

ODBORNÉ VZDĚLÁVÁNÍ ÚŘEDNÍKŮ
PRO VÝKON STÁTNÍ SPRÁVY
OCHRANY OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

8. Polymery a polykondenzáty

Ing. Miroslav Richter, Ph.D., EUR ING



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

8. Výroba polymerů

- polymery a kopolymery na bázi olefinů,
- kaučuk přírodní a syntetický
- pryž a její regenerace



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

„Doba polymerní“

Při studiu historie jsme si zvykli označovat velké epochy rozvoje lidstva podle nejcharakterističtějšího materiálu, který člověku sloužil. Tak mluvíme o době kamenné, bronzové, železné - dobu, ve které žijeme, můžeme z tohoto hlediska právem označit za dobu polymerní.

Polymerní materiály:

- jsou plnohodnotnou náhradou tradičních materiálů - dřeva, skla, keramiky, kovů, přírodních vláken aj.
- výroba, zpracování a tváření je spojeno s menší spotřebou energie a snazším zpracováním odpadů.
- nižší hustota polymerů zajišťuje jednodušší dopravu a manipulaci s nižší spotřebou energie.
- výhodou bývá vysoká pružnost, pevnost a životnost.



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Základní pojmy

Technologie polymerů - disciplína chemické technologie zabývající se způsoby výroby a zpracování polymerů.

Polymer – látka s velkými molekulami, které obsahují většinou atomy uhlíku, vodíku a kyslíku, často dusíku, chloru i jiných prvků. V určitém stádiu zpracování se nachází v kapalném stavu, který umožňuje udělit tvar budoucímu výrobku, jenž slouží v prakticky tuhém stavu.

Elastomer - polymer, který lze za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení, přičemž deformace je převážně vratná.

Kaučuk - elastomer, který má schopnost být vulkanizací převeden na pryž (gumu).

Plast - polymer, který za běžných podmínek je většinou tvrdý, často křehký, jeho deformace nebývá vratná.

Termoplast - plast teplem vratně uveditelný do plastického a ochlazením zpět do tuhého stavu.

Reaktoplast - plast chemickou reakcí (probíhající často až za zvýšené teploty) nevratně převeditelný z plastického do tuhého stavu.

Přírodní kaučuk - ve formě kapaliny podobné mléku (tzv. latexu) vytéká po nařiznutí kůry ze stromů *Hevea brasiliensis*. Po zaschnutí vytváří vysoce elastickou hmotu, v tenké vrstvě téměř průhlednou, nažloutlou.

Vulkanizace kaučuku - proces, při kterém se z termoplastického kaučuku stává netermoplastická pryž.

Izopren – historický název pro látku izolovanou tepelným rozkladem přírodního kaučuku, kterou lze opět chemicky přeměnit na kaučuk.

Makromolekulární látka - synonymum pro polymer, tj. látku o relativní molekulové hmotnosti desítek tisíc až milionů.

Makromolekula - stavební částice polymeru (makromolekulární látky).

Monomer - látka, jejíž molekuly mají schopnost spojovat se za vhodných podmínek v makromolekuly.

Mer - opakující se jednotka v makromolekule polymeru, jejíž chemické složení odpovídá složení molekuly příslušného monomeru.

Makromolekulární (polymerní) řetěz (řetězec) - synonymum pro makromolekulu zdůrazňující její řetězovou strukturu.

Homopolymer - polymer, jehož makromolekuly se skládají z merů jednoho druhu.

Kopolymer - polymer, jehož makromolekuly se skládají z merů dvou nebo více druhů.

Statistický kopolymer - kopolymer, v jehož makromolekulárních řetězcích jsou mery statisticky nahodile uspořádány.

Blokový kopolymer - kopolymer, jehož makromolekulární řetězce jsou tvořeny dvěma nebo více bloky merů různého druhu.

Roubovaný kopolymer - kopolymer, který má na základním řetězci z merů jednoho druhu připojeny postranní řetězce z merů jiného druhu.

Stereoizomerie (takticita) - různé prostorové uspořádání merů v makromolekule.

Ataktické polymery - polymery, v jejichž makromolekulách jsou mery statisticky nahodile prostorově uspořádány.

Taktické polymery - polymery, v jejichž makromolekulách jsou mery uspořádány s určitou prostorovou pravidelností. Dělí se na izotaktické a syndiotaktické.

Konfigurace - prostorové uspořádání atomů v molekule (makromolekule).

Izomery - látky (polymery) s různým prostorovým uspořádáním atomů v molekule (makromolekule).

Stereoizomery - polymery, jejichž řetězce se liší prostorovým uspořádáním merů.



Makromolekulární teorie - soustava znalostí o skladbě (struktuře) a vlastnostech makromolekulárních látek.

Lineární polymer - polymer, jehož makromolekuly jsou tvořeny prostými řetězci.

Rozvětvený polymer - polymer jehož makromolekuly jsou tvořeny hlavním řetězcem, k němuž jsou připojeny postranní řetězce (rozvětvení).

Sřítovaný polymer - polymer, jehož makromolekulární řetězce jsou spojeny v prostorovou síť.

Segment makromolekuly - fyzikálně samostatně se projevující úsek makromolekulárního řetězce.

Fázový stav - fyzikální stav, ve kterém se látka za určitých podmínek nachází.

Fáze - oblast jednotného stavu látky.

Krystalický stav - určitým způsobem uspořádaná soustava základních částic látky (atomů, molekul), kterou lze přesně charakterizovat.

Sklovitý stav - neuspořádaná soustava základních částic látky v tuhém skupenství, kterou lze charakterizovat zákony statistiky (pravděpodobnosti).

Kaučukovitý stav - fyzikální stav látky charakteristický jen pro polymery, které v tomto stavu nelze zařadit do skupenství tuhého ani kapalného.

Plastický stav - fyzikální stav látky charakteristický pro polymery v kapalném skupenství.

Teplota zesklenní - teplota, při které polymer přechází ze stavu kaučukovitého do stavu sklovitého a naopak (teplota skelného přechodu).

Teplota tání - teplota, při které dochází k vytvoření nebo zrušení krystalického stavu (fáze).

Teplota toku - teplota, při které polymer přechází ze stavu prakticky tuhého (krystalického, sklovitého nebo kaučukovitého) do stavu kapalného (plastického) nebo naopak.

Termomechanická křivka - závislost mechanických vlastností polymeru na teplotě.

Krystalizační schopnost - schopnost látky vytvářet krystalickou fázi.



Kohezní energie - energie, kterou jsou k sobě poutány základní částice látky (soudržnost).

Distribuce molekulových hmotností - rozdělení makromolekul polymeru na skupiny (frakce) podle jejich molekulové hmotnosti.

Distribuční křivka - závislost množství polymeru (hmotnostní frakce) o určité velikosti makromolekuly na její molekulové hmotnosti.

Hmotnostně střední molekulová hmotnost - průměrná molekulová hmotnost polymeru vypočítaná z molekulové hmotnosti jednotlivých makromolekul.

Číselně střední molekulová hmotnost - průměrná molekulová hmotnost polymeru vypočítaná z hmotnosti vzorku a počtu makromolekul v něm obsažených.

Index neuniformity - poměr (podíl) hmotnostně a číselně střední molekulové hmotnosti.

Příčná vazba - (uzel) - chemická vazba spojující několik makromolekulárních řetězců.

Síťovací činidlo - látka schopná spojením řetězců lineárního nebo rozvětveného polymeru příčnými vazbami vytvořit síťovaný polymer.

Gel - sesíťovaný (nerozpustný) podíl (frakce) polymeru.

Sol - nesesíťovaný (rozpustný, tedy lineární nebo rozvětvený) podíl (frakce) polymeru.

Bod gelovatění - stav polymeru, při kterém přechází z lineárního nebo rozvětveného na síťovaný, tj. odpovídající nejnižší koncentraci příčných vazeb potřebné k vytvoření gelu.



evropský
sociální
fondy ČR

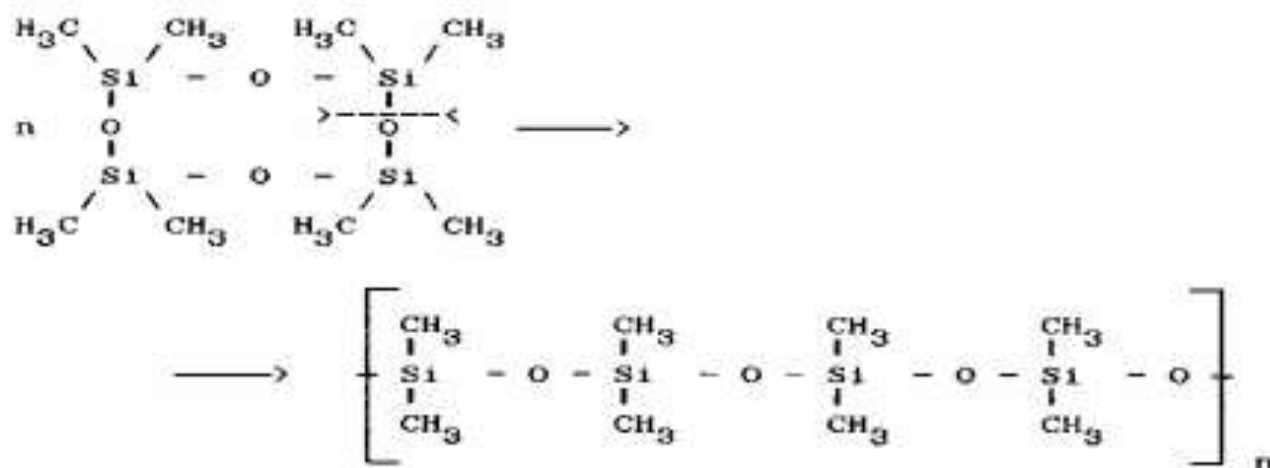


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Makromolekulární řetězce - vznik

Makromolekuly mohou vzniknout buď z cyklických molekul monomeru, nebo z molekul obsahujících alespoň jednu dvojnou vazbu. V těchto případech je pospojování molekul monomeru v makromolekule polymeru jednoznačné. Např. rozštěpením jedné vazby v molekulách oktamethylcyklotetrasiloxanu a jejich pospojováním vznikají makromolekuly polydimethylsiloxanu:



Podobně postupným připojováním se, tzv. adicí, molekul ethylenu na dvojnou vazbu molekuly předcházející vzniká polyethylen:



Homopolymery a kopolymery

V tabulce 2 si také můžeme všimnout, že některé makromolekulární řetězce jsou tvořeny jen mery jednoho druhu, zatímco jiné mery různých druhů. Polymery s makromolekulárními řetězci prvního typu, jakými jsou např. právě polyetylen, polybutadien, polystyren, polyakrylonitril, ale i polyvinylchlorid, jejichž řetězce můžeme schematicky naznačit AAAAAAAAAA jestliže A označuje mer, nazýváme *homopolymery*. Polymery druhého typu se blíže označují jako *kopolymery*. Ty dále dělíme na

- statistické, jejichž řetězce jsou tvořeny nepravidelně, statisticky nahodile se střídajícími mery AAABABBABBBBAABAAB,
- blokové, jejichž řetězce jsou tvořeny dvěma nebo více bloky merů jednoho druhu AAAAAABBBBBBBB a
- roubované, které mají na základním řetězci merů jednoho druhu „naroubovány“ postranní řetězce merů jiného druhu:



Stereoizomerie

Ke stereoizomerii dochází u polymerů vznikajících z monomerů s dvojnou vazbou, které obsahují tzv. asymetrický uhlíkový atom, tj. uhlíkový atom bez roviny a středu symetrie (soulměrnosti) neboli atom, ze kterého nevycházejí ani dvě rovnocenné chemické vazby.

Dojde-li při vzniku polymeru ke statisticky náhodnému pospojování molekul monomeru, vzniká nesymetrická struktura **ataktického** polymeru. Spojí-li se molekuly monomeru s určitou pravidelností, vznikají **taktické** polymery, které rozdělujeme na izotaktické a syndiotaktické.

Izotaktické polymery mají substituenty (atomy nebo skupiny atomů) na makromolekulárním řetězci uspořádány tak, že toto uspořádání se jeví při pozorování ze všech uhlíkových atomů řetězce stejné.

