

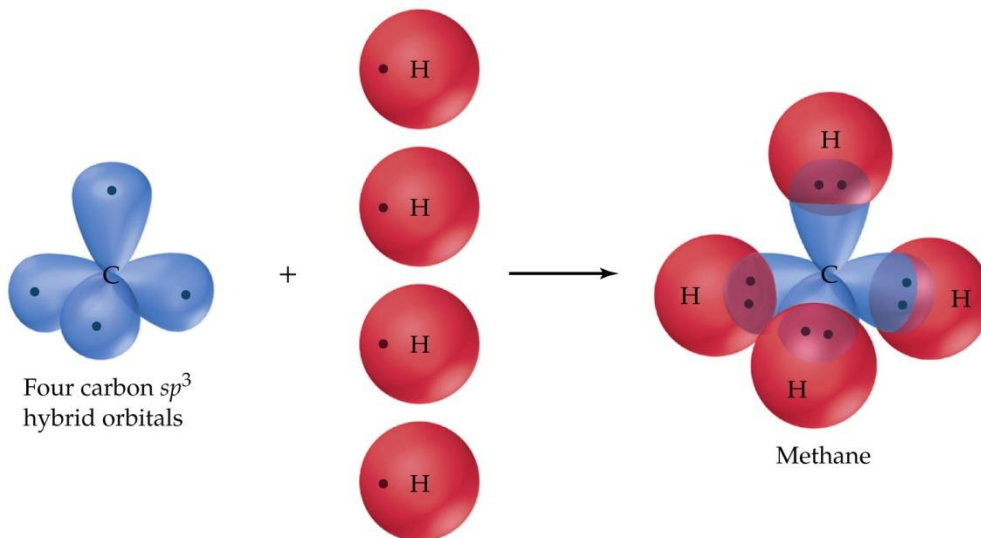
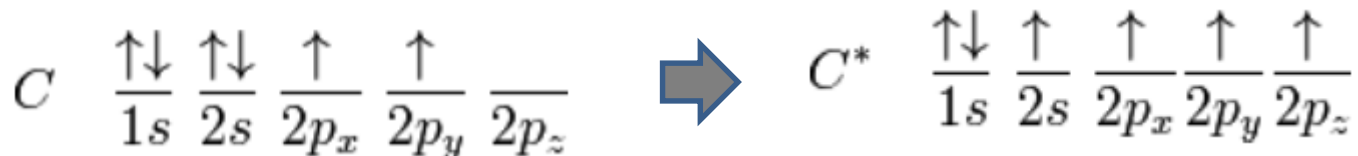
Polymerní materiály

přírodní polymery

- bílkoviny, enzymy, škrob, celuloza → biologické a fyziologické procesy
- kaučuk, dřevo, kůže, bavlna, vlna, hedvábí → používány už věky
- začátek 20. století → objevena struktura makromolekulárních látek ⇒ pomalý rozvoj polymerní chemie a materiálů
- po r. 1945 → prudký nástup polymerních materiálů ⇒ revoluční změny v oblasti materiálů
- možnost řízení vlastností → výsledek lepší než původní přírodní materiály
- kovy nebo dřevo jsou v mnoha aplikacích střídány (**ne nahrazovány**) polymery s dostatečnými vlastnostmi a levnější a jednodušší výrobou a zpracováním
- polymery a kompozity s polymerní matricí jsou nezbytné pro mnoho aplikací (pneumatiky, lepidla, barvy, povlaky, biomedicínské výrobky, LCD)
- vlastnosti polymerních materiálů vycházejí – stejně jako u kovů a keramiky – ze struktury materiálů

Tvorba vazby s hybridizovaným uhlíkem

Hybridizace
uhlíku



Four carbon sp^3
hybrid orbitals

Methane

Four hydrogen 1s
atomic orbitals

C ($1s^2, 2s^1; 2p^3$)
4 kovalentní vazby
 $109,5^\circ$

H ($1s^1$)
1 vazba

uhlovodík

Výroba polymerů

Z jednoduchých organických látek tzv. polyreakcí:

polymerace

polykondenzace

základní pojmy:

monomer = vstupní nízkomolekulární organická sloučenina

mer = přechodná forma vzniklá během polyreakce

polymer = vzniká vzájemnou vazbou vysoce reaktivních konců rozštěpených vazeb; je v něm ***n***-krát zapojena merová jednotka

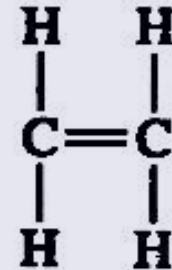
polymerační stupeň *n* = počet merů v řetězci \Rightarrow délka polymerního řetězce \Rightarrow další vlastnosti materiálu

Polymerace

štěpení násobných vazeb \rightarrow reakční místa \Rightarrow řetězení

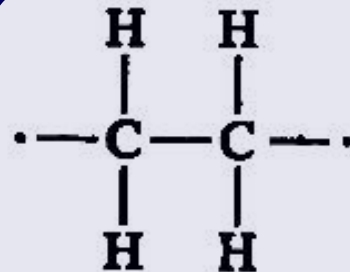
monomer:

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



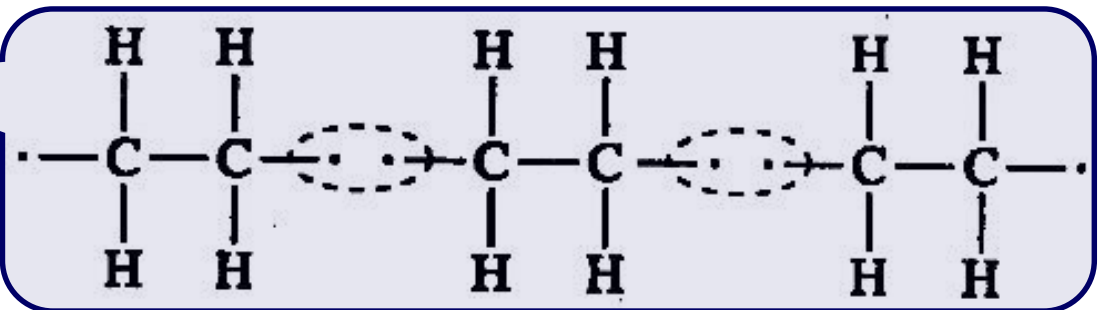
mer:

přechodná forma
- CH - CH -



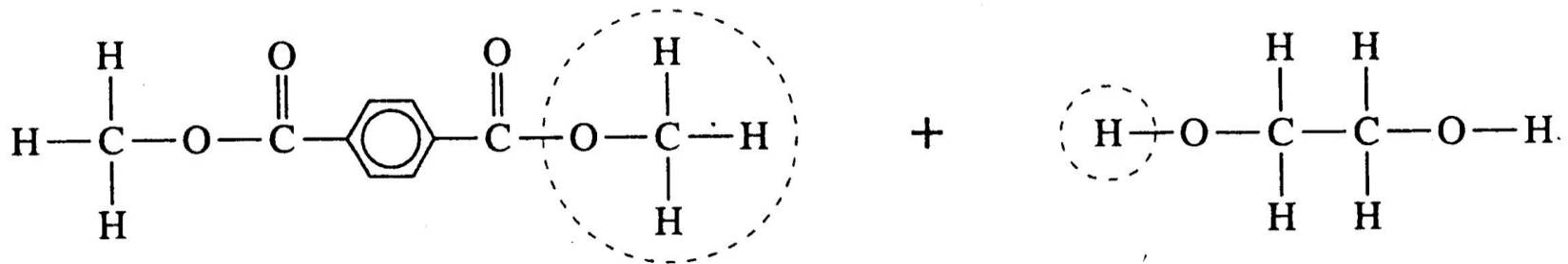
polymer:

