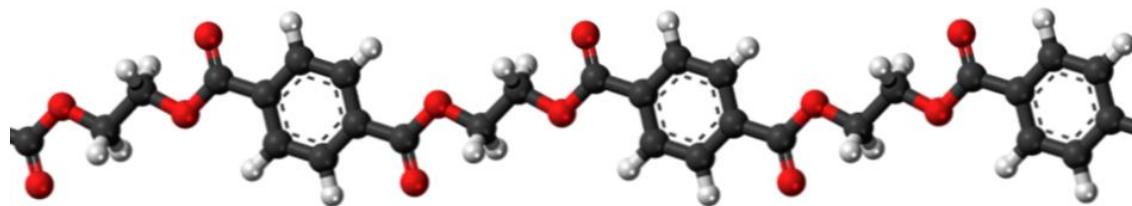




Polymerní materiály 1

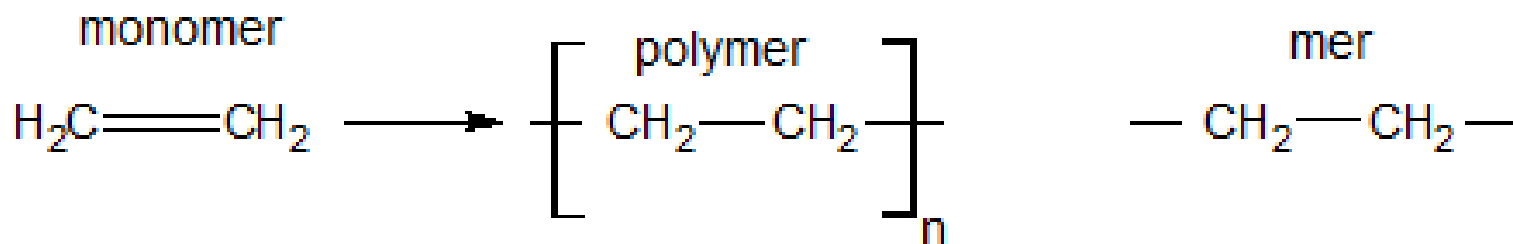
Jakub Hrůza

Připraveno s využitím skript „Úvod do studia materiálů“, Prof. RNDr. Bohumil Kratochvíl, DSc., Prof. Ing. Václav Švorčík, DrSc., Doc. Dr. Ing. Dalibor Vojtěch, VŠCHT, Praha 2005



Co jsou polymery:

- Polymery jsou přírodní nebo syntetické látky, v jejichž veliké molekule (makromolekule) se jako článek v řetězu mnohonásobně opakuje základní monomerní jednotka zvaná **mer**. Mer vzniká spojením **monomeru**, tedy sloučeniny schopné minimálně dvou vazeb.
- Představují tedy chemickou stavebnici, která umožňuje neobyčejnou proměnlivost struktur i vlastností výsledných látek.



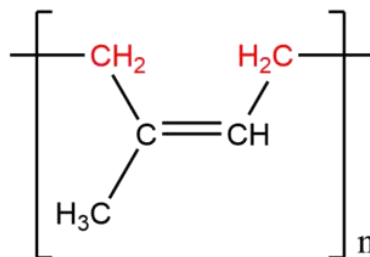
Druhy polymerů dle původu

- Přírodní (celulosa, bílkoviny, škrob, DNA...)
- Modifikované přírodní polymery (viskóza, modifikovaný škrob...)
- Syntetické (polyamid, polyester, polypropylen...)

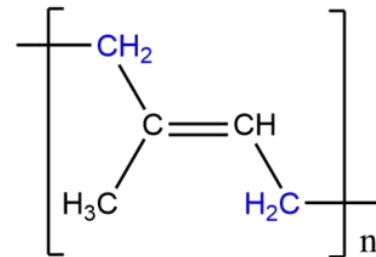


Historie:

- 1843 **Gutaperča**: trans 1,4 polyizopren ze stromu Palaquium gutta (rukojeti, násady, izolátory)
- 1844 **Pryž z přírodního kaučuku**: cis 1,4 polyizopren ze stromu kaučukovník brazilský zesíťovaný pomocí síry
- 1851 **Ebonit**: silně vulkanizovaný přírodní kaučuk, náhrada ebenového dřeva, izolátory.
- 1863 **Celuloid**: plastifikovaná nitrocelulóza , náhrada slonoviny
- 1907 **Bakelit**: fenol formaldehydová pryskyřice. První syntetický polymer.
- 1935 **Igelit**: Polyvinylchlorid (koncern IG Farben)
- 1936 **Nylon**: Polyamid 6 (Du Pont)
- 1938 **Teflon** (polytetrafluorethylen – Du Pont)
- 1939 **Nízkohustotní polyethylen**
- 1941 **Polyester** (vlákno)
- 1942 **Polyakrylonitril**
- 1953-54 **Vysokohustotní polyethylen a polypropylen**
- 1961 **Aramid** (aromatický polyamid)



*přírodní kaučuk
(Z)-polyisopren*

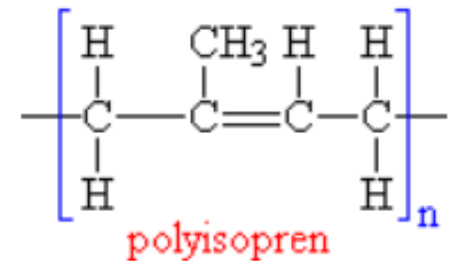
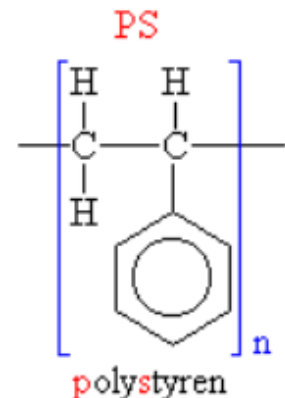
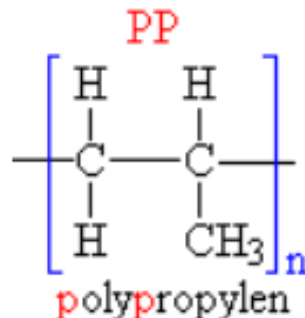
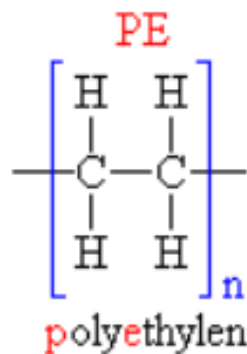


*gutaperča
(E)-polyisopren*



Příprava polymerů

- Polymerace je chemická reakce, při níž se molekuly nízkomolekulární sloučeniny (monomeru) spojují a mnohonásobným opakováním vytvářejí makromolekulární látku (polymer).
- Jestliže monomer obsahuje pouze dvě místa (funkce) schopná vytvářet kovalentní chemickou vazbu, vznikají polymery lineární.
- Při větším počtu funkčních míst mohou vznikat polymery rozvětvené nebo prostorově zesíťované.
- Základní stavební (monomerní) jednotka charakterizuje chemickou strukturu polymeru, která má zásadní vliv na jeho chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti. Základní jednotka není u všech polymerů totožná s chemickou strukturou monomerů.





