

# Stárnutí polymerních materiálů – aneb jak nám může pomoci reologie

Žádný materiál není natolik odolný, aby časem nezměnil své fyzikálně-chemické vlastnosti způsobené například mechanickým opotřebením, změnami teploty, UV zářením a jinými vnějšími vlivy. Je možné tyto vnější nežádoucí účinky nějakým způsobem charakterizovat, popř. jím předcházet?

Bavíme-li se o nežádoucích změnách fyzikálně-chemických vlastností materiálů (v našem případě plastů) způsobených vnějšími vlivy (teplotou, UV zářením, oxidací, apod.), mluvíme obecně o tzv. stárnutí materiálu. Přesněji řečeno stárnutí materiálu je pomalý a nevratný proces měnící jeho fyzikálně-chemické vlastnosti vedoucí ke ztrátě požadované funkcionality (degradaci) materiálu, popř. až k jeho totální destrukci.



Rotační reometr MCR 501 (Anton Paar) vybavený pecí s kamerou pro měření polymerních tavenin do teplot až 450 °C

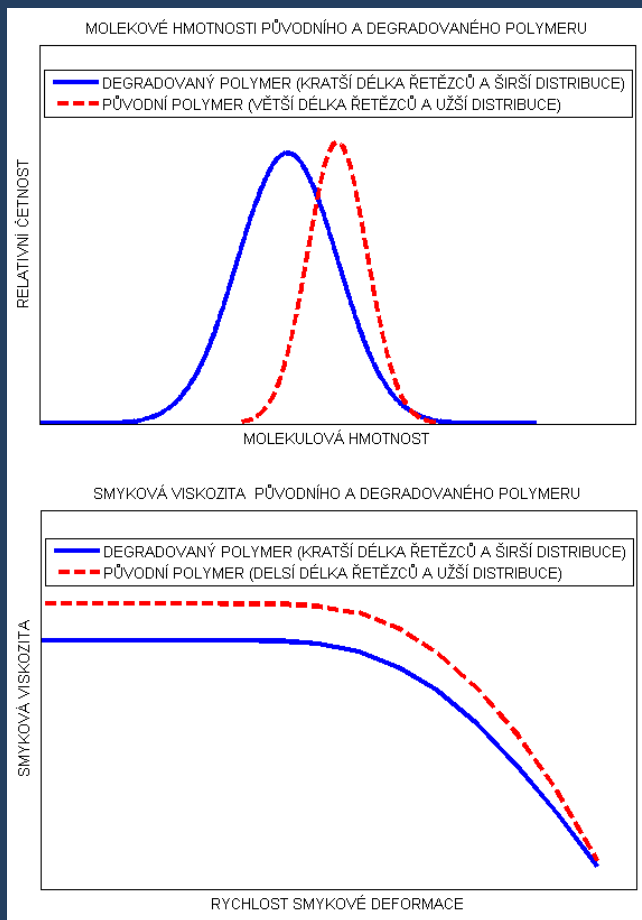


Život v namibijské poušti není snadný, přes den žhavé slunce s teplotami kolem 40°C, přes noc mráz – to vše má neblahý vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti plastů

Stárnutí plastů můžeme rozdělit na chemické a fyzikální, nicméně nelze oddělit jedno od druhého. Dojde-li např. k chemickému dělení polymerních řetězců způsobené např. fotooxidací (dochází ke změně molekulové hmotnosti a polydisperzity materiálu), mění se zároveň i mechanická pevnost materiálu – dochází k tzv. křehnutí (stačí nechat např. polypropylenový nebo polyethylenový materiál (igelitový pytel) na slunci a časem se nám zcela rozpadne). Mezi typy degradací polymerních materiálů patří například fotooxidace, termální degradace, chemická degradace (oxidace, hydrolýza, ozonizace a další) vedoucí ke změně molekulové

hmotnosti, polydisperzity, popř. větvení materiálu.

A právě jednou z metod jak zachytit tyto změny ve struktuře materiálu způsobené jeho degradací je reologická charakterizace. O co se vlastně jedná? Jak již bylo zmíněno, chemická změna materiálu má taktéž vliv na změnu fyzikální – dojde-li ke změně délky polymerního řetězce, je možné tuto změnu zachytit pomocí změny mechanických vlastností. V případě reologických testů stačí vzít několik gramů tohoto materiálu a nechat jej mechanicky namáhat obvykle mezi dvěma kruhovými deskami (popř. mezi kuželem a deskou). Zařízení pro tyto testy se nazývá reometr. Reometry dělíme na tzv.