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



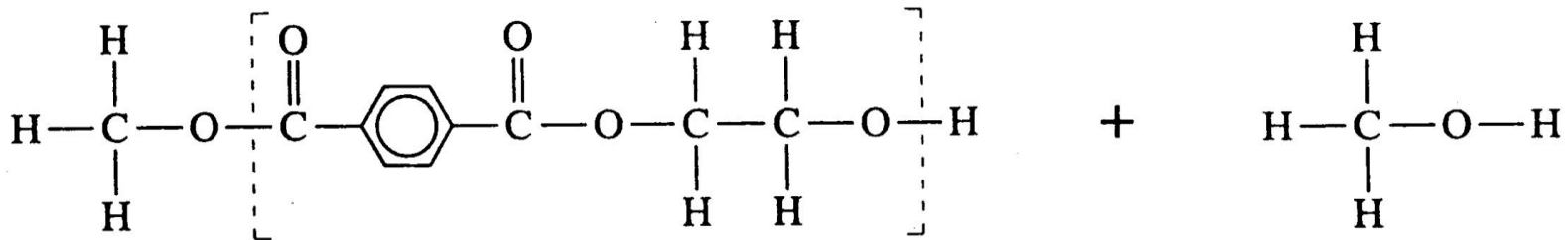
Polykondenzace

vzájemná reakce organických látek → polymer + kondenzát



Dimethyl terephthalate

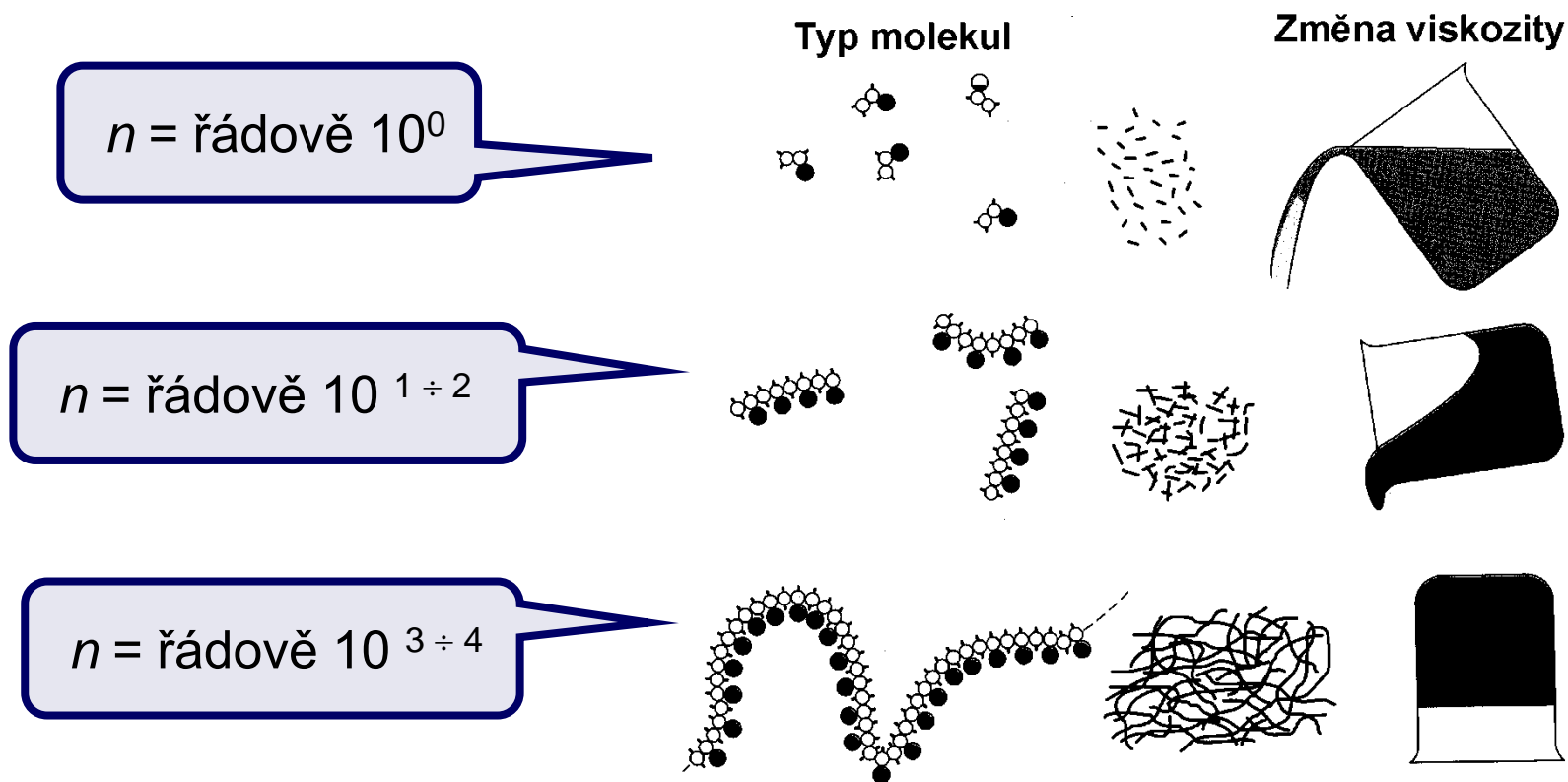
Ethylene glycol



Repeat unit for polyethylene terephthalate
(PET polymer)

Methyl alcohol
(byproduct)

Vliv stupně polymerace na vlastnosti polymeru



Polymerní řetězec

Molekulová hmotnost M

$$M = n \cdot m$$

n - polymerační stupeň

m - hmotnost základního meru

Primární vazebné síly - kovalentní



Složení řetězce

homopolymer - v řetězci mery pouze jednoho typu: A ○ nebo B ●

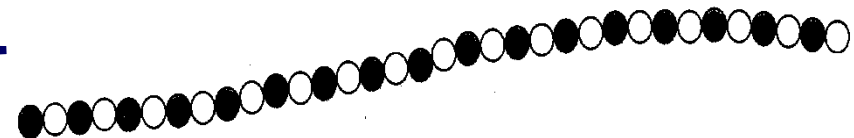
kopolymer - v řetězci mery dvou typů: A ○ i B ●

terpolymer - v řetězci mery tří typů

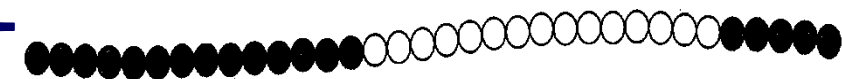
statistický



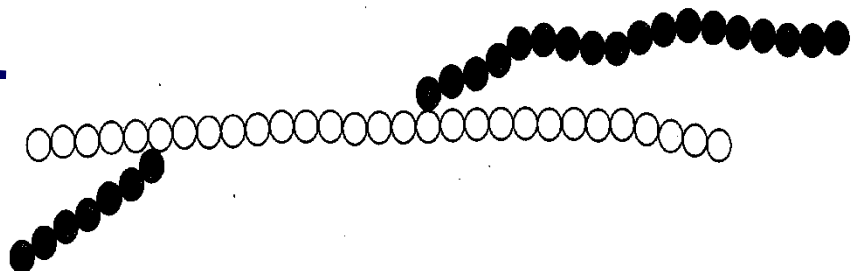
alternující



blokový



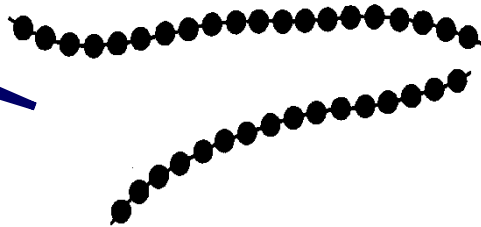
roubovaný



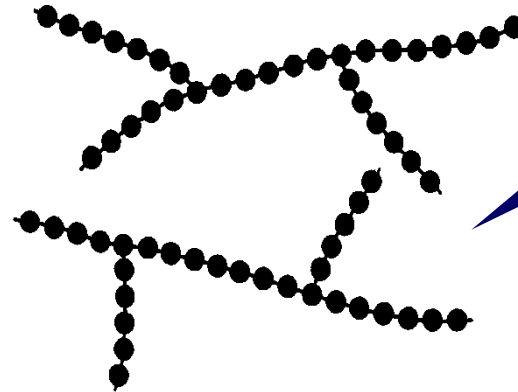
Struktura a tvar řetězců v materiálu

dopad na vlastnosti – zvláště mechanické (deformace řetězce)