Současný vývoj

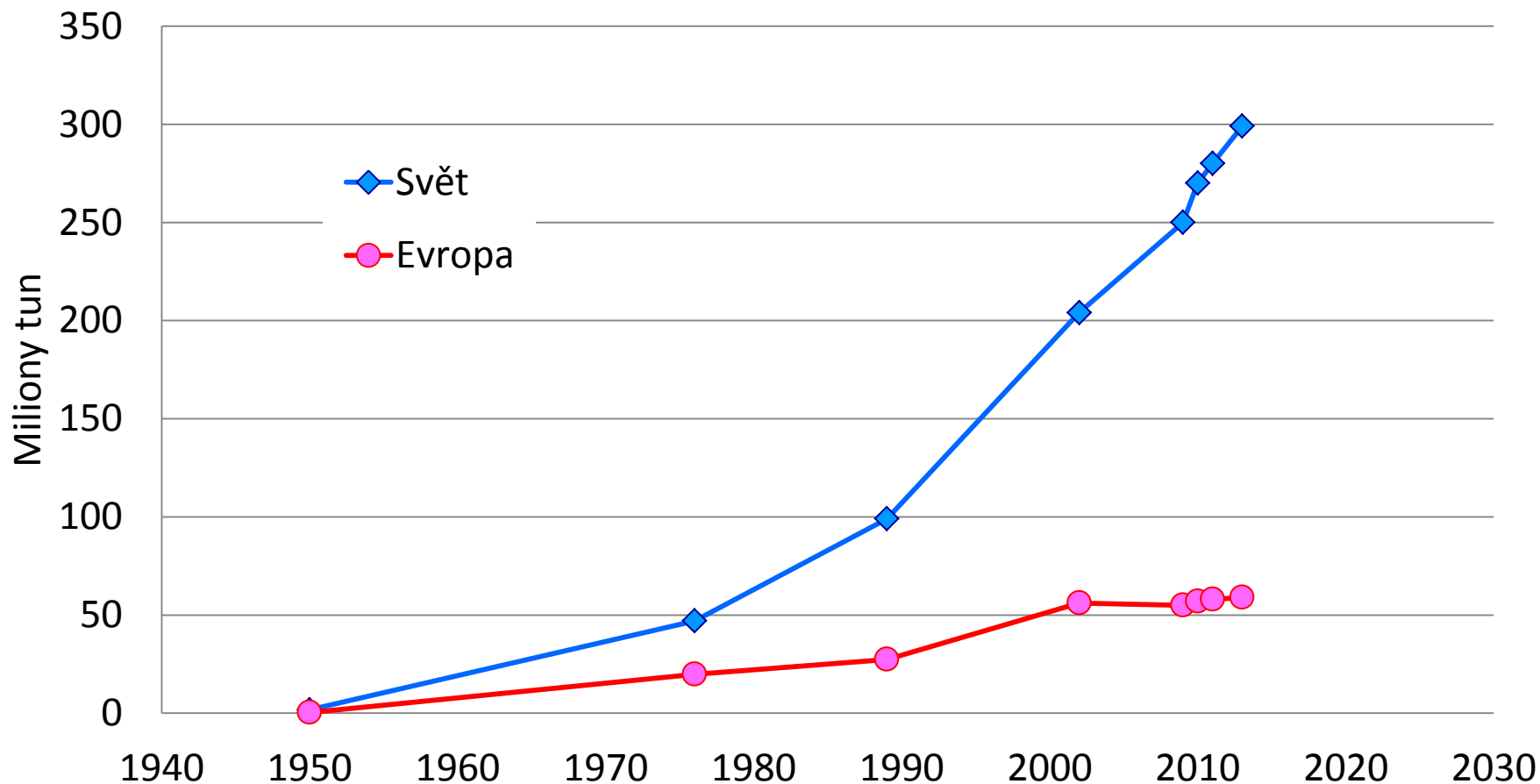
- Poznatky polymerní fyziky a fyzikální chemie o struktuře polymerních materiálů umožňují připravit materiály specifických vlastností. Příkladem jsou lehká polymerní vlákna pevnější než ocel, kapalně krystalické polymery, polymery vhodné pro konstrukční aplikace, pro zápis informací s vysokou hustotou i speciální polymery s nelineárním optickým chováním, které převádějí elektrický signál na optický.
- Poslední vývoj naznačuje možnosti takzvaných inteligentních materiálů. Ty by měly být schopny podle vnějších podmínek měnit své vlastnosti, například viskozitu, tuhost nebo optickou propustnost.
- Pomocí takových aktivních materiálů lze už dnes do určité míry napodobit chování biologických tkání nebo i celých organismů. Ukazuje se, že syntetické polymery mohou nést informace a vykonávat specifické funkce jako přírodní makromolekuly.

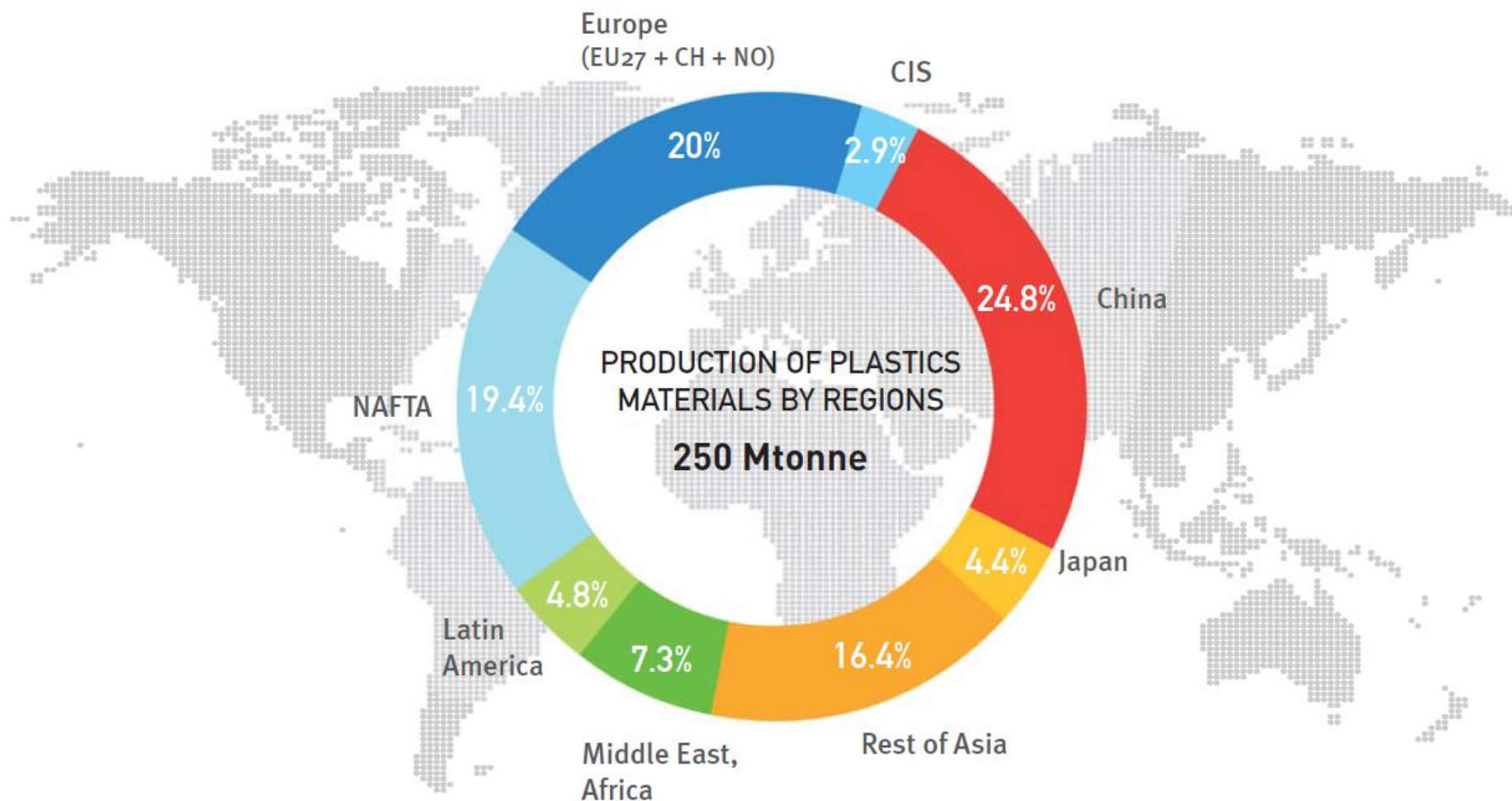




Statistické údaje výroby polymerů

Světová a evropská produkce plastů (mil tun)