U **syndiotaktických** polymerů je geometrické uspořádání substituentů na makromolekulárním řetězci takové, že při pozorování z jednoho uhlíkového atomu řetězce se jeví zrcadlově obráceně v porovnání s pozorováním z druhého uhlíkového atomu makromolekulárního řetězce.



evropský
sociální
fondy ČR

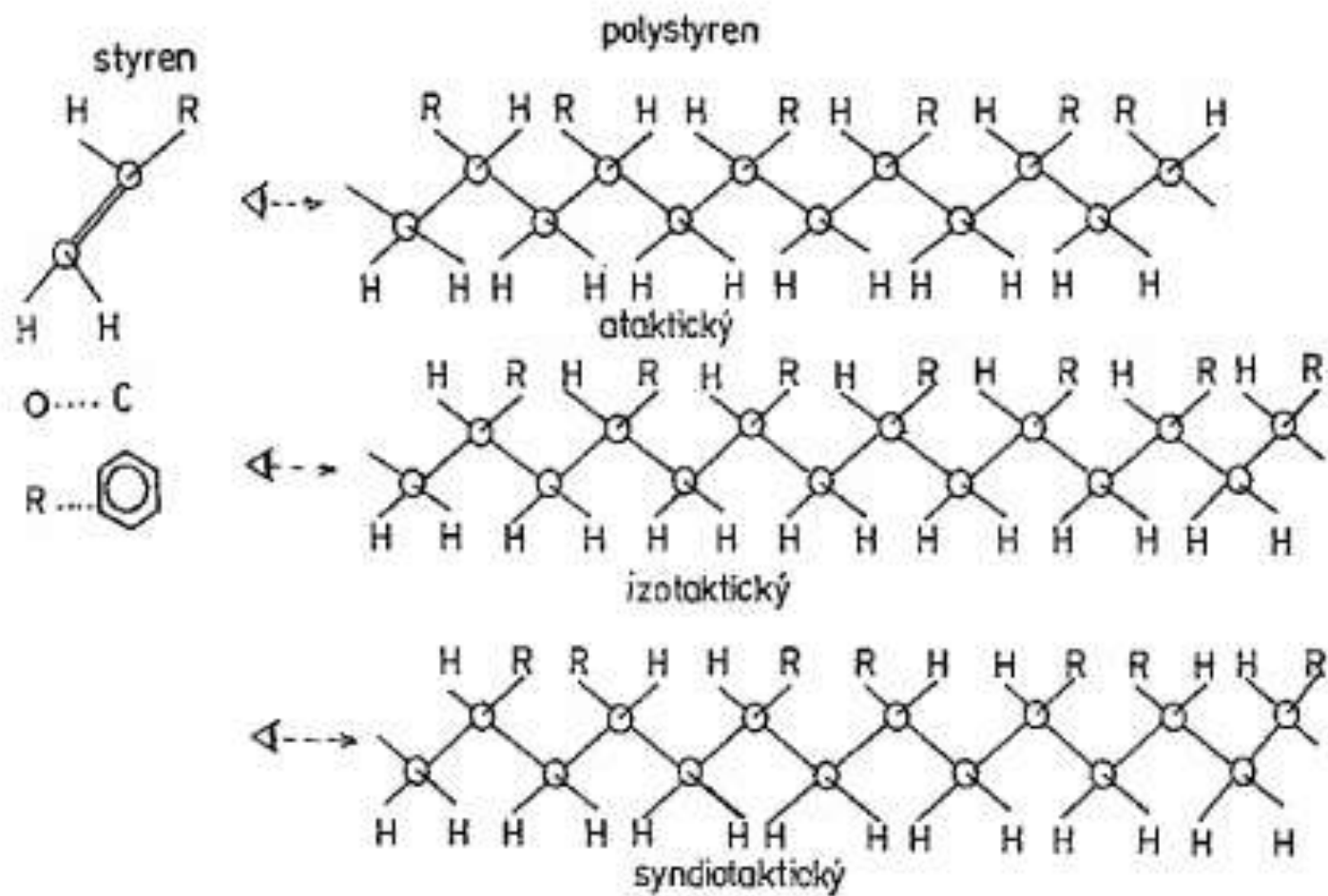


EVROPSKÁ UNIE

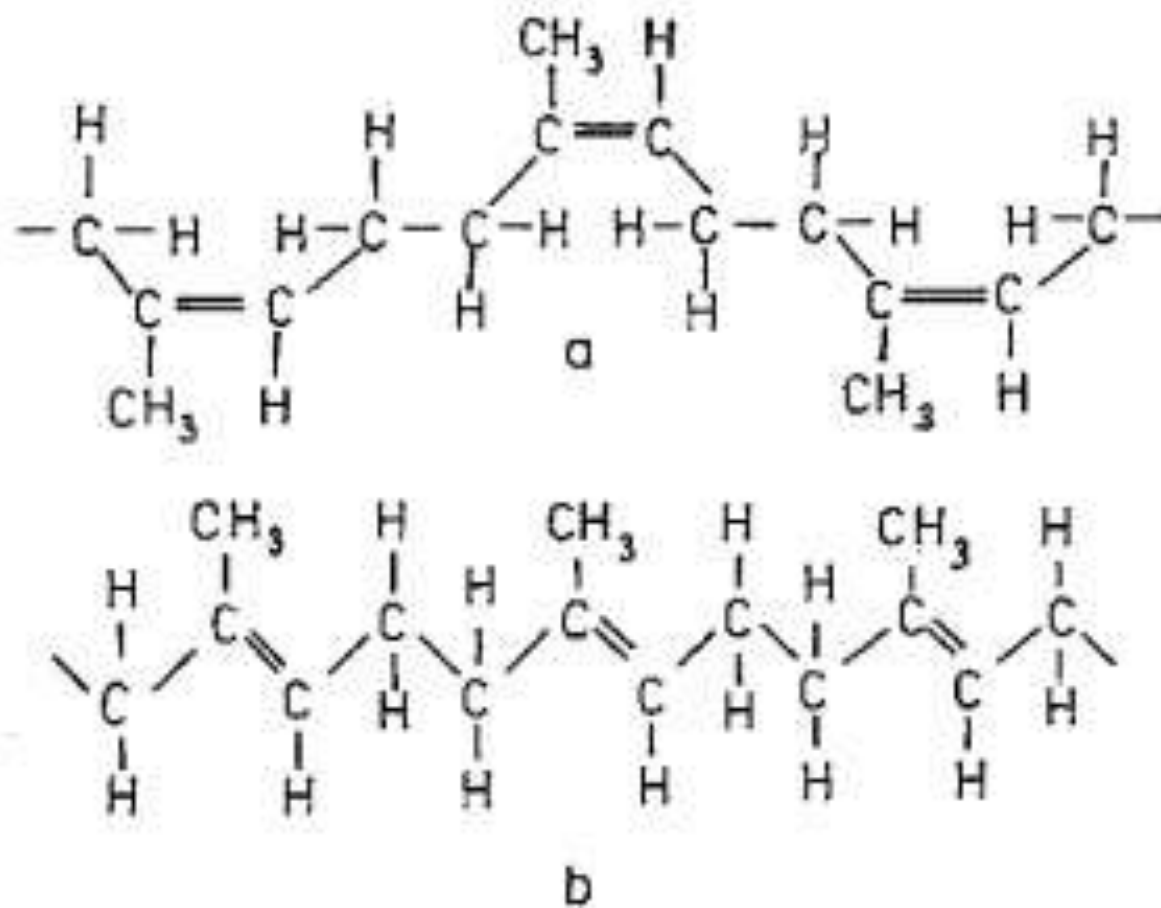


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

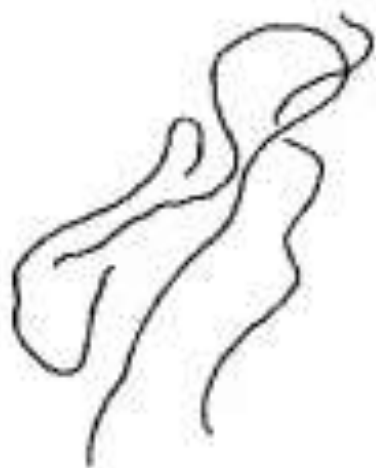
PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz



Obr. 3 Schematické znázornění stereoizomerie (takticity) polystyrenu.



Obr. 4 Konfigurace cis v makromolekulách přírodního kaučuku (a) a trans v molekulách gutaperči (b).



a



b



c

Obr. 5 Schematické znázornění makromolekul lineárního (a), rozvětveného (b) a sesíťovaného (c) polymeru.

Rozvětvení nebo sesíťování makromolekul se navenek projevuje vyšší (-m):

- viskozitou u kapalin (např. silikony),
- bodem varu nebo tání (tj. i změnou skupenství za normálních podmínek).

Tabulka 4 Charakteristické vlastnosti polymethylenu a polyethylenu.

Vlastnost	Polymethylen	Polyethylen	
		lineární	rozvětvený
Hustota [kg m^{-3}]	980	do 960	do 930
Krystalinita [%]	95	do 93	do 64
Pevnost v tahu [MPa]	26	do 25	do 10
Tažnost [%]	10	do 1000	do 1000

Chemická odolnost polyethylenu se zvětšuje se stoupající krystalinitou. Při běžných teplotách odolává polyethylen vodě, neoxidujícím chemikáliím včetně kyselin, zásad a solí a jejich roztoků a polárním rozpouštědlům. Odolnost polyethylenu vůči nepolárním rozpouštědlům, zvláště za zvýšené teploty, je však značně omezena. Při vyšších teplotách jej napadají i některá polární rozpouštědla. Rozpouští se např. ve vřoucím tetrachlormethanu, benzenu, toluenu.

Krystalizační schopnost

U lineárních a rozvětvených polymerů je dominantní jejich schopnost nebo neschopnost krystalizace, podle níž rozeznáváme polymery

- se sklonem k samovolné krystalizaci,
- samovolně nekrytalizující a
- nekrytalizující za žádných okolností.

O krystalizační schopnosti polymerů rozhodují hlavně tyto faktory:

- polarita skupin polymerního řetězce,
- jeho geometrická pravidelnost,
- objem substituentů na něm vázaných, v případě rozvětvených makromolekul počet rozvětvení a délka postranních řetězců,
- ohebnost polymerního řetězce.



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Polymery se sklonem k samovolné krystalizaci jsou obvykle termoplastické, vláknotvorné a filmotvorné, s vysokou pevností a houževnatostí, elastické, často špatně rozpustné nebo nerozpustné v běžných organických rozpouštědlech, obvykle mají úzkou oblast kaučukovitosti, tj. přecházejí rychle z tuhé fáze do taveniny. Z tohoto důvodu se převážná většina z nich dobře nehodí ke zpracování válcováním, vytlačováním a pod., ale naopak pro postupy vyžadující rychlé roztavení, jako je vstřikování, zvlákňování atd. Příkladem mohou být gutaperča, polyamidy, polyformaldehyd, polyethylen, polypropylen.

Polymery, které nekrytalizují samovolně, ale teprve změnou (snižením) teploty, nebo pod napětím (za působení deformační síly), mají obvykle za běžných podmínek kaučukovitý charakter, jsou termoplastické, elastické a dobře rozpustné v organických rozpouštědlech. Typickými způsoby zpracování jsou pro ně válcování, vytlačování a lisování. Jako příklady lze uvést přírodní kaučuk, syntetický izoprenový kaučuk, polyizobutylen, butylkaučuk nebo chloroprenový kaučuk.

Polymery nekrytalizující za žádných okolností jsou většinou křehké, transparentní, velmi dobře rozpustné v řadě organických rozpouštědel. V této skupině nalezneme termoplasty i reaktoplasty. Zpracovatelné jsou téměř všemi známými technologiemi s výjimkou zvlákňování (amorfní charakter polymeru neposkytuje vláknům z něj připraveným dostatečnou pevnost při praktickém použití). Příkladem mohou být polystyren, polymethylmethakrylát, polyvinylchlorid, nevytvrzené rezolové pryskyřice.



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Polymerace

Pro zahájení polymeračního procesu, tak jako každé chemické reakce, je nutno přivést do systému určité množství energie, tzv. aktivační energie, která převádí částice reagující látky do aktivní formy, v níž jsou schopny příslušné chemické reakce. Molekuly monomeru lze aktivovat účinkem tepla, záření (včetně světla) anebo snadno se aktivující látkou, tzv. iniciátorem. Označíme-li aktivovanou molekulu iniciátoru I^* a molekulu monomeru M , můžeme jednotlivé dílčí děje probíhající při polymeraci schematicky vyjádřit následovně :



terminace – rekombinace



– disproporcionace



esf

evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Radikálová polymerace

Jako iniciátorů, tj. látek, které polymerační reakci zahajují, se používá organických i anorganických peroxidů (např. dibenzoylperoxidu) nebo azosloučenin (např. azo-bis(isobutyronitrilu)). Tyto látky se rozkládají při zvýšených teplotách (např. dibenzoylperoxid asi od 70°C) na radikály, které zahajují (iniciují) polymeraci.