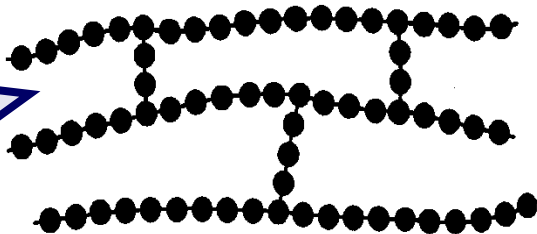
lineární



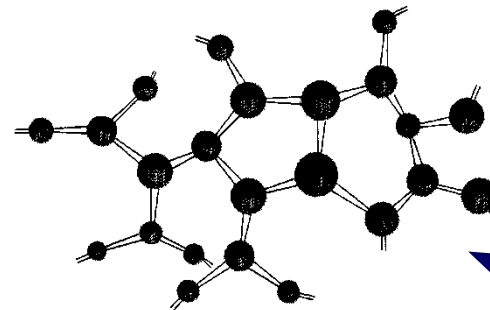
rozvětvený



zesíťný
příčná
vazba na
řádově
 10^{2-3} C

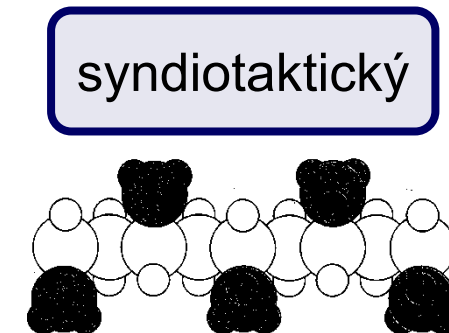
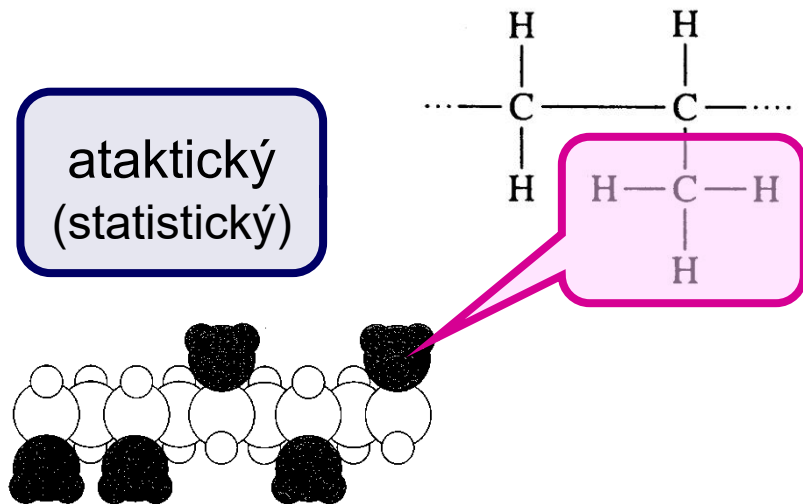


3-D síť
příčná
vazba na
řádově
 10^{0-1} C



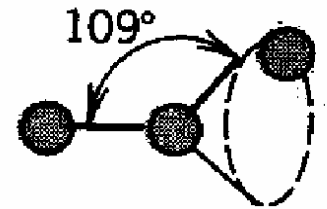
Konfigurace (takticita) řetězce

popisuje uložení bočních skupin atomů kolem základního řetězce
přímý dopad na vlastnosti materiálu → pravidelně uspořádané řetězce je
možno poskládat blíž k sobě
změna konfigurace řetězce možná pouze chemickým zásahem

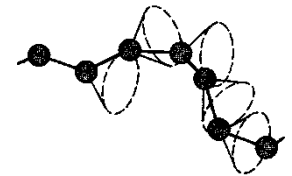
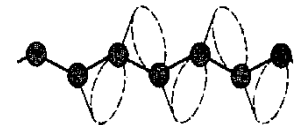


Konformace řetězce

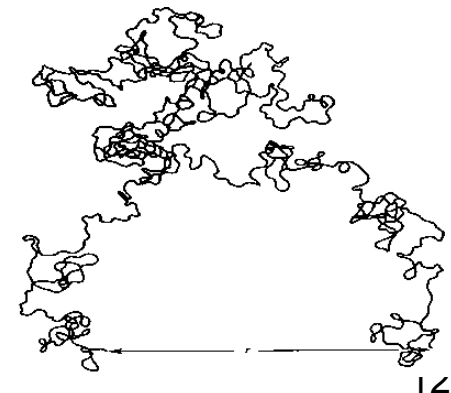
- Jednoduché vazby → schopnost rotace
- Každá poloha → určitá energie
- Přednostně obsazovány polohy s minimální energií
- Změna konformace řetězce možná fyzikálním zásahem (ohřevem)



- Lineární řetězce (PE) → postavení **trans – trans**, tvar **cik – cak**
- Řetězce s malou boční skupinou (izotaktický PP) → postavení **trans – gauche**, pravá šroubovice v úhlu 120°
- Řetězce s velkou boční skupinou (PS) → neschopny rotace
- Řetězce s násobnou vazbou → neschopny rotace



Dopad na mechanické vlastnosti: dostatečná teplota → rotace ⇒ řetězec reaguje na vnější zatížení ohnutím a natočením



Polymerní materiál jako Σ řetězců

Polymerní materiál = soubor vzájemně se ovlivňujících řetězců

Sekundární vazebné síly

Intermolekulární vazby různého charakteru
vazebná energie řádově 10^1 kJ.mol⁻¹

- **disperzní (Londonovy) síly**

nepatrná polarizace způsobená pohybem elektronů; slabé,
nezávislé na teplotě

- **permanentní dipól**

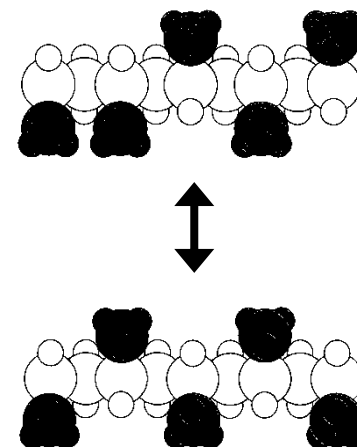
kolem molekul s polárními vazby, snaha o vzájemnou orientaci
narušována tepelným pohybem molekul; \uparrow teplota \Rightarrow koheze \downarrow

- **indukovaný dipól**

v blízkosti permanentních dipólů, které polarizují okolní
původně neutrální vazby

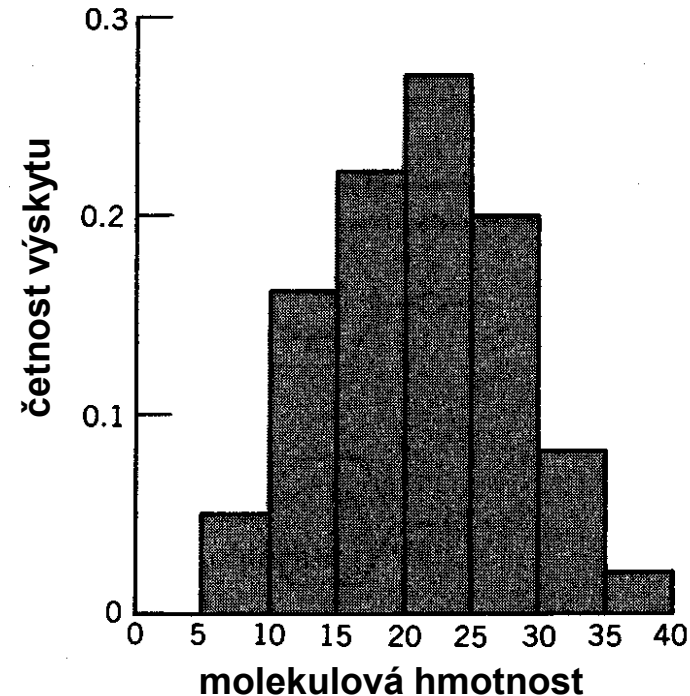
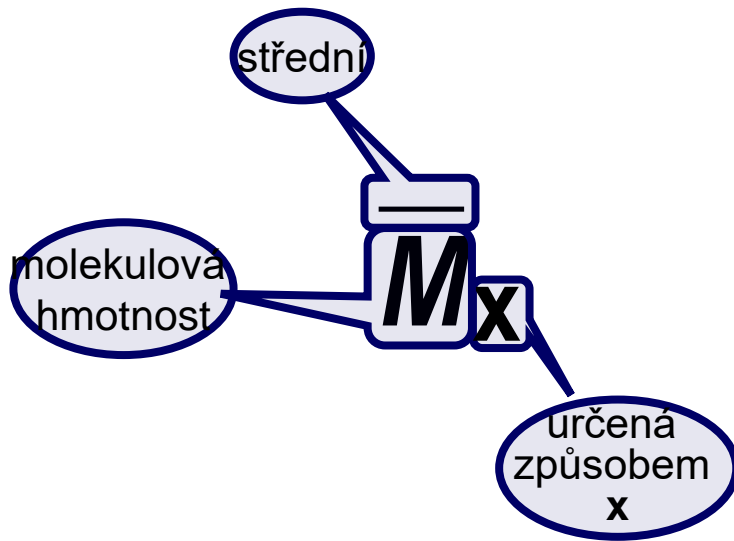
- **vodíkové můstky**

nejsilnější typ sekundární vazby, přechod k primárním vazbám



Molekulová hmotnost polymeru

Polyreakce → řetězce různé délky
statistický charakter molekulové hmotnosti výsledného polymeru.