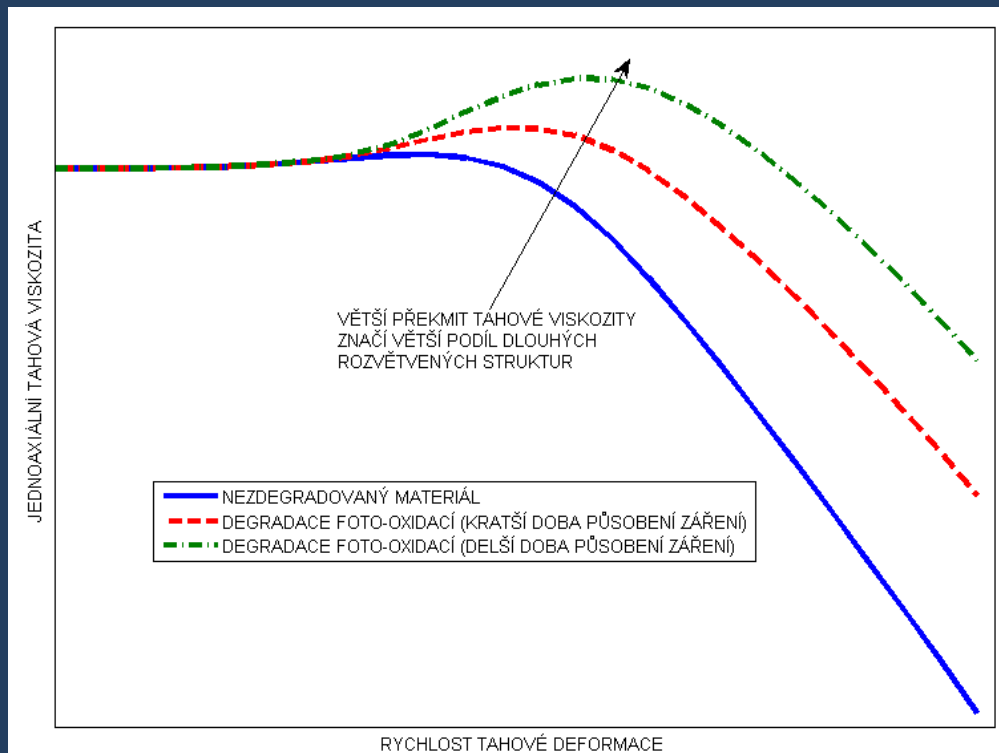


Vliv degradace polymeru na jeho molekulární a reologické vlastnosti

kapilární a rotační (viz. obr. rotačního reometru). Kapilární reometr pracuje na principu vytlačování materiálu ze zásobníku skrz přesně definovanou kapiláru (o známé délce a průměru). V této kapiláře je měřen tlak. Z informací o tlaku a rychlosti posunu pístu v zásobníku jsme schopni spočítat rychlost smykové deformace a smykovou viskozitu (viskozita = míra vnitřního odporu materiálu vůči vnějšímu namáhání). Naproti tomu reometr rotační využívá rotačního pohybu mezi dvěma kruhovými deskami (kuželem-deskou nebo dvěma sousými válci). Zde jsou měřeny otáčky a krouticí moment vyvolaný materiálem, který je umístěn mezi těmito deskami. Z těchto veličin je opět stanovena rychlost smykové deformace a smyková viskozita. Oba dva typy reometrů mohou změřit taktéž tzv. tahovou viskozitu (odpor vůči natahování materiálu).

Mění-li se tedy vnějšími vlivy fyzikálně-chemickými vlastnostmi materiálu, je tato změna jednak viditelná přímo na hodnotě ustálené smykové viskozity (viz. obr. vlevo) tak i na dynamických oscilačních charakteristikách jako jsou ztrátový a fázový modul. S kratší délkou polymerního řetězce materiálu ustálená smyková viskozita klesá. Oscilační charakteristiky (fázový a ztrátový modul) vystihují míru elasticity a fluidity materiálu, která je měřena v závislosti na frekvenci a amplitudě oscilačního pohybu jedné z desek

rotačního reometru. Je-li polymerní řetězec kratší, je i míra jeho elastické složky menší. Důležité je si však uvědomit, že při degradaci materiálu dochází ke změně délky řetězce náhodným způsobem – tzn., že se mění taktéž jeho polydisperzita. V některých případech (např. degradace pomocí foto-oxidace u polyethylenu) dochází nejprve k dělení řetězců a poté opětovnému slučování do složitějších rozvětvených struktur. Rozvětvenost těchto struktur je možné právě sledovat pomocí měření tahové viskozity (viz. následující obr.) nebo v nelineární oblasti oscilačního toku měřeného pomocí rotačního reometru.



Vliv foto-oxidace na molekulární strukturu polyethylenu (s větší mírou foto-oxidace vzrůstá větvení polymeru)

Stárnutí polymerních materiálů (změna jejich fyzikálně-chemických vlastností) je tedy možné zachytit mechanicky pomocí reologických charakteristik. V případě větvení polymerního řetězce je identifikace této změny pomocí reologických měření velice citlivá a přináší v oblasti zpracování plastů důležité informace.

KONTAKT  
 ÚSTAV PRO HYDRODYNAMIKU AV ČR, v.v.i.  
 Pod Patankou 5, 166 12 Praha 6  
 Ing. Radek Pivokonský, Ph.D  
 www.ih.cas.cz, e-mail: pivokonsky@ih.cas.cz