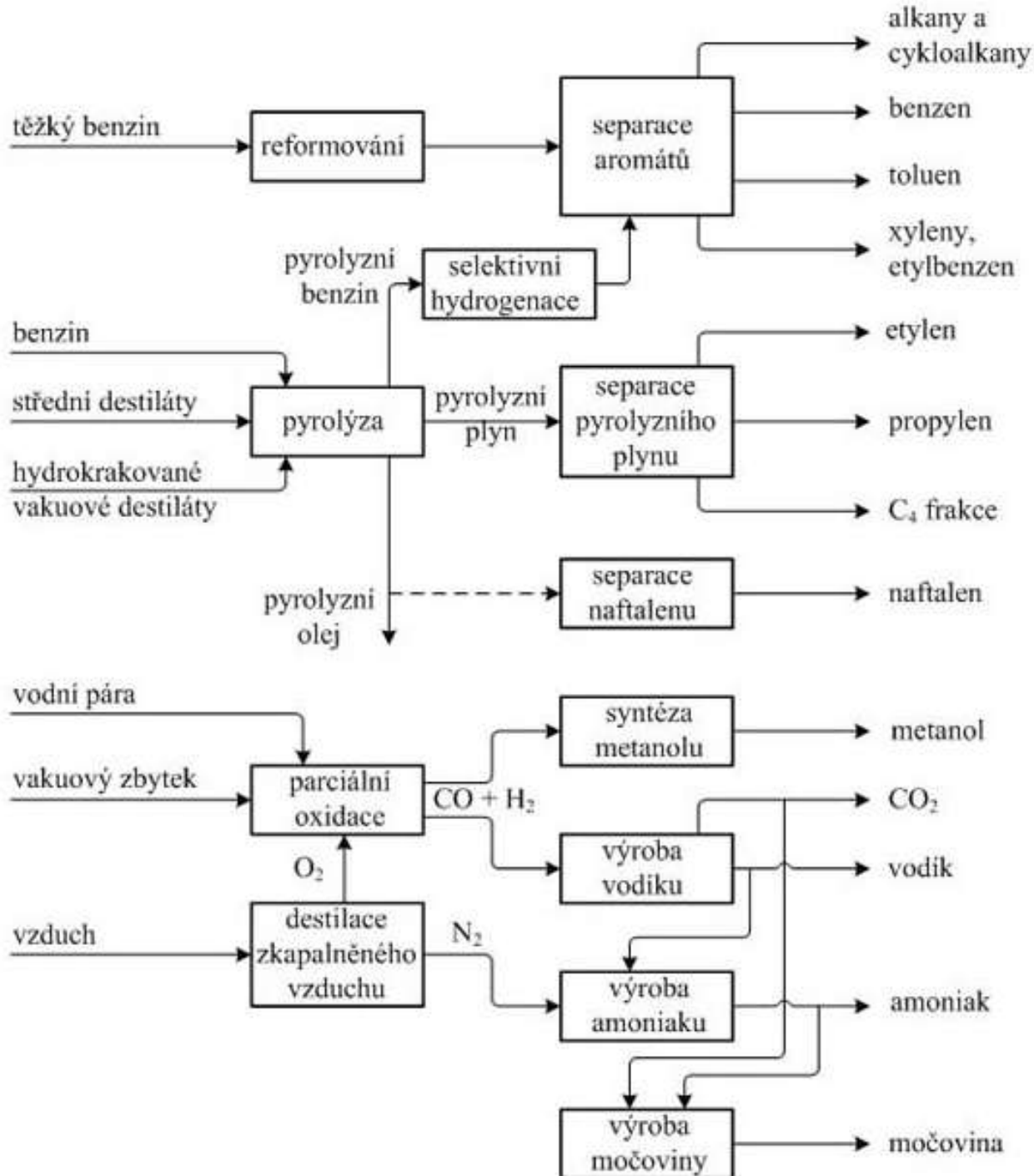
Při tepelné polymeraci, za nepřítomnosti iniciátorů, dochází k reakci účinnou srážkou dvou tepelně aktivovaných molekul monomeru za vzniku tzv. biradikálu vytvořeného z jedné nebo dvou monomerních jednotek:



Při radiační polymeraci aktivuje molekuly monomeru kvantum záření jimi pohlcené. Pro urychlení polymerace lze přidat do reakční směsi látky, které se účinkem záření snadno rozkládají na radikály. Účinkují vlastně stejně jako iniciátory, ale nazýváme je většinou senzibilizátory. Patří k nim také peroxidy a azosloučeniny nebo ketony.

Iniciace vyžaduje největší aktivační energii. Růstová reakce je silně exotermická, má nižší aktivační energii než iniciační, a proto probíhá spontánně (samovolně).

Suroviny pro výrobu polymerů



Benzen C_6H_6 je hořlavá a zdraví škodlivá, karcinogenní kapalina s bodem varu $80\text{ }^\circ\text{C}$. Používá se jako rozpouštědlo a jako surovina pro výrobu mnoha aromatických sloučenin, jako ethylbenzenu, kumenu, anilinu, maleinanhydridu atd. Získává se z produktů karbonizace uhlí nebo ekonomičtěji dehydrogenací cyklohexanu získaného z ropy či demethylací toluenu. Dřívější název benzenu byl benzol.

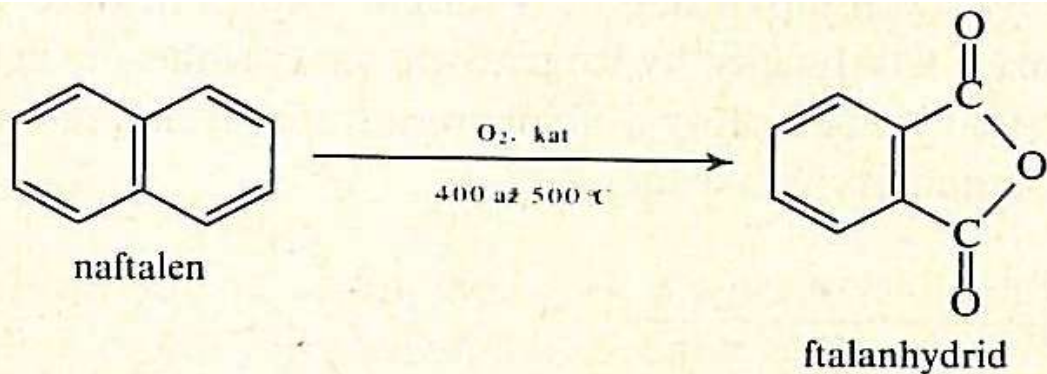
Toluen (methylbenzen) $C_6H_5CH_3$ je kapalina o bodu varu $110\text{ }^\circ\text{C}$. Používá se též jako rozpouštědlo a připravuje se z něho benzoová kyselina, umělé sladidlo sacharin, výbušnina 2,4,6-trinitrotoluen (TNT). Demethylací toluenu (katalytickým odredukováním methylové skupiny vodíkem) se vyrábí benzen. Starší název toluenu je toluol.

Ethylbenzen $C_6H_5CH_2CH_3$ vzniká reakcí benzenu s ethylenem za kyselých katalýz a slouží k výrobě styrenu.

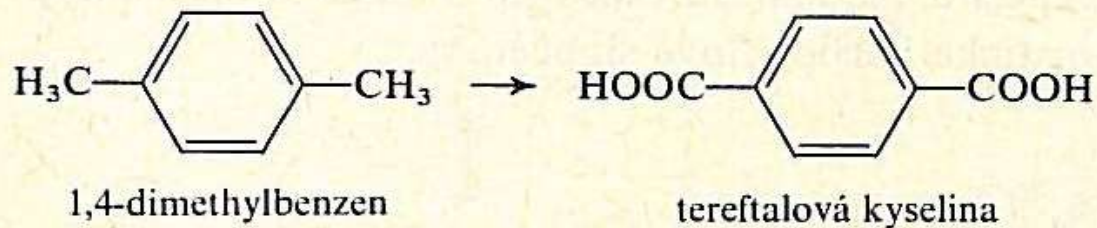
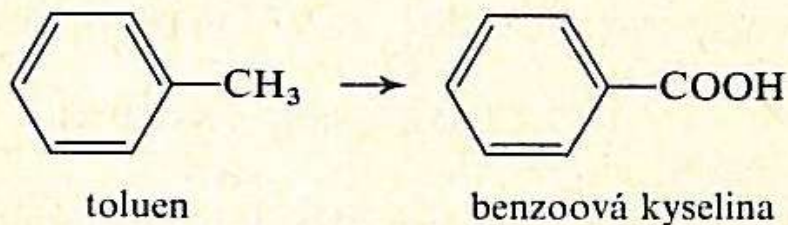
Styren (vinylbenzen) $C_6H_5CH=CH_2$ se získává z ethylbenzenu katalytickou dehydrogenací. Vyrábí se z něho polystyren a používá se ke kopolymeraci s 1,3-butadienem (viz odd. 10.1.4, 12.1.1).

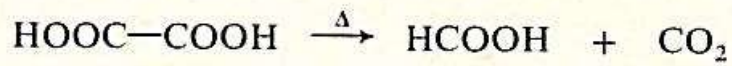
Kumen (isopropylbenzen) $C_6H_5CH(CH_3)_2$ se připravuje reakcí propylenu a benzenu za katalýzy kyselinou sírovou. Z kumenu se vychází při moderní výrobě fenolu a acetonu, jak se u nás uskutečňuje v n. p. Slovnaft Bratislava.

Xyleny (dimethylbenzeny) $C_6H_4(CH_3)_2$ tvoří tři izomery: *o*-, *m*- a *p*-xylen. Dlouho se získávaly výlučně z produktů karbonizace uhlí, avšak v posled-



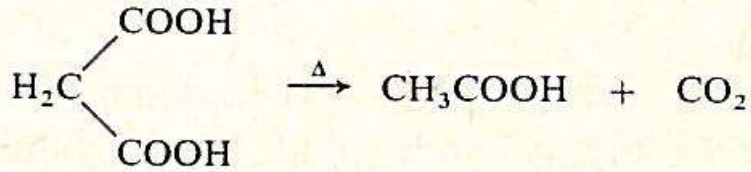
Energickou oxidací se postranní uhlíkatý řetězec, jakkoli dlouhý, přeměňuje na karboxyl. Tak z toluenu se tvoří benzoová kyselina, z *p*-xylynu (1,4-dimethylbenzenu) tereftalová kyselina.





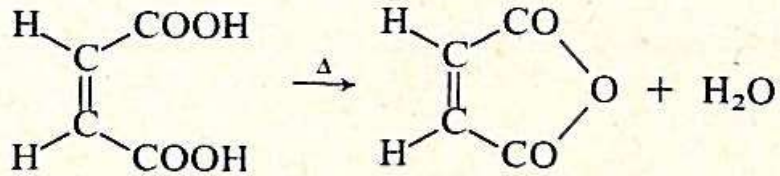
šťavelová kyselina

mravenčí
kyselina



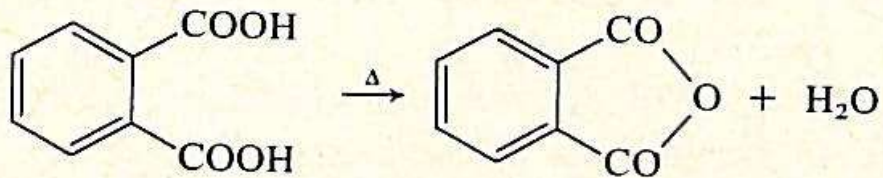
malonová kyselina

octová kyselina



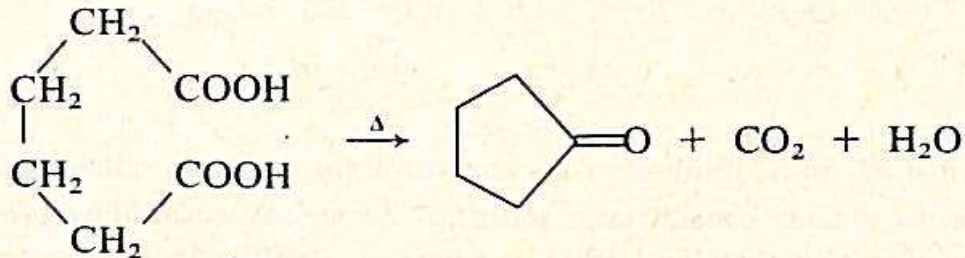
maleinová kyselina

maleinanhydrid



ftalová kyselina

ftalanhydrid



adipová kyselina

cyklopentanon



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚŠTNANOST

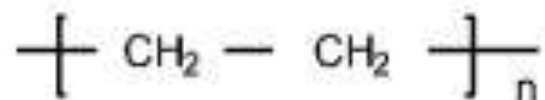
PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Plasty na bázi etenu - vinylové plasty

Chemický název a vzorec	T_g °C	Způsob polymerace	Druh polymeru	Vlastnosti polymeru	Obchodní název	Použití
polyethylen (PE) $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{]}_n-$	0 -120	radikálová, vysokým tlakem a teplem koordinace	lineární, rozvětvený lineární, krystalický	tvrdý – houževnatý tvrdý – houževnatý	Polythene, Hostalen, Marlex	fólie, nádoby, hadice, potrubí atd.
polypropylen (PP) $-\text{[CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_n-$	-20	koordinace	izotaktický, krystalický	tvrdý – houževnatý	Polypropylen, Moplen	vlákna, jinak totéž jako polyethylen
polystyren (PS) $-\text{[CH}_2\text{CH(C}_6\text{H}_5\text{)]}_n-$	85 100	radikálová koordinace	ataktický, amorfni izotaktický, krystalický	tvrdý – křehký tvrdý – křehký	Styron, Umapor, Tronal, Lustron <i>Kraslon</i>	tvárované a lehčené výrobky, izolace apod.
poly- <i>p</i> -xylylen $-\text{[CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{]}_n-$	200	radikálová	lineární, krystalický	tvrdý – houževnatý	Parylen	fólie, odolné povlaky
polyvinylfluorid (PVF) $-\text{[CH}_2\text{CHF]}_n-$	45	radikálová	ataktický, amorfni	tvrdý – houževnatý	Tedlar	zvlášť odolné nátěry, fólie
polyvinylchlorid (PVC) $-\text{[CH}_2\text{CHCl]}_n-$	80	radikálová	ataktický, amorfni	tvrdý – houževnatý	Vinidur, Igelit, Hostalit	fólie, izolace, hadice, potrubí
polytetrafluorethylen $-\text{[CF}_2\text{CF}_2\text{]}_n-$	< -100	radikálová	lineární, krystalický	tvrdý – houževnatý	Teflon, Fluon, Flexon, PF4	ventily, kohouty, ložiska, těsnění, izolace, chemicky odolné povlaky
polychlorotrifluorethylen $-\text{[CF}_2\text{CClF]}_n-$	< 0	radikálová	lineární, amorfni	tvrdý – houževnatý	Teflex, Kel-F, PF3	izolace, těsnění, chemicky odolné povlaky

kopolymer vinylchlorid-vinylidenchlorid (VC/VDC) $\text{-(CH}_2\text{CHCl)}_n\text{-(CH}_2\text{CCl}_2\text{)}_m\text{-}$	> 170	radikálová	lineární, krystalický	tvrdý – houževnatý	Saran, Vinitex	vlákna, fólie, hadice, potrubí
polyvinylisobutylether $\text{-(CH}_2\text{CH(OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)}_2\text{))}_n\text{-}$	- 60	kationtová	lineární, nižší relativní mole- kulová hmotnost	měkký – houževnatý	Lutonal	lepidla
polyvinylacetát (PVAC) $\text{-(CH}_2\text{CHOCOCH}_3\text{)}_n\text{-}$	40	radikálová	lineární, amorfní	tvrdý – křehký	Mowilith	latexové nátěrové hmoty, lepidla
polyvinylalkohol (PVA) $\text{-(CH}_2\text{CH(OH))}_n\text{-}$	> 250	zmýdelněním polyvinylacetátu	lineární, krystalický	tvrdý – houževnatý	Mowiol	lepidla, nátěrové hmoty, laminování, fototept
polyvinylbutyral $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \qquad \quad \\ \text{O}-\text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	70	reakcí polyvinylalkoholu s butyraldehydem	lineární, amorfní	tvrdý – houževnatý		mezivrstva netříšlivých skel, nátěrové hmoty
polymethylmethakrylát (PMMA) $\text{-(CH}_2\text{C(CH}_3\text{)COOCH}_3\text{)}_n\text{-}$	100 115 -45	radikálová aniontová aniontová	ataktický, amorfní izotaktický, krystalický syndiotaktický, krystalický	tvrdý – křehký tvrdý – houževnatý tvrdý – houževnatý	Plexiglas, Umaplex, Lucit, Dentakryl	organické sklo, lici pryskyřice, desky, tyče, trubky apod.
polyakrylonitril (PAN) $\text{-(CH}_2\text{CH(CN))}_n\text{-}$	100	radikálová	lineární, krystalický	tvrdý – houževnatý	Orlon, Akrylan	vlákna