tvar distribuční křivky → technologické vlastnosti polymeru

↑ šířka křivky → ↑ interval $T_m \Rightarrow$ ↓ náročnost technologie zpracování,
↓ kvalita výrobků (tlusté stěny, tvarově méně náročné výrobky)

Krystalizace

pouze jednoduché a dlouhé řetězce (PE)

vznikají složitější struktury (ortorombická mřížka PE)

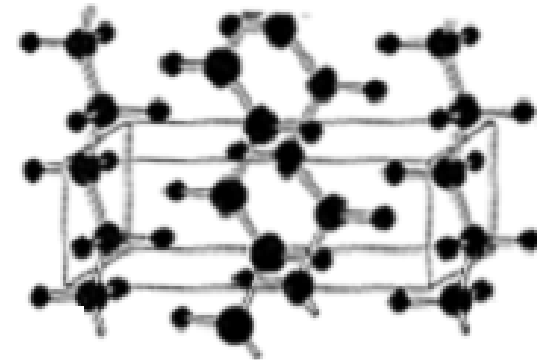
často jen část jednoduchých makromolekul organizovaná v mřížce → polymery pouze částečně krystalické = **semikrystalické**

krystalinita polymeru $k = \frac{\rho_c(\rho_v - \rho_a)}{\rho_v(\rho_c - \rho_a)} \cdot 100 \text{ [%]}$

ρ_c – hustota zcela krystalického polymeru, ρ_v – hustota zkoumaného semikrystalického polymeru, ρ_a – hustota zcela amorfního polymeru

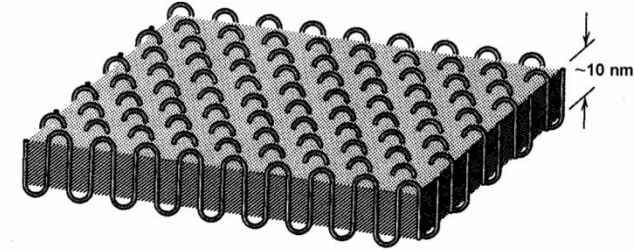
Krystalické polymery obvykle pevnější a odolnější vůči měknutí a rozpadu vlivem tepla než amorfní

Zapletení lineárních řetězců brání jejich přísnému uspořádání → vyšší stupeň organizace např. po tažení za studena ⇒ krystalinita až 95 %

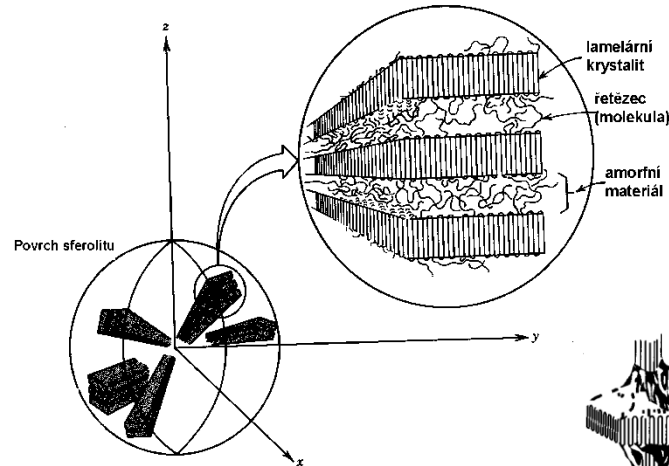


Nadmolekulární struktura

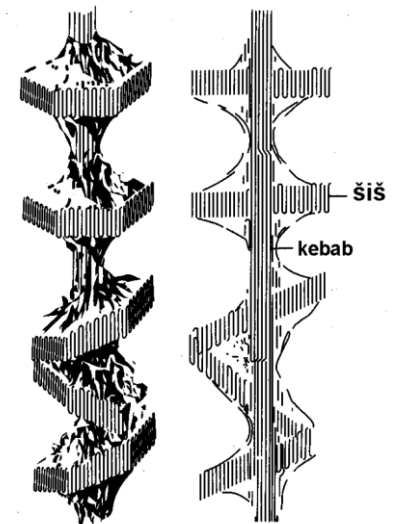
krystalizace ve zředěném roztoku \Rightarrow **lamela**
destička o tloušťce $10 \div 20$ nm a délce
řádově 10 μ m; je v ní za sebou naskládaný
určitý počet řetězců



krystalizace z taveniny \Rightarrow **sferolit**
lamely radiálně rostoucí z
krystalizačního zárodku oddělené
amorfním podílem



krystalizace v klidu střídaná
prouděním \Rightarrow **šiš – kebab**



uspořádání amorfni fáze = **amorfní klubko**

Tranzitní teploty

krystalický podíl polymeru → **teplota tání T_m** (melt) \Rightarrow atomy či ionty opouštějí svá místa v organizované krystalové mřížce

amorfní podíl → **teplota skelného přechodu T_g** (glass)

$T > T_g \rightarrow$ možné konformační změny \Rightarrow řetězce schopny natáčení

$T = T_g \rightarrow$ řetězce ustaveny do stabilní konformace

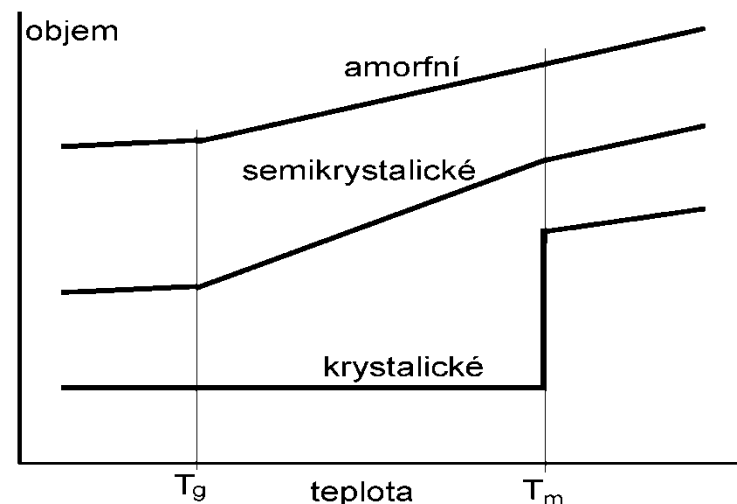
$T < T_g \rightarrow$ polymer je sklovitý, tvrdý a křehký

\uparrow mezimolekulová soudržnost a \downarrow ohebnost řetězců $\Rightarrow \uparrow T_g$

Obvykle platí, že $T_g \cong \frac{2}{3} \cdot T_m$

teplota viskozního toku T_f (flow)

porušeny sekundární vazby \Rightarrow
řetězce kloužou po sobě

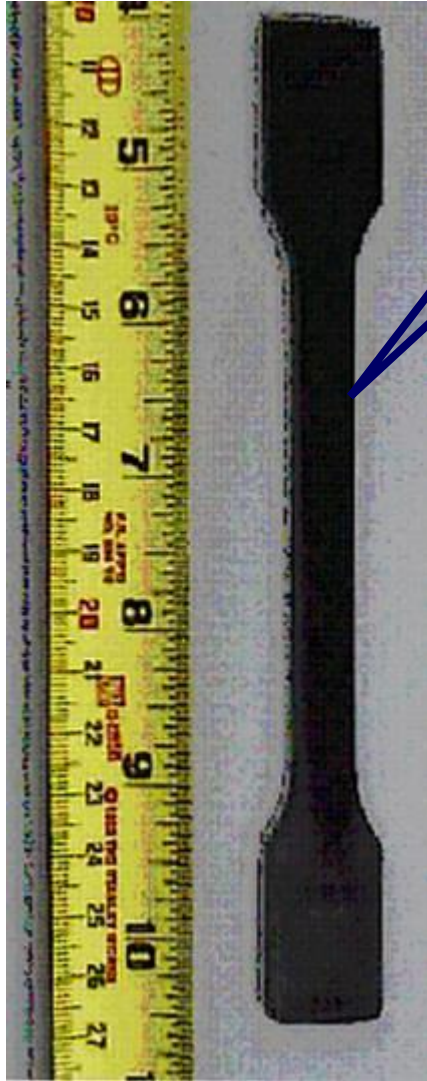


Chování polymerů při zatížení

polymery → elastická i plastická deformace řízena jinými zákonitostmi než ideálně – elastické materiály (kovy)

materiál		deformace	
		elastická	plastická
polymery ($T > T_g$)	rozplétání řetězců	napínání vazeb	napřimování, rotace a pokluzy řetězců
kovy	-----	napínání vazeb	pohyb dislokací

