

**Polymery a plasty v praxi**  
**POLYSTYREN &**  
**KOPOLYMERY**  
**STYRÉMU**

**RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.**

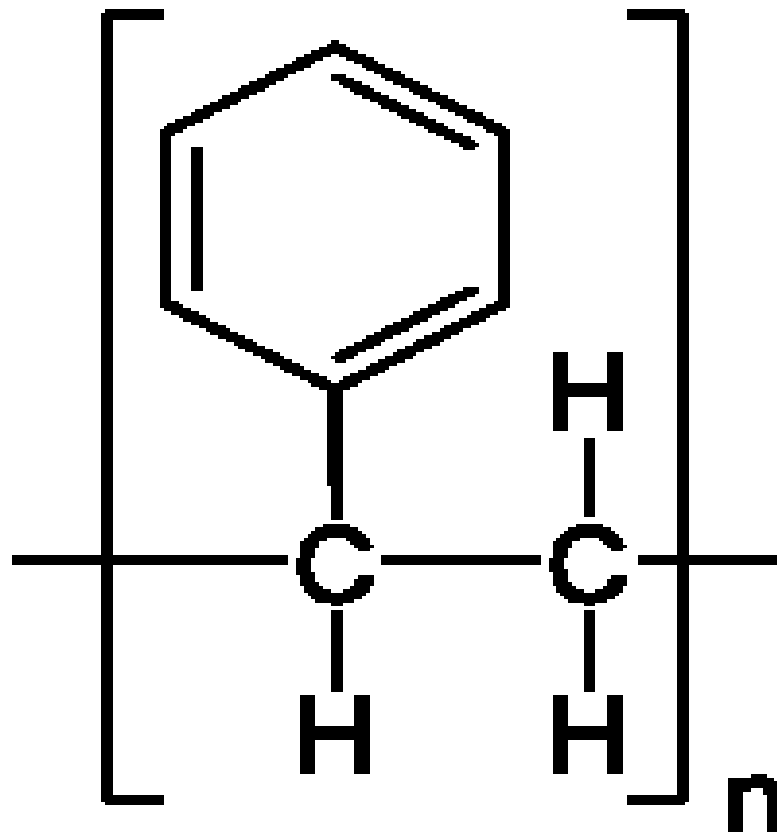
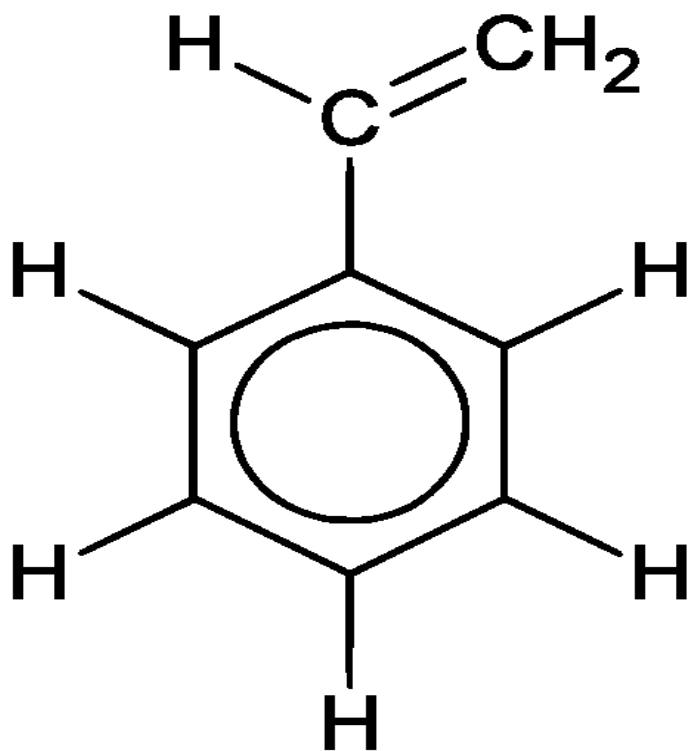
[29716@mail.muni.cz](mailto:29716@mail.muni.cz)

# POLYSTYREN & KOPOLYMERY STYRÉNU

- **HOMOPOLYMER** STANDARDNÍ  
POLYSTYREN (PS)
- **KOPOLYMER** HOUŽEVNATÝ  
POLYSTYREN (HIPS – High Impact PS)
- **TERPOLYMER** AKRYLONITRIL –  
BUTADIEN - STYREN (ABS)
- Řada dalších kopolymerů .....

# **POLYSTYREN (zkratky PS, HIPS) - základní informace 1**

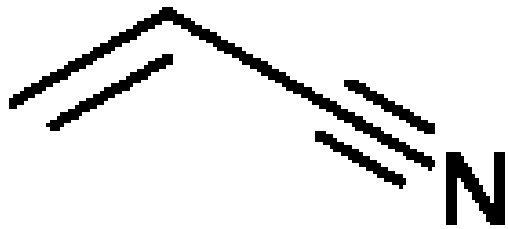
## **POLY(1-FENYLETYLEN)**



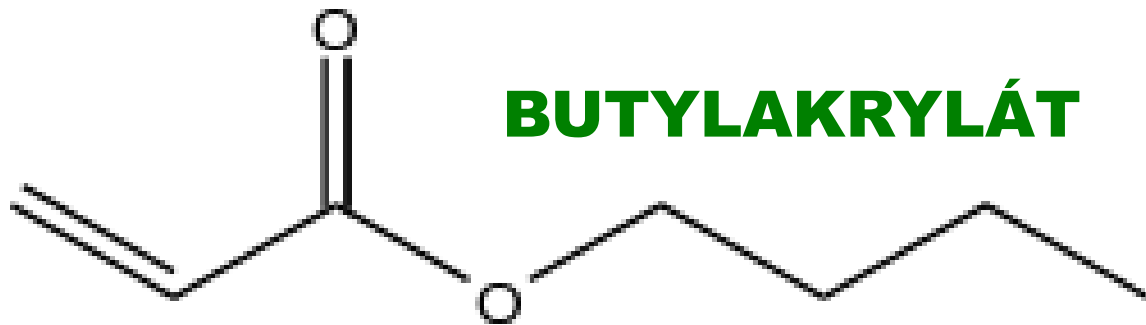
# **POLYSTYREN - základní informace 2**

- **PS je typickým příkladem AMORFNÍHO TERMOPLASTU**
- **AMORFNÍ TERMOPLAST** charakterizuje **TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU**
- **TEPLOTA SKELNÉHO PŘECHODU PS je cca. 90 °C** (může se lišit při kopolymeraci a u HIPS)