6.1.1.1 Polyethylen (PE)



Pojmem polyethylen označujeme homopolymery ethylenů a jeho kopolymery s malým obsahem komonomeru (do 10%). Jejich vlastnosti jsou silně závislé na molekulové hmotnosti, prostorovém uspořádání merů v řetězci makromolekuly a stupni krystalinity. Ty zase závisejí především na způsobu výroby polyethylenů.

Dostatečně vysokomolekulární homopolymer ethylenů s vlastnostmi plastu se podařilo poprvé připravit roku 1935 polymerací ethylenů v plynné fázi za tlaku 100 MPa až 200 MPa při teplotě 150°C až 400°C za přítomnosti malého množství kyslíku jako iniciátoru. Časem byl postup různě modifikován, kromě polymerace v plynné fázi se dnes uplatňuje také suspenzní, emulzní a roztoková polymerace za vysokého tlaku. Produkty mají relativní střední molekulovou hmotnost 15 000 až 40 000, teplotu tání 105°C až 120°C a značně rozvětvené řetězce makromolekul.

Přestože v patentové literatuře byly uváděny možnosti radikálové polymerace ethylenů za tlaků pod 10 MPa a teplot pod 10°C, panoval až do Zieglerova objevu beztlakové polymerace v roce 1955 všeobecný názor, že ethylen lze polymerovat pouze za vysokých tlaků. Beztlaková polymerace ethylenů za použití katalyzátorů připravených z alkylderivátů hliníku a chloridu titaničitého a její průmyslová aplikace, o kterou se zasloužil především Natta, patří bezesporu



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Radikálovou kopolymerací za vysokých tlaků a teplot se vyrábějí kopolymery ethylenu s řadou jiných monomerů.

Kopolymer ethylenu s vinylacetátem našel uplatnění zejména ve formě smršťitelných fólií pro balení potravin a jako modifikátor vlastností rozvětveného polyethylenu, polypropylenu, polyvinylchloridu a dalších, především křehkých termoplastů, kterým propůjčuje větší odolnost vůči rázu (tzv. rázovou houževnatost).

Kopolymery ethylenu s vinylkarboxylovými kyselinami, např. kyselinou methakrylovou, v nichž karboxylové skupiny jsou převedeny na soli kovů I. a II. skupiny periodického systému, zavedla na světový trh firma Du Pont pod obchodním označením **Surlyn**. Jsou reprezentanty tzv. ionomerů. Zavedením kovových iontů tvořících mezimolekulární vazby do struktury krystalického polyethylenu se získá transparentní, houževnatý, elastický a málo rozpustný materiál (tab. 5), který však na rozdíl od chemicky sesíťovaných polymerů si zachovává termoplasticitu, takže může být tvářen i tvarován jako běžné termoplasty (vytlačováním, lisováním, vstřikováním, vakuovým tvarováním); lépe se také potiskuje vzhledem ke zvětšené adhezi k jiným materiálům.



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Fluoroplasty

Fluoroplasty jsou, jak již jsme si vysvětlili, strukturními analogy polyolefinů, v jejichž makromolekulách jsou vodíkové atomy nahrazeny fluorovými nebo částečně fluorovými a částečně chlorovými.

Ačkoliv se fluoroplastů průmyslově vyrábí celá řada, zaujímá převážnou většinu jejich produkce **polytetrafluorethylen** $(-CF_2-CF_2-)_n$. Začala jej vyrábět ve čtyřicátých letech 20. století firma Du Pont pod obchodním označením **Teflon**, které je dnes často používáno jako název obecný. Kombinace velké tepelné odolnosti a mazací schopnosti učinila tento polymer užitečným v mnoha oblastech; v technické praxi jsou snad nejnámější tzv. samomazná třecí ložiska, v domácnosti se osvědčily poteflonované pánve, nános teflonu na čepelkách příjemňuje a zdokonaluje holení vousů. Pro zajímavost je snad na místě uvést, že toto naposled jmenované použití polytetrafluorethylenu bylo vlastně odvozeno od jedné z jeho prvních praktických aplikací, kdy nánosem teflonu byly opatřeny povrchy nástrojů rypadel, buldozerů a dalších strojů pro zemní práce, aby na nich méně ulpívala zemina a aby snadněji pronikaly do půdy.



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Iontová polymerace

Iontovou polymerací nazýváme takovou polymerační reakci, při níž rostoucí konce nebo aktivní centra vznikající makromolekuly vytvářejí polarizovaná seskupení, mezi která je vtahována molekula monomeru.

Počátek polymerace je také výsledkem polarizace molekuly monomeru mezi dvěma polárními seskupeními X a Y. V případě, že atom uhlíku vázaný aktivní vazbou je kladně polarizován, mluvíme o *polymeraci kationtové*.




V případě záporné polarizace aktivně vázaného uhlíkového atomu se jedná o *polymeraci aniontovou*.



-R může být: -H, -CH₃, -Cl, -F, -OH, -CN, -COOH, -fenyl aj.

Dosazením za $R^1 = H$

a za $R^2 =$ 

dostaneme

polystyren (PS),

$R^2 = -CO-O-H$

kyselinu polyakrylovou,

$R^2 = -CO-O-R^3$

polyalkylakryláty,

$R^2 = -C \equiv N$

polyakrylonitril (PAN),

za $R^1 = -CH_3$

a za $R^2 = -CO-O-H$

kyselinu
polymethakrylovou,

$-CO-O-R^3$

polyalkylmethakryláty;

pro technicky nejdůležitější polymery můžeme za alkyl (R^3) dosadit methyl ($-CH_3$), ethyl ($-CH_2CH_3$), nebo butyl ($-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$); při $-R^1 = -H$ pak dostaneme poly-methylakrylát, polyethylakrylát a polybutylakrylát, při $-R^1 = -CH_3$ potom poly-methylmethakrylát, polyethylmethakrylát a polybutylmethakrylát.



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Koordinační polymerace, Ziegler-Nattovy katalyzátory

Jak radikálová, tak iontová polymerace jsou reakcemi monomeru s aktivním koncem vznikající makromolekuly, při nichž k růstu polymerního řetězce dochází prostorově neuspořádaně, statisticky náhodně. Při vzniku prostorově pravidelně uspořádaných makromolekulárních řetězců (taktického, stereoregulárního polymeru, viz odd. 2.2) se monomer včleňuje mezi jejich rostoucí konce a katalyzátor podle přísného geometrického pořádku, koordinovaně. Takové polymeraci proto říkáme **koordinační** nebo **stereospecifická**, či jedním slovem **polyinzerce**. Protože vhodné katalyzátory vyvinuli K.Ziegler a G. Natta (nositelé Nobelovy ceny), setkáváme se často s názvy Zieglerovy-Nattovy katalyzátory a také polymerace podle Zieglera a Natty.

Zieglerovy-Nattovy katalyzátory se používají při výrobě polyolefinů a kaučuků na základě dienů. Jde zejména o lineární polyethylen, izotaktický polypropylen a kopolymery ethylenu s propylenem, cis-1,4-polybutadien a cis-1,4-polyizopren.

Původní Zieglerův katalyzátor vznikl reakcí chloridu titaničitého (TiCl_4) s triethylhliníkem $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}]$. Natta připravil katalyzátor na základě kombinace alkyhliníku a krystalického chloridu titanitého (TiCl_3). Pro přípravu stereoregulárních polymerů bylo postupně vyzkoušeno velké množství variant. Obecně lze říci, že při přípravě Zieglerových-Nattových katalyzátorů se jedná o reakce sloučenin kovů IV. až VII. skupiny s hydridy, alkylderiváty nebo arylderiváty kovů I. až III. skupiny periodického systému prvků.



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

6.1.2.1 Polyvinylchlorid (PVC)

Polyvinylchlorid je nejvýznamnějším představitelem skupiny vinylových polymerů a společně s polyethylenem a polypropylenem nejmasověji vyráběným syntetickým plastem. Příčinou jeho mimořádného rozšíření jsou poměrně levné způsoby výroby vinylchloridu a významné vlastnosti jeho polymeru, ať už se jedná o jeho snadnou zpracovatelnost prakticky všemi základními postupy (válcováním, vytlačováním, vstřikováním, vyfukováním, vakuovým tvarováním atd. - viz kap. 9 a 10) nebo jeho schopnost želatiny s různými změkčovadly (viz odd. 8.3 a kap. 13), či jeho značnou chemickou odolnost.

Průmyslově se polyvinylchlorid vyrábí suspenzní, emulzní a také polymerací v monomerní fázi. Poněvadž je nerozpustný v monomeru, je výsledkem jeho výroby jakýmkoliv způsobem více nebo méně porézní prášek. Převážná část světové produkce polyvinylchloridu je založena na polymeraci suspenzní. Polymerace v monomerní fázi, která se průmyslově uplatnila až v poslední čtvrtině dvacátého století, poskytuje velmi čistý polyvinylchloridový prášek (srov. odd. 4.2).

Polyvinylchlorid se zpracovává buď bez změkčovadel, pouze se stabilizátory, mazivy a modifikátory (viz kap. 7) na tvrdé výrobky (trubky, profily, desky a pod.), nebo se změkčovadly na výrobky polotuhé až elastické (fólie, nádoby, hračky, ochranné rukavice atd.). Neměkčený, tvrdý polyvinylchlorid je znám pod zobecněným obchodním označením novodur; měkčený, měkký pod názvem novoplast.



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

6.1.2.3 Polyvinylacetát (PVAC)

Polyvinylacetát se vyrábí výhradně radikálovou polymerací, především emulzně a suspenzně, ale i v monomerní fázi a nižemolekulárnější produkty také roztokově v prostředí např. alkoholu, benzenu nebo toluenu. Na trh je polyvinylacetát dodáván v pevném stavu jako prášek, nebo transparentní hmota, ve formě roztoků v organických rozpouštědlech, nebo jako latex.

Polyvinylacetát je poměrně stálý i za zvýšených teplot, v závislosti na střední molekulové hmotnosti měkne v rozmezí od 80°C do 200°C. Odolává olejům, petroleji a etherům, rozpouští se v alkoholech, ketonech, chlorovaných a aromatických uhlovodících. Polymery s nižší střední molekulovou hmotností jsou citlivé k účinku vody, které mohou absorbovat až 20 %. Polyvinylacetát se snáší dobře s nitrocelulózou a chlorkaučukem, není ale mísitelný s acetátem celulózy.

Používá se především k výrobě lepidel (v běžném prodeji je to v České republice Kanagom, což je roztok polyvinylacetátu v acetonu), roztokových nátěrových hmot (často ve směsi s nitrocelulózou) a latexů, které jsou známé jako nátěrové hmoty pro vnitřní použití, disperzní lepidla či apretury tkanin.



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

6.1.3.1 Polystyren (PS)

Polystyren je jedním z nejstarších syntetických polymerů. Polymerace styrenu byla známa a publikována již v roce 1839, ale na průmyslovou realizaci si musela počkat celé století. V současné době patří polystyren společně s polyolefiny a polyvinylchloridem k nejpoužívanějším polymerům. Lze jej snadno připravit všemi známými polymeračními technikami - mechanismem iontovým i radikálovým - polymerací v monomerní fázi, roztokovou, suspenzní i emulzní. Během jednoho roku zpolymeruje styren dokonce samovolně (na 80 %). Prakticky se však pro výrobu homopolymerů a kopolymerů styrenu používá především radikálová polymerace. Nejdůležitějšími způsoby výroby polystyrenu jsou polymerace v monomerní fázi a suspenzní.

Polystyren je tvrdý, křehký, vodojasný polymer (viditelné světlo propouští z 90%) vysokého lesku s vynikajícími elektroizolačními vlastnostmi. Za běžných podmínek je dostatečně odolný vůči oxidaci, ale není doporučován pro venkovní použití, protože fotooxidací žloutne a křehne.