2013 World production of plastics materials (thermoplastics and polyurethanes)

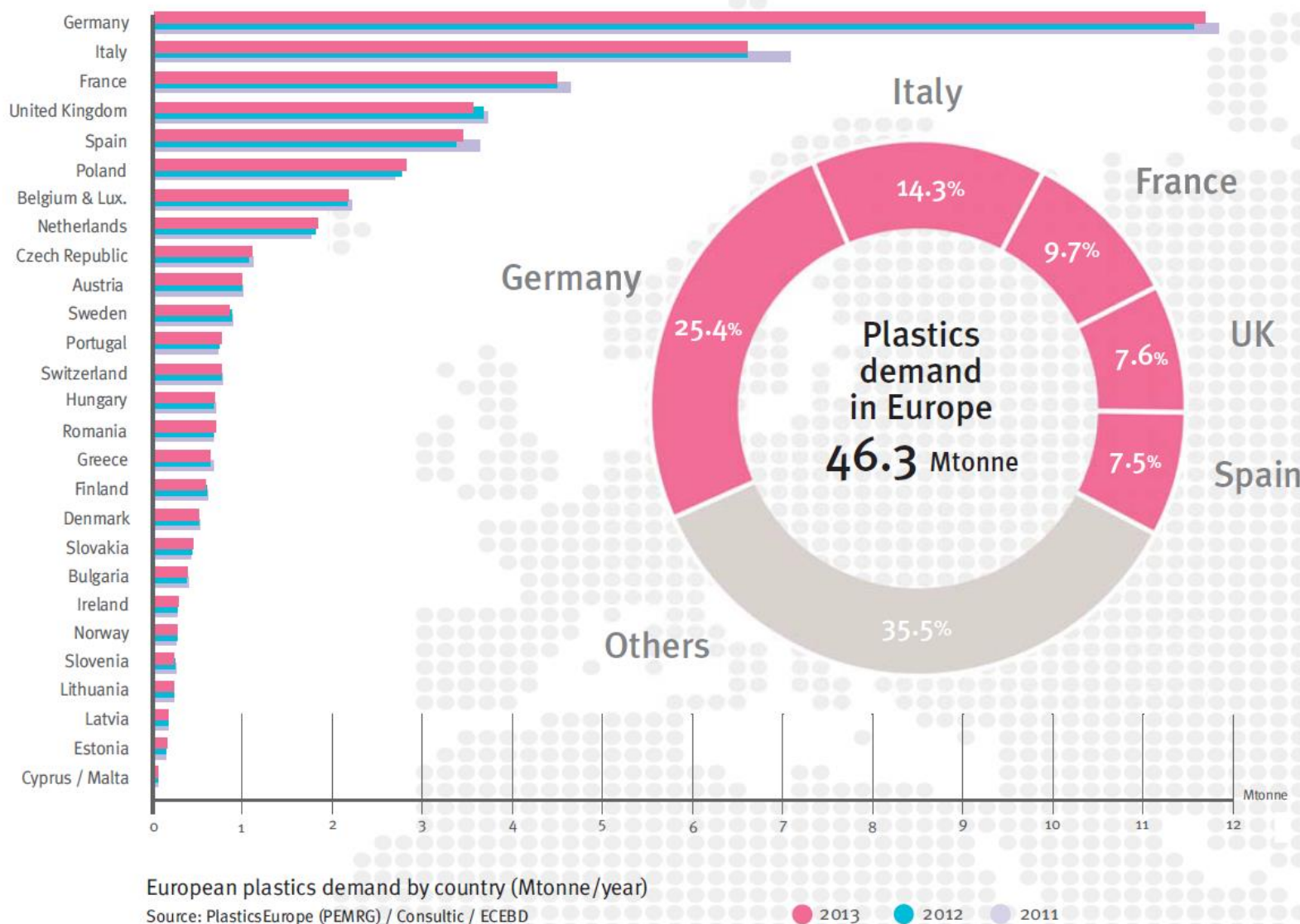
Does not include other plastics (thermosets, adhesives, coatings and sealants) nor PP-fibers.