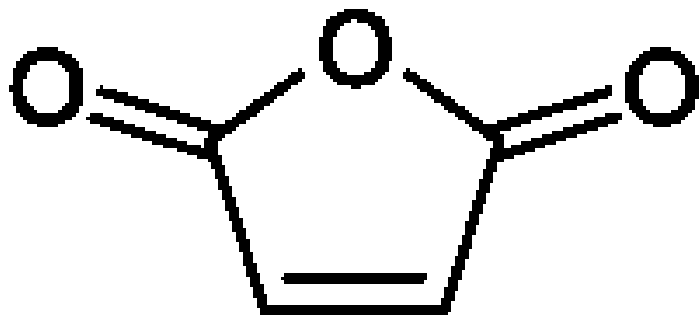
# STYREN – nejdůležitější KOMONOMERY



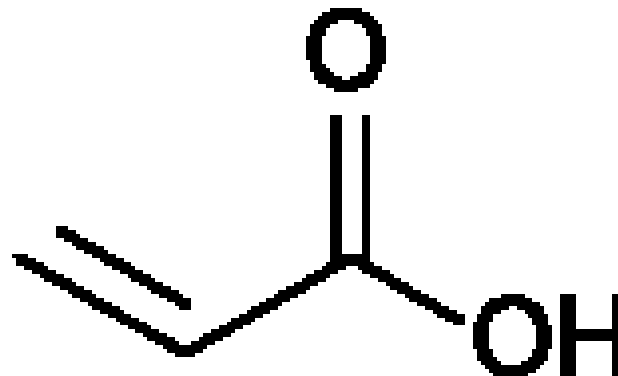
**AKRYLONITRIL**



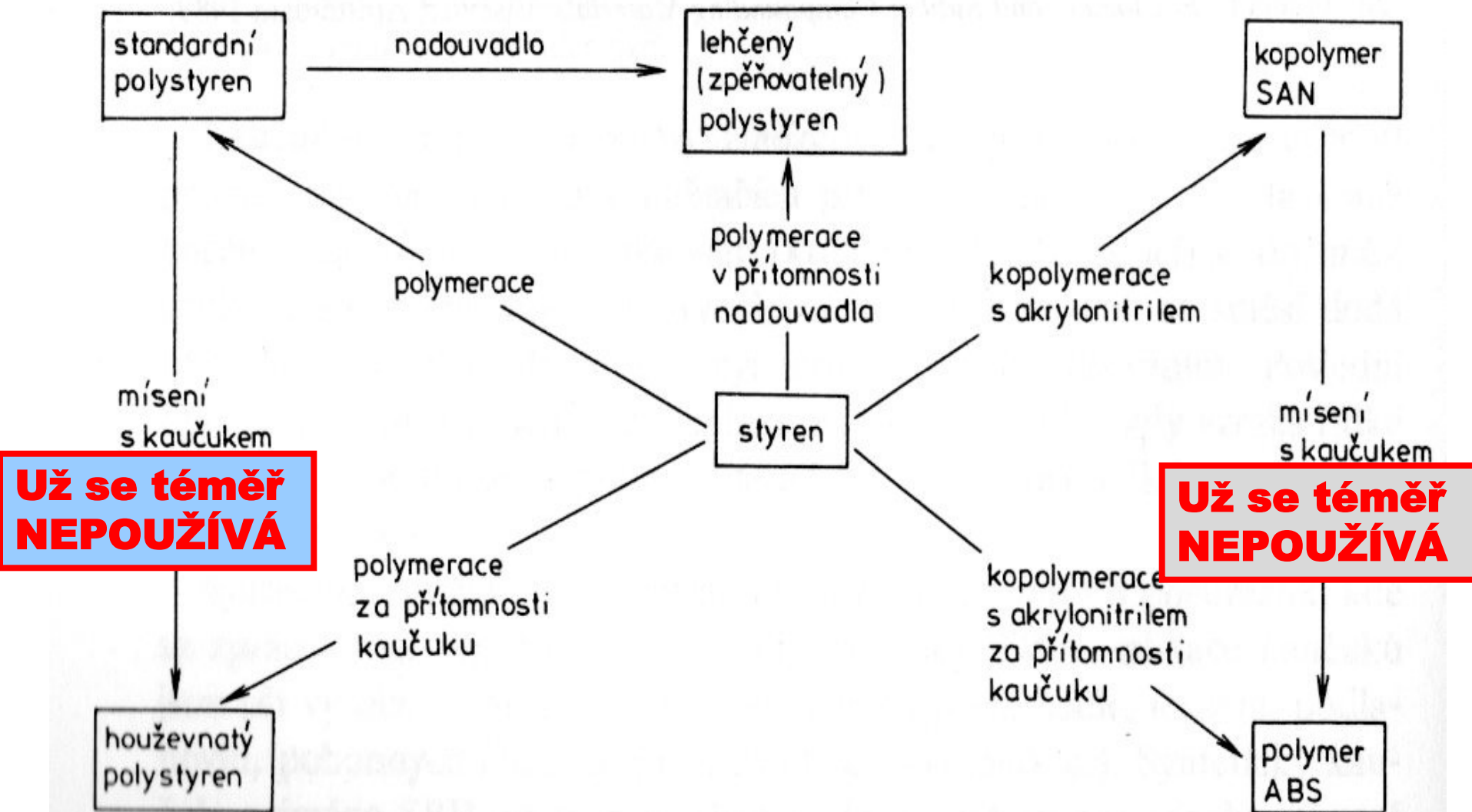
**BUTYLAKRYLÁT**



**MALEINANHYDRID**



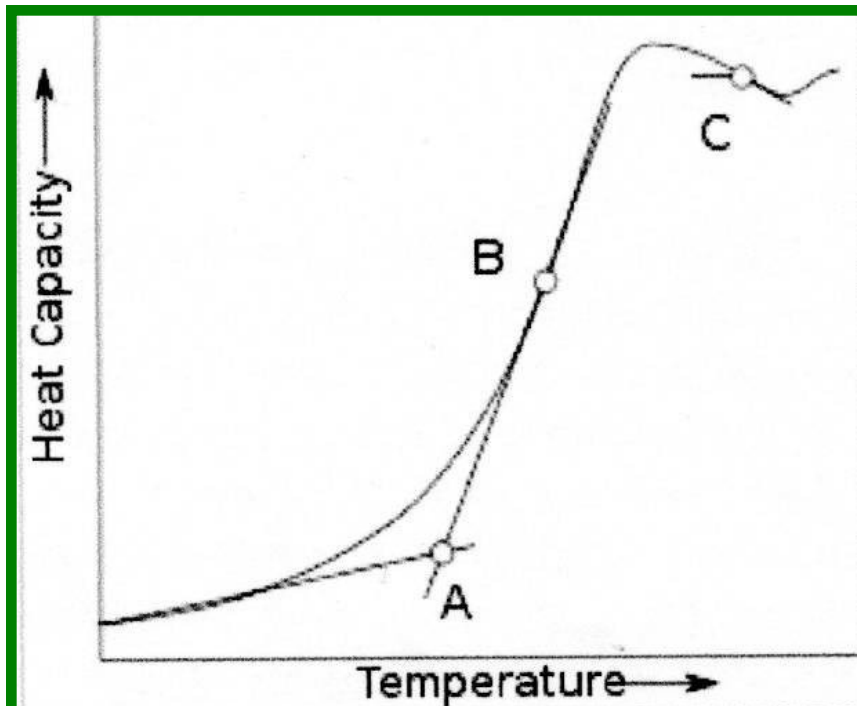
**KYSELINA AKRYLOVÁ**



Obr. 4.1. Příprava základních skupin polystyrenových plastů

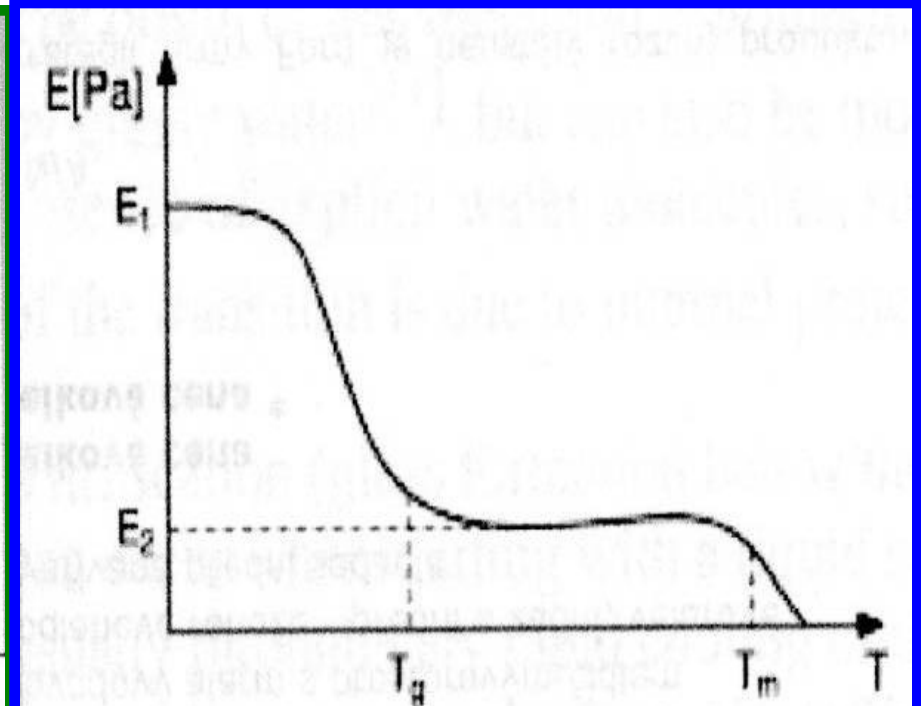
# PS - základní informace 3

## $T_g$ měřené pomocí DSC



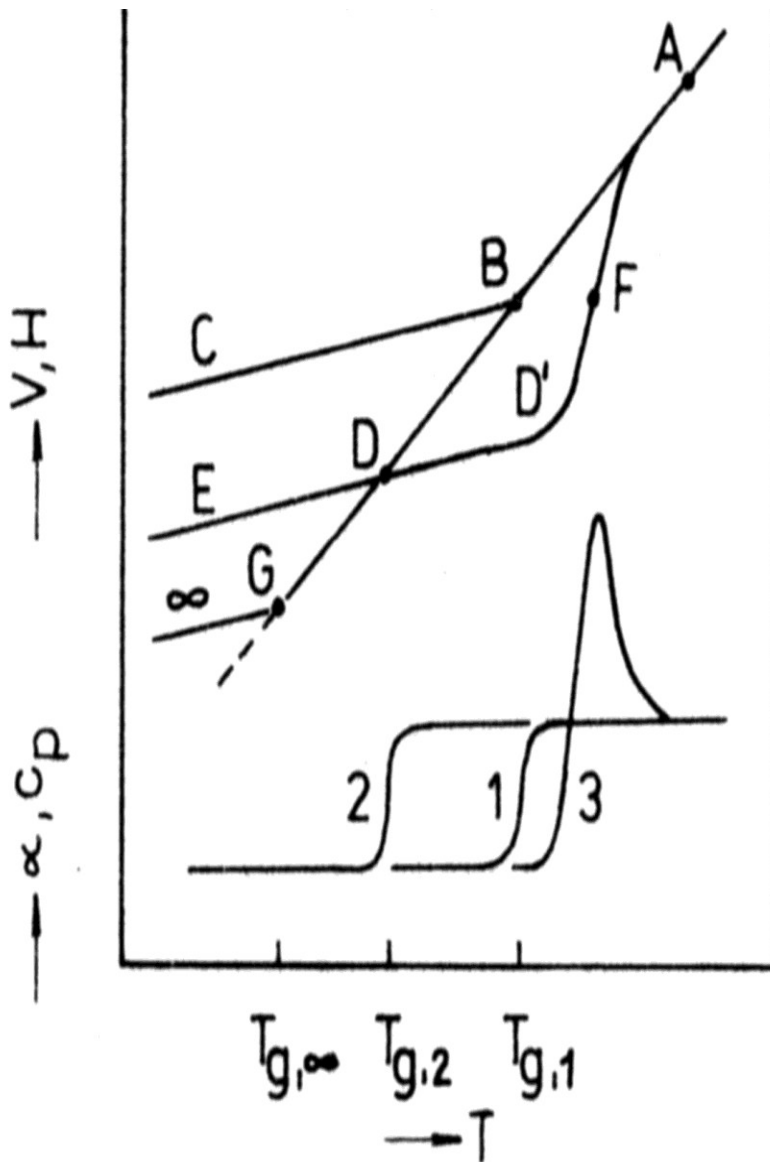
Measurement of  $T_g$  by DSC.  $T_g$  is the temperature corresponding to point A. [10]

## Tuhost versus $T_g$ & $T_m$



Stiffness versus temperature

# PS $T_g$ - informace 4



**V** – objem

**H** – entalpie

$\alpha$  – Koeficient lineární  
teplotní roztažnosti



**$C_p$**  - Specifické teplo za  
konstantního tlaku