Chování polymerů při zkoušce tahem

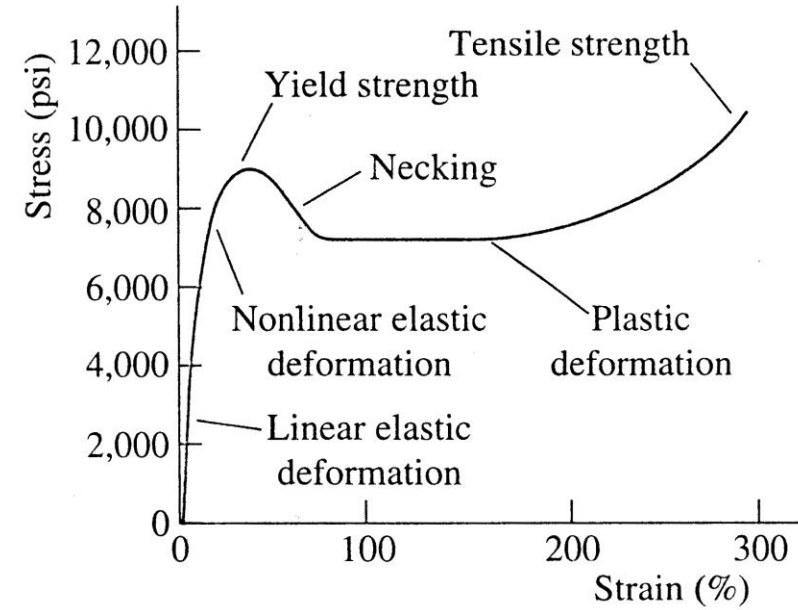
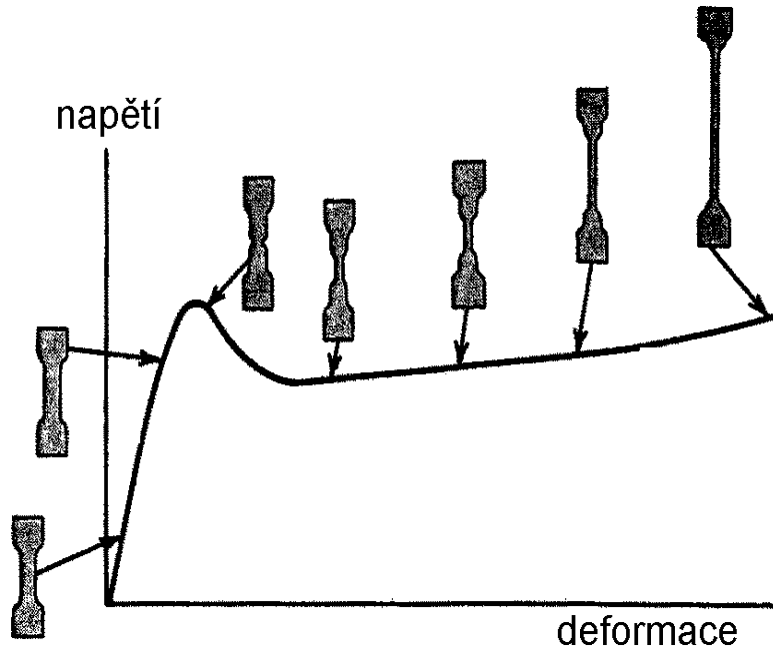


zkušební
vzorek
„dog bone“

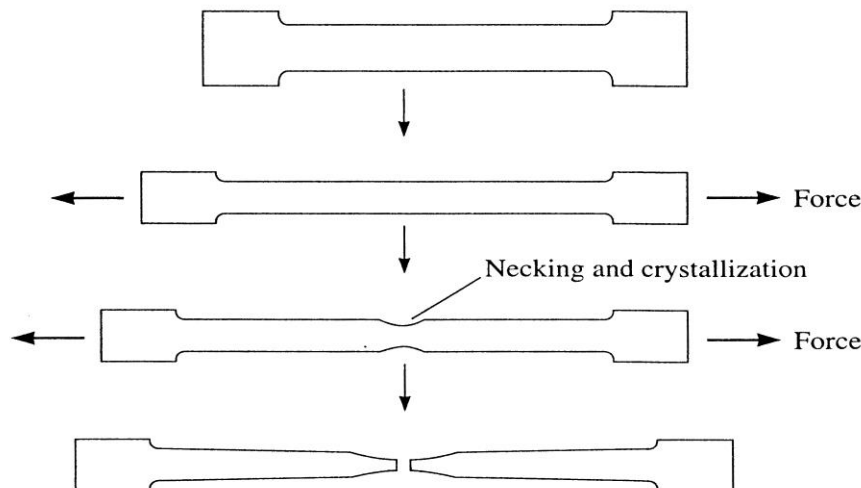
zkušební stroje
podobné jako pro
zkoušky kovů;
nižší síly + větší
prodloužení