Polyethylen (PE) $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ se vyrábí polymerací ethylenu za vysokých i nízkých tlaků. Nízkotlaká polymerace se provádí v přítomnosti tzv. Zieglerových (čti ciglerových) katalyzátorů, což jsou především chloridy titanu a organohlinité sloučeniny. Polyethylen ve formě fólií se užívá v obalové technice, dále se z něho vyrábějí např. láhve nebo potrubí odolné proti mrazu. Je nerozpustný v organických rozpouštědlech. U nás se vyrábí pod názvem Bralen nebo Liten.

Polypropylen (PP) $-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ se připravuje nízkotlakou polymerací propylenu za použití Zieglerových katalyzátorů. Tímto způsobem vzniká kvalitnější polypropylen než ten, který se tvoří polymerací vysokotlakou. Polypropylen je lehký a levný a patří mezi perspektivní plasty. Má podobné použití jako polyethylen a je rovněž nerozpustný v organických rozpouštědlech. Polypropylen u nás vyráběný se nazývá Mosten.

Polystyren (PS) $-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ se připravuje polymerací styrenu. Vyrábějí se z něho nejrůznější spotřební předměty, např. hračky. Lehčený (pěnový) polystyren se užívá v obalové technice a jako tepelný event. i zvukový izolační materiál v chladírenství a ve stavebnictví. Polystyren se rozpouští v uhlovodících, v jejich chlorovaných derivátech a methylethylketonu. U nás vyráběný polystyren se nazývá Krasten.

Polyvinylchlorid (PVC) $-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ je produktem polymerace vinylchloridu. Lze jej dobře za tepla tvarovat a je výborným vodoinstalačním materiálem. Neměkčený PVC, nazývaný Novodur, se užívá k zhotovování trubek, tyčí, desek a různého spotřebního zboží. Měkčený PVC – obvykle účinkem esterů ftalové kyseliny – zvaný Novoplast, slouží k výrobě fólií, filmů, pláštěnek, hraček, podlahového materiálu apod. Kopolymeru vinylchloridu a vinylacetátu se užívá k výrobě gramofonových desek. PVC se rozpouští jen v cyklohexanonu a v tetrahydrofuranu, a to ještě velmi zvolna. U nás vyráběný PVC se označuje jako Slovinyl nebo Neralit.

6.1.3.2 Kopolymery styrenu

Významnou skupinu styrenových polymerů tvoří **kopolymery styrenu s akrylonitrilem, butadienem a methylnmethakrylátem**. Některé z nich řeší základní nedostatek polystyrenu – jeho značnou křehkost. Právě pro nedostatečnou houževnatost polystyrenu bylo jeho použití dlouho značně omezeno.

Jedním z nejpoužívanějších představitelů houževnatých styrenových plastů je **roubovaný kopolymer styrenu na butadienový** nebo **butadienstyrenový kaučuk** (viz odd. 6.3.1). Vyrábějí se i mechanicky modifikované typy houževnatého polystyrenu mísením standardního polystyrenu s elastomerem, jejich zpracování je však obtížnější a ani jejich vlastnosti nedosahují kvality roubovaných kopolymerů (srov. odd. 4.3.1). Nevýhodou houževnatého ve srovnání se standardním polystyrenem je jeho neprůhlednost. Houževnatost je však několikanásobně vyšší, přičemž ostatní mechanické vlastnosti se příliš nemění. Přehled charakteristických vlastností českých typů standardního a houževnatého polystyrenu uvádí tabulka 7.

Nejpoužívanější způsoby zpracování **houževnatého polystyrenu** kromě vstřikování jsou vytlačování a vakuové tvarování (viz kap. 9 a 10) na různé nádoby, zásuvky do nábytku, potřeby pro domácnost, díly chladniček, elektropřístrojů atd.



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

6.1.3.3 Akrylové polymery

Pod tento, nebo také ne zcela správný pojem polyakryláty, jak jsme již naznačili v odd. 6.1.3, zahrnujeme kyselinu polyakrylovou, polymethakrylovou, jejich estery, amidy a nitrily. Jsou vyráběny jako homopolymery a kopolymery. Všechny se vyznačují vynikající transparentí a odolností vůči povětrnosti. Mají velmi rozsáhlé použití, od nátěrových hmot, přes plasty, až po vlákna. Podle hlavního monomeru je rozdělujeme na polyakryláty, polymethakryláty a polyakrylonitril, který má zvláštní postavení jako výhradně vláknařský polymer. Porovnání charakteristických vlastností polyakrylátu a polymethakrylátu uvádí tabulka 8.

Akryláty a methakryláty, stejně jako jiné snadno polymerovatelné monomery, polymerují účinkem tepla, světla a iniciátoru na viskózní až tuhé hmoty. Během polymerace se uvolňuje značné množství tepla. Ponecháme-li např. methakrylát samovolně polymerovat aniž odvádíme vznikající reakční teplo, může teplota v polymerační nádobě vlivem exotermické reakce stoupnout až na 400°C.

V technické praxi se estery kyselin akrylové a methakrylové polymerují většinou radikálově. Methakryláty hlavně polymerací v monomerní fázi (srov. odd. 4.2.1), akryláty především emulzní a roztokovou. Při suspenzní a ještě řídkěji při polymeraci v monomerní fázi slouží především jako kopolymerující monomery.

Polyakryláty se používají podle druhu a molekulové hmotnosti, především ve formě disperzi (latexů), jako nátěrové hmoty a lepidla a také jako fólie. Jen polymethyl- α -chlorakrylát se používá k výrobě desek, které jsou lepších vlastností než polymethylmethakrylátové. Lépe odolává rozpouštědlům, je tvrdší, má větší pevnost v tahu a ohybu, vyšší tepelnou odolnost a také větší odolnost vůči korozi za napětí. Patří do skupiny samozhášivých polymerů. Z polymethylakrylátu se vyrábějí lepicí fólie pro bezpečnostní skla (podobně jako z polyvinylbutyralu - srov. odd. 6.1.2.5).

Akrylová kyselina (propenová kyselina) $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ a methakrylová kyselina (2-methylpropenová kyselina) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, jsou základními surovinami pro výrobu polyakrylových plastů (viz odd. 12.1.1).

Karboxylové kyseliny s větším počtem uhlíkových atomů jsou přítomny ve formě esterů s glycerolem v glyceridech (viz odd. 10.3.4.1).



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Polymethylmethakrylát (PMMA) $\text{---}\left(\text{C}\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{---CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_n\text{---}$ se vyrábí polymerací

methilmethakrylátu. Našel rozsáhlé použití jako tzv. *organické sklo*, které slouží jako náhražka běžného skla do oken automobilů a letadel. Je rozpustný ve většině organických rozpouštědel. V ČSSR je polymethylmethakrylát vyrábí pod názvem Umaplex. Pryskyřice na bázi akrylátů jsou základním materiálem v zubní protetice.

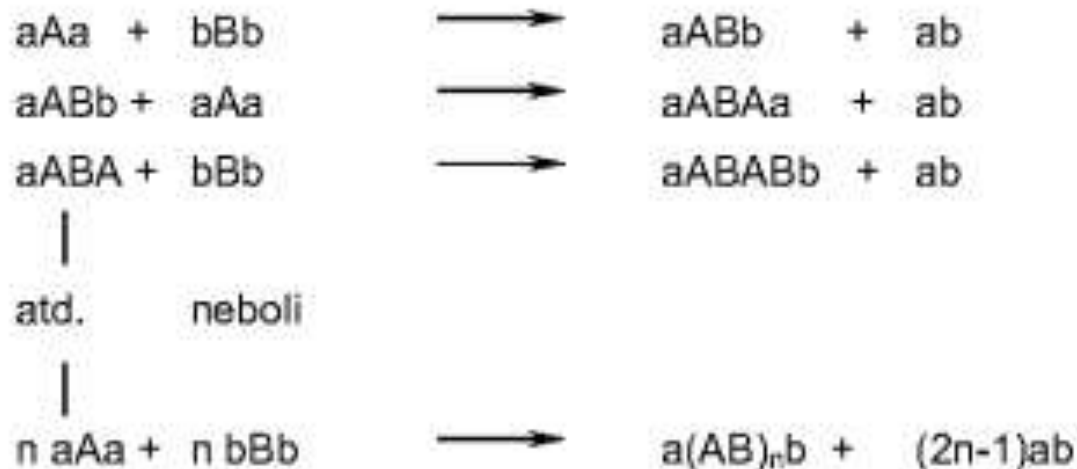
Polyakrylonitril (PAN) $\text{---}\left(\text{CH}\begin{array}{c} | \\ \text{CN} \end{array}\text{---CH}_2\right)_n\text{---}$ se připravuje polymerací akry-

lonitrilu. Akrylonitril, kopolymerovaný s vinylchloridem, poskytuje materiál, z něhož vyráběné vlákno je osvědčenou surovinou textilního průmyslu.

Polykondenzace

Polykondenzace je sled stejných opakujících se reakcí funkčních skupin výchozích látek. Ke vzniku polymeru je třeba, aby výchozí sloučeniny měly potřebný počet funkčních skupin, a to nejméně dvě v každé molekule vzájemně reagující komponenty. V takovém případě vzniká lineární polymer. Má-li některá výchozí látka více funkčních skupin v molekule, vznikají produkty se strukturou prostorové sítě.

Schematicky lze znázornit průběh polykondenzace takto:



Polykondenzace je tedy reakce, při níž vzniká ze dvou nízkomolekulárních látek polymer a nějaká jiná nízkomolekulární látka, většinou voda.

6.1.4 POLYESTERY A POLYETHERY

Polyestery tvoří velkou skupinu polymerů, jejichž společným znakem je přítomnost esterových vazeb v hlavním makromolekulárním řetězci, tj. polymerů obecného vzorce $[-R^1-CO-O-R^2-]_n$. Lze je klasifikovat na dva základní typy: polyestery termoplastické, lineární (odvozené od kyseliny tereftalové a uhličité), o kterých bude řeč v tomto oddílu, a polyestery reaktoplastické, rozvětvené a v konečném stádiu zpracování sesíťované, o kterých pojednáme v odd. 6.2.4.

Polyethery představují zatím naopak jen málo početnou skupinu polymerů. Lze je charakterizovat přítomností etherové vazby v hlavních makromolekulárních řetězcích, tedy tím, že uhlovodíkové bloky jsou v nich odděleny atomy kyslíku: $[-R-O-]_n$.



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE

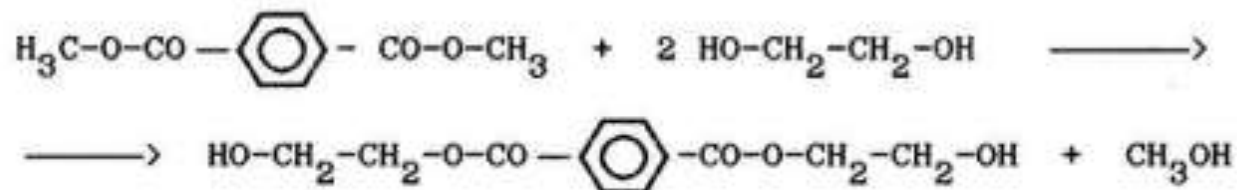


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚTNANOST

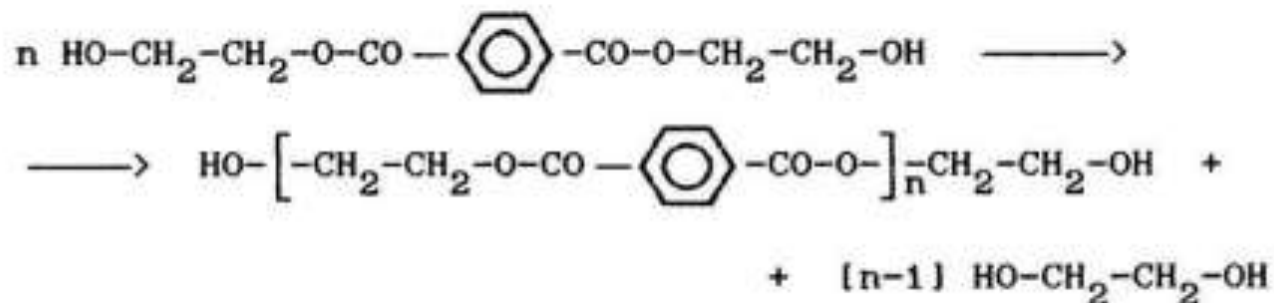
PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

6.1.4.1 Polyethylentereftalát (PETP)

Nejvýznamnějším z termoplastických polyesterů je v současné době polykondenzát kyseliny tereftalové a ethylenglykolu, polyethylentereftalát. Vyrábí se většinou dvoufázově. V první fázi se dimethyltereftalát tzv. transesterifikuje ethylenglykolem za uvolnění methylalkoholu:



Ve druhé pak teprve vzniká polymer za vydestilování přebytečného ethylenglykolu:



Polyethylentereftalát byl původně surovinou hlavně k výrobě vláken a v menším rozsahu k výrobě fólií. Vlákna se zpracovávají na spotřební textilie, technické tkaniny a lana, používají se i k oplétání vodičů elektrického proudu a jako jiné výztuže polymerních materiálů (např. kordy pro pneumatiky a dopravní pásy). Fólie se používají v elektrotechnice a jako podložky pro výrobu magnetofonových a videorekordérových pásků a filmů. Dnes se s polyethylentereftalátem setkáváme opticky nejčastěji **ve formě lahví**, vyráběných vstřikovacím vyfukováním (srov. odd. 9.5.2), sloužících k balení kapalného zboží, především nápojů, kde se již dokonce vžil pojem „PET lahev“, pramenící z ne zcela správné, ale často používané zkratky pro polyethylentereftalát (PET).