Vliv času a teplotně-časové historie  
zkušebního tělesa na objem, entalpii,  
roztažnost a tepelnou kapacitu v okolí  $T_g$   
Rychlé ochlazení: ABC, křivka 1,  $T_{g,1}$ .  
Pomalé ochlazení: ADE, křivka 2,  $T_{g,2}$ .  
Následné rychlé ohřívání: EDD'FA, křivka 3



# PS $T_g$ - informace 5

Vliv objemných postranních skupin a kruhů v řetězci na  $T_g$  a  $T_m$

Struktura polymeru	$T_g$ °C	$T_m$ °C
$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	-70 až -120	138
$\text{—CH}_2\text{—CH—}$   	95 až 100	90 až 100
$\text{—CH}_2\text{—C—}$   CH <sub>3</sub>   	168	170

**Nevím kde vzali to  $T_m$  pro PS a pro  $\alpha$  methylstyren, protože ty jsou obvykle AMORFNÍ**

# PS $T_g$ - informace 6

## Versuchsbedingungen

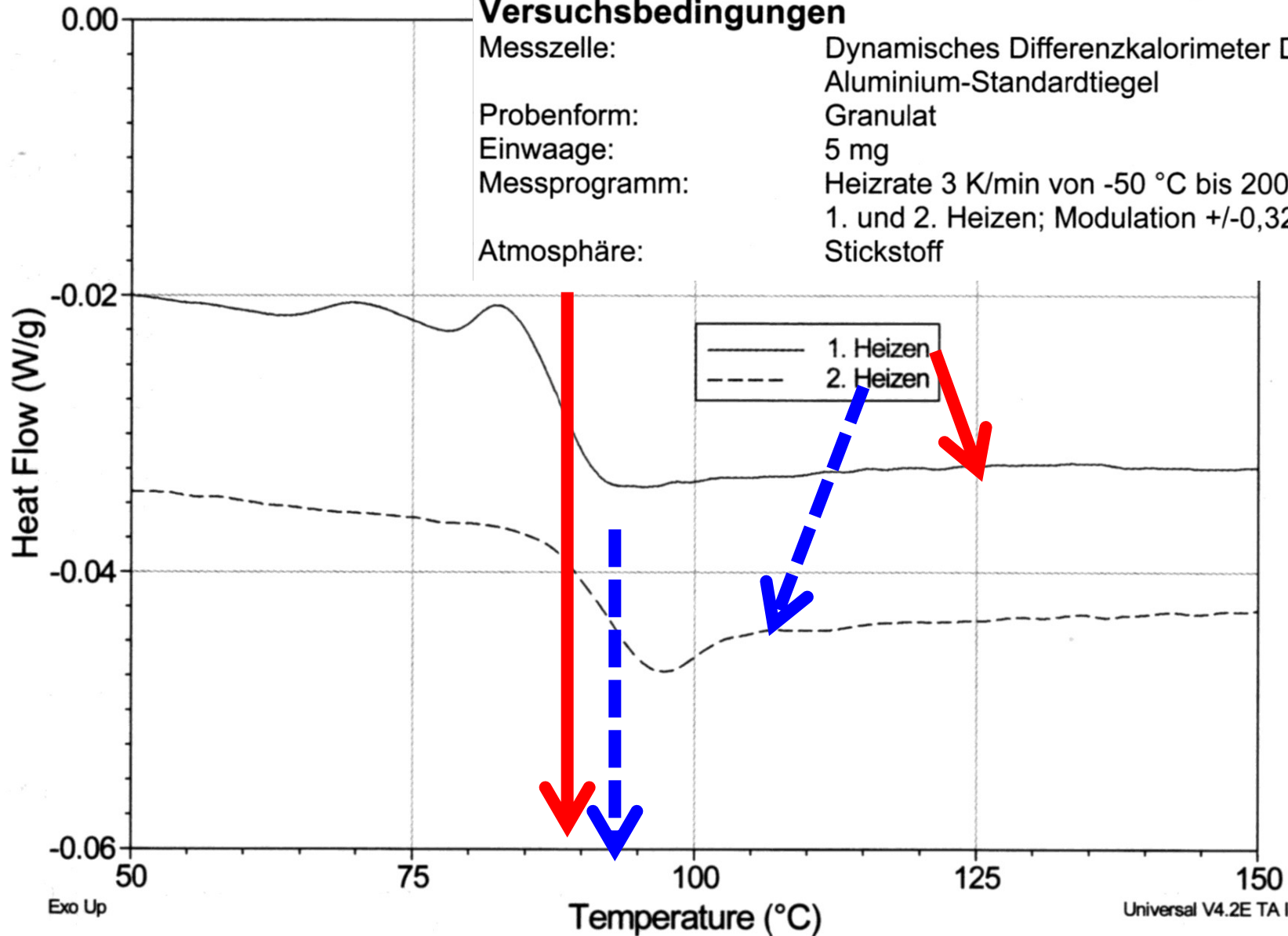
Messzelle: Dynamisches Differenzkalorimeter DSC 2920  
Aluminium-Standardtiegel