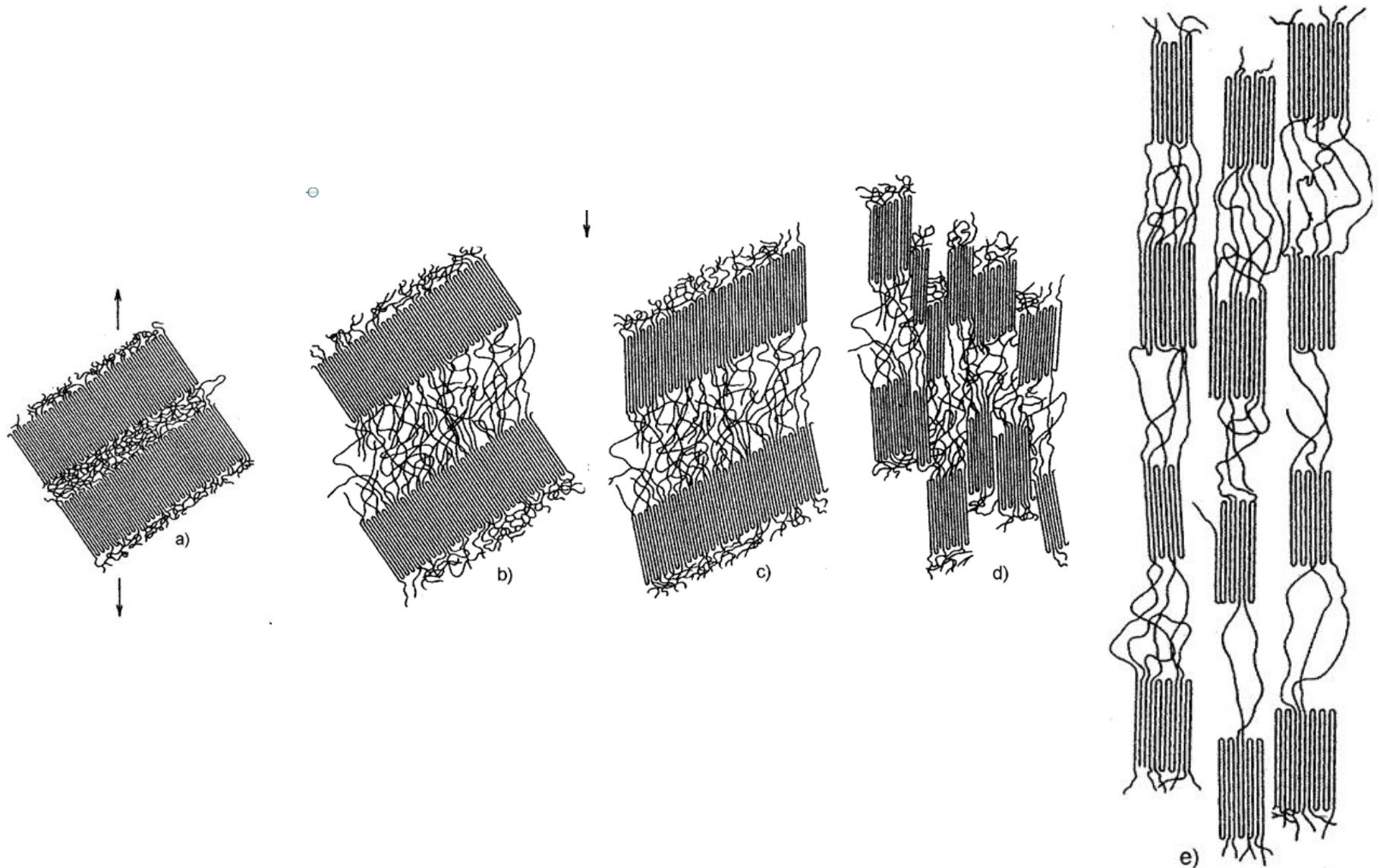
polymer



kov

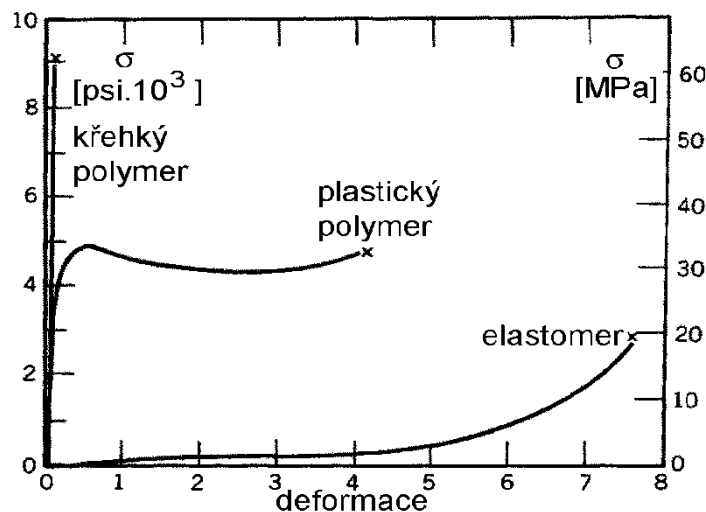


Semikrystalický materiál při tahovém zatížení

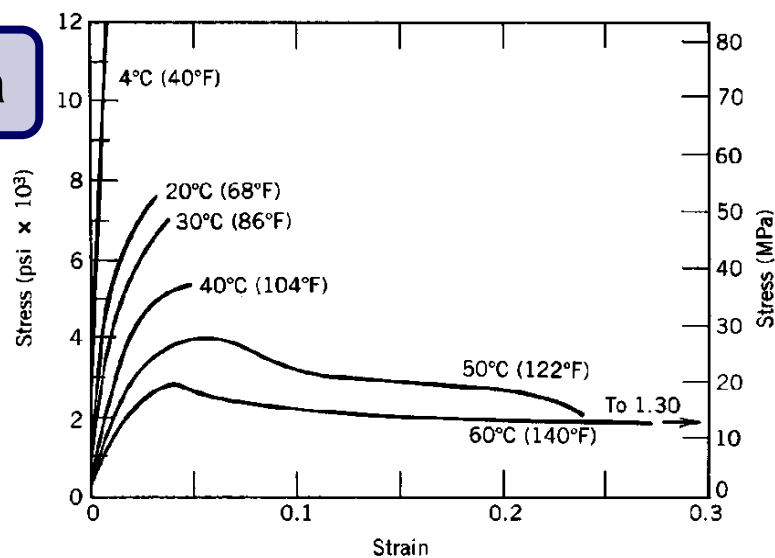


Na vlastnosti polymerů má vliv

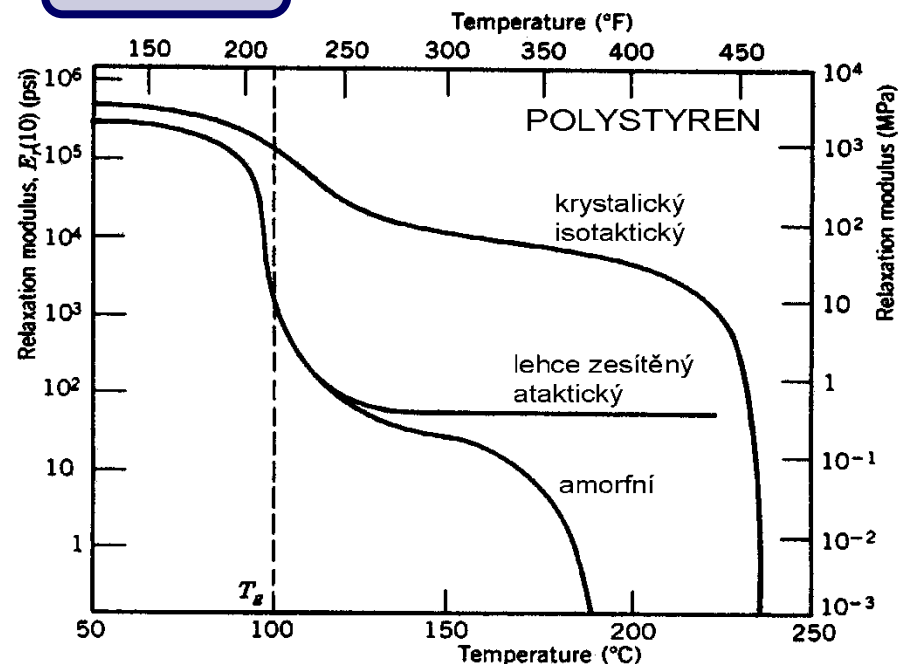
typ



teplota



struktura

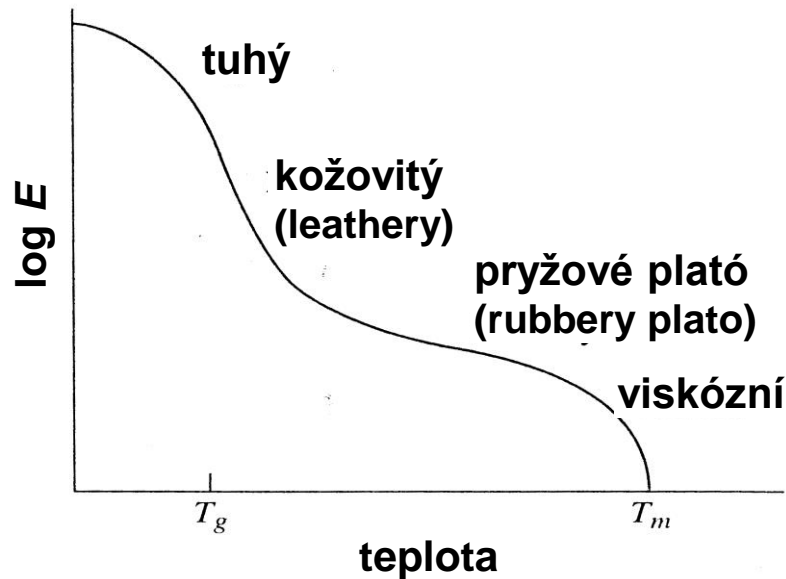


rychlost
zatěžování

↑ rychlost zatěžování \approx ↓ teplota

Modul pružnosti polymeru E jako funkce

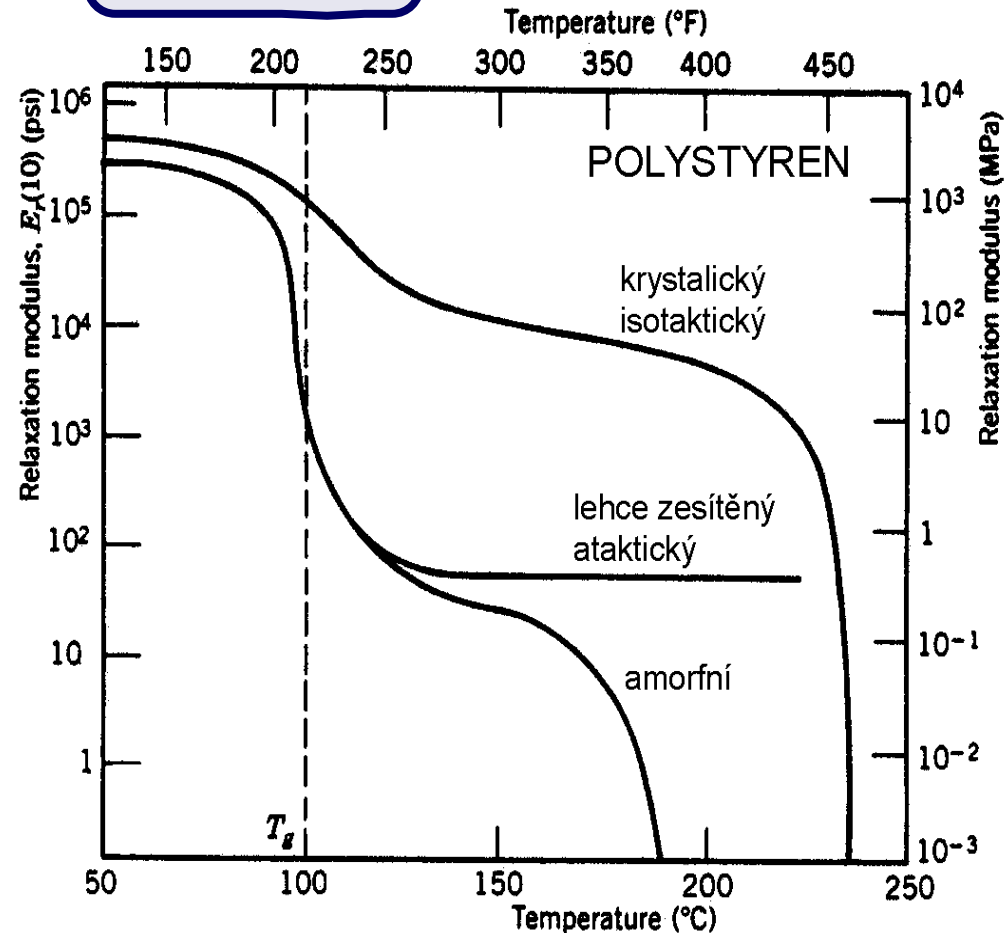
teploty



konstrukční polymery: $T_{\text{prac}} \leq T_g$

elastomery: $T_{\text{prac}} \geq T_g$

struktury
polymeru



Základní typy polymerů

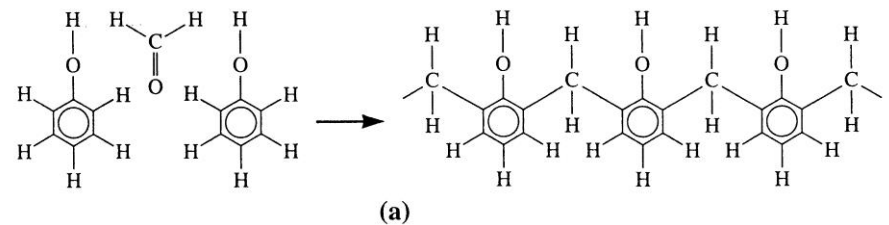
- **Termoplasty**
- **Reaktoplasty**
- **Elastomery**

Termoplasty:

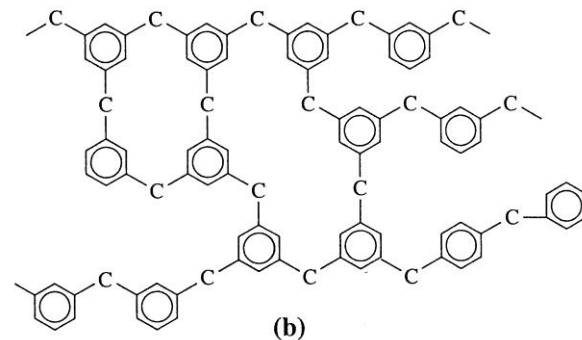
- složeny z dlouhých řetězců
- typické chování → plastické, tvárné
- řetězce mohou a nemusejí být rozvětvené
- relativně slabé sekundární vazby
- semikrystalické nebo amorfní
- při zahřátí měknou a taví se
- při zvýšených teplotách se dají tvářet
- lehce recyklovatelné

Reaktoplasty (termosety)

- složeny z dlouhých lineárních nebo rozvětvených řetězců svázaných do 3-D sítě → řetězce nemohou rotovat nebo pokluzovat ⇒ dobrá tuhost, pevnost a tvrdost, malá tažnost a rázová odolnost
- při zkoušce tahem vykazují podobné chování jako křehké kovy nebo keramika
- při ohřevu se netaví, ale dochází k dekompozici
- po zesítnění jen obtížně zpracovatelné → obtížná recyklace

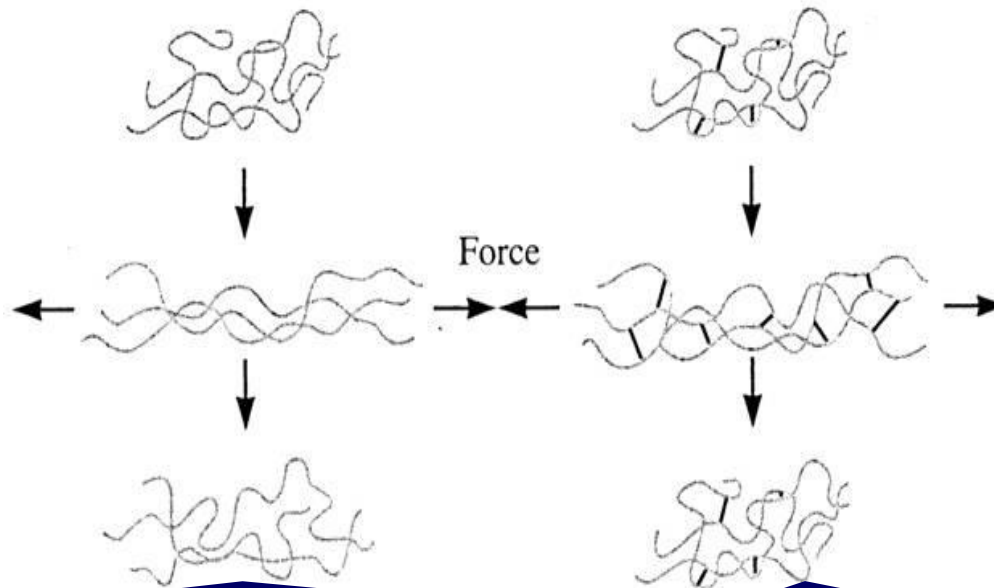


fenolové
pryskyřice



Elastomery

- přírodní i syntetické polymery
- schopnost elastické deformace větší než 200%
- amorfní termoplasty nebo lehce zesíťené reaktoplasty
- nízká T_g



bez příčných vazeb

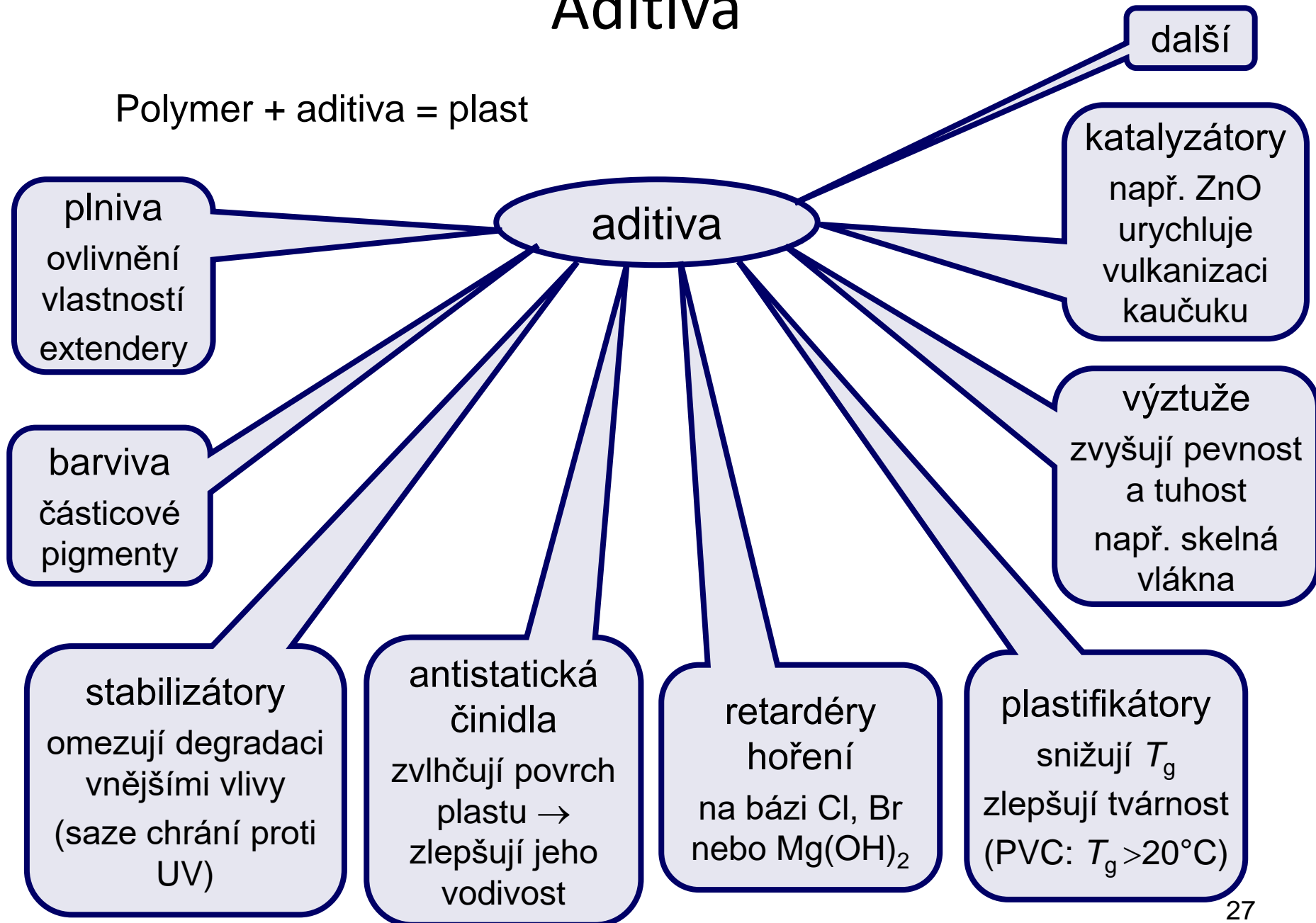
zatížení → rozplétání řetězců, napínání vazeb
odlehčení → řetězce se nevrátí do původního tvaru ⇒ nevratná deformace

s příčnými vazbami

zatížení → napínání vazeb;
odlehčení → příčné vazby vrátí řetězce do původního tvaru ⇒ deformace vymizí

Aditiva

Polymer + aditiva = plast



Zpracování polymerů na výrobek

typ polymeru	termoplast	reaktoplast	elastomer
definice materiálu	teplem zplastizovatelný a tlakem tvarovatelný; reversibilní proces	tlakem tvarovatelný, teplo \Rightarrow zesítnění; ireversibilní proces	
příklad	PE, PP, PVC, PC, PA	pryskyřice epoxidové, fenolové	kaučuk
vhodná technologie	lisování	lisování	podobně jako reaktoplasty
	vakuové tváření		
	přetlačování	přetlačování	
	extruze		
	vyfukování	extruze	
	injekční vstřikování		

Spojování plastů

Lepení

rozpouštědla

chemicky rozpouštění lepených povrchů → měknou ⇒ pohyb makromolekul přes rozhraní povrchů a jejich vzájemné navazování;
odpaření rozpouštědla → „zamrznutí“ makromolekul ⇒ spojení obou povrchů

Pásky

Adheziva (lepidla)

Mechanické spojování

šrouby

nýty

Svařování

tavné

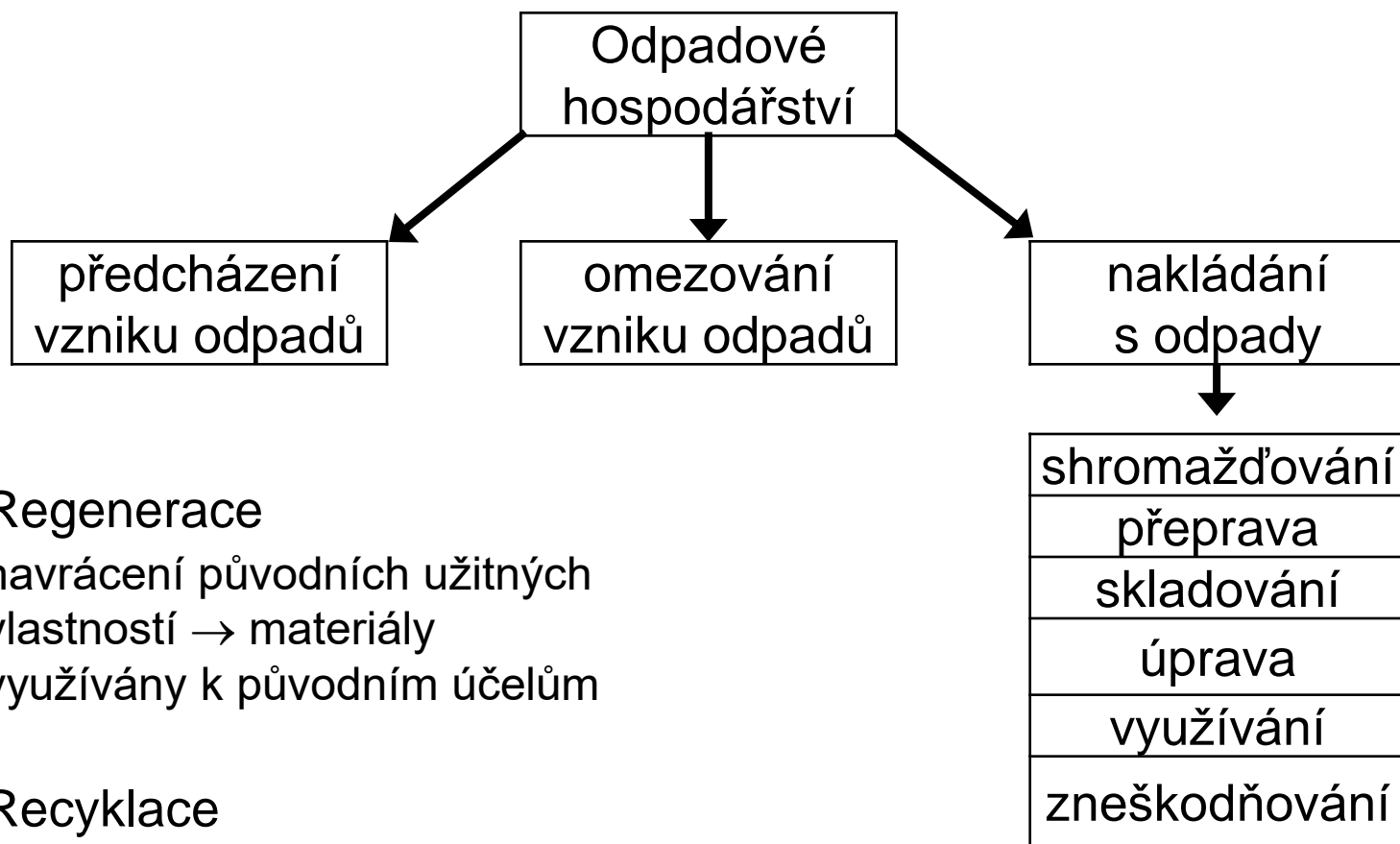
vyhřívaná Al-deska s povrchy krytými skelnou tkaninou (nepřilnavé);
svařované materiály přiloženy a po dostatečném ohřevu sundány a přitlačeny k sobě;
zvláště na spojování velkoplošných výrobků z termoplastů

horkým plynem (vzduchem) variace na svařování kovů; svařování a utěšňování desek PP při výrobě velkých chemických nádrží, přídatný materiál je stejný jako svařovaný

třením

rotační tvary, ve svaru výronek (v další operaci odstraněn)

Odpadové hospodářství



Regenerace

navrácení původních užitných vlastností → materiály využívány k původním účelům

Recyklace

přepracování odpadů → druhotné suroviny

Konečná likvidace

energetické využití

máloodpadové technologie

tailor made materials

požadované vlastnosti

(zvláště mechanické)

výběr atomů



chemická konstrukce řetězce

vzájemná interakce řetězců

aditiva



vhodná technologie
zpracování na
výrobek



správné
podmínky
provozu

kvalitní výrobek