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

6.1.5 POLYAMIDY A POLYURETHANY

Řada polymerů obsahuje ve svých hlavních makromolekulárních řetězcích dusíkaté skupiny např.: -CO-NH- polyamidy, -NH-CO-NH- polymočoviny, -CO-NH-NH- polyhydrazidy, -O-CO-NH- polyurethany, -CO-NH-CO- polyimidy. Technicky nejvýznamnějšími z nich a proto také nejrozšířenějšími jsou polyamidy a polyurethany.

6.1.5.1 Polyamidy (PA)

Polyamidy jsou lineární polymery charakterizované hlavním polymerním řetězcem, v němž se pravidelně střídají skupiny -CO-NH- s větším počtem skupin methylenových, tedy -CH₂-. Vyrábějí se převážně na základě technické realizace tří polyreakcí:

- *polykondenzace ω-aminokarboxylových kyselin* nebo
- *polymerace jejich cyklických aminů* (laktamů),

Významnými reprezentanty této řady jsou např. polykaprolaktam, obecně označovaný jako polyamid 6 (PA-6), v anglosaské literatuře též nylon 6, poly(ω-aminoundekánová) kyselina, označovaná jako polyamid 11 (PA-11), resp. nylon 11, polymer laktamu kyseliny 12-aminododekánové, tzv. polyamid 12 (PA-12), resp. nylon 12.

- *polykondenzace diaminů s dikarboxylovými kyselinami* nebo *jejich dichloridy*.

Tuto řadu reprezentují např. polykondenzát hexamethylendiaminu s kyselinou adipovou, známý pod označením polyamid 66 (PA-66), resp. nylon 66, nebo polykondenzát hexamethylendiaminu s kyselinou sebakovou, označovaný jako polyamid 610 (PA-610), resp. nylon 610.



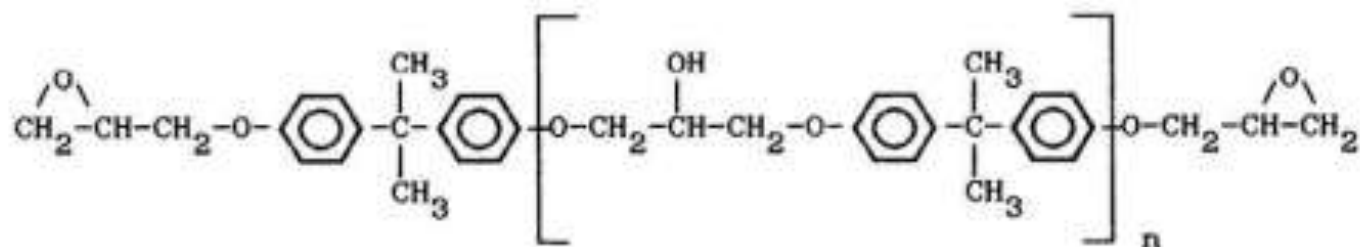
OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

6.2.3 EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE

Názvem epoxidové pryskyřice označujeme pryskyřičné látky, jejichž řetězce obsahují zpravidla více než jednu epoxidovou (oxiranovou, ethylenoxidovou) skupinu. Na její značné reaktivitě s velkým počtem sloučenin, vedoucí k sesíťovaným makromolekulárním produktům, a na jejich vynikajících vlastnostech, zejména velké adhezi k většině ostatních materiálů, chemické odolnosti i minimálnímu smrštění při vytvrzování, bylo založeno jejich velmi rychlé rozšíření po zahájení jejich výroby před více než půlstoletím.

Epoxidové pryskyřice se používají jako **lepidla, nátěrové, zalévací a lisovací hmoty, pojiva skelných laminátů a lakařské pryskyřice**. Nejběžnějším typem epoxidových pryskyřic jsou produkty alkalické kondenzace dianu (2,2-bis(4-hydrofenyl)propanu) s epichlorhydrinem, v idealizované podobě:



Podle molárního poměru dianu k epichlorhydrinu se získávají pryskyřice s různou molekulovou hmotností. Při poměru 1:1 by teoreticky měla vzniknout jediná makromolekula, při poměru 1:2 nejmenší jednotka epoxidových pryskyřic, dian-bis(glycidylether).

6.2.4 POLYESTEROVÉ PRYSKYŘICE

Pod pojmem reaktoplastické polyesterové pryskyřice rozumíme v podstatě produkty polyesterifikace nenasycených dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů s dioly, tj. nenasycené polyestery, rozpuštěné v monomeru, schopné kopolymerace, kterou dojde k vytvrzení pryskyřice.

Z dikarboxylových kyselin má největší technický význam kyselina fumarová, z anhydridů maleinanhydrid, z diolů propylenglykol. V praxi se nenasycené polyestery nepřipravují jen z nenasycených lineárních kyselin nebo anhydridů jak pro obtížnost výroby, tak pro některé nedostatky ve vlastnostech produktu, ale ze směsi, v nichž jsou přítomny aromatické složky, nejčastěji ftalanhydrid. Po skončení polyesterifikace, která trvá při 210°C několik hodin, se polyester ochladí na 90°C a rozpustí v reaktivním monomeru, nejčastěji styrenu, většinou v poměru 7:3. Výsledkem je pak reaktoplastická (nenasycená) polyesterová pryskyřice ve formě bezbarvé až nažloutlé viskózní kapaliny.



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

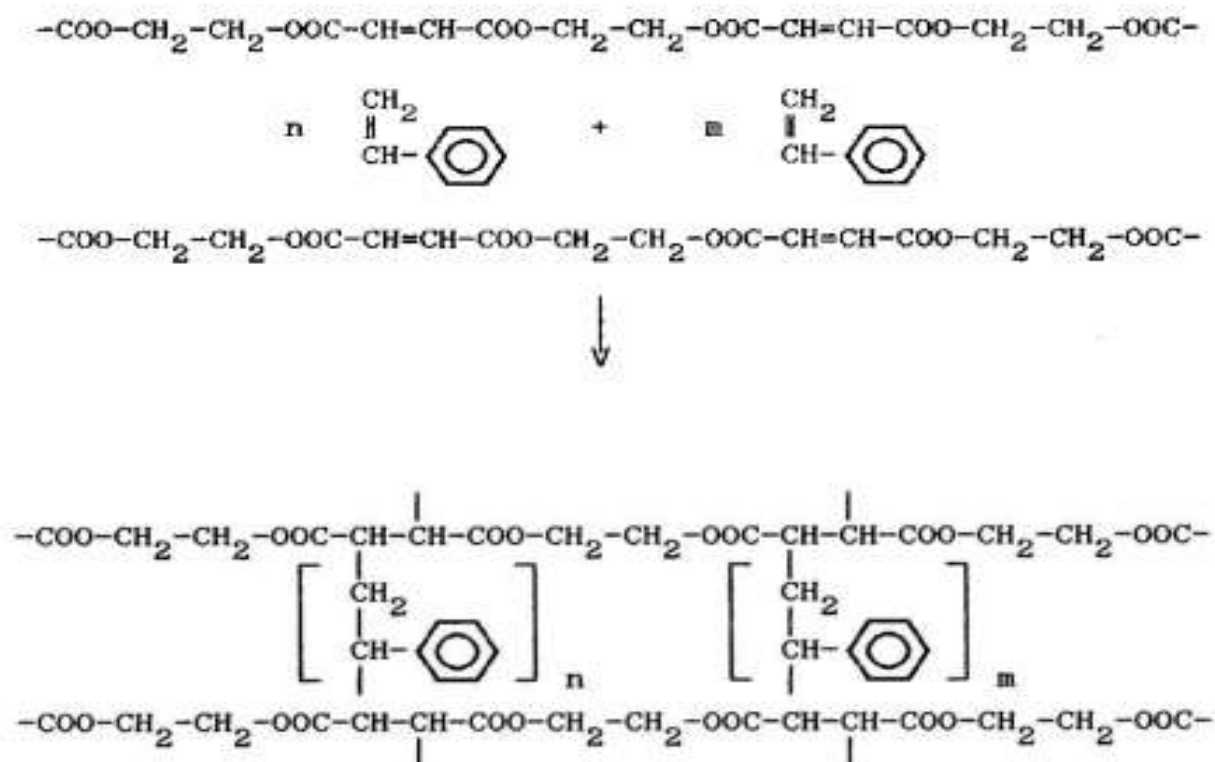
Zesíťované polyestery

Mezi zesíťované polyestery patří alkydové pryskyřice neboli glyptaly a nenasycené polyestery.

Alkydové pryskyřice, glyptaly, jsou příkladem syntetických pryskyřic. Vznikají reakcí anhydridu ftalové kyseliny s glycerolem nebo pentaerythritolem $C(CH_2OH)_4$. Při esterifikaci zůstávají některé hydroxylové skupiny glycerolu nebo pentaerythritolu volné a dodatečně se esterifikují nenasycenými mastnými kyselinami. Takto vzniklé sloučeniny se chovají jako nátěrové (vysychavé) oleje a vytvářejí vlivem vzdušného kyslíku silně zesíťované makromolekuly, které dokonale přilnou na povrch, na nějž byly naneseny. Laky připravené z těchto materiálů mají vysoký lesk a jsou velmi odolné.

Nenasycené polyestery se vyrábějí z maleinanhydridu a ethylen- nebo propylenglykolu. Vzniklé lineární polyestery se potom síťují účinkem styrenu. Jde vlastně o kopolymeraci těchto lineárních nenasycených esterů a styrenu. Vzniklý materiál se užívá jako základ pro výrobu lepidel, nátěrových hmot, licích pryskyřic, organického skla a v kombinaci se skelnými vlákny k výrobě laminátů. Tyto polyesterové *skelné lamináty* jsou velmi dobrým materiálem ve stavebnictví a lze z nich vytvářet konstrukce velkých rozměrů. Dále se užívají např. k výrobě karosérií aut, člunů, sportovního nářadí či ochranných přílb. Jsou podstatně lehčí než plech, nekorodují a zvukově i tepelně izolují.

Vytvrzování těchto pryskyřic je vlastně kopolymerace, umožněná nenасыceností polyesteru a reaktivitou rovněž nenasyčeného monomeru. Schematicky ji lze osvětlit příkladem reakce ethylenglykofumarátového polyesteru se styrenem:

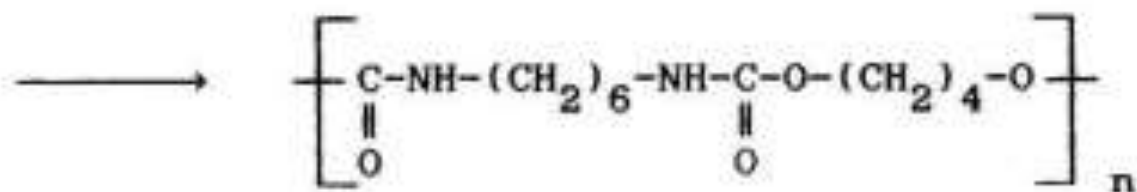
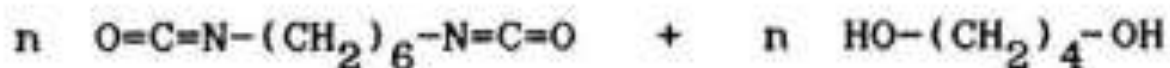


Vytvrzování se iniciuje organickými peroxidy, při teplotách nad 80°C nejčastěji dibenzoylperoxidem. Pro vytvrzování za běžné teploty se přidává k polyesterové pryskyřici kromě iniciátoru ještě urychlovač, např. kobaltnaté soli organických kyselin.

Reaktoplastické nenasyčené polyesterové pryskyřice se zpracovávají na **nevztužené výrobky**, např. knoflíky, bižuterii, zalévací hmoty, jako pojivo, např. k výrobě umělého kamene (zejména mramoru) z minerální drti, obkládaček, litých podlah, plastbetonu, **výrobky vztužené skleněnými vlákny**, tj. **lamináty** (používané k výrobě průmyslových zásobníků surovin, vlnité střešní krytiny, lodí atd.), na **tmely, lepidla a bezrozpouštědlové nátěrové hmoty**.

Polyadice

Sloučeniny, jejichž molekuly obsahují násobné vazby, nebo jsou tvořeny kruhy s malým počtem členů, mohou být mimo vzájemného spojování (řetězení) schopny adičních reakcí se sloučeninami, jejichž molekuly obsahují vhodné funkční skupiny. Mají-li tyto sloučeniny ve svých molekulách alespoň dvě funkční skupiny, může mnohonásobnou adicí vzniknout polymer; takové reakci proto říkáme polyadice. Jejím příkladem je vznik polyurethanů z diizokyanátů a glykolů:



Složení konečného produktu (polyaduktu) se neliší od složení výchozí směsi. Na rozdíl od polymerace poskytuje však polyadice strukturu základního článku produktu odlišnou od struktury výchozích látek.

Kaučuky

Výrobou syntetických kaučuků byly v tropických zemích získány velké plochy zemědělské půdy k produkci potravin.

Tabulka 12 Zkratky a relativní spotřeba nejběžněji používaných kaučuků.