Probenform: Granulat

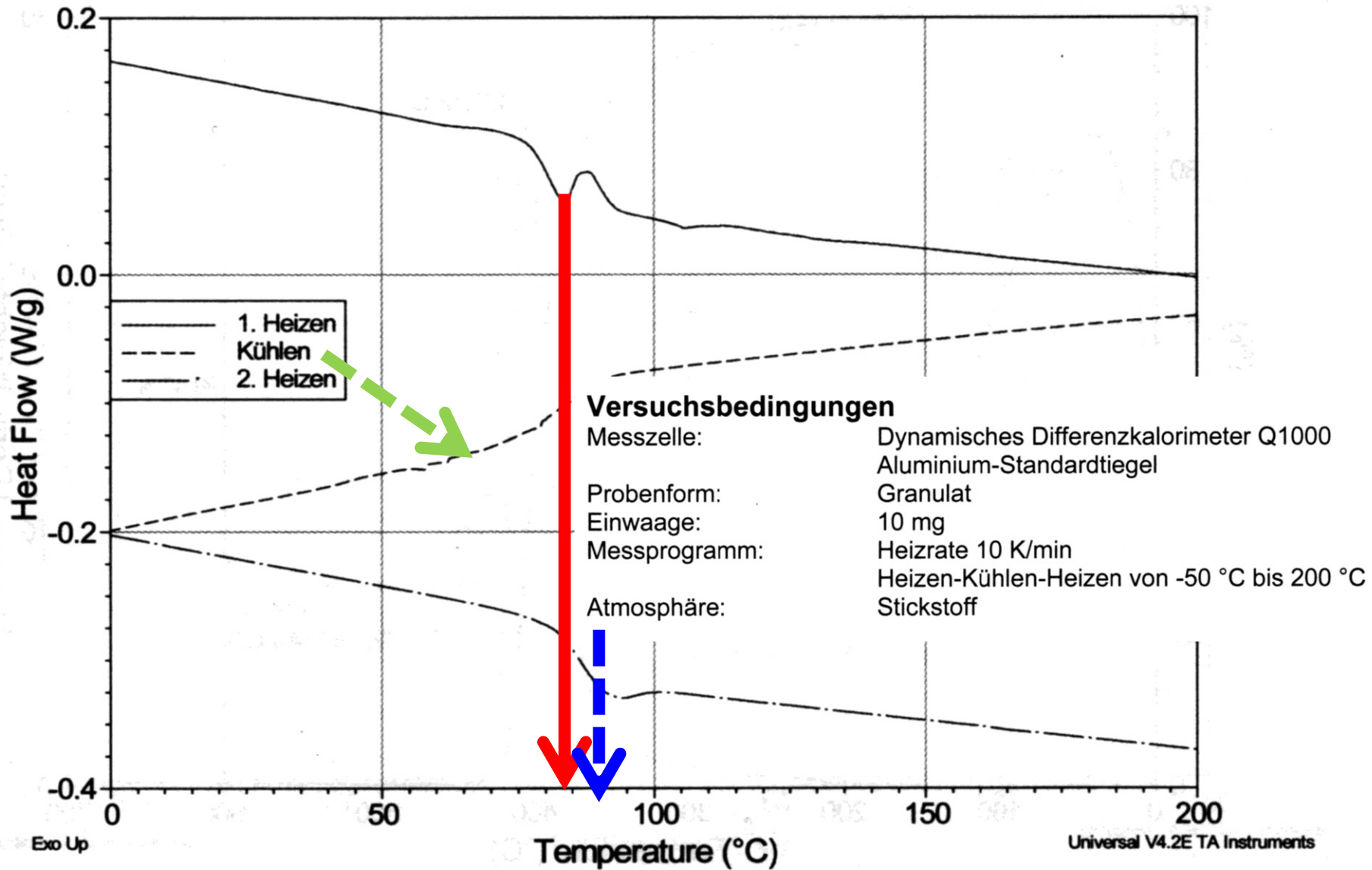
Einwaage: 5 mg

Messprogramm: Heizrate 3 K/min von -50 °C bis 200 °C  
1. und 2. Heizen; Modulation +/-0,32 K, 40 sec

Atmosphäre: Stickstoff



# PS $T_g$ – informace 7



# PS – technologie výroby I

## Výroba:

- Suspenzní (dominantní)
- **Emulzní (téměř se nepoužívá)**
- **Blokový (minoritní, ale velmi čistý)**
- **Zpěňovatelný (přídavek PENTANU)**

## Forma na konci polymerace:

- **Perličky cca. 0,5 – 1,0 mm (SUSPENZNÍ)**
- **Mikrokuličky (Zpěňovatelný)**

# **PS – technologie výroby II**

## **Dodavatelská forma:**

- **Granulát**
- **Mikrokuličky (Zpěňovatelný)**

# PS – trochu historie

ES = přímo se vytlačuje  
lehčená deska

Neprosadil se. Já jsem  
na tom také pracoval

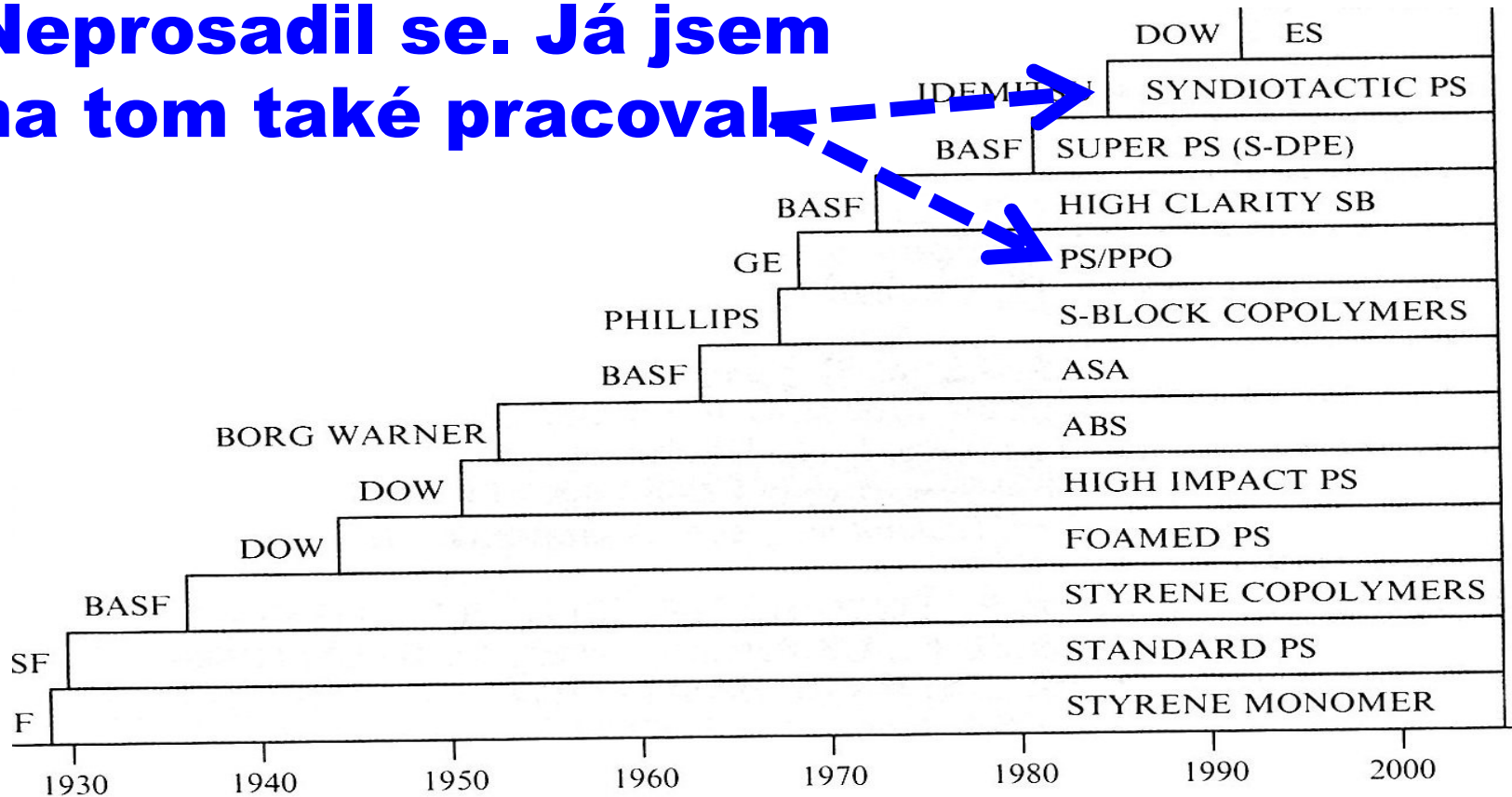
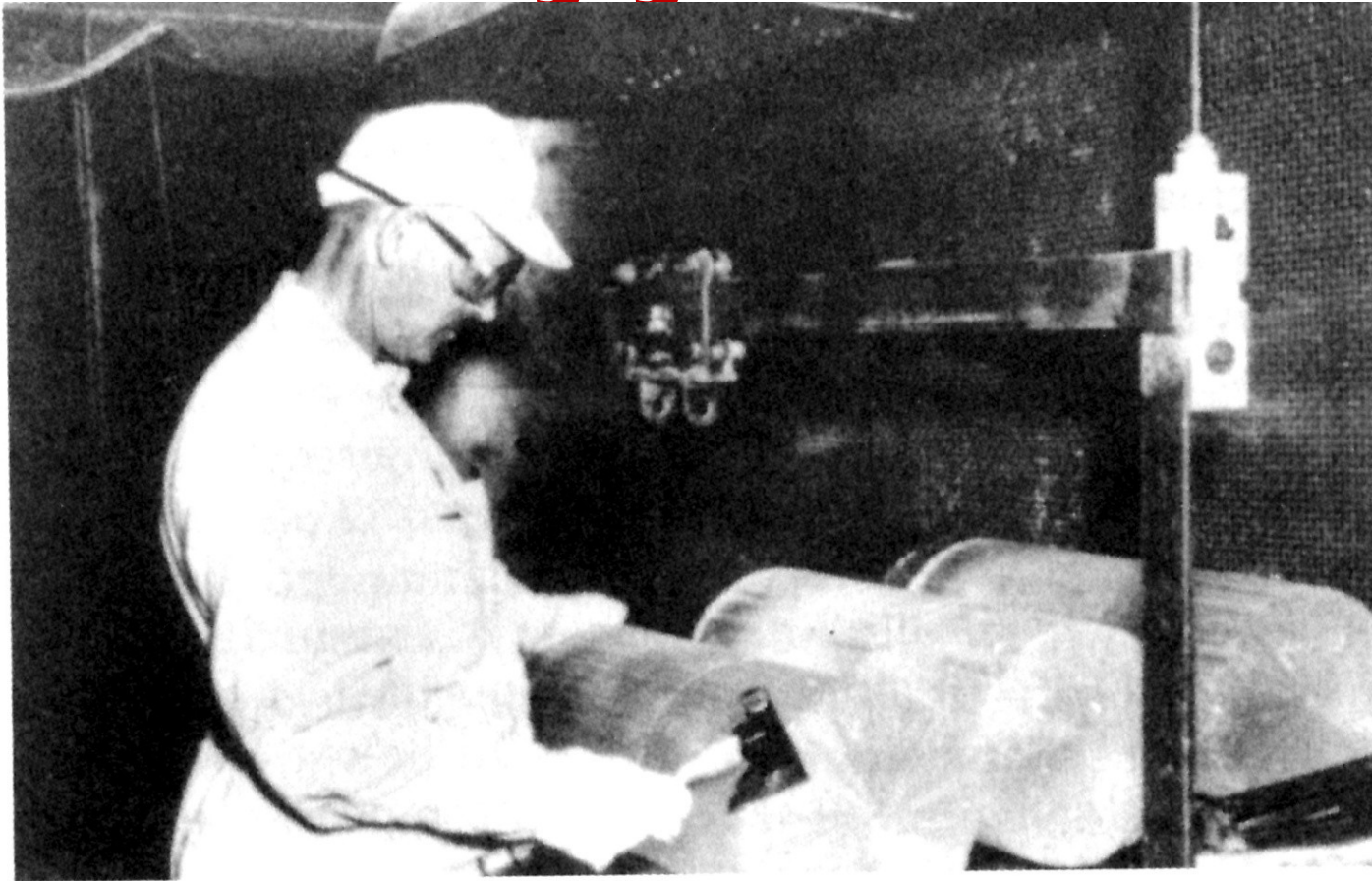


Figure 1.12 Timeline of the development of styrenic polymers (adapted from a BASF document by Franz Haaf, entitled '50 Jahre Polystyrol – Entwicklung', BASF, Ludwigshafen)

# **Blokový PS – začátky výroby nebyly lehké**

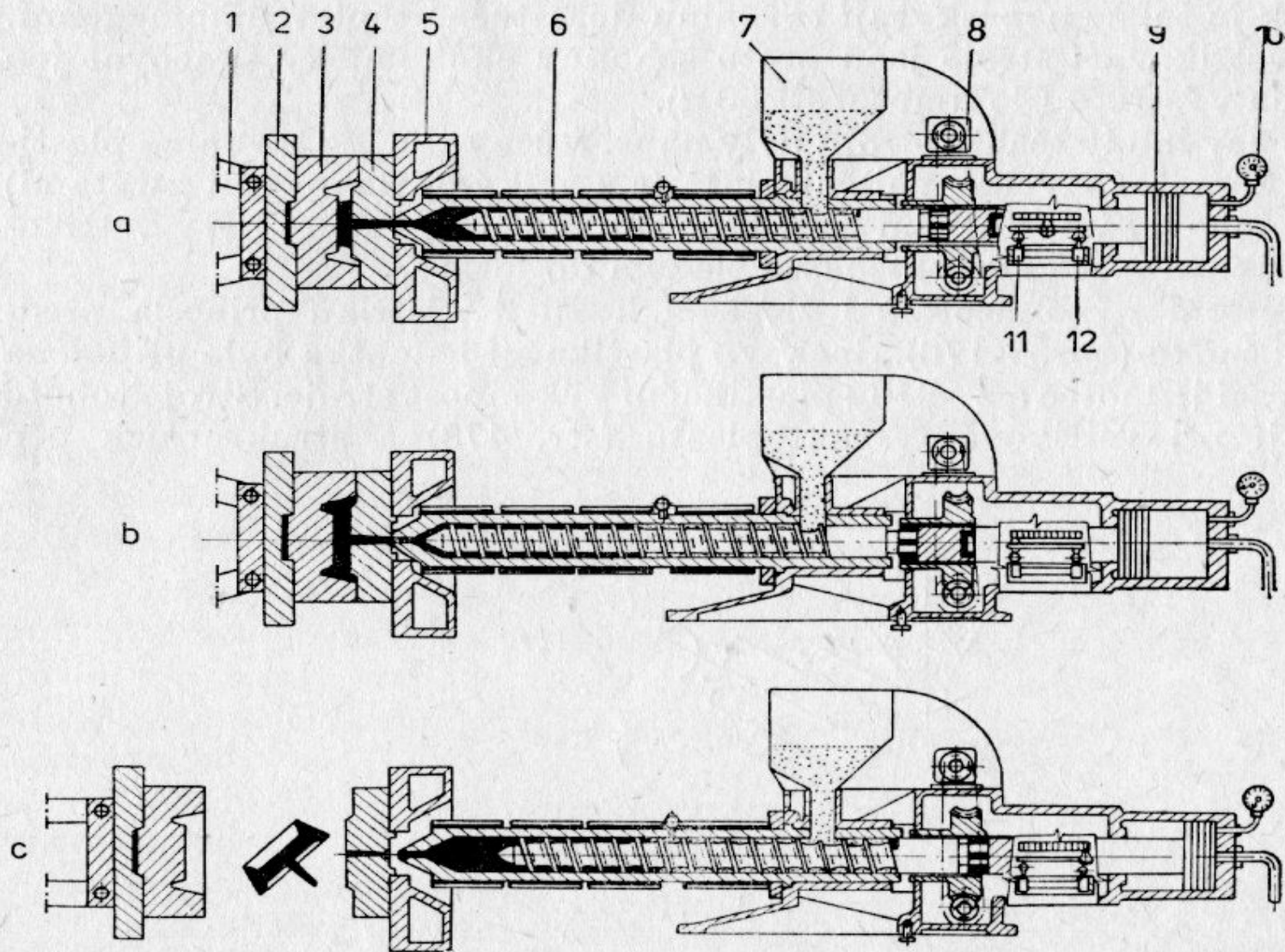


Early photograph of the 'can' process for the commercial production of polystyrene. This simple process involved filling 10 gallon metal cans with styrene monomer, thermally polymerizing it in heated baths and then grinding the polystyrene cylinders that formed. (courtesy of Dow Chemical Company)