Source: PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic

Zdroj: www.e-pro-plasticsrecycling.org

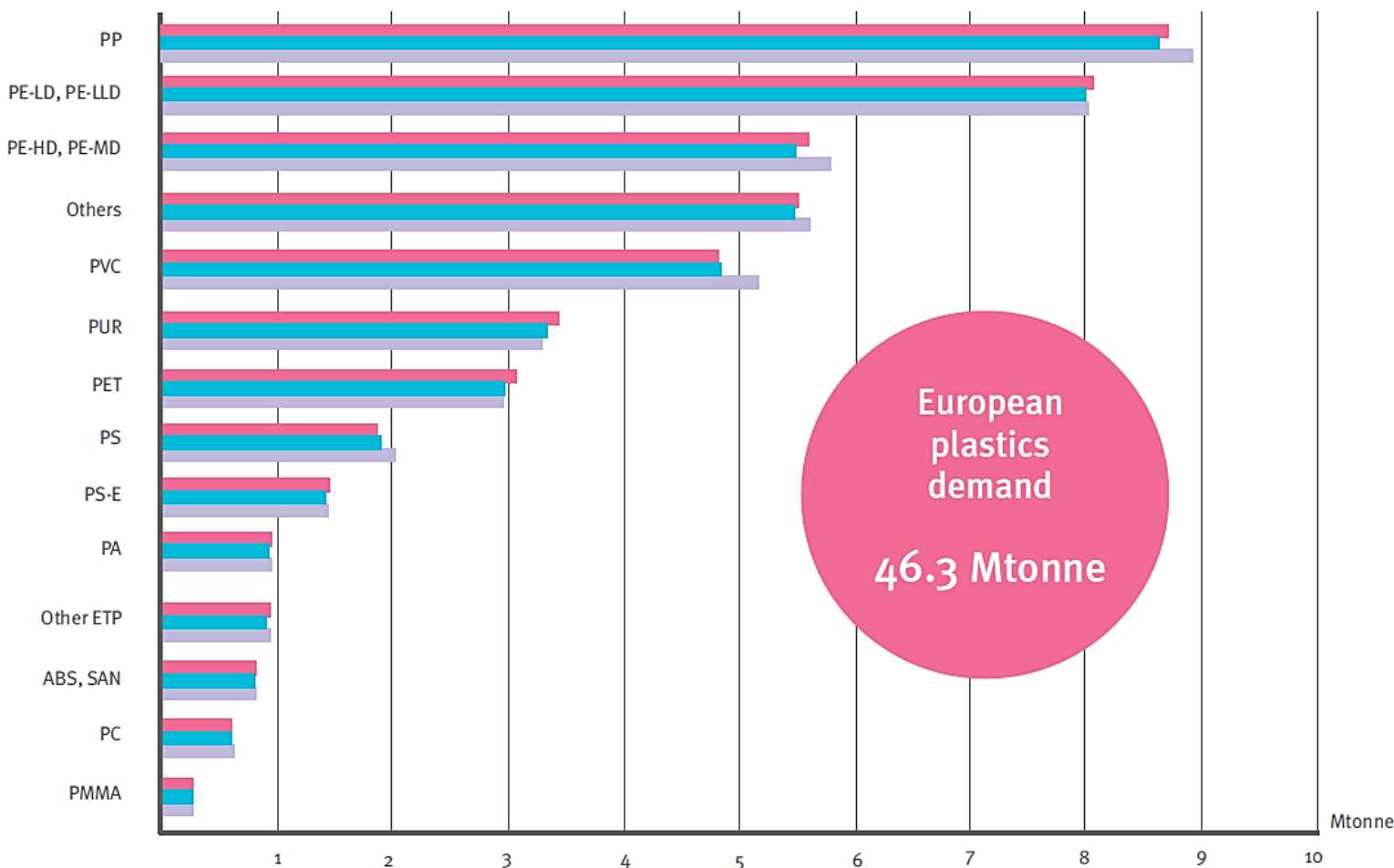


Two thirds of plastics demand in Europe is concentrated in five countries





European plastics demand increased by 1% in 2013



European plastics demand* by polymer type

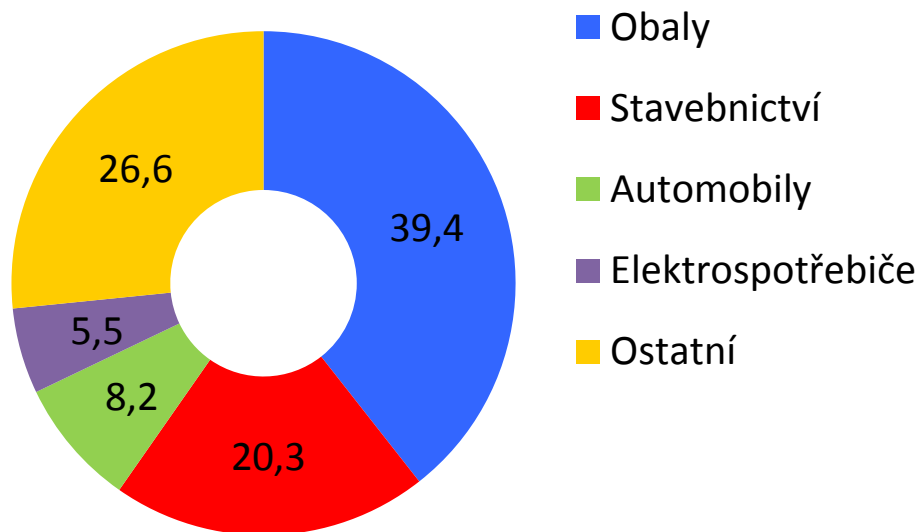
Source: PlasticsEurope (PEMRG) / Consultic / ECEBD

* EU-27+NO/CH

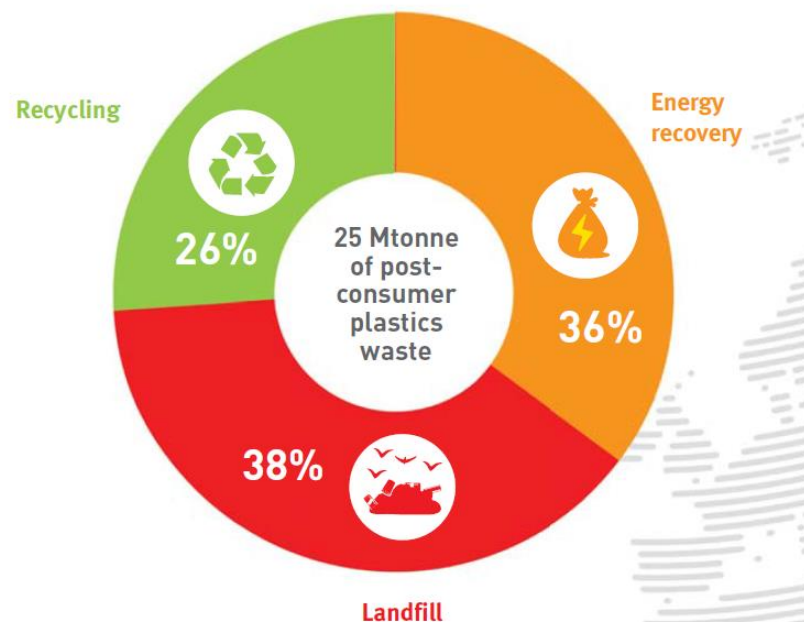
2013 2012 2011



Využití plastů pro rok 2013



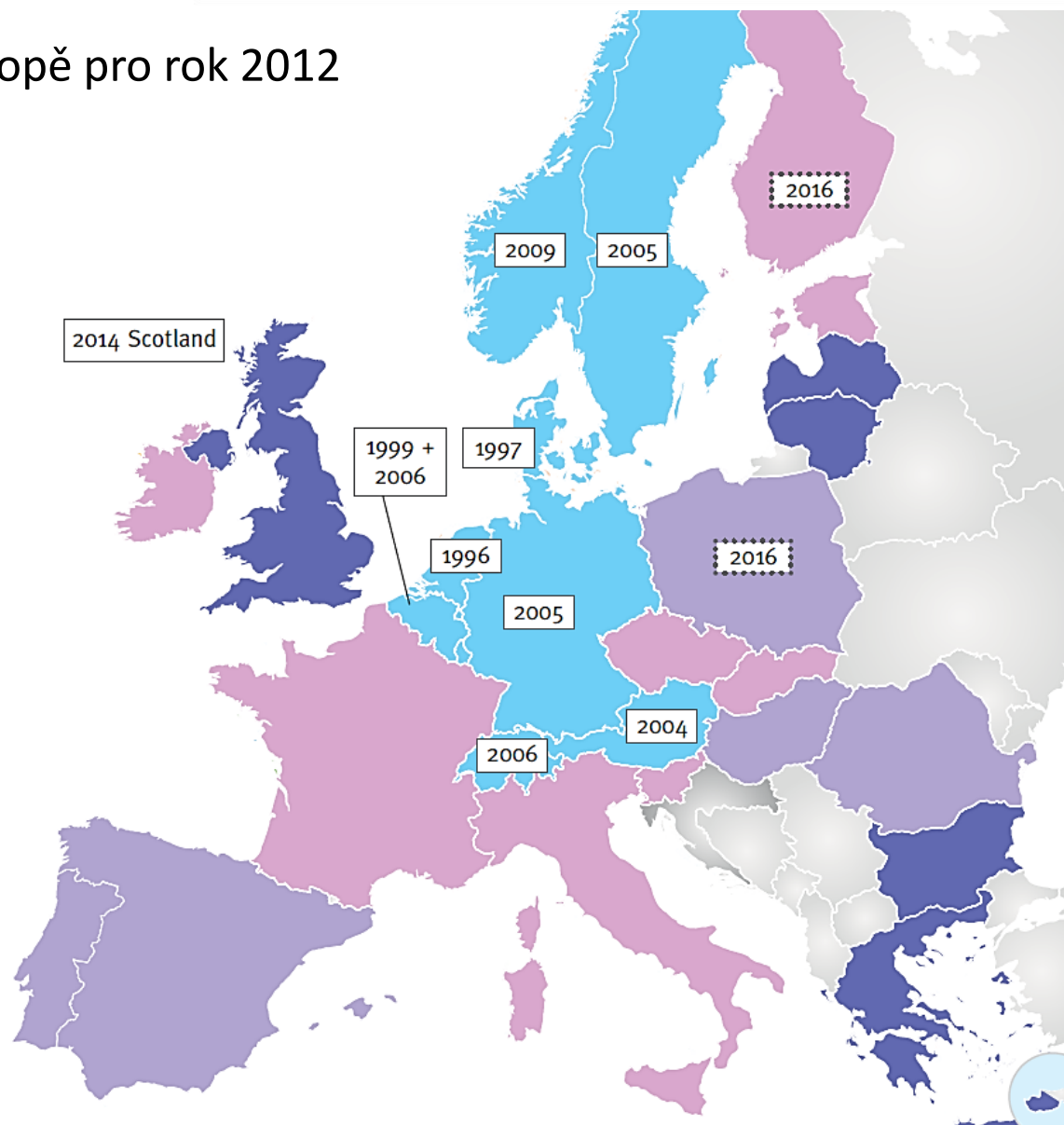
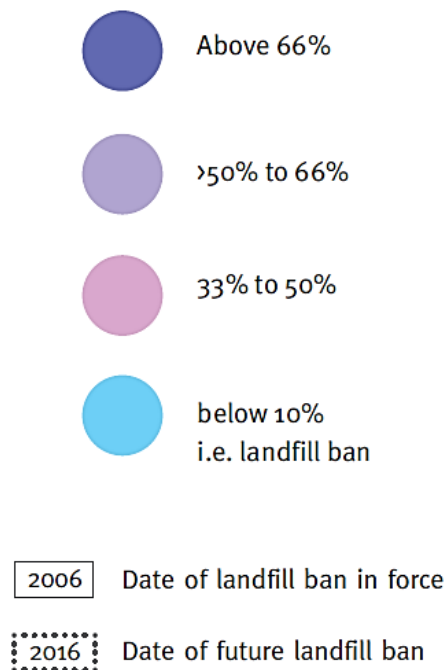
Způsoby zpracování polymerního odpadu v Evropě za rok 2012



Treatment for post-consumer plastics waste in the EU27+Norway and Switzerland
Source: Consultic



Skládkování plastů v Evropě pro rok 2012



Source: Consultic



Druhy polymerů dle mechanických vlastností

- 1. Elastomery** = vysoce elastický polymer, který lze za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení. Tato deformace je převážně **vratná**. Dominantní skupinou elastomerů jsou kaučuky, z nichž se vyrábí pryž. Elastomery jsou středně zesíťované. Kombinují v sobě prvky termosetů a termoplastů. Při vyšší teplotě mají lepší elastické vlastnosti. Nejdou však roztavit úplně.
- 2. Termoplasty** = polymery za nižších teplot křehké, po překročení teploty měknutí částečně plasticko-elastické, po překročení teploty tání přechází do formy taveniny. Molekuly termoplastů jsou lineární (nebo jen slabě větvené) a většinou je spojují jen **van der Waalsovy síly** nebo **H můstky**.
- 3. Reaktoplasty** = polymery, které s rostoucí teplotou nemusí měknout a **nelze je roztavit**. jsou to vláknité řetězce, pospojované krátkými kovalentními vazbami. Po zahřátí se počet těchto vazeb ještě zvětší. Po větším zvýšení teploty se termosety na chvíli stávají plastické (překročení teploty zesíťování) ale posléze tvrdé. K tomuto procesu dochází záměrně a říká se mu vytvrzení. Zároveň se ale jedná o nevratný děj.



Strukturní parametry ovlivňující vlastnosti polymerů

1. Chemické složení a uspořádání monomerů v makromolekule.

Homopolymer – Makromolekula tvořena monomery stejného typu.

Heteropolymer (kopolymer)- Makromolekulu tvoří monomerní jednotky odlišného typu.

Důležité faktory:

- tvar makromolekuly,
- způsob zapojení jednotlivých monomerů v polymeru,
- prostorové uspořádání molekul v prostoru (konstituce, konfigurace, konformace).

2. Délka makromolekuly. Počet monomerních jednotek vázaných v polymeru se označuje jako **polymerační stupeň** (ve vzorcích se zapisuje jako dolní index $]_n$). Délka makromolekuly je dána molekulovou hmotností ($> 10\,000$ g/mol). Molární hmotnost ovlivňuje nejen teplotu tání a tekutost taveniny, ale také mechanické vlastnosti polymeru. S vyšší molární hmotností se zvyšuje jeho pevnost, modul pružnosti a naopak se snižuje tažnost.

3. Uspořádání jednotlivých polymerních řetězců makromolekuly – krystalická a amorfní struktura.

4. Fázové stavy polymerů – Odlišné od nízkomolekulárních látek.



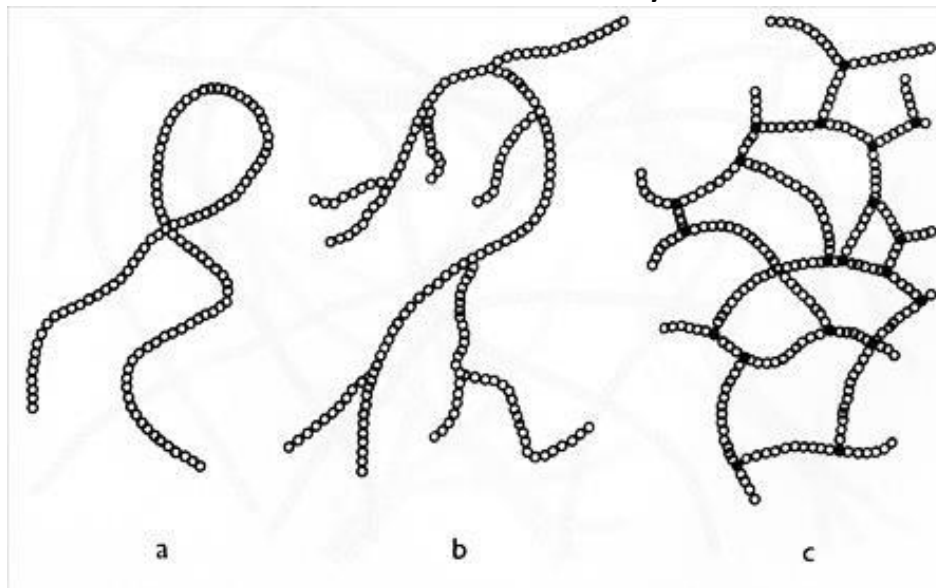
Ad 1) Druhy polymerů dle tvaru makromolekuly

a) Lineární Makromolekuly se vytváří spojováním monomerních jednotek s dvěma funkčními skupinami. Většinou se jedná o základní termoplasty, jsou dobře rozpustné, taví se.

b) Větvené Makromolekuly mají na základním řetězci vázány krátké boční substituenty, které zhoršují jejich pohyblivost. Rozvětvení makromolekul má za následek jejich vzájemné oddálení, které je příčinou poklesu sil mezi makromolekulami a tím i zhoršení mechanické pevnosti, tvrdosti, modulu pružnosti atd...

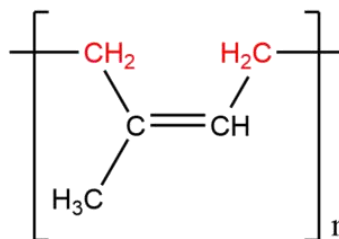
c) Síťované Makromolekuly vznikají z lineárních makromolekul spojením sousedních řetězců na různých místech příčnými chemickými vazbami. Zesítním se omezí pohyblivost makromolekul jako celku - snížení rozpustnosti, tavitelnosti, houževnatosti, zvýšení tvrdosti, pružnosti a teplotní odolnosti.

- Řídce síťované (tvoří můstky, jsou elastické, př. kaučuk)
- Hustě síťované (tvrdé, nerozpustné, př. termosety)

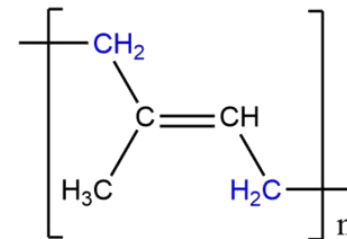


Ad 1) Prostorové uspořádání molekul v prostoru

Konfigurace- prostorové uspořádání substituentů kolem dvojné vazby (neumožňuje rotaci), př. *cis* a *trans* izomery. Vlastnosti polymerů v různé konfiguraci se značně liší, např. *cis*-1,4-polyisopren A (přírodní kaučuk) je za normální teploty kaučukovitá látka zatímco jeho *trans* analog B (gutaperča) je tvrdým plastem

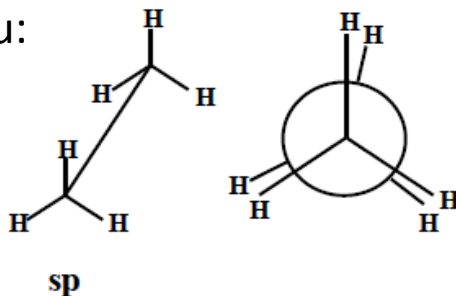


přírodní kaučuk
(*Z*)-polyisopren



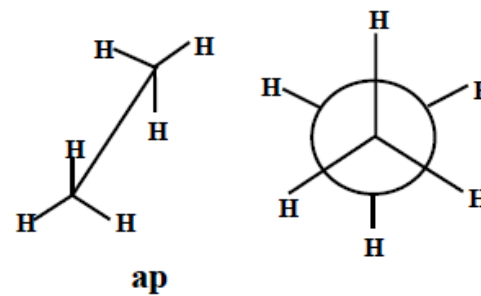
gutaperča
(*E*)-polyisopren

Konformace-pohyblivé uspořádání okolí jednouchých vazeb do energeticky nejvýhodnější polohy, umožněno rotacemi jednoduchých vazeb, dáno tetraedrickým uspořádáním substituentů atomu uhlíku:



Zákrytová konformace-méně stabilní

(vyšší energie)



Vykloněná konformace-stabilnější

(nižší energie)

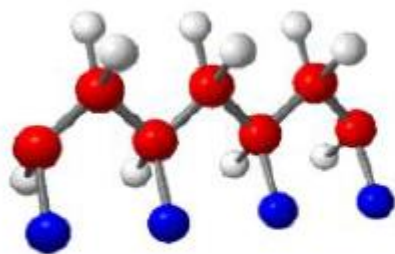


Takticita- prostorové uspořádání substituentů na atomech uhlíku v hlavním řetězci, typicky orientace methylových skupin na řetězci polypropylenu (PP):

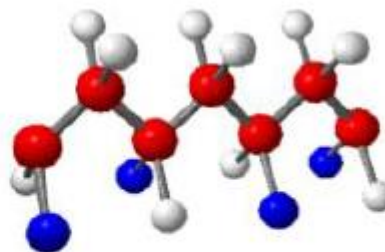
a) **izotaktické** - pravidelné, na jedné straně roviny řetězce, viz příklad skupiny CH_3 (a) krystalický polymer s teplotou tání 165°C , pevný plast

b) **syndiotaktické** - pravidelně střídavé nad i pod rovinou řetězce, PP (b) krystalický polymer s $T_t = 130^\circ\text{C}$, pevný plast

c) **ataktické** - nahodilé uspořádání substituentů na obou stranách roviny uhlíkového řetězce. PP-mazlavá amorfnní látka (kaučuk)



(a)



(b)



Příklad vlivu uspořádání molekul:

Vliv tvaru makromolekul na vlastnosti polymeru lze názorně ukázat na příkladu polyethylenu (PE). Nejstarší typ polyethylenu, který byl připraven za vysoké teploty a tlaku, měl hustotu kolem 920 kg/m^3 . Strukturní analýza brzy prokázala, že tento polymer má rozvětvené makromolekuly. Dnes se tento typ nazývá jako **nízkohustotní** a z anglického názvu „low density“ se označuje symbolem **(PE-LD)**. Druhý základní typ polyethylenu, připravený až po druhé světové válce, má poněkud vyšší hustotu, až 960 kg/m^3 a lineární tvar makromolekul. Tento **vysokohustotní** polymer, označovaný symbolem (PE-HD) z anglického překladu „high density“, je tvrdší a ve formě fólie se prozradí typickou šustivostí. Od sedmdesátých let minulého století existuje i přechodný typ, *lineární polyethylen s nízkou hustotou* (PE-LLD) o hustotě cca. 930 kg/m^3 . Typické příklady aplikace nízkohustotního (rozvětveného) a vysokohustotního (lineárního) polyethylenu jsou ukázány na obr. 16. Vysokohustotní, lineární polyethylen je díky vyšší hustotě pevnější a tužší.

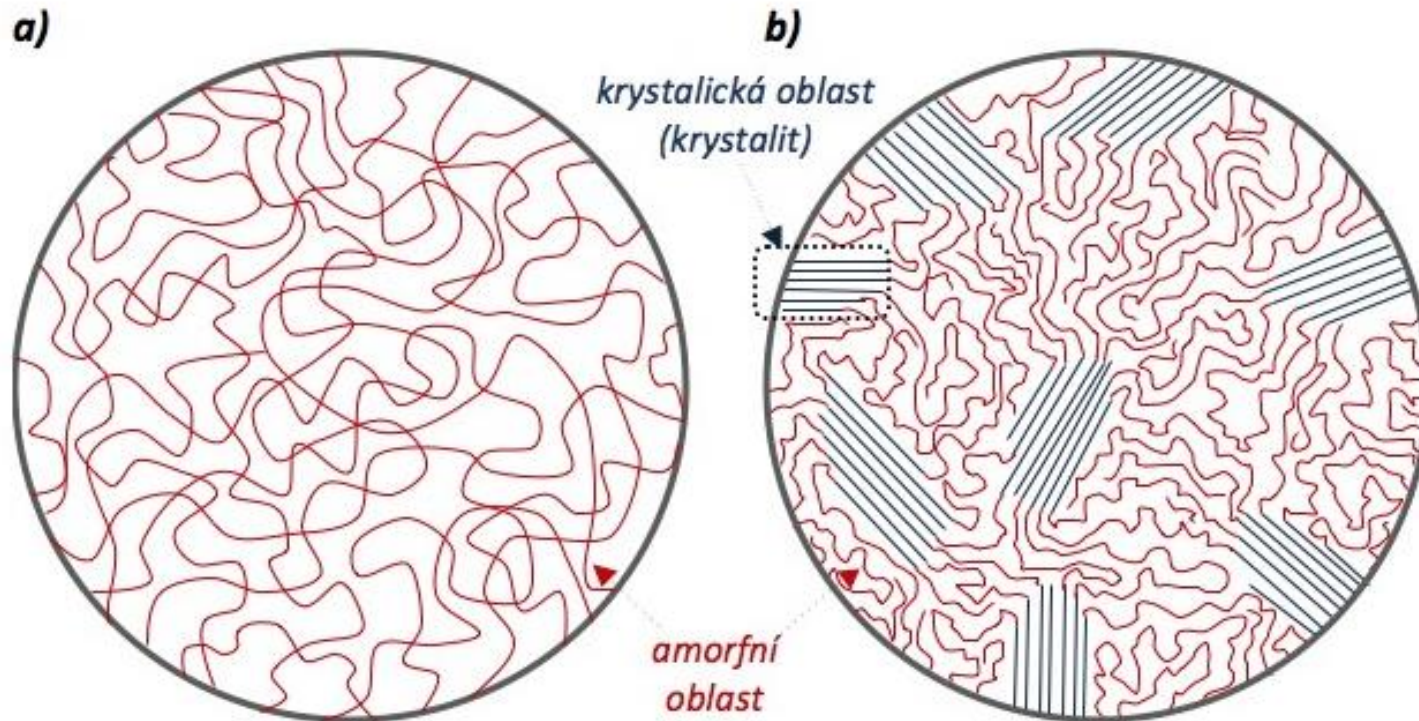




Ad 3) Krystalická a amorfní struktura - nadmolekulové uspořádání polymerních řetězců

Polymery mohou v závislosti na své struktuře obsahovat dvě fáze:

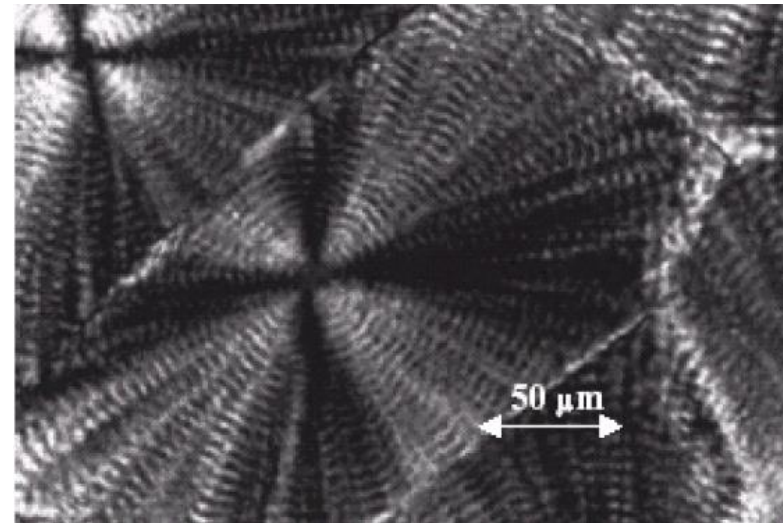
- a) **amorfní**: makromolekuly jsou vzájemně neuspořádané
- b) **semi-krystalické** (částečně krystalické): část makromolekul je uspořádána do





Semikrystalické uspořádání:

- Úplné krystalizace (monokrystalu) v reálných podmínkách zpracování polymerů nedocílíme. Aby polymer krystalizoval je nutná strukturní a chemická pravidelnost makromolekuly. Delší postranní řetězce makromolekuly, její chemická nepravidelnost a objemové substituenty krystalizaci znesnadňují. Polymery, jejichž struktura makromolekul je velmi nepravidelná nekystalizují vůbec a zůstávají v amorfním stavu.
- Podíl krystalického obsahu ve struktuře polymeru nazýváme **stupněm krystalinity**. Lze jej ovlivnit rychlostí tuhnutí polymeru a příměsemi (zárodky krystalů).
- Zvýšení stupně krystalinity polymeru vede k:
 - Zvýšení jeho hustoty, pevnosti, modulu pružnosti a tvrdosti
 - snížení jeho tažnosti a rázové houževnatosti (obojí vlivem těsnějšího uspořádání makromolekul v krystalických oblastech).
 - ztrátě průhlednosti - protože krystalické oblasti mají vyšší hustotu než amorfní (vyšší index lomu), dochází při průchodu světla materiálem k jeho rozptylu na rozhraní obou fází a materiál se jeví jako zakalený.

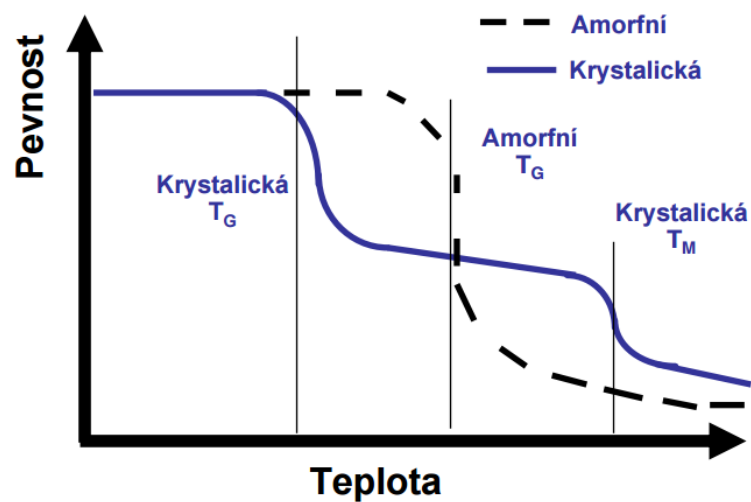
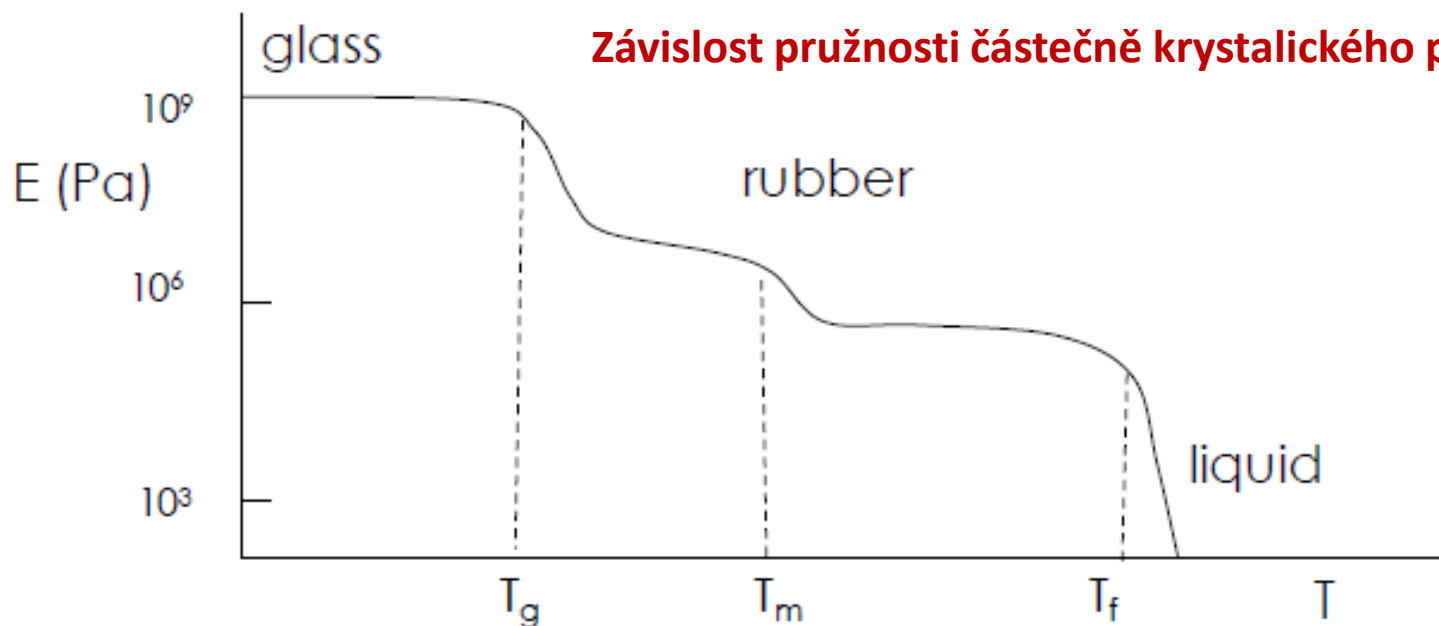




Ad 4) Fázové stavy polymerů

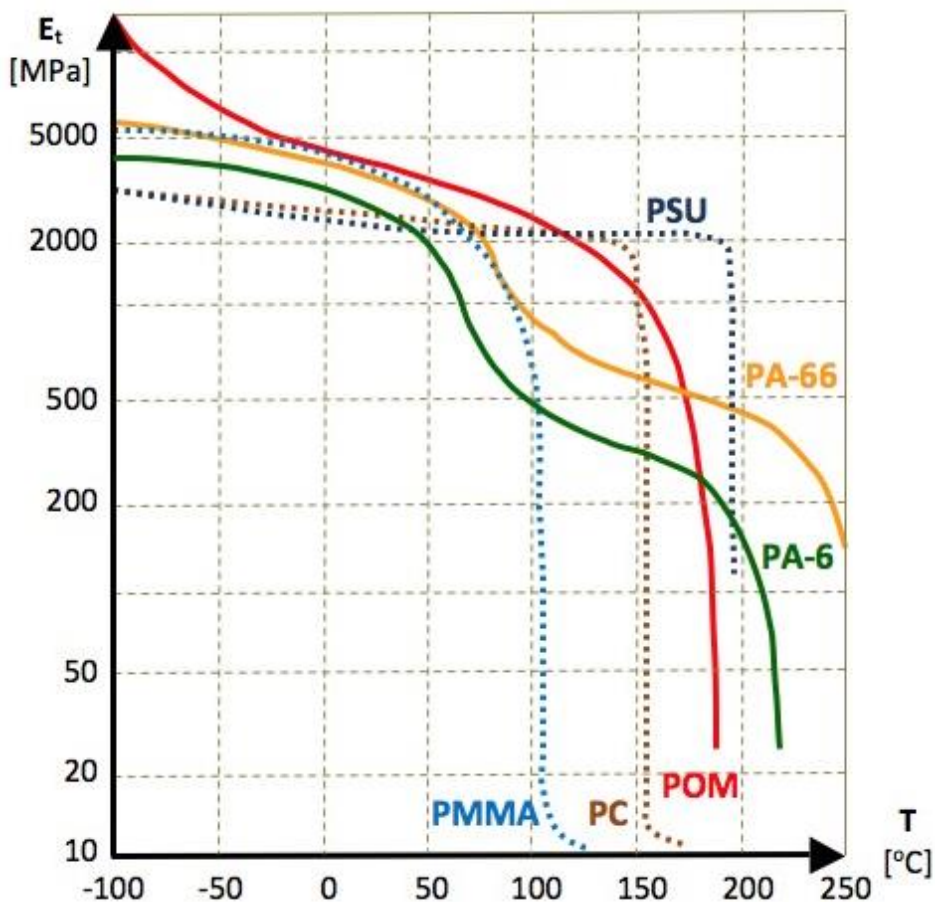
Termoplasty a některé elastomery se mohou nacházet v pevném, nebo kapalném stavu. Pevný stav lze rozdělit do dvou oblastí. U polymerů neexistuje plynný stav, neboť velikost makromolekul způsobuje, že jejich bod varu je ve všech případech vyšší, než je teplota rozkladu.

1. **Sklovitý stav.** Typickou charakteristikou polymerů je tzv. teplota skelného přechodu T_g , která určuje použití daného polymeru. Pod T_g je polymer tuhou a poměrně křehkou látkou, je ve sklovitém stavu. T_g je ovlivněna strukturou polymeru, zejména ohebností řetězce. Se zvyšující se objemností postranních substituentů řetězce T_g roste.
2. **Viskoelastický (kaučukovitý) stav.** Nad T_g polymer přechází do kaučukovitého stavu. Zde může docházet k prokluzu jednotlivých řetězců a tedy i k trvalým deformacím materiálů. Změny platí pouze pro amorfnní složku. Vlastnosti jsou tak dány stupněm krystalinity.
3. **Plastický stav.** Po překročení teploty tečení T_f (amorfní polymer), resp. teploty tání T_m (semikrystalický polymer) dojde k uvolnění slabých vazem mezi jednotlivými makromolekulami a jejich vzájemnému pohybu. Viskozita toku je nepřímo úměrná teplotě.





Fázové přechody vybraných polymerů



Název	Zkratka	T_g [°C]	T_m [°C]
Polyethylen nízkohustotní	PE-LD	-120	105 + 115
Polyethylen vysokohustotní	PE-HD	-120	130 + 135
Polypropylen	PP	-15	160 + 170
Polyoxymethylen	POM	-50	165 + 185
Polyamid 6	PA-6	50	215 + 225
Polyamid 66	PA-66	50	250 + 260
Polyethylentereftalát	PET	75	250 + 260
Polybutylentereftalát	PBT	75	225 + 230
Polytetrafluorethylen	PTFE	125	340 + 345
Polyetheretherketon	PEEK	145	335 + 345
Neměkčený polyvinylchlorid	PVC-U	85	-
Standardní polystyren	PS-GP	95	-
Akrylonitril-butadien-styren	ABS	105	-
Styren-akrylonitril-akrylát	SAN	105	-
Akrylonitril-styren-akrylát	ASA	100	-
Polymethylmetakrylát	PMMA	110	-
Polykarbonát	PC	150	-
Polysulfon	PSU	190	-
Polyimid	PI	>400	-
Přírodní kaučuk	NR	-70	-
Butadien-styrenový kaučuk	SBR	-50	-
Isoprenový kaučuk	IIR	-55	-
Butylkaučuk	IIR	-75	-
Chloroprenový kaučuk	CR	-40	-
Ethylen-propylen-dién-terpolymer	EPDM	-60	-
Silikonový kaučuk	Q	-85	-
Epoxidová pryskyřice	EP	>75	-
Fenol-formaldehydová pryskyřice	PF	>150	-
Novolaková epoxidová pryskyřice		>125	-
Polyesterová pryskyřice	UP	>60	-



Hodnoty T_g , T_m a T_f pro vybrané polymery

	T_g	T_m	T_f
• IPE krystalický	-122	137	
• rPE krystalický	-40	115	
• PP krystalický	- 24	176	
• PA 6 krystalický	5	225	
• PTFE krystalický	-97	330	
• PVC amorfni	75		190
• PS amorfni	90		239
• PMMA amorfni	80		180
• PPO amorfni	210		267

T_m - teplota tání T_f – teplota tečení



Způsoby zpracování plastů

Termoplasty jsou materiály tvárné teplem, při zahřátí měknou a po ochlazení tuhnou. Tento proces lze opakovat.

Reaktoplasty (dříve termosety) jsou hmoty tvrditelné teplem. Při zvýšené teplotě nejprve měknou, ale následně se vytvrdí ve výrobek žádaného tvaru, který již opětovným zahřátím neměkne. Reaktoplasty lze proto tvarovat pouze jednou, převážně se zpracovávají lisováním ve formách za použití tlaku a zvýšené teploty. Surová hmota v prášku nebo tabletách se vkládá do formy vytápěné parou nebo elektricky. Hmota teplem měkne, účinkem tlaku vyplňuje prostor formy a dostává její tvar. Důsledkem probíhajících chemických reakcí je látka vytvrzována což je z hlediska struktury materiálu provázáno zesíťováním a vznikem jedné obrovské makromolekuly v celém objemu výrobku.





Technologie zpracování plastů

1) **Obrábění** (soustružení, frézování, vrtání apod...)

2) **Tváření**

a) Zpracování za vysokých teplot a tlaků

- **vstřikování** (materiál je předem roztaven v tavicí komoře a potřebná dávka roztaveného polymeru vstříknuta do dutiny formy, kde výrobek ztuhne a nabude žádaného tvaru.

- **vytlačování, zvlákňování** - roztavený materiál je vytlačován vyhřívanou hubicí žádaného profilu do volného prostoru nebo do chladícího prostředí. Používá se pro výrobu polotovarů z termoplastů (vláken, trubek, profilů, desek a fólií).

- **válcování, lisování** - tváření mezi otáčejícími se vyhřívanými válci, nebo deskami lisu kde se hmota tvaruje působením tlaku a teploty.

b) Zpracování za nízkých teplot a tlaků

- **lití** - výrobní postup pro výrobu fólií a filmů, kde se tekutá hmota nepřetržitě odlévá za normálního tlaku do formy, na pás nebo na válec, kde pak ztuhne chemickou reakcí, ochlazením nebo odpařením rozpouštědla. Výrobky získané litím se vyznačují stejnoměrností tloušťky a povrchu.

- **impregnace, natírání, máčení**

- **zpěňování** - při výrobě tzv. lehčených materiálů. Jedná se vesměs o řízené uvolnění plynů z vhodně zvolených přísad (např. dusík z azolátek), přičemž je hmota nadouvána (expandována) do ohraničeného prostoru formy.



Aditiva

Samostatné polymery mají dobré a žádoucí vlastnosti ale i ty lze ještě vylepšit.

Přidáváním různých aditiv se jejich vlastnosti ještě zlepšují:

1. **změkčovadla** se přidávají například do PVC ve formě **ftalátů**. Když odhlédneme od toho, že to jsou kumulativní teratogenní toxiny, tak jsou to hydrofobní molekuly, které se vmezeřují mezi molekuly polymeru a snižují tím sílu van der Waalsových sil, čímž se plast stává měkčí a pružnější. Kromě ftalátů lze takto používat i jiné ropné a dehtové produkty, kafr...
 2. **stabilizátory** proti oxidacím, proti hoření (=retardéry hoření, neboli zhašedla) jsou nejčastěji polybromované deriváty uhlovodíků.
 3. **barviva** se používají ve formě pigmentů (ZnO , TiO_2 , ...)
 4. **plnidla** se používají na zvětšení objemu. Používají se k tomu levné materiály (vápno, kaolin, jíly)
 5. **pěnovadla** také působí zvětšení objemu, ale tentokrát chemickou cestou. Příkladem je pěnový polystyren do nějž se během polymerace pouští pentan, který působí „bublinky“. Dalším příkladem je polyuretan (molitan), do nějž se přidá během polymerace voda, která působí uvolňování CO_2 , který polymer „nafoukne“.
- Jinak se plasty mohou upravovat mechanicky. Jednou možností je vytlačováním do vláken, další je lisování či vstřikování. Termosety se mohou i ozařovat.



ABS	akryl butadien styrenový kaučuk
BR	butadienový kaučuk
CR	chlorprenový kaučuk
EP	epoxidové termosety (pryskyřice)
EPM	ethylen propylenový kaučuk
IR	syntetický izoprenový kaučuk
NBR	přírodní (izoprenový) kaučuk
NR	přírodní (izoprenový) kaučuk
PA	polyamid
PAN	polyakrylonitril
PC	polykarbonát
PE	polyethylen
PET	polyester (polyethylentereftalát)
PF	fenolformaldehydové pryskyřice
PMMA	polymethylmetakrylát (plexisklo)
PP	polypropylen
PPO	polyfenylenoxid
PS	polystyren
PTFE	polytetrafluorethylen (teflon)
PUR	polyurethan
PVAC	polyvinylacetát
PVAL	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
PVDF	polyvinylidenfluorid
SBR	styrenbutadienový kaučuk

Zkratky vybraných polymerů