Zkratka	Název	Spotřeba [%]	Určení
NR	přírodní kaučuk	32	pro všeobecné použití
IR	izoprenový kaučuk	3	
SBR	butadienstyrenový kaučuk	37	
BR	butadienový kaučuk	10	
EPM	ethylenpropylenový kaučuk	7	
EPDM			
IIR	butylkaučuk	3	
CR	chloroprenový kaučuk	3	olejovzdorné
NBR	butadienakrylonitrilový kaučuk	3	
ACM	akrylátový kaučuk	0,5	
OT	polysulfidový kaučuk	0,1	
MQ	silikonový kaučuk	0,1	teplovzdorné
FPM	fluorouhlikový kaučuk	0,1	

Tabulka 16.1. Hlavní druhy kaučuků s uvedením jejich vlastností a použití

Druh kaučuku	Zkratky	Příklady obchodních názvů	Základní vlastnosti	Aplikace	Poznámka
přírodní	NR	RSS 1, SMR 5, Pale creppe, Revultex	kaučuk pro všeobecné použití	pláště pneumatik, pružné uložení, povlaky válců, máčená pryž	dobrá konfekční lepi- vost, vysoká odrazová pružnost, dobrá pev- nost
butadiénstyrenový	SBR	Polysar Krylen Europren 1712 SKMS 30 ARKM 15 Kralex 010401 Buna SB 172	kaučuk pro všeobecné použití	pláště pneumatik, technická pryž, pěnová pryž	vyrábí se v barvicím i nebarvicím provede- ní, plněný oleji
vysokostyrenový	HSR	Polysar SS 260 Duranit 15 S BS 45 AKN Buna SB 115	zlepšená odolnost proti oděru	spodkový obuvnický materiál	obsah styrenu 40 až 80 %, menší strukturní pevnost
chloroprenový	CR	Neopren W Perbunan C 210 Nairit A Denka S 40	odolává zvýšeným teplotám, povětrno- stním vlivům a stár- nutí	vytlačované profily, dopravní pásy, hadi- ce, lepidla	různý stupeň krystal- nity
butadienakrylonitrilový	NBR	Krynac 800 SKN 26 Buna NB 196 HP	odolává bobtnání v olejích	hřídelové těsnění, těsnící kroužky	s obsahem akrylonitri- lu roste odolnost proti olejům, ale zhoršuje se mrazuvzdornost
butylkaučuk	IIR	Butyl 45 Socabutyl	malá propustnost pro plyny	vzdušnice plášťů pneumatik	malá odrazová pruž- nost

polyisoprenový	IR	Cariflex IR 305 Europren cis 1,4 SKI 3	analogon přírodního kaučuku	všeobecné použití	menší konfekční lepi- vost než u přírodního kaučuku
polybutadienový	PB	Takten 1200 JSR 10, SKD Buna cis 132 Buna Hüls CB 10	dobrá odolnost proti odírání a mrazu, dob- rá plnitelnost, vysoká odrazová pružnost	běhouny pneumatik, spodkové materiály v obuvnictví	horší zpracovatelnost, menší strukturální pev- nost
polysulfidový	T	Thiokol A Novoplast A	odolnost proti roz- pouštědlům, ozónu a vlhkosti	pasty a tmely	menší pevnost a odol- nost proti oděru, de- formuje se
silikonový	Si	Silopren Silastic S Lukopren	odolnost v rozmezí teplot od -100 do 300 °C	těsnění	polymethylvinylsilo- xan
ethylenpropylenový	EPR EPTR	Dutral Kopolymer C 23 Keltan 512	výborná odolnost pro- ti stárnutí	profily, kabely, střešní krytiny	delší vulkanizační do- ba
fluorokaučuky	FC	Elastomer KEL F Viton A SKF 26	odolnost proti chemi- káliím	těsnění a nátěrové hmoty	horší zpracovatelnost
karboxylový	Ca	SKB 1	odolnost proti olejům	technická pryž	tzv. samoztužné poly- mery
akrylátový	ABR	Hycar 402 Lactoprene BN	odolnost proti olejům při vysokých teplo- tách	technická pryž	vulkanizace peroxidy
vinylpyridinový latex	VP	Polysar latex 782 Bunatex VP Gentac latex	adhezivum mezi poly- amidovým textilem a pryží	impregnace polyami- dových kordů a seglů pro pláště pneumatik a dopravní pásy	kopolymer butadienu s methylvinylpyridi- nem

6.3.1.1 Izoprenové kaučuky (IR)

Izoprenový kaučuk je tedy jediným, který můžeme označit jako umělý, neboť je to lidským umem připravený analog přírodního kaučuku. Na rozdíl od kaučukovníku, který fotosyntézou s využitím sluneční energie "vyrábí" cis-1,4-polyizopren o strukturní čistotě větší než 99,9 %, neumi člověk v průmyslovém ani laboratorním zařízení tak čistý izomer chemickou syntézou získat.

Historicky nejstarší druh obsahoval 92 % cis-1,4-polyizoprenu. Vyráběl se roztokovou polymerací katalyzovanou alkyllithiovými sloučeninami. Novější druh o strukturní čistotě 96 % se vyrábí koordinační polymerací katalyzovanou stereospecifickými katalyzátory Zieglerova - Nattaova typu (komplexy trialkylaluminia). Vyjdeme-li z extrémně čistého izoprenu, lze stereospecifickou polymerací vyrobit kaučuk s obsahem cis-1,4-polyizoprenu větším než 98 %. Ten je pochopitelně dražší.



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE

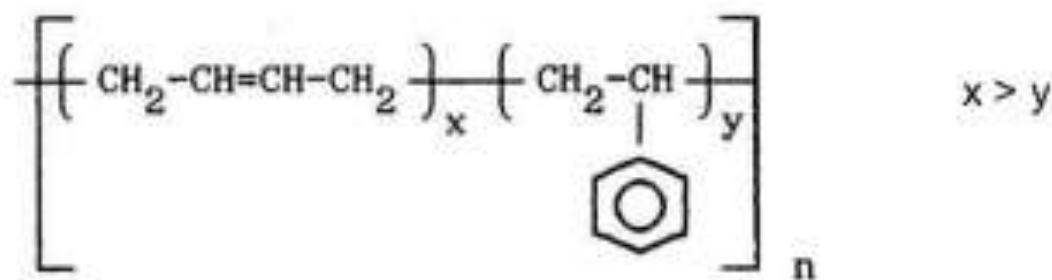


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

6.3.1.2 Butadienstyrenové kaučuky (SBR)

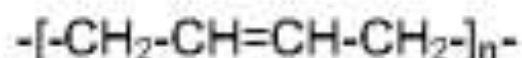
Chemicky jsou to kopolymery butadienu se styrenem, proto je obecně můžeme charakterizovat schematickým vzorcem:



Butadienstyrenové kaučuky pro všeobecné použití jsou statistické kopolymery obsahující většinou 23% až 25% styrenu. Vyrábějí se dnes nejčastěji tzv. studenou polymerací, tj. **radikálovou emulzní kopolymerací** při 5°C (na rozdíl od starších, tzv. teplých typů, kopolymerovaných za teplot kolem 50°C). Kaučuk obsahuje od 5% do 7% mastných nebo pryskyřičných kyselin, které vznikají rozkladem emulgátoru. Český SBR má obchodní značku Kralex; vyrábí jej akciová společnost Kaučuk v Kralupech nad Vltavou.

6.3.1.3 Butadienové kaučuky (BR)

Jsou to homopolymery butadienu, vyráběné dnes většinou roztokovou polymerací za přítomnosti Zieglerových - Nattových katalyzátorů:



Obsahují od 95% do 98% monomerních jednotek spojených v poloze cis-1,4, od 1% do 3% v poloze trans-1,4 a 1% až 2% v poloze 1,2. Samostatně se většinou k výrobě pryže nepoužívají vzhledem k jejich ne příliš dobré zpracovatelnosti. Jejich vulkanizáty však vynikají vysokou odolností vůči oděru a za účelem jejího zlepšení se proto butadienový kaučuk přidává do směsí na výrobky, kde se tato vlastnost významně uplatňuje, např. pro krycí vrstvy dopravních pásů a zejména běhouny pneumatik. Kombinuje se v nich většinou s kaučukem přírodním, případně izoprenovým a butadienstyrenovým. Polybutadien také zvyšuje mrazuvzdornost pryže, protože má nižší teplotu zesklnění než butadienstyrenový i přírodní kaučuk (pod -100°C).

Poly-1,3-butadien $\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ je elastomer získávaný polymerací 1,3-butadienu. Protože byl původně vyroben z 1,3-butadienu účinkem sodíku, nazývá se dodnes buna (butadien, natrium). Větší význam než samotný poly-1,3-butadien mají kopolymery 1,3-butadienu se styrenem (obvykle v poměru 3:1) nebo s akrylonitrilem. Poly-1,3-butadien a zmíněné kopolymery tvoří nejběžnější syntetické kaučuky, z nichž zejména kopolymer 1,3-butadienu a styrenu se připravuje ve velikém množství a slouží jako surovina k výrobě pláštů pneumatik, podrážek i latexů, užívaných k zhotovování různých nátěrů. Tento kopolymer se označuje jako *kaučuk butadien-styrenový* a jeho užívaná zkratka je SBR (z angl. styrene-butadiene-rubber; angl. rubber znamená kaučuk nebo pryž).



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

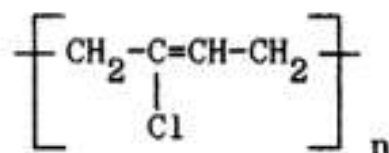
PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

6.3.2.1 Chloroprenové kaučuky (CR)

Polychloropren si díky velké elasticitě, malé hořlavosti a velmi dobré odolnosti vůči povětrnostnímu stárnutí pryží z něj vyrobených stále zachovává významné postavení mezi syntetickými kaučuky. Původně byl připravován blokovou polymerací iniciovanou ultrafialovým světlem. Dnes se vyrábí výhradně **emulzní polymerací**. Podle způsobu regulace molekulové hmotnosti rozlišujeme dva základní typy:

- **typ G**, modifikovaný sírou a tetramethylthiuramdisulfidem a
- **typ W**, modifikovaný thioley, což představuje stejný způsob regulace molekulové hmotnosti jako při výrobě butadienstyrenového kaučuku.

Monomerní jednotky chloroprenu jsou v makromolekulách kaučuku připraveného emulzní polymerací spojeny převážně (asi z 85 %) v poloze trans-1,4. Je tedy chloroprenový kaučuk, lišící se v chemickém vzorci od gutaperči jen záměnou atomu chloru za methylovou skupinu, jejím strukturním analogem (srov. odd.2.3). Odtud také pramení velký sklon chloroprenového kaučuku k samovolné krystalizaci, jejíž rychlost je kritériem jeho podrobnější klasifikace.



Tzv. **studenou polymerací** při teplotě 10°C se získají málo rozvětvené druhy, které se označují jako **"rychle krystalizující"**. Používají se hlavně k výrobě lepidel, která dávají brzy po zaschnutí velkou pevnost spoje, i když film lepidla ještě neztvrdl.

Přísady do polymerů

Zlepšují zpracovatelnost, upravují vlastnosti polymerů,
zvyšují odolnost a prodlužují trvanlivost výrobků

- Plastifikační činidla,
- maziva,
- separační činidla,
- změkčovadla,
- tepelné stabilizátory,
- světelné stabilizátory,
- antioxidanty,
- antiozonanty,
- vulkanizační činidla (hlavní složkou je elementární síra),
- vytvrzovací činidla,
- plniva - (např. CaCO_3),
- prostředky snižující hořlavost (např. $\text{Mg}(\text{OH})_2$, soli s krystalovou vodou)
- pigmenty.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚŠTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Zpracování polymerů tvářením

