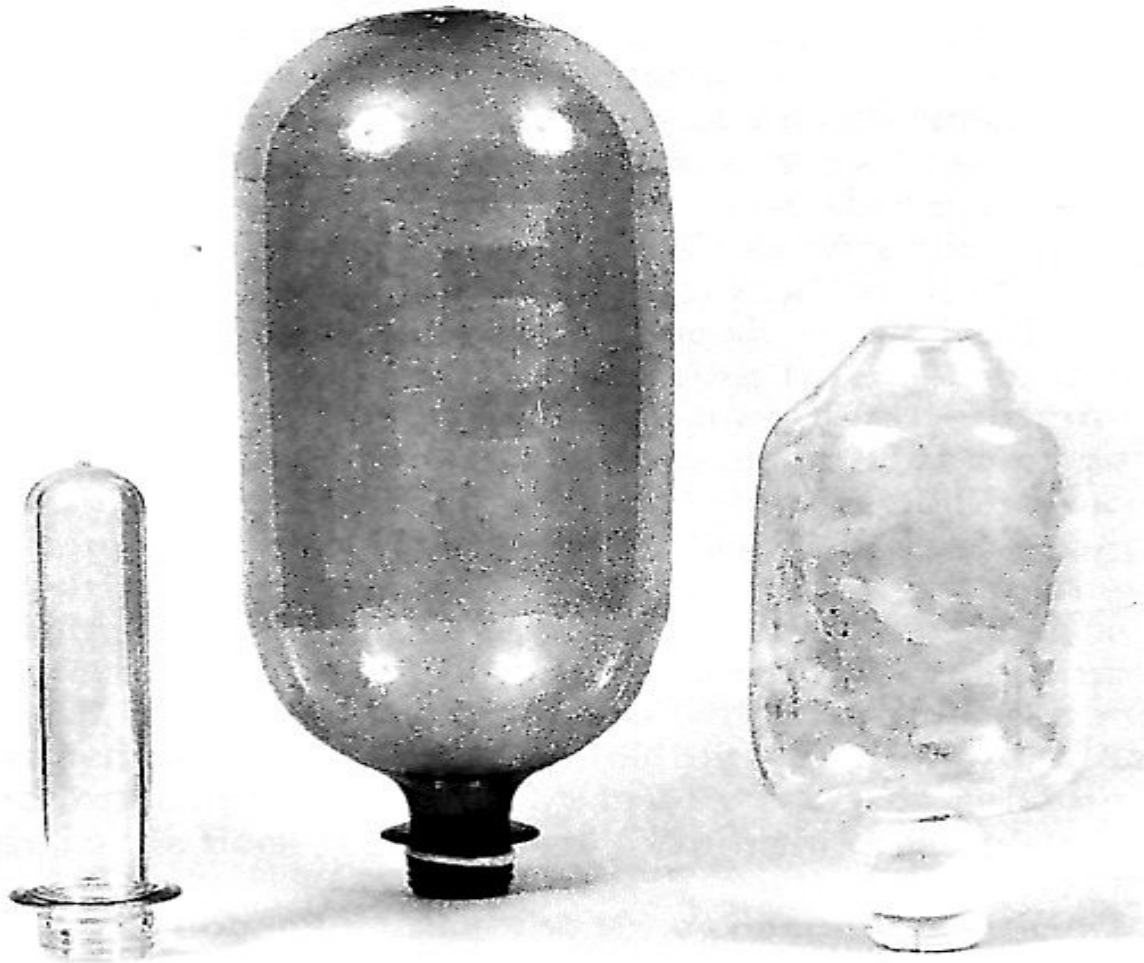


FIGURE 6.3. Stretch-blow molded polyester bottle. (a) Injection molded preform, (b) blown bottle, and (c) much of the elastic stretch recovered on reheating.

PETP versus PETG

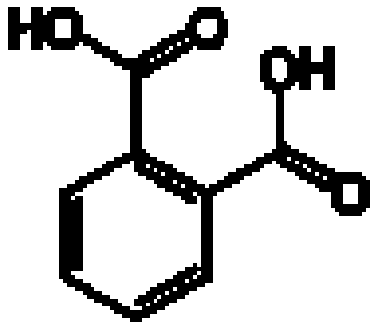
PETP

- Etylenglykol + kyselina tereftalová (para kyselina)
- Krystalizuje
- **KRYSTALICKÁ ČÁST** > vysoký b.t. (T_m) > 245 – 250 °C
- **AMORFNÍ ČÁST** > T_g > cca. 70 °C

PETG

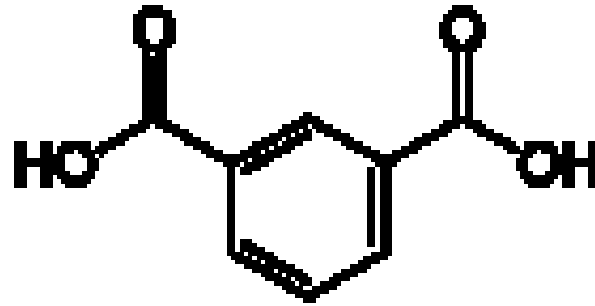
- **G – glassy = amorfní**
- Etylenglykol & jiné dioly + kyselina tereftalová a jiné izomery kyseliny ftalové
- **Nekrystalizuje**
- T_g > cca. 70 °C, podle složení

PETP versus PETG



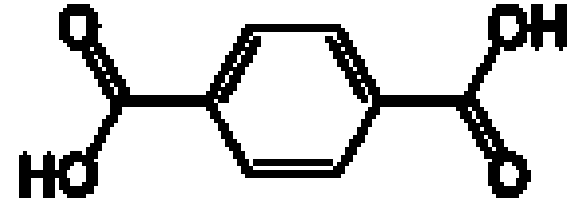
phthalic acid

(*ortho*-phthalic acid)



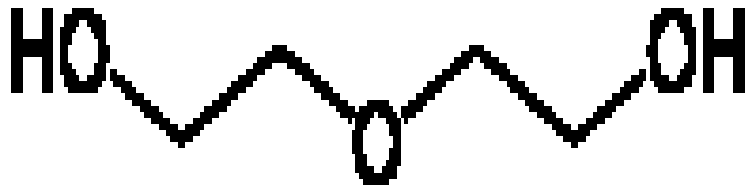
isophthalic acid

(*meta*-phthalic acid)

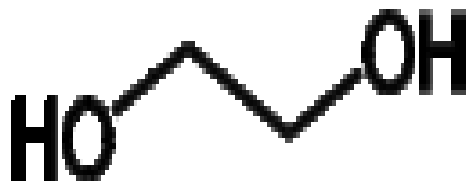


terephthalic acid

(*para*-phthalic acid)

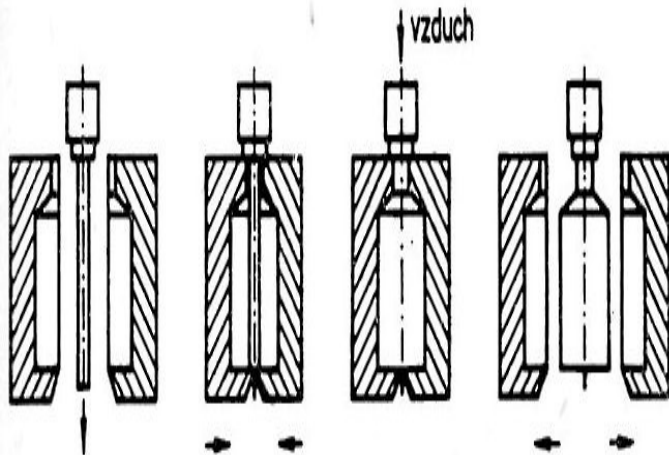


Diethylenglykol

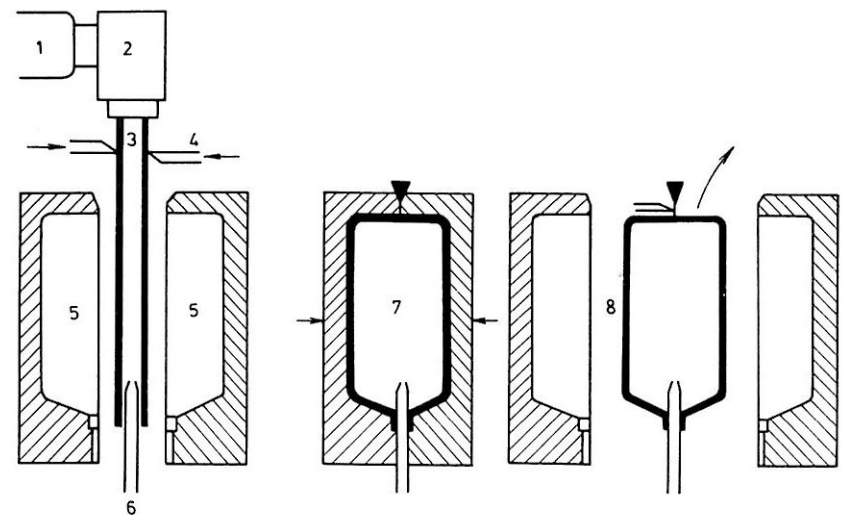


Ethylenglykol

PETG – výroba lahví extruzní vyfukování (Extrusion Blow Moulding)



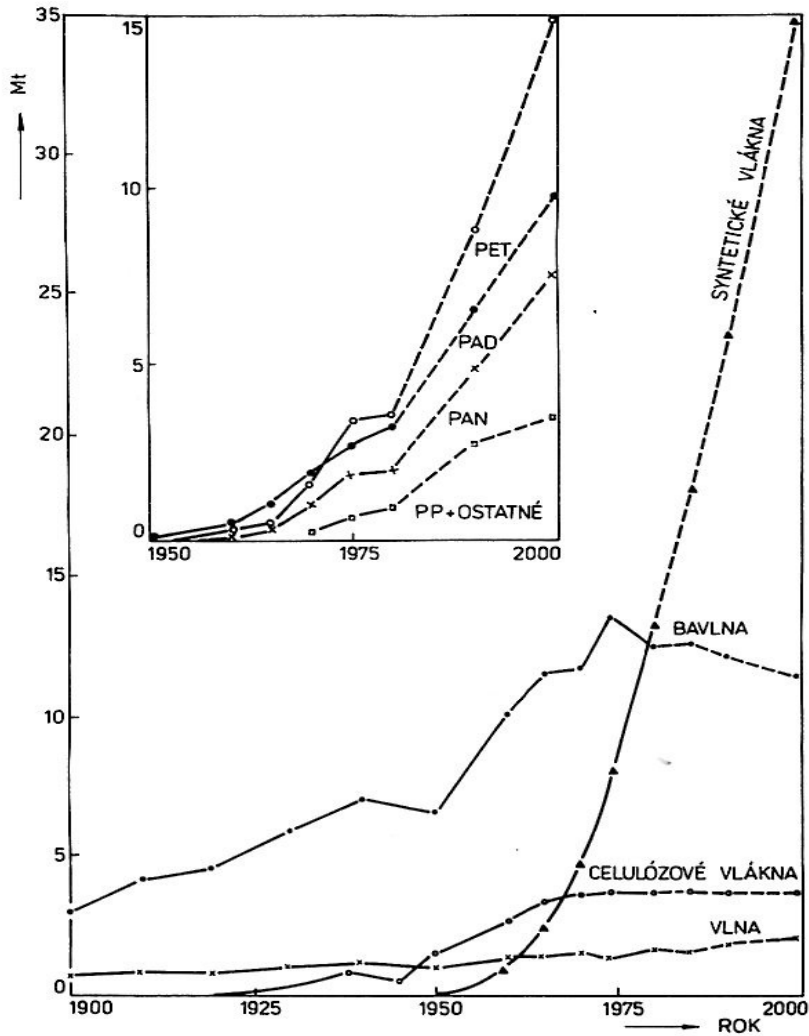
Obr. 7-251. Princip
vytlačovacího vyfukování
dutých těles [2]



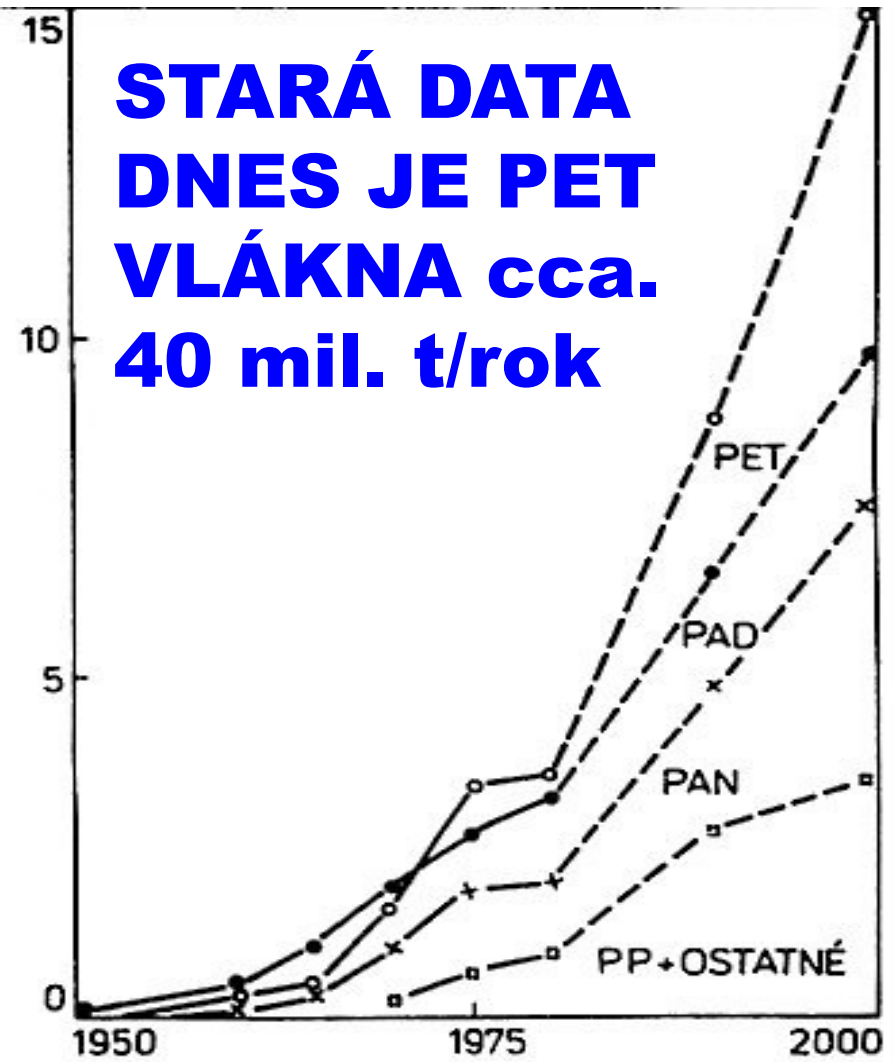
Obr. 24.3. Vytlačování s vyfouknutím pro výrobu dutých těles (vyfukování spodem pomocí trnu)

1 – šnekový vytlačovací stroj, 2 – vytlačovací hlavice, 3 – vytlačovaná hadice, 4 – oddělovací zařízení, 5 – rozdělená forma, 6 – zavádění tlakového vzduchu, 7 – uzavřená forma s vyfouknutým dutým tělesem, 8 – otevřená forma a vyhození výrobku

PETP vlákna (PET, PES český název)



Obr. 1-2. Svetová produkcia vlákien (rok 1900—2000)



hustota

Mechanické vlastnosti vlákien (orientačné hodnoty pre vlákna s priemernými vlastnosťami)

Vlastnosti Vlákna	Pevnosť (cN dtex ⁻¹)	Ťažnosť (%)	Modul pružnosti (cN dtex ⁻¹)	Pevnosť za mokra (%)	Ťažnosť za mokra (%)	Reverzibilnosť pri 2% predĺžení	Priemerná tuhosť (cN dtex ⁻¹)
Vlna 1	1,0 ÷ 2,0	20 ÷ 40		80 ÷ 90		99	3,5
Bavlna 2	2,7 ÷ 4,3	3 ÷ 10		100 ÷ 110		75	43,0
Viskóзовé <i>hustota</i>	3,0	15 ÷ 30	47 ÷ 60	44 ÷ 72	20 ÷ 40	70 ÷ 100	6 ÷ 16
Acetátové 4	1,3	23 ÷ 45	36	60 ÷ 70	35 ÷ 50	94	5,0
Polyamidové PAD 6 PAD 6.6	3,7 ÷ 5,2 2,7 ÷ 5,4	26 ÷ 40 26 ÷ 40	9 ÷ 44	85 ÷ 90 85 ÷ 90	20 ÷ 47 30 ÷ 70	100 100	20,0 16,2
Polyaramidové (Kevlar) 5	19,3	4		100	4		405
Polyesterové (PET) 6	4,1 ÷ 4,5	19 ÷ 23	80 ÷ 114	100	19 ÷ 23	97	19
Polypropylénové 7	2,7 ÷ 6,3	25 ÷ 75	80	100	25 ÷ 75	100	18 ÷ 45
Polyakrylonit- rilové	2,0 ÷ 2,9	20 ÷ 28	25	1,6 ÷ 1,9	26 ÷ 34		9

47 ÷ 6

217

PETP recyklace a použití recyklátu

- Fyzikální recyklace – dominantní > **PŘEDNÁŠKY**
- Chemická recyklace (děláno v **LABORATORNÍCH CVIČENÍCH**) – v praxi zatím málo výrobních jednotek

Použití recyklátu

- **Vlákna jako STŘIŽ > ČLR > textilní výrobky > „mezikontinentální PETovod“**
- Vázací pásy
- Fólie na termoforming
- Kompozity na vstřikování
- Orientované pásy textilní

POLYESTERY – MATERIÁLY BEZPOČTU POUŽITÍ

Výzkum a vývoj termosetických polyesterů má centrum v Pardubicích, a to jak na TU (dříve VŠCHT) Pardubice, tak ve výzkumném ústavu **SYNPO** (dříve VÚSPL)

- *Kompozitní materiály se skleněným vláknem*
- *Lepidla*
- *Tmely*
- *Nátěrové hmoty (alkydy)*

Nátěrové hmoty (alkydy)

Dikarboxylová kyselina nebo její anhydrid

+

Alkoholy s třemi nebo čtyřmi –OH skupinami

PŘÍKLAD:

Kys. Ftalová (ftalahydrid)

+

Glycerol nebo pentaerytritol

**Pro zlepšení rozpustnosti se přidávají
mastné kyseliny a/nebo kalafuna**

POLYESTEROVÁ lepidla a tmely

Rozdíly

- **LEPIDLA** – obvykle nízkoviskózní, bez anorganických plniv, nanášejí se jen v tenké vrstvě
- **TMELY** – středně až vysokoviskózní, obsahují organická (např. dřevitá moučka) nebo anorganická plniva (kovové prášky, vápenec, mastek atd.) případně i pigmenty a barviva, nanášejí se v silné vrstvě, zaplňují spáry atd.

POLYESTEROVÉ tmely

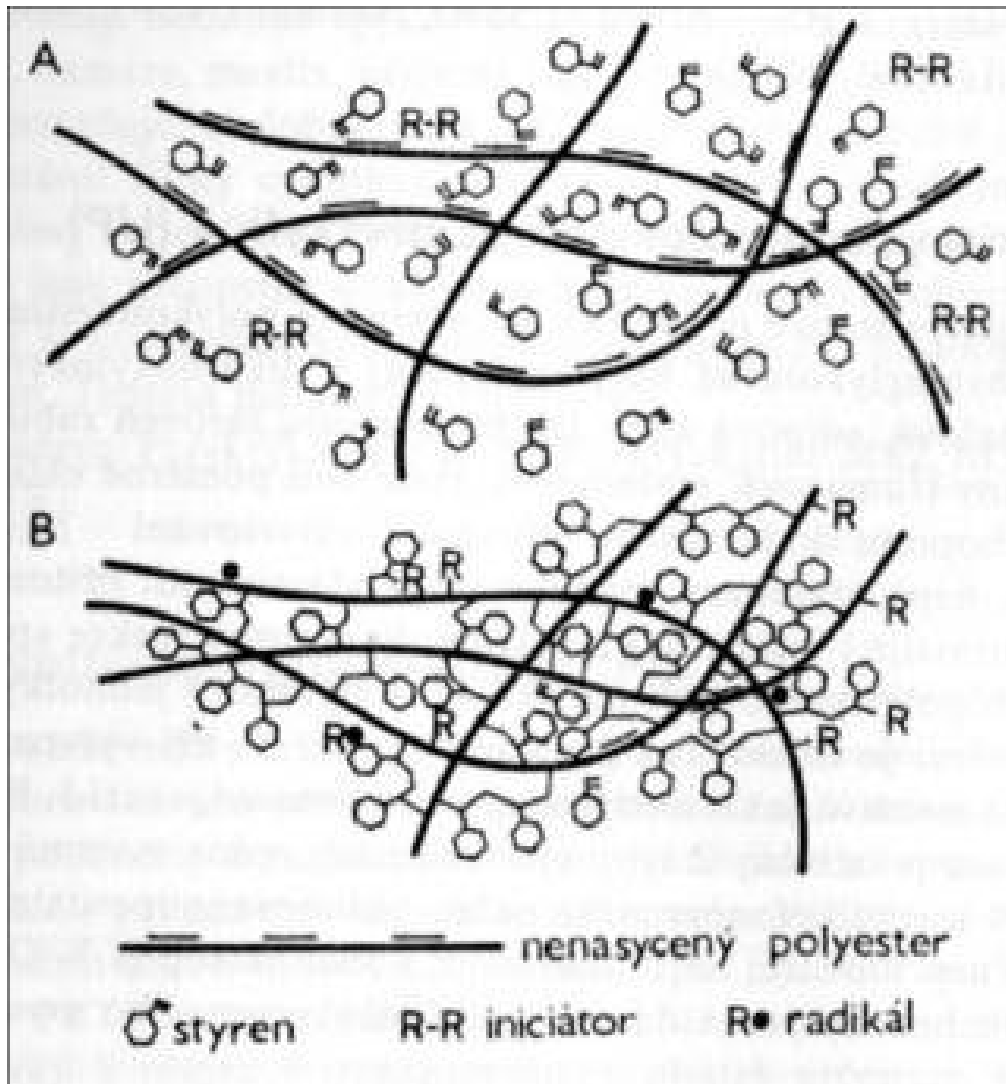
UP dávají možnost téměř nekonečného množství receptur tmelů

- **POLYMERBETON** – směs UP + písek + kamenivo + cement + anorganická plniva + pigmenty + ... > restaurování kamene, jinak technické použití (ACO Přebyslav)
- **Tmely s dřevitou moučkou** – opravy dřeva. Moučku lze mít různé zrnitosti i druhu dřeva, možnost dobarvení

POLYESTEROVÉ *kompozitní materiály* *se skleněným vláknem*

- **UP** = Roztoky nenasycených polyesterů v polymerace schopných monomerech
- Při vytvrzování (sít'ování) dochází k reakci (obvykle iniciované peroxidy) nenasycených polyesterů a nenasyceného monomeru (obvykle styrén)

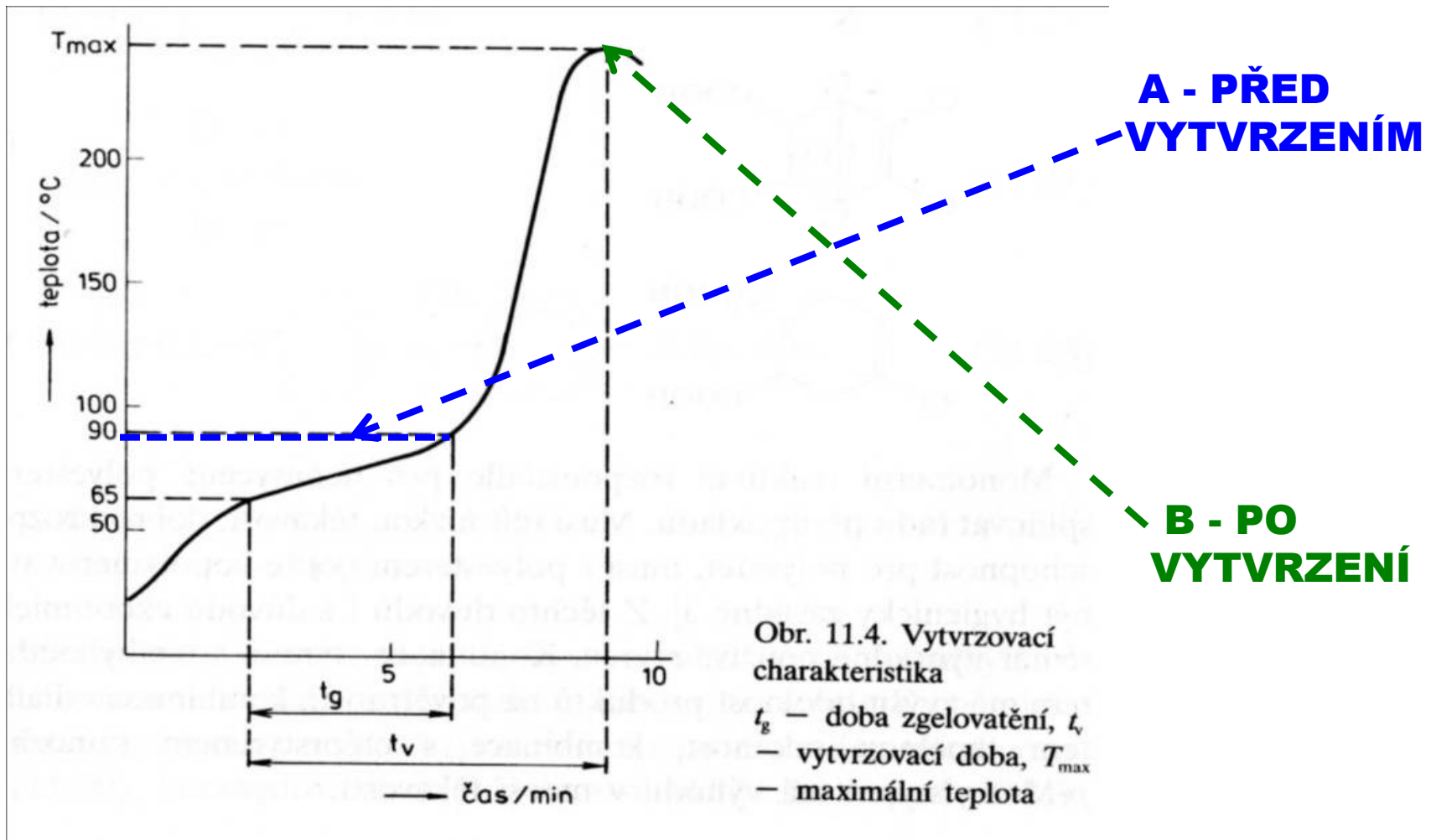
NENASYCENÉ POLYESTERY



A - PŘED VYTVRZENÍM

B - PO VYTVRZENÍ

NENASYCENÉ POLYESTERY - vytvrzování



POLYESTEROVÉ kompozitní materiály se skleněným vláknem

- **Kyselinová složka** – obvykle maleinanhydrid či kyselina fumarová
- **Diolová složka** – obvykle etyleglykol nebo propylenglykol
- **Sít'ující monomer** – obvykle styrén
- **Iniciátor** – redox systém na bázi organického peroxidu
- **UP jsou zásadně dvousložkové**

POLYESTEROVÉ kompozitní materiály se skleněným vláknem

- **Výroba UP v České republice –
SPOLCHEMIE Ústí nad Labem**
- **Lepidla a tmely na bázi UP v České
republice - SPOLCHEMIE a různé menší
firmy**
- **Prepregy – co to je, použití**

POLYESTEROVÉ Prepregy

- **Skleněná tkanina** je prosycena , včetně iniciátoru a dalších aditiv (např. pigmenty, zahušťovače atd.) **UP (při dané teplotě není iniciace)** s **min. obsahem styrénu**
- Potaženo LDPE fólií, která se nelepí na UP (má separační prostředky)
- Udělá se z toho návin a je uloženo
- **U zpracovatele se udělá přířez**
- **Vytopený lis**
- **Výrobek**

Lepení POLYESTERŮ

- Používají se nenasycené polyestery > UP
- Proti stékání se přidávají plniva, nejlepší je asi SiO_2 s řetízkovou strukturou primárních nanočástic „Fumed silica“ > TIXOTROPNÍ VLASTNOSTI > teče je je-li vystaven smykovému napětí
- Pružnost spoje > delší $-\text{CH}_2-$ řetězec dikarboxylové kyseliny nebo dialkoholu (kys. adipová, dietylenglykol)

Co si můžete udělat v laboratorních cvičeních ohledně POLYESTERŮ?

- **Vytvrzování nenasycených polyesterů**
- **Chemická recyklace PETP v alkalickém prostředí**