# PS – technologie zpracování

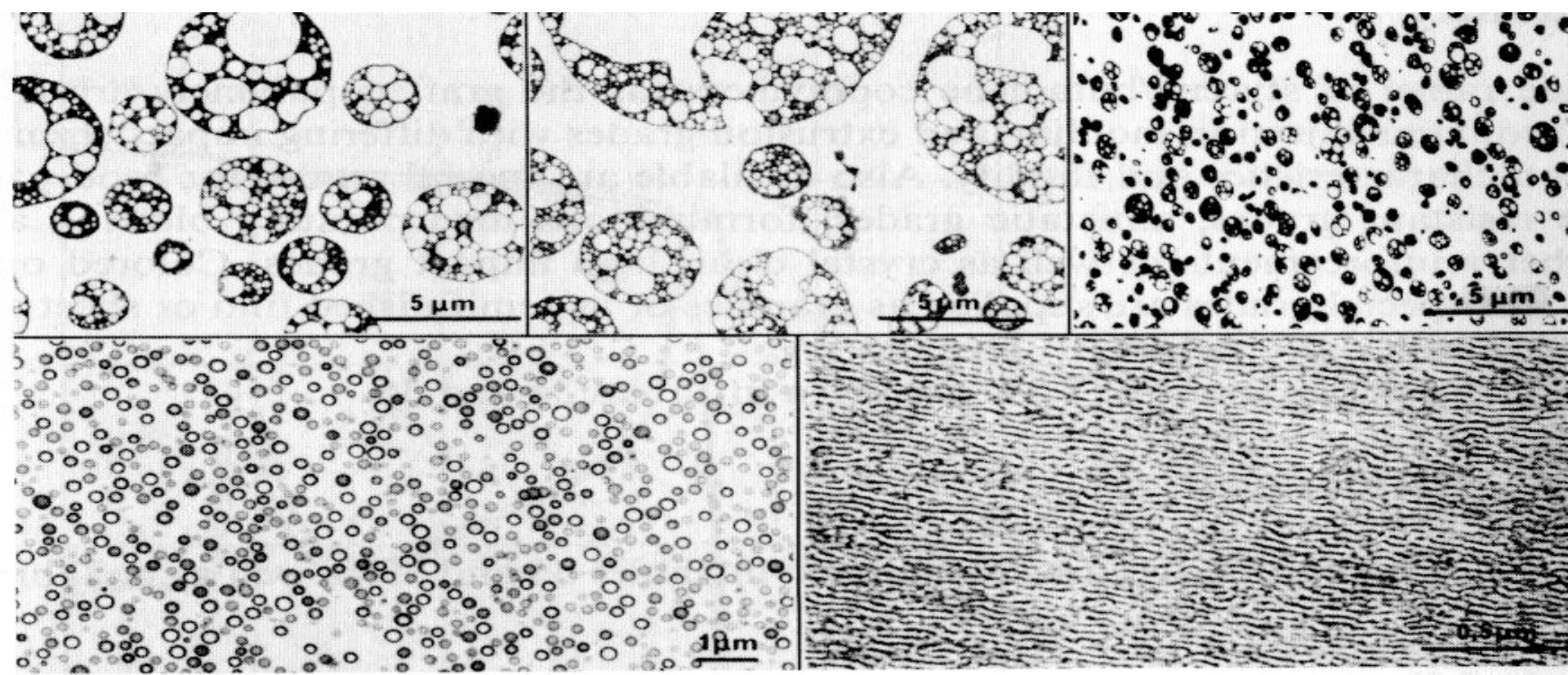
- Vstřikování (cca. 75 % výroby) – LEGO, Igráček, vláčky PIKO atd.
- Zpěňování
- Vytlačování > tvarování za tepla (thermoforming)





Obr. 7-177. Pracovní cyklus vstřikovacího stroje se šnekovou plastikační jednotkou  
 a) vstřikování, b) dotlačování, c) vyjmutí výstřiku z formy; 1 — uzavírací mechanismus, 2 — pohyblivá upínací deska, 3 — tvárnice, 4 — tvárník, 5 — nepohyblivá upínací deska s otvorem pro trysku, 6 — vstřikovací válec, 7 — násypka, 8 — hydraulický motor pro pohon šneku, 9 — hydraulický válec, 10 — tlakoměr, 11 — koncový spínač dotlačování, 12 — koncový spínač zpětného posunu šneku

# Co to je houževnatý PS (HIPS) - I?



Rubber morphology of impact resistant polystyrenes (photograph: *BASF*)

Top left: conventional S/B

Top center: S/B with improved resistance to stress cracking

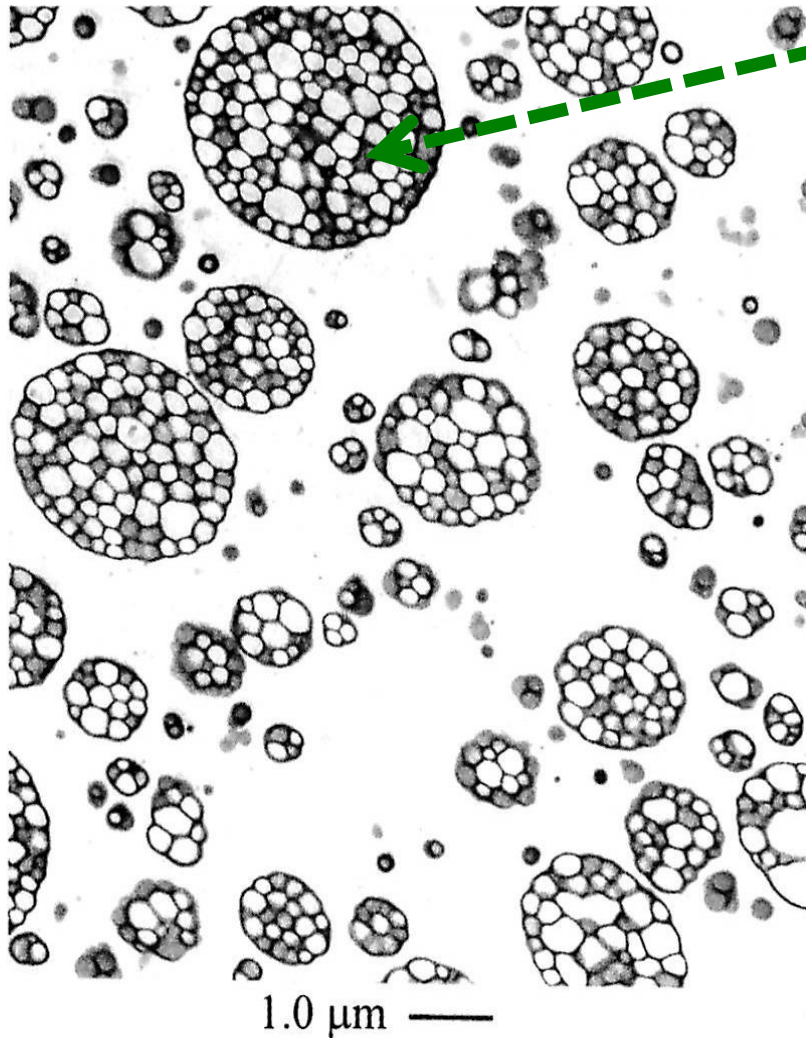
Top right: S/B with high surface gloss

Lower left: capsule morphology in SB with high transparency

Lower right: finely dispersed rubber phase in crystal clear S/B

**HI = High Impact = VYSOKÁ HOUŽEVNATOST**

# Co to je houževnatý PS (HIPS) - II?



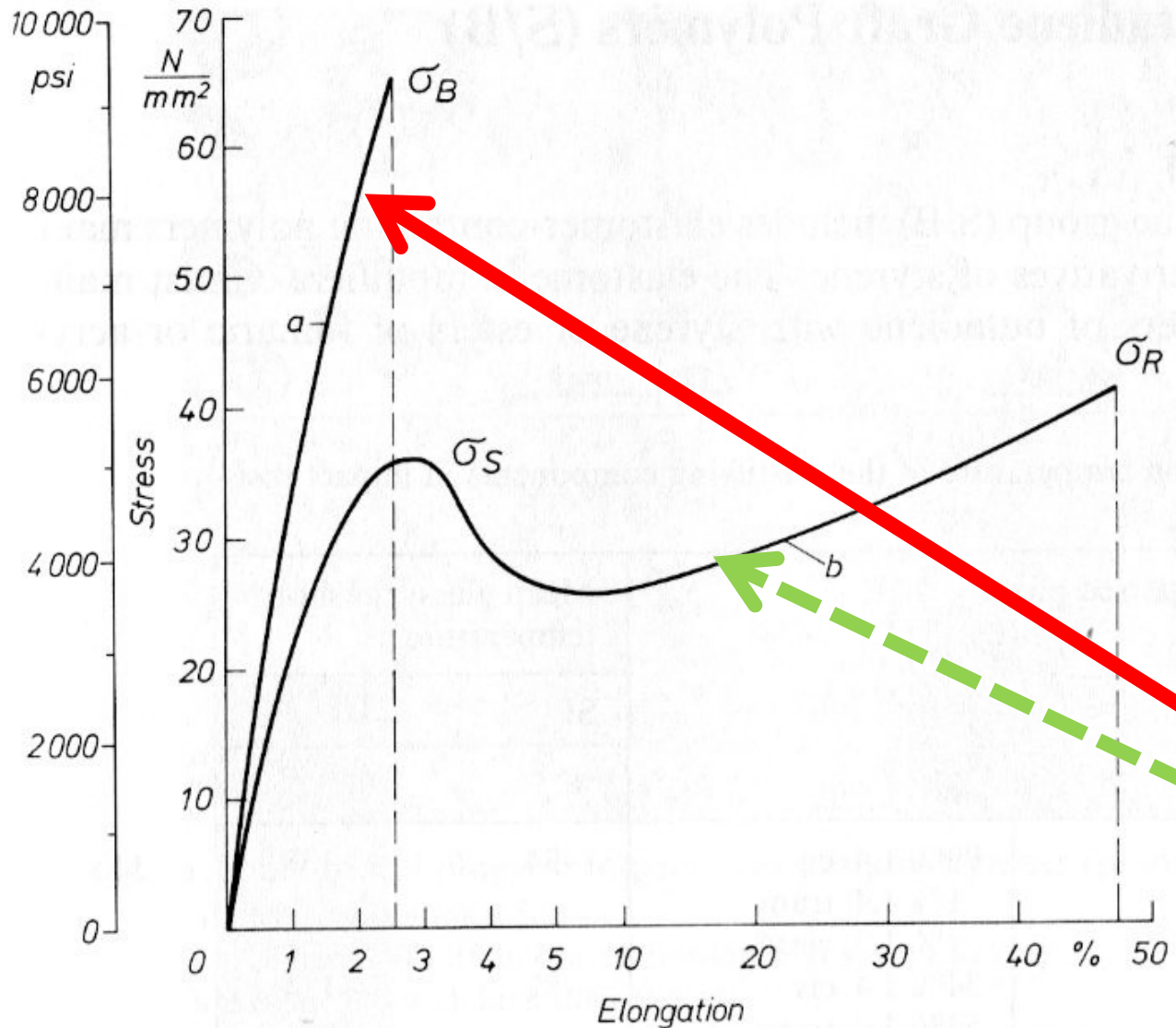
Vnitřek částic  
dispergovaných v  
**KONTINUÁLNÍ  
FÁZI PS**  
**HOMOPOLYMERU**  
jsou jak kaučuk,  
tak **PS**, tak  
**kaučuk s**  
**naroubovaným PS**

Typical HIPS particles

# Co to je houževnatý PS (HIPS) - III?

- Houževnatost dává materiálu **BUTADIEN STYRÉNOVÝ** nebo (častěji) ***BUTADIENOVÝ* KAUČUK**
- Jeho roztok ve styrénu se polymeru je napřed **BLOKOVĚ**
- Pak se přidá voda a aditiva a **dopolymeruje se SUSPENZNĚ**
- Výsledkem jsou tedy zase malé perličky

# Houževnatý PS (HIPS) versus standardní PS (Crystal clear) - 1



Stress-strain diagram of a standard (a) and an impact-modified (b) polystyrene

$\sigma_B$  tensile stress at break  
 $\sigma_S$  yield stress,  $\sigma_R$  ultimate tensile strength

## Houževnatý PS (HIPS) versus standardní PS (Crystal clear) - 2

Vlastnost	Normální	Houževnatý
pevnost v tahu (MPa)	55	55
pevnost v ohybu (MPa)	1050	750
poměrné prodloužení (%)	3	15
rázová houževnatost (MPa cm)	28	75
odolnost za tepla podle Martense (°C)	76	71
odolnost za tepla podle Vicata (°C)	102	92
absorpce vody po 7 dnech (%)	0,7	1,5

# Proč jsou styrenové termoplasty vhodné pro vstřikování?

## Smrštění výrobku

- Co to je smrštění výrobku?
- Jaká smrštění rozlišujeme?
- Semikrystalické versus amorfní termoplasty
- Normy na smrštění (ČSN, ISO, ASTM, ....)

# Styrénové termoplasty pro vstřikování

## PŘÍKLADY



**OBECNĚ:**  
Různé díly  
domácích  
spotřebičů a  
spotřební  
elektroniky



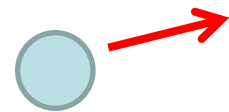
# Výroba zpěňovatelného PS

- **Pouze homopolymer**
- **Během suspenzní polymerace se přidá n-PENTAN (b.v. 36 °C)**
- **Ten je zadržen ve výsledném produktu, tzv. PERLIČKÁCH**
- **Omezená skladovatelnost, protože může n-pentan vytékat!**

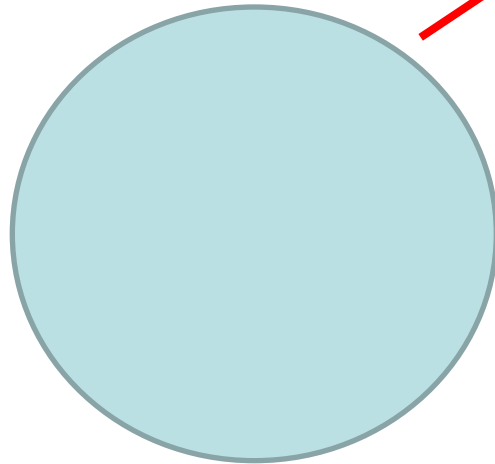
# Technologie zpěňování PS

- Předpěnění,  
– Zrání

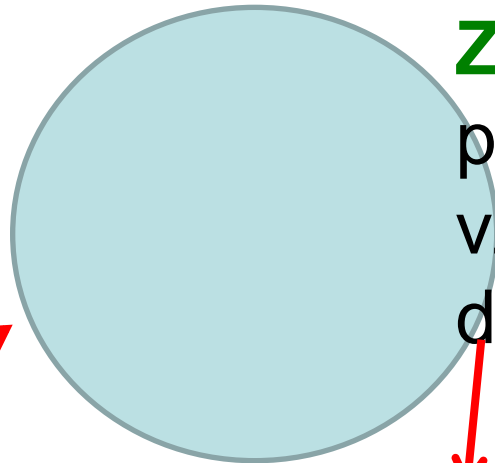
- Dopěnění



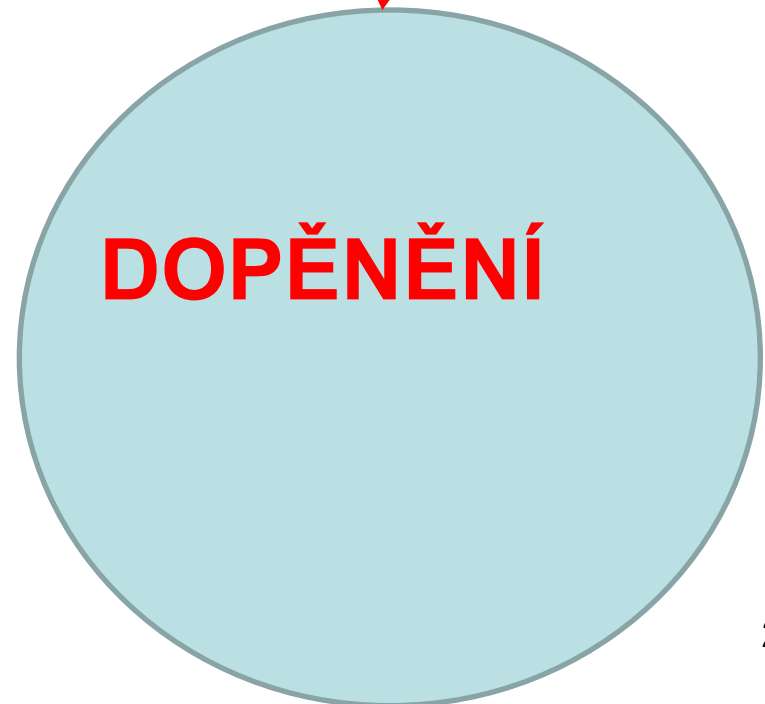
Původní  
perlička



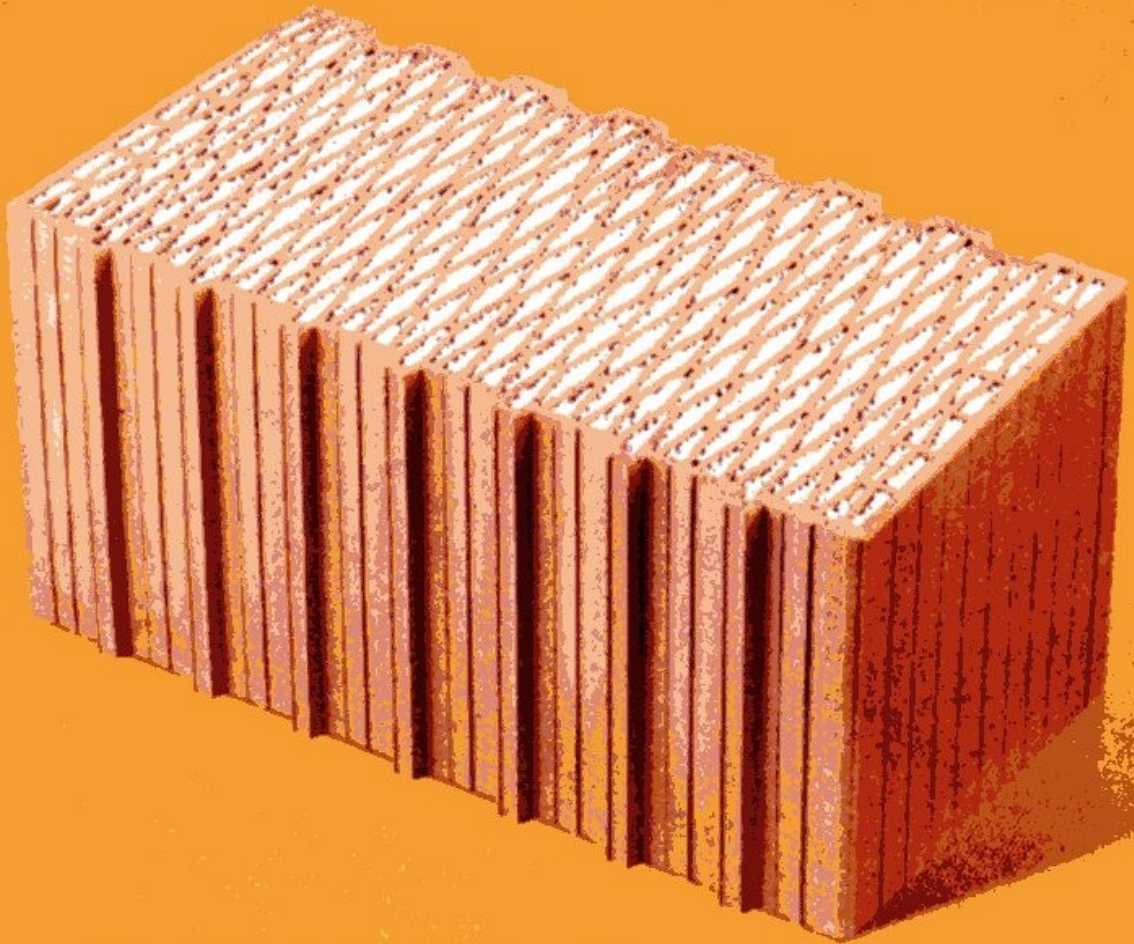
**Předpěněná** částice  
(20 – 50x větší  
objemově)



**ZRÁNÍ** >  
pentan ven,  
vzduch  
dovnitř



**DOPĚŇENÍ**



## HELUZ FAMILY 2in1

– nejlepší tepelněizolační vlastnosti na trhu.  
Kompletní cihelný systém HELUZ řeší celou  
hrubou stavbu. A nebudete muset zateplovat.

20. 5. 2019  
Už nikdy.

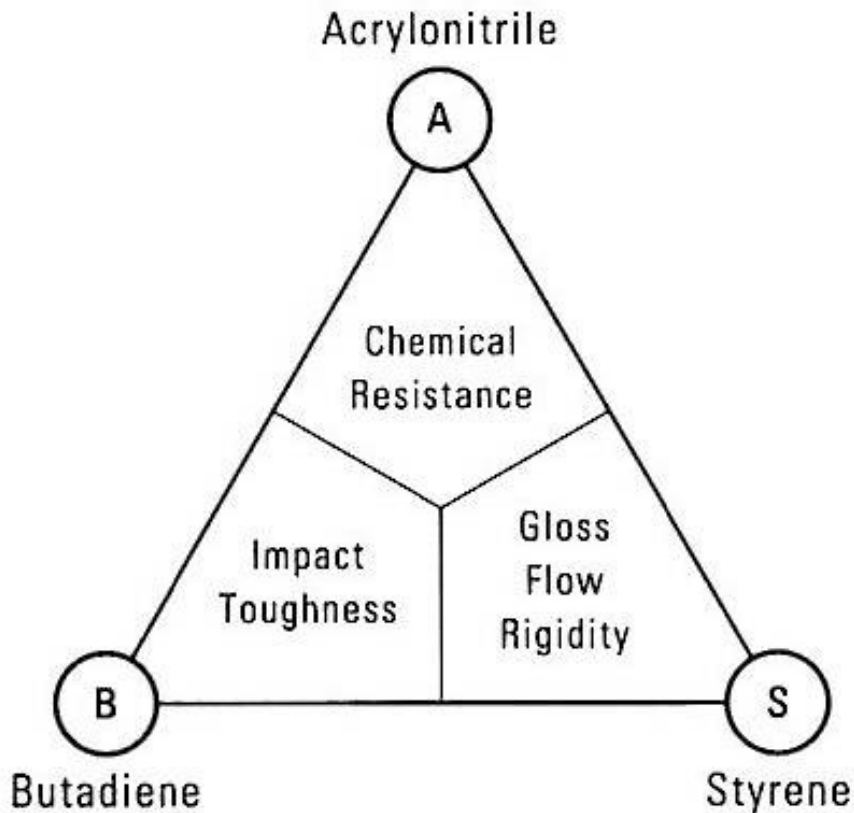
POLYMERY A PLASTY V PRAXI  
POLYSTYRÉN 5\_2019

**PĚNOVÝ  
PS (EXPS)  
- zvýšení  
tepelné  
izolace  
dutých  
cihel**

# ABS – akrylonitril – polybutadien - styrén

## OBECNĚ:

Různé díly domácích spotřebičů a spotřební elektroniky s vyššími nároky na houževnatost



# Pokovování ABS

- **Odmaštění**
- **Přeúprava povrchu oxidací > dříve „chromsírovka“, dnes asi peroxid vodíku nebo kyselina fosforečná s  $\text{KMnO}_4$  > polární povrch**
- **Nános galvanicky Cu nebo Ag**
- **Chromování**
- **Většina drobných chromovaných dílů do koupelen a na pračkách je chromované ABS!**

# Pokrovování ABS – příklad

**OBEČNĚ:**  
Různé díly na domácích  
spotřebičích a  
uzávěrech (příklad  
ukázat)



Shower tap and handset

# Kopolymer SAN

- **Styrén & akrylonitril**
- **Bloková polymerace**
- **Transparentní**
- **Lepší odolnost k rozpouštědlům**
- **Vyšší**
  - **Tvrdost**
  - **Houževnatost**
- **Plnění skleněnými vlákny**

# **Kopolymer ASA**

- **Styrén & akrylonitril & akrylát (ethyl nebo butyl)**
- **Podobný ABS**
  - **Lepší odolnost proti UV záření**
  - **Vyšší chemická odolnost**
  - **Vyšší tepelná odolnost**
- **Technické díly**
- **Sport – surfová prkna**



# Degradace a recyklace PS

- **Degradace – odštěpuje monomer**
  - Když si PRUDCE roztrhnete kelímek z PS, ucítíte STYRÉN > MECHANOCHEMICKÁ DEGRADACE
- **Recyklace – recyklační číslo 6 a/nebo zkratka PS**
  - Chemická > monomer
  - Fyzikální
- **Co má smysl recyklovat**
  - Výpočetní a domácí technika

# **Vstřikování semikrystalických versus AMORFNÍCH TERMOPLASTŮ**

- $c_p = f(T)$  celkem podobné u semi i amorf
  - △  $H_t =$  u amorf **NENÍ!** U PP je např. 100 mJ/g u reálných vzorků s **KRYSTALINITOU cca. 60 % hmot.**
- semi tedy musíme napřed teplo dodat a pak toto odebrat!**

# Lepení PS a jeho kopolymerů 1

- Rozpouštědla pro PS:
  - PS je rozpustný v mnoha organických rozpouštědlech
  - Mnohá další rozpouštědla vyvolávají v PS mikrotrhliny, tzv. cracking
- Lepení rozpouštědly :
  - Rychle leptající: toluen, chlorbenzen, trichloretylen, dichloretan, chloroform, ...
  - *POMALU* leptající: *metylacetát, etylacetát, metyletylketon, cyklohexan, ...*

# Lepení PS a jeho kopolymerů 2

- Lepení lepidly:
  - Roztoky PS a jeho kopolymerů v *metyletylketon* > *plastikové modely letadel*
  - Epoxidová lepidla > přeúprava povrchu oxidací > dříve „chromsírovka“, dnes asi peroxid vodíku nebo kyselina fosforečná s  $\text{KMnO}_4$

# Lepení zpěněného PS

- Lepení rozpouštědly a roztoky PS: NE
- DISPERZNÍ LEPIDLA:
  - akrylátové,
  - vinylacetátové,
  - .....
- Dvousložková lepidla
  - Epoxidová, i k lepení na jiné podklady (dřevo, kov, ..)

# Co si můžete udělat v laboratorních cvičeních?

- **POLYMERACE STYRÉNU**
  - **SUSPENZNÍ**
  - **EMULZNÍ**
  - **BLOKOVÁ**
- **KOPOLYMERACE styren - maleinanhydrid**
- **CHEMICKÁ RECYKLACE PS**
- **VYPĚŇOVÁNÍ PĚNOVÉHO PS**

# Termický rozklad = chemická recyklace