- Lisování nízko- a vysokotlaké (polyolefiny),
- válcování,
- vytlačování,
- vstřikování,
- tažení,
- vyfukování,
- odlévání do forem (taveniny),
- natírání a stříkání a máčení (v kapalném skupenství),
- napěňování (polystyreny, polyuretany),
- zvlákňování (textilní a průmyslová vlákna)



evropský
sociální
fondy ČR



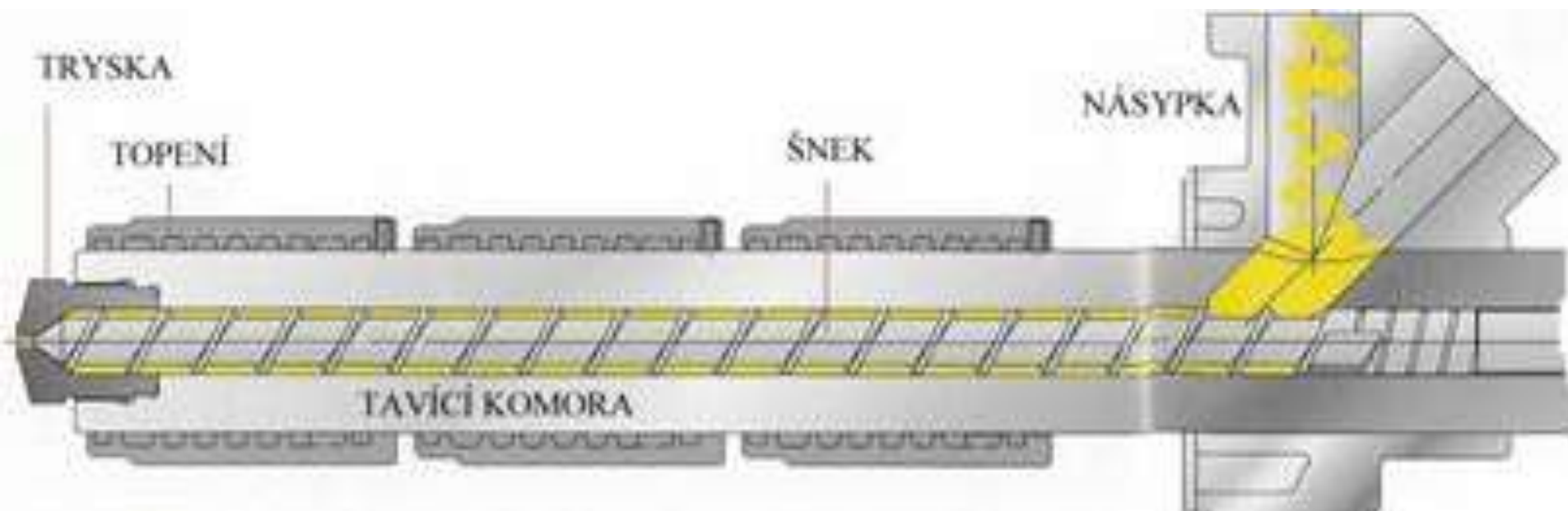
EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Dávkování a tavení granulátu polymeru pro tváření



evropský
sociální
fond v ČR

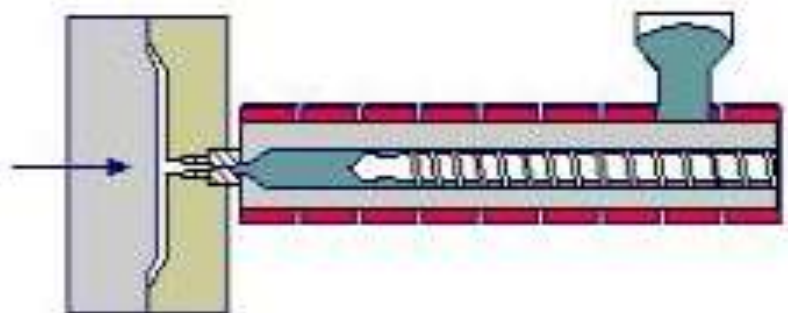


EVROPSKÁ UNIE

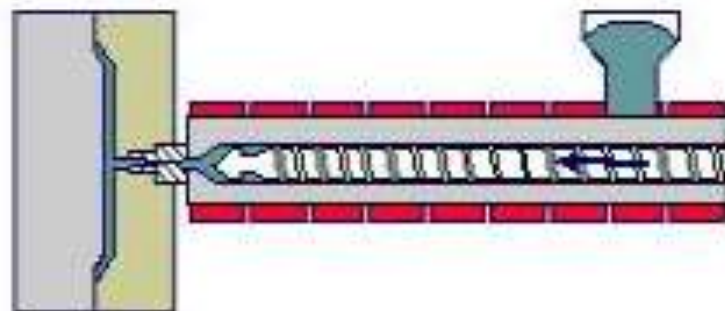


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

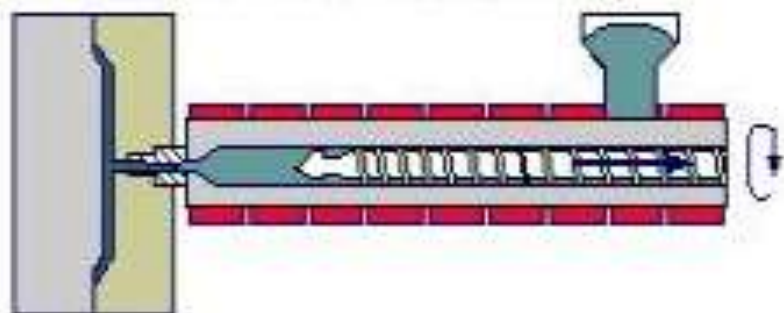
PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz



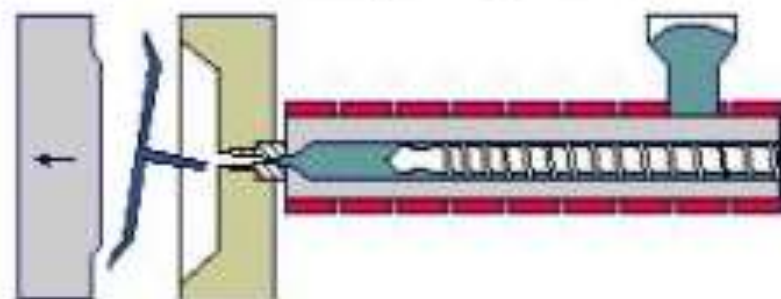
Uzavření vstřikovací formy



Plnění dutiny formy a dotlak

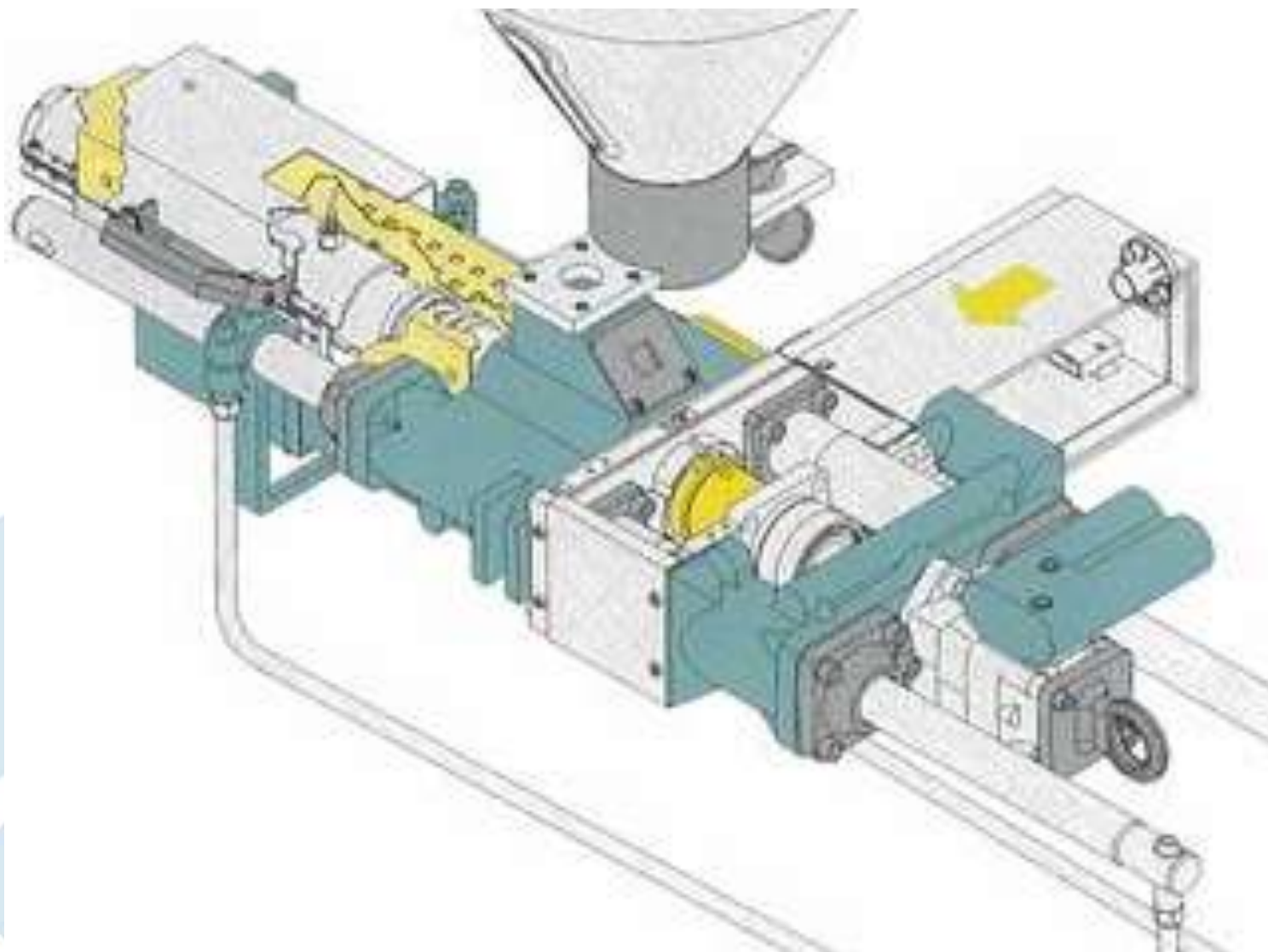


Plastikace



Otevření formy, vyhození výstřiku

Vstříkovací lis



evropský
sociální
fondy ČR

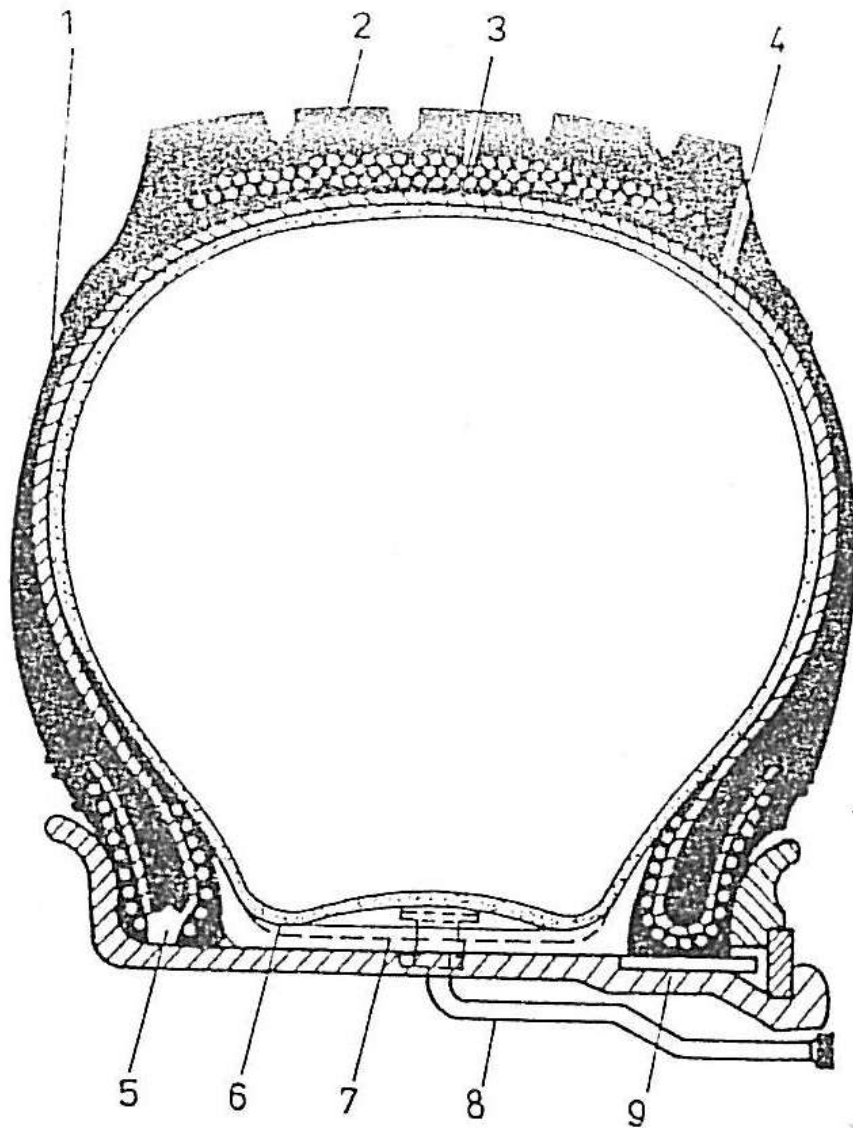


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Výroba pryže

- **Výroba základního polymeru** na bázi kaučuku.
- **Míchání** kaučuku se sírou, antioxidanty, mazivou aj. přísadami.
- **Tvarování** s výstužnými materiály - tkaninami při výrobě hadic a dopravních pásů, s tkaninami a (nebo) ocelovým drátem při výrobě pneumatik.
- **Vulkanizace** v autoklávu, v případě pneumatik ve formách.



Obr. 16.1. Nejdůležitější díly pneumatiky

- 1 — bok pláště, 2 — koruna,
- 3 — výztužný pás, nárazník,
- 4 — kostra, 5 — patkové lanko,
- 6 — duše,
- 7 — ochranná vložka,
- 8 — ventil, 9 — ráfek

Regenerace, zpracování a využití odpadní pryže

- **Drcení** za normální teploty a vytrídění příměsí nebo **drcení** pryže podchlazené v kapalném dusíku a vytrídění příměsí (lepší zpracovatelnost, vyšší náklady),
- **recyklace** vrácením rozdrcených a vytríděných podílů do nově zpracovávané pryže v množství cca do 10 %.
- **pyrolýza** pryže na směs uhlovodíků plyných a kapalných, možnost výroby motorových paliv,
- **spalování** pryžových výrobků v cementářských pecích (přednostně pneumatiky nákladních aut).



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Emise do atmosféry, vod a odpady

- SO₂
- NO_x
- CO
- Páry uhlovodíků a jejich derivátů
- Oteplená voda
- Voda s rozpuštěnými solemi
- Voda s obsahem ropných látek a jejich derivátů
- Odpadní plasty
- Obaly
- Konstrukční a nerezavějící oceli
- Stavební hmoty a dlažby
- Kaly s obsahem ropných látek
- Katalyzátory s obsahem těžkých kovů

Děkuji Vám za pozornost !



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz